

**ZEYTİN KARASUYUNUN TERS OSMOZ  
YÖNTEMİYLE ARITILMASI SÜRECİNDE  
ÜRETİLEN ÇAMURLARIN DEĞERLENDİRME  
YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**HASAN ATEŞ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2012**

**ZEYTİN KARASUYUNUN TERS OSMOZ  
YÖNTEMİYLE ARITILMASI SÜRECİNDE  
ÜRETİLEN ÇAMURLARIN DEĞERLENDİRME  
YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**HASAN ATEŞ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Fadime TANER**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2012**

Hasan ATEŞ tarafından Prof. Dr. Fadime TANER danışmanlığında hazırlanan “Zeytin Karasuyunun Ters Osmoz Yöntemiyle Arıtılması Sürecinde Üretilen Çamurların Değerlendirme Yönteminin Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fadime TANER

Prof.Dr. Mustafa ÖZYURT

Yrd.Doç.Dr. Ergün PEHLİVAN

İmza  
  


Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04.09.2012 tarih ve 2012.16.1.471 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Prof. Dr. A. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü  


*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## ZEYTİN KARASUYUNUN TERS OSMOZ YÖNTEMİYLE ARITILMASI SÜRECİNDE ÜRETİLEN ÇAMURLARIN DEĞERLENDİRME YÖNTEMİNİN ARAŞTIRILMASI

HASAN ATEŞ

### ÖZ

Zeytinyağı üretimi sırasında çıkan atık su “karasu” olarak bilinmektedir. Karasu bileşiminde, zeytinin yapısında bulunan özsu, yağ, çok değişik yapıda organik maddeler ve bitki besin elementleri bulunan biyokütle kaynaklarından biridir. Karasu içerisinde bulunan maddelerin değerlendirilebileceği teknolojilerin geliştirilmesi üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı bilinmektedir. Son yıllarda karasuda bulunan maddelerin, membran sistemleriyle (mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz vb.) sudan ayrılma yöntemlerinin uygulandığı bilinmektedir. Membrandan geçemeyen katı membran çamuru üretilmekte ve bu çamurun değerlendirilmesi için teknolojinin geliştirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Araştırmada karasu membran filtre çamurundan biyogaz üretim veriminin yüksek olacağı koşullar araştırılmıştır. Membran filtre çamuru asit ( $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ) ve baz ( $NaOH$ ) (kütlece katının % 10’u kadar asit ve baz eklenerek) ile oda sıcaklığında yaklaşık 10min ve suyun normal kaynama sıcaklığında, geri soğutucu altında; 1h, 2h ve 3h’lik önişlemlerden geçirilmiştir. Önişlemden geçirilen karışımların pH’ları ölçülerek 7’ye ayarlanıp, 125 mL’lik serum şişelerine 80 mL konularak aşılınıp, 30 °C’de inkübatöre konulup anaerobik süreç başlatılmıştır. Gaz toplama bütetinden toplan gaz hacmi zaman zaman ölçülmüştür. Biyogaz veriminin yüksek olduğu önişlem koşulları saptanmıştır. Sonuç olarak oda sıcaklığında  $HNO_3$ ’ün,  $NaOH$ ,  $H_3PO_4$  ve ısı işlemlerden de daha etkili olduğu bulunmuştur.  $HNO_3$  ile oda sıcaklığında 30 gün boyunca toplam 217.46 mL biyogaz ve 173.85 mL  $CH_4$  (%79.95  $CH_4$ ) oluştuğu saptanmıştır. En yüksek biyogaz/metan üretim veriminin 1.023 mLbiyogaz/d gTKM ve 0.818 mL  $CH_4$ /d gTKM olduğu hesaplanmıştır. Membran çamurundan yüksek verimde biyogaz üretimi için oda sıcaklığında  $HNO_3$  ile önişlem uygulanabileceği önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Zeytin Karasuyu, Karasu, Ters Osmoz, Anaerobik Çürütücü, Biyogaz, Önişlem, Çamur

**Danışman:** Prof. Dr. Fadime TANER, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

## **INVESTIGATING THE METHODS FOR EVALUATION OF SLUDGE PRODUCED FROM MEMBRANE FILTRATION OF OLIVE MILL WASTEWATER TREATMENT BY REVERSE OSMOSIS**

**HASAN ATEŞ**

### **ABSTRACT**

During olive oil production from olive, the wastewater produced is known as blackwater. Blackwater is one of biomass source containing water from olive, oil, various compounds in very many different chemical structure and nutrients for plants. It was well known for the concentration studies on developing technology for the evaluation of compounds in blackwater. Recently, It was known that membrane filtration systems (microfiltration, nanofiltration, reverse osmosis etc.) had been used for separation of chemicals from blackwater. The solid, namely sludge, separated from blackwater by membrane filtration has been produced increasingly, and it is necessary to develop a technology for the evaluation of this sludge. In this study, the sludge from membrane filter filtration was used as raw material to investigate the conditions for high yield of biogas production. The sludge have been pretreated with acids ( $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ) and base (NaOH) (10% by mass of solid) at room temperature for about 10 min, and at normal boiling temperature of water under reflux for 1 h, 2 h and 3 h. The pH of original sludge and pretreated samples were measured and adjusted to 7, about 80 mL were poured into serum bottles of 125 mL, equipped with burettes for collection of biogas that will be produced and inoculated by fresh cow manure and replaced in incubator at 30°C hence anaerobic digestion enhanced and followed for 30 days. The volume of the gas collected was measured from time to time. The pretreatment conditions for high yield of biogas production was determined. From the findings, it was concluded that pretreatment of sludge with  $HNO_3$  at room temperature is more effective than  $H_3PO_4$  and NaOH pretreatment at room temperature and at normal boiling temperature of water. About 217.46 mL biogas (at STP) (about % 80  $CH_4$  of biogas) was produced by anaerobic digestion of pretreated sludge with  $HNO_3$  at room temperature, for 30 days. It was calculated that yields of biogas and methane production rates are 1.023mLbiogas/d gTS, and 0.818mL $CH_4$ /d gTS (total solid). It was proposed that pretreatment of sludge from membrane with  $HNO_3$  at room temperature to increase the biogas production yield.

**Anahtar Kelimeler:** Olive Mill Wastewater, Blackwater, Reverse Osmosis, Anaerobic Digestion, Biogas, Pretreatment, Sludge

**Danışman:** Prof. Dr. Fadime TANER, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

## **TEŞEKKÜRLER**

Bu tezin hazırlanmasında büyük emeği geçen, bilgisiyle, anlayışıyla her konuda bana destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fadime TANER'e çok teşekkür ederim.

Tezimle ilgi her zaman desteklerini bilgilerini esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Mustafa ÖZYURT'a, Sayın Ali ÜNYAYAR'a, Sayın Yrd.Doç.Dr. M.Ali MAZMANCI'ya ve araştırma görevlisi arkadaşlarım Aydeniz DEMİR, Ezgi BEZİRHAN, Olcay ÖZER, Z.Görkem DOĞAROĞLU ve Gamze KOYUNCU'ya, laboratuvar çalışmalarında kimyasal-cam malzeme gibi her türlü desteği sağlayan Erdoğan TÜRKER'e, tezim için gerekli malzeme ve cihazları almam için maddi destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) biriminde çalışan herkese teşekkür ederim.

Kendisinden tezimle ilgili her türlü idari bilgiyi almamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitü Sekreterimiz Sayın Nazmiye GÖKÇEL'e ve diğer tüm enstitü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da her zaman benim yanımda olan canım ailem Ali&Gülsüm ATEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>III</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>IV</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>VII</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>IX</b>
<b>SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>	<b>X</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI .....</b>	<b>4</b>
2.1. ZEYTİN VE ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ .....	4
2.1.1. Zeytinyağında Bulunan Fenolik Bileşenleri .....	6
2.2. ZEYTİN KARASUYUNUN VE PİRİNANIN ÖZELLİKLERİ .....	6
2.2.1. Karasu .....	6
2.2.2. Pirina .....	7
2.3. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESLERİ.....	9
2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi) .....	10
2.3.2. Sürekli Üretim Prosesleri.....	10
2.3.2.1. 3-Fazlı üretim prosesleri.....	10
2.3.2.2. 2-Fazlı üretim prosesleri .....	11
2.4. ENTEGRE ZEYTİNYAĞI ÜRETİM TESİSİ .....	13
2.5. ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINDA VE DEĞERLENDİRİLMESİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER.....	15
2.5.1. Kimyasal Çökeltim.....	17
2.5.2. Kimyasal Oksidasyon.....	17
2.5.3. Adsorpsiyon Yöntemi.....	17
2.5.4. Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı .....	17
2.5.5. Aerobik Arıtımı .....	18
2.5.6. Anaerobik Arıtımı .....	18
2.5.7. EHO (Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon)Yöntemi .....	20
2.5.8. Membran Filtrasyon Prosesi .....	20
2.5.9. Lagünlerde Buharlaştırma .....	21
2.5.10. Kompostlaştırma .....	22

2.6. BİYOGAZ ÜRETİMİ .....	23
2.6.1. Biyogaz Üretiminin Yararları .....	27
2.6.2. Biyogaz Üretim Prosesi .....	27
2.6.2.1. Tek kademeli sindirici .....	28
2.6.2.2. İki kademeli sindirici .....	28
2.6.3. Prosesin Mikrobiyolojisi .....	28
2.6.3.1. Hidrolitik bakteriler (1.Grup).....	30
2.6.3.2. Fermantatif Asidojenik Bakteriler (2.Grup) .....	30
2.6.3.3. Asetojenik Bakteriler (3.Grup) .....	30
2.6.3.4. Metanojenik Bakteriler (4.Grup).....	31
2.7. MEMBRAN PROSESLERİ .....	32
2.7.1. Mikrofiltrasyon(MF) .....	32
2.7.2. Ultrafiltrasyon (UF).....	32
2.7.3. Nanofiltrasyon (NF) .....	33
2.7.4. Ters Osmoz (RO) .....	33
2.8. ZEYTİN KARASUYUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR.....	34
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>39</b>
3.1. HAMMADDE .....	39
3.1.1. Hammaddenin Genel Tanımı.....	39
3.1.2. Hammadde İle İlgili Analizler .....	39
3.1.2.1. Nem ve kuru madde tayini.....	40
3.1.2.2. Uçucu madde ve kül tayini .....	40
3.1.2.2. Toplam Fenol Analizi.....	40
3.2. BİYOGAZ VERİMİNİN SAPTANMASI .....	40
3.2.1. Önişlemsiz Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi.....	41
3.2.2. Geri Soğutucu Altındaki Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi .....	41
3.2.3. Bazık Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi .....	42
3.2.4. Geri Soğutucu Altındaki Bazık Kimyasallı Karasu Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi .....	42
3.2.5. Asidik Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi .....	43
3.2.1. Geri Soğutucu Altındaki Asidik Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi .....	43

<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>46</b>
4.1. KULLANILAN HAMMADDENİN ÖZELLİKLERİ .....	46
4.2. KARASU MEMBRAN FİLTRE ÇAMURUNA (KMFÇ) UYGULANAN ÖNİŞLEMLERİN BİYOGAZ VE METAN ÜRETİM VERİMLERİNE ETKİLERİ .....	46
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>73</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Türkiye’de zeytin ağacı ve zeytin üretimi verileri .....	5
Çizelge 2.2. Dünya zeytinyağı üretimindeki ülkelerin yüzde payları (2005/2006–2008/09) .....	6
Çizelge 2.3. Sürekli (santrifüj) üretim prosesinin pres teknolojisine kıyasla avantaj ve dezavantajları .....	11
Çizelge 2.4. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bazı özellikleri .....	12
Çizelge 2.5. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerde çıkan maddelerin özellikleri .....	13
Çizelge 2.6. Sektör: gıda sanayii (zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu), (SKKY-25687, 2004) .....	16
Çizelge 2.7. Karasu (OMW), sıvı inek gübresi (LCM) ve OMW(%20) + LCM(%80) karışımlarının özellikleri.....	19
Çizelge 2.8. Zeytinyağı fabrikasından çıkan katı atık (OMSR) numunesinin analizi.....	21
Çizelge 2.9. Canlılara göre gübre verimi .....	24
Çizelge 2.10. Hayvan ve bitki artıklarıyla alglerin gaz üretim verimi bakımından karşılaştırılması .....	25
Çizelge 2.11. Hayvan atıklarının fermentasyon özellikleri.....	25
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan KMFC’nin özellikleri.....	46
Çizelge 4.2. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH’li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH’li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları.....	47
Çizelge 4.3. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış kütlece %10 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve %10HNO <sub>3</sub> önişlemlili KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz .....	50
Çizelge 4.4. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH’li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH’li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel metan miktarları.....	53
Çizelge 4.5. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış kütlece %10 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve %10HNO <sub>3</sub> önişlemlili KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel metan miktarları.....	54
Çizelge 4.6. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH’li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH’li KMFC için oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri .....	56
Çizelge 4.7. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C’de ısıtılmış kütlece %10 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve %10HNO <sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri .....	56

Çizelge 4.8. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için oluşan hacimsel kümülatif biyogaz miktarları.....	57
Çizelge 4.9. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış kütlece %10 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve %10HNO <sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan hacimsel kümülatif biyogaz miktarları .....	59
Çizelge 4.10. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için oluşan hacimsel kümülatif metan miktarları.....	61
Çizelge 4.11. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış kütlece %10 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve %10HNO <sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan kümülatif metan miktarları .....	63
Çizelge 4.12. Anaerobik işlem sonucunda oluşan hacimsel biyogaz ve metan miktarları ile üretim verimleri. Hayvan atıklarının fermentasyon özellikleri .....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şemaları.....	9
Şekil 2.2. Entegre Zeytinyağı Üretim Tesisi'nin ana özellikleri .....	15
Şekil 2.3. EHO Yönteminin Akım Şeması.....	22
Şekil 2.4. Anaerobik parçalanmada yer alan bakteri grupları ve işlevleri .....	29
Şekil 3.1. Karasu Membran Filtre Çamuru (KMFC) numunesine uygulanan kimyasal ve termokimyasal ön işlemler .....	45
Şekil 4.1. Ön işlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış ön işlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları .....	48
Şekil 4.2. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları .....	49
Şekil 4.3. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları .....	51
Şekil 4.4. Kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10HNO <sub>3</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları .....	52
Şekil 4.5. Ön işlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış ön işlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları .....	58
Şekil 4.6. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları .....	58
Şekil 4.7. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları .....	60
Şekil 4.8. Kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10HNO <sub>3</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları .....	60
Şekil 4.9. Ön işlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış ön işlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel metan miktarları .....	62
Şekil 4.10. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel hacimsel metan miktarları.....	62
Şekil 4.11. Kütlece %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel hacimsel metan miktarları.....	64
Şekil 4.12. Kütlece %10HNO <sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 <sup>0</sup> C'de ısıtılmış %10HNO <sub>3</sub> 'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel metan miktarları .....	64
Şekil 4.13. Ham Karasu ve kütlece %10HNO <sub>3</sub> ön işlemler numunede 30 gün boyunca giderilen fenol derişiminin karşılaştırılması .....	66

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>AKM</b>	: Askıda Katı Madde
<b>COD (KOI)</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>CSTR</b>	: Sürekli Karıştırıcılı Tank Reaktörü
<b>CPC</b>	: Ham Fenolik Derişim
<b>EHO</b>	: Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon
<b>HRT</b>	: Hidrolik Bekleme Süresi
<b>MF</b>	: Mikrofiltrasyon
<b>NF</b>	: Nanofiltrasyon
<b>OLR</b>	: Organik Yükleme Hızı
<b>OMW</b>	: Zeytin Karasuyu (Zeytin Fabrikası Atıksuyu)
<b>OMSR</b>	: Zeytin Fabrikası Katı Atıkları
<b>OVW</b>	: Zeytin Bitki Özsuyu (Karasu)
<b>RO</b>	: Ters Osmoz
<b>TOC</b>	: Toplam Organik Karbon
<b>TPOMW</b>	: İki-fazlı Zeytin İşleme Fabrikasından Çıkan Atıklar
<b>TVFA</b>	: Toplam Uçucu Yağ Asitleri
<b>UF</b>	: Ultrafiltrasyon
<b>VFA</b>	: Uçucu yağ asitleri
<b>VS</b>	: Toplam Uçucu Katı Madde
<b>VSS</b>	: Uçucu Askıda Katı Madde
<b>TS</b>	: Toplam Katı Madde
<b>TSS</b>	: Toplam Askıda Katı Madde
<b>MS</b>	: Toplam Mineral Madde
<b>MSS</b>	: Mineral Askıda Katı Madde
<b>VOO</b>	: Sızma Zeytin Yağı
<b>KMFÇ</b>	: Karasu Membran Filtre Çamuru
<b>STP</b>	: Standart sıcaklık ve basınç koşullarında
<b>d</b>	: Gün
<b>h</b>	: Saat
<b>L</b>	: Litre

## 1. GİRİŞ

Türkiye bulunduğu coğrafi konum ve Akdeniz iklimi özellikleri ile İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerindedir. Dünyadaki zeytinyağı endüstrilerinde zeytinyağı üretim sonrasında açığa çıkan zeytin atıksuyu yani “karasu” bu ülkeler için değerlendirilmesi gereken organik hammadde kaynağıdır.

Zeytinyağı üretiminde bir yan ürün olarak ortaya çıkan karasu zeytinden zeytinyağı elde etme sürecinde oluşur. Bileşimi, içerisinde bulunan yağlar ve değişik yapıda organik maddeleri içermesi karasuda maddelerin ayrılması gereğini ortaya koymaktadır.

Avrupa Birliğinde (AB), üzerinde durulan önemli konuların başında kaynakların ve çevrenin korunması gelmektedir. Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan karasuyun ve pirinanın ekonomik açıdan değerlendirilmesi Türkiye ve diğer Akdeniz ülkeleri için büyük önem taşımaktadır. Türkiye'nin AB'deki zeytinyağı üreticisi ülkelerle rekabet edebilmesi için karasuyun değerlendirilme teknolojisinin geliştirilmesi ve uygulanması gerekmektedir.

Karasuyun, suda çözülmüş organik madde, askıda katı madde, yağın yüksek derişimde olması, anaerobik sindirimden sonra güçlü ve kötü kokusu, evsel atıksu arıtma tesislerindeki mikroorganizmalara toksik etki yapması, yüzeysel ve yeraltı sularına potansiyel tehlike yaratmasından dolayı çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir [Boari vd., 1984]. Bu nedenlerden dolayı, karasuyun arıtımı ve değerlendirilmesi çok önemli bir araştırma konusudur.

Yüksek derişimde maddeler içeren karasuyun arıtımı için pek çok arıtma yöntemi geliştirilmiş ve denenmiştir. Bu arıtma ünitelerinde karasuyun çevreye verilecek deşarj standartlarına gelene kadar, birkaç kademedan oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma ünitelerinden geçirilmesi gerektiği vurgulanmıştır [Şengül vd., 2003].

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları, İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri işlenmesi için önemli bir atıksu olmuştur. Ancak, üretimin son 35 yılda önemli ölçüde artması, atıksu üretim yapılan işletmelerin yayılması ve atıksularında işletmelerin bulunduğu bölgelerde üretilmesi atıksuyun arıtılma teknolojilerinin geliştirilmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna verilmesinden dolayı karasuyun çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Günümüzde de karasuyun arıtımına verilen önem, geçmişe göre giderek artmıştır [Rozzi ve Malpei, 1996]

Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır (Oktav ve diğerleri, 2001). Sıvı atık olarak açığa çıkan karasuyun derişimi, üretim prosesine ve işletim koşullarına bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Genellikle zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atıksu üretim potansiyeli 0.5-1.5 m<sup>3</sup>/ton zeytin olmaktadır [Rozzi ve Malpei, 1996].

Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar kısa sürmesidir. Karasuyun yapısında bulunan organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller, karasuya koyu rengi veren taninler bulunmaktadır [Rozzi ve Malpei, 1996].

Balıkesir ili 10 104 000 adet zeytin ağacı ile ülkemiz zeytin ağacı varlığının %11.7'sine sahiptir. Türkiye zeytin dane üretiminin %17.8'i ve zeytin yağı üretiminin %17.9'u bu ilimizde üretilmektedir. Türkiye'de zeytin yetiştiriciliğinin 35 ilde yapıldığı göz önüne alınırsa, Balıkesir'in zeytin dane ve zeytinyağı üretiminde rolü ve ekonomiye katkısı son derece önemlidir [Şengül vd., 2003].

Zeytin ağacının özelliğinden kaynaklanan zeytin üretimi yıllara göre inişli çıkışlı bir grafik göstermekte ve üretime bağlı olarak bir yıl düşük (yok yılı) bir yıl yüksek (var yılı) ürün alınmaktadır. 1994 yılına kadar kuraklık ve don olayı gibi

iklim etkilerinin yanı sıra ekonomik nedeniyle üretim düşük seyretmiştir. Ancak son beş sezonda iklim koşullarının düzelmesi, yeni zeytin fidanlarının dikimi ve üreticinin zeytin üretimine özendirilmesi ile birlikte uygun bakım, hasat ve sulama konusunda eğitilmesine yönelik çalışmalar zeytin üretiminin artmasını sağlamıştır [Şengül vd., 2003]. Zeytin üretiminin artmasıyla zeytinyağı üretimi ve buna bağlı olarak üretilen karasu miktarı da artmıştır.

Zeytin karasuyunun alıcı ortama verilmesi alıcı ortamı doğrudan olumsuz etkilemektedir. Zeytin karasuyunda bulunan ya alıcı ortamlarda su yüzeyine yayılmaktadırlar. Bu da suyun oksijen alımını ve güneş ışığı geçişini azaltarak alıcı ortamdaki flora ve faunanın normal gelişimini engellemektedir. Ayrıca zeytin karasuyu, yüksek organik madde içermesi nedeniyle alıcı ortamda çözünmüş oksijenin tüketilmesine neden olmaktadır [Durucan ve Gördük, 2002].

Sulama için zeytin karasuyunu toprağa doğrudan boşaltılması pH ve porozite gibi toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir [Niaounakis ve Halvadakis, 2006]. Ama zeytin atıksuyunun doğrudan kullanımına asıl engel, bitki tohumu filizlenmesini engelleyebilen ve fitotoksik olan yüksek derişimlerdeki fenolik bileşenlerdir. Bu gibi özelliklerinden dolayı karasuyun arıtılması ve içerisindeki bulunan maddelerin uygun yöntem bulunarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. ZEYTİN ve ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ

Zeytin ağacı genellikle eğimli, kireçli ve zayıf topraklarda, Akdeniz ikliminin görüldüğü yerlerde yetişmektedir. Zeytin ağacı zahmetli büyümekle birlikte, uzun ömürlü bir ağaç olup, olgun bir zeytin ağacından 15-20 kg. zeytin elde edilmektedir. Ortalama 5 kg zeytinden 1 L zeytinyağı çıkarıldığı düşünülürse, 1 zeytin ağacından toplanan zeytinlerden yılda ortalama 3 L ya da 4 L zeytinyağı üretebilmektedir. En fazla yağ içeren meyvelerden biri olan zeytin, kütlesinin %20-30'u kadar yağ içermektedir. Ekim alanının kuzey veya güney yarım kürenin hangi bölgesinde olduğuna bağlı olarak, zeytin ağacının çiçek verme mevsimi Nisan ile Haziran aylarına rastlamaktadır. Yeşil zeytinler, Ağustos sonundan Kasım başına kadarki süre içinde olgunlaşır; Kasım ile Mart ayları arasındaki dönem ise zeytinin hasat mevsimidir [İTO RAPORU,2001]

Zeytin ve zeytinyağı tüketiminin sürekli artışı nedeniyle, zeytin yetiştiriciliği ve zeytin üretimi de 1950'den bugüne kadar devamlı artış göstermektedir. Örneğin; 1945-1970 tarihleri arasında ağaç sayısı 2.5 kat, zeytin üretimi ise 4 kat artmıştır. Böylelikle zeytin yetiştiriciliği gelişmiş, ticarete yalnızca bir gıda maddesi olarak değil, aynı zamanda tıbbi özellikleri ve kozmetik uygulamaları açısından da önem kazanmıştır. Elde edilen zeytinin büyük bir kısmı yağ üretiminde, diğer kısmı ise sofralık zeytin ve ezme olarak kullanılmaktadır. Dünyada yıllık zeytinyağı üretimi 1.8 Mton kadar olup, bunun % 80'den fazlası Akdeniz ülkelerinde gerçekleşmektedir [Hamdi, 1993].

En büyük zeytinyağı üreticisi dünya çapındaki üretimin %36'sı ile İspanya'dır. İtalya % 24'ünü ve Yunanistan %17'sini üretmektedir [FAOSTAT, 2007]. Son on yılda, zeytinyağı üretimi dünyanın her yerinde yaklaşık % 40 artmıştır. Avrupa, üretimde % 45 oranında bir artma göstermiştir. Avrupa üretiminin yaklaşık yarısını temsil eden İspanya zeytinyağı üretimi de bu zaman süresince yaklaşık % 80'lik bir artma göstermiştir [FAOSTAT, 2007].

Türkiye’de 2007 yılı verilerine göre yılda toplam 144 329 000 ağaçtan (104 219 000 adedi meyve vermektedir) 1 075 854 ton zeytin üretilmiştir [TUIK, 2007]. Bu üretimin % 42.3’ü sofralık zeytin, % 57.7’si ise zeytinyağı üretiminde yağlık zeytin olarak kullanılmaktadır. Bu üretimle ülkemiz dünya zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin ve zeytinyağı üretiminde ise dördüncü büyük üretici durumundadır. Çizelge 2.1.’de yıllara göre Türkiye’de zeytin ağacı ve zeytin üretimi verileri verilmiştir. FAO istatistiklerine göre ise 2000-2001 yıllarında ülkemizde, dünyadaki toplam zeytinyağı üretiminin %7.1’ine karşılık gelen 185 kton (iki yıllık ortalama) zeytinyağı üretilmiştir. Çizelge 2.2.’de ise dünya zeytinyağı üretim miktarları verilmektedir.

Çizelge 2.1. Türkiye’de zeytin ağacı ve zeytin üretimi verileri [TUIK, 2007]

Yıllar	Ağaç sayısı (1 000 adet)			Zeytin üretimi (ton)		
	Meyve veren	Meyve vermeyen	Toplam	Sofralık	Yağlık	Toplam
2000	89 200	8 570	97 770	490 000	1 310 000	1 800 000
2001	90 000	9 000	99 000	235 000	365 000	600 000
2002	91 700	9 900	101 600	450 000	1 350 000	1 800 000
2003	92 250	10 500	102 750	350 000	500 000	850 000
2004	94 950	12 150	107 100	400 000	1 200 000	1 600 000
2005	96 625	16 555	113 180	400 000	800 000	1 200 000
2006	97 773	31 492	129 265	555 749	1 211 000	1 766 749
2007	104 219	40 110	144 329	455 385	620 469	1 075 854
<b><u>2007</u></b>	<b><u>% 72.2</u></b>	<b><u>%27.8</u></b>	<b><u>%100.0</u></b>	<b><u>%42.3</u></b>	<b><u>%57.7</u></b>	<b><u>%100.0</u></b>

Çizelge 2.2. Dünya zeytinyağı üretimindeki ülkelerin yüzde payları (2005/2006–2008/09), [UZK, 2009]

Ülkeler	Miktar (kton)	%
Avrupa Birliği (AB) Ülkeleri	2 035.4	75.2
➤ İspanya	1 077.5	39.8
➤ İtalya	539.1	19.9
➤ Yunanistan	367.8	13.6
➤ Diğer AB Ülkeleri	49.2	1.9
Tunus	177.5	6.6
<b>Türkiye (5.sırada)</b>	<b>127.0</b>	<b>4.7</b>
Suriye	119.8	4.4
Diğer Ülkeler	249.2	9.1
Toplam	2 707.1	100.0

### 2.1.1. Zeytinyağında Bulunan Fenolik Bileşenleri

Zeytinyağında bulunan fenolik bileşenler fenolik asitler veya basit polifenoller olarak bilinmektedir. Ana fenolik bileşenler basit fenoller, sekoiridoidler (secoiridoids), lignanlar ve flavonoidler olmak üzere dört sınıfta toplanırlar. Basit fenoller hidroksitirosol (hydroxytyrosol), tirosol (tyrosol), p-koumarik (p-coumaric) ve vanilik (vanilic) asit, vb., sekoiridoidler (secoiridoids): Oleuropein (oleuropein), ligstroside (ligstrosayd) ve özellikle hidrolize olmuş türevleri, lignanlar [(+)-Pinoresinol ve (+)-1-Asetoxypinoresinol ], ve flavonoidler (apigenin ve luteolin). Bu dört grubun üyeleri güçlü antioksidan etkiye sahiptir ve oksitlenmeye karşı zeytinyağının kararlılığına olağan üstü katkı sağlamaktadır [Tsimodou, 1998].

## 2.2. ZEYTİN KARASUYUNUN VE PİRİNANIN ÖZELLİKLERİ

### 2.2.1. Karasu

Zeytin Bitki Özsuyu (Karasu), dünyanın pek çok yerinde büyük bir problem oluşturmaktadır. Çoğu ülkede tarıma dayalı endüstriyel atıkların, kanalizasyona,

nehirlere ve akarsulara deşarjında kısıtlamalar bulunmaktadır. Bazı ülkelerde, belli miktarlardaki zeytin karasuyu zeytin üretim alanlarına sulama amaçlı verilmektedir. Zeytin bitki özsuğu değerli iz elementleri ve potasyum, fosfor vb. bitki besin elementleri ile organik bileşikleri içerir. Atıksudaki bazı bileşenler değerli antioksidanlardır. Son zamanlarda, zeytin özsuğu ilaçlarda da kullanılmaktadır [Şengül vd., 2003].

Zeytinyağı üretiminden oluşan atıksu (karasu), aşığıdaki tipik özelliklere sahiptir;

- Yoğun viyolet-koyu kahve renkten, siyaha kadar renk,
- Zeytinyağına özgü kuvvetli bir koku,
- Yüksek derişimde organik madde (220 g/L'ye kadar KOİ ),
- KOİ/BOİ<sub>5</sub> oranı 2.5-5 aralığında (zor ayrışabilir ürün),
- pH, 3 - 5.9 aralığında,
- Yüksek derişimde polifenol (80g/L'ye çıkabilir),
- Yüksek derişimde katı madde (20 g/L toplam katı madde'ye kadar).

Karasu, asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Ayrıca, askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da yüksek derişimlerde içermektedir. Diğer taraftan, bu tür atıksular, içediği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptirler.

### 2.2.2. Pirina

Prina zeytinyağı fabrikalarının bir katı atığı olup, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Prina düşük maliyetle oldukça büyük miktarlarda elde edilebilir. Bitkisel yağlar ve prina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Enerji üretiminde verimli ve uygun bir şekilde prina kullanımı, temiz enerji üretimi ve zeytinyağı tesislerinin katı atığı olan bu maddenin

tekrar kullanımı gibi, iki probleme birden çözüm sağlamaktadır [Elibol, M, vd., 2008].

Prina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşmakta olup %3-6 oranında zeytinyağı ve %40-65 oranında nem içeren katı maddedir. Eski Roma zamanlarında yabancı otların büyümesine engel olan doğal bir ilaç olarak kullanılmasına rağmen günümüzde kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar için yem olarak, hatta bitümle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen prinanın en yaygın kullanım alanı sahip olduğu enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımındır. Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, iklim ve topraktaki besleyicilere, yağ üretim teknolojisine de bağlı olmak üzere prinanın içeriği dolayısıyla ısı değeri değişse de yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır [Görel, Ö., vd., 2006]. Bunlar;

#### Enerji Açısından

- Üretilen birim enerji başına düşen yakıt maliyetinin birincil yakıtlara göre düşük olması,
- Depolanmadan kaynaklanan bir sorun olmaması yani birkaç sene önceki prinanın dahi kullanılabilmesi,
- Külünün düşük olması (yaklaşık %1.5),

#### Çevre Açısında

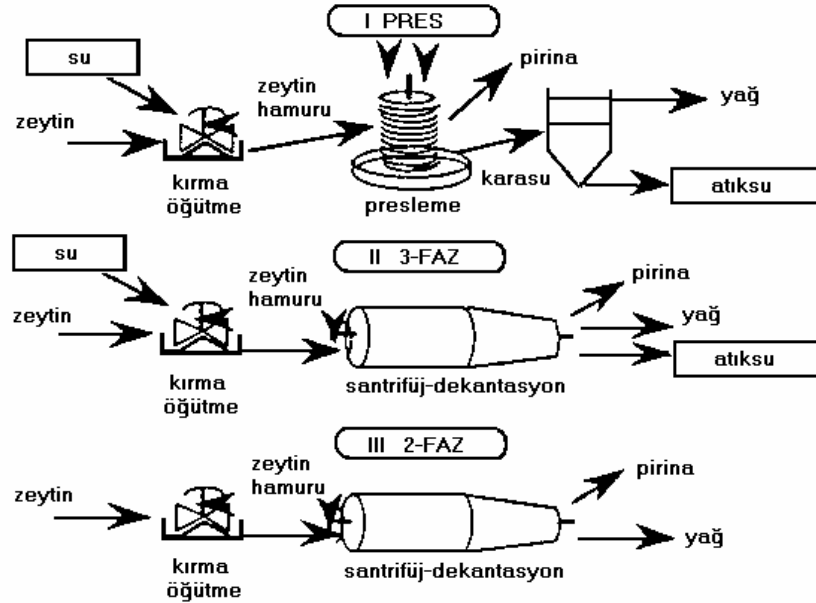
- Atığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması,
- Yanma sonucu oluşan emisyonların fosil yakıtlara göre daha az olması,
- 800’den fazla küçük ve orta ölçekte yağ sıkma işletmesinin olmasından kaynaklanan katı atık miktarı ve depolama problemlerinin yaşanmaması,

### Dezavantajları ise şu şekilde özetlenebilir

- Üretimin yapıldığı yerlerde kullanılması gerekliliği (nakliye masraflarının enerji üretim maliyetine olumsuz etkisi),
- Üretimin mevsimlik olması (zeytin hasadı Kasım-Mart ayları arasında gerçekleşir),
- Yıllık üretimin (zeytin meyvesinin yaklaşık 1/3'üne karşılık gelir) “var” ve “yok” yılına bağlı olarak düzensiz olması [Görel, Ö., vd., 2006]

### 2.3. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESLERİ

Zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde, bilinen iki proses kullanılmaktadır. Bunlar klasik (pres prosesi) ve sürekli (santrifüj prosesi) üretim prosesleri olarak sınıflandırılır. Karasuyun bileşimi; uygulanan üretim teknolojisine, üretim miktarına ve kullanılan zeytin hammaddesine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [Şengül vd., 2003].



Şekil 2.1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şemaları [Şengül vd., 2003].

### 2.3.1. Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi)

Geleneksel üretim prosesidir. Bu yöntemde yağ, hidrolik presler kullanılarak çıkartılır (Şengül, 1991). Presleme prosesinde zeytinler, su ile yıkanır, ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağı ve vejetasyon suyu (karasu) ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir [Demichelli ve Bontoux, 1996].

### 2.3.2. Sürekli Üretim Prosesleri

Karasuyun bileşimi, operasyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin santrifüj kapasitesi fazla zorlandığında normalde yağda kalacak olan bazı maddeler karasuya geçebilmektedir. Hamura hiç su eklenmediğinde iki fazlı sistem oluşmakta, fazla su eklendiğinde ise seyreltik bir karasu çıkmaktadır [Yetgin ve Gökçay, 2002].

Bu üretim süreci, zeytin hamurundan yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır ve üretimi; besleme, yıkama, kırma ve hamur hazırlama ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli (kontinü) üretim yapan sistemde, presin yerini santrifüj (dekantör) almıştır ve sürekli çalışmayı sağlamaktadır. Üretim sırasında kullanılan santrifüje bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

a) Proses suyu gerektiren ve üretim sonucunda üç faz (yağ, karasu ve pirina) oluşturan 3-fazlı proses

b) Proses suyu gerektirmeyen ve üretim sonucunda sadece iki faz ( yağ ve pirina) oluşturan 2-fazlı proses. Bu prosesler aşağıda kısaca açıklanmaktadır:

#### 2.3.2.1.3-Fazlı üretim süreci

Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu süreçte

önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır [Masghouni ve Hassairi, 2000].

#### 2.3.2.2. 2-Fazlı üretim prosesi

Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmez. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşur. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz % 50-60 su, % 2-3 yağ içermektedir [Masghouni ve Hassairi, 2000]. 2-fazlı üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler, 3 fazlıda kullanılanların modifiye edilmiş halidir. Eğer yeni toplanmış taze zeytin kullanılacaksa, su ilavesine gerek yoktur.

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar gösterir. Çizelge 2.3.'de, sürekli (santrifüj) üretim prosesinin, kesikli (pres) üretim prosesine kıyasla avantaj ve dezavantajları özetlenmektedir.

Çizelge 2.3. Sürekli (santrifüj) üretim prosesinin pres teknolojisine kıyasla avantaj ve dezavantajları [Şengül vd., 2003].

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

Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bazı bileşimleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5.'de zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanımları ve atıksu özellikleri verilmektedir [Demichelli ve Bontoux,1996]. 2 fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prostedir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü sebebiyle, bu proses avantajlıdır. Bu prosesin diğer ilave avantajları; elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık olarak sıralanabilir. Üç fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, iki fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü, üç fazlı sistemden daha fazladır [Şengül vd., 2003].

Çizelge 2.4. Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bazı özellikleri ( Şengül, 1991)

Parametre	Klasik Yöntemde Atılan Karasu	Sürekli Yöntemde Atılan Karasu
pH	4.5 – 5	4.7 - 5.2
Toplam Katı Madde	% 12	% 3
Toplam Uçucu Katı Madde	% 10.5	% 2.6
Toplam Mineral Katı Madde	% 1.5	% 0.4
AKM	% 0.1	% 0.9
KOİ (mg /L)	120 000-130 000	40 000
BOİ (mg/L)	90 000-100 000	33 000
Şeker	% 2 – 8	% 1.0
Toplam Azot	% 5 – 2	% 0.28
Organik Asitler	% 0.5 – 1	-
Polialkoller	% 1 – 1.5 %	1.0
Pektin,Tanin vb.	% 1	% 0.37
Polifenoller	% 1 – 2.4	% 0.5
Yağ ve gres	% 0.03 – 10	% 0.5 – 2.3

Çizelge 2.5. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerde çıkan maddelerin özellikleri [Demichelli ve Bontoux,1996].

Proses Tipi (100 kg zeytin için)	Proses Suyu (L)	Isı Enerjisi (MJ)	Atıksu Özellikleri	
			Hacim (L)	KOİ (g/kg)
Kesikli (Pres)	0-40	3.3	40-50	90-130
Sürekli (3-fazlı)	50-70	5.8	90-110	60-90
Sürekli (2-fazlı)	0	0	5-10	10-15

#### 2.4. ENTEGRE ZEYTİNYAĞI ÜRETİM TESİSİ

İspanya’da iki fazlı santrifüj sistemi; su ve enerji korunumu, atıksu miktarının ve atıksu kirlilik yükünün azaltılması nedeniyle kullanılmaya başlanmıştır. Sistemin gerçekleştirilmesi yönünde üreticiye fon temini sağlanmıştır. Küçük zeytinyağı işletmelerinin su temini açısından herhangi bir sorunu yoksa, iki fazlı üretim sistemini tercih etmedikleri bilinmektedir. Diğer bir durum ise, zeytinyağı üretiminin geleneksel bir üretim ve bir sanat olarak yürütüldüğü işletmelerde, minimum miktarda su ilavesinin, istenen zeytinyağı kalitesini sağlamak açısından gerekli olduğu hallerde, iki fazlı üretim sistemini kullanmak pek fazla tercih edilmemektedir. Üç fazlı santrifüj sistemi ile üretim yapan kooperatiflerin, karasularını deşarj ettikleri buharlaştırma havuzlarının özellikle yoğun yağış dönemlerinde doluluğa ulaşması ve yeni üretim sezonu başına kadar dolu kalmaları, yeni üretim sezonu başladığında, atıksuların deşarjında sorunlara yol açmaktadır. Bu ve benzeri örnekler, “entegre zeytinyağı üretim tesisi” kavramının gelişmesine neden olmuştur. Şekil 2.2.’de görülen Entegre Zeytinyağı Üretim Tesisi’nin ana özellikleri aşağıda özetlenmiştir;

- Pirinada kalan yağın fiziksel işlemlerle alınması
- 2 fazlı sistemde oluşan pirinanın %50 suyunun mekanik olarak kısmi kurutulması
- Sıvı atıkların ve buharlaştırma havuzlarının tamamen sistemden kaldırılması
- Oluşan atıksulardan suyun geri kazanımı ve geri devri
- Kalıntı pirinanın organik gübre (kompost) olarak değerlendirilmesi

- Yakıt olarak zeytin çekirdeklerinin kullanımından dolayı enerji tasarrufu sağlamak ve suyun buharlaştırılması için atık ısı oluşturulmayarak enerji geri kazanımı sağlamak
- Fosil yakıtlardan tam olarak bağımsız olmak
- Yanma odasından oluşan küllerin mineral gübre olarak kullanımı

İspanya’da Valladolid Üniversitesi’nde bir araştırma grubu, “Entegre Zeytinyağı Üretim Tesisi” kavramını geliştirmek üzere çalışmalar yürütmektedir. Bu çalışmaların sonucunda TRIALBA S.L. Firması, orta ölçekte iki tesis kurmayı taahhüt etmiştir. Tesislerden biri Sotoserrano (Salamanca)’da, üç fazlı üretim yapan bir tesisin 50 ton/d’lik atıksuyunu arıtmak üzere, diğer tesis ise Jimena’daki (Jaen) iki fazlı üretim yapan bir tesisin 100 ton/d’lik atıksularını arıtmak üzere planlanmıştır. Bu alternatifin dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekir. Karasuyun nihai son işletme maliyeti, geri kullanım açısından en kritik karar verme faktörüdür [Demicheli ve Bontoux, 1996].



çıkan deşarj suyun KOİ derişiminin 2 saatlik kompozit numune için 250 mg/L olması gerektiği görülmektedir. Karasuyun yaklaşık olarak KOİ'sinin 90 000 ile 210 000 mg O/L arasında değiştini varsayarsak KOİ'nin 250 mg O/L'ye düşürmek için uygun süreçlerin geliştirilmesi gerektiği görülmektedir.

Çizelge 2.6. Sektör: Gıda Sanayii (Zeytinyağı ve Sabun Üretimi, Katı Yağ Rafinasyonu), [SKKY-25687, 2004]

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

Karasuyun arıtımında ve değerlendirilmesin de bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır;

- Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma
- Kompost üretiminde kullanma
- Buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma
- Lagünlerde buharlaştırma
- Katı yakıt elde etmek
- Fizikokimyasal işlem uygulama
- Kimyasal işlem uygulama
- Aerobik ve anaerobik biyolojik işlemler uygulama
- Karasu çamurunun stabilizasyonu
- Uygun bakterilerle yeni ürün üretecek biyolojik süreç geliştirme
- Tek hücre proteini elde etmek
- Membran prosesler ile işlemek [Kasırga, 1998].

### 2.5.1. Kimyasal Çökeltim

Karasuyun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları  $FeCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ve  $Ca(OH)_2$ 'dir. Yapılan kimyasal işlemlerde yağ asitlerinin  $Ca(OH)_2$  kullanılarak yağ asitlerinin kalsiyum tuzları olarak çöktürülmektedir.

### 2.5.2. Kimyasal Oksidasyon

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilir. Bu yöntemde genellikle ozon, hidrojen peroksit, UV ve fenton reaktifleri kullanılmaktadır.

### 2.5.3. Adsorpsiyon Yöntemi

Zeytinyağı endüstrisi atıksularına renk veren maddeler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler ile biyolojik arıtımı engelleyici bileşikler ve bakteriler adsorpsiyon yöntemi ile aktif karbon kullanılarak giderilirken aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün değildir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan aktif karbon yakılacağı için çok fazla katı atık oluşacaktır. Ayrıca bu atıkların yanması sonrasında oluşan yanma gazları da kirli olacaktır [Şengül vd., 2003].

### 2.5.4. Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı

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

### 2.5.5. Aerobik Arıtımı

Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksuda düşük derişimlerde bulunan çözünmüş ve koloidal haldeki maddelerin ayrılmasında kullanılır. Sürecin etkili işletilmesi 1 g KOİ/L gibi düşük derişimlerde mümkündür. Yüksek derişimlerdeki maddeler ise ancak yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle uygun değildir. Bununla birlikte, aerobik biyolojik arıtım sonrasında çok yüksek miktarlarda çamur oluşmaktadır [Rozzi ve Malpei, 1996].

### 2.5.6. Anaerobik Arıtımı

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1 500 mg/L'den yüksek atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtmıdan 20 kat az), süreç sırasında açığa çıkan gazların kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedenleri ile, günümüzde sıkça kullanılmaktadır.

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

Dareioti ve arkadaşları (2010), 3 fazlı dekantör santrifüj sisteminin kullanıldığı zeytinyağı fabrikasından alınan zeytin karasuyu (OMW) ile çiftlikten alınan sıvı inek gübresinin (Liquid Cow Minure, LCM) birlikte anaerobik şartlar altında (35 °C), iki adet sürekli karıştırıcılı tank reaktörü (CSTR) içerisinde, iki aşamalı olarak yani metan ve asit oluşum proseslerinin kontrolü ayrı ayrı yapılarak, belirli hacimsel oranlarda karıştırılması sonucunda KOİ giderimini ve oluşan biyogaza bağlı metan üretim verimini saptamışlar. Hidrolik bekleme süresi (HRT) 19 gün, hacimsel karışım oranı % 20 OMW ve % 80 LCM olarak ayarlanarak, ortalama çözünmüş ve toplam KOİ giderimi sırasıyla % 63.2 ve % 50 bulunmuştur. Metan

üretimi ise 0.91 L CH<sub>4</sub>/ d L<sub>reaktör</sub> ya da STP'de 250 L CH<sub>4</sub> /kg KOİ olarak saptanmıştır. Çizelge 2.7.'de karasu (OMW), sıvı inek gübresi (LCM) ve OMW(%20) + LCM(%80) karışımlarının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Karasu (OMW), sıvı inek gübresi (LCM) ve OMW(%20) + LCM(%80) karışımlarının özellikleri [Dareiotti vd., 2010]

Parametreler	Birim	OMW	LCM	Karışım
pH	–	5.0 ± 0.030	7.0 ± 0.040	7.1 ± 0.040
TSS	g / L	37.0 ± 1.300	20.0 ± 0.900	25.4 ± 0.200
VSS	g / L	34.5 ± 2.500	13.6 ± 0.800	19.1 ± 0.200
TS	g / L	83.3 ± 7.400	40.6 ± 1.600	68.2 ± 0.400
VS	g / L	54.9 ± 4.500	27.9 ± 3.400	49.3 ± 0.500
Toplam KOİ	g O <sub>2</sub> / L	131.0 ± 6.900	53.4 ± 1.300	74.3 ± 2.700
Çözünmüş KOİ	g O <sub>2</sub> / L	67.1 ± 0.800	18.7 ± 0.050	32.2 ± 0.100
BOD <sub>5</sub>	g O <sub>2</sub> / L	41.0 ± 1.800	20.0 ± 0.700	25.2 ± 0.900
T. Karbonhidratlar	g / L	26.2 ± 0.190	4.6 ± 0.460	9.6 ± 0.090
Ç. Karbonhidratlar	g / L	21.7 ± 0.040	0.7 ± 0.020	5.6 ± 0.010
TKN	g N / L	0.7 ± 0.010	3.4 ± 0.110	2.8 ± 0.390
Amonyum Azotu	g N / L	0.1 ± 0.020	1.7 ± 0.060	1.2 ± 0.080
Toplam Fosfor	g P / L	0.4 ± 0.004	0.3 ± 0.005	0.3 ± 0.005
Çözünmüş Fosfor	g P / L	0.2 ± 0.002	0.01 ± 0.001	0.06 ± 0.002
Toplam Fenol	g / L	6.8 ± 0.300	0.9 ± 0.100	1.4 ± 0.020
Alkalinite	g CaCO <sub>3</sub> / L	1.5 ± 0.100	13.5 ± 0.900	11.3 ± 0.800

Karasuyun tek başına anaerobik parçalanması, içerisinde yüksek derişimlerdeki fenollerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin bulunması nedeniyle kolay değildir. Karasu ile sıvı inek gübresinin belirli oranlarda karıştırılması ile anaerobik çürütücü (AD) prosesinin kararlılığı için kritik parametreler olan alkalinite ve azotun dengelenmesi sağlanmıştır.

Karasuya sıvı inek gübresinin eklenmesi ile besin elementlerine gereksinim azalmış ve süreç kararlılığı sağlanmıştır. Yüksek fenol içeriğini seyreltmesi nedeniyle anaerobik çürütücüdeki metan üretim verimini artırmıştır.

Rincóa ve arkadaşları (2010), iki-fazlı sistemle çalışan bir zeytinyağı fabrikasından çıkan katı atıklara (OMSR), iki aşamalı bir anaerobik reaktör içerisinde, mezofilik sıcaklıkta (35 °C), metanojenik adımın kinetik bir çalışmasını yapmışlardır. İlk aşama olan hidrolitik-asidojenik aşamada, 12.9 g KOİ / L d'lük organik yükleme hızı (OLR) ve 12.4 saatlik hidrolik bekleme süresi ile reaktöre numune beslenmiş ve buradan ikinci aşama olan metanojenik aşamaya 0.8 ve 22.0 g KOİ /L d'lük organik yükleme hızı ile beslenerek işlemler yürütülmüş ve ikinci aşamada yüksek miktarda uçucu yağ asitleri ve asetik asit derişimi (toplam derişimin %57.5'i) saptanmıştır. Buda metan üretim verimini artmasını sağlamıştır. Hücre gelişimi katsayısı ve metan üretim verimi,  $0.016 \text{ g KOİ}_{\text{giderilen}} / \text{d g VSS}$  ve  $0.261 \text{ L CH}_4 / \text{g KOİ}_{\text{giderilen}}$  olarak bulunmuştur. Aşağıdaki Çizelge 2.8. 'de zeytinyağı fabrikasından çıkan katı atık (OMSR) numunesinin analizi verilmiştir.

#### 2.5.7. EHO (Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon) Yöntemi

EHO Yöntemi, buharlaştırma, hidroliz ve oksidasyon kademelerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğindeki bileşikler, kontrollü bir ısı verilmesi ile önce hidrolize edilir ve daha sonra hava ile okside edilir [Şengül vd., 2003]. Şekil 2.3.'te EHO prosesinin akım şeması görülmektedir.

#### 2.5.8. Membran Filtrasyon Prosesi

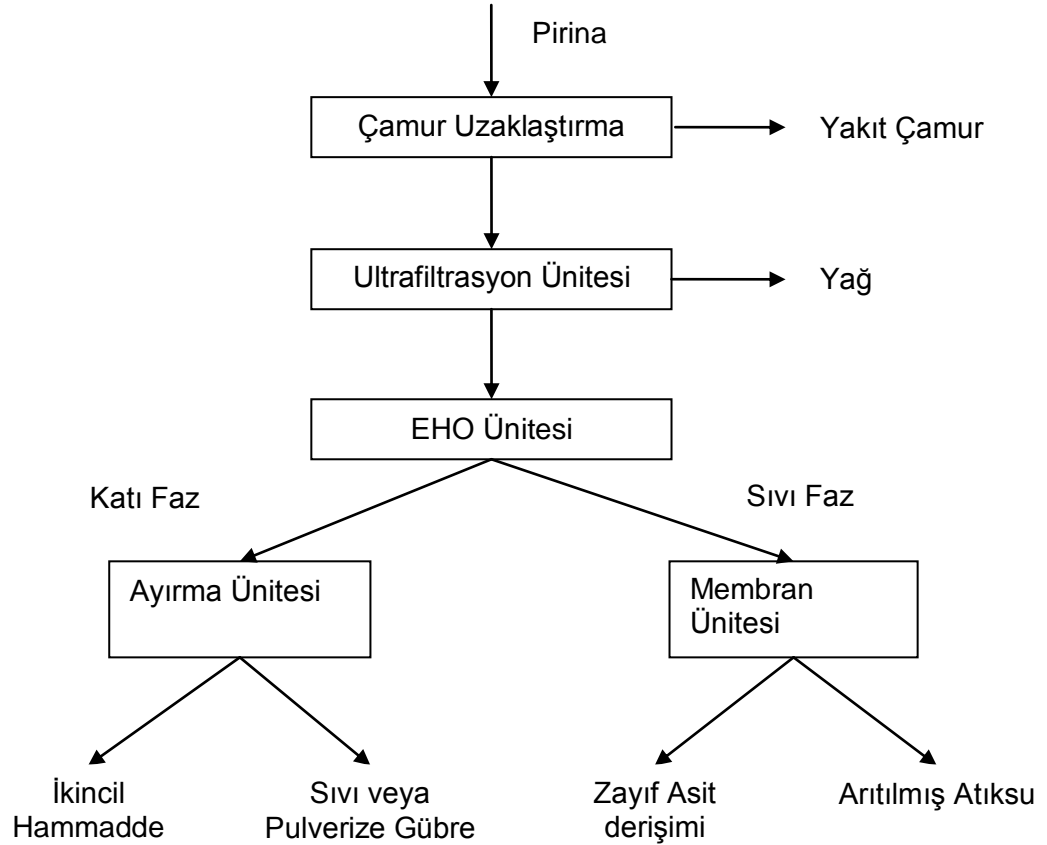
Karasuyun arıtımında, fizikokimyasal yöntemlerle ön arıtımı yapıldıktan sonra, membran filtrasyon yöntemi (ters ozmoz, ultrafiltrasyon veya nanofiltrasyon) kullanılabilir. Membran filtrasyonda atıksu iki faza ayrılır. Ön arıtmadan geçirilmiş karasu, membran filtrasyon ünitesinden geçirildikten sonra; permeat (arıtılmış su) ve çamur (konsentrat veya retentat) elde edilir. Çamur; düzenli depolama alanına veya yakma tesisine gönderilebilir.

Çizelge 2.8. Zeytinyağı fabrikasından çıkan katı atık (OMSR) numunesinin analizi [Rincóa vd., 2010].

OMSR ANALİZİ					
T-COD	162.0	g / L	VSS	95.0	g / L
S-COD	57.5	g / L	Palk (kısmi alkalinite)	-	-
P-COD	104.5	g / L	Talk (toplam alkalinite)	1.1	g / L
S-OC	22.2	g / L	Toplam fenoller (kafeik asit gibi)	15.0	g / L
TS	143.0	g / L	Fosfor	0.0035	g / L
MS	17.0	g / L	Yağlar	%2.2	
VS	126.0	g / L	Nem	%86.7	
TSS	106.0	g / L	pH	5.3	
MSS	11.0	g / L			

#### 2.5.9. Lagünlerde Buharlaştırma

Akdeniz ülkelerinin çoğu, proses sonrasında açığa çıkan karasuyu buharlaşma lagünlerine boşaltmaktadırlar. Lagünleme yönteminde KOİ giderme verimi düşük, alan gereksinimi yüksek, maliyeti düşüktür. Buharlaşma hızını artırmak, alan gereksinimini azaltmak amacıyla zorlanmış buharlaşma sistemleri (forced evaporation) geliştirilmiştir.



Şekil 2.3. EHO Yönteminin Akım Şeması [Şengül vd., 2003].

#### 2.5.10. Kompostlaştırma

Kompostlamada ana faktörler, nem, pH, başlangıç C/N oranı, hava kaynağı ve atıkların porozitesidir.

Karasuyun belirli oranlarda bazı tarım ürünlerinin artıkları (mısır püskülü, buğday sapı, zeytin yaprakları vb.) ile karıştırılmasıyla organik gübre elde edilebilir. Kompostlaştırma işlemi sonrasında CO<sub>2</sub>, su buharı, mineraller ve stabilize olmuş organik madde oluşmaktadır. Kompostlaştırma karasuyun geri kullanımı için pratik ve ekolojik bir yöntemdir. Karasu ve pirinanın, herhangi bir fitotoksik etkisi olmaksızın, organik gübre olarak kullanılabilir [Monteoliva-Sanchez vd., 1996].

Zeytin fabrikası atıkları, Akdeniz bölgesinde kısa zamanda büyük miktarlarda oluşmaktadır. Yüksek derişimde fenol, yağ ve organik asit içermesiyle onları fitotoksik yapıya dönüştürür ama bu atıklar bir de yüksek miktarlarda organik madde ve geniş oranda besin elementleri gibi yeniden değerlendirilebilir önemli kaynakları içermektedir. Kompostlama bu atıkların verimsiz topraklar için faydalı bir gübre olarak değerlendirilmesi için kullanılan yeni teknolojilerden biridir.

Hachichaa ve arkadaşları (2009), zeytin fabrikası atıksuyu (OMW) çamurunun susam kabuklarıyla kompostlanması sonucunda oluşan okside substratın biyotoksitesisi ve fenolik bileşiklerin içeriğinde meydana gelen değişimleri ele almışlar. Buna göre suda-çözünebilen fenol 7 aylık işlemde sonra % 72 parçalanabilirken, toplam organik madde % 52.72 azalmaktadır. Kütle spektroskopisi ve gaz kromatografisi ile polifenollerin giderimi analiz edilmiş ve üç polifenolik bileşik arasından antioksidan olarak bilinen 4-hidroksifenol-etanol (tirosol) bileşiği saptanmıştır. Ayrıca karasu çamurunun fitotoksik etkisi, bitki çimlenme indeksi tarafından değerlendirilmiş ve 210 gün sonra % 80 'e ulaşarak kompostlama boyunca fitotoksitesite artmıştır. Susam kabuğu ile karasu çamurundan hazırlanmış kompostun kararlılığı elde edilen sonuçlarca onaylanmış ve olgunlaşmış kompost gibi dereceli bir detoksifikasyon (toksik olmayan etki) göstermiştir.

## 2.6. BİYOGAZ ÜRETİMİ

Biyogaz, hayvansal ve bitkisel atıkların oksijensiz ortamda ayrışması sonucu ortaya çıkan bir gazdır. Bileşiminde % 60-70 metan (CH<sub>4</sub>), % 30 - 40 karbondioksit (CO<sub>2</sub>), % 0-2 hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) ile çok az miktarda azot (N<sub>2</sub>) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) bulunmaktadır [Bilgin, 2003].

Biyogaz %55-65 oranında metan ve %35-45 oranında karbondioksit içermektedir. Isıl değeri ortalama 23 000 kJ/m<sup>3</sup> 'tür. Biyogaz, sığır, koyun, keçi ve kanatlı hayvan gübreleri, yem atıkları, yeşil bitkiler, saman, tarıma dayalı endüstride

oluşan artıklar ve atık sulardan oksijensiz koşullarda mikroorganizmaların fermantasyonu sonucu elde edilmektedir.

Canlılara göre gübre verimi Çizelge 2.9.'de, hayvan ve bitki artıklarıyla alglerin gaz verimi bakımından karşılaştırılması Çizelge 2.10.'de verilmiştir. Ortalama gaz üretimi bakımından kanatlı gübresi, algler, mısır samanı, yeşil çayır otları ilk sırada yer almaktadır. Sığır, koyun ve at gübresinde verimler daha düşüktür. Bir sığırdan günde 9-13 kg gübre alındığı kabul edilirse, bundan 0,13 m<sup>3</sup> gaz elde edilmektedir. Araştırma sonuçlarına göre, 3-5 sığırı bulunan bir aile işletmesinde 8-10 m<sup>3</sup> hacmindeki biyogaz ünitesi yardımıyla günde 1,5-2 m<sup>3</sup> gaz yaklaşık 100 L fermente olmuş gübre üretilmektedir. Biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermente gübre işlem görmemiş gübreye göre %20-25 oranında daha verimli bir forma dönüşmektedir. Fermantasyon sonucunda, azot ve fosforun daha küçük moleküllere yıkılması ve bitkilerin bunları daha kolay kullanabilmesi fermente gübrenin verimini yükseltmektedir. Örneğin bu özellikteki gübrenin kullanılması ile buğdayda % 16, pancarda %25 verim artış olduğu ortaya konmuştur. Önemli olan bir hususta fermantasyon sonucunda atıklarla insan ve hayvanlara bulaşan mikrop ve parazitlerin yok olmasıdır [Boşgelmez vd., 2000].

Çizelge 2.9. Canlılara göre gübre verimi [Boşgelmez vd., 2000]

Canlı	Canlı kütlesi (kg)	(Canlı kütlesinin %' sinde)			
		Gübre	İdrar	Kuru madde	Organik madde
Sığır	135-800	5	4.5	16	13
Koyun	30-75	2	3	30	20
Keçi	30-75	2	3	30	20
Tavuk	1.5-2.0	4.5	4.5	25	17
İnsan	50-80	1	2	20	15

Çizelge 2.10. Hayvan ve bitki artıklarıyla alglerin gaz üretim verimi bakımından karşılaştırılması [Boşgelmez vd., 2000]

Ham madde	Ortalama gaz üretimi (L/kg organik madde)
Sığır gübresi(gübre+idrar)	250
Koyun gübresi	200
At gübresi	250
Kanatlı gübresi	460
Mısır samanı	410
Pirinç samanı	220
Yeşil cayır otu	410
Meyve artığı	350
Algler	460

Biyogaz bileşimi, üretimde kullanılan organik materyalin niteliğine ve üretim ortamının koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Gübrelerin fermantasyonu için en uygun sıcaklık 293-308 K arasında değişmektedir. Fermantasyon süresi 40–100 gündür. Hayvan artıklarının fermantasyon özellikleri Çizelge 2.11.'te verilmiştir [Boşgelmez vd., 2000].

Çizelge 2.11. Hayvan atıklarının fermentasyon özellikleri [Boşgelmez vd., 2000]

Materyal	Tabaka oluşumu	Fermentasyon durumu	Tavsiye edilen Süre (gün)	Sığır gübresine göre gaz üretimi
Sığır gübresi (idrar dahil)	yok	çok stabil	60-80	% 100
Sığır gübresi (% 10 saman)	var	çok stabil	60-100	% 120
Koyun keçi gübresi	orta	stabil	80-100	% 70
Kanatlı hayvan gübresi	orta	stabil değil	80	% 120

Sığır gübresine %10'u kadar saman karıştırılması koşulunda ve kanatlı hayvan gübresinde gaz üretimi yüksek olmaktadır [Boşgelmez vd., 2000].

Standartlara uygun bir şekilde yapılmış olan biyogaz tesisinde sığır gübresi kullanılıyorsa günlük gübre miktarı kadar su, gübre ile birlikte besleme ağzından içeri dökülmektedir. Üretim kuyusu dolana kadar, doldurma işlemine devam edilmektedir. Kuyudaki sıcaklığa bağlı olarak 25-30 gün beklenip gaz çıkmaya başlayınca borularla kullanılacak yerlere iletilmektedir. Günlük beslemelerle kuyu doldurularak sürekli gaz çıkışı sağlanabilmektedir. Üretim kuyusunda gübre-su karışımının, zaman zaman bir karıştırıcı ile homojen hale getirilmesi gerekmektedir [Boşgelmez vd., 2000].

Hayvan grupları içerisinde özellikle geviş getirenlerin gübresi, metan gazını oluşturan bakterileri taşıdığı için diğer gübrelere göre daha avantajlı gözükmemektedir; ancak geviş getirenlerin gaz üretimi kanatlılara göre daha azdır . Bunun başlıca sebebi sığır gübresindeki besin maddelerinin çok parçalanmış olması ve içinde mikrobiyal yolla çok zor parçalanan lignin maddesinin bulunmasıdır. Gübredeki idrar, çok az organik madde içerdiğinden biyogaz üretimine çok fazla katkıda bulunmamakta, sadece materyalin sulandırılmasında rol oynamaktadır [Boşgelmez vd., 2000].

Biyogaz tesislerinin kurulabileceği yerler dört grupta toplanabilmektedir. [Boşgelmez vd., 2000].

1. Küçük ve orta büyüklükteki tarım işletmelerinde üretilen 6-25 m<sup>3</sup> biyogaz tesislerin yemek pişirme ve ısıtılma ihtiyacını karşılayabilmektedir.
2. Yoğun hayvancılık yapılan işletmelerde 50 m<sup>3</sup> ve daha geniş hacimlerde üretim yapılmaktadır.
3. Tarıma dayalı endüstrilerde ve kesimhanelerde, artıklar değerlendirilerek hem biyogaz üretilmekte hemde çevre insan sağlığını tehlikeye sokacak maddeler yok edilmektedir.
4. Okul, hastane ve diğer kurumların mutfak artıklarından biyogaz elde edilmektedir.

Değerlendirmelere göre 25,2 kJ'lük enerji veren 1 m<sup>3</sup> biyogazın sağlayacağı yararlar aşağıda gösterilmiştir [Boşgelmez vd., 2000].

1. 60 W gücünde ki fitili bir lambayı 7 saat yakabileceği
2. 4 kişilik bir ailenin günlük yemek pişirme ihtiyacını karşılayabileceği
3. 2 beygir gücündeki motoru 1 saat çalıştırabileceği saptanmıştır.

#### 2.6.1. Biyogaz Üretiminin Yararları

Ülkemizde hayvansal ve bitkisel atıklar, çoğunlukla ya doğrudan doğruya yakılmakta veya tarım topraklarına gübre olarak verilmektedir. Ancak atıkların yakılarak ısı üretiminde kullanılması daha yaygın olarak görülmektedir. Bu şekilde istenilen özellikte ısı üretilmediği gibi, ısı üretiminden sonra atıkların gübre olarak kullanılması da mümkün olmamaktadır. Biyogaz teknolojisi ise organik kökenli atıklardan hem enerji eldesine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına imkan vermektedir [Bilgin, 2003].

- Biyogaz temiz ve ısı değeri yüksek bir enerji kaynağıdır.
- Biyogaz üretiminden sonra atıklar yok olmamakta üstelik çok daha değerli bir gübre haline dönüşmektedir.
- Biyogaz üretimi sonucu hayvan gübresinde bulunabilecek yabancı ot tohumları çimlenme özelliğini kaybetmektedir.
- Biyogaz özellikle kırsal kesimde çevre sağlığını olumlu etkilemektedir. Çünkü; biyogaz üretimi sonucunda hayvan gübresinin kokusunun hissedilmeyecek ölçüde yok olmaktadır. Ayrıca gübrelerden kaynaklanan insan sağlığını tehdit eden hastalık kaynakları büyük oranda etkinliğini kaybetmektedir [Bilgin, 2003].

#### 2.6.2. Biyogaz Üretim Prosesi

Anaerobik parçalanma en eski biyolojik atıksu arıtım modellerinde kullanılan yöntemlerden birisidir ve 1850'lerde ilk tank tasarımının gerçekleştirilmesi ile kullanılmaya başlanılmıştır. Anaerobik parçalanma, atıksu çamurunun faydalı

kullanımını ve enerji kazanımını sağlanması nedeni ile günümüzde en etkili çamur stabilizasyon işlemi olmaya devam etmektedir. Anaerobik parçalanma oksijensiz ortamda organik maddenin parçalanması olayıdır. Bu yöntem bazı endüstriyel atıkların ve atıksuların arıtımı sonucunda üretilen derişik çamurun kararlı hale getirilmesi amacı ile uygulanmaktadır [Gabriel, 1994].

Anaerobik parçalanma prosesinde, birincil çamurla dip çamurun içerisinde bulunan organik madde anaerobik şartlar altında biyolojik olarak  $CH_4$  ve  $CO_2$  içeren son ürüne dönüşür ve stabil çamur sürekli veya kesikli olarak reaktörden alınır. Organik ve patojen içeriğı olan çamur kokusuzdur. Genel olarak kullanılan anaerobik sindirici tek kademeli ve iki kademeli sindirici olmak üzere ikiye ayrılır [Gabriel, 1994].

#### 2.6.2.1. Tek kademeli sindirici

Anaerobik sindirici üniteleri, mekanik karıştırıcı, ısıtıcı, gaz toplayıcı, çamur biriktirici, geri alma kapağı ve duru faz çıkışından oluşan büyük fermantasyon tanklarıdır [Gabriel, 1994].

#### 2.6.2.2. İki kademeli sindirici

Bu süreç iki sindirici üniteden oluşur. Birinci sindirici çamur stabilizasyonu için devamlı karıştırılır ve ısıtılır. Diğer sindirici son parçalanmayı ve geri almayı sağlamak için depolama ve koyulaştırmayı sağlar. Bu yöntem önemli miktarda  $CH_4$  üretimi ve etkin COD stabilizasyonu sağlar. Ancak teknolojideki yeni gelişmeler ile proseslerde daha fazla yükleme oranı ve çok daha kısa hidrolik bekleme zamanı ile benzer sonuçlar sağlanabilmektedir [Gabriel, 1994].

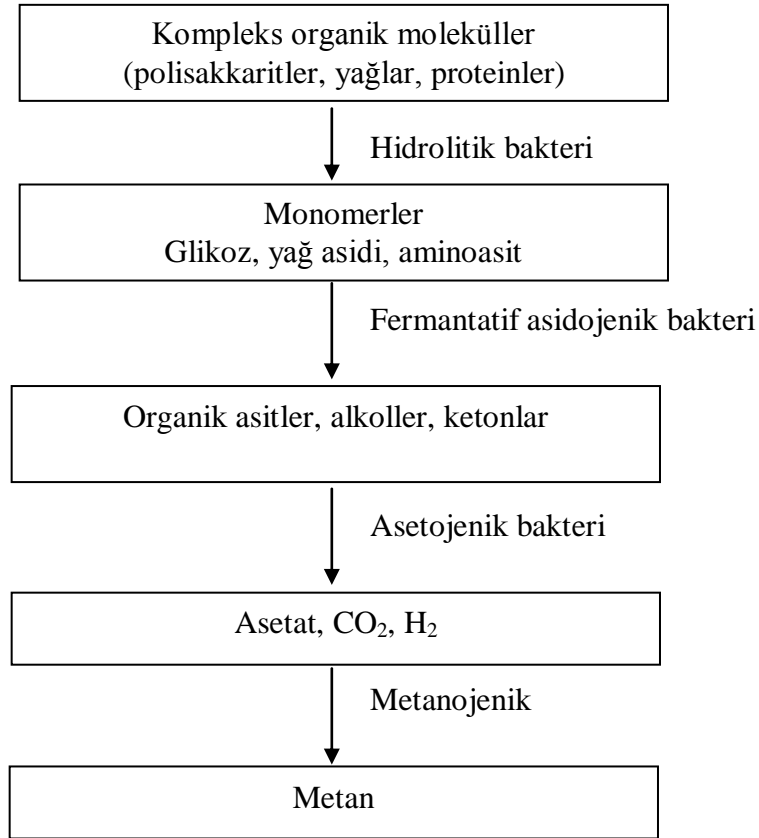
#### 2.6.3. Prosesin Mikrobiyolojisi

Mikroorganizmalar, özellikle bakteriler yüksek mol kütleli kompleks organik bileşiklerin metana dönüşümünde yer alırlar. Atıkların anaerobik

parçalanmasında farklı bakteri grupları arasında sinerjetik ilişki söz konusudur. Gerçekleşen genel reaksiyon şu şekildedir.



Her ne kadar bazı fungus ve protozoalar anaerobik parçalanma içerisinde yer alsalar da bakteriler baskın mikroorganizmalardır. Organik bileşiklerin hidroliz ve fermentasyonda çok sayıda *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* gibi zorunlu ve fakültatif anaerobik bakteri yer alır. Kompleks maddelerin  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$  gibi basit moleküllere dönüşümünde dört grup bakteri yer alır. Bu bakteri grupları sinerjetik ilişkisi Şekil 2.4.'te verilmiştir [Gabriel, 1994].



Şekil 2.4. Anaerobik parçalanmada yer alan bakteri grupları ve işlevleri [Gabriel, 1994]

#### 2.6.3.1. Hidrolitik bakteriler (1.Grup)

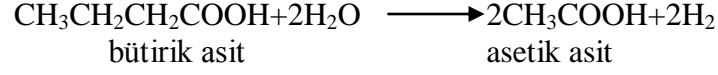
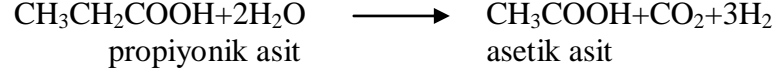
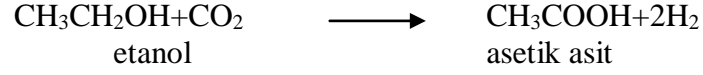
Anaerobik bakteri grupları protein, selüloz, lignin, lipid gibi kompleks organik molekülleri aminoasit, glukoz, yağ asidi ve gliserol gibi monomerlere dönüştürebilirler. Monomerler doğrudan yeni bakteri grubu tarafından kullanılabilirler. Kompleks moleküllerin hidrolizi selülaz, proteaz ve lipaz gibi ekstraselüler enzimler tarafından katalizlenirler. Bununla beraber hidrolitik faz oldukça yavaştır ve lignin içeren selülozik atıklar anaerobik parçalanma hızını sınırlandırır [Gabriel, 1994].

#### 2.6.3.2. Fermantatif asidojenik bakteriler (2.Grup)

*Clostridium* gibi asit oluşturan asidojenik bakteriler şeker, aminoasit ve yağ asitlerini, organik asitlere (asetik, propionik, formik, laktik, bütirik, süksinik) alkollere ve ketonlara (etanol, metanol, gliserol ve aseton) asetata, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>' e dönüştürürler. Asetat, karbonhidrat fermantasyonunun ana ürünüdür. Oluşan ürünler kültür ortamının sıcaklığına, pH' ya, redoks potansiyeline ve bakteri tipine göre değişebilir [Gabriel, 1994].

#### 2.6.3.3. Asetojenik bakteriler (3.Grup)

*Syntrobacter wolinii* ve *Syntrophomonas wolfei* gibi asetata ve H<sub>2</sub> üreten asetojenik bakteriler, propiyonik, bütirik asit gibi yağ asitlerini ve alkolleri asetata, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>' e dönüştürürler. Bu ürünler metanojenler tarafından kullanılırlar. Bu gruptaki bakteriler yağ asitlerini dönüştürmek için, düşük H<sub>2</sub> gazı kısmi basınca ihtiyaç duyarlar ve bu nedenle H<sub>2</sub> derişiminin kontrolü gerekmektedir. Yüksek H<sub>2</sub> kısmi basıncı altında asetata oluşumu azalır ve substrat CH<sub>4</sub>'e değil propiyonik asit, bütirik asit ve etanole dönüşür. Asetojenik bakteri ve metanojenler arasında simbiyotik ilişki vardır. Metanojenler, asetojen bakteriler için gereken düşük H<sub>2</sub> kısmi basıncını sağlarlar. Etanol, propiyonik asit ve bütirik asit, asetojen bakteriler tarafından aşağıdaki gibi reaksiyon ile asetik aside dönüştürülür [Gabriel, 1994].

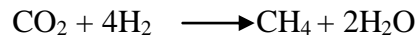


#### 2.6.3.4. Metanojenik bakteriler (4.Grup)

Metanojenik bakteriler özellikle rumenli hayvanların işkembesinde ve sedimentte doğal olarak oluşur. Atıksularda ise metanojenik mikroorganizmaların gelişimi çok daha yavaştır. Toplam olarak bu gruptaki bakterilerin organik maddeleri anaerobik parçalayarak atmosfere kattıkları metan gazı miktarı yılda 500-800Mton kadardır. Bu miktar fotosentez ile üretilen toplam organik maddenin %0.5'ini oluşturur [Gabriel, 1994].

Metanojenler bakteriler iki alt gruba ayrılırlar:

Hidrojenotrofik Metanojen bakteriler (hidrojen kullanan kemolitotrof; H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>' yi metana dönüştürürler



Hidrojen kullanan metanojenler uçucu asitler ve alkollerin asetata dönüşümü için gerekli düşük H<sub>2</sub> gazı kısmi basıncı sağlar.

Diğer alt gruptaki, Asetotrofik Metanojenler Bakteriler ise; asetoklastik bakteri olarak da adlandırılırlar. Asetatı CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>'ye dönüştürürler.



Asetoklastik bakteriler asit oluşturan bakterilerden çok daha yavaş ürerler. Üretilen metanın 2/3 ü asetotrofik metanojenler tarafından asetatin dönüşümünden elde edilir. Diğer kısım hidrojenin CO<sub>2</sub>'i indirgenmesi ile oluşur [Gabriel, 1994].

## 2.7. MEMBRAN PROSESLERİ

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelmiş olan membran prosesleri MF, NF, RO ve ED'dir. Pervaporasyon (PV), gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler. MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekülseleleme prensibine dayanır. RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısı hareketine dayanır [Salt ve Dinçer, 2006]. Aşağıda bu membran prosesler açıklanmıştır.

### 2.7.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF'de boyutu 0.1'den 20  $\mu\text{m}$ 'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabildiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [Salt ve Dinçer, 2006].

### 2.7.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1  $\mu\text{m}$ ). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borsal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, kolloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve

değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [Salt ve Dinçer, 2006].

### 2.7.3. Nanofiltrasyon (NF)

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002  $\mu\text{m}$ ) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları ( $\text{MgSO}_4$  gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu ( $\text{NaCl}$  gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$  gün'lük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır [Salt ve Dinçer, 2006].

### 2.7.4. Ters Osmoz (RO)

RO prosesi su içinde mevcut çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranın gözenek çapı  $<0.001 \mu\text{m}$ 'dir. RO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir ( $>800$  psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir procestir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılabilecek kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir [Salt ve Dinçer, 2006].

## 2.8. ZEYTİN KARASUYUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Zeytin karasuyunun değerlendirilmesi ile ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bir kaçını aşağıda özetlenmiştir.

Dareioti ve arkadaşları (2010), organik atıkların birlikte parçalanmasının metan/sera gazı emisyonlarının azaltılmasında yenilikçi bir teknoloji olduğunu belirtmişler. Yaptıkları çalışmanın temel amacı iki aşamalı anaerobik çürütücü (AD) düzeni kullanarak atıkların birlikte anaerobik çürütülmesi ve bir laboratuvar ölçeğinde araştırılmasıdır. İki aşamalı bir işlem kullanılarak sıvı inek gübresi (LCM) ve zeytin karasuyunu (OMW) içeren bir karışımın işlenmesi için anaerobik çürütücünün potansiyelini, metan ve asit oluşumun süreçlerinin ayrı ayrı gözlem ve kontrolünü yapmak amacıyla mezofilik şartlar altında (35 °C) iki adet sürekli karıştırıcı tank reaktörlerini (CSTR) kullanarak değerlendirmişler. Çözünmüş ve toplam COD'nin ortalama giderimi sırasıyla %63.2 ve %50.0 olarak bulunmuştur. Uçucu katı madde giderimi ise; 3.63 g COD/ d  $L_{\text{reaktör}}$  genel bir organik yükleme hızı (OLR) sisteminde işletilmiş hammadde karışımları için %34.2 olarak hesaplanmıştır. Kararlı durumdaki metan üretim hızı, 0.91 L CH<sub>4</sub>/ d  $L_{\text{reaktör}}$  ya da standart sıcaklık ve basınç koşullarında (STP) sisteme beslenen kg COD başına 250.9 L CH<sub>4</sub> olarak bulunmuştur.

Rincón ve arkadaşları (2010), iki fazlı santrifüj sistemin kullanıldığı zeytinyağı işletmesinden çıkan katı atıkların (OMSR) iki aşamalı bir anaerobik reaktörde, mezofilik sıcaklıktaki (35 °C), metanojenik adımın kinetik bir çalışmasını yapmışlar. 12.9 g COD/ d L OLR ile çalışılmış bir hidrolitik-asidojenik aşamadan çıkan atığı veya elde edilen asitlendirilmiş OMSR'yi ikinci ya da metanojenik aşamaya beslemek için kullanmışlar. İkinci aşamada işlem görmüş numunede (asitlendirilmiş OMSR), toplam olarak yüksek bir derişimde uçucu yağ asitleri (14.5 g / CH<sub>3</sub>COOH L) ve temel metan habercisi olarak yüksek yüzdelerde asetik asit derişimi olduğunu saptamışlar (toplam derişimin %57.5'i). Deneysel olarak yaptıkları çalışmalarla matematiksel olarak çıkartılan kinetik hesaplamaların bir

biriyle tutarlı olduğunu saptamışlar. Bir önceki hidrolitik asetojenik aşamadan zeytin fabrikası katı atıklarının metanojenik parçalanması, metanojenik aşamanın performansını artıran ilk aşamada ki fenolik bileşiklerin gideriminde çok kararlı ve etkili olduğunu saptamışlar.

Goberna ve arkadaşları (2010), sığır dışkısı ile iki-fazlı zeytin işleme fabrikasından çıkan atıkların (TPOMW) biyogaz üretim verimlerini analiz etmişler. Sürekli karıştırıcılı tank reaktörleri içerisinde (CSTR) 3:1 (sığır dışkısı: TPOMW) karışım oranında, 35 °C ve 55 °C'de sıcaklıklarda, birlikte anaerobik olarak çürütülmelelerini çalışmışlar. Her bir atığın 37 °C'de ki toplam gaz üretimi için verimini, 3:1 dışkı:su yada 3:1 su:TPOMW olarak her bir reaktör içerisinde çürütülmesiyle saptamışlar. TPOMW ve sığır dışkısının 5.5 g COD L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> OLR mezofilik şartlar altında birlikte fermentasyonunda, 1 096 mL biyogaz / d L<sub>çamur</sub> üretilmiştir. Bu üretim tek başına dışkının kullanılmasından %337 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Birlikte anaerobik çürütücüde, termofilik şartlar altında, mezofilik şartlara nazaran %17,3 daha fazla metan üretildiği saptanmış. Sadece TPOMW'nin reaktörde çürütülmesi (OLR = 3.8 g COD/ d L) sonucunda VFA/alkalinite oranının 21 gün sonra 0.8'i aştığı ve bu olayın metan oluşumunun engellenmesine ve asitleşmeye yol açtığı belirtilmiştir.

Boubaker ve arkadaşları (2008), anaerobik çürütücü proseslerin matematiksel modellemeleri için uluslararası su birliği (IWA) kapsamında bir grup tarafından tasarlanmış olan anaerobik çürütücü model No. 1 (ADM1) kullanmışlar. Bu model, yapılandırılmış genel bir model ve karmaşık organik maddelerin anaerobik parçalanması için biyokimyasal ve fizikokimyasal süreçlerin karşılaştırılmasını, gelecekte modeli geliştirmek için yaygın bir platformun bulunmasını ve çeşitli anaerobik prosesler için dinamik simülasyonlarının onaylanmasını içerir. Yaptıkları çalışmada, ADM1 modeli, zeytin fabrikası katı atıkları (OMSW) ile zeytin karasuyuna (OMW) mezofilik şartlar altında anaerobik birlikte çürütülmesi için uygulanmış ve uyarlanmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, ADM1 model iyi bir doğrulukla benzeştirilebilmiş: farklı besleme derişimleri için atıkların, gaz akışı, metan ve karbondioksit içeriği, pH ve toplam uçucu yağ asitleri

(TVFA) derişimleri, farklı hidrolik bekleme sürelerinde (HRT), özellikle 36 ve 24 günlük HRT'lerde çürütülmüş. Ayrıca, atığın amonyum azotu ve alkalitesi, aynı besleme derişimleri için 12 ve 24 günlük HRT'lerde model tarafından başarılı bir şekilde öngörülmüştür.

Ben Sassi ve arkadaşları (2006), Fas'ın Marrakech bölgesinde, karasuyunun sulama amacıyla tekrar kullanılmasını değerlendirmek için üç zeytinyağı çıkarma sistemlerini (geleneksel, yarı-modern ve sürekli) karşılaştırmışlar. Seyreltilmemiş olan tüm karasu örneklerinin *Ordeum vulgare* (arpa) tohumlarının çimlenmesini tamamen durdurduğunu belirtmişler. Tüm tohumların çimlenmesinin karasuyunun 1/16 oranıyla seyreltmesi ile ve sadece sürekli sistem örnekleri için sağlandığını saptamışlar. Geleneksel sistemden çıkan karasuyunun ağır metal derişimi, toplam fenol ve diğer organik parametreleri MetPAD<sup>TM</sup> (toksikite testi) tarafından analiz edilmiş ve geleneksel sistemin en toksik olduğunu belirtmişler. Bu yüksek toksisiteninde muhtemel olarak geleneksel sistemdeki karasuyunun düşük su içeriğine bağlı olduğunu vurgulamışlar. Ayrıca, karasudan izole edilmiş 105 maya suşu içerisinden yaklaşık 20 civarındaki ile üç karasu örneğinin tamamı üzerinde büyüme başarılabilirdiği saptanmıştır.

Boukhoubza ve arkadaşları (2009), çözünmüş KOİ giderimi için hipoklorit uygulanması, fenolik ve polifenolik benzeri bileşikleri, ve zeytin fabrikası atıksunun rengine neden olan diğer organik bileşikleri (OOWW) deneysel olarak incelenmişler. OOWW'nin bir kum filtreden filtrasyonundan sonra çıkan atıksu optimum koşullar altında hızlı bir kireçlenmeye maruz bırakılmış. Kireç uygulamasının polifenollerini azalttığı, KOİ ve AKM'nin başlangıç değerlerini yarısına düşürdüğü fakat OOWW'ye uygulanan bu işlemler sonunda önemli bir kararma gözlemlendiği ve bu kararma özellikle % 10 (W/V) ve % 15 (W/V) yüksek kireç derişimlerinde eklerken oluştuğu belirtilmiştir. İşlemin ikinci aşamasını kalsiyum hipoklorit kullanarak yapmışlar. Hipokloritli OOWW'yi koagülasyon-flokülasyon ve ilk 5 dakikadan sonra devam eden organik maddenin hızlı oksidasyonu gibi işlemlerden geçirmişler. Hipoklorit ve organik bileşikler arasındaki reaksiyon ile oluşturulmuş organoklor bileşiklerinin

analizi yapılmış DDD, DDT ve heptaklor içeriğinin Uluslararası standartlara ve Avrupa içme suyu standartlarına göre önerilen değerleri aştığını saptamışlar.

Hachichaa ve arkadaşları (2009), zeytin fabrikası atıksuyu (OMW) çamurunun susam kabuklarıyla kompostlanması sonucunda oluşan okside substratın biyotoksitesisi ve fenolik bileşiklerin içeriğinde meydana gelen değişimleri ele almışlar. Buna göre suda-çözünebilen fenol 7 aylık işlemde sonra %72 parçalanabilirken, toplam organik madde %52.72 azalmaktadır. Kütle spektroskopisi ve gaz kromatografisi ile polifenollerin giderimi analiz edilmiş ve üç polifenolik bileşik arasından antioksidan olarak bilinen 4-hidroksifenol-etanol (tirosol) bileşiği saptanmıştır. Ayrıca karasu çamurunun fitotoksik etkisi, bitki çimlenme indeksi tarafından değerlendirilmiş ve 210 gün sonra %80 'e ulaşarak kompostlama boyunca artmıştır. Susam kabuğu ile karasu çamurundan hazırlanmış kompostun kararlılığı elde edilen sonuçlarca onaylanmış ve olgunlaşmış kompost gibi dereceli bir detoksifikasyon (toksik olmayan etki) göstermiştir.

Fernández ve arkadaşları (2010), zeytin karasuyu (OMW), üzüm sapı içeren şaraphane-içki imalathanesi atıkları, ezilmiş üzüm posası (WDW) ile evsel atıksu çamuru (SS) kapalı-döner tamburlu pilot-ölçekli kompostlama reaktörü kullanılarak kompostlanmıştır. Kompostlama, bu atıkların sadece bir kabarma ajanı olarak kullanıldıklarında ya da yeterli poroziteyi destekledikleri zaman başarılıdır. Birlikte-kompostlama yeterli bir stretejidir çünkü geliştirilmiş karışım karakteristikleri en uygun işletme koşullarını destekler. Birlikte kompostlama ile termofilik dönemin süresi artmış, en son olgunluk seviyesi gelişmiş ve karasu başarılı bir şekilde kompostlanmıştır.

Servili M. ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, daha önce yapılan enzimatik işlemler doğrultusunda, endüstriyel bir tesisten alınan taze zeytin bitki öz suyundan (OVW) hidrofilik fenollerin geri kazanımı için üç fazlı bir membran sistemi kullanmışlar. Membran arıtma sırası ise mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmozdur (20 °C). Bu yeni teknolojik gelişme, hem ham fenolik derişimde (CPC) hem de OVW içerisindeki kirlilikte çok yüksek miktarlarda giderim sağlamıştır. Ayrıca, CPC'yi bir sızma zeytinyağı (VOO) özütleme prosesi içerisinde

VOO'nun fenolik içeriğini artırmak amacı ile kullanılmışlar. Dört farklı zeytin çeşitleri ile elde edilen sonuçlar, CPC özütleme işlemi ile onların aromalarında hiç bir değişiklik olmadan VOO'ların fenolik içeriğinin arttığını göstermiştir.

Paraskeva A. C. ve arkadaşları (2007), karasuyun, membran teknolojisi kullanılarak tamamen fraksiyonlarına ayrıştırılma olasılıklarını araştırmışlar. Ultrafiltrasyonun (UF) ile birlikte Nanofiltrasyonun (NF) ve/yada ters osmoz (RO)'un karasuyun fraksiyonlarına ayrıştırılmasında ve arıtılmasında çok etkili olduğunu tespit etmişler. En son çıkış suyunun, çok düşük içerikli organik bileşikler ve çözünmüş iyonik tuzlar ile temiz bir şeffaflıkta olduğunu saptanmıştır. Arıtma sonunda çıkan ürünün kimyasal bileşimine bakıldığında çıkış suyunun, sucul alıcı ortamlara verilmesi ya da sulama amaçlı kullanılmasının uygun olacağını belirtmişler. Karasu içindeki bulunan fenoller, nanofiltrasyon basamağını takip eden başlangıç değerinin %95'ini aşan bir ölçüde giderilmiştir. Bu aşamalarda elde edilen yoğun madde (konsantrat) polifenollerce çok zengindir. Karasuyun arıtılmasında daha etkili verimi UF'dan sonra RO uygulanması ile başarmışlar.

Garcia-Castello ve arkadaşları (2010), zeytin fabrikası atıksuyundan (OMW) polifenollerin derişimleri ve saflaştırılması için birleşik bir membran sistemi kullanılarak geri kazanım potansiyellerini araştırmışlar. Kullanılan sistem, mikrofiltrasyon (MF) ve nanofiltrasyonun (NF) gibi iyi bilinen membran sistemlerinin yanı sıra bu özel uygulamalar için henüz araştırılmamış olan osmotik distilasyon (OD) ve vakum membran distilasyon (VMD) gibi diğer sistemleri de içermiştir. MF aşamasında askıda katılar ve toplam organik karbon (TOC) sırasıyla %91 ve %26 oranında giderildiğini ve ayrıca başlangıçtaki polifenollerin içeriğinin %78'inin permeat (filtreden geçen kısım) içerisinde geri kazanıldığını saptamışlar. Sonra MF permeatını NF ünitesinden geçirmişler. TOC'nun, 15 g/L'den 5.6 g/L'ye düştüğü ve hemen hemen polifenollerin tamamı permeat içerisinde geri kazanıldığını bulmuşlar. Elde ettikleri çözeltilerinde gıda, kozmetik ve ilaç sanayisi içerisinde çeşitli formülasyonlar hazırlamak için kullanılabileceğini belirtmişler.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. HAMMADDE

##### 3.1.1. Hammaddenin Genel Tanımı

Çalışmada hammadde olarak, Balıkesir'in Ayvalık ilçesinde bulunan Özgün Zeytin Fabrikası'na kurulmuş Taşınabilir Karasu Membran Arıtma Tesisi'nin kum filtre ve torba filtreden geçen, nanofiltrasyon ve ters osmoz membran filtrelerinden geçemeyen "Karasu Membran Filtre Çamuru (KMFC)" kullanılmıştır. Çamur örneği alındığı anda sıvı, siyah renkte ve kötü kokuludur. Hammaddenin diğer özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

##### 3.1.2. Hammadde ile İlgili Analizler

Nem tayininde; Heraeus marka, 523 K'e kadar ayarlanabilen T-12 model etüv, kül tayininde Heraeus marka yaklaşık 1 412 K'e kadar ayarlanabilen K-114 Model otomatik kontrollü kül fırını, numune tartımlarında, maksimum 120 grama kadar 0,1 mg hassasiyetinde tartım yapabilen AND HR-120 model hassas terazi ve anaerobik ortamın sağlanması için NUVE marka EN500 model 343 K'e kadar ayarlanabilen inkübatör, pH ayarlanmasında ise Hach-Lange Marka HQ40D Portatif pH metre cihazı, KOI analizinde Hach-Lange DR2800 Marka Cihazı ve kimyasallarda (NaOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ise Merck marka kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan KMFC'nin özelliklerinin saptanması için yapılan, nem, toplam katı madde, kül ve uçucu madde analizleri Standart Metot'lara göre yapılmıştır. Hammadde ile ilgili analizler yapılmadan önce homojenliğin sağlanması açısından KMFC örneği karıştırılmıştır.

### 3.1.2.1. Nem ve kuru madde tayini

Nem ve kuru madde tayini için cam petri kapları 378 K'de kurutulmuş ve sabit tartıma getirilerek daraları alınmıştır. Darası alınmış cam petri kaplarına numune konularak etüvde 343 K'de 2 gün bekletilerek kuruması sağlanmış, nem ve kuru madde içerikleri toplam alınan numune üzerinde kütlece % olarak gravimetrik hesaplanmıştır. Analizler üçer paralelde yapılmış ve hesaplamalarda paralellerin ortalaması alınmıştır.

### 3.1.2.2. Uçucu madde ve kül tayini

Uçucu madde ve kül tayinleri, kül fırınında porselen krozeler kullanılarak 823 K'de numunelerin 2 saat bekletilmesiyle yapılmış, uçucu madde ve kül içeriklerinde gravimetrik olarak saptanmış ve kuru madde üzerinden % olarak hesaplanmıştır. Analizler üçer paralelde yapılmış ve hesaplamalarda paralellerin ortalaması alınmıştır.

### 3.1.2.3. Toplam Fenol Analizi

Singleton ve arkadaşları (1965) Folin-Ciocalteu metoduna göre türetilmiş bir yöntem kullanılmıştır (Quettier-Deleu ve ark, 2000). Bu yöntem şöyle; 7mL distile H<sub>2</sub>O, 0.5 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 0.5 mL numune ya da gallik asit karıştırılmıştır. 3 dakika sonra 2 mL %20 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmiş 1 dakika süresinde su banyosunda 100 °C'de ısıtılmış ve gallik asit standardına göre karşılaştırılmıştır. Karanlık ortamda soğutulduktan sonra 685nm absorbansında okunmuş ve sonuçlar mg Gallik Asid/L olarak ifade edilmiştir.

## 3.2. BİYOGAZ VERİMİNİN SAPTANMASI

Önişlem uygulanmamış ve önişlem uygulanmış koşullarda KMFC'ye anaerobik biyoassay tekniği uygulanmıştır. Biyolojik bozunma için aşı maddesi kullanılmıştır. Aşı maddesi, 30 g taze inek dışkısının tülbent içerisine alınarak,

100 °C'de kaynatılmış kütlece %0,09'luk tuzlu su çözeltisinden 0,5L alınarak manyetik karıştırıcıda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Aşı çözeltisi serum şişesine konulmuş, numunelerin pH'sı 7 yapıldıktan sonra numuneler inkübatörde 1 saat boyunca 30 °C'de bekletilmiş ve sonra hava almayacak şekilde şırınga ile hacimce %5'i kadar aşı ile aşılanmıştır. Aynı şekilde saf su üçer paralelde kör olarak hazırlanmıştır.

Önişlemler sonucu elde edilen tüm numunelerin, ikişer günlük aralıklarla, üretilen biyogaz ve metan hacimleri, oluşturulan bir deney düzeneğiyle (orsat) ölçülmüştür. İlk olarak biyogaz ölçüldükten sonra, % 33'lük KOH çözeltisinden bu gazın geçirilmesinin ardından absorplanamayan gaz diğer bürete gönderilmek suretiyle belirlenmiştir. Gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak ölçülmüştür.

### 3.2.1. Önişlemsiz Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

Önişlemsiz Karasu Membran Filtre Çamuru'ndan (KMFÇ) 80 mL alınarak 125 mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltisinden 4.0 mL(hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak pH-metre ile 7'ye ayarlanmış ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem üçer paralelde yürütülmüştür.

### 3.2.2. Geri Soğutucu Altındaki Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

Ön işlem uygulanmamış karasu filtre çamuru sırasıyla 1h, 2h ve 3h geri soğutucu altında 100 °C'de ısıtılmış ve her bir numuneden 80 mL alınarak 125 mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltisinden 4.0 mL (hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 85'lik

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak pH-metre ile 7'ye ayarlanmış ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem üçer paralelde yürütülmüştür.

### 3.2.3. Bazik Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

Filtre çamurunda bulunan katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH alınarak numuneye ilave edilip ön işlem uygulanmış ve numuneden 80 mL alınarak 125mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltilisinden 4.0 mL(hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak pH-metre ile 7'ye ayarlanmıştır ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem üçer paralelde yürütülmüştür.

### 3.2.4. Geri Soğutucu Altındaki Bazik Kimyasallı Karasu Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

Filtre çamurunda bulunan katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH alınarak numuneye ilave edilip ardından sırasıyla 1h, 2h ve 3h geri soğutucu altında

100 °C'de ısıtılmış ve her bir numuneden 80 mL alınarak 125mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltilisinden 4.0 mL(hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak pH-metre ile 7'ye ayarlanmıştır ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak

uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem üçer paralelde yürütülmüştür.

### 3.2.5. Asidik Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

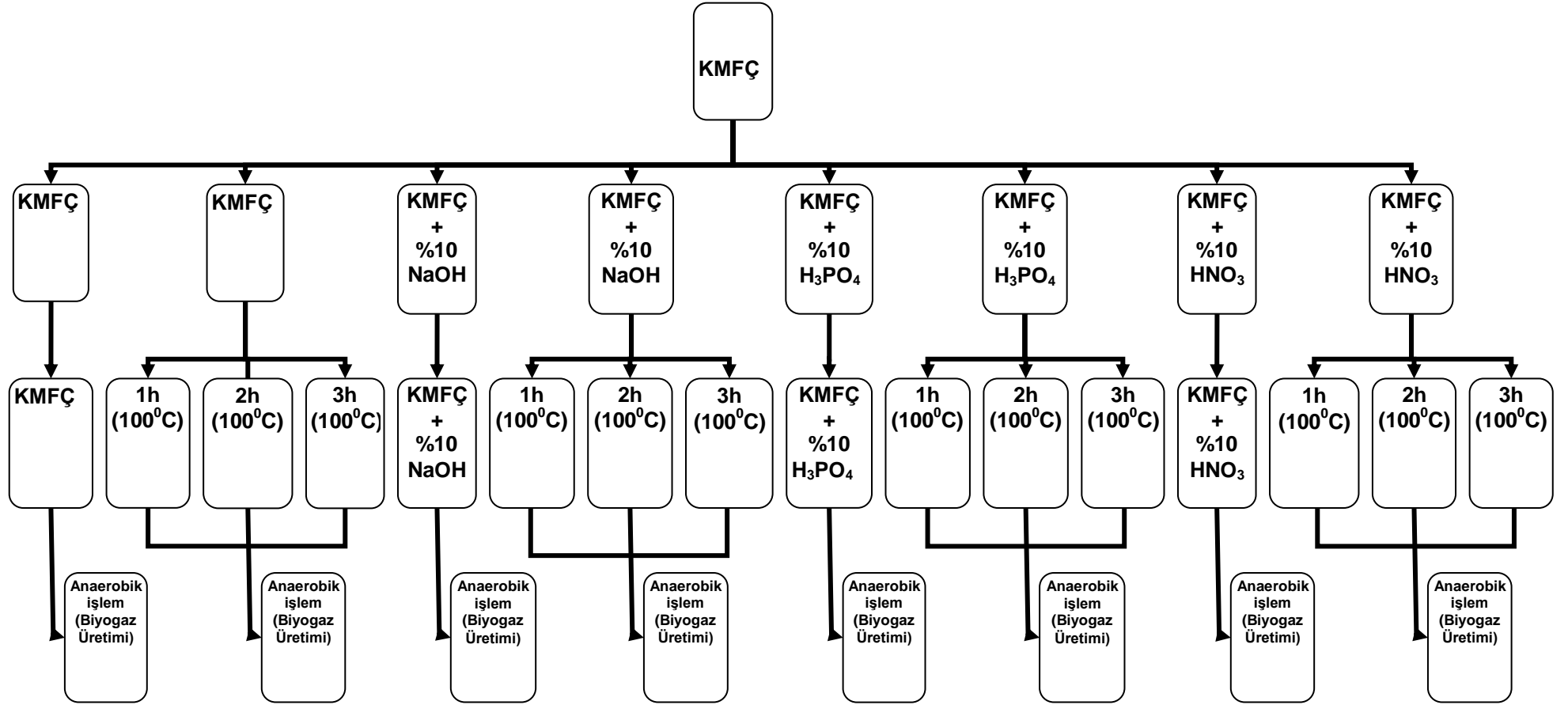
Filtre çamurunda bulunan katı maddenin kütlece %10'u kadar H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%85'lik) ve HNO<sub>3</sub> (%65'lik) alınarak numunelere ayrı ayrı ilave edilip asidik ön işlem uygulanmış ve her bir numuneden 80 mL alınarak 125mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltilisinden 4.0 mL(hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak pH-metre ile 7'ye ayarlanmıştır ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> için ayrı ayrı üçer paralelde yürütülmüştür.

### 3.2.6. Geri Soğutucu Altındaki Asidik Kimyasallı Karasu Membran Filtre Çamurunun Biyogaz Verimi

Filtre çamurunda bulunan katı maddenin kütlece %10'u kadar H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%85'lik) ve HNO<sub>3</sub> (%65'lik) alınarak numunelere ayrı ayrı ilave edilip asidik ön işlem uygulanmış ve ardından sırasıyla 1h, 2h ve 3h geri soğutucu altında 100 °C'de ısıtılmış ve her numuneden 80 mL alınarak 125mL'lik serum şişesine konulmuş ve üzerine hazırlanmış olan aşı çözeltilisinden 4.0 mL(hacimce %5'i kadar aşı) ilave edilmiş ve pH; % 50'lik NaOH ve % 65'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak

pH-metre ile 7'ye ayarlanmıştır ayrıca içerisindeki hava sıyırma yapılarak uzaklaştırılmış ve şişelerin ağızları kapatılıp parafilm ile sıkıca sarılıp hava almayacak şekilde bantlanmıştır. Şişeler 303 K'e ayarlanmış inkübatörde, 30 gün boyunca anaerobik biyolojik parçalanmaya bırakılmıştır. Biyolojik parçalanma süresince ikişer günlük aralıklarla üretilen biyogazın ve metanın (CH<sub>4</sub>) orsat cihazı kullanılarak hacimleri ölçülmüş ve gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Yapılan işlem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> için ayrı ayrı üçer paralelde yürütülmüştür.

Karasu Membran Filtre Çamuru (KMFÇ) numunesine uygulanan tüm kimyasal ve termokimyasal ön işlemler Şekil.3.1'de şematik olarak verilmiştir. Tüm ön işlemler üçlü paralellerde yürütülmüştür.



Şekil 3.1. Karasu Membran Filtre Çamuru (KMFC) numunesine uygulanan kimyasal ve termokimyasal ön işlemler

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. KULLANILAN HAMMADDENİN ÖZELLİKLERİ

Deneyleerde kullanılan, KMFC'nin özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan KMFC'nin özellikleri

ANALİZLER	SONUÇLAR
pH	6.76
İletkenlik	30.9 mS/cm
Sıcaklık	20,5 °C
ÇO (Çözünmüş Oksijen)	0.18 mg/L
KOI	45 200 mg/L
Nem	%91.14
AKM (Askıda Katı Madde)	5 684 mg/L
TKM (Toplam Katı Madde)	%8.86
Kül* (Sabit Katı Madde )	%46.25
UKM* (Uçucu Katı Madde)	%53.75

\*Toplam katı madde üzerinden kütlece yüzdeleri verilmiştir.

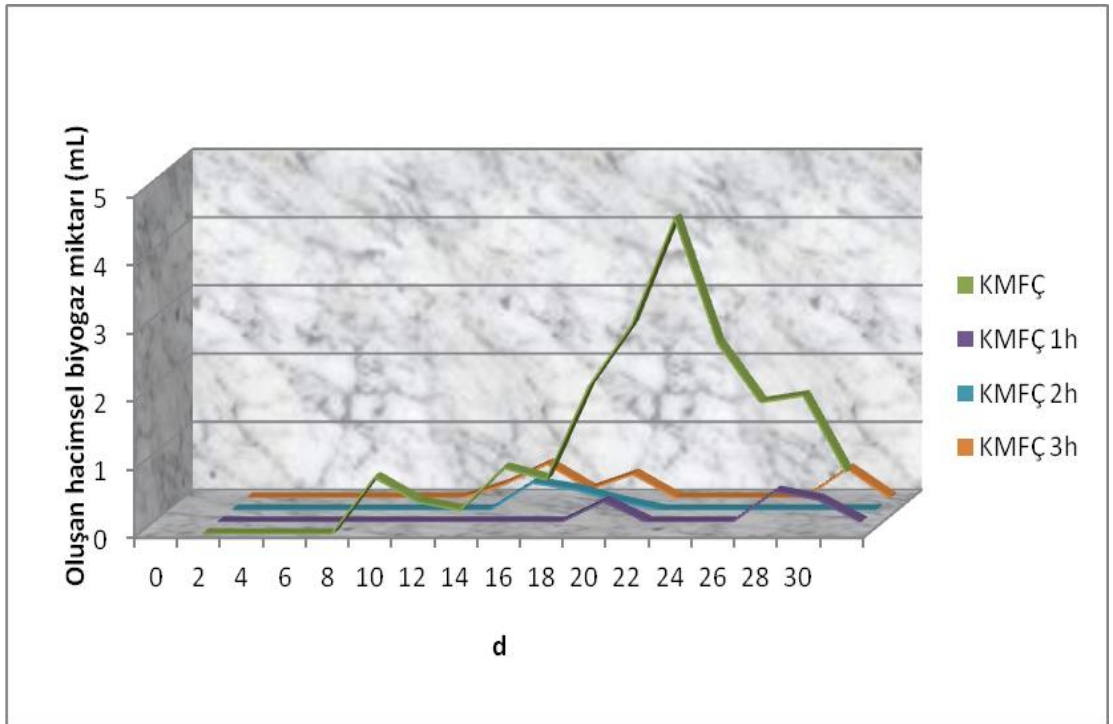
##### 4.2. KARASU MEMBRAN FİLTRE ÇAMURUNA (KMFC) UYGULANAN ÖNİŞLEMLERİN BİYOGAZ VE METAN ÜRETİM VERİMLERİNE ETKİLERİ

Çamura uygulanan önışlemlere göre; KMFC'nun ikişer günlük zaman aralıklarında hacimsel olarak biyogaz ve metan üretim miktarları orsat gaz analiz üçer paraleller yapılarak saptanmıştır, gaz hacimleri STP'de kuru gaz olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4.1., Çizelge 4.2., Çizelge 4.3., Çizelge 4.4.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

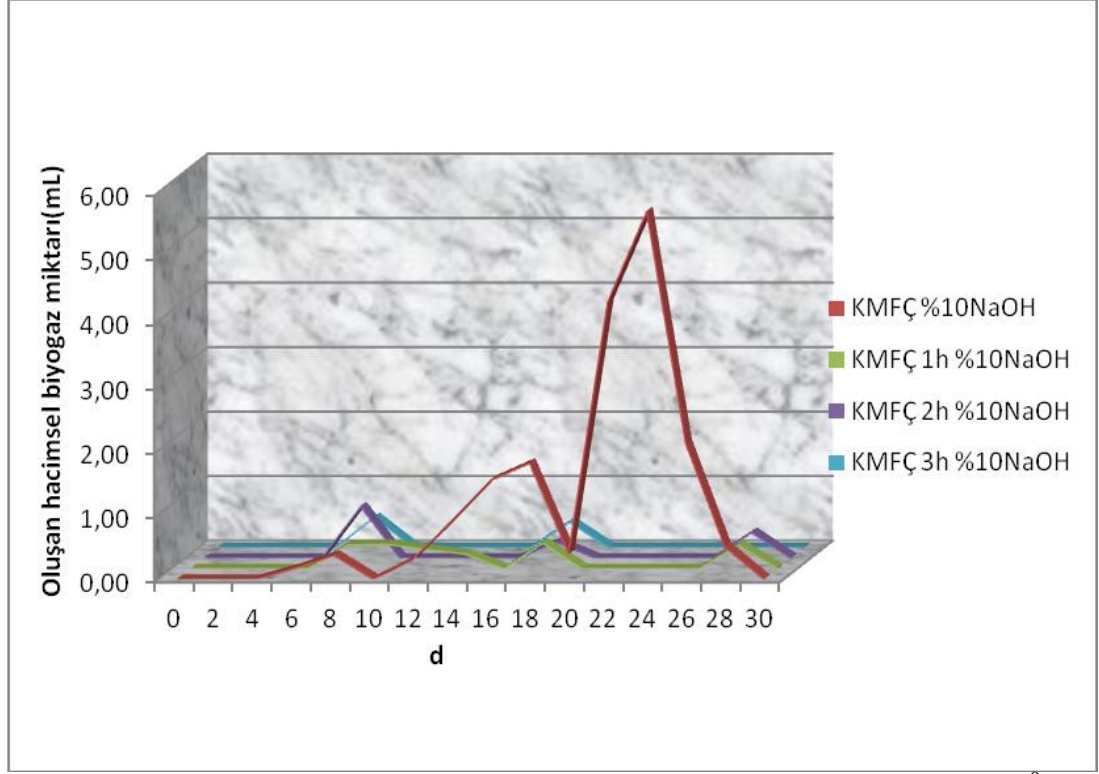
d	BİYOGAZ (mL)								
	Kör	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
						%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
8	0,50	0,83	0,00	0,00	0,00	0,37	0,37	0,80	0,47
10	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00
12	0,00	0,35	0,00	0,00	0,20	0,30	0,30	0,00	0,00
14	0,00	0,97	0,00	0,40	0,50	0,90	0,23	0,00	0,00
16	0,00	0,80	0,00	0,30	0,13	1,53	0,00	0,00	0,00
18	0,00	2,17	0,30	0,13	0,35	1,80	0,40	0,25	0,40
20	0,00	3,07	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00
22	0,00	4,63	0,00	0,00	0,00	4,30	0,00	0,00	0,00
24	0,00	2,80	0,00	0,00	0,00	5,70	0,00	0,00	0,00
26	0,00	1,93	0,45	0,00	0,00	2,10	0,00	0,00	0,00
28	0,00	2,03	0,33	0,00	0,43	0,50	0,37	0,40	0,00
30	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	1,70	20,95	1,08	0,83	1,61	18,07	2,05	1,45	0,87

Çizelge 4.2.'de KMFC için 30 gün boyunca yapılan ölçümlerde toplam 20,95 mL biyogaz oluşurken, aynı numunenin 1h, 2h ve 3h zaman aralıklarında geri soğutucu altında 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmasıyla biyogaz üretiminin azaldığı görülmüştür. Ayrıca KMFC'na kütlece %10NaOH ilavesi ile yapılan önışlemler sonucunda 30 gün boyunca toplam 18,07 mL biyogaz üretilmiş ve önışlemsiz KMFC'den daha az biyogaz oluştuğu görülmektedir. Çizelge 4.2'de 1h, 2h ve 3h zaman aralıklarında geri soğutucu altında 100<sup>0</sup>C'de yapılan ısıtma önışlemlerinin biyogaz üretimini azalttığı da görülmüştür.



Şekil 4.1. Önışlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmış önışlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

Önışlem uygulanmamış KMFC'nun 14. ve 22. günler arasında hacimsel biyogaz üretim miktarındaki artış Şekil 4.1'de görülmektedir. Önışlemsiz KMFC'na uygulanan 1h, 2h ve 3h zaman aralıklarında geri soğutucu altında 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmış önışlemler sonucunda hacimsel biyogaz üretim miktarının azalma olduğu görülmüştür. Önışlem uygulanmamış KMFC için 22. günde 4,63 mL ile en yüksek biyogaz çıkışı gözlenmiştir. Geri soğutucu altındaki işlemler biyogaz miktarını azaltmıştır.



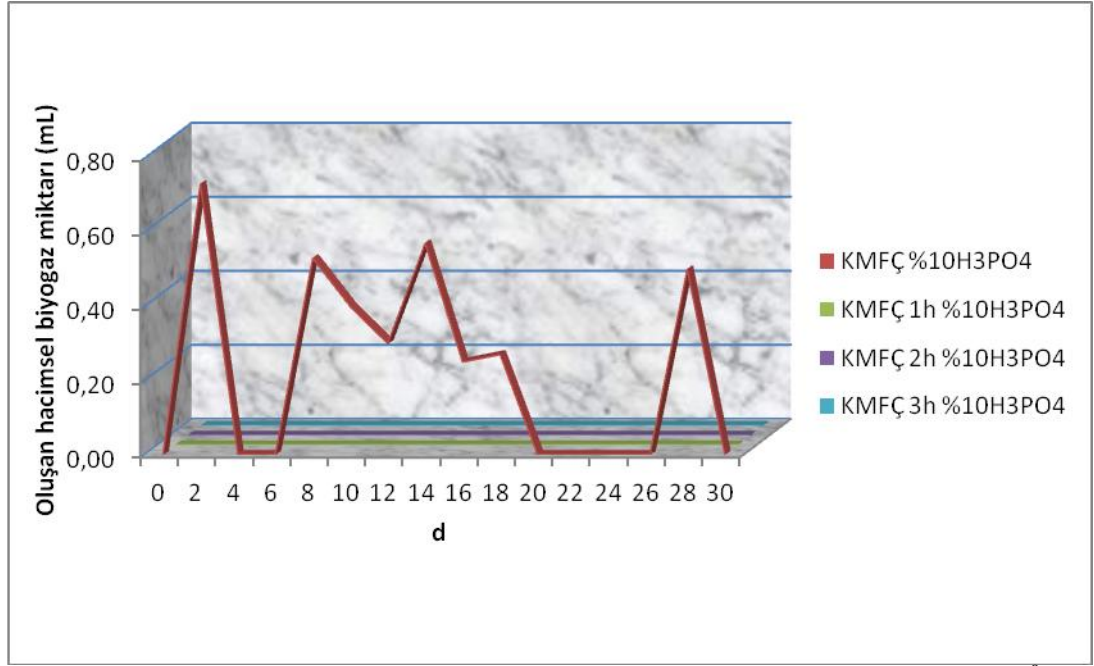
Şekil 4.2. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmış %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

Kütlece %10NaOH önışlem uygulanmış KMFC'na uygulanan anaerobik işlemdede, 20. ve 24. günler arasında hacimsel biyogaz üretim miktarındaki artış Şekil 4.2'de görölmektedir. Aynı numuneye geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C'de ısıtılmış önışlem sonucunda uygulanan anaerobik işlemlerde hacimsel biyogaz üretiminin azaldığı görölmüştür. Kütlece %10NaOH önışlem uygulanmış KMFC için 24. günde 5,7 mL ile en yüksek biyogaz çıkışı gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C’de ısıtılmış kütlece %10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

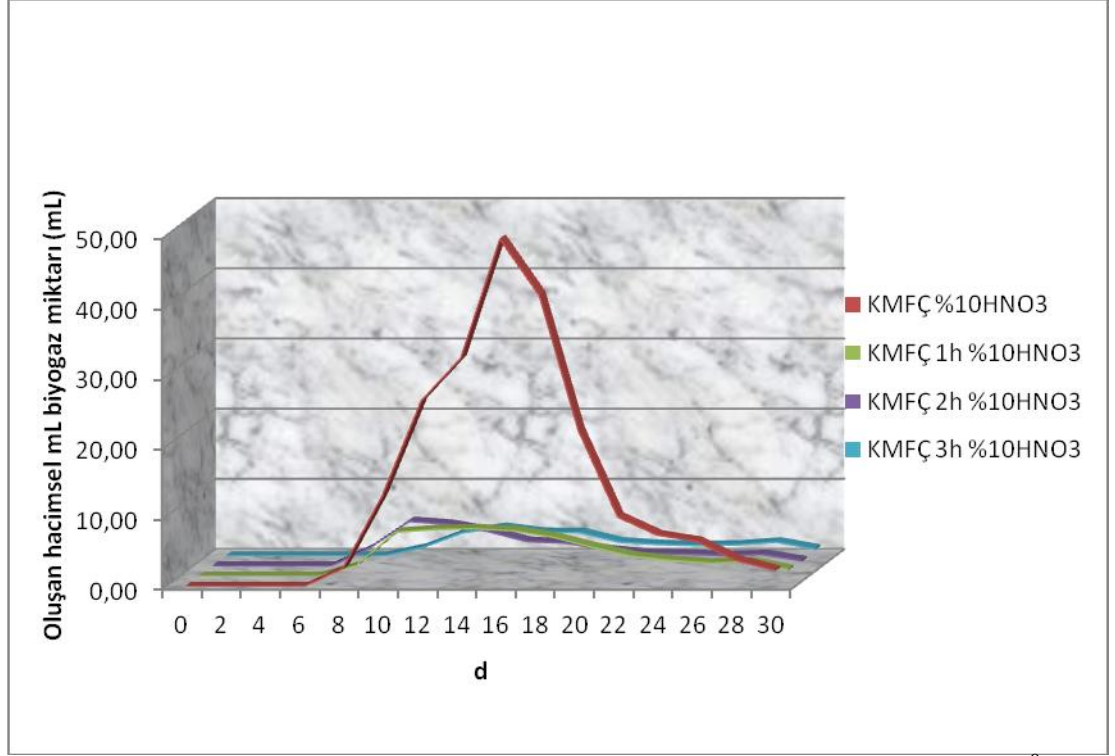
d	BİYOGAZ (mL)							
	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,53	0,00	0,00	0,00	2,60	1,55	2,60	0,00
10	0,40	0,00	0,00	0,00	12,90	6,30	6,40	1,20
12	0,30	0,00	0,00	0,00	26,50	6,70	5,97	3,30
14	0,57	0,00	0,00	0,00	32,50	6,80	4,97	4,10
16	0,25	0,00	0,00	0,00	49,50	6,50	3,53	3,40
18	0,27	0,00	0,00	0,00	41,50	5,60	3,30	3,35
20	0,00	0,00	0,00	0,00	22,20	4,17	2,37	2,00
22	0,00	0,00	0,00	0,00	9,90	2,90	1,83	1,65
24	0,00	0,00	0,00	0,00	7,36	2,30	1,73	1,50
26	0,00	0,00	0,00	0,00	6,45	1,90	1,53	1,60
28	0,50	0,00	0,00	0,00	3,75	2,10	1,67	2,00
30	0,00	0,00	0,00	0,00	2,30	0,97	0,77	1,00
Σ	3,55	0,00	0,00	0,00	217,46	47,79	36,67	25,10

Çizelge 4.3.'de sonuçlara bakıldığında; En yüksek hacimsel biyogaz üretim miktarı kütlice %10HNO<sub>3</sub> ilaveli KMFC için gerçekleşmiş ve 30 gün boyunca 217,46 mL biyogaz ile tüm uygulanan ön işlemlerdeki en yüksek biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Kütlice %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile 30 gün boyunca 3,55 mL biyogaz oluşurken, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış kütlice %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ön işlemlerinde biyogaz oluşmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3. Kütlice %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

Şekil 4.3.'te görüldüğü üzere KMFC'na uygulanan kütlice %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilaveli ön işlem sonucunda 30 gün boyunca 3,55 mL gibi çok az miktarda bir biyogaz üretimi olmuştur. Geri soğutucu altında yapılan ısıtma ön işlemlerinin ise biyogaz oluşumunu engellendiği görülmüştür.



Şekil 4.4. Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10HNO<sub>3</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel biyogaz miktarları

Şekil 4.4.'e bakıldığında; En yüksek hacimsel biyogaz üretim miktarı kütlece %10HNO<sub>3</sub> ilaveli KMFC için gerçekleşmiş (217,46 mL biyogaz). Diğer numunelerde de olduğu gibi geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış kütlece %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili numunelerde biyogaz oluşumunun azaldığı görülmektedir. Ayrıca biyogaz çıkışının 8. günde oluşmaya başladığı ve 16.günde 49,50 mL ile en yüksek biyogaz çıkışı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel metan miktarları

d	METAN (mL CH <sub>4</sub> )								
	Kör	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
						%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
8	0,40	0,75	0,00	0,00	0,00	0,27	0,28	0,72	0,40
10	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00
12	0,00	0,28	0,00	0,00	0,15	0,25	0,25	0,00	0,00
14	0,00	0,80	0,00	0,33	0,45	0,83	0,18	0,00	0,00
16	0,00	0,70	0,00	0,25	0,12	1,40	0,00	0,00	0,00
18	0,00	1,83	0,25	0,12	0,30	1,60	0,33	0,20	0,33
20	0,00	2,40	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00
22	0,00	3,87	0,00	0,00	0,00	4,00	0,00	0,00	0,00
24	0,00	2,33	0,00	0,00	0,00	5,20	0,00	0,00	0,00
26	0,00	1,60	0,38	0,00	0,00	1,80	0,00	0,00	0,00
28	0,00	1,70	0,28	0,00	0,37	0,45	0,32	0,35	0,00
30	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	1,38	17,50	0,91	0,70	1,39	16,27	1,69	1,27	0,73

Çizelge 4.5. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C’de ısıtılmış kütlece %10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan hacimsel metan miktarları

d	METAN (mL CH <sub>4</sub> )							
	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,45	0,00	0,00	0,00	2,30	1,38	2,25	0,00
10	0,33	0,00	0,00	0,00	11,60	5,20	5,33	1,08
12	0,25	0,00	0,00	0,00	22,70	5,40	4,60	2,85
14	0,52	0,00	0,00	0,00	28,00	5,37	3,70	3,20
16	0,20	0,00	0,00	0,00	38,60	4,70	2,33	2,60
18	0,22	0,00	0,00	0,00	32,60	3,70	2,17	2,45
20	0,00	0,00	0,00	0,00	16,90	2,60	1,60	1,50
22	0,00	0,00	0,00	0,00	7,50	1,70	1,20	1,25
24	0,00	0,00	0,00	0,00	5,20	1,30	1,13	1,10
26	0,00	0,00	0,00	0,00	4,50	1,13	1,00	1,15
28	0,40	0,00	0,00	0,00	2,60	1,23	1,37	1,45
30	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	0,57	0,50	0,65
Σ	<b>3,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>173,85</b>	<b>34,28</b>	<b>27,18</b>	<b>19,28</b>

Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5'e bakıldığında biyogazla orantılı olarak en fazla metan üretimi (173,85 mL) kütlece %10HNO<sub>3</sub> asidik önışlemlili numunede saptanmıştır. Bu numuneye uygulanan sırasıyla 1h (34,28mL CH<sub>4</sub>), 2h (27,18mL CH<sub>4</sub>), ve 3h (19,28mL CH<sub>4</sub>) geri soğutucu altındaki önışlemlilerin ise metan üretimini düşürdüğü görülmektedir. Kütlece %10NaOH ilaveli bazik önışlemlide ise 16,27 mL CH<sub>4</sub> üretilirken aynı şekilde geri soğutucu altındaki önışlemler metan üretimini azaltmıştır.

Yapılan tüm önışlemler sonucunda üretilen biyogaz ve metan yüzdeleri Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.'da verilmiştir. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 oluşan biyogaz içindeki metan yüzdelerine bakıldığında en yüksek %90,04 ile kütlece %10NaOH bazik önışlemlili numunede olduğu ve 1h, 2h, ve 3h geri soğutucu ile uygulanan önışlemler ile metan yüzdesinin sırasıyla %82,44, %87,59, %83,91 olduğu görülmektedir. Önışlemsiz KMFC'da ise %83,53 metan üretilirken 1h, 2h, ve 3h geri soğutucu ile uygulanan önışlemler ile metan yüzdesinin sırasıyla %84,26, %84,34, %86,34 olduğu görülmektedir. En yüksek miktarda biyogaz üretilen kütlece %10HNO<sub>3</sub> asidik önışlemlili numunenin metan yüzdesi %79,95 iken %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> önışlemlili numunede %84,51'dir. Sonuçlara bakıldığında 30 gün sonunda en yüksek biyogaz çıkışının olduğu kütlece %10HNO<sub>3</sub> önışlemlili numunede üretilen metanın yüzdesi 79,95 olarak bulunmuştur.

Önışlemlili ve önışlemsiz numunelere 30 günlük yapılan biyogaz ve metan ölçümlerini kümülatif değerleri Çizelge 4.8., Çizelge 4.9., Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri

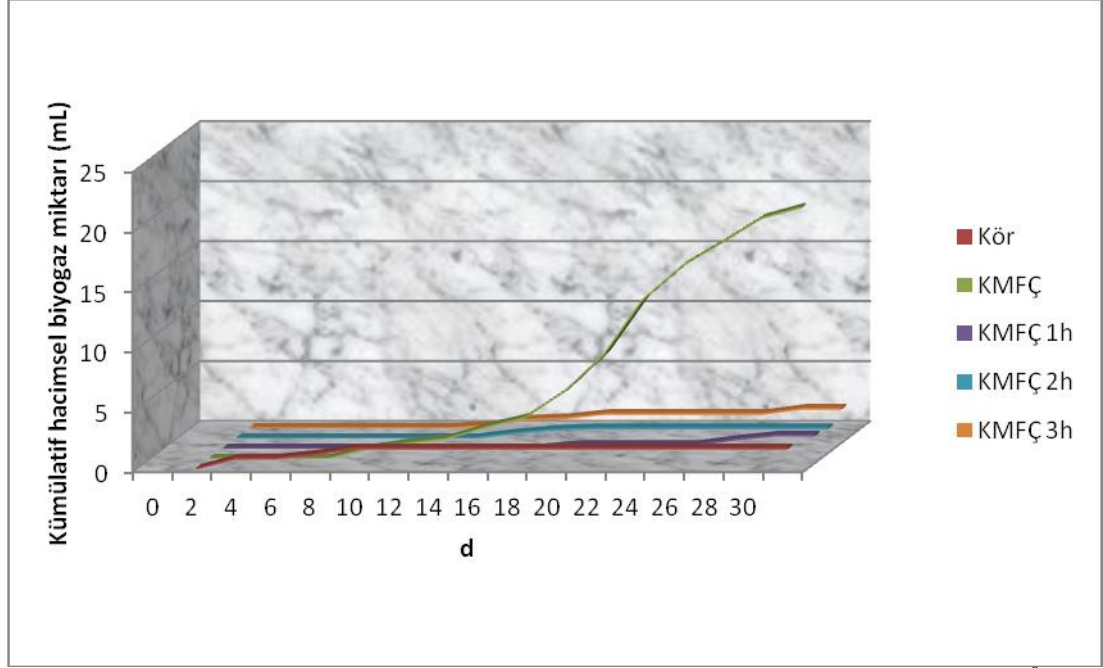
	Kör	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC %10NaOH	KMFC %10NaOH	KMFC %10NaOH	KMFC %10NaOH
<b>Biyogaz</b>	1,70	20,95	1,08	0,83	1,61	18,07	2,05	1,45	0,87
<b>Metan</b>	1,38	17,50	0,91	0,70	1,39	16,27	1,69	1,27	0,73
<b>%Metan</b>	81,18	83,53	84,26	84,34	86,34	90,04	82,44	87,59	83,91

Çizelge 4.7. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış kütlece %10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri

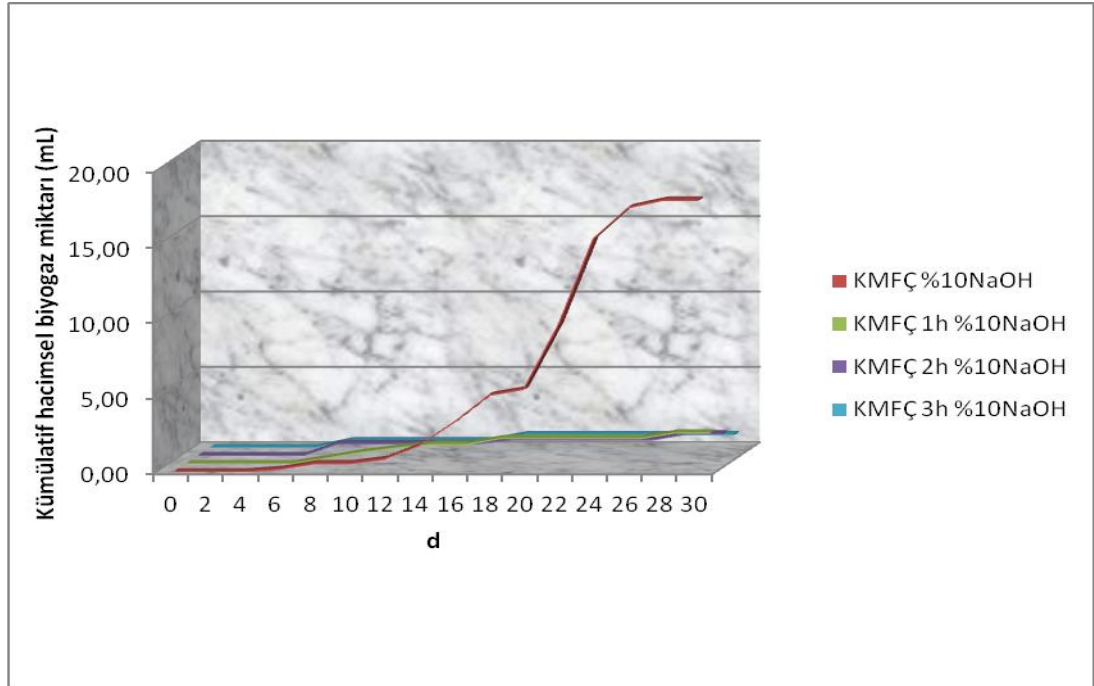
	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>
<b>Biyogaz</b>	3,55	0,00	0,00	0,00	217,46	47,79	36,67	25,10
<b>Metan</b>	3,00	0,00	0,00	0,00	173,85	34,28	27,18	19,28
<b>%Metan</b>	<b>84,51</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>79,95</b>	<b>71,73</b>	<b>74,12</b>	<b>76,81</b>

Çizelge 4.8. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için oluşan hacimsel kümülatif biyogaz miktarları

d	BİYOĞAZ (mL)								
	Kör	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
						%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
8	1,70	0,83	0,00	0,00	0,00	0,54	0,37	0,80	0,47
10	1,70	1,30	0,00	0,00	0,00	0,54	0,75	0,80	0,47
12	1,70	1,65	0,00	0,00	0,20	0,84	1,05	0,80	0,47
14	1,70	2,62	0,00	0,40	0,70	1,74	1,28	0,80	0,47
16	1,70	3,42	0,00	0,70	0,83	3,27	1,28	0,80	0,47
18	1,70	5,59	0,30	0,83	1,18	5,07	1,68	1,05	0,87
20	1,70	8,66	0,30	0,83	1,18	5,47	1,68	1,05	0,87
22	1,70	13,29	0,30	0,83	1,18	9,77	1,68	1,05	0,87
24	1,70	16,09	0,30	0,83	1,18	15,47	1,68	1,05	0,87
26	1,70	18,02	0,75	0,83	1,18	17,52	1,68	1,05	0,87
28	1,70	20,05	1,08	0,83	1,61	18,02	2,05	1,45	0,87
30	1,70	20,95	1,08	0,83	1,61	18,02	2,05	1,45	0,87



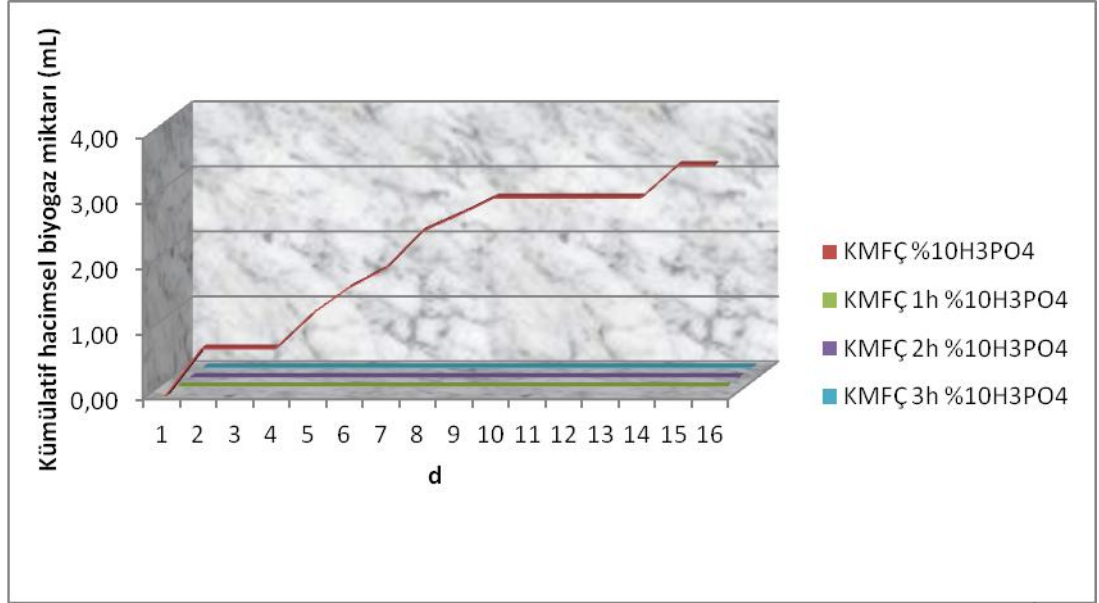
Şekil 4.5. Önişlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış önişlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları



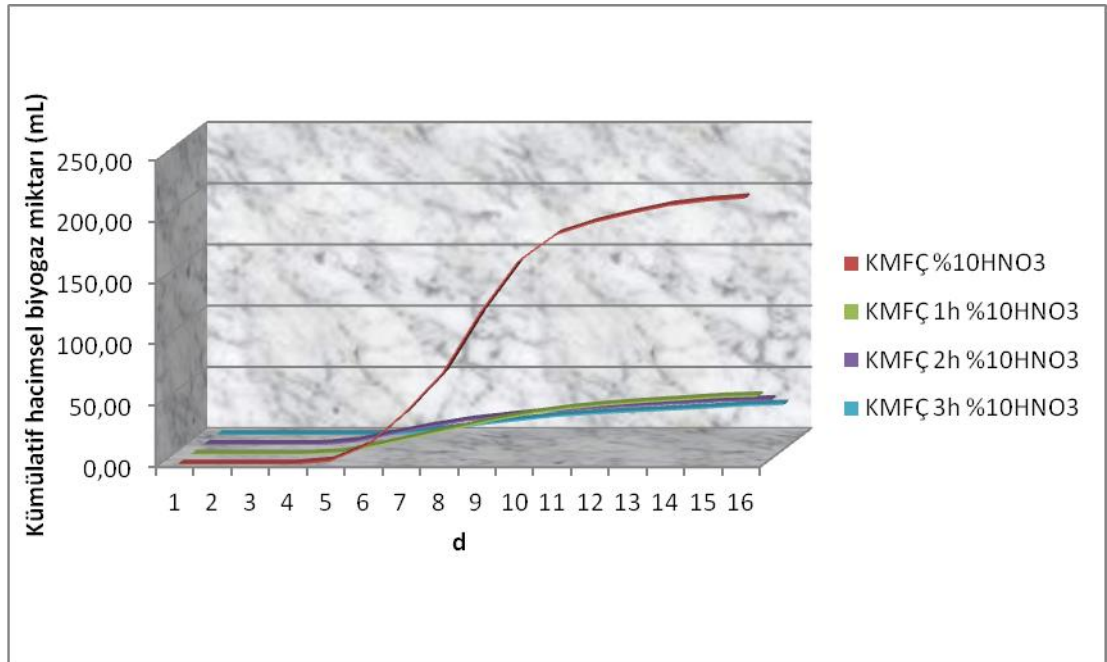
Şekil 4.6. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10NaOH'li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları

Çizelge 4.9. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C’de ısıtılmış kütlece %10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan hacimsel kümülatif biyogaz miktarları

d	BİYOGAZ (mL)							
	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	1,26	0,00	0,00	0,00	2,60	1,55	2,60	0,00
10	1,66	0,00	0,00	0,00	15,50	7,85	9,00	1,20
12	1,96	0,00	0,00	0,00	42,00	14,55	14,97	4,50
14	2,53	0,00	0,00	0,00	74,50	21,35	19,94	8,60
16	2,78	0,00	0,00	0,00	124,00	27,85	23,47	12,00
18	3,05	0,00	0,00	0,00	165,50	33,45	26,77	15,35
20	3,05	0,00	0,00	0,00	187,70	37,62	29,14	17,35
22	3,05	0,00	0,00	0,00	197,60	40,52	30,97	19,00
24	3,05	0,00	0,00	0,00	204,96	42,82	32,70	20,50
26	3,05	0,00	0,00	0,00	211,41	44,72	34,23	22,10
28	3,55	0,00	0,00	0,00	215,16	46,82	35,90	24,10
30	3,55	0,00	0,00	0,00	217,46	47,79	36,67	25,10



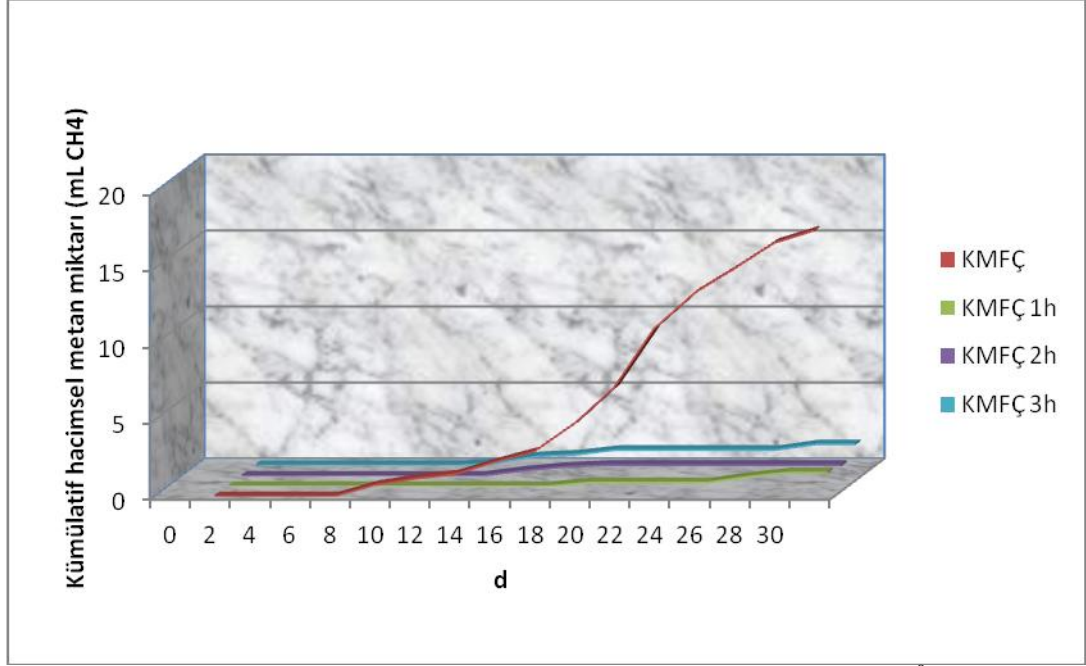
Şekil 4.7. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları



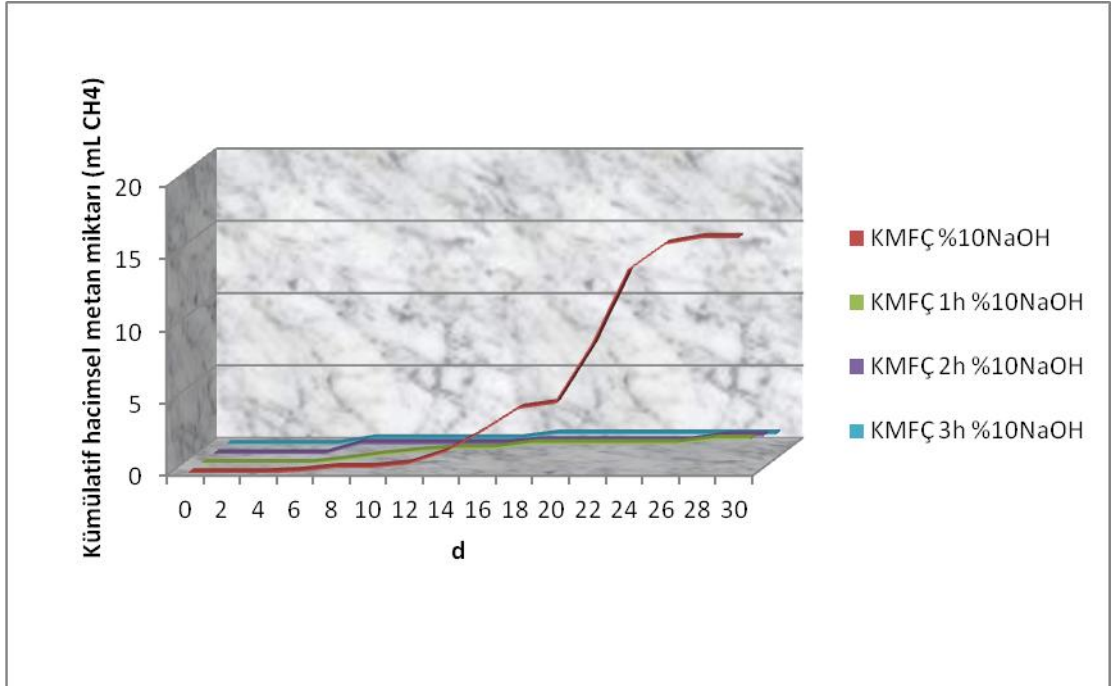
Şekil 4.8. Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10HNO<sub>3</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel biyogaz miktarları

Çizelge 4.10. Kör, Önişlemsiz KMFC, %10NaOH'li KMFC, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış KMFC ile %10NaOH'li KMFC için oluşan hacimsel kümülatif metan miktarları

d	METAN (mL CH <sub>4</sub> )								
	Kör	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
						%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH	%10NaOH
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00
8	1,38	0,75	0,00	0,00	0,00	0,39	0,28	0,72	0,40
10	1,38	1,17	0,00	0,00	0,00	0,39	0,61	0,72	0,40
12	1,38	1,45	0,00	0,00	0,15	0,64	0,86	0,72	0,40
14	1,38	2,25	0,00	0,33	0,60	1,47	1,04	0,72	0,40
16	1,38	2,95	0,00	0,58	0,72	2,87	1,04	0,72	0,40
18	1,38	4,78	0,25	0,70	1,02	4,47	1,37	0,92	0,73
20	1,38	7,18	0,25	0,70	1,02	4,82	1,37	0,92	0,73
22	1,38	11,05	0,25	0,70	1,02	8,82	1,37	0,92	0,73
24	1,38	13,38	0,25	0,70	1,02	14,02	1,37	0,92	0,73
26	1,38	14,98	0,63	0,70	1,02	15,82	1,37	0,92	0,73
28	1,38	16,68	0,91	0,70	1,39	16,27	1,69	1,27	0,73
30	1,38	17,50	0,91	0,70	1,39	16,27	1,69	1,27	0,73



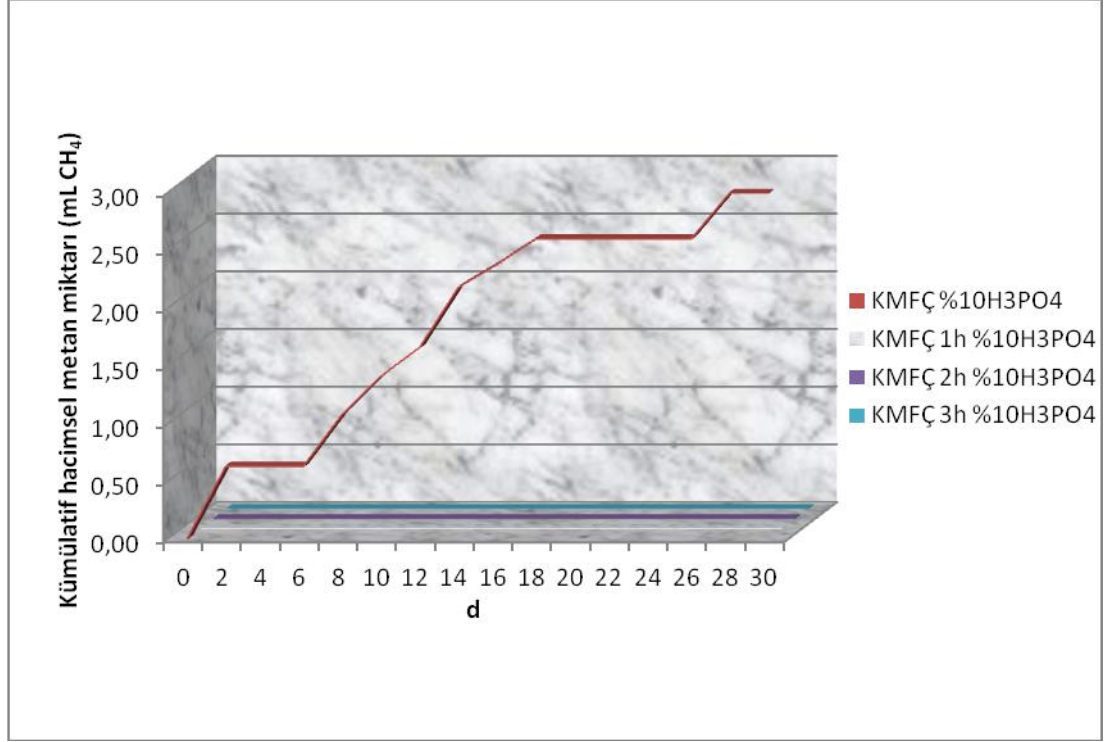
Şekil 4.9. Önişlemsiz ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C’de ısıtılmış önişlemsiz KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel metan miktarları



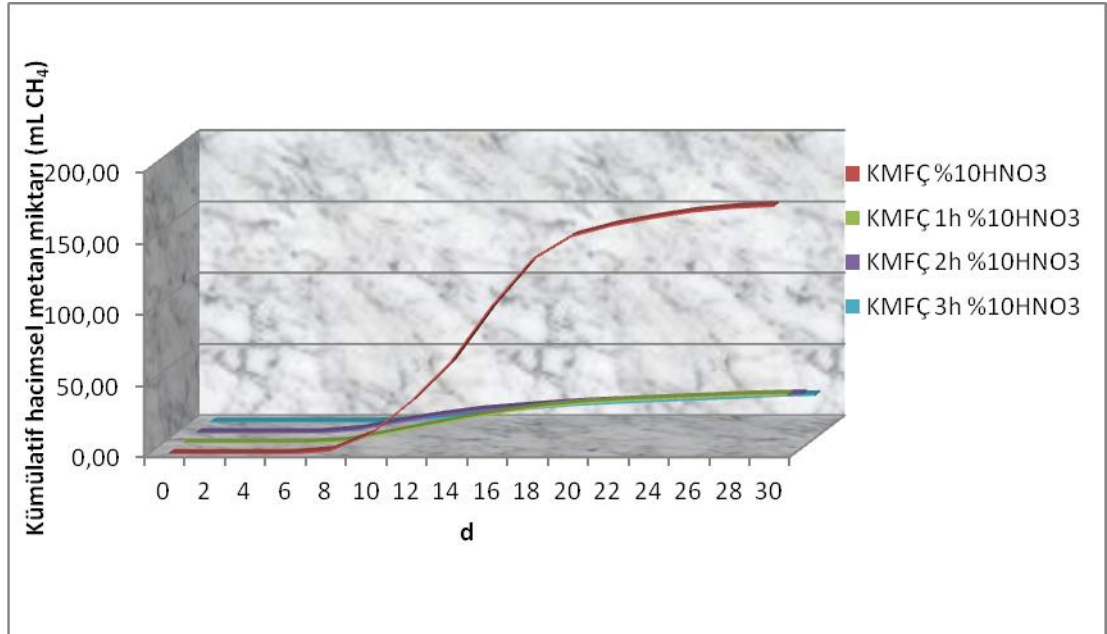
Şekil 4.10. Kütlece %10NaOH ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C’de ısıtılmış %10NaOH’li KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel metan miktarları

Çizelge 4.11. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C’de ısıtılmış kütlece %10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili KMFC için oluşan kümülatif metan miktarları

d	METAN (mL CH <sub>4</sub> )							
	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h	KMFC	KMFC 1h	KMFC 2h	KMFC 3h
	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>	%10HNO <sub>3</sub>
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	1,08	0,00	0,00	0,00	2,30	1,38	2,25	0,00
10	1,41	0,00	0,00	0,00	13,90	6,58	7,58	1,08
12	1,66	0,00	0,00	0,00	36,60	11,98	12,18	3,93
14	2,18	0,00	0,00	0,00	64,60	17,35	15,88	7,13
16	2,38	0,00	0,00	0,00	103,20	22,05	18,21	9,73
18	2,60	0,00	0,00	0,00	135,80	25,75	20,38	12,18
20	2,60	0,00	0,00	0,00	152,70	28,35	21,98	13,68
22	2,60	0,00	0,00	0,00	160,20	30,05	23,18	14,93
24	2,60	0,00	0,00	0,00	165,40	31,35	24,31	16,03
26	2,60	0,00	0,00	0,00	169,90	32,48	25,31	17,18
28	3,00	0,00	0,00	0,00	172,50	33,71	26,68	18,63
30	3,00	0,00	0,00	0,00	173,85	34,28	27,18	19,28



Şekil 4.11. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel hacimsel metan miktarları



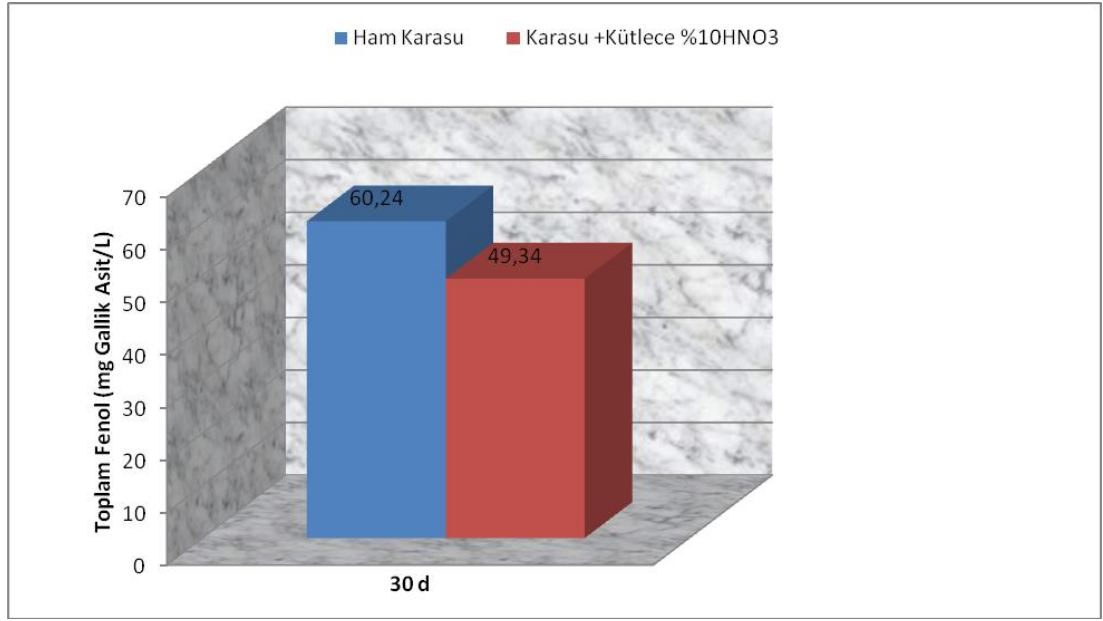
Şekil 4.12. Kütlece %10HNO<sub>3</sub> ve geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100 °C'de ısıtılmış %10HNO<sub>3</sub>'lü KMFC için ikişer günlük aralıklarla oluşan kümülatif hacimsel metan miktarları

Çizelge 4.12. Anaerobik işlem sonucunda oluşan hacimsel biyogaz ve metan miktarları ile üretim verimleri.

Numune	Biyogaz ölçüm periyodu (d)	Oluşan hacimsel biyogaz (mL)	Oluşan hacimsel metan (mL)	Biyogaz üretim verimi (mL Biyogaz/ d gTKM)	Metan üretim verimi (mL CH <sub>4</sub> / d gTKM)
KMFÇ	30	20,95	17,50	0,099	0,082
KMFÇ+%10NaOH	30	18,07	16,27	0,085	0,077
KMFÇ+%10H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	3,55	3,00	0,017	0,014
<b>KMFÇ+%10HNO<sub>3</sub></b>	<b>30</b>	<b>217,46</b>	<b>173,85</b>	<b>1,023</b>	<b>0,818</b>

Çizelge 4.12.'de önişlemsiz ve önişlemlili numunelerin biyogaz üretimlerine baktığımızda en yüksek verimin elde edildiği kütlece %10HNO<sub>3</sub> önişlemlili numune için 1,023 mL Biyogaz/ d gTKM ve **0,818** mL CH<sub>4</sub>/ d gTKM oluşmaktadır. Önişlemsiz KMFÇ'de ise 0,099 mL Biyogaz/ d gTKM ve 0,082 mL CH<sub>4</sub>/ d gTKM oluşmuştur. Buradan görüleceği üzere çamur numunesine kütlece %10HNO<sub>3</sub> ilavesi biyogaz üretim veriminin önişlemsiz KMFÇ'ye göre %90 artmasına neden olmuştur.

Karasuya uygulanan ön işlemlerde en yüksek biyogaz/metan verimin elde edildiği kütlice %10HNO<sub>3</sub> önişlemlenmiş numunede toplam fenol analizi yapılmıştır. Analiz sonucu ham karasu numunesi ile kütlice %10HNO<sub>3</sub> önişlemlenmiş numune karşılaştırıldığında %18.10 fenolik bileşik parçalanmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.13.'te görülmektedir.



Şekil 4.13. Ham Karasu ve kütlice %10HNO<sub>3</sub> önişlemlenmiş numunede 30 gün boyunca giderilen fenol derişiminin karşılaştırılması

Şekil 4.13'te ham karasuyun başlangıç fenol derişimi 60.24 mg G.A./L (Gallik Asit yöntemine göre) olarak ölçülmüşken ve kütlice %10HNO<sub>3</sub> önişlemlenmiş numunede 30 günlük anaerobik biyolojik parçalanma sonucunda fenol derişimi 49.34 mg G.A./L'ye düşmüştür. Bu sonuçtan HNO<sub>3</sub> önişleminin uygulanması karasu içerisindeki aromatik yapıdaki fenolik bileşiklerin parçalanmasına neden olarak biyogaz veriminin diğer önişlemlenmiş numunelere göre fazla çıkmasına neden olmuştur.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin en önemli nedenleri; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar sürmesidir.

Karasuyun, yüksek organik yük miktarı ve önemli miktarda bitki besin elementleri (N, P, K, Ca, Mg ve Fe vb.) ile yüksek derişimlerdeki yağ asitlerini içermesinden dolayı uygun arıtma yöntemin bulunarak değerlendirilmesi gerektiği açıktır.

Son yıllarda yapılan araştırmalarda karasuyun membran sistemleriyle (mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz vb.) arıtılma yollarının denendiği görülmektedir. Membran sistemleri ile karasuyun arıtılması esnasında membrandan geçemeyen karasu çamuru tekrar sorun teşkil etmektedir. Bu yapılan çalışmada membran filtre çamurun anaerobik olarak arıtılıp en yüksek biyogaz veriminin elde edilmesi için birtakım önışlemler yapılmıştır.

Yapılan çalışmada Önişlemsiz KMFÇ için 30 gün boyunca yapılan ölçümlerde toplam 20,95 mL biyogaz 17,50 mL CH<sub>4</sub> oluşurken, KMFÇ'na kütlece %10NaOH ilavesi ile yapılan önışlemler sonucunda 18,07 mL biyogaz ve 16,27 mL CH<sub>4</sub> üretilmiştir. Sonuçta önişlemsiz KMFÇ'na kütlece % 10NaOH ilavesi ile işlem yapılmasının biyogaz üretimini artırmadığı görülmüştür. Ayrıca numunelere uygulanan 1h, 2h ve 3h zaman aralıklarında geri soğutucu altında 100<sup>0</sup>C'de ısıtma önışleminde tüm numunelerde biyogaz üretiminde azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bu karasu içerisindeki polifenolik bileşiklerin başka bir formasyona dönüşmesiyle biyogaz oluşumunda görev alan bakteriler üzerinde toksik etki yaratarak görevlerini tam olarak gerçekleştirememesine ve böylece biyogaz oluşumunda azalma olmasına neden olmuştur. Karasu içerisindeki aromatik bileşikler ve lipitler metan bakterileri üzerinde olumsuz etkide yaratmaktadır.

Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile 30 gün boyunca 3,55 mL biyogaz ve 3,00 mL CH<sub>4</sub> oluşurken, geri soğutucu altında 1h, 2h, 3h sürelerde 100<sup>0</sup>C’de ısıtılmış kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> önişlemlili numunelerde biyogaz oluşmadığı görülmüştür. Kütlece %10H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile birlikte geri soğutucu altında yapılan önişlemin bakteriyel gelişimi inhibe ettiği söylenebilir. KMFC için anaerobik önişlemlerde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>’ün kullanılmasının uygun olmadığı görülmüştür.

En yüksek hacimsel biyogaz üretim miktarı kütlece % 10HNO<sub>3</sub> ilaveli KMFC için gerçekleşmiş ve 30 gün boyunca 217,46 mL biyogaz ve 173,85 mL CH<sub>4</sub> (%79,95 CH<sub>4</sub>) ile tüm uygulanan önişlemlerdeki en yüksek biyogaz çıkışı saptanmıştır. Biyogaz çıkışının 8. günde oluşmaya başladığı ve 16.günde 49,50 mL ile en yüksek biyogaz çıkışı olduğu görülmektedir. Bu numuneye uygulanan sırasıyla 1h (34,28mL CH<sub>4</sub>), 2h (27,18mL CH<sub>4</sub>), ve 3h (19,28mL CH<sub>4</sub>) geri soğutucu altındaki önişlemlerin ise metan üretimini önemli miktarda düşürdüğü görülmektedir. Yapılan önişlemler neticesinde en yüksek biyogaz/metan üretim veriminin KMFC’ye kütlece % 10HNO<sub>3</sub> ilavesi ile gerçekleştirileceği saptanmıştır.

Önişlemsiz ve önişlemlili çamur numunelerin hacimsel biyogaz üretim miktarlarına baktığımızda en yüksek verimin elde edildiği kütlece % 10HNO<sub>3</sub> önişlemlili numune için toplam katı madde başına günde 1,023 mL Biyogaz ve 0,818 mL CH<sub>4</sub> oluşmaktadır. Fakat Önişlemsiz KMFC için ise toplam katı madde başına günde 0,099 mL Biyogaz oluştuğu saptanmıştır. Sonuç olarak KMFC numunesine kütlece % 10HNO<sub>3</sub> ilavesi biyogaz üretim veriminin önişlemsiz KMFC’ye göre % 90 arttığı saptanmıştır.

Karasuyun başlangıç fenol derişimi 60.24 mg G.A./L (Gallik Asit yöntemine göre) olarak ölçülmüşken ve kütlece % 10HNO<sub>3</sub> önişlemlili numunede 30 günlük anaerobik biyolojik parçalanma sonucunda fenol derişimi 49.34 mg G.A./L’ye düşmüştür. Bu sonuçtan HNO<sub>3</sub> önişleminin uygulanması karasu içerisindeki aromatik yapıdaki fenolik bileşiklerin parçalanmasına neden olarak biyogaz veriminin diğer önişlemlili numunelere göre fazla çıkmasına neden olmuştur. Giderilen toplam fenol derişim ise 30 gün süresince % 18.1 bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., Boussaid, A., “A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco”, *Process Biochemistry*, 41 74–78, (2006)
- Bilgin, N., “Biyogaz Nedir?”, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara Araştırma Enstitüsü, Ankara (2003)
- Boari, G., Brunetti, A., Passino, R., Rozzi, A., “Anaerobic digestion of olive mill Wastewater”, *Agricultural Wastes*, 10, 161-175, (1984)
- Boşgelmez, A., Boşgelmez İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S. “Ekoloji-I”, İkinci Baskı, 693-706 Ankara, (2000)
- Boubaker, F., Ridha B. C., “Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)”, *Bioresource Technology* 99 6565–6577, (2008)
- Boukhoubza F., Jail A., Korchi F., Loukili Idrissi L., Hannache H., Duarte C. J., Hassani L., Nejmeddine A., “Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater”, *Journal of Environmental Management* 91 124–132, (2009)
- Dareioti A. M., Dokianakis S. N., Stamatelatou K., Zafiri C., Kornaros M., “Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production”, *Waste Management* 30 1841–1848, (2010)
- Demicheli M., Bontoux, L., “Survey Current Activity on the Valorization of By-Products from the Olive Oil Industry”, European Commission Joint Research Centre, Final Report, (1996)
- Durucan Z., Gördük Y., “Karasu Bertarafı ve Yasal Çerçevesi”, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Balıkesir, (2002).
- Elibol, M., Yaşa, İ., Karaçancı, Ş., Çoban, I., Özsoy, G., “Zeytinyağı İşletmeleri Katı(Pirina) ve Sıvı(Karasu) Atıklarından Mikrobiyal Lipaz Üretimi”, Proje No: 106M464, İzmir, (2008)

- FAOSTAT, “Food and Agricultural Organization of the United Nations Statistics Division”, ProdSTAT: crops: olive oil (19 April 2007) - based on 2005 data, online at: /http://faostat.fao.org/site/567/default.aspxS, (2007)
- Fernández, F. J., , Sánchez-Arias , V., Rodríguez L., Villaseñor , J., “Feasibility of composting combinations of sewage sludge, olive mill waste and winery waste in a rotary drum reactor”, Waste Management 30 1948-1956, (2010)
- Gabriel, B. “Wastewater Microbiology, 1.Baskı, New York, (1994)
- Garcia-Castello E., Cassano A., Criscuoli A., Conidi C., Drioli E., “Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system”, water research 44 3883 – 3892, (2010)
- Goberna M., Schoen M.A., Sperl D., Wett B., Insam H., “Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic digesters”, Biyomass and bioenergy 34 340 – 346, (2010)
- Görel, Ö., Doymaz İ., Akgün A. N., “Zeytinyağı Fabrikası Atıklarının Enerji Amaçlı Kullanımı”, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İstanbul, (2006)
- Hamdi, M.. “Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater “, Bioresource Technology, 36, 173-178, (1991)
- Hamdi, M., Thermoacidic Precipitation Of Darkly Coloured Polyphenols Of Olive Mill Wastewater. Environmental Technology, 14, 495-500, (1993)
- Hachichaa, S., Cegarrab J., Sellamia F., Hachichaa R., Drirac N., Medhiouba K, Ammara, E., “Elimination of polyphenols toxicity from olive mill wastewater sludge by its co-composting with sesame bark”, Journal of Hazardous Materials 161 1131–1139, (2009)
- İTO Raporu: Zeytin-Zeytinyağı Sektör Araştırması, İzmir, (2001)
- Kasırga E., “Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Biyolojik Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (1998)
- Masghouni, M. & Hassairi, M., “Energy applications of olive-oil industry by-products: - 1. the exhaust foot cake”, Biomass and Bioenergy, 18, 257-262, (2000)

- Monteoliva-Sanchez, M., Incerti, C., Ramos-Cormenzana, A., Paredes, C., Roig, A.&Cegarra, J., “The study of the aerobic bacterial microbiota and the biotoxicity in various samples of olive mill wastewaters (alpechin) during their composting process”, *International Biodeterioration&Biodegradation.*, 53, 211-214, (1996)
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., “Olive processing waste management: literature review and patent survey”, second ed. Elsevier, Amsterdam, (2006)
- Oktav, E., Şengül, F., “ Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtım Alternatifleri ”, ODTÜ 1. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, s.224-231, 4 – 6 Ekim, Ankara, (2000)
- Oktav, E., Şengül, F., Özer, A., “Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı”, *Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı*, s. 19, 25-27 Mersin, Nisan (2001)
- Paraskeva A. C., Papadakis G. V., Tsarouchi E., Kanellopoulou G. D., Koutsoukos G. P., “Membrane processing for olive mill wastewater fractionation”, *Desalination* 213 218–229, (2007)
- Quettier-Deleu C., Gressier B., Vasseur J., Dine T., Brunet C., Luyckx M., Cazin M., Jean-Claude Cazin., Bailleul F., Trotin F., “Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour”, *Journal of Ethnopharmacology* 72 35–42, (2000)
- Rincóa B., Borja R., Martín A. M., Martín A., “Kinetic study of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process treating olive mill solid residue”, *Chemical Engineering Journal* 160 215–219, (2010)
- Rozzi, A. Malpei, F., “Treatment and disposal of olive mill effluents”, *International Biodeterioration &Biodegradation*, 38, 135-144, (1996)
- Salt, Y. Dinçer, S., “An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes”, *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 2006/4, (2006)
- Servili M., Esposito S., Veneziani G., Urbani S., Taticchi A., Maio Di I., Selvaggini R., Sordini B., Montedoro F.G., “Improvement of bioactive phenol content in virgin olive oil with an olive-vegetation water concentrate produced by membrane treatment”, *Food Chemistry* 124 1308–1315, (2011)

- SKKY-25687, “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, Yayımlandığı Resmi Gazete:,  
Tarih 31 Aralık Cuma, Sayı :25687, (2004)
- Şengül F., “Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması”, Bölüm 8, Dokuz Eylül  
Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, (1991)
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, Ç. E., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağer, Y.,  
“Zeytin Karasusu Arıtım Projesi”, İzmir, (2003)
- Tsimodou, M., Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. Ital. J. Food  
Sci., 10, 99-116, (1998)
- Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK, (2007)
- Yetgin, F., Gökçay, C., “Zeytinyağı Atıksularının Arıtılması. Zeytinyağı Üretiminde  
Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı”, Bildiriler Kitabı, 07-  
09 Haziran Zeytinli-Edremit, 77-96 (2002)
- UZK, “Uluslararası Zeytinyağı Konseyi”, <http://www.internationaloliveoil.org>,  
(2009)

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Hasan ATEŞ

**Doğum Tarihi:** 11/03/1982

**Öğrenim Durumu:** Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	Çağrı Bey Lisesi / Çanakkale	1998-1999
Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2001-2005
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2009-2012

**(Varsa) Görevler:**

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2010-....

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Pehlivan, E., Taner, F., Taşkaya, Z. ve Ateş, H., “Arıtma Çamurlarının Suda Çözünebilir Maddelere ve Biyogaza Dönüşüm Verimine, Mikrodalga ve Termokimyasal Önışlemlerin Etkisi”, GAP V, Müh. Kongresi, Harran Üniversitesi, Cilt : 2, ss: 1487-1494, ŞANLIURFA (Sözlü Sunum), (2006)
2. Pehlivan, E., Taner, F., Taşkaya, Z. And Ateş, H., “The Investigating The Effects of Microwave and Thermochemical Pretreatments on Conversion of Sludge Into Water Solubles to Increase The Biogas Yield”, Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection-SGEM2006, VIth International Scientific Conference, pp : 119-128, Bulgaria (Poster Session), (2006)
3. Taner, F., Ağlamaz, S., Ardıç, İ., ve Ateş, H., 2011, “Biber Üretimi Sonunda Çıkan Biber Bitkisi Atıklarından Biyogaz Üretim Verimi ve Bazı Ön İşlemlerin Biyogaz Üretim Verimine Etkileri”, Yenilenebilir Enerji Kaynağı Biyokütle Çalıştayı ve Sergisi, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, ss: 31-32, 7-8 Ekim, Bursa (Sözlü Sunum)