

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

**ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERLE NİHAİ  
ARITIMININ İNCELENMESİ**

**FATİH EROL**

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

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. EYÜP DEBİK**

**İSTANBUL, 2011**

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

**ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERLE NİHAİ**  
**ARITIMININ İNCELENMESİ**

Fatih EROL tarafından hazırlanan tez çalışması 26/09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Eyüp DEBİK  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Eyüp DEBİK  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet DEMİR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU  
İstanbul Teknik Üniversitesi

---

---

---

## ÖNSÖZ

---

Bu tezin hazırlanmasında, tüm aşamalardaki değerli yardımlarından dolayı tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Eyüp Debik'e, özellikle laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı Araş. Gör. Dr. Tamer COŞKUN'a, değerli hocalarıma, kardeşlerim Bilal EROL ve Ömer Faruk EROL'a bugünlere gelmemin başlıca sebebi olan sevgili annem ve babama, tez çalışması boyunca gösterdiği sabrı ve desteği sebebiyle kıymetli eşim Merda EROL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos, 2011

Fatih EROL

## İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTIMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	2
1.3    Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
ZEYTİN KARASUYU.....	3
2.1    Zeytinyağı.....	3
2.2    Tarihsel Önem ve Gelişim.....	4
2.3    Dünyada ve Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü.....	5
2.4    Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....	7
2.4.1    Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi).....	7
2.4.2    Sürekli Sistemler.....	10
2.5    Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri.....	13
2.5.1    Prina.....	13
2.5.2    Karasu.....	15
2.5.2.1    Zeytin Karasuyunun Karakteristik Özellikleri.....	16
2.6    Zeytin Karasularının Çeşitli Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar.....	19
2.7    Türkiye’de ve AB’de İlgili Çevre Mevzuatı.....	22
BÖLÜM 3	
ÇALIŞMADA KULLANILAN PROSESLER.....	24
3.1    Santrifüj Prosesi.....	24
3.2    Elektrokimyasal Proses.....	24
3.2.1    Elektrokoagülasyon.....	25
3.3    Membran Proses.....	27
3.3.1    Basınç Kuvveti Altında Çalışan Membranlar.....	28

3.3.1.1	Mikrofiltrasyon .....	28	
3.3.1.2	Ultrafiltrasyon.....	29	
3.3.1.3	Nanofiltrasyon .....	30	
3.3.2	Membran Performansı .....	30	
3.3.2.1	Basınç .....	31	
3.3.2.2	Sıcaklık .....	31	
3.3.2.3	Debi .....	31	
3.3.2.4	Konsantrasyon .....	31	
3.3.2.5	Akı .....	31	
3.3.2.6	Geri kazanım faktörü .....	31	
3.3.2.7	Membran ömrü .....	32	
3.3.2.8	pH .....	32	
3.3.2.9	Ön arıtma .....	32	
3.3.3	Membran Proseslerin Kullanım Alanları .....	32	
<b>BÖLÜM 4</b>			
<b>MATERYAL ve METOT .....</b>			<b>33</b>
4.1	Deneysel Çalışmada Kullanılan Karasu Numunesi .....	33	
4.2	Santrifüj Prosesi.....	33	
4.3	Aniyonik Polielektrolit kullanılarak Santrifüj Prosesi.....	34	
4.4	Çöktürme Prosesi.....	34	
4.5	Elektrokoagülasyon Prosesi.....	35	
4.6	Membran Filtrasyon Prosesleri.....	35	
4.6.1	Ultrafiltrasyon Prosesi .....	38	
4.6.2	Nanofiltrasyon Prosesi .....	38	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>			<b>39</b>
5.1	Ön Arıtma Çalışmaları.....	39	
5.1.1	Santrifüj ile Ön Arıtma .....	39	
5.1.2	Aniyonik Polielektrolitli Santrifüj ile Ön Arıtma .....	39	
5.1.3	Çöktürme Prosesi .....	40	
5.1.4	Elektrokoagülasyon Prosesi .....	41	
5.1.5	Ön Arıtma Proseslerinin Mukayesesi .....	43	
5.2	Nihai Arıtma Prosesi .....	45	
5.2.1	Akı.....	45	
5.2.2	Süzüntü Suyu Analiz Sonuçları .....	50	
5.3	Sonuçların Değerlendirilmesi .....	56	
<b>BÖLÜM 6</b>			
<b>SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>			<b>59</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>			<b>67</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$\Delta P$	Basınç farkı
J	Akı
$\Delta C$	Konsantrasyon farkı
R	Giderim verimi

## KISALTMA LİSTESİ

---

A	Amper
AKM	Askıda katı madde
Al(OH) <sub>3</sub>	Alüminyumhidroksit
BOİ <sub>5</sub>	5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
EK	Elektrokoagülasyon
Fe	Demir
Fe(OH) <sub>2</sub>	Demir(II) hidroksit
Fe(OH) <sub>3</sub>	Demir(III) hidroksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
MWCO	Membranda tutulan en küçük molekülün ağırlığı
NF	Nanofiltrasyon
NP010	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
NP030	Macrodyn-Nadir marka nanofiltrasyon membranı
P	Fosfor
rpm	Dakikadaki devir sayısı
UC030	Macrodyn-Nadir marka ultrafiltrasyon membranı
UF	Ultrafiltrasyon

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Zeytinyağının basınç ekstraksiyonu (Klasik yöntem) ..... 8
Şekil 2.2	Hidrolik presler (sulu sistem ve düşük basınç) ..... 9
Şekil 2.3	Süper presler (kuru sistem ve yüksek basınç) ..... 9
Şekil 2.4	3 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri ..... 10
Şekil 2.5	2 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri ..... 10
Şekil 2.6	3 – Fazlı dekantör ..... 11
Şekil 2.7	2 – Fazlı dekantör ..... 11
Şekil 2.8	Zeytinyağının 3 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyonu ..... 12
Şekil 2.9	Zeytinyağının 2 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyonu ..... 12
Şekil 3.1	Parçacık büyüklüğüne göre seçilen membran prosesleri ..... 28
Şekil 4.1	Santrifüj cihazı ..... 34
Şekil 4.2	Elektrokoagülasyon ünitesi ..... 35
Şekil 4.3	Membran prosesi akım şeması ..... 36
Şekil 4.4	Membran Düzeneği ..... 37
Şekil 5.1	1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işlemi ile KOİ giderim verimleri ..... 41
Şekil 5.2	1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işleminde birim atıksu miktarı için enerji ihtiyacı (kWh/m <sup>3</sup> ) ..... 43
Şekil 5.3	1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işleminde birim atıksu miktarı için enerji ihtiyacı (kWh/kgKOİ <sub>gird</sub> ) ..... 43
Şekil 5.4	Ön arıtma prosesleri sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonları ..... 44
Şekil 5.5	Ön arıtma prosesleri sonunda elde edilen AKM konsantrasyonları ..... 44
Şekil 5.6	UC030 membranında 3 bar basınç altında süzüntü suyu değişim ..... 46
Şekil 5.7	NP010 membranında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim . 46
Şekil 5.8	NP030 membranında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim . 47
Şekil 5.9	UC030 + NP010 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim ..... 47
Şekil 5.10	UC030 + NP030 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim ..... 48
Şekil 5.11	NP010 ve UC030 + NP010 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişimlerin karşılaştırılması ..... 49
Şekil 5.12	NP030 ve UC030 + NP030 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişimlerin karşılaştırılması ..... 49
Şekil 5.13	Ultrafiltrasyon (UC030) prosesi sonucunda KOİ ve iletkenlik değişimi ..... 51
Şekil 5.14	Nanofiltrasyon (NP010) prosesi sonucunda KOİ ve iletkenlik değişimi ..... 52
Şekil 5.15	Nanofiltrasyon (NP030) prosesi sonucunda KOİ değişimi iletkenlik değişimi... 53



Şekil 5.16	Ultrafiltrasyon (UC030) + Nanofiltrasyon (NP010) prosesleri sonucunda KOİ değişimi, iletkenlik değişimi.....	54
Şekil 5.17	Ultrafiltrasyon (UC030) + Nanofiltrasyon (NP030) prosesleri sonucunda KOİ değişimi iletkenlik değişimi.....	55
Şekil 5.18	NP010, NP030, UC030 + NP010, UC030 + NP030 membranları için farklı basınçlar altındaki KOİ giderim verimleri.....	56

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Zeytin İçeriği .....	3
Çizelge 2.2 Zeytin Meyvesi Kimyasal Bileşimi .....	4
Çizelge 2.3 Türkiye'de Zeytin ağacı sayısı, Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi .....	6
Çizelge 2.4 1999/2009 yılları arası dünya zeytin üretim alanı, zeytin ve zeytinyağı üretimi .....	7
Çizelge 2.5 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri .....	13
Çizelge 2.6 Yakıt Olarak Kullanılacak Prinanın Özellikleri .....	14
Çizelge 2.7 Prinanın Genel Özellikleri .....	15
Çizelge 2.8 Zeytin Karasuyu Kimyasal Bileşimi .....	15
Çizelge 2.9 Açığa çıkan atıksuyun uygulanan işlemlere göre dağılımı .....	16
Çizelge 2.10 Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizi .....	17
Çizelge 2.11 Karasuyun Kirlilik Parametreleri .....	18
Çizelge 3.1 Al <sup>3+</sup> sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri (I: 0, 25°C) .....	27
Çizelge 3.2 Farklı iyonları giderme verimleri .....	30
Çizelge 4.1 Numune analiz sonuçları.....	33
Çizelge 4.2 Membran sistemle çalışma sistematığı (Debi= 300 L/saat).....	37
Çizelge 4.3 Ultrafiltrasyon membran özellikleri.....	38
Çizelge 4.4 Nanofiltrasyon membranlarının özellikleri.....	38
Çizelge 5.1 Santrifüj İşlemi Sonuçları .....	39
Çizelge 5.2 Çeşitli Dozlamalar ile Santrifüj Prosesi Sonuçları.....	40
Çizelge 5.3 Çöktürme işlemi sonuçları .....	41
Çizelge 5.4 Elektrokoagülasyon işlemi sonuçları .....	42
Çizelge 5.5 Ön arıtma sonrası elde edilen analiz sonuçları.....	45
Çizelge 5.6 Zeytin karasuyu için membran basıncına bağlı olarak süzüntü suyu akısındaki değişim .....	50
Çizelge 5.7 UC030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları .....	51
Çizelge 5.8 NP010 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları.....	52
Çizelge 5.9 NP030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları.....	53
Çizelge 5.10 UC030 + NP010 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları.....	54
Çizelge 5.11 UC030 + NP030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları.....	55
Çizelge 5.12 SKKY Tablo 25; Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları .....	58

# ZEYTİN KARASULARININ MEMBRAN PROSESLERLE NİHAİ ARITIMININ İNCELENMESİ

Fatih EROL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Eyüp DEBİK

Bu çalışmada, zeytin karasuyunun literatürde çok rastlanmayan santrifüj ve aniyonik polielektrolit kullanılarak santrifüj, elektrokoagülasyon ile önarıtımı ve ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran teknolojileri ile nihai arıtım teknolojileri incelenmiştir. Proseslerin etkileri KOİ giderim verimi olarak hesaplanmıştır. Farklı dozlarda yapılan çalışmalar sonucunda yüksek miktarda kullanılan polielektrolitin KOİ giderim verimini olumsuz yönde etkilediği flok bağlarını kırdığı görülmüştür. Aniyonik polielektrolit dozunun 1,0 mg/kg KM'den 20,0 mg/kg KM'ye artışı KOİ giderim veriminin %30,0'dan %13,9'a azalmasına sebep olmuştur. 1,0 mg/kg KM aniyonik polielektrolit kullanılarak uygulanan santrifüj önarıtma prosesi ile KOİ giderim verimi polielektrolit kullanılmaması durumuna göre %18,4'ten %30,0'a yükselmiştir. Ayrıca, elektrokoagülasyon prosesinin diğer önarıtım proseslerine göre KOİ giderim verimi daha yüksek olduğu görülmüştür (%59,9), ancak elektrokoagülasyon prosesinin diğer önarıtım proseslerine göre enerji ihtiyacının çok fazla olması sebebiyle çalışmada uygun bir alternatif olarak değerlendirilmemiştir. Ayrıca, membran teknolojileri de çalışmada nihai arıtım alternatifleri olarak incelenmiştir. Yüksek basınç altında KOİ giderim verimleri ve akı; ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) prosesleri için ayrı ayrı ve birlikte proses şeklinde incelenmiştir. UF prosesi, NF prosesinin

yükünü azaltmak için seçilmiş olup UF prosesinin işletme basıncı 3 bar olarak tercih edilmiştir. UF prosesi sonucunda KOİ giderim verimi %46,1 ve NF prosesleri için KOİ giderim verimleri NP030 için %76,6 ve NP010 için %88,0 olarak belirlenmiştir. NF prosesi için basınç artışının proses performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Basıncın 4 bardan 25 bara arttırılması akının NP010 için 10,74 L/m<sup>2</sup>.saat'ten 22,28 L/m<sup>2</sup>.saat'e ve NP030 için 2,51 L/m<sup>2</sup>.saat'ten 6,64 L/m<sup>2</sup>.saat'e yükselmesine sebep olmuştur. NF prosesleri için basınç değişiminin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisi de çalışmada araştırılmış olup, basıncın 4 bardan 10 bara arttırılması KOİ giderim verimini NP010 için %47,8'den %55,2'ye ve NP030 için %46,5'ten %53,6'ya arttırmıştır. Ancak, KOİ giderim verimi 10 ile 25 bar arasında birbirine çok yakın değerlere sahip olup, NP010 için %53,6 ve %53,9; NP030 için %55,2 ve %55,9'dur. Bu nedenle, NF prosesleri için optimum işletme basıncı 10 bar olarak belirlenmiştir. Maksimum KOİ giderim verimi, anyonik polielektrolit kullanılan santrifüj prosesi + UF + NF sıralı prosesi ile sağlanmakla beraber sonuçlar SKKY için yeterli deşarj limitlerini sağlayamamıştır. Bu sebeple; daha sonra yapılacak çalışmalarda zeytin karasuyunun önarıtma sonrası daha az kirlilik yüküne sahip başka atıksular ile karıştırılarak arıtılabilirliğinin incelenmesi faydalı olacaktır. Diğer taraftan; ülkemizde zeytinyağı üreten işletmelerin küçük ve dağınık olması ve arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle zeytin işleme endüstrilerinin merkezleştirilmesi uygun olacaktır. Bunun yanında ülkemizde halen kullanılan ve yüksek miktarda atıksu üreten 3-fazlı zeytin işletmelerinin 2-fazlı sisteme geçişi teşvik edilerek oluşan karasu hacminin %90 mertebelerine kadar azaltılması sağlanmalıdır.

**Anahtar Kelimeler:** elektrokoagülasyon, membran, santrifüj, zeytin karasuyu

**INVESTIGATION OF OLIVE MILL WASTEWATER  
TREATMENT USING MEMBRANE PROCESSES**

Fatih EROL

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Eyüp DEBİK

In the study, olive mill wastewater (OMW) treatment is investigated experimentally in various processes such as, centrifuge and centrifuge with non-ionic polyelectrolyte pretreatment processes which are found in literature rarely, electrocoagulation and membrane technologies such as ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) for final treatment processes. The effect of these processes on the removal of chemical oxygen demand (COD) from OMW are monitored. The results of the experimental studies in various dosage shows that high amount of polyelectrolyte effects COD removal efficiency negatively because of breaking the flock connections. The COD removal efficiency decrease from 30.0% to 13.9% with increase the non-ionic polyelectrolyte dosage from 1,0 mg/kg SM to 20,0 mg/kg DM. In addition, the electrocoagulation process COD removal efficiency is much more than the other pretreatment process (59,9%) but energy need for electrocoagulation is greater than the others because of that electrocoagulation process is not considered as a reliable process. Furthermore, membrane technologies are also investigated for final treatment alternative processes. UF and NF processes are studied in combined and separately and the effect of high

pressure is investigated for flux and COD removal efficiency. UF process is chosen to reduce the NF process load. The UF process is operated in 3 bars pressure. The results show that COD removal efficiency for UF process is 46,1% and COD removal efficiencies are 76.6% and 88.0% for NP030 and NP010. The effect of the pressure is also investigated for NF processes. The pressure from 4 to 25 bars causes the flux increase from 10.74 to 22.28 L/m<sup>2</sup>.h for NP010 and from 2.51 to 6.64 L/m<sup>2</sup>.h for NP030. The effects of pressure variations on COD removal efficiency for NF is also monitored, the pressure increment from 4 to 25 bars causes to increase the COD removal efficiencies from 47.8% to 55.2 % for NP010 and from 46.5% to 53.6 % for NP030. In contrast, the COD removal efficiencies have close values in between 10 to 25 bars which is 53.6% and 53.9% for NP030 and 55.2% and 55.9% for NP010. Therefore, optimum operation pressure value 10 bars is selected. Although, maximum COD removal efficiency is achieved with centrifuge addition non-ionic polyelectrolyte process + UF + NF processes sequentially, the results are not sufficient for discharge limits of Water Pollution Control Regulation in Turkey. For this reason, treatability of the mixture of pretreated olive mill wastewater with other low strength wastewater can be studied in further studies to meet discharge limits. On the other hand, due to the olive production enterprises are small and scattered in Turkey and investment and operation cost of these type of treatment facilities are high, these enterprises should be united. Besides, 3-phases olive mill plants, which produce high amount of wastewater, are used in Turkey widespread, the operation facilities should be converted to 2-phases system with encouragements that can reduce the volume of wastewater up to 90%.

**Keywords:** centrifuge, electrocoagulation, membrane, olive mill wastewater

#### 1.1 Literatür Özeti

Akdeniz ülkeleri, zeytinyağı üretiminin %97'lik kısmına sahiptir. Özellikle İspanya, İtalya, Yunanistan ve Türkiye zeytinyağı üreten en büyük ülkelerdir. Zeytinyağı üretimi genellikle Eylül – Şubat ayları arasında gerçekleştirilen mevsimlik bir prosestir. Zeytin bitkisi de genellikle iki yılda bir meyve vermesi nedeniyle üretim miktarı, zeytinin olduğu veya olmadığı yıllara göre de önemli farklılık gösterebilmektedir [1].

Akdeniz ülkeleri için önemli bir endüstri olan zeytinyağı üretimi sonrasında oluşan atıksular, organik madde, yağ ve gres muhtevası bakımından oldukça yoğun konsantrasyonlara sahiptir. Karasu, zeytinden zeytinyağı elde etme işlemi sırasında 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 sebeple, karasuyun çevreye zarar vermeyecek şekilde arıtılması ve bertaraf edilmesi çok önemlidir [2].

Zeytinyağı endüstrisinin atıksuları (karasu) İtalya, İspanya, Yunanistan ve 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 buldukları bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yer altı suyuna boşaltılması sebebiyle, çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu tür atıksuların arıtımı güç vedeşarj standartlarına çekilebilecek seviyeye gelmeleri için birkaç kademedan oluşan arıtma proseslerinden geçirilmesi gerekmektedir [3].

Zeytinyağı üretiminde atıksuyun arıtma tipine karar verebilmek için kaynak bazında yapılan arıtılabilirlik çalışmaları işletme problemlerine önceden müdahale şansı sağlayabilecektir.

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu çalışmanın amacı zeytinyağı endüstrisi atıksularının karakterinin belirlenerek nihai arıtımının araştırılmasıdır.

Bu amaçla; zeytinyağı endüstrisi üretim prosesleri incelendikten sonra zeytin karasuyunun karakterizasyonu yapılmış ve fizikokimyasal ön arıtımı ile membran prosesleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada; santrifüj, anyonik polielektrolit kullanılarak santrifüj, elektrokoagülasyon önarıtma prosesleri, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon arıtma prosesleri uygulanarak karasuda pH, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) giderme verimleri araştırılmıştır.

Çalışmanın sonuçları tablo ve grafiklerle gösterilerek ve deneysel çalışma sonuçları değerlendirilmiştir. Sonuçlar ve öneriler kısmında bundan sonra yapılabilecek çalışmalar konusunda öneriler sunulmuştur.

## **1.3 Hipotez**

Çalışmada, önarıtma olarak santrifüj, elektrokoagülasyon ve çöktürme proseslerinin performanslarının mukayesesi yapılmış, en uygun prosesten sonra nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon+nanofiltrasyon prosesleri kullanılarak zeytin karasularının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre deşarj kriterlerine getirilmesi hedeflenmiştir.



**ZEYTİN KARASUYU****2.1 Zeytinyağı**

Zeytin (*Olea europaea* L.), anavatanı Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ni de içine alan Yukarı Mezopotamya ve Güney Ön Asya'dır. Sert çekirdekli meyveler grubunda yer alan zeytin meyvesi çekirdeğinde tek bir tohum bulunan, meyvesi diğer meyvelere göre küçük, eliptik yapıda olan, ortalama 1 – 4 cm boya ve 0,6 – 2 cm enine sahip, perikarp (etli kısım) ve endokarptan (çekirdek) oluşan bir meyvedir. Perikarp ise epikarp (kabuk) ve mezokarptan (etli kısım) oluşmaktadır. Meyve eti, meyvenin yaklaşık % 68-83'ünü, çekirdek % 13-30'unu, meyve kabuğu ise % 1-2'si olup zeytinde bulunan yağın büyük bir kısmı mezokarp kısmında, mevcut suyla karışım haldedir [4]. Zeytinyağı; zeytin meyvesinin mekanik yollarla işlenmesiyle elde edilen, bitkisel yağlar içerisinde fiziksel yöntemlerle doğal olarak üretilip tüketilebilen tek yağdır. Zeytinden zeytin yağı işleme teknolojisinin prensibi; temel olarak mezokarp hücrelerde oluşan yağı açığa çıkarmak ve bu yağı zeytinin diğer bileşenlerinden ayırmaktır. Zeytin meyvesinin içeriği Çizelge 2.1 ve biyokimyasal bileşimi Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Zeytin İçeriği [5]

<b>Bileşen</b>	<b>Meyve Eti, %</b>	<b>Çekirdek, %</b>	<b>Çekirdek içi, %</b>
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

Çizelge 2.2 Zeytin Meyvesi Kimyasal Bileşimi [6]

Bileşimi	Miktarı
Su	%50
Yağ	%22
Protein	%16
Selüloz	%5,8
Şeker	%19,1
Kül	%1,5
Enerji (kalori)	4,6
Karbonhidrat (mg)	24,4
Kalsiyum (mg)	1,71
Demir (mg)	0,035
Vitamin A (IU)	1,25
Vitamin B1 (mg)	<0,01
Vitamin B2 (mg)	<0,01
Niasin (mg)	<0,1
Vitamin C(mg)	<0,001

Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de de görüleceği üzere zeytinin yağ içeriğinin fazlalığı atıksuda kimyasal oksijen ihtiyacını arttırmakta polifenoller nedeniyle fenolik bileşikler fitotoksositeye neden olmaktadır. Yüksek KOİ ve fenol içeriği suyun mikroflorasının organik yük parçalama kapasitesini engellemektedir.

## 2.2 Tarihsel Önem ve Gelişim

Zeytin ağacının ilk olarak dünyanın hangi yöresinde var olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte, büyük bir ihtimalle Akdeniz bölgesinin yabani zeytin ağacının vatani olduğu tahmin edilmektedir. Neolitik ve Bronz çağdan kalma zeytin çekirdekleri arkeolojik bulgular sonucunda ortaya çıkmıştır. Sami ırkınca M.Ö. 3000 yıllarında zeytin ve zeytinyağı tüketildiğine dair bilgiler vardır. Hommer zamanında M.Ö. 900’de zeytinyağı vücuda kutsal bir madde olarak sürülmekte idi ve M.Ö. 600’lerde Roma’lıların yetiştirdiği önemli ürünlerden birisi idi. Afrika’da yapılan C<sup>14</sup> ile izleme çalışmaları sonucunda zeytin ağacının paleolitik çağda var olduğu anlaşılmıştır. Zeytin ağacının, Batı’ya Fenike’li tüccarlar tarafından Ortadoğu’dan M.Ö. 1100 yıllarında getirilmiş olabileceği ya da Kartaca’nın M.Ö. 814’de kuruluşundan sonra Kartaca’lı gemiciler tarafından taşındığı tahmin edilmektedir. M.Ö. 560 yılında Solon, zeytin ağacı dikilmesi ile ilgili kanunlar çıkarmıştır. M.Ö. 600 yılında, Karadeniz kıyısında kurulmuş Yunan kolonileri arasında ilk ticaret ilişkilerinin

başlamasına zeytin sebep olmuştur. Zeytin ağacının Güney Fransa'ya getirilmesi ise 25 yüzyıl kadar önce Yunan'lılar tarafından olmuş, daha sonra İtalya, Sardinya ve Sicilya'ya bu ağaç taşınmıştır [7].

20. yüzyılda İspanya, ticari zeytin üretiminde dünya zeytin üretiminin %38'ine sahip olarak birinci sırayı alırken %20'lik bir üretim ile İtalya ve Yunanistan İspanya'yı takip etmektedir. Türkiye; Portekiz, Tunus, Fransa, Fas, Cezayir, Suriye, Arjantin vb. diğer önemli zeytin üretici ülkeler arasında yer almaktadır [7].

### **2.3 Dünyada ve Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörü**

Zeytinyağı endüstrisi birçok Akdeniz ülkesinde önemli bir ekonomik güce sahiptir[8].Avrupa Komisyonu'nun 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 [9]. Dünyadaki zeytinyağı üretiminin yaklaşık olarak %95'i Akdeniz ülkeleri tarafından üretilmektedir [10] ve bu üretimin %75'i ise Avrupa ülkelerinde yapılmaktadır [9].

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 [11]. Yıllık olarak zeytinyağı üretimi Yunanistan'da yaklaşık 300.000 ton, İspanya'da 400.000–500.000 ton, İtalya'da ise mevsimsel olarak 400.000'den 500.000 ton'a kadar zeytinyağı üretimi olmaktadır. 2009 verilerine göre Türkiye'de yıllık zeytinyağı üretimi yaklaşık 150.000 ton'dur [9].

Ülkemizde Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde zeytin ağacı yetişmekte ve sahile yakın bu bölgelerimizi süslemektedir. 150 milyon civarında bulunan zeytin ağaçlarının % 75 Ege; %9,3 Marmara, %14'ü Akdeniz ve %1,7 Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde bulunmaktadır [9]. Zeytinliklerimizde genel görünüş itibariyle tüm teknik iyileştirme çalışmaları uygulamada zor olmaktadır. Bu ağaçlardan üreticinin her yıl ürün alamaması, fiyatlar ve değerlendirmeler, teknik bakımın tam uygulanamamasına sebep olmaktadır. Kültür tedbirlerin uygulanma oranları çok düşüktür. Toprak işleme %50, gübreleme %15, sulama %4, budama %25 ve hastalık ve zararlılarla mücadele %20

oranlarındadır. Teknik bakım tedbirlerinin uygulamaya alınması suretiyle <sup>1</sup>periodisitenin önlenmesi ve üretimin çizdiği derin zikzakların normale dönüştürülmesi mümkün olacaktır.

Türkiye’de 81 ilin %45’inde (36 il) zeytin üretimine rastlanmaktadır. 7.784.125 da 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. 2009 yılı itibariyle 1.500.000 ton olan Türkiye zeytin üretiminin yarısından fazlası (%55), Aydın (%24), Balıkesir (%17) ve İzmir (%14) illerinde yapılmaktadır. Zeytin üretiminin %71’i Ege bölgesindedir. 2009 yılı verilerine göre Türkiye zeytin ağacı sayısı yaklaşık 150 milyondur (Çizelge 2.3). Türkiye zeytin üretiminin %65’i yağlık, %35’i sofralık olarak değerlendirilmektedir [12]. Türkiye ve dünya zeytin üretimi ve verimleri 1999/2009 verilerine göre Çizelge 2.4’de görülmektedir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de Zeytin ağacı sayısı, Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi [9]

<b>YILLAR</b>	<b>Meyve veren Ağaç Sayısı (Bin Adet)</b>	<b>Meyve vermeyen Ağaç Sayısı (Bin Adet)</b>	<b>Zeytin Üretimi (ton)</b>	<b>Yemekliğe Ayrılan (ton)</b>	<b>Yağlığa Ayrılan (ton)</b>	<b>Zeytinyağı Üretimi (ton)</b>
1999	87.130	8.370	600.000	240.000	360.000	70.000
2000	89.200	8.570	1.800.000	490.000	1.310.000	190.000
2001	90.000	9.000	600.000	235.000	365.000	65.000
2002	91.700	9.900	1.800.000	450.000	1.350.000	160.000
2003	92.250	10.500	850.000	350.000	500.000	79.000
2004	94.950	12.150	1.600.000	400.000	1.200.000	155.000
2005	96.625	16.555	1.200.000	400.000	800.000	90.000
2006	97.773	31.492	1.766.749	555.749	1.211.000	90.000
2007	102.254	28.338	1.076.000	358.666	717.334	119.556
2008	103.705	51.618	1.098.774	327.634	771.140	159.366
2009	107.620	43.131	1.126.363	389.120	737.244	147.491

<sup>1</sup> Elde edilen ürünün yıllık farklılık göstermemesi

Çizelge 2.4 1999/2009 yılları arası dünya zeytin üretim alanı, zeytin ve zeytinyağı üretimi [9]

YILLAR	TÜRKİYE			DÜNYA		
	DİKİM ALANI (ha)	VERİM (kg/da)	ZEYTİN ÜRETİMİ (ton)	DİKİM ALANI (ha)	VERİM (kg/da)	ZEYTİN ÜRETİMİ (ton)
1999	580,286	100,09	580.809	8.289.369	168,70	14.211.176
2000	594.072	309,99	1.800.000	8.282.046	185,64	15.628.377
2001	599.400	100,1	600.000	8.421.122	183,83	15.480.797
2002	594.000	294,73	1.800.000	8.429.181	186,11	15.687.796
2003	625.540	138,35	854.937	8.674.606	209,98	18.215.078
2004	644.000	252,88	1.600.000	8.992.737	197,77	17.785.574
2005	662.000	186,28	1.200.000	8.799.176	174,96	15.395.738
2006	712.000	246,15	1.767.000	8.894.018	190,31	16.926.485
2007	730.000	150,00	1.076.000	9.500.000	165,50	17.000.000
2008	750.618	212,00	1.098.774	10.000.000	180,00	18.000.000
2009	753.757	210,00	1.126.363	10.000.000	180,00	16.493.000

## 2.4 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinyağı üretim prosesleri ikiye ayrılmaktadır.

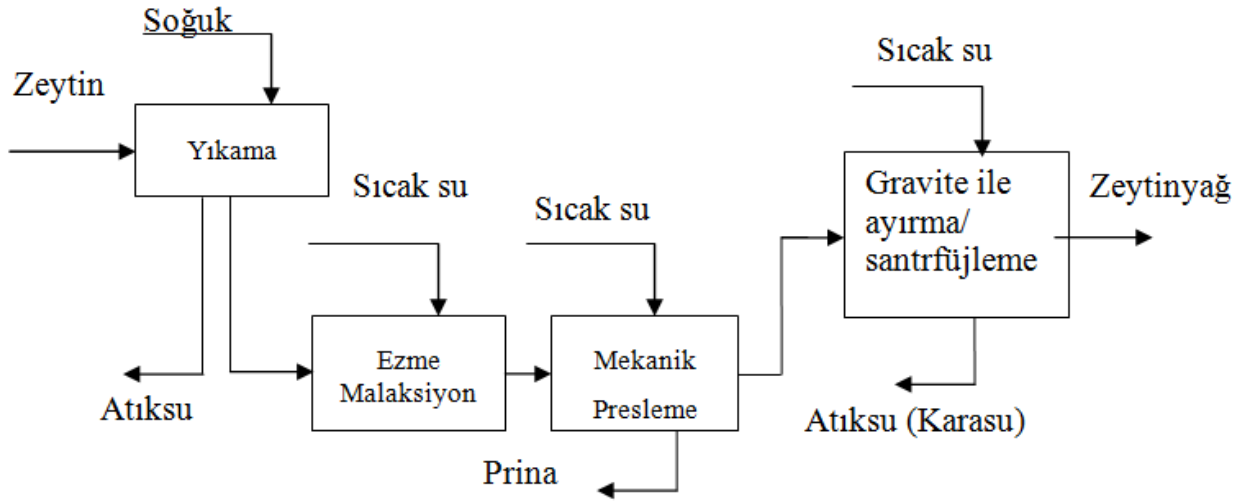
- Kesikli (konvansiyonel pres) sistemler
- Sürekli (santrifüj – kontinü) sistemler

Her iki yöntemde de zeytinler yıkanır, ezilir, hamuru sıkılır ve yan ürünler olarak prina ve karasu oluşur [11], [14] ve prosese giren zeytinlerin ağırlıkça yaklaşık olarak %20'si kadar zeytinyağı, %30'u kadar katı atık ve %50'si kadar da sıvı atık oluşur[15]. Klasik yöntemde kullanılan taş değirmen ve pres yerine, sürekli sistemde metal değirmenler, dövücüler ve santrifüj yer almaktadır [14]. Ayrıca zeytinyağı üretim prosesleri, çıkan ürünlerin çeşidine göre ikiye ayrılır. Proses sonunda zeytinyağı ve karasu – prina karışımı elde edilen proseslere iki fazlı prosesler, zeytinyağı, karasu ve prina elde edilen sistemlere ise üç fazlı sistemler denmektedir.

### 2.4.1 Kesikli Üretim Prosesi (Pres Prosesi)

Proseste zeytinler su ile yıkanır. Daha sonra ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur, daha sonra preslenerek, yağı ve zeytin karasuyu (vejetasyon suyu) ayrılır[16]. Bu işlemler esnasında, ham zeytinyağı gibi ana bir ürünün yanında prina olarak adlandırılan katı; “karasu” olarak adlandırılan sıvı atıklar oluşur. Presleme işlemi ile ham zeytinyağının elde edilmesinden sonra kalan katı madde olan prina ortalama olarak % 20 – 25 su ve % 7 –

12 yağ içermektedir. Presleme torbalarına alınan prinanın 70°C suda <sup>2</sup>malaksasyon işlemine tabi tutularak, 2. defa prestan geçirilmesi sonucunda, asiditesi yüksek ve düşük kalitede bir yağ elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen yağ, “zeytin artık yağı” olarak adlandırılmaktadır. Asiditesi çok yüksek olan zeytin artığı yağları sabun üretiminde kullanılmaktadır [17]. Düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır. Konvansiyonel presleme yönteminde üretimde kullanılan zeytin ağırlığının %50’si kadar karasu meydana gelmektedir [18]. Pres prosesi ile zeytin yağı üretimi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



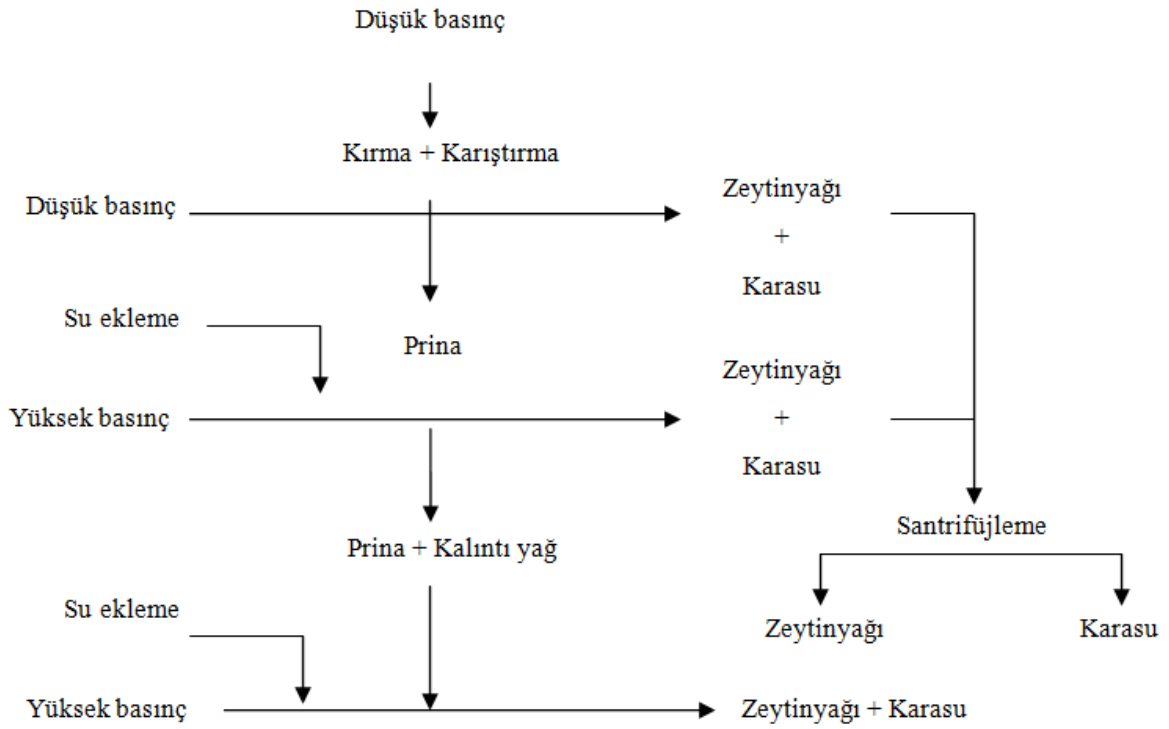
Şekil 2.1 Zeytinyağının basınç ekstraksiyonu (Klasik yöntem) [19]

Kesikli prosesle üretimde, miktarı ve kirlilik değeri yüksek olan karasu hacimsel olarak %13 katı madde içermekte buna karşın sürekli proseslerde bu değer %8’dir. Kesikli proseste oluşan katı madde % 6 – 7 yağ ve %25 – 30 nem içeriğine sahiptir [20].

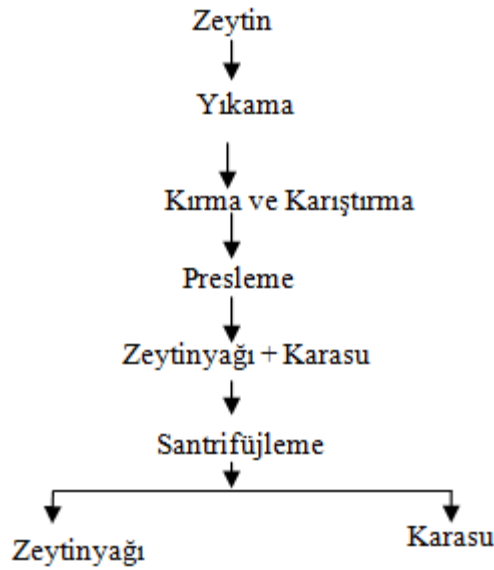
Zeytinyağı üretiminde klasik prosesteki presleme sistemleri;

- Hidrolik presler (sulu sistem ve düşük basınç)
- Süper presler (kuru sistem ve yüksek basınç) (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3) kullanılmaktadır [21].

<sup>2</sup> Yoğurma; zeytin hamurunun homojenleştirilmesi ve yağ globüllerinin birleşerek elde edilen hamurun bir sonraki sıvı-katı faz ayrımı işlemine hazırlanmasıdır



Şekil 2.2 Hidrolik presler (sulu sistem ve düşük basınç) [21]



Şekil 2.3 Süper presler (kuru sistem ve yüksek basınç) [21]

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 etmektedir. 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 ise klasik sistemle (hidrolik ve

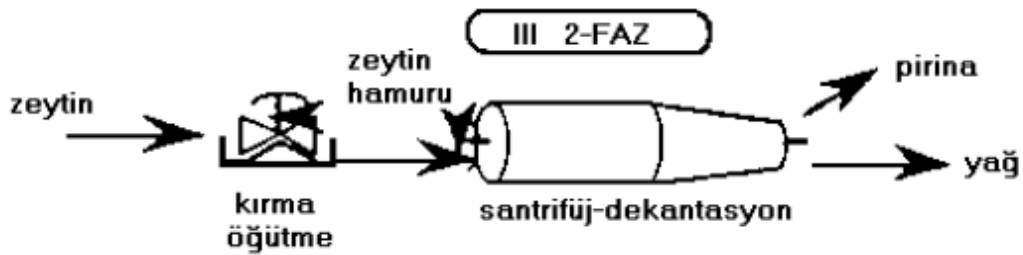
süper preslerle) üretim yapan tesislerden oluşmaktadır. Klasik sistemle üretim yapan tesislerin %85'i sulu sistem, %15'i de kuru sistem ile üretim yapmaktadır [21].

## 2.4.2 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-faz (yağ, atıksu, prina) oluşturan, diğeri ise proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda iki-faz (yağ ve prina) oluşturan proseslerdir [22]. 3 – Fazlı ve 2 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de görülmektedir [22]. Sürekli proseslerde süreklilik yatay santrifüjlerle sağlanır. Santrifüjleme ile ayırma işleminde kullanılan aletin çalışma ilkesi, santrifüj kuvveti etkisi ile yoğunlukları farklı olan zeytinyağı ile karasuyun birbirinden ayrılmasıdır. Etkin bir ayırmada yağda kalan su miktarının %0,5 değerinin altında olması gerekmektedir [23], [24].

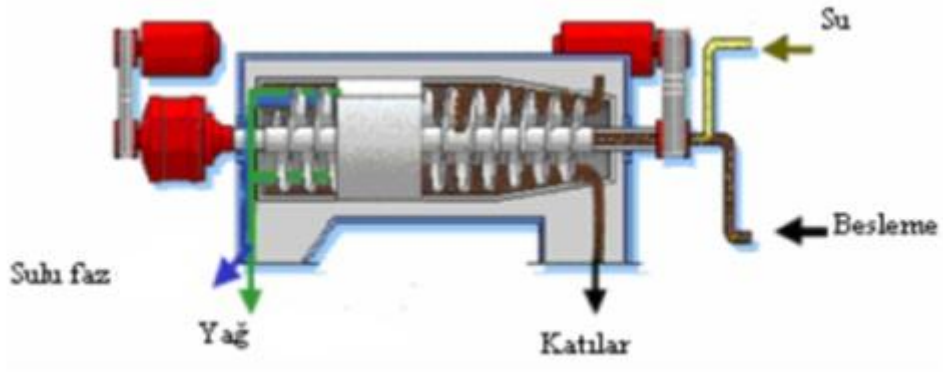


Şekil 2.4 3 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri [22]

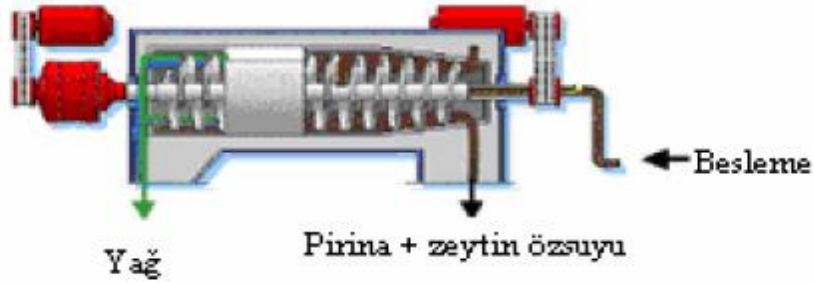


Şekil 2.5 2 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyon üretim prosesleri [22]



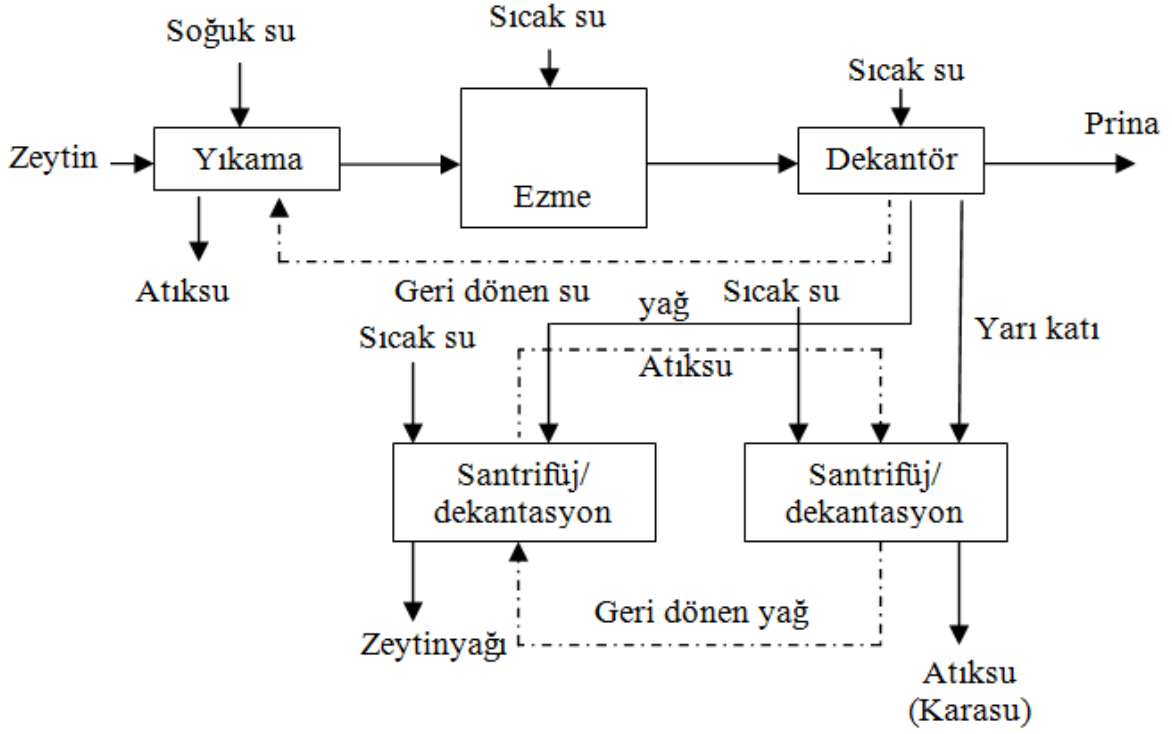


Şekil 2.6 3 – Fazlı dekantör [22]



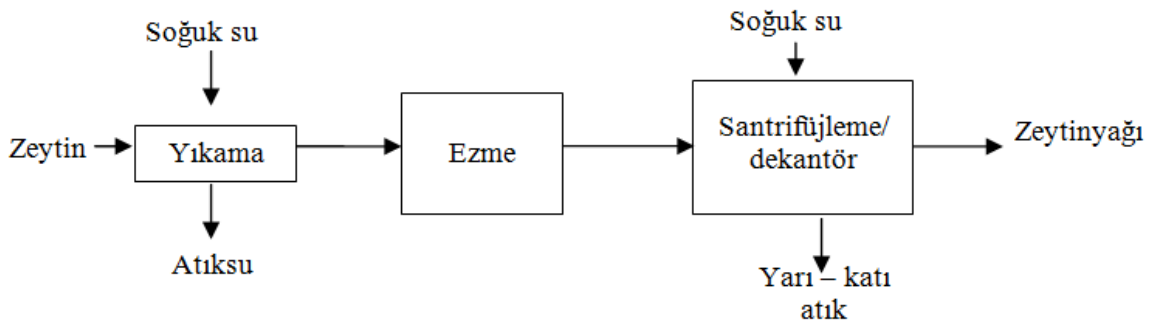
Şekil 2.7 2 – Fazlı dekantör [22]

Sürekli santrifüj prosesin geleneksel preslemeye göre sağladığı avantajlar; daha fazla üretim, aynı günde üretimi gerçekleştirme imkanı, düşük işçilik ücreti, daha az yer gereksinimi, 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 – Fazlı sistemde %30–50, 2 – Fazlı sistemlerde ise %60 – 70’dir. Ayrıca katı atıklarda %2 – 4 oranında kalıntı yağ bulunmakta olup, zeytinyağı üretiminde oluşan katı atıklardan tekrar daha düşük kalitede yağ elde edilebilmektedir. Ayrıca 3 – Fazlı proses ve pres sistemi sonucu oluşan katı atıklar yakıt olarak da kullanılabilirken 2 – Fazlı proseslerde oluşan katı atığın nem oranı yüksektir. Zeytinyağı üretimi için 3 – Fazlı sistemin kullanılmasında fazla su kullanımı ve oluşan atıksu hacmi önemli parametrelerdir [23], [16].



Şekil 2.8 Zeytinyağının 3 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyonu [19]

3 – Fazlı ekstraksiyonla üretim sonucu oluşan karasu miktarı presleme sisteminde oluşan karasu hacminden yaklaşık 3 kat daha fazladır (Şekil 2.8). Presleme yönteminde 1 ton ürün için 0,4 – 0,6 m<sup>3</sup> karasu oluşurken, 3 – Fazlı sürekli proseste oluşan karasu hacmi 1,0 – 1,2 m<sup>3</sup>'tür. Ancak presleme sistemi sonucu oluşan karasuyun kirlilik içeriği 3 – Fazlı sürekli prosese göre daha fazladır. 2 – Fazlı sürekli proseslerde genelde yıkama suyundan kaynaklanan az miktarda karasu oluşmaktadır. 2 – Fazlı sürekli prosesler az su ve enerji gereksinimi ile diğer sistemlere kıyasla daha az kirlilik yükü içeren atıksu oluşumu sebebiyle ekolojik bir prosestir (Şekil 2.9). Fakat asıl problem kullanılan prosesler sonucu oluşan katı-sıvı atık karışımının bertarafıdır ve bu henüz tam anlamıyla çözülememiştir [23].



Şekil 2.9 Zeytinyağının 2 – Fazlı santrifüj ile ekstraksiyonu [19]

Çizelge 2.5'te zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin 100 kg zeytinin işlenmesi için ihtiyaç duyulan proses suyu, ısı enerjisi ve üretim sonucu oluşan karasuyun hacmi ve kirlilik yükü görülmektedir.

Çizelge 2.5 Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri [16]

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Su Hacmi (L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu	
			Hacmi (L)	KOI (g/kg)
Presleme (Kesikli)	0-40	3,3	40 – 50	90 – 130
3 – Fazlı (Sürekli)	50 – 70	5,8	90 – 110	60 – 90
2 – Fazlı (Sürekli)	~0	~0	5 – 10	10 – 15

2 – Fazlı sürekli proseste besleme olarak sıcak su kullanılmaması su ve enerji bakımından önemli bir kazançtır. 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 [21]. Atıksuyun boşaltımının ve bertaraf edilmesinin maliyet getirilerini azaltmak için İspanya'da 2 – faz teknoloji kullanımı desteklenmektedir. Zeytinyağı üretiminin yapıldığı diğer ülkelerde yavaş yavaş bu teknolojiye geçmeye başlamışlardır. 2 – Fazlı prosesin önerilmesindeki etkenler kullanılan proses suyu için %80, enerji için ise %20'e kadar tasarruf edilebilmesidir. Ayrıca 3 – Fazlı prosesle karşılaştırıldığında 2 – Fazlı proses %25 kadar daha az yatırım maliyeti gerektirmektedir [23].

## 2.5 Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri

Zeytinyağı üretimi, kimyasal madde kullanılmaması ve büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaması sebebiyle çevre dostu olarak görülse de, üretim sonrası oluşan atıklar ciddi etkilere sahiptir.

### 2.5.1 Prina

Prina zeytinyağı üretiminde arta kalan, zeytin çekirdeği ve posasından oluşan katı bir atıktır. Zeytinyağı üretim teknolojisine göre %2 – 12 arasında yağ içeren ve ham prina olarak adlandırılan bu madde, prina fabrikalarında çözücü ekstraksiyonu ile yağı alındıktan sonra yağsız prina olarak adlandırılır. Zeytinin ortalama olarak %35 – 45'i ham prinadır. Prina üretimi, zeytinyağı üretim işleminin devamı niteliğinde olduğundan üretim yöntemine göre değişmektedir.

Zeytinyağı üreten ülkelerde oluşan prinanın enerji elde etmek amacıyla yakıt olarak kullanımı yaygın bir uygulamadır. Balıkesir ilinde üretilen prinanın tamamı yakıt olarak kullanılmaktadır. Ancak, özellikle yarattığı hava kirliliği ve yanarken yaydığı koku açısından bazı sakıncaları vardır [25]. Yakıt olarak kullanılacak prinanın özellikleri Çizelge 2.6'da verildiği gibi olmalıdır.

Çizelge 2.6 Yakıt Olarak Kullanılacak Prinanın Özellikleri [26]

<b>Parametreler</b>	<b>Değerler</b>
Nem	%2,00
Kül	%2,97
Yağ	%2,50
Karbon	%45,30
Oksijen	%27,60
Hidrojen	%5,90
Azot	%1,85
Toplam Kükürt	%0,15
Alt Isıl Değeri	4480kcal/kg
Üst Isıl Değeri	4847kcal/kg

Prina hayvan yemi katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Besin değeri olarak 1,6 kg prina 1,0 kg kepeğe karşılık gelmektedir [30]. Prina aynı zamanda kompozit gübre elde edilmesinde de kullanım alanı bulmaktadır. Yapılan çalışmalara göre; fitotoksik olmayan ve organik madde içeriği yüksek olan kompostlanmış prina, bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesine ihtiyaç duyulan arazilerde kullanılabilir. Özel tesis ve teknoloji gerektirmesi ve kokusundan dolayı prina, ülkemizde hayvan yemi olarak kullanılmamaktadır.

Prinadan, fermantasyon yoluyla lipaz gibi kimyasal maddeler üretilmektedir. Hidroliz edildikten sonra destile edilerek aktif karbon, metanol, asetik asit, karbon elde edilmesi denenmiş ve başarılı olunmuştur [27].

Prinadan piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesi özellikle son yıllarda yaygınlaşmıştır. Prinadaki yüksek lignin içeriğinden dolayı diğer biyomaslara göre piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Sabit veya akışkan yataklı reaktörler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda sıvı veya gaz yakıt ile aktif karbon eldesi prinanın pirolizi sonucunda gerçekleştirilmiştir [28], [29]. Prinanın genel özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Prinanın Genel Özellikleri [30]

Parametre	Demirbaş, 1997	Zabanistau vd., 2000	Masghouni vd., 2000	Zanzi vd., 2001
C (%)	50,0	44,3	38,6 – 44,2	49,5
H (%)	6,2	5,82	4,8 – 5,9	6,3
N (%)	1 – 6	0,0	1,7	0,5
O (%)	42,2	49,85	27,3 – 33,1	43,7
Kül (%)	3 – 6	3,9	6,6	2,8
Nem (%)	19	21,5	9,1	10,6
Isıl Değer(kcal/kg)	-	4916	4182	-

### 2.5.2 Karasu

Zeytin karasuyu, zeytinyağı üretim sırasında ortaya çıkan atıksudur. Karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, zeytin çeşidine ve ekstraksiyon metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [31]

Karasu, koyu kahverengi – menekşe tonlarından siyaha kadar değişen renklindedir. Değerli iz elementler; K, P gibi elementler ve organik bileşikler içermektedir. Organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler gelmektedir[32]. Polifenolik maddeler zeytin karasuyuna fitotoksik ve antimikrobiyal özellikler kazandırmakta ve değerli antioksidanlar olarak bilinmektedirler [33]. Karasuda en fazla bulunan polifenolik maddeler ise sinamik asit ve türevleri, kafeik asit, benzoik asit ve türevleri, protokateşik asit, vanilik asit ve etanol 3 – 4 dihidroksifenil türevleri, oleuropein, tyrosol ve hidrosityrosol'dur [34]. Zeytinkarasuyunun kimyasal bileşimi Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Zeytin Karasuyu Kimyasal Bileşimi [25]

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	En Yüksek	En Düşük	Ortalama
Su	94,15	82,40	83,40
Organik Madde	16,55	3,96	14,80
Yağlar	2,30	0,03	1,16
Organik Azot	2,40	0,06	1,23
Toplam Şeker	8,00	0,10	4,05
Organik Asitler	1,50	0,20	0,85
Pektinler ve Taninler	1,50	0,20	0,85
Polifenoller	2,40	0,13	1,26
Mineral Maddeler*	7,20	0,40	1,80

\*Mineral Maddeler : P, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, Co, Cu, Si, Cl

### 2.5.2.1 Zeytin Karasuyunun Karakteristik Özellikleri

Zeytinyağı üretiminde oluşan karasuyun miktar ve özellikleri, üretim teknolojisine, zeytin çeşidine, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özelliklerine göre değişmektedir. Geleneksel yöntemle presleme yapılan zeytinyağı işletmelerinde işlenen 1 ton zeytin başına 400 – 500 litre su kullanılır. Presleme işlemi sonucu ayrıca işlenen zeytinin tonu başına 300 – 500 litre sabunluk yağ ve 350 litre sıvı atık ortaya çıkar. Bu sebeple işlenen zeytinin tonu başına oluşan atıksu miktarı 750 – 850 litreye ulaşır. Üretim sonucu açığa çıkan atıksuyun çeşitli işlem kademelerine göre dağılımı için Çizelge 2.9'daki ortalama değerler esas alınabilir.

Çizelge 2.9 Açığa çıkan atıksuyun uygulanan işlemlere göre dağılımı [2]

Uygulanan İşlem	Atıksu Hacmi (L)	Atıksu (%)
Ayıklama ve Yıkama	50	6
Temizlik ve Yer Yıkama	80	10
Yağ Ayırma	640	80
Santrifüjleme	30	4
Toplam	800	100

Olaşan atıksu “karasu” genel olarak koyu kahve – siyah renkli, çok yüksek organik madde muhtevasına, polifenol ve katı madde içeriğine sahip asidik karakterli bir atıksudur. Sıvı atığa koyu renk veren polifenollerin ve taninlerin bulunması da karasuyun fitotoksik ve antimikrobiyal etki göstermesine neden olmaktadır [35].

Pres yöntemiyle zeytinyağı üretiminde, işlenen zeytinin %50'si kadar atıksu elde edilirken, 3 – Fazlı sürekli üretimde, işlenen zeytinin %60 ile %100'ü oranında atıksu oluşur. 2 – Fazlı sürekli üretimde ise, sulu prina (katı atık, %60 su + %3 yağ) açığa çıkmaktadır. Karasuyun bileşimi, uygulanan üretim teknolojisine, üretim miktarına ve kullanılan zeytin hammaddesine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasu, çevre kirliliği yaratması sebebiyle ayrı bir öneme sahiptir. Üretim sırasında zeytin hammaddesi dışında herhangi bir madde kullanılmamasına rağmen, oluşan karasuyun organik madde içeriği çok yüksektir. Klasik ve sürekli yöntemlerle zeytinyağı üretiminde oluşan madde ve enerji dengesi girdi ve çıktıları Çizelge 2.10'da verilmektedir.

Çizelge 2.10 Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizi [32]

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi Miktarları	Çıktılar	Çıktı Miktarları
Geleneksel Pres Prosesi	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1 ton 0,1-0,12 m <sup>3</sup> 40-63 kWh	Yağ Katı Atık (%25 su + %6 yağ) Karasu (%88 su)	~200 kg ~400 kg ~600 L
3 - Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu Dekantörü temizleme suyu Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu 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 (%50 su + %4 yağ)	~200 kg ~400 kg ~600 L
2 – Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1 ton 0,1-0,12 m <sup>3</sup> <90-117 kWh		

Üretim proseslerinin klasik veya sürekli prosesler olması ve kullanılan suyun miktarının yanı sıra zeytinyağı üretim tesisinin ekipman özellikleri gibi özellikler de atıksuyun kirletici özelliği önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu sebeple farklı yerlerden alınan karasu numuneleri arasında önemli farklılıklar oluşmaktadır. Zeytin imalatı sırasında açığa çıkan karasuyun tipik karakteristikleri Çizelge 2.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.11 Karasuyun Kirlilik Parametreleri [2]

Parametre	Raimondo and Olivera (1976)	Salas and Fiestas (1986)	Sammas (1984) Yağ Çıkışı	Stelios and Sotirios (1988)	Sur (1981)	Kasırga (1988)	İTÜ (1981)	Akbatur (1990)	Şengül ve Müezzinoğlu (1983)	Coşkun (2010)
pH	5,2	4,6	4,7	-	4,2 – 4,6	4,5	4,3	4,2	5,3	4,6
BOI <sub>5</sub> (g/L)	9,6	-	20,1	48,1	38,5 – 46	-	22			-
KOI (g/L)	97,7	50		84,9	62 – 73,5	120	59	87 – 90	90	40,3
AKM (g/L)	96*	11	32,7*	12,5	13,5 – 24,2	13	4,3	8,68	7,65	6,8
UAKM (g/L)	-	9	30,2		13,2 – 23,6	9	3,9			6,6
Yağ – Gres (g/L)	-		48,35		95 – 123		3,4	7,9		4,2
Renk (APHA Co)	180		37		38 – 45		37			-
Top azot (g/L)			0,13	0,73	0,13 – 0,14			0,575		0,24
Top fosfor (g/L)	0,01			0,185	1,2 – 1,4**			0,17		-
Alkalinite (g/L CaCO <sub>3</sub> )	-	1	-	-	0,1 – 0,2	1	-	-	-	-
Uçucu Asitler (H Ac)	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-

\*Toplam Katı Madde Olarak

\*\* PO<sub>4</sub> Olarak



## 2.6 Zeytin Karasularının Çeşitli Proseslerle Arıtıldığı Çalışmalar

Mitrakas vd.'nin yaptıkları çalışmada karasuya  $H_2SO_4$  ilavesi ile pH seviyesi düşürülüp santrifüj proses uygulanmıştır. Elde edilen KOİ ve yağ – gres giderim verimleri sırasıyla %68 ve %47 olarak bulunmuştur [37].

Yapılan diğer bir çalışmada, karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon prosesleri uygulanmış, daha sonra adsorpsiyon için aktif kil kullanılmıştır. Elde edilen fenol ve KOİ giderim verimleri %81 ve %71 olarak belirlenmiştir [38].

Karasuyun elektrokimyasal yöntemlerle giderimi incelenmiş, 10 saatlik elektroliz prosesi sonunda %93 KOİ; %80,4 TOK; %80,4 uçucu madde ve %99,4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Fakat söz konusu çalışma maliyet açısından incelendiğinde pahalı bir yöntem olduğu görülmüştür [22], [39].

Karasuyun arıtımı için yapılan bir ultrafiltrasyon çalışmasında %94 oranında KOİ giderim verimi sağlanırken UF +  $H_2O_2$ /UV prosesi ile de KOİ konsantrasyonu ve TOK değeri sırasıyla 52 mg/L ve 17 mg/L'ye indirilmiştir [40].

Karasuya fizikokimyasal ve ileri oksidasyon proseslerinin uygulandığı bir başka arıtma çalışmasında asit cracking ardından alümin ve demir tuzları ile yapılan kimyasal koagülasyon ile %94 KOİ ve %90 fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı çalışmada, ileri oksidasyon prosesinde  $H_2O_2$ /UV ve  $O_3$ /UV'yi denemiş ve %99 oranında KOİ ve toplam fenol giderim verimi elde edilmiştir [41].

Fiziksel ve kimyasal ön arıtma prosesleri ardından mikrofiltrasyon (MF) ile nihai arıtma prosesi uygulamalarında kimyasal + mikrofiltrasyon prosesleri ile AKM %98; TOK %75,4; KOİ %74,2 ve yağ – gres %94 oranında; fiziksel + mikrofiltrasyon prosesleri ile AKM %85; TOK %55,6; KOİ %48 ve yağ – gres %75 oranında giderim verileri elde edilmiştir [42].

Karasu ile yapılan bir çalışmada, ferriklorür, alümin, ferrosülfat + kireç, ferrosülfat + kireç + aniyonik polielektrolit, sülfirik asit, kireç + aniyonik polielektrolit ayrı ayrı deneyerek %50 mertebesinde KOİ ve %90 mertebesinde AKM giderim verimi elde edilmiştir [43].

Zeytin karasularının elektrokoagülasyon ile arıtımında KOİ, polifenol ve renk giderim verimleri Hanafi vd. (2010) tarafından incelenmiştir. Ham karasu numunesi 5 kat seyreltilip filtrelenmiştir. Karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 20 g/L, polifenol konsantrasyonu 0,26 g/L ve iletkenlik değeri 3,6 mS/cm'dir. Karasuya 2g/L NaCl çözeltisi eklenmiş,

elektrokoagülasyon süresi olarak 15 dakikada ve akım yoğunluğu olarak 25 mA/cm<sup>2</sup> değerinde elde edildiği tespit edilmiştir. KOİ, polifenol ve renk giderim verimleri %70 mertebelerinde elde edilmiştir. Giderilen KOİ'nin kg'ı başına harcanan enerji değeri 2,63 kWh olarak belirlenmiştir [44].

Zeytin karasularının elektrokoagülasyon ile arıtımında pH, elektrot tipi, akım yoğunluğu ve sürenin etkisi İnan vd. (2004) tarafından incelenmiştir. Kullanılan karasuyun KOİ konsantrasyonu 48.500 mg/L, AKM konsantrasyonu 1800 g/L ve iletkenlik değeri 11,5 mS/cm'dir. Yapılan çalışma sonunda demir ve alüminyum elektrot için optimum pH değerinin 6 olduğu saptanmıştır. Ayrıca alkali ortamda demir elektrot daha verimli iken, pH: 6 – 8 civarında alüminyum elektrotun daha verimli olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğunun ve sürenin artırılmasıyla verimin de arttığı görülmüştür. pH:6,2 ve 30 dakikalık proses süresi ve akım yoğunluğu 20 mA/cm<sup>2</sup> olduğu durumda KOİ giderim verimi alüminyum elektrot için %52 ve demir elektrot için %42 olarak elde edilmiştir [45].

Zeytin karasularının ön arıtımı için elektrokoagülasyon ve çöktürme prosesleri Khoufi vd. (2007) tarafından incelenmiştir. Çalışma için seçilen karasuyun çözünmüş KOİ konsantrasyonu 36.900 mg/L, AKM konsantrasyonu 4.500 mg/L'dir. Ön arıtma için uygulanan elektrokoagülasyon ünitesinde 20(A) akım ve 40 Volt gerilim uygulanmıştır. Çalışma sonunda elektrokoagülasyon sonrası çöktürme prosesinde elde edilen fenolik bileşikler ve AKM giderim verimleri sırasıyla %76,2 ve %71,0 olarak bulunmuştur. KOİ giderim verimi ise %43 şeklinde tespit edilmiştir [46].

Karasu üzerinde alüminyum elektrotları kullanılarak yapılan çalışmada %76 KOİ, %91 polifenol giderim verimleri elde edilmiştir [10].

Yapılan başka bir çalışmada, 9,8(A) akım kullanılarak, 50 kez seyreltilmiş atıksuda elde edilen KOİ giderimi %65 olmuştur. Aynı koşullarda ancak seyreltme yapılmadan elde edilen KOİ gideriminin %40'ı aşmadığı görülmüştür. 9,8(A) akımda ve 5 saat arıtım sonucunda seyreltilmemiş atıksuda elde edilen TOC giderimi ise %45 olmuştur [47].

Oktav Akdemir (2008) tarafından karasuyun arıtımında UF prosesi denenmiş ve ham suda yapılan çalışmalar ile %89,5 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir [48].

Asit cracking ve polielektrolit ile fizikokimyasal ön arıtma sonrasında fenton prosesi ile ileri oksidasyon prosesi Gömeç vd. (2007) tarafından incelenmiştir. Asit cracking ardından 100 mg/L katyonik polielektrolit ile uygulanan fenton prosesi sonrasında elde edilen KOİ giderim veriminin %89 olduğu görülmüştür [49].

Karasuyun arıtımında askıda katı maddeleri gidermek için santrifüjleme daha sonra santrifüj süpernatantını ayırmak için UF kullanılan bir uygulamada santrifüjlenip ardından membran sistemi ile arıtılan atıksu geçen numunede KOİ gideriminin %90, AKM gideriminin ise %80 olduğu belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon sırasında karasu, membranı tıkamakta ve akının düşmesine sebep olmakta böylece verim düşmektedir. Buna ek olarak membranın geri yıkanması sistemin kapatılmasını gerektirmekte bu sebeple maliyet çok yüksek maktadır. [50].

Ultrafiltrasyon (UF) + nanofiltrasyon (NF), ve UF + ters osmoz (TO) proseslerini uygulayan diğer bir çalışmada, UF sonunda büyük molekül ağırlıklı askıda katı maddeler karasudan ayrılmış, NF prosesi ise fenollerin %95'ini tutmuştur [51].

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının santrifüjleme, süzme ve havalandırma prosesleri ile ön arıtımı Özer vd. (2001) tarafından incelenmiştir. Ham atıksuyun santrifüjleme ile elde edilen KOİ giderim verimi %25 – 41'dir. pH:2 değerinde ise giderim verimi %45 – 47 değerine çıkmıştır. 24 saatlik çöktürme sonrasında üst fazdan alınan suyun süzülmesi ile %30 mertebesinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir. pH ayarlaması ve santrifüjleme sonrası uygulanan havalandırma çalışması ile 5 saat sonunda %59 KOİ giderim verimi, süzme sonrası havalandırma ile %53 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [52].

Yapılan diğer bir çalışmada zeytin karasuları, kireçle çöktürme ile ön arıtma, membran filtrasyon prosesi, aktif karbon adsorbsiyonu ile arıtılmıştır. Yapılan çalışmada kireçle çöktürme sonunda, %39 KOİ giderimitepsit edilmiştir. Membran filtrasyonu 3 – 5 bar arası basınçta ve 125 – 150 dakika uygulanmıştır. Kireçle çöktürme, membran filtrasyonu ve aktif karbon adsorbsiyonu işlemleri sonunda KOİ giderim veriminin %80 olduğu görülmüştür [53].

## 2.7 Türkiye’de ve AB’de İlgili Çevre Mevzuatı

Avrupa Komisyonunun 6 – 10 Mart 1989 tarihli Arazi Kaynaklı Deniz Kirliliğinin Önlenmesi Kongresinde Mevcut En İyi Tekniklerle “BAT – Best Available Technique” proses ve tesisin işletme sistemlerinin çıkış standartlarına uygun hale getirilmesi için gereken düzenlemeleri kapsamaktadır. Bu bağlamda dikkate alınacak hususlar şunlardır;

- Az atık üreten teknolojilerin kullanılması,
- Tehlikeli maddelerin kullanımının azaltılması (uygun olan durumlarda tehlikesiz ya da daha az tehlikeli olanların kullanılması),
- Mümkün olan yerlerde, üretilen ve kullanılan maddeler ve atıklar için yeniden kullanım ve geri dönüşüm uygulamalarının geliştirilmesi,
- Daha önce denenmiş ve başarısı kanıtlanmış benzer proses ve yöntemlerin uygulanması,
- Teknolojide ve bilimde meydana gelen ilerlemeler,
- Kirleticilerin özellikleri, etkileri ve miktarlarının belirlenmesi,
- Mevcut En İyi Tekniklerin uygulanması için gereken süre,
- Proseste kullanılan hammaddelerin özellikleri ve kullanım miktarları ve sağlanan enerji tasarrufu,
- Kirleticinin çevre üzerinde sahip olduğu etkilerin ve yarattığı risklerin önlenmesi ya da minimuma indirilmesi,
- Kazaların önlenmesi ve çevreye olabilecek etkilerinin en aza indirilmesi için alınacak tedbirler.

Bu yöntemler ile Mevcut En İyi Tekniklerin zaman içinde kendini yenileyerek teknolojik gelişmelerin ışığında ve bilimin ilerlemesi süresince değişmesi sağlanmaktadır. Avrupa Birliği, endüstriyel tesislere faaliyet izni verilmesi konusunda bir takım ortak hükümlere sahiptir. Bu hükümler, 1996 yılında yürürlüğe giren Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Direktifi (IPPC)'nde yer almaktadır. Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Direktifi'nin ana amacı, Avrupa Birliği genelinde çeşitli nokta kaynakların sebep olduğu kirliliğin azaltılmasıdır.

Direktif kapsamındaki tesisler, ancak yetkili otoriteden izin aldıktan sonra faaliyet gösterebilirler. Faaliyet izni verme sistemi, Direktifin 2. maddesinde tanımlanan Mevcut En

İyi Teknikler (Best Available Techniques-BAT) yaklaşımını temel almaktadır. Mevcut En İyi Tekniklerin uygulanması bazı tesisler için oldukça maliyetli olabilmektedir. Avrupa Birliği üyesi ülkelerde, mevcut tüm tesislerin Mevcut En İyi Teknikleri uygulamaya çalışması birçok alanda sorunlara yol açacağından, bu mevcut tesisler için, Direktifin yayınlanmasını takiben 11 yıllık bir geçiş süreci öngörülmektedir.

Avrupa Komisyonu, Avrupa Birliği üye devletlerinden uzmanların, endüstri temsilcilerinin ve sivil toplum kuruluşlarının bilgi ve deneyimlerini paylaşmalarını sağlamak üzere "Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Bürosu (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau)"nun yürüttüğü bir çalışma organize etmiştir. Direktifin listesinde yer alan endüstriler dikkate alınarak 30 sektör çalışma grubu oluşturulmuş, her bir sektör için yapılacak, ortalama iki yıl süren çalışma sonrasında Mevcut En İyi Teknikler için Referans Dökümanların (Best Available Techniques Reference Document-BREF) yayınlanması amaçlanmıştır. Şu ana kadar 15 endüstri kolu için hazırlanmış bulunan Mevcut En İyi Teknikler için Referans Dökümanı mevcuttur. Mevcut En İyi Teknikler için Referans Dökümanların hazırlanmasındaki amaç, izin vermeye yetkili otoritelere destek vermektir. Uygulanacak Mevcut En İyi Teknikler ile ilgili son kararı, bu yetkili otorite verecektir. Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Direktifi'nin getirmiş olduğu yükümlülükler, şu an için 15 üye ülke için geçerlidir. Avrupa Birliği'nin genişleme sürecine dahil olan aday ülkeler de endüstrilere faaliyet izni verme prosedürlerini Direktif ile uyumlu hale getirmek için çalışmalar yapmaktadırlar. Bu ülkelerden birkaçı, Avrupa Birliği ile yapılan görüşmeler sırasında, Direktif hükümlerini karşılama konusunda ek süre talebinde bulunmuştur.

Direktif hem tanımlanmış kapasite büyüklüklerine sahip tüm endüstri tesislerini ele alması açısından, hem de bugüne kadar ülkemizde endüstriyel kirlenme kontrolünü hedef alan yürürlükteki yasal çerçeveye farklı bir yaklaşım getirmesi yönünden büyük önem taşımaktadır [54].

### ÇALIŞMADA KULLANILAN PROSESLER

Zeytin karasularının arıtılması için bu çalışmada denenilen proses türleri bu bölümde kısaca açıklanmıştır. Kullanılan prosesler; santrifüj, elektrokoagülasyon ve membran filtrasyon prosesleridir.

#### 3.1 Santrifüj Prosesi

Santrifüj, bir motorla yüksek bir dönme hareketi verilen ve bir sıvı içinde süspansiyon hatta emülsiyon halindeki katı parçacıklara, merkezkaç kuvvet uygulayarak ayrışmalarını sağlayan bir prosestir. Su ve atıksu uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmamakla beraber çevre mühendisliği açısından çamurların sususlaştırılmasında kullanılmaktadır. Katı maddelerin çökmesi ve yüzer maddelerin askıda halden yüzer hale geçmesi ile ara katmanda duru bir faz elde edilmektedir. Santrifüjlerin endüstrideki uygulamaları ise çok çeşitlidir. Santrifüj; yağ endüstrisi, gıda endüstrisi, petrokimya endüstrisi, ilaç endüstrisi ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır.

#### 3.2 Elektrokimyasal Proses

Elektrokimyasal proses; koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon proseslerinin elektrik akımı ile kombinasyonu sonucu oluşan prosesler mekanizması olarak tanımlanabilir. Elektrokimyasal proses, elektrolitten ayrılan iyonik bileşiklerin anottan ve katottan yükseltildiği veya indirildiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir.

Elektrokimyasal proseslerde;

Anot Reaksiyonları;

- Anot elektron verir
- Anodik çözünme:  $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$
- Anyonlar anotta toplanır
- Anolit bölge oluşur
- Anotta oksijen:  $2 H_2O - 4e^{-} \rightarrow O_2 \uparrow + 4 H^{+}$
- Klor var ise anotta klor:  $2Cl^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cl_2 \uparrow$

Katot reaksiyonları;

- Katot elektron alır
- Katotta indirgenme
- Katyonlar katotta toplanır
- Katolit bölge oluşur
- Katotta hidrojen:  $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$

### 3.2.1 Elektrokoagülasyon

Kolloidal karışımları destabilize etmek ve çözünmüş metal ve diğer inorganik kirleticileri sulu fazdan katı faza geçirmek ve oluşan katı fazı filtreleme ile ayırmak için kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal arıtımda alum, kireç, demir tuzları ve/veya polimerler kullanılır. Bu prosesler sonucu yüksek miktarda bağlı su içeren dolayısı ile filtrelenmesi ve susuzlaştırılması zor yüksek hacimde çamur oluşur. Kimyasal koagülasyonda arıtılmış su çıkışı, toplam çözünmüş katı konsantrasyonu yüksek olduğundan endüstriyel uygulamalarda tekrar kullanımı mümkün değildir.

Elektrokoagülasyon (EK), kimyasal madde kullanılmadan atıksulardaki çözünmüş ve askıdaki katıları gidermede kullanılan bir arıtma yöntemidir. EK prosesi, atıksudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi, böylece stabil çökelti oluşturarak atıksudan ayrılması prensibine dayanır.

Bir başka deyişle, EK,  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  elektrotları kullanılarak suyla reaksiyonu sonucu adsorbsiyon kapasitesi yüksek  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitleri oluşturup sudaki mevcut kirleticilerin çökelti yoluyla sudan uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir [55].

EK sistemlerinin diğerkimyasal arıtma sistemlerine kıyasla kimyasal madde kullanılmaması ve az çamur oluşumu gibi üstünlükleri vardır. Atıksuyun içinden elektrik akımı geçirildiğinde metaller, hidrokarbonlar ve organik maddeler de dâhil olmak üzere askıdaki ve çözülmüş katılar destabilize olurlar. Destabilize olan iyonlardan, farklı elektrik yüklü parçacıklar birleşerek (koagüle olarak) çökelti oluştururlar. Oluşan çökelti çeşitli çöktürme yöntemleri ile sıvı fazdan ayrılır [55]. Prosesin uygulanmakta olduğu atıksular ve potansiyel uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

- Ağır metal giderimi
- Askıda katı ve kolloid madde giderimi
- Yağ-su emülsiyonunun kırılması
- Yağ ve gres giderimi
- Kompleks organiklerin giderimi
- Bakteri ve virüs giderimi

Elektrokoagülasyon prosesi genellikle art arda üç aşamadan oluşmaktadır.

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Kirleticilerin destabilizasyonu; çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrodun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması ile sağlanır. Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır. Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki koloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir [55].

Alüminyum Elektrot:

Alüminyum elektrodu sulu çözeltilerde  $Al^{+3}$  kompleksleri oluşturabilir ve bu kompleksler Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Alüminyum kompleksleri ortamın pH'ının bir fonksiyonudur. pH'ın değişmesiyle ya alüminyum hidroksitler oluşur veya ortamdaki alüminyum çözünür [56]



Çizelge 3.1  $Al^{+3}$  sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri (I: 0, 25°C) [55]

Reaksiyon	LogK
1. $Al^{+3} \Leftrightarrow Al(OH)^{+2} + H^+$	-5.02
2. $2Al^{+3} \Leftrightarrow Al_2(OH)_2^{+4} + 2H^+$	-6.27
3. $6Al^{+3} \Leftrightarrow Al_6(OH)_{15}^{+3} + 15H^+$	-47.00
4. $8Al^{+3} \Leftrightarrow Al_8(OH)_{20}^{+4} + 20H^+$	-68.70
5. $13Al^{+3} \Leftrightarrow Al_{13}(OH)_{34}^{+5} + 34H^+$	-97.39
6. $Al^{+3} \Leftrightarrow Al(OH)^{-4} + 4H^+$	-23.57
7. $Al(OH)_3(s) \Leftrightarrow Al^{+3}(aq) + 3OH^-(aq)$	-32.34

### 3.3 Membran Proses

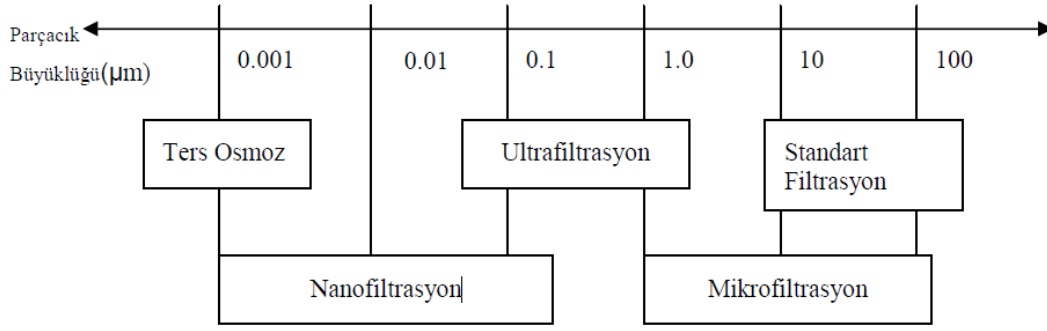
Membran prosesleri atıksuların tekrar kullanımını mümkün kılarak onların alternatif su kaynağı olarak değerlendirilmelerini sağlamaktadır. Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır. Tüm membranla ayırma teknolojilerinde iki temel prensip mevcuttur;

- a. Membrandan geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet
  - i. Kütle transferi
  - ii. Konsantrasyon farkı
  - iii. Basınç farkı
  - iv. Elektriksel potansiyel farkı
- b. Bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü

Membran proseslerinde en yaygın itici kuvvet basınçtır.

Membran ayırma prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (RO), elektrodializ (ED) ve pervaporasyondur. Bu yöntemlerde ayırma, moleküllerin boyutlarına ve molekül kütlelerine göre olur. Bu membranlar geçirdikleri maksimum molekül ağırlığına göre ayırt edilirler (Şekil 3.1).

UF ve MF’da itici kuvvet tamamen basınçtır. Pervaporasyon ve RO proseslerinde ise kısmen basınç kısmen de konsantrasyondur. Membran prosesleri arasındaki temel fark kullanılan gözenek boyutundaki farklılıklardır.



Şekil 3.1 Parçacık büyüklüğüne göre seçilen membran prosesleri [57]

RO sisteminde temiz suyu kirli sıvıdan ayıran yarı geçirgen bir membran vardır. Kirli tarafa bir basınç uygulandığında kirli taraftaki su temiz tarafa doğru geçer. Proses sonunda, istenmeyen kimyasal maddeler yoğunlaşarak temiz sudan ayrılır. RO prosesi atıksudan inorganik tuzları ayırmada ve atıksudaki belli organik çözücülerin gideriminde kullanılır. En küçük gözenek boyutuna sahip olan ve bu yüzden çok yüksek basınca ihtiyaç duyan RO prosesinin en yaygın uygulama alanı deniz suyu veya tuzlu sudan içme suyu elde edilmesidir [58].

UF ve MF proseslerinde membranların gözenek boyutları daha büyük olduğundan ayırma için daha düşük basınç altında gerçekleşir. UF prosesinde 0,1 – 0,01 µm büyüklüğündeki partiküller tutulur. UF prosesi atıksudan makro molekül ve kolloidlerin konsantre edilerek ayrılmasında kullanılır. Atıksu belirli gözenek boyutundaki geçirgen zarın bir tarafında basınç altında bulunur. Gözenek boyutundan küçük tüm maddeler membrandan geçer, büyük boyutlular kirli su tarafında kalır. UF prosesi, RO prosesi öncesi ön arıtım kademesi olarak da kullanılır. Membrandan geçmeyen maddelerin, tıkanmaya neden olmalarını için periyodik olarak membraların temizlenmesi gerekir [58].

### 3.3.1 Basınç Kuvveti Altında Çalışan Membranlar

#### 3.3.1.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, basınç kuvveti altında çalışan ve en az verimliliğin gözlemlendiği membrandır. Mikrofiltrasyon ile çözelti içindeki mikron ve daha büyük boyutlardaki partiküller ayrılmaktadır. Mikrofiltrasyon membranlarda gözenek çapı, 0,05 ile 5 µm arasında değişmektedir.

Membran direnci düşük olduğu için, düşük basınç altında işletilmekte ve ortalama olarak 2 bar'a kadar olan basınçlarda çalıştırıldıklarında optimum verim alınmaktadır.

Mikrofiltrasyonda, akım membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta ve membrandan geçemeyen konsantrasyon kısmı, membran üzerinde birikmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membranda akı değerinde azalma gözlemlendiği zaman membran temizlenmeli ya da değiştirilmelidir.

MF membranların diğer bir uygulama alanı ise NF ve RO membranlar öncesinde ön arıtma elemanı olarak kullanılmasıdır. Son yıllarda, özellikle su geri kazanımı eğilimi bütün dünyada arttığı için, suların geri kazanılmasında MF membranlar, RO ve NF membranlardan evvel ön arıtma elemanı olarak kullanılmaktadır [59].

### **3.3.1.2 Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon, yüksek molekül ağırlığına sahip çözünmüş maddeleri, mikroorganizmaları ve sızdırdığı maddeleri sıvıdan uzaklaştıran fiziksel bir ayırma prosesidir. Ultrafiltrasyon sisteminde en çok kullanılan malzemeler; selüloz asetat, poliakrilonitril, polisülfün, polivinilidinden florür, seramik malzemeler, alüminyum oksit, zirkonyum oksit olarak sayılabilir [60].

Ultrafiltrasyon, işletme açısından mikrofiltrasyon membranlara benzemektedir. Ultrafiltrasyon membranının gözenek çapı, 0,05 – 1 µm arasında değişmektedir. UF membran üsttabaka kalınlığı, 50 – 250 µm arasında değişen ve yüksek geçirgenlik ve seçiciliği olan bir alttabaka ile desteklenmiştir. Esas filtrasyon olayı üst tabakada meydana gelmektedir. Alt tabakasadece üst tabakaya mesnet oluşturmaktadır. UF membranlar, çözünmüş maddeleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklük olmakla beraber, moleküllerin şekli ve yükü de rol oynamaktadır. UF membranlarda, maddelerin tutulma seviyeleri; moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilmektedir. Her bir membran türü için bu değer belirlenmektedir [62].

Membran, basınç artırıldığı zaman akının da artacağı bir elek olarak düşünülmektedir. Basınç ve akı her zaman için doğru orantılıdır. Bununla beraber konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlandırmaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst yüzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum, daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır. Ultrafiltrasyon başlıca, tekstil endüstrisinde yün yıkama sularının geri kazanılmasında, yağ içeren atıksuların arıtılmasında, elektro kaplama endüstrisinde, mezbaha atıksularının arıtılmasında, gıda endüstrisinde v.b. birçok endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır [61].

UF sistemlerinin, ROöncesinde ön arıtma amaçlı olarak kullanılmasının faydaları şu şekilde özetlenebilir;

- Sürekli ve kolay otomatik işletme imkanının olması
- RO membranlar için daha iyi kalitede su üretmesi
- Kimyasal madde ilavesi gerektirmemesi
- Fazla yer kaplamaması

### 3.3.1.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon membranlar, özellikle son yıllarda ortaya çıkmış ve kullanımları hızla artmıştır. Boşluk çapı açısından, Ters Osmoz ile Ultrafiltrasyon membranlar arasında bulunmaktadır. Son zamanlarda, ince filmli selüloz olmayan membranlardaki gelişmeler ile beraber kullanımı daha da yaygın hale gelmiştir. Nanofiltrasyon membranlar, ters osmozdan daha düşük basınçlarda işletilmektedir. Ancak ters osmoza göre daha düşük kalitede su vermektedir. Nanofiltrasyon membranlardaki giderim mekanizması, ters osmoz gibi çözünme difüzyon modeline göre olmaktadır. Çapı, 0,001 µm'den büyük olan moleküllerin gideriminde kullanılmaktadır. Çizelge 3.2'de NF ile RO membranlar kullanılarak, değişik iyonların giderim verimlerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı iyonları giderme verimleri [62]

<b>Çözünen Madde</b>	<b>RO Giderim Verimi</b>	<b>NF Giderim Verimi</b>
Bakteri ve Virüsler	>99	>99
Mikro Boyutu 100'den büyük olan maddeler	>90	>50
Mikro Boyutu 100'den küçük olan maddeler	0 – 99	0 – 50
Tek değerlikli İyonlar	>98	<50
Çift değerlikli İyonlar	>99	>90

### 3.3.2 Membran Performansı

Membran performansı akı ve giderme verimi ifadeleri ile tanımlanabilir. Membran performansı, standart şartlarda membranın özelliklerine ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca basınç, konsantrasyon farklılığı, sıcaklık etkisi oldukça fazladır. Giderim verimi membranın tuttuğu madde miktarının oranıdır. Membranların performansını etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

### **3.3.2.1 Basınç**

Akı, uygulanan basınç ile membrandaki basınç farkına bağılı olarak artar. Ancak membrana uygulanabilecek basınç limitlidir. Her zaman için, basınç ile akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır[63]. Aynı zamanda, artan basınç ile süzüntü suyunun konsantrasyonu azalmaktadır.

### **3.3.2.2 Sıcaklık**

Sıcaklık, hem su akımını hem de ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1° 'lik artış ile membranın akı değeri, % 3–5 civarında artmaktadır. Optimum çalışma sıcaklığı çeşitli soğutma sistemleri yardımıyla belirli aralıklarda tutulmaya çalışılmalıdır. Standart sıcaklık 21°C olarak verilmektedir, ancak 29°C'ye kadar sıcaklıklar tolere edilmektedir. 29°C'nin üstündeki 38°C'ye kadar olan sıcaklıklar membranın bozulmasını hızlandırmakta olup uzun süre işletmeye dayanamaz [64].

### **3.3.2.3 Debi**

Debi, membran performansı açısından önemli rol oynamaktadır.

### **3.3.2.4 Konsantrasyon**

Membrana giriş suyu konsantrasyon değerinin, membran performansı üzerinde büyük etkisi olmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınçta meydana gelen artışa bağılı olarak membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucu olarak da, giderme verimi düşmektedir.

### **3.3.2.5 Akı**

Akı birim zamanda membranın birim alanından geçen, akım miktarıdır. Akı,  $m^3/m^2.sn$  veya  $lt/m^2.saatt$  gibi birimlerle ifade edilmektedir. Membran filtrasyonunda, membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç ile orantılıdır. Akı çalıştırma süresine bağılı olarak 1 – 2 yıl işletmeden sonra azalır [57].

### **3.3.2.6 Geri kazanım faktörü**

Sistemin kapasitesini gösteren bir parametre olup, uygulamada ulaşılan maksimum değer %80'dir. Yüksek konsantrasyonlarda membranın yüzeyinde çökme fazla olur, dolayısıyla işletme veriminin düşmesine neden olmaktadır [65].

### 3.3.2.7 Membran ömrü

Atıksudaki fenol, bakteri, mantar gibi maddelerin varlığı, yüksek sıcaklık ve yüksek veya düşük pH değerleri membran ömrünü etkiler. Membranlar en fazla iki yıl kullanılırlar.

### 3.3.2.8 pH

Optimum işletme pH aralığı 5,5 – 7,5 arasındadır.

### 3.3.2.9 Ön arıtma

Membran sistemlerinin Toplam Çözünmüş Katı (TDS) miktarı 10.000 mg/l'nin üstündeki besleme akımlarına doğrudan uygulanması uygun değildir. Bunun dışında kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, demir oksit ve hidroksitleri, mangan ve silikon, baryum ve stronsiyum sülfat, çinko sülfür ve kalsiyum fosfat gibi tabakalaşma yapan maddelerin ön arıtma ile kontrol altına alınmaları gerekir. Bu maddeler pH ayarlaması kimyasal arıtım, çöktürme ve filtrasyon gibi yöntemlerle kontrol altına alınabilirler. Organik kalıntılar ve bakteri; filtrasyon, karbonla ön arıtım ve klorlama ile kontrol edilebilir. Yağ ve gres ise membranın yüzeyini saracağından ve tıkanmaya neden olacağından membran prosesi öncesi giderilmelidir [66].

### 3.3.3 Membran Proseslerin Kullanım Alanları

Membran proseslerinin belli başlı kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

- Yeraltı suyunun tuzlu su geçişini önlemek üzere tekrar yüklenmesi (bu amaçla kullanılacak arıtılmış suyun içilebilir su kalitesine getirilmesi gerekmektedir),
- Dolaylı içilebilir su olarak (içilebilir su kalitesine getirilmiş suyun rezervuarlara alınması, burada bir süre bekletilmesi ve tekrar arıtım için şebekeye geri verilmesi),
- Doğrudan içilebilir su olarak, sulama suyu olarak (arıtılmış sudaki mineral seviyesine göre MF sonrası RO da gerekebilir),
- Endüstrinin tekrar kullanımı (Boiler'a besleme, soğutma suyu olarak veya uygun diğer proseslerde).

Membran prosesler ile evsel ve endüstriyel atıksular ile yüzeysel suların arıtılarak yeniden kullanımı mümkündür. Ancak gıda, içki ve sağlıkla ilgili endüstrilerde membran prosesi çıkışı içilebilir su kalitesine getirilse dahi yeniden kullanılamaz.

### MATERYAL ve METOT

Zeytin karasuyunun arıtılması için önarıtma prosesi ve ardından elektrokoagülasyon ve nihai arıtma olarak membran prosesi incelenmiştir. Önarıtma prosesi olarak literatürde zeytin karasularının arıtımı için yaygın olarak uygulanmayan santrifüjlemeve aniyonik polielektrolit kullanılarak santrifüjleme prosesi, çöktürme ve elektrokoagülasyon ile nihai arıtma prosesi olarak da ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF)membranlar kullanılmıştır. Çalışma boyunca membran prosesinde sıcaklık 25°C’de sabit tutulmuştur. Debi 300 lt/saat olarak ayarlanmıştır. Membranların performansları, farklı membran basınçlarında öncelikle akı, iletkenlik ve KOİ giderim verimleri ile belirlenmiştir.

#### 4.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Karasu Numunesi

Deneysel çalışmada kullanılan karasu Balıkesir Ayvalık ilçesinde faaliyet gösteren zeytin işletmesinden alınmıştır. Bu tesisten alınan karasu örneklerinde yapılan analizler neticesinde elde edilen karasuyun analiz sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Bu çalışma boyunca yapılan pH, iletkenlik, AKM, KOİ analizleri Standart Metodlar’a göre yapılmıştır [67].

Çizelge 4.1 Numune analiz sonuçları

Parametre	Birimi	Konsantrasyon
pH		4,1±0,1
İletkenlik	mS/cm	7,6±0,1
AKM	mg/L	16500±600
KOI	mg/L	43500±1500

#### 4.2 Santrifüj Prosesi

Önarıtma prosesi olarak seçilen santrifüj prosesinde Beckman Coulter – Allegra X12 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Cihaz 4 adet rotor haznesine ve 3.750 rpm (rotor per minute) maksimum dönüş hızına sahiptir. Çalışmada, 250’şer ml’lik 4’lü numuneler kullanılmıştır. Proseste maksimum dönüş hızı ile çalışılmıştır. En uygun sürenin belirlenmesi amacıyla 30,

45, 60 dk'lık proses süreleri uygulanmıştır [68]. Santrifüj süresi proses süresi ve cihazın maksimum dönüş hızına ulaşması ve yavaşlaması için gerekli 3 dakikalık süre de ilave edilerek 33 dakika olarak belirlenmiştir. Proses sonrasında rotor haznesindeki şişeler incelenmiş ve dipte katı faz, ara fazda su ve yüzeyde yağ tabakasının biriktiği görülmüştür. Şişelerdeki su üzerinde bulunan yağ tabakası alınıp üst fazdaki su, elektrokoagülasyon ve membran ünitelerinde kullanılmak amacıyla toplanmıştır. Çalışmada kullanılan santrifüj cihazı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Santrifüj cihazı

#### **4.3 Aniyonik Polielektrolit kullanılarak Santrifüj Prosesi**

Santrifüj prosesinde aniyonik polielektrolit dozlaması yapılmıştır. En uygun dozun belirlenebilmesi amacıyla çeşitli miktarlarda polielektrolit kullanılmıştır (1,0 mg/kgKM, 2,0 mg/kg KM, 4,0 mg/kg KM, 10,0 mg/kg KM, 15,0 mg/kg KM, 20,0 mg/kg KM). Elde edilen sonuçlar ışığında optimum doz belirlenerek bu doz ile muamele edilen sular daha sonraki membran proseslerde kullanılmıştır.

#### **4.4 Çöktürme Prosesi**

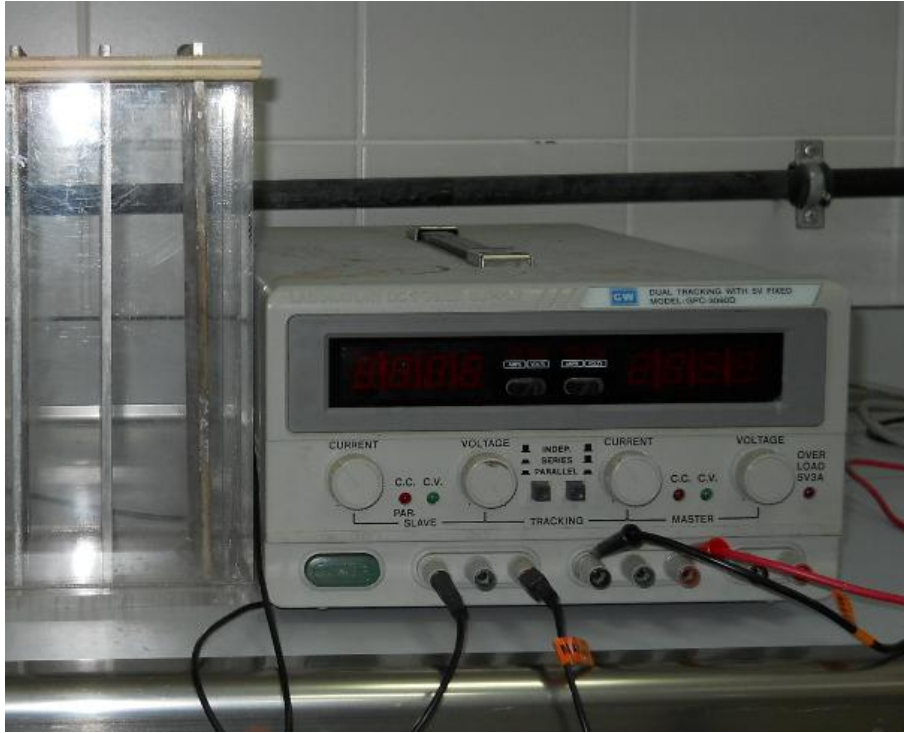
Katı maddelerin çökmesi amacıyla 1 L'lik beher içerisinde karasu bekletilmiştir. 1 saat sonunda dipte katı faz, ara fazda su ve yüzeyde yağ tabakasının biriktiği görülmüştür. Elde



edilen numunenin alt fazının dağılmaması sağlanarak su üzerinde bulunan yağ tabakası atılıp üst fazdaki su alınmıştır.

#### 4.5 Elektrokoagülasyon Prosesi

Karasu prosesine yapılan elektrokoagülasyon işleminde sürenin optimizasyonu yapılmıştır. Elektrot olarak alüminyum çubuklar kullanılmıştır. Akım olarak 2 amper (A) seçilmiş [68] ve proses süresi olarak 15, 30 ve 45 dk'lık zaman aralıkları uygulanmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi, 250 mililitrelik bir reaktör içerisinde bir güç kaynağı vasıtasıyla uygulanmıştır (Şekil 4.2). Karasu numunesinin iletkenlik değeri çok yüksek olduğundan numuneye elektrolit çözeltisi eklenmemiştir. Reaksiyon sonrasında karasu numunesi içerisinde oluşan flokların çökmesi için 45 dakikalık çökme süresi uygulanmıştır. Oluşan üst fazdan alınan numunelerin analizleri yapılmıştır. Çalışmalar esnasında güç kaynağında akım değeri sabit tutulmuş değişen gerilim değerleri ise volt (V) cinsinden okunmuştur. Bu gerilim değerleri ve uygulanan akım değerleri dikkate alınarak harcanan enerji kWh olarak hesaplanmıştır.

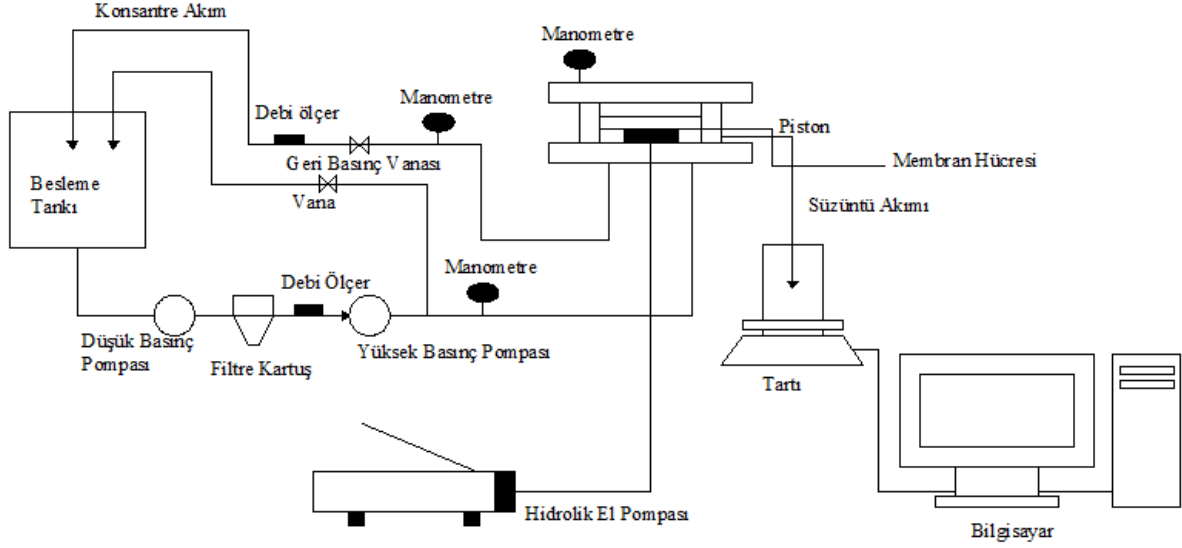


Şekil 4.2 Elektrokoagülasyon ünitesi

#### 4.6 Membran Filtrasyon Prosesleri

Karasu numunesinin membran filtrasyon prosesi uygulamasında laboratuvar ölçekli membran sistemi kullanılmıştır. Membran sisteminde GE Osmonics membran hücresi kullanılmıştır. Düzenek yüksek basınç pompasına sahip paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Düzenek, yüksek

basınç pompası, ince kartuş filtre, membranın yerleştirildiği membran hücresi, membran hücre muhafazası, membran hücresine giriş ve çıkışlarda manometreler, yüksek basınç ayar vanası, soğutma sistemi, hidrolik el pompası ve besleme haznesi ünitelerinden oluşmaktadır. Membran prosesine ait akım şeması Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 Membran prosesi akım şeması

Membran hücresi, muhafazanın altından uygulanan basınç ile sıkıştırılmaktadır. Besleme akımındaki basınca alttan uygulanan basınç ile dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasındaki piston sistemine uygulanan basınç hidrolik el pompası ile gerçekleştirilmektedir. Besleme haznesi içerisinde ve membran konsantre hattı üzerinde bulunan soğutma tertibatı ile çalışmada kullanılan suyun sıcaklığı oda sıcaklığında sabit tutulmaya çalışılmaktadır.

Membran sisteminde bulunan haznedeki besleme suyu; ilk olarak pompa vasıtasıyla kartuş filtreye gönderilmektedir. Kartuş filtreden geçen akım daha sonra membran hücresine girmektedir. Membran hücresinde akım konsantre akım ve süzüntü akımı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akım besleme haznesine geri devrettirilmekte, süzüntü akımı akıyı belirlemek amacıyla ayrı bir beherde toplanmaktadır. Akı ölçümü bilgisayara bağlı bir tartı ile gerçekleştirilmektedir. Zamana bağlı olarak elde edilen süzüntü akımı bilgisayara bağlanmış bir terazide toplanmaktadır. Deneyler, ultrafiltrasyon membran için 3 bar, nanofiltrasyon membranlar için ise 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 bar basınçta yapılmıştır (Çizelge 4.2). Membran düzeneğinin şematik görünümü Şekil 4.4’de gösterilmektedir. Membran sistemi, membran hücresine konulan membranın tipine bağlı olarak; ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon işlemleri için kullanılabilir. Bu çalışmada ultrafiltrasyon ve çeşitli nanofiltrasyon membranları

kullanılarak filtrasyon işlemleri yapılmıştır. Birimi gr/dk cinsinden elde edilen süzüntü akımı verileri;

**Akı (Jv)** ( $L/m^2.st$ ) =  $(gr/dk * 0.001 \text{ lt/gr}(\text{su yoğunluğu}) * 60 \text{ dk/st}) / 0.014 \text{ m}^2$  (membran alanı) şeklinde hesaplanarak akı grafikler oluşturulmuştur. Membran sisteminde çalışılan debi 300 L/saat olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.2 Membran sistemle çalışma sistematığı (Debi= 300 L/saat)

Membran Tipi				
UC030	NP010	NP030	UC030 + NP010	UC030 + NP030
Basınç				
3	4,6,8,10,15,20,25	4,6,8,10,15,20,25	4,6,8,10,15,20,25	4,6,8,10,15,20,25
Aniyonik Polielektrolitli Santrifüj Sonrası Karasu				



Şekil 4.4 Membran Düzeneği

#### 4.6.1 Ultrafiltrasyon Prosesi

Ultrafiltrasyon prosesi, nanofiltrasyon prosesinden önce ön arıtma maksadıyla uygulanmıştır. Proseste Macrodyn Nadir firmasının UC030 membranı kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon membranının (UC030) özellikleri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Ultrafiltrasyon membran özellikleri

Membran çeşidi	Üretici Firma	Malzeme	Akı, L/m <sup>2</sup> -h	<sup>a</sup> MWCO, kDa	<sup>b</sup> MiB, bar	<sup>c</sup> MiS, C°
UC030	Macrodyn® Nadir	Selüloz	>300	30	3	55

<sup>a</sup>Membranda tutulan en küçük molekülün ağırlığı, <sup>b</sup>Maksimum işletme basıncı, <sup>c</sup>Maksimum işletme sıcaklığı

#### 4.6.2 Nanofiltrasyon Prosesi

Nanofiltrasyon proseslerinden önce ön arıtma olarak santrifüj ve anyonik polielektrolitli santrifüj ile ek olarak ultrafiltrasyon uygulamaları yapılmıştır. Proseslerde kullanılan nanofiltrasyon membranları Macrodyn® Nadir firmasının NP010 ve NP030 membranlarıdır. Anyonik polielektrolitli santrifüj sonrası NP010 ve NP030, anyonik polielektrolitli santrifüj sonrası UC030 membran uygulamasından sonra NP010 ve NP030 membran uygulamaları denenmiştir. Nanofiltrasyon membran uygulamalarında 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 bar olmak üzere yedi farklı basınç değeri uygulanmıştır. Nanofiltrasyon membranlarının özellikleri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Nanofiltrasyon membranlarının özellikleri

Membran çeşidi	Üretici Firma	Malzeme	Akı, L/m <sup>2</sup> -h	<sup>a</sup> MTG, %	<sup>b</sup> MiB, bar	<sup>c</sup> MiS, C°
NP010	Macrodyn® Nadir	Polietersülfon	>200	5-15	40	95
NP030	Macrodyn® Nadir	Polietersülfon	>40	25-35	40	95

<sup>a</sup>Membranda tutulan en küçük molekülün ağırlığı, <sup>b</sup>Maksimum işletme basıncı, <sup>c</sup>Maksimum işletme sıcaklığı

**DENEYSEL SONUÇLAR****5.1 Ön Arıtma Çalışmaları****5.1.1 Santrifüj ile Ön Arıtma**

Karasu numunesi ile yapılan santrifüj işleminde 3.750 rpm hızda, AKM ve KOİ giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için 33 dakikalık santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj uygulaması ardından üst fazdan numune alınmış, KOİ, AKM, pH ve iletkenlik parametreleri ölçülerek giderim verimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Santrifüj İşlemi Sonuçları

Parametre	Konsantrasyon	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	35.500	18,4
AKM, mg/L	5210	68,4
pH	4,2	-
İletkenlik, mS/cm	6,1	7,6

**5.1.2 Aniyonik Polielektrolitli Santrifüj ile Ön Arıtma**

Standart fizikokimyasal ön arıtma proseslerinden ziyade santrifüj prosesi ile ön arıtma çalışmalarında verimin artması için aniyonik polielektrolit çözeltisi ile dozlama yapılmış ve 3.750 rpm hızındaki santrifüj işlemi uygulanarak KOİ ve AKM’deki giderim verimleri incelenmiştir. En uygun dozun belirlenebilmesi amacıyla çeşitli dozlarda (1,0 mg/kg KM, 2,0 mg/kg KM, 4,0 mg/kg KM, 10,0 mg/kg KM, 15,0 mg/kg KM, 20,0 mg/kg KM). polielektrolit kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir. Aniyonik polielektrolit çözeltisi yüksek dozlarda yapılan uygulamalarda polielektrolit dozu arttıkça KOİ giderim veriminin azalması nedeniyle düşük dozlarda uygulamalar yapılmıştır [68].

Çizelge 5.2 Çeşitli Dozlamalar ile Santrifüj Prosesi Sonuçları

Kullanılan Doz	Parametre	Konsantrasyon	Giderme Verimi, %
1,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	30.482	30,0
	AKM, mg/L	4.310	75,1
2,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	32.182	26,1
	AKM, mg/L	4.350	72,4
4,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	31.414	27,8
	AKM, mg/L	5.090	69,2
10,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	34.807	20,0
	AKM, mg/L	4.820	70,8
15,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	33.904	22,1
	AKM, mg/L	4.760	71,2
20,0 mg/kgKM	KOİ, mg/L	37.489	13,9
	AKM, mg/L	6.560	60,2

Çizelge 5.2'den görüleceği üzere 20,0 mg/kg KM anyonik polielektrolit çözeltisi ile yapılan dozlama sonrasında uygulanan santrifüj işlemi sonucunda KOİ giderim veriminin 1,0 mg/kg KM anyonik polielektrolit çözeltisi ile yapılan dozlamaya göre daha düşük bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu nedenle bu aşamadan sonraki proseslerde 1,0 mg/kg KM anyonik polielektrolit çözeltisi ile yapılan dozlamadan çıkan karasu kullanılmıştır.

### 5.1.3 Çöktürme Prosesi

Zeytinkarasuları içerisindeki katı maddelerin ayrılması için çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Çöktürme işlemi için bekleme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda üst fazdan alınan numune ile yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

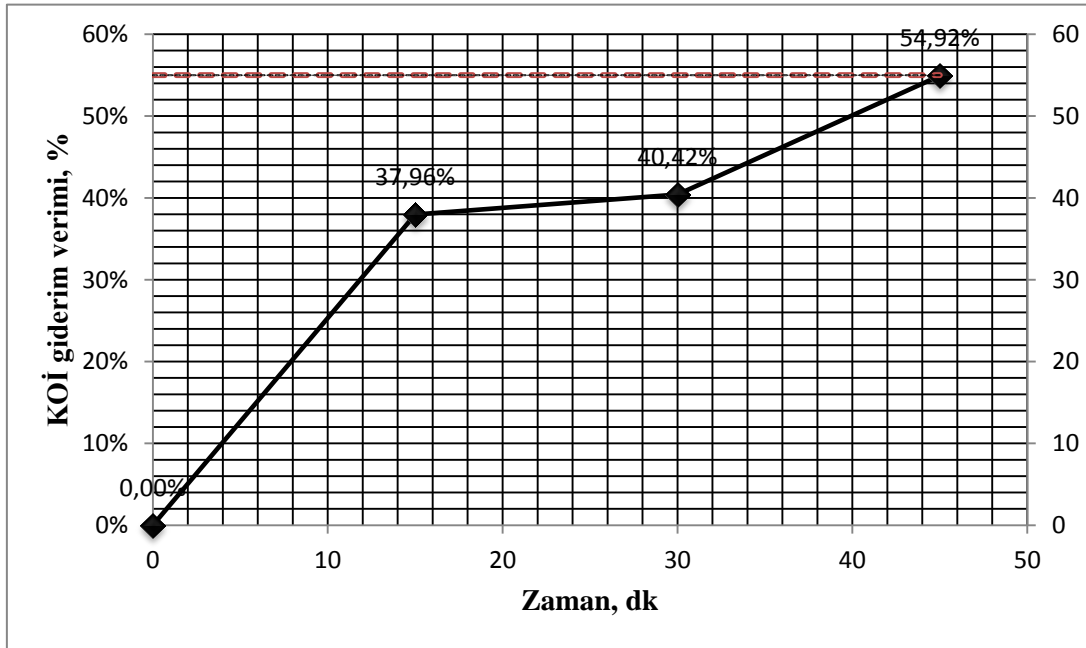
Çöktürme işleminde, diğer önarıma proselerine göre özellikle KOİ giderim veriminin oldukça düşük değerlerde kaldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra AKM giderim verimi de beklenen seviyelerin oldukça altında kalmıştır.

Çizelge 5.3 Çöktürme işlemi sonuçları

Parametre	Konsantrasyon	Giderme Verimi, %
KOİ, mg/L	36.200	16,8
AKM, mg/L	8.430	50,4
pH	4,2	-
İletkenlik, mS/cm	6,1	-

#### 5.1.4 Elektrokoagülasyon Prosesi

Karasu numunesinde, elektrokoagülasyon prosesi için santrifüj + elektrokoagülasyon ve 1,0 mg/kg KM polielektrolitli santrifüj + elektro koagülasyon uygulamaları denenmiştir. Elektrot olarak alüminyum elektrotlar kullanılmış ve reaksiyon süresi - KOİ giderim verimi arasındaki ilişki incelenmiştir. Reaksiyon süresi olarak; 15, 30, 45 dakika uygulanmış, akım değeri olarak 2(A) değeri seçilmiştir [68]. Yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 5.1 ve Çizelge 5.4’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işlemi ile KOİ giderim verimleri

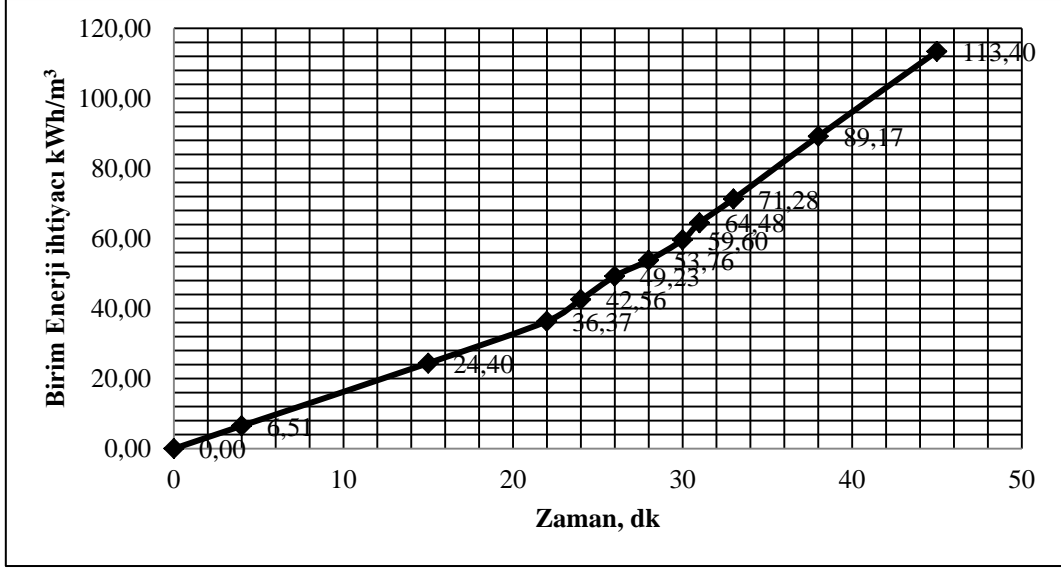
Çizelge 5.4 Elektrokoagülasyon işlemi sonuçları

Kullanılan Doz	Parametre	Konsantrasyon	Giderme Verimi, %
<b>Santrifüj + Elektrokoagülasyon</b>	KOİ, mg/L	20.954	51,9
	AKM, mg/L	2100	87,7
	pH	5,4	-
	İletkenlik,mS/cm	8,7	-
<b>1,0mg/kg KM aniyonik polielektrolit ile Santrifüj + Elektrokoagülasyon</b>	KOİ, mg/L	19.621	54,9
	AKM, mg/L	1.730	89,8
	pH	5,7	-
	İletkenlik,mS/cm	8,3	-

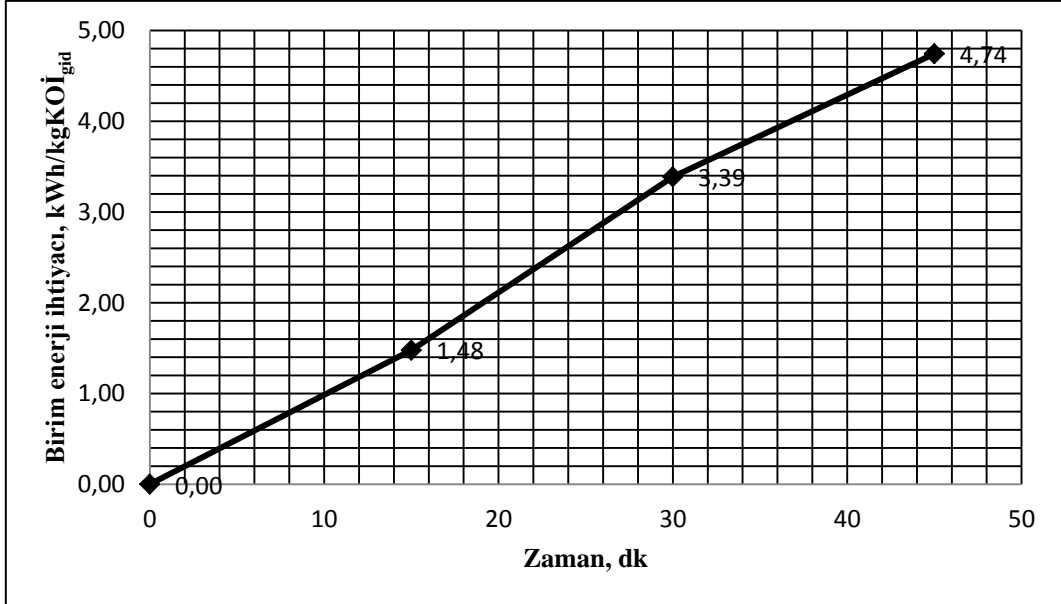
Deney sonuçlarından da görüleceği gibi proses süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmakta, 0 – 15 dakika arası elde edilen KOİ giderim verimi %38,0 iken 30 – 45 dakika arası elde edilen KOİ giderim verimi %54,9'dur. Bu sebeple reaksiyon süresinin artışı KOİ giderim verimini arttırmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesinde en önemli etken kullanılan elektrik olduğu için sistem maliyetini etkileyen faktör süreye karşılık harcanan enerjidir. Bu sebeple enerji ihtiyacının zamana bağlı olarak doğrusal olarak arttığı Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda 45 dakikayı geçen sürelerde bu enerji ihtiyacının lineerlikten uzaklaştığı belirtilmekte olduğundan 45 dakikalık elektrokoagülasyon süresinin uygun olduğu görülmüştür [69].





Şekil 5.2 1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işleminde birim atıksu miktarı için enerji ihtiyacı (kWh/m<sup>3</sup>)

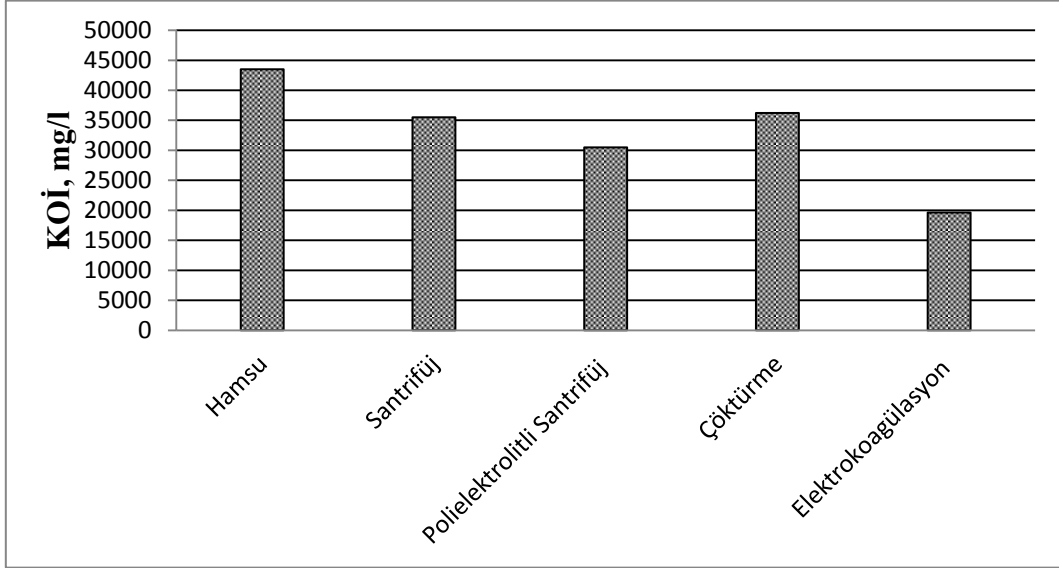


Şekil 5.3 1,0 mg/kg KM polielektrolitle santrifüj edilen zeytin karasuyunda elektrokoagülasyon işleminde birim atıksu miktarı için enerji ihtiyacı (kWh/kgKOl<sub>gid</sub>)

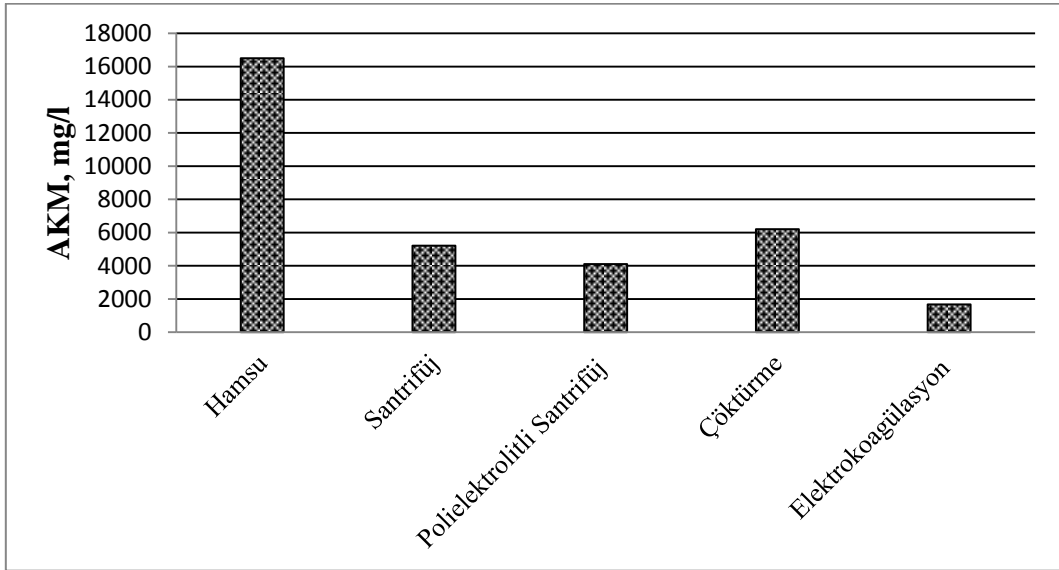
### 5.1.5 Ön Arıtma Proseslerinin Mukayesesi

Çalışmada uygulanan prosesler; çöktürme, santrifüjleme, anyonik polielektrolit kullanılarak santrifüjleme ve elektrokoagülasyondur. Santrifüj prosesi için 3.750 rpm dönüş hızı ve 33 dakika proses süresi, anyonik polielektrolit kullanılarak santrifüjleme için 1mg/kg doz, elektrokoagülasyon prosesinde elektrot olarak alüminyum elektrot, akım olarak 2(A) ve proses süresi olarak 45 dakika uygulanmıştır [68].

Ham numune ve proses sonrası numunelerde KOİ, AKM, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Çizelge 5.5’de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Ön arıtma prosesleri sonunda elde edilen KOİ konsantrasyonları



Şekil 5.5 Ön arıtma prosesleri sonunda elde edilen AKM konsantrasyonları

Çizelge 5.5 Ön arıtma sonrası elde edilen analiz sonuçları

Parametre	Ham	Santrifüj	Polielek. Santrifüj	Çöktürme	Elektro koagülasyon
pH	4,1	4,2	4,4	4,2	5,7
İletkenlik (mS/cm)	6,6	6,3	6,1	6,3	8,3
KOİ, mg/L	43.500	35.500	30.482	36.200	19.621
Giderme verimi	-	18,4%	30,0%	16,8%	54,9%
AKM, mg/L	16.500	5.210	4.310	6.200	1.670
Giderme verimi	-	68,4%	75,1%	62,4%	89,9%

Giderim verimleri incelendiğinde elektrokoagülasyon prosesinin diğer ön arıtma proseslerine göre daha iyi performans gösterdiği görülmektedir. KOİ giderim verimi açısından elektrokoagülasyon işlemi %54,9 gibi iyi bir değer elde ederken buna en yakın giderim verimi aniyonik polielektrolit kullanılarak santrifüj prosesi ile elde edilen %30,0 değeridir. Ancak, elektrokoagülasyon prosesinin maliyeti santrifüj prosesi maliyetine göre çok fazla olması sebebiyle önarıtma prosesi olarak tercih edilmemiştir [68].

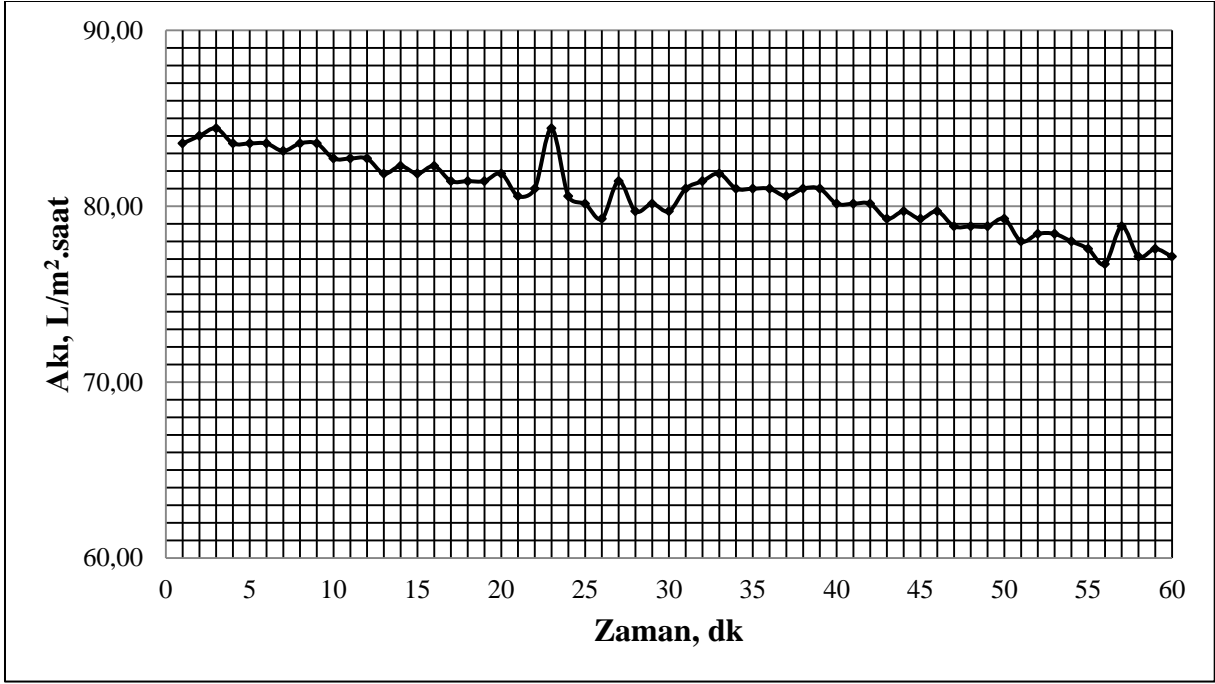
## 5.2 Nihai Arıtma Prosesi

Nihai arıtma prosesi olarak membran prosesleri uygulanmış olup karasuyun deşarj standartlarına çekilebilmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Membran prosesi olarak ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon uygulaması yapılmıştır. Arıtma işlemi gerçekleştirilecek karasu, membran prosesine girmeden önce ön arıtma proseslerinden geçirilmiştir. Uygulanan ultrafiltrasyon prosesi nanofiltrasyon prosesinin yükünü azaltmak maksadıyla gerçekleştirilmiştir. Uygulama olarak santrifüj + nano filtrasyon, santrifüj + ultrafiltrasyon + nanofiltrasyon sıralı prosesleri denenmiştir.

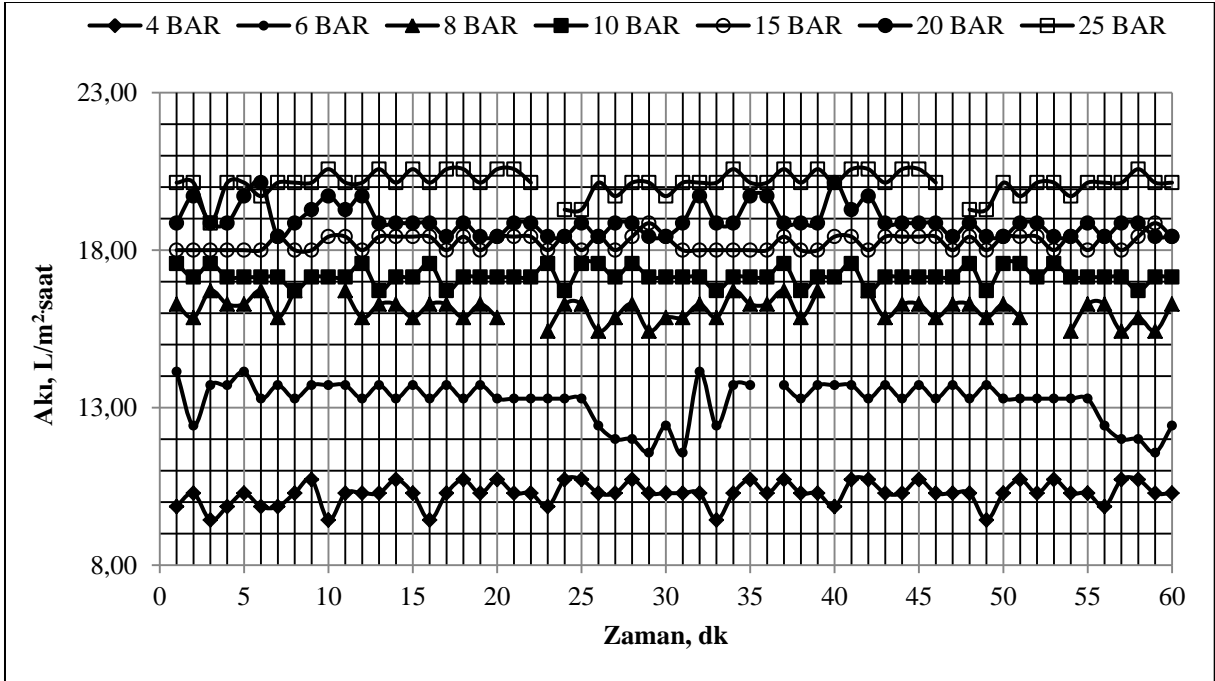
Santrifüj prosesi ardından nanofiltrasyon prosesinin yükünü azaltmak için ultrafiltrasyon prosesi uygulanmıştır. Karasuyu numunesine santrifüj işleminin ardından uygulanan ultrafiltrasyon işlemi sonrasında elde edilen veriler aşağıdaki bölümde verilmiştir..

### 5.2.1 Akı

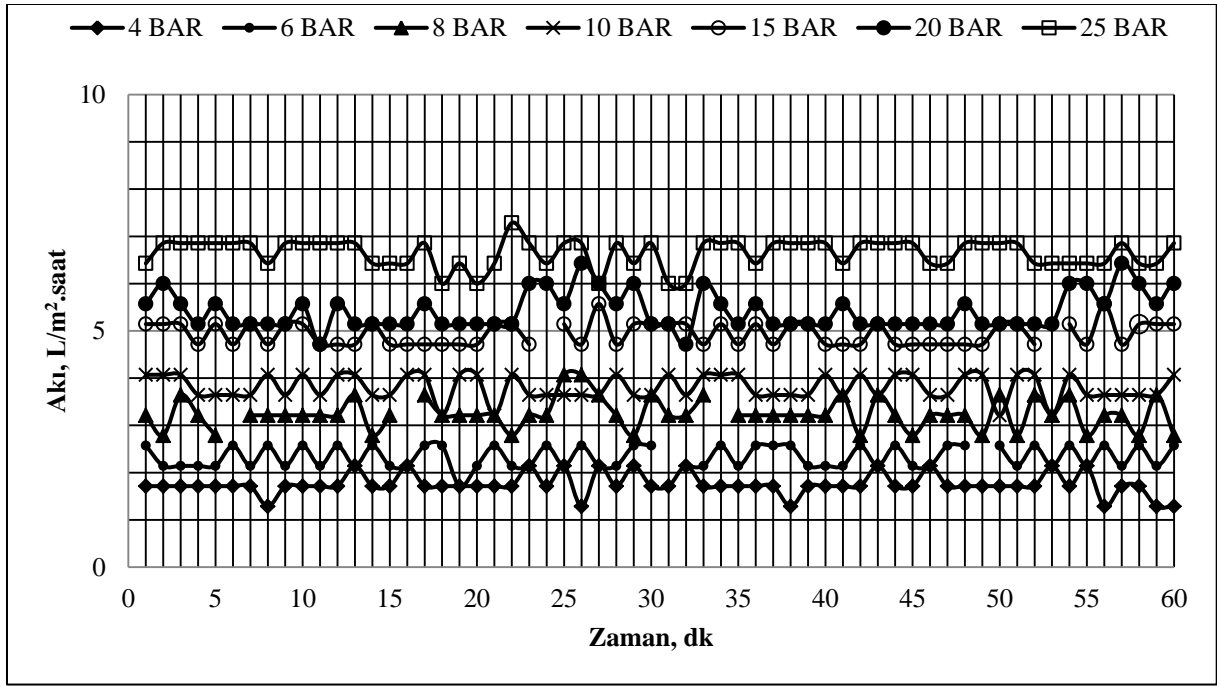
60 dakikalık çeşitli basınçlar altındaki membran çalışmalarında elde edilen akılar Şekil 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12'de gösterilmiştir. Şekil 5.6'da ultrafiltrasyon (UC030) prosesinde zamanla akıda azalma olduğu görülmüştür.



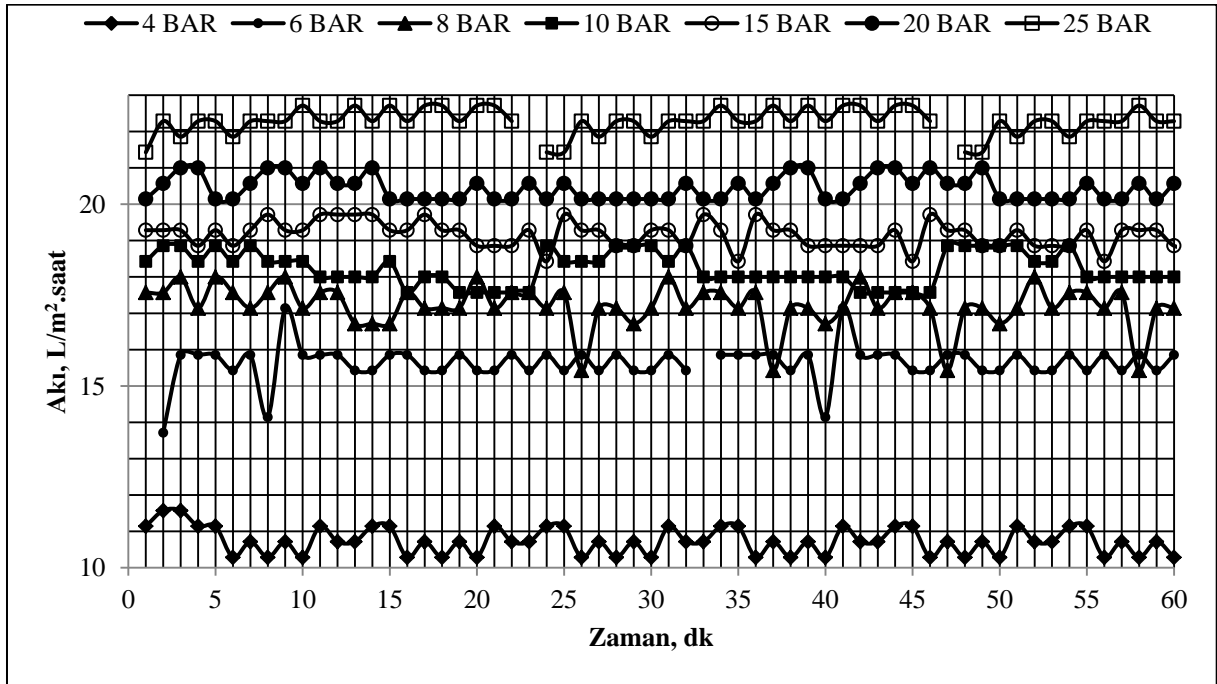
Şekil 5.6 UC030 membranında 3 bar basınç altında süzöntü suyu değişim



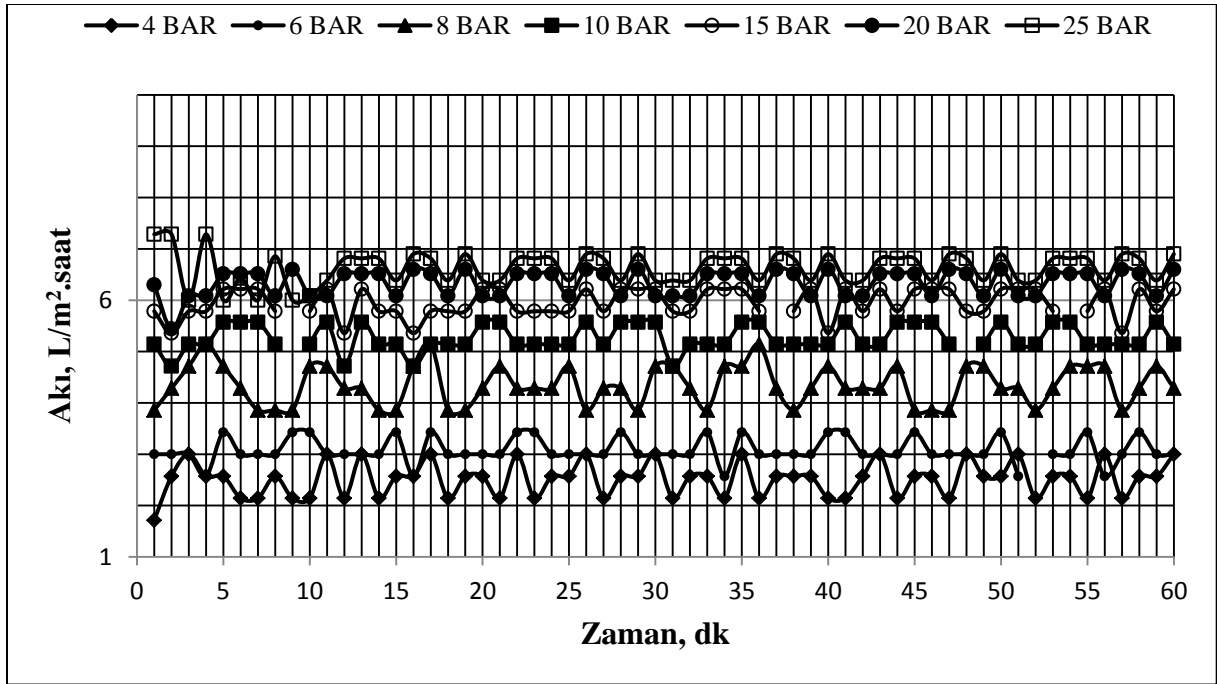
Şekil 5.7 NP010 membranında farklı basınçlar altında süzöntü suyu akısındaki değişim



Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de artan basınç altında süzüntü suyu akısının zamana bağlı değişimi görülmektedir. Her iki membranda da (NP010 ve NP030) süzüntü suyu akısının değişimi, basınç artışı ile incelenmiş ve süzüntü suyu akısı basınç arttıkça artmıştır. Bu sonuç, literatürdeki çalışmalar ile paralellik göstermektedir [63].

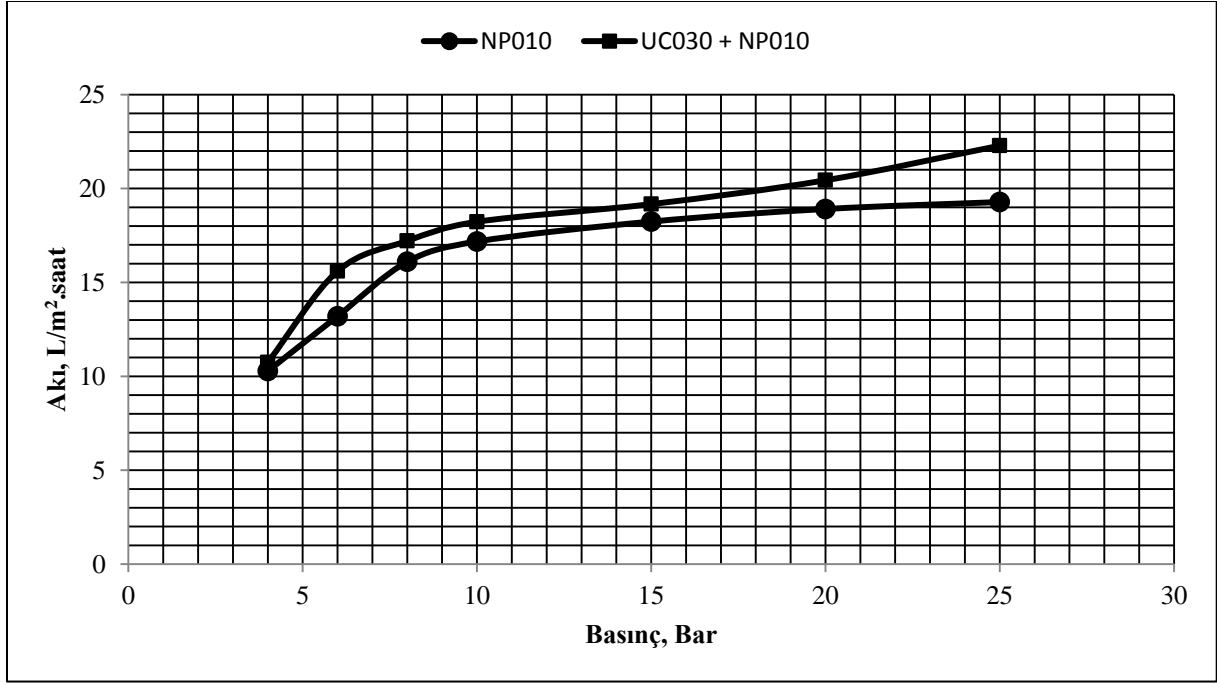


Şekil 5.9 UC030 + NP010 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim

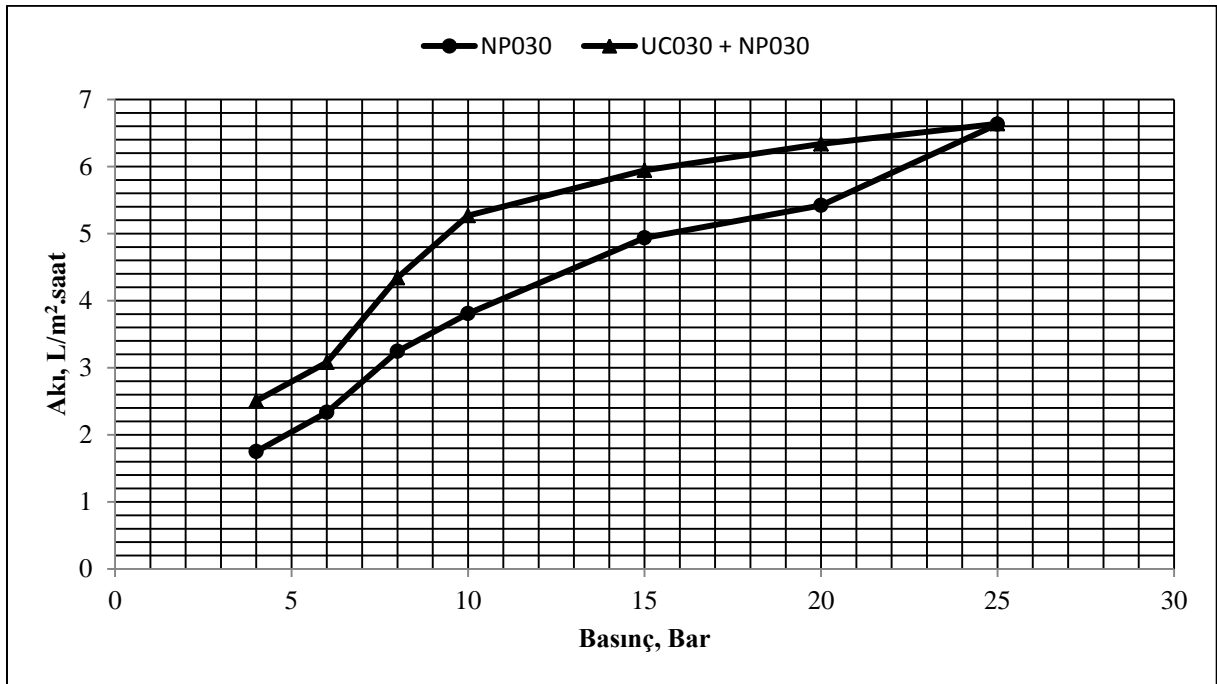


Şekil 5.10 UC030 + NP030 membranlarında farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısındaki değişim

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da uygulanan ultrafiltrasyon prosesi ardından nanofiltrasyon prosesinin membranlarının farklı basınçlar altında süzüntü suyu akısının zamana bağlı değişimleri göstermiştir. Ultrafiltrasyon prosesi nanofiltrasyon prosesinin yükünü azaltmak amacıyla uygulanmıştır. UF membran prosesi NF prosesinin akısında artışa neden olmaktadır. Ayrıca süzüntü suyu akısının değişimi, basınç artışı ile de incelenmiş ve süzüntü suyu akısının basınç arttıkça arttığı görülmüştür.



Şekil 5.11 NP010 ve UC030 + NP010 membranlarında farklı basınçlar altında süzöntü suyu akısındaki değişimlerin karşılaştırılması



Şekil 5.12 NP030 ve UC030 + NP030 membranlarında farklı basınçlar altında süzöntü suyu akısındaki değişimlerin karşılaştırılması

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon + nanofiltrasyon uygulamalarının artan basınç altında zamana bağlı değişimleri incelenmiştir. Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de görüleceği üzere ultrafiltrasyon prosesi nanofiltrasyon proseslerine olumlu yönde etki etmiş ve süzöntü suyu akılarının artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 5.6 Zeytin karasuyu için membran basıncına bağlı olarak süzüntü suyu akısındaki değişim

Membran	Basınç (bar)							
	3	4	6	8	10	15	20	25
	Santrifüj sonrası süzüntü suyu akıları (L/m <sup>2</sup> .saat)							
UC030	80,74	-	-	-	-	-	-	-
NP010	-	10,28	13,2	16,1	17,18	18,24	18,91	19,28
NP030	-	1,75	2,33	3,24	3,81	4,94	5,42	6,63
UC030 + NP010	-	10,74	15,60	17,21	18,23	19,17	20,44	22,28
UC030 + NP030	-	2,51	3,08	4,34	5,27	5,94	6,34	6,64

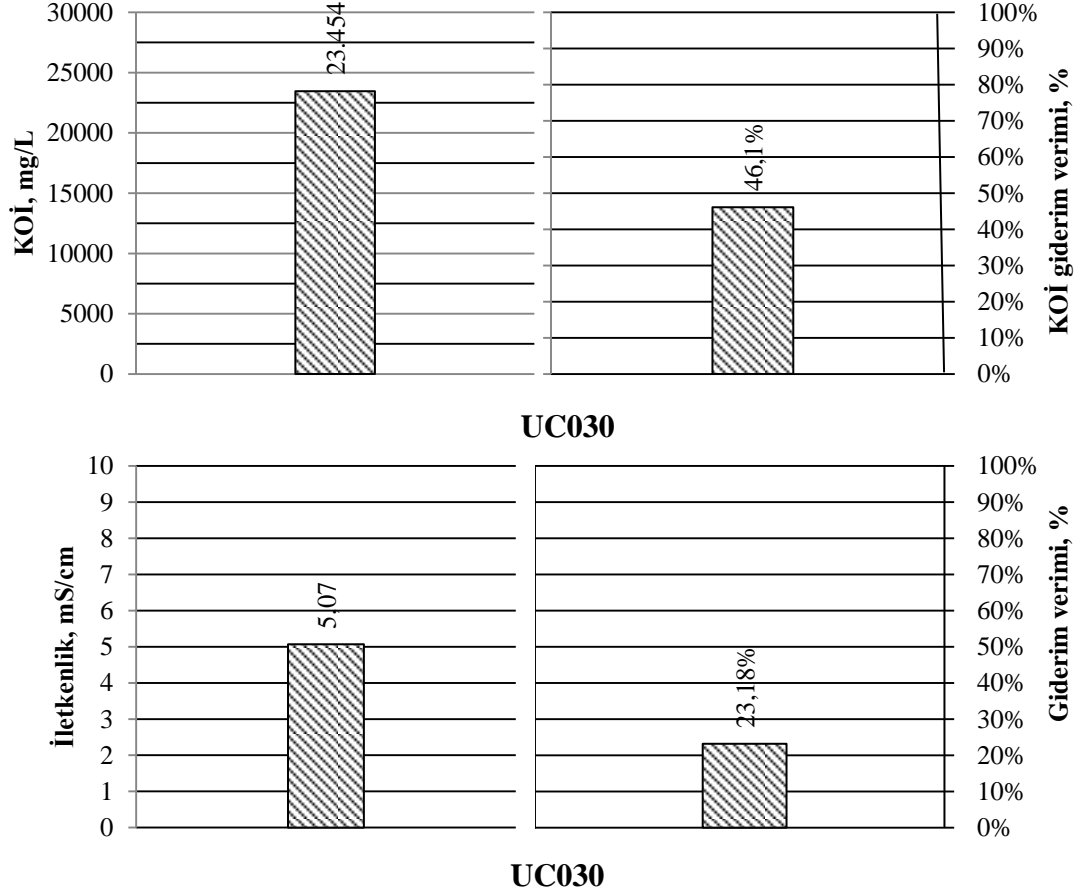
UC030 uygulanması sonucunda 3 bar basınç altında ortalama 80,74 L/m<sup>2</sup>.saat; NP010 uygulaması sonucunda ortalama 19,28 L/m<sup>2</sup>.saat; NP030 uygulaması sonucunda ortalama 6,46 L/m<sup>2</sup>.saat; UC030 + NP010 uygulaması sonucunda ortalama 22,28 L/m<sup>2</sup>.saat ve UC030 + NP030 uygulaması sonucunda ortalama 6,64 L/m<sup>2</sup>.saat akı elde edilmiştir (Çizelge 5.6). Ancak, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de görüleceği üzere basıncın 10 bardan sonraki değerleri için akı değerindeki değişim azalmaktadır. Bu nedenle optimum basınç olarak 10 bar olarak tespit edilmiştir.

Belirtilen akı değerleri çalışılan atıksu için elde edilen ortalama akı sonuçlarıdır. Sonuçlara göre, UF membranının (UC030) ön arıtma olarak uygulanmasının akıyı olumlu yönde etkilediği NP030 ve NP010 için etkin bir ön arıtma olabileceği ortaya konmaktadır.

### 5.2.2 Süzüntü Suyu Analiz Sonuçları

Aniyonik polielektrolitli santrifüj prosesi uygulanmış zeytin karasuyunun membran uygulaması sonucunda elde edilen analiz sonuçları Çizelge 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11’de gösterilmiştir. Santrifüj sonrası membran uygulamasına giren karasuyun KOİ, AKM, pH, iletkenlik değerleri sırası ile 30.482 mg/L; 4.310 mg/L; 4,1; 6,1 mS/cm şeklinde tespit edilmiştir.



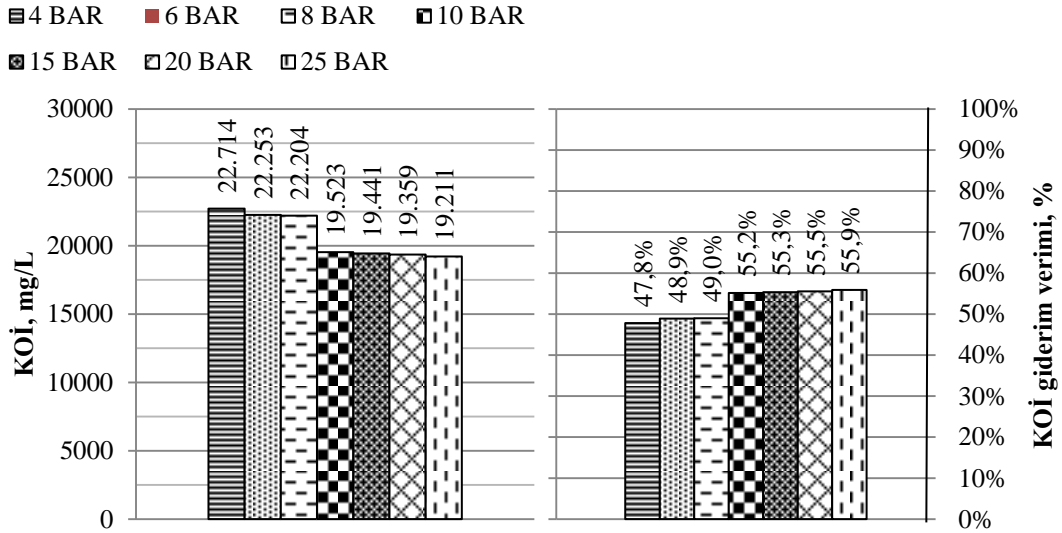


Şekil 5.13 Ultrafiltrasyon (UC030) prosesi sonucunda KOİ ve iletkenlik değişimi

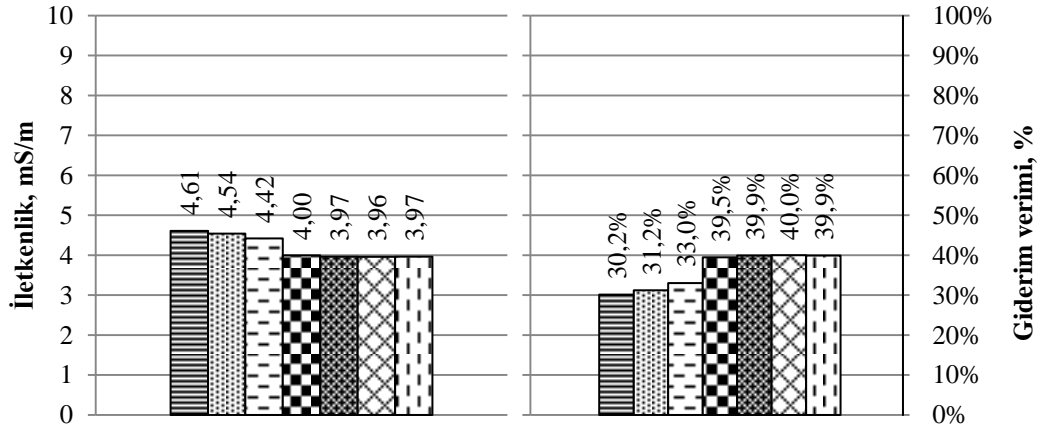
1,0 mg/kg KM anyonik polielektrolit ile santrifüj uygulamasından sonra UC030 uygulaması ile yaklaşık %46,1 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.13). Ayrıca iletkenlik değeri 6,6 mS/cm'den 5,1 mS/cm'ye düşmüştür (Şekil 5.13).

Çizelge 5.7 UC030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları

Parametre	Mem. Gir. Atıksu Numunesi	UC030
		Membran Basıncı
		3 Bar
KOİ, mg/L	30.482	23.454
AKM, mg/L	4.310	50
pH	4,1	4,1
İletkenlik, mS/cm	6,1	5,1



### NP010



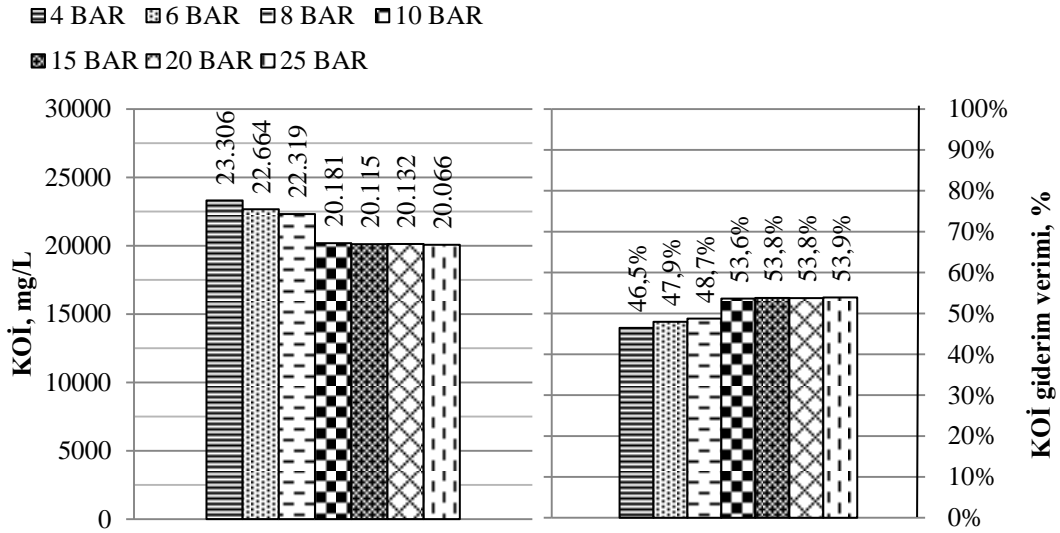
### NP010

Şekil 5.14 Nanofiltrasyon (NP010) prosesi sonucunda KOİ ve iletkenlik değişimi

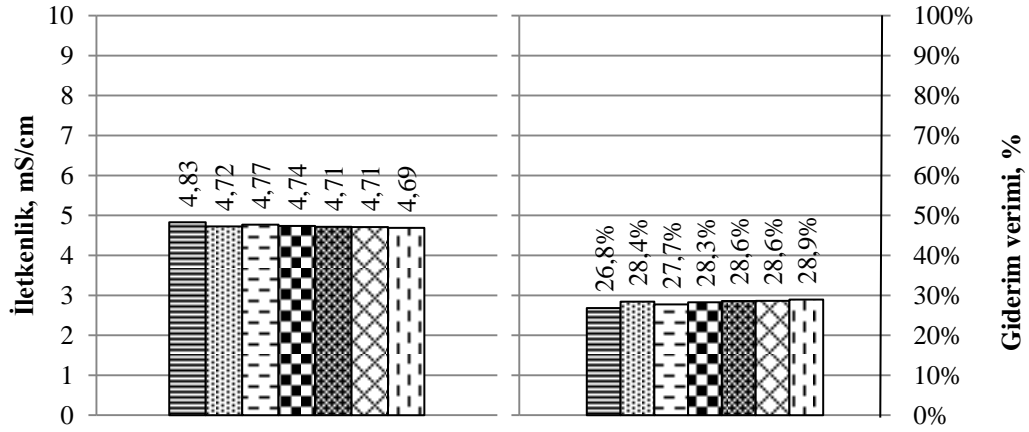
Çizelge 5.8 NP010 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları

Parametre	Mem. Gir.At. Num.	NP010						
		Membran Basıncı						
		4	6	8	10	15	20	25
KOİ, mg/L	30.482	22.714	22.253	22.204	19.523	19.441	19.359	19.211
AKM, mg/L	4.310	-	-	-	-	-	-	-
pH	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4	4	4,1
İletkenlik, mS/cm	6,1	4,6	4,5	4,4	4,0	4,0	4,0	4,0

Zeytin karasuyunun santrifüj sonrası NP010 uygulaması sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.8’de gösterilmiştir. NP010 uygulaması sonucunda yaklaşık %55,9 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.14). Ayrıca iletkenlik değeri 6,1 mS/cm’den 4,0 mS/cm’ye düşmüştür (Şekil 5.14).



### NP030



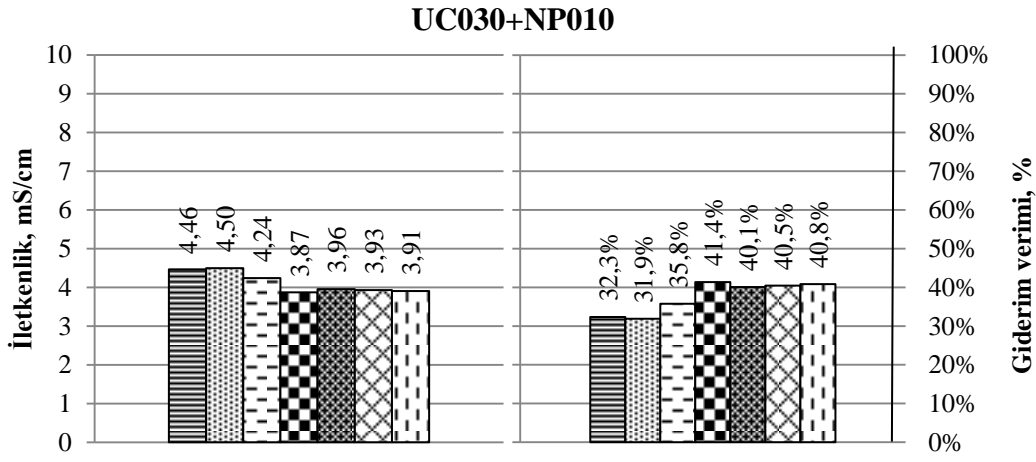
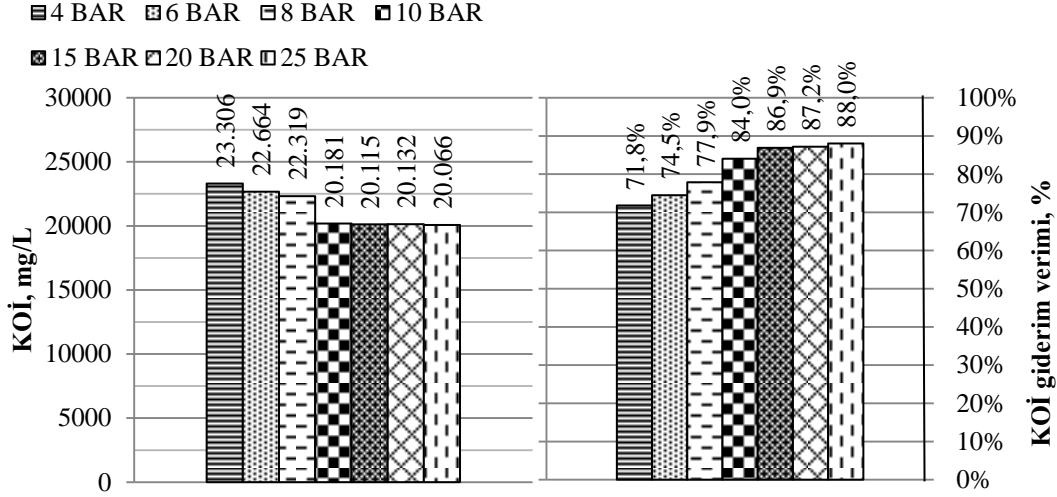
### NP030

Şekil 5.15 Nanofiltrasyon (NP030) prosesi sonucunda KOİ değişimi iletkenlik değişimi

Çizelge 5.9 NP030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları

Parametre	Mem. Gir.At. Num.	NP030						
		Membran Basıncı						
		4	6	8	10	15	20	25
KOİ, mg/L	30.482	23.306	22.664	22.319	20.181	20.115	20.132	20.066
AKM, mg/L	4.310	-	-	-	-	-	-	-
pH	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
İletkenlik, mS/cm	6,1	4,8	4,7	4,8	4,7	4,7	4,7	4,7

Zeytin karasuyunun santrifüj sonrası NP030 uygulaması sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.9'da gösterilmiştir. NP030 uygulaması sonucunda yaklaşık %53,9 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.15). Ayrıca iletkenlik değeri 6,1 mS/cm'den 4,7 mS/cm'ye düşmüştür (Şekil 5.15)



**UC030+NP010**

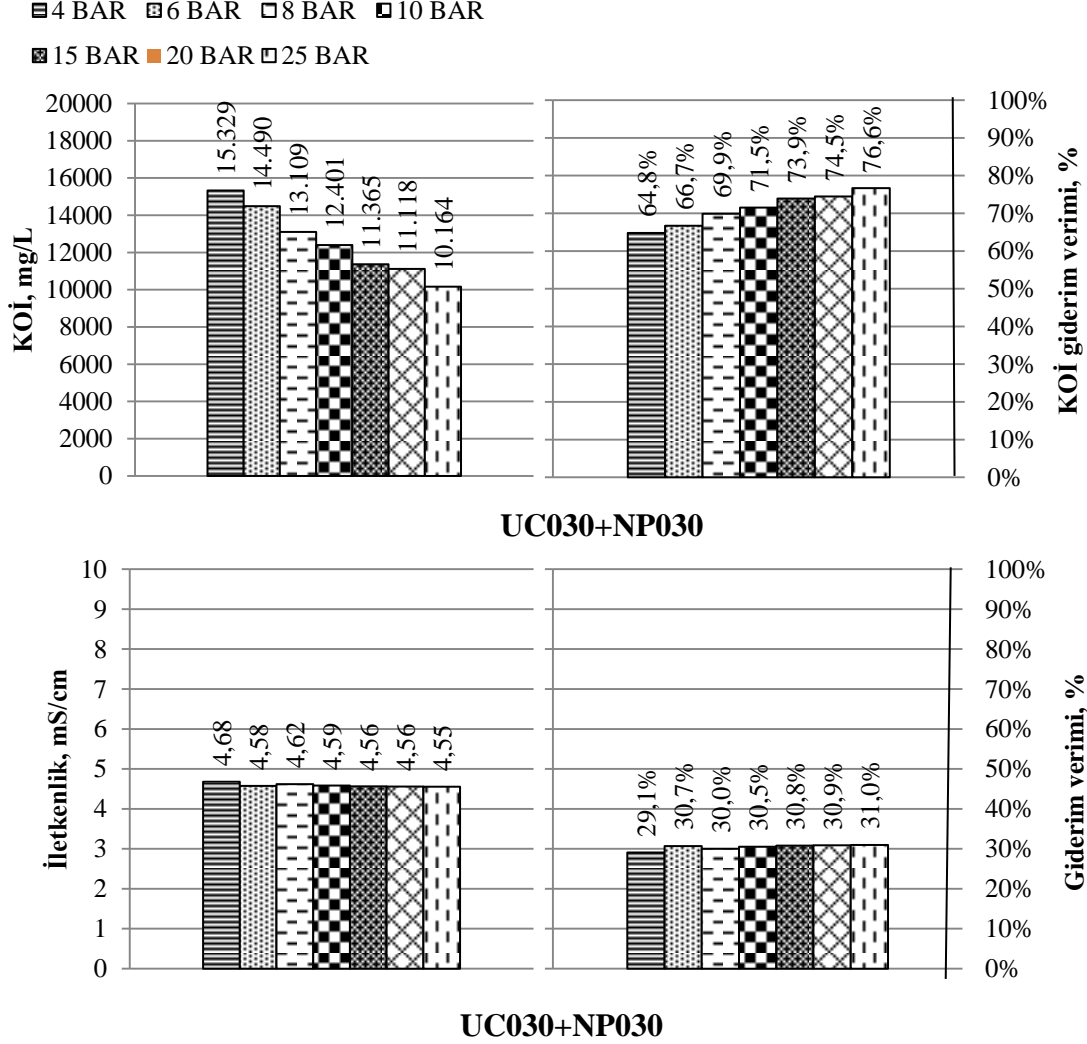
Şekil 5.16 Ultrafiltrasyon (UC030) + Nanofiltrasyon (NP010) prosesleri sonucunda KOİ değişimi, iletkenlik değişimi

Santrifüj sonrası nanofiltrasyon uygulamalarında giriş yükünü azaltmak amacıyla ultrafiltrasyon uygulaması yapılmıştır. Ultrafiltrasyon + nanofiltrasyon uygulamaları sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 UC030 + NP010 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları

Parametre	Mem. Gir. At. Num.	UC030 + NP010						
		Membran Basıncı						
		4	6	8	10	15	20	25
KOİ, mg/L	30.482	12.270	11.102	9.638	7.516	5.707	5.576	5.214
AKM, mg/L	4.310	-	-	-	-	-	-	-
pH	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
İletkenlik, mS/cm	6,1	4,5	4,5	4,2	3,9	4,0	3,9	3,9

UC030 + NP030 uygulaması sonucunda yaklaşık %88,0 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.16). Ayrıca iletkenlik değeri 6,1 mS/cm'den 3,9mS/cm'ye düşmüştür (Şekil 5.16).

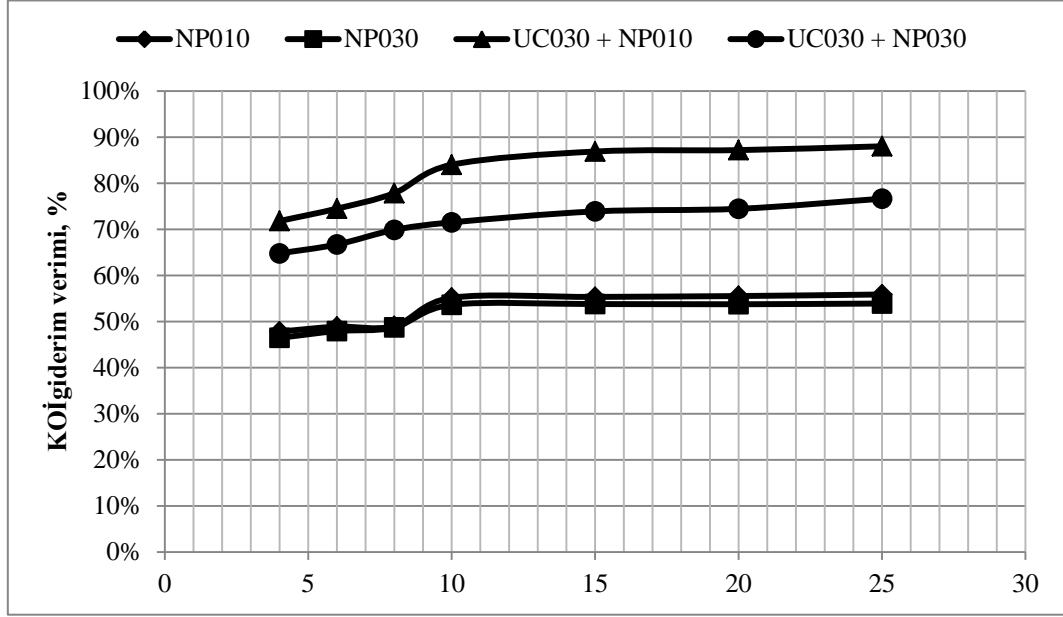


Şekil 5.17 Ultrafiltrasyon (UC030) + Nanofiltrasyon (NP030) prosesleri sonucunda KOİ değişimi iletkenlik değişimi

Çizelge 5.11 UC030 + NP030 membran çalışması sonucunda elde edilen süzüntü suyu analiz sonuçları

Parametre	Mem. Gir.At. Num.	UC030 + NP030						
		Membran Basıncı						
		4	6	8	10	15	20	25
KOİ, mg/L	30.482	15.329	14.490	13.109	12.401	11.365	11.118	10.164
AKM, mg/L	4.310	-	-	-	-	-	-	-
pH	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0
İletkenlik, mS/cm	6,1	4,7	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6

UC030 + NP010 uygulaması sonucunda yaklaşık %76,6 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir,iletkenlik değeri ise 6,1 mS/cm'den 4,6 mS/cm'ye düşmüştür (Şekil 5.17).



Şekil 5.18 NP010, NP030, UC030 + NP010, UC030 + NP030 membranları için farklı basınçlar altındaki KOİ giderim verimleri

Farklı basınçlar altında çeşitli membran uygulamalarındaki KOİ değerleri incelendiğinde 10 bar ve daha yüksek basınçlar altında KOİ giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. 10 ile 25 bar basınç altında KOİ giderim verimleri Şekil 5.18'de görüleceği üzere yatay eksene (artan basınç) asimptotik bir eğri çizmektedir. Bu nedenle optimum membran basıncının 10 bar olarak belirlenmesinin uygun olacağı düşünülmüştür. UF ardından NF (NP010 ve NP030) uygulaması ile elde edilen giderim verimleri arasındaki farklılığın sebebi NP010 membranını olumsuz yönde etkileyen parametrelerin UF uygulaması sonrasında etkin bir şekilde giderilmesi ve bu sebeple KOİ giderim veriminde gözle görülür bir artış olması şeklinde açıklanabilir.

### 5.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalar ile literatür çalışmaları karşılaştırıldığında bazı verimlerin literatürdeki değerler ile paralellik gösterdiği bazı verimlerin ise düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca literatürdeki çalışmalar incelendiğinde aynı prosesler için de farklı verimler elde edilmekte olup bunun karasuyun karakteri ile ilgili olduğu söylenebilir.

Elektrokoagülasyon prosesi sonucunda elde edilen en yüksek KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla; %59,9 ve %89,8'dir. Proseste askıdaki partiküller büyük ölçüde giderilmiştir. Literatürde elektrokoagülasyon ile zeytin karasuyu arıtımında elde edilen KOİ giderim

verimleri %50 ile %85 arasındadır [70]. Bu nedenle elde edilen verimler literatürde elde edilen verimler aralığındadır. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda elektrokoagülasyon prosesinde; 2,63 kWh/kgKOİ<sub>giderilen</sub> enerji harcandığı belirtilmektedir [44]. Deneysel sonuçlar ile tespit edilen değer ise 4,74kWh/kgKOİ<sub>giderilen</sub> olup bu değer literatürde verilen bu değere kıyasla yüksektir.

Zeytin karasularının santrifüj prosesleri kullanılarak arıtımı ile ilgili elde edilen en yüksek KOİ ve AKM giderim verimleri 1,0 mg/kg KM polielektrolit dozu için sırasıyla; %30,0 ve %75,1'dir. Literatürde santrifüj ile ilgili sonuçlara rastlanılmadığı için ön arıtma ile ilgili diğer fizikokimyasal prosesler ile karşılaştırıldığında giderim veriminin kabul edilebilir aralıkta olduğu düşünülmektedir [71]. Bu açıdan bakıldığında santrifüj prosesi, zeytin karasularının arıtımında etkin bir önarıtma alternatifi olarak kullanılması uygundur.

UC030 ultrafiltrasyon ve NP030, NP010 nanofiltrasyon membranları için elde edilen en yüksekKOİ giderim verimleri sırasıyla; %46,1 %53,9 ve %55,9 olarak gerçekleşmiştir. Fakat yukarıda belirtildiği üzere yüksek basınç altında giderim veriminin az değişimi nedeniyle 10 bar basınçtaki giderim verimleri optimum değerler olarak alınabilir. Bu nedenle NP030 ve NP010 nanofiltrasyon membranları için elde edilen optimum KOİ giderim verimleri sırasıyla %53,6 ve %55,2'dir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, aniyonik polielektrolitli santrifüj devamında UC030 ultrafiltrasyon membranı uygulamasının ardından NP010 nanofiltrasyon uygulaması ile en iyi giderim verimleri elde edilmiştir (KOİ giderim verimi %84,0). Bu proses konfigürasyonu ile elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 5214 mg/L, iletkenlik değeri ise 3,9 mS/cm'dir. Süzüntüler bu KOİ konsantrasyonları ile alıcı ortama verilmesi için istenen koşulları sağlamamaktadır.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 25'e göre zeytinyağı üretim tesislerinden çıkan suların KOİ konsantrasyonları en fazla 250 mg/L olmalıdır [72]. Ancak aynı yönetmeliğe göre bir atıksu, eğer devamında arıtma tesisi olan kanalizasyon sistemlerine verilecekse KOİ konsantrasyonu 4.000 mg/L'nin altında olmalıdır [72].Bu çalışma sonuçlarından hareketle; giriş karasuyunda santrifüj işleminden sonra atıksuyun daha seyreltik bir atıksu ile arıtılarak ultrafiltrasyon+nanofiltrasyon membranları ile muamelesinden elde edilen süzöntü sularının kanalizasyon sistemine verilebilecek değerlere ulaşabileceği düşünülmektedir. Ancak; bunun daha sonra yapılacak çalışmalarla desteklenmesi ve seyreltme oranlarının ortaya konması gerekmektedir.

Çizelge 5.12 SKKY Tablo 25; Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları [72]

PARAMETRE	KANALIZASYON SİSTEMLERİ TAM ARITMA İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE	KANALIZASYON SİSTEMLERİ DERİN DENİZ DEŞARJI İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> ) (mg/L)	-	400
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- <sup>(a)</sup>	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- <sup>(a)</sup>	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN <sup>-</sup> ) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl <sup>-</sup> (Klorür) (mg/L)	10000	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	



### SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada, oldukça zararlı bir atık olan zeytin karasularının arıtımı için çeşitli fizikokimyasal ve membran filtrasyon proseslerinin performansları incelenmiştir. Prosesler ön arıtma ve nihai arıtma prosesleri olarak ikiye ayrılmıştır. Ön arıtma prosesleri; çöktürme, elektrokoagülasyon ve santrifüj prosesleridir. Nihai arıtma prosesleri ise, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran prosesleridir. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Kullanılan ön arıtma prosesleri çöktürme, santrifüj ve elektrokoagülasyon prosesleri olup en iyi performanslar sırasıyla elektrokoagülasyon ve aniyonik polielektrolitli santrifüj proseslerinde elde edilmiştir. Çöktürme, elektrokoagülasyon ve aniyonik polielektrolitli santrifüj işlemlerinde sırasıyla; %16,8; %59,9 ve %30,0 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon prosesinin KOİ giderim verimi %59,9 iken santrifüj prosesinin verimi %30,0 olarak tespit edilmiştir. Ancak elektrokoagülasyon işleminde harcanan enerji 113,40 kWh/m<sup>3</sup> olup ayrıca yüksek çamur oluşumu sebebiyle optimum ön arıtma alternatifinin santrifüj prosesi olduğu sonucuna varılmıştır.
- Nanofiltrasyon için kullanılan membranlar NP030, NP010 ve ultrafiltrasyon membranı için UC030'dur. Bu membranlarda elde edilen en yüksek KOİ giderim verimleri sırasıyla; %53,9; %55,9 ve %46,1'dir. NP030 ve NP010 membranlarının performansının önarıtma olmaksızın tatmin edici bir verim için yeterli olmadığı tespit edilmiştir.
- NP030 ve NP010 nanofiltrasyon membranlarının farklı basınç altında işletilmesi ile yapılan incelemelerde KOİ giderim verimindeki artışın basınç artışı ile çok değişmediği görülmüştür. NP030 ve NP010 nanofiltrasyon membranları için 10 bar ve 25 bar basınç altında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %53,6; %53,9 ve

%55,2; %55,9'dir. Bu nedenle optimum basıncın 10 bar olmasının uygun olacağı düşünülmüştür.

- Çalışmalar sonucunda UC030+NP030 ve UC030+NP010 bileşik membran uygulamalarında KOİ giderim verimlerinin sırasıyla %71,5 ve %84,0 olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilen veriler ışığında, zeytin karasuyuna polielektrolitli santrifüj prosesi ile ön arıtma uygulanması ve ardından nanofiltrasyon prosesi ile muamele edilmesi, SKKY deşarj limitlerine getirmemiştir. Bu sebeple; zeytin karasuyunun polielektrolit ile santrifüjünden sonra daha seyreltik bir atıksu ile prosesi kullanılarak ultrafiltrasyon+nanofiltrasyon nihai arıtımının SKKY deşarj standartlarını karşılayacağı düşünülmektedir. Ancak bu düşüncenin daha sonra yapılacak çalışmalarla desteklenmesi gereklidir. Diğer taraftan; ülkemizde zeytinyağı üreten işletmelerin küçük ve dağınık olması ve arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle zeytin işleme endüstrilerinin merkezleştirilmesi uygun olacaktır. Bunun yanında ülkemizde halen kullanılan ve yüksek miktarda atıksu üreten 3-fazlı zeytin işletmelerinin 2-fazlı sisteme geçişi teşvik edilerek oluşan karasu hacminin %90 mertebelerine kadar azaltılması sağlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Paraskeva C.A, Stamatelatos K., Kopsahelis A., Blika P.S. ve Lyberatos G., (2009). Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR) followed by further effluent purification via membrane separation technologies. *Chem Technol Biotechnol*, 84: 909–917.
- [2] Öztürk, İ., Ubay, G. ve Şakar, S., (1990). Zeytinyağı imalatı proses atıksularının havasız çamur yataklı reaktörlerde arıtımı ve biyoenerji geri kazanımı, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Deniz Bilimleri ve Çevre Araştırmaları Grubu, İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul.
- [3] Khoufi, S., Aloui, F. ve Sayadi, S., (2009). Pilot Scale Hybrid Process for Olive Mill Wastewater Treatment and Reuse, *Chemical Engineering and Processing*, 48:643–650.
- [4] Demirtepe, M., (2008). Balık Yemlerinde Prina ve Prina Yağı Kullanımı Üzerine Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Yetiştiriciliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [5] 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.
- [6] Özkaya, M.T. ve Çelik, M., (1988). Ülkemiz Zeytin Yetiştiriciliğinin Bugünkü Durumu ve Sorunları. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tez Semineri.
- [7] Kasırga, E., (1988). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının biyolojik stabilizasyon yöntemi ile arıtılması ve kinetik model geliştirilmesi, Doktora Tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [8] Margues, I.P., (2001). Anaerobic Digestion Treatment of Olive Mill Wastewater for Effluent Re-use in Irrigation, *Desalination*, 137:233-239.
- [9] TÜİK 2009 Bitkisel Üretim İstatistikleri, <http://www.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>, 11.08.2011.
- [10] Ün, Ü.T., Uğur, S., Koparal, A.S. ve Öğütveren Ü.B., (2006). Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters, *Sep. Purif. Tech.*, 52:136–141.
- [11] Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O. ve Sağer, Y., (2003), Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir.

- [12] AKOVA, Y., (2005). "Hububat", T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracat Geliştirme Etüd Merkezi, 2005, Ankara.
- [13] DEÜ, (2003). Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [14] Oktav, E. ve Özer, A., (2004). Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Fiziksel Arıtımı, 1.Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim 2004, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 235-240.
- [15] Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A. ve Scognamiglio, F., (1992). Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable wastewaters, *Phytochemistry*, 31, 1425-1428.
- [16] Demichelli, M., and Bontoux, L., (1996). Survey current activity on the volarization of by products from the olive oil industry, European Commision Joint Research Centre, Final Report.
- [17] Akbatur, N., (1990). Geleneksel zeytinyağı üretimi atıksularının arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N., (2005). Treatment of Olive Mill Effluent Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes – An Overview, *Environment International*, 31: 289- 295.
- [19] 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.
- [20] Dally, B., ve 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.
- [21] Genç, Ö., (2002). Zeytinyağı Sektör Araştırması, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş.Araştırma Müdürlüğü.
- [22] Oktav, E. ve Şengül, F., (2003). Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 13(3):8–17.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Güneç, S.F. (2003). Zeytin Karasuyunda Polifenol Tayini ve Bazı Kimyasal Analizler, B.A.Ü. Kimya Bölümü, Bitirme Çalışması, Balıkesir.

- [26] Gemici, Z. (2002). Prinanın Yakıt Olarak Kullanılmasının Çevreye Etkileri Ve Yasal Çerçevesi, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı. Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, 289-291.
- [27] Alkhamis, T.M. and Kaplan M.M.. (1999). A Process for Prodicing Carbonaceous Matter From to Sand, Oil Shale and Olive Cake, Energy, 873-881.
- [28] Zanzi, R., Sjöström, K., and Brörnbom E., (2001). Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperatures, Biomass and Bioenergy, January.
- [29] Zabaniotou, A.A., G., Kalogiannis E., Kappa, ve A.J., Karabellas.(2000). Olive Residues (Cuttings and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics, Biomass and Bioenergy, 441-420.
- [30] İlten, N., M., Alkan, ve Demirbağ. (2000). Prinanın Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu. Elazığ, 19-21 Haziran 2000, 159-167.
- [31] İkizoğlu, E. ve S., Haskök. (2005). Zeytin Karasuyunun Fiziksel, Kimyasal ve Ğleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtımı, Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi, 4:36-40.
- [32] Oktav. E. ve Özer. A., (2002). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri. I.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Edremit, Türkiye.
- [33] Nergiz, C. (2000). Zeytinyağı Teknolojisi Oluşturan Sistemleri Fenolik Bileşikler Yönünden Karşılaştırılması, Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu. Bursa, Bildiriler Kitabı, 227-235.
- [34] Boskou, D. (1996). History and Characteris Tics of the Olive Tree, Ed: D. Boskou Olive Oil Chemistry and Technology, AOCS Pres., 1996, 1-117.
- [35] Kaplan, F., (2007). Zeytin Karasuyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin Farklı Karbon Elektrotları Kullanılarak Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36] Çelikkan, E., (2002). Zeytinyağı Üretimi Proses Atıksularının Arıtımı, , Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi (Sayı 1), 21-24.
- [37] Hancıoğlu, S.H, (2005). Zeytin Karasuyunun Kimyasal ve Anaerobik Biyolojik Yöntemlerle Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [38] Al – Mallah, K., Azzam, M.J.O., Abu Lail, N.I., (2000). Olive Mill Effluent (OME) Wastewater Post Treatment Using Activated Clay, Seperation and Purification Technology, 2000, 225-234.

- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Kestioğlu, K., Yonar, T. ve Azbar N., (2005). Feasibility of Physico – Chemical Treatment and Advanced Oxidation Process (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME) Process *Biochemistry*, 40: 2409 – 2416.
- [42] Oktav, E., ve Özer, A., (2006). Application of Microfiltration Process to the Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Electronic Journal Environmental Agricultural and Food Chemistry*, ISSN: 1579 – 4377.
- [43] Samsunlu A., Tünay O., Öztürk Z. ve Alp K., (1998). Zeytinyağı üretim atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği. 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İTÜ, İstanbul, 93 – 99
- [44] Hanafi, F., Assobhei, O. ve Mountadar, M., (2010). Detoxification and Discoloration of Moroccan Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 174:807–812.
- [45] İnan, H., Dimoglo A., Şimşek, H. ve Karpuzcu M., (2004). Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-Coagulation, *Separation and Purification Technology*, 36:23-31.
- [46] Khoufi, S., Feki, F. ve Sayadi, S., (2007). Detoxification of Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation and Sedimentation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, 142:58-67.
- [47] 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.
- [48] Oktav Akdemir E., (2008), Application of a Statistical Technique for Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using Ultrafiltration Process, *Separation and Purification Technology*, 62:2222-2227.
- [49] Gömeç, Ç.Y., Erdim, E., Turan, İ., Aydın, A.F. ve Öztürk, İ., (2007). Advanced Oxidation Treatment of Physico-Chemically Pre-Treated Olive Mill Industry Effluent, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42: 741 – 747.
- [50] Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V. ve Iorio, G., (2002). An Integrated Centrifugation–Ultrafiltration System in The Treatment of Olive Mill Wastewater, *Journal of Membrane Science*, 209:519-531.

- [51] Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G. ve Koutsoukos, P.G., (2007). Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation, Desalination, 213:218-229.
- [52] Özer A., Oktav, E., Şengül, Z., (2001). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı, Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Mersin, Bildiri Özetleri Kitabı, 19.
- [53] El-Shafey, E.I., Correia, P.F.M. ve Carvalho, J.M.R., (2005). An Integrated Process of Olive Mill Wastewater Treatment, Separation Science and Technology, 40:2841-2869.
- [54] Büyükdere A., (2008). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri ile Arıtılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [55] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R. ve Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC) – science and Application, Journal of Hazardous Materials, 84(1):29-41.
- [56] Benefield, L. D., Judkins, J. F., Jr, ve Weand, L. B., (1982). Proses Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey 07632.
- [57] Koyuncu, İ., (1997). Membran teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanım potansiyeli ve ters osmoz ile amonyum iyonu giderimi, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [58] Bilstad T. (1997). Membrane Operations. Wat. Sci. Tech. 36 (2-3): 17-24.
- [59] Amara N. B., Kechaouc N., Palmerid, J., Deratanie, A. ve Sghaierf, A., (2009). Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry, Journal of Hazardous Materials 170, 111–117.
- [60] Groves M.J., (1989). Filtration, Parenteral Technology Manuai, (Ed: MJ Groves), Interpharm Press Inc. USA, s: 83-98.
- [61] Arnal, J.M., Leon, J. Lora, Gozavez, J.M., Santafe, A., Sanz, D. ve Tena, J., (2008). Ultrafiltration as a Pre-Treatment of Other Membrane Technologies in the Reuse of Textile Wastewaters, Desalination 221, 405-412.
- [62] Cadotte, J., Forester, R., Kim, M. ve Petersen A., (1998). Nanofiltration Membranes Broaden the use of Membrane Separation Tehchology, Desalination 48, 77-88.
- [63] Koyuncu, İ., (2001). Nanofiltrasyon Membrnları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] Dhodapkar, R., Girish, R., Tapas, N. ve Sukumar D., (2007). Exploitation Results of Seven RO Plants for Recovery and Reuse of Treated Effluents in Textile Industries, Desalination 217, 291-300.

- [65] Yaşar, E., (1995). Reverse Osmosis (Ters Osmos) Su Arıtma Sistemleri 95 TESKON/SUA 044.
- [66] Demiral N., (2008). Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [67] APHA, AWWA, WEF, (1995). Standart methods for the examination of water and wastewater, 0-87553-223-3.
- [68] Coşkun, T., (2010). Zeytin Karasularının Fizikokimyasal ve Membran Proseslerle Arıtımı, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [69] Eyvaz, M., Bayramoğlu, M. ve Kobya, M. (2006). Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme İTÜ DERGİSİ/e, Cilt 16, Sayı 1-3.
- [70] Khoufi, S., Aloui, F. ve Sayadi, S., (2006). Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Combined Process Electro-Fenton Reaction and Anaerobic Digestion, Water Research, 40:2007–2016.
- [71] Azbar, N., Keskin, T. ve Çatalkaya, E.C., (2008). “Improvement in Anaerobic Degradation of Olive Mill Effluent (OME) by Chemical Pretreatment using Batch Systems”, Biochemical Engineering Journal, 38(3):379-383.
- [72] Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, (2004). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Fatih EROL  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 13.11.1980 - Trabzon  
**Yabancı Dili** : İngilizce, Almanca, Arapça  
**E-posta** : erolfatih@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	İnşaat Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	2004
Lise	Fen Bilimleri	Trabzon Yomra Fen lisesi	1999

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	İBB/Park ve Bahçeler Müdürlüğü	Kontrol Mühendisi
2010	İBB/Boğaziçi İmar Müdürlüğü	Kontrol Mühendisi
2006	İBB/Park ve Bahçeler Müdürlüğü	Kontrol Mühendisi
2005	Beyoğlu Belediyesi	Yapı Kontrol Mühendisi