

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZ AKIŞLI MEMBRAN PROSESTE ZEYTİN KARASUYUN  
ARITIMININ İNCELENMESİ

Tuba ACUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM  
2008

Her hakkı saklıdır

**Doç.Dr. Alper NUHOĞLU** danışmanlığında, **Tuba ACUN** tarafından hazırlanan bu çalışma .../.../2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:Doç.Dr. Alper NUHOĞLU

İmza: 

Üye:Doç.Dr.Osman Nuri ATA

İmza: 

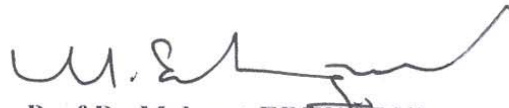
Üye:Yrd.Doç.Dr. Şahset İRDEMEZ

İmza: 

**Yukarıdaki Sonucu Onaylarım**

(İmza)

.....



**Prof.Dr.Mehmet ERTUGRUL**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ÇAPRAZ AKIŞLI MEMBRAN PROSESTE ZEYTİN KARASUYUN ARITIMININ İNCELENMESİ

Tuba ACUN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Alper NUHOĞLU

Zeytin karasuyunun ön arıtımında çapraz akışlı mikrofiltrasyon sisteminin etkinliği araştırılmıştır. Organik bileşikler, partikül madde giderimi ve akıllar üzerini membran türü, basınç, debi, toplam katı madde konsantrasyonu, koagülant ve aktif karbon konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Basınç artışının KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde giderimini arttırdığı görülmüştür. Bunun sebebi basınçla artan kek tabakasına bağlanmıştır. Çapraz akış hızının artışı membran yüzeyinde oluşan kek tabakasını sıyırdığından MFI değerini düşürmüş, buna bağlı olarak verimleri azaltmıştır. 0,5-1 gr/L arasında değişen aktif karbon ilavesi giderim verimlerini artırmamıştır. Paralel olarak yapılan toplam katı madde konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde membrandan geçen partikül madde konsantrasyonu azaldıkça, ikinci bir membran görevi üstlenen kek tabakası azaldığı ve giderim verimlerini düşürdüğü görülmüştür. Basıncın membran verimine etkisi incelendiğinde en iyi verimin KOİ için 2,3 atm basınç altında % 44 verimle selüloz nitrat, fenol için 2,9 bar basınç altında %54 verimle PS(0,2), toplam fenol için; 2,5 bar basınç altında % 67 verimle PS(0,2), toplam katı madde için; 2,5 basınç altında %36 verimle PS(0,2) olarak belirlenmiştir. Debinin membran verimine etkisi incelendiğinde en iyi verimin KOİ için 6 L/dak da % 59 verimle PS(0,2), fenol için 6 L/dak. da %55 verimle PS(0,5), toplam fenol için; 6 L/dak. da % 57 verimle PS(0,2), toplam katı madde için; 6 L/dak. da %33 verimle PS(0,2) olarak belirlenmiştir.

**2008, 59 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Çapraz akış mikrofiltrasyon, zeytin karasu, membran kirlenmesi, akı azalması

## ABSTRACT

MS Thesis

### PERFORMANCE INVESTIGATION OF CROSS-FLOW MICROFILTRATION SYSTEM FOR THE PRETREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATERS

Tuba ACUN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

The performance of cross-flow microfiltration system was investigated for the pre-treatment of olive mill wastewaters. The effect of parameters such as membrane type pressure, flow rate, total particulate matter concentration and coagulant and activated carbon dose on organic compound and particulate matter removal and fluxes were determined. It was observed that increasing pressure increased the removal rate of COD, phenol, total phenol and total particulate matter. This phenomenon may be explained by the increase in membrane cake layer. A rise in flow rate disturbed the cake layer on membrane surface and this led to lower MFI values. An addition of activated carbon changing in the range 0,5-2 g/L did not improve the removal rates. Some experiments were conducted in order to explain the effect of total particulate matter on removal rates and fluxes, and it was seen that decreasing particulate matter concentration, decreased the thickness of secondary membrane layer and this led to a drop in removal rates. Maximum obtained removal rates for COD, phenol, polyphenol and total particular matter were 44% ( $\Delta P=2,3$  bar, selüloz nitrat), 54% ( $\Delta P=2,9$  atm, PS(0,2)), 67% ( $\Delta P=2,5$  atm, PS(0,2)) and 36% ( $\Delta P=2,5$  atm, PS(0,2)) respectively. Also the effect of flow rate on removal efficiencies were determined and the results are as follows; COD 59% (Q=6 L/min, PS(0,2)), phenol 55% (Q=6 L/min, PS(0,2)), total phenol 57% (Q=6 L/min, PS(0,2)), total particular matter 33% (Q=6 L/min, PS(0,2)).

**2008, 59 pages**

**Keywords:** Crossflow microfiltration, olive mill wastewater, membrane fouling, flux decline

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Doç.Dr. Alper NUHOĞLU'na en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında benden her türlü yardımı esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Ergün YILDIZ 'a ve Sayın Yrd.Doç.Dr. şahset İRDEMEZ'e yardımlarından ve bana olan desteklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmam esnasında bana her türlü yardımda bulunan arkadaşlarım Sayın Arř. Gör. Serkan BAYAR'a, Sayın Nejdet DEĞERMENCİ, Sayın Sinan KUL'a, ve Sayın Ebru Emine DEMİRCİ'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi manevi her türlü yardımı esirgemeyen çok sevgili ailem'e, eşim Hasan Tamer ALPARSLAN'a, tez çalışmam esnasında gösterdikleri teővik ve ilgiden dolayı teőekkürlerimi sunarım.

Tuba ACUN

Ađustos 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	5
2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Kirleticilik Potansiyelleri .....	5
2.1.1. Kesikli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi) .....	6
2.1.2. Sürekli üretim prosesi .....	6
2.1.3. Süzme prosesi .....	7
2.2. Karasuyun Çevresel Etkileri ve Karakteristiği .....	8
2.3. Karasuyun Arıtımında, Bertaraf Edilmesinde ve Değerlendirilmesinde Uygulanan Yöntemler .....	9
2.4. Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Ayırımı .....	11
2.5. Karasuyun Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı .....	12
2.5.1. Kimyasal çökeltim .....	12
2.5.2. Kimyasal oksidasyon .....	12
2.5.3 Karasuyun adsorbsiyon yöntemi ile arıtımı .....	12
2.6. Karasuyun Sulama ve Gübreleme Amaçlı Kullanımı .....	13
2.7. Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı .....	13
2.7.1. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı .....	14
2.7.2. Karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı .....	15
2.8. Karasuyun Membran Prosesi ile Arıtımı .....	15
2.9. Membran Prosesler Hakkında Genel Bilgiler .....	16
2.9.1. Membran proseslerin su ve atıksu arıtımındaki önemi .....	19
2.9.2. Membran proseslerde akı azalması ve konsantrasyon polarizasyonu .....	24

<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>28</b>
3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Kimyasal maddelerin temini ve hazırlanması .....	28
3.1.2. Deney sistemi .....	28
3.2. Yöntem .....	29
3.2.1. Çapraz akış filtrasyon sisteminin çalıştırılması .....	29
3.2.2. KOİ analizi .....	30
3.2.3. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi .....	31
3.2.4. Toplam fenol analizi.....	31
3.2.5. Toplam katı madde analizi .....	32
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>33</b>
4.1. Kesikli Yapılan Çalışmalar.....	33
4.1.1. Basıncın giderim ve akı üzerine etkisi.....	33
4.1.2. Debinin giderim ve akı üzerine etkisi.....	43
4.1.3. Koagulant ve aktif karbonun etkisi.....	49
4.1.4. Farklı katı madde konsantrasyonlarının akı ve giderim üzerine etkisi .....	52
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>56</b>
KAYNAKLAR .....	58
ÖZGEÇMİŞ .....	60

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$A_m$	Membran etkin yüzey alanı
$C_F$	Besleme fazındaki madde konsantrasyonu
$C_P$	Membrandan geçen madde konsantrasyonu
$J$	Zamanla değişen hacimsel filtrat akısı
MFI	Kirlenme indeksi (Modified Fouling Index)
$R_m$	Membran direnci
$T$	Filtrasyon zamanı
$T$	Sıcaklık
$U$	Çapraz akış hızı
$\eta$	Sıvının dinamik viskozitesi
$\Delta P$	Transmembran basınç farkı
$\omega$	Birim alandaki ıslak kek miktarı
$g$	Filtrat hacmi

### Kısaltmalar

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TKM	Toplam Katı Madde
TOC	Toplam Organik Karbon

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Bir membran prosesin şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1	Çapraz akış mikrofiltrasyon sisteminin akım şeması.....	29
Şekil 3.2.	KOİ kalibrasyon eğrisi .....	31
Şekil 3.3.	Fenol analizine ait kalibrasyon eğrisi .....	31
Şekil 3.4.	Toplam fenol kalibrasyon eğrisi.....	32
Şekil 4.1.	$\Delta P=2,3$ atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	34
Şekil 4.2.	$\Delta P=2,5$ atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	34
Şekil 4.3.	$\Delta P=2,9$ atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	34
Şekil 4.4.	$\Delta P=2,3$ atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	35
Şekil 4.5.	$\Delta P=2,5$ atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	36
Şekil 4.6.	$\Delta P=2,9$ atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	36
Şekil 4.7.	$\Delta P=2,3$ atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	37
Şekil 4.8.	$\Delta P=2,5$ atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	37
Şekil 4.9.	$\Delta P=2,9$ atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	38
Şekil 4.10.	$\Delta P=2,3$ atm için toplam katı madde giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	39
Şekil 4.11.	$\Delta P=2,5$ atm için toplam katı madde giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	39
Şekil 4.12.	$\Delta P=2,9$ atm için toplam katı madde giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	39
Şekil 4.13.	Selüloz nitrat için akı-zaman grafiği .....	40
Şekil 4.14.	PS(0,2) için akı-zaman grafiği .....	40
Şekil 4.15.	PS(0,5) için akı-zaman grafiği .....	41

Şekil 4.16. Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği ( $P = 2,3 \text{ atm}$ , $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ , $\text{pH}=4,8$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	41
Şekil 4.17. Farklı membran türlerinde $t/V$ - $V$ grafiği ( $P = 2,3 \text{ atm}$ , $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ , $\text{pH}=4,8$ , $T=30^\circ\text{C}$ ,).....	42
Şekil 4.18. Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği ( $P=2,9 \text{ atm}$ , $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ , $T=30^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=4,8$ ) .....	42
Şekil 4.19. Farklı membran türlerinde $t/V$ - $V$ grafiği ( $P=2,9 \text{ atm}$ , $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ , $T=30$ , $\text{pH}=4,8$ ) .....	43
Şekil 4.20. $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ için $\text{KOİ}$ giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	44
Şekil 4.21. $Q=6 \text{ L/dak.}$ için $\text{KOİ}$ giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	44
Şekil 4.22. $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ için fenol giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	45
Şekil 4.23. $Q=6 \text{ L/dak.}$ için fenol giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	45
Şekil 4.24. $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ için polifenol giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	46
Şekil 4.25. $Q=6 \text{ L/dak.}$ için fenol giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	46
Şekil 4.26. $Q=10,2 \text{ L/dak.}$ için toplam katı madde giderimi giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	47
Şekil 4.27. $Q=6 \text{ L/dak.}$ için toplam katı madde giderimi giderimi ( $\text{pH}=4,8$ , $\Delta P=2,3 \text{ atm}$ , $T=30^\circ\text{C}$ ).....	47
Şekil 4.28. Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği ( $P=2.3 \text{ atm}$ , $Q=6 \text{ L/dak.}$ , $T=30^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=4.8$ ) .....	48
Şekil 4.29. Farklı membran türlerinde $t/V$ - $V$ grafiği ( $P=2.3 \text{ atm}$ , $Q=6 \text{ L/dak.}$ , $T=30^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=4,8$ ).....	49
Şekil 4.30. Farklı miktarlarda aktif karbonun akı üzerindeki etkisi.....	51
Şekil 4.31. Farklı aktif karbon konsantrasyonlarında $t/V$ - $V$ grafiği.....	52
Şekil 4.32. Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin $\text{KOİ}$ giderimine etkisi ( $P=2,3 \text{ atm}$ , $\text{pH}=4,8$ , $Q=10,2 \text{ L/dak}$ , $T=30^\circ\text{C}$ , Membran türü= $\text{PS}(0,2)$ ) .....	53
Şekil 4.33. Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin fenol giderimine etkisi ( $P=2,3 \text{ atm}$ , $\text{pH}=4,8$ , $Q=10,2 \text{ L/dak}$ , $T=30^\circ\text{C}$ , Membran türü= $\text{PS}(0,2)$ ) .....	53

Şekil 4.34. Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin TKM giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C, Membran türü=PS(0,2)) .....	54
Şekil 4.35. Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin polifenol giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C) .....	54
Şekil 4.36. Farklı miktarlarda konsantrasyonlarda toplam katı maddenin akı üzerindeki etkisi .....	55
Şekil 4.37. Farklı toplam katı madde konsantrasyonlarının da t/V- V grafiği .....	55

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuyun bileşimi .....	8
Çizelge 2.2.	Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verilerinin özeti.....	9
Çizelge 4.1.	Atıksuyun karakteristik özellikleri .....	33
Çizelge 4.2.	Farklı basınçlarda KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde konsantrasyonlarındaki % giderim verimleri (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C).....	33
Çizelge 4.3.	Farklı debilerde KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde konsantrasyonlarındaki giderim verimleri (Ph=4.8, P=2,3 atm, T=30°C) .....	43
Çizelge 4.4.	Farklı miktarlarda aktif karbon kullanılarak elde edilen % giderim verimleri (pH=4,8, P=2,3 atm, T=30°C) .....	50
Çizelge 4.5.	Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin membran üzerindeki % giderim verimleri (pH=4,8, P=2,3 atm, T=30°C,Q=10,2 L/dak) .....	52

## 1. GİRİŞ

Karasu; zeytinlerin yağa işlenmesinden elde edilen koyu kırmızı renkli, organik ve mineral maddeler bakımından zengin asidik nitelikte, miktarı kullanılan yağ çıkarma sistemine bağlı olarak değişen sıvı alt üründür. Karasu, bileşimindeki yağ ve etrafa yaydığı koku sebebiyle çevre açısından önemli bir kirlilik potansiyeli oluşturmaktadır. Özellikle zeytin ve zeytinyağı üretiminin son 35 yılda önemli ölçüde artmış olması, üretim yapılan işletmelerin küçüklüğü ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış olması, atık suların direk olarak toprağa ve yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle zeytin karasuyunun çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle günümüzde kara suyun arıtımına verilen önem giderek artmıştır. Bu arıtım yöntemlerinden birisi de membran proseslerle arıtmadır.

Son 30 yılda membran proseslerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Yoğun kirlilik içeren atıksuların membran prosesiyle arıtılması sırasında karşılaşılan en büyük güçlük, membran tıkanmasıdır. Bu nedenle, özellikle yüksek organik kirliliğe sahip atıksuların arıtımında, ön arıtım büyük önem taşımaktadır (Koyuncu, 2003). Türkiye için önemli olan endüstrilerden birisi olan zeytinyağı endüstrisinin atıksuları da yüksek kirliliğe sahiptir. Bu atıksuların genel kirlitici özellikleri; KOİ'si 45000-180000 mg/L, BOİ 'si 35000-100000 mg/L, toplam katı içeriği 24000-120000 mg/L, toplam fenol içeriği 2000-5000 mg/L, yağ-gres konsantrasyonu 500-10000 mg/L, TKN konsantrasyonu 580 mg/L, TP konsantrasyonu 56 mg/L, klorür konsantrasyonu 1200-1800 mg/L ve pH'ı 4,5-5,2 olarak sıralanabilmektedir.

Zeytinyağı üretiminde oluşan karasuyun arıtımında membran uygulanması konusunda yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Turano ve diğerleri (2002) yapmış oldukları bir çalışmada, karasuyu öncelikle santirfüjlemişler, daha sonra ultrafiltrasyon membrandan geçirmişlerdir. Santirfüjlemedeki amaç, suda bulunan askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Böylece membranın karasuyla tıkanması da engellenmiştir. Santirfüjleme sonrasında ayrılan duru suya ultrafiltrasyon işlemi uygulanmıştır. Turano

ve arkadaşları tarafından yürütülen bu çalışmanın amacı kirliliğe neden olan maddeleri sudan uzaklaştırmanın yanında yağ, şeker, polifenol gibi yararlı kimi maddelerin geri kazanılmasıdır. Santirfüjleme ve ultrafiltrasyon işlemlerinin kombinasyonundan %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Cenepa *et al* (1988) tarafından yürütülen çalışmada karasuyun arıtımı amacıyla adsorpsiyon ve membran proseslerini birlikte kullanılmıştır. Polimer ve polipiperazin amid adsorpsiyonu amacıyla polisülfon membran kullanıldığı bu çalışmada %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

Scott. K. and Hu. B (2007) tarafından yürütülen çalışmada arıtım için PTFE, PVDF ve yenilenebilir selüloz membran kullanılmıştır. Sıcaklık, basınç ve hızın çapraz akıştaki giderim verimlerine etkileri incelenmiştir. Buna göre (50 °C hariç) en iyi verim 55 °C de  $1,3 \text{ ms}^{-1}$  akis hızında ve 0,3 barda olduğu belirlenmiştir.

Hafidi Abdellatif *et al* (2004) tarafından yürütülen çalışmada mikrondan daha küçük partiküllerin uygun soda konsantrasyonu ve asidin nötralizasyonu ile mikrofiltrasyondan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Yüksek asidite ile meydana gelen serbest yağ asidi membrandan atık suyun daha iyi geçmesini sağlamış, akıcılığı artırmıştır. Filtrelemede 0,2, 0,5 ve 0,8 olmak üzere üç farklı por boyutu denenmiştir. 0,2 por boyutlu membran kullanılırken %40 NaOH, 0,5 ve 0,8 por boyutlu membran kullanılırken ise %20 NaOH ilave edilmiştir. En yüksek verimin 0,2 ve 0,5 por boyutlu membranlar da olduğu 0,8 de ise bazı partiküllerin geçtiği ve verimi düşürdüğü belirlenmiştir.

Toraj Mohommadi *et al* (2004) tarafından yapılan çalışmada ultrafiltrasyonla karasuyun arıtımında; farklı debi, basınç, sıcaklık, besleme konsantrasyonu ve pH nın etkileri incelenmiştir. Ultrafiltrasyonda polisülfondan yapılan polimerik membran kullanılmıştır. Basınç ve hız arttıkça çıkış suyu miktarı artarken, konsantrasyon ve sıcaklık arttıkça akışın azaldığı görülmüştür. Buna göre en iyi verimi 30 °C de ve pH=9 değerinde, 3 bardan daha yüksek ve akis hızı yüksek olan şartlarda elde etmişlerdir.

KOİ, TOC, toplam süspanse kati madde,  $PO_4^{-3}$  ve klor giderimi sırasıyla yüzde değer olarak; 91,87,100,85,40 dir.

Toraj Mohommadi *et al* (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışma da ise karasuyun arıtımı ultrafiltrasyonda aktif karbon eklemek suretiyle incelenmiştir. Aktif karbon eklenmesiyle çıkış suyunun kalitesinde çok fazla bir değişikliğin olmadığı yalnızca çıkış suyunun akısı üzerinde artırıcı bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Aktif karbon atıksuda bulunan süspanse katıların bir kısmını adsorpladığı için; membrandan geçen partikül madde miktarını azaltmıştır. Buna paralel olarak da partikül maddelerin membran yüzeyinde oluşturduğu kek oluşumunun da azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen KOİ, TOC, toplam katı madde,  $PO_4^{-3}$  ve klor giderimi sırasıyla yüzde olarak; 94, 93, 100, 99 ve 43'tür.

Oktav *et al* tarafından yapılan bir çalışmada, 3 fazlı zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınan karasu numunesi ile çalışılmış, bu numunenin fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtre ve piyasada hava geçirgenliğine göre satılan dört farklı filtre bezi kullanılarak filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Böylece ham numunenin 120000 mg/L olan KOİ konsantrasyonunu 77700 mg/L'ye düşürülmüştür. Kimyasal ön arıtmada ise iki kademeli koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'ı önce 2'ye düşürülmüş, daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden süzölmüş, böylece 48000 mg/L KOİ konsantrasyonuna ulaşmıştır. Fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan karasu numuneleri ayrı ayrı mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikrofiltrasyon denemeleri, 100-150 ve 200 L/saat debi ve 1 ve 2 bar basınç altında yapılmıştır. Debi ve basınçtaki artış süzöntü akısını ve KOİ ile TOK konsantrasyonlarını artırmıştır. Kimyasal olarak ön arıtılmış numuneyle daha yüksek akı değerlerinin elde edildiği görölmüştür. Kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderim verimlerinin, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikrofiltrasyonu ile elde edilen sonuçlarına göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en

yüksek giderme verimi (%98) AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75,4, KOİ için ise %74,2 giderme verimleri gözlenmiştir.

Benitez *et al* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise mikro ve ultra filtrasyonla atık su arıtımı yapılmıştır. Por gözeneği 0,65 ve 0.1  $\mu\text{m}$  olan iki membran mikrofiltrasyon için; BIO-300K membran da ultrafiltrasyon için olmak üzere üç tip membran kullanılmıştır. Basınç, sıcaklık, akış hızı ve membran tipleri baz alınarak farklı denemeler yapılmıştır. En iyi verimin 20°C ve 5,3 L/sa de olduğu gözlemlenmiştir. Çeşitli filtrasyon akış modelleriyle deneysel sonuçlar karşılaştırılarak her bir membranın davranışı belirlenmiştir.

Bodalo *et al* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise membran proseslerde fenol uzaklaştırılması incelenmiştir. Farklı fenol konsantrasyonları (0,02 ve 0,2  $\text{kg/m}^3$ ), basınç, pH ve membran tiplerinde yapılan çalışmalarda oluşan kekin atıksuda bulunan fenole bir nevi adsorbent görevi yaparak adsorpladığı görülmüştür.

Karasuyun içeriğinde bulunan kirleticilerin giderimi için literatürde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise zeytin karasuyu çapraz akışlı membran filtrasyon sisteminden süzölmüş ve KOİ, toplam kati madde, fenol, toplam fenolün arıtım performansları araştırılmıştır. Çalışmada, membran filtrasyona özgü, çapraz akış hızı, basınç, membran tipleri, toplam katı madde konsantrasyonları gibi değişkenlerin etkileri de incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri ve Kirleticilik Potansiyelleri

Zeytinden zeytin yağı üretilirken açığa çıkan karasu yüksek kirletici özelliklere sahiptir. Bu yüzden İspanya, İtalya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkeleri başta olmak üzere bazı dünya ülkeleri bu atık suyun arıtılması ve bertarafı için çeşitli yöntemler geliştirmiş ve denemiştirler. Karasu; miktarı kullanılan yağ çıkarma sistemine bağlı olarak değişen sıvı alt üründür. Bileşiminde % olarak 83-96 su, 3,5-15 organik madde, 0,2-2 mineral tuz içermektedir.

Zeytin üretiminden oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina(zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin özsuyu olarak sınıflandırılabilir. Pirina yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada çözücü ekstraksiyonu ile yağ ayrılır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısı değere sahiptir. Yağsız pirina kompostlanabilir ve yakılabilir. Kaliforniya'da zeytinyağı endüstrisinde prosesin ısı gereksinimi karşılamak üzere pirina ve zeytin çekirdekleri yakılmaktadır. İtalyada da pirina pelet haline getirilip yakıt olarak kullanılmaktadır. Zeytin yağı üretimi yapılan tesislerde pirina preslenip kurutulduktan sonra kazanlarda yakılabilmektedir

Günümüzde zeytinyağı üretiminde çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler; kesikli (geleneksel pres) üretim prosesi ile sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) ve süzme prosesi olarak sıralanabilir (Improlive, 2002).

### 2.1.1. 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, yağ ve vejetasyon suyu (karasu) olarak ayrılır. Son olarak da, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su olarak iki kısma ayrılır. Katı faz ise pirina olarak elde edilir (Demichelli&Bontoux, 1996).

Pres prosesinde oluşan atıksuyun BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu 90-100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120-130 g/L, pH değeri 4,5-5,0 arasında değişmektedir. Zeytinyağı üretimi yapan çoğu ülkede bu atıksular yaz aylarında yapay sızdırma tanklarında depolanmakta böylece buharlaşması veya sızdırılması sağlanmaktadır. Sonuçta oluşan katı kısmın nem içeriği %25, yağ içeriği %6 civarındadır. Bu kısım sıcak hava tanklarında veya açık tanklarda kurutulmaktadır. Katı kısımda bulunan yağ hekzan ile serbest hale getirilmektedir. Bu procesten kalan katı kısım yakıt olarak kullanılarak procesta kullanılan suyun ısıtılması sağlanabilir (Improlive,2002).

### 2.1.2. Sürekli üretim prosesi

Bu üretim prosesi, yağın santrifüjlenerek ayrılması esasına dayanır ve üretim; 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 dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

a) 3- fazlı üretim prosesi: Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu( karasu) ve katı kısım ( pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu procesta önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük

hacimlerde (pres prosesinden üç kat fazla) atıksu oluşmaktadır (Masghouni&Hassairi, 2000).

b) 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 açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 su, %2-3 yağ içermektedir (Masghouni&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. (Improlive,2002).

### **2.1.3. Süzme prosesi**

Yağ ve metal arasındaki yapışma , su ve metal arasındakinden daha farklıdır. Bu prensip yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini oluşturmaktadır. Kullanılan metal tabaka zeytin hamuruna daldırılmakta bu tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşluklar yağ ile dolmaktadır. Bu metotta çok sayıda metal tabaka kullanılmakta, kullanılan bu sistem ‘Sinoles sistemi’ olarak bilinmektedir. 5120 levhadan oluşan 6000 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir makine, 7-8 dakikada 350 kg hamuru işleyebilmektedir. Ancak bu yöntem tek başına kullanılamaz, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılabilir (Improlive,2002).

Zeytin üretiminden oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina(zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin özsuğu olarak sınıflandırılabilir. Pirina yağı alınmak üzere pirina yağı çıkaran işletmelere gönderilir ve burada çözücü ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Arta kalan yağsız pirina esas olarak lignin ve selüloz içermekte olup, yüksek ısı değere sahiptir. Yağsız pirina kompostlanabilir ve yakılabilir. Kaliforniya’da zeytinyağı endüstrisinde prosesin ısı gereksinimi karşılamak üzere pirina ve zeytin çekirdekleri

yakılmaktadır. İtalyada da pirina pelet haline getirilip yakıt olarak kullanılmaktadır. Zeytin yağı üretimi yapılan tesislerde pirina preslenip kurutulduktan sonra kazanlarda yakılabilmektedir.

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar gösterir.

Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuyun bileşimi çizelge 2.1. de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuyun bileşimi

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
Askıda Katı Madde	%0,1	%0,9
KOİ	120000-130000	40000
BOİ	90000-100000	33000
Şeker	%2-8	%1
Toplam Azot	%5-2	%0,28
Organik Asitler	%0,5-1	---
Polialkoller	%1-1,5	%1
Pektin,Tanin vb	%1	%0,37
Polifenoller	%1-2,4	%0,5
Yağ ve Gres	%0,03-10	%0,5-2,3

## 2.2. Karasuyun Çevresel Etkileri ve Karakteristiği

Çevresel etkilerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yüksek oranda organik madde içeriği sebebiyle suyun oksijenini tüketir.

- Su dengesinin, bazı ekstrem durumlarda da bütün sualtı yaşam şekillerinin bozulmasına sebep olur.
- Kötü kokulara sebep olur.
- Belli organizmaların (Pseudomonas) büyümesine neden olduğu gibi bazı diğer yararlı toprak mikroorganizmalarına ve küçük böceklerin oluşmasına engel olur.
- Evsel atık su arıtma tesislerini çalışamaz hale getirir.

Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verilerinin özeti çizelge 2.2.de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verilerinin özeti

Parametre	Birim	Pompei (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andreoazi (1998)
ph		---	4,7	5,3	3-5,9	5,09
KOİ	g/L	195	---	108,6	40-220	121,8
BOİ	g/L	38,44	---	41,3	23-100	---
TKM	g/L	---	1-3	19,2	1-20	102,5
Organik Katı Madde	g/L	---	---	16,7	---	81,6
Yağ Gres	g/L	---	---	2,33	1-23	9,8
Poli Fenoller	g/L	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2
Uçucu Organik Asitler	g/L	---	5-10	0,78	0,8-10	0,96
Toplam Azot	g/L	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,95

### 2.3. Karasuyun Arıtımında, Bertaraf Edilmesinde ve Değerlendirilmesinde Uygulanan Yöntemler

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel(kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50 kg su/100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg su/100 kg zeytin'dir. Oluşan atıksular, karasu olarak tanımlanmaktadır. Karasu; süspanse katı

maddeleri, polifenoller, lipidleri, çözülmüş mineral tuzları gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir (Oktav ve diğ., 2001).

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan bu atıksuların pH 'ı asidik olup, organik madde içeriği yüksektir. Karasu; askıda katı madde, şeker, fenol ve bitkisel yağ içeriği açısından zengindir. Zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasu, çevre kirliliği yaratması nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir. Üretim sırasında zeytin hammaddesi dışında herhangi bir madde kullanılmamasına rağmen, oluşan karasuyun; organik madde içeriği çok yüksektir.

Karasuyun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtımı ve bertarafı amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaştırma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etmek, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermantasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etmek, buharlaştırmak membran prosesler ile arıtmak, bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemler olarak sıralanabilir (Kasırga, 1988).

Karasuların uygun toplama havuzlarında depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu uygulama İspanya'da yaygındır.

Karasuların arıtımı için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Termal yöntemler (buharlaştırma ve yakma), lagünlerde buharlaştırma ya da sulama amaçlı kullanma, flotasyon/çökeltim, ultrafiltrasyon, membran filtrasyon ve ters osmoz, anaerobik biyolojik arıtma, kimyasal ve elektrokimyasal arıtma, hayvan yemi olarak kullanma, adsorpsiyon, elektroliz uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır(Oktav *et al*, 2001).

Karasuyun anaerobik biyolojik olarak arıtılmasında, anaerobik doldur-boşalt tipi çürütücüler, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler kullanılmaktadır(Şengül *et al*, 1996).

Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfirik asit, kireç+ anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek, %50 mertebesinde KOİ ve AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu *et al*, 1998).

Geleneksel yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden açığa çıkan karasuyun kirlilik karakteristiği oldukça yüksektir (100-200 gr KOİ/L). Distilasyon yöntemi gibi proses sonrasında konsantre katı kısmın oluştuğu yöntemler, bu tür atıksular için uygundur. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ise atıksuyun yüksek tuz konsantrasyonu nedeniyle uygun değildir. Sürekli yöntemde oluşan atıksu daha seyreltik haldedir. Zeytinyağı üretimindeki son teknolojik gelişmeler sayesinde atıksu miktarı, atıksuyun pirina içinde yer alması sayesinde sifıra inmektedir. Bu üretim tekniği avantajlı gibi görünse de, sulu pirinanın yıkanması için gereken enerji oldukça yüksektir (Rozzi&Malpei, 1996).

#### **2.4. Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Ayrımı**

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları (karasu), yüksek konsantrasyondaki KOİ, BOİ ve Fenol içeriğiyle karakterize edilebilir. Karasuyun fiziksel arıtımı amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Santirfüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma bu su için uygulanabilecek fiziksel ve fizikokimyasal arıtım yöntemleridir. AlMalah *et al* (2000) yaptıkları çalışmada karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulanmıştır, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen giderme verimleri fenol için %81, organik madde için %71'tir.

## 2.5. Karasuyun Kimyasal ve Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtımı

### 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 arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak genellikle  $Ca(OH)_2$  kullanılmıştır. Lolos *et al* (1994), %28 AKM, %77 yağ-gres giderme verimi, Tsonis *et al* (1989) %20-30 KOİ giderme verimi, Aktas *et al* (2001) %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ gres, %63-74 polifenol, %61-80 azot giderme verimleri elde edilmişlerdir.

Mitrakas *et al* (1996) yaptıkları çalışmada karasuyun pH seviyesini  $H_2SO_4$  ilavesiyle 2'ye getirmişler, asidik hale getirilmiş bu suyu santrifüjleyerek yağ-gres ve KOİ giderme verimlerini incelemişlerdir. Bu işlem sonrasında, %47 yağ-gres ve %68 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir.

### 2.5.2. Kimyasal oksidasyon

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilir. Beltran ve arkadaşları 1999 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve UV kombinasyonu kullanmışlar, %80-90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Fenton reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 50 mg/L  $FeSO_4$  ve 100 mg/L  $H_2O_2$  ilavesi sonrasında %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Şengül ve diğerleri, 2000).

### 2.5.3. Karasuyun adsorbsiyon yöntemi ile arıtımı

Adsorpsiyon yöntemi, suda bulunan çözünmüş organik kirliliklerinin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Zeytinyağı endüstrisi atıksularına renk veren bileşenler,

biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemiyle aktif karbonla giderilebilmektedir, ancak 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. Ayrıca yetişmiş personele ihtiyaç vardır. Tüm bunlar adsorpsiyon metodunun dezavantajları arasında yer almaktadır (Improlive, 2002).

## **2.6. Karasuyun Sulama ve Gübreleme Amaçlı Kullanımı**

Zeytinyağı atıksularının sulama amaçlı kullanımı daha çok İtalya ve 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, karasuyun tarım topraklarına belli hacimlerde verildiğinde, sadece zeytin ağaçlarına değil, aynı zamanda bağlara, mısır ve ayçiçeği üretimine de, gübre olarak olumlu etki yaptığını göstermişlerdir (Oktav&Şengül, 2000).

İspanya'da yapılan bir araştırmada ise 1000 m<sup>3</sup>/hektar.yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda; organik madde, toplam ve çözülmüş azot, fosfor, tuz, ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Karasu 100 m<sup>3</sup>/hektar.yıl gibi düşük hacimlerde araziye verildiğinde ise, toprağın biyolojik çürütücü gibi çalışıp, karasuyu arıttığı belirlenmiştir (Demicheli, 1996).

## **2.7. Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı**

Karasu, zeytin özsuynunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalanabilir olduğu kabul edilebilir. Fakat karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle, karasuyun biyolojik arıtımı oldukça zor olmaktadır (Rozzi&Malpei, 1996).

### 2.7.1. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanırlar. Organizmalar kirlilikleri kullanarak yeni hücreler üretirler. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksuda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Prosesin etkili işletilmesi 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler ise ancak yüksek alıkonma süreleri ve yüksek biyokütle konsantrasyonlarında giderilebilir. Karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle verimli değildir. Bunun yanı sıra, aerobik biyolojik artım sonrasında çok yüksek miktarda çamur oluşmaktadır. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 50 gr/L gibi oldukça yüksek değerlerde olduğundan, proses sonrası oluşacak çamur miktarı yaklaşık olarak arıtılan atıksu miktarına eşittir (Rozzi and Malpei, 1996).

Zeytinyağı üretimi atıksuları, fenol bakımından zengin olup, biyolojik ayrışmayı inhibe etmekte ve belli ölçüde toksisite göstermektedir. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı için fenolün eliminasyonu gereklidir. Karasuyun fenolik içeriği, bu konuda çalışan kişileri, aromatik bileşenleri giderebilen organizmaları kullanmaya yöneltmiştir. Garcia ve diğerlerinin (2000) yapmış olduğu bir çalışmada karasuyun yapısında bulunan fenolü giderebilen değişik mantar türleri kullanılmıştır. Fenol giderimi, karasuyun içeriğinde bulunan organik maddelerin tüketimi ile ilgilidir. Bu durum, fenolü diğer organik bileşiklerden ayırıp giderebilecek organizma türlerinin seçimini gerektirmektedir. Kullanılacak olan organizmalar sırasıyla *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* olmalıdır.

Aerobik arıtma ile elde edilen %80 mertebesindeki KOİ gideriminin 24 saatlik kalış süresinde işletilen bir reaktörde gerçekleştirilmesi, yöntemin umut verici olduğunu göstermiştir (Scioli&Vollaro, 1997). Ancak bu verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiğini belirtmek gerekir. Tüketilen oksijenin suya aynı

hızda verilebilmesi için, %20-25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekir.

### **2.7.2. Karasuyun anaerobik biyolojik arıtımı**

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1500 mg/L' den büyük atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtmıdan 20 kat az), proses sırasında açığa çıkan gazların kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedenleri ile, günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek ölçekte uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabilirdiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçlar verdiği, sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür (Improlive, 2002).

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).

### **2.8. Karasuyun Membran Prosesler Yardımıyla Arıtımı**

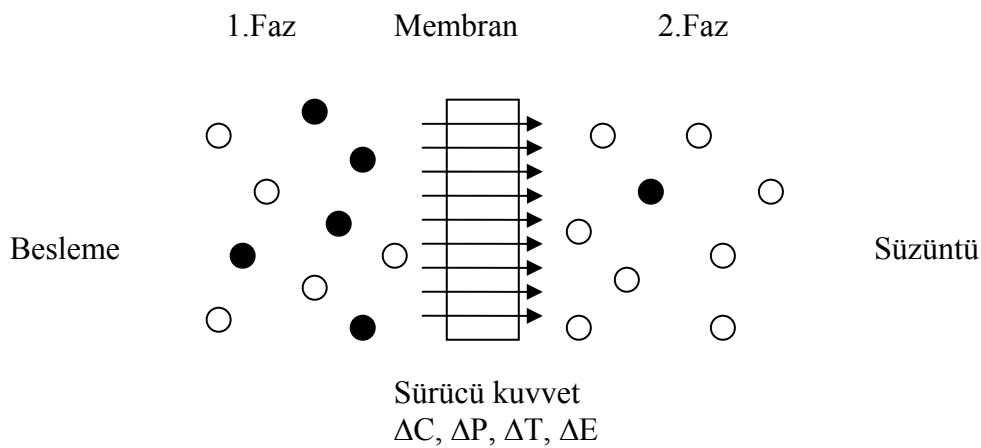
Klasik biyolojik atıksu arıtma yöntemleri, arıtılacak olan endüstriyel atıksu yüksek toksititeye sahipse veya biyolojik olarak ayrışamayan atıklar içeriyorsa, yetersiz kalmaktadır. Böyle durumlarda kimyasal ve fiziksel prosesler kullanılarak, klasik arıtmanın eksigi giderilmelidir. Karasuyun arıtımında, kaba filtrasyondan sonra, membran filtrasyon yöntemi (ters osmoz veya ultrafiltrasyon) kullanılabilir. Membran filtrasyonda atıksu iki faza ayrılır. Ön arıtmıdan geçirilmiş karasu, membran filtrasyon ünitesinden geçirildikten sonra; süzüntü (arıtılmış su) ve çamur (konsentrat veya

retentat) elde edilir. Çamur; düzenli depolama alanına veya yakma tesisine gönderilebilir (Improlive, 2002).

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

## 2.9. Membran Prosesler Hakkında Genel Bilgiler

Membran iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan yarı geçirgen malzemeye verilen bir isimdir. Bir membranın şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir (Mulder 1991).1. faz besleme fazı, 2. faz ise süzüntü fazı olarak isimlendirilir. Ayırma işlemi membranın besleme tarafındaki bir bileşeni, öteki bileşen veya bileşenlerden daha kolay bir şekilde diğer tarafa geçmesine dayanır.



**Şekil 2.1.** Bir membran prosesin şematik gösterimi

Membran proseslerde membranın her iki tarafında yer alan ve besleme ve süzüntü fazı olarak isimlendirilen fazlar arasındaki kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, poroz veya nonporoz, simetrik veya asimetrik gibi çeşitli şekillerde olabilirler. Membran prosesin performansı, büyük ölçüde kullanılan membranın bu özellikleri ile ilgilidir.

Belli bir membranın verimi ve performansı iki parametre ile belirlenir. Bunlardan birincisi membranın seçiciliği, ikincisi ise kullanılan membranın birim alanından birim zamanda geçen sıvı miktarı olarak tanımlanan akıdır. Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır. İçerisinde çok sayıda çözünen bulunan bir sıvının membrandan geçen miktarı yerine, çözünen maddelerin tutulması olayını açıklamak daha kolaydır. Bir membran proseste rejeksiyon olayı aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.1)$$

$C_P$  ve  $C_F$  sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonları olarak tanımlanır. R değeri çözünen ve çözücü özelliklerine bağlı olduğu kadar membrandan geçen akının ve membranın karakterine de bağlı olmaktadır. R değeri 1 ise, çözünen membran tarafından tamamen tutulmuş, R değeri 0 olduğunda ise membran çözüneni hiç tutamamış demektir (Mulder 1991, Winston ve Sirkar 1992).

Arıtımda kullanılacak olan membran sistemlerin oluşumunda aşağıda belirtilen özelliklerin sağlanması arzu edilmektedir (Anderson *et al.* 1986, Mulder 1991).

- Akının yüksek olması
- Düşük basınçta gerekli yatay hızın muhafaza edildiği alan/hacim oranı

- Sistemin ters yıkanabilirliği
- Kolay muhafaza edilebilme ve membranın yenilenmesinin basit oluşu
- Düşük işletme basıncı
- Olabildiğince küçük hacim ve hidrolik bekleme süresi
- Düşük enerji tüketimi ve ekonomik işletme

Ayrıca membran prosesler por boyutuna bağlı olarak şu şekilde sıralanabilir:

**a) Mikrofiltrasyon (MF):** 0.1-1.0 mikron ve daha büyük boyutlardaki partikül maddeleri giderebilen, düşük basınç (0.3-3.3 bar) altında çalışan bir membran prostestir. Askıda katı maddelerin, bakterilerin, foseptik içermeyen toksik partiküllerin giderilmesinde ve ilaç endüstrisi için steril su hazırlanmasında etkilidir.

**b) Ultrafiltrasyon (UF):** 0.001-0.1 mikron boyutlarındaki maddeleri sudan ayırt edebilen ve düşük basınç (0.5-10 bar) altında çalışan bir membran prostestir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip çözünmüş maddelerin, askıda katı maddelerin, makromoleküllerin, bakteri ve virüslerin giderilmesinde ve ultra saf su eldesinde kullanılır. Tuz giderimi için ters osmoz yöntemiyle birlikte ön arıtım olarak kullanılır.

**c) Nanofiltrasyon (NF):** 0.001 mikrondan daha küçük boyuta sahip maddelerin giderilmesinde kullanılan yüksek basınçlı, ultrafiltrasyon ile ters osmoz membranları arasında yardımcı niteliğinde kullanılabilen prostestir. Çözünmüş maddelerin ayrılmasında kullanılır. Daha az enerji harcamasına ve daha düşük işletme ve bakım maliyetine sahip olmasına rağmen ters osmoz kadar iyi bir filtrasyon prosesi değildir. Ön filtrasyon olarak mikrofiltrasyon kullanıldığında organik maddelerin, toplam çözünmüş katıların, ve sertliğin giderilmesinde etkili bir prostestir.

**d) Ters Osmoz (RO):** Ters osmoz yöntemi, çoğu membran prosesi gibi yarı geçirgen bir yapıya sahip olan bir membran üzerine suyun basınçla verilmesi neticesinde, sudaki mevcut iyonların ayrılmasını sağlayan bir prostestir. Düşük moleküler ağırlıklı, 0.001

mikron'dan daha küçük boyutlardaki maddelerin gideriminde etkilidir. Ters osmozda sürücü kuvvet olan basınç, osmotik basıncı yenebilecek ve suyun membranın diğer tarafına geçmesine yetecek kadar yüksek olmalıdır. Ters osmozda kullanılan membranların por boyutu, suda çözülmüş olarak bulunan iyonların boyutlarından daha küçüktür. Ters osmozda yüksek basınç uygulandığından (25-100 bar), enerji maliyeti yüksektir. Membran por yapısının son derece küçük olmasından dolayı, arıtılmış su oldukça saf olarak elde edilir. Bu nedenle arıtılmış suyun içilebilir özellikte olması için, arıtılmamış bir kısım su ile birleştirilmesi gerekmektedir.

Ters osmozda kullanılan membranlar genellikle selüloz asetat veya benzeri polimerik maddelerden yapılır. Bu membranlar su içerisinde bulunan herhangi bir iyon karşılığında özel bir seçicilik göstermezler. Bu nedenle proses sırasında, tüm iyonların tutulması mümkündür.

### **2.9.1. Membran proseslerin su ve atıksu arıtımındaki önemi**

Günümüzde içme ve kullanma suyu ile atık suların arıtılmasında membranlar çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Atık suların arıtılmasında özellikle biyolojik arıtım sonrasında çıkan biyolojik kütlenin sıvıdan ayrılma seviyesi arıtma prosesinin en önemli kademesini oluşturmaktadır. Bu amaçla kullanılan sedimentasyon en ekonomik ayırma prosesi olmakla beraber, reaksiyon hızını belirleyen biyokütlenin konsantrasyonunu da azaltmaktadır. Oysa membran filtrasyonda, reaktör içerisindeki biyomas miktarı arzu edilen yüksek konsantrasyonlara ulaşmakta, daha az alan kapladığı gibi güvenilir ayırım yapılabilmektedir.(Lubbecke *et al.* 1995). Ayrıca katı-sıvı ayırma sistemleri yerine membran filtrasyonunun kullanılması sonucunda, biyolojik arıtma sistemlerinin performansında artışlar gözlenmektedir.(Yamamoto and Win 1991, Krauth and Staab 1993, Bailey *et al.* 1993, 1994). Benzer şekilde atıksudan yağ ve su emülsiyonlarının ayrılmasında (Scott *et al.* 1994), ağır metallerin geri kazanımında ve bertarafında (Christian *et al.* 1988, Fane *et al.* 1992, Squires 1992, Juang and Liang 1993, Volchek *et al.* 1993, Zhou *et al.* 1994) arıtma çamurlarının su içeriklerinin

azaltılmasında (Rencken and Buckley 1992) ve endüstriyel atıksulardan , değişik kimyasal maddelerin geri kazanılmasında ve arıtılmasında membran proseslerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır (Cartwrihgt 1992). Ayrıca membran proseslerin sağlık açısından zararlı organizmaların tamamına yakını uzaklaştırılabildiği bildirilmiştir (Krauth and Staab 1993, Lubbecke *et al.* 1995).

Membran teknolojisi atıksuların arıtımı için önemli bir yere sahip olduğu kadar, içme sularının arıtılmasında da giderek yaygınlaşan uygulama alanlarına sahiptir. Özellikle içme ve kullanma suyu kaynaklarının artan sanayileşme ve kentleşme neticesinde giderek tahrip olması, buna karşılık su kalite yöntemlerindeki hükümlerin daha kısıtlayıcı bir hale gelmesiyle, su kalitesini arttırıcı önlemler alınmaya başlamıştır. Membran teknolojisinin su arıtımındaki etkinliği artık bilinmektedir. İstenilen kalitede içme ve kullanma suyu eldesi için membran proseslerin kullanılması kaçınılmaz olarak görülmektedir. İçme ve kullanma sularında kalite parametreleri olarak göz önüne alınan en önemli üç parametre ; bulanıklılık, organik içerik ve mikro kirleticilerdir (AWWA 1889, 1992).

Günümüzde ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında kullanılan klasik temel işlemler arasında iyon değiştirme, elektrodializ, kimyasal çöktürme , ters osmoz, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu sistemler ile aşırı kirlenmiş su kaynaklarından istenilen kaliteyi elde etmek mümkün olmaktadır. Bu sistemlerde giriş suyu kalitesine bağlı olarak çıkış suyu kalitesinde oynamalar görülmektedir. İstenilen kalitede bir içme suyu eldesi için, içme suyu kaynaklarında bulunabilen organik kirleticilerin, aktif karbon adsorpsiyonu gibi sistemler yardımıyla uzaklaştırılması ve patojenik mikroorganizmalardan arındırılması amacıyla dezenfekte edilmesi gerekmektedir (Jacangelo *et al.* 1989). Birden fazla temel işlem ve prosesin gerekli olduğu bu türlü uygulamaların membran prosesler kullanılarak yapılmasının daha pratik olacağı beklenebilir. Surfektanlar yardımıyla atıksulardan ağır metal giderilmesi ile ilgili çalışmada (Keskinler *et al.* 1997) prosesin oldukça etkin olduğu belirlenmiştir.

İçme suyu olarak kullanılacak sularda yaygın olarak süspanse katılar , kolloidler (por boyutu 0,01-0,2 µm olan) ve bazı tür mikroorganizmalar mikrofiltrasyon membranlardan geçememektedir. Bu tür membranlar ile klasik derin yatak filtrasyonlarından elde edilen bulanıklık giderme verimlerinden fazlası elde edilebilmektedir. Mikrofiltrasyon prosesi ile koagülant ilave edilip edilmeme durumuna göre suyu 0.1-0.2 NTU gibi düşük bulanıklık değerine ulaştırmak mümkün olmaktadır (Jacangelo *et al.* 1989). Ham yüzey sularından koagülasyon ünitesini takiben membran filtrasyon ünitelerinin kullanılması durumunda yüksek oranda bulanıklık ve partikül uzaklaştırma verimlerinin sağlandığı uygulamalar bulunmaktadır (Baier *et al.* 1987, Laine *et al.* 1990, Zhou *et al.* 1994). Sağlık açısından, içme ve kullanma sularının dezenfeksiyonu su arıtımının en önemli konuları arasında yer almaktadır. Sularda bulunan patajenik mikroorganizmaların çoğu 0,2 µm'lik membranlardan geçemediklerinden, sulardan bulanıklığın giderilmesi sırasında mikroorganizmaları uzaklaştırmak mümkün olmaktadır. Bu durumda çıkış suyunun sadece bakiye klorlamasının yapılması yeterli görülmektedir (Jacangelo *et al.* 1989). Yine içme suyu kaynaklarında rastlanan bir diğer kirleticiler grubunu oluşturan çözünmüş organik maddeler ise yüksek basınç ile çalışan hiperfiltrasyon uygulamalarıyla yüksek oranda giderilebilmektedir (Anonymous 1992, Pribazari *et al.* 1992). Bununla beraber içme sularındaki organik kirleticilerinin uzaklaştırılması için daha az maliyete sahip, suyun aktif karbon adsorpsiyonunun takiben mikro ve /veya ultrafiltrasyondan geçirilmesi daha uygun olmaktadır. Toz aktif karbonun hidrolik koşullar nedeniyle uygulama zorluğu bilinmektedir. Bu nedenle bu tür bileşik sistemlerde aynı anda çok sayıda arıtım hedefi birlikte gerçekleştirilmektedir( Taylor *et al.*1989, Adham *et al.* 1991). İçme ve kullanma sularının arıtılmasında membran prosesler istenilen çıkış suyu kalitesini sağlamakla birlikte henüz daha da gelişmekte olan bir arıtım teknolojisidir. Bu nedenle gelişmekte olan arıtım tekniğinin diğer klasik arıtım sistemleriyle rekabet şansının olabilmesi için fiyat–performans ilişkisinin en azından klasik sistemlere eşit olması gerekmektedir. Araştırmalar sonucu yüksek oranda organik madde içeren bir yeraltı suyunun bir yıl boyunca membran prosesle arıtılmasıyla organik kirleticilerin başarıyla tutulduğu, elde edilen suyun kalite açısından fazlasıyla tatmin edici olduğu belirlenmiştir (Pickering and Wiesner 1993).

Biyolojik arıtımın son ürünleri ve oluşan biyolojik hücreler prosesin aerobik yada anaerobik olusuna göre farklılık göstermektedir. Biyolojik proseslerde biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin giderimi ile oluşturulan biyokütlenin çıkış suyundan ayrılması prosesin önemli bir aşamasıdır. Bu amaç için biyolojik arıtımda kullanılan son çöktürme havuzları çıkış suyunun kalitesini sınırlayan en önemli adımdır.

Gerek geri kazanılsın gerekse tekrar kullanılsın atık suların yüksek bir arıtım veriminde arıtılması gerekmektedir. Klasik biyolojik arıtma sistemlerinden elde edilen çıkış suyunun kalitesi, özellikle çöktürme tankındaki hidrodinamik koşullara ve çamurun çökme karakteristiklerine son derece bağlıdır. Yeterli kalitede katı-sıvı ayırımı yapabilmek için atık suyun saatlerce kalış süresi gerektiren oldukça büyük hacimli çöktürme havuzlarında bekletilmeleri gerekmektedir. Ancak çoğunlukla ekonomik kısıtlamalar bu tür seçenekleri sınırlamaktadır. Klasik biyolojik sistemlerin olası bir modifikasyonu son çöktürme havuzlarının yerine membran ünitelerinin konulduğu “membran biyoreaktor” olarak ortaya çıkmıştır(Lee *et al* ,2001).

Oluşturulan biyolojik katıların ayrılmasında membran ayırma tekniklerinin (mikro veya ultra filtrasyon) uygulanması ile çöktürme tanklarından veya biyolojik arıtma basamaklarından doğan dezavantajlar ortadan kaldırılabilmektedir. Membran, süspansiyon katı için tam bir bariyer görevi görürken daha yüksek kalite çıkış suyu üretilmesine imkan sağlamaktadır. Membran teknolojisi ile ilgili detaylar anlaşıldıkça daha geniş bir şekilde endüstriyel alanlarda ve atık suların arıtılmasında kullanılması beklenmektedir.

Atık su arıtımında membran prosesler üç şekilde kullanılmaktadır:

- Biyolojik arıttıktan sonra biyokütlenin sonradan ayrılması,
- Biyokütlenin havalandırılması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenilen kirleticilerin ekstraksiyonu.

Biyolojik arıtımda membranların kullanımının en yaygın şekli biyokütlenin ayrımı amacıyla kullanımdır ve bu uygulamaya ait endüstri ölçekli prosesler birçok ülkede etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Membran üretimi teknolojisindeki hızlı gelişmeler ve uygulamanın yaygınlaşması ile üçüncül ve ileri arıtım basamaklarının yerini ultra filtrasyon ve mikrofiltrasyon proseslerinin alması mümkün olmaktadır. Membranlar katı-sıvı ayrımı adımı olarak atık su biyoreaktörlerinin dizaynında, ya dışarıda sirkülasyon hattına ya da batık membran olarak reaktörün içerisine batık şekilde yerleştirilerek kullanılmaktadırlar (Fane and Chang 2002).

Membranın reaktör dışına yerleştirildiği işletme durumunda besleme sıvısı bir sirkülasyon pompası yardımıyla membran modülünde bir basınç oluşturacak şekilde pompalanarak süzüntü dışarı alınırken konsantré biyoreaktöre tekrar geri çevrilir. Bu yaygın uygulamada çapraz akış hızını sağlamakta karşılaşılan yüksek enerji maliyeti, membranların reaktörün içerisine bastırılarak, içerisinden arıtılmış suyun emildiği batık membranların geliştirilmesine yol açmıştır (Chiemchaisiri *et al.* 1993, Visvanathan *et al.* 1997).

Atık sulardan su ve yağ emülsiyonlarının ayrılmasında ağır metallerin geri kazanımında ve bertarafında, arıtma çamurlarının su içeriklerinin azaltılmasında ve endüstriyel atıksulardan, değişik kimyasal maddelerin geri kazanılmasında ve arıtılmasında membran proseslerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Ayrıca membran proseslerin sağlık açısından zararlı organizmaların tamamına yakını uzaklaştırabildiği bildirilmiştir.

Membran teknolojisi, atıksuların arıtımı için önemli bir yere sahip olduğu kadar, içme sularının arıtılmasında da giderek yaygınlaşan uygulama alanlarına sahiptir. Özellikle içme ve kullanma suyu kaynaklarının artan sanayileşme ve kentleşme neticesinde giderek tahrip olması, buna karşılık su kalite yönetmeliklerindeki hükümlerin daha kısıtlayıcı bir hale gelmesiyle, su kalitesini arttırıcı önlemler alınmaya başlanmıştır. Membran teknolojisinin su arıtımındaki etkinliği artık bilinmektedir. İstenilen kalitede

içme ve kullanma suyu eldesi için membran proseslerin kullanılması kaçınılmaz olarak görülmektedir.

Bu sistemlerin sağlamakta oldukları iyi verimlere rağmen, bazı olumsuz yönleri bulunmaktadır. Ayırma işleminin gerçekleştiği yer olan membranların kirlenmesi durumunda, akı azalması adı verilen, membrandan geçen su miktarında azalmalar görülmektedir. Akı azalması su içerisindeki mevcut kirleticilerin, membranların porları içerisinde ve yüzeyde birikmesi sonucu oluşmaktadır. Klasik sistemlerle rekabet edebilmeleri için membran kirlenmesinin mümkün olduğu kadar azaltılması gerekmektedir. Kullanılan sistemin kendine has özellikleri kadar kullanılan membranın özellikleri de bu durumda büyük önem taşımaktadır. Membranların pahalı malzemeler olmaları nedeniyle, kirlenmiş membranların hidrolik veya kimyasal yollarla yeniden kullanılabilir hale getirilmesi önemli bir kademeyi oluşturmaktadır.

### **2.9.2. Membran proseslerde akı azalması ve konsantrasyon polarizasyonu**

Membran proseslerin kullanılması klasik katı sıvı ayırma sistemlerindeki ayırma verimlerinin ötesinde sonuçlar vermektedir. Ancak tüm proseslerde olduğu gibi membran proseslerde de istenmeyen bazı durumlar vardır. Özellikle membran kirlenmesi ve beraberinde getirdiği akı azalması önemli bir sorundur. Membran kirlenmesi sıvıdan ayrılması istenen çözünmüş veya katı haldeki maddelerin membran yüzeyine doğru, sürücü kuvvet ve akı nedeniyle sürüklenmesiyle birikmeleri sonucu oluşur. Jel veya kek tabakası olarak adlandırılan bu kirlenme ikincil membran olarak görev görür. Oluşan bu yapıya dinamik membran adı da verilmektedir. İkincil membranın akıyı azaltıcı etkisi yanında, rejeksiyonları artırıcı etkisi de bulunmaktadır. Membran üzerinde oluşan ikincil membranın kalınlığı, klasik filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akışlı filtrasyonda belli bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır.

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi basınç sürücülü membran proseslerde ağ gibi bir yapıya sahip olan porlar arasından sıvının geçişi sırasında besleme çözeltisindeki

çözünmüş veya katı haldeki maddeler membrana doğru sürüklenir ve bir süre sonra membran ve bu maddeler arasındaki karşılıklı etkileşimler nedeniyle membranın iç kesimlerinde ve yüzeyinde bu kirleticilerin yoğun bir şekilde birikmesinden dolayı konsantrasyon polarizasyonu adı verilen durumla karşılaşılır. Konsantrasyon polarizasyonu filtrasyonun ilerleyen aşamalarında daha da yoğunlaşarak adeta bir kek tabakası gibi davranmaya başlar ve membranın bir parçası gibi ayırma prosesine önemli oranda katkıda bulunur. Kirletici maddelerin membran yüzeyine tutulmaları çeşitli mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Porlar arasında fiziksel tıkanma, fizikokimyasal adsorpsiyon ve konsantrasyon polarizasyonu gibi etkenlerden dolayı biriken kirletici maddeler akı azalmasına yol açarlar.

Akı azalması dört kademede meydana gelmektedir. Birinci kademede, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür. İkinci kademede ise suyun yapısına göre saniyeler ve dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademede hızlı bir akı azalması gözlenir. İkinci kademede ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir. Bu durum tersinir kirlenme veya kolmataj adı verilmektedir. Üçüncü kademede oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu asamadan sonraki akı azalması tersinmez kirlenmenin sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının zamanla konsolidasyona uğraması nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur. Dördüncü ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale uğramış membran filtrasyonu kararlı halde sayılır (Akay and Wakeman 1993).

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

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_t} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir. (2.2) ifadesinden basınç farkının artışıyla akıların arttığı, ancak basınç farkının artışıyla oluşan daha yoğun kek tabakası nedeniyle dirençlerin de yükselmesi nedeniyle de belli bir basınç artışından sonra akıların azaldığı görülebilir. Porların ve kirleticilerin boyutları arasındaki farklar ile söz konusu partiküllerin sıkışabilir olup olmadıkları da membran prosesin akıları ve rejeksiyonları üzerinde etkili olan diğer faktörler arasındadır.

Membran kirlenmelerinin incelenmesi için birkaç model olmakla beraber en basiti, kek filtrasyon modeline dayanır. Basınç, çapraz akış hızı ve kirlenici tabaka kalınlığı ile süzüntü akısını ilişkilendiren tam bir teorik model Darcy eşitliğine dayanılarak türetilmiştir. Membranların kirlenme durumlarının ortaya konulabilmesi için öncelikle klasik filtrasyon teorisine göre hacimsel limit akının tanımlanması gerekir. 2.2 deki ifade yeniden düzenlenirse;

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{d\mathcal{G}}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_c)} \quad 2.3$$

$$R_c = \alpha' \cdot \omega \quad 2.4$$

şeklinde yazılabilir.  $\alpha'$  kekin özgül direnci,  $\omega$  ise birim alandaki ıslak kek miktarını ifade etmektedir. Kekin direnci  $R_c$  ;

$$R_c = \frac{C_B \cdot \mathcal{G}}{A_m} \quad 2.5$$

ile verilmektedir. 2.4 ve 2.5 ifadeleri 2.3 değerine koyulup gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\frac{t}{\mathcal{G}} = \frac{\eta.R_m}{\Delta P.A_m} + \frac{\eta.\alpha'.C_B.\mathcal{G}}{2\Delta P.A_m^2} \quad 2.6$$

elde edilir.  $V_f = \mathcal{G} / A$  ifadesi olarak birim alandan geçen sıvı miktarı alınırsa;

$$\frac{t}{V_f} = \frac{\eta.R_m}{\Delta P} + \frac{\eta.\alpha'.C_B.V_f}{2\Delta P} \quad 2.7$$

elde edilir.  $V_f$  ile  $t/V_f$  arasındaki grafiğin eğimi  $\frac{\eta.\alpha'.C_B}{2\Delta P}$  değerine eşittir. Keki kirlenme durumu ise uyarlanmış kirlenme indeksi (Modified Fouling Index, MFI) ile belirlenmektedir. MFI değeri 2.7 ifadesinin eğimine eşittir.

$$\text{MFI} = \frac{\eta.\alpha'.C_B}{2\Delta P} \quad 2.8$$

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kimyasal maddelerin temini ve hazırlanması**

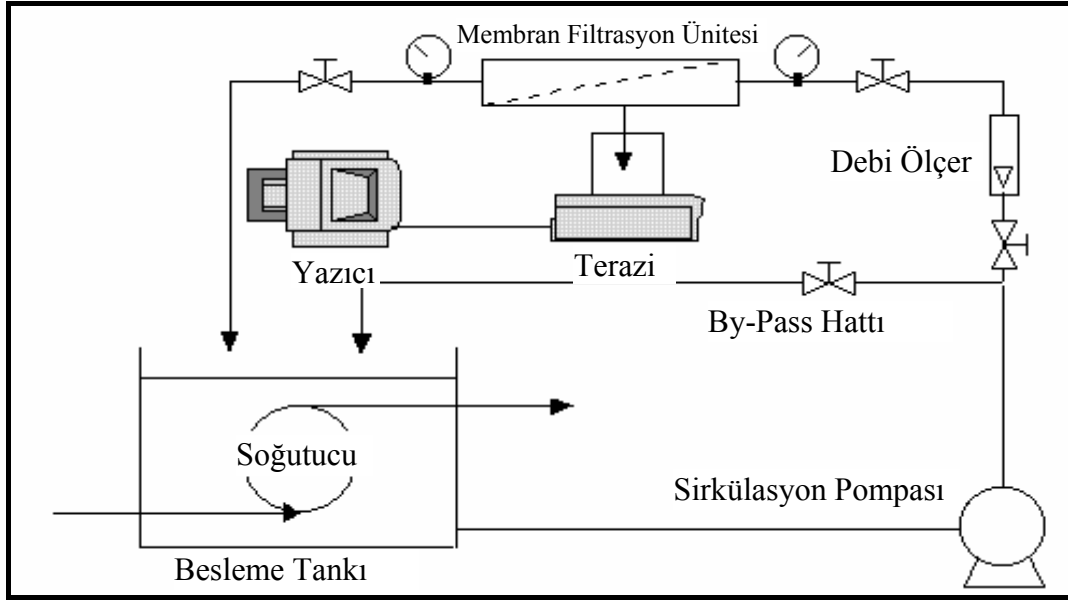
Çalışmalarda fenol analizi için Merck firmasına ait 000856 numaralı hazır kitler kullanılmıştır. Polifenol denemeleri için ise Gallic asit çözeltisi (48630-Fluka), Folin reaktifi (47641-Fluka) kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan asimetrik 0.45 mikron por boyutlu selüloz nitrat (Schleicher and Schuell) PS(0,2) ve PS(0,5) (Microdyn-Nadir GmbH) membranları seçilmiştir. KOİ konsantrasyonlarını ölçmek için parçalama ve asit standart çözeltileri hazırlanmıştır.

##### **3.1.2. Deneysel sistem**

Deneysel sistem, 25 litre atık su kapasiteli bir besleme tankı ile bu suyu  $4 \times 7 \text{ cm}^2$  yüzey alanına ve 1,974 mm yüksekliğindeki bir kanala sahip çapraz akışlı dikdörtgen kesitli mikrofiltrasyon hücresine gönderen bir pompa, akış hızını ölçer debimetre ve istenilen zaman aralıklarında membrandan geçen debini belirlenmesi için kullanılan bilgisayar bağlantılı bir teraziden oluşmaktadır. Basınç, sistem üzerindeki elle kontrol edilen ve filtrasyon hücresinin giriş ve çıkışında bulunan vanalar yardımıyla sağlanmaktadır. Besleme tankı içerisindeki çözeltinin sabit sıcaklıkta kalması için bir soğutucu kullanılmıştır. Filtrasyon sistemindeki membran basıncının tam olarak ölçülebilmesi için, filtrasyon hücresinin orta kısmı ile hücre giriş ve çıkışına birer manometre yerleştirilmiştir. Sistemde kullanılan filtrasyon hücresi ve vanalar paslanmaz çelik olup sistemin bağlantı boruları plastik malzemeden seçilmiştir.

Membranın etkinliğini artırmak amacıyla zeytin karasuyu membrana verilmeden önce ön çöktürmeye bırakılmıştır. Çöktürmeden sonra üstte kalan, çöktürmeden önceki

atıksuya nazaran daha duru olan, kısımdan alınarak çalışmalar yapılmıştır. Bu sayede daha az partikül madde membrana verilmiştir ve membranın verimi artırılmıştır. Denemelerde kullanılan sistemin şeması şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çapraz akış mikrofiltrasyon sisteminin akım şeması

## 3.2. Yöntem

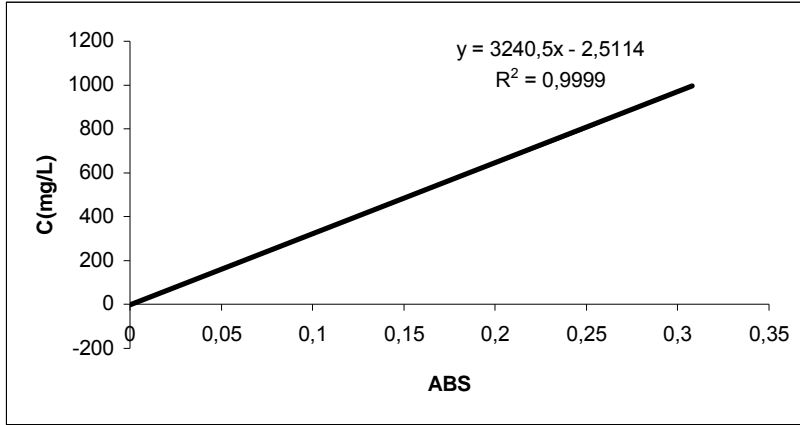
### 3.2.1. Çapraz akış filtrasyon sisteminin çalıştırılması

Kullanılan kimyasal maddelerin tank içerisindeki suya ilavesinden sonra, 10 dakikalık bir geri devir yaptırılarak tank içeriğinin iyice karışması sağlanmıştır. Besleme tankındaki pH ve sıcaklık filtrasyon süresince sürekli olarak izlenmiş olup, deney süresince anlamlı değişimler görülmemiştir. Sistemdeki istenilen basınç değişiklikleri giriş ve çıkışta bulunan vanaların daha önceden belirlenmiş pozisyonlarda bırakılmasıyla elde edilmiştir. Arzu edilen koşullar sağlandığında, geri devir vanası kapatılarak, sisteme giden vana açılmıştır. Membran sisteminden çıkan süzüntü, membranın tam ortasında bulunan bir toplama kanalı aracılığı ile bir hassas terazı üzerine konulan kaba toplanmıştır. Terazı üzerindeki kaba gelerek biriken ve süzüntü

denilen bu sıvı, zaman zaman besleme koşullarının değişmemesi için besleme tankına geri devredilmiştir. Terazi üzerinde toplanan süzütünün zamanla değişen ağırlığı 30 saniye aralıklarla bir bilgisayara kaydedilmiş ve elde edilen kümülatif verilerden faydalanılarak membran akıları elde edilmiştir. Terazinin üzerindeki kabın içerisine de 4 adet ayrı ayrı küçük bölmeler yapılmış ve önceden belirlenmiş zamanlarda süzüntü akısı bu küçük numune alma kaplarına yönlendirilerek, terazinin ölçtüğü ağırlık değişmeden KOİ, fenol, polifenol, TKM analizleri için örnekler alınmıştır. Bu şekilde alınan örneklerde her bir deneyin sonunda KOİ, fenol, polifenol, TKM konsantrasyonları ölçülmüştür.

### 3.2.2. KOİ analizi

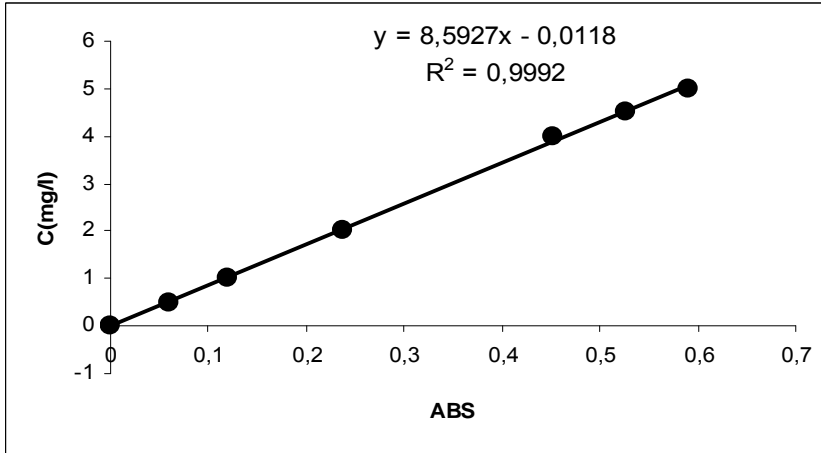
KOİ analizi standart metotlarda belirtilen usullere uygun olarak yapılmaktadır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Ftalat 0,5 L saf suda çözülerek elde edilen 2000 mg/L KOİ stok çözeltisinden standartlar hazırlanmıştır. Ayrıca sadece fenolden kaynaklanan KOİ ( $KOİ_{\text{fenol}}$ ) tespiti için fenol konsantrasyonlarının 100, 200, 300, 400, 500 mg/L olduğu standartlar da hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1.5 mL alınarak üzerine litresinde 10,216 g  $K_2Cr_2O_7$ , 167 mL  $H_2SO_4$  ve 33 g  $HgSO_4$  bulunan parçalama çözeltisinden 1 mL ve son olarak litresinde 10,129 g  $AgSO_4$  bulunan  $H_2SO_4$  asit çözeltisinden 1,5 mL eklenerek  $148 \pm 2^\circ C$ ' de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Daha sonra reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak 600 nm'de SPEKOL 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Şekil 3.2'de verilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil.3.2. KOİ kalibrasyon eğrisi

### 3.2.3. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi

Fenol analizleri için Merck firmasına ait 000856 nolu hazır kitler kullanılmıştır.

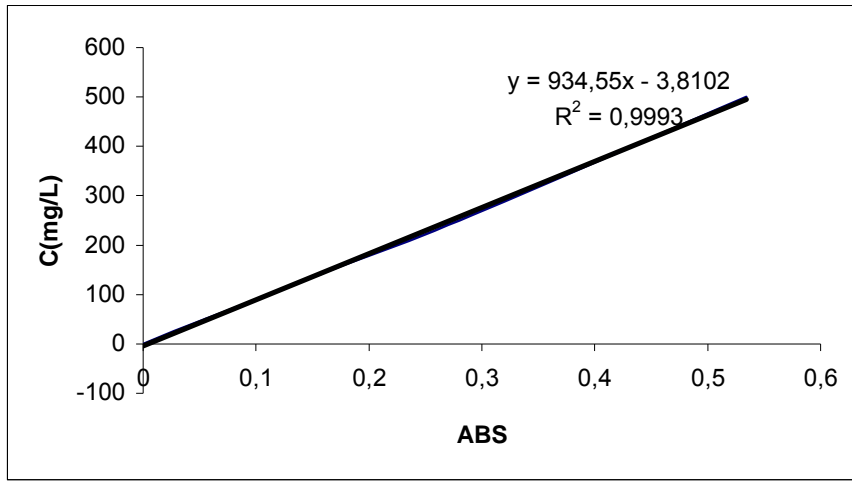


Şekil 3.3. Fenol analizi kalibrasyon eğrisi

### 3.2.4. Toplam fenol analizi

Toplam fenol Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için gallik asitten hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır. Stok çözelti için 0,5 gr gallik

asit 10 ml etanolde çözülüp 100 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Numunelerden 20 µL alınıp 1,58 mL saf su ve daha sonra 100 µL folin ilave edilir. Yaklaşık 8 dakika arası beklemeden sonra üzerine 300 µL sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek 20 °C de 2 saat beklemeden sonra 765 nm de okunur. Kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Toplam fenol kalibrasyon eğrisi

### 3.2.5. Toplam katı madde analizi

Toplam Katı Madde (TKM) ölçümü için standart metotlardan yararlanılmıştır. Krozeler 105 °C de etüvde 24 saat boyunca bekletildi. Daha sonra sabit tartıma getirmek için desikatöre alındı. 30 dakika bekletildikten sonra tartım yapıldı. Numuneden 1 mg alınarak tekrar etüve koyuldu ve 24 saat bekletildi. Sabit tartıma getirildikten sonra tartıldıktan sonra toplam katı madde miktarı önceki değerle kıyaslanarak hesaplandı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Kesikli Yapılan Çalışmalar

Başlangıç olarak 25 litrelik zeytinkarasuyu besleme tankına koyuldu. Hazneye geri verilmek koşuluyla 10 dakikalık karıştırma yapıldı ve atıksu membrana gönderildi. Farklı basınç, debi, membranlar denenerek süzme işlemi yapıldı. Süzülen sıvıdan alınan numunelerde ise gerekli seyreltmeler yapılarak KOİ, fenol, polifenol, TKM analizleri yapılmıştır. Atıksuyun karakteristik özellikleri ise çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Atıksuyun karakteristik özellikleri

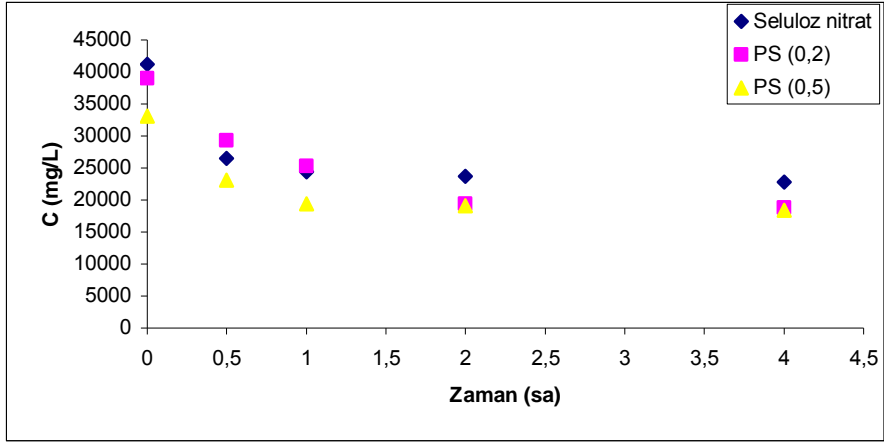
Toplam KOİ (mg/L)	36000
Çözünmüş KOİ (mg/L)	32000
Fenol (mg/L)	250
Polifenol (mg/L)	2100
Toplam katı madde (mg/L)	27000

#### 4.1.1. Basıncın giderim ve akı üzerine etkisi

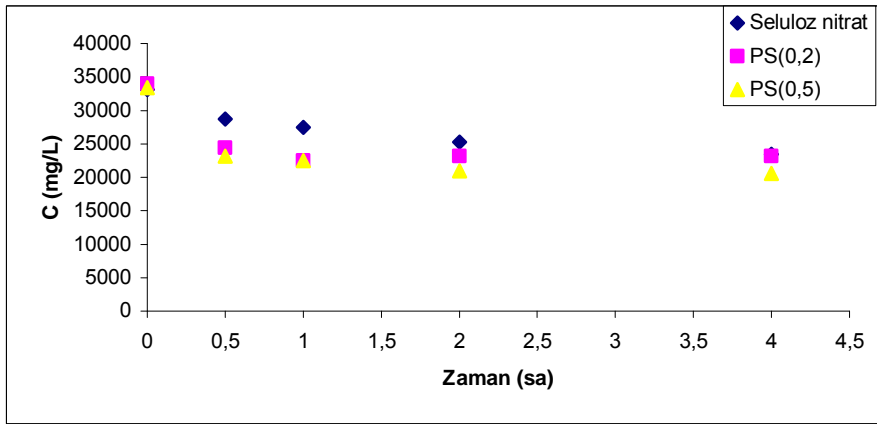
Atık su basınca bağlı olarak (2,3 -2,9 bar) membrandan geçirilmiş ve membrandan çıktıktan sonra KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı maddenin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini tayin etmek için 30 dakika, 1 saat, 2 saat ve 4 saat aralıklarla numune alınmıştır. Bu analiz sonuçları da aşağıdaki çizelge 4.2 de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Farklı basınçlarda KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde konsantrasyonlarındaki % giderim verimleri (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)

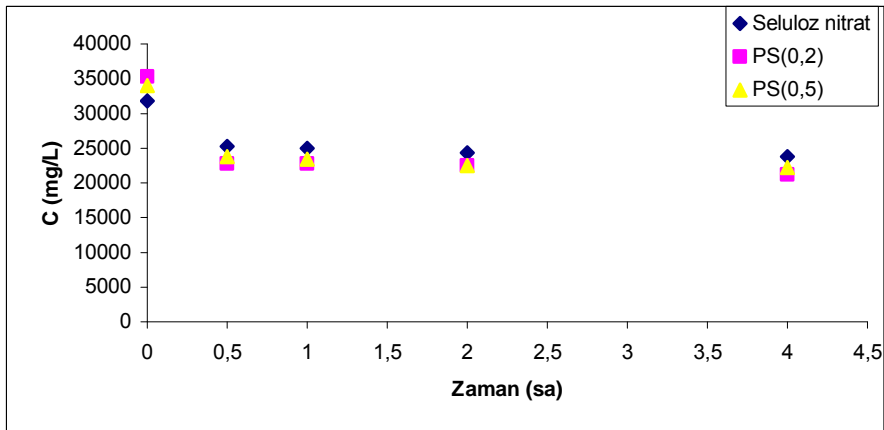
MEMBRAN TİPİ	SELULOZ NİTRAT			PS(0,2)			PS(0,5)		
BASINÇ (atm)	2,3	2,5	2,9	2,3	2,5	2,9	2,3	2,5	2,9
KOİ	44	29	25	41	32	32	44	38	34
FENOL	39	41	40	49	47	54	51	50	50
TOPLAM FENOL	5	29	42	27	67	47	6	49	50
TOPLAM KATI MADDE	26	17	19		36	33	33	22	28



Şekil 4.1.  $\Delta P=2,3$  atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)



Şekil 4.2.  $\Delta P=2,5$  atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)

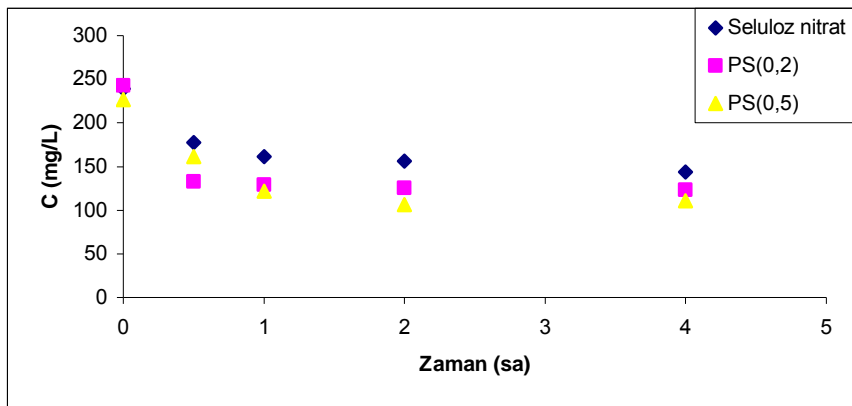


Şekil 4.3.  $\Delta P=2,9$  atm için KOİ giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)

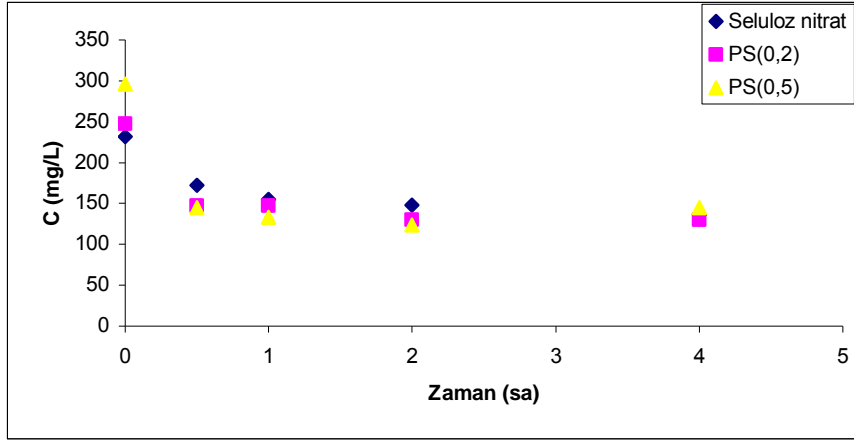
Farklı basınçlar altında yapılan çalışmalarda KOİ giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 2,3 bar basınç altında seluloz nitrat membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Membran porlarının yüksek basıncın etkisiyle partikül maddeler tarafından daha fazla doldurulması kek kalınlığını artırmıştır. Bu da ikinci bir membran gibi davranan kek tabakasından geçen organik madde miktarını azaltmış ve KOİ verimini artırmıştır (Mohammadi *et al.*). Porların dolu olması organik madde tutulmasını arttırdığından seluloz nitrat membran KOİ giderimi için en ideal membran tipi olarak belirlenmiştir.

Membran sistemlerde KOİ giderimi membrandan geçen atıksuyun kirlilik özelliklerine, sistemde kullanılan membranın yapısına ve çalışma şartlarına bağlıdır. Bu çalışmada membranda oluşan kirliliğin çıkış suyundaki organik madde yükünü ne kadar azaltacağını belirlemek için her bir membran türü için membran kirlilik indeksi yani MFI değeri bulunmuştur. Elde edilen değerler şekil 4.17 ve 4.19 da ayrıntılarıyla açıklanmıştır. Bu değerlerin en yükseği 2,3 atm basınçta 185000 olarak belirlenmiştir. MFI değeri yükseldikçe membrandaki organik madde tutunumu artmıştır.

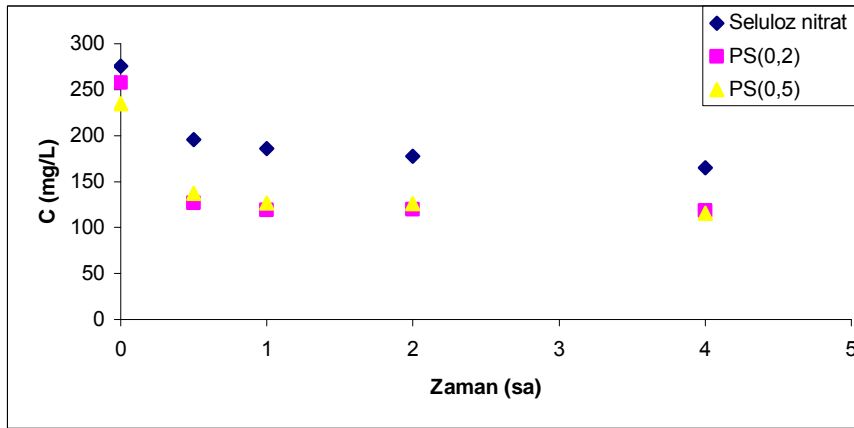
Bu denemeden sonra basıncın membran prosete fenol giderimine etkisini belirlemek için önceki çalışmaya paralel olacak şekilde, aynı zaman aralıklarında numuneler alınmış ve uygun analizler yapılmıştır.



Şekil 4.4.  $\Delta P=2,3$  atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak. , T=30°C)



Şekil 4.5.  $\Delta P=2,5$  atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)

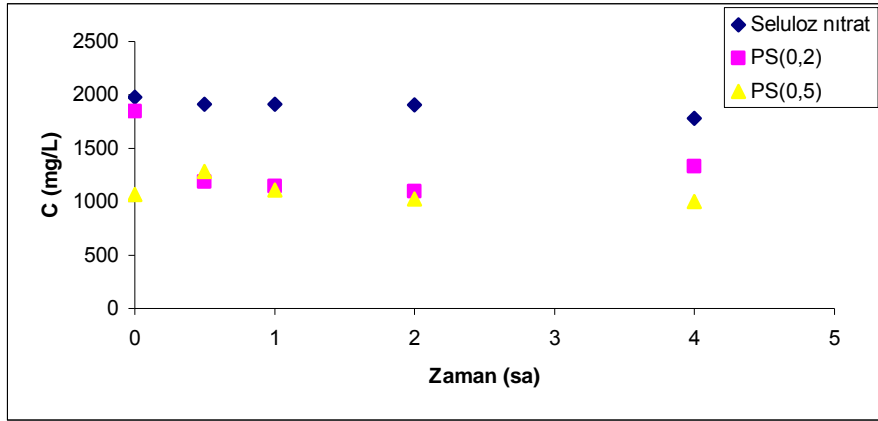


Şekil 4.6.  $\Delta P=2,9$  atm için fenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak., T=30°C)

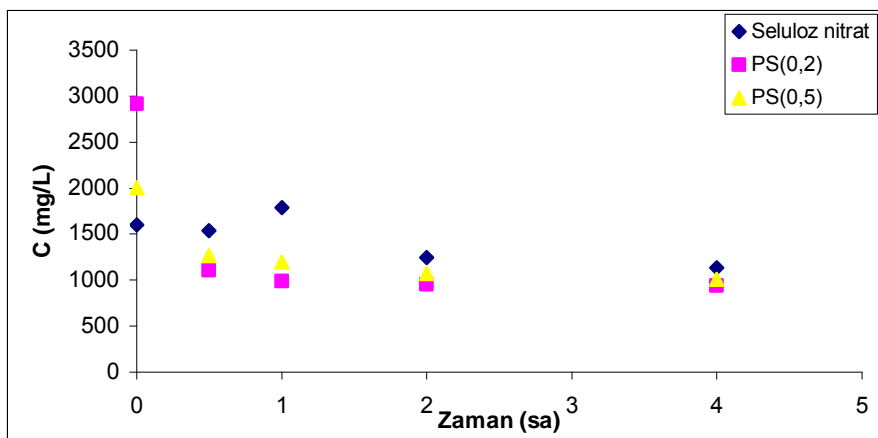
Fenol gideriminde membranda oluşan basınç farklılıklarından seluloz nitrat ve PS(0,5) membran fazla etkilenmezken, 2,9 atm basınç altında PS(0,2) membran tipinde, en yüksek verimin olduğu gözlemlenmiştir. PS(0,2) membranın por gözeneginin daha küçük boyutta olması nedeniyle membranın yüzeyinde oluşan kek tabakası kalınlığı diğer membranlara nazaran daha fazladır. Oluşan bu kek tabakası bir nevi adsorbent görevini görmektedir. Buna paralel olarak organik madde tutulması arttığından PS(0,2) membranı fenol giderimi için en ideal membran tipi olarak belirlenmiştir. Bu membran da MFI değerinin en yüksek olduğu değer 2,9 atm basınçta 43000'dir. Aynı por boyutlarında yapılan başka bir çalışmada da, 0,2 por boyutlu membrandaki verimin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Daha geniş por boyutunda ise bazı partiküllerin

geçtiği ve verimi düşürdüğü görülmüştür (Hafidi *et al.*). Basıncın artmasıyla paralel olarak artan kek oluşumu ikinci bir membran görevi yaparak fenol tutulumunu artırmıştır (Bodalo *et al.*)

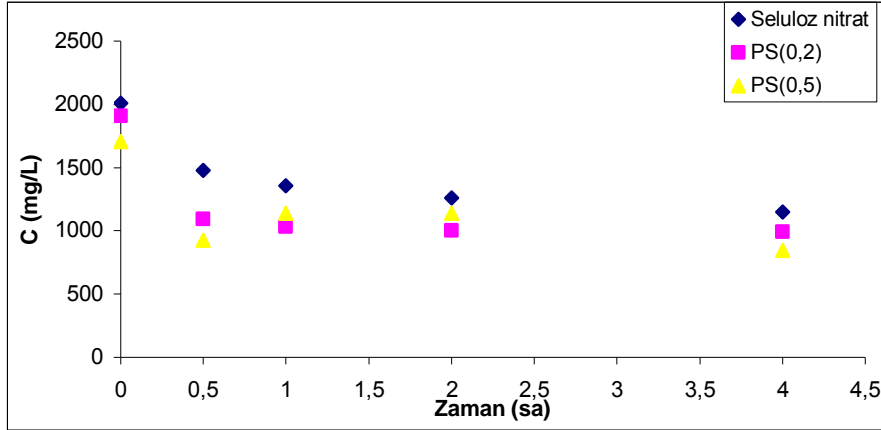
Fenol giderimlerine incelendikten sonra atıksudaki toplam fenol bileşenlerinin giderimlerini belirlemek için aynı zaman aralıklarında basınçlar ve membran tipleri değiştirilerek numuneler alınıp, analizleri yapıldı.



Şekil 4.7.  $\Delta P=2,3$  atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak. , T=30°C)



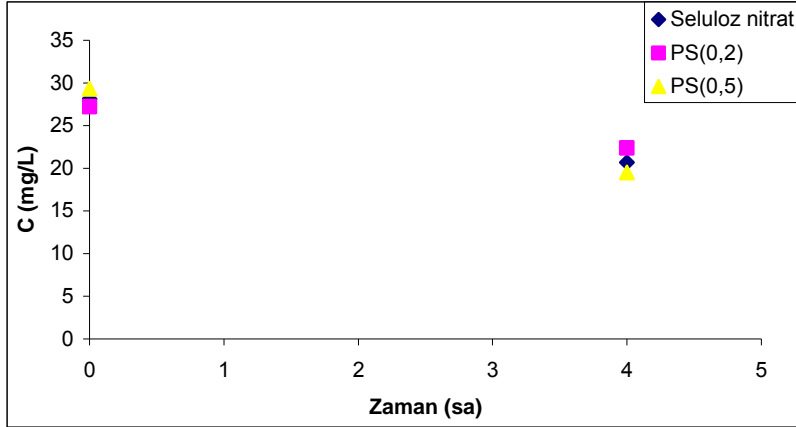
Şekil 4.8.  $\Delta P=2,5$  atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak. , T=30°C)



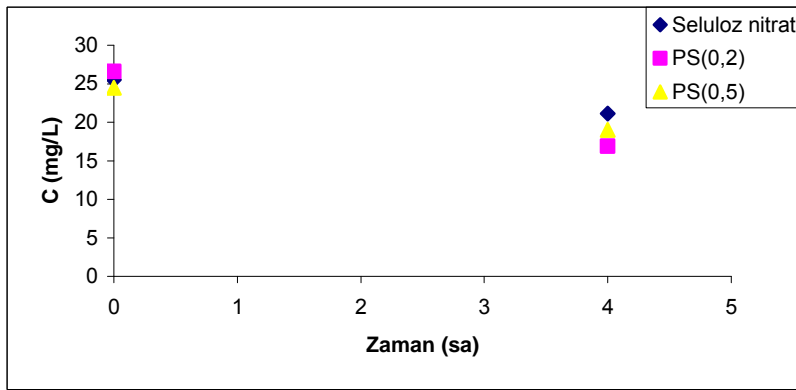
**Şekil 4.9.**  $\Delta P=2,9$  atm için polifenol giderimi (pH=4,8, Q=10,2 L/dak. , T=30°C)

Farklı basınçlar altında yapılan çalışmalarda polifenol giderim veriminin en yüksek olduğu değer 2,5 atm basınç altında PS(0,2) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Giderim veriminin en yüksek değeri 2,3 atm membran basıncında PS(0,2) iken 2,5 atm membran basıncında PS(0,2) ve 2,9 atm membran basıncında ise PS(0,5) membran tipinde olduğu görüldü. Anlaşılabacağı üzere basınç arttıkça polifenol giderimi artmaktadır. Bunun nedeni fenolde olduğu gibi artan kek tabakasının polifenol içeren bileşikler üzerine adsorbent görevi görmesidir. Karasudan polifenol giderimi için yapılan bir çalışmada *Pleurotus ostreatus* bakterileri kullanılmış 4-7 gün surede %70 lik bir giderim elde edilmiştir. Daha sonra verimi artırmak için 1,4 g/L nutrient eklenmiştir. Bu durumda verimin %95'e yükseldiği görülmüştür (Olivieri *et al.*). Membranda yapmış olduğumuz bu çalışmada ise atıksu diğer çalışmalar da olduğu gibi biyolojik arıtıma herhangi bir şekilde maruz bırakılmamıştır. Buna rağmen verim %67 gibi yüksek bir değerdir.

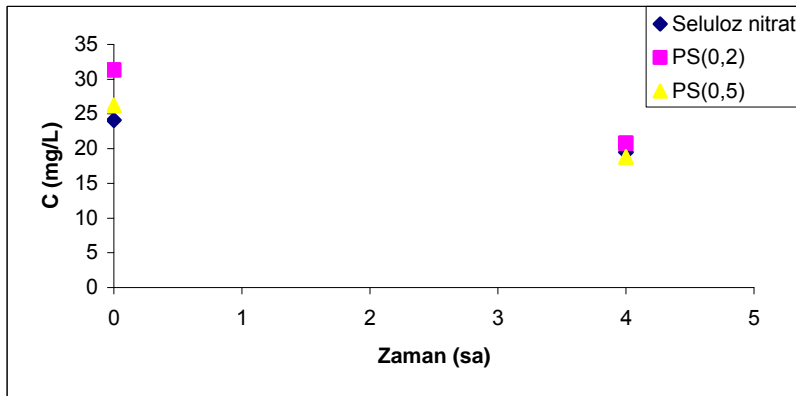
Son deneme olarak basıncın toplam katı madde üzerindeki giderim verimi incelenmiştir.



Şekil 4.10.  $\Delta P=2,3$  atm için toplam katı madde giderimi ( $pH=4,8$ ,  $Q=10,2$  L/dak.,  $T=30^\circ C$ )

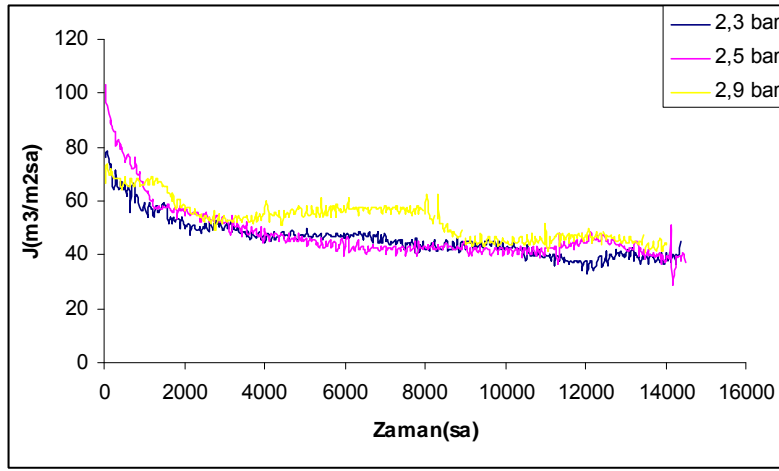


Şekil 4.11.  $\Delta P=2,5$  atm için toplam katı madde giderimi ( $pH=4,8$ ,  $Q=10,2$  L/dak.,  $T=30^\circ C$ )



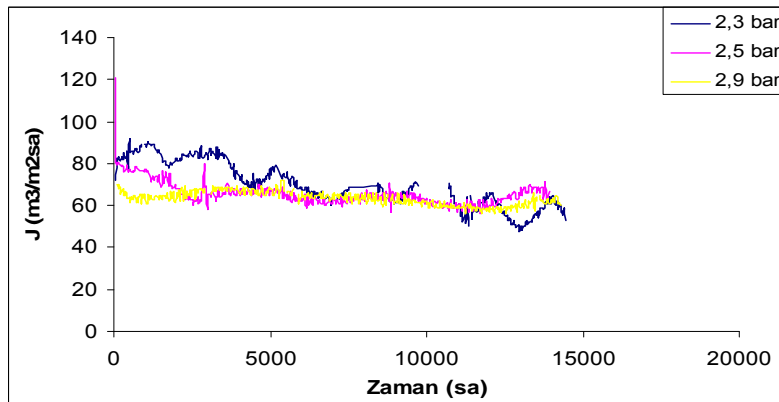
Şekil 4.12.  $\Delta P=2,9$  atm için toplam katı madde giderimi ( $pH=4,8$ ,  $Q=10,2$  L/dak.,  $T=30^\circ C$ )

Farklı basınçlar altında yapılan çalışmalarda TKM giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 2,5 atm basınç altında PS(0,2) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Por boyutu küçük olan membrandaki toplam katı madde giderimi membran porlarında tutunmayla orantılı olarak daha yüksek iken belirli basınçtan sonra por gözeneklerinin tıkanmasına bağlı olarak da verim daha düşüktür. Porlar basınç arttıkça daha fazla tıkanacağı için belli bir zaman sonra, zamana bağlı olarak membran yüzeyinde sıkışabilecek por aralığını azaltmış ve buna bağlı olarak da giderimi düşürmüştür.



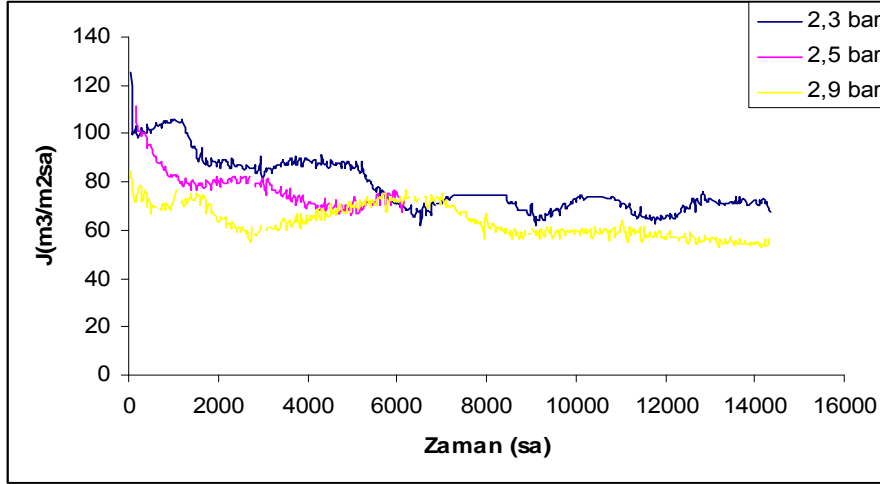
Şekil 4.13. Seluloz nitrat için akı-zaman grafiği

Seluloz nitrat için 2,3 atm basınç altında  $40 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  iken 2,5 atm basınç altında  $40 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  ve 2,9 atm basınç altında  $41 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$ 'dir.



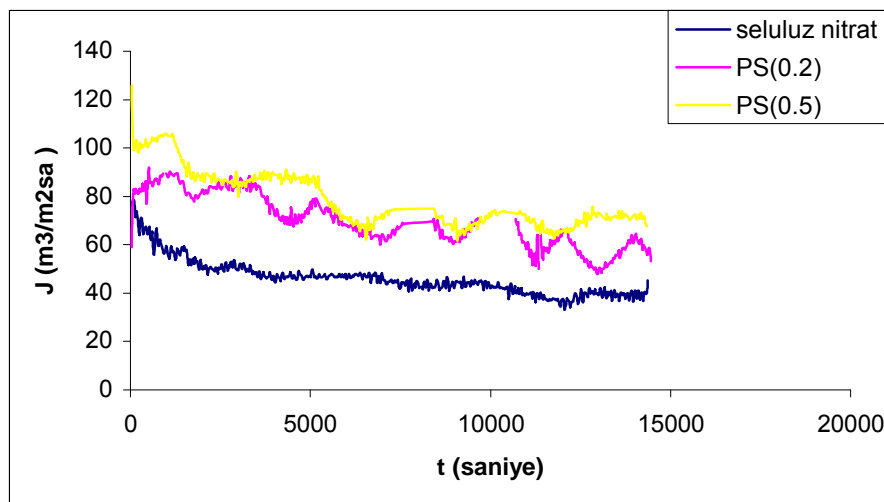
Şekil 4.14. PS(0,2) için akı-zaman grafiği

PS (0,2) için 2,3 atm basınç altında  $58 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  iken 2,5 atm basınç altında  $62 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  ve 2,9 atm basınç altında  $61 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  'dir.



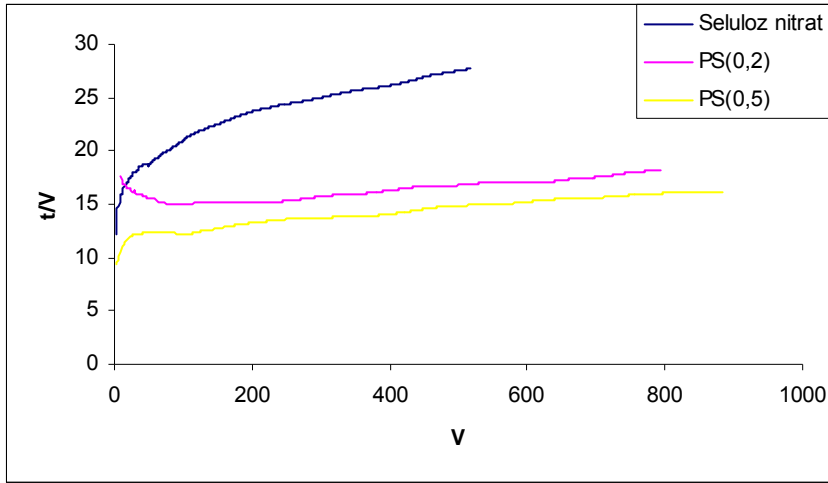
Şekil 4.15. PS(0,5) için akı-zaman grafiği

PS(0,5) için 2,3 atm basınç altında  $70 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  iken 2,5 atm basınç altında  $70 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  ve 2,9 atm basınç altında  $55 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sa}$  'dir.

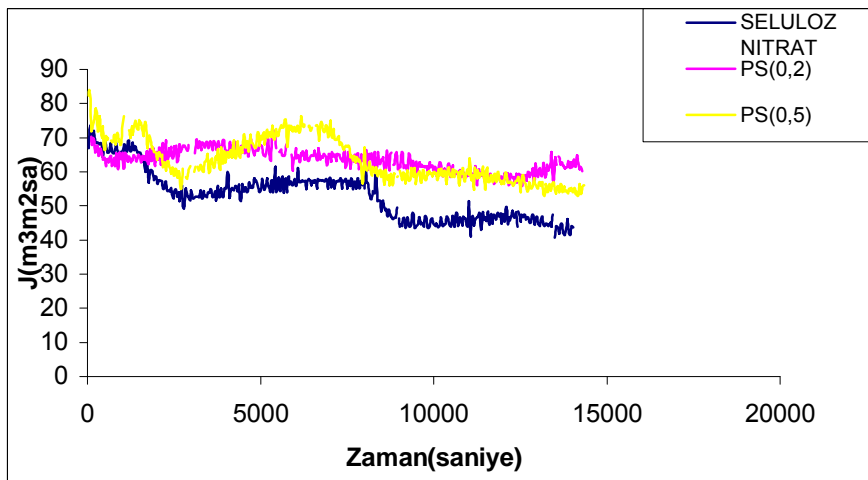


Şekil 4.16. Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği (P =2,3 atm , Q=10,2 L/dak. , pH=4,8, T=30 °C)

Üç farklı membran aynı şartlar altında membrandan geçirildi.Yaklaşık 2000 saniye boyunca her üç membranda hızlı bir düşüş görülmektedir.Bu süreden sonra por gözeneklerinin partiküller tarafından doldurulup stabil hale gelmesi membranda ki akının azalmasına neden olmuştur.Herbir membranın yüzeyinde meydana gelen sıkışmayı belirlemek için  $t/v$  ye karşılık çizilen  $V$  grafiği şekil 4.17 de gösterilmiştir.Buna göre hesaplanan MFI değerleri seluloz nitrat için 185000, PS(0,2) için 39000 ve PS(0,5) için ise 51000 olarak hesaplanmıştır.

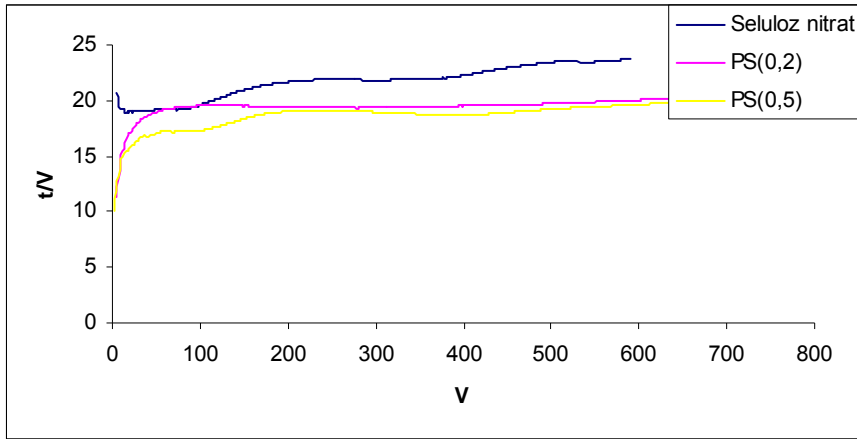


**Şekil 4.17.** Farklı membran türlerinde  $t/V$ -  $V$  grafiği ( $P = 2,3$  atm,  $Q = 10,2$  L/dak. ,  $pH = 4,8$ ,  $T = 30$  °C.)



**Şekil 4.18.** Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği ( $P = 2,9$  atm,  $Q = 10,2$  L/dak. ,  $T = 30$  °C,  $pH = 4,8$ )

Membranda meydana gelen akı zaman grafiği şekil 4.18 de verilmiştir. Artan basınç ile kekin daha da sıkıştığı ve sonuç olarak dirençlerin yükselmesinden dolayı akıların azaldığı söylenebilir. Kirlilik indeksini belirleyen  $t/V - v$  grafiği şekil 4.19 da belirtilmiştir. Belirlenen üç membrana göre MFI değerleri seluloz nitrat için 79000, PS(0,2) için 43000 ve PS(0,5) için ise 43000 olarak hesaplanmıştır.



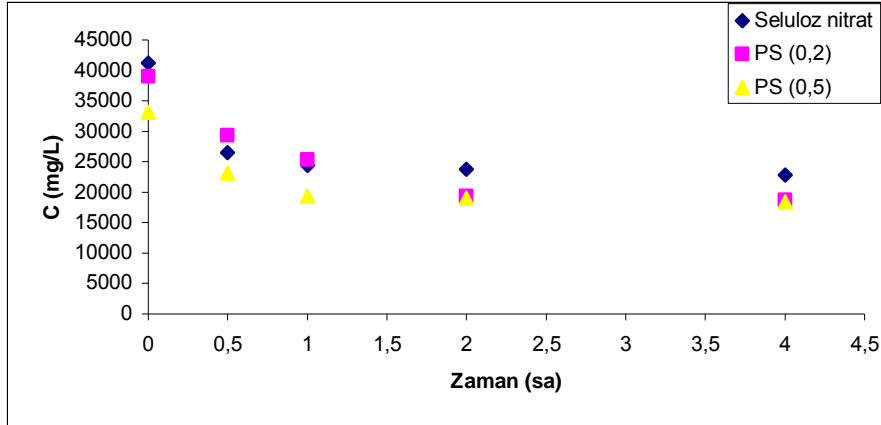
**Şekil 4.19.** Farklı membran türlerinde  $t/V - V$  grafiği (  $P=2,9$  atm ,  $Q=10,2$  L/dak. ,  $T=30$  ,  $pH=4,8$ )

#### 4.1.2. Debinin giderim ve akı üzerine etkisi

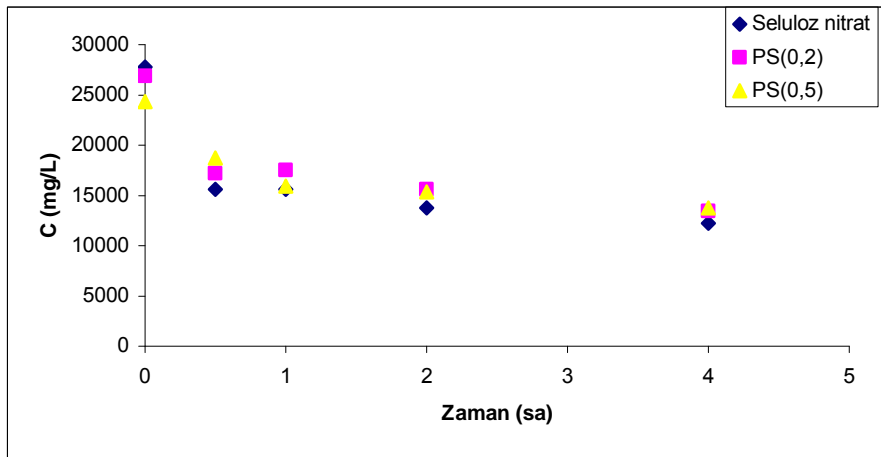
Basıncın çapraz akışlı membran sistemde etkisi incelendikten sonra debinin KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde üzerine zamana bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. Farklı debilerde KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde konsantrasyonlarındaki giderim verimleri çizelge 4.3. de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Farklı debilerde KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde konsantrasyonlarındaki % giderim verimleri ( $Ph=4.8$  ,  $P=2,3$  atm,  $T=30^{\circ}C$ )

MEMBRAN TİPİ	SELULOZ NİTRAT		PS(0,2)		PS(0,5)	
DEBİ (L/dak.)	6	10,2	6	10,2	6	10,2
KOİ	44		59	51	44	43
FENOL	37	39	50	49	55	51
TOPLAM FENOL	46	5	57	27	45	6
TOPLAM KATI MADDE	16	26	29	17	33	25



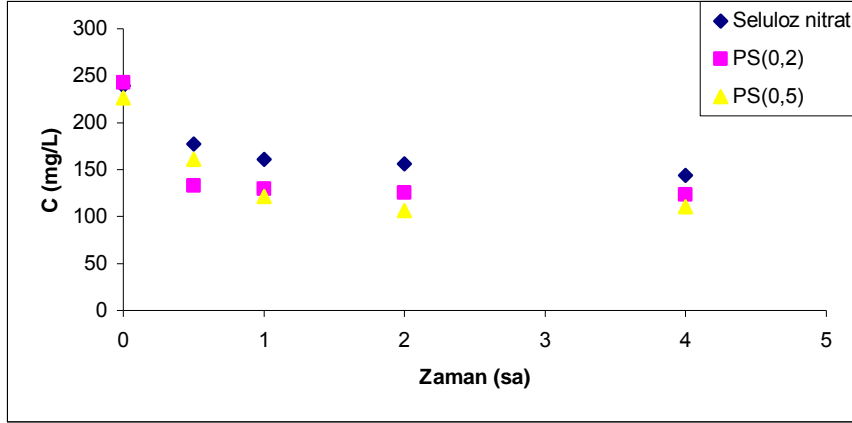
Şekil 4.20. Q=10,2 L/dak. için KOİ giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)



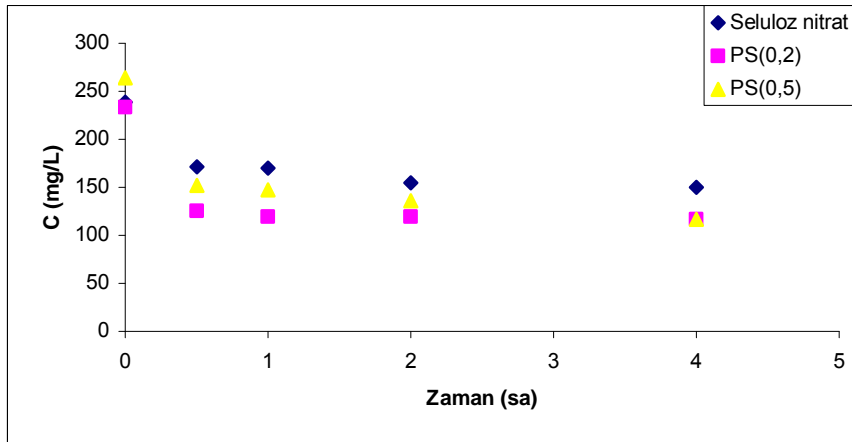
Şekil 4.21. Q=6 L/dak. için KOİ giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)

Farklı debilerde yapılan çalışmalarda KOİ giderim veriminin en yüksek olduğu değer 6 L/dak. debide PS(0,2) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek hızda kek direncinin düşük, membrandan geçen su miktarı fazla kek oluşumu az olduğu içinde verimin düşük olduğu görülmüştür. Çapraz akışta hız arttıkça kek oluşumunu engellenmektedir (Oktav *et al.*). Debinin etkisini belirlemek için yapılan farklı bir çalışmada atıksu öncelikle biyolojik arıtıma tabi tutulduktan sonra debisi artırılarak membrana verilmiştir. Debi arttıkça verimin azalttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma iki fazdan oluşmuştur. İlk fazda asidojenik bakteriler 117 gün ,ikinci fazda ise metanojenik bakteriler 13 gün boyunca biyolojik arıtıma tabi tutulmuştur. İlk fazdaki verim %62

iken, ikinci fazda %98'dir. Bu çalışmada ise herhangi bir biyolojik arıtıma gerek duyulmaksızın neredeyse aynı verime ulaşılmıştır. (Saddoud *et al.*).



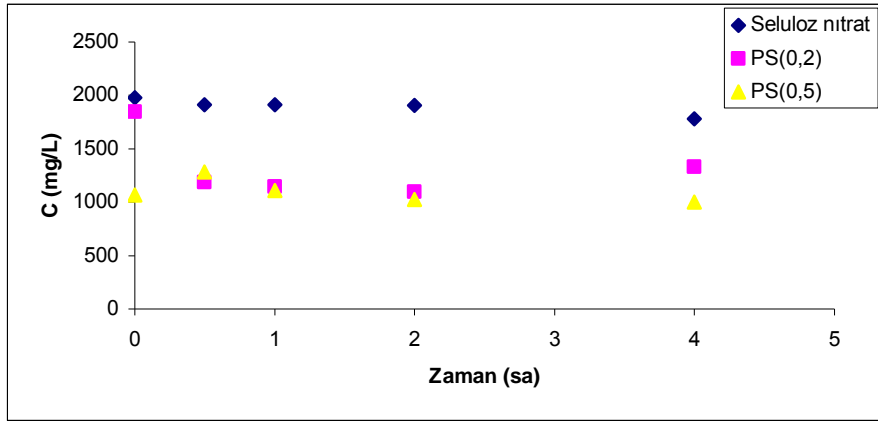
**Şekil 4.22.** Q=10,2 L/dak. için fenol giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)



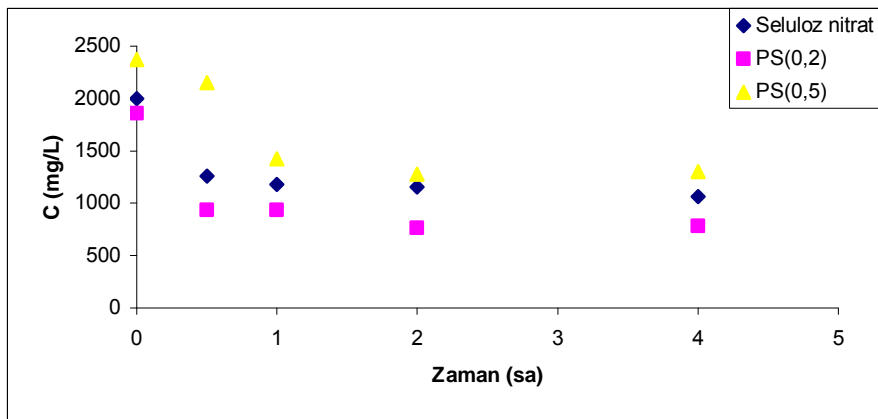
**Şekil 4.23.** Q=6 L/dak. için fenol giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)

Farklı debilerde yapılan çalışmalarda fenol giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 6 L/dak. debide PS(0,5) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Debi arttıkça sıyrılan kek fenol geçirgenliğini artırmıştır. (Bodola *et al.*) Kirlilik indeksinde PS(0,5)'de diğer akış hızındaki değerden daha yüksek olduğu için polifenol içeren bileşikler membran yüzeyinde daha iyi bağlanmıştır.

Farklı debilerde yapılan çalışmalarda polifenol giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 6 L/dak. debide PS(0,2) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir.



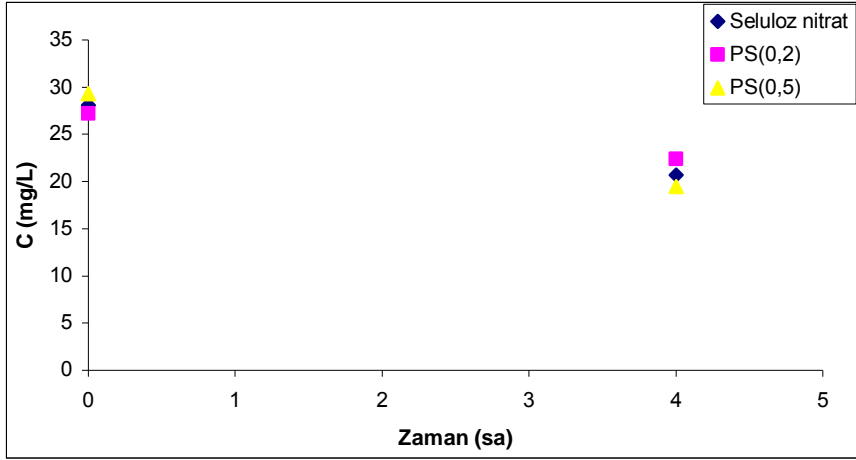
Şekil 4.24. Q=10,2 L/dak. için polifenol giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)



Şekil 4.25. Q=6 L/dak. için fenol giderimi (pH=4,8,  $\Delta P=2,3$  atm, T=30°C)

Farklı debilerde yapılan çalışmalarda polifenol giderim veriminin en yüksek olduğu değerin 6 L/dak. debide PS(0,2) membran tipinde olduğu gözlemlenmiştir. Fenolde olduğu gibi sıyırmanın fazla olması nedeniyle kek tabakasının aşınması toplam fenol giderimini azaltmıştır.

Son aşamada toplam katı maddedeki giderim incelenmiştir.

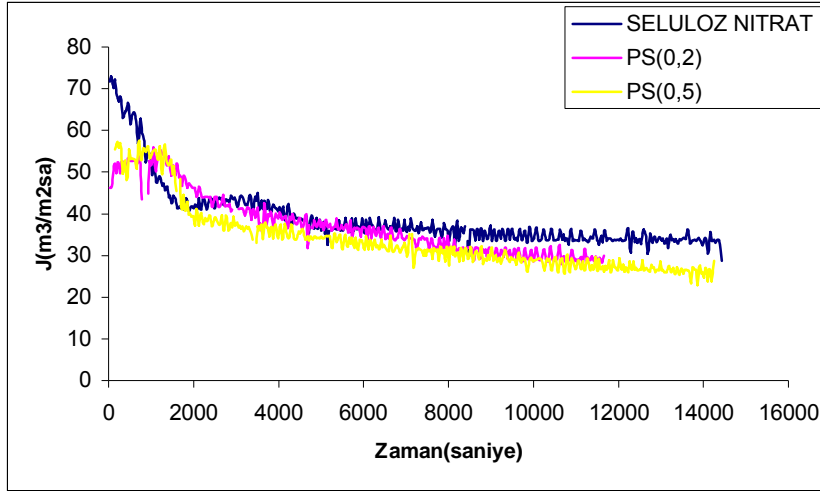


**Şekil 4.26.**  $Q=10,2$  L/dak. için toplam katı madde giderimi giderimi ( $pH=4,8$ ,  $\Delta P=2,3$  atm,  $T=30^{\circ}C$ )



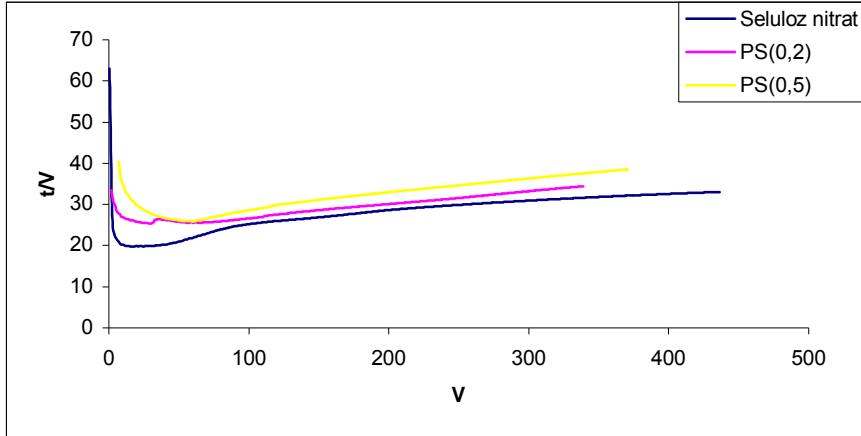
**Şekil 4.27.**  $Q=6$  L/dak. için toplam katı madde giderimi giderimi ( $pH=4,8$ ,  $\Delta P=2,3$  atm,  $T=30^{\circ}C$ )

En yüksek olduğu değer 6 L/dak. debide PS(0,5) membran tipinde olduğu görülmüştür. Membran yüzeyindeki sıkışmanın engellendiği yüksek akış hızında porların tıkanması engellenmektedir. Buna bağlı olarak toplam katı madde giderimi azalmaktadır.



**Şekil 4.28.** Farklı membran türlerinde akı-zaman grafiği (P=2.3 atm, Q=6 L/dak., T=30 °C, pH=4.8)

Atıksu farklı membranlardan aynı şartlarda geçirildi. Yaklaşık 2500 saniye boyunca her üç membran da hızlı bir düşüş görülmektedir. Membran gözeneklerindeki partiküllerin, doygun hale gelmesi membranda ki akının azalmasına neden olmuştur. Aynı basınç altında 10,2 L/dak. de yapılan denemeye göre, 6 L/dak.' de daha düşük akı değerleri görülmüştür. Akı artışının, akış hızı artırılmasıyla elde edilebilmesi mümkün olsa da, debinin arttırılmasıyla erişilebilecek bir üst değer bulunmaktadır. Bu üst değere kritik akı denilir. Yapılan bu çalışmada ise sistemin 10,2 L/dak.'den daha fazla debi oluşturmaması nedeniyle bu değere ulaşamamıştır. Herbir membranın yüzeyinde meydana gelen sıkışmayı belirlemek için t/v ye karşılık çizilen V grafiği şekil 4.29'da gösterilmiştir. Buna göre hesaplanan MFI değerleri seluloz nitrat için 277000, PS(0,2) için 278000 ve PS(0,5) için ise 332000 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.29.** Farklı membran türlerinde  $t/V$ -  $V$  grafiği ( $P=2.3$  atm,  $Q=6$  L/dak.,  $T=30$  °C,  $pH=4,8$ )

Akı-zaman grafikleri incelendiğinde selüloz nitrat için  $10,2$  L/dak. debide akı değeri  $40$   $m^3/m^2sa.$  iken  $6$  L/dak. debide  $33$   $m^3/m^2sa.$ , PS(0,2) için  $10,2$  L/dak. debide akı değeri  $58$   $m^3/m^2sa.$  iken  $6$  L/dak. debide  $28$   $m^3/m^2sa.$  ve PS(0,5) için  $10,2$  L/dak. debide akı değeri  $70$   $m^3/m^2sa.$  iken  $6$  L/dak. debide  $26$   $m^3/m^2sa.$  olarak belirlenmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi sistemde çapraz akış hızı azaldıkça akı değeri düşmektedir.

#### 4.1.3. Koagulant ve aktif karbonun etkisi

Aktif karbonun karasuyla birlikte membran üzerinde KOİ, fenol, polifenol, TKM giderimi üzerine olan etkisini belirlemeden önce koagülant ( $Al_2SO_4$ ) ve aktif karbon için jar testi yapıldı. Koagulant olarak ilave edilen  $Al_2SO_4$  için yapılan jar testinde, litresinde  $5$  mg,  $10$ mg,  $20$ mg,  $100$ mg,  $200$  mg  $Al_2SO_4$  olacak şekilde atık su hazırlandı. pH değeri öncelikle  $8$ 'e yükseltildi. Jar testi sonucunda ki en yüksek verimler KOİ için  $20$  mg/l de %11, fenol için  $200$  mg/l de %8, polifenol için ise  $200$  mg/l de %8 olarak belirlendi.  $Al_2SO_4$  ile giderimin çok düşük olduğu görülünce aktif karbon için jar testi yapıldı.

Aktif karbon için yapılan jar testinde, litresinde  $0,25$  ,  $0,5$  ,  $1$  ,  $2$  ve  $5$  gr olacak şekilde atık su hazırlandı. pH değeri olarak  $4,8$  yani karasuyun orijinal pH sında bırakıldı. Jar

testi sonucunda ki en yüksek verimler KOİ için 5 gr/l de %36, fenol için 5 gr/l de %55, polifenol için ise 5 gr/l de %56 olarak belirlendi. Aktif karbon ilavesiyle daha yüksek verim elde edildiği görüldü.

Koagülantın ve aktif karbonun en yüksek verimlerinin birlikte olmasıyla daha iyi verim elde edilebileceği düşüncesiyle 20 mg/l  $Al_2SO_4$  ve 5 gr/l aktif karbon litresinde olacak şekilde atık suya karıştırılıp, pH değeri 8'e yükseltilerek jar testi yapıldı. Jar testi sonucunda ki en yüksek verimler KOİ için %36, fenol için %52, polifenol için ise %50 olarak belirlendi.

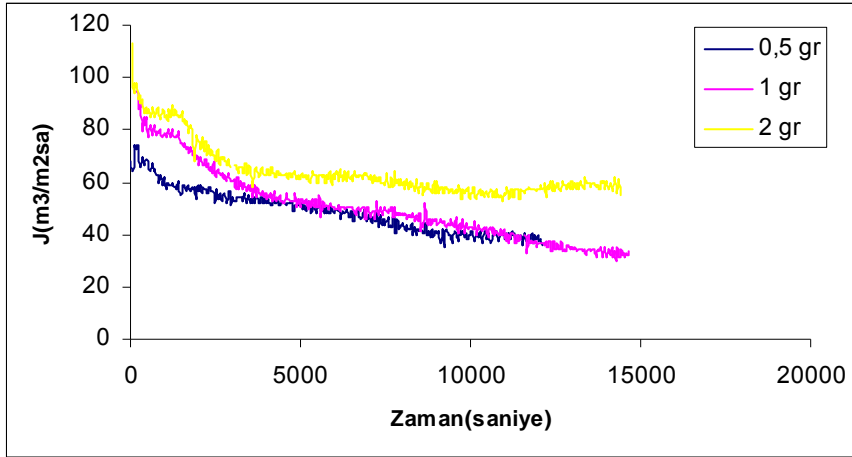
Jar testleri sonucunda; koagulant ile aktif karbonun karıştırılmasıyla elde edilen giderim ile sadece aktif karbonun kullanılmasıyla elde edilen verim arasında fark olmadığı görüldü. Ekonomik ve kimyasal malzeme sarfiyatı düşünülerek membrandan geçirilmeden önce yalnızca aktif karbonun atıksu ile karıştırılmasına, karasuyun orijinal pH 'sında bırakılmasına karar verildi. Membran tipi olarak selüloz nitrat kullanıldı. Analizler yapılarak çizelge 4.4'de ki değerler elde edildi.

**Çizelge 4.4.** Farklı miktarlarda aktif karbon kullanılarak elde edilen % giderim verimleri (pH=4,8, P=2,3 atm, T=30°C)

Aktif karbon (g/L)	Giderim Verimleri(%)			
	KOİ	FENOL	TKM	POLİFENOL
0,5	35	34	23	38
1	30	34	24	57
2	23	29	21	41

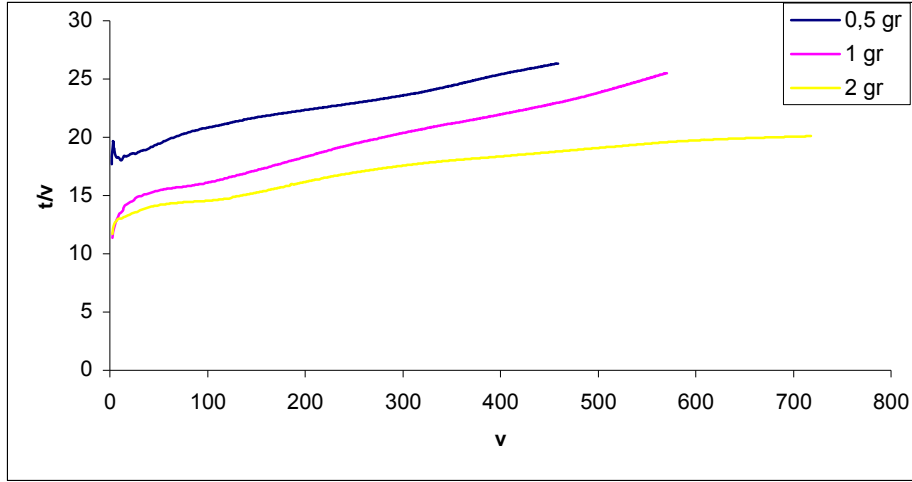
Çizelge 4.4'de KOİ, fenol ve TKM deki en yüksek verimin 0,5 gr/L, polifenolün ise 1 gr/L de olduğu görülmüştür. Aktif karbon miktarı arttıkça atık sudaki partikül organiklerin tutunacağı yüzey de artmaktadır. Membrandan geçen partikül madde

miktarının azalmasından kaynaklanan kek kalınlığının azlığı; dolayısıyla kek direncinin azlığına neden olacak buda verimi düşürecektir (Bodalo *et al.*).



**Şekil 4.30.** Farklı miktarlarda aktif karbonun akı üzerindeki etkisi

Şekil 4.30'da farklı aktif karbon konsantrasyonları ile akıların yaklaşık 3000 saniye sonra hızlı akı azalma periyodundan sabit akı periyoduna geçtiği görülmektedir. Ortamdaki aktif karbon miktarı arttıkça flok oluşumunda artmaktadır. Yapılan çalışmada aktif karbon konsantrasyonunun karasu içerisindeki partikül maddelerin bir araya gelmesine yardımcı olduğu MFI değerinin azalışıyla doğrulanmıştır. MFI değerini bulunmak için  $V-t/V$  arasında çizilen grafikten faydalanılmıştır. Farklı aktif karbon konsantrasyonlarına karşılık gelen  $V-t/V$  grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. Grafikten hareketle hesaplanan MFI değeri 0,5 gr için 193000 iken, 1 gr da 162000 ve 2 gr da bu değer 95000' ne düşmüştür.



**Şekil 4.31.** Farklı aktif karbon konsantrasyonlarında t/V- V grafiği

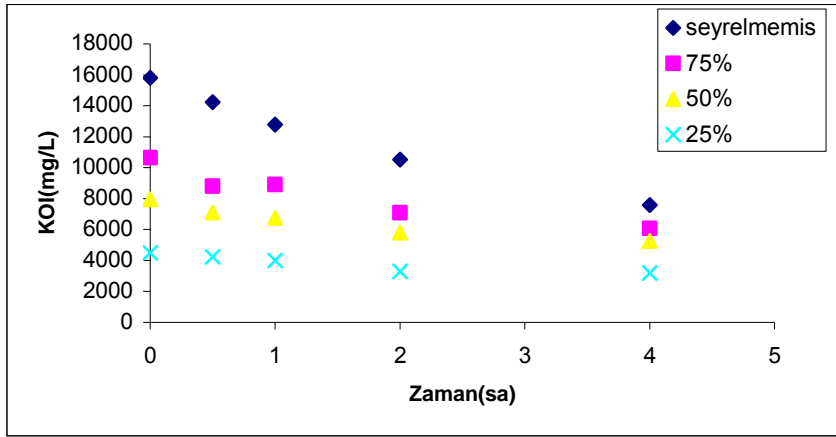
#### 4.1.4. Farklı katı madde konsantrasyonlarının akı ve giderim üzerine etkisi

Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının etkisini belirlemek amacıyla, atık suyu toplam katı madde konsantrasyonu farklı değerlere ayarlandı. Önceki çalışmalarda genelde en iyi verim PS(0,2) membran tipinde gözlemlendiği için membran tipi olarak PS(0,2) seçildi. Sıcaklık 30 °C, pH 4,8, basınç 2,3 atm da debi ise 10,2 L/dak da sabit tutuldu. Atık suyun öncelikle, membrandan geçirildi ve birim zamanlarda numuneler alındı. Daha sonra atık suyun toplam katı madde konsantrasyonu %75,50 ve 25 olacak şekilde seyreltildi ve alınan numunelerin analizleri yapıldı. Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin membran üzerinde ki giderim verimleri çizelge 4.5 de verilmiştir.

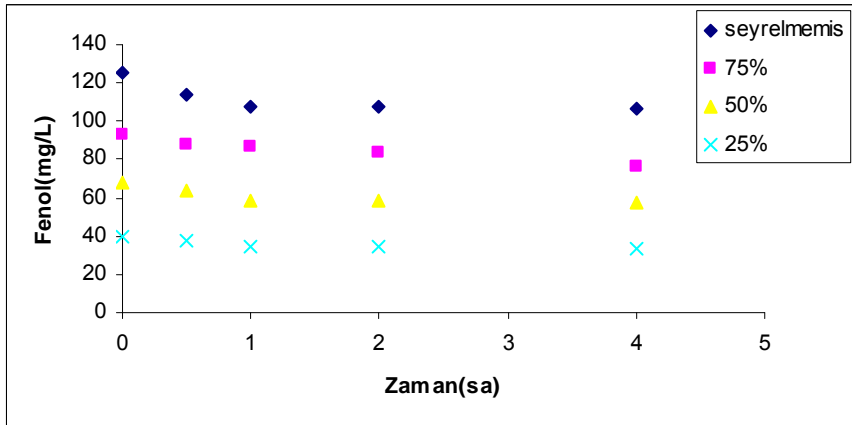
**Çizelge 4.5.** Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin membran üzerinde ki % giderim verimleri (pH=4,8, P=2,3 atm, T=30°C, Q=10,2 L/dak)

TKM konsantrasyonu	KOI	Fenol	Toplam Fenol	TKM
10000 mg/L	52	18	19	43
7500 mg/L	43	15	16	41
5000 mg/L	34	15	17	33
2500 mg/L	29	15	16	29

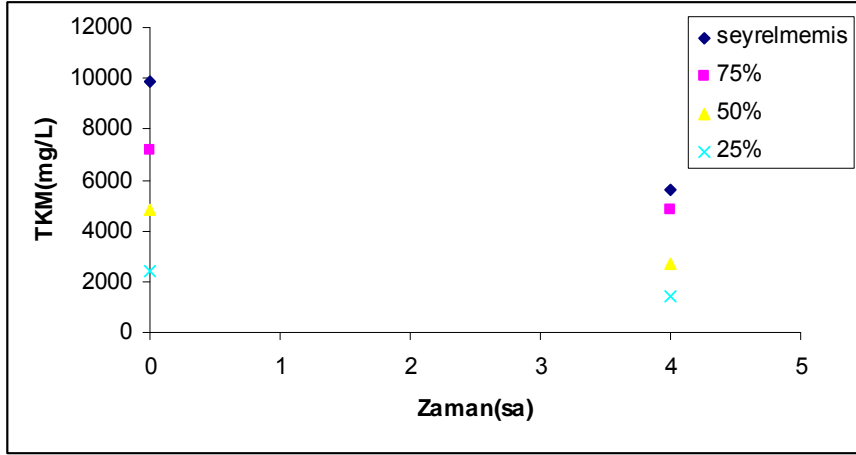
Toplam katı maddenin atık suyun KOİ, fenol, toplam fenol ve TKM üzerindeki giderim verimleri incelenmiştir. Toplam katı madde miktarının artması veya azalması, membran yüzeyinde oluşan kek kalınlığını değiştirmiştir. Düşük TKM çalışmalarında membran yüzeyine tutunan madde partikül miktarı az olduğundan tüm verimler düşüktür.



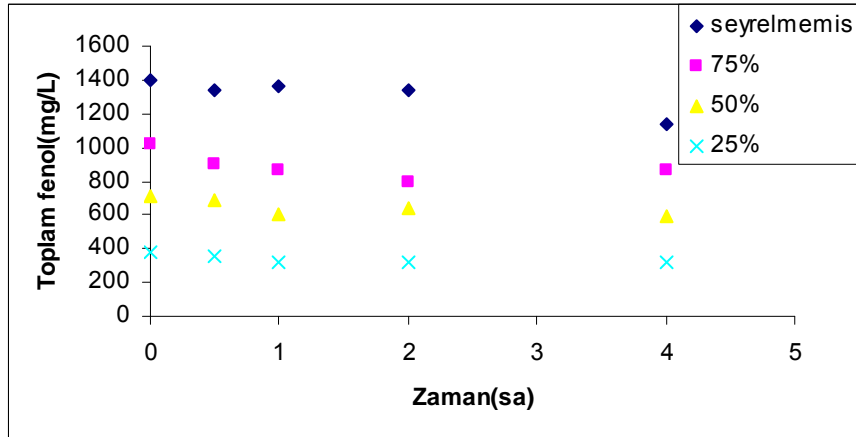
**Şekil 4.32.** Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin KOİ giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C, Membran türü= PS(0,2))



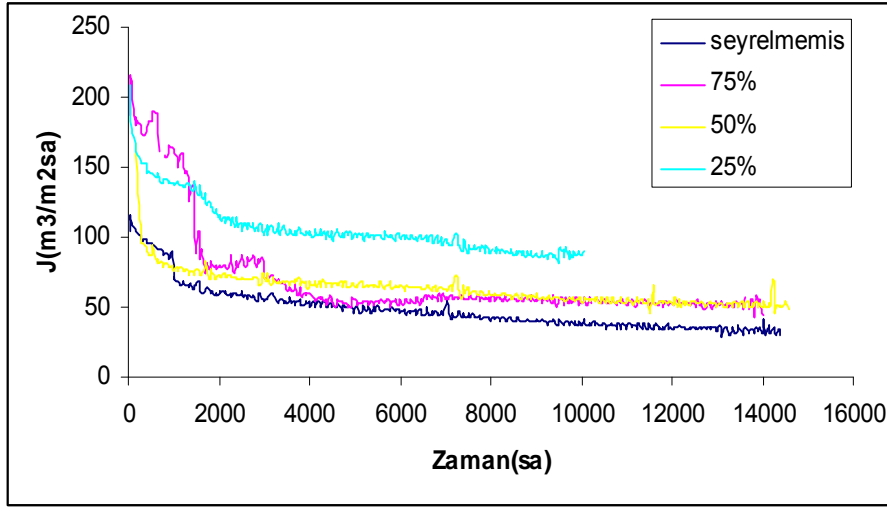
**Şekil 4.33.** Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin fenol giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C, Membran türü= PS(0,2))



**Şekil 4.34.** Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin TKM giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C, Membran türü=PS(0,2))

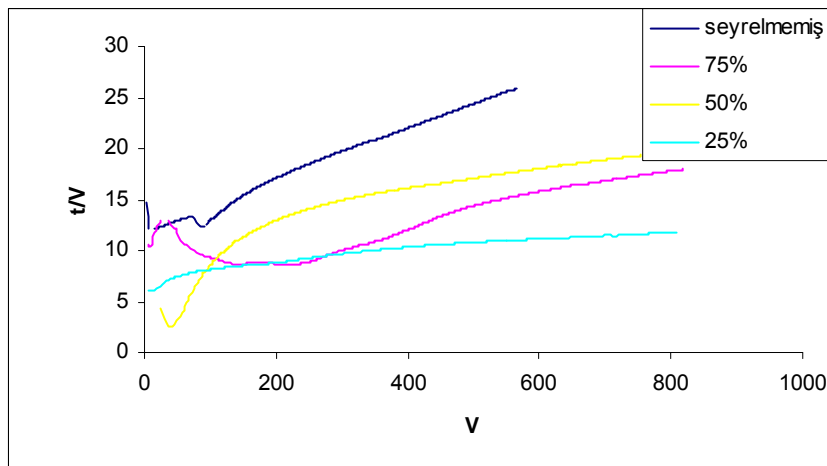


**Şekil 4.35.** Farklı konsantrasyonlarda toplam katı maddenin polifenol giderimine etkisi (P=2,3 atm, pH=4,8, Q=10,2 L/dak, T=30°C)



**Şekil 4.36.** Farklı miktarlarda konsantrasyonlarda toplam katı maddenin akı üzerindeki etkisi

Farklı miktarlarda toplam katı madde konsantrasyonu içeren karasu membrandan geçirilerek birim zamanda çıkan atıksuyun miktarı hassas olarak ölçülmüş ve şekil 4.36'daki akı- zaman grafiği çizilmiştir. Konsantrasyonun ve yapılan deneylerin doğruluğunu belirlemek amacıyla membran kirlilik indeksi bulunması için öncelikle  $t/V$  ye karşılık  $V$  grafiği çizilmiştir. Elde edilen sonuç şekil 4.37'de gösterilmiştir. Bu grafikten hareketle kirlilik indeksi yani MFI seyreltmeden membrana verdiğimiz atıksu için 257000 iken %75 seyrelttiğimizde 133000, %50 de 156000 ve %25 de ise 56000 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.37.** Farklı toplam katı madde konsantrasyonlarının da  $t/V$ -  $V$  grafiği

## 5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada farklı parametreler denenerek, yüksek oranda KOİ, fenol, toplam fenol ve toplam katı madde içeren zeytin karasuyunun membran filtrasyondan geçirilerek arıtımı incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Çalışmada membran por boyutu ve türünün etkisi incelenmiştir. Basınç ve debi parametreleri değiştirilerek incelemeler yapılmıştır. Her bir şart için hesaplanan MFI kirlilik indeksine göre giderim yüzdeleri verilmiştir. Oluşan kek tabakası ikinci bir filtre görevini üstlendiğinden verimler yüksek çıkmıştır.
- Akı azalması ve membran kirlenmesi konuları sadece kek filtrasyon modeli ile açıklanmaya çalışılmıştır. Akı azalması olaylarını açıklayan daha farklı membran modelleri ile kirlenme ve akı azalma olayların detaylı açıklaması yapılabilir. Sistemin optimizasyonu ve modellenmesi gibi konularda tezin kapsamı dışında tutulmuştur.
- Membrandan geçirilen organik madde yükünü daha da azaltmak amacıyla aktif karbon ve koagülant eklenerek çalışma yapılmıştır. Önce koagülant olarak yalnız  $Al_2SO_4$ , sonra yalnız aktif karbon, daha sonrada 5 gr/Laktif karbon ile 20 mg/L  $Al_2SO_4$  atıksuyla karıştırılarak jar testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi verimin yalnız aktif karbonda olduğu görülmüştür. Bu yüzden atıksuda floklaşmayı sağlamak ve membrandan geçen partikül miktarını azaltmak için belli konsantrasyonlarda aktif karbonla karıştırılarak membrandan geçirilmiştir. Ancak sonuçlardan aktif karbon kullanmanın bu çalışmada, membrandan çıkan suyun arıtımında, çok önemli bir faktörü olmadığı, hatta verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi de şu şekilde açıklanabilir; aktif karbon karasuda bulunan partikülleri adsorbe etmekte ve floklaşmayı sağlamaktadır. Membran yüzeyine tutunan partikül madde konsantrasyonu azaldığından kek tabakası kalınlığında azalmış ve verimler düşmüştür.

- Membranda büyük etkiye sahip olan toplam katı maddenin etkisini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda toplam katı madde içeren zeytin karasuyu membrandan geçirilmiştir. Sonuçlar aktif karbonda yapılan çalışmadaki sonuçlar ile paralel çıkmıştır. TKM konsantrasyonu azaldıkça membranda oluşan MFI değeri düştüğünden verimler de düşmüştür.
- Basıncın membran verimine etkisi incelendiğinde en iyi verimin KOİ için 2,3 atm basınç altında % 44 verimle selüloz nitrat, fenol için 2,9 atm basınç altında %54 verimle PS(0,2), toplam fenol için; 2,5 atm basınç altında % 67 verimle PS(0,2), toplam katı madde için; 2,5 atm basınç altında %36 verimle PS(0,2) olarak belirlenmiştir.
- Akış hızının membran verimine etkisi incelendiğinde en iyi verimin KOİ için 6 L/dak. da % 59 verimle PS(0,2), fenol için 6 L/dak. %55 verimle PS(0,5), toplam fenol için; 6 L/dak. % 57 verimle PS(0,2), toplam katı madde için; 6 L/dak. %33 verimle PS(0,2) olarak belirlenmiştir.
- Akı-zaman grafikleri incelendiğinde selüloz nitrat için 10,2 L/dak. debide akı değeri 40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa. iken 6 L/dak. debide 33 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa, PS(0,2) için 10,2 L/dak. debide akı değeri 58 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa. iken 6 L/dak. debide 28 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa ve PS(0,5) için 10,2 L/dak. debide akı değeri 70 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa. iken 6 L/dak. debide 26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>sa olarak belirlenmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi sistemde debi azaldıkça akı değeri düşmektedir.

**KAYNAKLAR**

- AWWA, APHA, WPCF, 1985. Standart methods for water and wastewater examination
- Benitez, F. J., Acero J. L ve Leal, A. I., (2006). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 50, 354-364
- B. Hu, K. Scott, 2007, Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism
- Bodalo., A. Gomez, A., 2007. Phenol removal from water by hybrid process step
- Cenepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U. ve Calgari S. (1988). Olive mills wastewater treatment by combined membrane process, *Water Research*, 22, 12, 1491-1494
- Edoardo Turano, Stefano Curcio, Maria G. De Paola, Vincenza Calabrò, Gabriele Iorio, An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, 209 (2002) 519–531
- Ergun Yıldız, Alper Nuhoglu, Bülent Keskinler, Galip Akay, Burhanettin Farizoglu, Water softening in a crossflow membrane reactor, 159 (2003) 139-152
- F. Javier Benitez, Juan L., Acero, Ana I. Leal, 2005, Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling
- Koyuncu, I. (2003). An advanced treatment of high strength opium alkaloid processing industry wastewaters with membrane technology: pretreatment, fouling and retention characteristics of membranes, *Desalination*, 155, 265-275
- Mark D. Williams, Massoud Pirbazari, 2007, Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water
- Mohammadi T., 2004, Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory
- Monica A. James-Smith, Kile Alford, Dinesh O. Shah, 2006, A novel method to quantify the amount of surfactant at the oil water interface and to determine total interfacial area of emulsions
- N.Fakharedine, 2005, Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during aerobic digestion of olive-mill waste waters
- Oktav E., Özer A., 2007. Mikrofiltrasyon işleminin zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği
- Roberts, J. A., Sutton, P. M., 2000. Application of the membrane biological reactor system for combined sanitary and industrial wastewater treatment.
- Scholz, W. and Funchs, W., 2000. Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor
- Shim, J. K., Yoo, I. K., Lee, 2002. Design and operation considerations for wastewater treatment using a flat submerged membrane bioreactor.
- Takao Yamagishi, Jader Leite, Shingo Ueda, Fumio Yamaguchi and Yuichi Suwa, Simultaneous Removal of Phenol and Ammonia by an Activated Sludge Process With Cross-Flow Filtration, December 2000
- T.C. Arnot, R. W. Field, A. B. Koltuniewicz, Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions Part II. Mechanisms and modelling of flux decline, September 1999

- Toraj Mohammadi, Ashkan Esmaeilifar, Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory, 166 (2004) 329-337
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. Calabro, V. ve Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater", *Journal of Membrane Science*,209,519-531.
- Yanqiu Pan, Wei Wang, 2007, Fabrication of carbon membrane and microfiltration of oil-in-water emulsion:An investigation on fouling mechanisms
- Olivieri G., A. Marzocchella, P. Salatino, 2006, Olive mill wastewater remediation by means of *Pleurotus ostreatus*

## ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1982 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum da tamamladı. 2000 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.