

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN SALAMURA ATIKSULARININ**  
**MEMBRAN PROSES İLE ARITILMASI VE**  
**SU GERİ KAZANIMI**

**Bahar ÖZBEY**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2013**



**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN SALAMURA ATIKSULARININ**  
**MEMBRAN PROSES İLE ARITILMASI VE**  
**SU GERİ KAZANIMI**

**Bahar ÖZBEY**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF.DR. BÜLENT KESKİNLER**

**GEBZE**  
**2013**



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/05/2013 tarih ve 2013/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/05/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bahar Özbey'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE

: Prof. Dr. Aziz TANRISEVEN

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

### **TEZİN BAŞLIĞI: ZEYTİN SALAMURA ATIKSULARININ MEMBRAN PROSES İLE ARITILMASI VE SU GERİ KAZANIMI**

**YAZARI: BAHAR ÖZBEY**

Zeytin üretim endüstrisi, üretim esnasında oldukça fazla su tüketimine ihtiyaç duyan bir endüstri dalıdır. Bu işlemler sonucunda açığa çıkan salamura prosesi atıksuları oldukça yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerine sahip olup, önemli miktarda iletkenlik ve askıda katı madde miktarı içermektedir. Bu nedenlerden dolayı atıksuyun hem arıtma süreci zor olmakta hem de arıtma maliyeti yüksek olmaktadır. Literatürde bu tip atıksuların membran teknolojisi ile arıtılması üzerine fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında zeytin entegre tesisinden alınan salamura atıksularının laboratuvar şartlarında sırasıyla kimyasal arıtma ve membran filtrasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında optimum koagülant tipi, çalışma pH'ı, koagülant dozaj miktarı, flokülant tipi ve flokülant dozaj miktarı tayin edilmiştir. Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmalarında ise öncesinde optimum kimyasal arıtma şartları ile arıtımı gerçekleştirilmiş atıksuyun ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon/ters osmoz (NF/RO) membranlarından oluşan ileri arıtım teknolojileri ile arıtılabilirliği incelenerek atıksu deşarj standartları sağlanmıştır. Deneyle sırasında en uygun NF membran tipi, çalışma pH'ı ve RO membran tipi tayin edilmiştir. Yapılan arıtılabilirlik çalışmaları ile toplamda %99,9 KOİ ve %99,2 iletkenlik giderim verimine ulaşılmış ve deşarj standartları sağlanmıştır.

## **SUMMARY**

### **TITLE OF THE THESIS: TREATMENT OF THE TABLE OLIVE BRINE WASTEWATER BY MEMBRANE TECHNOLOGY AND WATER RECOVERY**

**AUTHOR : BAHAR ÖZBEY**

Table olive industry needs a considerable amount of water during the manufacturing process. As a result of the table olive processes, olive brine wastewater is released which has a high value of COD and contains a significant amount of conductivity and suspended solids. Therefore, treatment of the olive brine wastewater is too difficult and also operation cost is too high. Literature studies about the treatment of olive brine wastewater by membrane technologies are limited. In this thesis, treatability of the olive brine wastewater provided from table olive facility is investigated in laboratory using by chemical and membrane filtration processes. In chemical treatability studies, optimum coagulant type, pH, coagulant dosage value, flocculant type and flocculant dosage value are defined. In membrane processes treatability studies, treated wastewater by optimum chemical treatment conditions is investigated with advanced treatment technologies which contain ultrafiltration (UF) and nanofiltration/reverse osmosis (NF/RO) membranes. Consequentially, after the chemical and membrane treatment processes, discharge standards are obtained. During the membrane studies, optimum NF membrane type, operation pH and RO membrane type are defined. As a result of treatability studies, COD and conductivity removal efficiencies are %99,9 and %99,2, respectively.

## TEŞEKKÜR

Her sıkıntıda bana yardımcı olan, üstün bilgi ve engin deneyimleriyle beni yönlendirip bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof.Dr. Bülent KESKİNLER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve hoşgörüsü ile yanımda olan, benden her konuda desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Dr. Nadir Dizge'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana yardım eden arkadaşım Merve Sezen Kurt'a teşekkür ederim.

Benim bu aşamalara gelmemde tartışılmaz katkısı olan, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	4
2 LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1 Zeytin Üretimine Ait Genel Bilgiler	6
2.2 Zeytin Endüstrisi Atıksularının Çevresel Etkileri	9
2.2.1 Toprak Ortamına Çevresel Etkileri	9
2.2.1.1 Toprağın Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Çevresel Etkisi	9
2.2.1.2 Toprağın Kimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisi	10
2.2.1.3 Toprağın Biyolojik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	12
2.2.2 Su Ortamına Çevresel Etkileri	13
2.2.3 Atmosfer Ortamına Çevresel Etkileri	15
2.3 Zeytin Endüstrisinden Kaynaklanan Atıksuların Arıtılması	17
2.3.1 Fiziksel Prosesler	17
2.3.1.1 Dilüsyon	17
2.3.1.2 Sedimentasyon/Çöktürme	18
2.3.1.3 Flotasyon	18
2.3.1.4 Santrifüj	19
2.3.1.5 Filtrasyon	20
2.3.1.6 Membran Teknolojisi	20
2.3.2 Termal Prosesler	23
2.3.2.1 Fiziko-Termal Prosesler	24
2.3.2.2 Tersinmez Termo-Kimyasal Prosesler	27
2.3.2.3 Lagünler	29

2.3.3	Fiziko-Kimyasal Prosesler	30
2.3.3.1	Nötralizasyon	30
2.3.3.2	Çöktürme/Flokülasyon	30
2.3.3.3	Adsorpsiyon	32
2.3.3.4	Kimyasal Oksidasyon Prosesi	34
2.3.3.5	Yaş Oksidasyon Prosesi	36
2.3.3.6	Elektrokimyasal Oksidasyon	36
2.3.3.7	İyon Değişirme	39
2.3.4	Biyolojik Prosesler	39
2.3.4.1	Anaerobik Prosesler	39
2.3.4.2	Aerobik Prosesler	40
2.4	Zeytin Endüstrisi Salamura Atıksularına Ait Literatür Çalışmaları	41
3	MATERYAL VE METOT	45
3.1	Zeytin Salamura Atıksuyunun Karakterizasyon Çalışması	45
3.2	Salamura Atıksuyunun Arıtılabilirlik Çalışması	45
3.2.1	Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları	46
3.2.2	Membran Prosesler İle Arıtılabilirlik Çalışmaları	47
3.2.2.1	UF Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları	47
3.2.2.2	NF/RO Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları	49
3.2.3	Laboratuar Ölçekli Çapraz Akış Filtrasyon (ÇAF) Sistemi	50
3.2.4	Laboratuar Ölçekli Ölü Uçlu Membran Filtrasyon Sistemi	52
3.3	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	54
3.3	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Membranların Genel Özellikleri	55
3.4	Analitik Ölçümler	56
4	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	58
4.1	Optimum Kimyasal Arıtma Koşullarının Tayin Edilmesi	58
4.1.1	Optimum Koagülant Tipinin Belirlenmesi	59
4.1.1.1	PAC-S	59
4.1.1.2	NALCOLYTE 71135	60
4.1.1.3	NALCOLYTE 71241	61
4.1.1.4	ULTRION 71228	62
4.1.1.5	FeCl <sub>3</sub>	63
4.1.1.6	ULTRION 71232	64
4.1.1.7	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	65

4.1.1.8	Optimum Koagülant Tipi Tayini Sonuçları	66
4.1.2	Optimum Çalışma pH'ının Belirlenmesi	68
4.1.2.1	Optimum pH tayini, pH=2	69
4.1.2.2	Optimum pH tayini, pH=3	70
4.1.2.3	Optimum pH tayini, pH=4	71
4.1.2.4	Optimum pH tayini, Ph=4,6	72
4.1.2.5	Optimum pH tayini, pH=7	73
4.1.2.6	Optimum pH tayini, pH=9	74
4.1.2.7	Optimum pH tayini, pH=11	75
4.1.2.8	Optimum Çalışma pH'ının Tayini Sonuçları	76
4.1.3	Optimum Koagülant Dozaj Miktarının Belirlenmesi	78
4.1.3.1	%0,5 Koagülant Dozaj Miktarı	78
4.1.3.2	%0,75 Koagülant Dozaj Miktarı	79
4.1.3.3	%1 Koagülant Dozaj Miktarı	80
4.1.3.4	Optimum Koagülant Dozaj Miktarının Tayini Sonuçları	81
4.1.4	Optimum Flokülant Tipinin Belirlenmesi	83
4.1.4.1	Yüksek Anyonik Polielektrolit Enfloc 330-A Flokülant Deneyi	83
4.1.4.2	Anyonik Polielektrolit Polikim Liba M10115	84
4.1.4.3	Katyonik Polielektrolit 1050 Flokülant Deneyi	85
4.1.4.4	Katyonik Polielektrolit 530-CL Flokülant Deneyi	86
4.1.4.5	Optimum Flokülant Tipi Tayini Sonuçları	87
4.1.5	Optimum Flokülant Dozaj Miktarının Belirlenmesi	89
4.1.5.1	%0,1 Flokülant Dozaj Miktarı	89
4.1.5.2	%0,2 Flokülant Dozaj Miktarı	90
4.1.5.3	%0,3 Flokülant Dozaj Miktarı Deneyi	91
4.1.5.4	%0,4 Flokülant Dozaj Miktarı Deneyi	92
4.1.5.5	Optimum Flokülant Dozaj Miktarı Tayini Sonuçları	93
4.1.6	Kimyasal Arıtılabilirlik Deneyleri Sonuçları	95
4.2	Membran Prosesler ile Arıtılabilirlik Çalışmaları Deneyleri	97
4.2.1	Ultrafiltrasyon Membran Deneyleri	97
4.2.2	NF/RO Prosesi Deney Sonuçları	100
4.2.2.1	Birinci Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları	101
4.2.2.2	İkinci Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları	104
4.2.2.3	Üçüncü Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları	107

5 SONUÇLAR	110
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	118

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

UF	: Ultrafiltrasyon
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
RO	: Ters Osmoz
BOI	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacının
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
AKM	: Askıda katı madde
DAF	: Çözünmüş hava flotasyonu
AOP <sub>s</sub>	: İleri oksidasyon prosesi
ÇAF	: Çapraz akış filtrasyonu
UV	: Ultraviyole
PE	: Polielektrolit
Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
NaCl	: Sodyum klorür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
NaOH	: Sodyum hidroksit
Ca(OH) <sub>2</sub>	: Kalsiyum hidroksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
O <sub>3</sub>	: Ozon
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum oksit
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	: Alüminyum sülfat
OH <sup>-</sup>	: Hidroksil
PAC-S	: Polialüminyum klorür hidroksit sülfat

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2. 1 Salamura siyah zeytin işleme yöntemine ait akım şeması	7
2. 2 Buharlaştırma havuzlarında bekletilen zeytin atıksuyunun kompozisyonu	16
2. 3 DAF ünitesi pilot tesisi şematik diyagramı	19
2. 4 Yanma prosesi akış diyagramı	28
2. 5 Kimyasal oksidasyon arıtma prosesi	35
2. 6 Elektrokimyasal oksidasyon prosesi laboratuvar ölçekli tesis	38
3. 1 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmasına ait deneysel matris	46
3. 2 Kimyasal arıtma deney düzeneği	47
3. 3 Ultrafiltrasyon deney düzeneği fotoğrafı	48
3. 4 Ultrafiltrasyon sisteminin basit akım şeması	49
3. 5 Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminin basit akım şeması	51
3. 6 Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminin fotoğrafı	52
3. 7 Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi	53
3. 8 Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi akım şeması	53
4. 1 PAC-S koagülantı deney fotoğrafı fotoğrafı	60
4.2 NALCOLYTE 71135 koagülantı deney fotoğrafı	61
4. 3 NALCOLYTE 71241 koagülantı deney fotoğrafı	62
4. 4 ULTRION 71228 koagülantı deney fotoğrafı	63
4. 5 FeCl <sub>3</sub> koagülantı deney fotoğrafı	64
4. 6 ULTRION 71232 koagülantı deney fotoğrafı	65
4. 7 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> koagülantı deney fotoğrafı	66
4. 8 Farklı koagülant tipleri %KOİ giderim verimleri	67
4. 9 Farklı koagülant tipleri %AKM giderim verimleri	68
4. 10 Optimum pH tayini, pH=2 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	69
4. 11 Optimum pH tayini, pH=3 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	70
4. 12 Optimum pH tayini, pH=4 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	71
4. 13 Optimum pH tayini, pH=4,6 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	72
4. 14 Optimum pH tayini, pH=7 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	73
4. 15 Optimum pH tayini, pH=9 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	74
4. 16 Optimum pH tayini, pH=11 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	75
4. 17 Optimum çalışma pH'ı tayini %KOİ giderim verimleri	76

4. 18 Optimum çalışma pH'ı tayini %AKM giderim verimleri	77
4. 19 %0,5 koagülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	79
4. 20 %0,75 koagülant dozaj miktarı, koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	80
4. 21 %1 koagülant dozaj miktarı, koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	81
4. 22 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini %KOİ giderim verimleri	82
4. 23 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini %AKM giderim verimleri	82
4. 24 Yüksek anyonik PE Enfloc 330-A koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	84
4. 25 Anyonik PE Polikim M10115 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	85
4. 26 Katyonik PE 1050 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	86
4. 27 Katyonik PE 530-CL koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	87
4. 28 Farklı flokülant tipleri %KOİ giderim verimleri	88
4. 29 Farklı flokülant tipleri %AKM giderim verimleri	88
4. 30 %0,1 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	90
4. 31 %0,2 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	91
4. 32 %0,3 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	92
4. 33 %0,4 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı	93
4. 34 Optimum flokülant dozaj miktarı tayini %KOİ giderim verimleri	94
4. 35 Optimum flokülant dozaj miktarı tayini %AKM giderim verimleri	94
4. 36 Herbir optimum kimyasal arıtma koşulu için %KOİ giderim verimi	96
4. 37 Herbir optimum kimyasal arıtma koşulu için %AKM giderim verimi	96
4. 38 UF sistemi akı-zaman grafiği	98
4. 39 Yıkama öncesi ve sonrası UF akı kıyaslaması	99
4. 40 UF besleme suyu (solda),UF süzüntü suyu (sağda)	100
4. 41 UF sistemi toplam % KOİ giderim verimi	100
4. 42 Birinci aşama NF270 ve NP010 zaman-akı grafiği	101
4. 43 Birinci aşama NF deneyleri %KOİ giderim verimi	102
4. 44 Birinci aşama NF deneyleri % İletkenlik giderim verimi	103
4. 45 İkinci aşama pH=3, pH=7, pH=9 akı-zaman grafiği	104
4. 46 İkinci aşama NF deneyleri %KOİ giderim verimi	105
4. 47 İkinci aşama NF deneyleri %iletkenlik giderim verimi	106
4. 48 İkinci aşama pH=7 süzüntü suyu fotoğrafı	107
4. 49 Üçüncü aşama RO deneyleri %KOİ giderim verimi	108
4. 50 Üçüncü aşama RO deneyleri %iletkenlik giderim verimi	108

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1. 1 Farklı prosesler için kg zeytin üretimi başına açığa çıkan atıksu hacmi	2
1. 2 Doğal siyah zeytin üretiminden kaynaklanan atıksu özellikleri	2
2. 1 Nanofiltrasyon sistemine ait besleme ve süzüntü suyu kalite parametreleri	22
2. 2 Nanofiltrasyon sistemine ait tasarım ve işletme parametreleri	22
3. 1 Ham salamura atıksuyuna ait karakterizasyon	45
3. 2 Laboratuvar ÇAF sistemi teknik özellikleri	50
3. 3 Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemine ait teknik özellikler	54
3. 4 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan koagülant ve flokülantlar	55
3. 5 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	55
3. 6 Ultrafiltrasyon modülüne ait teknik özellikler	56
3.7 Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarına ait teknik özellikler	56
4. 1 PAC-S koagülant deneyi analiz sonuçları	60
4.2 NALCOLYTE 71135 koagülant deneyi analiz sonuçları	61
4. 3 NALCOLYTE 71241 koagülant deneyi analiz sonuçları	62
4. 4 ULTRION 71228 koagülant deneyi analiz sonuçları	63
4. 5 FeCl <sub>3</sub> koagülant deneyi analiz sonuçları	64
4. 6 FeCl <sub>3</sub> koagülant deneyi analiz sonuçları	65
4. 7 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> koagülant deneyi analiz sonuçları	66
4. 8 Optimum koagülant tipi tayini analiz sonuçları	67
4. 9 Optimum pH tayini, pH=2 deneyi analiz sonuçları	69
4. 10 Optimum pH tayini, pH=3 deneyi analiz sonuçları	70
4. 11 Optimum pH tayini, pH=4 deneyi analiz sonuçları	71
4. 12 Optimum pH tayini, pH=4,6 deneyi analiz sonuçları	72
4. 13 Optimum pH tayini, pH=7 deneyi analiz sonuçları	73
4. 14 Optimum pH tayini, pH=9 deneyi analiz sonuçları	74
4. 15 Optimum pH tayini, pH=11 deneyi analiz sonuçları	75
4. 16 Optimum pH tayini toplu analiz sonuçları	76
4. 17 %0,5 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	79
4. 18 %0,75 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	80
4. 19 %1 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	81
4. 20 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini toplu analiz sonuçları	81

4. 21 Yüksek anyonik PE Enfloc 330-A deneyi analiz sonuçları	84
4. 22 Anyonik PE Polikim Liba M10115 deneyi analiz sonuçları	85
4. 23 Katyonik PE 1050 deneyi analiz sonuçları	86
4. 24 Katyonik PE 530-CL deneyi analiz sonuçları	87
4. 25 Optimum flokülant cinsi tayini toplu analiz sonuçları	87
4. 26 %0,1 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	90
4. 27 0%,2 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	91
4. 28 %0,3 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	92
4. 29 %0,4 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları	93
4. 30 Optimum flokülant dozaj miktarı tayini toplu analiz sonuçları	93
4. 31 Kimyasal arıtılabilirlik deneyleri optimum çalışma koşulları	95
4. 32 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları % giderim verimi sonuçları	95
4. 33 UF prosesi analiz sonuçları,	99
4. 34 Birinci aşama NF270 ve NP010 analiz sonuçları	102
4. 35 İkinci aşama ph=3, pH=7, pH=9 analiz sonuçları	105
4. 36 Üçüncü aşama SW30 ve BW30 analiz sonuçları	107
4. 37 Gıda Sanayii (Sebze, Meyva Yıkama ve İşleme Tesisleri-SKKY Tablo 5.9)	109

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Anlamı ve Önemi

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

Zeytin üretim endüstrisi, üretim esnasında oldukça fazla su tüketimine ihtiyaç duyan bir endüstri dalıdır. Suyun önemli bir kısmı sofralık zeytin üretiminde, zeytin işleme ve ambalajlamada, zeytinyağı üretiminde, ezme üretiminde ve zeytin depolarında kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda açığa çıkan atıksu oldukça yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerine sahip olup, önemli miktarda iletkenlik ve askıda katı madde (AKM) miktarı içermektedir. Söz konusu atığın organik içeriğini yağlar, polialkoller, gliserin, şekerler, proteinler, organik asitler, fenolik bileşikler, tanin ve pektin oluşturmaktadır.

Sofralık zeytin üretimi sırasında farklı hacimlerde atıksu oluşmaktadır (0,5-6 L atıksu/kg zeytin). Her yıl, dünya genelinde 1,9 milyon ton sofralık zeytinin işlenmesiyle 1,0-11,7 milyon ton aralığında atıksu açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan atıksu hacimleri, üretimi yapılan son ürün cinsine bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 1.1'de farklı sofralık zeytin üretim prosesleri için üretilen kg zeytin başına açığa çıkan atıksu miktarı (L) verilmektedir.

**Çizelge 1. 1** Farklı prosesler için kg zeytin üretimi başına açığa çıkan atıksu hacmi (L)

Sofralık Zeytin Üretim Yöntemleri	Alkali Çözelti	Fermentasyon Atıksuyu (Salamura Atıksuyu)	Yıkama	Ambalaj Salamura Atıksuyu	Toplam
İspanyol Usulü	0,5	0,5	0,5-2,0	0,5	2,0-3,5
İşlenmemiş Yeşil Zeytin	-	0,5	-	0,5	1,0
Kaliforniya Usulü Yeşil Zeytin	0,5	0,5	0,5-2,0	0,0-0,5	1,5-3,5
Kaliforniya Usulü Siyah Zeytin	0,5-2,5	0,5	0,5-3,0	0,0-2,0	2,0-6,5
Doğal Siyah Zeytin	-	0,5	-	0,5	1,0

Yalnızca fermentasyon prosesinin kullanıldığı işletmelerde atıksu içeriğini sadece salamura atıksuları oluşturmaktadır. Bu tip atıksular özellikle yüksek organik kirletici içeriğine sahip olmaktadır. Bu prosten kaynaklanan atıksuların genel bir karakterizasyonu Çizelge 1.2’de verilmiştir.

**Çizelge 1. 2** Doğal siyah zeytin üretiminden kaynaklanan atıksu özellikleri

Parametre	Farklı Bölgelerden Alınan Salamura Atıksuyu
pH	3,6-4,4
Tuz (g NaCl/L)	56,0-77,0
Çözülmüş Organik Katı (g/L)	95,3-118,8
BOİ <sub>5</sub> (g O <sub>2</sub> /L)	34,8-38,3
Polifenol (g/L)	3,2-5,1

Yüksek organik madde ve tuz içeriği, geleneksel arıtma sistemleri için ciddi problemler oluşturmaktadır. Sofralık zeytin üretiminden kaynaklanan atıksular, kimyasal içeriğinden dolayı geleneksel arıtma metodlarının verimliliğini azaltmaktadır. Atıksuda yer alan polifenol ve sodyum (Na) içeriği en önemli kirletici bileşenler olarak gösterilmektedir (Deligiorgis ve ark., 2008).

Sofralık yeşil zeytin üretiminden açığa çıkan fermentasyon salamura atıksuları toplam atıksu hacminin %22’sini oluştururken, organik kirletici yükünün %70’ini oluşturmaktadır. Fizikokimyasal arıtma ile salamura atıksularının kirletici yükünün

(KOİ) yalnızca %20-25'i artırılmaktadır. Polifenol ve tuz içeriğinin yüksek olmasından dolayı biyolojik aktivite inhibe olmakta ve biyolojik arıtma teknolojilerinde yüksek verim elde edilememektedir (Cappeletti ve ark.). Bundan dolayı halofilik bakteri kullanan biyolojik arıtma veya membran filtrasyon yöntemleri gibi çeşitli arıtma metodları geliştirilmelidir (Konig ve ark., 2012).

Membran prosesler ile atıksu tekrar kullanılabilir hale getirilmektedir. Özellikle su kaynaklarının kısıtlı olduğu bölgelerde ve su sarfiyatı çok fazla olan endüstrilerde önemli altyapı yatırımları yapılmadan, evsel atıksuların ve kötü kalitedeki yüzeysel suların tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak dikkate alınmaktadır. Ayrıca su tüketiminde tasarruf sağlanması amacıyla proses sularının geri kullanımı da gittikçe artmaktadır. Atıksuların tekrar kullanımını sağlayan arıtma teknolojilerinden “Membran Prosesler” kalitesiz suların, evsel ve proses atıksuların tekrar kullanımını mümkün kılarak alternatif su kaynağı olarak değerlendirilmelerini sağlamaktadır.

Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir taraftan diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır. Membran ayırma teknolojilerinde akışı sağlamak için itici bir kuvvete ihtiyaç duyulmaktadır. Basınç farkı, kimyasal potansiyel farkı, elektriksel potansiyel farkı, sıcaklık farkı gibi itici güçler yardımıyla kütle transferi gerçekleşmektedir. En yaygın kullanılan itici kuvvet basınçtır.

Ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF) ve nanofiltrasyonda (NF) itici kuvvet tamamen basınçtır. Ters osmoz (RO) prosesinde ise itici kuvveti kısmen basınç kısmen de konsantrasyon oluşturmaktadır. Membran prosesler arasındaki temel fark membranın gözenek boyutundaki farklılıklardır.

RO sisteminde temiz suyu kirli sıvıdan ayıran yarı geçirgen bir membran vardır. Kirli tarafa bir basınç uygulandığında kirli taraftaki su membrandan temiz tarafa doğru difüze olur. RO prosesi atıksudan  $10^{-1}$  ile  $10^{-3}$  mikron boyutundaki partikül ve çözünmüş maddeleri ayırmada kullanılır. En küçük gözenek boyutuna sahip olan ve bu yüzden çok yüksek basınca ihtiyaç duyan RO prosesinin en yaygın uygulama alanı deniz suyu veya tuzlu sudan içme suyu elde edilmesidir. UF ve MF

proseslerinde membranların gözenek boyutları daha büyük olduğundan ayırma işlemi için daha düşük basınca ihtiyaç duyulmaktadır. UF prosesinde 0,1-0,01 µm büyüklüğündeki partiküller tutulur. UF prosesi, RO yada NF prosesi öncesi ön arıtım kademesi olarak kullanılır. Nanofiltrasyon prosesi membran gözenek çapı açısından RO ile UF arasında bulunmaktadır. NF membranları, RO'dan daha düşük basınçlarda işletilmekte ve RO'a göre daha düşük kalitede su vermektedir. NF membranlarındaki kirlenici giderim mekanizması, RO gibi çözünme-difüzyon modeline göre olmaktadır. Fakat RO ile karşılaştırıldığında çok değerlikli iyonlar için daha iyi seçicidir ve daha yüksek akıya sahiptir (Çevik N., 2006).

## 1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Yüksek lisans tez çalışmasında zeytin entegre tesisinden alınan salamura atıksularının laboratuvar şartlarında sırasıyla kimyasal arıtma ve membran filtrasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiştir.

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarının ana amacı optimum kimyasal arıtma prosesinin tayin edilmesidir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant tipi, pH, koagülant dozaj miktarları, flokülant tipi ve flokülant dozaj miktarları optimize edilmiştir. Koagülant tipi olarak ticari koagülantlardan PAC-S (Rapidfloc-1223), NALCOLYTE 71135, NALCO 71241, ULTRION 71228, FeCl<sub>3</sub>, ULTRION 71232 ve Alüminyum sülfat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) kullanılmıştır. pH çalışmaları 2, 3, 4, 4.6, 7, 9 ve 11 olmak üzere yedi farklı pH aralığında gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamalarında baz olarak kireç (Ca(OH)<sub>2</sub>) ve asit olarak hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Koagülant dozaj miktarlarının optimizasyonunda %0,5, %0,75 ve %1 dozaj miktarı ilave edilmiştir. Flokülant cinsi olarak anyonik ticari flokülantlardan M10115, ENFLOC 330-A ve katyonik ticari flokülantlardan 1050, 530-CL seçilmiştir. Flokülant dozaj miktarlarının optimizasyonunda %0,1, %0,2 %0,3 ve %0,4 dozaj miktarında çalışılmıştır. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları sonrasında arıtılan atıksu numularında AKM, KOİ, pH ve iletkenlik parametreleri takip edilmiş ve optimum KOİ ve AKM giderim verimi tayin edilmiştir.

Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmalarının ana amacı ileri arıtım teknolojilerinin kullanılarak atıksu deşarj standartlarının sağlanmasıdır. Membran

prosesler ile arıtılabilirlik çalışmalarında, öncesinde kimyasal arıtıma tabii tutulan atıksuyun ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon/ters osmoz filtrasyonu ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Ultrafiltrasyon çalışmalarında, kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda elde edilen üst faz kullanılmıştır. Deneyle esnasında IMT'den temin edilen içi boş fiber membran (hollow fiber) modülü kullanılmıştır. Deneyle sırasında birer dakika arayla akı takibi gerçekleştirilmiştir. UF prosesi deneyle sonrasında atıksuya ait KOİ, AKM, pH ve iletkenlik parametreleri analizlenmiştir. NF/RO membran prosesiyle arıtılabilirlik çalışmaları ise üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ultrafiltrasyon prosesinden elde edilen süzüntü suyu yüksek basınçlı çapraz akışlı filtrasyon sistemine tabii tutularak ileri arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada nanofiltrasyon membranları olarak NF270 ve NP010 düz tabaka tip membranlar kullanılmış olup membran tipi seçilmiştir. İkinci aşamada ölü uçlu (dead end) filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Bu aşamada, birinci aşama nanofiltrasyon sisteminden elde edilen süzüntü suyu ikinci kademe nanofiltrasyona tabii tutulmuştur. Bu basamakta NF270 düz tabaka membran kullanılmış olup farklı pH'ların (pH=3, 7 ve 9) akı, KOİ ve iletkenlik giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci aşamadan elde edilen süzüntü suyu kalite değerleri ve sistem akı değerleri göz önünde bulundurularak optimum pH çalışma aralığı belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise, ikinci aşamadan elde edilen süzüntü suyunun arıtılarak deşarj standartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Bu kapsamda BW30 ve SW30 düz tabaka tip RO membranları kullanılmış olup membran tipi tayin edilmiştir. Çalışma süresince hassas terazi aracılığıyla bilgisayarda birer dakika arayla akı takibi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü suyu numunelerine KOİ, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

## 2 LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Zeytin Üretimine Ait Genel Bilgiler

Zeytin (*Olea europeaeal*) dünyanın tropik ve sub-tropik bölgelerinde yetiştirilmekte olup meyveleri yağ üretiminde ve sofralık olarak kullanılabilen önemli bir meyve türüdür. Sofralık zeytin işleme İspanya, Türkiye, Yunanistan ve diğer Akdeniz ülkeleri tarafından çok uzun zamandır uygulanmakta olan bir endüstridir. Bu yüzyılın başından itibaren bu ülkelere, Amerika Birleşik Devletleri ile birlikte başka ülkeler de katılmış olup, sofralık zeytin üretimi dünya genelinde gelişen bir endüstri haline gelmiştir (Garrido Fernandez ve ark.,1997).

TS 774 “Yemelik Zeytinler” standartına göre Domat, Memeli, Memecik, İzmir sofralık, Çelebi, Çilli, Ayvalık ve Samanlı çeşitlerinin sofralık yeşil zeytin üretimi için uygun çeşitler olduğu, Gemlik, Edincik-Su, Karamürsel-Su, Samanlı, Memecik, Uslu ve Ayvalık çeşitlerinin ise sofralık siyah zeytin işlemeye uygun çeşitler olduğu belirtilmektedir.

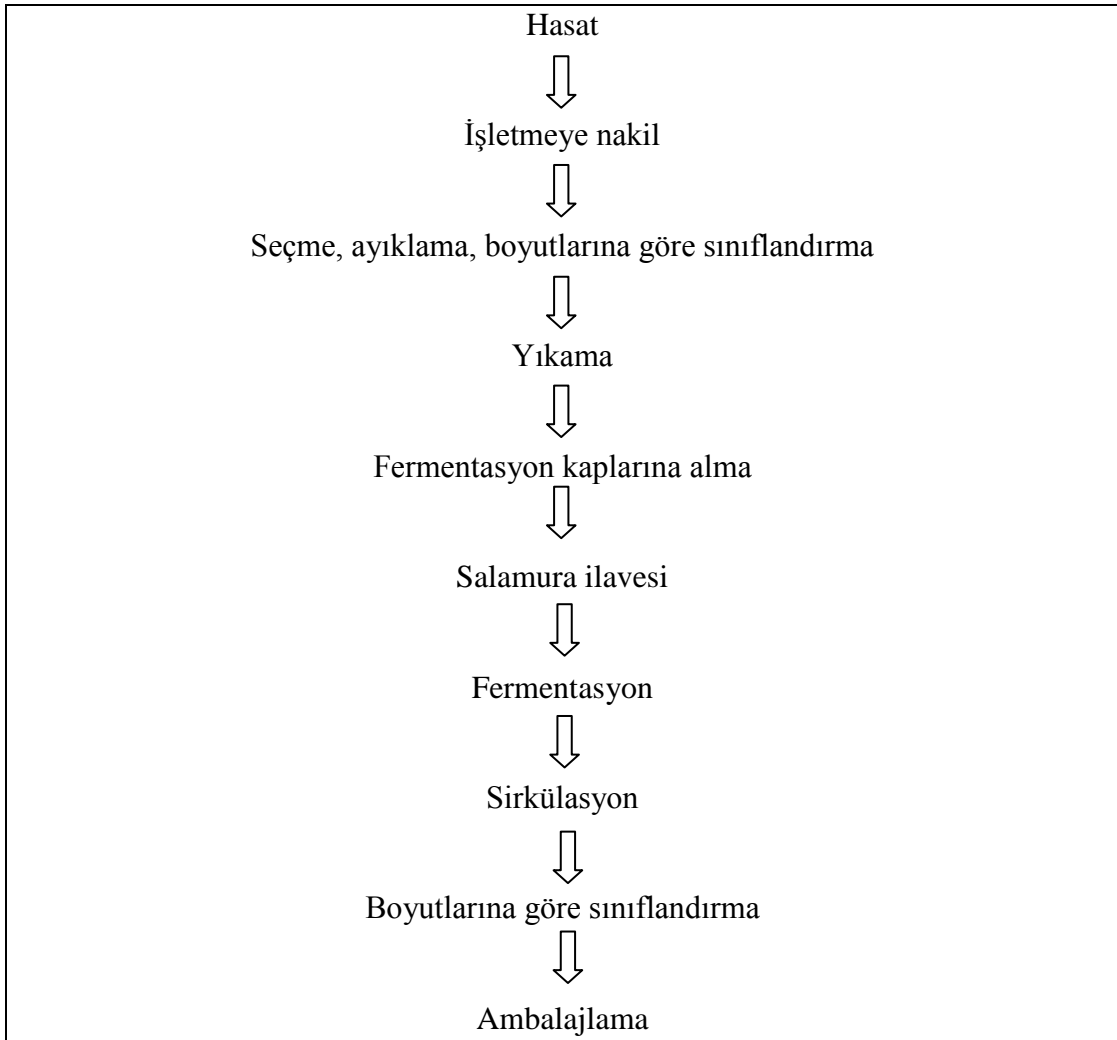
Zeytin, tarım ürünleri arasında endüstriyel önemi olan bir üründür. Türkiye’de mevcut tarım alanlarının %2,7’sini zeytinliklerin oluşturduğu ve yaklaşık 100.000.000’a varan ağaç varlığı ile ülkemizin dünyada 4. sırada yer aldığı belirtilmiştir (Biricik 2004, Şahan 2004). Türkiye’de dane zeytin üretimi, zeytin ve diğer sert kabuklu meyveler toplam üretiminin %31,8’ini oluşturmaktadır. Türkiye’de zeytin alanları, 2000 yılından sonra devlet tarafından verilen sertifikalı fidan ve bahçe tesisi desteği ile %21 artarak, zeytincilik yapılan alanlar işlenen toplam tarım alanlarının %3,4’üne ulaşmıştır (Tunalıoğlu, 2009).

Sofralık zeytin günümüzde; Yunan usulü doğal siyah zeytin üretimi, İspanyol usulü yeşil zeytin üretimi ve Kaliforniya usulü zeytin üretimi olmak üzere 3 farklı yöntem ile işlenmektedir. Yunan usulü doğal siyah zeytin, ülkemizde alkali uygulaması olmaksızın doğal fermentasyon yolu ile üretilen ve Gemlik yöntemi olarak bilinen salamura siyah zeytin tipini ifade etmektedir. Bu tip zeytinin en önemli üreticisi Türkiye (%24-27) olup, onu Yunanistan (%18-21) izlemektedir. 1960

yılından sonra bu tip zeytin üretimi azalmasına rağmen halen dünya sofralık zeytin üretiminin %30'unu oluşturmaktadır (Tassou ve ark., 2002).

Doğal siyah zeytinler, tam olgun veya tam olgunluğa ulaşmaya yakın durumda hasat edilen üretim bölgesine, zamana ve çeşidine göre değişmekle beraber kırmızı-siyah, koyu menekşe, yeşilimsi-siyah veya koyu kestane renkli meyvelerden elde edilen ürünler olarak tanımlanmaktadır (Garrido Fernandez ve ark., 1997; Aktan ve Kalkan, 1999).

Salamura siyah zeytin üretim basamakları Şekil 2.1.'de özetlenmiştir.



**Şekil 2. 1** Salamura siyah zeytin işleme yöntemine ait akım şeması (Aktan ve Kalkan, 1999)

Siyah zeytin üretiminde klasik yöntem olarak geçen salamura yönteminin ilk aşaması hasattır. Zeytin hasadında en önemli faktör, zeytin çeşidinin özelliklerine

göre en uygun hasat zamanının belirlenmesidir. Toplama kolaylığı nedeni ile zeytinler aşırı olgun zamanında toplandıklarında, işleme aşamasında zeytine uygulanan çeşitli işlemler kaliteyi olumsuz etkilemektedir. Zeytinin yapısı gevşek olmakta, keçeleşme görülmekte, yağ asitlerinin oksidasyonu sonucunda yüksek asitlikten ileri gelen acılık ve ağır bir tat meydana gelmektedir. Tüm bu olumsuzlukları engellemek için her zeytin çeşidi için en uygun hasat zamanının belirlenmesi ve üreticilerin de buna dikkat etmesi gerekmektedir. Salamura yöntemi için önerilen, zeytinlerin kıızıldan siyaha dönme aşamasında ve kırışıklıkların meydana gelmesinden önce hasat edilmesidir. Siyah rengin tam olarak oluşumuna kadar beklenmesi önerilmemektedir. Siyah renk, fermantasyon sırasında zaman zaman sisteme verilecek hava ile sağlanmaktadır.

Usulüne uygun olarak ve tam zamanında hasat edilen zeytinlerin işletmeye nakli hemen yapılmalıdır. Zeytinlerin işletmeye nakilleri derin olmayan, delikli plastik kasalarda yapılmalıdır. İşletmeye ulaştırılan zeytinler vakit kaybetmeksizin ön hazırlık işlemlerine tabii tutulur. Bu amaçla ayıklama işlemleri yapılır. Ayıklama işleminden sonra yıkanarak toz, toprak ve mikroorganizma yükünden arındırılmış olan zeytinler fermantasyon tanklarına veya beton havuzlara alınır. Tank veya beton havuzlara temiz ve süzölmüş %10'luk salamura doldurulup üzerlerine ağırlık konulur. Böylece başlayan fermantasyon süreci ile zeytinde acılığın yok oluşu ve yenme durumuna gelmesi 7-9 ay sürer. Bu süre boyunca tuz kontrolleri yapılarak düşen tuz oranı %10'a tamamlanır. pH kontrolleri yapılır. Yüzeyde gelişen maya ve küf tabakası sık sık temizlenmelidir. Fermantasyonu tamamlayan zeytinler renkleri açılmış pembe, şarap rengi veya vişne rengi olmuştur. Zeytinlerin kararması için sistem bir miktar havalandırılır. Havalandırmanın ardından zeytinlere pH'ı 4,5'a ayarlanmış %8'lik salamura ilave edilerek ambalajlanırlar.

Zeytin üretimi iki farklı fermentasyon tipi kullanılarak gerçekleştirilmektedir:

1. Az veya çok anaerob ortamda gerçekleşen geleneksel fermentasyon,
2. Son dönemlerde İspanyol araştırmacılar tarafından geliştirilen aerob fermentasyon.

Doğal fermentasyon ile salamura siyah zeytin üretiminde meyvelere alkali uygulanmadığı için suda çözünen maddelerin salamuraya geçişinin çok yavaş olduğu ve olgunlaşmanın oldukça uzun sürdüğü belirtilmektedir (Garrido Fernandez ve ark., 1997).

## **2.2 Zeytin Endüstrisi Atıksularının Çevresel Etkileri**

### **2.2.1 Toprak Ortamına Çevresel Etkileri**

Geçmişten günümüze zeytin endüstrisi atıksularının toprak üzerindeki çevresel etkilerine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Bu atıksuların arazi üzerinde kontrolsüz bir biçimde bertarafı koku kirliliğine neden olmakta ve toprak üzerinde patojenik bir etki oluşturmaktadır. Uygun olmayan bertaraf yöntemleri sonucunda mikroorganizmalar için çevresel koşullar, ortamdaki toprak-hava ve hava-su dengesi değişmektedir. Dolayısıyla toprağın verimliliği düşmektedir. Bununla birlikte atıksuyun toprak üzerinde uygun yöntemlerle bertaraf edilmesiyle toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri olumlu yönde değişebilmektedir.

#### **2.2.1.1 Toprağın Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Çevresel Etkisi**

Gözeneklilik, toprak boşluk hacminin toplam boşluk hacmine oranıdır. Gözenekler vasıtasıyla toprak çevreden su ve hava transferi yapmaktadır. Bu transfer fauna ve toprağın mikroflorasının gelişimi için zorunludur.

Cox L. ve ark. (1997) zeytin karasuyu atıksularının, killi toprak kolonlarında toprak gözenekliliği üzerine etkilerini araştırmıştır. Üç yıl boyunca iki farklı dozda zeytin karasuyu uygulanan killi topraklar (düşük doz: 300 mL/m<sup>2</sup>.yıl, yüksek doz: 600 mL/m<sup>2</sup>.yıl) toprak kolonlarına doldurulmuştur. Zeytin karasuyu ilavesinin toprağın organik karbon içeriğinde bir artış meydana getirdiği, yapılan civa intrüzyon porozimetre (MIP) ve elektron tarama mikroskopisi (SEM) ile toprak gözenekliliğinde bir düşüş meydana getirdiği raporlanmıştır. MIP ve SEM verileri, porozitede meydana gelen azalmanın birincil olarak büyük gözeneklerin (yarıçap>1 µm) küçülmesinden ve küçük gözeneklerde (yarıçap<0,1 µm) meydana gelen önemli

artıştan kaynaklandığını göstermektedir (Cox L. et al., 1996). Benzer sonuçlar Zenjari B. ve Nejmeddine A. (2001) tarafından da raporlanmıştır. Gözeneklerde meydana gelen bu değişmelere zeytin karasuyundaki askıda, çözülmüş organik maddelerin ve tuzların neden olduğu bildirilmiştir. Toprağın zeytin karasuyuna maruz kalmasıyla birlikte toprakta bulunan karbonat minerallerinin çözünme ve çözünmeme oranlarının değiştiği gözlenmiştir.

Atıksuyun açık arazi üzerine uygulanmasıyla, ilk başlarda toprağın yüzey tabakasının mikroporozitesinde (gözenek $<50 \mu\text{m}$ ) bir azalma meydana gelmektedir. Kış mevsimi sonunda ise mikrobiyal aktivitenin yeniden başlamasıyla birlikte mikroporozitede, ham toprağa kıyasla önemli miktarda bir artış görülmektedir. Makroporozite (gözenek $>50 \mu\text{m}$ ) oranı ise uygulanan atıksu miktarına bağlı olarak artmaktadır. Yine de, aşırı atıksu uygulama dozları ( $>200 \text{ m}^3/\text{ha}$ ) özellikle killi topraklarda, porozitenin düşmesiyle beraber yapısal bir zarara neden olmaktadır.

### 2.2.1.2 Toprağın Kimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisi

**Asidite:** Levi-Minzi R. ve ark. (1992) alkali özellikli bir toprağa 135 günlük bir periyotta çeşitli miktarlarda atıksu (80, 160, and  $320 \text{ m}^3/\text{ha}$ ) uygulayarak, toprağın asidite değişimini incelemiştir. Atıksu sahip olduğu asidik yapısından dolayı, uygulamadan kısa bir süre sonra toprağı asitleştirici etki göstermiştir. Asidik özellikli topraklarda ise, atıksuyun toprağa uygulamasından önce kireç ile pH'ının nötrale edilmesi tavsiye edilmiştir.

**Tuzluluk:** Zeytin karasu atıksuyu toprağın katyon değiştirme kapasitesine zarar verebilecek birçok asit, mineral ve organik madde içermektedir. Atıksu ile kirlenen alkali bir toprakta, potasyum ve sodyumun toprak katyonları ile yer değiştirmesinden dolayı toprakta yüksek seviyelerde tuzluluk oluşmakta, toprak C/N oranında artış gözlenmektedir.

Sierra ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, 10 yıl boyunca kontrolsüz bir şekilde atıksu bertarafı yapılan arazinin karakterizasyonu üzerinde çalışmıştır. Çalışma alanı, sızdırmaz tabaka içermeyen birçok evaporasyon havuzundan oluşmaktadır. Atıksu bertarafı için kalkerli toprağın medya olarak kullanılması,

atıksuyun topraktan geçmesi esnasında pH'ının nötralize edilmesine izin vermiştir. Toprak karbonat alkalinitesi ile atıksu asiditesi dengelendiği bildirilmiştir. Bu esnada karbonatlar, bikarbonat formuna dönüşmekte ve daha derin tabakalarda birikmektedir. Dolayısıyla tuzlulukta ve çözünebilir fenolik bileşik miktarlarında artış meydana geldiği raporda bildirilmiştir.

**İnorganik Kimyasal Bileşenler:** Atıksuyun kalkerli toprak üzerindeki etkilerini çalışmak için bir dizi inkübasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk inkübasyon deneyi ile atıksuyun, kalkerli toprakta azot transferi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deney periyodunun ilk yarısında (6 hafta)  $\text{NO}_3^-$  oluşumunda bir azalma görülmüştür. İkinci inkübasyon deneyinde atıksuyun kalkerli topraklarda sülfür transferine olan etkisi üzerinde durulmuştur. Yapılan çalışmada ham atıksu ilavesi yanında, organik maddelerinden arındırılmış atıksu ve deiyonize atıksu da test edilmiştir. Organik maddelerden arındırılmış atıksu  $\text{S-SO}_4^{-2}$  oluşumunda az bir inhibitör etki gösterirken deiyonize edilmiş atıksu en düşük seviyede  $\text{S-SO}_4^{-2}$  oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca atıksu uygulaması, topraktaki Mg konsantrasyonunu azaltmıştır.

**Organik Kimyasal Bileşenler:** Zeytin endüstrisi atıksuyunda yer alan organik madde toprakta bulunan mikroorganizmalar tarafından kolayca indirgenebilmektedir. Organik maddenin bozunması, koku ve patojenik etkiye neden olabilecek uçucu maddelerin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Organik maddenin mineralizasyonu toprakta bulunan  $\text{NO}_3\text{-N}$  miktarını arttırmakta ve dolayısıyla bitkiler tarafından alınan  $\text{NO}_3\text{-N}$  miktarını yükseltmektedir. Aynı zamanda atıksu fototoksositeye neden olan fenoller bileşenleri içermektedir. Fenollerin biyokonversiyonu biyosentez için çok önemlidir.

Zenjari B. ve Nejmeddine A. (2001) yaptıkları çalışmada atıksuyun killi toprak profilinin kimyasal özelliklerine etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmada, killi toprağın çok iyi bir absorpsiyon/adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. İlk infiltrasyon ile %99 nutrient ve %99 fenol giderimi elde edilmiştir. Buna karşılık, ikinci infiltrasyon sonrası, toprağın anyonları absorblama/adsorplama kapasitesi dolmuştur. Bu esnada, atıksu yer altına doğru süzülürken fenol konsantrasyonu artış

göstermiş ve bunun da yeraltı suları için bir kontaminasyon riski oluşturduğu bildirilmiştir.

### 2.2.1.3 Toprağın Biyolojik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

**Mikrobiyal Hareket:** Toprağa deşarj edilen zeytin endüstrisi atıksuyu mikroorganizmalar, böcekler, larvalar ve solucanlar tarafından metabolize edilmektedir. Bunun sonucunda humik veya fulvik bileşenler olarak bilenen kompleks aromatik moleküllerinden oluşan bir karışım açığa çıkmaktadır. Literatürde atıksuyun topraktaki mikroorganizmalara ve omurgasız komünitesine etkileri üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Kontrollü bir atıksu bertarafının mikroorganizmaların popülasyonu üzerinde pozitif bir etkisi bulunmaktadır. Buna göre, hiç atıksu nüfus etmemiş bir toprağa göre, kontrollü atıksu deşarjı yapılan bir toprakta mikroorganizmaların sayısı 15 gün sonra 2,5 katına, 100 gün sonra 2,3 katına çıkmıştır. Mikroflora ve/veya mikrofaunadaki bu artış ile birlikte solunum aktivitesi de %100'den daha fazla olacak şekilde artış göstermiştir. Kontrollü atıksu deşarjının mantar, aktinobakteri, N<sub>2</sub> tutucu bakteri ve sellülotik bakteri popülasyonu üzerine pozitif bir etkisi bulunmaktadır. 15 günlük bir uygulamanın ardından nitrit ve nitrat bakterileri üzerinde negatif bir etki gözlenmektedir. Buna rağmen, 100 gün sonrasında nitrat bakterilerinin popülasyonu hiç atıksu uygulanmamış toprağa göre daha fazladır. Yine de, kontrolsüz atıksu bertarafı toprağın ekolojik dengesine zarar vermektedir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

**Bitkiler/Ekinler Üzerindeki Etkileri:** Atıksu ilavesinin tahıllara, asmalara, diğer zeytin ağaçlarına ve fotosentez yapan bitkilere tarımsal etkisi üzerine yapılmış olan birçok çalışma bulunmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksularının birçok farklı tohumun filizlenmesi ve çeşitli sebze türlerinin büyümesi üzerinde inhibe edici etkisi olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda ham atıksuyun bitkiler üzerine direkt uygulanması yaprak ve meyve dökülmesine neden olmaktadır. Ayrıca atıksuyun fitotoksisitesi, genellikle atıksuyun depolanması esnasında mikrobiyal ara ürünler sırasınca üretilen asetik asit ve formik asit gibi bazı organik asitlerin ve fenolik bileşenlerin varlığına bağlı olmaktadır.

Perez D.J. ve ark. (1986) tarafından yapılan bir çalışmada, atıksuyun tohum çimlenmesi ve farklı sebze türlerinin büyümesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada ham atıksu, organik maddeleri giderilmiş atıksu ve deiyonize edilmiş atıksu olmak üzere üç farklı konsantrasyonda atıksu kullanılmıştır. Sonuçlar genel olarak her üç farklı konsantrasyondaki atıksuyun tohum çimlenmesi ve bitki büyümesi üzerinde inhibitör etkisi olduğunu göstermiştir. Farklı konsantrasyonlardaki atıksular arasında, ham atıksuyun en büyük negatif etkiye sahip olduğu, bunu deiyonize edilmiş atıksuyun ve organik maddelerinden arındırılmış atıksuyun takip ettiği raporda bildirilmiştir.

Otların atıksuyun fototoksiste etkilerine karşı hassas olduğu görülürken, zeytin ağaçlarında buna benzer durumlar görülmemektedir. Kış periyodu süresince zeytin ağacının kökleri inaktif olduğundan dolayı, zeytin ağaçlarının gelişiminde herhangi bir inhibitör etkisi gözlenmemektedir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Atıksuların direkt toprağa uygulanması, atıksuyun bertarafı ve içerdiği mineral, organik bileşenlerinin gübre olarak kullanımının ucuz bir yolu olmasına rağmen kontrolsüz bertaraf toprak için kirlilik kaynağı oluşturmakta ve olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır (Albuquerque J.A. ve ark., 2004).

### **2.2.2 Su Ortamına Çevresel Etkileri**

Geçmiş zamanlarda zeytin endüstrisi atıksuları alıcı su ortamlarında neden olduğu negatif etkilere rağmen nehir veya dere yakınlarına deşarj edilmekteydi. Bunun sonucunda İspanya’da, İtalya’da ve Fas’ta yer alan birçok akarsu anoksik hale gelmiştir. 1982 yılında, İspanya’da düzenlenen bir yasa ile zeytin endüstrisi atıksularının nehirlerle bertarafı yasaklanmıştır. Sonrasında diğer Akdeniz ülkeleri benzer kanunları benimsemiştir. Günümüzde var olan kanun ve yönetmeliklere rağmen halen alıcı su ortamlarına ve kanalizasyon sistemlerine direkt olarak kontrolsüz atıksu deşarjı yapılmaktadır.

Zeytin endüstrisi atıksularının doğal sular üzerindeki etkileri atıksuyun konsantrasyonuna, kompozisyonuna ve mevsimsel üretimine bağlı olarak değişmektedir. En görülebilir negatif etki, doğal sularda meydana gelen renk

değişimidir. Renkte meydana gelen bu değişim atıksuda bulunan taninlerin polimerizasyonu ile açıklanmaktadır (Hamdi, M., 1992).

Zeytin atıksuyu önemli miktarda indirgenmiş şeker içermektedir. Bu tip atıksuların direkt olarak doğal sulara deşarj edilmesi durumunda, indirgenmiş şekerleri besin olarak kullanan mikroorganizmaların sayısında bir artış meydana gelmektedir. Bunun sonucunda sudaki çözülmüş oksijen tüketimi artacak ve dolayısıyla diğer yaşayan organizmaların mevcut oksijeni paylaşımı azalacaktır. Bu da bütün ekosistemin dengesinin bozulmasına neden olmaktadır. Benzer bir diğer olay atıksuda bulunan yüksek fosfor içeriğinden dolayı meydana gelmektedir. Fosfor, alg büyümesini teşvik etmekte ve hızlandırmakta, ötrofikasyon oluşumunu arttırmakta, bütün ekolojik dengeyi tahrip etmektedir. Degredasyondan sonra karbondioksit ve atmosferik azot olarak ortamı terk eden azot ve karbon bileşenlerinin aksine, fosfor indirgenmez ve bulunduğu ortamda depolanmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksuyunda yüksek miktarda nütrientin bulunması patojenlerin miktarını arttırmak için mükemmel bir ortam oluşturmakta ve suları enfekte etmektedir. Bu da sucul yaşamın ve suyla temas eden insanların ciddi bir şekilde etkilenmesine neden olmaktadır (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Portekiz’de farklı bölgelerdeki geleneksel ve sürekli proseslerden toplanan 13 adet zeytin endüstrisi atıksuyu numunelerinin akut toksisitesi Microtox, Thamnotoxkit ve Daphnia testleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Atıksuyun akut toksisitesi LC<sub>50</sub> ve EC<sub>50</sub> değerleri ile ifade edilmiştir ve bu değerler Microtox testinde %0,16 – 1,24, Thamnotoxkit F testinde %0,73 – 12,54 ve Daphnia testinde %1,08 – 6,83 aralığında yer almıştır. Bu değerler zeytin endüstrisi atıksuyunun bütün test türlerine karşı yüksek toksisite değerine sahip olduğunu belirtmektedir (Paixao, S.M. ve ark., 1999).

İtalya’da bir fabrikadan alınan zeytin endüstrisi atıksuyu ultrafiltrasyon ve ters osmoz teknolojileriyle arıtılmış ve farklı trofik seviyelerde sucul organizmalar üzerindeki toksisite etkileri araştırılmıştır. Test edilen organizmaların maruz kaldığı toksik etki özellikle atıksu içerisinde çok fazla baskın bir halde bulunan katekol ve hidroksitrosol bileşenlerinin varlığından kaynaklandığı bildirilmiştir (Fiorentino F. ve ark., 2003).

Kanalizasyon sistemlerine kısmen az bir şekilde sızan zeytin endüstrisi atıksuları, atıksu arıtma tesislerini çok fazla etkilememektedir (100-200 m<sup>3</sup> evsel atıksuya karşılık 1 m<sup>3</sup> zeytin endüstrisi atıksuyu). Fakat farklı dönemlerde bu sızma çok fazla olabilmekte ve tesis için ciddi sorunlar oluşturabilmektedir. Zeytin endüstrisi atıksuyunun kanalizasyonlar üzerindeki diğer bir negatif etkisi, atıksuyun asiditesi ve askıda katı içeriği ile ilişkilidir. Yüksek organik asit konsantrasyonlarından dolayı (özellikle uçucu yağ asitleri), zeytin endüstrisi atıksuyu deşarjlarının kanalizasyon boruları üzerinde çok yüksek derecede korozif etkileri olmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksuları içerisinde yer alan askıda katı maddeler kanalizasyon kanallarını tıkamakta ve bunun sonucunda kanallarda sediment birikimi gerçekleşmektedir. Bu tıkanıklık kanalizasyonun normal sirkülasyonuna engel olmakta ve bundan dolayı yine bir çökme oluşumu meydana gelmektedir. Hem zeytin endüstrisi atıksuyu hem de evsel atıksulardan kaynaklanan sedimentler anaerobik fermantasyona uğrayarak kötü kokuya neden olmakta ve atıksuyun asidite içeriğini arttırmaktadır.

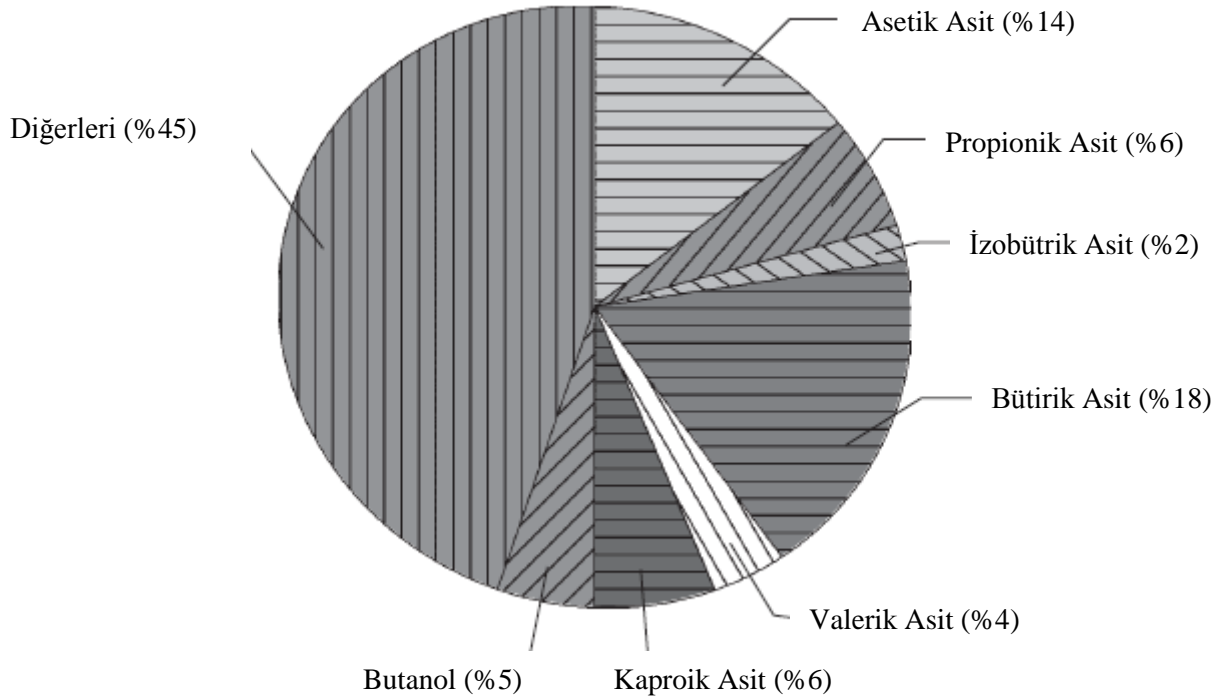
Zeytin endüstrisi atıksularında yer alan yüksek konsantrasyonlu yağlar, nehir yüzeylerinde, kıyılarında ve çevresinde yer alan tarım arazilerinde koyu renkte bir film tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka, sudaki mikroorganizmalara güneş ışığı ve oksijen ulaşımını engellemekte, tarım arazilerinde ve nehir kıyılarında yer alan bitkilerin büyümesini etkilemektedir.

### **2.2.3 Atmosfer Ortamına Çevresel Etkileri**

Zeytin endüstrisi atıksuları çok kötü koku problemlerine neden olan gaz emisyonlarına sahiptir. Uçucu organik asitlerin birçoğu ve diğer düşük kaynama noktasına sahip organik maddeler fabrika etrafından rahatlıkla fark edilebilecek olan karakteristik kokuların oluşumuna sebebiyet vermektedir.

Zeytin endüstrisi atıksuyu açık havuzlarda bekletildiği zaman ve/veya araziye veya alıcı su ortamına deşarj edildiği zaman fermentasyon oluşmaktadır. Sonuç olarak buharlaşma havuzlarından metan ve diğer keskin gazlar (hidrojen sülfür vs.) açığa çıkmakta, açığa çıkan bu gazlar alıcı su ortamını veya toprağı kirletmektedir.

Açık havuzlarda aylarca depolanmakta olan zeytin atıksuyuna yapılan kompozisyon analizi, atıksuyun KOİ'sinin neredeyse yarısının uçucu yağ asitlerinden meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 2.2). Uçucu yağ asitlerinin arasında, özellikle bütirik asit (KOİ'nin %18'i veya 1,36 g/L), kaproik, valerik ve izobütirik asitler kötü kokan bileşenlerdir.



**Şekil 2.2** Buharlaştırma havuzlarında bekletilen zeytin atıksuyunun kompozisyonu (%KOİ olarak ifade edilmiştir)

Özellikle ılık ve kuru havalarda, yüksek nem içerikli zeytin küspesi keskin kokuya neden olmaktadır. Uzun depolama süreçlerinde, zeytin küspesi için özel bir drenaj sistemi sağlanmadıkça sızıntı suyu bu kokuya katkıda bulunmaktadır. Zeytin küspesinin kurutulması esnasında yine aşırı derecede keskin kokular salınmaktadır. Bu durum özellikle yerleşim bölgeleri yanında yer alan ekstraksiyon tesis işletmelerinde problemlere neden olmaktadır.

## **2.3 Zeytin Endüstrisinden Kaynaklanan Atıksuların Arıtılması**

### **2.3.1 Fiziksel Prosesler**

Fiziksel prosesler, atıksuda bulunan farklı fazların mekaniksel anlamda ayrılmasını kapsamaktadır. Bu fazlar katı-sıvı, sıvı-sıvı olacak şekilde farklı olabilmektedir.

Başlıca fiziksel prosesler:

- Dilüsyon
- Sedimentasyon/Çöktürme
- Flotasyon (çözünmüş hava flotasyonu, gravite flotasyonu)
- Santrifüj
- Filtrasyon
- Membran teknolojisi

#### **2.3.1.1 Dilüsyon**

Dilüsyon, zeytin endüstrisi atıksuyunun organik yükünü azaltmak için uygulanan basit bir yöntemdir. Dilüsyon suyu olarak kuyu suyu, sulama suyu veya civarda yer alan nehir veya dere suları kullanılabilir. Bununla birlikte, dilüsyon işlemi fabrika içerisinde kullanılmakta olan yıkama sularını kullanarak veya evsel atıksu kullanarak da gerçekleştirilebilir. Dilüsyon işlemi, zeytin endüstrisi atıksuyunun biyolojik sistemler tarafından arıtılabilirliğini geliştirmek açısından oldukça faydalıdır. Fakat fabrikadan kaynaklanan atıksuyunun organik yükü oldukça yüksek ise ayrı bir arıtım işlemi uygulamak daha uygun olmaktadır. Dilüsyon, özellikle biyolojik prosesler kullanılacağı zaman uygun olmaktadır. Dilüsyon işlemi için yüksek miktarlarda su hacmine ihtiyaç duyulmakta ve bu da sınırlı su kaynaklarına sahip bölgeler için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

### 2.3.1.2 Sedimentasyon/Çöktürme

Sedimentasyon işlemi fiziksel ön arıtım uygulamalarında kullanılan oldukça basit bir yöntemdir. Zeytin endüstrisi atıksuyunda çok yüksek miktarlarda askıda formda organik madde bulunmakta ve bu organik maddelerin giderilmesi ile yüksek oranda biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) miktarı azaltılmaktadır.

650 m<sup>3</sup>'lük bir betonarme havuzda gerçekleştirilen sedimentasyon işleminde, üst fazda yer alan atıksuyun KOİ değeri 22 g/L olup toplam atıksu hacminin %68'sini oluşturur iken, çamur kısmının KOİ değeri 162,4 mg/L'dir ve toplam atıksu hacminin %32'sini oluşturmaktadır. Sedimentasyon işleminden sonra açığa çıkan çamur, uygun susuzlaştırma işlemlerine tabii tutularak yakıt olarak veya gübre olarak kullanılabilir (Georgacakis D. ve Dalis D., 1993).

Sedimentasyon işleminin en büyük dezavantajlarından biri yüksek verim elde etmek için gereken uzun bekletme süreleridir. Diğer bir dezavantaj ise, supernatant ve çöken çamur kısımlarının ilave maliyet gerektiren arıtma basamaklarına ihtiyaç duyulmasıdır.

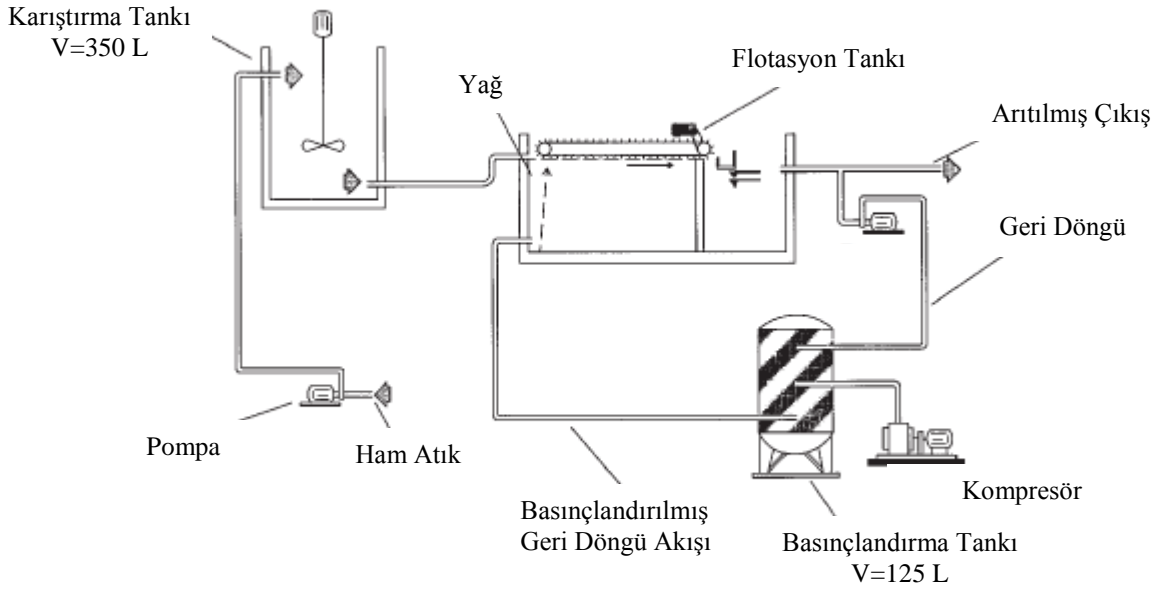
### 2.3.1.3 Flotasyon

Flotasyon, bir sıvıdan katı veya sıvı partiküllerin giderildiği temel bir işlemdir. Sisteme hava ilave edilmesiyle ayrışma işlemi kolaylaşır. Yükselen hava kabarcıkları askıda katıların partikül yapısına tutunmakta, dolayısıyla özgül ağırlıklarını kısmen daha da düşürerek askıda katıların sıvı fazdan ayrışmasını sağlamaktadır.

Zeytin endüstrisi atıksuları bir süre bekletildiği zaman atıksu yüzeyinde bir tabaka meydana gelmektedir. Bu tabaka mikroskop altında incelendiğinde, tabakada küçük yağ tanecikleri gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, zeytin atıksuyundan en fazla miktarda yağ elde edebilmek için sedimentasyon işleminden sonra flotasyon işlemi önerilmektedir.

Çözünmüş hava flotasyonunda (DAF) basınç altında, suda çözünmüş küçük hava kabarcıkları sisteme verilmektedir. DAF yöntemi, zeytin endüstrisi

atıksuyundan askıda katıların giderilmesi için uygun bir ön arıtım tekniği olarak değerlendirilmektedir. Şekil 2.3’de yer alan pilot tesis atıksuda yer alan organik yük ve toplam katı madde miktarını azaltmak için kullanılmaktadır. Bu pilot tesis aracılığıyla sistem için en uygun alıkonma süresi, işletme basıncı ve kimyasal ilavesi tespit edilmiştir.



Şekil 2. 3 DAF ünitesi pilot tesisi şematik diyagramı

Zeytin endüstrisi atıksularının yüksek konsantrasyonlarda askıda katı madde içeriğine sahip olması DAF prosesinin verimini oldukça etkilemektedir. DAF, yağ gideriminin yanı sıra yüksek oranda KOİ giderimi de yapabilmektedir. Asitlendirilmiş zeytin endüstrisi atıksuyu ile yapılan çalışmada %30’luk bir KOİ giderimi ve %30’luk bir yağ geri kazanımı sağlanmıştır. Ham atıksu ile yapılan DAF performansı bu oranın 1/2-1/3’ü kadardır (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

#### 2.3.1.4 Santrifüj

Zeytin endüstrisi atıksuları santrifüje tabii tutulduğu zaman üç ayrı faz meydana gelmektedir; yağ içeren yüzey tabaka, çözülmüş maddeler içeren sıvı tabaka, askıda ve kolloidal maddelerin konsantre olduğu sediment tabaka.

Santrifüj işlemi ile KOİ giderim verimi ve yağ geri kazanım oranı önemli derecede arttırılmıştır. Ham atıksuda gerçekleştirilen santrifüj işlemi ile KOİ giderim verimi %70'e ulaşırken ham atıksuyun karakteristiğine bağlı olarak yağ geri kazanım oranı % 30-50 arasında değişmektedir. Ham atıksuda yapılan kimyasal değişiklikler santrifüj verimini önemli derecede etkilemektedir. pH=2'de (Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ile asitlendirme işlemi sonrasında), en yüksek oranda yağ giderimine (%47) ulaşılırken eş zamanlı olarak yüksek KOİ giderim verimine (%67,8) ulaşılmıştır. Ancak işlemde elde edilen yağların kalitesi, hidrolize uğradıklarından dolayı oldukça düşüktür. İşleme, kireç ilavesi yapılması ve yağ asitlerine ait kalsiyum (Ca) tuzlarının çökmesi sonucunda KOİ giderim verimi %83'e ulaşırken, yağ giderim verimi %12'ye düşmüştür. Santrifüj işlemi ile çözünmüş organik maddelerin giderimi mümkün olmamaktadır.

### **2.3.1.5 Filtrasyon**

Filtrasyon işlemi de sedimentasyon işlemi gibi aynı amaçlar için kullanılmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksularında yer alan askıda ve kolloidal maddeler filtrasyon işlemi ile giderilebilmektedir. Yüksek katı ve kolloidal içeriğinden dolayı birçok tesiste filtre-pres ekipmanları kullanılmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksularına ait fiziko-kimyasal özellikler (askıda katılar, yağlar) filtre-presin çabuk tıkanmasına neden olmaktadır. Bu durum arıtma verimini azaltmakta ve bu proses için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yöntem ile santrifüj işlemine kıyasla daha yüksek bir KOİ giderim verimine ulaşılabilir.

### **2.3.1.6 Membran Teknolojisi**

Membran teknolojisi, aynı fazda bulunan partikül boyutlarının ayrılması işlemine dayanmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak değişen farklı membran teknolojileri bulunmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksularına da uygulanabilir olan bu prosesler mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membran sistemlerinden oluşmaktadır.

Mikrofiltrasyon yöntemi ile çapı 2 mm'den büyük olan partiküller dolayısıyla bütün kolloidal bileşenler ayrılabilir. Aynı zamanda mikrofiltrasyon yöntemi

zeytin endüstrisi atıksularının fotokatalitik oksidasyonu öncesinde bir ön arıtım sistemi olarak da kullanılabilir. Zeytin endüstrisi atıksularının fotokatalitik oksidasyonu öncesinde bir ön arıtım sistemi olarak da kullanılabilir.

Ultrafiltrasyon yönteminde kolloidal bileşenlerin yanında yağlar veya fenolik bileşenler gibi askıda katılar da giderilebilmektedir. Yine de bu yöntem çözünmüş bileşenlerin gideriminde çok fazla etkili olamamaktadır. Zeytin endüstrisi atıksuyunun ultrafiltrasyonu süresince ciddi anlamda membran kirlenmesi meydana gelmekte ve bu da proses performansını etkilemektedir. Kirlenme, süzüntü akışını düşürmekte olup, hem verimlilik düşüşünü hem de membran seçiciliğini belirlemektedir. Membran kirlenmesi; membranın tipi, çözünenlerin moleküler boyutu veya membranla etkileşimi, işletme koşulları (transmembran basıncı, akış hızı ve sıcaklık) gibi birçok faktöre bağlı olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada farklı ticari membranlar kullanılarak zeytin endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği incelenmiştir. Ultrafiltrasyon membranları; biri organik (polisülfon) ve iki tanesi seramik membran olacak şekilde seçilmiştir. Ultrafiltrasyon işleminden önce, santrifüj işlemi ile askıda katı madde ve yağ oranında belli bir giderim sağlanmıştır. Yapılan bu çalışma ile hidrodinamik parametrelerinin (transmembran basıncı ve akış hızı) ve membran kesme değerinin verimlilik üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Polisülfon membranların organik maddeden kaynaklanan kirliliği yani KOİ değerini %90 oranında azalttığı belirtilmiştir (Mameri N. ve ark., 2000)

Bir membran filtrasyon teknolojisi olan nanofiltrasyon yöntemi ile özellikle çözünmüş iyon ayrımı gerçekleştirilmektedir. Nanofiltrasyon, ters osmoz kadar hassas bir filtrasyon prosesi değildir ve proses işletimi sırasında daha az enerji sarfiyatına ihtiyaç duyulmaktadır.

Çizelge 2.1’de bir elektrik şirketinde kurulan nanofiltrasyon sistemine ait genel bilgiler bulunmaktadır. Tesis bir flaş evaporatör sistemi ile birlikte işletilmektedir. Tesisten çıkan süzüntü suyu fabrika prosesinde tekrar kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de ise sisteme ait tasarım ve işletme parametreleri ile ilgili genel bilgiler bulunmaktadır. Membranlarda kullanılan daha geniş besleme kanalları ile besleme

debisi ve çapraz akış hızı arttırılabilmekte ve dolayısıyla membran yüzeyi kirlenmesi azaltılmaktadır.

**Çizelge 2. 1** Nanofiltrasyon sistemine ait besleme ve süzöntü suyu kalite parametreleri

Parametre	Besleme	Süzöntü	Rejeksiyon (%)
<b>Bakteri (No/ml)</b>	108	0	100
<b>Askıda Katı (mg/dl)</b>	1090	0	100
<b>KOİ (mg/L)</b>	8950	705	92
<b>BOİ<sub>5</sub> (mg/L)</b>	5970	500	92
<b>Yağ/gres (mg/L)</b>	150	0	100
<b>Çözünmüş katı (mg/L)</b>	7460	3000	60

**Çizelge 2. 2** Nanofiltrasyon sistemine ait tasarım ve işletme parametreleri

<b>Membran Destek Tabakası</b>	50 mil paralel
<b>Membran Elementi Sayısı</b>	100
<b>Ön Arıtım</b>	200-mesh ızgara
<b>Akı</b>	10-22 L/m <sup>2</sup> .h
<b>Besleme Basıncı</b>	862 kPa
<b>Besleme Hacmi Azaltımı</b>	%75
<b>Temizleme</b>	Alkali temizleyici ile her gün

Farklı poli çeşitlerinden (amidsülfonamit) hazırlanan nanofiltrasyon membranlarının zeytin karasuyundan yağ gideriminde daha etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bu tip membranlarla 5000 ppm'lik bir zeytin yağı kullanılarak yapılan bir deneyde 430 saatlik bir çalışma süreci sonrasında, 14-21 kPa işletme basınçları altında, 5 L/m<sup>2</sup>.h'lik sabit bir akıya ve %99,6'lık KOİ giderim verimine ulaşılmıştır (Wing-Hong Chan and Sai-Cheong Tsao, 2003).

Ters osmoz, moleküler aralıkta çalışan bir ayırma prosesidir. Membrana bağlı olarak ayırma sınırı 20 ile 1000 mol/L aralığında değişmektedir. Ters osmoz teknolojisi ile endüstriyel proseslerde tekrar kullanılabilir seviyede iyi kalitede sular elde edilebilmektedir.

Zeytin endüstrisi atıksuyunun ters osmoz teknolojisi ile arıtımı üzerine gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli çalışmalarda %91,4 verimde KOİ ve %98,2 verimde BOİ<sub>5</sub> giderimi elde edilmiştir. Ters osmoz prosesleri ile organik madde gideriminde %90'dan daha fazla giderim verimi elde edilebilmektedir. Ama diğer

tarafından işletme maliyetleri çok yüksektir ve konsantre atıksuyunun bertaraf edilmesi gerekmektedir. Daha önceden yapılan çalışmalar, ultrafiltrasyon ve ters osmoz teknolojileri kullanılarak %99'luk bir KOİ giderim verimine ulaşılabildiğini göstermiştir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Zeytin endüstrisi atıksularının arıtımında membran teknolojilerinden oluşan bir arıtma konfigürasyonu kullanılabilir. Bu kombinasyonlardan biri şu adımları içermektedir; (i) 5 mm boyutundan daha büyük olan askıda katıların giderilmesi için bir ön arıtım; (ii) Sırasıyla 2000 ve 0,8 µm maksimum gözenekliliğe sahip mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları; (iii) İyon değiştirici reçine ile arıtma; (iv) Ters osmoz membranıyla arıtma. Benzer bir proses ise şu adımlardan oluşmaktadır; (i) Zeytin endüstrisi atıksuyunu mekanik filtrelerden geçirme; (ii) ultrafiltrasyon membran (tercihen PVDF veya poliamid); (iii) Atıksuyu nötr pH'a ayarlama; (iv) Ters osmoz membranıyla arıtma.

Membran prosesler, organik maddelerin konsantre edilmesi ve bazı değerli bileşenlerin geri kazanılması için çok uygun bir teknolojidir. Membran teknolojileri ile elde edilen konsantrelerden ekonomik bir kazanım elde edebilmek için konsantre kompozisyonu kontrol altında tutulmalı ve gerekirse modifiye edilmelidir. Örneğin, eğer konsantrat hayvan yemi olarak kullanılacaksa, polifenollerin bulunması proteinlerin biyoyararlılığını azaltabilmekte; diğer yandan, geri kazanılan polifenoller doğal antioksidant ve pigment olarak kullanılarak bir ekonomik fayda sağlayabilmektedir.

### **2.3.2 Termal Prosesler**

Bu alanda kullanılan birçok proses olmakla birlikte bu proseslerin hepsinde zeytin endüstrisi atıksularının su içeriği azaltılarak konsantre edilmekte ve toplam atık hacmi azaltılmaktadır. Termal prosesler başlıca üç kategoriye ayrılmaktadır. Birinci kategori fiziko-termal prosesleri içermektedir. Bu prosesler zeytin endüstrisi atıksuyunun evaporasyonu ve distilasyonundan ve zeytin küspesinin kurutulmasından oluşmaktadır. İkinci kategori tersinmez termo-kimyasal proseslerden oluşmakta ve bu prosesler yakma ve piroliz teknolojilerini içermektedir.

Üçüncü kategori ise fiziksel ve biyolojik proseslerin kombinasyonundan meydana gelen lagün prosesini içermektedir.

### 2.3.2.1 Fiziko-Termal Prosesler

**Evaporasyon-Distilasyon:** Fiziko-termal prosesler ile arıtma prosesleri zeytin atıksuyunun evaporasyonunu ve distilasyonunu içermektedir. Bu proseslerde iki adet akış bulunmaktadır. Bunlardan birincisi konsantre kısım, ikincisi ise su buharı ve uçucu bileşenlerinin açığa çıktığı uçucu kısım. Bu teknolojiler ile yüksek oranda KOİ ve BOİ<sub>5</sub> giderimi sağlanmaktadır.

Evaporasyonun distilasyondan farkı, açığa çıkan uçucu akımın birden daha fazla bileşen içermesidir. Evaporasyonda, zeytin endüstrisi atıksuyu uçucu olmayan organikler ve mineral tuzlar içeren bir atığa ayrılmaktadır. Kondensat ise su buharını ve uçucu bileşenleri içermektedir. Atıksuyun evaporasyonu ile hacim %70-75 oranında azaltılmaktadır. KOİ ise %90'dan daha fazla olacak şekilde giderilmektedir. Proses sonrasında kalan konsantre atık hayvan yemi, gübre olarak kullanılabilir. Kondense buhar ise daha sonrasında fabrikada zeytinlerin yıkanması işleminde kullanılabilir.

Zeytin endüstrisi atıksuyu içeriğinde yer alan bileşenlerin buharlaştığı sıcaklıklara ulaşabilmek için çok fazla enerji gerekmektedir. Yapılan çalışmalar, tipik bir elektrik enerjisi gereksiniminin 100 kWh/m<sup>3</sup> olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla ekonomik açıdan düşünüldüğünde bu prosesin çok fazla uygun olmadığı görülmektedir. Atıksuyun kuru madde içeriğinin çok fazla olmaması da bu teknolojiyi oldukça pahalı ve dezavantajlı yapmaktadır. Görülmektedir ki, daha fazla konsantre zeytin endüstrisi atıksuyu daha ekonomik distilasyon arıtımı anlamına gelmektedir. Desalinasyon, kimyasal ve gıda endüstrilerinde kullanılan distilasyon prosesleri zeytin endüstrisi atıksularının arıtımında; vakum, çok etkili (enerji gereksinimini düşürmek için) ve flash evaporasyon adı altında kullanılmaktadır.

Bu proseslerin başlıca dezavantajları son arıtım gereksinimi ve üretilen emisyonların bertarafı ile ilişkilidir. Birinci problem, konsantrenin bertarafıdır. Konsantre akım çok yüksek konsantrasyonlarda potasyum içerdiğinden dolayı

hayvan yemi olarak kullanımı sınırlıdır. Diğer yandan, distilasyon ünitesine termal enerji sağlayan buhar kazanında yakılabilmekte ama konsantrenin yanması hava kirliliğine neden olmaktadır. Dolayısıyla bu gazların da bir son arıtımına ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci problem ise kondense olan distilat ile ilgilidir. Distilat saf sudan oluşmamakta ve önemli miktarlarda uçucu asit, alkol gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler 3 g/L gibi yüksek KOİ miktarlarına neden olmaktadır. Bu da distilatın deşarj edilmesinden veya geri kullanılmasından önce ilave bir arıtma sistemini gerekli kılmaktadır. Diğer bir dezavantaj ise açığa çıkan koku problemleridir. Yapılan bir çalışmada, zeytin endüstrisi atıksuyunun termal arıtımında giriş atıksu KOİ'sinin %5-7'sine sahip distilat elde edilmiştir. Aynı zamanda evaporatörden ağırlıkça %30-50 oranında su içeriğine sahip konsantre çözelti elde edilmiştir. Yoğuşan buhar biyolojik arıtıma veya alkol içeriğini geri kazanmak için distilasyona tabii tutulur. Konsantre atığın bertarafı ise çok daha zor olmakla birlikte bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Konsantre atığın arıtımı için birtakım arıtma teknolojileri önerilmektedir. Bunlara hayvan yemi üretiminde, tarım arazisi ıslahında kullanımı veya yakıt olarak kullanımı örnek olarak verilebilmektedir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Evaporasyon/distilasyon proseslerinin dezavantajları aşağıda özetlenmektedir:

- Tesis, sık sık durdurulma ihtiyacına gereksinim duymaktadır. Tanklarda oluşan kazan taşının giderilmesi gerekmektedir ve bu da bakım maliyetlerini çok yüksek yapmaktadır.
- Atıksu konsantrasyonundan elde edilen suyun pH'ı 4-4,5 aralığındadır ve her ne kadar renksiz bir su olsa da maksimum BOİ<sub>5</sub> miktarı 4 g/L'nin üzerindedir. Distilat saf sudan oluşmamakta, atıksuda bulunan uçucu asitler ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Dolayısıyla, deşarj edilememekte veya saf zeytin yağının pH'ını asitleştireceğinden dolayı zeytin ekstraksiyon prosesinde tekrar kullanılamamaktadır. İlave bir arıtma basamağına ihtiyaç duyulmaktadır.

- Atıksuyun asidite içeriğinden dolayı atıksu ile temas eden her yüzey paslanmaz çelik veya işletme koşullarına dirençli malzemelerden oluşmalıdır.
- Enerji tüketimi çok yüksektir.
- Diğer bir problem ise konsantre atığın bertarafıdır. Hayvan yemi olarak kullanımı, yüksek potasyum konsantrasyonu içeriğinden dolayı sınırlıdır. Diğer yandan, kazanlarda termal enerji sağlamak amacıyla yakılabilmektedir. Ama yanma süresince hava kirliliği oluşabileceğinden dolayı açığa çıkan gazların son arıtımı gerekmektedir.

Azbar ve ark.'nın (2004) yaptığı çalışmada, mevcut ön arıtım yöntemlerinin kullanımıyla evaporasyon ünitesinin veriminin arttırıldığı ve enerji tüketiminin azaltıldığı belirtilmiştir. Evaporasyon ünitesinden önce santrifüj teknolojisi kullanılarak iyi bir ön arıtım sağlanmıştır. Yapılan bu uygulama ile iki yönde avantaj sağlanmaktadır; zeytinyağı geri kazanımı arttırılabilmekte ve evaporatörden açığa çıkan distilat daha temiz olmaktadır. Ön arıtım tekniği olarak diğer arıtım metodlarından olan kimyasal çöktürme ve filtrasyon ünitelerinin kullanımı da evaporasyon işlemini kolaylaştırmıştır. Raporda, evaporasyon işlemi öncesinde atıksuyun pH'ını arttırmanın yapılan diğer bir ön arıtım tekniği olduğu bildirilmiştir. Yapılan bu işlem ile evaporasyon sırasında daha fazla uçucu organik bileşen katı formuna alınmıştır. Bu da distilatın KOİ değerini düşürmüştür (Azbar N. ve ark., 2004).

Son yıllarda, birçok uygulamada zeytin endüstrisi atıksularının distilasyonu için yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş radyasyonu kullanılmaktadır. Bu işlem, atıksuyun hacmini azaltmakta ve aynı zamanda enerji tüketiminin düşmesine yardımcı olmaktadır. Potoglou D. ve ark. (2003) tarafından yapılan bir çalışma ile zeytin endüstrisi atıksuyunun susuzlaştırılmasında kullanılan laboratuvar ölçekli bir solar distilasyonu tesisinin verimi incelenmiştir. Atıksu, solar distilasyonu tesisinde dokuz gün boyunca ortam koşulları altında kalmıştır. Yapılan çalışma ile KOİ oranının %80, toplam kjeldahl azotu (TKN) değerinin ise %90 oranında azaldığı gözlenmiştir. Kalan konsantre atığın ise herhangi bir koku emisyonu olmaksızın yalnızca %15 oranında su içerdiği görülmüştür.

**Kurutma:** Ham zeytin küspesi bazı proseslerde %20-25 oranında nem içerirken bazı proseslerde %40-45 oranında nem içermektedir. İçerdiği yağları ekstrakte edebilmek ve enerji içeriği geri kazanabilmek için bu nem içeriğinin %5-8 oranlarına düşürülmesi gerekmektedir.

Zeytin küspesini kurutmak için; kontak kurutma, konveksiyon kurutma ve radyasyon kurutma prosesleri kullanılmaktadır. Konveksiyon kurutmada, sıcak gazlar vasıtası ile zeytin küspesine ısı transferi gerçekleştirilmektedir. Zeytin küspesinde bulunan su buharlaştırılmakta ve sıcak gaz akışı ile uzaklaştırılmaktadır. Bu tip kurutuculara örnek olarak tamburlu kurutucular ve akışkan yataklı kurutucular örnek olarak verilebilmektedir. Kurutulmuş zeytin küspesinde organik bir çözücü ile (hekzan) yağ giderimi yapılabilmekte ve sonrasında küspe enerji üretimi için yakılabilmekte veya tarımsal alanlarda kullanılabilir. Bu yöntemin başlıca dezavantajı yüksek enerji ihtiyacıdır. Aynı zamanda yüksek yatırım ve işletme maliyetleriyle birlikte sorunsuz bir işletme sağlayabilmek için eğitilmiş ve kaliteli bir personele gereksinim duyulmaktadır.

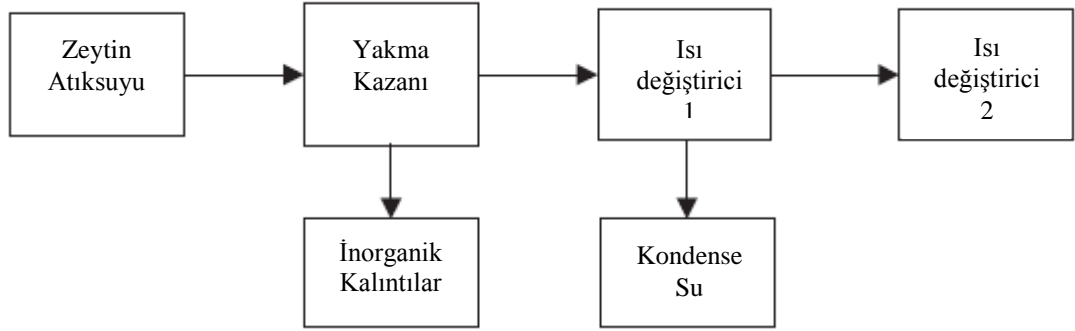
### 2.3.2.2 Tersinmez Termo-Kimyasal Prosesler

Başlıca tersinmez termo-kimyasal prosesler; yanma ve pirolizdir. Bu yöntemler sonucunda zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtma sonrasında herhangi bir proseste kullanılması imkansız hale gelmektedir. Her iki proses de diğer arıtmaların tamamlayıcısı olarak konsantre zeytin atıksularının ve/veya katı zeytin endüstrisi atıklarının (zeytin küspesi vs.) bertarafında kullanılmaktadır. Termo-kimyasal prosesler evaporasyon veya biyolojik arıtma ile birlikte kullanılabilir. Yanma ve piroliz yöntemleri, saldığı gaz formundaki toksik madde emisyonları ile birlikte çevresel problemlere neden olmakta, yüksek enerji tüketimi yapmakta ve maliyeti yüksek tesisler olmaktadır.

**Yanma:** Tam yanma işlemi; reaksiyon sonucunda karbondioksit, su ve ısının açığa çıktığı besleme suyu ile oksijenin hızlı reaksiyonudur. Yanma prosesi, atıkların bertarafında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Yalnız, zeytin endüstrisi atıksuyu %80-83 oranında su içerdiğinden dolayı atıksuyu ön kurutma işlemi uygulanmadan direkt

yanma işlemine tabii tutmak büyük bir problem oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu proses özellikle konsantre edilmiş zeytin atıksuları için daha uygun olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada, zeytin endüstrisinden kaynaklanan atıksu yakma kazanından geçirilerek su buharı, yanma gazları ve inorganik kalıntılar elde edilmiştir (Şekil 2.4). Daha sonrasında, su buharı ve yanma gazları bir ısı değiştiriciden geçirilerek su buharı kondense edilmiştir. Elde edilen kondense su, proseste seyreltme çözültisi olarak kullanılabilir. Yoğuşmayan sıcak gazlar diğer bir ısı değiştiriciden geçirelerek, arıtma prosesinin ısını yükseltmektedir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).



**Şekil 2. 4** Yanma prosesi akış diyagramı

Zeytin karasuyunun yanma prosesi ile bertarafının diğer dezavantajları ise şunlardır:

- Tek başına kullanılan bir proses değildir. Yüksek oranlarda bulunan su içeriğinin buharlaştırılması gereksiniminden dolayı çok yüksek enerji tüketimi içermektedir (5 kg fuel oil/ton zeytin küspesi),
- Yanma prosesi süresince toksik madde içeren gaz formu açığa çıkmaktadır.

**Piroliz:** Piroliz teknolojisinde organik maddenin oksijensiz ortamda termal bozunumu sağlanmaktadır. Piroliz ağırlıklı olarak konsantre edilmiş zeytin endüstri atıksularının ve/veya zeytin küspesinin bozunmasında kullanılmaktadır.

Konsantre zeytin atıksuyunun yanması esnasında, konsantre çözeltide bulunan inorganik tuzlar (ağırlıkça %5-10) eriyik hale gelerek kazan borularında kabuk oluşturabilmekte ve tesis kullanım ömrünü kısaltmaktadır.

### 2.3.2.3 Lagünler

Geniş lagünler kullanılarak (suni evaporasyon havuzları veya depolama havuzları) güneş enerjisi ile zeytin karasuyunun buharlaşması ve kuruması işlemi hızlandırılabilir. Bunun yanında gerçekleşen biyolojik reaksiyonlar ile zeytin karasuyu kısmen arıtılmaktadır.

Birçok Akdeniz ülkesi zeytin endüstrisi atıksularının bertarafı için geçirimsiz tabakadan oluşan yapay evaporasyon havuzları kullanmaktadır. Aslında lagünler zeytin atıksularının bertarafında kullanılan ilk arıtım yöntemlerinden birisidir. Lagünler, neden oldukları ciddi koku, böcek ve sızıntı problemleri nedeniyle civarında bulunan yerleşim yerleri için büyük problemler teşkil etmektedir. Aynı zamanda lagünler atıksuyun diğer arıtma proseslerine tabii tutulmasından önce organik yükünün dengelenmesi için dengeleme havuzu olarak da kullanılabilir. Bunun yanı sıra, lagünlerin üst kısımları uygun gaz sızdırmaz tabakalar ile kapatılarak atmosfere metan salınımı kontrol altına alınabilmekte ve biyogaz elde edilebilmektedir.

Lagünlerin genel olarak avantajları düşük yatırım ve işletme maliyetleri olmakla birlikte dezavantajları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Toprak ve yeraltı suyu için büyük bir kirletici unsuru olan sızıntı suyu problemleri,
- Koku yaymaları ve çok sayıda böcek içermeleri nedeniyle yerleşim alanlarından uzak olma ihtiyacı ve havuz için geniş alan gereksinimi,
- Son ürün ne gübre olarak ne de sulama suyu olarak kullanılabilir. Anaerobik fermantasyon dolayısıyla güçlü asetik asit kokusu oluşmaktadır.

### 2.3.3 Fiziko-Kimyasal Prosesler

Bu tip prosesler nötralizasyon, flokülasyon, çöktürme, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve iyon değiştirme sistemlerini içermektedir.

#### 2.3.3.1 Nötralizasyon

Nötralizasyon işlemi ile hidrojen ve hidroksil dengesi sağlanarak iyonik kuvvet eşitlenir. Nötralizasyon metodu zeytin endüstrisi atıksuyundan askıda veya kolloidal madde giderimi için bir ön arıtım teknolojisi olarak kullanılabilir. Bu işlem ya asit ilavesi (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs.) ile pH'ı 2-4 aralığına düşürerek ya da kostik ilavesi (Kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>), sodyum hidroksit (NaOH) vs.) ile pH'ı 11'e çekerek gerçekleştirilmektedir. Hidrojen iyonu konsantrasyonunun artmasıyla veya özellikle absorbe edilen iyonların ilavesiyle (Ca<sup>+2</sup>) askıda hidrofilik kolloidlerin negatif yüzeysel yükü düşürülür ve böylece bu kolloidlerin nötralizasyon ve destabilizasyon işlemi gerçekleştirilir. Zeytin atıksuyunun evaporasyon işleminden önce bir ön arıtım tekniği olarak pH'ının arttırılması, daha fazla miktarda uçucu organik bileşenlerinin katı formda tutulmasını sağlamakta ve distilatın KOİ değerini düşürmektedir. Aynı zamanda pH'ın düşürülmesi ile yağların asidik şartlarda hidrolizi sağlanmakta ve atıksulardan ayrılması kolaylaştırılmaktadır.

#### 2.3.3.2 Çöktürme/Flokülasyon

Çöktürme işleminde atıksuya bir çöktürme ajanı ilave edilerek çözünmüş bileşenler çözünmeyen madde formuna getirilmekte ve çökme işlemi gerçekleştirilmektedir. Flokülasyon işleminde ise flokülant ilavesi ile sıvı içerisinde askıda halde bulunan partiküllerin yumaklaşması sağlanarak daha büyük partikül haline getirilmektedir. Diğer bir anlamda, kimyasal ilavesi ile stabil halde bulunan bileşenlerin destabilizasyonu sağlanmaktadır.

Yapılan bir çalışmada zeytin endüstrisi atıksuyunun depolanması esnasında kendiliğinden flokülasyon işlemi gerçekleştiği görülmüştür. Atıksuda bulunan askıda maddelerin, flokülant olarak davranan uzun zincirli proteinlerin yardımıyla birbirleriyle etkileşim içine girdikleri gözlenmiştir. Ayrı ayrı halde bulunan

partiküller bir araya gelerek flok formunu oluşturmakta ve çökmektedir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Jaouani ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada, zeytin endüstrisi atıksuyu koagülasyon/flokülasyon ve elektro-koagülasyon yöntemleri ile arıtılmıştır. Buna göre KOİ oranının üçte biri giderilmiş ve önemli derecede polifenol giderimi sağlanmıştır.

Flokülasyon/çöktürme tekniği, zeytin endüstrisi atıksuyundan organik madde giderimi için bir ön arıtım prosedürü olarak kullanılabilir. Ön arıtım uygulanmış zeytin endüstrisi atıksuyunun nihai arıtımında anaerobik arıtım teknolojisinin kullanılması durumunda çöktürme esnasında kullanılan kireç ve demir flokülantlarının metanojenik aktivite üzerinde herhangi bir inhibitör etkisi bulunmadığı belirtilmektedir Aynı zamanda flokülasyon prosesi, biyolojik arıtmadan kalan kalıntı kirleticilerin ve askıda katıların giderimi için bir son arıtma yöntemi olarak da kullanılmaktadır.

Ticari olarak kullanılan flokülantlar organik veya inorganik olarak ya da anyonik veya katyonik olarak ayrılmaktadır.

### ***İnorganik Flokülantlar***

İnorganik flokülantlar;

- Katyonik formda;  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,
- Anyonik formda; sodyum alüminat veya kalsiyum alüminat

olarak bulunabilmektedir.

### ***Organik Flokülantlar***

Organik flokülantlar suda çözünen polimerlerdir. Çok farklı tipte organik flokülant bulunmakla birlikte özelliklerine bağlı olarak anyonik, katyonik ve non-

iyonik flokülantlar diye ayrılmaktadır. Eğer polimer molekülleri yüklü ise polielektrolit olarak adlandırılmaktadır. Organik flokülantlar, inorganik flokülantlara göre çok daha pahalı ancak gerekli dozaj miktarları daha düşüktür.

### 2.3.3.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atıksuda bulunan çözünmüş bileşenlerin (adsorbat) katı bir maddenin (adsorban) yüzeyine tutunması işlemine dayanan fiziko-kimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon işlemi yalnızca katı maddenin görünür yüzeyinde değil, aynı zamanda adsorban gözeneklerinde de gerçekleşmektedir. Tutunma iki şekilde gerçekleşmektedir: adsorbatın adsorban yüzeyine hareketi ve yüzeyde tutunması. Adsorbatın adsorban yüzeyine hareketi iki yöntem ile gerçekleştirilir. Akışkan yataklı proseste; adsorbanın atıksuya atılarak karıştırılması ile, sabit yataklı proseste; atıksuyun reaktör boyunca taneli adsorban yapıdan akışının sağlanması ile gerçekleştirilir.

Zeytin endüstrisi atıksuyundan giderilebilecek olan organik bileşenler (adsorbatlar); renk verici maddeler (özellikle tannik asitler), biyolojik olarak parçalanamayan kirleticiler, bakterisit veya inhibe edici bileşenlerdir. Adsorpsiyon yöntemi genellikle diğer arıtma teknolojileri ile birlikte bir arıtma sistemi konfügurasyonu şeklinde kullanılmaktadır.

En çok kullanılan adsorbanlardan biri aktif karbondur. Aktif karbon, sahip olduğu yüksek yüzey alanı (500–1500 m<sup>2</sup>/g) ve yüksek adsorplayıcı kapasitesi ile tercih edilmektedir. Yapılan bir araştırmada, aktif karbon kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile zeytin karasuyundan koyu renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonrasında, zeytin karasuyunda bulunan organik bileşenlerinin %60-80 oranında aktif karbon tarafından adsorbe edildiği gözlenmiştir. Zeytin endüstrisi atıksularının yüksek kontaminasyon etkisinden dolayı daha öncesinde bir ön arıtıma tutulması önerilmiştir (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

Belli işlemler sonrasında zeytin küspelerinden aktif karbon elde edilebilmektedir (Galiatsatou P. ve ark., 2001). Zeytin küspesinin yaklaşık %90'ı lignoselülozik içeriği yüksek bileşenler içermektedir. Zeytin küspesinden aktif

karbon eldesi ile hem atıksu arıtımında kullanılan yararlı bir materyal elde edilirken hem de katı atıkların minimize edilmesi sağlanmaktadır.

Bentonit ve diğer killi maddeler düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilir. pH=6,5'da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve 10-15 g/L bentonit ilavesi ile verimli sonuçlar elde edilmiştir. Sonrasında atıksu laboratuvar ölçekli anaerobik reaktöre beslenmiştir. Ön arıtılmış atıksuyun biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları düşük seyrelme oranlarında (1:1,5) bile yüksek metan dönüşümü elde edildiğini göstermiştir. Bu çalışmada, bentonit ile zeytin endüstrisi atıksuyunun en fazla inhibe edici bileşeni olan yağların adsorpsiyonu sağlanmıştır (Beccari ve ark., 2002).

Düşük maliyetli bir adsorban olan aktif kil ile yapılan çalışmada zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliği incelenmiştir. Atıksu çöktürme, santrifüj ve filtrasyon gibi bir dizi ön arıtım yöntemleri kullanılarak arıtılmış ve sonrasında aktif kil ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı aktif kil konsantrasyonları kullanılarak fenol ve  $\text{KOİ}$  giderim verimleri incelenmiştir. Deneme yapılan konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesine 4 saatlik bir süre sonrasında ulaşılmıştır. Maksimum fenol giderim verimi %81 iken, organik madde giderim verimi %71 olarak rapor edilmiştir (Al-Malah K. ve diğ., 2000).

Adsorpsiyon prosesinin avantajları:

- Düşük alan gereksinimi
- Koku problemi oluşturmaması
- Düşük maliyetli adsorban alternatifleri

olarak sıralanabilir.

Adsorpsiyon prosesinin dezavantajları ise:

- Sınırlı arıtım verimliliği
- Tesis işletme maliyetleri

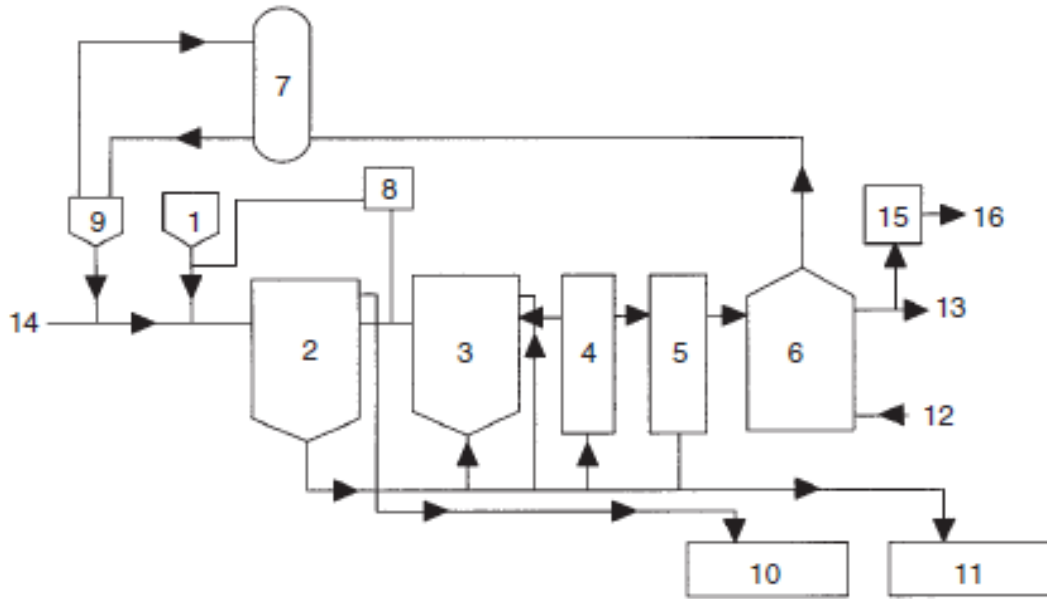
olmaktadır.

### 2.3.3.4 Kimyasal Oksidasyon Prosesi

Kimyasal oksidasyon prosesinde, oksijen, oksijen türevleri (hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) veya ozon ( $O_3$ )), klor, klor türevleri (sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit, potasyum hipoklorit vb.) veya potasyum permanganat oksitleyici ajan olarak kullanılmaktadır.

Klor türevleri (sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit, potasyum hipoklorit vb.) veya potasyum permanganat zeytin endüstrisi atıksuyu arıtma tesisinin birçok farklı basamağında kullanılabilir. Aynı zamanda UV radyasyonunun ilavesiyle oksitleyici ajanların etkisi artmaktadır.

Zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtılması üzerine yapılan bir çalışmada sodyum hipoklorit ( $NaOCl$ ) ile oksidasyon, dekantasyon, filtrasyon, aktif karbon ve havalandırma-ozonlama ünitelerinden oluşan bir atıksu arıtma tesisi geliştirilmiştir (Şekil 2.5). Ozonlama işleminden önce sistemin oksitleme etkisini arttırmak, zeytin endüstrisi atıksuyunda bulunan klorlu bileşiklerinin katalitik bozunumunu gerçekleştirmek, diğer organik bileşenlerin ve türevlerinin adsorpsiyonunu sağlamak için sistem öncesinde aktif karbon kullanılmıştır. Aynı çalışmada, önerilen atıksu arıtma tesisinin polifenol giderimi verimliliği incelenmiştir. Oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar %97,75 oranında verim elde edildiğini göstermiştir. Sonrasında klorlama, aktif karbon adsorpsiyonu ve nihai ozonlama teknolojileri uygulanmış ve yüksek arıtma verimliliği elde edilmiştir. Bu tesis ile atıksuyun asiditesinin ve negatif redoks potansiyelinin nötralize edilmesi, organik ve inorganik bileşenlerinin oksidasyonunun sağlanması, kalıntı yağ ve askıda katı madde miktarının azaltılması, mikrobiyal floranın sterilize edilmesi ve toksisitenin giderilmesi amaçlanmıştır (Maestro-Duran R. ve ark., 1991).



**Şekil 2.5** Kimyasal oksidasyon arıtma prosesi: (1) Sodyumhipoklorit (2) reaktör (3) çöktürme tankı (4) Dolgu maddesi (5) aktif karbon filtresi (6) degazör (7) absorpsiyon (8) reaksiyon kontrolü (9) absorban (10) yağ (11) çamur (12) hava (13) deşarj (14) zeytin atıksuyu (15) demineralizasyon ünitesi (16) deşarj

Oksidasyon proseslerinin optimize edilmesi için son yıllarda birçok çalışma yapılarak oksidasyon hızını sınırlandırıcı faktörlerin minimuma indirilmesi ve geleneksel oksidantların ultraviyole (UV) radyasyonu ile kombine edilerek dozaj miktarının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu gibi karma oksidasyon sistemleri, ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) olarak adlandırılmaktadır. AOPs, ortam sıcaklığında açığa çıkan yüksek oksidatif hidroksil radikal ( $\text{OH}^\cdot$ ) miktarına göre karakterize edilmektedir.  $\text{OH}^\cdot$  radikali, bir takım fotokimyasal veya fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilmektedir.  $\text{OH}^\cdot$  radikali, diğer geleneksel oksidantlara nazaran sahip olduğu yüksek oksidatif yapısından dolayı organik karbon bileşenlerinin tamamını  $\text{CO}_2$  formuna dönüştürebilmektedir.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  gibi yaygın AOP'ler ile  $\text{OH}^\cdot$  radikalleri üretilmektedir.

Zeytin endüstrisi atıksuyu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon prosesleri şu şekilde özetlenebilmektedir:

- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_3$ 'ün fotolizi
- $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin fotolizi

- Fotokataliz
- Fenton reaksiyonu

### 2.3.3.5 Yaş Oksidasyon Prosesi

Organik maddelerin oksijen ile sulu ortamda okside edilmesine yaş oksidasyon prosesi denilmektedir. Bu proses, artan bir basınçta (10-220 bar) ve sıcaklıkta (120-330 °C) gerçekleşmektedir. Artan basınçla birlikte sıcaklık yükselmekte ve bu da oksidasyon verimliliğini arttırmaktadır. Zeytinyağı üretiminden sofralık zeytin üretimine kadar birçok işletmeden kaynaklanan atıksulara uygulanabilir olan bu teknoloji ile organik madde konsantrasyonu %75 oranında okside edilmektedir.

Oksijenin yanı sıra, oksijen türevleri de kullanılarak zeytin endüstrisi atıksularına ait oldukça zor bozunabilir bileşenlerin giderilmesi sağlanmaktadır. Kullanılan oksitleyici ajanlar opsiyonel olarak UV ile kombine edilmiş O<sub>3</sub> veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'dir.

Yapılan bir çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak yaş oksidasyon prosesi ile zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yaş oksidasyon prosesi ile arıtılan atıksu daha sonrasında biyolojik arıtıma tabii tutulmuştur. Yapılan çalışmalar, bu prosesin atıksuda yer alan organik maddelerin parçalanabilirliğini arttırdığını göstermiştir. Özellikle oksitlenen atıksu, aerobik şartlar altında kolayca biyolojik olarak parçalanmıştır (Chakchouk M. ve ark., 1994).

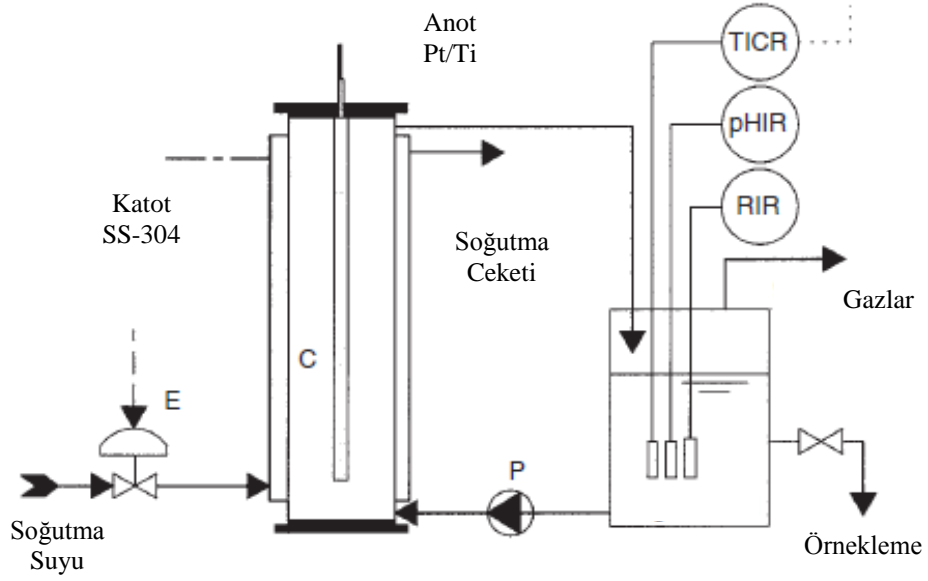
Yaş oksidasyonun başlıca dezavantajı etkin bir oksidasyonun sağlanabilmesi için gereken uzun reaksiyon süresi ihtiyacıdır. Bu proseste ortaya çıkan yüksek emisyonlar ve enerji ihtiyacı çevresel açıdan göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer tesis işletme maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır.

### 2.3.3.6 Elektrokimyasal Oksidasyon

Zeytin endüstrisi atıksuyunda bulunan organik kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu özellikle biyolojik bozunması zor olan bileşenler için etkili bir arıtma yöntemi olmaktadır. Elektrokimyasal prosesler evsel atıksu ve sızıntı sularının

arıtılması gibi birçok farklı atıksu arıtma sektöründe başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu prosesin kimyasal veya fotokimyasal proseslerden farkı kullanılan elektrod malzemesine ve elektroliz hücre tipine bağlı olmaktadır. SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Pt, ve Pt-Ti genellikle anot çeşidi olarak, çelik de katot çeşidi olarak kullanılmaktadır. Sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konsantrasyonları 0,2-2 N aralığında değişen elektrolit çözeltileri olarak kullanılmaktadır.

Israilides ve ark. (1997) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada zeytin endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal teknolojisi ile arıtımı incelenmiştir. Çalışmada Ti/Pt anot ve Paslanmaz Çelik 304 katot olarak kullanılmıştır (Şekil 2.6). Kullanılan düzenek şunlardan oluşmaktadır: (i) elektroliz hücresi; (ii) resirkülasyon reaktörü; (iii) atıksu girişi; (iv) pH kontrolü ve (v) soğutma sistemi. Bu yöntemde, atıksuya elektrolit olarak %4 (w/v) NaCl çözeltisi ilave edilmiş ve elde edilen karışım elektroliz hücresinden geçirilmiştir. Proses sonrası açığa çıkan kimyasalların (klor, oksijen, hidroksil radikalleri ve diğer oksidantlar) güçlü oksitleme potansiyelinden dolayı, organik kirleticiler karbondioksit ve suya oksitlenmiştir. Çalışma kapsamında kesikli, laboratuvar ölçekli ve pilot tesiste bir dizi deneyler gerçekleştirilmiştir. 0,26 A/cm<sup>2</sup>'de gerçekleştirilen elektrolizin birinci ve onuncu saatlerinde toplam KOİ giderim verimi sırasıyla %41 ve %93'dür. Aynı zamanda TOK miktarı %20 ve %80,4 oranlarında, uçucu askıda katı miktarı ise %1 ve %98,7 oranlarında azaltılmıştır. Toplam fenolik bileşenlerde %50 ve %99,4 oranında giderim elde edilmiştir. Bu zamanlarda elde edilen ortalama anot verimliliği ise sırasıyla 1960 g/h.A.m<sup>2</sup> ve 340 g/h.A.m<sup>2</sup>'dir. Birinci ve onuncu saatlerde giderilen bir kg KOİ için gereken ortalama enerji sırasıyla 1,273 kWh ve 12,3 kWh'tir.



**Şekil 2.6** Elektrokimyasal oksidasyon prosesi laboratuvar ölçekli tesis

Polcaro A.M. ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada elektrokimyasal oksidasyon deneyleri durağan anot ile birlikte NaCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu teknoloji ile fenolik bileşenlerin (p-hidroksibenzoik ve protokateşik asitler) bozunum hızlarının yüksek olduğunu göstermiştir. Fenolik bileşenlerin oksidasyonunun şeker, aminoasit gibi biyolojik olarak bozunabilen bileşenlerden daha hızlı olduğu görülmüştür. Arıtma süresince fenolik bileşenler giderilse dahi toksik ana ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir. Fenolik bileşenlerin tamamen giderilmesiyle atıksuyun toksisitesinin yüksek oranlarda düştüğü ve koyu rengin neredeyse tamamen giderildiği rapor edilmiştir.

Zeytin endüstrisi atıksuyunda elektrokimyasal oksidasyon kullanımının başlıca dezavantajları şu şekilde özetlenmektedir:

- Yüksek enerji maliyeti
- Ürünler tarafından oluşturulan ve deşarj öncesinde bertaraf edilmesi gereken muhtemel toksik organoklorlu bileşenlerinin oluşumu
- Yüksek konsantrasyonlarda kullanılan elektoliz çözeltisinin son arıtım gereksinimi
- Kalifiye eleman gereksinimi

Bu proses, biyolojik arıtmanın verimliliğini arttırmak için iyi bir ön arıtım prosesi olarak kullanılmaktadır (Niaounakis, M. ve Haluadakis C.P., 2006).

### **2.3.3.7 İyon Değişirme**

İyon değişirme prosesi iyon değiştirici reçine ve su arasında iyonların yer değiştirilmesi işlemidir. Bu teknoloji, ağır metallerin, klor, nitrat veya sülfat iyonları gibi toprak-alkali metallerin giderilmesi için çok uygun bir prostedir. Bu proses için yarı asit katyon değiştiriciler kullanılabilir. Daha sonrasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi yüksek derişimli inorganik asitler ile rejenere edilmektedir. Fenol ve polifenol gideriminde ise yarı asit anyon değiştiriciler kullanılabilir ve metanol ile rejenere edilmektedir. Özellikle bu arıtım tekniği siyah sofra zeytini üretim proseslerinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır.

### **2.3.4 Biyolojik Prosesler**

Bu proseslerde zeytin endüstrisi atıksularında bulunan biyolojik olarak ayrıştırılabilir bileşenler mikroorganizmaların yardımıyla parçalanmaktadır. Mikroorganizmaların türleri aerobik veya anaerobik gibi uygulanacak olan biyolojik arıtma sistemine bağlı olarak değişmektedir. Anaerobik prosesler, daha yüksek konsantrasyon içerikli atıksulardan organik madde giderimi için kullanılırken, aerobik prosesler daha düşük konsantrasyonlu atıksularda kullanılmaktadır.

#### **2.3.4.1 Anaerobik Prosesler**

Hidroliz, asidojen ve metanojen fazından olmak üzere üç aşamadan oluşan anaerobik proseslerde mikrobiyal süreçler sonucunda organik bileşenler metan ve karbondioksite dönüşmektedir. Anaerobik prosesler ile zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliği üzerine gerçekleştirilen birçok araştırma bulunmaktadır. Anaerobik teknolojinin seçilmesinin en önemli nedenlerinden biri bu yöntem ile yüksek organik yüküne sahip atıksuların arıtımının fizibil olmasıdır. Buna ek olarak düşük enerji tüketimi, enerji bakımından zengin metan gazının üretimi ve az çamur oluşumu bu prosesin diğer avantajlarıdır.

Zeytin endüstrisi atıksuyunun kesikli reaktörlerle anaerobik arıtımının incelendiği bir çalışmada, anaerobik prosesler sonucunda %85-93 oranlarında KOİ giderilmiştir (Ergüder ve diğ., 2000).

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

Zeytin endüstrisi atıksuyunun arıtımında kullanılan birçok farklı tipte anaerobik reaktörler bulunmaktadır. Zeytin endüstrisi atıksuyu ile çalışılan mevcut anaerobik biyoreaktör ve teknolojileri şunlardır:

- Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (UASB) reaktör
- Anaerobik filtre reaktör (aşağı akışlı ve yukarı akışlı)
- Ardışık kesikli anaerobik reaktör (ASBR)
- Anaerobik membran biyoreaktör (AMBR)
- Akışkan yataklı anaerobik reaktör (AFBR)

#### **2.3.4.2 Aerobik Prosesler**

Aerobik mikroorganizmaların, oksijen altında, organik maddeleri yükseltgeyerek parçalaması temeline dayanan aerobik arıtma, zeytin endüstrisinden kaynaklı kirletici fraksiyonunun bozunmasını sağlamakta ve çıkış suyundaki toksisiteyi azaltmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Aerobik arıtma aracılığıyla genellikle atıksuda az miktarlarda bulunan çözünmüş ve koloidal bileşenlerin giderilmesi sağlanmaktadır.

Aerobik arıtma ile gerçekleştirilen 24 saatlik bir çalışma sonrasında karasudan %80 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Scioli ve Vollaro, 1997).

Santrifüj ile ön arıtmadan geçen karasuyun tek hücreli maya ve mantarlarla biyolojik ayrışabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada deneyler kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 35 °C sıcaklık ve pH=4,5'da %86 KOİ, %70 toplam fosfor giderim verimine ulaşılmıştır (Caffaz ve diğ., 2007).

## **2.4 Zeytin Endüstrisi Salamura Atıksularına Ait Literatür Çalışmaları**

Sofralık zeytin üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu; ürün ve üretim tipine bağlı olarak değişmektedir. Salamura atıksuları yüksek tuzluluk ve organik kirletici madde miktarı içermektedir. Bu nedenle bu tip atıksuların geleneksel yöntemler ile arıtılması oldukça zordur. Özellikle sahip olduğu polifenol içeriği ile biyolojik arıtmalarda biyotoksik etki yaratmaktadır. Salamura atıksularının arıtılması için birçok farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir (Kyriacou A. ve ark., 2004).

Katsoni ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada sofralık zeytin üretim prosesinden kaynaklanan atıksuya ıslak hava oksidasyonu uygulamışlardır. Yarı kesikli deneylerde 0,3 L numune otoklava yerleştirilmiş ve sisteme 2,5 MPa kısmi oksijen basıncını sağlayacak şekilde sürekli saf oksijen beslenmiştir. Başlangıç organik yükünün (KOİ=1240-5150 mg/L), reaksiyon süresinin (30-120 dk), sıcaklığın (140-180 °C), başlangıç pH'nın (3-7) ve oksidant ilavesinin (500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) arıtma verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Beş parametrenin de KOİ giderim verimi üzerinde oldukça yüksek etkisi bulunmuştur. Birçok durumda, yüksek seviyelerde fenol degradasyonuna (%100'e kadar), renk giderimine (%90'a kadar) ve düşük-orta seviyede mineralizasyona (%70'e kadar) ulaşılmıştır. Fenollerin oksidasyonu giriş KOİ'sinden, reaksiyon sıcaklığından ve temas süresinden önemli derecede etkilendiği rapor edilmiştir (Katsoni ve ark., 2008).

Garcia ve ark. (2011), sofralık yeşil zeytin paketleme endüstrisinden kaynaklanan atıksuların ön arıtımı için elektrokoagülasyon teknolojisinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu kapsamda farklı elektrod materyalleri ve işletme koşulları incelenmiştir. Anodda alüminyum, katodda demir kullanarak, akım

yoğunluğunu  $25 \text{ mA/cm}^2$  ve elektrodlar arasındaki mesafe  $0,6 \text{ cm}$  olacak şekilde ayarlayarak en yüksek arıtma verimine ulaşılmıştır. Bu durumda  $50 \text{ dk.}$  arıtmadan sonra, KOİ gideriminde  $\%40$  verime ulaşılmış olup, mevcut başlangıç fenollerinin çoğu ve rengin tamamı giderilmiştir. Bir metreküp atıksu başına toplam elektrik sarfiyatı  $0,76 \text{ kWh}$  ve kullanılan elektrodda alüminyum kaybı  $2,15 \text{ g'}$ dir. Arıtılan atıksu, ambalajlamada tekrardan kullanılabilen veya konvansiyonel arıtma tesislerinde arıtılabilmektedir (Garcia ve ark., 2011).

Brenes ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada sofralık yeşil zeytinlerin aktif çamur prosesi ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. İspanyol usulü sofralık yeşil zeytin üretim endüstrisinden kaynaklanan atıksular etanol ve organik asit içermektedir. Yapılan çalışmada aktif çamur prosenin atıksuda var olan etanol ve organik asitleri gidermesiyle  $\%75-85$  aralığında KOİ giderimine ulaşıldığı gözlenmiştir. Bunun yanında, polifenollerde oldukça az miktarda giderim verimine ulaşılmıştır. Atıksuda bulunan kalıntı polifenollerin geri kalan KOİ'nin büyük bir kısmını oluşturduğu ve atıksuya kahverengi rengini verdiği tespit edilmiştir. Giriş substrat konsantrasyonunun çıkış KOİ konsantrasyonuna etkisini bulabilmek için substrat giderim hızı hesaplanmış ve bu hesaplamada Grau modeli kullanılmıştır. Bu modelin sabit değeri ( $k$ )  $9,8 \text{ gün}^{-1}$  olarak ele alınmıştır. Aynı şekilde, hidrolik alıkoyma süresinin ve sıcaklığın artması giderim verimini iyileştirmiştir. Böylece düzenli olarak  $200-300 \text{ mg/L}$  çıkış KOİ'si elde edilmiştir. Çalışma sonucunda çamur hacim indeksi  $200 \text{ cm}^3/\text{g}$  olmasına rağmen  $\%3$ 'e kadar NaCl konsantrasyonunun aerobik sistemi etkilemediği belirtilmiştir (Brenes ve ark., 2000).

Benitez ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada sofralık zeytinlerin korunmasında kullanılan saklama salamura sularının arıtılmasını incelemiştir. Üretim prosesi öncesinde sofralık zeytinlerin NaCl salamura sularında depolanması sırasında açığa çıkan atıksuların kimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılabilirliği çalışılmıştır. Yalnızca ozon kullanımı ile  $\%14-23$  oranında KOİ giderimine ve  $\%73$  oranında aromatik bileşiklerin giderimine ulaşılmıştır. Ek olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve UV radyasyonunun ilavesi ile verimler KOİ gideriminde  $\%39$ 'a ve aromatiklerin gideriminde  $\%86$ 'ya çıkmıştır. Bununla birlikte yalnızca UV radyasyon kullanımı  $\%9$ 'luk KOİ ve  $\%27$ 'lik aromatik giderimini sağlarken,  $0,5 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi KOİ giderimini  $\%13$ 'e ve aromatiklerin giderimini  $\%38$ 'e yükseltmiştir. Fenton reaktifi oksidasyonu  $\%24$ 'lük

KOİ giderimini sağlamıştır. En verimli proses %65 KOİ ve %92 aromatik giderimi ile  $O_3/UV/H_2O_2$  kombinasyonudur. Aerobik arıtımı giriş biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak %66'lık bir giderim sağlamış olup Contois modeli kullanılarak  $0,19 \text{ gün}^{-1}$  hız sabiti elde edilmiştir. Sonuç olarak aerobik arıtmadan çıkan arıtılmış atıksu ilk olarak yalnızca ozonlanmıştır ve UV radyasyonu ile birlikte ozonlama yönteminin kullanılması KOİ giderim veriminde bir artış meydana getirmiştir. Bu prosedürlerin iyi bir ön arıtım teknolojisi oluşturduğu rapor edilmiştir (Benitez ve ark., 2001).

Chatzisyneon ve ark. (2007), sofralık siyah zeytin prosesi atıksularının fotokatalitik arıtımı üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, sofralık siyah zeytin prosesi sonucu açığa çıkan atıksuların titanyumdioksit ( $TiO_2$ ) süspansiyonları ile fotokatalitik arıtımı incelenmiştir. Giriş organik yükü, katalizör tipi, konsantrasyonu ve yeniden kullanımı, hidrojen peroksit ilavesi gibi farklı işletme parametrelerinin arıtım verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Giriş organik yükü, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) olarak 1-8 g/L,  $TiO_2$  konsantrasyonu 0,25-2 g/L ve  $H_2O_2$  konsantrasyonu 0,025-0,15 g/L aralığında çalışılmıştır. Arıtma verimliliği KOİ, toplam fenoller, aromatikler ve renk giderimi ile incelenmiştir ve bu verim genellikle giriş KOİ'sinin azaltılması, temas süresinin, katalizörün ve  $H_2O_2$  konsantrasyonunun artırılmasıyla artmıştır. Yalnız,  $H_2O_2$  için maksimum dozaj miktarının üzerine çıkıldığında, performansta bir azalma gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada mineralizasyon veriminin %50'yi aşmadığı rengin ise tamamına yakınının giderildiği (>%90) gözlenmiştir. Alıştırılmamış aktif çamur ile gerçekleştirilen deneylerde, hem orijinal hem de fotokatalizör ile arıtılmış atıksuların aerobik olarak parçalanabilir olduğu, yalnız orijinal atıksuda biyodegradasyon hızının okside edilmiş suya göre üç kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan benzer seviyelerde parçalanmaya ulaşabilmek için yapılan çalışmada, orijinal atıksuyun fotokatalitik oksidasyonunun, biyolojik oksidasyonuna göre en az iki merteye daha hızlı olduğu görülmüştür (Chatzisyneon ve ark., 2007).

Kyriacou ve ark. (2004), sofralık yeşil zeytin prosesinden kaynaklanan atıksuların arıtımı için biyolojik arıtım ile elektrokimyasal arıtım konfigürasyonundan oluşan yenilikçi bir metod geliştirmişlerdir. Sonuçlar, laboratuvar ölçekli deneylerden ve  $4 \text{ m}^3/\text{gün}$  kapasiteli pilot ölçekli tesisten elde edilmiştir.

Biyolojik arıtma basamağında KOİ giderim verimi %66-86 aralığında değişirken, fenol konsantrasyonunda %65 giderim verimi elde edilmiştir. Elektrokimyasal arıtmanın verimliliği pH ve kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlıdır. Laboratuvar deneylerinde 500 mL elektroliz hücresi kullanılarak, %2,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile %96'lık KOİ ve fenol giderimi sağlanmıştır. Pilot ölçekli tesiste %1,6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile %75 KOİ giderimine ulaşılmıştır. Ca(OH)<sub>2</sub> ile koagülasyon işlemi sonucunda KOİ 360 mg/L'ye düşürülmüş ve arıtma tesisi konfigürasyonunda toplam verimin %98'e ulaşıldığı bildirilmiştir (Kyriacou ve ark., 2004).

### 3 MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Zeytin Salamura Atıksuyunun Karakterizasyon Çalışması

Bu çalışmada, Bursa ilinde bulunan ve sofralık zeytin üretimi yapan bir işletmeden alınan salamura prosesi atıksuları kullanılmıştır. İşletmeden alınan atıksular, zeytin bekletme havuzlarından temin edilmiştir. Belirli hacimlerdeki havuzlara doldurulan zeytinlerin üzerleri %10'luk salamura (tuzlu su) ile doldurulur. Salamuranın doldurulmasıyla başlayan fermantasyon süresi boyunca belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak azalan tuz oranı %10 olacak şekilde tamamlanır. Bu proses sonrasında ortaya çıkan atıksular salamura atıksuyu olarak adlandırılmaktadır.

Çalışmada kullanılan ham salamura atıksuyu Standart Metotlar'da (Standard Methods 2005) belirtilen yöntemler kullanılarak analizlenmiş ve sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi ham salamura atıksuları yüksek KOİ ve iletkenlik değerlerinden dolayı arıtılması zor atıksu grubunda yer almaktadır.

Çizelge 3. 1 Ham salamura atıksuyuna ait karakterizasyon

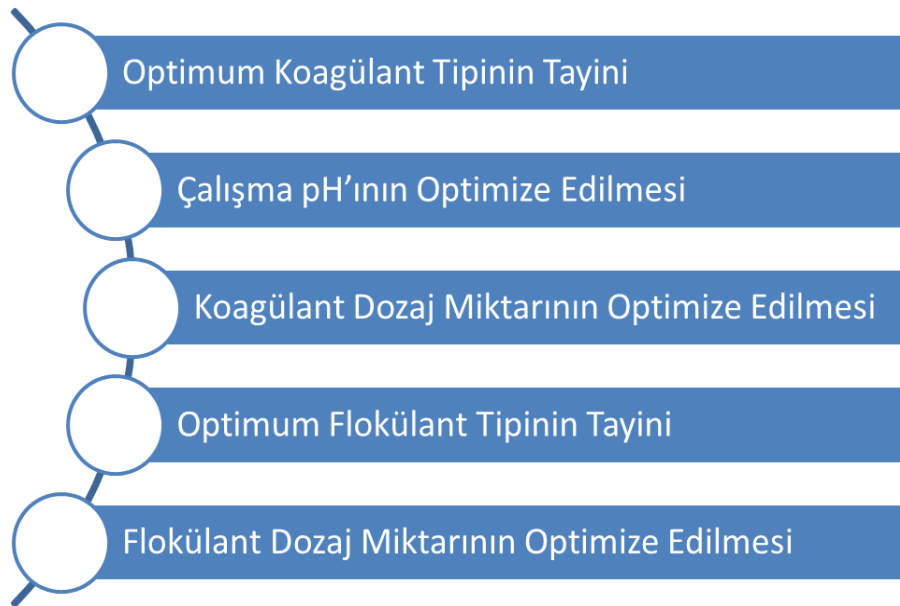
Parametre	Birim	Değer
pH	-	4,60
KOİ	mg/L	67840
AKM	mg/L	3784
İletkenlik	mS/cm	134,0

#### 3.2 Salamura Atıksuyunun Arıtılabilirlik Çalışması

Bu tez kapsamında, zeytin entegre tesisinden alınan salamura atıksularının laboratuvar şartlarında sırasıyla kimyasal arıtma ve membran filtrasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiştir.

### 3.2.1 Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışmaları

Salamura atıksuyunun kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında koagülant tipi, pH, koagülant dozaj miktarları, flokülant tipi ve flokülant dozaj miktarları optimize edilmiştir. Koagülant tipi olarak ticari koagülantlardan PAC-S (Rapidfloc-1223), NALCOLYTE 71135, NALCO 71241, ULTRION 71228, FeCl<sub>3</sub>, ULTRION 71232 ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kullanılmıştır. pH çalışmaları 2, 3, 4, 4.6, 7, 9 ve 11 olmak üzere yedi farklı pH aralığında gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamalarında baz olarak kireç Ca(OH)<sub>2</sub> ve asit olarak HCl kullanılmıştır. Koagülant dozaj miktarlarının optimizasyonunda %0,5, %0,75 ve %1 dozaj miktarı ilave edilmiştir. Flokülant cinsi olarak anyonik ticari flokülantlardan M10115, ENFLOC 330-A ve kationik ticari flokülantlardan 1050, 530-CL seçilmiştir. Flokülant dozaj miktarlarının optimizasyonunda %0,1, %0,2, %0,3 ve %0,4 dozaj miktarında çalışılmıştır. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmasına ait takip edilen deneysel matris Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmasına ait deneysel matris

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında 500 ml ham atıksu numunesi kullanılmıştır. Koagülasyon çalışmaları 130 dev/dk'da 5 dk hızlı, flokülasyon çalışmaları 20 dev/dk'da 15 dk yavaş karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi Heidolph marka manyetik karıştırıcıda

yapılmıştır. Daha sonrasında atıksu 20 dk çökelmeye bırakılmış ve çökeltme hacimleri incelenmiştir. Çökeltme sonrasında üst fazdan alınan numunelerde AKM, KOİ, pH ve iletkenlik parametreleri takip edilmiş ve optimum KOİ ve AKM giderim verimi tayin edilmiştir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarına ait deney düzeneği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3. 2 Kimyasal arıtma deney düzeneği

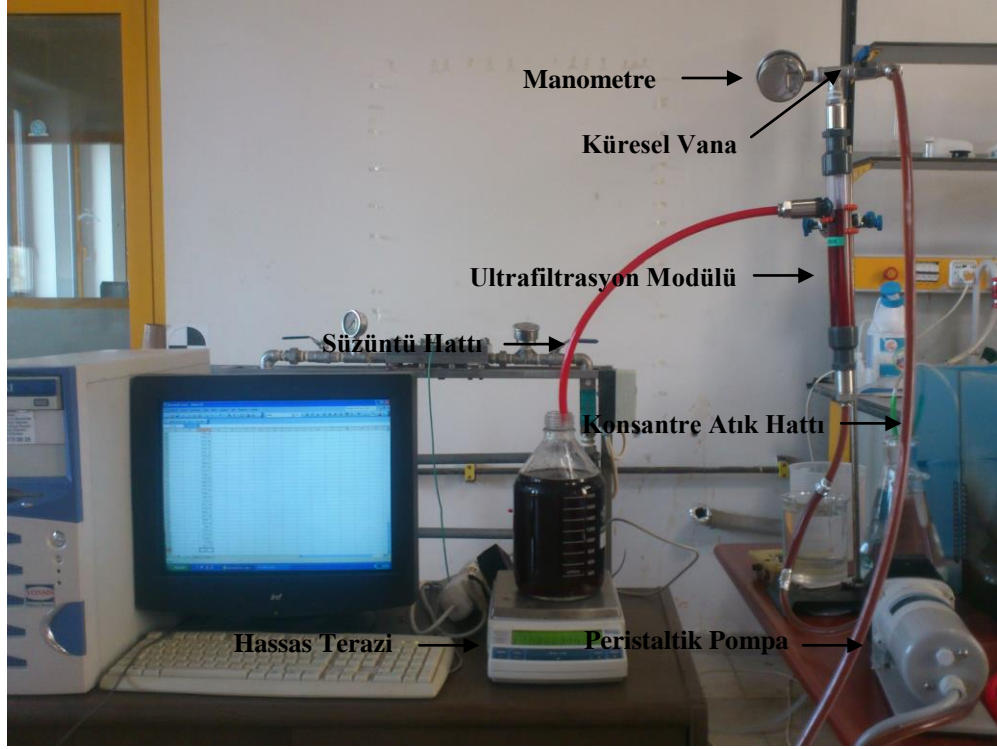
### 3.2.2 Membran Prosesler İle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında optimum KOİ ve AKM giderimi elde edilen numune UF ve NF/RO filtrasyonuna tabii tutularak ileri arıtma prosesi gerçekleştirilmiştir.

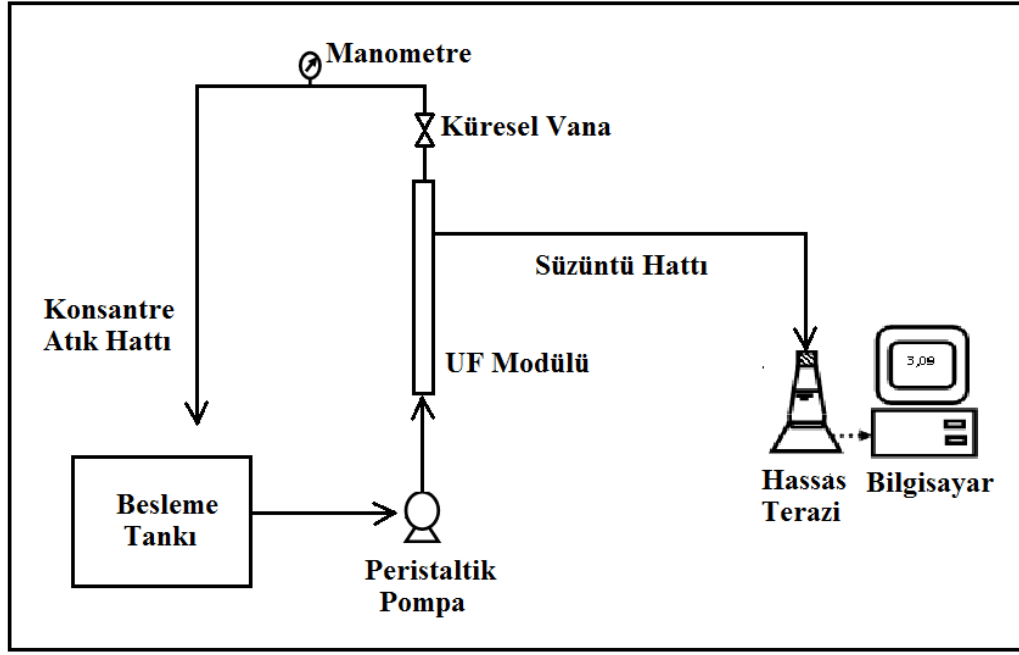
#### 3.2.2.1 UF Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda elde edilen üst faz, ultrafiltrasyon işlemine tabii tutulmuştur. Ultrafiltrasyon prosesiyle arıtılabilirlik çalışmalarında IMT’den temin edilen içi boş fiber membran (hollow fiber) modülü kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon çalışmaları 1 bar sabit basınç altında gerçekleştirilmiş olup basınç ayarlaması konsantre atıksu hattına takılan mini küresel vana yardımıyla ayarlanmıştır. Konsantre hattına takılan manometre aracılığıyla basınç takibi

yapılmıştır. Atıksu beslemesi Masterflex L/S marka peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiş olup hassas terazi aracılığıyla bilgisayarda birer dakika arayla akı takibi gerçekleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon çalışmasına ait deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 3.3’de verilmiştir. Sisteme ait basit akım şeması ise Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3. 3 Ultrafiltrasyon deney düzeneği fotoğrafı



Şekil 3. 4 Ultrafiltrasyon sisteminin basit akım şeması

### 3.2.2.2 NF/RO Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

NF/RO membran prosesiyle arıtılabilirlik çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ultrafiltrasyon prosesinden elde edilen süzüntü suyu Şekil 3.5'de gösterilen yüksek basınçlı çapraz akışlı filtrasyon sistemine tabii tutularak ileri arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada nanofiltrasyon membranları olarak NF270 ve NP010 düz tabaka tip membranlar kullanılmış olup membran tipi seçilmiştir. İkinci aşamada gerçekleştirilen membran filtrasyon çalışmalarında Şekil 3.8'de gösterilen ölü uçlu (dead end) filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. Bu aşamada, birinci basamak nanofiltrasyon sisteminden elde edilen süzüntü suyu ikinci kademe nanofiltrasyona tabii tutulmuştur. Bu basamakta NF270 düz tabaka membran kullanılmış olup farklı pH'ların (pH=3, 7 ve 9) akı ve KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci basamaktan elde edilen süzüntü suyu kalite değerleri ve sistem akı değerleri göz önünde bulundurularak optimum pH çalışma aralığı belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise, ikinci aşamadan elde edilen süzüntü suyunun arıtılarak deşarj standartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Bu kapsamda BW30 ve SW30 düz tabaka tip RO membranları kullanılmış olup membran tipi tayin edilmiştir. Birinci ve ikinci aşama nanofiltrasyon çalışmaları 20 bar sabit basınç altında, üçüncü aşama çalışmaları ise 35 bar sabit basınç altında gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince

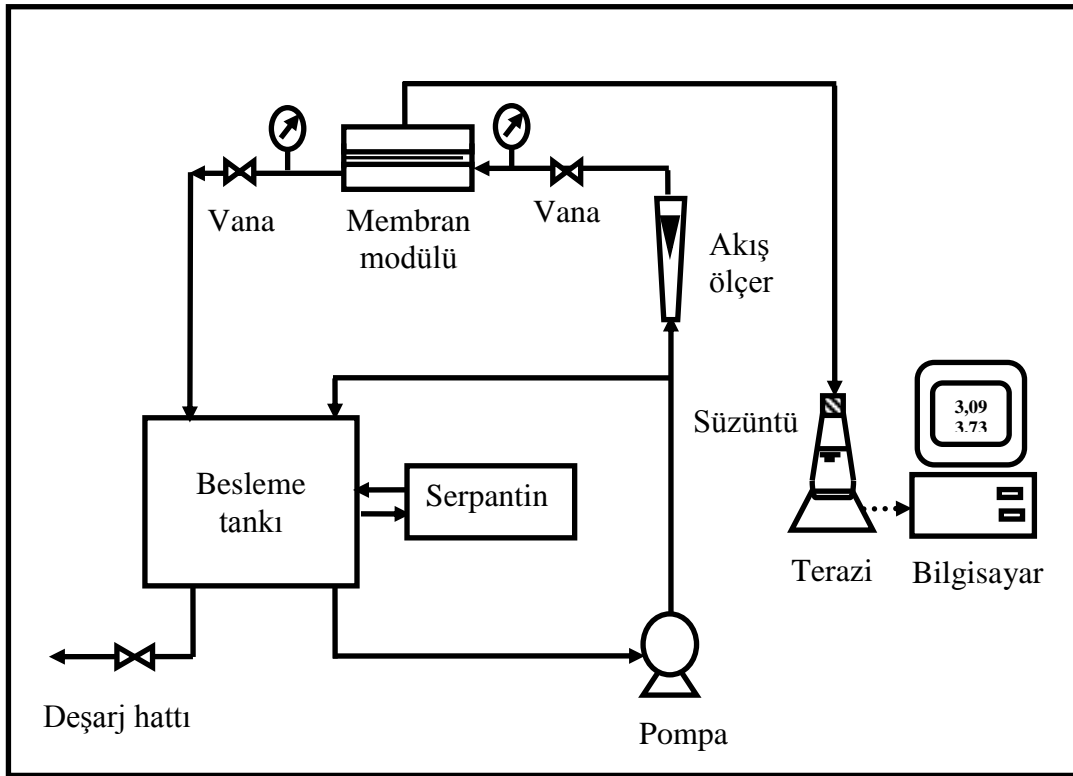
hassas terazi aracılığıyla bilgisayarda birer dakika arayla akı takibi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü suyu numunelerine KOİ, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

### 3.2.3 Laboratuvar Ölçekli Çapraz Akış Filtrasyon (ÇAF) Sistemi

Salamura atıksuyunun membran filtrasyonu ile arıtılabilirliği çalışmalarının ilk aşamasında yüksek basınçlı çapraz akış filtrasyon (ÇAF) sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminde farklı NF membranlar kullanılarak KOİ giderimi ve akı takip edilmiştir. Besleme tankının kapasitesi 9 L'dir. ÇAF sisteminde kullanılan ekipmanların teknik özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Laboratuvar ölçekli sisteme ait akım şeması ise Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

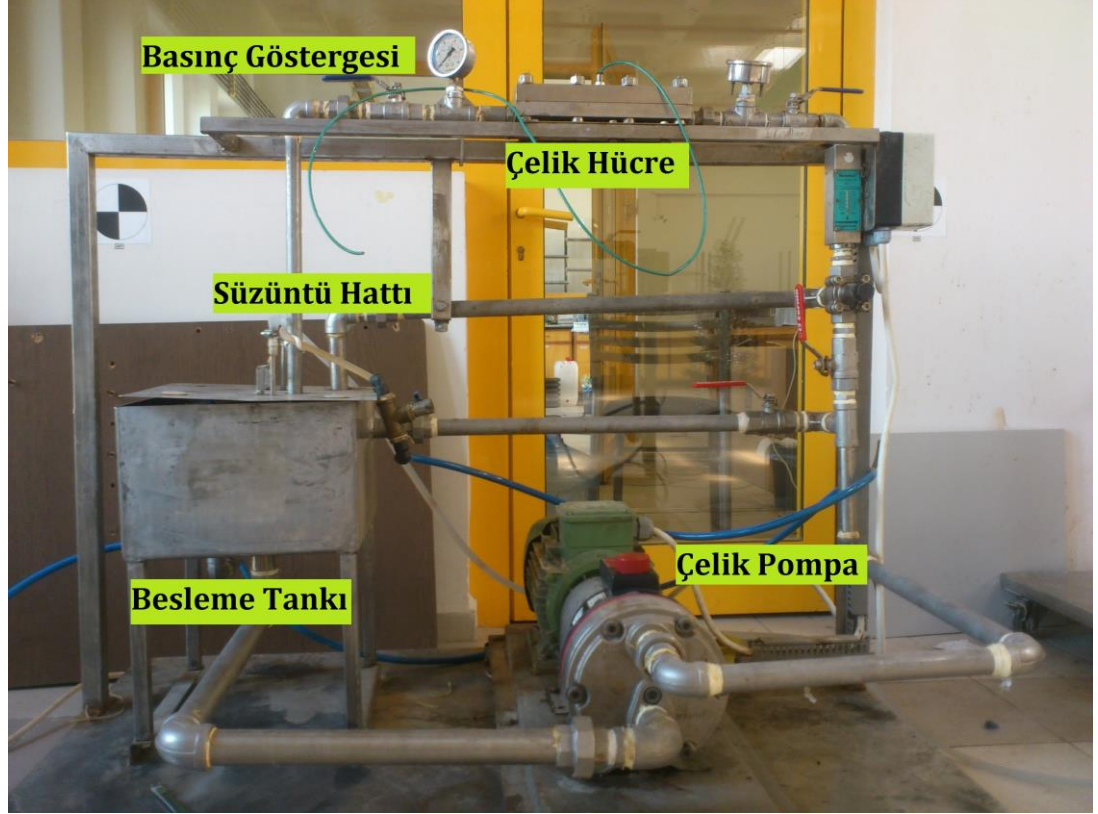
**Çizelge 3. 2** Laboratuvar ölçekli ÇAF sistemi teknik özellikleri

<b>Ekipman</b>	<b>Teknik özellik</b>
Besleme tankı	Hacim: 9L, Malzeme: 316 paslanmaz çelik
Çelik pompa	Kapasite: 29 L/dk, 4 kW, 316 paslanmaz çelik
Akış ölçer	Kapasite: 75 L/saat
Basınç göstergeleri	Hidrostatik basıncı ölçmek için
Çelik membran hücresi	Malzeme: 316 paslanmaz çelik
Vanalar ve bağlantı boruları	Malzeme: 316 paslanmaz çelik



Şekil 3. 5 Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminin basit akım şeması

Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminde kimyasal arıtma ve UF arıtımına tabii tutulan atıksu besleme tankına konulmuştur. Deneyle sırasında sistemin sıcaklığı, helezon serpantin içinden geçen musluk suyu ile sabit tutulmuştur ( $20 \pm 1$  °C). Deneylede kullanılan NF membranlar paslanmaz çelikten imal edilen hücreye yerleştirilmiştir. Filtrasyon kanalının yüksekliği 0,23 cm ve etkin filtrasyon alanı  $80 \text{ cm}^2$ 'dir. Filtrasyon basıncı, konsantre hattı üzerinde bulunan vana ile ayarlanmış ve basınç göstergelerinden okunmuştur. Akı zamanının bir fonksiyonu olarak bir dakika aralıklarla toplanmıştır. Şekil 3.6'da laboratuvar ölçekli ÇAF sistemi gösterilmiştir (Dizge N., 2011)



Şekil 3. 6 Laboratuvar ölçekli ÇAF sisteminin fotoğrafı

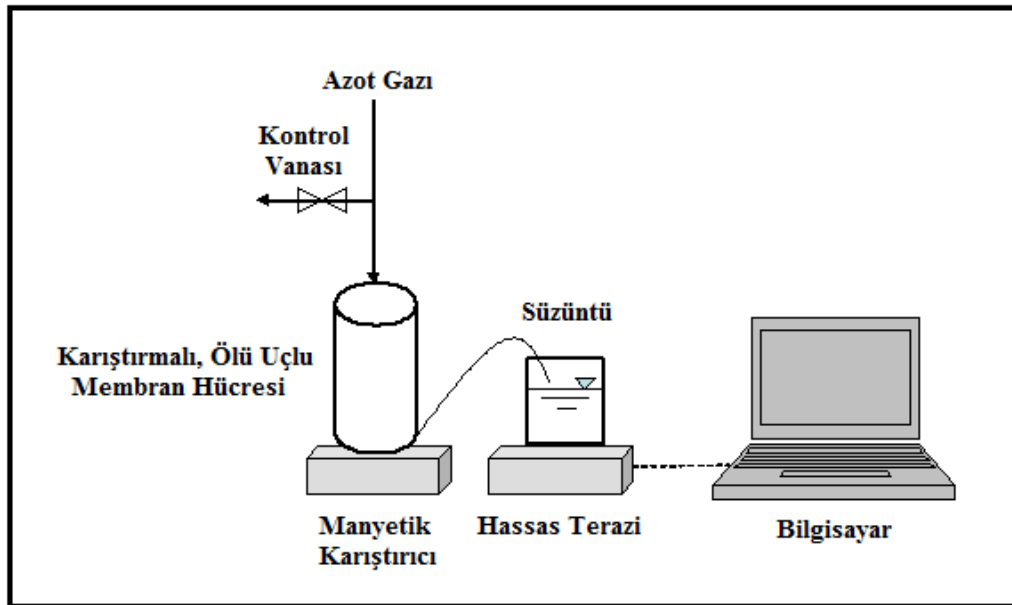
### 3.2.4 Laboratuvar Ölçekli Ölü Uçlu Membran Filtrasyon Sistemi

Salamura atıksuyunun membran filtrasyonu ile arıtılabilirliği çalışmalarının ikinci ve üçüncü aşamaları laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada Sterlitech Marka HP4750 karıştırılmalı hücreli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Ölü uçlu membran filtrasyon sistemi Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Yapılan ikinci ve üçüncü aşama çalışmalarında hassas terazi kullanılarak birer dakika arayla akı takip edilmiştir. Filtrasyon sisteminde basınç azot gazı ile sağlanmıştır. Hücre, bir karıştırıcı üzerine yerleştirilerek membran üzerinde bir çapraz akış hızı sağlanmıştır. Sistem içerisindeki basınç bir dijital manometre (0-60 bar) ile ayarlanmıştır. Filtrasyon sonucunda sistemdeki basınç bir tahliye vanası yardımıyla düşürülmüştür.



Şekil 3. 7 Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi

Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi deney düzeneğine ait akım şeması Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3. 8 Laboratuvar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi akım şeması

Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemi deney düzeneğine ait teknik özellikler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.3** Laboratuar ölçekli ölü uçlu membran filtrasyon sistemine ait teknik özellikler

<b>Parametre</b>	<b>Teknik özellik</b>
Membran Boyutu	49 mm çapı
Aktif Membran Alanı	14,6 cm <sup>2</sup>
Hacmi	300 mL
Maksimum Basınç	60 bar
Maksimum Sıcaklık	55 barda 121 °C
pH Aralığı	Kullanılan membran tipine bağlı
Malzeme	316L Paslanmaz Çelik
Hücre Çapı	5,1 cm
Hücre Boyu	22,4 cm

### **3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar**

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları esnasında koagülasyon deneylerinde 7 adet ticari koagülant ve flokülasyon deneylerinde 4 adet ticari flokülant kullanılmıştır. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan ticari koagülant ve flokülantlar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

**Çizelge 3. 4** Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan koagülant ve flokülantlar

Koagülant/Flokülant Adı	Ticari Kodu
KOAGÜLANTLAR	PAC-S (Rapidfloc-1223)
	NALCOLYTE 71135
	NALCO 71241
	ULTRION 71228
	FeCl <sub>3</sub>
	ULTRION 71232
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
FLOKÜLANTLAR	POLİKİM LİBA M10115 (Anyonik Polielektrolit)
	ENFLOC 330A (Anyonik Polielektrolit)
	1050 (Katyonik Polielektrolit)
	530CL (Katyonik Polielektrolit)

Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar sırasıyla Çizelge 3.5’de verilmiştir.

**Çizelge 3. 5** Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Markası
pH metre ve İletkenlik Ölçümü	Mettler Toledo
Termoreaktör	Eco 16 Velp Scientifica
Askıda Katı Madde Analizi	Sartorius
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR3003
Peristaltik Pompa	Masterflex L/S
Hassas Terazı	Shimadzu UX-6200H

### 3.3 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Membranların Genel Özellikleri

Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan içi boş fiber ultrafiltrasyon modülü IMT’den, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları Microdyn-Nadir ve Dow-Filmtec’den temin edilmiştir. İçi boş fiber ultrafiltrasyon modülüne ait teknik özellikler Çizelge 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3. 6** Ultrafiltrasyon modülüne ait teknik özellikler (www.imtmembranes.nl)

<b>Parametre</b>	<b>Teknik Özellikler</b>
Membran Kodu	IMT-UF 125 UF/MB/TAB
Membran Tipi	İnce Uzun Borucuklu UF
Kılıf Malzemesi	PVC
Kılıf uzunluğu	354 mm
Kılıf Çapı	40 mm
Membran Malzemesi	PES
Borucuk Çapı	0,9 mm
MWCO	100-150 kDa
Membran Alanı	0,05 m <sup>2</sup>
Maksimum İşletme Sıcaklığı ve Basıncı	40 °C/10 bar

Microdyn-Nadir ve Dow-Filmtec'den temin edilen düz tabaka tip nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarına ait teknik özellikler Çizelge 3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7** Nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarına ait teknik özellikler (www.dow.com, www.microdyn-nadir.de)

<b>Membran Adı</b>	<b>Membran Tipi</b>	<b>Rejeksiyon (%)</b>	<b>Maks. İşletme Basıncı (bar)</b>	<b>Maks. İşletme Sıcaklığı (°C)</b>	<b>İşletme pH Aralığı</b>
<b>NF 270</b>	Poliamid	99,2- MgSO <sub>4</sub>	41	45	2-11
<b>NP 010</b>	Polietersülfon	25-40 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	95	2-11
<b>BW 30</b>	Poliamid	99,5 NaCl	41	45	2-11
<b>SW 30</b>	Poliamid	99,6 NaCl	69	45	2-11

### 3.4 Analitik Ölçümler

Tez çalışması kapsamında ölçümleri yapılmış parametreler ve kullanılan metotlar aşağıda özetlenmiştir.

**Askıda Katı Madde:** Standart Metot 2540'a göre tayin edilmiştir (APHA, 1995). İyice karıştırılan numune sabit tartıma getirilmiş 0,45 µm'lik filtre kağıdından (cam elyaf) süzülmüştür. Filtre kağıdı 103–105 °C'de bir saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına soğutulup, tartılmış ve askıda katı madde miktarı belirlenmiştir.

**Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ):** Titrimetrik metoda göre (Standart Metot 5520), numunenin şiddetli asit koşullarda, kuvvetli bir oksitleyici olan  $K_2Cr_2O_7$  ile 150 °C'de termoreaktörde (Eco 16 Velp Scientifica) ısıtılarak oksitlenmesini sağlayan iki saatlik ısıtma sonunda tüketilmeden kalan oksitleyicinin miktarının standart indirgen (demir amonyum sülfat) madde çözeltisi ile volumetrik yoldan saptanması esasına göre tayin edilmiştir (APHA, 1995). KOİ analizi kapalı reflux yöntemine göre yapılmıştır.

**pH:** Elektrometrik metoda göre (Standard Metot 4500–H<sup>+</sup>) Mettler Toledo marka pH metre ile ölçülmüştür (APHA, 1995).

**İletkenlik:** Mettler Toledo marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür (APHA, 1995).

## 4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı yüksek KOİ ve iletkenlik içeriğine sahip zeytin salamura atıksularının kimyasal ve membran teknolojileri ile arıtılabilirliğini incelemektir. Bu kapsamda; ilk olarak kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında farklı koagülant tipleri, pH çalışma aralıkları, koagülant dozaj miktarları, farklı flokülant tipleri ve dozaj miktarları incelenmiştir. Optimum kimyasal arıtma şartları tayin edilen atıksu daha sonrasında membran filtrasyon proseslerine tabii tutularak atıksu kalite değerlerinin desarj standartlarına düşürülmesi hedeflenmiştir. Membran teknolojileri ile arıtılabilirlik çalışmalarında içi boş fiber UF membranı, düz tabaka NF ve RO membranları kullanılmıştır.

### 4.1 Optimum Kimyasal Arıtma Koşullarının Tayin Edilmesi

Bursa ilinde bulunan ve sofralık zeytin üretimi yapan bir işletmeden alınan salamura prosesi atıksularının arıtılmasına yönelik gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarının ilk basamağını kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları oluşturmaktadır. Optimum kimyasal arıtma koşullarının tayin edilmesi amacıyla sırasıyla şu basamaklar takip edilmiştir:

- 1) Optimum koagülant tipinin belirlenmesi
- 2) Optimum çalışma pH'ının belirlenmesi
- 3) Optimum koagülant dozaj miktarının belirlenmesi
- 4) Optimum flokülant tipinin belirlenmesi
- 5) Optimum flokülant dozaj miktarının belirlenmesi

Laboratuvar çalışmaları 500 ml'lik atıksu numuneleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Optimum koagülant tipinin belirlenmesi, optimum çalışma pH'ının belirlenmesi ve optimum koagülant dozaj miktarının belirlenmesi aşamalarında flokülant olarak Polikim Liba M10115 anyonik polielektrolit (PE) kullanılmıştır ve bu basamaklarda atıksuya %0,4 oranında (2 ml PE/500 ml atıksu)

polielektrolit ilave edilmiştir. Anyonik PE %0,1 (w/v) olarak hazırlanmıştır. Optimum koagülant tipinin ve optimum çalışma pH'ının belirlenmesi aşamasında atıksuya %1 oranında (1 ml koagülant/500 ml atıksu) koagülant ilave edilmiştir. Deneysel sırasında gerçekleştirilen koagülasyon çalışmaları 130 dev/dk'da 5 dk hızlı, flokülasyon çalışmaları 20 dev/dk'da 15 dk yavaş karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi Heidolph marka manyetik karıştırıcıda yapılmıştır. Daha sonrasında atıksu 20 dk çökmeye bırakılmış ve çökme miktarları gözlemlenmiştir. Çökme işleminden sonra üst fazdan alınan atıksularda pH, iletkenlik, KOİ ve AKM parametreleri analiz edilmiştir. Salamura atıksuyuna ait hamsu karakterizasyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir (Bkz. Bölüm 3.1 Zeytin Salamura Atıksuyunun Karakterizasyon Çalışması).

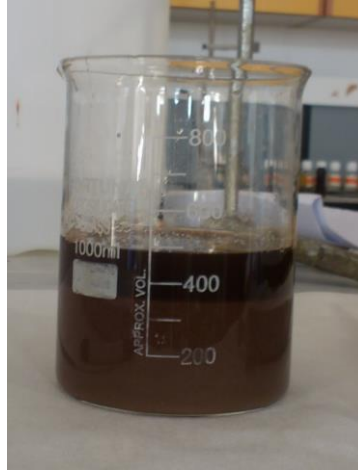
#### **4.1.1 Optimum Koagülant Tipinin Belirlenmesi**

Optimum koagülant tipinin belirlenmesi sırasında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyleri atıksuyun orjinal pH'ında yapılmıştır (pH=4,60). Çalışmalar esnasında 500 ml atıksu numunesine 5 ml koagülant ve 2 ml Polikim Liba M10115 Anyonik PE ilave edilmiştir. Bu basamakta 7 adet koagülant tipi (PAC-S (Rapidfloc-1223), NALCOLYTE 71135, NALCO 71241, ULTRION 71228, FeCl<sub>3</sub>, ULTRION 71232, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) denenmiştir.

##### **4.1.1.1 PAC-S**

PAC-S ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml PAC-S ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında iyi bir flok oluşumu gözlenmiştir. 20 dk çöktürme süresinden sonra yaklaşık olarak 375 ml çamur oluşmuştur. PAC-S ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.1'de verilmiştir. Flokların çökmesi sağlandıktan sonra üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi PAC-S ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ancak KOİ ve AKM değerleri sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken PAC-S ilavesinden sonra 55840 mg/L ve 3384

mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %17,7, AKM giderim verimi ise %10,6 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 1** PAC-S koagülantı deney fotoğrafı fotoğrafı

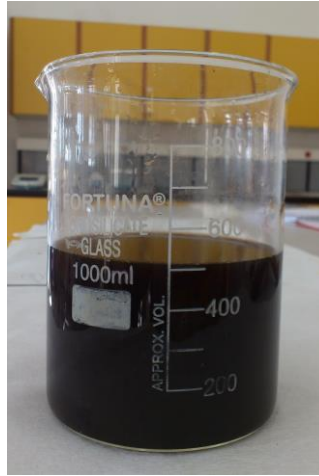
**Çizelge 4. 1** PAC-S koagülant deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,46
<b>İletkenlik</b>	136,3 mS /cm
<b>KOİ</b>	55840 mg/L
<b>AKM</b>	3384 mg/L

#### **4.1.1.2 NALCOLYTE 71135**

NALCOLYTE 71135 ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml NALCOLYTE 71135 koagülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında herhangi bir flok oluşumu gözlenmemiştir. NALCOLYTE 71135 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.2'de verilmiştir. NALCOLYTE 71135 ile gerçekleştirilen koagülasyon deneyinin sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi NALCOLYTE 71135 ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken NALCOLYTE 71135 ilavesinden sonra 59360 mg/L ve 3605 mg/L'ye düşmüştür.

KOİ giderim verimi %12,5 olup AKM giderim verimi ise %4,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2 NALCOLYTE 71135 koagülantı deney fotoğrafı

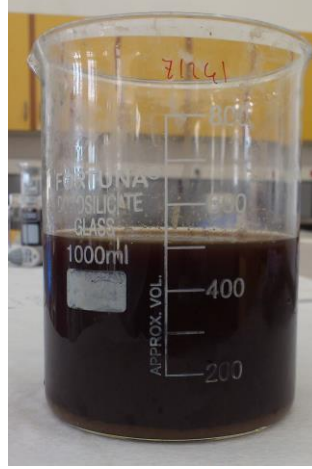
Çizelge 4.2 NALCOLYTE 71135 koagülant deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,74
<b>İletkenlik</b>	134,1 mS /cm
<b>KOİ</b>	59360 mg/L
<b>AKM</b>	3605 mg/L

#### 4.1.1.3 NALCOLYTE 71241

NALCOLYTE 71241 ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml NALCOLYTE 71241 koagülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında yetersiz bir flok oluşumu gerçekleşmiş olup çöktürme işlemi sonrasında dipte çok az miktarda bir çamur oluşumu gözlenmiştir. NALCOLYTE 71241 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.3’de verilmiştir. NALCOLYTE 71241 ile gerçekleştirilen koagülasyon-flokülasyon deneyinin analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. NALCOLYTE 71241 ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken NALCOLYTE 71241 ilavesinden sonra 57360 mg/L ve 3481

mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %15,4 olup AKM giderim verimi ise %8,0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 3 NALCOLYTE 71241 koagülantı deney fotoğrafı

Çizelge 4. 3 NALCOLYTE 71241 koagülant deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,78
<b>İletkenlik</b>	135,2 mS /cm
<b>KOİ</b>	57360 mg/L
<b>AKM</b>	3481 mg/L

#### 4.1.1.4 ULTRION 71228

ULTRION 71228 ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml ULTRION 71228 koagülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında yetersiz bir flok oluşumu gerçekleşmiş olup çöktürme işlemi sonrasında dipte çok az miktarda bir çamur oluşumu gözlenmiştir. ULTRION 71228 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.4'de verilmiştir. ULTRION 71228 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyinin analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. ULTRION 71228 ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken

ULTRION 71228 ilavesinden sonra 61150 mg/L ve 3705 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %9,9 olup AKM giderim verimi ise %2,1 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 4** ULTRION 71228 koagülantı deney fotoğrafı

**Çizelge 4. 4** ULTRION 71228 koagülantı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,52
<b>İletkenlik</b>	136,0 mS /cm
<b>KOİ</b>	61150 mg/L
<b>AKM</b>	3705 mg/L

#### 4.1.1.5 FeCl<sub>3</sub>

%10 (w/v) FeCl<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml FeCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında çok az bir flok oluşumu gerçekleşmiş olup çöktürme işlemi sonrasında dipte çok az miktarda bir çamur oluşumu gözlenmiştir. FeCl<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.5'de verilmiştir. FeCl<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyinin analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir. FeCl<sub>3</sub> ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken FeCl<sub>3</sub> ilavesinden sonra

58800 mg/L ve 3560 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %13,3 olup AKM giderim verimi ise %5,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 5 FeCl<sub>3</sub> koagülantı deney fotoğrafı

Çizelge 4. 5 FeCl<sub>3</sub> koagülant deneyi analiz sonuçları

pH	4,19
İletkenlik	137,2 mS /cm
KOİ	58800 mg/L
AKM	3560 mg/L

#### 4.1.1.6 ULTRION 71232

ULTRION 71232 ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml ULTRION 71232 koagülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında çok az bir flok oluşumu gerçekleşmiş olup çöktürme işlemi sonrasında dipte çok az miktarda bir çamur oluşumu gözlenmiştir. ULTRION 71232 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.6'da verilmiştir. ULTRION 71232 ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyinin analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. ULTRION 71232 ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken ULTRION 71232 ilavesinden

sonra 60840 mg/L ve 3690 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %10,3 olup AKM giderim verimi ise %2,5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 6 ULTRION 71232 koagülantı deney fotoğrafı

Çizelge 4. 6 FeCl<sub>3</sub> koagülant deneyi analiz sonuçları

pH	4,474
İletkenlik	135,6 mS /cm
KOİ	60840 mg/L
AKM	3690 mg/L

#### 4.1.1.7 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

%10'luk (w/v) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında atıksu numunesine 5 ml Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma esnasında herhangi bir floklaşma oluşmamıştır. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.7'de verilmiştir. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyinin analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun pH ve iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ilavesinden sonra 60360 mg/L ve 3657 mg/L'ye

düşmüştür. KOİ giderim verimi %11,0 olup AKM giderim verimi ise %3,4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 7  $Al_2(SO_4)_3$  koagülantı deney fotoğrafı

Çizelge 4. 7  $Al_2(SO_4)_3$  koagülant deneyi analiz sonuçları

pH	4,642
İletkenlik	132,3 mS /cm
KOİ	60360 mg/L
AKM	3657 mg/L

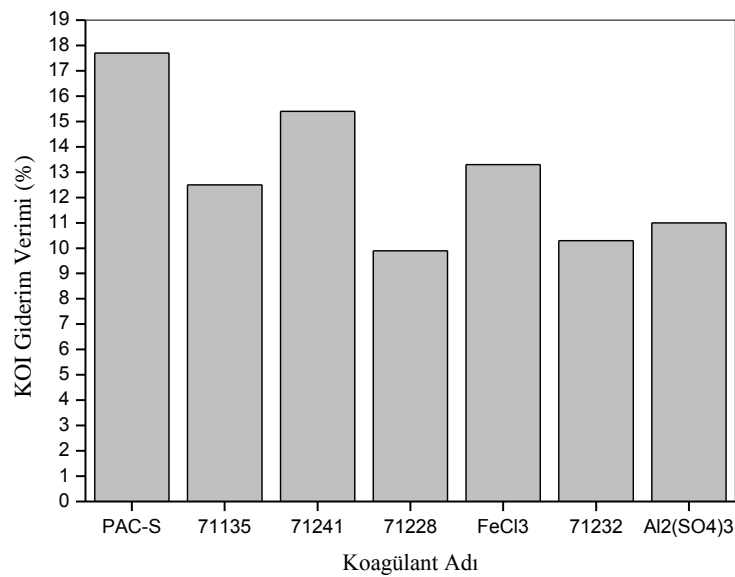
#### 4.1.1.8 Optimum Koagülant Tipi Tayini Sonuçları

Optimum koagülant tipinin belirlenmesi deneyleri sonucunda elde edilen toplu analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

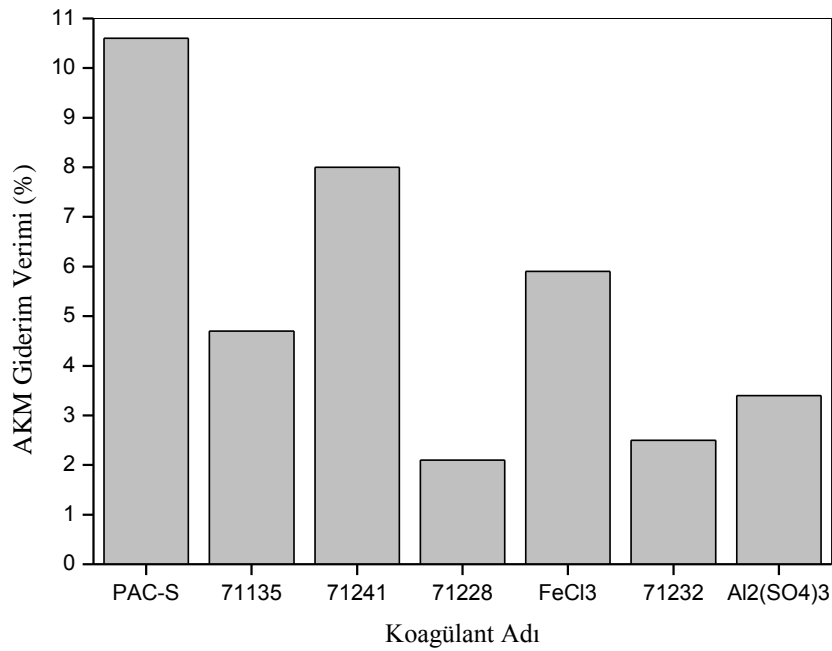
Çizelge 4. 8 Optimum koagülant tipi tayini analiz sonuçları

NUMUNE ADI	pH	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi	AKM (mg/L)	%AKM Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	67840	-	3784	-
PAC-S	4,46	136,3	55840	17,7	3384	10,6
NALCOLYTE 71135	4,74	134,1	59360	12,5	3605	4,7
NALCO 71241	4,78	135,2	57360	15,4	3481	8,0
ULTRION 71228	4,52	136,0	61150	9,9	3705	2,1
FeCl <sub>3</sub>	4,19	137,2	58800	13,3	3560	5,9
ULTRION 71232	4,47	135,6	60840	10,3	3690	2,5
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,64	132,3	60360	11,0	3657	3,4

Optimum koagülant tipi tayininde kullanılan koagülantların %KOİ giderim verimi Şekil 4.8’de, %AKM giderim verimi Şekil 4.9’da yer almaktadır.



Şekil 4. 8 Farklı koagülant tipleri %KOİ giderim verimleri



**Şekil 4. 9** Farklı koagülant tipleri %AKM giderim verimleri

Optimum koagülant tipi tayini toplu analiz sonuçları incelendiğinde PAC-S koagülantı kullanılarak %17,7 oranı ile maksimum KOİ giderim verimine, %10,6 ile maksimum AKM giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca deney esnasında oluşan floklaşma miktarı da göz önünde bulundurulduğunda optimum koagülant tipi olarak PAC-S seçilmiştir. PAC-S ile arıtma sonucunda 375 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. PAC-S polialüminyum klorür hidrosit sülfat içeriğinden dolayı daha yüksek katyonik yüke sahip olduğu için atıksu içerisindeki negatif organik kirletici yüklerini nötralize etme kapasitesi daha yüksektir. Dolayısıyla bu da yumaklaşma hızını arttırarak daha iri flok oluşumuna sebebiyet vermektedir (Gao ve ark., 2003).

#### **4.1.2 Optimum Çalışma pH'ının Belirlenmesi**

Optimum çalışma pH'ının belirlenmesi çalışmalarında 7 farklı pH (2, 3, 4, 4.6, 7, 9, 11) kullanılmıştır. pH ayarlamaları Ca(OH)<sub>2</sub> ve HCl ile yapılmıştır. Optimum çalışma pH'ının tayini çalışmaları esnasında 500 ml atıksu numunesine 5 ml PAC-S ve 2 ml Polikim Liba M10115 Anyonik PE ilave edilmiştir.

#### 4.1.2.1 Optimum pH tayini, pH=2

Optimum pH tayini, pH=2 çalışmalarında atıksu pH'ı HCl ile 2'ye getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda 145 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. pH=2'de gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.10'da verilmiştir. Flokların çökmesi sağlandıktan sonra üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları ise Çizelge 4.9'da verilmiştir. pH=2'de kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=2'de gerçekleştirilen arıtma sonrasında 58960 mg/L ve 3573 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %13,1 olup AKM giderim verimi ise %5,6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 10 Optimum pH tayini, pH=2 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 9 Optimum pH tayini, pH=2 deneyi analiz sonuçları

pH	2,00
İletkenlik	138,1 mS/cm
KOİ	58960 mg/L
AKM	3573 mg/L

#### 4.1.2.2 Optimum pH tayini, pH=3

Optimum pH tayini, pH=3 çalışmalarında atıksu numunesi pH'ı HCl ile 3'e getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında yaklaşık olarak 200 ml çamur oluşmuştur. pH=3'de gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.11'de verilmiştir. Çökeltme sağlandıktan sonra üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları ise Çizelge 4.10'da verilmiştir. pH=3'de kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=3'de gerçekleştirilen arıtma sonrasında 55760 mg/L ve 3370 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %17,8 olup AKM giderim verimi ise %10,9 olarak hesaplanmıştır.



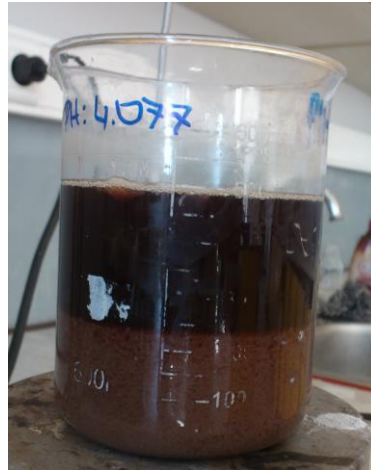
Şekil 4. 11 Optimum pH tayini, pH=3 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 10 Optimum pH tayini, pH=3 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	137,9 mS /cm
<b>KOİ</b>	55760 mg/L
<b>AKM</b>	3370 mg/L

### 4.1.2.3 Optimum pH tayini, pH=4

Optimum pH tayini, pH=4 çalışmalarında atıksu numunesi pH'ı HCl ile 4'e getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi sonrasında yaklaşık olarak 235 ml çamur oluşmuştur. pH=4'de gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.12'de verilmiştir. Çökeltme sağlandıktan sonra üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları ise Çizelge 4.11'de verilmiştir. pH=4'de kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=4'de gerçekleştirilen arıtma sonrasında 55600 mg/L ve 3390 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %18 olup AKM giderim verimi ise %11,2 olarak hesaplanmıştır.



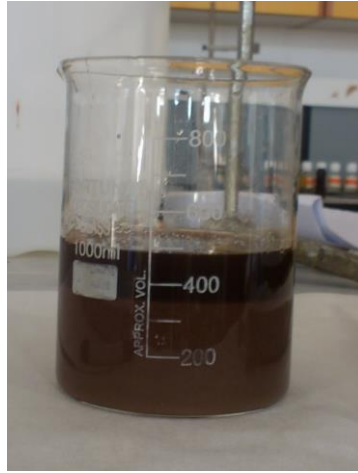
Şekil 4. 12 Optimum pH tayini, pH=4 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 11 Optimum pH tayini, pH=4 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,00
<b>İletkenlik</b>	136,2 mS /cm
<b>KOİ</b>	55600 mg/L
<b>AKM</b>	3390 mg/L

#### 4.1.2.4 Optimum pH tayini, Ph=4,6

Optimum pH tayini, pH=4,6 çalışmaları orijinal atıksu numunesi pH'ında gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi sonrasında yaklaşık olarak 375 ml çamur oluşmuştur. pH=4,6'da gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.13'de verilmiştir. Çökeltme sağlandıktan sonra üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları ise Çizelge 4.12'de verilmiştir. pH=4,6'da kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=4,6'da gerçekleştirilen arıtma sonrasında 55840 mg/L ve 3384 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %17,7 olup AKM giderim verimi ise %10,6 olarak hesaplanmıştır.



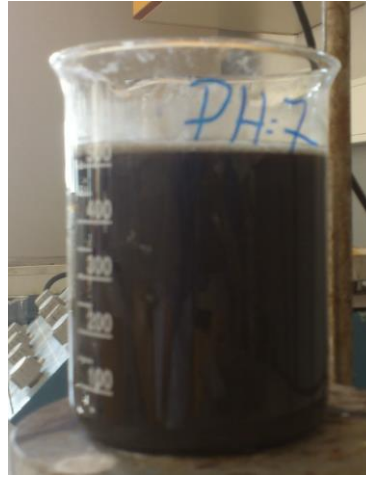
Şekil 4. 13 Optimum pH tayini, pH=4,6 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 12 Optimum pH tayini, pH=4,6 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	4,50
<b>İletkenlik</b>	136,3 mS /cm
<b>KOİ</b>	55840 mg/L
<b>AKM</b>	3384 mg/L

#### 4.1.2.5 Optimum pH tayini, pH=7

Optimum pH tayini, pH=7 çalışmalarında atıksu numunesi pH'ı  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile 7'ye getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile pH=7'ye getirildikten sonra gerçekleştirilen koagülasyon deneyinde iyi bir floklaşma gözlenmezken herhangi bir çökeltme görülmemiştir. pH=7'de gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.14'de verilmiştir. Atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.13'de verilmiştir. pH=7'de kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=7'de gerçekleştirilen arıtma sonrasında 54160 mg/L ve 3290 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %20,2 olup AKM giderim verimi ise %13,1 olarak hesaplanmıştır.



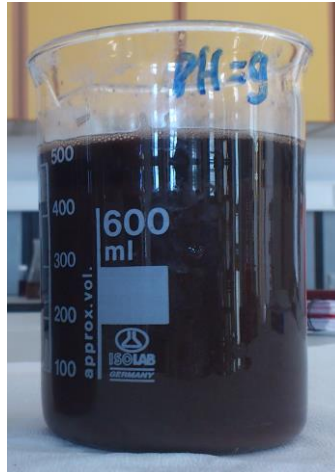
Şekil 4. 14 Optimum pH tayini, pH=7 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 13 Optimum pH tayini, pH=7 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	7,00
<b>İletkenlik</b>	131,6 mS /cm
<b>KOİ</b>	54160 mg/L
<b>AKM</b>	3290 mg/L

#### 4.1.2.6 Optimum pH tayini, pH=9

Optimum pH tayini, pH=9 çalışmalarında atıksu numunesi pH'ı  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile 9'a getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon deneyi sonrasında çok fazla çamur oluşumu gözlenmekle birlikte, çökelen miktar 420 ml'dir. pH=9'da gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.15'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.14'de verilmiştir. pH=9'da kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=9'da gerçekleştirilen arıtma sonrasında 51200 mg/L ve 3210 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %24,5 olup AKM giderim verimi ise %15,2 olarak hesaplanmıştır.



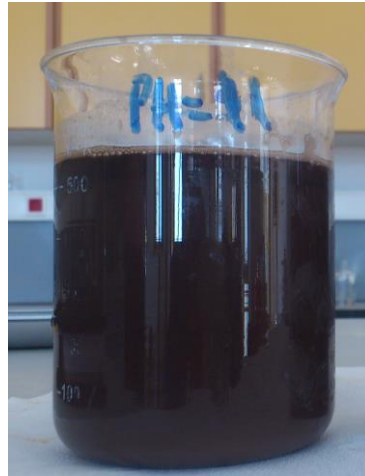
Şekil 4. 15 Optimum pH tayini, pH=9 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 14 Optimum pH tayini, pH=9 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	9,00
<b>İletkenlik</b>	132,5 mS /cm
<b>KOİ</b>	51200 mg/L
<b>AKM</b>	3210 mg/L

#### 4.1.2.7 Optimum pH tayini, pH=11

Optimum pH tayini, pH=11 çalışmalarında atıksu numunesi pH'ı  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile 11'e getirilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları 5 ml PAC-S ve 2 ml anyonik PE (M10115) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon deneyi sonrasında çok fazla çamur oluşumu gözlenmekle birlikte, çökelen çamur miktarı 490 ml'dir. pH=11'de gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.16'da verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.15'de verilmiştir. pH=11'de kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken pH=11'de gerçekleştirilen arıtma sonrasında 51360 mg/L ve 3160 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %24,3 olup AKM giderim verimi ise %16,5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 16 Optimum pH tayini, pH=11 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 15 Optimum pH tayini, pH=11 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	11,00
<b>İletkenlik</b>	129,7 mS /cm
<b>KOİ</b>	51360 mg/L
<b>AKM</b>	3160 mg/L

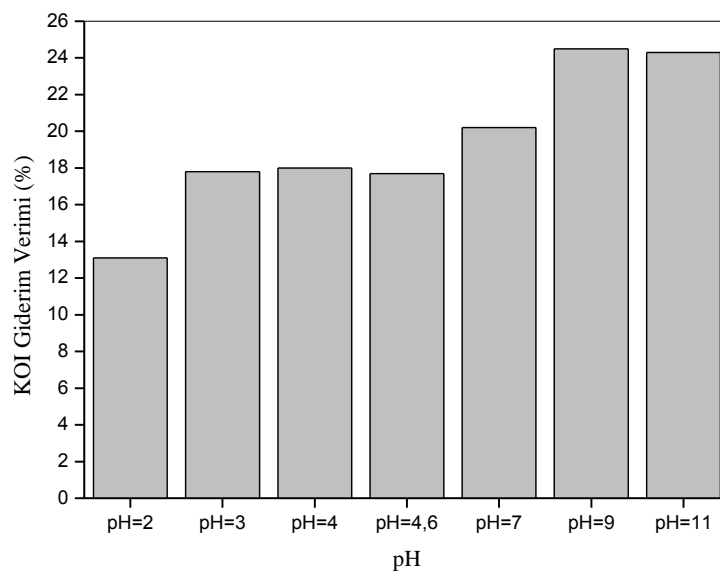
#### 4.1.2.8 Optimum Çalışma pH'ının Tayini Sonuçları

Optimum pH tayini çalışmaları sonucunda her bir pH denemesi için elde edilen toplu analiz sonuçları Çizelge 4.16'da verilmiştir.

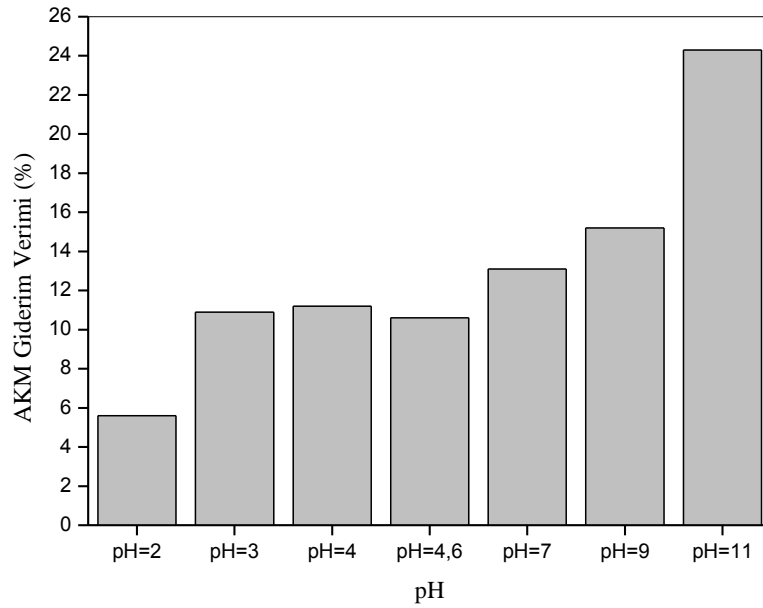
Çizelge 4. 16 Optimum pH tayini toplu analiz sonuçları

NUMUNE ADI	pH	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi	AKM (mg/L)	%AKM Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	67840	-	3784	-
pH=2	2,00	138,1	58960	13,1	3573	5,6
pH=3	3,00	137,9	55760	17,8	3370	10,9
pH=4	4,00	136,2	55600	18,0	3360	11,2
pH=4,6 (Orj. pH)	4,50	136,3	55840	17,7	3384	10,6
pH=7	7,00	131,6	54160	20,2	3290	13,1
pH=9	9,00	132,5	51200	24,5	3210	15,2
pH=11	11,00	129,7	51360	24,3	3160	16,5

Optimum pH tayini deneylerinden elde edilen %KOİ giderim verimi Şekil 4.17'de, %AKM giderim verimi Şekil 4.18'de yer almaktadır.



Şekil 4. 17 Optimum çalışma pH'ı tayini %KOİ giderim verimleri



**Şekil 4. 18** Optimum çalışma pH'ı tayini %AKM giderim verimleri

Gerçekleştirilen optimum çalışma pH'ının belirlenmesi deneylerine göre pH=3'de görülen floklaşma pH=4'e göre daha iyidir ve oluşan çamur miktarı daha azdır. Bu durumda kimyasal sarfiyatını ve oluşan çamur miktarını minimize etmek, aynı zamanda maksimum KOİ ve AKM giderimini elde etmek için optimum çalışma pH'ı 3 olarak tayin edilmiştir. Optimum koagülant tipinin tayininden sonra optimum çalışma pH'ının belirlenmesiyle birlikte %KOİ giderim verimi %17,7'den %17,8'e, AKM giderim verimi %10,6'dan %10,9'a çıkmıştır. %KOİ ve %AKM giderim veriminde her ne kadar ciddi bir artış gözlemlenmese de, koagülasyon/flokülasyon deneyi sonucunda açığa çıkan çamur miktarı azaltılarak sonrasında çamur bertarafına gidecek olan çamur hacmi düşürülmüştür. Optimum çalışma pH'ının tayin edilmesiyle birlikte oluşan 375 ml çamur hacmi 200 ml'ye azaltılarak çamur hacmi %46,7 oranında azaltılmıştır. Hamsu KOİ miktarı 67840 mg/L'den 55760 mg/L'ye düşerek %17,8 KOİ giderim verimi, hamsu AKM miktarı 3784 mg/L'den 3370 mg/L'ye düşerek %10,9 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Yüksek çalışma pH'larında her ne kadar yüksek KOİ ve AKM giderim verimi elde edilmiş olsa da iyi bir floklaşma gözlenmemiş veya çok fazla çamur oluşumu gözlenmiştir. Bu durum kimyasal koagülasyon/flokülasyon prosesinden sonra uygulanacak olan membran filtrasyon prosesinde membranları kirletecek bir unsur oluşturacağından dolayı düşük çalışma pH'ı tercih edilmiştir. Salamura atıksuları sahip olduğu negatif yüklü

kirleticilerden dolayı genellikle düşük pH'larda daha iyi flok oluşturma eğilimine sahiptir. Bunun nedeni düşük pH'larda ilave edilen PAC-S atıksuyun kirletici yükünü nötrleştirerek kararlı haldeki yük dengesini bozar. Böylece atıksudaki çökelemeyen organik kirleticilerin yükü izoelektrik noktaya yaklaşarak pozitif yüklü alüminyum hidroliz ürünleri negatif yüklü kolloidlerin yükünü nötralize ederek çökmesini sağlar (Gao ve ark., 2003).

### **4.1.3 Optimum Koagülant Dozaj Miktarının Belirlenmesi**

Optimum koagülant dozaj miktarının belirlenmesi çalışmaları 3 farklı koagülant dozaj miktarında (%0,5, %0,75, %1) gerçekleştirilmiştir. Kimyasal arıtma çalışmaları pH=3'de PAC-S koagülantı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar esnasında 500 ml atıksu numunesine 2 ml Polikim Liba M10115 Anyonik PE ilave edilmiştir.

#### **4.1.3.1 %0,5 Koagülant Dozaj Miktarı**

%0,5 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında 500 ml'lik atıksu numunesine 2,5 ml PAC-S ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 150 ml çamur oluşumu gözlemlenmiştir. %0,5'lik koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.18'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.16'da verilmiştir. %0,5 koagülant dozaj miktarında kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ham atıksuda KOİ ve AKM değerleri sırasıyla 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,5 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen kimyasal arıtma sonrasında sırasıyla 44720 mg/L ve 2715 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %34,1 olup AKM giderim verimi ise %28,3 olarak hesaplanmıştır.



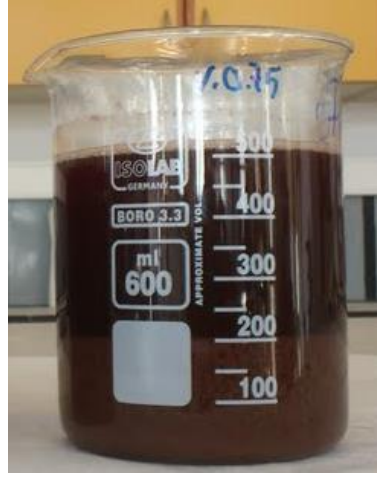
**Şekil 4.19** %0,5 koagülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4.17** %0,5 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	137,0 mS/cm
<b>KOİ</b>	44720 mg/L
<b>AKM</b>	2715 mg/L

#### 4.1.3.2 %0,75 Koagülant Dozaj Miktarı

%0,75 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında 500 ml'lik atıksu numunesine 3,75 ml PAC-S ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 200 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. %0,75'lik koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.19'da verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.17'de verilmiştir. %0,75 koagülant dozaj miktarında kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,75 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 47440 mg/L ve 2865 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %30,1 olup AKM giderim verimi ise %24,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 20 %0,75 koagülant dozaj miktarı, koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4.18 %0,75 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

pH	3,00
İletkenlik	137,7 mS/cm
KOİ	47440 mg/L
AKM	2865 mg/L

#### 4.1.3.3 %1 Koagülant Dozaj Miktarı

%1 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında 500 ml'lik atıksu numunesine 5 ml PAC-S ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 200 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. %1'lik koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyine ait fotoğraf Şekil 4.21'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.19'da verilmiştir. %1 koagülant dozaj miktarında kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %1 koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 55760 mg/L ve 3370 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %17,8 olup AKM giderim verimi ise %10,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 21 %1 koagülant dozaj miktarı, koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 19 %1 koagülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

pH	3,00
İletkenlik	137,9 mS /cm
KOİ	55760 mg/L
AKM	3370 mg/L

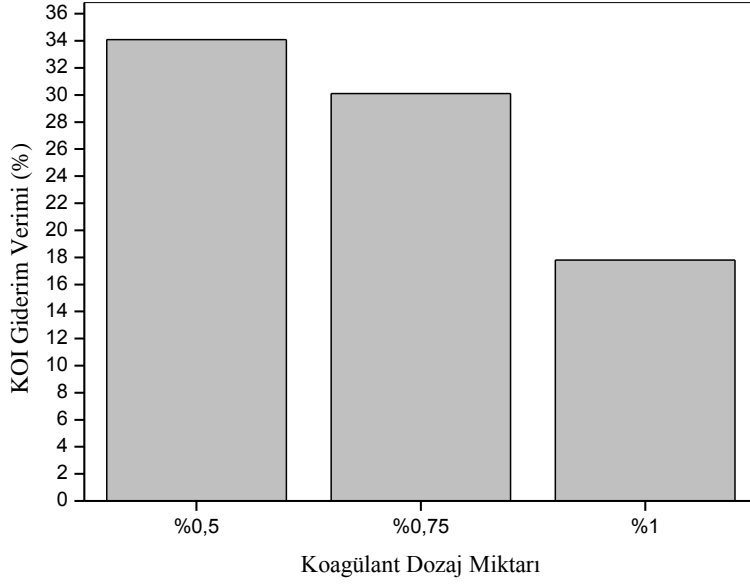
#### 4.1.3.4 Optimum Koagülant Dozaj Miktarının Tayini Sonuçları

Optimum koagülant dozaj miktarının tayini çalışmalarında atıksuya %0,5, %0,75 ve %1'lik koagülant miktarı ilave edilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları sonucunda herbir koagülant dozaj miktarı ilavesi için elde edilen toplu analiz sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

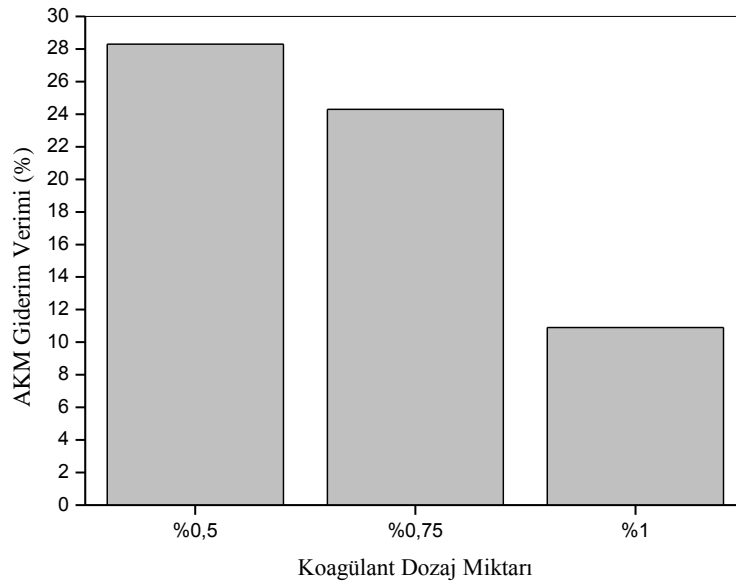
Çizelge 4. 20 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini toplu analiz sonuçları

NUMUNE ADI	pH	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi	AKM (mg/L)	%AKM Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	67840	-	3784	-
%0,5 Doz. Mik.	3,00	137,0	44720	34,1	2715	28,3
%0,75 Doz. Mik.	3,00	137,7	47440	30,1	2865	24,3
%1 Doz. Mik.	3,00	137,9	55760	17,8	3370	10,9

Optimum koagülant dozaj miktarı tayini deneylerinden elde edilen %KOİ giderim verimi Şekil 4.22’de, %AKM giderim verimi Şekil 4.23’de yer almaktadır.



Şekil 4. 22 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini %KOİ giderim verimleri



Şekil 4. 23 Optimum koagülant dozaj miktarı tayini %AKM giderim verimleri

Optimum koagülant dozaj miktarı tayini deneylerine ait analiz sonuçları incelendiğinde maksimum KOİ giderimi, oluşan çamur miktarı ve kimyasal sarfiyatı göz önünde bulundurularak optimum koagülant dozaj miktarı %0,5 olarak belirlenmiştir. Optimum koagülant dozajının %0,5 olarak tayin edilmesiyle %KOİ giderim verim %17,8'den %34,1'e, %AKM giderim verimi %10,9'dan %28,3'e yükselmiştir. Ayrıca kimyasal arıtma sonucunda oluşan çamur hacmi 200 ml'den 150 ml'ye düşürülerek çamur hacmi %25 daha azaltılmıştır. Fazla miktarda (%1) kullanılan koagülant organik kirleticinin yük dengesini bozarak kirleticilerin tekrardan stabil hale gelmesine neden olmaktadır. Bu durum da flok oluşumunun azalmasına, iyi çökelememesine, KOİ ve AKM miktarlarının artmasına neden olmaktadır.

#### **4.1.4 Optimum Flokülant Tipinin Belirlenmesi**

Optimum flokülant tipinin belirlenmesi çalışmaları sırasında yapılan koagülasyon/flokülasyon deneyleri pH=3'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar esnasında 500 ml atıksu numunesine %0,5 PAC-S ilave edilmiştir. Çalışma esnasında 4 adet flokülant tipi (Yüksek anyonik PE Enfloc-330A, Anyonik PE Polikim Liba M10115, Katyonik PE 1050, Katyonik PE 530-CL) denenmiştir.

##### **4.1.4.1 Yüksek Anyonik Polielektrolit Enfloc 330-A Flokülant Deneyi**

Deneyde atıksu numunesine flokülant olarak 2 ml yüksek anyonik PE Enfloc 330-A ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 100 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. Yüksek anyonik Enfloc 330-A flokülant deneyine ait fotoğraf Şekil 4.24'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir. Anyonik PE Enfloc 330-A kullanılarak kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken anyonik PE Enfloc 330-A kullanılarak gerçekleştirilen arıtma sonrasında 43770

mg/L ve 2660 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %35,5 olup AKM giderim verimi ise %29,7 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 24** Yüksek anyonik PE Enfloc 330-A koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 21** Yüksek anyonik PE Enfloc 330-A deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	136,8 mS/cm
<b>KOİ</b>	43770 mg/L
<b>AKM</b>	2660 mg/L

#### 4.1.4.2 Anyonik Polielektrolit Polikim Liba M10115

Deneyde atıksu numunesine flokülant olarak 2 ml anyonik PE Polikim Liba M10115 ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 150 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. Anyonik PE Polikim Liba M10115 flokülant deneyine ait fotoğraf Şekil 4.25'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Anyonik PE Polikim Liba M10115 kullanılarak kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken anyonik PE Polikim Liba M10115 kullanılarak gerçekleştirilen arıtma sonrasında 44720 mg/L ve 2715 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %34,1 olup AKM giderim verimi ise %28,3 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 25** Anyonik PE Polikim Liba M10115 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 22** Anyonik PE Polikim Liba M10115 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	137,0 mS/cm
<b>KOİ</b>	44720 mg/L
<b>AKM</b>	2715 mg/L

#### **4.1.4.3 Katyonik Polielektrolit 1050 Flokülant Deneyi**

Bu deneyde atıksu numunesine flokülant olarak 2 ml katyonik PE 1050 flokülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 170 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. Katyonik polielektrolit 1050 flokülant deneyine ait fotoğraf Şekil 4.26’da verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.23’de verilmiştir. Katyonik PE 1050 kullanılarak kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken katyonik PE 1050 kullanılarak gerçekleştirilen arıtma sonrasında 51360 mg/L ve 3120 mg/L’ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %24,3 olup AKM giderim verimi ise %17,5 olarak hesaplanmıştır.



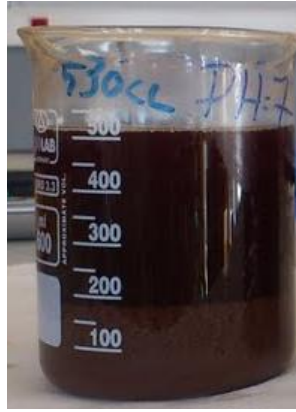
**Şekil 4. 26** Katyonik PE 1050 koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 23** Katyonik PE 1050 deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	137,5 mS/cm
<b>KOİ</b>	51360 mg/L
<b>AKM</b>	3120 mg/L

#### 4.1.4.4 Katyonik Polielektrolit 530-CL Flokülant Deneyi

Bu deneyde atıksu numunesine flokülant olarak 2 ml katyonik PE 530-CL flokülantı ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 170-180 ml çamur oluşumu gözlemiştir. Katyonik polielektrolit 530-CL flokülant deneyine ait fotoğraf Şekil 4.27’de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.24’de verilmiştir. Katyonik PE 530-CL kullanılarak kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken katyonik PE 530-CL kullanılarak gerçekleştirilen arıtma sonrasında 49280 mg/L ve 2980 mg/L’ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %27,4 olup AKM giderim verimi ise %21,2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 27 Katyonik PE 530-CL koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

Çizelge 4. 24 Katyonik PE 530-CL deneyi analiz sonuçları

pH	3,00
İletkenlik	137,3 mS/cm
KOİ	49280 mg/L
AKM	2980 mg/L

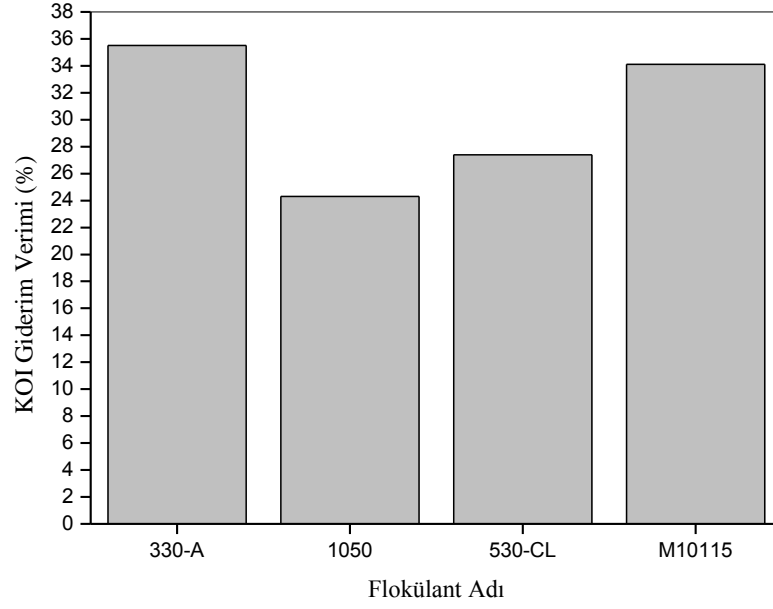
#### 4.1.4.5 Optimum Flokülant Tipi Tayini Sonuçları

Optimum flokülant tipinin tayini çalışmalarında atıksuya 4 adet flokülant ilave edilmiştir. Çalışmada, 500 ml atıksu pH'ı 3'e getirilerek, %0,5 PAC-S ve 2 ml flokülant ilave edilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları sonucunda her bir flokülant tipi için elde edilen toplu analiz sonuçları Çizelge 4.25'de verilmiştir.

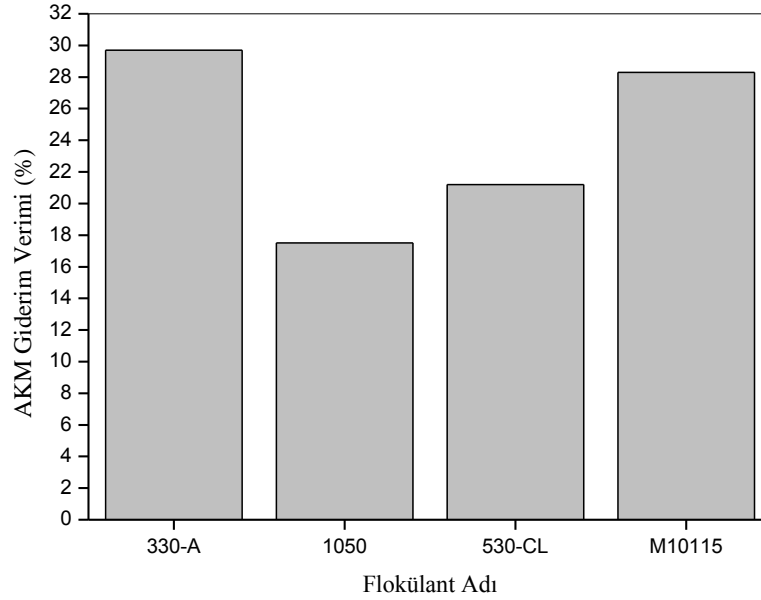
Çizelge 4. 25 Optimum flokülant cinsi tayini toplu analiz sonuçları

NUMUNE ADI	pH	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi	AKM (mg/L)	%AKM Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	67840	-	3784	-
ENFLOC 330-A	3,00	136,8	43770	35,5	2660	29,7
1050	3,00	137,5	51360	24,3	3120	17,5
530-CL	3,00	137,3	49280	27,4	2980	21,2
M10115	3,00	137,0	44720	34,1	2715	28,3

Optimum flokülant tipi tayini deneylerinden elde edilen %KOİ giderim verimi Şekil 4.28’de, %AKM giderim verimi Şekil 4.29’da yer almaktadır.



Şekil 4. 28 Farklı flokülant tipleri %KOİ giderim verimleri



Şekil 4. 29 Farklı flokülant tipleri %AKM giderim verimleri

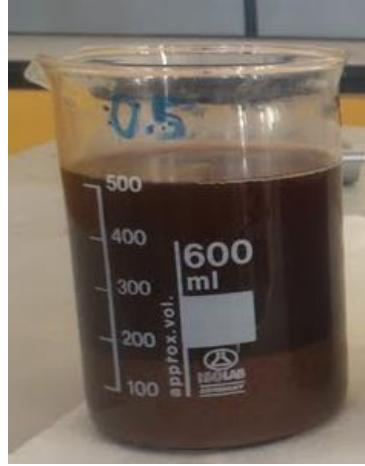
Deneyler sonucunda elde edilen analiz sonuçlarına göre en az çamur oluşumu, minimum AKM miktarı ve maksimum KOİ giderim verimi dikkate alındığında optimum flokülant tipi olarak anyonik PE Enfloc-330A seçilmiştir. Optimum flokülant tipinin anyonik PE Enfloc-330A seçilmesiyle toplam %KOİ giderim verimi %34,1'den %35,5'e, %AKM giderim verimi %28,3'den %29,7'ye yükseltilmiş ve oluşan çamur hacmi 150 ml'den 100 ml'ye düşürülerek çamur hacminde %33 azaltım meydana gelmiştir.

#### **4.1.5 Optimum Flokülant Dozaj Miktarının Belirlenmesi**

Optimum flokülant dozaj miktarının belirlenmesi çalışmalarında 4 farklı flokülant dozaj miktarı (%0,1, %0,2, %0,3, %0,4) kullanılmıştır. Kimyasal arıtma çalışmaları pH=3'de, %0,5 PAC-S koagülant ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan flokülant tipi anyonik PE Enfloc-330A'dır.

##### **4.1.5.1 %0,1 Flokülant Dozaj Miktarı**

Bu deneyde 500 ml'lik atıksu numunesine 0,5 ml anyonik polielektrolit Enfloc 330A ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 160 ml çamur oluşumu gözlenmiştir. %0,1'lik flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı Şekil 4.30'da verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.26'da verilmiştir. %0,1'lik flokülant dozaj miktarında kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,1'lik flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 43906 mg/L ve 2665 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %35,3 olup AKM giderim verimi ise %29,0 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 30** %0,1 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 26** %0,1 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	137,0 mS/cm
<b>KOİ</b>	43906 mg/L
<b>AKM</b>	2685 mg/L

#### 4.1.5.2 %0,2 Flokülant Dozaj Miktarı

Bu deneyde 500 ml'lik atıksu numunesine 1 ml anyonik polielektrolit Enfloc 330A ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Çökme sonrasında 140 ml çamur oluşumu gözlemlenmiştir. 0,2%'lik flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı Şekil 4.31'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.27'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi %0,2'lik flokülant dozaj miktarında kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,2'lik flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 43870 mg/L ve 2677 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %35,3 olup AKM giderim verimi ise %29,3 olarak hesaplanmıştır.



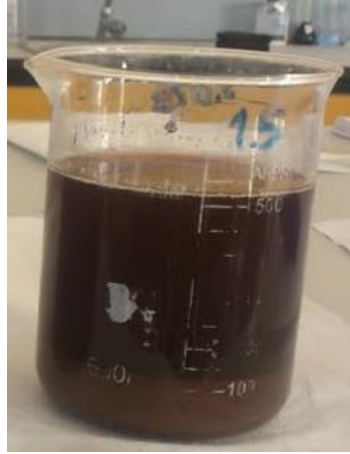
**Şekil 4. 31** %0,2 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 27** %0,2 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	136,9 mS/cm
<b>KOİ</b>	43870 mg/l
<b>AKM</b>	2677 mg/L

#### **4.1.5.3 %0,3 Flokülant Dozaj Miktarı Deneyi**

Bu deneyde 500 ml'lik atıksu numunesine 1,5 ml anyonik polielektrolit Enfloc 330A ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 130 ml çamur oluşumu gözlemlenmiştir. 0,3%'lik flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı Şekil 4.32'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.28'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi %0,3'lük flokülant dozaj miktarında kimyasal arıtma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,3'lük koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 43810 mg/L ve 2669 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %35,4 olup AKM giderim verimi ise %29,5 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 32** %0,3 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 28** %0,3 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	136,8 mS/cm
<b>KOİ</b>	43810 mg/L
<b>AKM</b>	2669 mg/L

#### 4.1.5.4 %0,4 Flokülant Dozaj Miktarı Deneyi

Bu deneyde 500 ml'lik atıksu numunesine 2 ml anyonik PE Enfloc 330A ilave edilmiştir. Kimyasal koagülasyon/flokülasyon deneyleri Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney sonrasında 100 ml çamur oluşumu gözlemlenmiştir. 0,4%'lük flokülant dozaj miktarında gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı Şekil 4.33'de verilmiştir. Üst fazdan alınan atıksu numunesine ait analiz sonuçları Çizelge 4.29'da verilmiştir. Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi %0,4'lük flokülant dozaj miktarında kimyasal arıtıma tabii tutulan salamura atıksuyunun iletkenliğinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. KOİ ve AKM değerleri ise sırasıyla ham atıksuda 67840 mg/L ve 3784 mg/L iken %0,4'lük koagülant dozaj miktarında gerçekleştirilen arıtma sonrasında 43770 mg/L ve 2660 mg/L'ye düşmüştür. KOİ giderim verimi %35,5 olup AKM giderim verimi ise %29,7 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 33** %0,4 flokülant dozaj miktarı koagülasyon/flokülasyon deneyi fotoğrafı

**Çizelge 4. 29** %0,4 flokülant dozaj miktarı deneyi analiz sonuçları

<b>pH</b>	3,00
<b>İletkenlik</b>	136,8 mS/cm
<b>KOİ</b>	43770 mg/L
<b>AKM</b>	2660 mg/L

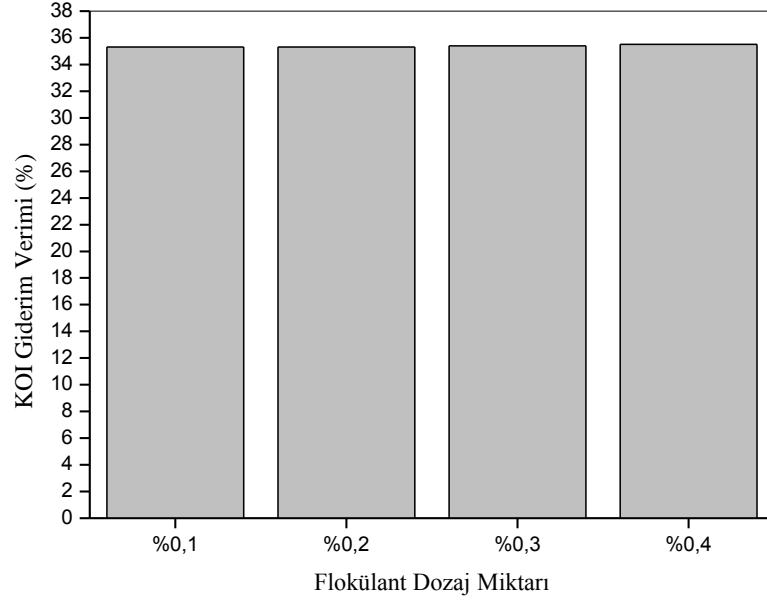
#### 4.1.5.5 Optimum Flokülant Dozaj Miktarı Tayini Sonuçları

Optimum flokülant dozaj miktarı tayini çalışmalarında atıksuya 4 farklı dozaj miktarı ilave edilmiştir. Koagülasyon/flokülasyon çalışmaları sonucunda herbir flokülant dozaj miktarı için elde edilen toplu analiz sonuçları Çizelge 4.30'da verilmiştir.

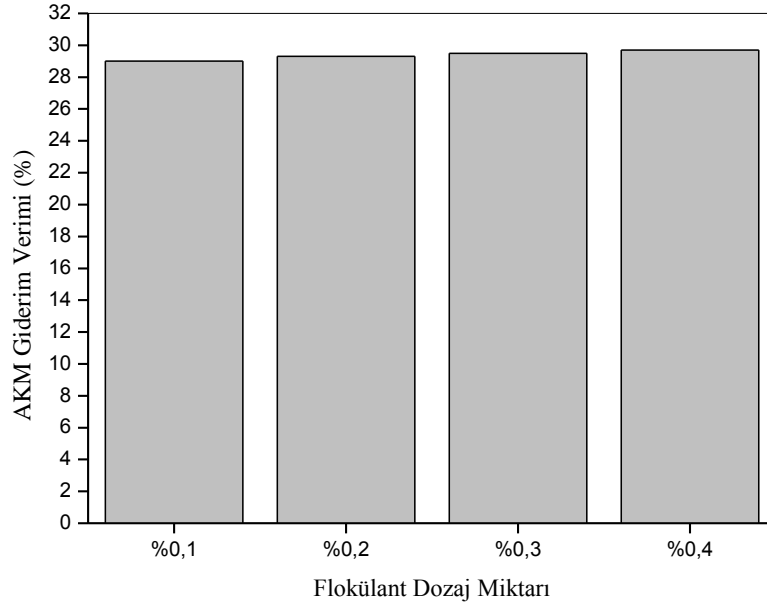
**Çizelge 4. 30** Optimum flokülant dozaj miktarı tayini toplu analiz sonuçları

NUMUNE ADI	pH	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi	AKM (mg/L)	%AKM Giderim Verimi
<b>Ham Atıksu</b>	4,60	134,0	67840	-	3784	-
<b>%0,1 Doz. Mik.</b>	3,00	137,0	43906	35,3	2685	29,0
<b>%0,2 Doz. Mik.</b>	3,00	136,9	43870	35,3	2677	29,3
<b>%0,3 Doz. Mik.</b>	3,00	136,8	43810	35,4	2669	29,5
<b>%0,4 Doz. Mik.</b>	3,00	136,8	43770	35,5	2660	29,7

Optimum flokülant dozaj miktarı tayini deneylerinden elde edilen %KOİ giderim verimi Şekil 4.34’de, %AKM giderim verimi Şekil 4.35’de yer almaktadır.



Şekil 4. 34 Optimum flokülant dozaj miktarı tayini %KOİ giderim verimleri



Şekil 4. 35 Optimum flokülant dozaj miktarı tayini %AKM giderim verimleri

Optimum flokülant dozaj miktarı tayini analiz sonuçlarına göre en az çamur oluşumu %0,4 dozaj miktarı ilavesinde görülmüştür. Çalışılan flokülant dozaj miktarları KOİ ve AKM giderim verimlerini çok fazla etkilememektedir. Minimum çamur oluşumu ve maksimum KOİ ve AKM giderim verimi dikkate alındığında optimum flokülant dozaj miktarı olarak %0,4 dozaj miktarı seçilmiştir.

#### 4.1.6 Kimyasal Arıtılabilirlik Deneyleri Sonuçları

Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları ile optimum koagülant tipi, koagülant dozaj miktarı, optimum çalışma pH'ı, optimum flokülant tipi ve optimum flokülant dozaj miktarı tayin edilmiştir. Buna göre belirlenen optimum çalışma koşulları özet olarak Çizelge 4.31'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 31** Kimyasal arıtılabilirlik deneyleri optimum çalışma koşulları

<b>Optimum Koagülant Tipi</b>	PAC-S
<b>Optimum Koagülant Dozaj Miktarı</b>	%0,5
<b>Optimum pH</b>	3,00
<b>Optimum Flokülant Tipi</b>	ENFLOC-330A
<b>Optimum Flokülant Miktarı</b>	%0,4

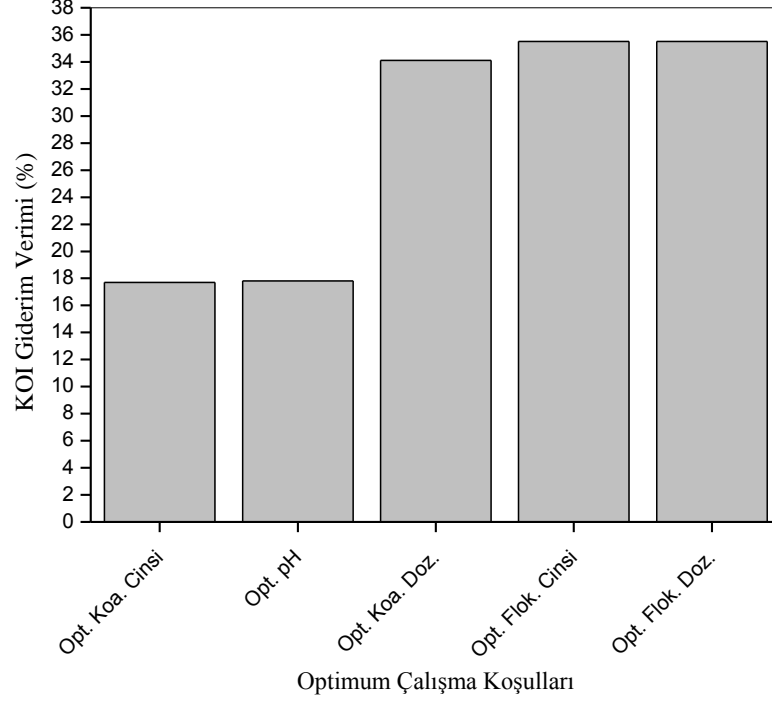
Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları öncesinde ve sonrasında atıksuya ait kalite parametreleri Çizelge 4.32'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 32** Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları % giderim verimi sonuçları

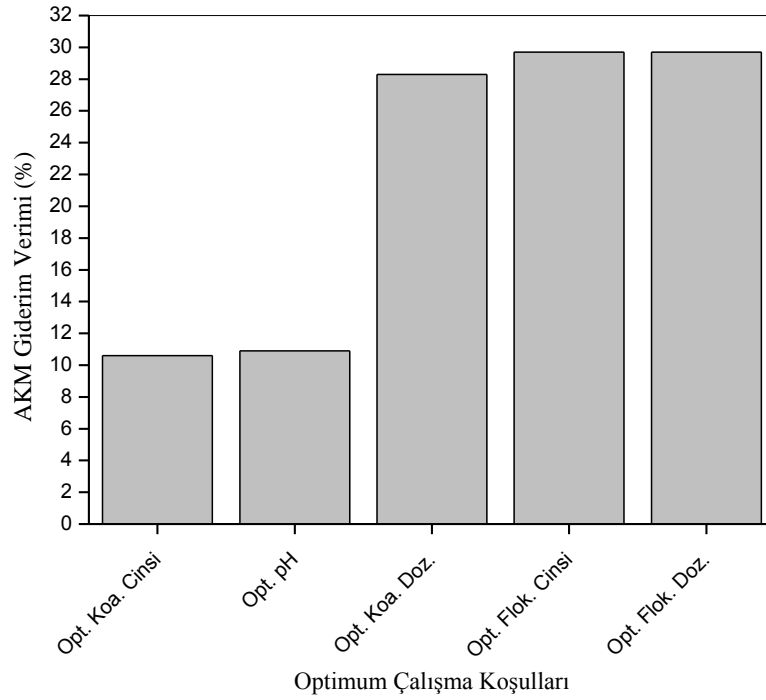
<b>Parametre</b>	<b>Ham Atıksu</b>	<b>Kimyasal Arıtma Sonrası</b>	<b>Verim</b>
<b>KOİ (mg/L)</b>	67840	43770	%35,5
<b>AKM (mg/L)</b>	3784	2660	%29,7
<b>İletkenlik (mS/cm)</b>	134,0	136,8	-
<b>pH</b>	4,60	3,00	-

Analiz sonuçları incelendiğinde kimyasal arıtıma tabii tutulan zeytin salamura atıksuyunda %35,5 KOİ, %29,7 AKM giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.36'da deney esnasında herbir optimum kimyasal arıtma şartı için elde edilen %KOİ giderim verimi verilmiştir. Şekil 4.37'de deney esnasında herbir optimum kimyasal arıtma

şartı için elde edilen %AKM giderim verimi verilmiştir. 500 ml atıksu numunesi üzerinden gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon deneyi sonucunda 100 ml çamur oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 4. 36 Herbir optimum kimyasal arıtma koşulu için %KOİ giderim verimi



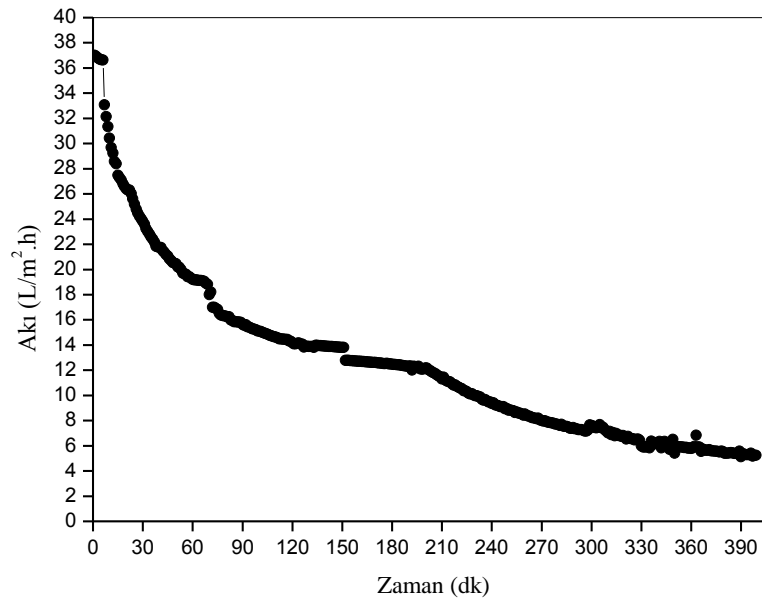
Şekil 4. 37 Herbir optimum kimyasal arıtma koşulu için %AKM giderim verimi

## **4.2 Membran Prosesler ile Arıtılabilirlik Çalışmaları Deneyleri**

Zeytin salamura atıksuyunun arıtılabilirliği çalışmalarında optimum koagülasyon/flokülasyon çalışma koşulları tayin edildikten sonra membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmaları iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta UF ve ikinci basamakta NF/RO filtrasyonu uygulanarak ileri arıtma prosesi gerçekleştirilmiştir. Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmaları deneyleri Bölüm 3.2.2’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

### **4.2.1 Ultrafiltrasyon Membran Deneyleri**

Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmalarının ilk basamağını UF membran deneyleri oluşturmaktadır. Optimum kimyasal arıtma koşulları ile kimyasal arıtımı gerçekleştirilen atıksu daha sonrasında UF membran deneylerine tabii tutulmuştur. Çalışmalar esnasında IMT-UF 125 marka 0,05 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip içi boş fiber (hollow fiber) membran kullanılmıştır. Membran tipinin içi boş fiber membran olarak seçilmesinin nedeni gerçek ölçekli sistemlerde uygulanabilirliğinin kolay olması ve daha çok bu tip membranların tercih edilmesidir. Çalışmalar 1 bar sabit basınç altında gerçekleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon çalışmasına ait zaman-akı grafiği Şekil 4.38’de verilmiştir. Ultrafiltrasyon membran deneyleri sırasında belirli bir süre sonrasında akı düşüşü gözlenmiş ve sonrasında yapılan kimyasal yıkama ile akı değerleri düzeltilmiştir.

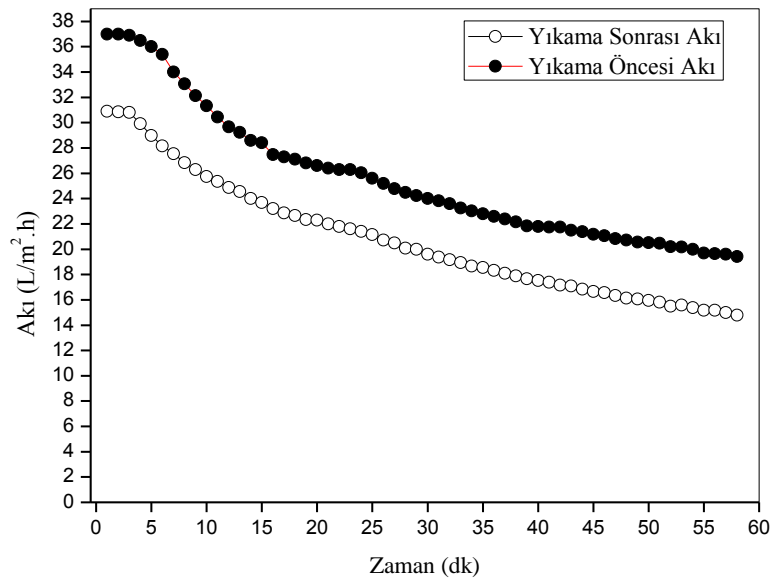


**Şekil 4.38** UF sistemi akı-zaman grafiği

UF prosesine ait denge akı değeri  $5,7 \text{ L/m}^2.\text{h}$  olarak hesaplanmıştır. Ultrafiltrasyon deneyleri sonrasında elde edilen süzüntü suyunun KOİ değeri  $23350 \text{ mg/L}$ 'dir. UF prosesi ile kimyasal arıtma sonrası KOİ miktarı  $43770 \text{ mg/L}$ 'den  $23350 \text{ mg/L}$ 'ye düşürülerek %46,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ham atıksu KOİ'sine göre ise KOİ miktarı  $67840 \text{ mg/L}$ 'den  $23350 \text{ mg/L}$ 'ye düşürülerek kimyasal arıtma+ultrafiltrasyon prosesi ile toplamda %65,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Böylece toplam arıtma verimliliği kimyasal arıtma sonrası %35,5'den %65,6'ya çıkarılmıştır. Ham atıksu iletkenlik değeri  $136 \text{ mS/cm}$ 'den  $109 \text{ mS/cm}$ 'ye düşürülerek toplamda %19,9 iletkenlik giderim verimi elde edilmiştir.

Ultrafiltrasyon membranı yaklaşık 6,5 saatlik çalışma periyodu sonrasında gözlemlenen akı düşüşünden dolayı kimyasal temizlemeye tabii tutulmuştur. Kimyasal temizleme  $5 \text{ N NaOH}$  çözeltisi ile yıkama suyu  $\text{pH}=12$  olacak şekilde ayarlanıp gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrasında ve yıkama öncesinde akı değerlerinin kıyaslaması Şekil 4.39'da verilmiştir. Yıkama sonrası akı değerleri yıkama öncesi akı değerleri ile kıyaslandığında başlangıç akı değeri  $37 \text{ L/m}^2.\text{h}$ 'den  $30,9 \text{ L/m}^2.\text{h}$ 'e düşmüştür. Bir saatlik deney sonucunda elde edilen denge akısı ise  $20,3 \text{ L/m}^2.\text{h}$ 'den  $15,7 \text{ L/m}^2.\text{h}$ 'e düşmüştür. Çözünmüş organik kirleticilerinin neden

olduğu geri dönüşümsüz por tıkanması nedeniyle hem başlangıç hem de denge akısında bir düşme görülmüştür. UF prosesi süzüntü suyu analiz değerleri Çizelge 4.33’de verilmiştir. UF prosesi besleme suyuna ve süzüntü suyuna ait fotoğraf Şekil 4.40’da verilmiştir. UF prosesine ait %KOİ giderim verimi grafiği Şekil 4.41’de verilmiştir. UF prosesi ile atıksuyun organik yükü bir miktar daha azaltılarak NF/RO membranlarından oluşan ikinci basamak öncesi atıksuyun kirletici yükü azaltılmıştır. Bu şekilde ikinci basamak deneylerde oluşması muhtemel membran kirliliklerinin bir miktar azaltılması ve akı değerlerinin artırılması hedeflenmiştir.



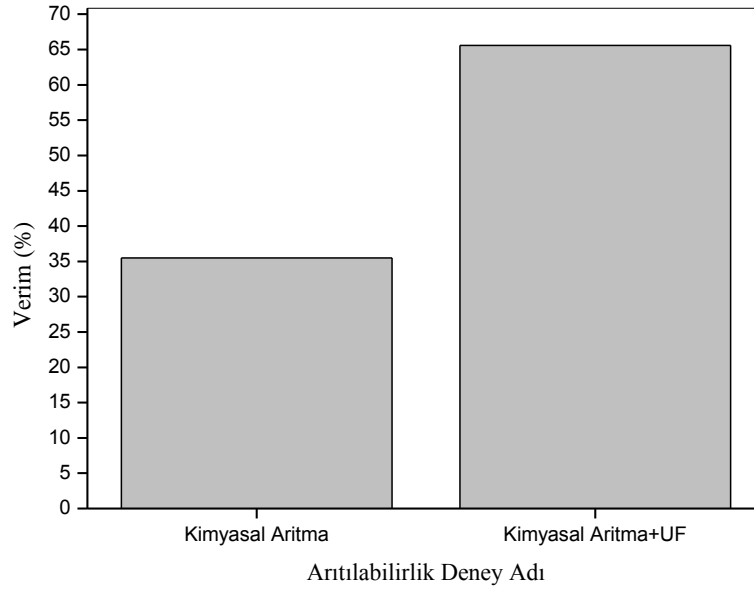
Şekil 4. 39 Yıkama öncesi ve sonrası UF akı kıyaslaması

Çizelge 4. 33 UF prosesi analiz sonuçları,

Parametre	Ham Atıksu	Kimyasal+UF	Verim
KOİ (mg/L)	67840	23350	% 65,6
İletkenlik (mS/cm)	136,0	109,0 mS/cm	% 19,9
pH	3,00	3,00	-



**Şekil 4. 40** UF besleme suyu (solda),UF süzüntü suyu (sağda)



**Şekil 4. 41** UF sistemi toplam % KOİ giderim verimi

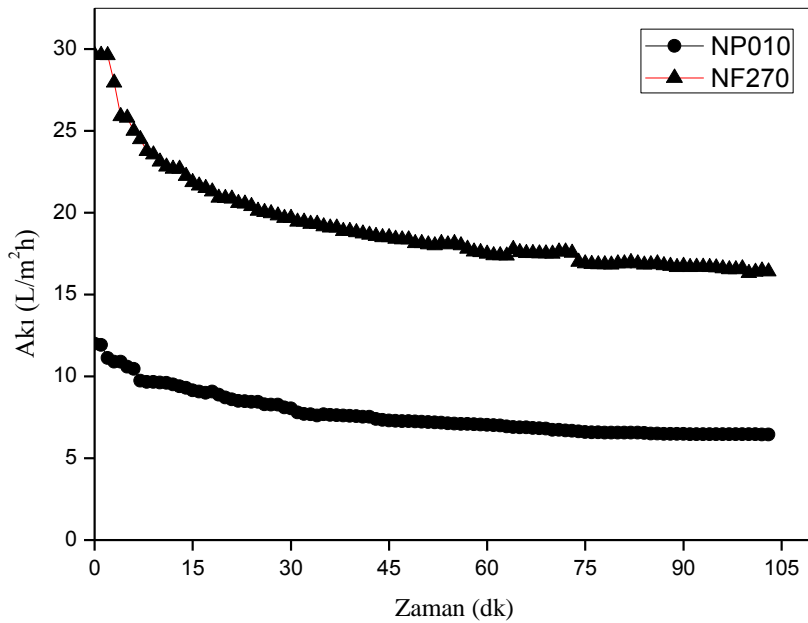
#### 4.2.2 NF/RO Prosesi Deney Sonuçları

Kimyasal arıtma sonrasında UF prosesiyle kirletici yükünde %65,6'lık KOİ giderim verimi elde edilen atıksu NF/RO membran prosesinin uygulanabilirliği açısından uygun hale getirilmiştir. Membran prosesiyle arıtılabilirlik çalışmaları üç

aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada çapraz akış filtrasyon sistemiyle NF270 ve NP010 nanofiltrasyon membranları denenerek bu basamak için en uygun membran tipi belirlenmiştir. İkinci aşamada, birinci aşamada tayin edilen en uygun membran tipi kullanılarak sistem için uygun çalışma pH'ı tayin edilmiştir. Üçüncü aşamada ise deşarj standartlarının sağlanabilmesi için BW30 ve SW30 ters osmoz membranları kullanılarak en uygun RO membran tipi belirlenmiştir.

#### 4.2.2.1 Birinci Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları

Birinci aşama membran filtrasyon çalışmaları NF270 ve NP010 nanofiltrasyon membranları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar çapraz akışlı filtrasyon sisteminde yürütülmüştür. Deneyler 20 bar basınç altında, 25 °C sıcaklıkta, 2,15 m/sn çapraz akış hızı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda NP010 ve NF270'e ait karşılaştırmalı akı grafikleri Şekil. 4.42'de verilmiştir.



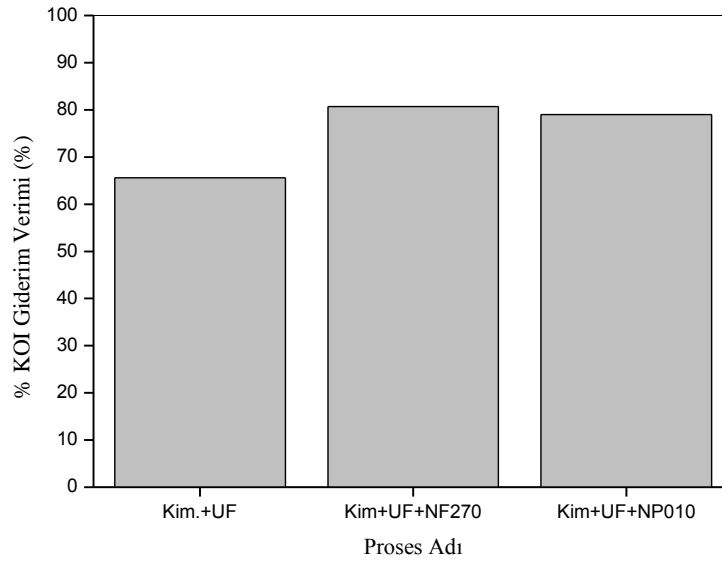
Şekil 4. 42 Birinci aşama NF270 ve NP010 zaman-akı grafiği

Deneyler sonucunda NF270 ve NP010 membranları için elde edilen atıksu analiz değerleri Çizelge 4.34'de verilmiştir. Birinci aşama NF deneyleri toplam

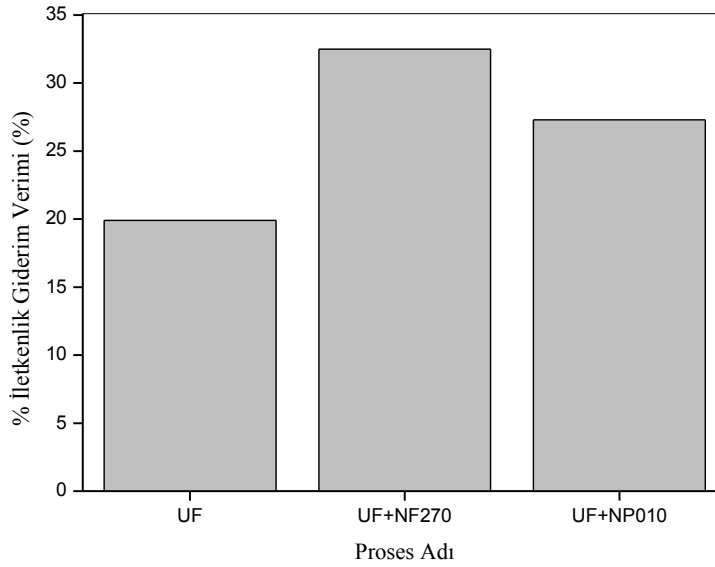
%KOİ giderim verim grafiği Şekil 4.43’de verilmiştir. Birinci aşama NF deneyleri toplamda %iletkenlik giderim verim grafiği Şekil 4.44’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 34** Birinci aşama NF270 ve NP010 analiz sonuçları

Deney Adı	pH	İletkenlik (mS/cm)	%İletkenlik Giderim Verimi	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	-	67840	-
NF270	3,00	90,4	32,5	13120	80,7
NP010	3,00	97,1	27,3	14250	79,0



**Şekil 4. 43** Birinci aşama NF deneyleri %KOİ giderim verimi

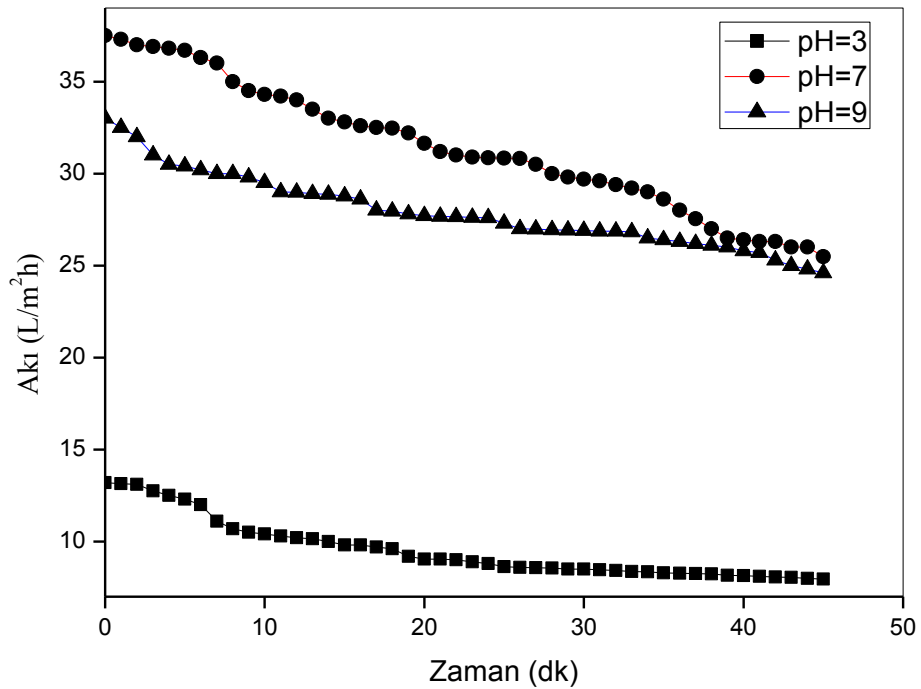


**Şekil 4. 44** Birinci aşama NF deneyleri % İletkenlik giderim verimi

Yapılan deneyler sonucunda, UF süzütüsünde gerçekleştirilen çalışmada KOİ değeri NF270 membranı için 23350 mg/L'den 13120 mg/L'ye düşürülerek %43,8, NP010 membranı için 23350 mg/L'den 14250 mg/L'ye düşürülerek %38,9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. İletkenlik değerleri ise NF270 membranı için 109,0 mS/cm'den 90,4 mS/cm'ye düşürülerek %17,1, NP010 membranı için 109,0 mS/cm'den 97,1 mS/cm'ye düşürülerek %10,9 iletkenlik giderim verimi elde edilmiştir. Toplamda ise %KOİ giderim verimleri NF270 membranı için KOİ değeri 67840 mg'L'den 13120 mg/L'ye düşürülerek %80,7, NP010 membranı için KOİ değeri 67840 mg'L'den 14250 mg/L'ye düşürülerek %79,0 olarak bulunmuştur. İletkenlik giderim verimleri ise NF270 membranı için 134,0 mS/cm'den 90,4 mS/cm'ye düşürülerek %32,5, NP010 membranı için 134,0 mS/cm'den 97,1 mS/cm'ye düşürülerek %27,3 olarak bulunmuştur. Denge akı değerleri ise NP010 membranı için 6,8 L/m<sup>2</sup>h, NF270 membranı için 17,5 L/m<sup>2</sup>h olarak saptanmıştır. NF270 ile NP010 membranları kıyaslandığı zaman NF270'in moleküler ağırlık kesme değerinin (200-300 Da), NP010'un moleküler ağırlık kesme değerinden (1040-1400) daha küçük olması nedeniyle NF270'de daha yüksek KOİ ve iletkenlik giderim verimi elde edilmiştir. Akı değerleri, %KOİ ve %iletkenlik giderim verimleri kıyaslandığında birinci aşama membran filtrasyon çalışmaları için NF270 nanofiltrasyon membranı seçilmiştir.

#### 4.2.2.2 İkinci Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları

İkinci aşama membran filtrasyon çalışmaları ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada NF270 nanofiltrasyon membranı ile farklı pH'larda (3, 7, 9) çalışmalar gerçekleştirilerek en uygun çalışma pH'ı tayin edilmiştir. pH ayarlaması NaOH (1 N) ile yapılmıştır. Çalışmalar 20 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak birinci aşamadan elde edilen NF270 süzütüsü ölü uçlu membran filtrasyon sisteminde mevcut pH'ında direkt olarak NF270 membranından geçirilmiştir. Yapılan işlem sonucunda düşük KOİ giderim verimi elde edilmiştir ve akı değerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Daha sonrasında birinci aşama NF270 membrandan elde edilen süzütü suyunun pH'ları değiştirilerek ikinci aşama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama membran çalışmaları pH=3, pH=7 ve pH=9'da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akı değerleri Şekil 4.45'de gösterilmiştir.



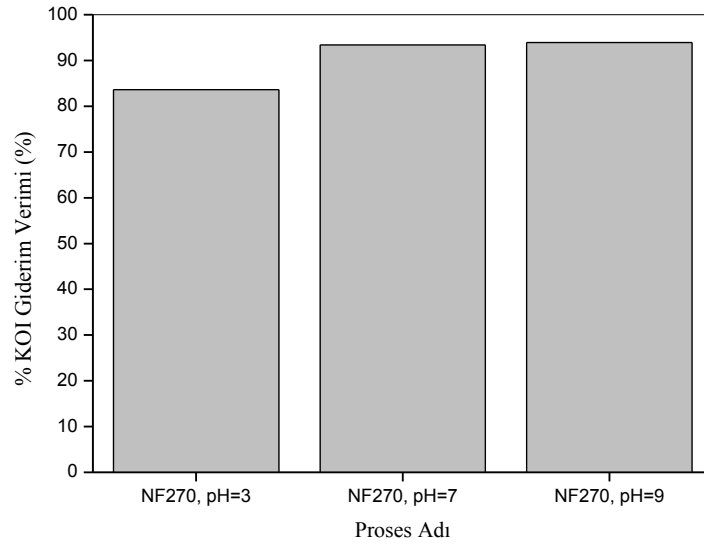
Şekil 4. 45 İkinci aşama pH=3, pH=7, pH=9 akı-zaman grafiği

Deneyler sonucunda her bir çalışma pH'ı için elde edilen atıksu analiz değerleri Çizelge 4.35'de verilmiştir. İkinci aşama NF deneyleri toplam %KOİ giderim verim

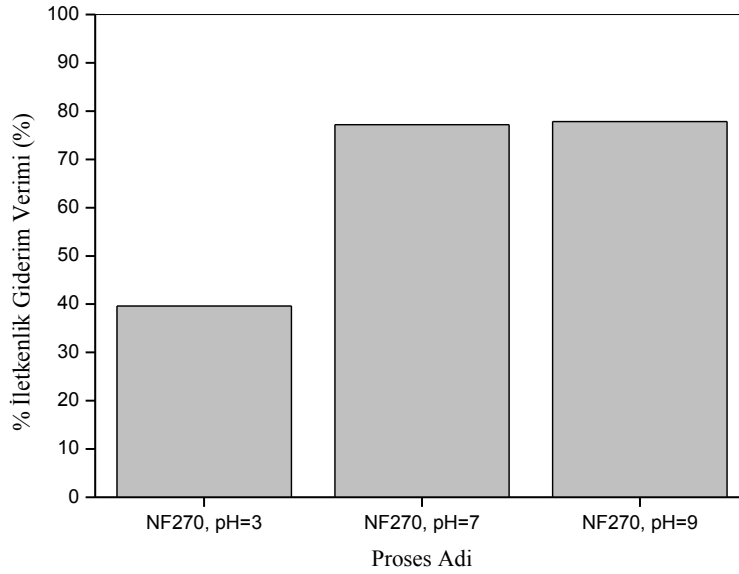
grafiği Şekil 4.46'da verilmiştir. İkinci aşama NF deneyleri toplamda %iletkenlik giderim verim grafiği Şekil 4.47'de verilmiştir.

**Çizelge 4. 35** İkinci aşama pH=3, pH=7, pH=9 analiz sonuçları

Deney Adı	pH	İletkenlik (mS/cm)	%İletkenlik Giderim Verimi	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	-	67840	-
NF270, pH=3	3,00	80,9	39,6	11120	83,6
NF270, pH=7	7,00	30,6	77,2	4480	93,4
NF270, pH=9	9,00	29,7	77,8	4120	93,9



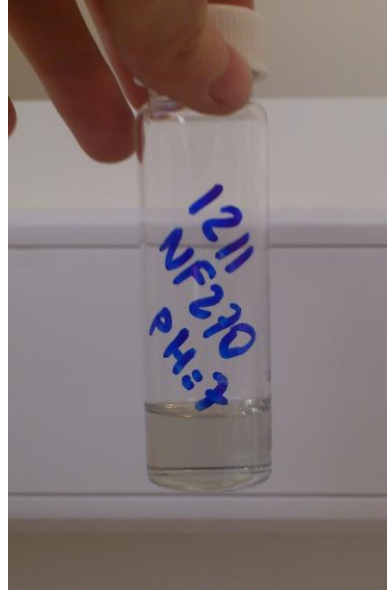
**Şekil 4. 46** İkinci aşama NF deneyleri %KOİ giderim verimi



**Şekil 4. 47** İkinci aşama NF deneyleri %iletkenlik giderim verimi

Analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi atıksuyun pH'nın arttırılmasıyla KOİ giderim verimi de artmıştır. İkinci aşama membran deneyleri ile 13120 mg/L KOİ değerine sahip birinci aşama NF270 süzüntü suyu pH=3 için 11120 mg/L'ye, pH=7 için 4480 mg/L'ye, pH=9 için 4120 mg/L'ye düşürülerek KOİ giderim verimleri sırasıyla %15,2, %65,9 ve %68,6 oranında arttırılmıştır. 90,4 mS/cm iletkenlik değerine sahip birinci aşama süzüntü suyu ikinci aşamada pH=3 için 80,9 mS/cm'ye, pH=7 için 30,6 mS/cm'ye, pH=9 için 29,7 mS/cm'ye düşürülerek iletkenlik giderim verimleri sırasıyla %10,5, %66,2 ve %67,1 oranında arttırılmıştır. İkinci aşama deneylerinde elde edilen toplam KOİ giderim verimleri ise pH=3, pH=7 ve pH=9 için sırasıyla %83,6, %93,4 ve %93,9'dur. İkinci aşamada elde edilen toplam iletkenlik giderim verimleri ise pH=3, pH=7 ve pH=9 için sırasıyla %39,6, %77,2 ve %77,8'dir. pH'ın arttırılmasıyla akı değerlerinde de bir artış gözlenmiştir. pH=3'de gerçekleştirilen ikinci aşama NF270 membran deneyinin denge akısı 8,2 L/m<sup>2</sup>h iken, pH=7 ve pH=9 için sırasıyla 26,9 L/m<sup>2</sup>h ve 25,7 L/m<sup>2</sup>h'dir. pH'nın arttırılmasıyla atıksuda yer alan çözünmüş kirletici bileşenlerinde tekrar bir flokleşme gözlenmiş ve NF270 nanofiltrasyon membranı ile KOİ giderim verimi arttırılmıştır. pH ayarlaması için minimum kimyasal sarfiyatı, KOİ ve iletkenlik giderim verimi ve akı değerleri göz önünde bulundurulduğunda ikinci aşama çalışma pH'ı 7 olarak tayin edilmiştir.

İkinci aşama NF270, pH=7 deneyi süzüntü suyuna ait fotoğraf Şekil 4.48’de verilmiştir.



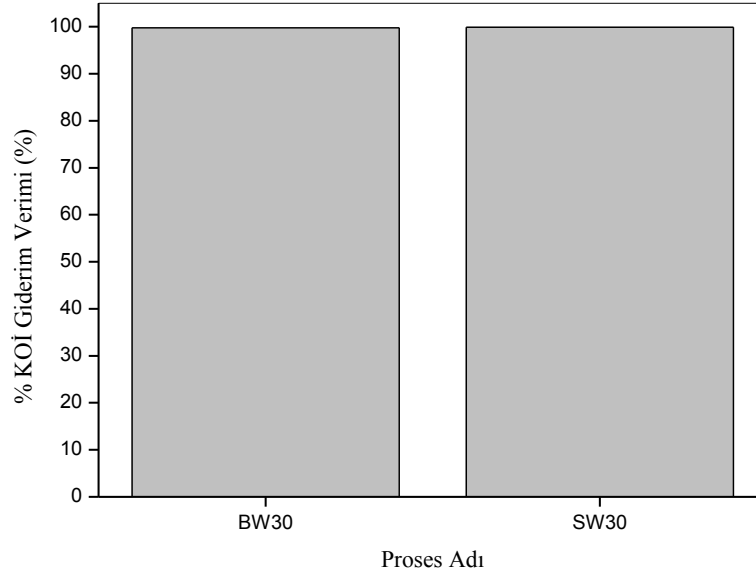
Şekil 4. 48 İkinci aşama pH=7 süzüntü suyu fotoğrafı

#### 4.2.2.3 Üçüncü Aşama Membran Filtrasyon Çalışmaları

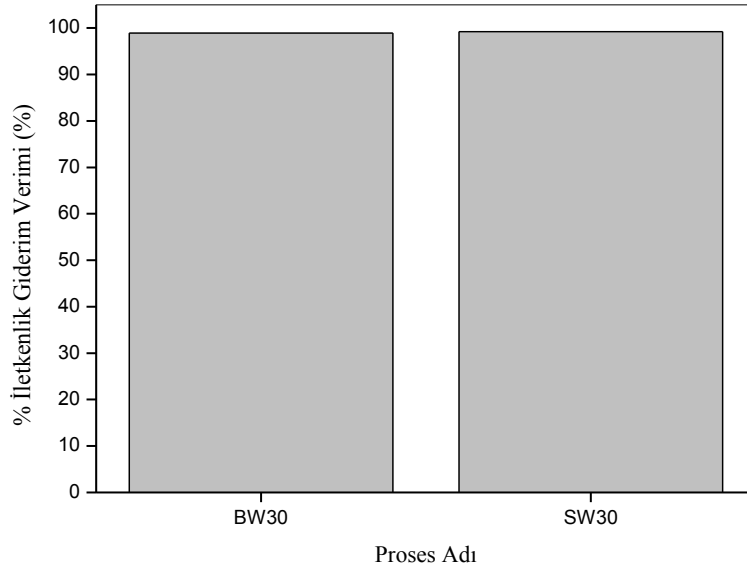
Üçüncü aşama membran filtrasyon çalışmalarında BW30 ve SW30 RO membranları kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda deşarj standartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Çalışmalar 35 barda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.36’da verilmiştir. Üçüncü aşama RO deneyleri için toplam %KOİ giderim verim grafiği Şekil 4.49’da verilmiştir. İkinci aşama NF deneyleri toplamda %iletkenlik giderim verim grafiği Şekil 4.50’de verilmiştir.

Çizelge 4. 36 Üçüncü aşama SW30 ve BW30 analiz sonuçları

Deney Adı	pH	İletkenlik (mS/cm)	%İletkenlik Giderim Verimi	KOİ (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
Ham Atıksu	4,60	134,0	-	67840	-
SW30	7,00	1,1	99,2	32	99,9
BW30	7,00	1,4	98,9	168	99,8



**Şekil 4. 49** Üçüncü aşama RO deneyleri %KOİ giderim verimi



**Şekil 4. 50** Üçüncü aşama RO deneyleri %iletkenlik giderim verimi

Analiz sonuçlarına göre her iki membran için de SSKY Tablo 5.9 Sektör: Gıda Sanayii (Sebze, Meyva Yıkama ve İşleme Tesisleri) tablosu deşarj standartları sağlanmıştır. Üçüncü aşama membran deneyleri ile 4480 mg/L KOİ değerine sahip ikinci aşama NF270, pH=7 süzüntü suyu SW30 ters osmoz membranı için 32

mg/L'ye, BW30 ters osmoz membranı için 168 mg/L'ye düşürülerek KOİ giderim verimleri sırasıyla %99,3 ve %96,3 oranında arttırılmıştır. 30,6 mS/cm iletkenlik değerine sahip ikinci aşama süzüntü suyu üçüncü aşamada SW30 için 1,1 mS/cm'ye, BW30 için 1,4 mS/cm'ye düşürülerek iletkenlik giderim verimleri sırasıyla %96,4 ve %95,4 oranında arttırılmıştır. Üçüncü aşama deneylerinde elde edilen toplam KOİ giderim verimleri ise SW30 ve BW30 için sırasıyla %99,9 ve %99,8'dir. Üçüncü aşamada elde edilen toplam iletkenlik giderim verimleri ise SW30 ve BW30 için sırasıyla %99,2 ve %98,9'dur. Üçüncü aşama ters osmoz membran deneylerinde elde edilen denge akıları ise SW30 ve BW30 için sırasıyla 2,8 L/m<sup>2</sup>.h ve 4 L/m<sup>2</sup>.h'dir. KOİ, iletkenlik giderim verimi ve deşarj standartları dikkate alındığında optimum RO membran tipi olarak SW30 tayin edilmiştir.

**Çizelge 4. 37** Gıda Sanayii (Sebze, Meyva Yıkama ve İşleme Tesisleri-SKKY Tablo 5.9)

<b>PARAMETRE</b>	<b>BİRİM</b>	<b>KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK</b>	<b>KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK</b>
<b>KOİ</b>	(mg/L)	150	100
<b>AKM</b>	(mg/L)	200	100
<b>pH</b>	-	6-9	6-9

## 5 SONUÇLAR

Zeytin üretim endüstrisi, üretim esnasında oldukça fazla su tüketimine ihtiyaç duyan bir endüstri dalıdır. Bu işlemler sonucunda açığa çıkan salamura prosesi atıksuları oldukça yüksek KOİ değerine sahip olup, önemli miktarda iletkenlik ve askıda katı madde miktarı içermektedir. Bu nedenlerden dolayı atıksuyun hem arıtma süreci zor olmakta hem de arıtma maliyeti yüksek olmaktadır. Literatürde bu tip atıksuların membran teknolojisi ile arıtılması üzerine yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında zeytin entegre tesisinden alınan salamura atıksularının laboratuvar şartlarında sırasıyla kimyasal arıtma ve membran filtrasyon prosesleri kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında optimum koagülant tipi, çalışma pH'ı, koagülant dozaj miktarı, flokülant tipi ve flokülant dozaj miktarı tayin edilmiştir. Membran prosesler ile arıtılabilirlik çalışmalarında ise öncesinde optimum kimyasal arıtma şartları ile arıtımı gerçekleştirilmiş atıksuyun UF ve NF/RO membranlarından oluşan ileri arıtım teknolojileri ile arıtılabilirliği incelenerek atıksu deşarj standartları sağlanmıştır. NF/RO membran prosesiyle arıtılabilirlik çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ultrafiltrasyon prosesinden elde edilen süzüntü suyu yüksek basınçlı çapraz akışlı filtrasyon sistemine tabii tutularak ileri arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada NF270 ve NP010 düz tabaka tip NF membranları kullanılmış olup en uygun membran tipi seçilmiştir. İkinci ve üçüncü aşamada ölü uçlu filtrasyon düzeneği kullanılmıştır. İkinci aşamada, birinci aşama NF sisteminden elde edilen süzüntü suyu ikinci kademe nanofiltrasyona tabii tutulmuştur. Bu basamakta NF270 düz tabaka membran kullanılmış olup farklı pH'ların (pH=3, 7 ve 9) akı ve KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve optimum pH çalışma aralığı belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise, ikinci aşamadan elde edilen süzüntü suyunun arıtılarak deşarj standartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Bu kapsamda BW30 ve SW30 düz tabaka tip RO membranları kullanılmış olup en uygun membran tipi tayin edilmiştir.

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında optimum koagülant tipi PAC-S, koagülant dozaj miktarı %0,5, optimum işletme pH'ı 3, optimum flokülant tipi

ENFLOC-330A ve optimum flokülant dozaj miktarı %0,4 olarak tayin edilmiştir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları ile %35,5 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Kimyasal arıtma sonrası uygulanan UF membran prosesi ile KOİ miktarı %46,7 daha düşürülerek toplamda %65,6 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. UF prosesi ile ham atıksu iletkenlik değeri %19,9 oranında giderilmiştir.

Birinci aşama membran filtrasyonu çalışmaları sonucunda optimum NF membran tipi olarak NF270 seçilmiştir. Çalışma sonrasında toplam KOİ giderim verimi %80,7, toplam iletkenlik giderim verimi ise %32,5'dir.

İkinci aşama membran filtrasyonu çalışmaları sonucunda NF270 membranı için optimum çalışma pH'ı 7 olarak tayin edilmiştir. Çalışma sonrasında toplam KOİ giderim verimi %93,4'e, toplam iletkenlik giderim verimi ise %77,2'ye çıkarılmıştır.

Üçüncü aşama membran filtrasyonu çalışmaları sonucunda optimum RO membran tipi olarak SW30 seçilmiştir. Çalışma sonrasında toplam KOİ giderim verimi %99,9, toplam iletkenlik giderim verimi ise %99,2'dir.

Gerçekleştirilen kimyasal ve membran filtrasyon arıtım teknolojileri ile atıksu SKKY Tablo 5.9 Sektör: Gıda Sanayii (Sebze, Meyva Yıkama ve İşleme Tesisleri) tablosu deşarj standartları sağlanmıştır. Arıtım sonrasında geri kazanımı gerçekleştirilen atıksuyun tesis içerisinde zeytin yıkama suyu olarak veya salamura suyunun hazırlanmasında kullanım potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

## KAYNAKLAR

DELIGIORGIS, A., XEKOUKOULOTAKIS, N. P., DIAMADOPOULOS, E. ve MANTZAVINOS, D., Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design, *Water Research*, 42,1229-1237, (2008).

CAPPELETTI, G.M., NICOLETTI, G.M. ve RUSSO, C., Wastewater from table olive industries, *Wastewater; Evaluation and Management*, Chapter 19, Dipartimento SEAGMeg-University of Foggia, Italy, (2011).

KONIG, T.N., SIVAN, S., RYTWO, G., Brine wastewater pretreatment using clay minerals and organoclays as flocculants, *Clay Science Volumes 67–68*, 119–124, (2012).

ÇEVİK, N., Tekstil boyar maddelerinin membran filtre uygulaması ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Bursa, (2006).

GARRIDO FERNANDEZ, A., FERNANDEZ DIEZ, M.J., ADAMS, M.R., *Table Olives: Production and Processing*, Chapman&Hall, London. 481 s. ANONİM, (1997).

BİRİCİK, G.F., Ekonomik ölçekte yetiştiriciliği yapılan zeytin çeşitlerinin bileşimi ve işlemeye uygunluğu, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 157 s., (2004).

TUNALIOĞLU, R., Türkiye’de zeytincilik ve pazarlama politikaları: 2000-2010., Tarım 2015-Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu, Yaşar Üniversitesi., (2009).

TASSOU, C.C., Panagou, E.Z., Katzaboxakis, K.Z., Microbiological and physicochemical changes of naturally black olives fermented at different temperatures and NaCl levels in the brines, *Food Microbiology*, 19, 605-615, (2002).

AKTAN, N. ve Kalkan, H. Sofralık zeytin teknolojisi, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 122, (1999).

KATSONI, A., Frontistis Z., Xekoukoulotaki, N., Diamadopoulou, E., Mantzavinos, D., Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design, *Water Research*, 42, 3591-3600, Greece, (2008).

NIAOUNAKIS, M. ve HALUADAKIS, C.P., Olive processing waste management: literature review and patent survey, Second Edition, Elsevier, (2006).

DİZGE, N., Mikrofiltrasyon membranların kirlenme özelliklerinin membran tipine ve gözenek boyutuna bağlı olarak klasik aktif çamur sisteminde incelenmesi, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Kocaeli, (2011).

GARCIA, P., Lopez, A. L., Moreno Baquero, J. M., Garrido Fernandez, A., Treatment of wastewaters from the green table olive packaging industry using electro-coagulation, *Chemical Engineering Journal*, 170, 59-66, (2011).

BRENES, M., Garci'a, P., Romero, C., Garrido, A., Treatment of green table olive waste waters by an activated-sludge process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 459-463, (2000).

BENITEZ, F. J., Acero, J. L., Leal, A. I., Purification of storage brines from the preservation of table olives, *Journal of Hazardous Materials*, B96, 155-169, (2003).

CHATZISYMEON, E., Stypas, E., Bousios, S., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1090-1097, (2007).

COX, L., Celis, R., Hermosi'n, M.C., Becker, A., Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater, *Agric., Ecosyst. Environ.*, 65 (2), 151-162, (1997).

COX, L., Becker, A., Celis, R., Lo'pez, R., Hermosi'n, M.C., Cornejo, J. Movement of clopyralid in a soil amended with olive oil mill wastewater as related to soil porosity, *Fresen. Environ. Bull.*, 3–4, 167–171, (1996).

SIERRA, J., Marti', E., Montserrat, G., Cruanas, R., Garau, M.A., Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal, *Sci. Total Environ.*, 279 (1–3), 207–214, (2001).

ZENJARI, B. ve Nejmeddine, A., Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: Laboratory experiments, *Agronomie*, 21 (8), 749–755, (2001).

KOMILIS, D. P., Karatzas, E., Halvadakis, C.P., The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques, *J. Environ. Management.*, 74 (4), 339–348, (2005).

PEREZ, D.J., ESTEBAN, E., GOMEZ, M., GALLARDO-LARA, F., Effects of wastewater from olive processing on seed germination and early plant growth of different vegetable species, *J. Environ. Sci., Health Part B*, 21 (351), 349–357, (1986).

ALBURQUERQUE, J.A., Gonza'lvez, J., Garcí'a, D., Cegarra, J., Agrochemical characterization of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction., *Bioresource Technol.*, 91 (2), 195–200, (2004).

HAMDI, M., Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 37 (2), 155-163, (1992).

PAIXAO S.M., MENDONCA, E., PICADO, A. ve ANSELMO, A.M., Acute toxicity evaluation of olive oil mill wastewaters: A comparative study of three aquatic organisms, *Environ. Toxicol.*, 14 (2), 263–269, (1999).

FIorentino, F., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrilla, A., Temussi, F., Environmental effects caused by olive mill wastewaters, *J. Agr. Food Chem.*, 51 (4), 1005–1009, (2003).

GEORGACAKIS, D. ve Dalis, D., Controlled anaerobic digestion of settled olive oil wastewater, *Bioresource Technol.*, 46 (3), 221–226, (1993).

MAMERI, N., HALET, F., DROUCHE, M., GRIB, H., LOUNICI, H., PAUSS, A., PIRON, D.L. ve BELHOCINE, D., Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration, *Canadian, J. of Chem. Eng.*, 78 (3), 590–595, (2000).

CHAN, W. H. ve Tsao, S. C., Preparation and characterization of nanofiltration membranes fabricated from poly(amidesulfonamide) and their application in water-oil separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (11), 1803–1810, (2003).

AZBAR, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A., A review of waste management options in olive oil production, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (3), 209–247, (2004).

POTOGLOU, D., Kouzeli-Katsiri, A., Haralambopoulos, D., Solar distillation of olive mill wastewater, *Renewable Energy*, 29 (4), 569–57, (2003).

JAOUANI, A., Jaspers, C., Penninckx, M., Sayadi, S., Vanthourhout, M., Proposal of a treatment flowchart for the olive oil mill wastewaters, *Meded. Fac. Landbouwk. Biol. Wet. (Univ. Gent)*, 65 (3A), 111–113., (2000).

GALIATSATOU, P., Metaxas, M., & Kasselouri-Rigopoulou, V., Mesoporous activated carbon from agricultural by-products, *Microchimica Acta*, 136, 147–152, (2001).

BECCARI, M., Majone, M., Carucci, G., Lanz, A.M., Petrangeli, P.M., Removal of molecular weight fractions of COD and phenolic compounds in an integrated treatment of olive oil mill effluent., *Biodegradation*, 13 (6), 401–410, (2002).

AL MALAH, K., Azzam, M.O.J., Abu-Lail, N.I., Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Separ. Purif. Technol.*, 20 (2), 225–234, (2000).

MAESTRO-DURAN, R., BORJA-PADILLA, R., MARTIN-MARTIN, A., FIESTAS DE URSINOS, J.A. ve ALBA-MENDOZA, J., Biodegradation of phenolic compounds in olive oil mill wastewater, *Grasas y Aceites*, 42 (4), 271–276, (1991).

CHAKCHOUK, M., HAMDI, M., FOUSSARD, J.N. ve DEBELLEFONTAINE, H. Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step, *Environ. Technol.*, 15 (4), 323–332. (1994).

ISRAILIDES, C.J., VLSSIDES, A.G., MOURAFETI, V.N., KARVOUNI, G., Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technol.*, 61 (2), 163–170, (1997).

POLCARO, A.M., Mascia, M., Palmas, S., Vacca, A., Electrochemical oxidation of p-hydroxybenzoic, protocatechuic acids at a dimensional stable anode (DSA) in the presence of NaCl., *Annali di Chimica*, 92 (10), 1015–1023, (2002).

IANNES, A., Diamadopoulos, E., Ninolakis, M., Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode., *Proc. 3rd Int. Conf. on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany, 147–152. (2003).

ERGUDER, T.H., Güven, E., Demirer, G.N., Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, 36, 243-248, (2000).

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

PARASKEVA, P., Diamadopoulos, E., Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485, (2006).

SCIOLI, C., Vollaro, L. The use of *yarrowia lipolytica* to reduce pollution in olive mill wastewaters, *Water Research*, 31(10), 2520-2524, (1997).

CAFFAZ, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E., Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass, *Water Science & Technology*, 55(10), 89-97, (2007).

GAO B., YUE, Q., WANG, B., Bao-yu Gao, Qin-yan Yue, Electrophoretic Nature and Evaluation of Poly-Aluminum-Chloride-Sulfate (PACS) as a Coagulant for Water and Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Science and Health*, A38(5), 897– 907, (2003).

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılı İstanbul doğumlu olan Bahar ÖZBEY, 2005 yılında Yahya Kaptan Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2005-2006 öğretim yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne lisans eğitimine başlayan yazar 2010 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.