

**ZEYTİN KARASUYUNUN JET LOOP  
MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE  
ARITIMININ İNCELENMESİ**

**Nejdet DEĞERMENCİ**

**Doktora Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**Prof. Dr. Ergün YILDIZ**

**2014**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**ZEYTİN KARASUYUNUN JET LOOP MEMBRAN  
BİYOREAKTÖRDE ARITIMININ İNCELENMESİ**

**Nejdet DEĞERMENCİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2014**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ZEYTİN KARASUYUNUN JET LOOP MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMININ İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ergün YILDIZ danışmanlığında, Nejdet DEĞERMENCİ tarafından hazırlanan bu çalışma 16/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu (.../...)~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Osman Nuri ATA

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ergün YILDIZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 07./08./2014 tarih ve

31./975... nolu kararı

ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU**  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 106Y250

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### ZEYTİN KARASUYUNUN JET LOOP MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE ARITIMININ İNCELENMESİ

Nejdet DEĞERMENCİ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

Bu çalışmada yüksek organik madde içeriğine sahip ve toksik maddeler içeren zeytin karasuyunun ön arıtımı, kesikli işletilen bir jet loop reaktörde (JLR) aerobik biyolojik arıtımı ve jet loop membran biyoreaktörde (JLMBR) sürekli arıtımı incelenmiştir.

Ön arıtım amacıyla fiziksel çökeltme ardından kartuş filtre ve seramik membran şeklindeki konfigürasyon incelenen tüm parametreler açısından en iyi performansı verdiği belirlenmiştir. Kesikli olarak işletilen JLR’de yürütülen denemeler neticesinde zeytin karasuyunun başlangıçtaki organik madde konsantrasyonları 80-1275 mgKOİ/L arasında değiştirilmiş ve zeytin karasuyunun biyolojik olarak kolay parçalanabilen kısmının başlangıç organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak 0,5-2,5 saat arasında parçalandığı belirlenmiştir. Kesikli denemelerde  $\mu$  ve S arasındaki ilgiyi ortaya koyabilmek için Haldane modeli benimsenmiş ve bu modele ait katsayılar olan  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  değerleri sırasıyla 0,0917 sa<sup>-1</sup>, 21,5 mg/L, 1313,2 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Sürekli çalışmalarda ise farklı hacimsel organik yüklemelerde ve çamur yaşlarında KOİ, TOK ve TF giderimleri ile oksijen kullanım hızlarındaki (OKH) değişimler araştırılmıştır. Sisteme 0,81-17,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün arasında değişen organik yükleme değerleri uygulanmış ve bu yükler altında çıkış suyu ortalama KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin sırasıyla %93, %91 ve %87 olarak bulunmuştur. Hacimsel organik yüklemeye bağlı olarak en düşük OKH değeri 11,6 mg/Lsa iken en yüksek OKH değeri 298 mg/Lsa olarak bulunmuştur. Çamur yaşının 3 gün’e indirilmesiyle çıkış suyu performansında bozulmalar olduğu gözlenmiştir. Bu çamur yaşında çıkış suyu KOİ değerleri 392 mg/L’den 900 mg/L’ye kadar çıkarken AKM konsantrasyonu da azalarak 21 g/L’den 1 g/L’ye kadar düşmüştür.

**2014, 106 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Jet loop reaktör, Aerobik arıtım, Zeytin karasuyu, Seramik membran

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### INVESTIGATION OF TREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATER IN A JET LOOP MEMBRANE BIOREACTOR

Nejdet DEĞERMENCI

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering  
Department of Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

In this study, the pretreatment of olive mill wastewater containing high organic matter and toxic substances, batch operated in jet loop reactor (JLR) aerobic biological treatment, and continuous treatment at jet loop membrane bioreactor (JLMBR) were examined.

From the aspect of all of the parameters examined, the configuration of sedimentation as pretreatment and then cartridge filter and ceramic membrane provided the best performance. As a result of experiments carried out in batch operated JLR, the initial organic matter concentrations of olive mill wastewater were changed by 80-1275 mgCOD/L, and it has been determined that the biologically-degradable part of olive mill wastewater could be degraded in 0.5-2.5 hours depending on initial organic matter concentration. In order to determine the relationship between  $\mu$  and S in batch experiments, Haldane model was adopted, and the model's coefficients  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  and  $K_i$  were calculated as  $0.0917 \text{ h}^{-1}$ , 21.5 mg/L, and 1313.2 mg/L, respectively.

In continuous experiments, the changes in COD, TOC and TP removals and the changes in oxygen uptake rates (OUR) in cases of different volumetric organic loads and sludge retention times were investigated. The organic load valued varying between 0.81 and 17.75 kgCOD/m<sup>3</sup>day were applied to system, and it has been found that the average COD, TOC and TP efficiencies of output waters were found to be 93%, 91% and 87%, respectively. Depending on volumetric organic load, the minimum OUR value was 11.6 mg/Lh, while the maximum OUR was found to be 298 mg/Lh. As the sludge retention time was decreased to 3 days, it was observed that degradations occurred in output water performance. In case of this sludge retention time, while the COD values of output water increased from 392 mg/L to 900 mg/L, the AKM concentration decreased from 21 g/L to 1 g/L.

**2014, 106 pages**

**Keywords:** Jet loop reactor, Aerobic treatment, Olive mill wastewater, Ceramic membrane

## **TEŞEKKÜR**

Bu doktora tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında, bilgi ve tecrübeleriyle bana her zaman destek olan, çalışmanın her aşamasında değerli görüşleriyle yol gösteren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a gönülden teşekkür ederim. Doktora tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Ensar OĞUZ ve Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışma boyunca desteğini her zaman hissettiğim, değerli görüşlerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Alper NUHOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Destekleriyle her zaman yanımda olan Sayın Arş. Gör. Sinan KUL'a ve Sayın Arş. Gör. İbrahim CENGİZ'e teşekkür ederim. Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve elemanlarına, ayrıca madde ve malzeme temininde yardımlarını gördüğüm Sayın Tekniker Köksal KAYA'ya teşekkür ederim.

Çalışmaya olan katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU'na ve maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benim için maddi manevi her türlü fedakarlığı yaparak bu günlere gelmemde büyük katkıları olan aileme ve eşim Gökçe Didar'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Nejdet DEĞERMENCİ**

**Haziran 2014**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>4</b>
2.1. Zeytin ve Zeytinyağı.....	4
2.1.1. Zeytinyağı üretiminde yapılan işlemler.....	5
2.1.1.a. Yaprak ayırma ve yıkama.....	6
2.1.1.b. Kırma.....	6
2.1.1.c. Yoğurma (Karıştırma).....	7
2.1.1.d. Katı ve sıvı fazın ayrılması.....	7
2.1.1.e. Sıvı fazın ayrılması.....	8
2.1.2. Zeytinyağı üretim prosesleri.....	8
2.1.2.a. Presleme prosesi.....	8
2.1.2.b. Üç fazlı üretim prosesi.....	9
2.1.2.c. İki fazlı üretim prosesi.....	10
2.1.2.d. İki buçuk fazlı üretim prosesi.....	11
2.1.2.e. Süzme prosesi.....	11
2.1.3. Bazı üretim proseslerinin karşılaştırılması.....	11
2.1.4. Zeytinyağı üretiminde oluşan atıklar.....	12
2.1.4.a. Pirina.....	13
2.1.4.b. Zeytin karasuyu.....	13
2.2. Zeytin Karasuyu Arıtma Alternatifleri (Literatür Özeti).....	16
2.3. Biyolojik Atıksu Arıtım.....	23
2.3.1. Mikrobiyal büyüme kinetiği.....	24
2.4. Jet Loop Biyoreaktörler.....	30

2.5. Membran Prosesler.....	33
2.6. Membran Biyoreaktörler (MBR).....	40
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>44</b>
3.1. Jet Loop Reaktör .....	44
3.2. Ön Arıtımda Kullanılan Bez Filtreler ve Seramik Membran Filtre .....	46
3.3. Jet Loop Membran Biyoreaktör .....	50
3.4. Zeytin Karasuyu .....	53
3.5. Kullanılan Aktif Çamur.....	54
3.6. KOİ Analizi .....	54
3.7. Toplam Fenol Analizi.....	55
3.8. AKM Konsantrasyonunun Ölçülmesi .....	56
3.9. Çözünmüş Oksijen, pH ve İletkenlik .....	56
3.10. İyon Kromatograf ile Çeşitli İyonların Analizi .....	57
3.11. Toplam Organik Karbon ve Toplam Azot Analizi.....	57
3.12. Oksijen Kullanım Hızının (OKH) Belirlenmesi ve Toksikite Ölçümleri .....	57
3.13. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması .....	58
3.14. Membran Akısı (J).....	59
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>60</b>
4.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu .....	60
4.2. Ön Arıtım Çalışmaları .....	63
4.3. Kesikli Arıtım ve Kinetiği.....	68
4.4. Zeytin Karasuyun JLMBR’de Sürekli Arıtımı .....	78
4.4.1. Hacimsel organik yük değişimleri altında JLMBR’nin performansı .....	79
4.4.2. JLMBR nin fenolik madde giderim performansı .....	86
4.4.3. JLMBR’de TOK giderimi .....	88
4.4.4. JLMBR performansı üzerine farklı hidrolik kalış sürelerinin etkisi .....	90
4.4.5. Farklı çamur yaşlarının JLMBR performansı üzerine etkisi .....	93
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>95</b>
KAYNAKLAR .....	98
EKLER .....	104
EK 1.....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	107



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Toplam arayüzey ( $m^2$ )
AKM	Askıda katı madde (mg/L)
b	Mikroorganizma ölüm sabiti ( $sa^{-1}$ )
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
$C_P$	Membrandan geçen çözünen madde konsantrasyonu (mg/L)
$C_F$	Besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu (mg/L)
HKS	Hidrolik kalış süresi (gün)
I	İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)
J	Membran akısı ( $L/m^2sa$ )
k	Birim mikroorganizma başına maksimum substrat kullanımı ( $sa^{-1}$ )
$K_i$	Substratın inhibisyona bağlı ayrışma sabiti (mg/L)
$K_s$	Doygunluk sabiti, maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu (mg/L)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
OKH	Oksijen kullanım hızı (mg/Lsa)
ÖOKH	Özgül oksijen kullanım hızı ( $mgO_2/gUAKMsa$ )
R	Membran rejeksiyonu (%)
$r_g$	Mikroorganizma büyüme hızı (mg/Lsa)
$r_g'$	Net üreme hızı (mg/Lsa)
$r_{su}$	Substrat kullanım hızı (mg/Lsa)
S	Substrat konsantrasyonu (mg/L)
T	Zaman
TF	Toplam fenol (mg/L)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L)
UAKM	Uçucu askıda katı madde (mg/L)
V	Reaktör hacmi ( $m^3$ )
X	Mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
Y	Dönüşüm oranı, birim substrat başına oluşan birim mikroorganizma miktarı (mgAKM/mgKOİ)

$Y_{net}$	Net dönüşüm oranı
$\Delta C$	Konsantrasyon farkı
$\Delta E$	Elektriksel potansiyel fark
$\Delta P$	Basınç farkı
$\Delta T$	Sıcaklık farkı
$\mu$	Özgül büyüme hızı ( $sa^{-1}$ )
$\mu_{max}$	Maksimum özgül büyüme hızı ( $sa^{-1}$ )

### **Kısaltmalar**

Ç	Çökelme
İOP	İleri oksidasyon prosesi
JLR	Jet loop reaktör
JLMBR	Jet loop membran biyoreaktör
KF	Kartuş filtre
MBR	Membran biyoreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PLC	Programlanabilir mantıksal kontrolcü
RO	Ters ozmos
SKKY	Su kirliliği kontrol yönetmeliği
UF	Ultrafiltrasyon

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Zeytin meyvesinin yapısı .....	4
Şekil 2.2.	Presleme yöntemi ile zeytinyağı üretimi .....	9
Şekil 2.3.	Üç fazlı yöntem ile zeytinyağı üretimi .....	10
Şekil 2.4.	İki fazlı yöntem ile zeytinyağı üretimi .....	10
Şekil 2.5.	Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi.....	25
Şekil 2.6.	Substrat inhibisyonu için Monod diyagramının değişimi .....	27
Şekil 2.7.	Yaygın olarak kullanılan jet loop reaktör şekli .....	32
Şekil 2.8.	Membran ayırma mekanizması şematik görünümü .....	34
Şekil 2.9.	Klasik filtrasyon (a) ve çapraz akışlı filtrasyonda (b) akı azalması ve kek kalınlığı.....	37
Şekil 2.10.	Çok kanallı monolitik membran elemanının kesiti .....	38
Şekil 2.11.	Membran biyoreaktör konfigürasyonları (a) harici ve (b) batık .....	40
Şekil 3.1.	Reaktöre ait çeşitli görüntüler .....	44
Şekil 3.2.	Deneylerde kullanılan reaktörün boyutları.....	45
Şekil 3.3.	Püskürtme başlığı fotoğrafı .....	46
Şekil 3.4.	Bez filtreler ve klasik filtrasyon düzeneği.....	46
Şekil 3.5.	Seramik membran filtre ve filtre modülü'ne ait resimler.....	48
Şekil 3.6.	Zeytin karasuyunun ön arıtımı amacıyla kullanılan mikrofiltrasyon ünitesi şematik görünümü ve fotoğrafı.....	49
Şekil 3.7.	Denemelerde kullanılan JLMBR'nin fotoğrafı .....	50
Şekil 3.8.	Sistem üzerine yerleştirilen PLC panosu .....	51
Şekil 3.9.	Bilgisayar ekranında sistem işleyişine ait görüntü .....	51
Şekil 3.10.	Denemelerde kullanılan jet loop membran biyoreaktör sisteminin akış şeması.....	53
Şekil 3.11.	KOİ analizi kalibrasyon eğrisi.....	55
Şekil 3.12.	Toplam fenol analizi kalibrasyon eğrisi .....	56
Şekil 3.13.	Substrat oksidasyonu ile solunum hızlarındaki değişim .....	58
Şekil 4.1.	2006 dönemine ait karasuyun biyolojik kolay parçalanmış kısmının belirlenmesi .....	62

<b>Şekil 4.2.</b>	2008 dönemine ait zeytin karasuyunun toksisitesinin belirlenmesi.....	63
<b>Şekil 4.3.</b>	2006 dönemi zeytin karasuyunun ön arıtımda Ç, Ç+KF ve Ç+KF+MF'nin etkisi (Ç: Çökelme, KF: Kartuş filtre, MF: Mikrofiltrasyon) .....	66
<b>Şekil 4.4.</b>	2008 yılı üretim sezonuna ait zeytin karasuyunun farklı basınçlarda akı-zaman grafiği (Q= 70 L/dak, T= 20±3°C) .....	67
<b>Şekil 4.5.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 80 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	69
<b>Şekil 4.6.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 100 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	70
<b>Şekil 4.7.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 250 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	70
<b>Şekil 4.8.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 320 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	71
<b>Şekil 4.9.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 500 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	71
<b>Şekil 4.10.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 600 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	72
<b>Şekil 4.11.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 680 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	72
<b>Şekil 4.12.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 950 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	73
<b>Şekil 4.13.</b>	Zeytin karasuyu konsantrasyonu 1275 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	73
<b>Şekil 4.14.</b>	Farklı başlangıç karasu konsantrasyonlarının zamanla değişimi .....	74
<b>Şekil 4.15.</b>	Özgül üreme hızının bulunuşu (Zeytin karasuyu konsantrasyonu 1275 mgKOİ/L).....	76
<b>Şekil 4.16.</b>	Başlangıç karasu konsantrasyonu ile özgül büyüme hızının değişimi .....	77
<b>Şekil 4.17.</b>	JLMBR sisteminin devreye alınması .....	79
<b>Şekil 4.18.</b>	Hacimsel organik yük altında membran çıkış KOİ değerlerinin değişimi .....	80
<b>Şekil 4.19.</b>	Hacimsel organik yüklemeler ve JLMBR çıkışında KOİ giderim verimlerinde gözlenen değişimler .....	81

<b>Şekil 4.20.</b> Hacimsel organik yüklemeler ve reaktör içindeki biyokütle (AKM) derişimlerinin zamanla değişimi .....	82
<b>Şekil 4.21.</b> Hacimsel organik yüklemeler ve buna bağlı olarak OKH değerlerinin değişimi .....	83
<b>Şekil 4.22.</b> Ortalama hacimsel organik yüklemeler ve buna bağlı olarak ortalama OKH değerlerinin değişimi .....	84
<b>Şekil 4.23.</b> Hacimsel organik yüklemelere bağlı olarak ÖOKH değerlerinin değişimi .....	85
<b>Şekil 4.24.</b> Sürekli denemelerde giriş suyu ve sistem çıkışına ait toplam fenol konsantrasyon değerlerinin değişimi.....	87
<b>Şekil 4.25.</b> Toplam fenol yüklerine bağlı olarak toplam fenol giderim verimleri.....	88
<b>Şekil 4.26.</b> Sürekli denemelerde giriş suyu ve sistem çıkışına ait TOK değerlerinin değişimi .....	89
<b>Şekil 4.27.</b> TOK yüklerine bağlı olarak JLMBR'de giderim verimleri .....	90
<b>Şekil 4.28.</b> Uygulanan hidrolik kalış süreleri ve çıkış KOİ, TOK ve TF konsantrasyon değerleri.....	91
<b>Şekil 4.29.</b> Uygulanan hidrolik kalış süreleri ve çıkış KOİ, TOK ve TF giderim verimleri .....	92
<b>Şekil 4.30.</b> Uygulanan farklı çamur yaşlarında AKM, çıkış KOİ ve TF konsantrasyonunun değişimi .....	93

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Bazı ülkelerin yıllara göre zeytinyağı üretimleri (1000 ton) .....	5
<b>Çizelge 2.2.</b> Zeytinin işlenmesiyle oluşan madde ve enerji dengesi.....	12
<b>Çizelge 2.3.</b> Zeytin karasuyunun karakterizasyonuna ilişkin literatürdeki bazı veriler .....	14
<b>Çizelge 2.4.</b> Zeytinyağı fabrikası atıksuları için belirlenen deşarj kriterleri (SKKY-Madde 31, Tablo 5.5) .....	14
<b>Çizelge 2.5.</b> Atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarjında öngörülen kriterler (SKKY-Madde 47, Tablo 25) .....	15
<b>Çizelge 2.6.</b> Yaygın olarak kullanılan membran proseslerin başlıca özellikleri.....	35
<b>Çizelge 2.7.</b> Harici ve batık MBR'ların karşılaştırılması.....	41
<b>Çizelge 3.1.</b> Seramik membran filtre özellikleri .....	47
<b>Çizelge 4.1.</b> Kullanılan karasuyun karakteristiği .....	60
<b>Çizelge 4.2.</b> Zeytin karasuyundaki çeşitli parametrelerin giderimi üzerine, fiziksel çökelme, kartuş filtre ve kartuş filtreler + seramik membranın etkisi .....	64
<b>Çizelge 4.3.</b> Farklı basınçlar için ön arıtım sisteminin (24 saat çökelme + seramik mikrofiltrasyon) performansı .....	68
<b>Çizelge 4.4.</b> Modellere göre elde edilen kinetik parametreler .....	77

## 1. GİRİŞ

Dünya’da endüstriyel gelişim sürecine bağlı olarak mevcut sanayi tesislerine her gün birçok yeni sanayi tesisi eklenmektedir. Geçmişte küçük ölçekte üretim yapan tesisler nüfusun artmasıyla üretim miktarlarını arttırarak sanayileşmekte ve oluşan atık miktarlarına paralel olarak çevreye verdikleri zarar da artmaktadır. Gelişen sanayi dallarına bağlı olarak da kirleticilerin özellikleri değişmektedir. Bu sebepten dolayı çevre kirliliğine neden olan sanayilerin türüne, konsantrasyonuna ve miktarına bağlı olarak birçok problem ortaya çıkmakta ve bu problemlerin çözümü de giderek zorlaşmaktadır.

Akdeniz ve Ege Bölgesinde var olmuş tüm medeniyetlerde zeytin ağacının izleri bulunmaktadır. Zeytin ağaçlarının ortalama ömrü 300-400 yıldır ancak 2000 yaşında zeytin ağacına da rastlanmıştır. Zeytin ağacı en iyi yetişme şartlarını Akdeniz iklim kuşağında bulmuştur. Bu nedenle Akdeniz ülkeleri, Dünya zeytin ve zeytinyağı üretiminde ilk sıralarda yer almaktadır. Ancak, zeytinyağı üretiminde oluşan yan ürünlerin ekonomik ve verimli bir şekilde değerlendirilmemesi sektörün gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir (Öcal 2005).

Dünyadaki zeytinyağı üretiminin %97’si Akdeniz ülkeleri tarafından sağlanmaktadır. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi’nin Kasım 2012 verilerine göre, Dünya zeytinyağı üretiminde %47,3 ile İspanya birinci sırada yer alırken, %13,2 ile İtalya ikinci sırada, %8,7 ile Yunanistan üçüncü sırada, %5,8 ile Suriye dördüncü sırada ve %5,6 ile Türkiye beşinci sırada yer almaktadır (Anonymous 2012). Akdeniz Bölgesi dışında zeytin üretimi yapan ülkeler ise Amerika, Arjantin ve Avustralya’dır (Paraskeva and Diamadopoulos 2006).

Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan atık suyun oluşturduğu kirlilik problemleri ülkemizde ve Akdeniz’e kıyısı olan ülkelerde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Zeytinyağı üretiminde farklı prosesler kullanılmakta olup pirina (katı kısım) ve zeytin karasuyu

(Olive Mill Wastewater-OMW) olmak üzere iki yan ürün oluşmaktadır. Üretilen yağa paralel olarak oluşan atıksu miktarı da artmaktadır. Zeytinin türü, olgunluğu ve üretim prosesinin işleyişi, oluşan atıksuyun karakteristiğini önemli oranda etkilemektedir. Zeytin karasuyu, kahveden siyaha çalan koyu rengi, keskin kokusu, 220 g/L'ye varan KOİ değeri, 20 g/L toplam katı madde içeriği ve yüksek C/N oranı gibi tipik karakteristik özelliklere sahiptir. Bileşiminde, polifenoller, şekerler, yağ asitleri ve polialkoller bulunmakta olup, renkliliğin asıl kaynağının tanin ve ligninden kaynaklandığı, fenolik bileşiklerin yapılarının lignine benzerlik gösterdiği belirtilmektedir (Inan *et al.* 2004). İçeriğindeki yüksek organik madde nedeniyle bu atıksu, evsel atıksulardan 200-400 kat daha yüksek bir organik yüke sahiptir. Zeytin karasuyu bu özellikleri nedeniyle çevre için olumsuz etkiler göstermekte ve arıtılması oldukça zor olduğundan bu atıksuyun arıtılması üzerine pek çok araştırma yapılmıştır.

Zeytin karasuyunun arıtımında fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler veya bunların kombinasyonları ile gerçekleştirilebilir. Bunlardan bazıları; buharlaştırma (Jarboui *et al.* 2010), membran filtrasyonu (Paraskeva *et al.* 2007), kimyasal çöktürme (Aktas *et al.* 2001), elektrokoagülasyon (Tezcan Ün *et al.* 2006), ozonlama (Chedeville *et al.* 2009), elektrokimyasal oksidasyon (Gotsi *et al.* 2005), anaerobik arıtım (Ammary 2005) ve aerobik arıttırma (Eusebio *et al.* 2007). Zeytin karasuyunun arıtılmasında bu proseslerden yalnızca birinin kullanılmasıyla etkin bir giderim performansı sağlanamadığı için bu yöntemlerin bazılarının kombine edilerek kullanılması gerekmektedir.

Bunlar arasında biyolojik atıksu arıtımı ile membran proseslerin kombinasyonu giderek artmaktadır. Membran biyoreaktörler (MBR) geleneksel biyolojik proseslere göre belirgin avantajları vardır. Bunlar; daha küçük kurulum alanı, katıların mutlak kontrolü sayesinde daha yüksek alıkonma sürelerinde çalışma imkanı, işletim ve otomasyon kolaylığı, daha yüksek organik yüklerin arıtımının sağlanması ve sahip olduğu yüksek mikroorganizma konsantrasyonu nedeniyle giriş suyu konsantrasyonundaki değişimlerden etkilenmemesidir (Xing *et al.* 2000; Bouhabila *et al.* 2001; Xing *et al.* 2003). Dahası tüm mikroorganizmaların sistemde tutulabilmesi nedeniyle



mikroorganizma konsantrasyonu artar ve bu nedenle aynı kirlilikteki atığı arıtmak için gereken reaktör hacmi de azalır (Farizoglu and Uzuner 2011).

Zeytin karasuyunun yüksek oksijen ihtiyacını karşılamak amacıyla klasik havalandırma sistemler yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle zeytin karasuyu aerobik biyolojik olarak arıtıldığında oksijen transferini daha hızlı bir şekilde sağlayacak yeni nesil reaktörlerin kullanımı kaçınılmazdır. Jet loop reaktörler (JLR) yüksek kütle transfer yetenekleri ile bu alanda dikkat çekmekte ve kullanım potansiyeli giderek artmaktadır. Bu reaktörler, mekanik karıştırıcı kullanılmadan, büyük spesifik ara yüzey alanları ve yüksek kütle ve ısı transferi sağlayabilmektedirler (Ghirardini *et al.* 1992; Fadavi and Chisti 2005). Bu tip reaktörler membran ayırma prosesleri ile birlikte kullanıldıklarında reaktör içerisinde yüksek mikroorganizma konsantrasyonu sağlanabilmekte ve yüksek organik yüklerde başarılı bir şekilde biyolojik arıtımı gerçekleştirmeye olanak tanımaktadır (Yıldız 1999).

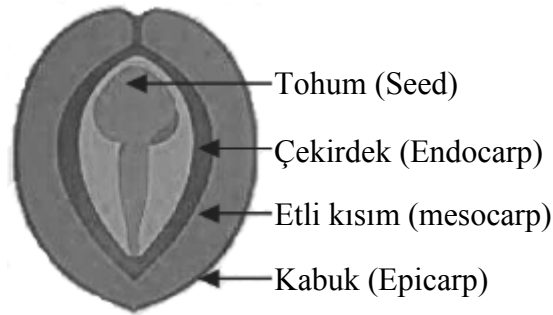
Bu amaçla, çalışmanın ilk bölümünde çökeltme, klasik filtrasyon ve membran filtrasyonu ile ön arıtım deneyleri yapılmıştır. Ön arıtmadan geçirilmiş zeytin karasuyunun kesikli olarak jet loop reaktördeki arıtımı çalışılmış ve farklı modeller için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Son olarak ön arıtım uygulanmış zeytin karasuyu sürekli olarak jet loop membran biyoreaktöre (JLMBR) beslenerek farklı işletme koşulları altında sistemin performansı incelenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Zeytin ve Zeytinyağı

Zeytin ağacı, Akdeniz'i çevreleyen ülkelerin hemen hemen hepsinde en kötü toprak koşullarında bile doğal olarak yetişebilen, doğanın ilk ağacı olarak tanımlanır. Zeytin ağacının etli ve yağlı olan meyvesi (zeytin), önce yeşil olgunlaştıkça parlak siyah bir renk alır. Bu meyvenin etli kısmından ve çekirdeğinden elde edilen yağ, zeytinyağı olarak adlandırılmakta ve dünyanın en sağlıklı yağı olarak bilinmektedir (Coşkun 2010).

Zeytin meyvesi, epicarp (kabuk), mesocarp (etli kısım) ve endocarp (çekirdek) olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Epicarp (kabuk) olarak tanımlanan zeytin tanesinin dış tabakasıdır. Zeytinin ilk dönemlerinde yeşil olup, zeytinin çeşidine ve olgunlaşmasına bağlı olarak mordan kahverengiye-siyaha dönen renkler alabilir. Mesocarp (etli kısım), zeytinin çeşidine ve olgunluğuna göre değişmekle birlikte, genellikle %3-7,5 oranlarında şeker ve %15-30 oranlarında yağ içermektedir. Endocarp (çekirdek), serttir ve lifli ligninden oluşmaktadır. Çekirdek, bünyesinde tohumu barındırır ve meyve ağırlığının %3'ünü ve toplam meyve yağının %2-4'ünü kapsar (Niaounakis and Halvadakis 2006).



**Şekil 2.1.** Zeytin meyvesinin yapısı

Olgun bir zeytin ağacından ortalama 15-20 kg zeytin elde edilebilmektedir. Ortalama 5 kg zeytinden 1 L zeytinyağı çıkarıldığı düşünülürse, bir zeytin ağacı yılda ortalama 3-4 L zeytinyağı üretebilmektedir. Türkiye’de ve Dünya’da zeytin üretimi karşılaştırılırsa, ağaç başına verim İspanya’da 25 kg, İtalya’da 30 kg iken, ülkemizde 9-10 kg civarındadır. En fazla yağ içeren meyvelerden biri olan zeytin, ağırlığının %20-30’u kadar yağ içermektedir (Duran 2006).

Türkiye’de toplam zeytin ağacı sayısı 157.904.000 adet olup bunların %76,5’i meyve vermektedir. Zeytin üretimi ise 1.820.000 ton olup bunların %73,6’sı yağlık zeytin %26,4’ü de sofralık zeytin olarak kullanılmaktadır (TÜİK 2012). Dünya’da zeytinyağı üretiminin %98’i Akdeniz ülkeleri tarafından sağlanmaktadır. 2011/2012 verilerine göre Türkiye sofralık zeytin üretiminde üçüncü sırada, zeytinyağı üretiminde ise beşinci sırada yer almaktadır. Çizelge 2.1’de Dünya’daki toplam zeytinyağı üretim miktarları ile en büyük 6 üretici ülkenin son yıllardaki zeytinyağı üretimleri verilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Bazı ülkelerin yıllara göre zeytinyağı üretimleri (1000 ton)

	2008-2009	2009-2010	2010-2011	2011-2012
İspanya	1030,0	1401,5	1391,9	1613,4
İtalya	540,0	430,0	440,0	450,0
Yunanistan	305,0	320,0	301,0	295,0
Suriye	130,0	150,0	150,0	198,0
Türkiye	130,0	147,0	160,0	191,0
Tunus	160,0	150,0	120,0	180,0
Dünya	2669,5	2973,5	3075,0	3408,5

### 2.1.1. Zeytinyağı üretiminde yapılan işlemler

Türkiye koşullarında Kasım ayında olgunlaşmaya başlayan zeytinler, Şubat ayına kadar toplanır ve zeytin toplama dönemini takiben zeytinyağı işleme sezonu başlar. Hasat edilen ve işletmeye getirilen zeytin, yağ ayırma işlemlerine girmeden önce, bazı ön

hazırlama işlemlerine tâbi tutulmak zorundadır. İşletmeye gelen zeytinler sırasıyla, yıkama, kırma, yoğurma, katı-sıvı faz ayırma son olarak da yağın sudan ve tortudan ayrılması işlemleri uygulanır (Yalılı Kılıç 2011).

#### **2.1.1.a. Yaprak ayırma ve yıkama**

Genellikle, zeytin elle veya mekanik cihazlar tarafından ağaçtan, bazı durumlarda ise yerden toplanır. Herhangi bir durumda, zeytinler hem toprak, toz ve taş parçaları gibi mineral safsızlıklar ile hem de zeytin yaprakları ve dalları gibi bitkisel safsızlıklar ile kirlenmektedir (Di Giovacchino *et al.* 2002).

İlk olarak yaprak gibi hafif maddeler basınçlı hava ya da vakum ile zeytinden uzaklaştırılırlar. Daha sonra çamur ve taş gibi yabancı maddelerin uzaklaştırılması için zeytinler hareketli bir su içinde yıkanır. Bu yöntemle zeytin tanelerine yapışmış toprak, toz ve çamurun ıslatılarak kolayca zeytinden ayrılması sağlanır (Yalılı Kılıç 2011).

Bu işlemlerden geçen zeytin yabancı maddelerden arındırılmış olarak temel işlem basamaklarına hazırlanır. Genellikle yıkamadan çıkan zeytinler doğruca kırıcıya (öğütücüye) verilir. Ancak zeytinin cinsine, yıkamanın ve kırıcının çalışma prensibine bağlı olarak zeytinlerin üzerinde biriken su damlacıkları kırma işlemi için fazla olabilir. Eğer böyle bir durum oluşursa, fazla olan bu su damlacıkları zeytinlerin elekli titreşim tablalarına iletilmesi ile atılabileceği gibi, gerektiğinde santrifüj sepetlerde döndürülerek daha hızlı bir şekilde uzaklaştırılmaları da sağlanabilir (Göğüş vd 2009).

#### **2.1.1.b. Kırma**

Kırma aşamasında amaç, zeytinin etli kısmında bulunan küçük boyuttaki çok sayıda hücrenin yırtılması ve bu sayede yağ damlalarının açığa çıkarılmasıdır. Zeytinlerin kırılması için taş kırıcılar kullanılmaktayken, yıllar içerisinde taş kırıcıların yerini metal kırıcılar almıştır. Her iki kırıcı tipinde de zeytinlere fiziksel bir kuvvet uygulanır. Zeytin

kırmada kullanılan mekanik kırıcıların, zeytin olarak giren ve hamur olarak çıkan malzemenin sıcaklığında önemli artışlara neden olduğu tespit edilmiştir. Taş kırıcılarda meydana gelen sıcaklık artışı 4-5°C iken, bir metal kırıcı kullanıldığında ise bu artış 10-15°C olmaktadır. Bu sıcaklık artışının nedeni, çekirdek ve parçacıklarının kısa bir zamanda ve yüksek hızlarda kırılması esnasında ısı halinde açığa çıkan enerjidir. Bu açığa çıkan ısı ise, hızla hamura yayılmaktadır (Göğüş vd 2009).

Kırma işleminin yağların toplam fenol içeriği üzerine etkileri vardır. Çok sert metal kırıcıların kullanılması ile elde edilen yağların toplam fenol içeriği taş kırıcıların kullanılması ile elde yağların toplam fenol içeriğine kıyasla daha yüksektir. Bu durum zeytin etinin tamamen kırılması, zeytin etinin farklı hücrel dokularına bağlı fenolik maddelerinin yüksek oranlarda salınmasıyla açıklanmaktadır ve böylece zeytin ezmesinde fenolik maddelerin konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Di Giovacchino *et al.* 2002).

#### **2.1.1.c. Yoğurma (Karıştırma)**

Yoğurma, zeytin kırma işleminde oluşturulan hamurun sürekli ve yavaş bir şekilde işlendiği aşama olup serbest yağların yüzdesinde artış meydana gelmesine ve küçük yağ damlalarının daha büyük damlalara dönüşmesine neden olmaktadır (Kıralan vd 2005).

Yağ verimi, zeytin hamurunun reolojik özelliklerine ve yoğurma zamanı ile sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Yoğurma sıcaklığı ve zamanı arttıkça yağ verimi de artmaktadır (Di Giovacchino *et al.* 2002).

#### **2.1.1.d. Katı ve sıvı fazın ayrılması**

Yoğurmadan gelen zeytin hamurundaki katı fazın ayrılması için basınç, santrifüjleme ya da süzme işlemleri uygulanır. Basınç uygulanması zeytinyağı üretiminde kullanılan en eski sistemdir. Süzme işleminde ise zeytin hamuru içindeki sıvı fazların farklı yüzey

gerilimlerinden yararlanır. Santrifüjleme işlemi ise dünyada en çok kullanılan yöntem olup zeytin hamuruna uygulanan merkezkaç kuvvetine dayanan sürekli bir sistemdir (Di Giovacchino *et al.* 2002).

#### **2.1.1.e. Sıvı fazın ayrılması**

Farklı özgül ağırlığa sahip iki karışmayan sıvının ayrılması doğal dekantasyon (çökeltme) ya da santrifüjleme ile mümkündür. Doğal dekantasyon işlemi çok yavaş olup yağ ayırma verimi de düşüktür. Santrifüjleme işleminde ise yağ verimi çok yüksek olup ayırma işlemi çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilir (Di Giovacchino *et al.* 2002).

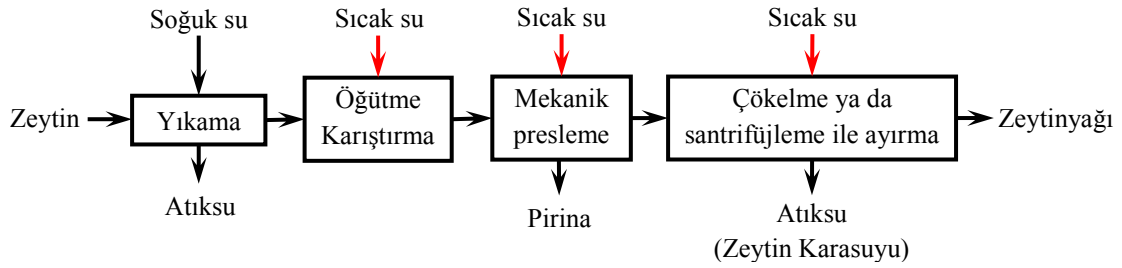
#### **2.1.2. Zeytinyağı üretim prosesleri**

Zeytinyağı üretim prosesleri, prosesin işletme şekline göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki geleneksel sistem olarak adlandırılan presleme prosesi diğeri ise modern sistem olarak adlandırılan sürekli sistemlerdir. Geleneksel sistemlerin artan üretim kapasitelerine cevap verememesi ve oluşan yan ürünler nedeniyle farklı sürekli sistemler geliştirilmiştir. Bunlar; üç fazlı, iki fazlı ve iki buçuk fazlı üretim prosesleridir.

##### **2.1.2.a. Presleme prosesi**

Presleme prosesinde zeytinler, su ile yıkanır, ezilerek öğütülür ve sıcak su ilavesi ile yoğrularak zeytin hamuru hazırlanır. Daha sonra bir kazık üzerine naylon paspaslar (diskler) vasıtasıyla yerleştirilen zeytin hamur tabakalarının, zeytinin özelliklerine (çeşit ve olgunluk) bağlı olarak yaklaşık 300-500 kg/cm<sup>2</sup> basınca tabi tutulması ile yağ ve atıksu karışımı katılardan ayrılır. Yağ ve atıksu, ya kazığın kenarından ya da merkezinden aşağı akar. Son olarak bu karışım (yağ ve atıksu) çökeltmeyle ya da santrifüjleme ile ayrılır (Niaounakis and Halvadakis 2006). Presleme prosesinde kullanılan zeytinin, ağırlığının yaklaşık %50'si kadar atıksu meydana gelmektedir (Mantzavinos and Kalogerakis 2005). Ayrıca bu proseste az miktarda su kullanılmasına

rağmen, yüksek miktarda kirlilik içeren atıksu oluşmaktadır. Oluşan atıksuyun BOİ konsantrasyonu 90-100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120-130 g/L, pH değeri 4,5-5 arasında değişmektedir (Azbar *et al.* 2004). Presleme prosesi ile zeytinyağı üretimi Şekil 2.2’de görülmektedir (Vlyssides *et al.* 2004).

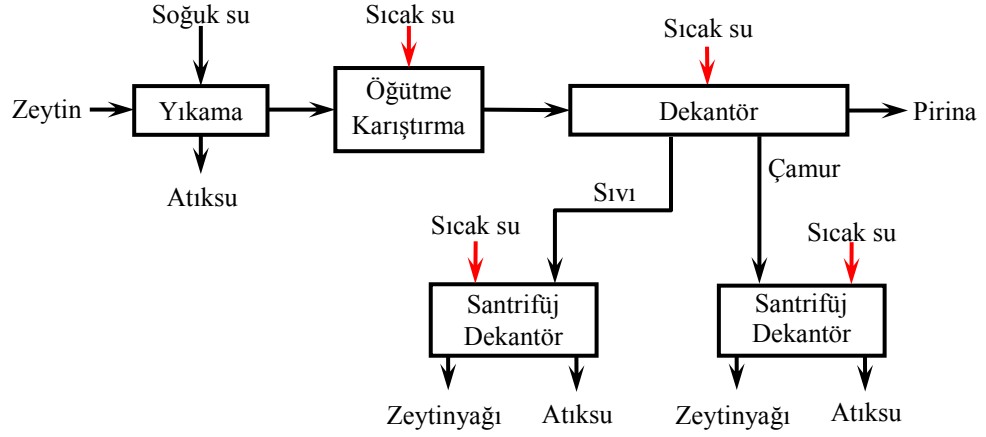


**Şekil 2.2.** Presleme yöntemi ile zeytinyağı üretimi

Presleme prosesinin bazı olumlu ve olumsuz yönleri mevcuttur. Olumlu yönler arasında; yatırım maliyetinin düşük, pres parçalarının basit ve sağlam olması, enerji üretiminin ve prinanın nem içeriğinin düşük olması sayılabilir. Bunun yanı sıra üretim sonrasında oluşan zeytin karasuyu çok az miktarda olması ve yağ içeriğinin düşük olması bu prosesin en önemli avantajlarından. Olumsuz yönleri arasında ise; ekipmanın hantal olması, iş gücü gereksiniminin fazla olması sayılabilir. Oluşan zeytin karasuyu az miktarda olmasına karşın kirlilik değerlerinin daha yüksek olması ve kullanılan disklerin temizlik ve bakımının zor olması bu sistemin sakıncalarındandır. Sistemin kesikli olması da başlıca bir dezavantajdır (Gümüşkesen 2009).

### 2.1.2.b. Üç fazlı üretim prosesi

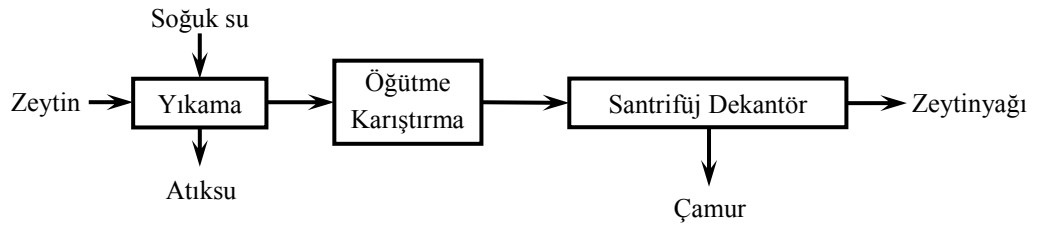
Üç fazlı üretim prosesi, işleme kapasitesi ile ekstraksiyon verimini arttırmak ve işgücünü azaltmak amacıyla 1970'li yıllarda kullanılmaya başlandı (Demicheli and Bontoux 1997). Bu üretim prosesi sonrasında yağ, atıksu (zeytin karasuyu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Ayrıca önemli miktarda proses suyu eklendiğinden presleme prosesinden 1,25-1,75 kat daha fazla atıksu oluşmaktadır. Bu prosese ait zeytinyağı üretimi Şekil 2.3’te verilmiştir (Vlyssides *et al.* 2004).



**Şekil 2.3.** Üç fazlı yöntem ile zeytinyağı üretimi

### 2.1.2.c. İki fazlı üretim prosesi

İki fazlı üretim prosesi, üç fazlı üretim prosesinde kullanılan proses suyu sonucunda oluşan yüksek miktarda atıksuyun arıtımında karşılaşılan sorunlar nedeniyle geliştirilmiş ve 1990'lar da kullanılmaya başlanmıştır (Morillo *et al.* 2009). İki fazlı üretim prosesinde (Şekil 2.4), üretim esnasında proses suyu kullanılmamakta, üretim sonucunda ise yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır (Vlyssides *et al.* 2004).



**Şekil 2.4.** İki fazlı yöntem ile zeytinyağı üretimi

Bu proses sonucunda karasu oluşmadığından, sistem ekolojik olarak oldukça caziptir. Oluşan pirina kısmında %50-60 oranında su, %2-3 oranında ise yağ içermektedir (Masghouni and Hassairi 2000).



### **2.1.2.d. İki buçuk fazlı üretim prosesi**

İki buçuk fazlı üretim prosesi, iki fazlı sistemde oluşan pirinadaki mevcut nemi azaltmak ve zeytinyağının kalitesini yükseltmek için geliştirilmiştir. Sistemde ilk sıkım gerçekleşikten sonra aynı santrifüj dekantörle, aynı anda ikinci sıkım gerçekleştirilerek, pirinadaki yağ alınır ve yüksek verimin ve yüksek kalitenin bir arada olduğu bir ürün ortaya çıkar (Köseoğlu 2006).

### **2.1.2.e. Süzme prosesi**

Bu yöntemde zeytin hamurunun içerisine daldırılan çelik plaka yüzeyinin, sıvı fazlar arasındaki (yağ ve karasu) yüzey gerilimi farkı nedeniyle yağ fazıyla kaplanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde çok sayıda metal tabaka kullanılmakta, kullanılan sistem “Sinolea sistemi” olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir makina, 7-8 dakika da 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ayrıca otomasyona uygun ve güç gereksinimi azdır. Ancak yağ verimi düşük (%8-12) olduğundan yöntemin tek başına kullanılamayacağı, pres veya santrifüj yöntemleri ile tümleşik uygulanacağı belirtilmektedir (Oktav ve Özer 2002).

### **2.1.3. Bazı üretim proseslerinin karşılaştırılması**

Sürekli üretim prosesinin klasik (kesikli) üretim prosesine göre bazı avantajları mevcuttur. Bunlar arasında sistemin sürekli olarak işletilebilmesi, daha az işçi gereksinimi, daha fazla üretim, daha az yer gereksinimi, otomasyona uygunluğu sayılabilir. Dezavantajları ise ilk yatırım maliyeti ve enerji gereksiniminin kesikli sisteme göre yüksek olmasıdır (Şengül vd 2003).

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, üretim yöntemine göre farklılıklar göstermektedir. 2-fazlı üretim prosesinde, proses suyunun kullanılmaması, su ve enerji tasarrufu sağladığından avantajlı bir prosestir. Ayrıca

oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü düşüktür. İlave olarak, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık da bu prosesin avantajları arasında yer alır. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü 2-fazlı sistemden daha fazladır (Demicheli and Bontoux 1996; Kavaklı 2002). Üretim teknolojisine bağlı olarak bir ton zeytinin işlenmesiyle proseste madde ve enerji dengesi Çizelge 2.2’de verilmiştir (Şengül vd 2003).

**Çizelge 2.2.** Zeytinin işlenmesiyle oluşan madde ve enerji dengesi

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi Miktarları	Çıktılar	Çıktı Miktarları
Klasik	• Zeytin	1 ton	Yağ	~ 200 kg
	• Yıkama Suyu	0,1-0,12 m <sup>3</sup>	Katı atık (%25 su + %6 yağ)	~ 400 kg
	• Enerji	40-63 kW/sa	Karasu (%88 su)	~ 600 L
3-Fazlı	• Zeytin	1 ton	Yağ	~ 200 kg
	• Yıkama Suyu	0,1-0,12 m <sup>3</sup>	Katı atık (%50 su + %4 yağ)	~ 500-600 kg
	• Dekantör Suyu	0,5-1 m <sup>3</sup>		
	• Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu	10 L	Karasu (%94 su + %1 yağ)	~ 1,0-1,2 m <sup>3</sup>
	• Enerji	90-117 kW/sa		
2-Fazlı	• Zeytin	1 ton	Yağ	~ 200 kg
	• Yıkama Suyu	0,1-0,12 m <sup>3</sup>	Katı atık (%60 su + %3 yağ)	~ 800-950 kg
	• Enerji	< 90-117 kW/sa		

#### 2.1.4. Zeytinyağı üretiminde oluşan atıklar

Zeytinyağı üretimi esnasında herhangi bir kimyasal madde kullanılmaması, bu sektörün çevreye zararlı olmadığını düşündürse de, üretim sonrasında oluşan yan ürünlerin miktarı oldukça yüksektir. Üretim teknolojisine bağlı olarak, her 100 kg zeytinden 35

kg katı atık (pirina) ve 55-200 L sıvı atık (zeytin karasuyu) meydana gelir (Niaounakis and Halvadakis 2006).

#### **2.1.4.a. 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 (Kaya 2009). Üretim sonrasında oluşan pirina birçok alanda kullanılabilir. Enerji elde etmek amacıyla yakıt olarak kullanılabilir, ancak yarattığı hava kirliliği ve yanarken yaydığı koku açısından bazı sakıncaları vardır. Hayvan yemi katkı maddesi olarak da kullanılabilir, ancak özel tesis ve teknoloji gerektirmesi ve kokusundan dolayı ülkemizde hayvan yemi olarak kullanılmamaktadır. 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 kullanılabileceği belirtilmiştir (Parades *et al.* 2001; Kaya 2009).

#### **2.1.4.b. Zeytin karasuyu**

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atıksudur. Zeytin karasuyunun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, zeytin çeşidine ve üretim metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Vlyssides *et al.* 1996). Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. (Paraskeva and Diamadopoulou 2006). Zeytin

karasuyunun kirlilik karakteristiklerine ilişkin bazı literatür verileri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Zeytin karasuyunun karakterizasyonuna ilişkin literatürdeki bazı veriler

Parametre	Birim	Sabbah <i>et al.</i> 2004	Karpouzas <i>et al.</i> 2010	Zirehpour <i>et al.</i> 2012	Belaid <i>et al.</i> 2013	Günay and Çetin 2013
pH	-	5,20	5,70	4,60	5,27	5,56
KOİ	g/L	148	48,0	57,1	65,0	63,0
BOİ <sub>5</sub>	g/L	67	-	-	-	38
TOK	g/L	-	26	-	25	26,8
AKM	g/L	14,5	-	14,9	11,6	16,8
TF	g/L	2,21	8,80	6,65	5,60	-

Zeytin karasuyunun karakterizasyonuna bakıldığında yüksek organik madde içeriği, fenolik bileşikler ve yüksek miktarda askıda katı madde içermesi nedeniyle arıtımı oldukça zor bir atıksudur. Ayrıca üretimin sezonluk yapılması, işletmelerin küçük ve geniş bir alanda dağınık yerleşmeleri atıksuyun arıtımında karşılaşılan güçlüklerdir.

Türkiye’de su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre zeytin fabrikaları atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartları Çizelge 2.4’te verilmektedir (Anonim 2004).

**Çizelge 2.4.** Zeytinyağı fabrikası atıksuları için belirlenen deşarj kriterleri (SKKY-Madde 31, Tablo 5.5)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
KOİ	mg/L	250	230
Yağ ve Gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

Çizelge 2.4 incelendiğinde ve literatürde verilen karasuyun karakterizasyonu ile karşılaştırıldığında sıklıkla vurgulanan ve biyolojik olarak zor parçalanan fenolik maddeler hakkında bir ölçüt bulunmamaktadır. Ayrıca KOİ parametresi bakımından incelendiğinde ise çok iyi bir giderim verimine ihtiyaç duyulmaktadır.

Yine su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ise Çizelge 2.5'te verilmiştir (Anonim 2004).

**Çizelge 2.5.** Atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarjında öngörülen kriterler (SKKY-Madde 47, Tablo 25)

Parametre	Birim	Atıksu arıtma tesisleri ile sonuçlanan altyapı tesislerinde	Derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
KOİ	mg/L	4000	600
BOİ <sub>5</sub>	mg/L	-	400
Yağ ve Gres	mg/L	250	50
pH	-	6,5-10	6,0-10
AKM	mg/L	500	350

\*Bünyesinde %2'den fazla inert KOİ içeren ve toplam KOİ değeri 5000 mg/L den fazla olan kuvvetli organik atıksular için KOİ yerine BOİ<sub>5</sub> değeri esas alınır.

Zeytin karasuyu gibi yüksek organik madde ve katı madde içeren bir atıksu için Çizelge 2.5'te verilen deşarj standartlarını sağlamak işletmeler açısından kolay değildir. Bu amaçla bazı arıtma sistemlerinin kombinasyonu kaçınılmaz olacaktır.

Zeytinyağı üretimi esnasında özellikle Akdeniz ülkelerinde binlerce ton halinde ortaya çıkan karasuyun, yoğun kirliliğe neden olduğunu birçok araştırmacı tarafından açıklamıştır. Bu kirliliğin temel olarak atıksuyun içeriğindeki yüksek oranda organik madde ve fenol türevlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Hamdi 1992; Samsunlu vd 1998). Yüksek oranda organik madde içeren karasuyun çevreye doğrudan verilmesi halinde alıcı su ortamlarındaki aşırı oksijen tüketimi yanında su yüzeyinin yağ tabakası

ile kaplanarak oksijen transferinin engellenmesi, ayrıca estetik görünümünün bozulması ve polifenollerin toksik etkileri gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır.

Zeytin karasuyunun yüksek oranda potasyum içermesi nedeniyle zirai sulamada kullanılması ile ilgili uygulamalarda yüksek asidite ve tuzluluk dolayısıyla önemli sorunlar yaşanmaktadır. Sığ lagünlerde buharlaştırma yoluyla uzaklaştırma uygulamalarında ise koku ve sivrisinek problemi ile yeraltı suyunun kirletilme riski gibi sakıncalar ortaya çıkmaktadır. Fenolik maddelerin, fitotoksik ve antibakteriyel etkileri de dikkate alındığında hem toprağa hem de su kaynaklarına yapılacak doğrudan deşarjlarda ciddi problemler yaratacağı saptanmıştır (Saez *et al.* 1992; Arayıcı 2009).

## **2.2. Zeytin Karasuyu Arıtma Alternatifleri (Literatür Özeti)**

Türkiye’de ve Dünya’da zeytin karasuyunun arıtımı için yaygın olarak kullanılan bir yöntem henüz mevcut değildir. Zeytin karasuyunun atık olarak değil, içinde değerli gıda maddelerini barındıran ve geri kazanılması gereken bir hammadde olarak değerlendirilmesi gerektiği ile ilgili çeşitli çalışmalar da mevcuttur. Bazı arıtım ya da geri kazanım yöntemlerinin zeytin karasuyu probleminin çözümünde uygun bir alternatif olduğu şeklindeki çalışmalar bulunsa da pratikte pek çok zeytinyağı üreticisi henüz zeytin karasuyu probleminden kurtulamamıştır. Ülkemizdeki zeytinyağı üreticilerinin çoğu atıksularını depolayarak buharlaştırmak dışında bir çözüm bulamamışlardır. Ancak doğal yoldan buharlaşma uzun zaman almakta ayrıca çevreye çok keskin ve rahatsız edici bir koku yaymaktadır.

Zeytin karasuyunun arıtımında çökelme, flotasyon, santrifüjleme, buharlaştırma ve filtrasyon gibi basit fiziksel işlemler uygulanmıştır. Ancak bu işlemlerin hiç biri zeytin karasuyunun organik yük ve toksisitesini azaltmada istenilen arıtım verimlerini sağlayamamaktadır. Bu amaçla zeytin karasuyunun arıtımında fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler ile bunların kombinasyonları kullanılabilir.

Atıksuda, elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloid maddelerin ve çözünmüş halde bulunan toksik maddelerin kimyasal madde ilavesiyle suda çözünmeyen bileşikler haline getirilerek çöktürülmesi işlemi kimyasal çöktürme olarak adlandırılır. Genel olarak kimyasal çöktürmede  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , alümin gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Yalılı Kılıç 2011). Kimyasal çöktürme ile zeytin karasuyunda bulunan inorganik bileşenler büyük miktarda giderilirken, organik kirliliklerin giderilmesinde çok verimli değildir (Zouari 1998; Şengül vd 2002).

Zeytin karasuyunun kimyasal çöktürme ile arıtıldığı bir çalışmada, 20 g/L  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak %34 KOİ giderimi ve %44 fenol giderimi elde edilmiştir. 20 g/L kireç kullanıldığında KOİ giderim verimi %37, fenol giderim verimi ise %71 olarak bulunmuştur (Jaouani *et al.* 2005). Diğer bir çalışmada zeytin karasuyu örneklerinde kireç + katyonik polielektrolit ve demir sülfat + katyonik polielektrolit ile kimyasal arıtım gerçekleştirilmiş, KOİ'de maksimum %40, toplam fenolde ise maksimum %80 giderim elde edilmiştir (Ginos *et al.* 2006). Başka bir çalışmada ise asitle parçalama işlemi sonucunda KOİ %53, AKM %91, fenol %31 oranlarında giderilmiştir. Asitle parçalama işlemi sonrasında çitosan, SDS (Sodyum dodesil sülfat) ve  $\text{FeCl}_3$  ile yapılan kimyasal arıtım sonucunda, pH 6'da, 50 mg/L çitosan, 0,6 g/L SDS ve 2,5 g/L  $\text{FeCl}_3$  dozlarında, KOİ'de %68 oranında giderim verimi elde edilmiştir. (Yalılı Kılıç vd 2009).

Zeytin karasuyunun anaerobik arıtımından önce, ön arıtım amacıyla çeşitli koagülantlar kullanarak kimyasal çöktürme prosesi denenmiştir. Kimyasal çöktürme uygulamalarından önce atıksu numunesi asitle parçalama işlemine tabi tutulmuştur. Asitle parçalama işlemiyle birlikte KOİ ve toplam fenol konsantrasyonları sırasıyla %15 ve %4,3'lük giderim verimleri ile 83,2 g/L ve 3,9 g/L olarak bulunmuştur. Koagülant olarak  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılmıştır. Her bir koagülant için 3 farklı dozaj değeri uygulanmış ve optimum dozaj değerleri belirlenmiştir. Çalışma sonunda en yüksek KOİ ve renk giderimi  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  kullanılarak elde edilmiştir. En iyi KOİ giderimi 6 g/L  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  dozajında %47 olarak bulunmuştur. En yüksek toplam fenol giderimi ise 6 g/L  $\text{FeSO}_4$  dozajıyla %53 olarak elde edilmiştir (Azbar *et al.* 2008).

Zeytin karasuyuna renk veren bileşenler (başlıca tannik asitler), biyolojik olarak zor parçalanabilen ve biyolojik arıtımı inhibe eden bileşikler adsorpsiyon yöntemiyle giderilebilmektedir. Adsorpsiyon genellikle diğer arıtım metotlarıyla kombine halde uygulanmaktadır (Niaounakis and Halvadakis 2006). Aktif kil, adsorpsiyon prosesinde kullanılan düşük maliyetli ve yeni bir adsorbanttır. Çöktürme, santrifüj ve filtrasyon proseslerinin ön arıtım olarak uygulandığı ve karasuyun aktif kil ile gideriminin yapıldığı bir çalışmada hazırlanan aktif killer, farklı oranlarda atıksuya ilave edilerek 4 saatlik deneme süresi sonucunda, %81 fenol ve %71 KOİ giderimi elde edilmiştir (Al-Malah *et al.* 2000). Çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan zeytin karasuyuna aktif karbon adsorpsiyonunun uygulandığı bir çalışmada, maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimi %94 ve organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır (Azzam *et al.* 2004).

Güçlü bir oksitleyici maddenin kullanılması ile dirençli ve toksik bileşiklerin parçalanmasını içeren iyi bir atıksu arıtımı sağlanabilir. Teorik olarak oksitleyici maddenin oksidasyon potansiyeline ve temas süresine bağlı olarak tam bir mineralizasyon meydana gelebilir. Ozon çok güçlü bir oksitleyici madde olmasına rağmen başlangıç KOİ değeri 10 g/L olan zeytin karasuyununun 2 saat ozonlanması sonucu %18-20 gibi az bir KOİ giderimine neden olmuştur. Ancak aynı şartlarda %76 fenol giderimi gözlemlenmiştir (Paraskeva and Diamadopoulos 2006). Buharlaştırma havuzlarından alınan ve seyreltilen bir zeytin karasuyuna, ozonlama uygulandığında ise temas süresi ve ozon dozajına bağlı olarak %90'ın üzerinde fenol ve renk giderimi sağlanmış ancak KOİ giderimi %4-60 arasında kalmıştır (Karageorgos *et al.* 2006).

Zeytin karasuyunun elektrokimyasal arıtımında, elektrot malzemesi, akım yoğunluğu, oksitleyici malzeme olan hidrojen peroksit miktarı ve yardımcı koagülant ilavesinin etkisini araştırılmıştır. Elektrot malzemesi olarak demir ve alüminyum çubuklar, akım yoğunluğu 20-75 mA/cm<sup>2</sup> arasında, hidrojen peroksit %1,2-2,3 arasında ve yardımcı koagülant madde olarak da toz aktif karbon kullanılmıştır. Çalışma sonunda toz aktif karbon ilavesinin ve alüminyum yerine demir elektrot kullanımının KOİ giderim



verimini arttırdığı bulunmuştur. 3 saatlik arıtım sonrasında KOİ giderim verimleri %62-86 arasında değişirken yağ gres ve bulanıklık giderimi %100 olarak bulunmuştur (Tezcan Ün *et al.* 2006).

Zeytin karasuyunun koagülasyon ve ileri oksidasyon prosesleri ile arıtmaya çalışıldığı bir çalışmada, koagülant olarak çitosan kullanılmıştır. İOP'lerinde, fenton ve foto-fenton denenmiştir. Koagülasyon işleminde optimum şartlar çitosan dozu 400 mg/L ve pH 4,3 olarak belirlenmiş ve toplam askıda katı madde giderimi %81 olarak elde edilmiştir. Organik madde giderimi ise fenton prosesinde %85, foto-fenton prosesinde %95 olarak bulunmuştur (Rizzo *et al.* 2008).

Yapılan bir çalışmada, zeytin karasuyunun fenton prosesi ile arıtım kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla optimum pH, sıcaklık ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Fenton prosesinde kullanılan zeytin karasuyunun KOİ konsantrasyonu yaklaşık 2 g/L olacak şekilde seyreltilmiştir. Çalışma sonunda optimum pH 3,5 olarak bulunurken, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı 1,75 ve optimum sıcaklık 30°C olarak belirlenmiştir. KOİ giderim verimi ise %70 civarında elde edilmiştir (Lucas and Peres 2009).

Zeytin karasuyunun aerobik biyolojik arıtımından sonra nihai arıtım olarak fenton prosesinin performansının araştırıldığı bir çalışmada, aerobik biyolojik arıtımda 5,4 gKOİ/Lgün organik yükleme hızında KOİ giderimi yaklaşık olarak %70 olup çıkış KOİ si 2,9 g/L'dir. Fenton prosesinde demir dozajı 0,5 g/L olarak sabit tutulurken peroksit dozajı 2-8 g/L arasında değiştirilmiştir. Çalışma sonunda 2-8 g/L peroksit dozajı aralığındaki KOİ giderim verimleri sırasıyla %34 ile %72, fenol giderim verimleri ise sırasıyla %64 ile %91 arasında gerçekleşmiştir (Kotsou *et al.* 2004).

Farklı bir çalışmada ise araştırmacılar zeytin karasuyunun arıtımında kireçle koagülasyon, ozonlama ve fenton prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Kireç ile koagülasyon işleminde maksimum giderim pH 12'de sağlanmış olup toplam

polifenol giderimi %37, KOİ giderimi ise %26 olarak bulunmuştur. Ozonlama ise pH'a bağlı olup en yüksek giderim verimi toplam polifenolde %91, KOİ'de %19 olarak elde edilmiştir. Fenton prosesinde ise toplam polifenol giderimi %60 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlardan yola çıkarak toplam polifenol gideriminde ozonlamanın daha etkin olduğu bulunmuştur (Bettazzi *et al.* 2007).

Diğer bir çalışmada zeytin karasuyu sıfır değerlikli demir kullanılarak fenton prosesi ile arıtmaya çalışılmış ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Deneysel olarak kullanılan atıksuyun KOİ değeri 19 g/L'ye seyreltilmiştir. Optimum pH 2 olup 2 saatlik arıtım sonrasında KOİ giderimi %92 olarak elde edilmiştir. 1 g KOİ giderimi için 0,06 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Ayrıca başlangıçta BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranı 0,14 iken 5 saat sonunda bu değer 0,22'ye 24 saat sonunda ise 0,53 değerine ulaşmaktadır (Kallel *et al.* 2009).

Zeytin karasuyunun organik yükünü ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan fenolik bileşiklerin giderimi amacıyla yapılan çalışmada bir ön arıtım sistemi olarak ıslak hava oksidasyon işleminin etkisi incelenmiştir. Islak hava oksidasyon işlemi için platin ve rutenyum destekli titanyum oksit ve zirkonyum oksit katalizör olarak kullanılmıştır. Islak hava oksidasyonu işlemi 190°C ve 70 bar hava basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Anaerobik arıtım, hem ön arıtmadan geçen atıksularda hem de ham atıksularda gerçekleştirilmiş ve metan üretimi gözlenerek ön arıtımın etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda ıslak hava oksidasyonu ile ön arıtım sonrası biyolojik arıtmaya dirençli fenolik bileşiklerin giderilmesiyle birlikte, anaerobik arıtmada daha yüksek bir metan üretimi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca rutenyum katalizörüyle daha stabil değerler elde edildiği bulunmuştur (Pham Minh *et al.* 2008).

Zeytin karasuyunun arıtımında membran teknolojisinin kullanıldığı bir çalışmada farklı membran proseslerin konfigürasyonları denenmiştir. Çalışmada kullanılan atıksuda yapılan deneyler neticesinde karasuyun, ortalama AKM, KOİ ve fenol konsantrasyonları sırasıyla 11,50 g/L, 16,5 g/L ve 0,83 g/L olarak ölçülmüştür. Ultrafiltrasyonun ardından nanofiltrasyon ve/veya ters ozmoz prosesleri denenmiştir. Ultrafiltrasyon işlemi askıda partiküller içeren yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin

ayrılması ile sonuçlanmıştır. Ultrafiltrasyon sonrası nanofiltrasyon uygulaması ile fenol giderimi %95 olarak gerçekleşmiştir. Bu ünitelerin ardından uygulanan ters ozmos sisteminin ise en iyi verim değerlerini elde ettiği ortaya konmuştur. Ayrıca membran filtrasyonu ile arıtım neticesinde elde edilen filtratın oldukça temiz olduğu ve alıcı ortamlara verilebileceği ifade edilmiştir (Paraskeva *et al.* 2007).

Zeytin karasuyunun ultrafiltrasyon membranları ile arıtımının incelendiği bir çalışmada ön arıtım amacıyla pH ayarlama ve 20 µm kartuş filtre kullanılmıştır. Ham atıksuyun KOİ ve TOK değerleri sırasıyla 84 g/L ve 35,5 g/L iken ön arıtmadan sonra bu değerler 31 g/L 8,2 g/L olarak bulunmuştur. Ultrafiltrasyonda JW (Polyvinylidene flüoride-PVDF) ve MW (polyacrylonitrile-PAN) adlı iki adet polimerik membran ile çalışılmıştır. En yüksek giderim verimleri MW membranında elde edilmiş olup çıkış KOİ ve TOK değerleri sırasıyla 6,4 g/L ve 2,6 g/L olarak verilmiştir. En yüksek membran akısı ise 200 L/sa debide ve 4 bar basınç altında MW membranında elde edilmiş olup 25,9 L/m<sup>2</sup>sa olarak bulunmuştur (Akdemir and Ozer 2009).

Atıksuların arıtılmasında kullanılan biyolojik proseslerin dünya çapında uygulamaları görülmektedir. Bu prosesler çevre dostu ve güvenilir kabul edilir. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler arasında çeşitli reaktör tipleriyle anaerobik arıtım ve aerobik arıtım öne çıkmaktadır. Zeytin karasuyunda bulunan fenolik maddeler mikroorganizmalar üzerinde inhibisyona neden olduğundan zeytin karasuyunun arıtımında mikroorganizmaların adaptasyonu sağlanmalıdır. Ayrıca zeytin karasuyunun arıtımı biyolojik prosesler ile yapıldığında, biyolojik arıtım öncesinde ve/veya sonrasında ilave fiziksel kimyasal ya da ileri oksidasyon prosesleri de uygulanmıştır.

Anaerobik ardışık kesikli reaktörde zeytin karasuyunun arıtımının incelendiği bir çalışmada seyretik zeytin karasuyu (KOİ=16000 mg/L) ile beslenen reaktörde 5,3 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün organik yükleme ve 3 günlük hidrolik bekleme süresinde %83 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Hidrolik bekleme süresinin sırasıyla 2 gün, 1 gün ve 0,5 gün'e düşürülmesiyle giderim verimleri de sırasıyla %76, %66 ve %53 olarak bulunmuştur (Ammary 2005).

Zeytin karasuyunun arıtımı için elektrofenton, anaerobik filtre ve ultrafiltrasyon membrandan oluşan pilot ölçekli bir tesisin verimi incelenmiştir. Kullanılan anaerobik filtre reaktörü 300 L hacme sahiptir. Biyoreaktör, 10 gKOİ/Lgün organik yükleme ve 4,5 gün hidrolik bekletme süresiyle işletilmiştir. Başlangıç atıksu konsantrasyonu 95 gKOİ/L olup elektrofenton prosesinin ardından 45 gKOİ/L'ye düşmüştür. Anaerobik filtrede elde edilen KOİ giderim verimi %75 civarında olmuştur. Ayrıca anaerobik filtrede BOİ ve polifenol giderim verimleri sırasıyla %82,7 ve %52 olarak elde edilmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinin KOİ giderim verimi ise yaklaşık olarak %52 olup sistemin toplam KOİ giderim verimi %94,4 olarak verilmiştir (Khoufi *et al.* 2009).

Zeytin karasuyunun arıtımında, ön arıtım amacıyla fenton oksidasyonu ve sonrasında iki kademeli anaerobik arıtım uygulanmıştır. Anaerobik arıtımda klasik ve hibrit yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (UASB) reaktörlerin performansı incelenmiştir. Birinci kademedeki klasik bir UASB reaktörü kullanılırken, ikinci kademedeki birbirine paralel bir klasik UASB ve bir hibrit UASB yer almaktadır. Birinci kademedeki hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak ayarlanmış ve organik yükleme değeri ön arıtımın verimine göre 3,4 ile 4,8 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün arasında değişmektedir. İkinci kademedeki her iki reaktörde de 48 saat bekletme süresi ve 2 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün organik yük değeri ayarlanmıştır. İlk kademedeki KOİ giderim verimi %53,9, ikinci kademedeki klasik reaktörde KOİ giderim verimi %50 iken, hibrit reaktörde %64 olarak elde edilmiştir. Hibrit reaktör dikkate alındığında 2 kademedeki gerçekleşen toplam KOİ giderim verimi ise %83 olarak tespit edilmiştir (El-Gohary *et al.* 2009).

Zeytin karasuyunun arıtımı için ileri oksidasyon proseslerinden ozon ile UV ve aerobik arıtımın kullanıldığı bir çalışmada, ham zeytin karasuyu ön arıtım amacıyla 20 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve filtrelendikten sonra istenilen giriş suyu konsantrasyonuna seyreltilerek kullanılmıştır. KOİ konsantrasyonu 12 g/L olan zeytin karasuyu 150 dakikalık reaksiyon süresi sonunda UV kullanıldığında KOİ giderim verimi %5, ozon ile KOİ giderim verimi ise %21,5 civarında gerçekleşmiştir. Bu iki proses beraberce kullanıldığında ise KOİ giderim verimi %29 civarında elde edilmiştir. Kesikli biyolojik arıtım denemelerinde ise giriş suyu konsantrasyonu 12-70 g/L KOİ arasında çalışılmış,

elde edilen giderim verimleri ise 8 gün sonunda %70'den %55'e düşmüştür. Biyolojik arıtım ile ileri oksidasyon proseslerinin kombinasyonunda ileri oksidasyon prosesinin biyolojik arıtmadan önce uygulanması giderim verimini arttırdığı gözlenmiş, en iyi giderim ise UV/O<sub>3</sub> prosesinin ardından aerobik biyolojik arıtım olarak belirlenmiş ve %90,7 KOİ giderimi elde edilmiştir (Lafi *et al.* 2009).

### 2.3. Biyolojik Atıksu Arıtım

Biyolojik arıtım; atıksuyun içinde bulunan koloidal veya çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanmasıyla, çökebilen biyolojik floklar ile sıvı içinde kalan veya gaz olarak atmosfere bırakılan inorganik bileşenlere dönüşmesi işlemidir. Biyolojik arıtım sistemleri aerobik, anoksik ve anaerobik olarak sınıflandırılabilir. Solunum metabolizmasında elektron alıcısı olarak moleküler oksijenin kullanıldığı proses aerobik, moleküler oksijenin olmadığı, nitrat gibi oksitlenmiş inorganik bileşiklerin elektron alıcısı olarak kullanıldığı proses anoksik ve oksijenin ne bağlı ne de moleküler olarak bulunmadığı durumlarda fermentasyonla enerji üreten mikroorganizmalarla gerçekleştirilen proses anaerobik olarak tanımlanır. Ayrıca kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre süspanse ve bağlı (biyofilm) sistemler olarak da sınıflandırılmaktadır (Tchobanoglous *et al.* 2004).

Atıksuların biyolojik arıtımında temel amaç organik maddeleri kararlı biçimlere dönüştürmek ve oluşan biyokütleyi su ortamından uzaklaştırmaktır. Biyokütle su ortamından uzaklaştırılmadıkça, suyun arıtımı tam olarak sağlanmış sayılmaz. Çünkü biyokütlenin kendisi de organik yapıya sahip olup sudan ayrılmadığı takdirde sadece gaz ürünlere dönüştürülen kısım kadar arıtım gerçekleştirilmiş olur. Atıksu arıtımında hücre yapısı ve görevlerine göre çok çeşitli mikroorganizma türleri yer almakla birlikte, özellikle bakteriler önemli rol oynamaktadır. Ayrıca mantarlar, algler, protozoalar ve rotiferalar atıksu arıtımında işlevleri olan diğer türlerdir (Tchobanoglous *et al.* 2004).

### 2.3.1. Mikrobiyal büyüme kinetiği

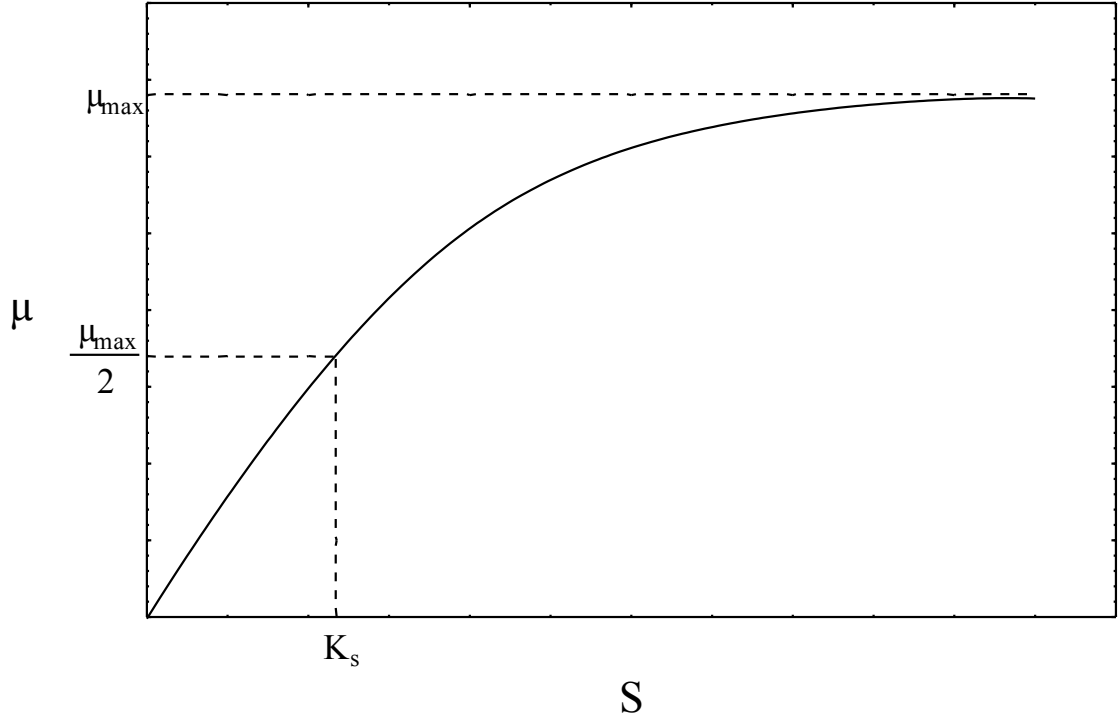
Atıksu arıtımında kullanılan biyolojik prosesin performansı substrat kullanım dinamiklerine ve mikrobiyal büyümeyle bağlıdır. Mikrobiyal büyüme kinetiği; bir biyolojik reaktördeki substrat oksidasyonunu ve toplam süspanse katı konsantrasyonunu oluşturan biyokütlenin üretimini açıklamaktadır. Çoğu biyolojik arıtım prosesi oldukça kompleks, birbirleriyle etkileşim halinde ve karışık mikrobiyolojik populasyonlar içermektedir. Bu nedenle, atıksu arıtma sistemlerinin matematiksel olarak modellenmeleri son derece önem taşımaktadır. Atıksuların arıtılmasına yönelik, basit olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan model Monod kinetiğidir (Winkler 1981; Schügerl 1991; Leslie Grady *et al.* 1999; Tchobanoglous *et al.* 2004). Kesikli veya sürekli sistemlerde bakteri hücrelerinin büyüme hızı,

$$r_g = \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.1)$$

ile verilmektedir. Monod, Eşitlik 2.1'de  $\mu$  değerini,

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.2)$$

ile tanımlamaktadır. Eşitlik 2.2'de verilen bağıntının şematik bir gösterimi ise Şekil 2.5'te verilmektedir.



**Şekil 2.5.** Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

$K_s$  ve  $\mu_{\max}$  değerleri, kullanılan mikroorganizma ve besi yerindeki büyümeyi sınırlayan substrat cinsine göre değişmektedir. Monod denklemi daha çok yüksek hücre konsantrasyonlarında düşük hızlar ile gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda Monod karakteristik eğrisinde sapmalar meydana gelmekte ve Monod'un iki kinetik sabiti olan  $K_s$  ve  $\mu_{\max}$  reaksiyon kinetiğinin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır.

Biyolojik arıtımda atıksularda mevcut, ağır metaller, pestisitler, antibiyotikler, aromatik hidrokarbonlar, fenoller ve klorlu çözücüler mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlere bağlanarak, enzimlerin aktivitelerini düşürürler. Enzimle katalizlenen bir reaksiyonun hızını düşüren her madde inhibitör olarak adlandırılır. İnhibitörün varlığı mikroorganizmaların metabolizmasının bozulmasına neden olmaktadır. Tıpkı enzim sistemlerinde olduğu gibi inhibitörler, mikroorganizmaların bünyesine girebilmeleri yönünden substrat ile yarışabilirler. Yani kompetitif (yarışmalı) inhibisyona neden

olabilirler. Kompetitif inhibitör gerçek substratın metabolize edilemeyen bir analogu olabileceği gibi enzimin alternatif bir substratı veya enzimatik bir reaksiyonun ürünü de olabilir. Kompetitif inhibitörün etkisi inhibitör konsantrasyonu ile substrat ve inhibitörün enzime olan bağıl afinitelerine (enzimin substratı bağlama isteğine) bağlıdır. (Yalçın 2003; Uçun 2008). Kompetitif inhibitör varlığında elde edilen üreme kinetiği Eşitlik 2.3'te verilmektedir.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s \left( 1 + \frac{I}{K_i} \right) + S} \quad (2.3)$$

Kompetitif inhibitör varlığında  $\mu_{\max}$  değişmezken  $K_s$  değeri artmaktadır. Bu artış mevcut enzimin tam afinite ve afinitesiz biçimler arasındaki dağılımından kaynaklanır.

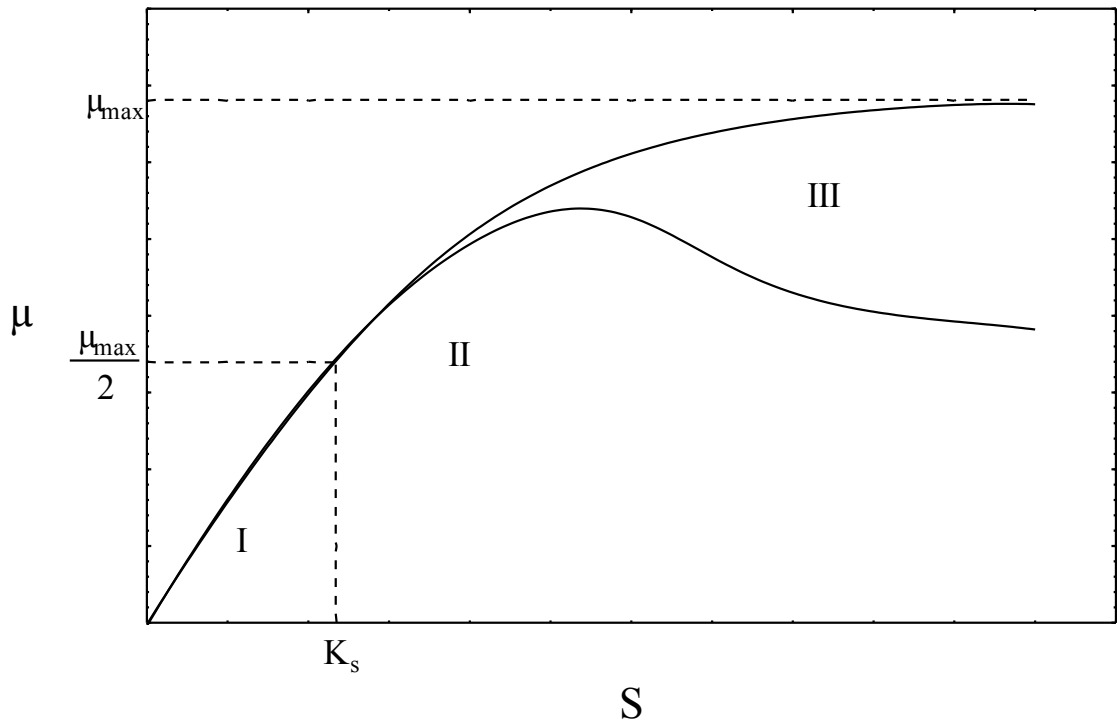
Mikroorganizmaların nonkompetitif (yarışmasız) inhibisyonları ise tıpkı enzim inhibisyonunun da olduğu gibi düşünülerek, denge denklemi;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s \left( 1 + \frac{I}{K_i} \right) \left( 1 + \frac{S}{K_s} \right)} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Nonkompetitif inhibitör varlığında enzimin aktif bölgesine substrat bağlanması bir etki yapmaz. Aynı şekilde substratın da inhibitör bağlanmasına etkisi yoktur. Nonkompetitif inhibisyonda inhibitör ve substrat birbirinden bağımsız olarak farklı bölgelerde enzime bağlanırlar. Nonkompetitif inhibitör varlığında  $\mu_{\max}$  değeri inhibitör yokluğunda gözlenen  $\mu_{\max}$  değerinden daha küçük olurken  $K_s$  değeri değişmez.



Besin ortamında bulunabilecek inhibitörlerin dışında substratların yada oluşan ürünlerin de mikroorganizmaları inhibe etme olasılığı söz konusudur. Genellikle substrat konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlarda substrat inhibisyonu gözlenmektedir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, bu durumlarda Monod diyagramında artan substrat konsantrasyonuna göre sapsmalar olmaktadır.



**Şekil 2.6.** Substrat inhibisyonu için Monod diyagramının değişimi

Substrat inhibisyonu söz konusu olduğunda denklem;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{(K_s + S) \left( 1 + \frac{S}{K_i} \right)} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Substratın çok düşük olduğu koşullarda  $K_i$  yanında  $S$  ihmal edilebileceğinden, gerekli düzenlemeler yapıldığında I. bölge için Monod denklemi

geçerli olacaktır. II. Bölgede substrat inhibisyonu ortaya çıkmakta ve bu bölgede Eşitlik 2.5'te verilen denklem geçerli olmaktadır. Substrat konsantrasyonunun çok yüksek olduğu III. bölgede ise substrat inhibisyon etkisi de çok fazla olmakta ve  $K_i \gg K_s$  durumu geçerlilik kazanmaktadır. Böyle durumlarda  $K_s/K_i$  ifadesi çok küçük olacağından;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem 1930 yılında Haldene tarafından bulunduğu için Haldene denklemi olarak adlandırılır. Haldene denkleminde maksimum spesifik büyüme hızının substrat konsantrasyonu arttıkça sifıra yaklaştığı görülür. Substrat inhibisyonu, toksik kimyasalların arıtımı için önem taşımaktadır. Bu inhibisyonda substratın enzim katalizli giderimi substratın kendi yüksek konsantrasyonları tarafından yavaşlatılır. Substrat inhibisyonunda,  $\mu$  değeri, substratın başlangıç konsantrasyonunun artışı ile bir sınır değer olan  $\mu_{\max}$  değerine kadar artar. Ancak daha yüksek substrat konsantrasyonlarında bu değer altına düşer.

Haldene eğrisinin tepe noktasında  $d\mu/dS$  sifıra eşit olduğundan, eşitliğin birinci türevi alınıp sifıra eşitlendiğinde  $\mu_{\max}$  değerine karşı  $S$  değeri,  $S^* = (K_s \times K_i)^{1/2}$ ,  $\mu$  değeri ise  $\mu^* = \mu_{\max} / [2(K_s/K_i)^{1/2} + 1]$  olmaktadır (Leslie Grady *et al.* 1999).

Substrat inhibisyonunun büyüme hızı üzerine olan etkisini açıklamak için Haldane modelinden farklı olarak çeşitli matematiksel modeller türetilmiştir (Ucun 2008).

$$\mu = \mu_{\max} \left[ \exp\left(\frac{-S}{K_i}\right) - \exp\left(\frac{-S}{K_s}\right) \right] \quad \text{Edwards} \quad (2.7)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \exp\left(-\frac{S}{K_i}\right) \quad \text{Aiba et al.} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{S + K_s + \left(\frac{S^2}{K_i}\right) [1 + (S/K)]} \quad \text{Yano et al.} \quad (2.9)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S [1 + (S/K)]}{S + K_s + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \quad \text{Webb} \quad (2.10)$$

Kullanılan substrat miktarı başına üretilen hücre miktarı ürün katsayısı  $Y$  olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$Y = -\frac{r_g}{r_{su}} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.1 Monod kinetiğinin (Eşitlik 2.2) geçerli olduğu durumlarda Eşitlik 2.11 ile birlikte aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$r_{su} = -\frac{\mu X}{Y} = \frac{\mu_{\max} SX}{Y(K_s + S)} \quad (2.12)$$

$\mu_{\max}/Y$  ifadesi birim mikroorganizma başına maksimum substrat kullanım hızı olarak tanımlanır ve  $k$  ile gösterilir. Atıksu arıtım sistemlerinde logaritmik fazda büyüme gerçekleşirken, bir yandan da mikroorganizmaların ölüm ve diğer organizmalar tarafından parçalanmaları gibi faktörler nedeniyle üreme hızı azalır. Dolayısıyla net üreme hızı;

$$r_g' = \mu X - bX = \frac{\mu_{\max} SX}{(K_s + S)} - bX \quad (2.13)$$

$$r_g' = -Yr_{su} - bX \quad (2.14)$$

ile belirtilir. Net dönüşüm oranı ise;

$$Y_{net} = \frac{\text{Üretilen net hücre kütlesi}}{\text{Giderilen substrat kütlesi}} = \frac{r_g'}{r_{su}} \quad (2.15)$$

ile verilir. Yukarıdaki ifadeler Haldene kinetiğinin veya yeni model kinetiklerin geçerli olması durumunda uygun şekilde düzenlenmelidir.

#### 2.4. Jet Loop Biyoreaktörler

Biyoreaktörler; organik ve inorganik maddelerin mikroorganizmalar veya enzimler ile özel ürünlere dönüştürüldüğü sistemlerdir. Biyolojik dönüşümün sürekli olması için mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu maddelerin, sıcaklık ve pH gibi diğer çevre şartlarının ayarlanması ve kontrol edilmesi gerekmektedir. Ayrıca biyoreaktörde oluşturulan biyokütlenin miktarı ve kalış süresi de kontrol altına alınması gereken önemli bir parametredir (Schügerl 1991).

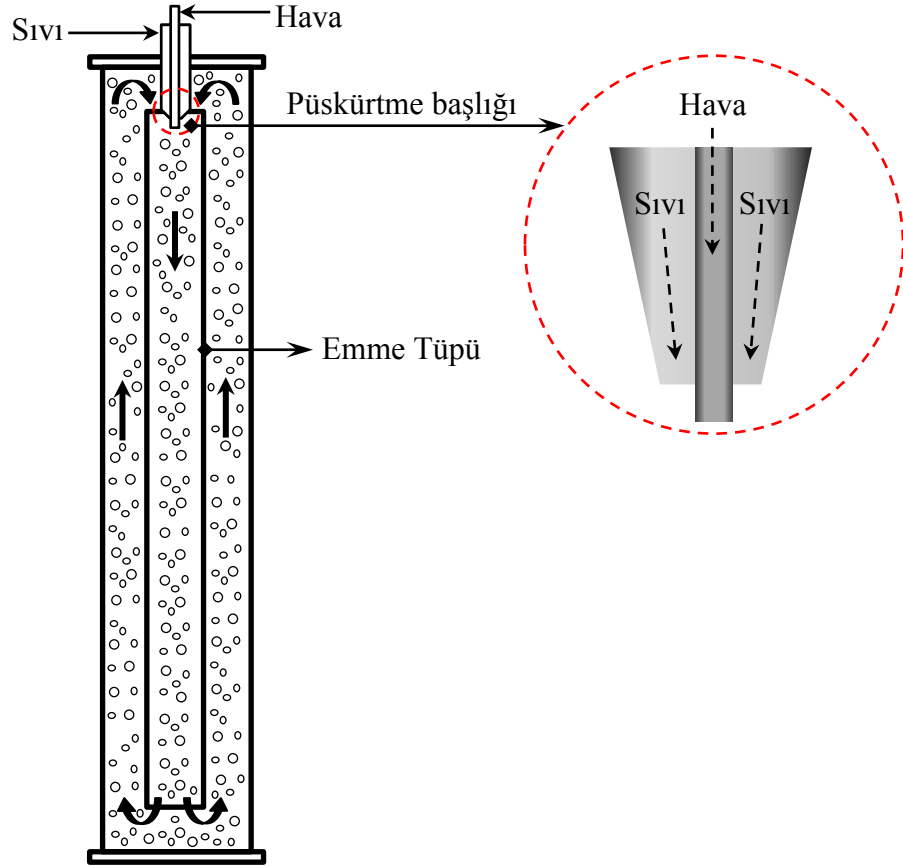
Biyolojik proseslerin işletilmesinde metabolik aktiviteyi, proses verimini ve enerji maliyetini etkileyen en önemli hidrodinamik parametre kütle transferidir. Biyoreaktörler arasında mukayese yapılmak istendiğinde ise sistemlerin kütle transfer katsayılarına bakılması gerekir. Klasik reaktörlerde kütle transfer hızının düşük olması nedeniyle yeni tip reaktörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu reaktörlerin gelişimi kabarcıklı

kolon ile başlamış olup gaz kaldırmalı reaktörler ve sonrasında jet loop reaktörler geliştirilmiştir (Yıldız 1999; Sajc *et al.* 2000; Farizoğlu 2003).

Jet loop reaktörler kimya endüstrisinde kullanılan, yüksek karışım ve kütle transfer verimlerine sahip kompakt reaktörlerdir. Bu reaktörler hidrolik sürücülü sistemler olup reaktörlere enerji girişi pompalar tarafından sağlanır. JLR sistemlerinde sıvı çevrimi ve gaz dağılımı jet akışı ile gerçekleşir. Gaz akışı, sıvı içerisinde yüksek türbülansla hareket eder böylece çok iyi bir karışım elde edilmiş olur (İmer 2011).

Genel olarak atıksu arıtımında kullanılan jet loop reaktörler, iki akışlı bir püskürtme başlığının (nozzle) tabana veya reaktörün üstüne yerleştirildiği, perdeli veya emme tüplü çok çeşitli dizaynları kullanılmaktadır. Ayrıca su çıkışının alttan veya üstten olduğu farklı modifikasyonları mevcuttur (Fakeeha *et al.* 1999; Jamshidi *et al.* 2001; Farizoglu *et al.* 2004; Salehi *et al.* 2005; Fadavi and Chisti 2005; Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005; Kouakou *et al.* 2005; Yildiz *et al.* 2005).

Püskürtme başlığının reaktör tabanına yerleştirildiği ve sıvı çıkışının reaktörün üstünden yapıldığı modifikasyonlar, atıksu arıtımında mevcut aktif çamur ile püskürtme başlığının tıkanması ihtimali ve oksijenin yeteri kadar sistemde kalamadan üst çıkıştan reaktörü terk etmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği modifikasyonlar jet loop reaktörün geliştirilmiş bir versiyonudur. Püskürtme başlığının reaktörün üstünde, emme tüpünün içerisine yerleştirilmesi ile sadece püskürtme başlığının tıkanması önlenmekle kalmayıp aynı zamanda gaz kabarcıkları, suyun kaldırma kuvvetinin aksi yönde hareket etmeye zorlandığı için kabarcıkların sistemde kalış süreleri de arttırılmış olmaktadır. Bununla beraber su çıkışının tabandan yapıldığı reaktör tiplerinde, suyun sadece bir kısmı sirkülasyona girmekte ve önemli bir kısmı çıkışa yönelerek sirkülasyona girmeden reaktörü terk etmektedir. Jet loop reaktörlerin yaygın olarak kullanılan dairesel kesitli, emme tüplü, püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği ve çıkışın yine üstten yapıldığı tipleridir (Yıldız 1999; Farizoğlu 2003). Yaygın olarak kullanılan bir jet loop reaktör Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan jet loop reaktör şekli

JLR'ler klasik reaktörlerle karşılaştırıldıklarında gerek performans gerek verim açısından oldukça fazla avantajlara sahiptirler. Bu avantajlar, basit inşaat, düşük yatırım ve işletme maliyetleri, aynı enerji girdisiyle klasik reaktörlere göre daha fazla sirkülasyon, çok iyi seviyede gaz dispersiyonu, klasik karıştırılmalı reaktörlere göre yüksek ısı ve kütle transferi, oldukça homojen konsantrasyon ve ısı profilinin sağlanabilmesi, reaktör içerisinde hareketli hiçbir parçanın bulunmaması ve pilot tesis ölçekten endüstriyel ölçüğe rahat geçiş olarak sıralanabilmektedir (Yıldız 1999; Farizoğlu 2003; Ucu 2008).

Biyolojik atıksu arıtımında ihtiyaç duyulan oksijenin karşılanabilmesi için oksijen transfer kapasiteleri yüksek reaktörlerin kullanılması zorunludur. Dolayısıyla JLR'ler yüksek kütle transfer özelliklerinden dolayı endüstriyel atıksuların arıtılmasında

rahatlıkla kullanılabilir (Bloor *et al.* 1995; Petruccioli *et al.* 2002; Farizoglu *et al.* 2004; Eusebioa *et al.* 2007).

## 2.5. Membran Prosesler

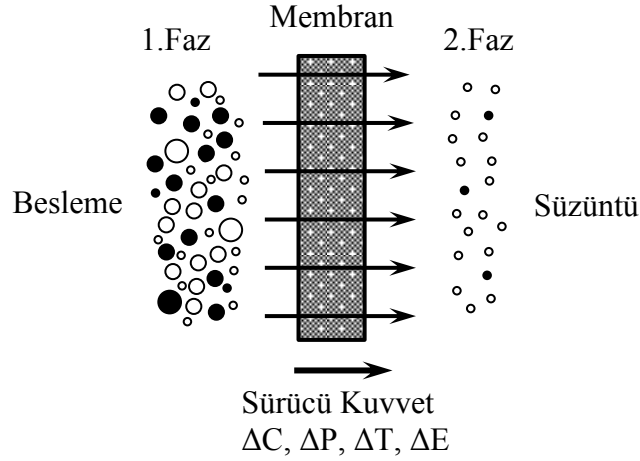
Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzemeye verilen bir isimdir. Membran teknolojisi üretim proseslerinin yeniden yapılandırılması, çevre ve halk sağlığının korunması ve sürdürülebilir büyüme için yeni teknolojiler sunmaktadır (Wang *et al.* 2011). Farklı ayırma prensipleri ve mekanizmalarına sahip çok sayıda membran prosesinin geliştirilmesi ve bunların partiküllerden moleküllere kadar birçok maddenin sıvı ortamlardan ayrılmasında karşılaşılan problemlere etkili çözümler getirmesi nedeniyle günümüzde bu prosesler birçok alanda kullanılmaktadır (Mulder 1996). Membranlar, su ve atıksu arıtımında mevcut en iyi teknoloji olarak kabul edilir. Tatlı su kaynaklarının azlığı ve nüfus artış hızının artmasıyla artan endişelerin yanı sıra, daha sıkı su kalite yönetmelikleri membran teknolojilerinin benimsenmesi için başlıca nedenlerdir (Wang *et al.* 2011).

Membran filtrasyonu, basit bir mekanik ayırma prosesi olup katı-sıvı ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeyen bu proseste, farklı büyüklükteki çözünmüş moleküllerin ve kolloidal maddelerin besleme çözeltilisi ortamından ayrıştırılması sağlanabilmektedir. Membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında kullanılması aşağıdaki avantajları beraberinde getirmekte olup, bu avantajlarından dolayı su veya atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Mulder 1996; Yıldız 1999; Aydın 2006).

1. Membranlar yapı olarak modüler olduğundan kolaylıkla genişletilebilirler.
2. Sürekli çalışabilme özelliği ve otomasyon kolaylığı sağlarlar.
3. Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahiptirler.
4. Düşük bakım maliyeti gerektiren az sayıda hareketli parça içerirler.
5. Kirleticilerin kimyasal yapılarına veya biçimine etki etmezler.

6. Ayırma işleminde hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmezler.
7. Su veya atıksuyun özelliklerindeki değişimlerden fazla etkilenmezler.

Membran proseslerde filtrasyon ya da ayırma mekanizması, besleme ve süzüntü olarak isimlendirilen iki faz arasında gerçekleşir. Membranın her iki tarafında yer alan bu fazlar arasındaki taşınım veya kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler ise Şekil 2.8'de gösterildiği üzere, basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel fark olabilir (Mulder 1996).



**Şekil 2.8.** Membran ayırma mekanizması şematik görünümü

Su arıtımında membran filtrasyonu uygulaması, içme suyu arıtımı, biyolojik atıksu arıtımı ve saf su üretimi gibi alanlarda kullanılmakta olup fazlar arası ayırmada yaygın olarak basınç farkından yararlanılmaktadır. Su ve atıksu arıtımında basınç farkının kullanıldığı membran filtrasyon uygulamaları mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) olup bu proseslerin başlıca özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.



**Çizelge 2.6.** Yaygın olarak kullanılan membran proseslerin başlıca özellikleri

Membran Proses	Ayırma Mekanizması	Ayırma Büyüklüğü	Tipik İşletme Basıncı
MF	Eleme	0,1-1 µm	0,5-2 bar
UF	Eleme	1-100 nm	1-5 bar
NF	Difüzyon+Ayırma	~ 1 nm	3-15 bar
RO	Difüzyon+Ayırma	< 1 nm	10-60 bar

Bir membran prosesinin performansı veya etkinliği genel olarak iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan süzüntü akısıdır. Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır (Yıldız 1999). Akı ve rejeksiyon, membran filtrasyon performansının kritik bir ölçüsü olarak, tüm arıtma maliyetlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Aydiner 2006).

Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği ise, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır. Bir membran proste rejeksiyon olayı aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.16)$$

Bu denklemde  $C_P$  ve  $C_F$  sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu olarak tanımlanır. R değeri “1” olduğunda çözünen madde membran tarafından tamamen tutulmuş, “0” olduğu zaman ise çözünen ve çözücünün membrandan tamamen geçtiği yani membranda bir tutulmanın olmadığı anlaşılmaktadır (Yıldız 1999).

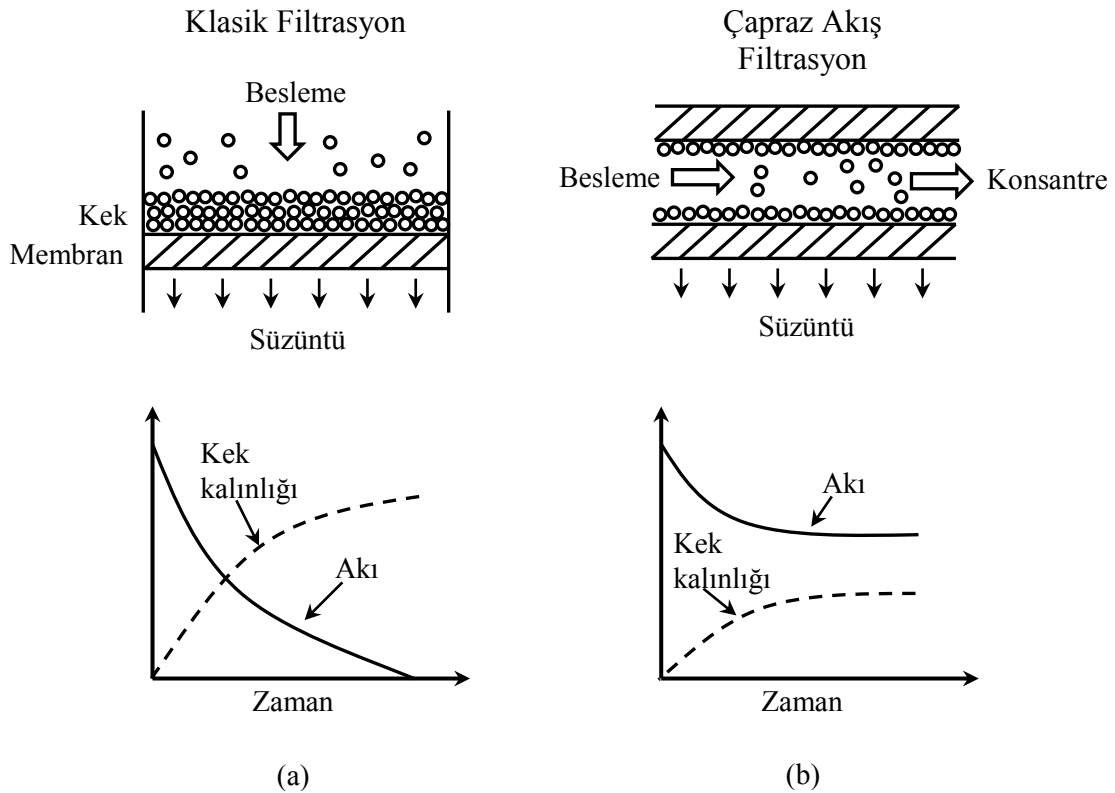
Membrandan geçen sıvının miktarı, basınçlı membran prosesler için, basınç farkı, membran gözenek boyutu ve dağılımı, hedef kirleticinin moleküler büyüklüğü, membranın ve sıvının fizikokimyasal yapısı, prosesin işletme koşulları vb. pek çok değişkene bağlıdır. Genel olarak bir membrandan geçen akı (J);

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.17)$$

denklemleri ile verilmektedir. Membran akısı bir membran filtrasyon sisteminde ölçülmesi gereken en önemli parametredir. Bir membranın; sudan ayrılması istenenleri mümkün olan en yüksek derecede membrandan geçirmemesi, suyu ise olabildiğince fazla miktarda geçirmesi beklenir (Ucun 2008).

Membran yüzeyinde katıların büyük miktarlardaki birikimi, sistemin taşınım ve rejeksiyon karakteristiklerinin tamamen değişmesine sebep olan ikincil bir membran oluşmasına sebep olur. Zamanla membrandan geçemeyen maddelerin yüzeyde birikmesi sebebiyle membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden daha derişik bir ortam oluşur ve membrana yaklaştıkça bu derişim artarak, membran yüzeyinde maksimum olur. Bu olaya “konsantrasyon polarizasyonu” adı verilir. Basıncın etkisiyle bu biriken maddelerin sıkışması sonucu jel tabakası oluşur ve bu tabaka membranın, ileri derecede kirlenmesine yol açar ve akının düşmesinde etkisi oldukça büyüktür. Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesini birbirinden ayırmak zordur. Membran yüzeyindeki bu olay, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir veya temizlenemez denilen kalıcı kirlenmeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Membran kirlenmesi, ön arıtım ihtiyacını, temizleme gereksinimlerini, işletim şartlarını, maliyeti ve performansı etkilediği için membran sisteminin işletimi ve dizaynında oldukça önemlidir. Bu yüzden membran seçiminde membranın nasıl temizleneceği ve ne gibi maddeler kullanılacağı göz önüne alınmalıdır. Membranların temizlenmesinde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler arasında; asitler, bazlar, indirgeyici ve yükseltgeyiciler, deterjanlar, organik çözücüler ve enzimler gösterilebilir (Yıldız 1999; Tchobanoglous *et al.* 2004; Ucun 2008).

Sıvı akımlarda filtrasyon tekniği, klasik (Dead-End) ve çapraz akışlı (Crossflow) olmak üzere iki farklı biçimde uygulanmaktadır. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.9’da verilmiştir (Cheryan 1998). Klasik membran filtrasyonunda membran porları çok kısa sürede dolar ve membran üzerindeki kirletici maddelerin birikimi çok hızlı bir şekilde meydana gelir. Çapraz akışlı filtrasyonda ise suyun membrana teğet bir şekilde yüksek hızla geçmesi sağlanarak, membran üzerindeki kirletici maddelerin birikiminin azaltılması amaçlanmaktadır. Membran üzerinde oluşan ikincil membranın kalınlığı, klasik filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akışlı filtrasyonda belli bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda çapraz akış tekniği kullanılmaktadır (Yıldız 1999; Tchobanoglous *et al.* 2004).

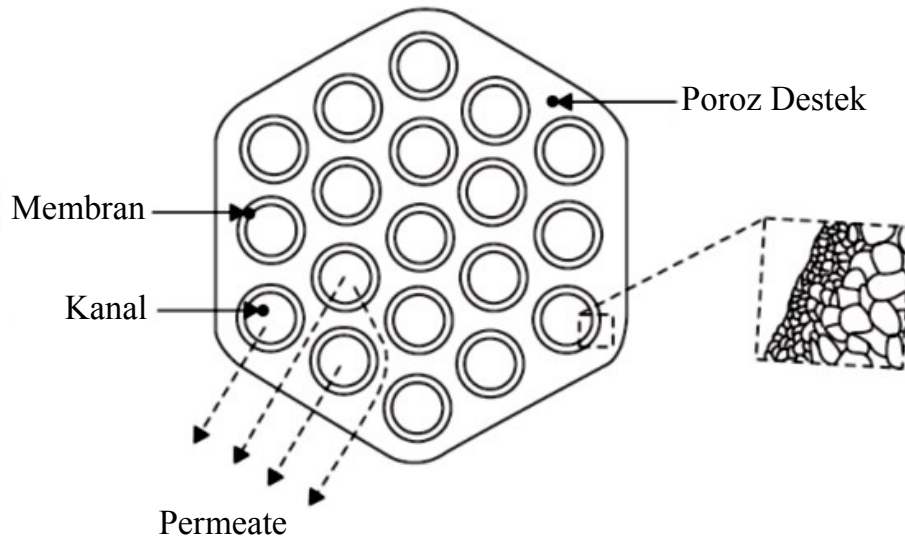


**Şekil 2.9.** Klasik filtrasyon (a) ve çapraz akışlı filtrasyonda (b) akı azalması ve kek kalınlığı

Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya

sentetik, organik veya inorganik, gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik gibi çeşitli şekillerde olabilirler. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir (Zhou and Smith 2002). Genel olarak membran arıtma sistemlerinde kullanılan membran malzemeler için kimyasal ve termal stabilitenin yanı sıra yüksek dayanım şartı aranmaktadır. Ayrıca, küçük basınç farklarında yüksek filtrasyon hızları sağlayabilmeleri bakımından yüksek poroziteye sahip membranlar, uygulamada daha çok tercih edilmektedir (Aydiner 2006). Bu bakımdan seramik membranların kullanımını giderek artmaktadır.

Seramik membranlar (SM) bir veya daha fazla tabakadan veya birden çok seramik malzemesinden üretilebilirler. Yaygın olarak kullanılan seramik membran malzemeleri  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_3$ ,  $SiO_2$  veya bunların kombinasyonudur. Çoğu ticari seramik membranlar disk, levha veya tübüler konfigürasyondadır. Genellikle disk veya tabaka membranlar kullanılarak, bir levha veya çerçeve modülüne veya membran tüpleri kullanılarak, bir boru şekilli modüle monte edilebilirler. Birim hacim başına düşen yüzey alanını arttırmak amacıyla Şekil 2.10'da verilen çok kanallı monolitik elemanlar geliştirilmiştir. Bu monolitik elemanlar modüller halinde kombine edilebilir.



**Şekil 2.10.** Çok kanallı monolitik membran elemanının kesiti

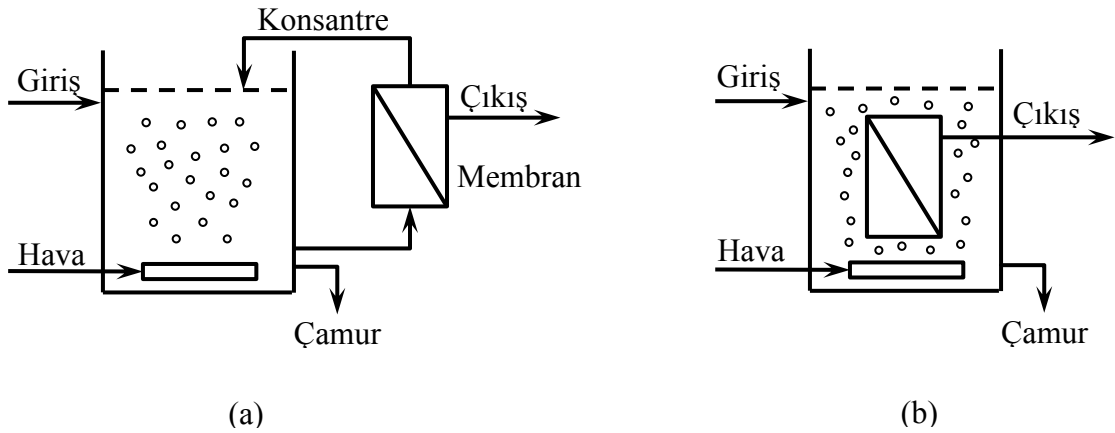
Seramik membranların atıksu arıtımında kullanımına yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Seramik membranlar polimerik membranlarla kıyaslandığında aşağıdaki avantajları beraberinde getirmekte olup bu avantajlarından dolayı su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Benito *et al.* 2007; Li 2007; Hofs *et al.* 2011; Lee *et al.* 2013).

1. En az 10 yıl süren filtre ömrü vardır
2. Membran yenileme maliyetleri polimerik membranlara nazaran daha düşüktür
3. Kimyasal olarak temizleme süresi daha kısadır
4. Sürekli geri yıkanabilir olması geri yıkama sıklığını azaltır
5. Bakım gereksinimi son derece azdır
6. Düşük basınçlarda (1-3,5 bar) çalışabildiği gibi yüksek basınçlarda (10-20 bar) da çalışabilir. Basınç değişiminden etkilenmez.
7. Kimyasal maddelerden etkilenmez. Bu nedenle geri yıkamada sorun oluşturmaz.
8. 0-14 pH aralığında çalışır.
9. Çok dar bir por boyut dağılımı vardır. Bu ayırma etkinliğini belirlemede çok önemlidir. Çıkış suyu kalitesi çok iyidir.
10. Polimerik membranlar gibi yırtılma, çatlak oluşturma ve çürüme özellikleri yoktur.
11. Aynı yüzey alanına sahip polimerik membranlara nazaran daha yüksek akı sağlar.
12. Çok yüksek sıcaklıklarda çalışabilir. Çalışma üst sıcaklığı kullanılan contaların dayanımına bağlıdır.
13. Organik kirleticilerin neden olduğu membran kirlenmesinde yüksek sıcaklıklara çıkılarak porların temizlenmesi sağlanabilir.

Dezavantajları ise birim hacim başına membran yüzey alanı polimerik membranlara nazaran daha düşüktür. Ayrıca seramik membran üretiminin polimerik membranlara göre daha pahalı olması söylenebilir (Li 2007).

## 2.6. Membran Biyoreaktörler (MBR)

Membranlar katı sıvı ayırma yeteneklerinden dolayı biyolojik reaktörler ile kombine edilerek kullanılmakta olup bu kombinasyon membran biyoreaktör (MBR) olarak adlandırılmaktadır. Membran ünitesinde süspansiyon katıların ve biyolojik parçalanmayı gerçekleştiren mikroorganizmaların, arıtılan sudan ayrılması sağlanır. Klasik aktif çamur sistemlerinden farkı, son çöktürme havuzu yerine mikrofiltrasyon ya da ultrafiltrasyon membranlarının kullanıldığı sistemlerdir. Membran biyoreaktörler iki temel konfigürasyona sahip olup bunlardan birincisi biyoreaktörün dışına yerleştirilen harici bir membrandan karışım sıvısının geçirildiği çapraz akışlı membran biyoreaktör (Şekil 2.11.a) ikincisi ise membranın, biyoreaktör içerisine yerleştirildiği batık membran biyoreaktörlerdir (Şekil 2.11.b).



**Şekil 2.11.** Membran biyoreaktör konfigürasyonları (a) harici ve (b) batık

Membranın reaktör dışına yerleştirildiği işletme durumunda besleme sıvısı bir sirkülasyon pompası yardımıyla membran modülüne iletilerek süzüntü dışarı alınırken konsantre biyoreaktöre geri devredilir. Sirkülasyon pompasının sağladığı yüksek çapraz akış hızı ile membran basıncı, membran yüzeyinde askıdaki katı maddelerin birikimini azaltmaktadır. Bu konfigürasyon basit olmakla birlikte kek oluşumu üstünde doğrudan hidrodinamik kontrol sağlamaktadır (Chang *et al.* 2002; Farizoğlu 2003). Bu yaygın

uygulamada çapraz akış hızını sağlamakta karşılaşılan yüksek enerji maliyeti nedeniyle, içerisinden arıtılmış suyun emildiği batık membranların geliştirilmesine yol açmıştır. Batık sistemlerde ayırma işlemi biyoreaktör içinde gerçekleşmektedir. Membran basıncı membran üstündeki suyun hidrolik basıncından elde edilmekte ya da bir vakum pompası tarafından sağlanmaktadır. Bu vakum pompası çapraz akışlı MBR'a kıyasla düşük bir basınçla çalışmaktadır. Batık MBR sistemleri karışımı sağlamak ve kek oluşumunu azaltmak amacıyla iri kabarcıklı havalandırmadan faydalanmaktadır. Havalandırma yoğunluğu membran yüzeyine yakın kabarcık hareketleriyle birlikte membranda kek oluşumunun kontrol edilmesinde önemli bir parametredir. Bu iki konfigürasyonun karşılaştırılması Çizelge 2.7'de verilmiştir.

**Çizelge 2.7.** Harici ve batık MBR'ların karşılaştırılması (Yiğit 2007)

Harici MBR	Batık MBR
Havalandırma maliyeti düşük	Havalandırma maliyeti yüksek
Yüksek akı (Küçük alan gereksinimi)	Düşük akı (Büyük alan gereksinimi)
İlk yatırım maliyeti düşük	İlk yatırım maliyeti yüksek
İşletme maliyeti yüksek	İşletme maliyeti düşük
Daha sık temizleme (Kimyasal madde sarfiyatı fazla)	Nadir temizleme (Kimyasal madde sarfiyatı az)

Aktif çamur sistemlerinde çözünebilir maddelerin havalandırma havuzundaki biyolojik dönüşümünden sonra, iyi bir çıkış suyu kalitesi elde edebilmek için oluşan biyokütlenin sudan mutlaka uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem ise oluşan flokların son çöktürme havuzlarında çöktürülerek giderilmesi ile sağlanmaya çalışılır. Oluşan floklar mikrobiyal topluluklar olduklarından, bunların üremelerini etkileyen tüm faktörler çökeltme özelliklerini de etkilemektedir. Substrat giderme hızı mikroorganizma konsantrasyonu ile orantılı olduğundan, amaç mikroorganizma konsantrasyonunu arttırmak olacaktır. Ancak klasik havalandırma havuzlarında 3-6 g/L arasında AKM değerini, daha fazla arttırmak zordur. Membran ayırma teknikleri kullanılarak çıkış suyundan çökeltme özellikleri ne olursa olsun, tüm çamurları ayırmak mümkündür. Bu şekilde daha yüksek organik yükler altında çalışılabildiği gibi, reaktör içerisindeki

biyokütle konsantrasyonu da arttırılabilmektedir (Tchobanoglous *et al.* 2004; Lübbecke *et al.* 1995; Male and Pretorius 2001).

Membran biyoreaktör olarak seramik membranlardan yararlanılması geri yıkama konusunda getirdiği avantajlar sayesinde giderek artan bir biçimde tercih edilmektedir. MBR'ler konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile karşılaştırıldığında önemli avantajlar sağlamaktadır. Bunlar;

1. Son çöktürme havuzu ortadan kalkar. Böylece arıtma tesisinin kapsadığı alan azalır.
2. Son çöktürme havuzunun aksine, biyolojik katıların ayrılma etkinliği aktif çamurun miktarı ve kalitesine bağlı değildir.
3. Tüm mikroorganizmaların sistemde tutulabilmesi nedeniyle mikroorganizma konsantrasyonu artar ve bu nedenle aynı kirlilikteki atığı arıtmak için gereken reaktör hacmi de azalır.
4. Tam bir katı sıvı ayrımı yapılabildiği için, çamur yaşı hidrolik alıkonma süresinden bağımsız olur. Daha hassas çamur yaşı kontrolü yapılabilir.
5. Reaktörler klasik sistemlere nazaran çok daha yüksek çamur yaşlarında çalıştırılabilir. Dolayısıyla daha az atık aktif çamur oluşur ve çamur işleme maliyeti düşer.
6. Klasik sistemlerdeki çamur kabarması ve yükselmesi problemlerine rastlanmaz.
7. Gelecekte ki sıkı deşarj standartlarına uyum sağlayabilir.
8. Estetik görünüme sahip ve koku problemleri daha azdır.
9. Gelecekteki kapasitesi kolayca genişletilebilir.
10. Sistemin otomasyonu ve işletimi klasik sistemlere göre çok daha kolaydır.
11. Atıksuyun özelliklerindeki değişimlerden fazla etkilenmezler.
12. Çıkış suyunda mikroorganizma bulunmaması ilave dezenfeksiyon ünitelerine olan ihtiyacı kaldırır.
13. İyi bir arıtılmış su kalitesi sağlayabilir. Bu nedenle arıtılmış su yeniden kullanılabilir.
14. Membran üzerinde oluşan kek tabakası ilave bir arıtım sağlayabilir.



olarak sıralanabilir (Yıldız 1999; Uçun 2008; Wang *et al.* 2011). Membran biyoreaktörler bu avantajlarından dolayı atıksu arıtımında kullanımı giderek artmaktadır.

Aerobik biyoreaktörlerde membran kullanımı ile artan biyokütle konsantrasyonu, arıtma sistemine verilmesi gereken hava miktarının da artışı beraberinde getirmektedir. Yüksek organik yüke sahip atıksuların klasik sistemlerle arıtılmasında havalandırmanın yetersiz kalması, yüksek oksijen transferi sağlayan reaktörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Klasik arıtma sistemlerden çok daha yüksek kütle transfer yeteneğine sahip JLR'lerin kullanımı, yüksek organik yük içeren atıksuların arıtımında giderek yaygınlaşmaktadır. Evsel atıksulardan 200-400 kat daha yüksek bir organik madde içeriğine sahip olan zeytin karasuyunun biyolojik arıtımı için ihtiyaç duyulan oksijen transferini sağlamak amacıyla bir jet loop membran biyoreaktör kullanılarak organik madde giderim performansı araştırılmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

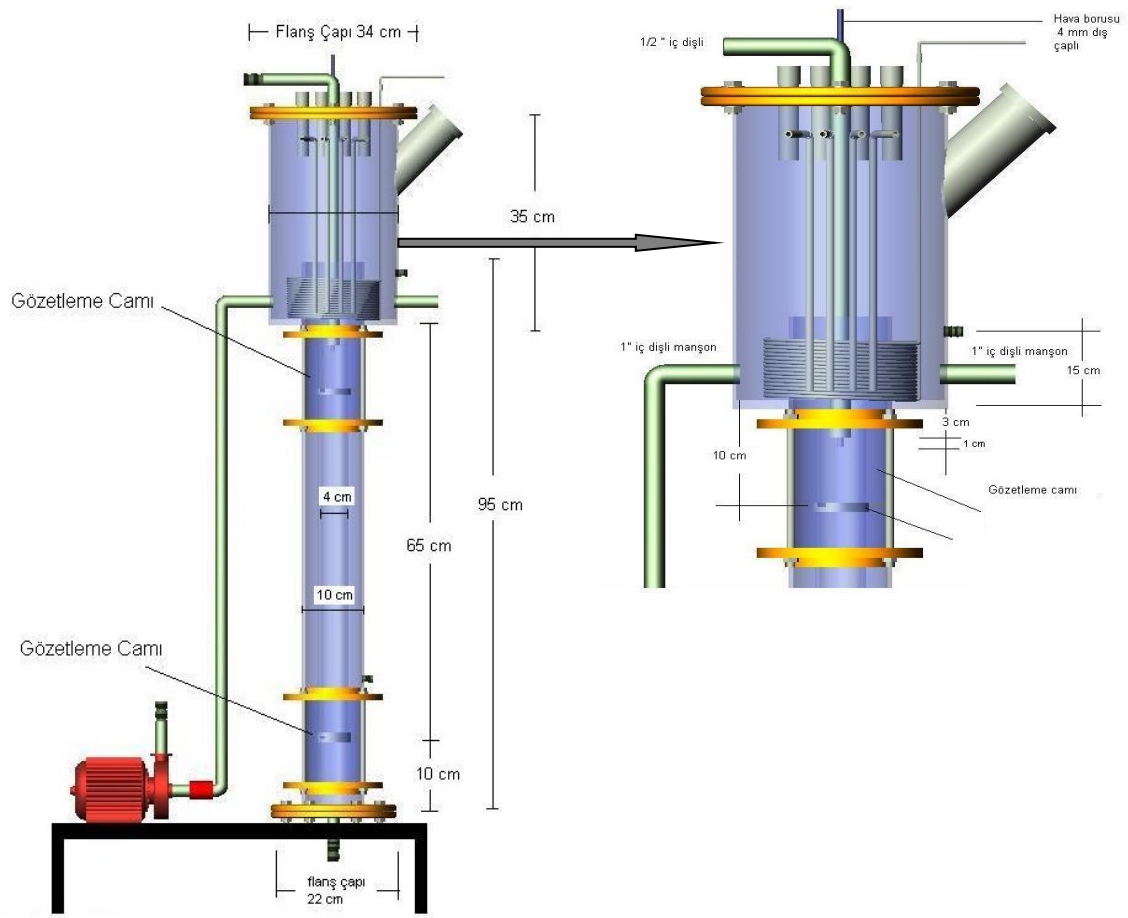
#### 3.1. Jet Loop Reaktör

Paslanmaz çelikten imal edilen reaktör iç içe geçmiş iki adet silindirik borudan oluşmaktadır. İçteki daha küçük olana emme borusu adı verilir. Bir sirkülasyon pompası tarafından basılan sıvı ile ayrı bir hattan gelen hava püskürtme başlığı içerisinden geçerek emme borusunun içine püskürtülür. Emme borusunun içerisinde ilerleyen iki fazlı akıntı reaktörün tam altındaki çarpma levhasına çarpar ve yanlardan yukarı yönelerek ilerler. Emme borusu hizasına gelen ve hava kabarcıkları barındıran sıvının bir kısmı basınç farkından dolayı tekrar emme borusunun içine çekilir ve çevrime devam eder. Reaktörün en üstündeki daha geniş bölme ise gaz alma tankı olarak isimlendirilir. Kullanılan reaktöre ait fotoğrafları Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Reaktöre ait çeşitli görüntüler

Deneyleerde kullanılan jet loop reaktörün boyutları ise Şekil 3.2’de verilmiştir. Borulama ve diğer bağlantıların (vana, debimetre, ısı değiştirici, sıcaklık sensörü ve çözünmüş oksijen ölçüm haznesi) olduğu fotoğraf ise Şekil 3.7’de verilmiştir. Jet loop biyoreaktörlerin ana amacı atıksu ile havayı farklı oranlarda çarpıştırılarak karıştırmak suretiyle atıksuya oksijen difüzyonunu arttırmak ve mikroorganizmaların organik maddeyi daha etkin bir şekilde parçalamalarını sağlamaktır.



**Şekil 3.2.** Deneyleerde kullanılan reaktörün boyutları

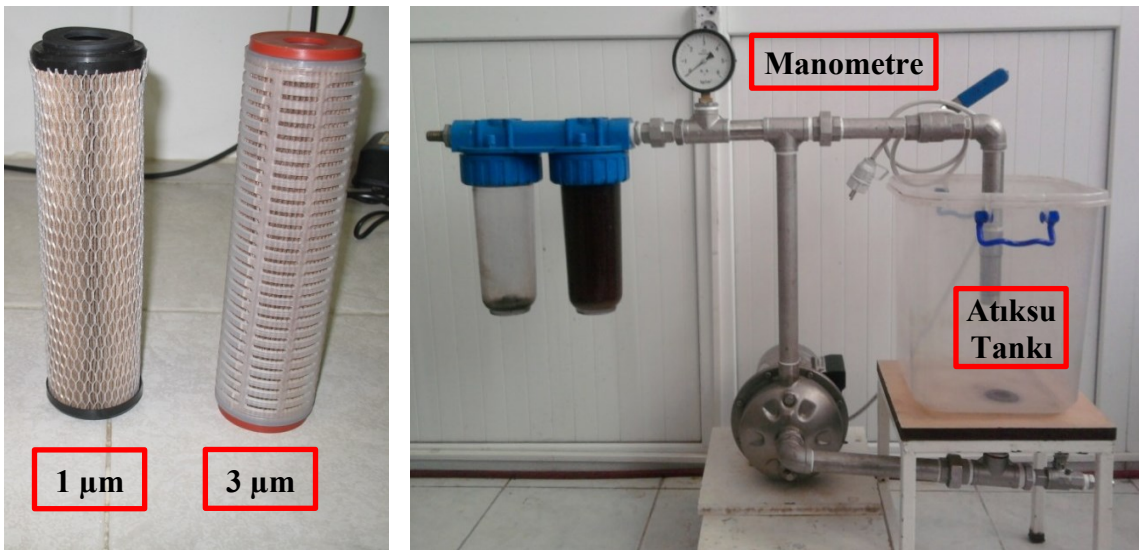
Çeşitli biçimlerde tasarlanmış püskürtme başlıkları olmakla birlikte, denemelerde iç içe geçmiş iki borudan oluşan basit bir püskürtme başlığı kullanılmıştır. Bu püskürtme başlığının fotoğrafı Şekil 3.3’te gösterilmektedir. İçteki havanın verildiği boru, 6,4 mm dış çapa ve 4 mm iç çapa sahiptir. Dıştaki boru ise 15,7 mm iç çapa sahiptir.



**Şekil 3.3.** Püskürtme başlığı fotoğrafı

### 3.2. Ön Arıtımda Kullanılan Bez Filtreler ve Seramik Membran Filtre

Ön arıtım amacıyla zeytin karasuyu 24 saatlik bir çökelme süresi sonunda sırasıyla  $3\mu\text{m}$  ve  $1\mu\text{m}$ 'lik polipropilen destekli cam yününden imal edilmiş bez filtrelerden süzülmüştür. Bez filtrelerin uzunluğu 25 cm ve yüzey alanı  $0,46\text{ m}^2$  olup maksimum 2 bar basınç altında işletilmiştir. Kullanılan bez filtreler ve filtre düzeneği Şekil 3.4'de verilmiştir.



**Şekil 3.4.** Bez filtreler ve klasik filtrasyon düzeneği

Bez filtrelerden geçen atıksu daha sonra seramik membranın kullanıldığı bir mikrofiltrasyon sisteminde tam bir katı sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Mikrofiltrasyon sisteminde kullanılan seramik membran filtre özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Ayrıca seramik membran filtre ve filtrenin yerleştirildiği membran modülüne ait fotoğraflar Şekil 3.5’te verilmiştir. Ön arıtımda kullanılan mikrofiltrasyon ünitesinin şematik görünümü ve ona ait fotoğraf ise Şekil 3.6’da verilmiştir.

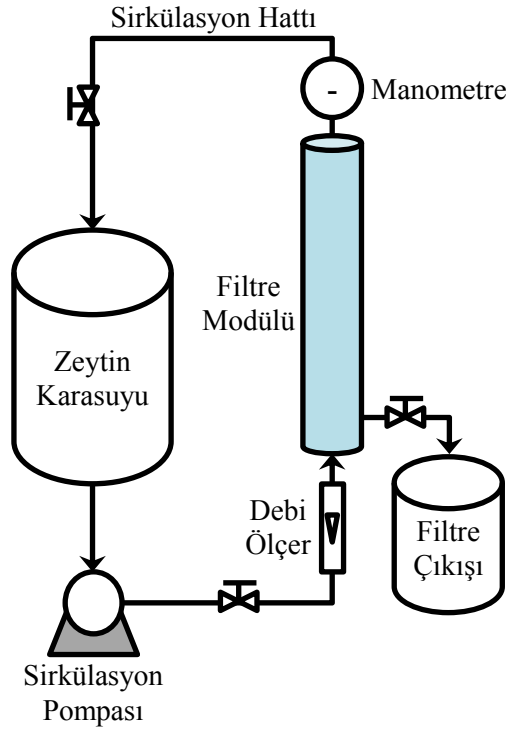
**Çizelge 3.1.** Seramik membran filtre özellikleri

Seramik membran özellikleri	
Membran materyali	%99 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>
Por çapı	0,1 $\mu$ m
Kanal sayısı	37
Kanal çapı	3,6 mm
Membran alanı	0,418 m <sup>2</sup>
Ağırlık	2,40 kg
Dış çap	40 mm
Uzunluk	1000 mm
pH aralığı	0-14
Sıcaklık	<150°C
Akış yönü	İçten dışa



**Şekil 3.5.** Seramik membran filtre ve filtre modülü'ne ait resimler



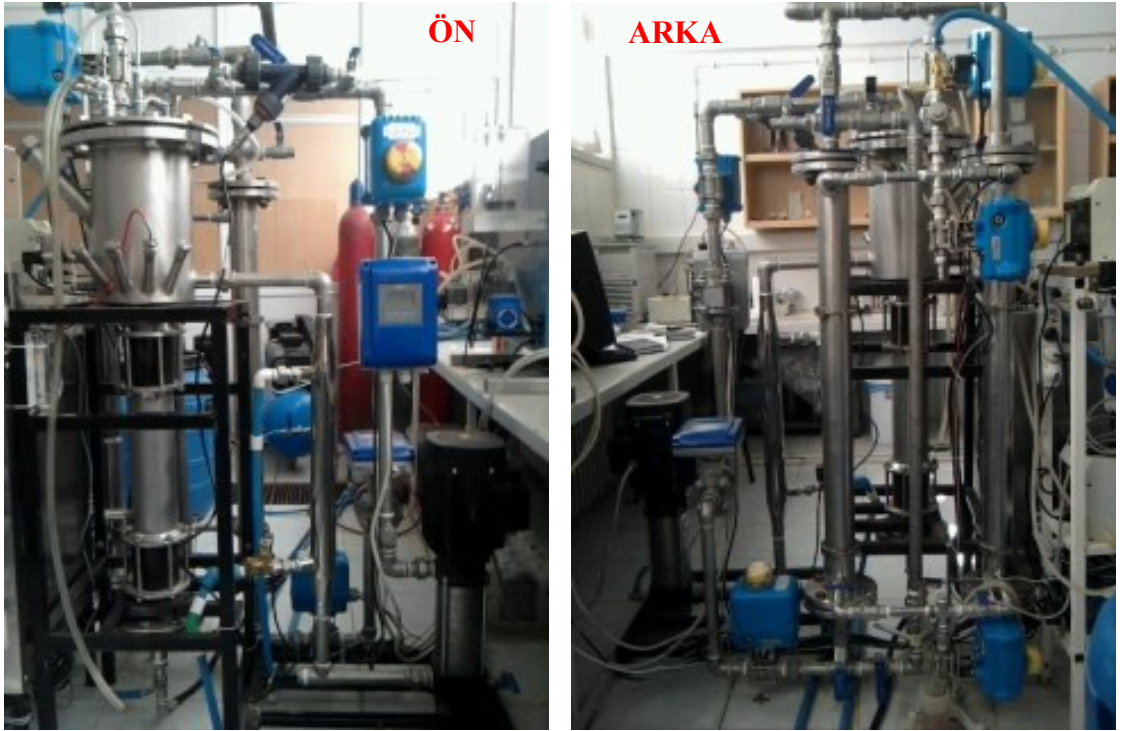


**Şekil 3.6.** Zeytin karasuyunun ön arıtımı amacıyla kullanılan mikrofiltrasyon ünitesi şematik görünümü ve fotoğrafı

Zeytin karasuyunun sürekli arıtımında kullanılan seramik membran ile ön arıtımda kullanılan seramik membranın özellikleri aynıdır. Sürekli arıtımda membran kirlenmesini önlemek amacıyla 5 dakika'da bir 1 dakika boyunca 4-5 bar'lık hava ile geri yıkanmıştır. Hedef akı'nın karşılanamadığı durumlarda seramik membran filtre kimyasal ile geri yıkanmıştır. Kimyasal geri yıkama prosedürü sırasıyla %3'lik sodyum hidroksit çözeltisinde 1 saat, çeşme suyunda 0,5 saat ardından %3'lik nitrik asit çözeltisinde 1 saat ve son olarak çeşme suyunda 0,5 saat beklemeye bırakılmış ve tekrar devreye alınmıştır. Bu işlem sırasında sistem yedek membran ile çalışmaya devam etmiştir.

### 3.3. Jet Loop Membran Biyoreaktör

Çelikten imal edilmiş olan jet loop reaktör (Şekil 3.1) ve ona entegre edilen silindirik seramik membran modülü (Şekil 3.5) ile oluşturulan jet loop membran biyoreaktör (JLMBR) sistemine ait fotoğraf Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Denemelerde kullanılan JLMBR'nin fotoğrafı

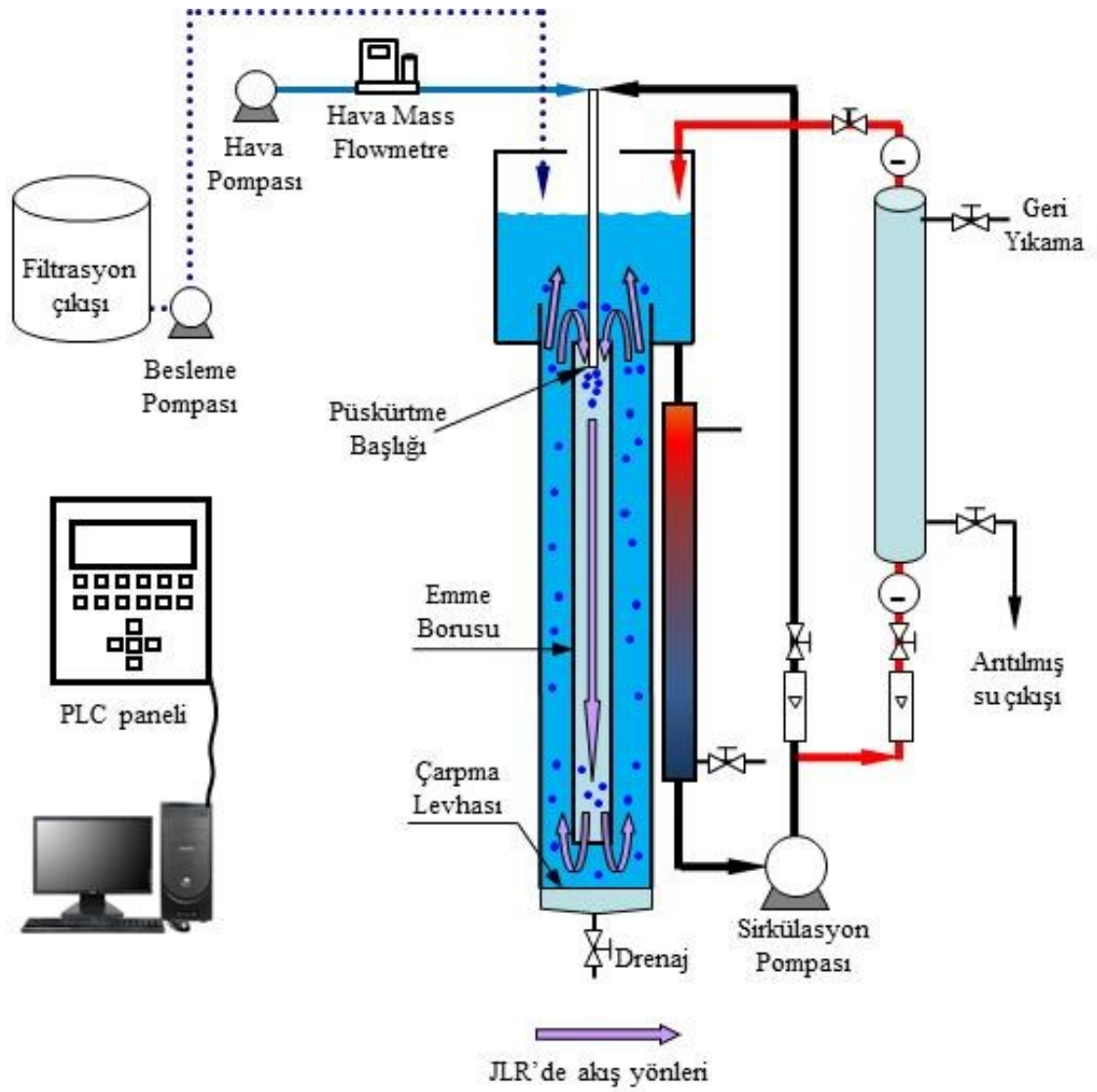
Membran biyoreaktör sisteminin daha etkin bir biçimde işletilmesinin sağlanması, sürekli operatör gözetimine olan gerekliliğin ortadan kalkması, sistemle ilgili çeşitli parametrelerin daha düzenli bir biçimde kaydedilmesi için JLMBR sistemine PLC (Programlanabilir Mantıksal Kontrolcü) esaslı olan otomatik kontrol ünitesi (Şekil 3.8) entegre edilmiştir. Kontrol ünitesinde aç-kapa ve oransal vanalar, sıvı seviye kontrol elemanı, basınç, sıcaklık, pH ve çözülmüş oksijen sensörleri yer almakta olup, otomasyon sistemi için kullanılan yazılım SCADA dır. Otomasyon sistemine ait yazılım





Sürekli sistemde bazı parametreler otomatik olarak kontrol edilmektedir. Sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}\pm 0,5$  olacak şekilde aç/kapa (on/off) vana ile çeşme suyu kullanılarak kontrol edilmiştir. Sıvı seviyesi otomasyondan bağımsız ayrı bir sıvı seviye kontrol ile membran çıkışına yerleştirilmiş ve yüksek akı değerlerinde besleme debisinden fazla olan suyun tekrar reaktöre gönderilmesiyle kontrol edilmiştir. JLMBR’de membran debisi ve JLR’de ki sirkülasyon debisi ise oransal kontrollü vanalar kullanılarak kontrol edilmiştir.

Karasuyun sürekli arıtımında kullanılan püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün şematik görünümü ise Şekil 3.10’da verilmektedir.



**Şekil 3.10.** Denemelerde kullanılan jet loop membran biyoreaktör sisteminin akış şeması

### 3.4. Zeytin Karasuyu

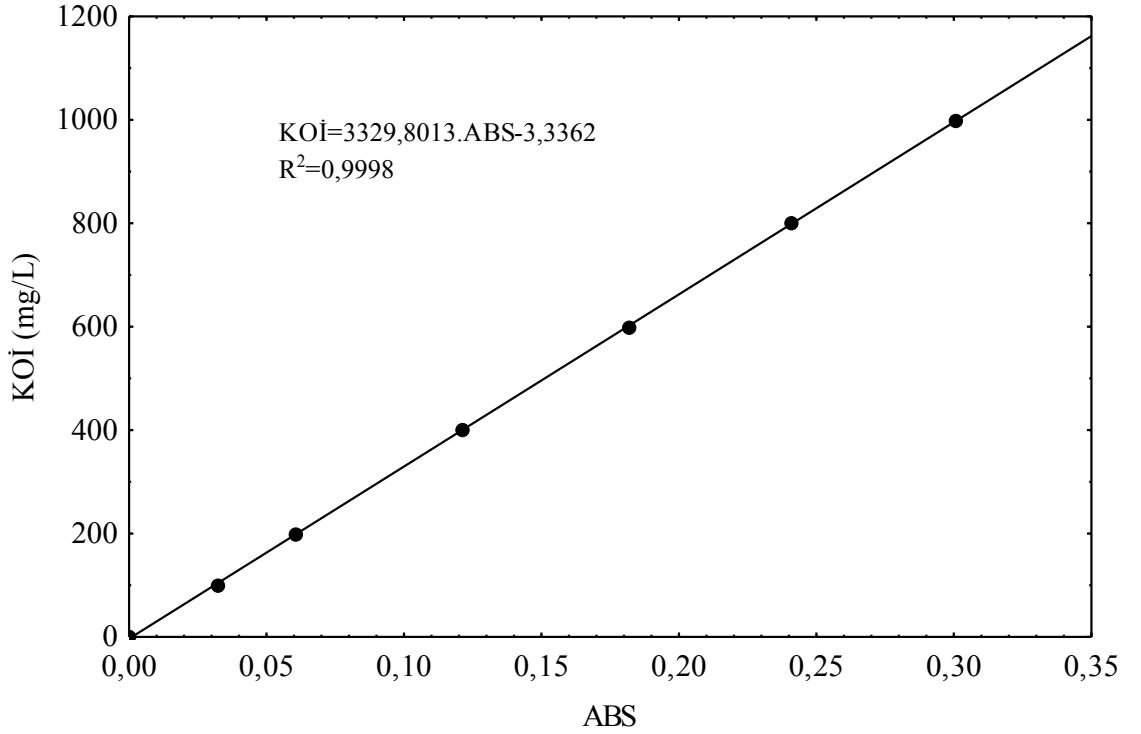
Zeytin karasuyunun karakteristiği kullanılan zeytinin çeşidine, üretim yöntemine ve bekletme süresine göre farklılıklar göstermektedir. Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Balıkesir ilinin Edremit ilçesinde üretim yapan bir tesisten alınmıştır.

### 3.5. Kullanılan Aktif Çamur

Erzincan Evsel Atıksu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan alınan aktif çamur karbon kaynağı olarak zeytin karasuyu ile beslenerek mikroorganizmaların zeytin karasuyuna adaptasyonu sağlandıktan sonra jet loop reaktöre alınmıştır. Zeytin karasuyunda mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu azot kaynağı yetersiz olduğundan dolayı azot ihtiyacı  $\text{NaNO}_3$  eklenerek C:N=100:5 olacak şekilde ilave edilmiştir.

### 3.6. KOİ Analizi

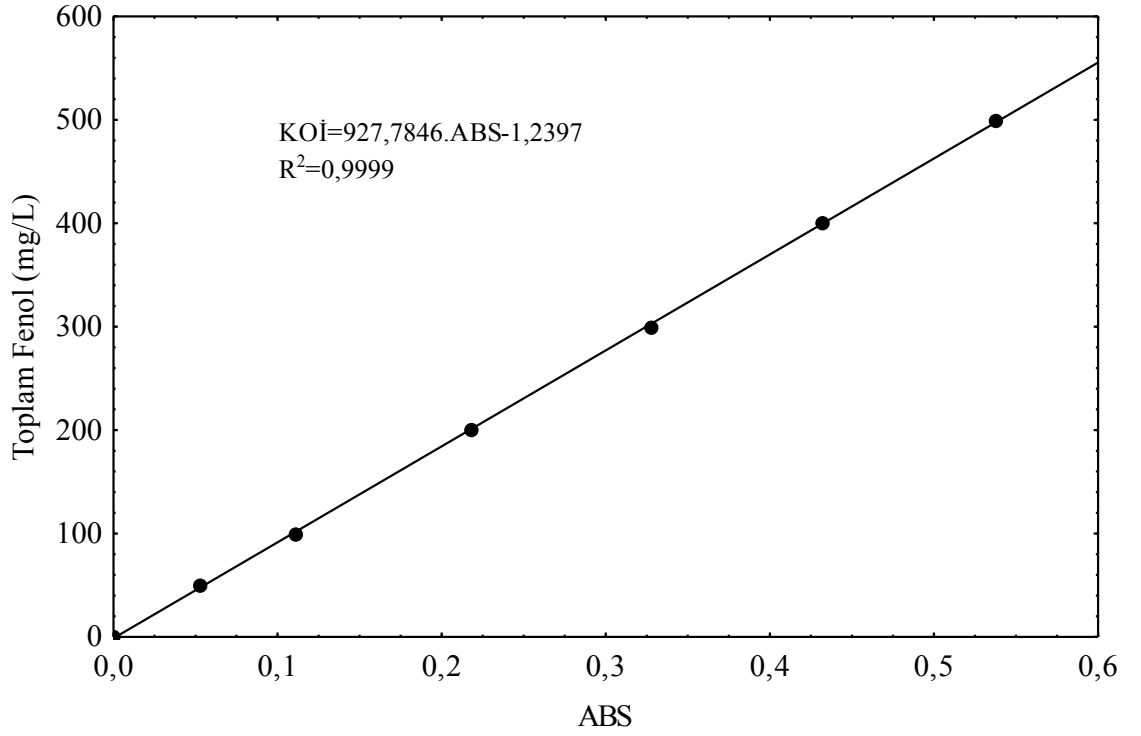
KOİ analizi standart metotlarda belirtilen usullere uygun olarak yapılmıştır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Fitalat 0,5 L saf suda çözülerek elde edilen 2000 mgKOİ/L stok çözeltisinden 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L KOİ içeren standartlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1,5 mL alınarak üzerine litresinde 10,216 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 167 mL derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 33 g  $\text{HgSO}_4$  bulunan çözeltiden (parçalama çözeltisi) 1 mL ve son olarak litresinde 10,12 g  $\text{AgSO}_4$  bulunan derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinden 2 mL eklenerek  $148\pm 2^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenir ve 600 nm'de spektrofotometrede (WTW marka PhotoLab 6000 model) absorbans değerleri okunarak Şekil 3.11'de verilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 3.11. KOİ analizi kalibrasyon eğrisi

### 3.7. Toplam Fenol Analizi

Toplam fenol, Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için gallik asitten hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır. Stok çözelti için 0,5 gr gallik asit 10 ml etanolde çözülüp 100 ml'ye saf su ile tamamlanarak 5 g/L toplam fenol içeren stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L toplam fenol içeren standartlar hazırlanır. Hazırlanan standartlardan 20 µL alınır ve üzerine 1580 µL saf su ilave edilir. Daha sonra 100 µL folin reaktifi ilave edilir ve 1-8 dakika arası beklenir. Son olarak üzerine 300 µL sodyum karbonat (200 g/L) çözeltisi ilave edilerek 20°C de 2 saat bekledikten sonra 765 nm de spektrofotometrede okunur. Kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Toplam fenol analizi kalibrasyon eğrisi

### 3.8. AKM Konsantrasyonunun Ölçülmesi

AKM ölçümlerinde standart metotlarda belirtilen yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla vakum pompası ile glass fiber filtre kullanmak suretiyle gravimetrik olarak ölçümler yapılmıştır.

### 3.9. Çözünmüş Oksijen, pH ve İletkenlik

Reaktördeki pH ve iletkenlik, WTW marka multiline P4 model çoklu parametre ölçer cihazı yardımıyla, çözünmüş oksijen ise Hamilton marka OxyFerm Arc model prob kullanılarak ölçülmüştür.

### 3.10. İyon Kromotograf ile Çeşitli İyonların Analizi

Dionex 3000 model iyon kromotograf kullanılarak zeytin karasuyunda bulunan klorür, sülfat, fosfat ve nitrat gibi anyonların analizi yapılmıştır.

### 3.11. Toplam Organik Karbon ve Toplam Azot Analizi

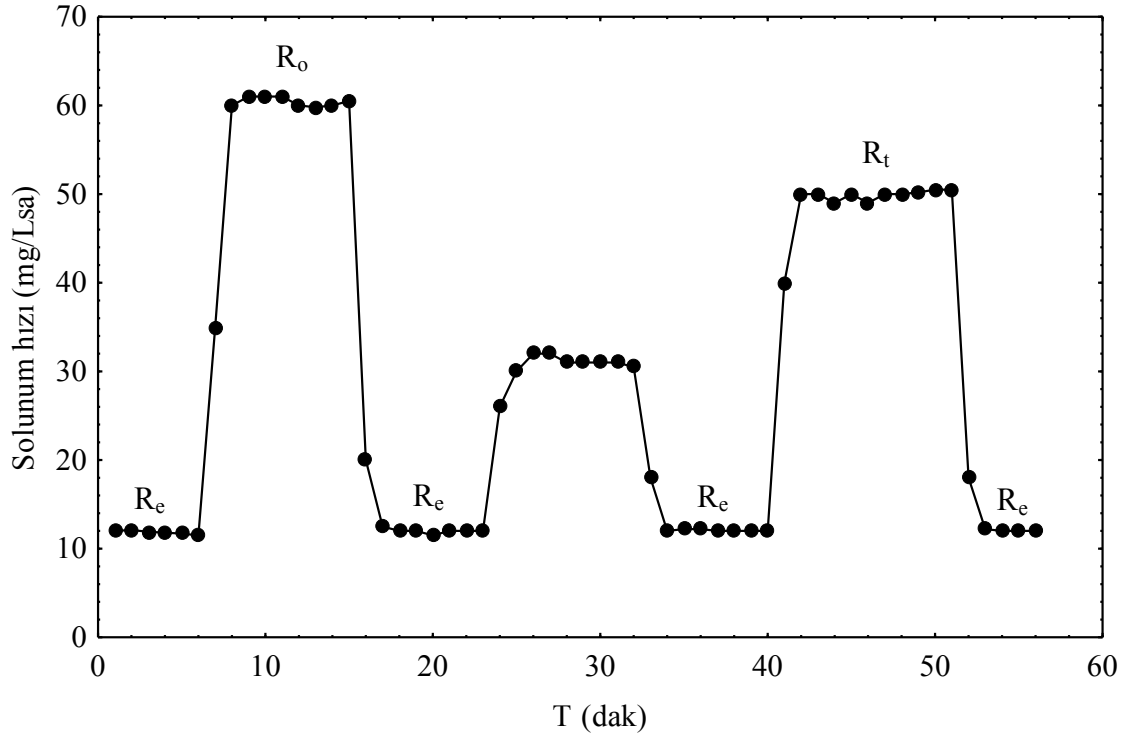
Zeytin karasuyunun toplam organik karbon ve toplam azot miktarları Tekmar-Dohrmann Apollo-9000 model cihaz ve bu cihaza entegre toplam azot modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.12. Oksijen Kullanım Hızının (OKH) Belirlenmesi ve Toksikite Ölçümleri

Zeytin karasuyunun OKH ve toksisite ölçümleri için Applitek Ra-COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresinden yararlanılmıştır. Bu cihaz kullanılarak anlık BOİ değerlerini bulmak ve atıksuyu karakterize etmek mümkündür. Aktif çamurun solunum hızı, çamurun aktivitesini yansıtan bir ölçüdür. Bu yüzden, toksisiteyi yansıtmakta kullanılması uygundur. Test numunesi ilave edilmeden önceki solunum hızına nazaran ilave edildikten sonra meydana gelen solunum hızındaki azalma akut toksisitenin bir ölçüsüdür. Referans çözelti olarak maksimum solunumu hızı elde edilebilmek için birkaç çeşit çözelti kullanılabilir. Denemelerde 100 g/L sodyum asetat içeren çözelti kullanılmıştır. İlk olarak referans çözelti ilave edildikten sonra maksimum solunum hızı ( $R_o$ ) ölçülür. Tüm substrat indirgendiğinde solunum hızı ilave edilmeden önceki solunum hızına yani endojen faza ( $R_e$ ) geri dönecektir. Bu seviyeye ulaştığında, potansiyel toksik madde eklenir ve tüm biyolojik parçalanabilir substrat indirgenene kadar yani endojen fazdaki solunum hızına tekrar ulaşınca kadar solunum hızı respirometrede izlenir. Ardından, referans çözelti yeniden ilave edilir ve maksimum solunum hızı ( $R_t$ ) tespit edilir (Şekil 3.13). Toksikite hesabı ise Eşitlik 3.1'e göre yapılmaktadır.

$$E_t = (R_0 - R_t)/(R_0 - R_e) \times 100 \quad (3.1)$$

İlk referans madde ilavesinden sonra maksimum solunum hızı ( $R_0$ ) ve referans maddenin ikinci kez ilavesinden sonra ölçülen maksimum solunum hızı ( $R_t$ ) arasındaki fark, bakterilerin aktiviteleri üzerindeki potansiyel toksik etkiyi ( $E_t$ ) göstermektedir (Ra-COMCO lab kullanma kılavuzu).



Şekil 3.13. Substrat oksidasyonu ile solunum hızlarındaki değişim

### 3.13. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Substrat inhibisyonunun büyüme hızı üzerine olan etkisini açıklamak için çeşitli matematiksel modeller vardır. Bu modeller arasında kıyaslama yapabilmek amacıyla benzer parametrelerin bulunduğu (Edwards, Aiba ve Haldane) modeller ele alınarak karşılaştırılmıştır. Bu modellerde yer alan  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  değerleri bulunmuştur. Kinetik



parametrelerin hesaplanmasında doğrusal olmayan regresyon işlemi STATISTICA yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

### **3.14. Membran Akısı (J)**

Mikrofiltrasyon ünitesinde akıların belirlenmesinde bilgisayar bağlantılı bir hassas terazi kullanılmıştır. Bu terazi üzerinde bulunan bir kaptan, membrandan geçerek gelen su biriktirilmiş ve terazideki ağırlık artışı bilgisayara kaydedilmiştir. Daha sonra toplanan veriler yardımıyla akılar hesaplanmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Zeytin karasuyunun karakterizasyonunda ölçülen parametreler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

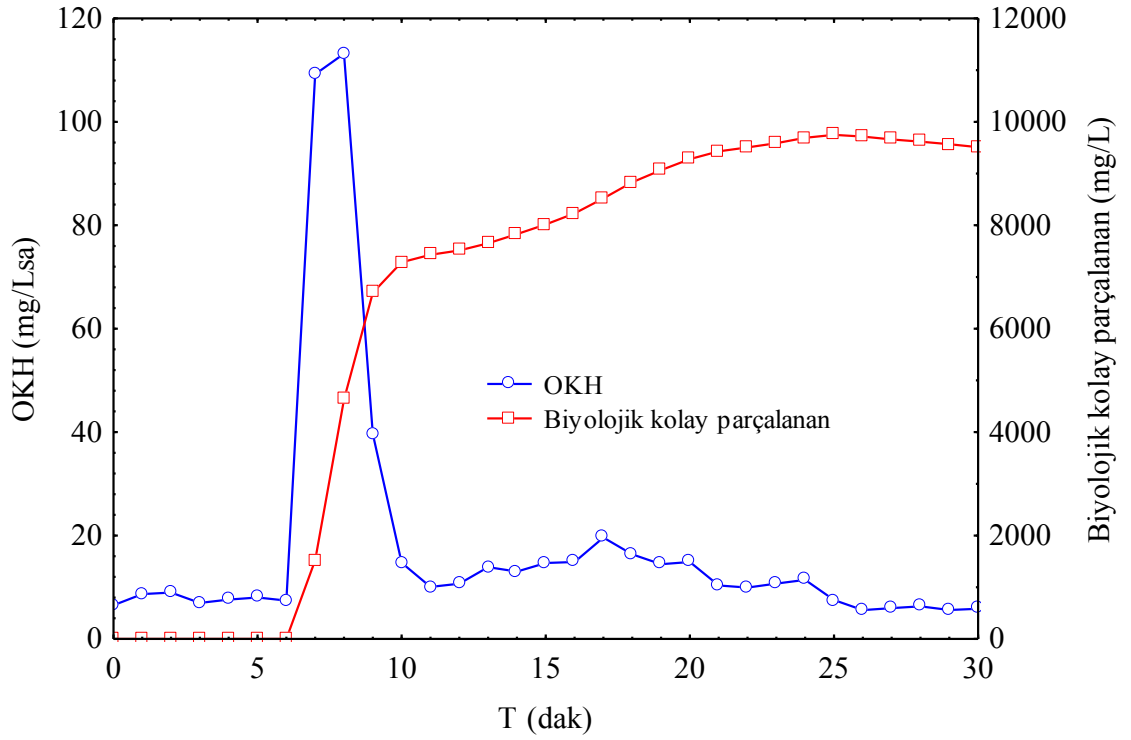
**Çizelge 4.1.** Kullanılan karasuyunun karakteristiği

Ölçülen parametreler	2006	2008	2010
Toplam KOİ (mg/L)	55730	91550	67820
Çözünmüş KOİ (mg/L)	33070	69000	48130
Partiküler KOİ (mg/L)	22660	22550	19690
Nihai BOİ (mg/L)	35693	54500	42100
BOİ <sub>5</sub> (mg/L)	29930	38600	33520
Toplam fenol (mg/L)	2439	4509	3672
Askıda katı madde (mg/L)	14080	33500	25200
Biyolojik kolay parçalanan kısım (mg/L)	9747	18793	-
Biyolojik yavaş parçalanan kısım (mg/L)	26093	50207	-
Toplam Organik Karbon (mg/L)	-	23454	18620
Toplam Azot (mg/L)	-	338	230
Fosfat (mg/L)	-	852	638
Sülfat (mg/L)	-	117	105
Toksisite (%)	24,2	21,8	-
İletkenlik (mS/cm)	11,30	10,04	12,01
pH	4,85	4,28	4,54

KOİ, BOİ, toplam fenol, AKM, iletkenlik ve pH gibi parametrelerin farklılık göstermesi zeytinin elde edildiği yöre, zeytinyağı üretim prosesinin tipi ve kullanılan su miktarı gibi faktörlere bağlı olarak geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Literatür değerleriyle kıyaslandığında çalışmanın bu kısmında 2006 yılı üretim döneminden gelen

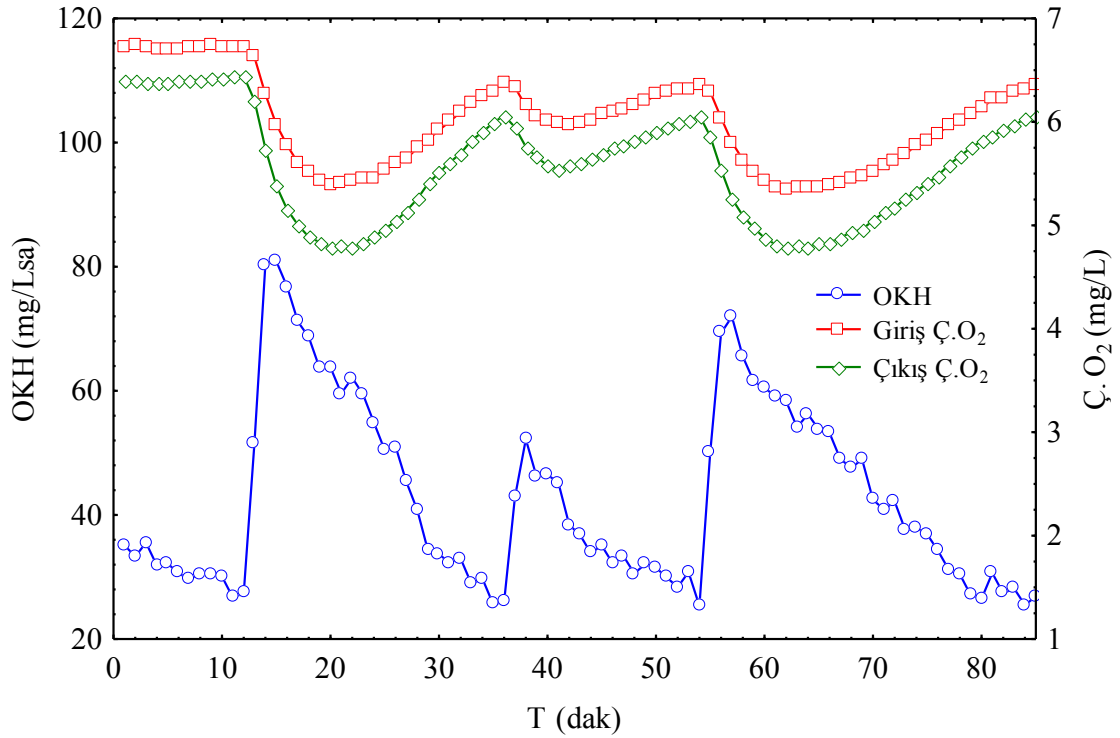
zeytin karasuyu için elde edilmiş olan değerler atıksuyun nispeten düşük kirletici yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. 2008 yılı üretim dönemine ait zeytin karasuyu ise 91550 mg/L'lik toplam KOİ değeri ve 4509 mg/L'lik toplam fenol değeriyle 2006 dönemine göre neredeyse iki kat daha yüksek kirlilik değerlerine sahiptir. 2010 dönemine ait zeytin karasuyu örneğinde ise 67820 mg/L'lik toplam KOİ ve 3672 mg/L toplam fenol içermektedir. Bu üç dönemde temin edilen zeytin karasuyu aynı tesisten getirilmiş olmasına rağmen analiz sonuçlarının farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar; atıksuyun toplama havuzlarında bekleme süresi, kullanılan suyun miktarı ve üretimde kullanılan zeytinin çeşidinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde genellikle zeytin karasuyu için yapılan karakterizasyon çalışmalarında konvansiyonel parametreler incelenmiş olup, bu çalışmada literatürden farklı olarak biyolojik kolay parçalanan substrat ve toksisite gibi parametrelere de yer verilmiştir. Zeytin karasuyunun bileşiminde bulunan yağ asitlerinin, hidrokarbonların ve çeşitli proteinlerin biyolojik olarak kolay parçalanan kısım içinde yer aldığı düşünülmektedir. Zeytin karasuyuna alıştırılmış olan çamur ile yapılan kesikli respirometrik deneyler neticesinde biyolojik olarak kolay parçalan kısım 2006 dönemi için ortalama 9747 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 4.1). Bu kısım nihai BOİ'nin yaklaşık olarak %27'sine toplam KOİ'nin %17,5'ine ve çözülmüş KOİ'nin ise %29,5'ine karşılık gelmektedir.



**Şekil 4.1.** 2006 dönemine ait karasuyun biyolojik kolay parçalanabilir kısmının belirlenmesi

Zeytin karasuyunun toksisitesini belirlemek için de deneyler yapılmış ve elde edilen bulgular neticesinde ortalama toksisite değeri 2006 yılı için %24,2, 2008 yılı içinse (Şekil 4.2) %21,8 olarak belirlenmiştir. 2006 üretimine ait karasuda toksisite değerinin yüksek olması bu dönem gelen zeytin karasuyunun 2008 dönemine göre toplama havuzlarında daha uzun süre beklemesi nedeniyle kolay parçalanabilir kısmın biyolojik olarak parçalanması ve zeytin karasuyunda bulunan uçucu organik bileşiklerin zamanla gaz faza geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. 2008 dönemine ait zeytin karasuyunun toksisitesinin belirlenmesi

#### 4.2. Fiziksel Çökeltme, Klasik Filtrasyon ve Seramik Mikrofiltrasyon ile Yapılan Ön Arıtım Çalışmaları

Literatürde zeytin karasuyunun ön arıtımında kimyasal çöktürme, santrifüj, klasik filtrasyon, membran filtrasyonu, fenton oksidasyonu ve ozonlama gibi bir çok proses kullanılmıştır. Zeytin karasuyu, yüksek organik madde ve AKM içerdiğinden dolayı biyoreaktör'e gelen organik yükü azaltmak ve AKM giderimi amacıyla ön arıtıma tabi tutulmuştur. Ön arıtım amacıyla zeytin karasuyunda bulunan AKM'nin giderimi için fiziksel çökeltme, fiziksel çökeltme + klasik filtrasyon ve fiziksel çökeltme + klasik filtrasyon + mikrofiltrasyon'un etkisi araştırılmıştır. Son yıllarda özellikle üretim maliyetlerinin düşmesine bağlı olarak seramik membranlar arıtım endüstrisinde kullanılmaya başlamıştır. Bu tip membranların daha uzun süre kullanılabilmesi, temizlenmelerinin kolay olması, yüksek sıcaklığa, kimyasallara ve aşınmaya karşı daha dirençli olmaları başlıca avantajları arasındadır. Zeytin karasuyu seramik membran modülünden geçirilmeden önce 24 saat süren fiziksel çökelmeye tabi tutulmuş daha

sonra 3 µm ve 1 µm'lik gözenekli kartuş tip filtrelerden (Şekil 3.4) geçirilmiştir. Son olarak 0,1 µm por çapı olan ve 0,418 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip seramik membran (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Seramik membranın kullanıldığı mikrofiltrasyon sistemi (Şekil 3.6) 20±3°C sıcaklıkta, 70 L/dak'lık debi ile maksimum 2 bar basınç altında işletilmiştir.

Çizelge 4.2'de 2006 dönemine ait zeytin karasuyundaki çeşitli parametrelerin giderimi üzerine, fiziksel çökeltme, fiziksel çökeltme + kartuş filtre ve fiziksel çökeltme + kartuş filtreler + seramik membranın etkisi gösterilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Zeytin karasuyundaki çeşitli parametrelerin giderimi üzerine, fiziksel çökeltme, kartuş filtre ve kartuş filtreler + seramik membranın etkisi

	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	Fenol (mg/L)	Toplam Fenol (mg/L)	Nihai BOİ (mg/L)	pH	İletkenlik (mS/cm)
HAM SU	55730	14080	197,0	2439	35693	4,85	11,30
24 saat çökeltme	34422	2480	139,9	2018	32623	4,86	11,45
48 saat çökeltme	34100	2030	138,5	1994	31044	4,86	11,47
96 saat çökeltme	33422	1960	137,2	1984	30712	4,82	11,48
24 saatlik çökeltme + kartuş filtreden geçirildikten sonra	32800	1620	136,9	1937	27222	4,78	11,46
24 saatlik çökeltme + kartuş filtre + 0,1 µm'lik seramik membrandan geçtikten sonra	23872	~ 0	98,8	1610	18876	4,76	10,67

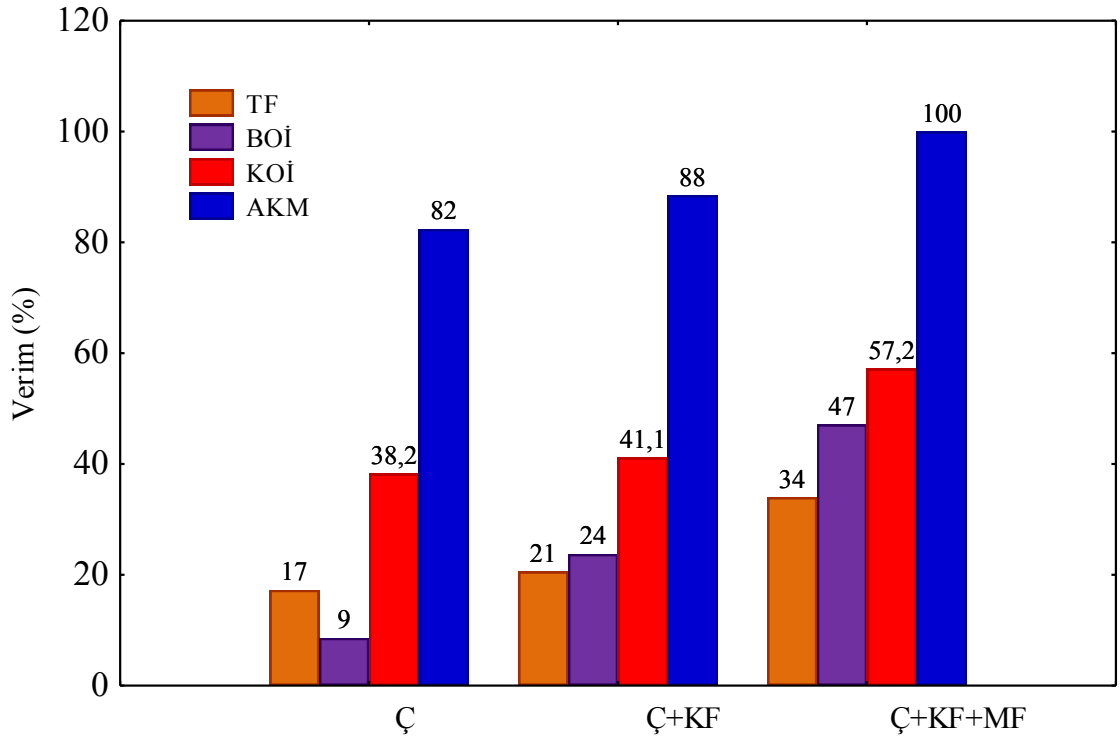
Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi zeytin karasuyunun 55730 mg/L olan başlangıç KOİ değeri 24 saatlik fiziksel çökeltme neticesinde 34422 mg/L'ye düşmektedir. Bu da yaklaşık olarak %38,2'lik bir KOİ giderimine karşılık gelmektedir. AKM giderimi ise 24 saat sonunda %82,4 olup partiküler KOİ'nin büyük bir kısmı fiziksel çökeltme neticesinde giderilmektedir. Yine fiziksel çökeltme neticesinde fenol, toplam fenol ve BOİ gibi parametrelerde de iyileşmeler olmaktadır. Çökeltme süresinin 48 saat'e

çıkarılmasıyla AKM giderimi %85,6 olmakta diğer parametrelerde de iyileşmeler görülmektedir. Son olarak çökelme süresinin 96 saat'e çıkartılmasıyla tüm parametreler üzerinde giderimler incelenmiş ve 24 saat'lik çökelmeye göre etkin bir değişim gözlemlenmediği belirlenmiştir. Fiziksel çökelme verimleri göz önüne alındığında 24 saat'lik çökelme süresinin AKM ve KOİ gideriminde etkili olduğu söylenebilir.

Fiziksel çökelme + kartuş filtrelerin (3  $\mu\text{m}$  + 1  $\mu\text{m}$ ), tek başına fiziksel çökelmeye göre özellikle KOİ, AKM ve BOİ gibi parametrelerde (partiküler ve koloidal bileşen içeren) daha iyi performans sergilemesine rağmen, fiziksel çökelme + kartuş filtre + seramik membran (0,1  $\mu\text{m}$ ) şeklindeki konfigürasyonun incelenen tüm parametreler açısından en iyi performansı verdiği belirlenmiş ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Fiziksel çökelme + kartuş filtrelerin (3  $\mu\text{m}$  + 1  $\mu\text{m}$ ) kullanımında KOİ ve AKM giderimleri sırasıyla %41,1 ve %88 olarak bulunmuştur. Literatürde ön arıtımın etkinliğini inceleyen ve 20  $\mu\text{m}$ 'lik kartuş filtrenin kullanıldığı bir çalışmada KOİ ve AKM giderimleri sırasıyla %22,5 ve %49,9 olarak belirlenmiştir (Akdemir vd 2007).

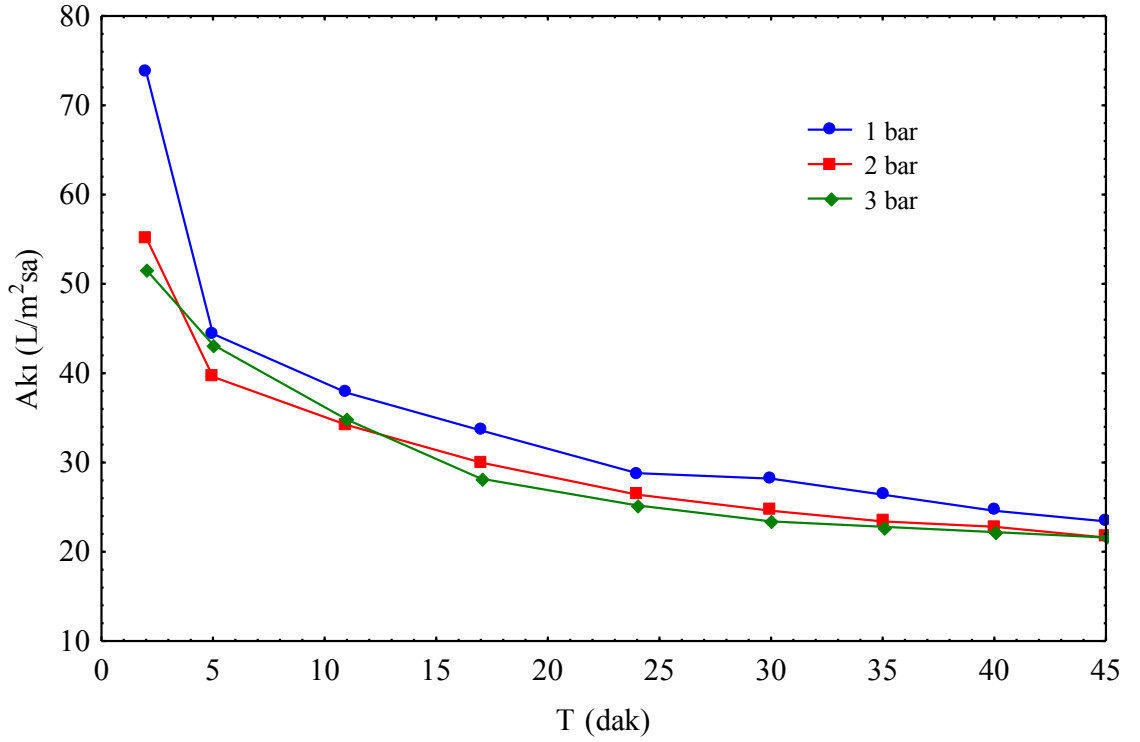
Sonuç olarak fiziksel çökelme + kartuş filtreler + seramik membran şeklindeki ön arıtım sistemi sayesinde KOİ'de %57,2, AKM'de %100, fenol'de %49,8, toplam fenol'de %34, ve BOİ'de %47'lik bir giderim olmuştur.



**Şekil 4.3.** 2006 dönemi zeytin karasuyunun ön arıtımda Ç, Ç + KF ve Ç + KF + MF'nin etkisi (Ç: Çökelme, KF: Kartuş filtre, MF: Mikrofiltrasyon)

2008 üretim sezonuna ait zeytin karasuyu için de ön arıtım denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde zeytin karasuyu 24 saatlik çökelme süresinden sonra 0,1 µm por çapındaki seramik membran filtrenin bulunduğu filtrasyon sisteminden süzülmüştür. Daha önceki dönemde kullanılan kartuş filtrelerin giderimde önemli bir katkısı olmadığından seramik membran filtre kullanımı yeterli görülmüştür. Şekil 4.4'te farklı basınçlar için akı zaman grafiği görülmektedir. Bu deneyler süresince membran debisi 70 L/dak ve sıcaklık  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 'dir.





**Şekil 4.4.** 2008 yılı üretim sezonuna ait zeytin karasuyunun farklı basınçlarda akı-zaman grafiği ( $Q=70$  L/dak,  $T=20\pm3^{\circ}\text{C}$ )

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 1, 2 ve 3 bar basınç için kararlı hal akıları sırasıyla  $23,4$   $\text{L/m}^2\text{sa}$ ,  $21,6$   $\text{L/m}^2\text{sa}$  ve  $21,6$   $\text{L/m}^2\text{sa}$  olmaktadır. Basıncın artışı akı değerlerini arttırmaktadır. Fakat basıncın artışıyla daha yoğun bir kek tabakası oluşumu nedeniyle dirençlerin de yükselmesi sonucu belli bir basınçtan sonra akıların azaldığı söylenebilir. Bu yüzden membran sistemdeki basınç arttırılsa dahi akı düşüşleri gözlemlenmiştir. Uygulanan farklı basınçlar için seramik membranın bağlı olduğu ön arıtım sisteminin performansı çeşitli parametrelere göre Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Farklı basınçlar için ön arıtım sisteminin (24 saat çökeltme + seramik mikrofiltrasyon) performansı

Parametre	1 bar		2 bar		3 bar	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
TKM (mg/L)	32760	28020	35260	28360	31960	24480
KOİ (mg/L)	62608	57297	58956	48998	56300	43023
Toplam Fenol (mg/L)	4044	2722	4409	3452	4363	2905
AKM (mg/L)	948	~0	1160	~0	882	~0
İletkenlik (mS/cm)	9,81	9,04	9,61	8,81	9,44	8,56

Farklı basınçlarda yapılan seramik mikrofiltrasyon ile ön arıtım denemesinde KOİ giderimi 1 bar basınç altında %8,5, 2 bar basınç altında %16,9 ve 3 bar basınç altında %23,6 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneylerde tüm parametrelerde en iyi sonuçlar 3 bar basınç altında elde edilmiştir. Bu nedenle sürekli denemeler öncesi temin edilen zeytin karasuyu 3 bar basınç altında süzülmüştür.

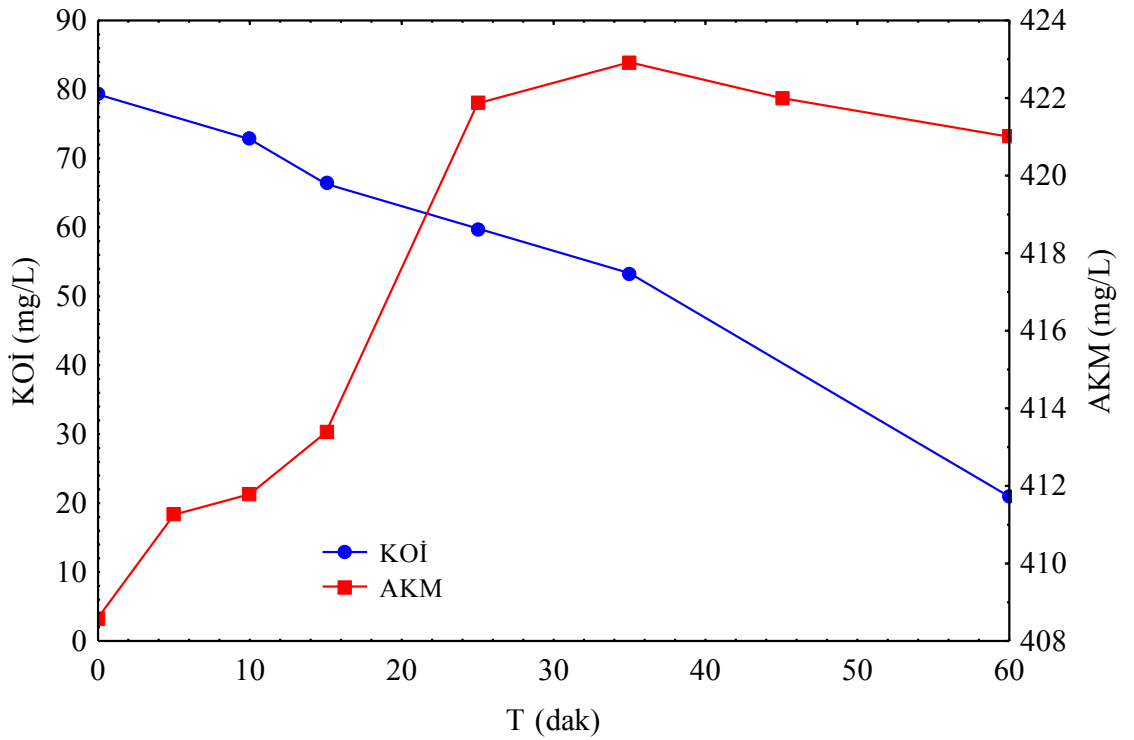
2008 dönemi zeytin karasuyu karakterizasyon değerleri göz önüne alındığında fiziksel çökeltme (24 saat) + seramik membrandan süzme (P=3 bar) şeklindeki ön arıtım uygulamasında TKOİ giderim verimi %53, toplam fenol giderim verimi %35,5, AKM giderim verimi %100 ve TKM giderim verimi de %51,9 olarak hesaplanmıştır.

### 4.3. Kesikli Arıtım ve Kinetiği

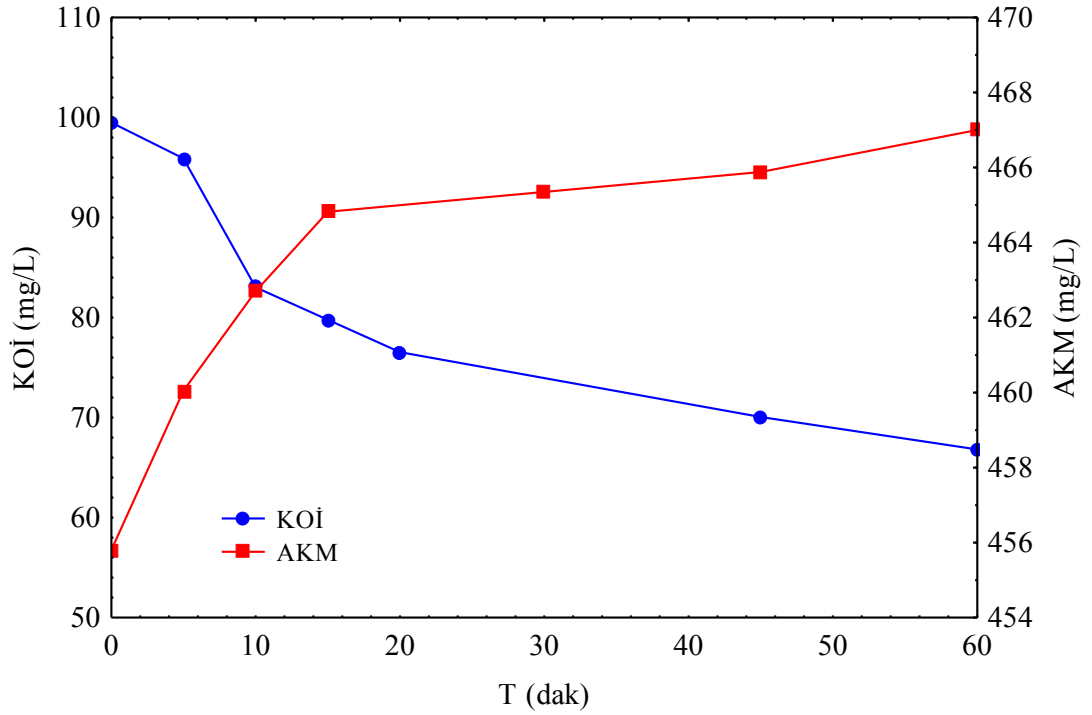
Biyokütlenin zeytin karasuyuna adaptasyonu için, yaklaşık 2 ay boyunca kesikli olarak bir aerobik reaktörde, gittikçe artan zeytin karasuyu konsantrasyonuna adapte edilmiş aktif çamur kullanılmıştır. Daha sonra bu çamur Şekil 3.1’de verilen JLR’e alınmıştır. Yüksek sirkülasyon ve basınç gibi dinamik koşulların tamamen farklı olduğu bu ortama zeytin karasuyunun adaptasyonu amacıyla kesikli olarak besleme yapılmıştır.

Kesikli olarak işletilen JLR'de değişen zeytin karasuyu konsantrasyonlarında arıtılabilirliğin ne düzeyde olduğunu incelemek amacıyla başlangıç zeytin karasuyu konsantrasyonları 80-1275 mgKOİ/L arasında değiştirilerek reaktöre ilave edilmiş ve zamana bağlı olarak mikroorganizma ve zeytin karasuyu KOİ konsantrasyonunun değişimi incelenmiştir.

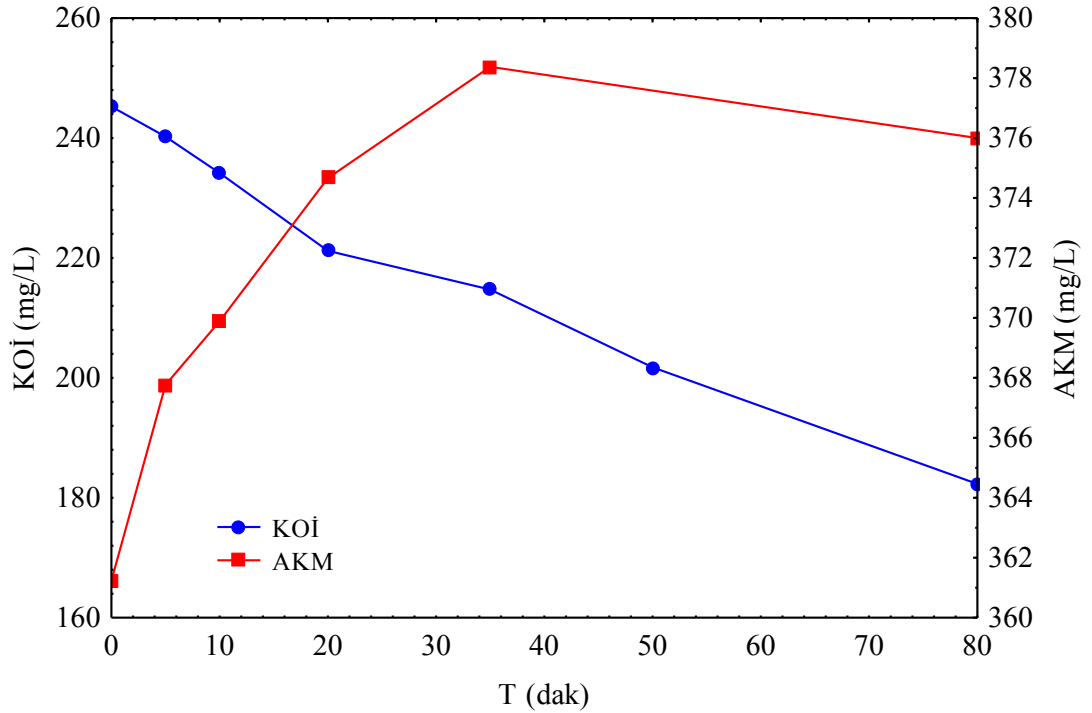
Kinetik parametreler hesaplanırken üssel üremenin olduğu veriler kullanıldığından dolayı Şekil 4.5-4.13 aralığında bu kısımlar (üssel üremenin olduğu) gösterilmiştir. Kesikli denemeler boyunca çamur yaşı 10 gün, ortam sıcaklığı  $25\pm 1^\circ\text{C}$  de, sirkülasyon debisi 50 L/dak ve hava debisi 2 L/dak'da sabit tutulmuştur. Reaksiyon süreleri ise başlangıç organik madde konsantrasyonuna göre değişiklik göstermektedir. Başlangıç organik madde konsantrasyonu yükseldikçe arıtım için geçen sürelerde artmaktadır. Reaksiyon süreleri başlangıç organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak 1,25 saat ile 140 saat aralığında değişmektedir.



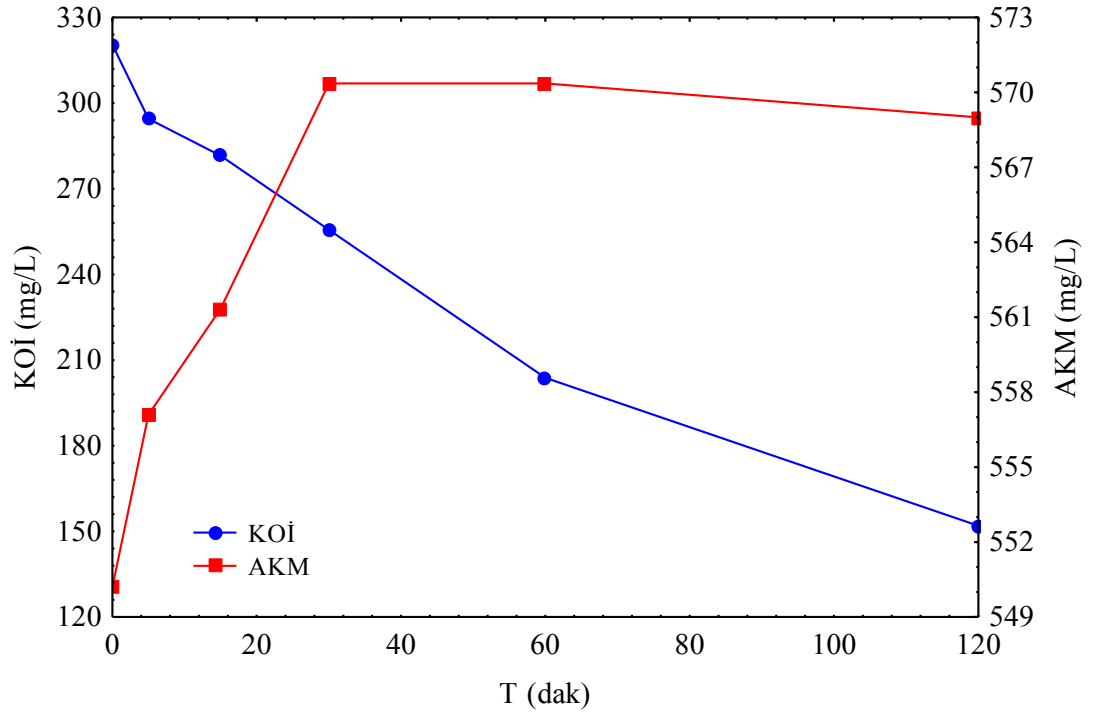
**Şekil 4.5.** Zeytin karasuyu konsantrasyonu 80 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının değişimi



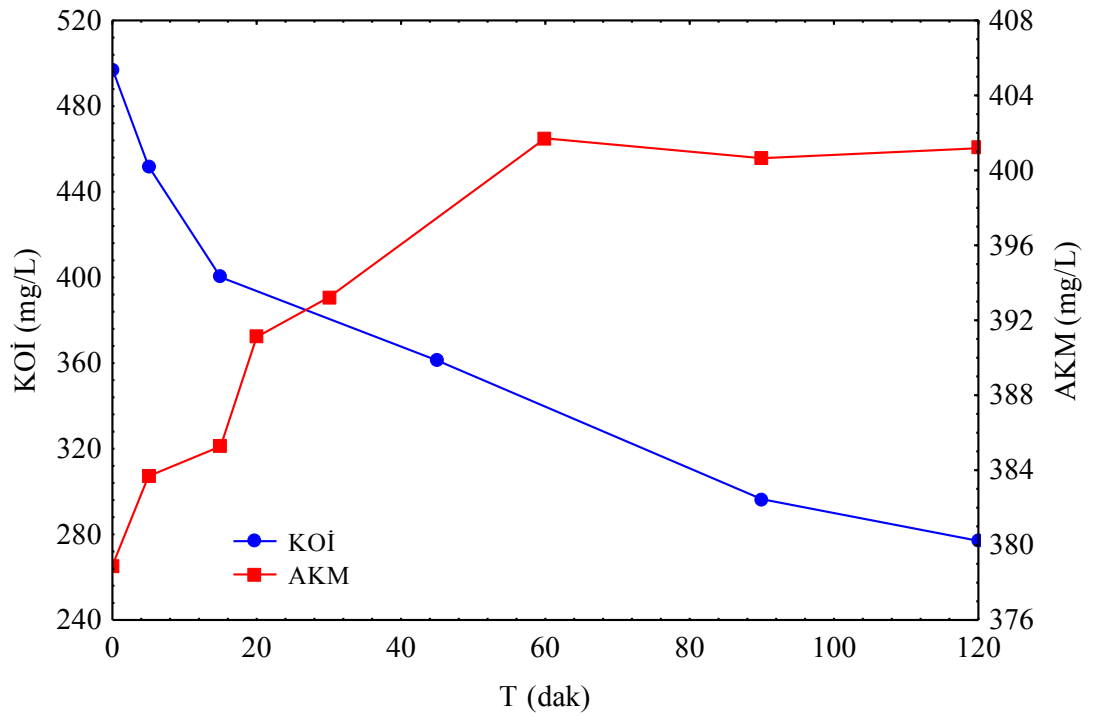
Şekil 4.6. Zeytin karasuyu konsantrasyonu 100 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



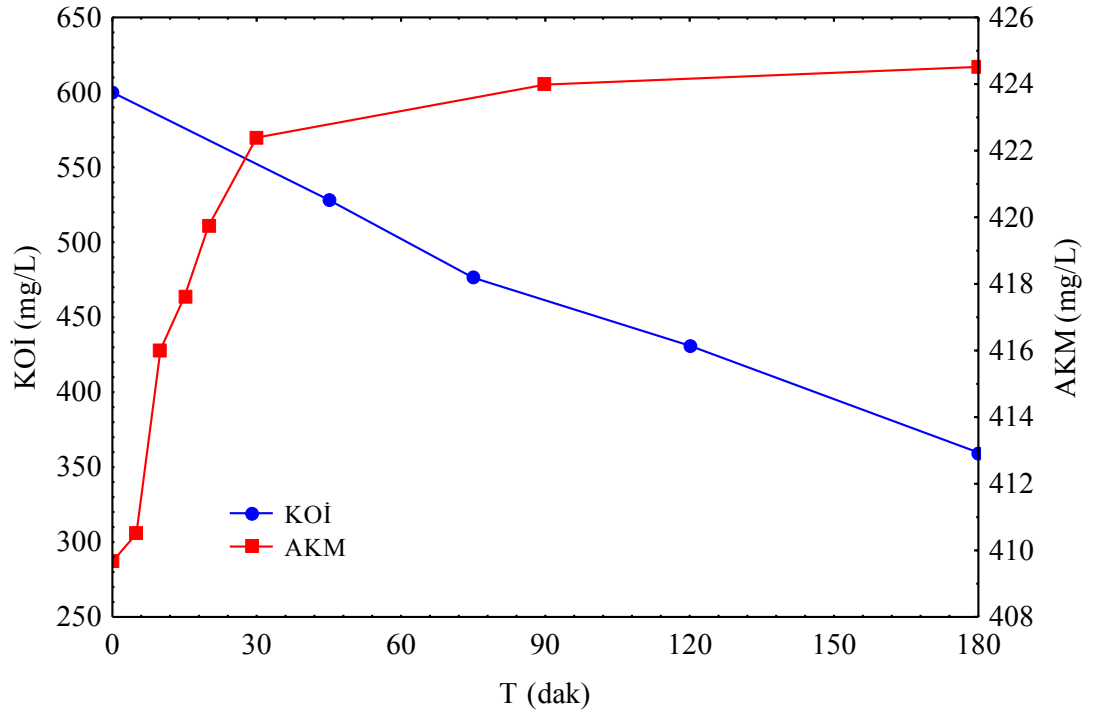
Şekil 4.7. Zeytin karasuyu konsantrasyonu 250 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



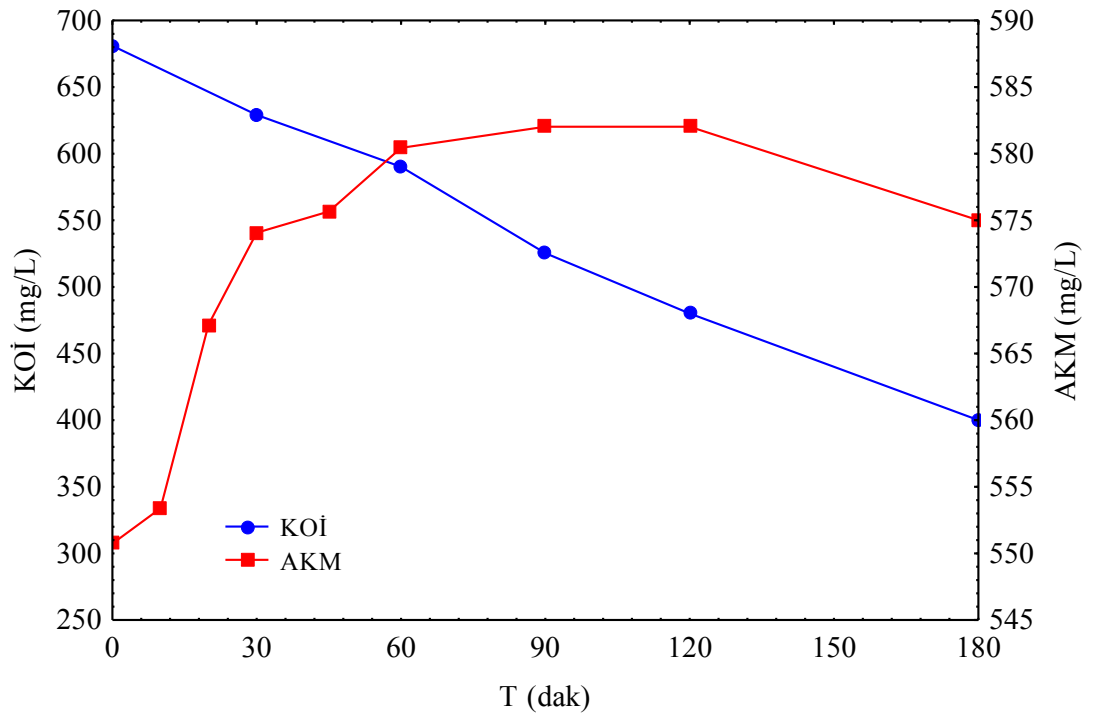
**Şekil 4.8.** Zeytin karasuyu konsantrasyonu 320 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



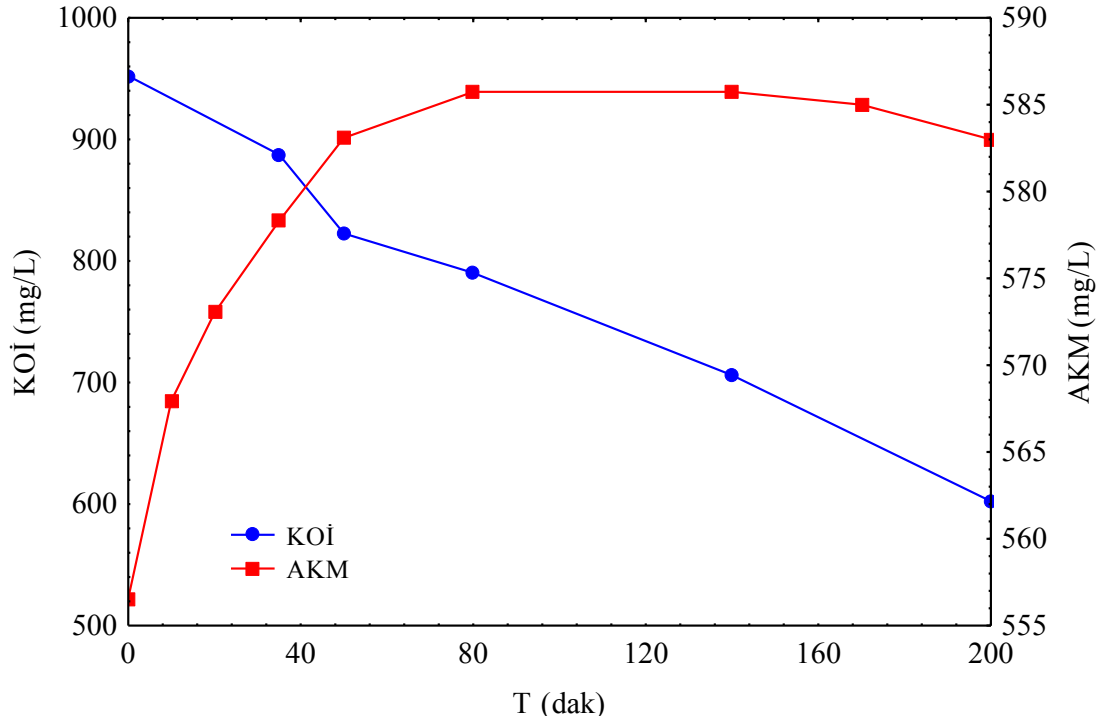
**Şekil 4.9.** Zeytin karasuyu konsantrasyonu 500 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



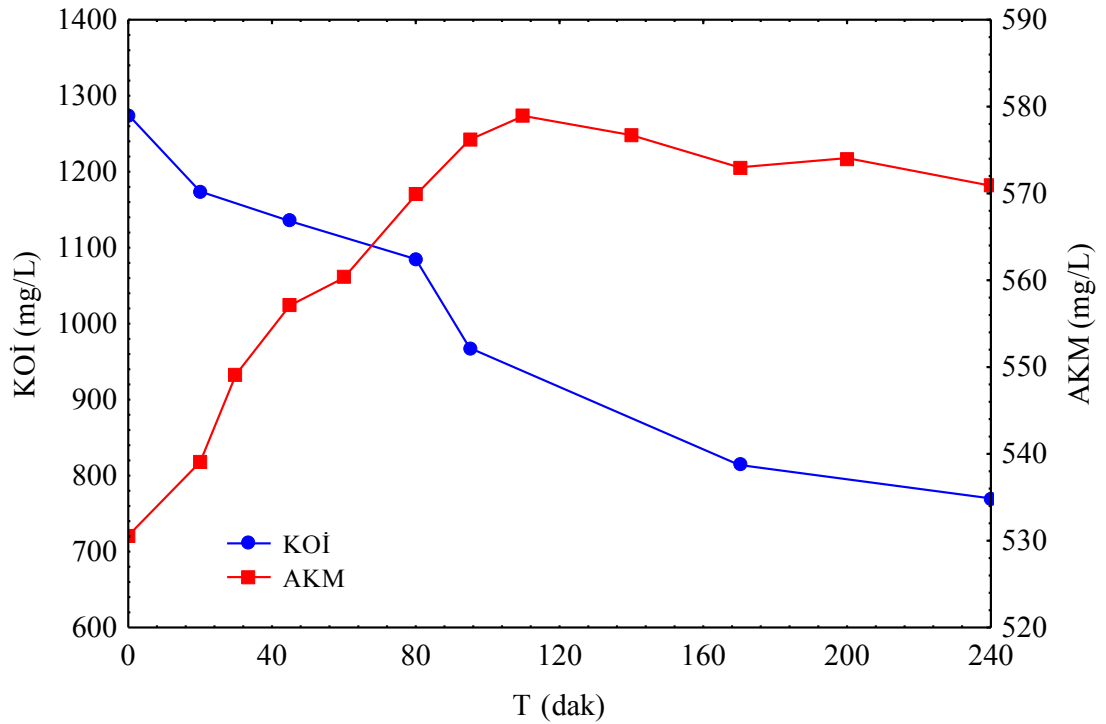
Şekil 4.10. Zeytin karasuyu konsantrasyonu 600 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.11. Zeytin karasuyu konsantrasyonu 680 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

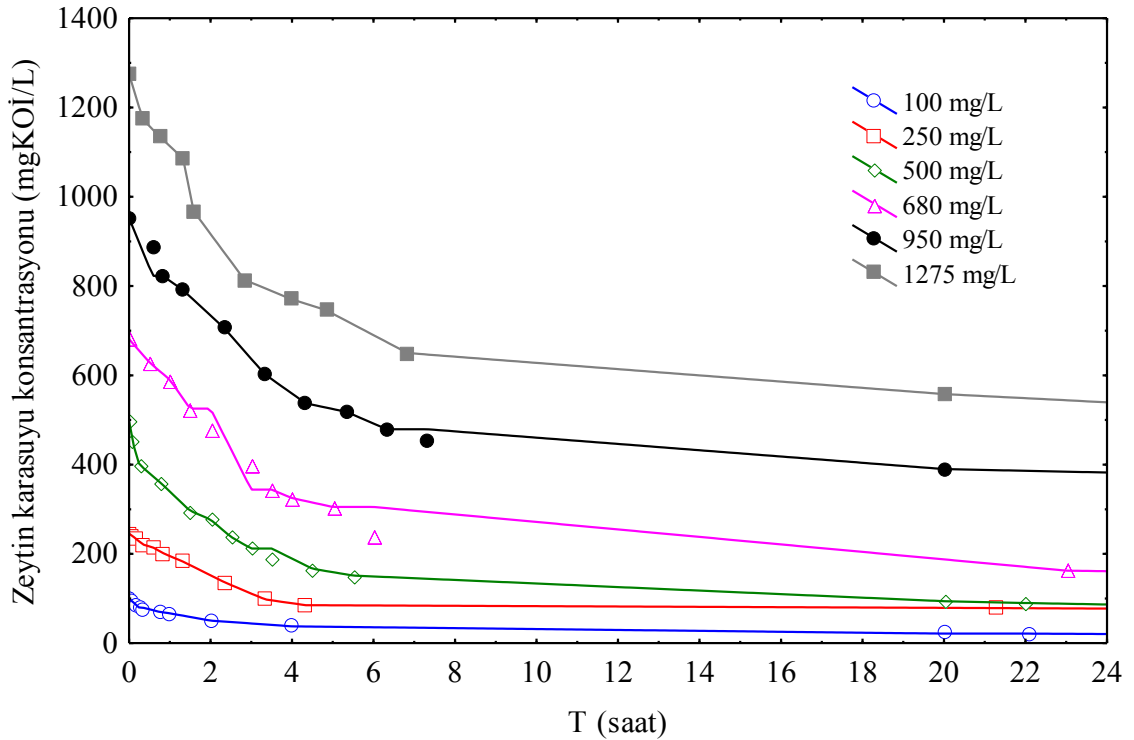


**Şekil 4.12.** Zeytin karasuyu konsantrasyonu 950 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



**Şekil 4.13.** Zeytin karasuyu konsantrasyonu 1275 mgKOİ/L için AKM ve KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Şekil 4.5-4.13 arasında verilen grafiklerde üssel üreme fazının gerçekleştiği ve üreme hızının ölüm hızına eşit olduğu kısımlar gösterilmektedir. Başlangıç organik madde konsantrasyonlarına göre zeytin karasuyunun biyolojik kolay parçalanabilir kısmı da değişmektedir. Zeytin karasuyunun karakterizasyonun da biyolojik olarak kolay parçalanabilen kısmı çözülmüş KOİ'nin %29,5'i olarak bulunmuş ve Şekil 4.5-4.13 arasında verilen grafiklerde elde edilen sonuçlara göre bu kısımların parçalandığı söylenebilir. Başlangıç organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak biyolojik kolay parçalanabilen kısımların 0,5-2,5 saat aralığında parçalandığı söylenebilir. Şekil 4.14'te ise 24 saat'lik reaksiyon süresi boyunca farklı başlangıç zeytin karasuyu konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde biyolojik kolay parçalanabilen kısmın parçalanmasıyla başlangıç zeytin karasuyu konsantrasyonuna bağlı olarak biyolojik zor parçalanabilen kısımların daha uzun sürelerde parçalandığı söylenebilir.



Şekil 4.14. Farklı başlangıç karasu konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Örneğin başlangıç organik madde konsantrasyonu 250 mgKOİ/L'de 2,5 saatte, 680 mgKOİ/L'de 3,5 saatte, 950 mgKOİ/L'de 6,5 saatte ve 1275 mgKOİ/L'de ise



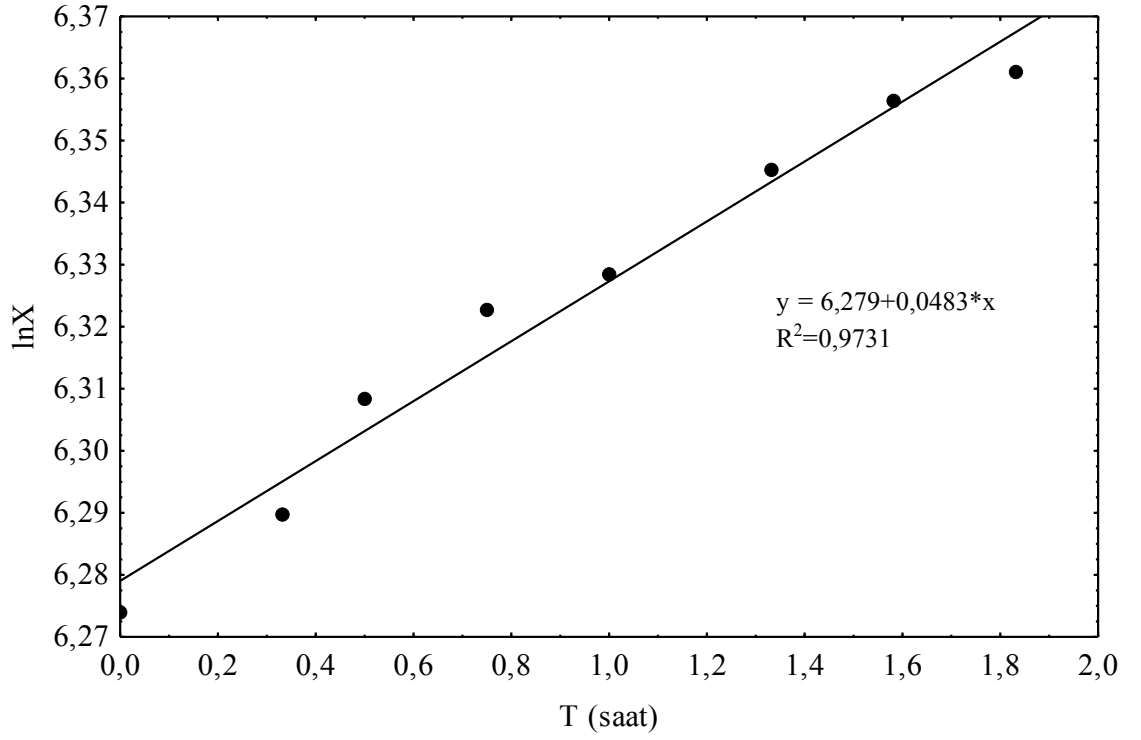
yaklaşık 7 saatte %50 giderim verimine ulaşılmaktadır. 1275 mg/L KOİ içeren zeytin karasuyu ise %65 oranında giderimi için de yaklaşık olarak 4,3 gün gerektiği belirlenmiştir. Öyle ki başlangıç organik madde konsantrasyonu 320 mg/L KOİ olan zeytin karasuyunun tamamının parçalanması için yaklaşık olarak 6 güne ihtiyaç duyulmuştur (**EK 1**'de verilmiştir).

Birim substrat başına üretilen hücre miktarının (Y) deneysel verilerden direkt olarak hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$Y = (X_M - X_0) / (S_S - S_0)$$

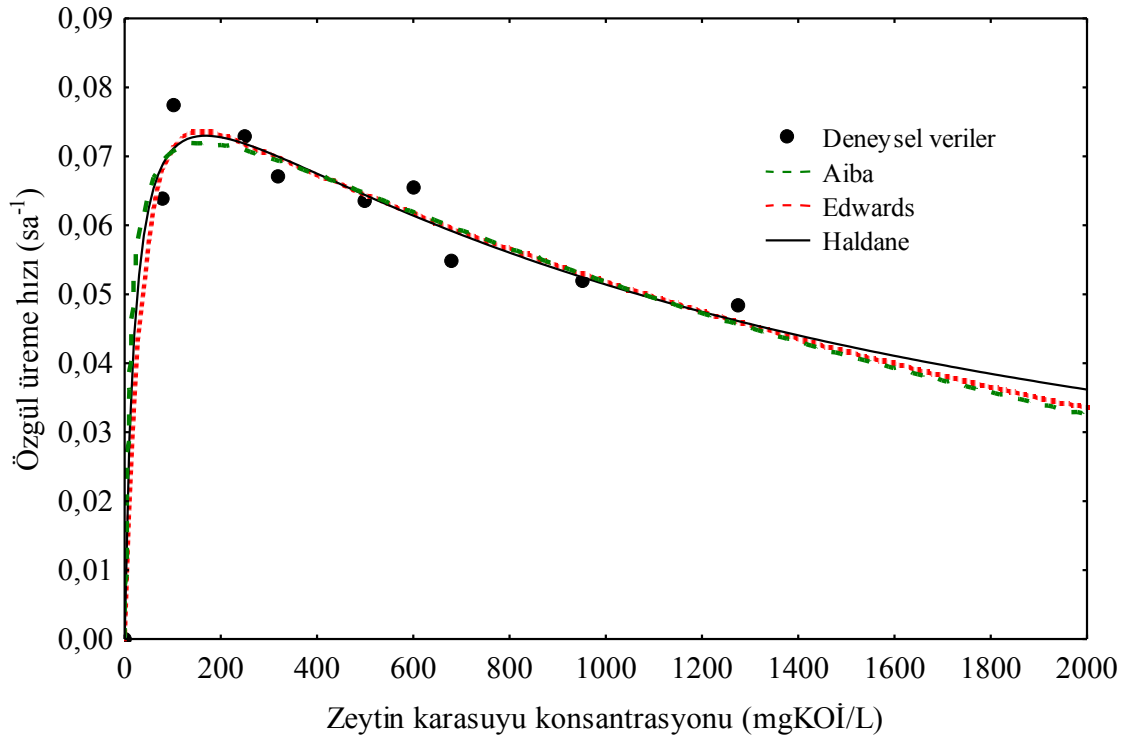
Buna göre elde edilen Y değeri 0,328 olarak hesaplanmıştır. Mikroorganizmaların üreme kinetikleri ortaya konulurken dikkate edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de  $\mu$  ve S arasındaki ilgiyi gösteren eşitliğin seçilmesidir. Literatürde inhibe edici ve toksik substrat içeren atıksular için farklı modeller vardır. Bunlar arasından benzer kinetik sabitler içeren Haldene, Aiba ve Edwards modelleri gerek saf ve gerekse de karışık mikroorganizma kültürlerinin bulunduğu birçok çalışmada kullanılmıştır.

Mikroorganizma konsantrasyonlarının (grafiklerde gösterilen konsantrasyon değerleri) zamana karşı elde edilen değerleri göz önüne alınarak, özgül üreme hızları ( $\mu$ ) hesaplanmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonları kullanılırken üssel üreme evresindeki verilerin alınmasına özen gösterilmiş olup mikroorganizmaların özgül üreme hızlarını hesaplayabilmek için Eşitlik 2.1 kullanılmıştır. Her bir başlangıç karasu konsantrasyonunun üssel üreme fazında elde edilen AKM değerlerinin ln'i (doğal logaritması) ile zaman arasında çizilen grafiklerden özgül üreme hızları bulunmuştur. Bu hesaplama biçimine örnek olarak 1275 mgKOİ/L başlangıç karasu konsantrasyonu için hazırlanan grafik Şekil 4.15'te verilmektedir.



**Şekil 4.15.** Özgül üreme hızının bulunuşu (Zeytin karasuyu konsantrasyonu 1275 mgKOİ/L)

Elde edilen özgül üreme hızlarının başlangıç karasu konsantrasyonu ile değişimleri ise Şekil 4.16'da verilmektedir.



**Şekil 4.16.** Başlangıç karasu konsantrasyonu ile özgül büyüme hızının değişimi

Bu veriler kullanılarak Haldane, Aiba ve Edwards modelleri ile uyumu incelenmiş ve hesaplanan kinetik sabitler ( $\mu_{\max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$ ) Çizelge 4.3'te verilmiştir. Kinetik sabitlerin hesaplanmasında non-linear tahmin yöntemi kullanılmıştır.

**Çizelge 4.4.** Modellere göre elde edilen kinetik parametreler

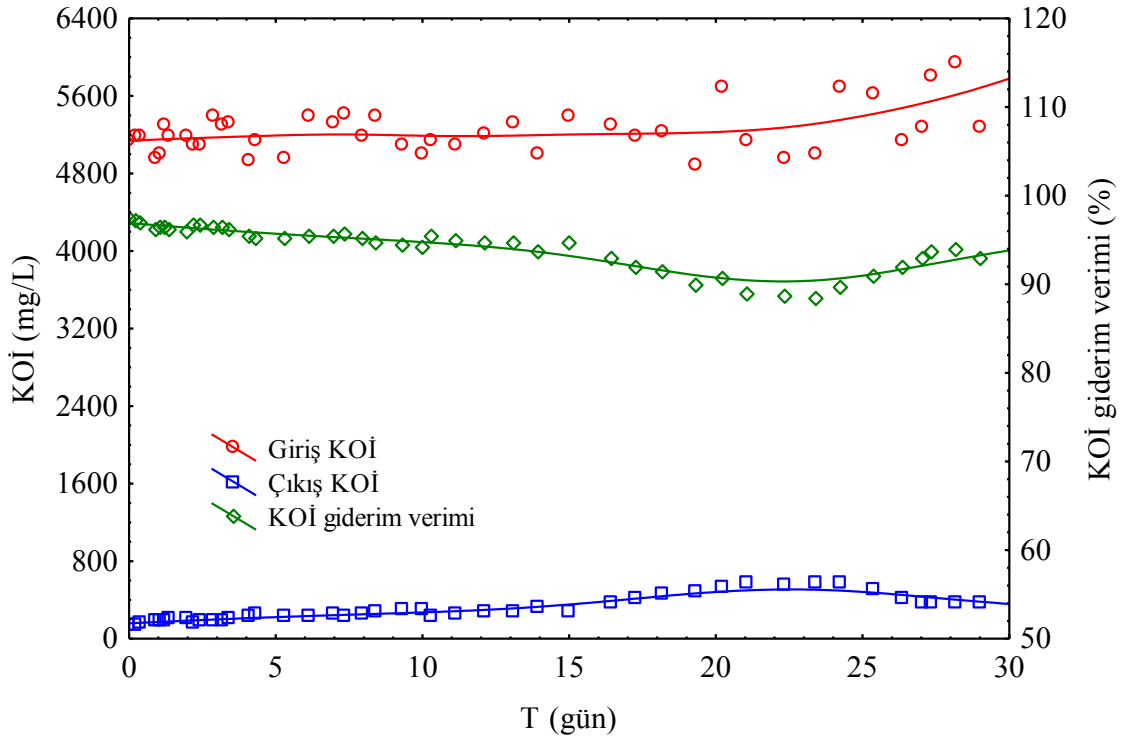
Model	$\mu_{\max}$ (sa <sup>-1</sup> )	$K_s$ (mg/L)	$K_i$ (mg/L)	$R^2$
Aiba	0,0839	13,2	2131,8	0,9699
Edwards	0,0801	36,7	2290,6	0,9754
Haldane	0,0917	21,5	1313,2	0,9731

R-kare değerleri tüm modeller için uygun sayılabilir ancak matematiksel basitlik ve literatürde yaygın olarak uygulandığından dolayı Haldane modeli zeytin karasuyunun biyolojik olarak parçalanmasında en uygun model olarak seçilmiştir.

#### 4.4. Zeytin Karasuyun JLMBR'de Sürekli Arıtımı

Sürekli denemelerde kullanılan JLMBR ve otomasyon sistemi sırasıyla Şekil 3.7-3.9'da gösterilmiştir. Sürekli denemelerde kullanılan atıksu ise Çizelge 4.1'de 2008 üretimi olarak belirtilen ve özellikleri verilen zeytin karasuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Zeytin karasuyu reaktöre verilmeden önce bir ön arıtıma tabi tutulmuştur. Ön arıtım denemelerinde elde edilen bulgular sonucunda karasu 24 saat çökmeye bırakılmış ve  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta, 70 L/dak debi ve 3 bar basınç altında işletilen 0,1  $\mu\text{m}$ 'lik seramik membranın kullanıldığı mikrofiltrasyon sisteminden geçirilmiştir. Sonrasında da 5 kat seyreltilerek bir peristaltik pompa vasıtasıyla sisteme verilmiştir.

Besleme şeklinin değiştirilmesiyle (kesikli beslemeden sürekli beslemeye geçiş) biyokütlenin adaptasyonunun sağlanması için sistem 30 gün boyunca hidrolik kalış süresi 6,94 gün ve ortalama 0,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün yükleme ile beslenmeye başlanmıştır. Şekil 4.17'de giriş ve çıkış zeytin karasuyu konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir. 30 gün boyunca ortalama KOİ giderimi %94,1 olarak hesaplanmıştır.

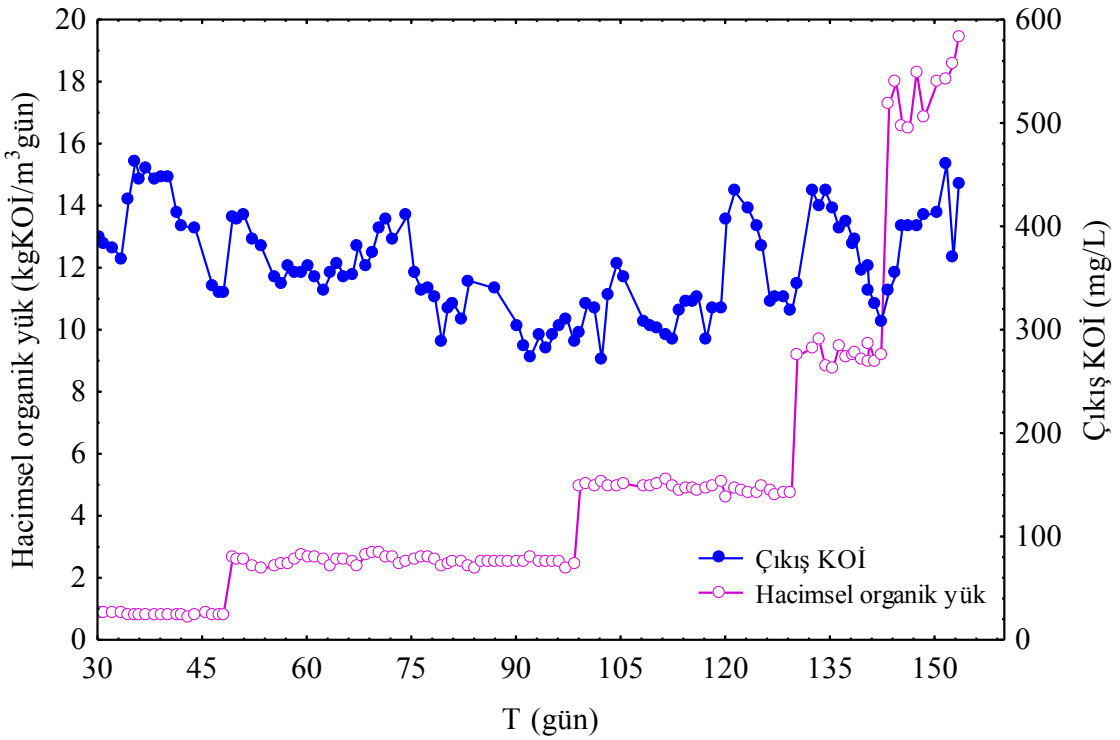


Şekil 4.17. JLMBR sisteminin devreye alınması

#### 4.4.1. Hacimsel organik yük değişimleri altında JLMBR'nin performansı

Aktif çamur sistemlerinin dizayn ve işletiminde kullanılan parametrelerden biri olan hacimsel organik yükleme oranı havalandırma tankı hacmi başına günlük uygulanan KOİ veya organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Reaktörün birim hacmine gelen KOİ yükü ve bu yüklemeler altında membran çıkışından alınan numunelerdeki KOİ değerlerinin değişimi yaklaşık olarak 125 gün boyunca takip edilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Hacimsel organik yükler sabit zeytin karasuyu giriş konsantrasyonunda besleme debisi arttırılarak değiştirilmiştir. Sistem 0,81-17,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün arasında değişen yükler altında işletilmiş ve çıkış suyu KOİ değerlerinin 271-463 mg/L arasında değiştiği belirlenmiştir. Konvansiyonel aktif çamur sistemleri için yapılabilecek organik yükleme değerinin üst sınırının 2 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün olduğu düşünülürse ortalama 17,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün değerine çıkılabilmiş olması sistemin öne çıkan sonuçlarından biridir.

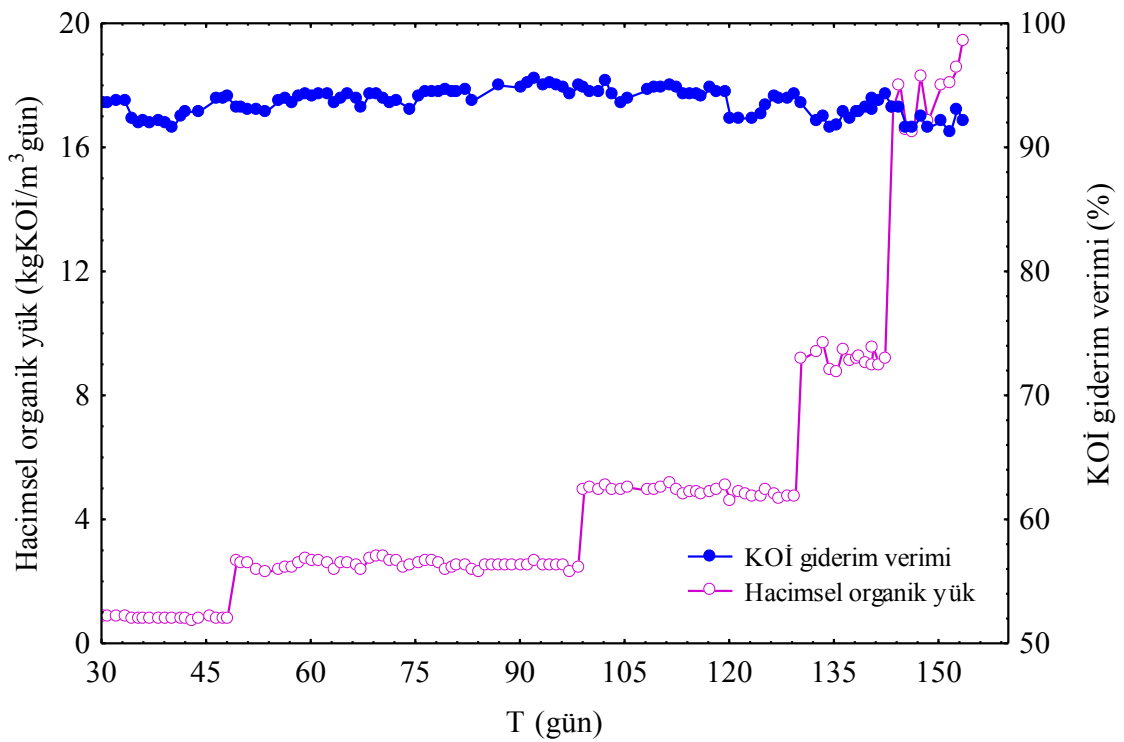
Literatürde şarap imalathanesi atıksularının arıtıldığı çöktürme havuzlu bir JLR sistemi için 0,4-5,9 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün aralığındaki yükleme değerlerinden bahsedilirken (Petruccioli 2002), peynir altı sularının arıtımı için gerçekleştirilen bir çalışmada JLMBR'nin 3,4-35,5 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün değerlerinde (Farizoğlu 2004) işletildiği belirtilmektedir. Zeytin karasuyunun toksik karakteri de düşünüldüğünde çalışmanın uzunca bir süre konvansiyonel aerobik sistemlere göre oldukça yüksek yükler altında başarıyla işletilmesi önemli bir bulgu olarak göze çarpmaktadır.



**Şekil 4.18.** Hacimsel organik yük altında membran çıkış KOİ değerlerinin değişimi

Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi sistem çıkışında (membran çıkışı) KOİ giderim verimleri %91,2-95,5 arasında değişmektedir. Sisteme yapılan ortalama organik yüklemeler sırasıyla 0,81, 2,54, 4,89, 9,18 ve 17,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün olup her bir yükleme için ortalama giderim verimleri ise sırasıyla %92,8, %94,2, %94,0, %92,7 ve %92,2 olmaktadır. Elde edilen verilerden de görüldüğü üzere hacimsel organik yüklemelerdeki artışlar sistem performansında dikkate değer bozulmalara yol açmamıştır.

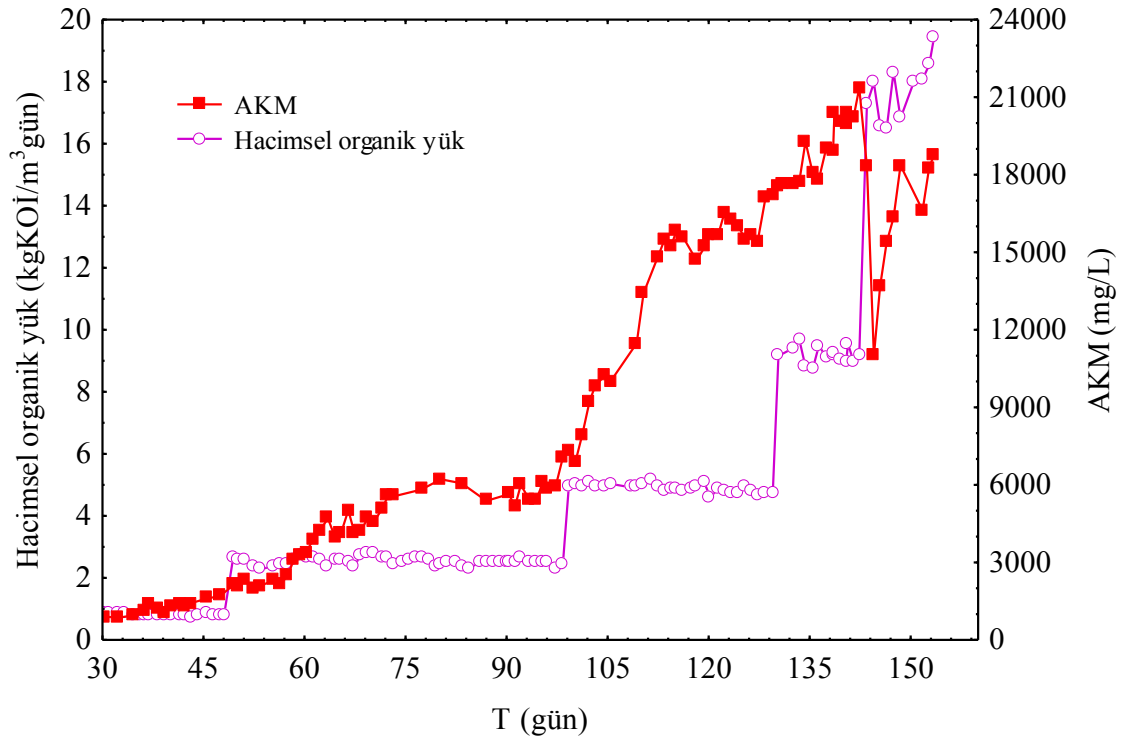
Zeytin karasuyunun arıtıldığı kabarcık kolon MBR de yürütülen bir çalışmada, 4,75 saat'lik sabit bir hidrolik kalış süresinde sırasıyla 7,58, 13,74 ve 26,77 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün olacak şekilde hacimsel organik yükler uygulanmış ve elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %87, %58 ve %31 olarak bulunmuştur. KOİ giderim veriminin azalması fenolik toksik bileşiklerin reaktör içerisinde ki birikimine bağlanmıştır (Dhaouadi and Marrot 2008).



**Şekil 4.19.** Hacimsel organik yüklemeler ve JLMBR çıkışında KOİ giderim verimlerinde gözlenen değişimler

İşletme evresi boyunca sistemdeki biyokütle konsantrasyonunun (AKM) değişimi de Şekil 4.20'de verilmiştir. Artan hacimsel organik yüklere bağlı olarak sistemde biyokütle derişiminde kararlı bir artış gözlenmiştir. Ortalama hacimsel organik yükleme değeri 0,81 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün'de sistemdeki ortalama biyokütle konsantrasyonu 1247 mg/L olarak bulunmuştur. Sonrasında ortalama hacimsel organik yüklemeler 2,54, 4,89, 9,18 ve 17,75 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün'e çıkarılarak bu yüklemeler altında biyokütle konsantrasyonlarının değişimi araştırılmış olup sırasıyla 4412, 13623, 19067 ve 16305

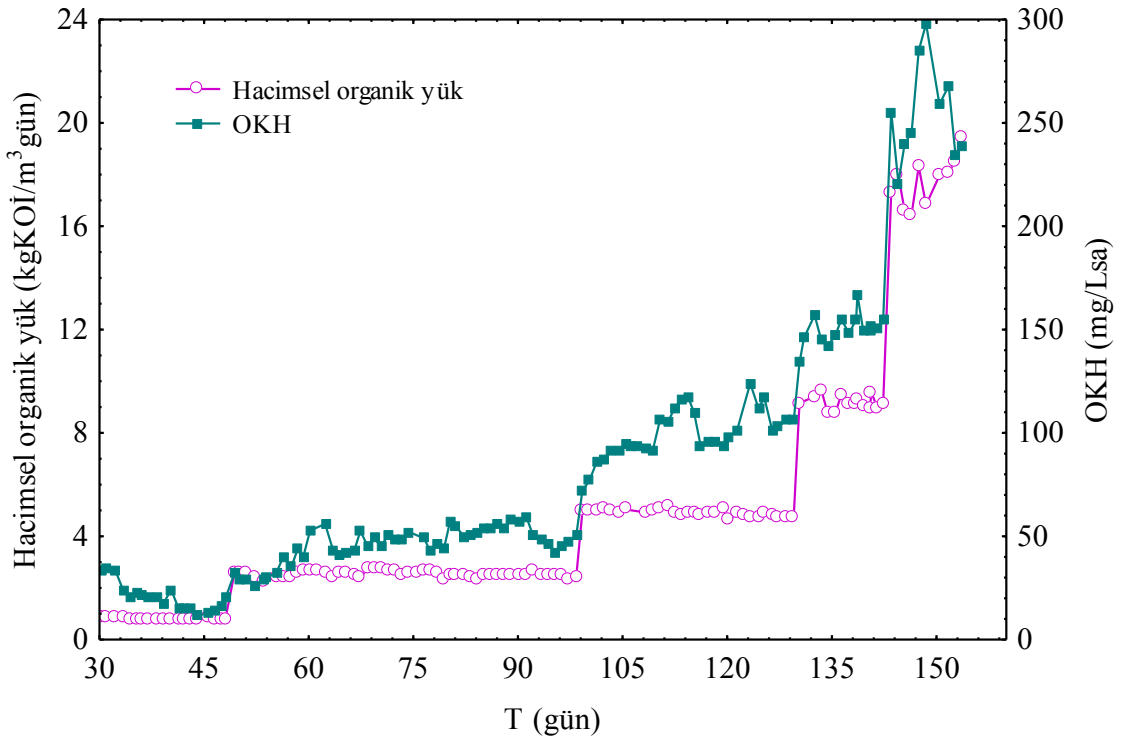
mg/L olarak bulunmuştur. En yüksek hacimsel organik yüklemeye geçildiğinde F/M oranı arttığından köpürme meydana gelmiştir. Bu nedenle biyokütle köpük ile sistemden uzaklaşmıştır. Daha sonra biyokütle bu organik yükü tolere ederek kararlı hale gelmiştir. JLMBR sistemi 125 gün boyunca ortalama 9664 mg/L'lik biyokütle derişiminde işletilmiştir. Bu sistemde yüksek biyokütle derişimlerinin görülebmesindeki en önemli etken kullanılan membran modülüdür. Konvansiyonel aerobik arıtım sistemlerine membran modülü bağlanıp yüksek biyokütle derişimlerine ulaşılsa dahi, artan yüklemelere bağlı olarak artış gösteren oksijen ihtiyacını karşılamak mümkün olmamaktadır. Bu çalışmada kullanılan JLR deki kütle transfer katsayısının, harcanan güce bağlı olarak klasik havalandırıcı cihazlardan 25-125 kat daha fazla olması sayesinde biyokütlenin oksijen ihtiyacı hızlı ve etkin bir biçimde karşılanabilmiştir.



**Şekil 4.20.** Hacimsel organik yüklemeler ve reaktör içindeki biyokütle (AKM) derişimlerinin zamanla değişimi



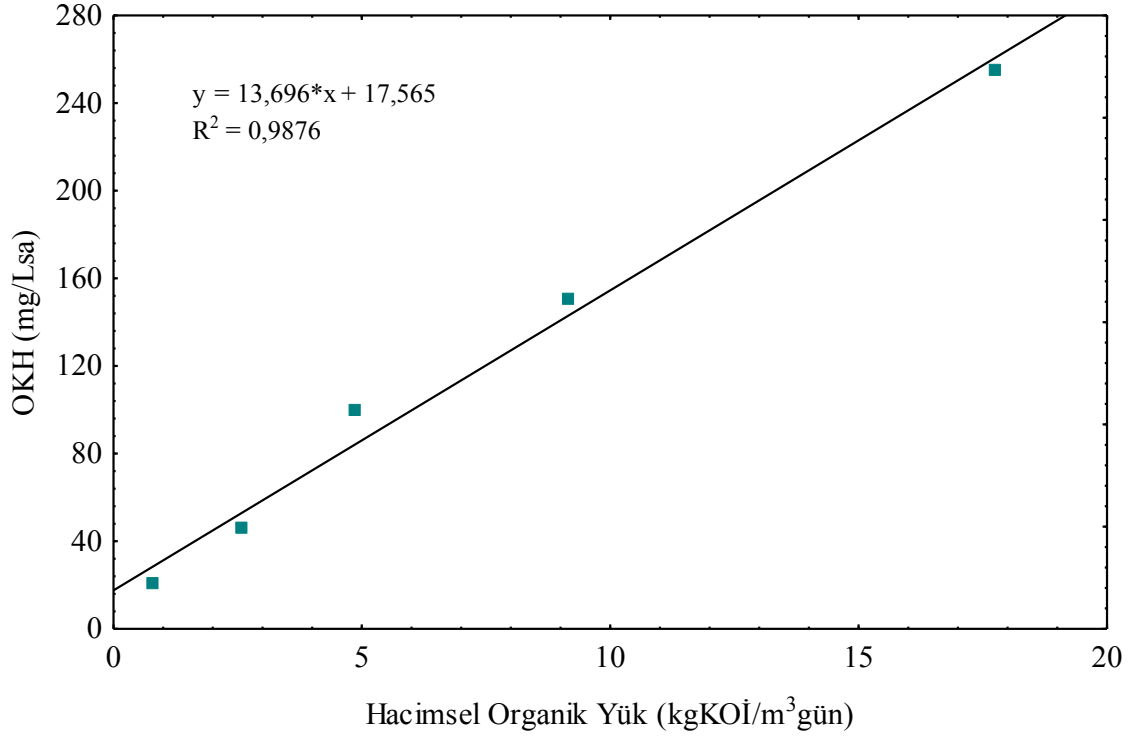
Biyokütlenin solunum hızının ölçülmesi olarak tanımlanan respirometri, atıksuyun ve biyokütlenin karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Sürekli denemeler boyunca respirometre cihazı JLMBR sistemine bağlanmış ve biyokütlenin oksijen kullanım hızı izlenmiştir. Şekil 4.21’de hacimsel organik yüklemeler ve buna bağlı olarak OKH’ların değişimi görülmektedir. Hacimsel organik yükleme değerleri arttıkça oksijen kullanım hızı değerleri de artış göstermiştir. İşletme evresi boyunca 11,6-298 mg/Lsa arasında değişen OKH değerleri kaydedilmiştir.



**Şekil 4.21.** Hacimsel organik yüklemeler ve buna bağlı olarak OKH değerlerinin değişimi

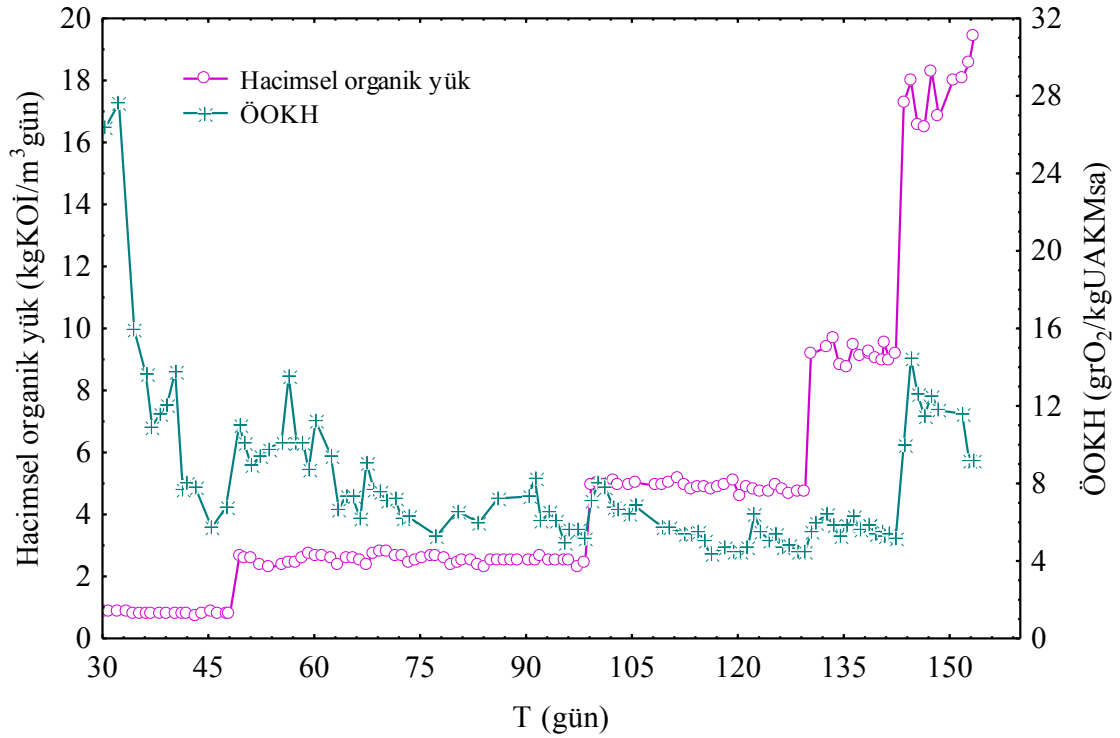
OKH'daki ana eğilim yüklemeyle yakından ilgilidir. Şekil 4.22’de görüldüğü üzere yükleme ile OKH arasında lineer bir ilişki olduğu söylenebilir. Yükleme değeri 0,81 kgKOİ/m³gün olduğunda OKH değeri ortalama 20,62 mg/Lsa iken yükleme değeri 2,54 kgKOİ/m³gün’e çıkarıldığında OKH değeri de ortalama 45,92 mg/Lsa olmaktadır. Yükleme değerleri sırasıyla arttırılarak 4,89, 9,18 ve 17,75 kgKOİ/m³gün’e

çıkarıldığında ise OKH değerleri de sırasıyla 99,51, 150,13 ve 254,47 mg/Lsa olmaktadır.



**Şekil 4.22.** Ortalama hacimsel organik yüklemeler ve buna bağlı olarak ortalama OKH değerlerinin değişimi

OKH değerlerini sistemdeki biyokütle konsantrasyonu ile ilişkilendirmek, başka bir deyişle birim mikroorganizma için oksijen kullanımını vurgulamak önemlidir. Bu nedenle literatürde daha çok özgül oksijen kullanım hızı (ÖOKH) değerlerinden bahsedilmektedir. Şekil 4.21’de ki grafikte kullanılan OKH değerlerinin AKM değerlerine bölünmesiyle ÖOKH değerleri elde edilmiştir. Hacimsel organik yüklemelere bağlı olarak ÖOKH değerlerinin değişimi Şekil 4.23’de gösterilmiştir.

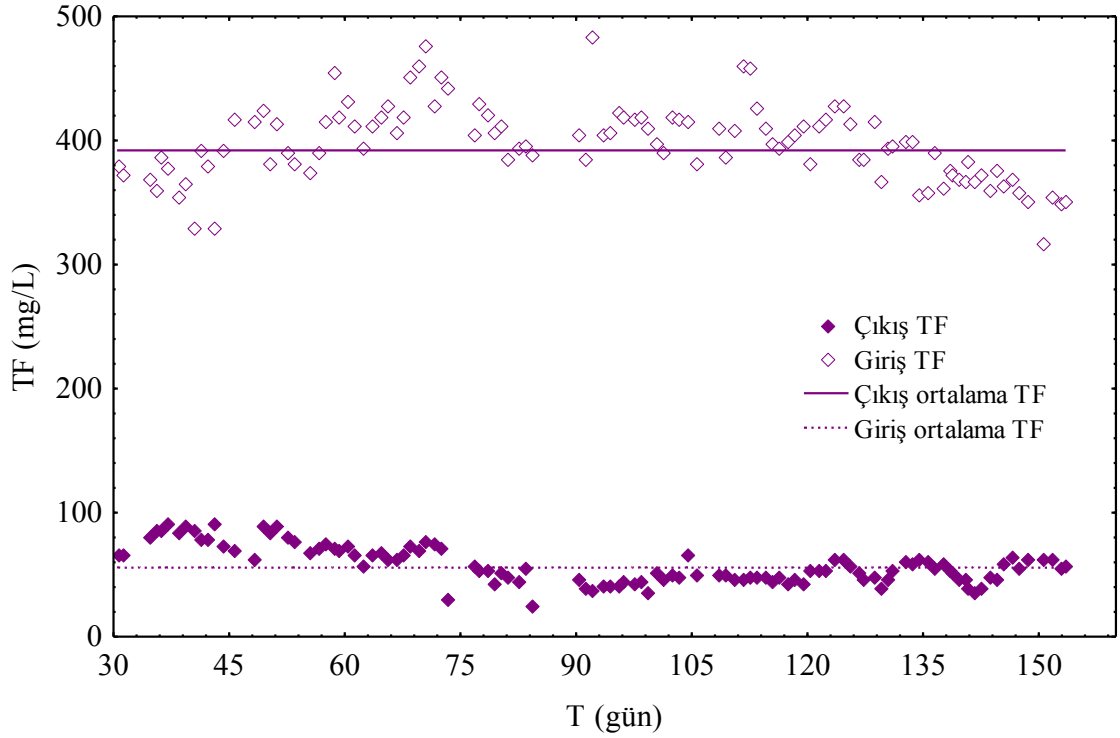


**Şekil 4.23.** Hacimsel organik yüklemelere bağlı olarak ÖOKH değerlerinin değişimi

Farklı hacimsel organik yüklerde 125 gün boyunca işletilen JLMBR sisteminde ortalama ÖOKH değeri 4,4-27,6 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa (ortalama 7,94 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa) arasında hesaplanmıştır. Alkol damıtma atıksularının arıtıldığı bir çalışmada ise ÖOKH değerleri 3,3-12,7 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa arasında olduğu bildirilmiştir (Satyawali *et al.* 2009). ÖOKH değerinin 5-10 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa olması çamurun toksik etkilere maruz kaldığını, biyolojik olarak kolay parçalanabilen substratın ortamda bulunmadığını ya da çamurun stabilize olduğunu göstermektedir (Henze *et al.* 2000). Zeytin karasuyu farklı moleküler ağırlığa sahip polifenoller içeren bir ortamdır. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polifenoller biyolojik olarak zor parçalanabilen organik bileşikler olup inhibisyona sebep olurlar (Sayadi *et al.* 2000). JLMBR sisteminde, zeytin karasuyu gibi fenolik maddeler içeren bir substratın arıtıldığı düşünüldüğünde çamurun toksik etkiye maruz kaldığı söylenebilir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda, MBR'lerde uzun işletme sürelerinde ve yüksek çamur yaşında, ÖOKH değerlerinin düşmesi inert biyokütle birikimine bağlanmıştır (Huang *et al.* 2001; Tan *et al.* 2008).

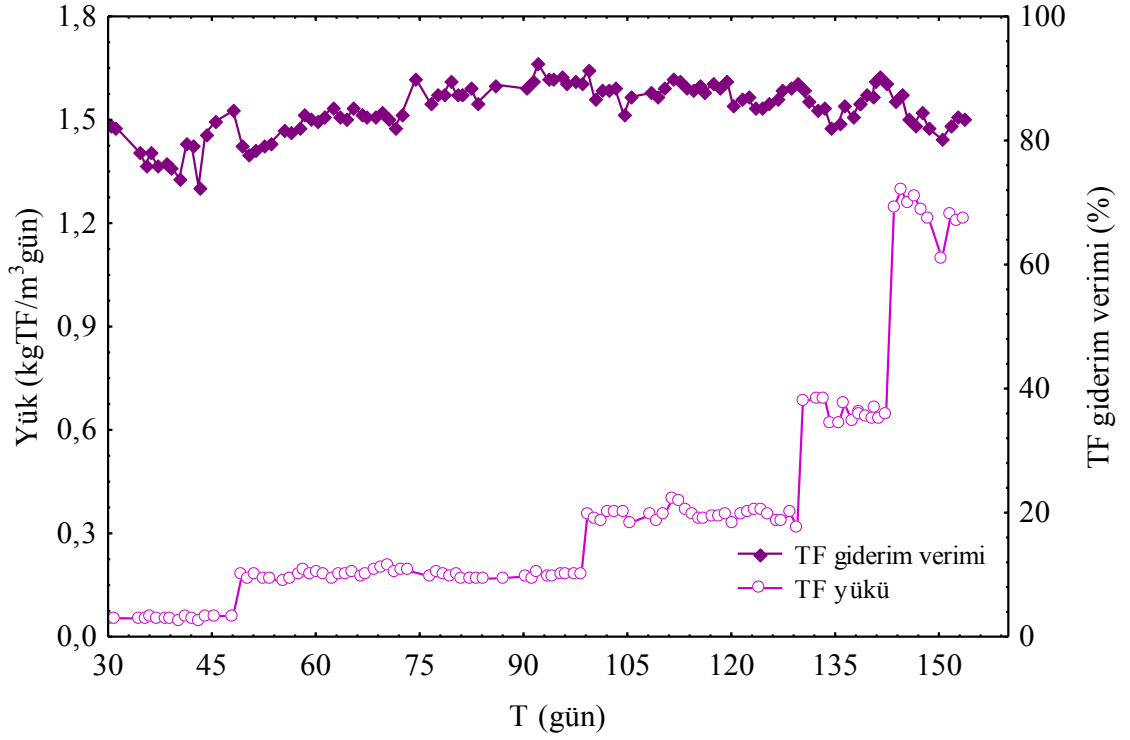
#### 4.4.2. JLMBR nin fenolik madde giderim performansı

Zeytin karasuyu içinde biyokütle için toksik yapı oluşturabilecek başlıca bileşenler fenoller ve polifenollerden oluşmaktadır. Çizelge 4.1’de de vurgulandığı gibi sürekli denemeler için kullanılan 2008 yılına ait zeytin karasuyunun toplam fenol içeriği (fenol+polifenoller) 4509 mg/L dir. Sürekli denemeler öncesi yapılan ön arıtım neticesinde atıksuyun toplam fenol içeriğinin işletme basıncına bağlı olarak 2722-3452 (fenol içeriği 190-241mg/L) mg/L arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Ön arıtım sonrası yapılan seyreltmeler neticesinde reaktöre giren toplam fenol konsantrasyonunun 317-483 mg/L arasında olduğu ve çıkış suyunda toplam fenol konsantrasyon değerlerinin 26-91 mg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.24). Çıkış suyundaki ortalama toplam fenol derişimi ise 59 mg/L olarak hesaplanmıştır. Burada göz önüne alınması gereken en önemli nokta çıkış suyunda hiç fenol ölçülmemiş olması ölçülen değerlerin tamamının polifenollerini yansıtmış olmasıdır. Bulgulardan da açıkça görüldüğü gibi fenollere göre daha karmaşık yapıları olan ve zeytin karasuyunda tyrosol, tocopherol, kafeik asit, oleuropein gibi farklı türleri olan polifenoller belirli bir oranda kalmıştır.



**Şekil 4.24.** Sürekli denemelerde giriş suyu ve sistem çıkışına ait toplam fenol konsantrasyon değerlerinin değişimi

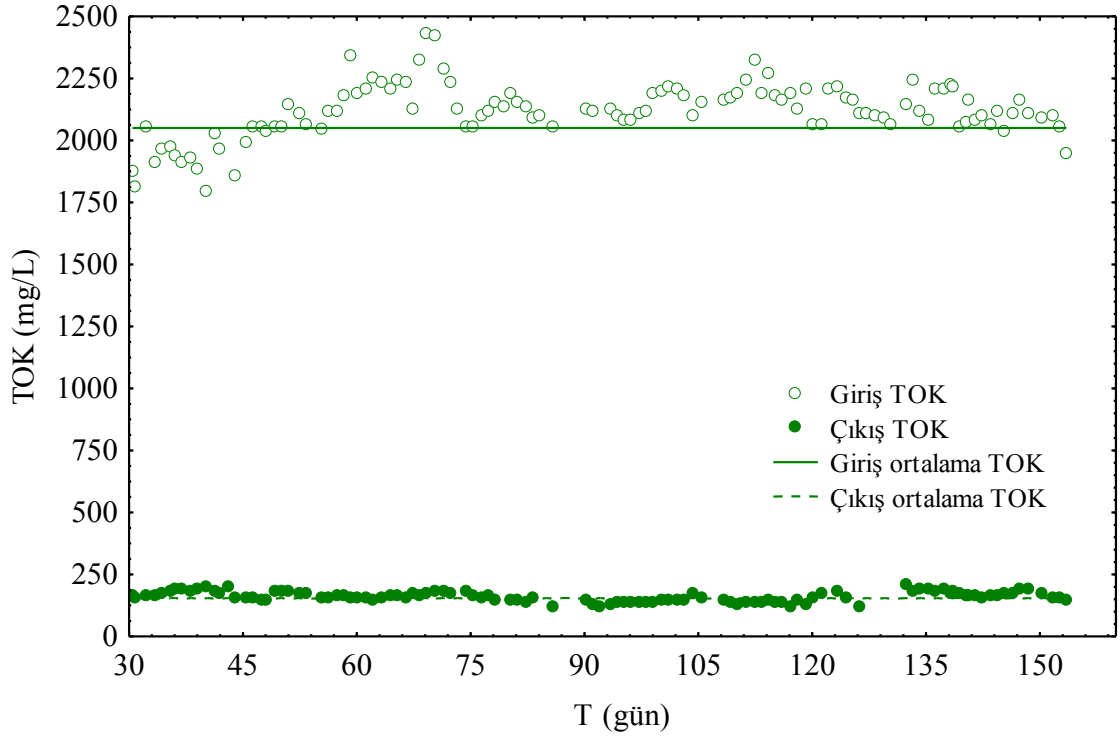
Şekil 4.25'te işletme evresi boyunca sisteme giren toplam fenol yükü ve bu yükler altında elde edilen toplam fenol giderim verimleri gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 0,054, 0,18, 0,35, 0,65 ve 1,23 kgTF/m<sup>3</sup>gün arasında değişen yükler için ortalama toplam fenol giderim verimleri sırasıyla %78,6, %85,4, %87,8, %86,3 ve %83,7'dir. MBR de aerobik şartlarda gerçekleştirilen başka bir çalışmada zeytin karasuyundan toplam fenol giderim veriminin %92 civarında olduğu tespit edilmiştir (Dhaouadi and Marrot 2008).



Şekil 4.25. Toplam fenol yüklerine bağlı olarak toplam fenol giderim verimleri

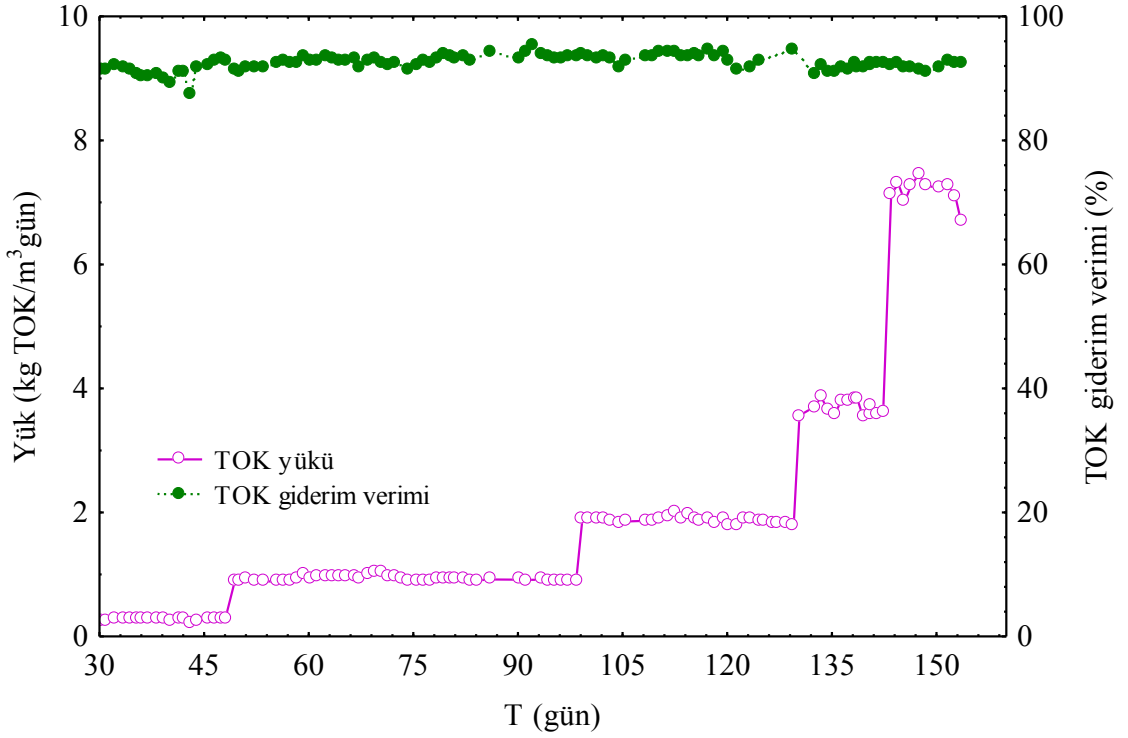
#### 4.4.3. JLMBR'de TOK giderimi

KOİ analizinde kullanılan oksitleyiciler zeytin karasuyunda bulunan organik maddelerin tamamını oksitleyemeyebilir (örneğin bazı polifenoller). Ancak TOK analizi ile atıksuda bulunan organik içerikli karbonun tamamı ölçülür. Bu nedenle TOK analizi yapılmış ve Şekil 4.26'da giriş ve çıkış değerlerinin değişimi verilmiştir. 125 gün süren işletme evresi boyunca TOK giriş değerleri 1790-2430 mg/L arasında değişmekte olup JLMBR çıkış suyunda ölçülen değerler ise 112-202 mg/L arasında olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.26.** Sürekli denemelerde giriş suyu ve sistem çıkışına ait TOK değerlerinin değişimi

Şekil 4.27’de işletme evresi boyunca sisteme giren TOK yükü ve bu yükler altında elde edilen TOK giderim verimleri gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 0,25-7,45 kgTOK/m<sup>3</sup>gün arasında değişen yükler için TOK giderim verimi %87,5-95,3 arasında kalmıştır.

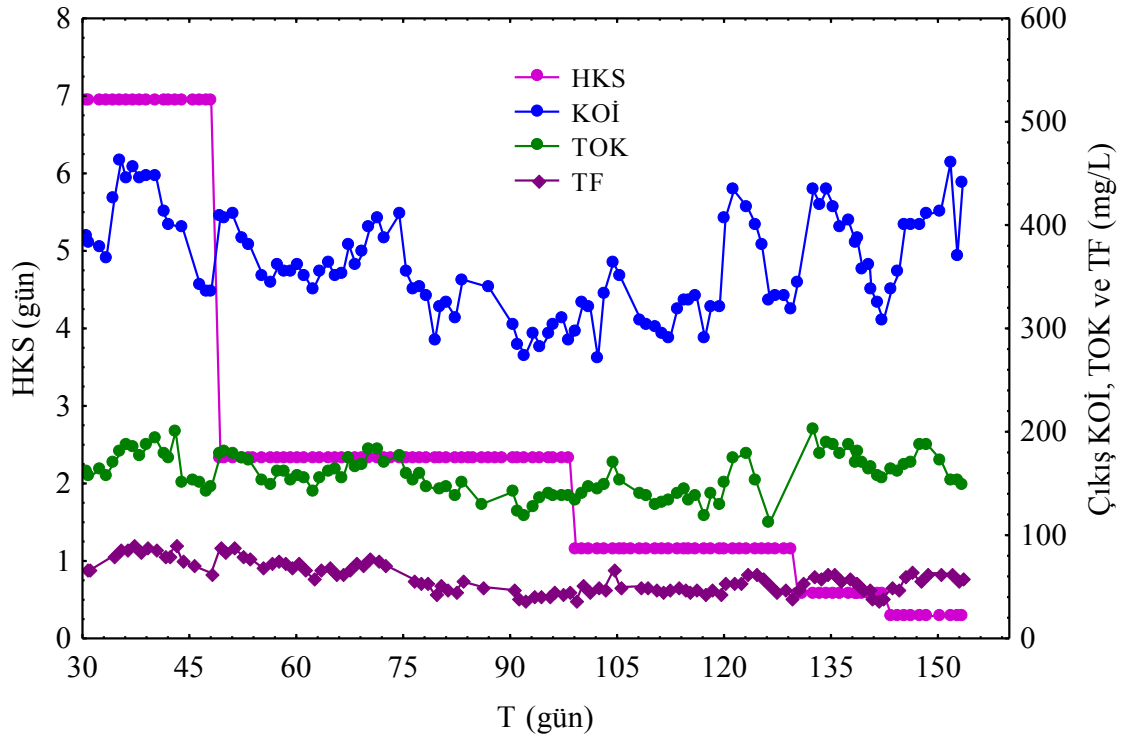


Şekil 4.27. TOK yüklerine bağlı olarak JLMBR'de giderim verimleri

#### 4.4.4. JLMBR performansı üzerine farklı hidrolik kalış sürelerinin etkisi

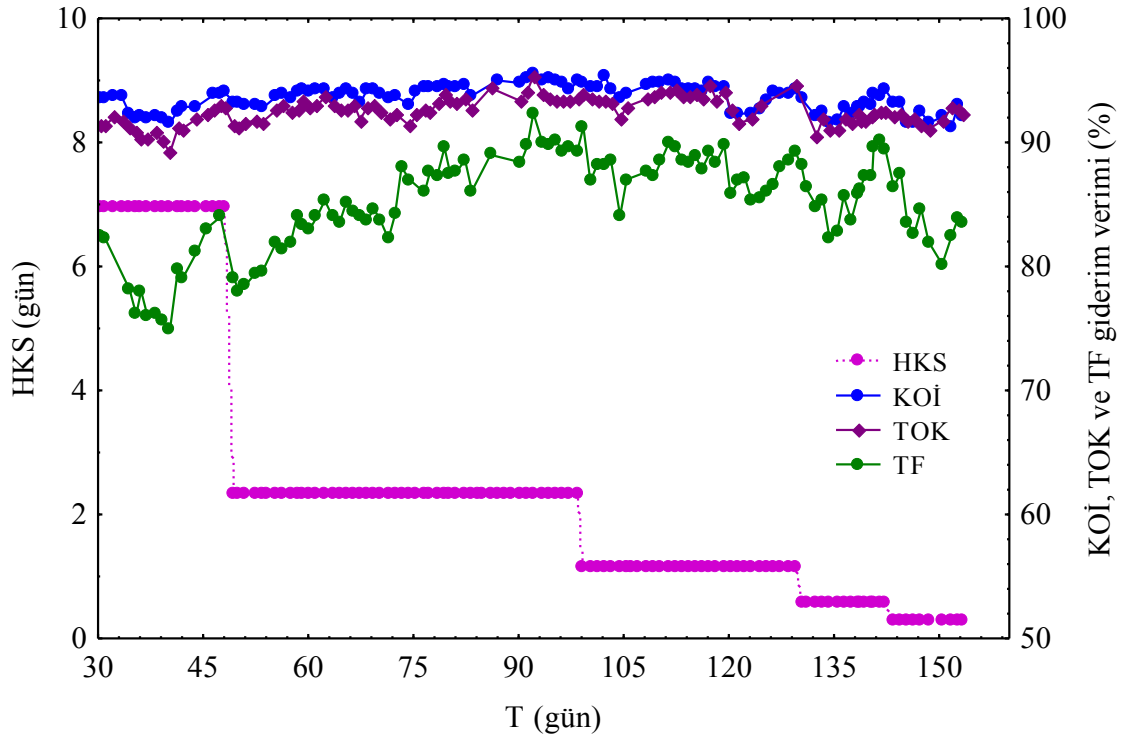
Sitemin hidrolik olarak dengede kalabilmesi için giriş suyu debilerinin çıkış suyu debilerine eşit olması gereklidir. Membran çıkışına yerleştirilen bir sıvı seviye kontrolör yardımıyla reaktör seviyesi kontrol edilmiştir. JLMBR de uygulanan farklı hidrolik kalış sürelerine karşı sistemin çıkış suyu KOİ, TF ve TOK değerlerinin değişimi Şekil 4.28'de, giderim verimleri ise Şekil 4.29'da gösterilmiştir.





**Şekil 4.28.** Uygulanan hidrolik kalış süreleri ve çıkış KOİ, TOK ve TF konsantrasyon değerleri

İşletme süresi boyunca hidrolik kalış süreleri 6,94-0,29 gün arasında değiştirilmiş olup bu değerler sistem giriş suyu debisinin değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. JLMBR’de hidrolik kalış süresinin 24 kat küçültülmesinde bile KOİ, TOK ve TF giderimi açısından performansta dikkate değer bir bozulma gözlenmemiş olup ortalama çıkış suyu KOİ, TOK ve TF değerleri sırasıyla 360, 158 ve 59 mg/L olarak ölçülmüştür. Hidrolik kalış süresi doğrudan sistem boyutlarını etkilediğinden deşarj limitlerini sağlayan bir arıtımı daha düşük hidrolik kalış süresinde sağlayabilmek önemlidir. En düşük hidrolik kalış süresinde giriş suyu debisi 69 L/gün’dür. Membran basıncını arttırmak (en fazla 2 bar) membran akısını (çıkış suyu debisi) arttırmada yetersiz kaldığından 69 L/gün’den daha büyük giriş suyu debileri (6,94 saatten daha düşük hidrolik kalış süreleri) denenememiştir.

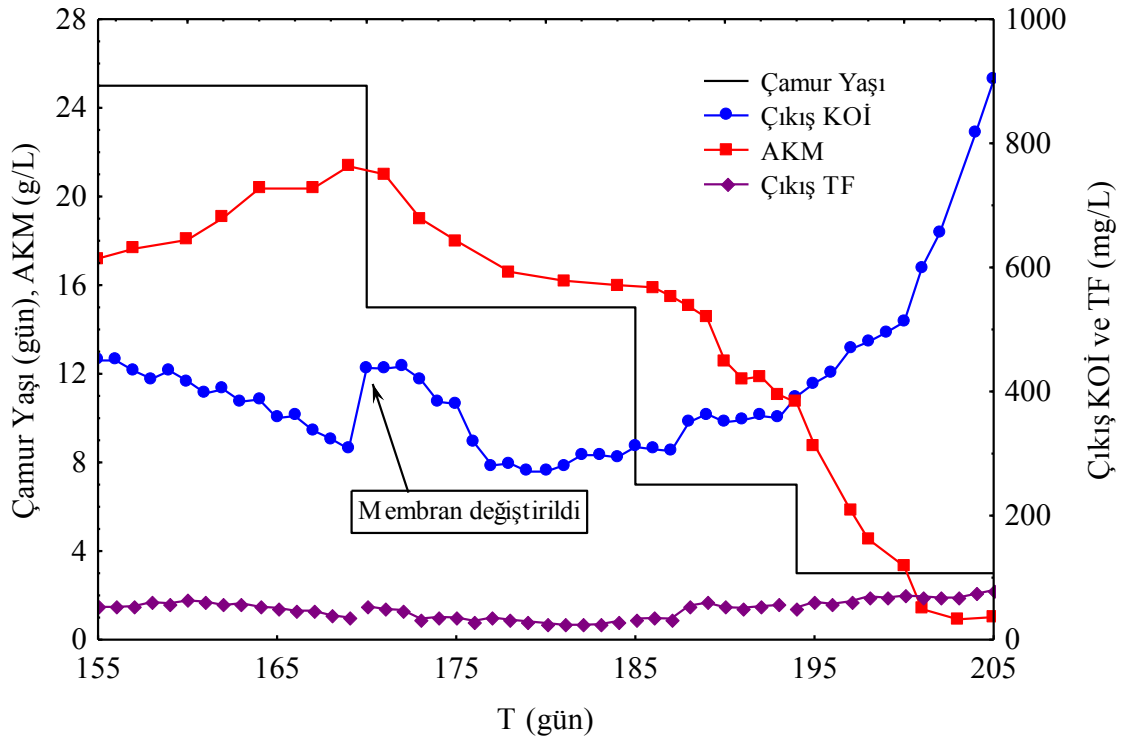


**Şekil 4.29.** Uygulanan hidrolik kalış süreleri ve çıkış KOİ, TOK ve TF giderim verimleri

Eusebio *et al.* (2007)'nin yaptığı çalışmada ise çöktürme havuzlu bir jet loop reaktör kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu reaktöre beslenmeden önce bir ultrafiltrasyon membran kullanılarak filtre edilmiştir. Filtrelenen atıksuyun KOİ değeri ortalama 40 g/L'dir. Daha sonra farklı hidrolik kalış sürelerinde (farklı besleme debilerinde) ön arıtmadan geçirilmiş olan bu atıksu reaktöre beslenerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler 35°C'de ve %70-80 çözünmüş oksijen doygunluğunda gerçekleştirilmiş olup 6 gün'lük hidrolik kalış süresinde reaktör verimi yaklaşık olarak %60 olarak bulunmuştur. Sonrasında hidrolik kalış süresi 3 gün'e düşürülmüş ve KOİ giderim verimi %30 değerine kadar azalmıştır. Son olarak 12 gün'lük bir hidrolik kalış süresinde %70 KOİ giderimi elde etmişlerdir. 6 ve 12 gün'lük hidrolik kalış sürelerinde fenolik bileşiklerin giderim verimi %70 iken 3 gün'lük hidrolik kalış süresinde %10'a düştüğü belirtilmiştir.

#### 4.4.5. Farklı çamur yaşlarının JLMBR performansı üzerine etkisi

Biyolojik arıtım sistemlerinin işletilmesi ve tasarlanmasındaki en önemli parametrelerden birisi de çamur yaşıdır. Çamur yaşının sayısal değeri arıtılan atığa ve sistemdeki biyokütlenin özelliklerine göre ayarlanmalıdır. Çalışmada hacimsel organik yük  $9,18 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$  ve hidrolik kalış süresi  $0,58 \text{ gün}$ 'de çamur yaşlarının 3-25 gün arasında değiştirilmesinin AKM değerlerini, çıkış suyunda KOİ ve TF gideriminin ne şekilde etkileyeceği araştırılmış ve bulgular Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.30.** Uygulanan farklı çamur yaşlarında AKM, çıkış KOİ ve TF konsantrasyonunun değişimi (Hacimsel organik yük =  $9,18 \text{ kgKOİ/m}^3\text{gün}$ )

Çamur yaşı 25 gün'de JLMBR'de ortalama AKM konsantrasyonu  $19,2 \text{ g/L}$ , çıkış suyu ortalama KOİ değeri  $390 \text{ mg/L}$  ve ortalama TF değeri ise  $52,9 \text{ mg/L}$ 'dir. Çalışmanın 170'inci gününde membran değiştirilerek çamur yaşı 15 gün'e ayarlanmıştır. Çamur yaşı 15 ve 7 gün'de çıkış suyu ortalama KOİ değerleri aynı olup  $340 \text{ mg/L}$ , TF konsantrasyonları ise  $34,5$  ve  $48 \text{ mg/L}$ 'dir. Ortalama AKM konsantrasyonları ise

sırasıyla 15,8 ve 13,9 g/L'dir. Çamur yaşının 3 gün'e indirilmesiyle sistem çıkış performansında dikkate değer biçimde bozulmalar baş göstermiştir. Bu çamur yaşında çıkış suyu KOİ değerleri 392 mg/L'den 900 mg/L'ye kadar, TF değerleri ise 52 mg/L'den 80 mg/L'ye kadar artmıştır. AKM konsantrasyonu ise 10,7 g/L'den 1 g/L'ye kadar düşmüştür. ÖOKH değerleri 25, 15 ve 7 gün'lük çamur yaşlarında 5-10 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa aralığında hesaplanmıştır. Ancak çamur yaşının 3 gün'e indirilmesiyle 8 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa'den 50 grO<sub>2</sub>/kgUAKMsa seviyelerine kadar çıkmıştır. Bu bulgular ışığında 7-25 gün arasındaki çamur yaşlarında sistem performansında önemli farklılıklar olmadığı görülmüştür. Ancak 7 gün'lük çamur yaşında AKM konsantrasyonu azalma eğiliminde olup sisteme verilen yüksek organik yük nedeniyle köpürme meydana gelmeye başlamıştır. Bu köpürme çamur yaşının 3 gün'e indirilmesiyle artarak devam etmiştir. JLMBR sistemi 9,18 kgKOİ/m<sup>3</sup>gün'lük yükleme değerinde işletilecekse çamur yaşı 15-25 gün aralığında seçilmelidir.

## 5. SONUÇLAR

Zeytinyağı üretimi esnasında açığa çıkan zeytin karasuyunun karakterizasyonu, filtrasyon ile ön arıtımı, kesikli olarak işletilen JLR'de ve sürekli olarak işletilen JLMBR'de arıtımının incelendiği bu çalışmada aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. Zeytin karasuyunun karakterizasyonu amacıyla bir dizi analizler yapılmış ve 2006 döneminde gelen atıksu için yapılan analizler neticesinde BOİ<sub>5</sub>/TKOİ oranı 0,537 olarak hesaplanmıştır. 2008 dönemi için bu oranın 0,422 olduğu ve 2010 dönemi için ise 0,494 olduğu görülmüş olup literatürde herhangi bir ön arıtmadan geçmemiş atıksular için bu değer 0,294 ile 0,625 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yapılan kesikli respirometrik deneyler neticesinde biyolojik olarak kolay parçalan kısımların 2006 dönemi için 9747 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bu kısım nihai BOİ'nin yaklaşık olarak %27,3'üne çözünmüş KOİ'nin ise %29,5'ine karşı gelmektedir.

2. 2006 döneminden gelen zeytin karasuyu için yapılan ön arıtım denemeleri neticesinde fiziksel çökeltme (24 saat) + kartuş filtreler (3 µm + 1 µm) + seramik membran (0,1µm) şeklindeki ön arıtım sistemi sayesinde KOİ'de %57,2 ve toplam fenol'de %34 giderim olduğu belirlenmiştir. 2008 dönemi zeytin karasuyu karakterizasyon değerleri göz önüne alındığında fiziksel çöktürme (24 saat) + seramik membrandan süzme (P=3 bar) şeklindeki ön arıtım uygulamasında KOİ giderim verimi %53 ve toplam fenol giderim verimi %35,5 olarak hesaplanmıştır.

3. Kesikli olarak işletilen JLR'de yürütülen denemelerde zeytin karasuyunun başlangıçtaki organik madde konsantrasyonları 80-1275 mgKOİ/L arasında değiştirilmiş ve zeytin karasuyunun biyolojik olarak kolay parçalanabilen kısmının (çözünmüş KOİ'nin %29,5'i) hızlı bir biçimde (başlangıç çözünmüş KOİ değerine göre 0,5-2,5 saat) parçalandığı görülmüştür. Yavaş parçalanabilen polifenol ve benzeri

bileşenleri içeren fraksiyonunun parçalanma süresinin ise oldukça uzadığı belirlenmiştir.

4. Kesikli denemelerde  $\mu$  ve S (substrat konsantrasyonu) arasındaki ilgiyi ortaya koyabilmek için farklı modeller denenmiştir. Bu modeller arasından Haldane modeli benimsenmiş ve bu modele ait katsayılar olan  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  değerleri sırasıyla 0,0917  $sa^{-1}$ , 21,5 mg/L, 1313,2 mg/L olarak hesaplanmıştır.

5. Sürekli denemelerde 25 günlük sabit çamur yaşında sisteme 0,81-17,75  $kgKOİ/m^3gün$  arasında değişen organik yükleme değerleri uygulanmış ve bu yükler altında çıkış suyu KOİ giderim verimlerinin %91,2-95,5 aralığında, toplam fenol giderim verimlerinin %72,6-92,4 aralığında ve TOK giderim verimlerinin de %87,5-95,3 aralığında değiştiği, yüklemelerdeki artışların özellikle KOİ giderim verimlerini dikkate değer ölçüde etkilemediği belirlenmiştir.

6. Sürekli denemelerde kullanılan seramik membran modülü sayesinde, sistemden hiç biyokütle kaçağı yaşanmadan 21360 mg/L'ye varan biyokütle derişimlerine erişilebilmiştir. Bu kadar yüksek derişimdeki biyokütlenin oksijen ihtiyacı JLR'deki kütle transferinin (oksijen için) son derece yüksek olması (konvansiyonel havalandırıcılara göre 25-125 kat daha fazla) sayesinde etkin bir şekilde karşılanabilmiştir.

7. Hacimsel organik yükleme değerleri arttıkça oksijen kullanım hız değerleri de artış göstermiştir. İşletme evresi boyunca yüklemeye bağlı olarak en düşük OKH değeri 11,6 mg/Lsa iken en yüksek OKH değeri 298 mg/Lsa olarak bulunmuştur.

8. Sistemin ortalama özgül oksijen kullanım hızı (ÖOKH) 7,94  $grO_2/kgAKMsa$  civarında olduğu belirlenmiştir. Sistemde zeytin karasuyu gibi fenolik maddeler içeren bir substratın artırıldığı düşünüldüğünde ÖOKH değerleri biyokütlenin inhibisyona maruz kaldığını göstermektedir.

9. Sürekli işletme evresinde hidrolik kalış süreleri 6,94-0,29 gün arasında değiştirilmiştir. Hidrolik kalış süresinin 24 kat küçültülmesinde bile KOİ ve toplam fenol giderimi açısından performansta dikkate değer bir bozulma gözlenmemiştir.

10. Sürekli denemelerde 3-25 gün arasında değişen çamur yaşlarının sistem arıtım performansı üzerine olan etkileri araştırılmış ve çamur yaşının 3 gün'e indirilmesiyle çıkış performansında bozulmalar olduğu gözlenmiştir. Bu çamur yaşında çıkış suyu KOİ değerleri 392 mg/L'den 900 mg/L'ye kadar çıkmıştır.

11. Çamur yaşının kademeli olarak 25 gün'den 3 gün'e indirilmesiyle AKM konsantrasyonu da azalarak 21 g/L'den 1 g/L'ye kadar düşmüştür. 7 gün'lük çamur yaşında AKM konsantrasyonu azalma eğiliminde olup sisteme verilen yüksek organik yük içeriği nedeniyle köpürme meydana gelmiştir. Dolayısıyla sistem bu organik yükleme değerinde işletilecekse yüksek biyokütle konsantrasyonlarında işletilmelidir. Yüksek biyokütle konsantrasyonu ise çamur yaşı 15-25 gün aralığında sağlanmaktadır.

Sonuç olarak JLR'de zeytin karasuyunun biyolojik olarak kesikli arıtımında giderim hızları çok düşüktür. Ancak ön arıtıma tabi tutulmuş zeytin karasuyunun JLMBR'de sürekli arıtımı literatüre göre oldukça yüksek giderim performansına sahiptir.

**KAYNAKLAR**

- Akdemir, E.O., and Ozer, A., 2009. Investigation of Two Ultrafiltration Membranes for Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *Desalination*, 249, 660-666.
- Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 35(9), 2336-2340.
- Al Malah, K.I., Azzam, M.O.J., Abu Lail, N.I., 2000. Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*, 20, 225-234.
- Ammary, B.Y., 2005. Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*, 177(1-3), 157-165.
- Anonim, 2004. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği. 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonymous 2012, International Olive Oil Council (<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oilfigures>).
- Arayıcı, S., 2009. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Farklı Yöntemlerle Arıtılmasının Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen ilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Aydiner, C., 2006. Hibrit Mikrofiltrasyon Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Nikel Giderimi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A., 2004. A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), 209-247.
- Azbar, N., Keskin, T., Çatalkaya, E.C., 2008. Improvement in Anaerobic Degradation of Olive Mill Effluent (OME) by Chemical Pretreatment using Batch Systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 379-383.
- Azzam, M.O.J., Al-Malah, K.I., Abu-Lail, N.I., 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.
- Benito, J.M., Sánchez, M.J., Pena, P., Rodríguez, M.A., 2007. Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water. *Desalination*, 214, 91-101.
- Bettazzi, E., Caretti, C., Caffaz, S., Azzari, E., Lubello, C., 2007. Oxidative processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55(10), 79-87.
- Bloor, J.C., Anderson, G.K., Willey, A.R., 1995. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. *Water Research*, 29(5), 1217-1223.
- Bouhabila, E.H., Ben Aim, R., Buisson, H., 2001. Fouling characterisation in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*, 22-23, 123-132.
- Chang, I.S., Le-Clech, P., Jefferson, B., Judd, S., 2002. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 128(11), 1018-1029.



- Chedeville, O., Debaq, M., Porte, C., 2009. Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *Desalination*, 249(2), 865-869.
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, 552p, USA.
- Coşkun, T., 2010. *Zeytin Karasularının Fizikokimyasal ve Membran Proseslerle Arıtımı*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demicheli, M., Bontoux, L., 1996. Survey on current activity on the valorization of by-products from the olive oil industry. European Commission Joint Research Centre: Final Report, Spain.
- Demicheli, C.M., and Bontoux, L., 1997. Novel technologies for olive manufacturing and their incidence on the environment. *Fresenius Environmental Bulletin*, 6(5-6), 240-247.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D., 2002. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 587-601.
- Duran, M., 2006. *Zeytin/Zeytinyağı Sektör Raporu*, İzmir.
- Eusebio, A., Mateus, M., Baeta-Hall, L., Saagua, M.C., Tenreiro, R., Almeida-Vara, E., Duarte, J.C., 2007. Characterization of the microbial communities in jet-loop (JACTO) reactors during aerobic olive oil wastewater treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(3), 226-233.
- El-Gohary, F.A., Tawfik, A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., 2009. Potentials of Anaerobic Treatment for Catalytically Oxidized Olive Mill Wastewater (OMW). *Bioresource Technology*, 100, 2147-2154.
- Fadavi, A., and Chisti, Y., 2005. Gas-liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor. *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 73-80.
- Fakeeha, A.H., Jibril, B.Y., Ibrahim, G., Abasaed, A.E., 1999. Medium effects on oxygen mass transfer in a plunging jet loop reactor with a downcomer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38(3), 259-265.
- Farizoğlu, B., 2003. *Peyniraltı Sularının Membran Filtrasyonulu Püskürtme Çevrimli Biyoreaktörde Arıtımı*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Farizoglu, B., Keskinler B., Yildiz E., Nuhoglu A., 2004. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 39(12), 2283-2291.
- Farizoglu, B., and Uzuner, S., 2011. The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system. *Biochemical Engineering Journal*, 57, 46-54.
- Flores-Cotera, L.B., Garcia-Salas, S., 2005. Gas holdup, foaming and oxygen transfer in a jet loop bioreactor with artificial foaming media and yeast culture. *Journal of Biotechnology*, 116(4), 387-396.
- Ghirardini, M., Donati, G., Rivetti, F., 1992. Gas lift reactors : hydrodynamics, mass transfer, and scale up. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11), 2209-2214.
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 135-142.

- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177-4187.
- Göğüş, F., Özkaya, M.T., Ötleş, S., 2009. *Zeytinyağı*. Efil Yayınevi Yayınları, 274 s, Ankara.
- Gümüşkesen, S. A., 2009. *Zeytinyağı Üretim Teknolojisindeki Gelişmeler*. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (yayınlanmamış).[http://food.ege.edu.tr/files/zyagi\\_uretim\\_teknolojisi\\_ders\\_sunum.ppt](http://food.ege.edu.tr/files/zyagi_uretim_teknolojisi_ders_sunum.ppt) (31/03/2011).
- Hamdi, M., 1992. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 37(2), 155-163.
- Hofs, B., Ogier, J., Vries, D., Beerendonk, E. F., Cornelissen, E. R., 2011. Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water. *Separation and Purification Technology*, 79(3), 365-374.
- Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, 36(1), 23-31.
- İmer, D.Y., 2011. *Jet Loop Membran Biyoreaktör (JLMBR) Sisteminde Mikrofiltrasyon Membranlarının Kirlenme Özelliklerinin Membran Tipine ve Gözenek Boyutuna Bağlı Olarak İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Jamshidi, A.M., Sohrabi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., 2001. Hydrodynamic and mass transfer characterization of a down flow jet loop bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 8(3), 241-250.
- Jaouani, A., Vanthournhout, M., Penninckx, M. J., 2005. Olive oil mill wastewater purification by combination of coagulation-flocculation and biological treatments. *Environmental Technology*, 26(6), 633-641.
- Jarboui, R., Sellami, F., Azri, C., Gharsallah, N., Ammar, E., 2010. Olive mill wastewater evaporation management using PCA method: Case study of natural degradation in stabilization ponds (Sfax, Tunisia). *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 992-1005.
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B., 2009. Olive Mill Wastewater Degradation by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron and Hydrogen Peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 550-554.
- Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2006. Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1570-1576.
- Kavaklı, M., 2002. *Zeytinyağı üretiminden kaynaklanan çevre sorunları ve seçenekli arıtım çözüm yaklaşımları*. 1. *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı*, Balıkesir.
- Kaya, G., 2009. *Zeytin Karasuyunun Pilot Ölçekli Tesislerde Fiziko-Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Araştırılması*. Y.Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 643-650.

- Kıralan, M., Yorulmaz, A., Erçoşkun, H., Sağırkaya, M., 2005. Sızma Zeytinyağının Fenolik Bileşiklerine ve Oksidasyon Stabilitesine İşleme Aşamalarının Etkileri. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 9(19), 28-34.
- Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K., Pilidis, G., 2004. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochemistry*, 39, 1653-1660.
- Kouakou, E., Salmon, T., Toye, D., Marchot, P., Crine, M., 2005. Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR. *Chemical Engineering Science*, 60(22), 6346-6353.
- Köseoğlu, O., 2006. Zeytinden Yağ Elde Etme Sistemlerinin Zeytinyağının Kalitesi ile Açılışı Üzerine Etkileri. Y.Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M., 2009. Treatment of Olive Mill Wastewater by Combined Advanced Oxidation and Biodegradation. *Separation and Purification Technology*, 70, 141-146.
- Lee, S.-J., Dilaver, M., Park, P.-K., Kim, J.-H., 2013. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science*, 432, 97-105.
- Leslie Gragy, C.P., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999. *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications (Second Edition)*. Marcel Dekker Inc. 1092p, New York.
- Li, K., 2007. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. John Wiley & Sons, 316p, London.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168 1253-1259.
- Lübbecke, S., Vogelpohl, A. and Dewjanin, W., 1995. Wastewater treatment in a biological high performance system with high biomass concentration. *Water Research*, 29 (3), 793-802.
- Male, P.C. and Pretorius, W.A., 2001. Aerobic treatment of inhibitory wastewater using a high-pressure bioreactor with membrane separation. *Water Science and Technology* 43 (11), 51-58.
- Mantzavinos, D., and Kalogerakis, N., 2005. Treatment of olive mill effluents Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview. *Environment International*, 31(2), 289-295.
- Masghouni, M., and Hassairi, M., 2000. Energy applications of olive-oil industry by-products: I. the exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18(3), 257-262.
- Morillo, J.A., Antizar-Ladislao, B., Monteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., Russell, N.J., 2009. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(1), 25-39.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, 564p, London.
- Niaounakis, M., and Halvadakis, C.P., 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*. Elsevier, 514 p, Amsterdam.
- Oktav, E., ve Özer, A., 2002. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Balıkesir.

- Öcal, A., 2005. Zeytinyağı Atık Suyu ve Pirinanın Bitki Yetiştirilmesinde Kullanım Olanaklarının Anlaşılması. Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Parades, C., Bernal, M.P., Roig, A., Cegarra, J., 2001. Effects of Olive Mill Wastewater Addition in Composting of Agroindustrial and Urban Wastes. *Biodegradation*, 12(4), 225-234.
- Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos, P.G., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), 218-229.
- Paraskeva, P., and Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1475-1485.
- Petruccioli, M., Duarte J.C., Eusebio, A., Federici, F., 2002. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*, 37(8), 821-829.
- Pham Minh, D., Gallezot, P., Azabou, S., Sayadi, S., Besson, M., 2008. Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. Treatment and detoxification of real effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(3-4), 749-757.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V., 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63, 648-653.
- Saez, L., Perez, J., Martinez, J., 1992. Low Molecular Weight Phenolic Attenuation During Simulated Treatment on Wastewaters from Olive Oil Mills in Evaporation Ponds. *Water Research*, 26(9), 1261-1266.
- Sajc, L., Grubisic, D., Vunjak-Novakovic, G., 2000. Bioreactors for plant engineering: an outlook for further research. *Biochemical Engineering Journal* 4(2), 89-99.
- Salehi, Z., Sohrabi, M., Kaghazchi, T., Bonakdarpour, B., 2005. Application of down flow jet loop bioreactors in implementation and kinetic determination of solid-liquid enzyme reactions. *Process Biochemistry*, 40(7), 2455-2460.
- Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, Z., Alp, K., 1998. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği. İstanbul Teknik Üniversitesi 6.Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul.
- Schügerl, C., 1991. *Bioreaction Engineering: Characteristic Features of Bioreactors*. Volume 2, John Wiley Sons, 393p, UK.
- Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E., 2002. Zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak oluşan karasuyun kirlilik karakteristikleri ve arıtım teknolojileri 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Balıkesir.
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağer, Y., 2003. Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., David Stensel, H., 2004. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (Fourth Edition)*. McGraw-Hill Companies Inc. 1820p, Singapore.
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S., Bakır Ögütveren, Ü., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 136-141.

- TÜİK 2012. [www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab\\_id=1073](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=1073) (06.01.2014)
- Ucun, H., 2008. Püskürtme Çevrimli (jet loop) Membran Biyoreaktörde Fenol İçeren Atıksuların Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Vlyssides, G.A., Bouranis, D.L., Loizidou, M., Karyouni, G., 1996. Study of demonstration plant for co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology*, 56(2-3), 187-193.
- Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K., 2004. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), 603-611.
- Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.-T., Shammas, N.K., 2011. *Membrane and Desalination Technologies*. Springer, 716p, New York.
- Winkler, M.A., 1981. *Biological Treatment of Waste-Water*. Ellis Horwood, 301p, England.
- Xing, C.-H., Tardieu, E., Qian, Y., Wen, X.-H., 2000. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*, 177(2), 73-82.
- Xing, C.-H., Wen, X.-H., Qian, Y., Sun, D., Klose, P.S., Zhang, X.Q., 2003. Fouling and cleaning of microfiltration membrane in municipal wastewater reclamation. *Water Science & Technology*, 47(1), 263-270.
- Yalçın, B., 2003. Kesikli bir Reaktörde Aerobik ve Anoksik Şartlarda Fenol Giderimi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yalılı Kılıç, M., Kestiöglu, K., Kaya, G., 2009. Physico-chemical treatability of olive mill wastewater (OMW). *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 271-276.
- Yalılı Kılıç, M., 2011. Zeytin Karasuyunun İleri Arıtma Yöntemleri ile Ekonomik Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Yiğit, N. Ö., 2007. Membran Biyoreaktörü ile (MBR) Evsel Atıksu Arıtımı. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Yildiz, E., Keskinler, B., Pekdemir, T., Akay, G., Nuhoğlu, A., 2005. High strengthwastewater treatment in a jet loop membrane bioreactor: kinetics and performance evaluation. *Chemical Engineering Science* 60(4), 1103-1116.
- Yıldız, E., 1999. Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Püskürtme Çevrimli (Jet Loop) Reaktörlerde Biyolojik Arıtım. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Zouari, N., 1998. Olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 297-303.
- Zhou, H. and Smith, D.W., 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 247-264.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Trabzon Akçaabat'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon da tamamladıktan sonra 2000 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladı ve 2007 yılında öğrenimini tamamladıktan sonra aynı bölümde doktora eğitime başladı. Eylül 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi'nde Uzman olarak çalışmaya başladı. Eylül 2010 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'ne görevlendirildi.