



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN PİLOT ÖLÇEKLİ TESİSLERDE FİZİKO-  
KİMYASAL VE İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİYLE  
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Gonca KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2009



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN PİLOT ÖLÇEKLİ TESİSLERDE FİZİKO-  
KİMYASAL VE İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİYLE  
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Gonca KAYA

Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2009

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEYTİN KARASUYUNUN PİLOT ÖLÇEKLİ TESİSLERDE FİZİKO-KİMYASAL  
VE İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİYLE ARITILABİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI

Gonca KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 28/10/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.Kadir KESTİOĞLU Prof. Dr. Recep EREN Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR  
Danışman

## ÖZET

Dünya zeytin üretiminin %65'i, zeytinyağı üretiminin %76'sı AB ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Zeytin ve zeytinyağı üreten Avrupa Birliği'nin önemli üretici ülkeleri, İspanya, İtalya, Yunanistan ve Portekiz'dir. Zeytinyağı üretimi sırasında yan ürün olarak pirina ve karasu oluşmaktadır. Çok yüksek organik kirliliğe sahip olan karasuyun, alıcı ortamlara ve araziye gelişigüzel bırakılması önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. SKKY'nde 2 saatlik/24 saatlik kompozit karasu numunesi için deşarj kriterleri, KOİ için 250/230 mg/L, yağ-gres için 60/40 mg/L ve pH için 6-9 olmalıdır. Ancak zeytin ağaçlarında görülen periyodisite (var-yok yılı), yağhanelerin küçük ve dağınık olması, sezonluk üretim ve çok yoğun organik kirlilik nedeniyle, yönetmelikte bu kriterlerin klasik arıtma yöntemleriyle sağlanması çok zordur.

Bu çalışmada, Bursa ilinde faaliyet gösteren Marmarabirlik Zeytinyağı Fabrikası'na kurulan pilot tesisten alınan karasu örneklerine, asit kraking ve fizikokimyasal arıtma uygulanmıştır. Daha sonra ultrafiltrasyon prosesinden geçirilen atıksuda ters osmoz ve GAC kullanılarak adsorpsiyon proseslerinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Son olarak karasuyun akım şeması oluşturulmuş ve atıksu arıtma tesisi boyutlandırılmıştır.

Ham atıksuyun karakterizasyonu, pH=4.91, KOİ=128 g/L, AKM=36.3 g/L, yağ-gres=8.92 g/L, fenol=3.44 g/L olarak bulunmuştur. Karakterizasyonu belirlenen karasuda arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyonla yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda adsorplama kapasite değeri,  $Q^0=434.28$  mg KOİ/g GAC olarak bulunmuştur. Ters osmoz prosesleriyle karasuda %93 oranında giderme verimi sağlanmıştır.

Sonuç olarak zeytinyağı endüstrisi atıksularının sırasıyla asit kraking, fizikokimyasal arıtma, ultrafiltrasyon proseslerinden geçirildikten sonra ters osmoz veya adsorpsiyon prosesleriyle arıtılabileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** zeytin karasuyu, fiziko-kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz, adsorpsiyon

## ABSTRACT

EU countries realize 65% percent of the world's olive production, and 76% of olive oil production. The important producer countries of EU, which produce olives and olive oil, are Spain, Italy, Greece and Portugal. Olive oil cake and black water are produced as side products during olive oil production. Releasing black water, which has a very high organic contamination load, in aqueous environments haphazardly causes important environmental problems. According to regulation for 2 hour/24 hour composite black water must be reduced 250/230 mg/L COD, 60/40 mg/L oil-grease, 6-9 pH before discharging it to recipient environment. However, because of the periodicity (good and bad years), smallness and scarcity of factories, a short campaign period and a very intense organic contamination load, it is almost impossible to meet this condition with the classical methods of treatment.

In this study, first of all it is carried out acid-cracking experiment on black water which is taken Marmarabirlik Olive Oil Factory in Bursa. Then it is made physicochemical treatment, ultrafiltration and reverse osmos or adsorption process, it is searched that the suitability, using activated carbon on wastewater. After that flow diagram of black water is prepared and treatment plant is designed.

The characterization of raw wastewater, pH=4.91, COD=128 g/L, TSS=36.3 g/L, oil-grease=8.92 g/L, phenol=3.44 g/L is found. After the definition of characterization is made treatability studies. The adsorption capacity is found  $Q^0=434.28$  mg COD/g GAC by the result of adsorption process. The removal efficiency is obtained 93% in reverse osmos process.

The result of this study, it is determined that wastewater of olive oil industry can be treated by reverse osmos or the adsorption process after acid-cracking, physicochemical treatment and ultrafiltration.

**Key Words:** olive mill wastewater, physico-chemical treatment, ultrafiltration, reverse osmos, adsorption

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAY SAYFASI.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. KURAMSAL TEMELLER.....	5
1.1. Zeytin ve Zeytinyağı .....	5
1.1.1. Yaprak Ayırma Yıkama .....	7
1.1.2. Kırma.....	7
1.1.3. Yoğurma (Malaksasyon).....	7
1.1.4. Dekantasyon.....	7
1.1.5. Seperasyon.....	8
1.2. Zeytinyağı Üretim Prosesleri, Atık Oluşumu ve Atıkların Özellikleri.....	9
1.1.6. Zeytinyağı Üretim Yöntemleri.....	11
1.2.1.1. Geleneksel Presleme (Kesikli) Yöntemi.....	12
1.2.1.2. Sürekli (Kontinü) Üretim Yöntemi.....	12
Üç Fazlı Üretim Yöntemi.....	13
İki Fazlı Üretim Yöntemi.....	13
1.2.1.3. Süzme Yöntemi.....	14
1.2.2. Zeytinyağı Üretim Teknolojisine Göre Atıksu Farklılıkları.....	16
1.2.3. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri.....	21
1.2.3.1. Karasu.....	21
1.2.3.2. Pirina.....	23
1.3. Zeytinyağı Atıksularının Arıtma Alternatifleri.....	25
1.3.1. Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri.....	26
1.3.1.1. Doğal Yolla (Lagünlerde) Buharlaştırılması.....	28
1.3.1.2. Vakumlu Buharlaştırma (Evaporasyon) Yöntemi.....	29
1.3.1.3. Distilasyon Yöntemi.....	31
1.3.1.4. Kompostlaştırma Yöntemi.....	32
1.3.1.5. Kimyasal Pıhtılaştırma ve Kimyasal Çöktürme.....	33
1.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	34
1.3.2.1. Aerobik Arıtma.....	35
1.3.2.2. Anaerobik Arıtma.....	36
1.3.3. İleri Arıtma Yöntemleri.....	42
1.3.3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	42
1.3.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler.....	47
1.3.3.3. Adsorpsiyon Yöntemleri.....	49

1.3.3.4. Membran Prosesleri.....	55
Mikrofiltrasyon (MF).....	56
Ultrafiltrasyon (UF).....	57
Nanofiltrasyon (NF).....	58
Ters Osmoz (TO).....	58
1.3.4. Ham Karasuyun Yeniden Değerlendirme Olanakları.....	65
1.3.4.1. Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı.....	66
1.3.4.2. Biyoremediasyon.....	68
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	69
2.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonunun Belirlenmesi.....	69
2.2. Asit Kıraking İşlemi.....	70
2.3. Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları.....	70
2.4. Ultrafiltrasyon Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları.....	71
2.5. Ters Osmoz Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları.....	71
2.6. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	72
3. ARITMA TESİSİNİN BOYUTLANDIRILMASI.....	76
3.1. Dengeleme Tankı Tasarımı.....	76
3.2. Hızlı Karıştırma Tankı Tasarım.....	78
3.3. Yavaş Karıştırma Tankı Tasarımı.....	79
3.4. Kimyasal Çöktürme Tankı Tasarımı.....	80
3.5. Ultrafiltrasyon Ünitesi.....	81
3.6. Ters Osmoz Ünitesi.....	81
3.7. Aktif Karbon Ünitesinin Tasarımı.....	82
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	84
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	86
KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	101
TEŞEKKÜR.....	102

## KISALTMALAR DİZİNİ

- AKM – Askıda Katı Madde  
BET – Brunauer, Emmett, Teller  
BOİ – Biyolojik Oksijen İhtiyacı  
CDEO – Conductive Diamond Electrooxidation  
GAC – Granül Aktif Karbon  
İOP – İleri Oksidasyon Prosesi  
KOİ – Kimyasal Oksijen İhtiyacı  
MF – Mikrofiltrasyon  
MOF – Metal Organik İskelet  
NF – Nanofiltrasyon  
PAC – Polialüminyumklorür  
SKKY – Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği  
TAKM – Toplam Askıda Katı Madde  
Top.-N – Toplam Azot  
Top.-P – Toplam Fosfor  
TO – Ters Osmoz  
TOK – Toplam Organik Karbon  
UASB – Yukarı Akışlı Çamur Yatak  
UAF – Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre  
UF – Ultrafiltrasyon  
UKM – Uçucu Katı Madde  
UV – Ultraviyole



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Zeytin Meyvesinin Bileşimi.....	11
Çizelge 1.2. Zeytin Vejetasyon Suyunun Bileşimi.....	11
Çizelge 1.3. Üretim Teknolojisine Bağlı Olarak Karasu Miktarı ve Özellikleri.....	17
Çizelge 1.4. Sürekli Üretim Prosesinin Kesikli Üretim Prosesine Göre Avantaj ve Dezavantajları.....	17
Çizelge 1.5. Zeytinyağı Üretiminde Kullanılan Proseslerin Karakteristik Özellikleri....	18
Çizelge 1.6. Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analiz.....	18
Çizelge 1.7. Kesikli ve Üç Fazlı Sistemden Gelen Zeytinyağı Atıksularının Özellikleri.....	19
Çizelge 1.8. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Bileşimi.....	22
Çizelge 1.9. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu.....	22
Çizelge 1.10. SKKY Zeytinyağı Fabrikası Atıksuları İçin Tablo 5.5.'de Belirlenen Deşarj Kriterleri.....	23
Çizelge 1.11. Yakıt Olarak Kullanılacak Pirinanın Özellikleri.....	24
Çizelge 1.12. Pirinanın Genel Özellikleri.....	25
Çizelge 1.13. Karasuyun Vakumlu Buharlaştırma ile Arıtılabilirliğinin Sonuçları.....	31
Çizelge 1.14. Kullanılan Koagülantların KOİ Giderme Verimi Üzerine Etkileri.....	33
Çizelge 1.15. Karasuyun Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma ve Biyolojik Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi.....	41
Çizelge 1.16. Farklı Oksidasyon Yöntemlerinde Oluşan KOİ Giderim Verimleri.....	43
Çizelge 1.17. Karasuyun Arıtımında Kullanılan İleri Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi.....	62
Çizelge 1.18. Karasuyun Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma ve İleri Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi.....	64
Çizelge 1.19. Karasuyun Gübre Amaçlı Kullanım Özellikleri.....	67
Çizelge 2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesi Ham Atıksu Karakterizasyonu.....	69
Çizelge 2.2. SKKY Zeytinyağı Fabrikası Atıksuları İçin Tablo 5.5.'de Belirlenen Deşarj Kriterleri.....	70
Çizelge 2.3. Asit Kreaking İşlemi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar.....	70
Çizelge 2.4. Kimyasal Arıtma Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar.....	71
Çizelge 2.5. Ultrafiltrasyon Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar.....	71
Çizelge 2.6. Ters Osmoz Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar.....	71
Çizelge 2.7. GAC İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları.....	73
Çizelge 3.1. Dengeleme Havuz Hacminin Hesaplanmasında Kullanılan Eklenik Hacimsel Değerler.....	77
Çizelge 3.2. Dengeleme Tankı Tasarım Değerleri.....	78
Çizelge 3.3. Hızlı Karıştırma Tankı Tasarım Değerleri.....	79
Çizelge 3.4. Kimyasal Çökeltim Tankı Tasarım Değerleri.....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Zeytin İşleme Akım Şeması.....	9
Şekil 1.2. Zeytin Tanesinin Kısımları.....	10
Şekil 1.3. Kesikli Yöntemin Akım Şeması.....	12
Şekil 1.4. Üç Fazlı Yöntemin Akım Şeması.....	13
Şekil 1.5. İki Fazlı Yöntemin Akım Şeması.....	14
Şekil 1.6. Zeytinyağı Üretiminde Kullanılan Proseslerin Akım Şeması.....	16
Şekil 1.7. Entegre Zeytinyağı Üretim Tesisinin Ana Karakteristikleri.....	20
Şekil 1.8. Vakumlu Evaporatörler ile Karasuyun Arıtımı.....	30
Şekil 1.9. Adsorpsiyon Mekanizmasının Şematik Gösterimi.....	50
Şekil 1.10. Lineerize Edilmiş Langmuir İzotermi.....	52
Şekil 1.11. Lineerize Edilmiş Freundlich İzotermi.....	53
Şekil 1.12. BET Denge İzotermi.....	54
Şekil 1.13. Lineerize Edilmiş BET İzotermi.....	54
Şekil 1.14. Ultrafiltrasyon Prosesi Diyagramı.....	57
Şekil 1.15. Ters Osmoz, Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon.....	60
Şekil 2.1. Langmuir İzoterm Grafiği.....	73
Şekil 2.2. Pilot Tesis Akım Şeması.....	74
Şekil 2.3. Pilot Ölçekli Tesisin Genel Görünümü.....	75
Şekil 3.1. Dengeleme Tankı Şematik Gösterimi.....	76
Şekil 3.2. Adsorpsiyon Ünitesi Şematik Gösterimi.....	83
Şekil 3.3. Adsorpsiyon Kolonlarının Şematik Gösterimi.....	83

## SİMGELER DİZİNİ

Al – Alüminyum  
C – Karbon  
Ca(OH)<sub>2</sub> – Kalsiyum Hidroksit (Kireç)  
CO<sub>2</sub> – Karbondioksit  
Cu – Bakır  
Fe – Demir  
FeCl<sub>3</sub> – Demir Klorür  
FeSO<sub>4</sub> – Demir Sülfat  
H – Hidrojen  
HOCl – Hipoklorik Asit  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Hidrojen Peroksit  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sülfürik Asit  
HCl – Hidrojen Klorür  
IrO<sub>2</sub> – İridyum Oksit  
KMnO<sub>4</sub> – Potasyum Permanganat  
NaOH – Sodyum Hidroksit  
O – Oksijen  
O<sub>3</sub> – Ozon  
OH<sup>•</sup> – Hidroksil Radikali  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Fosfor Pentaoksit  
Ti – Titanyum  
TiO<sub>2</sub> – Titanyum Dioksit

## GİRİŞ

Zeytin ve zeytinden elde edilen zeytinyağı yüzyıllar boyunca insanlar için önemli besin maddelerinden olmuştur. Zeytinin ilk ziraatinin yapıldığı ve üründen ilk yararlanıldığı yer Akdeniz Ülkeleridir. Dünya zeytin ağacı varlığının %97'si Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde yer almaktadır. Akdeniz'in belli başlı zeytin üreten ülkeleri İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Portekiz, Suriye, Fas ve Cezayir'dir (Anonim 1996).

Ülkemizde çok uzun yıllardan beri zeytin üretimi yapılmaktadır. Türkiye'de zeytin, gerek üretim miktarı ve gerekse ekonomik değeri yönünden önemli bir üründür. Birçok botanikçi tarafından güney sahillerimiz zeytinin anavatanı olarak kabul edilmektedir. Türkiye'de zeytin üretimi, Ege, Akdeniz ve Marmara olmak üzere coğrafi konum bakımından başlıca üç bölgede yoğunlaşmıştır. Mevcut zeytinliklerin %75'i engebeli, besin maddeleri yönünden nispeten fakir topraklarda, %25'i ise düz ve hafif meyilli arazilerde bulunmaktadır. Zeytin engebeli yörelerde monokültür olarak yetiştirilmekte iken, düz arazilerde diğer ürünlerle iç içe yetiştirilmektedir (Anonim 1997).

Ülke ekonomisinde çok önemli bir yere sahip olan zeytin üretiminde, yağlık ve sofralık zeytin ile zeytinyağı gibi ana ürünlerin yansıra zeytinyağı fabrikalarında ortaya çıkan "Pirina" ve "Karasu" gibi katı ve sıvı yan ürünler de oluşmaktadır. Ekonomik olarak değerlendirilebilen pirinaya karşı, karasu çevreye gelişigüzel bırakılmaktadır. Zeytin karasuyu yüksek organik yükler, asidik pH ve toksik özellikte fenolik ve yağlı bileşikler içerdiği için ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıklar doğrudan doğaya deşarj edildiklerinde kötü kokular oluşur, doğal suların yapısını bozar, çözülmüş oksijeni azaltır, toprakların kalitesini bozar ve bitkilerin toksisiteliğini etkiler. Bu nedenlerden dolayı karasuyun doğaya direkt deşarjlarına izin verilmez ve mutlaka arıtılmaları gerekmektedir.

Karasu, 100-150 g/L mertebelerinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), 6-7 g/L mertebelerinde fenol ve 10-20 g/L mertebelerinde de yağlı maddeler içermesi nedeniyle,

mevcut uygulanmakta olan klasik fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri ile istenen deşarj seviyelerine indirilememektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 5.5'e göre 2 saatlik/24 saatlik kompozit bir numune için deşarj kriterleri, KOİ için 250/230 mg/L, yağ-gres için 60/40 mg/L ve pH için 6-9 olmalıdır (Anonim 2004). Fenol için bir kriter yoktur, ancak toksik etkisi nedeniyle fenolün de giderilmesi önemlidir. Deşarj kriterlerinin sağlanabilmesi açısından ileri arıtma metotlarının da uygulanma gereği vardır. İleri arıtma metotlarının karasu arıtımında yer alması, arıtma maliyetini arttırır. Yılda 3-4 ay gibi kısa bir süre işletim yapan ve küçük çapta çalışan zeytinyağı üreticileri karasu arıtma sistemlerini çok yüksek maliyete sahip olduklarından dolayı uygulamakta çekinmektedirler. Tüm dünya bu sorunun aşılması için çalışmaktadır (Kırıl Mert ve ark. 2008).

Karasuyun arıtımına yönelik olarak ülkemizde ve uluslararası camiada birçok arıtılabilirlik çalışması yapılmaktadır. Ancak ekonomik ve uygulanabilir sonuca henüz ulaşamamıştır. Her ülke kendi çevresel kanunları çerçevesinde deşarjlarını yapmaktadırlar. Son zamanlarda T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı ile zeytin üreticileri ve belediyeler yoğun olarak karasu arıtımı üzerinde çalışmaktadırlar.

Zeytin karasuyunun arıtılabilirliği üzerine literatürde yapılan bazı çalışmalarda uygulanan prosesler ve bu proseslerde elde edilen kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), fenol, toplam organik karbon (TOK), yağ-gres, askıda katı madde (AKM), fosfor ve toksisite giderme verimleri aşağıda kısaca özetlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, hem fiziko-kimyasal, hem biyolojik ve hem de ileri arıtma yöntemleri ile karasuda belirli bir arıtmanın elde edilebileceği ortaya konmuştur.

Kireç kullanılarak yapılan fiziko-kimyasal arıtma çalışmalarında, Lolos ve ark. (1994) %28 AKM ve %77 yağ-gres, Tsonis ve ark. (1989) %20-30 KOİ, Aktaş ve ark. (2001) %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifenol ve %61-80 azot, Oktav ve Şengül (2003) %13 KOİ, %31 AKM ve %14 yağ-gres giderme verimi elde etmişlerdir.

Azzam ve ark. (2004) çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan karasuya aktif karbonla adsorpsiyon uygulamışlardır. Maksimum adsorplama kapasitesini 4 saatten az bir sürede sağlamışlardır. Aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimini %94, organik madde giderimini %83 oranında elde etmişlerdir.

Drouiche ve ark. (2004) karasuyun arıtımı için UF prosesini denemişlerdir. UF sistemi ile %94 oranında KOİ giderimi elde etmişler ve UF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesiyle de KOİ değerini 52 mg/L'ye ve TOK değerini 17 mg/L'ye indirmeyi başarmışlardır.

Kestioğlu ve ark. (2005) karasuyu fiziko-kimyasal ve ileri oksidasyon prosesleriyle arıtmaya çalışmışlar, asit krakingin ardından alüm veya demir tuzlarıyla yaptıkları kimyasal koagülasyonda %94-95 KOİ ve %90-91 toplam fenol giderme verimi elde etmişlerdir. İleri oksidasyon prosesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV'yi denemişler ve her ikisinde de %99 oranında KOİ ve toplam fenol giderimi sağlamışlardır.

Oktav Akdemir ve Özer (2006) zeytin karasuyunda fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra mikrofiltrasyon (MF) prosesini uygulamışlardır. Fiziksel+MF kombinasyonu ile KOİ %48, TOK %55.6, AKM %85, yağ ve gres %75 oranında giderilmiş, kimyasal+MF kombinasyonu ile AKM %98, TOK %75.4, KOİ %74.2 ve yağ-gres %94 oranında giderilmiştir.

Zeytin karasuyunun ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, %18-20 KOİ ve %76 fenol (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006), %10-60 KOİ ve %50-90 fenol (Karageorgos ve ark. 2006) giderilmiştir.

Gömeç ve ark. (2007) asit kraking ve polielektrolit ile fiziko-kimyasal ön arıtmadan sonra fenton prosesi kullanılarak ileri oksidasyon prosesini araştırmışlardır. Asit krakingli örneğe 100 ppm'lik katyonik polielektrolit eklendikten sonra uygulanan fenton prosesiyle, KOİ giderimi %73'den %89'a çıkmıştır.

El-Shafey ve ark. (2007) zeytin karasuyunu arıtmak için kireçle çökeltme, pilot ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon proseslerini araştırmışlardır.

Kireçle çökeltme işlemiyle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde etmişler, ancak AKM değerinde artış gözlemişlerdir. Kireçle çökeltme ve aktif karbon ile adsorpsiyon proseslerinde toplam organiklerin ve fenollerin maksimum giderimlerini sırasıyla, %99.7 ve %80 oranlarında elde etmişlerdir.

Paraskeva ve ark. (2007) Ultrafiltrasyon (UF)+nanofiltrasyon (NF), UF+ters osmoz (TO) proseslerinin uygulanmasıyla karasuyu arıtmaya çalışmışlardır. UF prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Karasudaki mevcut fenoller ise NF ile %95 oranında gidermişlerdir. Karasuyun arıtımında en yüksek verime UF+TO ile ulaşmışlardır.

Oktav Akdemir ve ark. (2008) karasuyun arıtımı için UF prosesini denemişlerdir. Filtrasyon deneylerini ön arıtma olmadan direkt ham atıksuya uygulamışlar ve %89.5 KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Turano ve ark. (2002) filtrasyon deneylerinden önce ön arıtma olarak santrifüj denemişler ve %90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı, Marmarabirlik Zeytinyağı Fabrikası'nda kurulan pilot tesis ile zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan atıksuların fizikokimyasal ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, zeytinyağı üretim teknolojisi hakkında bilgi verildikten sonra, Marmarabirlik Zeytinyağı Fabrikası'ndan alınan numunenin karakterizasyonu tespit edilmiştir. Daha sonra bu numune fabrikaya kurulan pilot tesiste fizikokimyasal ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtılarak, uygulanan atıksu arıtma tesisi akım şeması boyutlandırılmıştır.

## 1. KURAMSAL TEMELLER

### 1.1. Zeytin ve Zeytinyağı

Akdeniz'in belli başlı zeytin üreten ülkeleri İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Portekiz, Suriye, Fas ve Cezayir'dir. Mevcut zeytinliklerin %75'i engebeli, besin maddeleri yönünden nispeten fakir topraklarda, %25'i ise düz ve hafif meyilli arazilerde bulunmaktadır. Engelibeli yörelerde mono kültür olarak yetiştirilmekte iken, düz arazilerde diğer ürünlerle iç içe ve karışık olarak yetiştirilmektedir. Yağlık ve sofralık olarak yararlanılan zeytin, hem yüksek besin değeri olması hem de iç ve dış ticaretimize konu olması nedeniyle büyük önem taşımaktadır (Anonim 1996, 1997).

Zeytin, gerek üretim miktarı ve gerekse ekonomik değer yönünden önemli bir üründür. Dünya tarım ekonomisinde önemli bir ürün olarak kabul edilen zeytin üretiminin yaklaşık %7.5'i Türkiye'de gerçekleşmektedir. Birçok botanikçi tarafından Güney Sahillerimiz zeytinin anavatanı olarak kabul edilmektedir (Anonim 1997). Yağlık ve sofralık olarak yararlanılan zeytinin yaklaşık %55.78'i Ege, %11.87'si Marmara, %30.0'u Akdeniz ve %2'si de diğer bölgelerde gerçekleşmektedir (Bedestenci ve Vuruş 2000).

Çanakkale'den Muğla'ya kadar uzanan Ege Bölgesi zeytin ağacının en iyi yetişme şartlarına sahiptir. Körfez Bölgesi olarak ifade edilen yağlık zeytin yetiştiriciliğinin yapıldığı Balıkesir ilinde Ayvalık, Burhaniye, Edremit ve Havran'ı içine alan havza oldukça önemli zeytinliklere sahiptir. Yaklaşık 7600000 adet zeytin ağacı ve yok-var yıllarına göre 45000-388000 ton arasındaki yağlık zeytin üretimi ile ülke ekonomisinde çok önemli bir yere sahiptir (Durmuş 2000). Bölge, Türkiye zeytinciliğinin en önemli bölümünü oluşturmakta olup, ağaç varlığının %75'ine sahiptir (Anonim 1996).

Akdeniz Bölgesinde zeytinciliğin geçmişi çok eskidir. Türkiye zeytin ağaç varlığının %13'ü Akdeniz Bölgesine aittir. Marmara Bölgesinde, zeytin ağaçları daha çok İznik ve Gemlik Körfezi gibi rüzgarlara kapalı yerlerde sık olarak yerleşmiştir.



Gemlik körfezi ve Mudanya'da zeytinlikler aşırı meyilli alanlara yayılmıştır. Türkiye zeytin ağaç varlığının yaklaşık olarak %10'u Marmara Bölgesine aittir (Anonim 1996).

Karadeniz Bölgesinde, Zonguldak'tan Artvin'e kadar aile ekonomisine dayalı zeytincilik yapılmakta ve ürün genelde sofralık olarak değerlendirilmektedir. Bölgenin toplam zeytin ağaç varlığı içindeki payı %0.24'tür. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde zeytincilik yönünden önemli iller Gaziantep, Şanlıurfa ve Kahramanmaraş'tır. Bölge alan yönünden büyük bir zeytinlik potansiyeline sahip olmakla birlikte, yüksek sıcaklık ve yetersiz yağışlar nedeniyle zeytinciliğin yayılması olumsuz yönde etkilenmektedir (Anonim 1996).

Dünya zeytinyağı üretiminin yaklaşık olarak %95'i Akdeniz, Marmara ve Ege Denizi çevresinde yapılmaktadır. Dünya çapındaki zeytinyağı üretimi yılda yaklaşık 2 milyon ton olarak tahmin edilmekle birlikte, bu üretimin %78'inin Avrupa Birliği tarafından gerçekleştirildiği bildirilmektedir. Zeytinyağı üretiminde başı çeken ülkeler İspanya (890100 ton), İtalya (614950 ton), Yunanistan (402703 ton) ve Türkiye'nin (168700 ton) ardından Tunus, Portekiz, Fas ve Cezayir gelmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006).

Yüzyıllarca zeytinyağı Akdeniz'de mutfaklarda besin olarak, ilaç olarak ve lambaları yakmak için yakıt olarak kullanılmıştır. Günümüzde talebi artarak devam eden bir besin maddesi olarak ve modern kozmetik ürünlerinde kullanılmaktadır. En büyük kullanım alanı besin maddesi olarak tüketilmesi olmasına rağmen yüzyıllardır tedavi edici özelliği de bilinmektedir. Natürel sızma zeytinyağları, taze ve organik asit düzeyi düşük zeytinlerden elde edilir. Zeytinyağının kalitesinde iklimsel değişimler önemli bir yer tutmaktadır. Farklı bölgelerde üretilen zeytinyağlarının tadı ve aroması farklı olmaktadır (Azbar ve ark. 2004).

Zeytinyağı üretimi; zeytinlerin toplandıktan sonra fabrikaya getirilip yıkanması-ayıklanması işlemi ile başlamaktadır. Bu süreç, meyvelerin olgunlaştığı Ekim-Kasım aylarında başlar ve o yılki ürünün miktarına bağlı olarak Şubat, Mart bazen Nisan ayına kadar devam eder (Akal Solmaz ve Üstün 2002).

### **1.1.1. Yaprak Ayırma Yıkama**

Hasat esnasında yaprak, yapraklı dallar, ölü dallar, toprak, taş ve diğer katı maddeler gibi mineral kaynaklı yabancı maddeler zeytinlerle birlikte toplanır ve taşınır. Zeytin tanesinin koku absorbe etme özelliği olması nedeniyle iyi kalitede bir yağ elde edilmesi ve sistemlerdeki muhtemel arızaları gidermek için bu maddelerin temizlenmesi gerekmektedir. Sürekli çalışan tesislerde, yaprak ayırma ve yıkama ünitesi bir elek ve yıkama havuzundan oluşmaktadır (Anonim 2003). Yıkama işleminde suyun kalitesi çok önemlidir (Fedeli 1999).

### **1.1.2. Kırma**

Kırma, hem kimyasal hem de fiziksel bakımdan önemlidir. Çünkü bu işlem hücre içinde şimdiye kadar korunan, meyve ve hücrenin diğer bileşenleri ile direkt temasta bulunan yağı ortaya çıkartır (Fedelli 1999, Üstkol 2003).

### **1.1.3. Yoğurma (Malaksasyon)**

Kırıcılardan sonra yer alan malaksörlerde, kırılmış zeytinler, sıcak su ile ısıtılarak hamur haline getirilir. Yoğurma işleminin sağladığı avantajlar, hamurun yağ açısında zenginleşmesi, yağın daha iyi alınması, homojen bir karışım elde edilmesi gibi kalite açısından olduğu kadar nicelik açısından daha büyüktür (Anonim 2003). Yoğurma esnasında sıcaklık yükseltildiğinde yağ verimi artmaktadır. Maksimum sıcaklık 25-30°C'dir. Karıştırıcılar daha çok metalik bir silindir içinde yavaşça dönen bıçaklardan (20 devir/dakika) oluşmaktadır (Anonim 2003).

### **1.1.4. Dekantasyon**

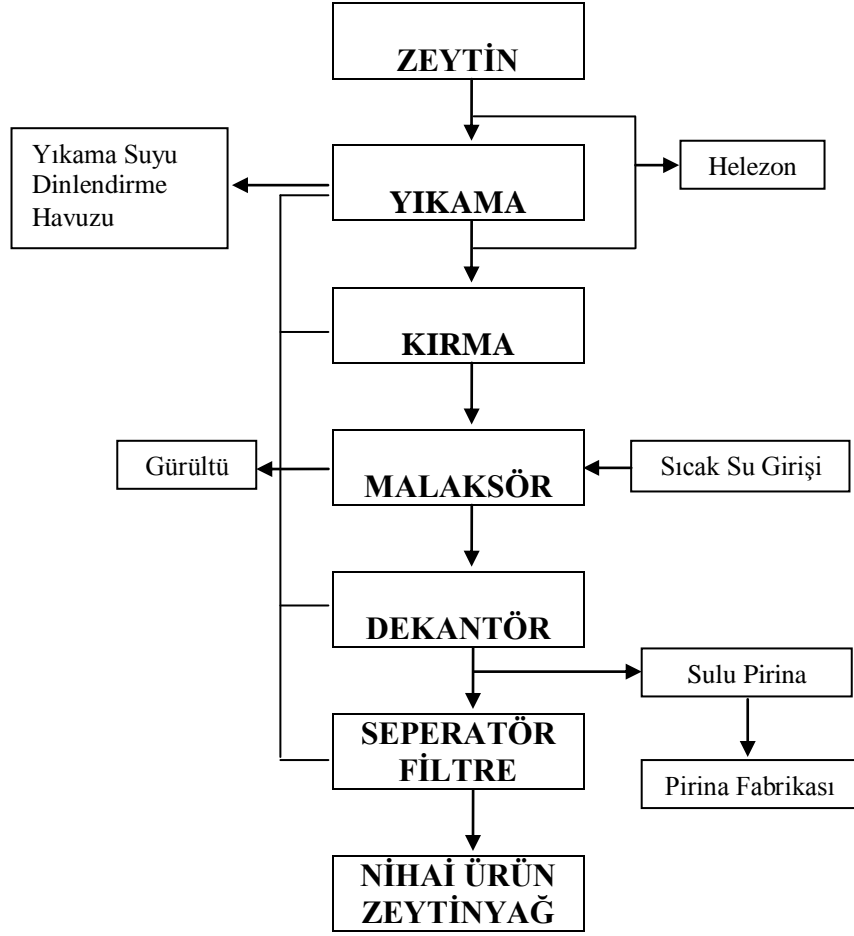
3000-4000 devir/dakika hızla çalışan yatay dekantörlerde sulu hamura santrifüj kuvveti uygulanarak, aynı anda yağ, zeytin özsuğu ve pirina ayrılır. Dekantör içinde katedilen yolu uzatarak, bu şekilde sıvıların veya zeytin pastasının tamburun içerisinde kalış süresini arttırmak mümkündür. Bu zeytinin özelliklerine ve kalitesine bağlı

olmaktadır. Pirinada kalan yağ miktarını asgariye düşürmek açısından koniğin cidarları boyunca karşı akımda lavaj (pirinadaki atık yağ miktarının azalması) yapmak mümkündür. Bu da zeytinin özelliklerine ve kalitesine göre yapılır. Tamburun iç kısmında, konik kısım boyunca bir cihaz yerleştirilmiş bulunmaktadır. Bu cihaz sayesinde pirinanın dışarı çıkmadan önce karşı akımda lavajı yapılır (Mermertaş 2004).

### **1.1.5. Seperasyon**

Burada yağ, içinde kalması muhtemel posa, zeytin özsuyu gibi maddelerden tamamen temizlenmesi için santrifüj işlemi yapılarak, yemeklik zeytinyağı elde edilir. Santrifüj sonunda posa, zeytin özsuyu gibi elde edilen maddeler pirina muhtevasına verilir. Bu işlemlerin birbiri ardına uygulanmasının en önemli özelliği yağ asidinin düşürülmesinin temin edilmesidir (Anonim 2003).

Zeytin işleme akım şeması Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.



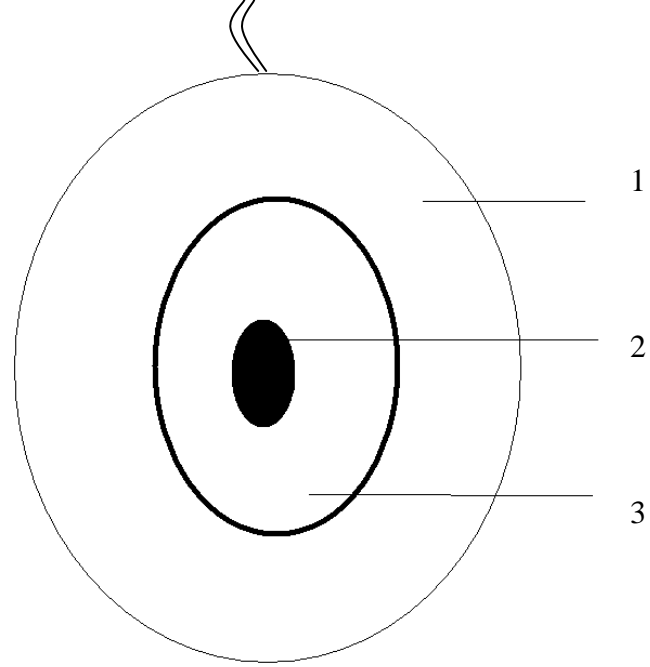
Şekil 1.1. Zeytin İşleme Akım Şeması (Mermertaş 2004)

## 1.2. Zeytinyağı Üretim Prosesleri, Atık Oluşumu ve Atıkların Özellikleri

Zeytin tanesi (meyve), üç kısımdan oluşur. Bunlar, etli kısım, tohum ve çekirdektir (Boskou 1996). Şekil 1.2.'de zeytin tanesinin kısımları gösterilmiştir.

- 1) Etli kısım (Mezokarp), tanenin %65-83 kadarını oluşturur. Su, yağ, şeker, polisakkaritler, protein, pektin, organik asit, tanin, oleuropein, renk maddeleri ve mineral maddeler içerir. Etli kısımda %50-60 su, %15-30 yağ, %2-5 azotlu maddeler, %3-7.5 şeker, %3-6 selüloz, %1-2 mineraller, %2-2.25 fenoller bulunmaktadır.
- 2) Tohum, tanenin bu kısmında %30 su, %27.3 yağ, %10.2 azotlu maddeler, %26.9 şeker, %1.9 selüloz, %1.5 mineraller, %0.5 polifenoller bulunmaktadır.

- 3) Çekirdek (Endokarp), tanenin %13-30 kadarını oluşturur. Çekirdek, çekirdek kabuğu ve içindeki tohumdan oluşur. Çekirdek kısmında %9.3 su, %0.7 yağ, %3.4 azotlu maddeler, %41 şeker, %38 selüloz, %4.1 mineraller, %0.1 polifenoller bulunmaktadır.



**Şekil 1.2.** Zeytin Tanesinin Kısımları (Boskou 1996)

Zeytin meyvesinin bileşimi Çizelge 1.1.'de verilmiştir. Zeytin meyvesinin ağırlıkça ortalama %70 kadarı vejetasyon suyu, %30 kadarı katı kısımdır (Kılavuz 2005). Vejetasyon suyunun bileşimi de Çizelge 1.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Zeytin Meyvesinin Bileşimi (Kılavuz 2005)

<b>Bileşenler</b>	<b>Miktar (%)</b>
Su	83.2
Şekerler	2.8
Azotlu Bileşikler	1.2-2.4
Organik Asitler	0.5-1.5
Polihidroksi Bileşik	1.0-1.5
Pektinler	1.0-1.5
Tuzlar	1.8
Yağ	0.03-1.0

**Çizelge 1.2.** Zeytin Vejetasyon Suyunun Bileşimi (Oktay ve ark. 2002)

<b>Bileşenler</b>	<b>Etli Kısım (%)</b>	<b>Çekirdek</b>	
		<b>Çekirdek Kabuğu (%)</b>	<b>Tohum(%)</b>
Su	50-60	9.3	30
Yağ	15-30	0.7	27.3
Azotlu Maddeler	2-5	3.4	10.2
Şeker	3-7,5	41	26.9
Selüloz	3-6	38	1.9
Mineraller	1-2	4.1	1.5
Polifenoller	2-2.25	0.1	0.5-1
Diğer	-	3.4	2.4

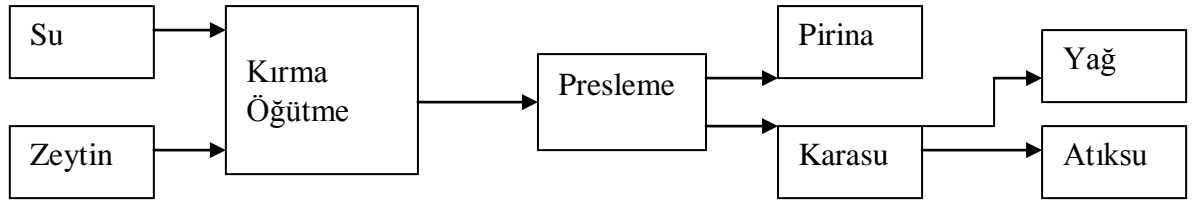
### 1.2.1. Zeytinyağı Üretim Yöntemleri

Zeytinyağı, zeytin ağacının olgun meyvelerinden sıkılmak suretiyle elde edilen oda sıcaklığında sıvı olan ve yemeklik olarak kullanılan yağdır. Zeytinyağı bileşiminde birçok fonksiyonel gruplara sahip bileşikler bulunmaktadır. Yağ asitleri ile esterleşmiş trigliseritler, yani sabunlaşabilen maddeler zeytinyağının yaklaşık %99'unu teşkil ederler. Diğer bileşikler ise yani sabunlaşmayan maddeler %1'ini meydana getirmektedirler. Zeytinyağında yağ asitlerinden başka sabunlaşmayan, antioksidan maddeler ( tokoferoller), fenol yapıdaki bileşikler (fenoller, fenolik asitler ve polifenoller), steroller (fitosterol, kompesterol ve stigmasterol), hidrokarbonlar (squalen), terpenik alkoller (cylo-arthenol), alifatik alkoller, fosfolipitler (fostatidil kolin, fosfatidil etanolamin), karetonoitler (klorofil ve ksantofil) ile bazı aromatik maddeler bulunmaktadır (Ataman 2000).

Zeytinyağı, iyi kalitede, taze, olgun meyveden presleme, santrifüjleme ve süzme ile mekanik olarak elde edilir. Günümüzde zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler, geleneksel presleme (kesikli) yöntemi, sürekli (kontinü) üretim yöntemi (üç fazlı ve iki fazlı) ve süzme yöntemidir (Oktav ve Özer 2002).

### 1.2.1.1. Geleneksel Presleme (Kesikli) Yöntemi

Geleneksel presleme (kesikli) yönteminde (Şekil 1.3.), zeytinler proses suyu ilavesiyle yıkanmakta, ezilerek öğütölmekte ve sıcak suyla yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ fazi ayrılmaktadır. Presleme sonucunda oluşan sıvı atık, zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermektedir. Son olarak düşey santrifüj veya dekantörlerle ayırma işlemi yapılarak yağ elde edilmektedir (Azbar ve ark. 2004). Zeytinyağı üretiminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmaz. Ancak oluşan atıksular yüksek kirletici potansiyeline sahiptir (Şengöl ve ark. 2002). Kirlilik değerleri  $BOI_5=90-100$  g/L,  $KOI=120-130$  g/L,  $pH=4.5-5.0$  arasında değişmektedir.



Şekil 1.3. Kesikli Yöntemin Akım Şeması (Oktav ve Özer 2002)

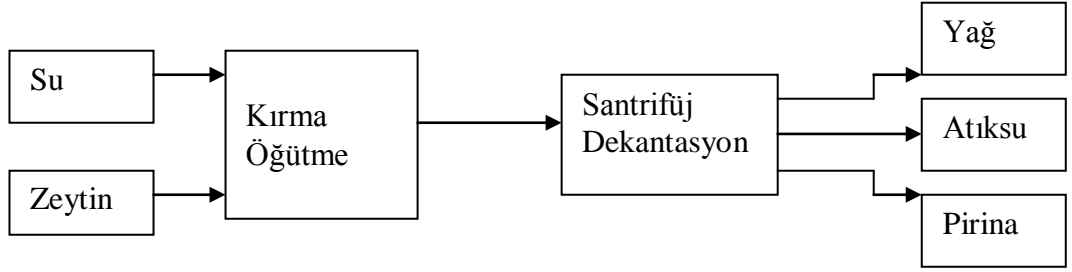
### 1.2.1.2. Sürekli (Kontinü) Üretim Yöntemi

Sürekli üretim yapılan sistemde geleneksel presin yerini santrifüj sistemler almaktadır. Bu yöntemde ayırma metoduna bağlı olarak iki proses (üç fazlı ve iki fazlı üretim) tanımlanmaktadır.

### a) Üç Fazlı Üretim Yöntemi

Üç fazlı üretim sisteminde (Şekil 1.4.) işlem suyu kullanılmaktadır. İşlem sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu yöntemde önemli miktarda işlem suyu eklenmektedir. Bu sebeple büyük hacimlerde (kesikli yöntemden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır. Oluşan atık suyun kirlilik düzeyleri ise şöyle ifade edilebilir:  $BOI_5=5-48$  g/L,  $KOI=45-60$  g/L,  $pH=4.7-5.2$  (Oktav ve Özer 2002).

Bu sistemin dezavantajları ise, fazla su tüketimi (70-80 L/100 kg zeytin) ve yüksek miktarda karasu oluşturmalarıdır.

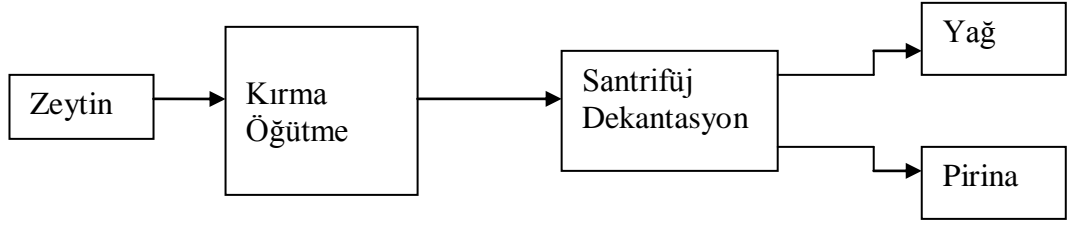


Şekil 1.4. Üç Fazlı Yöntemin Akım Şeması (Oktav ve Özer 2002)

### b) İki Fazlı Üretim Yöntemi

İki fazlı sisteminde (Şekil 1.5.) üretim boyunca proses suyu eklenmemektedir. İşlem sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ içermektedir (Oktav ve Şengül 2003). İki fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, üç fazlıda kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa, su ilavesine gerek yoktur. 1000 kg zeytinin işlenmesi sonucu 800 kg katı atık oluşmaktadır. Bu katı kısmında %60 su, %2.5 yağ bulunmaktadır. Oluşan atıksuyun kirlilik düzeyi  $KOI=10-15$  g/L değeri ile ifade edilebilir (Oktav ve Özer 2002).





**Şekil 1.5.** İki Fazlı Yöntemin Akım Şeması (Oktav ve Özer 2002)

İki faz sisteminin avantajlarını ve dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- ✓ Dekantöre su ilave edilmediğinden karasu oluşumu tamamen elimine edilmiştir. Ayrıca su ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- ✓ Dikey santrifüj ve su tankı gereksinimi azalması nedeniyle yatırım masrafları daha azdır.
- ✓ Zeytin özsuyu ile birlikte sistemden uzaklaşırken, doğal antioksidan olan ve suda çözünen polifenollerin çoğu da yağın içinde kalmakta, böylece üretilen yağda, üç fazlı sistemin yağına göre daha dayanıklı olmaktadır.
- ✓ Üç faz sisteminde çıkan pirinanın %3-4 yağ içermesi ve %60-65 nemli olmasından kaynaklanan taşıma güçlükleri nedeniyle, ikinci faz dekantör sisteminin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir.
- ✓ İki faz dekantör sisteminden çıkan pirinanın içinde yaklaşık olarak %2.5-3 oranında kalan yağ, hekzan ekstraksiyonu ile alınmaktadır (Kavaklı 2002).

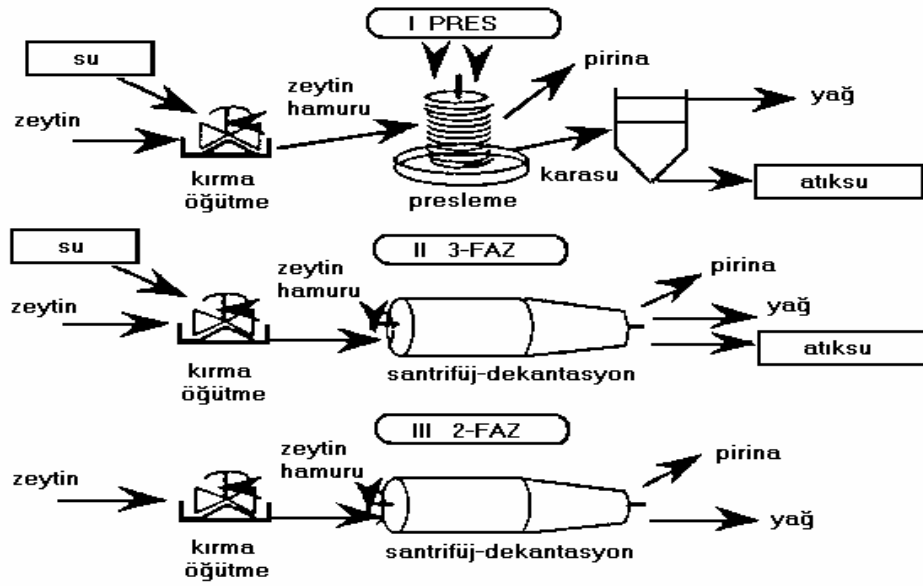
### 1.2.1.3. Süzme Yöntemi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip yağ üretiminde kullanılan süzme yönteminin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılarak yağ ile ıslatılmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır. Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmakta olup bu sistem “Sinoles Sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir makine, 7-8 dakika da 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılmaz, pres ve santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir (Oktav ve Özer 2002).

Zeytindeki fenolik bileşiklerin bir kısmı zeytinyağı üretimi esnasında zeytinyağında kalırken diğer kısmı atıksuda kalır. Atıksudaki miktar, zeytinyağı elde etmede kullanılan teknolojiye göre farklılık gösterir. Fenolik bileşikler suda çözünebilen bileşiklerdir. Zeytinyağı ve atıktaki fenolik bileşik miktarını etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

- ✓ Zeytinin kırıcıda ezilerek veya parçalandıktan sonra elde edilen hamurun inceliği arttıkça yağa geçen fenolik bileşik miktarı artmaktadır.
- ✓ Yoğurma süresindeki artış yağdaki fenolik bileşik miktarını arttırırken, işlem sıcaklığındaki artış azaltmaktadır.
- ✓ Dekantasyon sırasındaki zeytin hamuruna ilave edilen suyun miktarı arttıkça atıksudaki fenolik bileşik miktarı artar. Üç fazlı dekantörlü sistemlerde daha çok su kullanıldığından yağda kalan fenolik bileşik miktarı %40-50 civarından daha az olmaktadır. Yeni geliştirilen iki fazlı dekantörlü sistemlerde ise zeytin hamuruna dekantöre girmeden önce su ilave edilmemekte ve dekantörden iki ürün (yağ-sulu pirina) elde edildiğinden, karasu pirinada kalmakta ve çevreye daha az su bırakılmaktadır. Bu da daha az fenolik bileşiğin suda çözünmesine ve çevrenin daha az kirlenmesine neden olmaktadır (Nergiz 2000).

Bütün yöntemlerde üretim sonucunda pirina ve karasu gibi atıklar oluşmaktadır (Oktav ve Özer 2002). Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şeması Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.



**Şekil 1.6.** Zeytinyağı Üretiminde Kullanılan Proseslerin Akım Şeması  
(Şengül ve ark. 2000)

Karasu ya da zeytin karasuyu zeytinyağı üretimi sırasında oluşan artık sudur. Koyu kahverengi, asidik, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı gösteren bu atık su önemli çevre problemlerine yol açmaktadır.

Pirina, zeytinyağı fabrikalarındaki zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesidir. Zeytinyağı fabrikalarının kullandıkları teknolojilere göre pirina değişik oranda yağ ve su içermektedir. Yağ ayrıldıktan sonra kalan kısmı top kömür haline getirilmekte ve katı yakıt olarak satılmaktadır. Pirina ayrıca hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır.

### 1.2.2. Zeytinyağı Üretim Teknolojisine Göre Kirletme Potansiyelleri

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, üretimde kullanılan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0.4-0.5 m<sup>3</sup> atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (iki ve üç fazlı) 1-1.5 m<sup>3</sup> atıksu oluşmaktadır (Şengül ve ark. 2002). Çizelge 1.3.'de kullanılan üretim teknolojisine bağlı olarak karasu miktarı ve özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 1.3.** Üretim Teknolojisine Bağlı Olarak Karasu Miktarı ve Özellikleri  
(Azbar ve ark. 2002)

<b>Parametre</b>	<b>Kesikli Yöntemde Oluşan Atıksu</b>	<b>Sürekli Yöntemde Oluşan Atıksu</b>
pH	4.5-5	4.7-5.2
Toplam Katı Madde	%12	%3
Toplam Uçucu Katı Madde	%10.5	%2.6
Askıda Katı Madde	%0.1	%0.9
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	120-130	40
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (g/L)	90-100	33
Şeker	%2-8	%1.0
Toplam Azot	%5-2	%0.28
Pektin, Tanin vb.	%1	%0.37
Polifenoller	%1-2.4	%0.5
Yağ ve gres	%0.03-10	%0.5-2.3

Kesikli yöntemde oluşan atıksuyun kirlilik yükü, iki fazlı yöntemden daha fazladır. İki fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık, bu prosesin avantajlarıdır. Üç fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü, iki fazlı sisteme göre daha yüksektir (Oktav ve Şengül 2003). Çizelge 1.4.'de, sürekli üretim prosesinin, kesikli üretim prosesine göre avantaj ve dezavantajları; Çizelge 1.5.'de zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin karakteristik özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 1.4.** Sürekli Üretim Prosesinin Kesikli Üretim Prosesine Göre Avantaj ve Dezavantajları (Şengül ve ark. 2000)

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

**Çizelge 1.5.** Zeytinyağı Üretiminde Kullanılan Proseslerin Karakteristik Özellikleri  
(Demichelli ve Bontoux 1996)

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Suyu (L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu Karakteristikleri	
			Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Üç fazlı	50-70	5.8	90-110	60-90
İki fazlı	0	0	5-10	10-15
Kesikli	0-40	3.3	40-50	90-130

Çizelge 1.6'da bir ton zeytinin işlenmesine bağlı olarak proseste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi; Çizelge 1.7.'de kesikli ve üç fazlı sistemden gelen zeytinyağı atıksularının özellikleri verilmiştir.

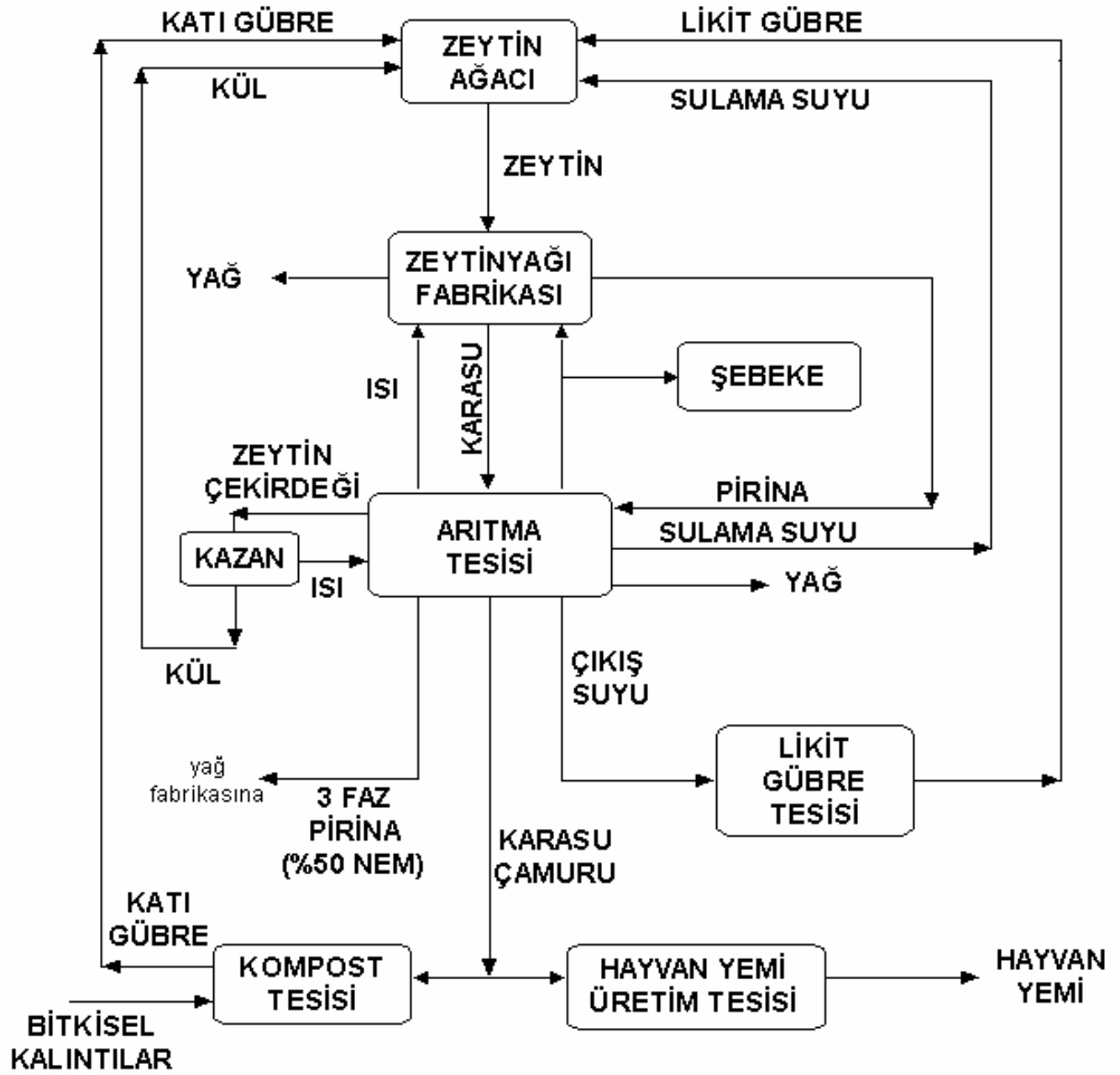
Şekil 1.7.'de entegre zeytinyağı üretim tesisinin akım şeması gösterilmiştir. Bu sistem, daha az su ve enerji kullanımı, atıksu miktarı ve kirlilik yükünün azaltılması için kullanılmaktadır (Şengül ve ark. 2002).

**Çizelge 1.6.** Bir Ton Zeytinin İşlenmesine Bağlı Olarak Proseste Madde ve Enerji Dengesi, Girdi ve Çıktı Analizi (Galli ve Tomati 2002)

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi Miktarları	Çıktılar	Çıktı Miktarları
Kesikli proses	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 L 0.1-0.12 m <sup>3</sup> 40-63 kwsa	Yağ Katı atık (%25 su+%6 yağ) Karasu (%88 su)	~200 kg ~ 400 kg  ~ 600 L
Üç Fazlı proses	Zeytin Yıkama suyu Dekantörü temizleme suyu Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu Enerji	1 t 0.1-0.12 m <sup>3</sup> 0.5-1 m <sup>3</sup> ~10 L 90-117 kwsa	Yağ Katı atık (%50 su+%4 yağ) Atıksu (%94 su+%1 yağ)	200 kg 500-600 kg  1000-1200 L
İki Fazlı proses	Zeytin Yıkama suyu Enerji	1 t 0.1-0.12 m <sup>3</sup> < 90-117 kwsa	Yağ Katı atık (%60 su+%3 yağ)	200 kg 800-950 kg

**Çizelge 1.7.** Kesikli ve Üç Fazlı Sistemden Gelen Zeytinyağı Atıksularının Özellikleri  
(Vlyssides ve ark. 1998, Azbar ve diğ. 2004)

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kesikli</b>	<b>Üç Fazlı</b>
Toplam Katılar	g/L	99.70±28.85	63.50±24.40
Toplam Askıda Katı Madde (AKM)	g/L	4.51±3.27	2.80±2.20
Toplam Uçucu Katılar (UKM)	g/L	87.20±27.57	57.37±21.96
Kül	g/L	9.69±2.58	6.13±2.44
Toplam Organik Karbon	g/L	64.11±10.79	39.82±6.47
Toplam Kjendahl Azotu	g/L	1.15±0.21	0.76±0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Olarak Toplam Fosfor	g/L	0.87±0.14	0.53±0.08
pH	-	4.50±0.60	4.80±0.80
BOİ <sub>5</sub>	g/L	68.71±12.64	45.50±8.20
KOİ	g/L	158.18±32.63	92.50±17.50
Özgül Ağırlık	g/cm <sup>3</sup>	1.05±0.06	1.05±0.03
İletkenlik	mmhos/cm	18.00±5.00	12.00±4.00
Toplam Şeker	g/L	25.86±8.30	16.06±5.92
Yağlar	g/L	2.80±1.03	1.64±0.64
Polialkoller	g/L	4.75±1.77	3.19±1.22
Gliserol	g/L	0.10±0.04	0.06±0.02
Toplam Protein	g/L	28.30±9.95	17.91±6.88
Organik Asitler	g/L	4.88±2.41	3.21±1.23
Toplam Fenolik Bileşikler	g/L	17.15±4.55	10.65±4.08
Fenolik Asitler	g/L	0.48±0.18	0.28±0.10
Taninler	g/L	6.74±2.94	4.01±1.54
Pektinler	g/L	3.25±1.42	2.15±0.76
Toplam Kükürt	mg/L	101.43±14.27	63.00±12.00
Toplam Klor	mg/L	219.48±43.21	124.00±23.00



Şekil 1.7. Entegre Zeytinyağı Üretim Tesisinin Ana Karakteristikleri  
(Şengül ve ark. 2002)

### **1.2.3. Zeytinyağı Üretiminde Oluşan Atıkların Özellikleri**

Zeytinyağı üretimi, hiçbir kimyasal madde kullanılmaması ve büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaması nedeniyle çevre dostu olarak görülse de, üretim sonrasında karasu ve pirinanın atık olarak ortaya çıkması kaçınılmazdır.

#### **1.2.3.1. Karasu**

Zeytin karasuyu, zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atık sudur. Karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, zeytin çeşidine ve ekstraksiyon metodlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Vlyssides ve ark. 1996, İkizoğlu ve Haskök 2005).

Karasu, koyu kahverengi-menekşe tonlarından siyaha kadar değişen renklindedir. Değerli iz elementler, potasyum, fosfor gibi elementler ve organik bileşikler içermektedir. Organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler gelmektedir (Oktav ve Özer 2002). Polifenolik maddeler zeytin karasuyuna fitotoksik ve antimikrobiyal özellikler kazandırmakta ve değerli antioksidanlar olarak bilinmektedir (Nergiz 2000). Karasuda en fazla bulunan fenolik 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 hidroksityrosol'dur (Boskou 1996). Zeytin karasuyunun kimyasal bileşimi Çizelge 1.8.'de verilmiştir.



**Çizelge 1.8.** Zeytin Karasuyunun Kimyasal Bileşimi (Güneç 2003)

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	En Yüksek	En Düşük	Orta
Su	94.15	82.4	83.4
Organik Madde	16.55	3.96	14.8
Yağlar	2.30	0.03	0.02-1
Organik Azot	2.40	0.06	1.2-2.4
Toplam Şeker	8.00	0.10	2-8
Organik Asitler	1.50	0.20	0.5-1.0
Pektinler ve Taninler	1.50	0.20	0.5-1.30
Polifenoller	2.40	0.13	0.5-1
Mineral Maddeler*	7.20	0.40	1.8

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

Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Genellikle karasuyun kirlilik değerleri BOİ<sub>5</sub>=35-110 g/L, KOİ=45-170 g/L, AKM=1-9 g/L, fenol=0.5-24 g/L arasında değişmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006). Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verileri Çizelge 1.9.'da verilmiştir.

**Çizelge 2.9.** Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Parametre (g/L pH hariç)	Andreozzi ve ark. 1998	Azzam ve ark. 2004	İnan ve ark. 2004	Bressan ve ark. 2004	Ahmadi ve ark. 2005	Kestioğlu ve ark. 2005	Bettazzi ve ark. 2006
pH	5.09	4.5	4.6	4.9-5.5	5.38	4.7	4.4-4.8
KOİ	102.5	320	48.5	60-180	167-181	186	262.8-301.6
AKM	9.8	21.78	1.78	-	36-39	65	-
Fenol	0.95	3.1	-	4-5	-	9.7	9.6-10.6
Yağ-gres	-	-	-	-	-	35	-
Top.-N	121.8	-	-	-	0.08	0.67	-
Top.-P	6.2	-	-	-	5.2	0.18	-

Çizelge 1.9.'dan da görüldüğü gibi oldukça yoğun kirlilik içeren karasuyun karakterizasyonunu, SKKY Tablo 5.5'de verilen deşarj kriterlerine (Çizelge 1.10) indirebilmek için farklı arıtma yöntemlerinin uygulanma gerekliliği bulunmaktadır.

**Çizelge 1.10.** SKKY Zeytinyağı Fabrikası Atıksuları İçin Tablo 5.5.'de Belirlenen Deşarj Kriterleri (Anonim 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	250	230
Yağ ve Gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9

Karasuyun yüksek organik madde kirliliği, parçalanmaya dayanıklı fenolik bileşikler ve yağ asitlerini içermeleri, üretimin sezonluk yapılması, işletmelerin küçük (10-100 m<sup>3</sup> debili) ve geniş bir alanda dağınık yerleşmeleri atıksuyun arıtımında karşılaşılan güçlüklerdir (Ergüder ve ark. 2000, Mantzavinos ve Kalogerakis 2005).

### 1.2.3.2. Pirina

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

Zeytin üreten ülkelerde oluşan pirinanın enerji elde etmek amacıyla yakıt olarak kullanımı yaygın olan bir uygulamadır. Balıkesir ilinde üretilen pirinanın tamamı yakıt olarak kullanılmaktadır. Ancak, özellikle yarattığı hava kirliliği ve yanarken yaydığı koku açısından bazı sakıncaları vardır (Güvenç 2003).

Yakıt olarak kullanılacak pirinanın özellikleri Çizelge 1.11'de verildiği gibi olmalıdır:

**Çizelge 1.11.** Yakıt Olarak Kullanılacak Pirinanın Özellikleri (Gemici 2002)

<b>Parametreler</b>	<b>Değerler</b>
Nem	%20
Kül	%2.97
Yağ	%2.5
Karbon	%45.3
Oksijen	%27.6
Hidrojen	%5.9
Azot	%1.85
Toplam kükürt	%0.15
Alt ısı değeri	4480 kcal/kg
Üst ısı değeri	4847 kcal/kg

Pirina hayvan yemi katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Besin değeri olarak 1.6 kg pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir (İlten ve ark. 2000). Pirina aynı zamanda kompozit gübre elde edilmesinde de kullanım alanı bulmuştur. Yapılan çalışmalarda, fitotoksik olmayan ve organik madde içeriği yüksek olan kompostlanmış pirinanın bahçe bitkilerinin yetiştirilmesinde ve toprağın güçlendirilmesine ihtiyaç duyulan arazilerde kullanılabilirliği belirtilmiştir (Parades ve ark. 2001, Riffaldi ve ark. 1993, Rosa ve ark. 2001). Özel tesis ve teknoloji gerektirmesi ve kokusundan dolayı pirina, ülkemizde hayvan yemi olarak kullanılmamaktadır.

Pirinadan, fermantasyon yoluyla lipaz gibi kimyasal maddeler üretilmektedir. Hidroliz edildikten sonra destile edilerek aktif karbon, metanol, asetik asit, karbon elde edilmesi denenmiş ve başarılı olunmuştur (Alkhamis ve ark. 1999).

Pirinadan piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesi özellikle son yıllarda yaygınlaşmıştır. Pirinadaki 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 pirinanın pirolizi sonucunda gerçekleştirilmiştir (Zanzi ve ark. 2001, Zabaniotou ve ark. 2000). Pirinanın genel özellikleri Çizelge 1.12.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.12.** Pirinanın Genel Özellikleri (İlten ve Vardar 2002)

<b>Parametreler</b>	<b>Demirbaş 1997</b>	<b>Zabanistau ve ark. 2000*</b>	<b>Masghouni ve Hassairi 2000</b>	<b>Zanzi ve ark. 2001</b>
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	-

\*zeytin çekirdeği

### **1.3. Zeytinyağı Atıksularının Arıtma Alternatifleri**

Atıksuların arıtımını genel olarak fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, biyolojik arıtma ve ileri arıtma şeklinde ayırmak mümkündür (Kestioğlu ve Şen 2003). Arıtmada önemli olan husus atıksuyu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde istenen deşarj kriterlerine kadar ekonomik bir şekilde getirmektir.

Atıksu arıtma tesislerinde fiziksel arıtma, atıksulardaki büyük partiküllerin ve askıda katı maddelerin, yoğunluk, büyüklük, ağırlık gibi bazı fiziksel özelliklerinden ve yerçekiminden faydalanarak uzaklaştırılmasıdır (Kestioğlu 2001). Fiziksel arıtma tanklarını yapmak ve çökelen çamuru ortamdan uzaklaştırmak gibi temel işlemleri içerdiğinden en ekonomik arıtmadır.

Kimyasal arıtma; suda askıda veya çözülmüş halde bulunan kirleticilere dışarıdan kimyasal madde ilave edilerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Çökeltme sonucunda oluşan çamur, bertaraf açısından problem oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasal madde sarfiyatı arıtma maliyetini arttırmaktadır.

Biyolojik arıtmada amaç, atıksularda askıda ve çözülmüş halde bulunan kirletici organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik kütleler haline getirilerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Atıksularda bulunan organik maddeler, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak stabil hale getirilmektedir (Kestioğlu 2001).

İleri arıtma teknikleri, günümüz teknolojisinde zamanla uygulamaya girmektedir. Elde etmek istediğimiz deşarj kriterlerini sağlayan ve arıtma maliyetini yükseltmeyen ileri arıtma yöntemini seçmek ve uygulamak çevre mühendisinin önemli bir görevidir.

Zeytin üretimi sonrasında açığa çıkan karasuyun, organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksektir. Bu sebeple, karasuyun arıtılması ve bertaraf edilmesi, önemli çevre problemleri arasında yer almaktadır. Yüksek kirlilik içeren karasuyun arıtımı için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Karasuyun çevreye verilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademedен oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma uygulamalarından geçirilmesi gerekmektedir (Şengül ve ark. 2002).

Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan yöntemler, fizikokimyasal arıtma (Mitrakas ve ark. 1996), aerobik arıtma (Fadil ve ark. 2003, Tziotzios ve ark. 2007), anaerobik arıtma (Ergüder ve ark. 2000), aerobik arıtma+Fenton oksidasyonu (Kotsou ve ark. 2004), kimyasal arıtma (Aktaş ve ark. 2001, Oktav ve Şengül 2003, De Rosa ve ark. 2005, Sarika ve ark. 2005, Ginos ve ark. 2006), kimyasal+biyolojik arıtma (Bressan ve ark. 2004), arazide arıtım (Kocaer ve ark. 2004), elektrokoagülasyon (İnan ve ark. 2004, Tezcan Ün ve ark. 2006), adsorpsiyon (Al-Malah ve ark. 2000, Azzam ve ark. 2004), ileri oksidasyon prosesleri (Canizares ve ark. 2007), membran prosesler (Paraskeva ve ark. 2007), elektro-Fenton (Khoufi ve ark. 2004), elektroFenton+anaerobik arıtma (Khoufi ve ark. 2006), kompostlaştırma (Vlyssides ve ark. 1996) şeklinde sıralanabilir.

### **1.3.1. Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri**

Zeytin karasuyunun fizikokimyasal arıtımında kullanılan yöntemlere örnek seyreltme, havalandırma, buharlaştırma, sedimentasyon, filtrasyon, santrifüjleme distilasyon, kompostlaştırma, yakma ve piroliz, asit kraking, kimyasal pıhtılaştırma ve kimyasal çöktürme verilebilir. Bu proseslerin hiçbiri tek başına karasuyun organik yükünü ve toksisitesini deşarj limitlerine düşürememektedir. Seyreltme, biyolojik arıtımda toksisiteyi azaltmak için çok sık kullanılan bir yöntemdir. Buharlaştırma ve sedimantasyonda, susuzlaştırma fazı ve sonradan ortaya çıkan organik madde

bozunmasıyla karasu %70-75 derecesinde yoğunlaştırır. Ancak açık sedimantasyon ve buharlaştırma alanlarında büyük koku problemi vardır. Karasuda solar damıtma uygulanması, suyun içeriğinin %15 konsantrasyonda ve 9 gün alıkoyma süresinde KOİ giderme veriminin %80'nin üzerinde başarılabilirdiğini göstermiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Yakma ve piroliz gibi termal arıtım metodları aynı zamanda, zeytinyağı tesislerinde yakıt yükleme için enerji geri dönüşümü anlamına gelmektedir. Yakma ve piroliz atık hacminin azaltılması ve enerji geri dönüşüm olasılığının geliştirilmesi avantajlarına sahiptir, ama bu yöntemler pahalı imkanlar gerektirmektedir ve atmosfere verdiği toksik maddelerle emisyon oluşumuna neden olmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Santrifüjleme ve filtrasyon, suların pH ve iletkenliğini artırır, ve faz ayrılması ile organik maddeyi azaltır. Genellikle koagülasyon, flokülasyon veya adsorbsiyon teknolojileri ile birlikte kullanılarak, organik maddenin verimli bir şekilde giderilmesini sağlamaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006). Karasuya önce santrifüj ve filtrasyon uygulandıktan sonra aktif kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulması ile fenol için %81, organik madde için %71 giderme verimi elde edilmiştir (Al-Malah ve ark. 2000).

Karasuyun 5.4 olan pH'ı %98 saflıktaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile pH=2'ye ve %10'luk Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi ile pH=7'ye ayarlamışlardır. pH=2 ve pH=7'deki karasu numuneleri 20 µm gözenek çapına sahip kartuş filtreden ayrı ayrı filtrelemişlerdir. Bu numunelerde 60 dakika sonunda ulaşılan KOİ ve AKM giderme verimleri sırasıyla %55.8 ve %50.3'tür. pH=2'de kartuş filtre filtrasyonu ile çok daha yüksek KOİ giderme verimlerine (%55.8) ulaşmışlardır (Oktav Akdemir ve Özer 2007).

Al-Malah ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada ham suyu 3 ay çökelmeye tabi tutmuşlar, 3 ay sonunda üst suyu santrifüjlemişler ve ardından Whatmann 40 filtre kağıdından, 500 mmHg basınç altında vakum filtrasyon yapmışlardır. Bu üç işlemin arka arkaya kullanılması sonucunda elde edilen KOİ giderme verimi %25 bulmuşlardır.

Karasuyun fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, pH değerini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 2'ye indirdikten sonra santrifüjleyerek %47 yağ-gres, %68 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Mitrakas ve ark. 1996).

### **1.3.1.1. Doğal Yolla (Lagünlerde) Buharlaştırılması**

Akdeniz ülkelerinin çoğunda işlem sonrasında açığa çıkan karasu buharlaştırma lagünlerine boşaltılmaktadır. Bu yöntemde KOİ giderme verimi düşük, alan gereksinimi yüksek, maliyeti düşüktür. Lagün derinlikleri buharlaşmaya uygun olarak inşa edildiği için yaz ayları sonunda tüm suyun buharlaşması mümkün olmaktadır. Suyun buharlaşmasını takiben lagünde kalan kek şeklinde kuru atık toplanarak gübre olarak değerlendirilmektedir (Oktav ve Özer 2002).

İspanya'da geliştirilen yeni buharlaştırma prosesleri doğal hava ile karasuyun buharlaştırılması prensibine dayanmaktadır. Karasu, üzerinde özel delikler açılmış olan plakalardan su zerrecikleri şeklinde geçirilmektedir (spreylenmektedir). Bu sayede hava ile temas yüzeyi artarak panellerin etrafını çevreleyen hava sayesinde su buharlaşmaktadır. Bu sistemin enerji ihtiyacı geri devir pompalarıyla sınırlıdır. Hava koşullarının yağışlı olması durumunda bu yöntem uygun değildir. Oluşabilecek koku sorunu da bir diğer dezavantajdır. Karasuyun oldukça güçlü ve istenmeyen kokusu nedeniyle tesisler yerleşim yerlerinden uzağa inşa edilmeli ve rüzgar ile kokunun taşınmamasına da özen gösterilmelidir (Rozzi ve Malpei 1996).

Lagünlerde havaya verilen buhardaki kirlilik nedeniyle, bu yöntemin günümüzde AB kriterlerine uygun olmadığı düşünülmektedir.

Portekiz'de yapılan bir çalışmada ise, karasuyun arıtımında buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. Yüksek kirliliğe sahip atıksuların arıtımında uygulanan bu teknoloji, plakaların üzerinden geçen su filmi ile yarı doymun hava akımı arasındaki kütle transferi esasına dayanmaktadır. 30° eğimli plakalardan oluşan sistemde, etkili bir katı-sıvı faz ayrımı gözlenmiştir. Sıcaklık, rüzgar gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmış, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmıştır. Katı kısmın plakalardan

sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkündür (Şengül ve ark. 2002).

Lagünlerin işletimi kolay olmasına karşın birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Yetkin ve Gökçay 2002):

- ✓ Yüksek arazi maliyeti
- ✓ Askıda katı madde için ön arıtma gereksinimi
- ✓ Yüzen yağ tabakasının ön arıtım gerektiren bir sorun olarak görülmesi
- ✓ Yeraltı suyunun kirletilme riskinin bulunması
- ✓ Koku ve sinek problemi yaratabilmesi
- ✓ Oluşabilecek fitotoksisite yüzünden alanın ilerde tarım amaçlı kullanılamaması
- ✓ Küçük hacimlerde istenmeyen taşmaların gerçekleşebilmesi
- ✓ Zeytinyağı atıksuyu üretiminin yılın soğuk zamanına rastlaması.
- ✓ Buharlaşma dışında çok düşük düzeyde biyolojik arıtım olması.

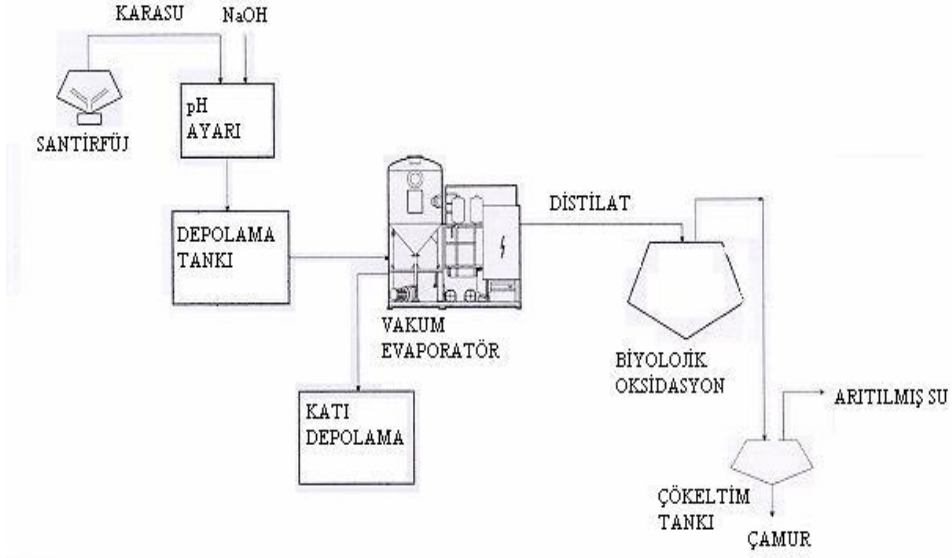
#### **1.3.1.2. Vakumlu Buharlaştırma (Evaporasyon) Yöntemi**

Karasu arıtımında, 1997 yılında İtalya'da yapılan bir çalışmada, vakumlu buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışma aşağıda kısaca özetlenmektedir.

Buharlaşma, vakumlu evaporatörde, şu koşullarda gerçekleşmektedir: basınç 5 kPa, sıcaklık 38°C (100°F).

Şekil 1.8.'de vakumlu evaporatörler ile karasuyun arıtımının yapıldığı bir tesisin akım şeması gösterilmiştir (Şengül ve ark. 2002).





**Şekil 1.8.** Vakumlu Evaporatörler ile Karasuyun Arıtımı (Şengül ve ark. 2002)

Evaporatörlerde genellikle iki akım oluşmaktadır: Distilat (sürekli üretilmektedir) ve konsantre kısım (otomatik olarak, kesikli deşarj). Distilasyon verimi yaklaşık %90'dır. Distilat, depolama tankına gönderilmektedir. Distilatın KOİ değeri 3000-4000 mg/L olup, renksiz bir sıvıdır. Bu yüksek kirlilik yükü, karasuyun içerdiği şeker ve uçucu organik kısmın fermantasyonundan oluşan alkol ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Distilasyon işleminden sonra, C:N:P oranının (azot ve fosfor eklenmesiyle) ayarlanması ve ayrıca pH kontrolü sonrasında biyolojik arıtım gerekmektedir. Böylece arıtılmış su deşarj standartlarını sağlayacaktır. Evaporatörden çıkan konsantre kısım, sulu formdadır ve bu kısım, pirina ile veya santrifüj seperatörden çıkan çamur ile karıştırılarak, içeriğindeki yağın geri kazanılabilmesi için, tesisin başına gönderilebilir (Şengül ve ark. 2002).

Bir başka seçenek ise, konsantre kısmın depolanması, düzenli olarak organik gübre veya hayvan yemi üretiminde kullanılmasıdır (konsantre kısım; %14 protein, %8 potasyum içermektedir). Bu sistemin inşa edilmesi kolaydır, ön veya ileri arıtım seçeneklerinde de kolaylıkla kullanılabilir. Şekil 1.8.'de de görüldüğü gibi, proses süresince atıksu bir tankta depolanmaktadır. Zayıf asitlerin, distilasyon sırasında su ile birlikte distile edilmelerini engellemek için, atıksu sodyum hidroksit (NaOH) ilavesi ile nötr hale getirilir. Vakumlu buharlaştırma işlemi uygulanan ham atıksuyun ve

buharlaştırma sonrası kondensasyon ile elde edilen distilatın kirlilik karakteristikleri aşağıdaki Çizelge 1.13.'de verilmiştir (Şengül ve ark. 2002).

**Çizelge 1.13.** Karasuyun Vakumlu Buharlaştırma ile Arıtılabilirliğinin Sonuçları (Şengül ve ark. 2002).

Parametre	Birim	Ham su	Distilat
pH	-	4.1	3.4
Renk	-	Kırmızı	Renksiz
Koku	-	Karakteristik	Tipik
Yoğunluk	g/ml	1.060	-
İletkenlik	$\mu$ S/cm	85300	220
105°C'deki sabit katı madde	%	9.3	-
600°C'deki sabit katı madde	%	6.8	-
Askıda katı madde	mg/L	1550	-
Çökebilir katı madde	mg/L	<0.1	-
KOİ	g/L	32.8	3.9
Klorür	g/L	54	<0.002
Toplam azot	mg/L	26	<0.5
Toplam yağ ve gres	mg/L	70	1.0
Anyonik yüzey aktif maddeler	mg/L	<2	-
Anyonik olmayan yüzey aktif maddeler	mg/L	<3	-
Toplam yüzey aktif maddeler	mg/L	<5	-

### 1.3.1.3. Distilasyon Yöntemi

Distilasyon ve buharlaştırma prosesinde karasuyun içerdiği su buharlaştırılarak, organik ve inorganik madde içeriği arttırılmaktadır. Bu yöntemin uygulanması ile ilgili olarak ilk problem, konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın bertarafıdır. Katı kısmın, hayvan yemi katkısı olarak kullanılması, yüksek potasyum içermesi nedeniyle kısıtlanmıştır. Ayrıca katı kısım distilasyona enerji sağlamak için yakıt olarak da kullanılabilir. Fakat yakma sırasında çıkacak gaz emisyonları, hava kirliliği yaratabilir.

İkinci problem, sıvı kısmın (distilat) tamamen saf bir sıvı olmaması, yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenler içermesidir. Bu bileşenler distilatın 3 g/L gibi yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle distilasyon prosesi sonrasında, C:N:P oranının (azot ve fosfor eklenmesiyle) ayarlanması ve pH kontrolünden sonra biyolojik arıtım

işleminin yapılması gerekmektedir. Böylece arıtılmış su deşarj standartlarını sağlayabilmektedir (Rozzi ve Malpei 1996).

Karasuyun distilasyon metoduyla arıtımı konusu da değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Oktav ve ark. (2001), yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada, distilasyon yönteminin sürekli üretimden gelen zeytinyağı üretimi atıksularına uygulanabilirliğini incelemişlerdir. KOİ konsantrasyonu 96000 mg/L olan karasu numunesinden 600 ml alınarak, distilasyon işlemi uygulanmıştır. İlk 50 ml, ikinci 50 ml ve son 400 ml'lik distilattan numuneler alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Sırasıyla %26, %74 ve %87 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Vitolo ve ark. (1999) karasuyun arıtımı için distilasyon yöntemini kullanmışlardır. Elde edilen distilatın KOİ konsantrasyonu istenen deşarj standartlarını sağlayamadığı için bu suyun distilasyonu takiben biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi ile arıtılmasını önermişlerdir.

Zeytinyağı üretimi atıksularının, distilasyon yöntemiyle arıtımı incelenmiştir. 92000 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip ham atıksuya distilasyon işlemi uygulanmış ve maksimum %93 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Asidik atıksuda %98 KOİ giderme verimi elde edilirken, bazik atıksuda %95 giderme verimine ulaşılmıştır. İki kademeli kimyasal çökeltimden geçirilmiş atıksuya distilasyon prosesi uygulanmasıyla maksimum %99 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Oktav ve Şengül 2003).

#### **1.3.1.4. Kompostlaştırma Yöntemi**

Ko-kompostlama (birlikte kompostlama), zeytinyağı atıksuyunun bir katı faz ile birlikte arıtımını içermektedir. Katı faz dolgu maddesi olarak görev yapmakta, sıvı kısım ise sürekli olarak verilmekte ve nemlilik ile besin kaynağı olarak çalışmaktadır. Bunun sonucunda azot açısından zenginleştirmekte ve kompost yığınının ortaya çıkan ısı sonucunda da suyu uçurulmaktadır. Kullanılabilecek katı faz için evsel katı atıklar, arıtma tesis çamuru, kümes atıkları, zeytin çekirdekleri örnek olarak verilebilir. Bu prosesin avantajı, toplam organik maddenin geri kazanımı, ucuz maliyet ve verimli toprak eldesidir (Vlyssides ve ark. 1998). Ayrıca lagünlerde elde edilen zeytinyağı atıksuyu çamuru ile bilinen klasik kompostlama da uygulanabilir ve aynı avantajlar elde

edilebilir. Kompostlamanın her iki çeşidinin de başarılı olduğu görülmüştür. Kompost, 30-100 m<sup>3</sup>/ha/yıl dozla tarımda gübre olarak kullanılabilir (Demircan 1998, Yetgin ve Gökçay 2002).

Kompostlama işleminde, CO<sub>2</sub>, su buharı, mineraller ve kararlı organik madde oluştuğundan, karasuyun geri kullanımı için pratik ve ekolojik bir yöntemdir. Bu sayede karasu ve pirininin herhangi bir fitotoksik etkisi olmaksızın organik gübre olarak kullanılması sağlanabilir (Monteoliva-Sanchez ve ark. 1996, Oktav ve Özer 2002).

### 1.3.1.5. Kimyasal Pıhtılaştırma ve Kimyasal Çöktürme

Kimyasal pıhtılaştırma, atıksuda elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloid maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle bir araya getirilmesi olayıdır. Kimyasal çöktürme ise, atıksularda çözülmüş halde bulunan, toksik etki yapan maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle suda çözünmeyen bileşikler haline getirilip çöktürülmesidir. Genel olarak kimyasal arıtmada FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Ca(OH)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve ark. 2001, Kestioğlu 2001). Kimyasal arıtma büyük miktarda inorganik karasu bileşenlerini giderirken, organik kirliliklerin giderilmesinde çok verimli değildir (Zouari 1998, Şengül ve ark. 2002).

Samsunlu ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmalarda, karasuya kimyasal çöktürme işlemleri uygulanmıştır. Bu amaçla kullanılan çeşitli koagülantların arıtma verimi üzerine etkileri incelenmiştir (Çizelge 1.14.) (Mermertaş 2004).

**Çizelge 1.14.** Kullanılan Koagülantların KOİ Giderme Verimi Üzerine Etkileri (Samsunlu ve ark. 1998, Mermertaş 2004).

Uygulanan Koagülant Türü	KOİ Giderme Verimi(%)
Kireç	50
Demir Klorür	45
Demir Sülfat+Kireç	54
Demir Sülfat+KireçPolielektrolit	55
Kireç+Organik Polielektrolit	54
Sülfirik Asit	49

Karasuda kimyasal arıtmanın denendiği bir çalışmada, demir ve kireç ile birlikte fenolik adsorbant olarak sentetik reçine ve hidrojen peroksit kullanılarak %50 civarında KOİ gideriminin yanı sıra, %50 renk giderimi de kısa sürede sağlanmıştır (Zouari 1998).

Aydın ve ark. (2002) tarafından yapılan fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, koagülant olarak demir sülfat, demir klorür ve alüm kullanılmış (dozajlar 250, 500, 750, 1000, 1500 ve 2000 mg/L uygulanmıştır) ve KOİ giderme verimleri incelenmiştir. Sonuç olarak pH=3.35 değerinde 2000 mg/L dozunda FeSO<sub>4</sub> kullanımıyla %52 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Kireç kullanılarak yapılan kimyasal arıtma çalışmalarında, Lolos ve ark. (1994) %28 AKM ve %77 yağ-gres, Tsonis ve ark. (1989) %20-30 KOİ, Aktaş ve ark. (2001) %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifenol ve %61-80 azot, Oktav ve Şengül (2003) %13 KOİ, %31 AKM ve %14 yağ-gres giderme verimi elde etmişlerdir.

Zeytin karasuyunun çitosan kullanılarak hava flotasyonu ile arıtılabilirliğini araştıran Meyssami ve Kasaeian (2005), hava flotasyonu deneylerinde, 100 ppm çitosan konsantrasyonu, 3 L/dak. hava akış oranı, 45 saniye havalandırma süresi, 20°C sıcaklık ve pH=6'da %95 oranında KOİ giderme verimi sağlamışlardır.

Karasu örneklerinde kireç+katyonik polielektrolit ve demirsülfat+katyonik polielektrolit ile kimyasal arıtma gerçekleştiren Ginos ve ark. (2006), KOİ'de %10-40, toplam fenolde %30-80 oranlarında giderme verimi elde etmişlerdir. Organik madde giderimini artırmak için Fenton uygulaması sonucunda da, KOİ giderimi %60'a kadar çıkmıştır.

### **1.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtmada, organik madde ve inorganik nütrientlerin giderimi sağlanmaktadır. Mikroorganizmaların atıksuya

adaptasyonları ve fenolik maddelerin mikroorganizmaları inhibe etmemesi, biyolojik arıtmada üzerinde önemle durulması gereken konulardır (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006).

Karasu, zeytin özsuyunun seyreltilmiş kısmı olması nedeniyle biyolojik olarak kolayca parçalanabilir olduğu kabul edilebilir. Fakat karasuyun içerdiği polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızlı parçalanması ve arıtma tesisinin düşük maliyetli olmasından dolayı oldukça zor olmaktadır (Rozzi ve Malpei 1996).

### **1.3.2.1. Aerobik Arıtma**

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikro organizmaların oksijen varlığında kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanır. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksudaki düşük konsantrasyonlarda bulunan çözülmüş ve koloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Aerobik biyolojik işlemlerde organik madde içeriği çok yüksek olan karasu gibi sıvı atıkların arıtılması diğer yöntemlerle kıyaslandığında genellikle tercih edilmemektedir. Aerobik yöntemlerden klasik aktif çamur yönteminde 1 kg BOİ<sub>5</sub>'nin giderilmesi için 1 kwsa enerjiye ihtiyaç duyulması, ortaya çıkan çamurun çok fazla olması bu sistemin önemli dezavantajlarından. Proses 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda etkilidir (Rozzi ve Malpei 1996).

Yüksek fenol konsantrasyonu biyolojik ayrışmayı inhibe eder ve belli ölçüde ekotoksikite gösterir. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı için fenolün eliminasyonu gereklidir. Karasuyun fenolik içeriği, bu konuda çalışan kişileri aromatik bileşenleri giderebilen organizmaları kullanmaya yöneltmiştir. Yapılan çalışmalarda karasuyun yapısında bulunan fenolü giderebilen değişik mantar türleri kullanılmıştır (Garcia ve ark. 2000).

Aerobik arıtma ile karasuda 24 saatte elde edilen %80 mertebesindeki KOİ giderme veriminin önemli düzeyde olduğu ifade edilmiştir (Scioli ve Vollaro 1997). Ancak bu

verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiği belirtilmektedir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, %20-25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekmektedir (Oktav ve Özer 2002).

Karasuyun *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla aerobik arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada, *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *C.tropicalis* mikroorganizmalarıyla sırasıyla, KOİ'de %55, %52.5, %62.8 ve polifenollerde ise %46.6, %44.3 ve %51.7 oranlarında giderme verimi sağlanmışır (Fadil ve ark. 2003).

Santrifüj ile ön arıtmadan geçen karasuyun tek hücreli maya ve mantarlarla biyolojik ayrışabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, kesikli reaktörde biyokütle kullanılarak, 35°C sıcaklık ve pH=4.5'da karasuyun aerobik bozunması ile %86 KOİ, %70 toplam fosfor giderme verimine ulaşılmışır (Caffaz ve ark. 2007).

Karasuyun aerobik arıtımının laboratuvar ve pilot ölçekte denendiği bir başka çalışmada ise, fenolik madde maksimum %82-90 ve KOİ %86-91 oranlarında giderilmiştir (Tziotziou ve ark. 2007).

Ergül ve ark. (2009) karasuyu seyreltmeden ve nütrient eklemeyen, *Trametes versicolor* mantarını kullanarak biyolojik olarak arıtmaya çalışmışlar ve %78 oranında toplam fenollerini gidermişlerdir.

### **1.3.2.2. Anaerobik Arıtma**

Anaerobik mikroorganizmalarla gerçekleştirilen bu proses, hidroliz, asitogen ve metanogen olmak üzere üç ana adımdan oluşmaktadır. Anaerobik arıtma, karasu arıtımında kullanılan diğer metotlar içinde en çok kullanılan arıtmadır. Düşük enerji gereksinime sahip olan bu metotta, az çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Anaerobik arıtım teknolojileri ise KOİ derişimi 1500 mg/L'den büyük atıksuların arıtılmasında, düşük miktarda atık çamur oluşturma (aerobik arıtıma göre 20 kat daha az), işlem sırasında açığa çıkan gazların (biyogaz) kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Karasu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörlerin henüz pilot ölçekli olarak uygulandığı fakat endüstriyel ölçekte uygulanmasının tam olarak gerçekleştirilmediği bildirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabilirdiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, yukarı akışlı çamur yatak (UASB) reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği ortaya konmuştur. İki prosesin de sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtmanın gerektiği görülmüştür (Improlive 2002).

Karasuyu anaerobik arıtım için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu su içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Karasuyun *Aspergillus niger* ile ön arıtımı, bu suyun toksik etkisini azaltmakta, metan bakterilerinin daha iyi çalışmasını sağlamaktadır (Hamdi 1991).

Zeytin karasuyunun kesikli reaktörlerle anaerobik arıtımının incelendiği bir çalışmada, anaerobik prosesler sonucunda KOİ %85-93 oranlarında giderilebilmiştir (Ergüder ve ark. 2000).

Seyreltilmiş karasuyun yukarı akışlı çamur yatak (UASB), yukarı akışlı anaerobik filtre (UAF) ve hibrit tipi anaerobik reaktörlerde arıtılabilirliğinin araştırılması sonucunda, maksimum %89, ortalama %60-65 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Filibeli ve Büyükkamacı 2002).

Azbar ve ark. (2009) zeytin karasuyunun laboratuvar ölçekte, anaerobik biyolojik arıtımını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar, 0.45 ve 32 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün arasındaki değerlerde, 11 farklı organik yükleme yapılarak, 477 gün deneme süresi boyunca takip edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, %50-94 KOİ, %39-80 toplam fenol, %0-54 renk, %19-87 AKM giderme verimleri elde edilmiştir.



Anaerobik arıtmanın aerobik arıtmaya göre üstün tarafları şunlardır (Güvenç 2003, Filibeli ve ark. 2000):

- ✓ Stabilize olmuş az miktarda atık çamur bırakması,
- ✓ Az miktarda besin elementi gerektirmesi,
- ✓ Havalandırma için gerekli olan enerjiden tasarruf edilmesi,
- ✓ Metan gazı üretilmesi,
- ✓ Çıkış suyundan gübre olarak yararlanma olanağının olması,
- ✓ Adapte olmuş anaerobik çamurun beslenme yapılmaksızın uzun süre muhafaza edilebilmesi.

Anaerobik sistemin aerobik sisteme göre dezavantajları şunlardır (Güvenç 2003, Filibeli ve ark. 2000):

- ✓ Anaerobik bakterilerin toksik maddelere karşı aşırı hassasiyeti,
- ✓ Ayrışma ve parçalanma işlemlerinin başlangıçta oldukça yavaş olması,
- ✓ Sisteme dışarıdan belli düzeyde ısı verilmesi,
- ✓ Uzun biyolojik katı madde bekleme süreleri,
- ✓ Nitrifikasyonun mümkün olmaması,
- ✓ Aerobik bir son işlemin gerekmesi,
- ✓ Çok hızlı çalışan birçok anaerobik arıtma sisteminde pratik uygulama düzeyinin henüz az olması.

Maksimum giderme verimini sağladıkları zaman bile, tek başına aerobik veya anaerobik prosesler deşarj kriterlerine ulaşamamaktadırlar. Bu nedenle biyolojik arıtmayla kombine edilmiş sistemler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır.

Karasuyun arıtımı için, ozonlama, aerobik arıtma, aerobik arıtma+ozonlama ve ozonlama+aerobik arıtma yöntemleri uygulanmış ve ozonlamada KOİ'de %17-28 oranlarında, aerobik arıtmada KOİ'de %81-88 oranlarında giderim sağlanmıştır. Birleşik halde uygulanan her iki sistemde de KOİ giderme veriminin %82 olduğu bulunmuştur (Benitez ve ark. 1999).

Karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra anaerobik biyolojik arıtımı Beccari ve ark. (1999) tarafından araştırılmıştır. Fiziksel metotlarda sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon ve ultrafiltrasyon (UF) prosesleri denenmiştir. Ön arıtma olarak uygulanan UF prosesiyle %99.9 oleik asit, %60.2 polifenol ve %65 KOİ giderme verimleri sağlanmıştır. Kireç ile ön arıtmadan geçirilen karasuyun anaerobik ayrıştırılmasının incelendiği bir başka çalışmada da, %91 KOİ, %98 lipit ve %63 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Beccari ve ark. 2001).

Zeytin karasuyu ve çeşitli atıkların birlikte biyolojik olarak ayrışabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Angelidaki ve ark. (2002) zeytin karasuyu ve domuz gübresinin anaerobik ayrışması sonucunda %75'den fazla KOİ, %75-100 oranlarında basit fenolik bileşiklerin giderildiğini, Gizgis ve ark. (2006) karasu ve evsel atıksuyun anaerobik ve aerobik biyolojik arıtımı ile %75-95 oranlarında AKM giderildiğini, Boukchina ve ark. (2007) karasuyun, evsel atıksu ve evsel çamur ile arıtıldığında, %70-85 KOİ giderildiğini gözlemişlerdir.

Yüksek kirlilik içeren zeytin karasuyunun toksik etkilerini azaltmak için katalitik oksidasyon ve sonrasında biyolojik arıtma uygulayan Bressan ve ark. (2004), oksidasyon ile %80-90 oranında, biyolojik arıtma ile %90'nın üzerinde KOİ giderimi, Khoufi ve ark. (2007) anaerobik biyolojik arıtımından önce uyguladıkları elektrokoagülasyon ve çökeltme ile %43 KOİ, %76.2 fenol, %75 bulanıklık, %71 AKM, %90 renk giderme verimleri elde ederken, Khoufi ve ark. (2006) elektro-Fenton prosesi ile %65.8 oranında polifenolik bileşikleri gidermişler ve anaerobik arıtma ile atıksuyun toksisitesini %66.9 oranında düşürmüşlerdir.

Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ve aerobik biyolojik arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Beltrán-Heredia ve ark. (2001) Fenton prosesiyle %32 oranında KOİ, Fenton prosesinden sonra uygulanan aerobik arıtma ile %73-84 oranlarında KOİ, ozonlama ile %27 oranında KOİ, ozonlamadan sonra uygulanan aerobik biyolojik arıtmayla %70 oranında KOİ giderimi, Kotsou ve ark. (2004) biyolojik arıtma öncesinde uyguladıkları kimyasal oksidasyon ile %41 toplam fenol, %85 basit fenolik bileşikler ve %70 oranında KOİ giderimi sağlamışlardır.

Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, gallik asitle oluşturulan sentetik çözeltilerde Fenton prosesiyle %80 toplam fenol ve %40 KOİ giderimi, kumarik asitle oluşturulan çözeltilerde %36 toplam fenol ve %20 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aerobik kesikli reaktörde ise %86 KOİ ve %70 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Bettazzi ve ark. 2006).

Zeytin karasuyunun arıtımında yapılan bir çalışmada, pilot ölçekte elektro-Fenton, anaerobik biyolojik arıtma ve ultrafiltrasyon kombinasyonu denenmiştir (Khoufi ve ark. 2009). Ön arıtma olarak uygulanan anaerobik biyolojik arıtma ile 4.5 günde %75 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Elektro-Fenton prosesi ile %50 KOİ, %95 fenolik bileşiklerin giderimi sağlanmıştır. Son arıtma olarak uygulanan ultrafiltrasyon ile toksik olmayan anaerobik atıkların ve polifenollerin tamamı giderilmiştir.

Karasuyun anaerobik biyolojik arıtmadan sonra membran prosesler denenerek arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, 8.9 g KOİ/L-gün organik yükleme oranı ve 3.75 gün hidrolik bekleme süresi sonunda, %72 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. %80'e varan KOİ giderimleri < 3.5 g KOİ/L-gün olan organik yükleme oranıyla sağlanmıştır. Membran prosesler sonucunda permeatın KOİ değeri 0.1 g/L bulunmuştur (Stamatelatos ve ark. 2009).

Yapılan bir çalışmada iki farklı zeytin karasuyunda biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri denenmiştir (Afify ve ark. 2009). Biyolojik arıtmada *Aspergillus wentii*, *Aspergillus niger*, *Pleurotus ostreatus* gibi farklı tür mantarlar kullanılmıştır. %10 oranında seyreltilmiş karasuda *A. wentii*, *Pleurotus ostreatus* ve *A. niger* mantarlarının KOİ ve fenolik bileşikleri giderme verimleri sırasıyla, %62.2-80.9, %59.3-79.6, %40-72.9'dur. İleri arıtmada ise, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve Fenton prosesini tannik asitle oluşturulan çözeltilerde denenmiştir. 40 dak. sonunda 0.55 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda %74.4 oranında fenol bileşikleri giderilmiştir.

Karasuyun arıtımında kullanılan ön arıtma ve biyolojik arıtma yöntemlerinin özet gösterimi Çizelge 1.15.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.15.** Karasuyun Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma ve Biyolojik Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi

Yöntem	Verim	Açıklama	Referans
Fiziksel Ön Arıtma+Anaerobik Arıtma	UF prosesiyle %99.9 oleik asit, %60.2 polifenol ve %65 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ön+Anaerobik arıtmada, %64.4-85 KOİ giderilmiştir.	Sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon, ultrafiltrasyon prosesleri denenmiştir.	Beccari ve ark. 1999
Ozonlama, Aerobik Arıtma, Aerobik Arıtma+Ozonlama, Ozonlama+ Aerobik Arıtma	Ozonlama ile %28 KOİ giderimi, aerobik arıtma ile %88 KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.	İki prosesin birleşik uygulaması sonucu %82 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Benitez ve ark. 1999
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi, Anaerobik Arıtma	İleri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi elde edilmiştir.	%90 KOİ biyolojik arıtma ile giderilmiştir.	Benitez ve ark. 2001
Kimyasal Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	Aerobik biyolojik arıtma ile %70 KOİ ve %90 fenol giderimi sağlanmıştır.	Kimyasal oksidasyon olarak Fenton ve ozonlama kullanılmıştır.	Beltrán Heredia ve ark. 2001
Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	Kimyasal arıtma ile %80-90, biyolojik arıtma ile %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.	Katalitik oksidasyon ve biyolojik arıtmayı araştırmışlardır.	Bressan ve ark. 2004
Kimyasal Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	%41 ve %85 toplam ve basit fenol, %70 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir.	Biyolojik arıtmada Aspergillus niger bakterisi kullanılmıştır.	Kotsou ve ark. 2004
İleri Oksidasyon+ Aerobik Arıtma	%60 fenol ve %23 KOİ Fenton prosesiyle, %86 KOİ ve %70 fenol aerobik arıtma ile giderilmiştir.	Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun arıtılabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve ark. 2006
Elektro-Fenton+ Sedimentasyon+ Anaerobik Arıtma	Elektro-Fenton+sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi sağlanmıştır.	Toksisitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansı artırılmıştır.	Khoufi ve ark. 2006
Fiziko-elektro-kimyasal Arıtma+Anaerobik Arıtma	Elektrokimyasal arıtma ile KOİ %43, renk %90, fenol %76, bulanıklık %75, AKM %71 oranında giderilmiştir.	Anaerobik arıtma ile %70 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Khoufi ve ark. 2007

### 1.3.3. İleri Arıtma Yöntemleri

#### 1.3.3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca  $\text{OH}^{\bullet}$  radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidandır (Loraine ve Glaze 1992). İOP'de, oksidantın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşmektedir. Son yıllarda zeytin karasuyunun arıtımında oksidasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin kullanımına ilgi her geçen gün artmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon kullanılmasının amacı istenmeyen kimyasal maddelerin zararsız hale dönüştürülmesidir. Kimyasal oksidasyon ile anorganik maddeler ve organik maddeler (fenoller, aminler, hümik asitler, ve diğer renk, tat ve koku oluşturan bileşikler, bakteriler, algler ve toksik bileşikler) arıtılabilmektedir. Bu amaçla oksijen, ozon, hidrojen peroksit vb. oksidasyon maddeleri kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997).

Çalışmada kimyasal oksidasyon denemelerinde değişik oksidantlar ile arıtılabilirlik denemeleri yapılmış ve arıtılmış suda  $\text{KOİ}$  giderimi incelenmiştir. Havalandırma, katalitik havalandırma,  $\text{KMnO}_4$  ile oksidasyon,  $\text{HOCl}$  ile oksidasyon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyon, Fenton reaktifleri ile oksidasyondan oluşan kimyasal oksidasyon arıtılabilirlik denemeleri yapılmıştır. Bulgular özet olarak aşağıda Çizelge 1.16.'da verilmiştir (Şengül ve ark. 2000).

**Çizelge 1.16.** Farklı Oksidasyon Yöntemlerinde Oluşan KOİ Giderim Verimleri  
(Şengül ve ark. 2000, Akal Solmaz ve Üstün 2002)

Oksidasyon Yöntemi	KOİ Giderim Verimi (%)
Hava ile Oksidasyon	33
Katalitik Havalandırma	44
KMnO <sub>4</sub> ile Oksidasyon	56
HOCl ile Oksidasyon	45
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidasyon	41
Fenton ile Oksidasyon	70

Kimyasal oksidasyonun verimi kimyasal koagülantlarla arıtmadan daha yüksek bulunmuştur. Kimyasal oksidasyonda fenolik bileşiklerin belli ölçüde oksidasyonu söz konusu olup bu işlem sonunda atıksuyun aerobik biyolojik arıtmaya daha uygun hale geleceği tahmin edilmektedir. Kimyasal oksidasyon sonrası elde edilen arıtılmış suda ekotoksosite araştırması ve biyolojik arıtılabilirlik denemeleri yapılmasının uygun olduğu belirtilmiştir (Şengül ve ark. 2000).

Zeytin karasuyunun ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, Paraskeva ve Diamadopoulou (2006) %18-20 KOİ ve %76 fenol, Karageorgos ve ark. (2006) %10-60 KOİ ve %50-90 fenol giderimi elde etmişlerdir.

Bettazzi ve ark. (2007) zeytin karasuyunun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. pH=12'de kireçle koagülasyonda fenolde %37 ve KOİ'de %26, pH=12'de ozonla oksidasyon sonucunda ise, fenolde %91 ve KOİ'de %19 giderme verimi elde etmişlerdir. Deneysel sonuçlarda ozonla giderilen fenolden daha düşük giderme verimine sahip Fenton prosesinde ise, KOİ gideriminin %60'a ulaştığı görülmüştür.

Karasuyun İOP'le arıtılabilirlik çalışmalarında (Kestioğlu ve ark. 2005), asit kreaking ardından uygulanan kimyasal koagülasyonda %95 KOİ ve %91 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. İOP'de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinin uygulanmasıyla ise, %99 oranında KOİ ve toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Paraskeva ve Diamadopoulou (2006), O<sub>3</sub>/UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV İOP'de, %99 KOİ ve fenol giderimi sağlamışlardır.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ile %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Bedoui ve ark. 2008). O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ile %80-90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Beltran ve ark. 1999).

Karasuyun hidrojen peroksit ile oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, TOK gideriminin %99.6'nın üzerinde olduğu bulunmuştur (Erkonak ve ark. 2008).

İOP'le zeytin karasuyunda bulunan 4 fenolik asidin (kafeik asit, kumarik asit, siringik ve vanilik asit) arıtımı araştırılmıştır. UV ışınlarıyla 60 dakikalık reaksiyon süresinde, 20°C'de ve pH=9'da kafeik asit %81, kumarik asit %57, siringik %40 ve vanilik asit %23 oranında giderilmiştir. O<sub>3</sub>/UV prosesinde ise, 60 dakikalık reaksiyon süresinde ve pH=7'de kafeik asit, kumarik asit, siringik asit %100 ve vanilik asit %99 oranında giderilmiştir (Benitez ve ark. 1997).

Karasuyun UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirliği araştırıldığı çalışmada (Benitez ve ark. 2001), yalnız UV ışınları tarafından fotokimyasal oksidasyon ile %35 KOİ giderimi elde edilmiştir. Hidroksil radikallerinin etkisiyle KOİ giderimi %41-76 oranlarına kadar artırılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi ile aromatik bileşiklerde %20-52 oranlarında giderim elde edilmiştir.

Eroğlu ve ark. (2009) zeytin karasuyunun ön arıtımında, ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon, UV ve kil ya da zeolit ile adsorpsiyonu denemişlerdir. Ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon sonucunda, %90 renk giderimi elde etmişlerdir.

Islak hava oksidasyonu, oksidasyonda yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen kullanılmasıdır. Karasu için sentetik evsel atıksuyla 1/10 oranında seyreltme yapılmış, 180°C sıcaklıkta, 7 MPa basınçta, %30 KOİ ve %80 fenol giderimi gözlenmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006). Karasu yüksek sıcaklık (453 K) ve basınçta (7 MPa) ıslak hava oksidasyonu ile arıtıldığı bir çalışmada (Rivas ve ark. 2001a), atıksuyun oksidasyondan önce nötralizasyonunun KOİ'nin ayrışması için olumlu etki ettiği gözlenmiştir.

Karasuda ıslak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitik oksidasyon ile 1 ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda, sırasıyla %97 ve %94.5 polifenol giderimi elde edilmiştir. 3 ve 4.5 saat reaksiyon süresi sonunda da %78 ve %87 KOİ giderimleri elde edilmiştir (Giardono ve ark. 2007). Islak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak metal organik iskelet (MOF) kullanılmış ve polifenollerde %96 giderim sağlanmıştır (De Rosa ve ark. 2005).

Fenton prosesinde, OH<sup>\*</sup> radikali üreten Fe<sup>+2</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmaktadır. Fe<sup>+2</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asidik koşullar altında organik maddeyi parçalamaktadır. Bu süreçte demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresi önemli parametrelerdir. Foto-Fenton prosesi ise, UV veya güneş ışığı ile geliştirilmiş bir süreçtir ve karasuda fenolik maddeleri giderebilmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulou 2006).

Fenton oksidasyonu pH=3.5 ve daha düşük değerlerde çok etkili olmaktadır; pH=8-10 arasındaki değerlerde Fenton oksidasyonu gerçekleşmemektedir. pH=8-10 arasındaki değerlerde demir ile koagülasyon meydana gelmektedir. Renk giderimi, FeSO<sub>4</sub> konsantrasyonundan çok giriş hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlıdır. FeSO<sub>4</sub> konsantrasyonu özellikle KOİ giderimi için önemlidir. Renk ve KOİ giderimi için en optimum FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı 3:4'dür. Renk giderimi, ortamın sıcaklığı artırılarak veya güneş ışığı eşliğinde artırılabilir. Ortalama olarak %88 KOİ ve %97 renk giderimi elde etmek mümkün olmaktadır. Fenton oksidasyonu sırasında oluşan küçük ve çökelemeyen flokların çöktürülmesi için ortama PAC ilave edilmesi etkili olmaktadır. Fenton oksidasyonunda oluşan çamura Fenton çamuru denir ve bu çamurun bertarafı, üzerine adsorbe olan organikler sebebiyle problemlidir (Çetin 2004).

Zeytin karasuyu koagülasyon ve İOP'le arıtmaya çalışılmış, koagülant olarak çitosan kullanılmıştır (Rizzo ve ark. 2008). İOP'de, Fenton ve foto-Fenton denenmiştir. Koagülasyonda, pH=4.3'te, 400 mg/L çitosan dozunda, TAKM'de %81 giderim verimi sağlanmıştır. Organik madde giderimi Fenton prosesinde 1 saatte %85, foto-Fenton prosesinde ise 1 saatte %95 oranında elde edilmiştir.



Kimyasal oksidasyon denemelerinde, havalandırma, katalitik havalandırma,  $\text{KMnO}_4$ 'le oksidasyon,  $\text{HOCl}$  ile oksidasyon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyon ve Fenton reaktifi ile oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Fenton prosesiyle %70 KOİ giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Şengül 2003).

Andreozzi ve ark. (2008) zeytin karasuyunda santrifüj-ozonlama, santrifüj-solar foto-Fenton, santrifüj-solar foto-Fenton-ozonlama prosesleriyle, KOİ'de en yüksek %74 oranında giderme verimi elde etmişlerdir.

Karasuda Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 oranında fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Vlyssides ve ark. 2004). Fenton prosesi için optimum  $\text{pH}=2.5-3$ ,  $T=293-323$  K,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.2-1$  M,  $C_{\text{Fe}(3)}=0.01-0.1$  M bulunmuş ve bu şartlar altında KOİ giderimine pozitif etki edilmiştir (Rivas ve ark. 2001b). Fenton reaksiyonlarında, Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L ve reaksiyon süresi 4 saatten fazla olduğunda %65 KOİ giderimi elde edilmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos 2006).

Zeytin karasuyunun asit kreaking ve polielektrolit ile ön arıtımından sonra Fenton prosesi kullanılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Asit kreaking uygulanmış atıksuda AKM %97, KOİ %73 oranında giderilmiştir. Asit kreakingli örneğe katyonik polielektrolit eklendikten sonra uygulanan Fenton prosesiyle, KOİ gideriminin %73'den %89'a çıktığı görülmüştür (Gömeç ve ark. 2007).

Zeytin karasuyunun solar foto-Fenton prosesleriyle arıtılabilirliği incelendiği çalışmada ise, %85 KOİ ve %100 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Gernjak ve ark. 2004).

Zeytin karasuyundaki KOİ giderimini laboratuvar ölçekli Fenton prosesi ile incelemişlerdir (Lucas ve Peres 2009).  $\text{pH}=3.5$ 'da,  $30^\circ\text{C}$  sıcaklıkta,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=5$  M oranında,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}=1.75$  ağırlık oranında, %70 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Doğruel ve ark. (2009) ise,  $\text{KOİ}=40.000$  mg/L,  $\text{TOK}=13500$  mg/L ve fenol=1670 mg/L olan karasuda Fenton oksidasyonu ile  $\text{pH}=3.0-4.6$ 'da, %46-63 fenol, %40-50 KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Marco ve Peres (2009) ise, Fenton prosesi ile  $\text{pH}=3.5$  ve

$H_2O_2/Fe^{2+}=15$  oranında %96,8 KOİ giderimi, Fenton sonrası kireçle nötralizasyon işlemi sonucunda da, %99.3 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

### 1.3.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, redoks yöntemleridir. Bu proseslerde sıvı ortamdan elektriksel akım geçirilmekte ve elektrolitlerde oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru çıkarmaktadır. Yüzeyde toplanan kolloidler ise sıyrıcılar tarafından alınmaktadır. Bu yöntemlerin dezavantajı, çok pahalı olmalarıdır. Elektrokimyasal yöntemler, zeytin karasuyundan toksik bileşiklerin giderilmesi için, ön arıtım olarak kullanılabilirler (İkizoğlu ve Haskök 2005, İnan ve ark. 2002).

Zeytin karasuyunun elektro-Fenton prosesiyle gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, fenolik bileşiklerde %78 oranında giderme verimi elde edilmiştir (Khoufi ve ark. 2004).

Zeytin karasuyunda iletken elmas elektrooksidasyonu (Conductive Diamond Electrooxidation), ozonlama ve Fenton proseslerinin denendiği çalışmada, CDEO ile KOİ ve TOK tamamen giderilmiş, ozonlama ve Fenton oksidasyonu ile %70 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır (Canizares ve ark. 2007).

Karasu seyreltikten sonra elektroliz yönteminin uygulandığı bir çalışmada, bir saatten az bir süre içinde %90 TOK giderimi ve %99 fenol giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Özer 2002).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemle arıtıldığı çalışmalarda, Titanyum-Platinyum'un anot, paslanmaz çeliğin katot olarak kullanıldığı bir yöntemde, 1 ve 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, sırasıyla %41-93 KOİ, %20-80.4 TOK, %50-99.4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (İsrailides ve ark. 1999, Şengül ve ark. 2002). Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum'un anot olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, 8 saatlik sürede KOİ'de %71 oranında giderim gözlenmiştir (Giannis ve ark. 2007). Titanyum-

Tantal-Platinyum-İridyum anotlarıyla kısa arıtma süresinde fenollerin tamamının giderildiği, uzun arıtma süresinde KOİ'nin %40 oranında giderildiği bulunmuştur (Gotsi ve ark. 2005).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemler uygulanarak arıtıldığı çalışmalarda (Tezcan Ün ve ark. 2006), kimyasal olarak  $H_2O_2$  ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. KOİ giderim verimi %62-86, yağ-gres ve bulanıklık verimleri %100 oranlarında elde edilmiştir. Laboratuvar ölçekli elektrokimyasal deneylerde, başlangıç KOİ konsantrasyonu 41000 mg/L'den %99.6 giderme verimiyle 167 mg/L'ye indirilmiş, %99.54 yağ-gres, %100 fenol ve %99.85 bulanıklık giderme verimleri sağlanmıştır (Tezcan Ün ve ark. 2008).

Elektrokimyasal yöntem uygulanarak karasuyun arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada, %51 KOİ, %95 renk giderme verimlerinin olduğu gözlenmiştir (İnan ve ark. 2002).

Karasuyun Al ve Fe elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon tekniği ile arıtıldığı bir çalışmada, Fe elektrodu kullanıldığında lignin, fenol, KOİ ve renk giderimlerinin sırasıyla %55, %80, %65 ve %80 oranlarında, Al elektrodu kullanıldığında ise, %49, %70, %35 ve %90 oranlarında olduğu bulunmuştur (Uğurlu ve ark. 2006). Alüminyum elektrotları ile %76 KOİ, %91 fenol ve %95 renk Adhoum ve Monser (2004), alüminyum elektrotları ile %52 KOİ, demir elektrotları ile %42 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (İnan ve ark. 2004).

Zeytin karasuyunun arıtımında elektrokimyasal oksidasyonun uygulanabilirliği, 1300 mg/L KOİ değerine sahip olan karasuda denenmiştir. Karasuyun oksidasyonu Ti/IrO<sub>2</sub> anod kullanılarak 80°C sıcaklıkta ve 5 mM NaCl varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu prosesle KOİ %30, renk ve fenoller ise tamamen giderilmiştir (Chatzisyneon ve ark. 2009).

### 1.3.3.3. Adsorpsiyon Yöntemleri

Adsorpsiyon bir ara yüzey üzerinde çözeltilerde çözülmüş olan maddelerin toplanması işlemidir. Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, göre farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. En yaygınları aktif karbon olmakla beraber, doğal zeolit, bentonit, kil, montmorillonittir (Stokes ve Evans 1997).

Bu metot suda bulunan çözülmüş organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Karasuya renk veren bileşenler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemi ile giderilebilmektedir. Fakat yöntemde kullanılan aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün olmadığından, çok fazla katı atık oluşacaktır. Ayrıca organik kirlilik taşıyan katı atığın yanması sonucu oluşan yanma gazları da kirli olacaktır. Ek olarak yetişmiş personele ihtiyaç vardır. Tüm bunlar adsorpsiyon metodunun dezavantajları arasında yer almaktadır (Improlive 2002).

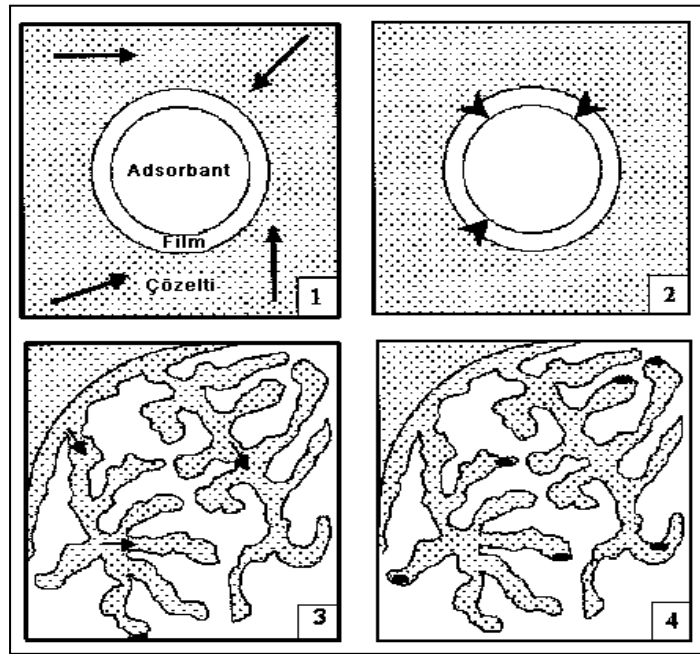
Karasu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, hazırlanan aktif killer farklı oranlarda 50 ml karasu örneklerine katılmış ve 4 saatlik deneme süresi sonucunda %81 fenol ve %71 KOİ giderimi elde edilmiştir (Al-Malah ve ark. 2000).

Adsorpsiyon işlemleri ara yüzeyi oluşturan fiziksel fazlara ve yüzeyi etkileyen kuvvetlere göre sınıflandırılır. Temas fazlarına göre adsorpsiyon işlemlerini şu sistemlerde inceleyebiliriz: sıvı/gaz, katı/gaz, katı/sıvı, sıvı/sıvı (Akpolat ve ark. 2002). Konsantre edilen maddeye “Adsorbat”, adsorblayıcı faza ise “Adsorbant” denilmektedir (Koçi 2007).

Adsorpsiyon iki temel basamaktan oluşmaktadır. Bunlar adsorbantın bulk (esas kısım) fazdan adsorban yüzeyine hareketi ve adsorban üzerine adsorpsiyonudur. Birinci basamak çözeltilerin ve adsorbantın özelliklerine bağlıdır. Bu basamakta; adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine difüzyonu (external difüzyon) ve maddenin adsorbantın iç yüzeyine difüzyonu (internal difüzyon) dikkat edilmesi gereken noktalardır (Akpolat ve ark. 2002).

Adsorbsiyon mekanizması temel olarak dört adımda gerçekleşir (Şekil 1.9.). Bu adımlar;

- 1) Çözeltideki maddelerin adsorbanta doğru yönelerek film tabakasına girmesi,
- 2) Film tabakasına giren maddelerin, film tabakasından adsorbantın yüzeyine geçmesi,
- 3) Maddelerin, adsorbantın gözeneklerine girmesi,
- 4) Maddelerin adsorbantın gözeneklerindeki aktif yüzeye tutunmasıdır.



**Şekil 1.9.** Adsorbsiyon Mekanizmasının Şematik Gösterimi  
(Koçi 2007)

Çok bileşenli çözeltilerde adsorpsiyon işlemi karmaşıktır. Bu nedenle incelemelerde iki yaklaşım benimsenmiştir. Birincisi çok bileşenli çözgüde belirli bir maddenin adsorpsiyon takibi, diğeri ise birçok elemanı bilinen bir çözgüde adsorpsiyonun eş zamanlı takibidir (Oscık ve Cooper 1982).

Zeytin karasuyu gibi çok farklı maddelerden oluşan bir yapıda adsorpsiyon işlemleri daha karmaşık bir hal alır. Bu nedenle birinci yaklaşım esas alınarak zeytin karasuyu içinde önemli bir rol oynayan fenol bileşiklerinin takibi esas alınarak işlemler

yapılmıştır. Zeytin karasuyu içinde bulunan fenolik bileşikler parçalanmaya dayanıklı, inhibisyona yol açan, zehirli maddelerdir ve adsorban yüzeyine alınarak ayrılmaları amaçlanmaktadır (Cabrera 1996).

Adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin boyut ve yapısına, içinde bulunduğu çözeltinin karakterine, adsorbanın yapısına bağlı olarak değişim gösterir. Ayrıca adsorplanan maddenin ağırlığı, çözünürlüğü, polaritesi adsorpsiyon mekanizmasında etkin olup molekül ağırlığı arttıkça adsorpsiyon artar ve non-polar moleküller polarlara göre (fenol gibi) daha kolay ayrılırlar (Viraraghavan ve Alfaro 1997).

pH ve sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir. Adsorplanan miktar üzerinde güçlü bir etkiye sahiptirler. Hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'nın kısmen iyonizasyonu sonucu organik asitler düşük pH'da daha iyi adsorplanabilirler. Buna karşın, organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Sıcaklık ise hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Buna rağmen adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan adsorpsiyon miktarı düşük sıcaklıklarda artar, yüksek sıcaklıklarda düşer (Hazırbulan 2006).

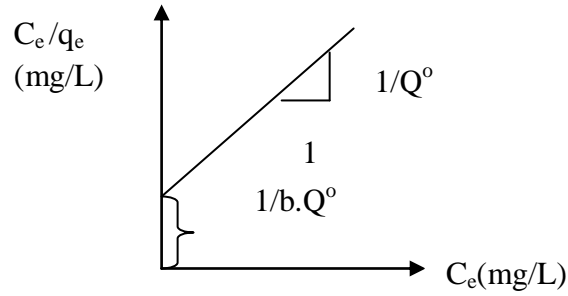
Adsorpsiyon işleminde kinetik ve izoterm çalışmaları deneysel verilerin açıklanması için gerekli olup kinetik çalışmalar adsorplanacak maddenin çözeltideki hareketlerinin zamana bağlı olarak incelenmesiyle yapılır (Al-Malah ve ark. 2000).

Adsorpsiyon izotermi ise belli bir sıcaklıkta adsorban konsantrasyonu ile adsorplanan maddenin konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi gösterirler (Akpolat ve ark. 2002).

Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri arasında en yaygın olarak kullanılanlar, Langmuir ve Freundlich izotermi ve BET izotermidir. Adsorblama teknolojisinde kullanılan BET (Brunauer, Emmett, Teller) ve Langmuir izotermi teorik bulgulara, Freundlich izotermi ise deneysel bağıntılara dayanmaktadır. BET

izotermi birçok adsorblama tabakalarını içermesine rağmen, Langmuir izoterminde tek tabaka adsorblananın bulunduğu kabul edilir (Koçi 2007).

Lineerize edilmiş Langmuir izotermi Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.



**Şekil 1.10.** Lineerize Edilmiş Langmuir İzotermi

Langmuir izoterminde adsorblama tek tabaka şeklinde meydana gelmektedir. Adsorblama prosesleri için Langmuir tarafından geliştirilen eşitlik aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir;

$$q_e = \frac{Q^o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1.1.)$$

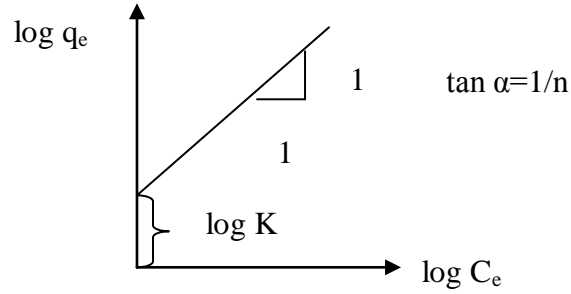
Bu denklemde;

- ✓  $b$ =adsorbsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabitini,
- ✓  $q_e$ =birim adsorblayıcı madde miktarına karşı adsorblanan madde miktarını,  
( $q_e=x/m$ ,  $x=C_o-C_e$ ,  $m$ =çözeltide bulunan adsorbant derişimini (g/L))
- ✓  $C_e$ =denge durumundaki çözünmüş madde derişimini,
- ✓  $Q^o$ =Langmuir adsorblama kapasitesini ifade etmektedir.

Langmuir eşitliği uygun dönüşümlerle lineer bir denklem (1.2.) haline getirilebilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \left( \frac{1}{b \cdot Q^o} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.2.)$$

Lineerize edilmiş Freundlich izotermi Şekil 1.11.'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.11.** Lineerize Edilmiş Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliğinin genel gösterimi aşağıdaki ifadeyle verilmektedir;

$$q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad (1.3.)$$

Burada;  $K_F$  ve  $n$ =Freundlich sabitleridir (daima  $n > 1$ ). Freundlich eşitliği temel olarak ampirik bir bağıntı olup bir çok dataların açıklanmasında kullanılabilir. Freundlich eşitliği, logaritmik formda yazılarak lineerize bir bağıntı elde edilebilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C \quad (1.4.)$$

Adsorblanan madde miktarı,  $q_e = (C_o - C_e)/W$  bağıntısıyla ifade edilir ve yukarıdaki (2.4.) denkleminde yerine konulursa, aşağıdaki lineer bağıntı elde edilir.

$$\log (C_o - C_e)/W = \log K_F + (1/n) \log C \quad (1.5.)$$

BET adsorblama modelinde, molekül tabakalarının daha önce adsorblanmış moleküller üzerinde adsorblandığı kabul edilir. Her bir tabaka aynı Langmuir adsorblama modelinde olduğu gibi adsorblanır. BET izoterminin lineer formu aşağıdaki bağıntıyla ifade edilmektedir (Koçi 2007).

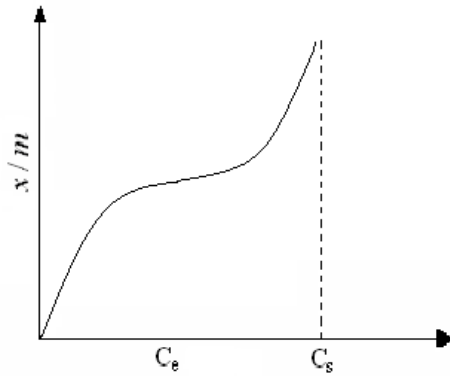


$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \cdot q_e} = \frac{1}{B \cdot Q_b^0} + \frac{[(B-1)/B \cdot Q_b^0]}{C_s - C_e} \quad (1.6.)$$

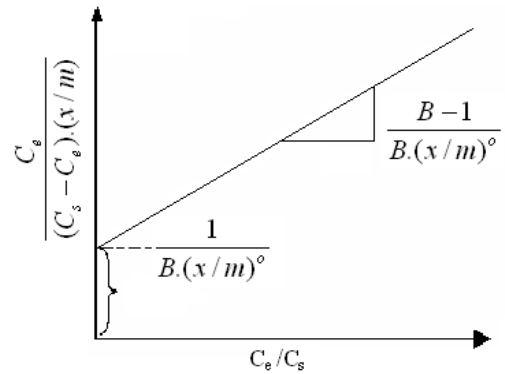
Bu denklemde;

- ✓  $q_e$ =birim adsorblayıcı madde miktarına karşı adsorblanan madde miktarını  
[ $q_e=x/m$ ,  $x=C_o-C_e$ ,  $m$ =çözeltide bulunan adsorbant derişimi (g/L)]
- ✓  $C_s$ =adsorblama sonundaki çözünmüş madde derişimini,
- ✓  $B$ =yüzey etkileşim enerjisini,
- ✓  $C_e$ =denge durumundaki çözünmüş madde derişimini,
- ✓  $Q_b^0$ =BET adsorblam kapasitesini ifade etmektedir.

Bu bağıntıdan hareketle  $q_e$  ve  $C_e$  değerleri arasında çizilen eğri Şekil 1.12'de gösterilmektedir. BET izoterminde, teorik olarak model sınırlanmadığından adsorblanan madde oldukça fazla olmakta ve adsorbant sonunda doygunluk sınırına ulaşmaktadır. BET izoterminin lineer formu (1.6.) eşitliğine göre çizilen grafiklerle elde edilir (Şekil 1.13.) (Koçi 2007).



Şekil 1.12. BET Denge İzotermi



Şekil 1.13. Lineerize Edilmiş  
BET İzotermi

Çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan karasuya aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır. Maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimi %94, organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır (Azzam ve ark. 2004).

Zeytin karasuyunu arıtmak için kireçle çökeltme ve aktif karbonla adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır. Kireçle çökeltme işlemiyle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde edilmiş, ancak AKM değerinde artış gözlenmiştir. Kireçle çökeltme ve aktif karbon ile adsorpsiyon proseslerinde toplam organiklerin ve fenollerin maksimum giderimleri sırasıyla, %99.7 ve %80 oranlarında elde edilmiştir (El-Shafey ve ark. 2007).

#### **1.3.3.4. Membran Prosesleri**

Filtrasyon, büyüklüklerine bağlı olarak bir veya daha çok partikül boyutundaki bileşiklerin sıvılardan veya gazlardan ayrılması işlemidir. Membran prosesler bu uygulamayı daha da genişleterek, çözülmüş maddelerin de sıvılardan ve gazlardan ayrılmasını mümkün hale getirmiştir (Buros 1989).

Membran proseslerinin avantajları, sürekli işletme halinde olabilmesi, çok az yer ihtiyacı olması, modüler olarak kullanılabilmesi, çok yüksek konsantrasyonlarda uygulanabilmesi, taşınabilir olması, herhangi bir inşaat gerektirmemesi ve maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesidir (Koyuncu ve Topacık 2002).

Membran proseslerin kullanımını kısıtlayan en önemli unsur, konsantrasyon faktörünün sınırlayıcılığıdır. Atıksular, distilasyon prosesine kıyasla daha az konsantre olurlar. Bunun yanı sıra oluşan son ürünlerin (katı ve sıvı kısım) bertaraf edilmeden önce başka işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Sıvı kısmın, KOİ konsantrasyonunun kabul edilebilir değerlerin üzerinde olması nedeniyle son arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir (Rozzi ve Malpei 1996).

Membran proselerde, üç faz söz konusudur. Bunlar besleme, süzüntü ve konsantre akımlarıdır. Arıtma işlemi, I.fazdaki bir bileşenin, membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise konsantre akım olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir geçişin olması için bir sürücü kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membranlar sürücü kuvvet tipine göre, basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak

üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Çevre mühendisliğinde, en çok uygulama alanı bulan yöntem basınç uygulamalı olanlarıdır. Bunlar:

- ✓ Mikrofiltrasyon (MF)
- ✓ Ultrafiltrasyon (UF)
- ✓ Nanofiltrasyon (NF)
- ✓ Ters Osmoz (TO), olarak gruplandırılmaktadır (Koyuncu ve Topacık 2002).

✓ **Mikrofiltrasyon (MF)**

Mikrofiltrasyon ile çözelti içindeki mikron ve daha büyük boyutlardaki partiküller ayrılır. Mikrofiltrasyon prosesinde kullanılan membran filtrelerinin gözenek çapları 0.1-10 µm arasındadır ve daha çok su ortamından partiküler maddelerin, mikroorganizmaların, virüslerin ve koloidal maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyon membranından askıda katı maddeler ve büyük koloidal maddeler geçemezken, makromoleküller ve çözünmüş katı maddeler rahatlıkla geçer. Mikrofiltrasyon için kullanılan membranlar ortalama 2 bar basınçlarda çalışır (Seven 2007).

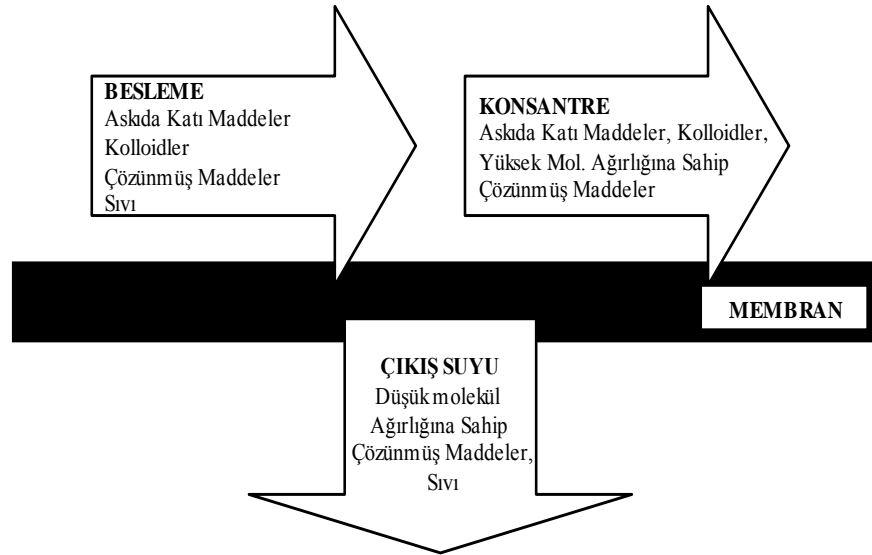
Mikrofiltrasyonda akım membran üzerine paralel olarak uygulanır ve membrandan geçmeyen konsantre kısmı membran üzerinde birikir. Zamanla membran yüzeyinde direnç artar. Membran filtrasyonu, ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani filtrasyon verimleri azaldığı zaman ya membran temizlenir ya da yenilenir. Temizleme işleminde kimyasallar kullanılır (Seven 2007).

Zeytin karasuyunda fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra mikrofiltrasyon (MF) prosesi uygulanmıştır. Fiziksel+MF ile KOİ %48, TOK %55.6, AKM %85, yağ ve gres %75 oranında giderilmiştir. Kimyasal+MF ile atıksudaki AKM %98, TOK %75.4, KOİ %74.2 ve yağ-gres %94 oranında giderilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer 2006).

## ✓ Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon membranlarının boşluk çapı, 0.05-1 nm arasında değişmekte ve çözülmüş maddeleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon membranları ile molekül ağırlıkları 1000-1000000 arasında değişen maddeler tutulabilmektedir. UF membranları, zeytinyağı atıksularının arıtılmasında genellikle ön arıtma elemanı olarak kullanılmaktadır. UF membranlarındaki KOİ giderme verimi değeri %50-90 arasında değişmektedir. Ultrafiltrasyonda arıtılan suyun alıcı ortama verilmesi söz konusu değildir. Dolayısıyla, UF sonrası ilave bir arıtmanın yapılması gerekmektedir (Koyuncu ve Topacık 2002).

Ultrafiltrasyon membranlarının çalışma basıncı 1-7 bar arasındadır. Ultrafiltrasyon membran olarak çok çeşitli sentetik polimerler kullanılmaktadır. Çoğu kuru tutulabilir, organik çözücüye karşı direnci yüksek, sıcaklık ve pH'a hassasiyeti düşük olan membranlardır. Şekil 1.14.'de ultrafiltrasyon prosesi gösterilmiştir (Seven 2007).



Şekil 1.14. Ultrafiltrasyon Prosesi Diyagramı (Seven, 2007)

Yapılan çalışmada, karasuyun UF ile arıtılması üzerine pilot ölçekli deneysel bir düzenek oluşturulmuştur. Polimerik ve seramik olmak üzere iki değişik membran türü, değişik yatay hız ve basınç aralıkları denenmiştir. Buna göre, polimerik membrandaki

KOİ giderme verimi %85-90 seviyelerinde gerçekleşirken, bu değer seramik membranda, %50 mertebelerinde kalmıştır. Düşük yatay hızlarda, yüksek yatay hızlara göre daha yüksek giderme verimleri elde edilmiştir (Mameri ve ark. 2000).

Karasuyun arıtımı için UF prosesinin kullanıldığı bir başka çalışmada, filtrasyon deneyleri ön arıtma olmadan direkt ham atıksuya uygulanmış ve %89.5 KOİ giderme verimi sağlanmıştır (Oktav Akdemir ve Özer 2008). Filtrasyon deneylerinden önce ön arıtma olarak santrifüj denenmiş ve %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Turano ve ark. 2002). UF sistemi ile %94 oranında KOİ giderimi elde edilmiş ve UF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesiyle de KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK değeri 17 mg/L'ye indirilmiştir (Drouiche ve ark. 2004).

#### ✓ **Nanofiltrasyon (NF)**

Nanofiltrasyon, ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasında yer almaktadır. Nanofiltrasyon prosesinde kullanılan membran filtresinin gözenek çapı 0.0005-0.007 µm boyutundadır. Nanofiltrasyon membranından molekül ağırlığı 200-400 g/mol'den büyük olan organik moleküller ve %20-98 oranında çözünmüş tuzlar geçemezler. Filtre işleme basıncı ise 3.5 ile 16 bar arasındadır (Seven 2007).

Genellikle gıda ve biyoteknolojide proses verimlerinin artırılmasında ve yeni üretimlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Daha ayrıntılı olarak yüzeysel sularda toplam organik karbon ve renk giderimi, çözünmüş maddelerin tamamının giderimi ve özellikle gıda ve atıksu uygulamalarında inorganik maddelerden organik madde ayrımı, çok değerlikli tuzların ayrımı amacıyla kullanılmaktadır (Seven 2007).

#### ✓ **Ters Osmoz (TO)**

Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından tuzlu su veya atıksu içinde çözünür halde bulunan maddeleri belli basınç altında geçirilerek sudaki istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir. Ters osmoz sistemlerindeki yarı geçirgen membran suda çözünür halde bulunan safsızlıkları tutabilir. Suda farklı miktarda

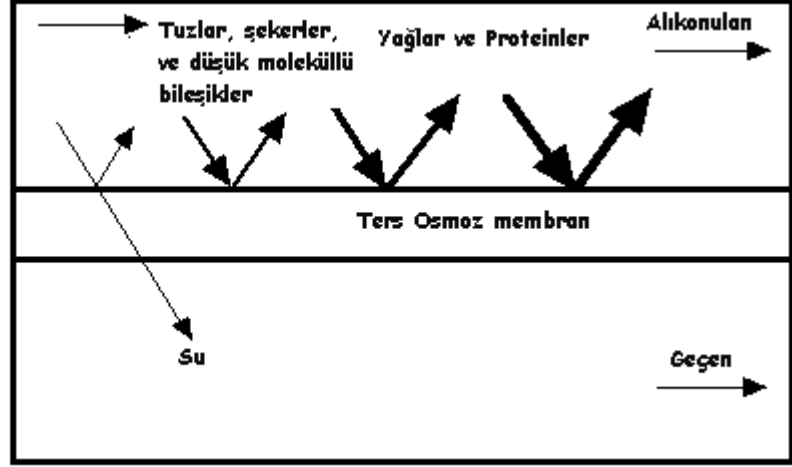
çözünmüş maddeler içeren iki farklı konsantrasyondaki çözelti yarı geçirgen bir membranla ayrıldığı zaman osmoz olayı gerçekleşir. Bazı maddeler membran arasından geçerken bazıları reddedilir. Suda çözünmüş halde bulunan maddelerin osmotik basıncı, seyreltik bölgeden konsantre bölgeye suyu geçirerek suyun seyrelmesine neden olur. Membranın iki tarafında çözeltilerin konsantrasyonu eşit olunca geçiş durur (Öztürk 2009).

Ters osmozla su içerisinde düşük moleküllü halde bulunan, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonla giderilemeyen, anyon ve katyon gibi iyonları gidermek mümkündür. Ters osmoz işleminden önce su içinde çökebilen yapıdaki maddeler mutlaka bertaraf edilmelidir. Ters osmoz işleminde kullanılan membranların gözenek çapları 0.1-1.5 nm arasında değişir. Ters osmoz sistemlerle katyon ve anyon gibi iyonik yapılı ve boyutları 0.0001-0.001 µm olan suda çözünür halde bulunan maddeleri gidermek mümkündür (Öztürk 2009).

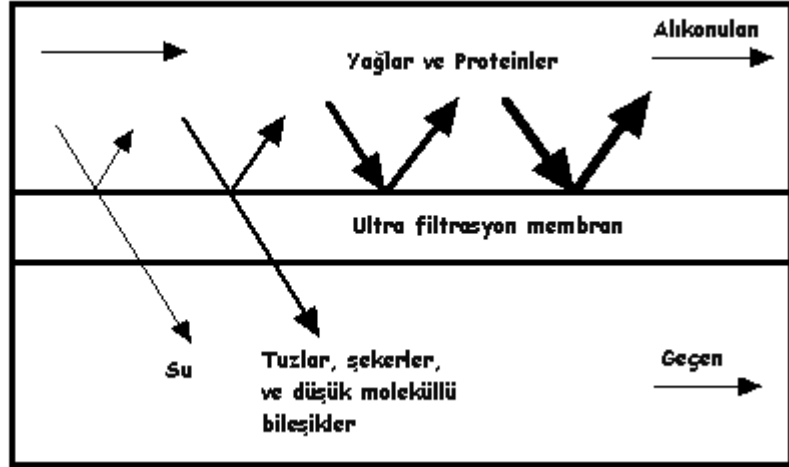
Ters osmoz sistemleri son zamanlarda özellikle çok kirli atık suların arıtılmasında da ciddi olarak uygulanmaya başlanılmıştır. Zeytin karasuyu, peynir altı atık suyu, katı atık sızıntı suyu, kaplama sanayi atık suyu, tekstil sanayi atık suları, asit üretim tesisleri, gıda sanayi atık suların arıtılmasında ters osmoz sistemi kullanılmaya başlamıştır. Ancak membran yüzeyinde tıkanma ve kirlenmeye yol açması sanayide kullanımını kısıtlayan en önemli faktördür (Öztürk 2009).

Ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon ile reddedilen kirleticiler ve aralarındaki farklar Şekil 1.15.'de gösterilmiştir (Öztürk 2009).

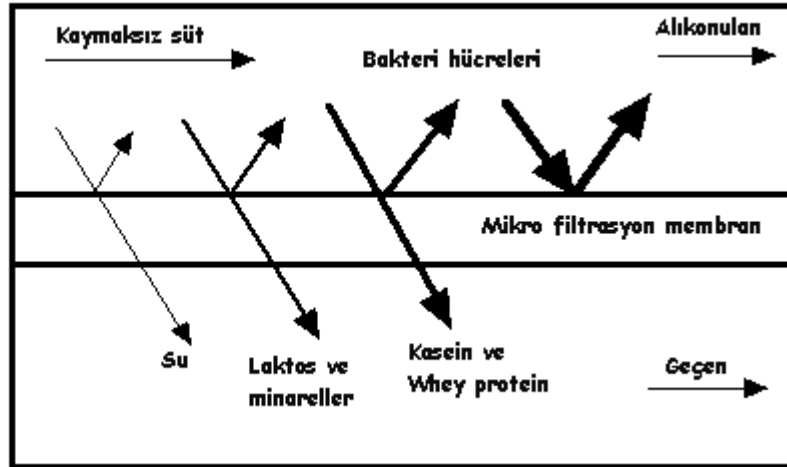
TERS OSMOZ



ULTRA FİLTASYON



MİKRO FİLTASYON



Şekil 1.15. Ters Osmoz, Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon (Öztürk 2009)

Ultrafiltrasyon (UF)+nanofiltrasyon (NF), UF+ters osmoz (TO) proseslerinin uygulanmasıyla, Paraskeva ve ark. (2007) tarafından karasu arıtmaya çalışılmıştır. UF prosesi sonucunda yüksek moleköl ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Karasudaki mevcut fenoller ise NF ile %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun arıtımında en yüksek verime UF+TO ile ulaşılmıştır.

Karasuyun arıtımında kullanılan ileri arıtma yöntemlerinin özet gösterimi Çizelge 1.17.'de, ön arıtma ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtımına yönelik yapılan çalışmalar da Çizelge 1.18.'de özet halinde verilmiştir.



**Çizelge 1.17. Karasuyun Arıtımında Kullanılan İleri Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi**

Yöntem	Verim	Açıklama	Referans
Elektrokimyasal Arıtma	%41-93 KOİ, %20-80.4 TOK, %50-99.4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır.	Ti/Pt anot, paslanmaz çelik 304 katot olarak kullanılmıştır. 1 ve 10 saatlik elektroliz uygulama verimleri elde edilmiştir.	Israilides 1997
Ozonlama veya İleri Oksidasyon Prosesleri	%80-90 KOİ, %40-60 toplam karbon, %90 renk giderimi elde edilmiştir.	3-4 g ozon, $10^{-3}$ M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve 254 nm UV uygulanmıştır. Sonuç olarak kullanılan bu sistemle 0.5 g'dan az ozonlama dozlarıyla renk ve aromatik içeriklerde %90 giderim sağlanmıştır.	Beltran 1999
Ultrafiltrasyon	Polimerik membrandaki KOİ giderme verimi %85-90 seviyelerinde gerçekleşirken, bu değer seramik membranda, %50 mertebelerinde kalmıştır.	Polimerik ve seramik olmak üzere 2 membran çeşidi kullanılmış ve polimerik membrandan daha iyi verim alınmıştır.	Mameri 2000
Elektrokoagülasyon	%76 KOİ, %91 fenol ve %95 renk giderimine ulaşılmıştır.	Elektrokoagülasyon, alüminyum elektrotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.	Adhoum 2004
İleri Arıtma	Foto-Fenton prosesinde ise zeytin karasuyunun farklı konsantrasyonlarında ve farklı kaynaklarında %85 KOİ ve %100 fenol giderimleri elde edilmiştir.	Karasu solar fotokataliz ve solar foto-Fenton prosesleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Pilot ölçekli sistemde test edilen titanyum dioksit ile arıtımda başarılı olunamamıştır.	Gernjak 2004
Elektrokoagülasyon	Al anotlarla %52, Fe anotlarla %42KOİ, %90-97 oranlarında renk giderilmiştir.	Alüminyum ve demir malzemeden yapılmış elektrotlar kullanılmıştır.	İnan 2004
Elektro-Fenton Prosesi	%78 fenolik bileşikler, %26 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Toksik olan fenolik maddeler %78 oranında giderildiği için biyolojik arıtmaya zemin hazırlanmıştır.	Khoufi 2004
Elektrokimyasal Oksidasyon	%80-90 KOİ ve %90 fenol giderimleri sağlanmıştır.	Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum anotları kullanılmıştır.	Gotsi 2005
Islak H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Katalitik Oksidasyonu	Polifenoller 27 saat sonunda %96 giderilmiştir. KOİ %52 ve %85 arasında giderim verimlerine sahiptir.	Bu proseste katalizör olarak metal organik iskelet (MOF) kullanılmıştır. Bu madde Cu içerir ve benzen-1,3,5 trikarboksil asit ile hazırlanır.	De Rosa 2005
Ozonlama	Fenol ve renk giderimleri %80'i geçmektedir. KOİ giderimleri %10 ve %60 arasındadır.	Tamamen ve kısmen hava etkisine uğramış zeytin karasuyunun ozonlama yoluyla arıtılması araştırılmıştır.	Karageorgos 2006
Elektrokoagülasyon	KOİ giderim verimi %62-86, yağ-gres ve bulanıklık verimleri %100 oranlarında elde edilmiştir.	Kimyasal olarak H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve PAC kullanılmışlar, elektrot olarak da demir ve alüminyumu denemişlerdir. En iyi giderim %2.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +0.5 g/L PAC değerinde elde etmişlerdir. Enerji maliyeti 0.18-6.75 Euro/kg KOİ'dir.	Ün 2006

Çizelge 1.17. devamı

Elektrokimyasal Arıtma	8 saatlik bir sürede KOİ %71 oranında giderilmiştir. Arıtma işleminin başlarında renk ve bulanıklık tamamen giderilmiştir.	Ti/Ta/Pt/Ir anot olarak, %3'lük NaCl ise elektrolit olarak kullanılmıştır. Arıtılmış atıksuda, klorlu yan ürünlerin oluşumu nedeniyle ekotoksosite değişmeden kalmıştır.	Giannis 2007
Cu-zeolit ve Cu-Sütunlaştırılmış Kil Katalizörleri Kullanılarak Islak H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Katalitik Oksidasyonu	1 ve 3 saat reaksiyon sırasında %97 ve %94.5 polifenol giderimi elde edilmiştir. 3 ve 4.5 saat reaksiyonlar sonunda da %78 ve %87 KOİ giderimleri elde edilmiştir.	İki katalizörde de polifenollerin oksidasyonunda yüksek oranda verim sağlanırken, KOİ ve BOİ parametrelerinde önemli ölçüde giderim sağlanmıştır.	Giardono 2007
Membran Teknolojisi	%28 KOİ (MF) %21 KOİ (UF) %96 KOİ (NF) %98 KOİ (TO)	MF+UF proseslerinden sonra NF ve TO prosesleri kombineli olarak uygulanmıştır. MF+UF+TO prosesi en iyi verimi sağlamıştır.	Paraskeva 2007
Elektrokimyasal Arıtma	%99.6 KOİ, %99.54 yağ-gres, %100 fenol ve %99.85 bulanıklık giderim verimleri sağlanmıştır.	Elektrooksidasyon için enerji tüketimi 5.35-27.02 kWsa/kgKOİ arasındadır. İşletme maliyeti 0.22-1.12 euro/kgKOİ'dir.	Ün 2007
İleri Arıtma	24 saatlik arıtımın sonucunda %22 KOİ, %57 bulanıklık, %94 fenol giderimini sağlamışlardır.	UV ışınları altında TiO <sub>2</sub> kullanılarak fotokataliz yöntemiyle arıtmaya çalışmışlardır.	Hajjouji 2008
Ultrafiltrasyon	Optimum belirlenen koşullarda %89.5 KOİ giderim verimi sağlamışlardır.	30 dak. işlem süresinde 100 L/sa akış oranında, 1 bar basınçta, maksimum KOİ giderimi %83'tür. 125 L/sa akış oranında 1 ve 3 bar basınçlarda sırasıyla KOİ giderimler %85 ve %69'dur.	Oktav 2008

**Çizelge 1.18.** Karasuyun Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma ve İleri Arıtma Yöntemlerinin Özet Gösterimi

Yöntem	Verim	Açıklama	Referans
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Asit kraking ile %38 KOİ giderimi, kireç ile %13 KOİ giderimi sağlanmıştır. %70 KOİ giderimi $H_2O_2/FeSO_4=0.5$ mg/L dozunda Fenton prosesiyle elde edilmiştir.	Kimyasal arıtma işlemlerinden asit krakingde pH=2'de, kireçle koagülasyonda pH=10'da çalışılmıştır.	Oktav ve ark. 2003
Ultrafiltrasyon+UV/ $H_2O_2$	UF prosesiyle %94 KOİ giderimi, UF+UV/ $H_2O_2$ prosesi ile KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK değeri 17 mg/L'ye indirilmiştir.	UV/ $H_2O_2$ prosesi 190-350 nm'de, 100 mmol/L $H_2O_2$ dozunda denenmiştir.	Drouiche ve ark. 2004
Kimyasal Koagülasyon+ Çökeltme+ Fenton Oksidasyonu	Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 fenol giderimi elde edilmiştir.	pH=2.5'da 120 dak. KOİ 80250 mg/L'den 30000 mg/L'ye indirilmiştir.	Vlyssides ve ark. 2004
Santrifüj+Çöktürme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	%83 KOİ, %94 fenol giderimleri adsorpsiyon ile elde edilmiştir.	Adsorpsiyonda 24 g/L aktif karbon kullanılmış, 4 saatten daha az deneme yapılmıştır.	Azzam ve ark. 2004
Fizikokimyasal Arıtma+ İleri Oksidasyon Prosesleri	Asit kraking ile %38 KOİ, Kimyasal arıtmada %95 KOİ, ileri oksidasyonun iki yönteminde de pH=2-9'da, $H_2O_2=500$ mg/L dozunda %99 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Fizikokimyasal arıtmada asit kraking ve kimyasal koagülasyon yapılmıştır. İleri oksidasyon prosesinde $H_2O_2/UV$ ve $O_3/UV$ denenmiştir.	Kestioglu ve ark. 2005
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Kimyasal arıtmada %40 KOİ, %80 fenol giderilmiş, %60KOİ giderimi Fentonla sağlanmıştır.	Kimyasal arıtmada kireç, demir, magnezyum ve alüminyum tuzları ve anyonik, katyonik polielektrolit kullanılmıştır.	Ginos ve ark. 2006
Fiziksel ve Kimyasal Arıtma+Mikrofiltrasyon	Fiziksel arıtmada %35KOİ, kimyasal arıtmada %49KOİ, fiz. arıtma+MF ile %48KOİ, kim. arıtma+MF %74KOİ giderimi elde edilmiştir.	Fiziksel ve kimyasal arıtmalardan sonra ayrı ayrı MF prosesi uygulanmıştır.	Oktav Akdemir ve Özer 2006
Fiziksel Arıtma+İleri Oksidasyon Prosesleri	Kireçle fenol %37, KOİ %26 giderilmiş, ozonlama ile %91 fenol, %19 KOİ giderilmiş ve Fenton prosesi ile %60 KOİ giderilmiştir.	Karasuyun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve ark. 2007
Asit kraking+Kimyasal Arıtma+Fenton Prosesi	Asit kraking+kimyasal arıtma ile %73 KOİ, Fenton prosesi ile pH=3'de $Fe^{+2}/H_2O_2=1$ oranında %89 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Kimyasal arıtmada 5 ppm anyonik ve 10 ppm katyonik polielektrolit kullanılmıştır. Katyonik polielektrolit kullanılan suya Fenton prosesi uygulanmıştır.	Gömeç ve ark. 2007

**Çizelge 1.18.** devamı

Kireçle Çökeltme+ Filtrasyon+Adsorpsiyon	Kireçle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderimi, adsorpsiyon prosesiyle toplam organiklerin ve fenollerin giderimleri sırasıyla %99.7 ve %80'dir.	Karasuyu arıtmak için kireçle çökeltme, membran ve aktif karbon ile adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır.	El Shafey ve ark. 2007
Koagülasyon+Süzme+ Filtrasyon+Adsorpsiyon	pH=5'te, T=32°C'de, 6 saatlik UV ışınları altında, 2.75 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /g KOİ/L şartlarında %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır.	UV ışınları altında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin bozunmasıyla oluşan hidroksil radikalleri, karasudaki organik maddeleri gidermede başarılı olmuştur.	Bedoui ve ark. 2008
Koagülasyon+İleri Oksidasyon	Koagülasyonda, pH=4.3 ve 400 mg/L çitosan dozunda TAKM'de %81, Fenton prosesiyle 2 saatte %85 KOİ, foto-Fenton prosesiyle 1 saatte %95 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Koagülant olarak çitosan kullanılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde fotokataliz, Fenton ve foto-Fentonu denemişlerdir.	Rizzo ve ark. 2008
Elektrokimyasal oksidasyon	%30 KOİ giderimi, %100 renk ve fenol giderimi elde edilmiştir.	T=80°C'ta, Ti/IrO <sub>2</sub> anot ve 5 mM NaCl kullanılmıştır.	Chatzisyemon ve ark. 2009

#### 1.3.4. Ham Karasuyun Yeniden Değerlendirme Olanakları

Günümüzde önemli zeytin üreticisi ülkeler, karasuyu ekonomik şekilde değerlendirmek için çeşitli araştırmalar yürütmektedir. Karasuyun; tek hücre protein üretimi, biofarmotiklerin üretimi (kozmetik ve ilaç alanında hammadde olarak), antioksidan olarak kullanılması, protein ve gıda katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, aktif karbon üretimi, laktaz ve pektinaz enzimi üretimi, hayvan yemi elde edilmesi, tarımsal alanların sulanması, yakıt olarak kullanılması, organik gübre olarak değerlendirilmesi gibi kullanım alanları mevcuttur (Şengül ve ark. 2000). Biyogaz imalatı, enzim imalatı ve mantar imalatları potansiyel yan ürünlerdendir. (Azbar ve ark. 2004).

Zeytinin meyvesinde bulunan bazı bileşikler doğal antibakteriyel özellik göstermektedir ve bu bileşikler karasuyun önemli bileşenlerindedir. Bu doğal antioksidanlar karasuyla birlikte atılmalarına rağmen, atıksudan ayrılarak endüstride hammadde olarak kullanılabilmesi gibi, yüksek ekonomik değere sahip oldukları tahmin edilmektedir. İtalya'daki zeytin fabrikasından gelen atıksularda antioksidan

üretiminde kullanılabilir 1500-4000 mg/L polifenol bulunduğunu bilinmektedir. (Azbar ve ark. 2004).

İtalya'da yapılan bir araştırmada, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı için atıksularda *Yarrowia Lipolytica* ATCC 20255 mayası geliştirilmiştir. 3.5 litrelik fermantörde bu maya aşılınmış ve büyütülmüştür. Bu maya karasuya uygulandığında 24 saat içinde atıksuyun KOİ'si %80 oranında azaltılabilmektedir. 22.45 g/L biyomas ve lipaz enzimi elde edilmiştir. Yağ ve gres, fenoller ve karbonhidratlar aerobik fermentasyon sırasında büyük oranda giderilmiştir (Scioli ve Vollaro 1997).

Çeşitli arıtma proseslerinin uygun olup olmadığına karar vermekte önemli olan bazı faktörler; zeytinyağı üretim sistemi, karasuyun diğer atıksularla seyreltilmesi, depolama, karasuyun evsel atıksu kirlilik yükleriyle belli oranda seyreltilmesi olarak sıralanabilir. Karasuyun arıtımı ve uzaklaştırılması, doğrudan işletmede veya merkezi bir tesiste yapılabilir. Genelde; merkezi atıksu arıtma tesisleri, daha pahalı atıksu taşıma maliyetleri içermekle beraber, çalıştırılmaları çok daha kolay ve ekonomik olacaktır (Rozzi ve Malpei 1997).

#### **1.3.4.1. Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı**

Karasuyun yüksek miktarda organik madde içermesi, potasyum, fosfor elementlerince zengin olması ve toprakta mikrobiyolojik olarak ayrışabilir bir özellik taşıması, karasuyun tarımsal alanlarda kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır (Telli Karaman 2002).

Bitkisel üretimde istenilen kalite ve en yüksek ekonomik verimi almak için toprakların besin maddesi içeriğini optimum düzeyde tutmak ve toprak canlılığını devam ettirebilmek amacıyla toprakların organik madde içeriğini arttırmak gerekir. Karasu piyasada bulunan potasyumlu ve fosforlu mineral gübrelerin yerini alabilir (Telli Karaman 2002).

Bu olumlu özelliklerin yanında karasuyun pH değerinin düşük, tuz derişiminin ise yüksek olması ve ayrıca özellikle bitkilere ve mikroorganizmalara zehir etkisi yapabilecek düzeylerde polifenoller içermesi karasuyun sıvı gübre olarak doğrudan doğruya kullanılmasında önemli bazı sakıncalarında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle de sulamada uygulanan karasu miktarı, klasik yağhane atıkları için yılda hektara 30 m<sup>3</sup>, sürekli fabrikalar için ise 100 m<sup>3</sup>/ha-yıl geçmemelidir. Aynı toprak üst üste iki yıldan fazla olacak şekilde karasu ile sulanmamalıdır. (Şengül ve ark. 2000).

Karasuyun gübre amaçlı kullanım özellikleri Çizelge 1.19.'da verilmiştir.

**Çizelge 1.19.** Karasuyun Gübre Amaçlı Kullanım Özellikleri (Kavaklı 2002)

Parametre	Pres Sistemi		3. Faz Sistemi	
	%	30m <sup>3</sup> /ha(kg/ha)	%	30m <sup>3</sup> /ha(kg/ha)
Organik Madde	10	3000	2.5	750
Azot (N)	0.2	60	0.06	18
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.1	30	0.02	6
Potasyum (K <sub>2</sub> O)	0.4	120	0.15	45
Magnezyum(Mg)	0.02	61	0.05	15
Polifenoller	0.5-1.0	300	0.5	150
pH	4.5-5.0	-	4.7-5.2	-

Zeytinyağı atıksularının sulama amaçlı kullanımı konusu; İtalya, İspanya gibi ülkelerde gündeme gelmiştir. Karasu, fenolik toksik maddeleri içermektedir. Doğrudan toprağa deşarjından önce, toksik özellikleri göz önüne alınmalı, kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuların tarım topraklarına gübre olarak belli hacimlerde uygulandığında, sadece zeytin ağaçlarına değil, aynı zamanda bağlara, mısır ve ayçiçeği üretimine de, olumlu etki yaptığını göstermişlerdir (Oktav ve Şengül 2000).

Özellikle İtalya'da karasuyun tarımsal arazilerde sulama amaçlı kullanımı konusu önem kazanmıştır. 11 Kasım 1996 tarih ve 547 sayılı kanunla yağ çıkarma fabrikalarının vejetasyon sularının boşaltılmasına ilişkin yeni hükümler ortaya konmuştur (Anonim 1996).

İspanya'da yapılan bir araştırmada ise 1000 m<sup>3</sup>/ha/yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda; organik madde, toplam ve çözülmüş azot, fosfor, tuz

ve ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Karasu 100 m<sup>3</sup>/ha/yıl gibi düşük hacimlerde araziye uygulandığında ise, toprağın biyolojik çürütücü gibi çalışıp, karasuyu arıttığı belirlenmiştir (Demicheli ve Bontoux 1996).

#### **1.3.4.2. Biyoremediasyon**

Biyoremediasyon, zeytin karasuyunun yeniden kullanımını sağlayacak biyoarıtım sistemleridir. Bu sistemler; gübre (toprak şartlandırıcısı) olarak kullanımı, yenebilir mantarlar için büyüme ortamı olarak kullanımı, açık havuzlarda algler için büyüme ortamı olarak kullanımı, biyopolimerik maddelerin eldesi (özellikle polisakkarit ve biyolojik olarak ayrışabilen plastiklerin üretimi), biyoenerji kaynağı olarak kullanımı sayılabilir (Ramos-Cormenzana ve ark. 1995, İkizoğlu ve Haskök 2005).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonunun Belirlenmesi

Bu çalışmada, Bursa ilinde bulunan ve sürekli (kontinü) yönteme göre zeytinyağı üretimi yapan Marmarabirlik üretim tesisinden atıksu numuneleri alınmış ve asit kraking, kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve adsorpsiyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Marmarabirlik 220 ton/gün zeytinyağı üretim kapasitesi ile dünyada en büyük zeytin-zeytinyağı üreten kooperatiflerden biridir. Zeytinyağı üretim prosesinin akım şeması Bölüm 1’de verilmiştir. Zeytinyağı üretim prosesinin kapasitesi 100 m<sup>3</sup>/G’dür.

Bu atıksuyun arıtılabilirlik çalışmaları 2008 yılının Aralık ayından 2009 yılı Mayıs ayına kadar sürmüştür. Çalışmada kullanılan ham su Standart Metodlar’da (Standard Methods 2005) belirtilen yöntemlere göre analizlenmiş ve sonuçlar Çizelge 2.1.’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Zeytinyağı Üretim Prosesi Ham Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	4.91
KOİ	g/L	128
AKM	g/L	36.3
Yağ-gres	g/L	8.92
Fenol	g/L	3.44

Çizelge 2.2.’de zeytinyağı endüstrisi için SKKY’nde belirtilen deşarj kriterleri verilmiştir. Buna göre karasu numunesinin KOİ değeri 250 mg/L ve altına düşürülmelidir.



**Çizelge 2.2.** SKKY Zeytinyağı Fabrikası Atıksuları İçin Tablo 5.5.'de Belirlenen Deşarj Kriterleri (Anonim 2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
KOİ	mg/L	250	230
Yağ-gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9

## 2.2. Asit Kraking İşlemi

Atıksuya kimyasal arıtma prosesinden önce, çok fazla yağ içerdiğinden teknik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek yağların parçalanması sağlanmış ve atıksuyun pH'ı 2'ye düşürülmüştür. Asit kraking işlemi sonucunda atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Asit Kraking İşlemi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
pH	-	4.91	2	60
KOİ	g/L	128	35.2	73
AKM	g/L	36.3	3.7	90
Yağ-gres	g/L	8.92	0.44	95
Fenol	g/L	3.44	2.71	21

## 2.3. Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları

Atıksuyun kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, atıksuyun pH'ını 3'e yükseltmek için %25'lik NaOH kullanılmıştır. Koagülant olarak 2500 mg/L dozunda FeCl<sub>3</sub>'ün ilavesinden sonra atıksu, 120 devir/dak. hızla 5 dakika hızlı, 30 devir/dak. hızla 30 dakika yavaş karıştırılmıştır. Daha sonra atıksu 1 saat çökelmeye bırakılmış ve iyi bir çökeltme gözlenmiştir. Kimyasal arıtma çıkışında atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Kimyasal Arıtma Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
pH	-	2	3	-
KOİ	g/L	35.2	18.88	46
AKM	g/L	3.7	0.2	95
Yağ-gres	g/L	0.44	0.24	45
Fenol	g/L	2.71	0.284	90

#### 2.4. Ultrafiltrasyon Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Karasuyun ultrafiltrasyon çalışmalarında, kimyasal arıtma çıkışından numuneler alınmış ve ultrafiltrasyon uygulanmıştır. Ultrafiltrasyon işlemi çıkışında atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Ultrafiltrasyon Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	g/L	18.88	3.568	81
AKM	g/L	0.2	-	100
Yağ-gres	g/L	0.24	-	100
Fenol	g/L	0.284	0.0114	96

#### 2.5. Ters Osmoz Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Bu proseste UF çıkışından alınan numunelere ters osmoz uygulanmıştır. Ters osmoz işlemi çıkışında atıksu numunelerinde yapılan analizlerin sonucu Çizelge 2.6.'da verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Ters Osmoz Prosesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

Parametre	Birim	Giriş	Çıkış	Giderme verimi (%)
KOİ	g/L	3.568	0.256	93
AKM	g/L	-	-	-
Yağ-gres	g/L	-	-	-
Fenol	g/L	0.0114	0.000331	97

## 2.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Karasuyun granül aktif karbon (GAC) ile adsorpsiyon çalışmalarında, UF çıkışından numuneler alınmış ve laboratuvarında pH değerleri 5.5 seviyesine getirilmiştir. 1'er litrelik örneklere sırasıyla 5, 7.5, 10, 12.5 g, GAC ilave edilmiş ve 24 saat sürekli olarak 80 devir/dak. hızla karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda 2 saat dinlendirilen numuneler Wattmann 40 süzgeç kağıdından süzülerek KOİ ölçümleri yapılmıştır.

Adsorplama değerlerinden yararlanılarak,

$$q_e = \frac{b \cdot Q^0 \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + b \cdot C_e}{Q^0 \cdot b \cdot C_e}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0 \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q^0}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} + \frac{1}{Q^0} \cdot C_e$$

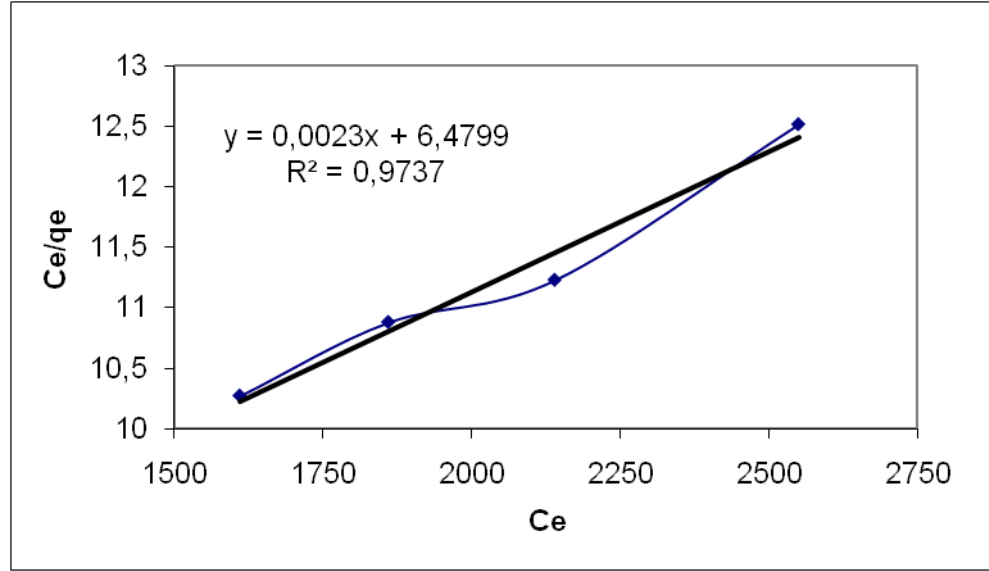
Langmuir bağıntıları uyarınca Çizelge 2.7. oluşturulmuş ve bu değerlerden hareketle Langmuir İzoterm grafiği çizilmiştir (Şekil 2.1.).

Bağıntılarda;

- ✓  $q_e = (C_0 - C_e) / W$  eşitliğini,
- ✓  $W = \text{GAC derişimini (g GAC/L)}$
- ✓  $C_0 = \text{Giriş KOİ derişimini (g KOİ/L)}$
- ✓  $C_e = \text{Çıkış KOİ derişimini (g KOİ/L)}$
- ✓  $Q^0 = \text{Adsorplama kapasite değerini (mg KOİ/g GAC)}$
- ✓  $b = \text{Langmuir adsorplama sabitini, ifade etmektedir.}$

**Tablo 2.7.** GAC İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları

W ( g GAC)	C <sub>0</sub> (g/L)	C <sub>e</sub> (g/L)	q <sub>e</sub> =(C <sub>0</sub> -C <sub>e</sub> )/W	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
5	3.568	2.55	203.6	12.524
7.5	3.568	2.14	190.4	11.239
10	3.568	1.86	170.8	10.889
12.5	3.568	1.61	156.64	10.278



**Şekil 2.1.** Langmuir İzoterm Grafiği

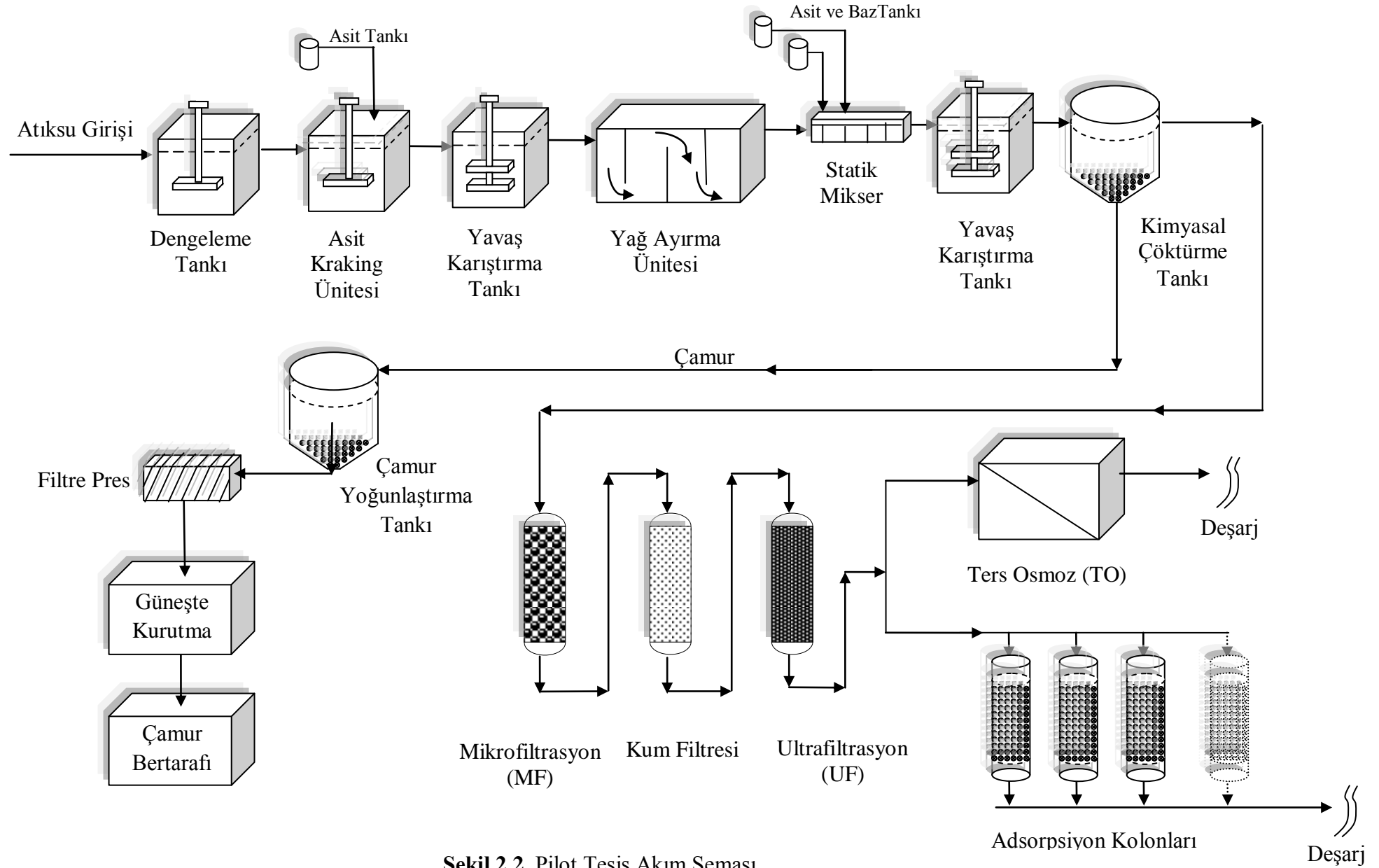
$$y=0.0023x+6.4799$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} + \frac{1}{Q^0} \cdot C_e$$

$$R^2=0.9737$$

Karasuyun adsorpsiyonla yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda adsorplama değeri,  $Q^0=434.28$  mg KOİ/g GAC olarak bulunmuştur.

Pilot tesisin akım şeması Şekil 2.2.'de, fotoğrafı ise Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Pilot Tesis Akım Şeması



Şekil 2.3. Pilot Ölçekli Tesisin Genel Görünümü

### 3. ARITMA TESİSİNİN BOYUTLANDIRILMASI

#### 3.1. Dengeleme Tankı Tasarımı

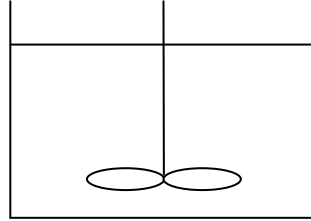
Atıksu arıtma tesisine 07:00 ile 15:00 saatleri arasında 8 saat boyunca atıksu gelmektedir. Gelen atıksu 150 m<sup>3</sup>/gün'lük maksimum debiyle gelmektedir ve tesisten homojen olarak 24 saatte çıkmaktadır.

Bu veriler kapsamında dengeleme tankı (Şekil 3.1.) şu şekilde boyutlandırılmıştır:

$$Q_{\text{ort.}}=100 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$Q_{\text{max.}}=1.5*100 \text{ m}^3/\text{gün}=150\text{m}^3/\text{gün}$$

Dengeleme havuz hacminin hesaplanmasında kullanılan eklenik hacimsel değerler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Dengeleme Tankı Şematik Gösterimi

**Çizelge 3.1.** Dengeleme Havuz Hacminin Hesaplanmasında Kullanılan Eklenik Hacimsel Değerler

Saat	Giren%	Çıkan%	-(eksi)	+(artı)
0-1	0	6.25	-4.25	-
1-2	0	6.25	-4.25	-
2-3	0	6.25	-4.25	-
3-4	0	6.25	-4.25	-
4-5	0	6.25	-4.25	-
5-6	0	6.25	-4.25	-
6-7	0	6.25	-4.25	-
7-8	0	6.25	-4.25	-
8-9	18.75	6.25	-	12.5
9-10	18.75	6.25	-	12.5
10-11	18.75	6.25	-	12.5
11-12	18.75	6.25	-	12.5
12-13	18.75	6.25	-	12.5
13-14	18.75	6.25	-	12.5
14-15	18.75	6.25	-	12.5
15-16	18.75	6.25	-	12.5
16-17	0	6.25	-4.25	-
17-18	0	6.25	-4.25	-
18-19	0	6.25	-4.25	-
19-20	0	6.25	-4.25	-
20-21	0	6.25	-4.25	-
21-22	0	6.25	-4.25	-
22-23	0	6.25	-4.25	-
23-24	0	6.25	-4.25	-
			% 100	% 100

$$V=1*150 \text{ m}^3/\text{gün}=150 \text{ m}^3$$

$$h_{\text{su}}=2.6 \text{ m}$$

$$h_{\text{top.}}=3 \text{ m}$$

$$A=V/h_{\text{su}}=150 \text{ m}^3/2.6 \text{ m}=57.6 \text{ m}^2 \sim 60 \text{ m}^2$$

Dikdörtgen planlı dengeleme havuzu için;

$$A=B*L$$

$$B=10 \text{ m}, L = 6 \text{ m}$$

$$\text{Gerekli hava miktarı}=1.5 \text{ m}^3 \text{ hava/m}^3 \text{ saat} * 150 \text{ m}^3 = 225 \text{ m}^3 \text{ hava/saat}$$

$$\text{Gerekli blower kapasitesi}=250 \text{ m}^3 \text{ (7 saat'lik bir adet)}$$



Difüzör sayısı=225 m<sup>3</sup> hava/saat/7.5 m<sup>3</sup>/adet=30 adet~35 adet

Karışım ve çökelmeyi önlemek için batık karıştırıcılar;

Karışım için gerekli birim enerji=5 W/m<sup>3</sup> (Kestioğlu 2001).

5 w/m<sup>3</sup>\*150 m<sup>3</sup>=0.75 kW'luk bir karıştırıcı yeterlidir.

Dengeleme tankı tasarım değerleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Dengeleme Tankı Tasarım Değerleri

<b>Tasarım Değerleri</b>	<b>Birim</b>	<b>Toplam</b>
Hacim	m <sup>3</sup>	150
Alan	m <sup>2</sup>	60
Gerekli Hava Miktarı	m <sup>3</sup> /hava/saat	225
Gerekli Blower Kapasitesi	m <sup>3</sup> /sa	250
Difüzör Sayısı	Adet	35
Gerekli Birim Enerji	W/m <sup>3</sup>	5
Toplam Gereken Enerji	kW	0.75

### 3.2. Hızlı Karıştırma Tankı Tasarım

$Q=100 \text{ m}^3/\text{gün}=4.2 \text{ m}^3/\text{saat}=0.07 \text{ m}^3/\text{dak.}$

$\Theta=5 \text{ dak.}$

$V=0.07 \text{ m}^3/\text{dak.} * 5 \text{ dak.} = 0.35 \text{ m}^3 = 0.5 \text{ m}^3$

$h_{\text{top.}}=1 \text{ m, } h_{\text{su}}=0.6 \text{ m}$

$A=0.5 \text{ m}^3/0.6 \text{ m}^3=0.83 \text{ m}^2 \sim 1 \text{ m}^2$

Kare tabanlı tank için;

$L=B=1 \text{ m}$

Karıştırıcı için gerekli güç;

$G=\sqrt{p/\mu} * V \quad \mu=10^{-3} \text{ Nsn/m}^3$

$G=(300-1000 \text{ sn}^{-1})$

$G=800 \text{ sn}^{-1}$

$P=(800)^2 * 10^{-3} * 0.5 = 320 \text{ W} = 0.32 \text{ kW}$

Motor verimi=0.8 kabul edildi.

$$P_G=0.320/0.8=400=0.4\text{kW}$$

Palet uzunluğu=0.5 m

Palet genişliği=0.15 m

$$A_{\text{palet}}=0.5*0.15=0.075 \text{ m}^2$$

$$P_g=0.4 \text{ kW}$$

$$C_D=1.2$$

$$\rho=1000 \text{ kg/m}^3$$

$$A=0.75 \text{ m}^2$$

$$P_g=1/2*0.075*1000*V_r^3$$

$$V_r=0.2 \text{ m/sn}$$

$$V_{\text{gerçek}}=0.2*0.7=0.14 \text{ m/sn}$$

Hızlı karıştırma tankı tasarım değerleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.3. Hızlı Karıştırma Tankı Tasarım Değerleri**

<b>Tasarım Değerleri</b>	<b>Birim</b>	<b>Toplam</b>
Hacim	m <sup>3</sup>	0.5
Alan	m <sup>2</sup>	1
Karıştırıcı Gücü	kW	0.32
1 Adet Palet Alanı	m <sup>2</sup>	0.075
Paletlerin Rölatif Hızı	m/sn	0.2
Paletlerin Gerçek Hızı	m/sn	0.14

### 3.3. Yavaş Karıştırma Tankı Tasarımı

$$Q_{\text{ort.}}=100 \text{ m}^3/\text{gün}=4.2 \text{ m}^3/\text{saat}$$

$$\Theta=0.5 \text{ saat}$$

$$V=4.2 \text{ m}^3/\text{saat}*0.5 \text{ sa}=2.1 \text{ m}^3$$

$$H_{\text{top.}}=1.5 \text{ m}, h_{\text{su}}=1 \text{ m}$$

$$A=2.1 \text{ m}^3/1 \text{ m}=2.5 \text{ m}^2$$

Yavaş karıştırma tankının;

B genişliği=1.25 m

L uzunluğu=2 m

$G=20-74 \text{ sn}^{-1}$  arasında tercih edilir.

$$G \cdot \Theta = 30 \cdot 60 \cdot 60 = 1.08 \cdot 10^5$$

$10^4 < G \cdot \Theta < 10^5$  arasında olmalıdır.

Her bir bölmedeki karıştırıcı gücü;

$$P = G^2 \cdot \mu \cdot V$$

$$P = 60^2 \cdot 10^{-3} \cdot 2.1 = 7.56 \text{ W}$$

Pedal alanları;

$$P_1 = C_D \cdot \rho \cdot A \cdot V_r^3$$

$$C_D = 1.2$$

$$V_r = 0.7 \text{ V}$$

$$V_r = 0.6 \text{ m/sn}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$7.56 \text{ W} = 1/2 \cdot 1.2 \cdot 1000 \cdot A_p \cdot (0.6)^3$$

$$A_p = 0.035 \text{ m}^2$$

### 3.4. Kimyasal Çöktürme Tankı Tasarımı

$$S_0 = 0.8 \text{ m}^2/\text{m}^2\text{sa}$$

$$Q = 100 \text{ m}^3/\text{gün} = 4.2 \text{ m}^3/\text{sa}$$

$$\text{Savak yükleri} = 7.2-11 \text{ m}^3/\text{m.sa}$$

Dairesel tank için hesaplamalar;

$$A = Q/S_0 = 4.2 \text{ m}^3/\text{sa} / 0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa} = 5.25 \text{ m}^2 = 6 \text{ m}^2$$

$$A = \pi \cdot D^2 / 4$$

$$D = 2.8 \text{ m} = 3 \text{ m}$$

$$h_{su} = 1.5 \text{ m}, h_{top.} = 2 \text{ m}$$

$$V=A*h$$

$$V=10.5 \text{ m}^3$$

Kalış süresi;

$$10.5 \text{ m}^3/4.2\text{m}^3/\text{sa}=2.5 \text{ sa}$$

15 m<sup>3</sup>/gün çamur oluşmaktadır.

Kimyasal çökeltim tankı tasarım değerleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.4. Kimyasal Çökeltim Tankı Tasarım Değerleri**

<b>Tasarım Değerleri</b>	<b>Birim</b>	<b>Toplam</b>
Debi	m <sup>3</sup> /sa	4.2
Yüzeysel Hidrolik Yük	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .sa	0.8
Tank Yüzey Alanı	m <sup>2</sup>	6
Su Derinliği	M	1.5
Tank Hacmi	m <sup>3</sup>	10.5
Bekleme Süresi	Saat	2.5
Tank Çapı	M	3
Savak Boyu	M	0.5
Savak Yükü	m <sup>3</sup> /m.sa	7.2-11

### 3.5. Ultrafiltrasyon Ünitesi

3 m<sup>3</sup>/sa atıksu, 5 m<sup>3</sup>/sa temiz su kapasitesinde, 32" filtre ölçüsüne sahip 2 adet filtreli ultrafiltrasyon ünitesi tasarlanmıştır.

### 3.6. Ters Osmoz Ünitesi

TFC spiral sarım kuyu suyu membran kullanılmıştır. Sistem özellikleri: 2.5"/4"/8":D X 40":L, 304 kalite paslanmaz çelik şase, 316 kalite paslanmaz çelik veya Ni-Al-Br pistonlu yüksek basınç pompası, PVC kaplı paslanmaz çelik kartuş filtre, paslanmaz çelik yüksek basınç borulaması, PVC alçak basınç borulaması şeklinde sıralanabilir.

### 3.7. Aktif Karbon Ünitesinin Tasarımı

Karasuyun adsorpsiyonla yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda adsorplama kapasite değeri,  $Q^0=434.28$  mg KOİ/g GAC olarak bulunmuştur. Marmarabirlik'de bulunan pilot tesisten alınan karasuyun debisi  $100$  m<sup>3</sup>/G'dür. Adsorpsiyon ünitesine KOİ giriş ve çıkış değerleri sırası ile  $3568$  mg/L,  $230$  mg/L olarak kabul edilmiştir.  $Q^0=434.28$  mg KOİ/g GAC olarak alınmış ve bu verilere göre adsorplama kolonları boyutlandırılmıştır ( $V_f=10$  m/sa, Rejenerasyon süresi=1 gün).

$$Q_{ort.}=100/24=4.17 \text{ m}^3/\text{sa} \text{ (Ortalama saatlik debi) kullanılır.}$$

$$A_{kolon}=Q_{ort.}/V_f$$

$$A_{kolon}=(4.17 \text{ m}^3/\text{sa})/(10 \text{ m/sa})=0.42 \text{ m}^2$$

$$(\pi * D^2)/4=0.42 \text{ m}^2$$

$$D=0.73 \text{ m olur.}$$

$$V=Q*\theta, (\theta=1 \text{ sa alınmıştır.})$$

$$V=4.17 \text{ m}^3/\text{sa}*1 \text{ sa}$$

$$V=4.17 \text{ m}^3$$

$$H_{kolon}=4.17 \text{ m}^3/0.42 \text{ m}^2$$

$$H_{kolon}=9.9 \text{ m}$$

$$9.9 \text{ m}/3.6 \text{ m}=3 \text{ kolon}+1 \text{ yedek, } \Sigma=4 \text{ adet bulunur.}$$

$$V_{GAC}=A_{kolon} * H_{kolon} * \text{Kolon Adedi}$$

$$V_{GAC}=0.42 \text{ m}^2*3.6 \text{ m}*4$$

$$V_{GAC}=6.05 \text{ m}^3$$

GAC'un %50 şişmeye uğradığı kabul edilirse;

$$(6.05)*(1.5)=9.075 \text{ m}^3 \text{ gerekli GAC hacmi bulunur.}$$

$$\delta \text{ ( GAC yoğunluğu)}=0.3 \text{ ton/m}^3 \text{ kabul edilirse;}$$

$$9.075 \text{ m}^3*0.3 \text{ ton/m}^3=2.7 \text{ ton gerekli GAC miktarı bulunur.}$$

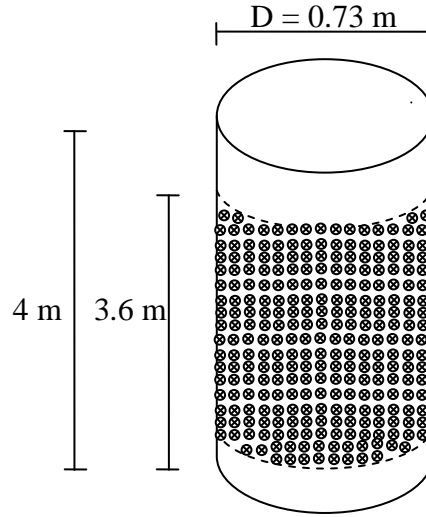
Boyutlandırma sonucunda,  $0.73$  m çapında  $3.6$  m yüksekliğinde (Şekil 3.2.)  $3$  adet asıl+ $1$  adet yedek, toplam  $4$  adet adsorplama kolonuna gereksinim olduğu ortaya

konmuş (Şekil 3.3.), bu kolonlar için 2.7 ton GAC'a ihtiyaç olduğu ve günümüz şartlarında 2.7 ton GAC'ın 5940 Euro (12771 TL) olduğu belirlenmiştir.

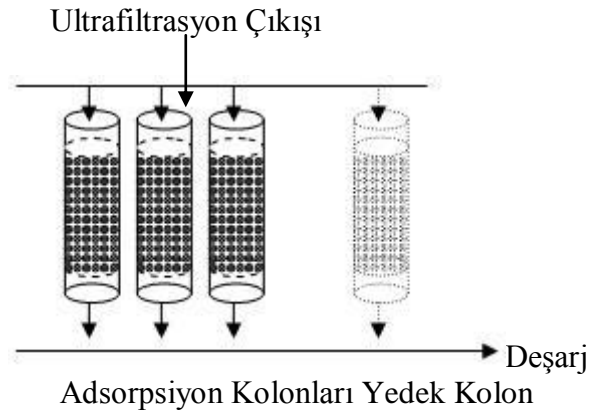
$$y=0.0023x+6.4799$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} + \frac{1}{Q^0} \cdot C_e$$

$$R^2=0.9737$$



Şekil 3.2. Adsorpsiyon Ünitesi Şematik Gösterimi



Şekil 3.3. Adsorpsiyon Kolonlarının Şematik Gösteri

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

- ✓ Zeytinyağı üretiminden kaynaklanan karasu, içerdiği kirlilikler itibariyle arıtılması zor olan atıksular sınıfına girer. Karasuda yüksek seviyede BOİ, KOİ, AKM, yağ-gres ve fenol gibi kirliliklerin bulunması hem arıtmayı zorlaőtırmakta hem de arıtma maliyetini arttırmaktadır.
- ✓ Bu çalışmada, karasu öncelikle asit kraking iőlemine tabii tutulmuş, daha sonra karasuya fizikokimyasal arıtma uygulanmıştır. Bu aőamadan sonra ultrafiltrasyon prosesi uygulanan atıksuya, iki farklı ileri arıtma metodunun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Birincisi ters osmoz prosesi, ikincisi aktif karbonlu adsorpsiyon prosesidir. Karasuyun akım şeması (Şekil 2.2.) oluşturulmuş ve arıtma tesisi boyutlandırılmıştır.
- ✓ İlk olarak karasu ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıőt ve karasuda pH, KOİ, AKM, yağ-gres ve fenol parametrelerine ait konsantrasyonlar belirlenmiştir.
- ✓ Asit kraking işlemi sonucunda; %73 KOİ, %90 AKM, %95 yağ-gres ve %21 fenol giderilmiştir.
- ✓ Yapılan fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında, FeCl<sub>3</sub> ile yapılan kimyasal arıtma sonucunda %46 KOİ, %95 AKM, %45 yağ-gres ve %90 fenol giderilmiştir.
- ✓ Ultrafiltrasyon prosesi sonucunda ise; %81 KOİ, %100 AKM, %100 yağ-gres ve %96 fenol giderilmiştir.
- ✓ Ters osmoz prosesiyle yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda KOİ giriőt ve ıkıőt değerleri sırası ile 3568 mg/L, 256 mg/L olarak hesaplanmıőt ve %93 giderim verimi elde edilmiştir. Fenol giderme verimi de %97 olarak bulunmuştur.

- ✓ Adsorpsiyonla yapılan arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda adsorplama kapasite değeri,  $Q^0=434.28$  mg KOİ/g GAC bulunmuştur. Adsorpsiyon ünitesinin boyutlandırılmasında KOİ giriş değeri 3568 mg/L, çıkış değerleri 230 mg/L olarak kabul edilmiştir. Boyutlandırma sonucunda, 0.73 m çapında 3.6 m yüksekliğinde (Şekil 3.2.) 3 adet asıl+1 adet yedek, toplam 4 adet adsorplama kolonuna gereksinim olduğu ortaya konmuş (Şekil 3.3.), bu kolonlar için 2.7 ton GAC'a ihtiyaç olduğu ve günümüz şartlarında 2.7 ton GAC'ın 5940 Euro (12771 TL) olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Bu çalışmayla zeytinyağı endüstrisi atıksuları sırasıyla asit kraking, fizikokimyasal arıtma, ultrafiltrasyon ve ters osmoz ile adsorpsiyon proseslerine tabii tutulmuş ve sonuçta KOİ, AKM, yağ-gres, fenol değerleri azaltılarak istenilen deşarj kriterlerine ulaşılmıştır. Maliyet konusu ayrı bir araştırma konusu olduğundan üzerinde durulmamıştır.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Akdeniz ülkelerinde önemli tarımsal üretimlerden biri olan zeytincilik sektörü, Türkiye için de ekonomik anlamda büyük bir değer taşımaktadır. Üretim sonucunda açığa çıkan zeytin karasuyu, koyu renkli, kötü kokulu, hafif asidik karakterde, organik kirliliği fazla olan bir atıksudur.

İçerdiği yüksek miktardaki kirlilikler nedeniyle karasuyun arıtılması çok zordur ve bu konuda dünya çapında çalışmalar yapılmaktadır. Ancak hem uygulanabilir hem de ekonomik olan bir arıtma sistemi hala ortaya konamamıştır. Her ülke kendi çevresel kanunlarına göre arıtma alternatiflerini oluşturmaktadırlar. Bizim ülkemizde de SKKY Tablo 5.5'te Gıda Sanayii (Zeytinyağı ve Sabun Üretimi, Katı Yağ Rafinasyonu) için verilen deşarj standartlarında, KOİ'nin 230 mg/L, yağ ve gresin 40 mg/L değerine indirilmesi istenmektedir (Anonim 2004). Yüzbinler mertebesinde ölçülen KOİ değerinin 230 mg/L'ye kadar indirilmesi klasik arıtma yöntemleriyle pratik olarak imkansızdır. Bu değere ancak birçok arıtma yönteminin art arda uygulanmasıyla inilebilir, bu da arıtma maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle SKKY'nde verilen deşarj standartlarının Çevre ve Orman Bakanlığı'nca yeniden düzenlenmesi gerekmektedir.

Karasuyun kısmi çözümü için, İtalya, İspanya ve Yunanistan gibi Akdeniz zeytinyağı üreticisi ülkelerin de kendi şartlarına özgü değişik yöntemler üzerinde araştırma çalışmaları yapılmakta ve bunların büyük çoğunluğu uygulamaya konulmaktadır. Karasu sorununun çözüme ulaştırılması için, iyi tasarlanmış birkaç kademedeki oluşan arıtma alternatiflerinin karasuyun arıtımında uygulanması ve bu alternatiflerin geliştirilmesi ile ilgili araştırma çalışmalarının yapılmasına daha fazla önem verilmelidir. Aynı zamanda bu atıksuları değerli ürünlere dönüşebilecek ekonomik kaynaklar olarak da düşünmek gerekmektedir.

Sonuç olarak zeytin karasuyunun arıtımı, tek bir arıtma teknolojisiyle mümkün olmamaktadır. Ön arıtımından sonra uygulanacak ileri arıtma yöntemleriyle yüksek arıtma verimlerine ulaşılmakta, ancak işletme maliyetlerinin fazla olması sebebiyle

ekonomik olarak sürdürülebilir olmadığı görülmektedir. Ülkemizdeki çevresel kanunlarda gerekli düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Bu konuda akademik çevrelere, bakanlıkla sanayiciler arasında arabulucu olması açısından büyük iş düşmektedir.

Uluslararası camiada da halen ekonomik arıtımı bulunamayan karasuyun pilot arıtma tesisi, hatta bir işletmede gerçek boyutta arıtma tesisi kurarak, işleterek, modifiye ederek, hem ilk kuruluş, hem de işletme maliyetleri yönünden en rantabil olan arıtma sistemini bulmak mümkündür.

En rantabil olabilecek karasu arıtma tesisi kurulabildiği takdirde Türkiye ve diğer zeytinyağı üreten ülkeler büyük çevresel kirlilikten kurtulmuş olacak, ayrıca belirlenmiş olan arıtma sistemi diğer ülkelere de ihraç edileceği için büyük ekonomik girdiler elde edilecektir. Buna ilave olarak Avrupa Birliği'ne girecek olan Türkiye en büyük çevresel sorununu da çözmüş olacaktır.

## KAYNAKLAR

ADHOUM, N., and L., MONSER. 2004. Decolourization and Removal of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 43: 128-1287.

AFIFY, A.S, M.A., MAHMOUD, H.A., EMARA, I., ABDELKREEM, KHADEGA. 2009. Phenolic compounds and COD removal from olive mill wastewater by chemical and biological procedures. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(2): 1087-1095.

AHMAD, M., F., VAHABZADEH, B., BONAKDARPOUR, E., MOFARRAH, M., MEHRANIAN. 2005. Application of The Central Composite Design and Response Surface Methodology to the Advanced Treatment of Olive Oil Processing Wastewater Using Fenton's Peroxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 123: 187-195.

AKAL SOLMAZ, S.K. ve G.E. ÜSTÜN. 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Karasuyun Özellikleri ve Arıtma Seçenekleri, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 321-330.

AKPOLAT, O., S., ÖNCEL, S., SARGIN, F., ERGUN, G., ÖNGEN, F.S. VARDAR. 2002. Zeytin Karasuyunun Fenolik İçeriğinin Fiziksel Yöntemlerle Azaltılması ve Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 215-221.

AKTAŞ, E., S., IMRE, L. ERSOY. 2001. Characterization and Lime Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Water Research*, 2001, p 2336-2340.

ALKHAMIS, T.M. and M.M. KABLAN. 1999. A Process for Producing Carbonaceous Matter From to Sand, Oil Shale and Olive Cake, *Energy*, 1999, p 873-881.

AL-MALAH, K., M.O.J., AZZAM, N.I., ABU LAİL. 2000. Olive Mill Effluent (OME) Wastewater Post-treatment Using Activated Clay, *Separation and Purification Technology*, 2000, p 225-234.

ANDREOZZI, R., G., LONGO, M., MAJONE, G., MODESTI. 1998. Integrated Treatment of Olive Oil Mill Effluents (OME): Study of Ozonation Coupled with Anaerobic Digestion, *Water Research*, 32 (8): 2357-2364.

ANDREOZZI, R., M., CANTERINO, I.D., SOMA, R.L., GIUDICE, R., MAROTTA, G., PINTO, A., POLLIO. 2008. Effect of Combined Physico-Chemical Processes on The Phytotoxicity of Olive Mill Wastewaters, *Water Research*, 42: 1684-1692.

ANGELIDAKI, I., B.K., AHRİNG, H., DENG, J.E., SCHMİDT. 2002. Anaerobic Digestion of Olive Oil Mill Effluents Together With Swine Manure in UASB Reactors, Water Science and Technology, p 213-218.

ANONİM. 1996a. İtalyan Cumhuriyeti Resmi Gazetesi 547/96 Sayılı Kanunun Tam Metni, İtalya.

ANONİM. 1996b. TZOB, Zirai ve İktisadi Rapor, Türkiye Ziraat Odaları Birliği, Yayın No: 178, Ankara.

ANONİM. 1997. Zeytin Raporu, Meyvecilik Alt Komisyon Raporu, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu, Yayın No: DPT: 2469 - ÖİK: 516.

ANONİM. 2003. ÇedFem Ön Çed Raporu.

ANONİM. 2004. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. 31 Aralık 2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.

APHA, AWWA, WCPF. 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> Eddition, American Public Health Association, Washington D.C.

ATAMAN, P. 2000. Dengeli Beslenmede Zeytinyağının Önemi, 1. Uluslararası Altınoluk 'Antandros' Zeytincilik Sempozyumu Kitabı, 21-23 Nisan 2000, s 8-20.

AYDIN, A.F., M., ALTINBAŞ, E., ÇELİKKALKAN, İ., ÖZTÜRK, M., GÖK. 2002. Zeytin Karasuyun İleri Fizikokimyasal Yöntemlerle Ön Arıtılması, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı. Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, Sayfa 203-213.

AZBAR, N., İ., TURAN, İ., CEVİLAN. 2002. Karasuyun Kentsel Arıtma Tesisleri Üzerindeki Etkisi ve Ön Arıtma Gerekliliğinin Değerlendirilmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 1-6.

AZBAR, N., A., BAYRAM, A., FILİBELİ, A., MUEZZİNOĞLU, F., SENGUL, A., OZER. 2004. A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34: 209-247.

AZBAR, N., F., TUTUK, T., KESKİN. 2009. Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates, International Biodeterioration & Biodegradation, 63(6): 690-698.

AZZAM, M.O.J., K.I., AL-MALAH, N.I., ABU-LAIL. 2004. Dynamic Post-Treatment Response of Olive Mill Effluent Wastewater Using Activated Carbon, Journal Of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances&Environmental Engineering, 39(1): 269-280.

BECCARI, M., M., MAJONE, C., RICCARDI, F., SAVARESE, L., TORRISI. 1999. Integrated Treatment of Olive Oil Mill Effluents: Effect of Chemical and Physical Pretreatment on Anaerobic Treatability, *Wat. Sci. Tech.*, 40(1): 347-355.

BECCARI, M., M., MAJONE, C., RICCARDI, P., PETRANGELI, L., TORRISI. 2001. Enhancement of Anaerobic Treatability of Olive Oil Mill Effluents by Addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and Bentonite Without Intermediate Solid/Liquid Separation, *Water Science and Technology*, 43(11): 275-282.

BEDESTENCİ, Ç.H. ve H., VURUŞ, Türkiye’de Zeytin Üretimi ve Geleceği. *Fen ve Mühendislik Dergisi* 2000, Cilt 3, Sayı 2, s 136-144.

BEDOUI, A., K., SINDI, N., BENSALAH. 2008. Treatment of Refractory Organics Contained in Actual Agro-Industrial Wastewaters by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Research Article*, 36 (4): 373-379.

BELTRAN, F.J., J.F., GARCIA-ARAYA, J., FRADES, P., ALVAREZ, O., GIMENO. 1999. Effects of Single and Combined Ozonation With Hydrogen Peroxides or UV Radiation the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters, *Water Research*, 1999, p 723-732.

BELTRAN-HEREDIA, J., J., TORREGROSA, J., GARCIA, J.R., DOMINGUEZ, J.C., TIerno. 2001. Degradation of Olive Mill Wastewater by The Combination of Fenton’s Reagent and Ozonation Processes With An Aerobic Biological Treatment, *Water Science and Technology*, 44(5): 103-108.

BENITEZ, F.J., J., BELTRAN-HEREDIA, J.L., ACERO, M.N., PINILA. 1997. Simultaneous Photodegradation and Ozonation plus UV Radiation of Phenolic Acids. Major Pollutants in Agro-Industrial Wastewaters, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 70: 253-260.

BENITEZ, F.J., J., BELTRAN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J.L., ACERO. 1999. Treatment of Olive Mill Wastewaters by Ozonation, Aerobic Degradation and the Combination of Both Treatments, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, p 639-646.

BENITEZ, F.J., J.L., ACERO, T., GONZALEZ, J., GARCIA. 2001. Organic Matter Removal From Wastewaters of The Black Olive Industry by Chemical and Biological Procedures, *Process Biochemistry*, 37: 257-265.

BETTAZZI, E., M., MORELLI, S., CAFFAZ, C., CARETTI, E., AZZARI, C., LUBELLO. 2006. Olive Mill Wastewater Treatment: An Experimental Study, *Water Science&Technology*, 54(8): 17-25.

BETTAZZI, E., C. CARETTI, S., CAFFAZ, E., AZZARI, C., LUBELLO. 2007. Oxidative Processes for Olive Mill Wastewater Treatment, *Water Science & Technology*, 55(10): 79-87.

BOSKOU, D. 1996. History and Characteristics of the Olive Tree, Ed: D. Boskou Olive Oil Chemistry and Technology, AOCS Pres., 1996, p 1-117.

BOUCKCHINA, R., E., CHOI, S., KIM, Y.B., YU, Y.J., CHEUNG. 2007. Strategy for Olive Mill Wastewater Treatment and Reuse With A Sewage Plant in An Arid Region, Water Science & Technology, 55(10): 71-78.

BRESSAN, M., L., LIBERATONE, N., D'ALESSANDRO, L., TONUCCI, C., BELLI, G., RANALI. 2004. Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52: 1228-1233.

BUROS, O.K., 1989. Desalting Practices in the United States, Journal of American Water Works Association, 1989, p 38-42.

CABRERA, F., R., LOPEZ, A., MARTINEZ-BORDIU, E., DUPUY DE LOME, J.M., MURILLO. 1996. Land Treatment of Olive Mill Wastewater, International Biodeterioration Biodegradation, 1996, p 215-225.

CAFFAZ, S., C., CARETTI, M., MORELLI, C., LUBELLO, E., AZZARI. 2007. Olive Mill Wastewater Biological Treatment by Fungi Biomass, Water Science & Technology, 55(10): 89-97.

CANIZARES, P., J., LOBATO, R., PAZ, M.A., RODRIGO, C., SAEZ. 2007. Advanced Oxidation Processes for The Treatment of Olive-Oil Mills Wastewater, Chemosphere, 67: 832-838.

CHATZISYMEON, E., A., DIMOU, D., MANTZAVINOS, A., KATSAUNIS. 2009. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1.The case of Ti/IrO<sub>2</sub> anode, Journal of Hazardous Materials, xxx, xxx-xxx.

ÇETİN, G. 2004. Zeytin Karasuyunun Fenton Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması, Bursa.

DEMICHELLI, M. and L., BONTOUX. 1996. Institute for Prospective Technological, Studies Survey on Current Activity on the Valorization of By-Products From Olive Oil Industry. 1996, European Commission Joint Research Centre, Final Report.

DEMİRCAN, N. 1998. Sunulduğu Yer: Olive Oil Wastes Workshop, Atina.

DE ROSA, S., G., GIORDANO, T., GRANATO, A., KATOVIC, A., SICILIANO, F., TRIPICCHIO. 2005. Chemical Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater Using A Metal-Organic Framework Catalyst, J. Agric. Food Chem., 53: 8306-8309.

DOGRUEL, S., T., OLMEZ-HANCI, Z., KARTAL, I., ARSLAN-ALATON, D., ORHON. 2009. Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, WaterResearch, xxx, 1-10.

DROUICHE, M., V., LE MIGNOT, H., LOUNICI, D., BELHOICNE, H., GRIB, A., PAUSS, N., MAMERI. 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.

DURMUŞ, S. 2000. Ülkemiz zeytinciliğinin sorunları ve çözüm yolları. 1. Uluslararası Altınoluk 'Antandros' Zeytincilik Sempozyumu Kitabı, 21-23 Nisan 2000. Balıkesir, s 86-91.

EL-SHAFFEY, E.I., P. F. M., CORREIA, J.M.R., DE CARVALHO. 2007. An Integrated Process of Olive Mill Wastewater Treatment, *Separation Science and Technology*, 40: 2841-2869.

ERGUDER, T.H., E., GUVEN, G.N., DEMIRER. 2000. Anaerobic Treatment of Olive Mill Wastes in Batch Reactors, *Process Biochemistry*, 36: 243-248.

ERGUL, F.E., S., SARGIN, G., ONGEN, F.V., SUKAN. 2009. Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(1): 1-6.

ERKONAK, H., O.O., SOGUT, M., AKGUN. 2008. Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation, *J. of Supercritical Fluids*, 46: 142-148.

EROGLU, E., U. GUNDUZ, M., YUCEL. 2009. Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production, *Biomass and Bioenergy*, 33: 701-705.

FADIL, K., A., CHAHLAOU, A., OUAHBI, A., ZAIDA, R., BORJA. 2003. Aerobic Biodegradation and Detoxification of Wastewaters From The Olive Oil Industry, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51: 37-41.

FEDELI, E. (ed) 1999. Yağ Üretimi ve Depolama Teknolojisi, Dünya Zeytin Ansiklopedisi (Türkçe Baskısı), Uluslar arası Zeytinyağı Konseyi Yayını. Madrid-İspanya, 1999, s 253-294.

FİLİBELİ, A., N., BÜYÜKKAMACI, A., AYOL. 2000. Anaerobik Arıtma, DEÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 280 ISBN 975-441-154-9, İzmir.

FİLİBELİ, A. ve N., BÜYÜKKAMACI. 2002. Karasuyun Anaerobik Biyolojik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 67-76.

GALLI, E. and U., TOMATI. 2002. A Common Policy to Face the Problem of Olive Oil Mill Wastes, *Proceedings of the 1. International Workshop on Environmental Problems in Olive Oil Production and Solutions*, 07-09 June 2002, Zeytinli / Edremit, Balıkesir, p 121-130.

GARCIA, I., P.R., JIMENEZ PENA, J.L., BONILLA VENCESLADA, A., MARTIN, M.A., MARTIN SANTOS, E., RAMOS GOMEZ. 2000. Removal of Phenol Compounds From Olive Mill Wastewater Using Phanerochaete Chrysosporium, Aspergillus Niger, Aspergillus Terreus and Geotrichum Candidum, Process Biochemistry, 2000, p 751-758.

GEMİCİ, Z. 2002. Pirinanın Yakıt Olarak Kullanılmasının Çevreye Etkileri Ve Yasal Çerçevesi, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları Ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı. Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 289-291.

GERNJAK, W., M.I., MALDONADO, S., MALATO, J., C\_ACERES, T., KRUTZLER, A., GLASER, R., BAUER. 2004. Pilot-Plant Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW) by Solar TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Solar Photo-Fenton, Solar Energy, 77: 567-572.

GIANNIS, A., M., KALAITZAKIS, E., DIAMADOPOULOS. 2007. Electrochemical Treatment of Olive Mill Wastewater, J Chem Technol Biotechnol, 82: 663–671.

GIARDONO, G., S.,PERATHONER, G., CENTI, S., DE ROSA, T., GRANATO, A., KATOVIC, A., SICILIANO, A., TAGARELLI, F., TRIPICCHIO. 2007. Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Olive Oil Mill Wastewaters Using Cu-Zeolite and Cu-Pillared Clay Catalysts, Catalysis Toda, 124: 240-246.

GINOS, A., T., MANIOS, D., MANTZAVINOS. 2006. Treatment of Olive Mill Effluents by Coagulation–Flocculation–Hydrogen Peroxide Oxidation and Effect on Phytotoxicity, Journal of Hazardous Materials, 133: 135-142.

GIZGIS, N., M., GEORGIU, E., DIAMADOPOULOS. 2006. Sequential Anaerobic/Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater and Municipal Wastewater, J Chem Technol Biotechno, 81: 1563-1569.

GOTSI, M., N., KALOGERAKISA, E., PSILLAKISA, P., SAMARAS, D., MANTZAVINOS. 2005. Electrochemical Oxidation of Olive Oil Mill Wastewaters, Water Research, 39: 4177-4187.

GOMEZ, C.Y., E., ERDIM, I., TURAN, A.F., AYDIN, I., OZTURK. 2007. Advanced Oxidation Treatment of Physico-Chemically Pre-Treated Olive Mill Industry Effluent, Journal of Environmental Science and Health, Part B, 42(6): 741-747.

GÜNENÇ, S.F. 2003. Zeytin Karasuyunda Polifenol Tayini ve Bazı Kimyasal Analizler, B.A.Ü. Kimya Bölümü, Bitirme Çalışması, Balıkesir.

HAMDI, M. 1991. Effects of Agitation and Pretreatment on the Batch Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater, Bioresource Technology, 1991, 36, p 173-178.

HAZIRBULAN, S. 2006. Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon Ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması. Muğla Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.



IMPROLIVE.2002.<http://www.fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html>.

İNAN, H., A., DIMOGLO, H., SIMSEK, M., KARPUZCU. 2004. Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-Coagulation, Separation and Purification Technology, 36: 23-31.

ISRILIDES, C.J., V.N., VLYSSIDES MOURAFETI, G., KARVOUNI. 1999. Olive Oil Wastewater Treatment With the Use of an Electrolysis System, Bioresource Technology, 1999, 61(2):163-170.

İKİZOĞLU, E. ve S., HASKÖK. 2005. Zeytin Karasuyunun Fiziksel, Kimyasal ve İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtımı, Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi (Sayı 4), 2005, s 36-40.

İLTEN, N., M., ALKAN, Ö., DEMİRBAŞ. 2000. Pirinanın Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu. Elazığ, 19-21 Haziran 2000, s 159-167.

İLTEN, N. Ve N., VARDAR. 2002. Balıkesir İli'nde Pirina Üretim Kapasiteleri ve Pirinanın Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 271-278.

İNAN, H., H., ŞİMŞEK, M., KARPUZCU, A., DIMOGLO. 2002. Elektrokimyasal Yöntemler ile Zeytinyağı Endüstrisi Karasuyunun Arıtılabilirliği, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 97-107.

KAVAKLI, M. 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 109-120.

KARAGEORGOS, P., A., COZ, M., CHARALABAKI, N., KALOGERAKIS, N., P XEKLOUTAKIS, D., MANTZAVINOS. 2006. Ozonation of Weathered Olive Mill Wastewaters, J Chem Technol Biotechnol, 81: 1570-1576.

KESTİOĞLU, K. 2001. Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi Boyutlandırma Kriterleri, ISBN 975-564-114-9, Bursa.

KESTİOĞLU, K. ve M., ŞEN. 2003. Su ve Atıksu Arıtımında Fiziksel Temel İşlemler, U.Ü., ISBN 975-564-114-9, Bursa.

KESTİOĞLU, K., T., YONAR, N., AZBAR. 2005. Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME) Process Biochemistry, 40: 2409-2416.

KILAVUZ, A.H. 2005. Atıksuların Arıtılmasında Farklı Polielektrolit ve Adsorbanların Fizikokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, B.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tez Çalışması, Balıkesir.

KIRIL MERT, B., K., KESTİOĞLU, M., YALILI KILIÇ. 2008. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Evsel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle Araştırılması, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü.

KHOUFI, S., H., AOUISSAOUI, M., PENNINGCKX, S., SAYADI. 2004. Application of Electro-Fenton Oxidation for The Detoxification of Olive Mill Wastewater Phenolic Compounds, *Water Science and Technology*, 49(4): 97-102.

KHOUFI, S., F., ALOUNI, S., SAYADI. 2006. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Combined Process Electro-Fenton Reaction and Anaerobic Digestion, *Water Research*, 40: 2007-2016.

KHOUFI, S., F., FEKI, S., SAYADI. 2007. Detoxification of Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation and Sedimentation Processes, *Journal of Hazardous Materials* 142: 58-67.

KHOUFI, S., F., ALOUI, S., SAYADI. 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48: 643-650.

KOCAER, F.O., S., UÇAROĞLU, H.S., BAŞKAYA. 2004. Karasuyun arazide arıtım yöntemiyle bertarafı, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9(2): 69-77.

KOÇI, G. 2007. Atıksu Arıtımında Kimyasal Temel İşlemlerin Uygulanması (Kimyasal Arıtma+Adsorpsiyon), U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması, 2007.

KOTSOU, M., A., KYRIACOU, K., LASARIDI, G., PILIDIS. 2004. Integrated Aerobic Biological Treatment and Chemical Oxidation With Fenton's Reagent for The Processing of Green Table Olive Wastewater, *Process Biochemistry*, 39: 1653-1660.

KOYUNCU, İ. ve D., TOPACIK. 2002. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Membran Teknolojisi Uygulamalarının Değerlendirilmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 179-189.

LOLOS, G., A., SKARDILIS, G., PARISSAKIS. 1994. Polluting Characteristics and Lime Precipitation of Olive Mill Wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, 1994, p 1349-1356.

LORAINE, G.A., and W.H., GLAZE. 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis, 47th purdue industrial waste conference proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, p 367-376, USA.

LUCAS, M.S., and J.A., PERES. 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1253-1259.

MAMERI, N., F., HALET, M., DROUCHE, H., GRIB, A., PAUSS, D., PIRON, D., BELHOCINE. 2000. Treatment of Olive Mill Washing Water by Ultrafiltration, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2000, p 590-596.

MANTZAVINOS, D., and N., KALOGERAKIS. 2005. Treatment of Olive Mill Effluents Part I. Organic Matter Degradation by Chemical and Biological Processes-An Overview, *Environment International*, 31: 289-295.

MARCO, S.L., and J.A., PERES. 2009. Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44 (2): 198-205.

MERMERTAŞ, E. 2004. Respirometrik Yöntemle Zeytin Karasuyunun Biyolojik Yöntemle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması, Bursa.

MEYSSAMI, B., and A.B., KASAEIAN. 2005. Use of Coagulants in Treatment of Olive Oil Wastewater Model Solutions by Induced Air Flotation, *Bioresource Technology*, 96: 303-307.

MITRAKAS, M., G., PAPAGEORGIOU, A., DOCOSLIS, G.,SAKELLAROPOULOS. 1996. Evaluation of Various Pretreatment Methods for Olive Oil Mill Wastewater, *European Water Pollution Control*, 1996, p 10-16.

MONTEOLIVA-SANCHEZ, M., C., INCERTI, A., RAMOS-CORMENZANA, C., PAREDES, A., ROÍG, J., CEGARRA. 1996. The Study of the Aerobic Bacterial Microbiota and the Biototoxicity in Various Samples of Olive Mill Wastewaters During Their Composting Process, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1996, 53: 211-214.

NERGİZ, C. 2000. Zeytinyağı Teknolojisi Oluşturan Sistemleri Fenolik Bileşikler Yönünden Karşılaştırılması, Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu. Bursa, 2000, Bildiriler Kitabı, s 227-235.

OKTAV, E., F., ŞENGÜL, A., ÖZER. 2001. Zeytinyağı Endüstri Atıksularının Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı, Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu. Mersin, 2001, Bildiri Özetleri Kitabı, s 19.

OKTAV, E. ve A., ÖZER. 2002. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Alternatifleri, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 51-65.

OKTAV, E., ve F., Şengül. 2003. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı, *SKKD*, 13(3): 8-17.

OKTAV AKDEMİR, E., ve A., OZER. 2006. Application of Microfiltration Process to the Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, ISSN:1579-4377.

OKTAV AKDEMİR, E. ve A., ÖZER. 2007. Filtrasyon İşleminin Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Ön Arıtımında Uygulanabilirliği, 7. Ulusal Çevre Müh. Kong. Yaşam ve Çevre Teknolojisi, 24-27 Ekim 2007, İzmir.

OKTAV AKDEMİR, E., ve A., OZER. 2008. Application of A Statistical Technique for Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using Ultrafiltration Process, *Separation and Purification Technology*, 62: 222-227.

OKTAY, Z., C.R., AKDENİZ, A., HEPBAŞLI. 2002. Ülkemizdeki Pirina Kapasitesi ve Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirme Olanakları, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 223-235.

OSCIK, J. and I.L., COOPER. 1982. *Adsorption*, John Wiley and Sons, USA.

ÖZTÜRK, M. 2009. Ters Osmoz Sistemleri İle Tuzlu/Atıksuların Arıtımı, *Ders Notları*, Ankara, s 1-10.

PARADES, C., M.P., BERNAL, A., ROIG, J., CEGARRA. 2001. Effects of Olive Mill Wastewater Addition in Composting of Agroindustrial and Urban Wastes, 2001, *Biodegradation*, p 225-234.

PARASKEVA, P., and E., DIAMADOPOULOS. 2006. Review Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 1475-1485.

PARASKEVA, C.A., V.G., PAPAPDAKISA, E., TSAROUCHIA, D.G., KANELLOPOULOU, P.G., KOUTSOUKOS. 2007. Membrane Processing for Olive Mill Wastewater Fractionation, *Desalination*, 213: 218-229.

RAMOS-CORMENZANA, A., M., MONTEOLIVA-SANCHEZ, M.J., LOPEZ. 1995. Bioremediation of Alpechin, *Internatinal Biodeterioration and Biodegradation*, p 249-268.

RIFFALDI, R., R., LEVI-MINZI, A., SAVIOZZI, G., VANNI, A., SCAGNOZZI. 1993. Effect of the Disposal of Sludge From Olive Processing on Some Soil Characteristics: Laboratory Experiments, *Water, Air and Soil Pollution*, 1993, p 257-264.

RIVAS, F.J., F.J., BELTRAN, O., GIMENO, B., ACEDO. 2001a. Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills, *Chem. Eng. Technol.* 24(4): 415-421.

RIVAS, F.J., F.J., BELTRAN, O., GIMENO, J., FRADES. 2001b. Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent, *J. Agric. Food Chem.*, 49: 1873-1880.

RIZZO, L., G., LOFRANO, M., GRASSI, V., BELGIORNO. 2008. Pre-treatment of Olive Mill Wastewater by Chitosan Coagulation and Advanced Oxidation Processes, Separation and Purification Technology, 63: 648-653.

ROSA, M.F., M.L., BARTOLOMEU, L., BAETA-HALL, M.C., SAAGUA, A., ANSELMO. 2001. Olive Oil Husk Composting in Static Aerated Pile Plants in: Proceedings of the International Conference on Biological Processing of Waste: A Product-Oriented Perspective (Spanish Waste Club, ed.). Sevilla, Espana, 2001, p 419-425.

ROZZI, A. and F., MALPEI. 1996. Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents, International Biodeterioration Bio Degradation, 1996, 38: 135-144.

SARIKA, R., N., KALOGERAKIS, D., MANTZAVINOS. 2005. Treatment of olive mill effluents Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes, Environment International, 31: 297-304.

SAMSUNLU, A., O., TÜNAY, İ., ÖZTÜRK, K., ALP. 1998. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği, 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu. İTÜ İstanbul, 1998, Bildiriler Kitabı, s 93-99.

SCIOLI, C. and L., VOLLARO. 1997. The Use of Yarrowia Lipolytica to Reduce Pollution in Olive Mill Wastewaters, Water Research, 1997,31(10): 2520-2524.

SEVEN, B. 2007. Membran Prosesleriyle Krom Gideriminin ve Geri Kazanımının Araştırılması, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması, Bursa.

STAMATELATOU, K., A., KOPSAHELIS, P.S., BLIKA, C.A., PARASKEVA, G., LYBERATOS. 2009. Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR) followed by further effluent purification via membrane separation Technologies, Society of Chemical Industry, 84(6): 909-917.

STOKES, S.R. and F.D., EVANS. 1997. Fundamentals of Interfacial Engineering, Wiley-VCH.

ŞENGÜL, F. ve E.Y., KÜÇÜKGÜL. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, D.E.Ü. Müh.-Mim. Fak. Basım Ünitesi, Bölüm 4, İzmir.

ŞENGÜL, F., E., OKTAV, E., ÇOKAY. 2000. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi, GAP-ÇEVRE Kongresi. Şanlıurfa, 16-18 Ekim 2000, Bildiriler Kitabı, Cilt 2, p 713-722.

ŞENGÜL, F., E., OKTAV, E., ÇOKAY ÇATALKAYA. 2002. Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 35-49.

TELLİ KARAMAN, H. 2002. Zeytin Karasuyu ve Tarım Alanlarında Değerlendirilmesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 309-313.

TEZCAN UN, U., U., ALTAY, A.S., KOPARAL, U., BAKIR OGUTVEREN. 2006. Electrocoagulation of Olive Mill Wastewaters, Separation and Purification Technology, 52: 136-141.

TEZCAN UN, U., U., ALTAY, A.S., KOPARAL, U., BAKIR OGUTVEREN. 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation, Chemical Engineering Journal, 139: 445-452.

TSONIS, S.P., V.P., TSOLA, S.G., GRIGOROPOULOS. 1989. Systematic Characterization and Chemical Treatment of Olive Mill Wastewater, Toxicology and Environmental Chemistry, 1989, p 437-457.

TURANO, E., S., CURCIO, M.G., DE PAOLA, V., CALABRO, G., IORIO. 2002. An Integrated Centrifugation–Ultrafiltration System in The Treatment of Olive Mill Wastewater, Journal of Membrane Science, 209: 519-531.

TZIOTZIOS, G., S., MICHAELAKIS, D.V., VAYENAS. 2007. Aerobic Biological Treatment of Olive Mill Wastewater by Olive Pulp Bacteria, International Biodeterioration & Biodegradation, 60: 209-214.

UGURLU, M., I. KULA, A., GURSES. 2006. Removal of Some Organic Compounds and Color from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, Fresenius Environmental Bulletin, 15(10): 1256-1265.

ÜSTKOL, B. 2003. Zeytin Karasuyunun Fotokimyasal Yöntemle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Çalışması, Bursa.

VIRARAGHAVAN, T. and F.M., ALFARO. 1998. Adsorption of Phenol From Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite, Journal of Hazardous Materials, 1998, p 9-70.

VLYSSIDES, G.A., D.L., BOURANIS, M., LOIZIDOU, G., KARYOUNI. 1996. Study of demonstration plant for co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue, Bioresource Technology, 56: 187-193.

VLYSSIDES, A., M., LOIZIDOU, K., GIMOHOPOULOS, A., ZORPAS. 1998. Olive Oil Processing Wastes Production and Their Characteristics in Relation to Olive Oil Extraction Methods, Fresenius Environ Bull., 1998, p 308-313.

VLYSSIDES, A.G., H.N., LOUKAKIS, P.K., KARLIS, E.M.P., BARAMPOUTI, S.T., MAI. 2004. Olive Mill Wastewater Detoxification by Applying pH Related Fenton Oxidation Process, Fresenius Environmental Bulletin, 13(6): 501-504.

YETGİN, F. ve C.F., GÖKÇAY. 2002. Zeytinyağı Atıksularının Arıtılması, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı. Zeytinli/Edremit-Balıkesir, 07-09 Haziran 2002, Bildiriler Kitabı, s 77-96.

ZABANIOTOU, A.A., G., KALOGIANNIS E., KAPPA, A.J., KARABELLAS. 2000. Olive Residues (Cuttings and Kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics, Biomass and Bioenergy, 2000, p 441-420.

ZANZI, R., K., SJÖSTRÖM, E., BRÖRNBOM. 2001. Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperatures, Biomass and Bioenergy, January 2001.

ZOUARI, N. 1998. Olive Oil Mill Effluent by Physical and Chemical Treatment Prior to Anaerobic Digestion, J. Chemical Technology Biotechnology, p 297-303.

## ÖZGEÇMİŞ

Tezi hazırlayan Yüksek Lisans öğrencisi 22.02.1983'de Balıkesir'de doğdu. Balıkesir Atatürk İlkokulu'nda ilköğrenimini, Karahallılar İlköğretim Okulu'nda orta öğrenimini, Balıkesir Lisesi'nde de liseyi okuduktan sonra, 2002-2003 eğitim-öğretim yılında Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2007 yılında öğrenimini tamamladı. 2007-2008 eğitim-öğretim yılında Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek lisans öğrenimine başladı. 2009 yılının Mart ayında NESTLE Türkiye Gıda Sanayi A.Ş.'de İş Güvenliği, Sağlık ve Çevre Departmanında çalışmaya başladı ve çalışmaya devam etmektedir.



## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimin sırasında her konuda bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım bölüm hocalarıma, Yüksek lisans bitirme tezimin hazırlanmasında değerli katkılarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU'na, pilot tesisin kurulması ve işletilmesinde katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR'a, tezimin uygulanmasında ve laboratuvar çalışmalarında sabırlı, içten katkılarından dolayı Araş. Gör. Melike YALILI KILIÇ'a ve pilot tesis çalışmalarında katkılarından dolayı Araş. Gör. Berna KIRIL MERT'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan, sevgi ve desteklerini veren, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan annem Sevgi KAYA, babam Mehmet KAYA, ağabeyim Tolga KAYA ve her zaman sevgi, ilgi ve desteğini gördüğüm sevgili Ahmet Mert SOYER'e çok teşekkür ederim.