

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ZEYTİN KARASUYUNUN AEROBİK
STABİLİZASYONUNDA BİYO-AYRIŞMA
KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut ÇETİN

Balıkesir, Eylül-2009

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ZEYTİN KARASUYUNUN AEROBİK
STABİLİZASYONUNDA BİYO-AYRIŞMA
KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut ÇETİN

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Ahmet GÜNAY

Sınav Tarihi:08.09.2009

Jüri Üyeleri: Yrd.Doç.Dr. Ahmet GÜNAY (Danışman-BAÜ)

Prof.Dr.Cengiz ÖZMETİN (BAÜ)

Yrd.Doç.Dr. İsmail TOSUN (SDÜ)

Balıkesir, Eylül-2009

ÖZET

ZEYTİN KARASUYUNUN AEROBİK STABİLİZASYONUNDA BİYO AYRIŞMA KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Mesut ÇETİN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilimdalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜNAY)

Balıkesir, 2009

Bu çalışmada, zeytin karasuyunun aerobik stabilizasyon sürecinde biyo-ayrışma kinetiği incelenmiştir. Çalışmada üç adet tam karışımli kesikli reaktör kullanılmıştır. Bu reaktörlerden biri, ortam sıcaklığında ve üstü açık çalıştırılarak organik maddelerin biyo-ayrışma kinetiği, azalan substrat (TOK ve KOİ) cinsinden değerlendirilmiştir. Diğer reaktörler ise, 10 ve 25 °C'de ve kapalı olarak çalıştırılmış, organik maddelerin biyo-ayrışma kinetiği reaktörlerden açığa çıkan CO₂-C değerleri esas alınarak izlenmiştir. Biyo-ayrışma sürecinde açık reaktörden elde edilen TOK ve KOİ değerlerine C_{R+1}. mertebe, Chen&Hashimoto ve Quiroga-Sales kinetik modelleri uygulanmış, kapalı reaktörlerden açığa çıkan CO₂-C değerlerine ise Chen&Hashimoto, C_{R+1}. mertebe, Gompertz ve Avrami kinetik modelleri uygulanmıştır. Deney sonuçları ile kinetik modellerin iyi uyduğu, en uygun modelin kapalı sistemde Avrami ve Gompertz modellerinin, açık sistemde ise C_{R+1}. mertebe ve Quiroga-Sales modellerinin olduğu tespit edilmiştir. Kapalı sistem sonuçlarına göre C_{R+1}. mertebe kinetik model esas alınarak karasuyun biyo-ayrışması için aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 10 ve 25 °C sıcaklıklar için 1750

cal/mol olarak elde edilmiştir. Açık reaktörden elde edilen TOK ve KOİ verileri kullanılarak karasu içindeki organik maddelerin ortalama oksidasyon basamağı değişimi hesaplanmış ve bu değerin stabilizasyon sürecinde $+0.27$ mertebesinden $+1.26$ mertebesine yükseldiği tespit edilmiştir. Karasuyun biyo-ayırışma kinetiğinin düşük olduğu göz önüne alınarak aerobik stabilizasyon için uygun bir proses önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Zeytin karasuyu, aerobik arıtma, biyoayırışma, biyokinetik

ABSTRACT

DETERMINATION OF AEROBIC DEGRADATION KINETICS FOR OLIVE OIL MILL WASTEWATER STABILIZATION

Mesut ÇETİN

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Environment Engineer
Education**

(Master Thesis/Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Ahmet GÜNAY)

Balıkesir-Turkey, 2009

In this study, biodegradation kinetics of olive mill waste (OMW) for aerobic stabilizations are investigated. Three completely mixed batch reactors are used in the study. One of the performance of the reactor (Reactor-1) measured without temperature control at ambient temperature according to decreasing the substrate (TOC and COD) and biodegradation of organic substances have been evaluated. In the other reactors, operation temperature of 10 and 25 ° C and closed, monitoring of bio-degradation is based on CO₂-C evaluation. Data obtained from the Reactor-1, C_R +1st-order, Chen & Hashimoto and Quiroga-Sales kinetics models are applied. Data obtained from the closed reactors, Chen & Hashimoto, C_R +1st-order, Gompertz and Avrami kinetic models are applied and the experiment results and model parameters have been evaluated extensively. The most appropriate models in closed systems are Avrami and Gompertz and for the open system, the C_R +1st-order and Quiroga-Sales kinetic models have showed good compliance. Closed system results based on the C_R +1st-order model, biodegradation kinetic coefficients acquired have been used to

estimate temperature activation energy of biodegradation and temperature coefficient for 10 and 25 ° C, and have been calculated as 1750 cal/mol and 1.01, respectively. Using TOC and COD values obtained from the open reactor mean oxidation state of carbon (MOC) was calculated for organic matter in OMW. MOC value for raw OMW was +0.27 and at the end of the stabilization process the value increased +1.26. By considering the low bio-degradation kinetics for OMW, suitable stabilization process has been suggested.

Key words: Olive mill wastewater, aerobic treatment, biodecomposition, biokinetics

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri	7
1.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi)	10
1.1.2 Sürekli Üretim Prosesi (Santrifüjlü Sistem).....	11
1.1.2.1 Üç Fazlı Üretim Prosesi	11
1.1.2.2 İki Fazlı Üretim Prosesi	13
1.1.3 Süzme Prosesi	15
1.2 Zeytinyağı Üretiminde Çıkan Yan Ürünler	16
1.2.1 Pirina.....	16
1.2.2 Karasu	17
2 ZEYTİN KARASUYUNUN ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	19
2.1 Toprağa Etkileri.....	19
2.1.1 Toprağın Porozitesine Etkisi	19
2.1.2 Toprağın Topaklanmasına Etkisi.....	20
2.1.3 Toprağın Asiditesine Etkisi.....	20

2.1.4	Toprağın Tuzluluğuna Etkisi.....	20
2.1.5	Süzme.....	21
2.1.6	Fototoksitite.....	21
2.1.7	Suya Etkileri.....	21
2.1.8	Atmosfere Etkileri	22
2.2	Organik Muhtevalı Atıkların Ayrışma Süreci.....	23
2.2.1	Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP)	23
2.2.2	pH ve Alkalinite	24
2.2.3	Sıcaklık	25
2.2.4	Nütrientler	26
2.2.5	İnhibitörler	26
3	KARASUYUN BİLEŞİMİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ	27
3.1	Zeytin Karasularının Başlıca Kirlenici Parametreleri	27
3.2	Zeytin Karasuyu Kirlenici Parametrelerinin Değerlendirilmesi	28
3.3	Zeytin Karasularının Arıtılması	28
3.3.1	Fiziksel Arıtım Yöntemleri	29
3.3.1.1	Seyreltme	29
3.3.1.2	Flotasyon.....	29
3.3.1.3	Filtrasyon	30
3.3.2	Memran Teknolojisi.....	30
3.3.3	Termal Prosesler.....	32
3.3.3.1	Fiziko-Termal Proses.....	32
3.3.3.1.1	Buharlaştırma/Damıtma.....	32
3.3.3.1.2	Kurutma	33
3.3.4	Tersinir Olmayan Termo-Kimyasal Proses.....	33
3.3.4.1	Yakma.....	33
3.3.4.2	Piroliz.....	34
3.3.5	Fiziko-Kimyasal Proses	35
3.3.5.1	Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma	35
3.3.5.2	Nötralizasyon	36
3.3.6	Kimyasal Çökeltme	37
3.3.7	Kimyasal Oksidasyon	37

3.3.7.1	İleri Oksidasyon Prosesi (AOPs).....	38
3.3.7.2	Islak Okidasyon.....	38
3.3.7.3	Elektro-Kimyasal Oksidasyon.....	39
3.3.8	İyon Değiştirme.....	40
3.3.9	Adsorpsiyon.....	40
3.3.10	Biriktirme-Bekletme Yapısı.....	40
3.3.11	Deniz Dibine Deşarj.....	41
3.3.12	Çiftlik Hayvan Besini.....	41
3.4	Biyolojik Arıtım Prosesi.....	42
3.4.1	Biyolojik Proseslerde Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (ÇMÜ) ve Refraktar Organikler.....	42
3.4.2	Fungal Arıtım.....	43
3.4.3	Aerobik Arıtma.....	43
3.4.4	Anaerobik Arıtma.....	44
3.5	Zeytin Karasuyu Arıtım Çalışmaları.....	47
4	MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
4.1	Materyal.....	55
4.1.1	Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu.....	56
4.2	Yöntem.....	57
4.2.1	Reaktörler.....	58
4.2.1.1	Kapalı Aerobik Sistemler.....	58
4.2.1.2	Açık Aerobik Sistem.....	60
4.2.2	Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	61
4.2.3	Analizler.....	61
4.2.3.1	Toplam Katı Madde Tayini (TKM).....	61
4.2.3.2	Uçucu Katı Madde Miktarı (UKM).....	62
4.2.3.3	pH Ölçümü.....	62
4.2.3.4	KOİ Ölçüm Yöntemi.....	62
4.2.3.5	BOİ Ölçüm Yöntemi.....	62
4.2.3.6	TOK Ölçüm Yöntemi.....	63
4.2.3.7	Toplam İnorganik Karbon Tayini.....	65
4.2.3.8	Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemiyle Yağ-Gres Tayini.....	65

4.2.3.9	Toplam Kjeldah Azotu Tayini (TKN)	66
4.2.3.10	Amonyum Azotu Tayini (NH ₃ -N).....	66
4.2.3.11	Toplam Fosfor Tayini (TP).....	67
4.2.3.12	Alkalinite.....	67
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	68
5.1	Kinetik Değerlendirme	70
5.1.1	Chen&Hashimoto Modeli	71
5.1.2	Avrami Kinetik Modeli.....	73
5.1.3	Gomperz Kinetik Modeli	74
5.1.4	C _R +1. Mertebe Kinetik Model	75
5.1.5	Quiroga–Sales Kinetik Modeli.....	76
5.2	Model Parametrelerinin Belirlenmesi.....	78
5.3	Hibrit.....	79
5.4	ARE (Ortalama Rölatif Hata).....	80
5.5	Kinetik Modellerin Karşılaştırılması	80
5.6	Kapalı Aerobik Reaktörler	81
5.6.1	10 °C’de İşletilen Reaktör.....	81
5.6.2	25 °C’de İşletilen Reaktör.....	83
5.7	Açık Aerobik Reaktör	87
5.8	Karbonun Oksitlenme Basamağı.....	90
5.9	Aktivasyon Enerjisi ve Sıcaklık Faktörü	92
6	SONUÇ VE TARTIŞMA	95
6.1	Aerobik Kinetik Çalışma Sonuçları.....	95
6.2	KOB Çalışma Sonuçları.....	96
6.3	Aktivasyon Enerjisi ve Sıcaklık Faktörü	96
6.4	Karasu Arıtımında Örnek Aerobik Tasarım.....	96
6.5	Değerlendirme ve Öneriler.....	97

SEMBOL LİSTESİ

S_o ve S_i	: Sırasıyla giriş ve çıkış substrat konsantrasyonu (mg/l)
t_c	: Kritik bekleme süresi (gün)
θ	: Hidrolik bekleme süresi (gün)
μ_{max}	: Maksimum spesifik büyüme hızı ($gün^{-1}$)
μ	: Spesifik büyüme hızı ($gün^{-1}$)
$^{\circ}C$: Celsius sıcaklık derecesi
%	: Yüzde
g	: Gram
g/l	: Litrede gram olarak
θ	: Sıcaklık katsayısı
ml	: Mililitre
mg/l	: Litrede miligram olarak
E_a	: Aktivasyon enerjisi (cal/mol)
R	: Gaz sabiti (1.986 cal/mol-K)

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	Zeytin danesi kesiti 2
Şekil 1.2	Ülkelere göre 2006-2007 üretim sezonu zeytinyağı üretimi (1000 ton) ⁴
Şekil 1.3	Ülkelerin yıllara göre zeytinyağı üretimi 5
Şekil 1.4	Zeytinyağı üretim prosesleri 8
Şekil 1.5	Klasik zeytinyağı çıkarma prosesi 10
Şekil 1.6	3 fazlı zeytinyağı çıkarma prosesi 13
Şekil 1.7	2 fazlı zeytinyağı çıkarma prosesi 14
Şekil 2.1	Zeytin karasuyunun içerdiği yağ asitleri 23
Şekil 3.1	Memran proseslerin karakteristik özellikleri 31
Şekil 3.2	Su ve atık su ortamlarındaki kirleticiler ve boyutları 36
Şekil 3.3	Anaerobik proseslerde ayrışma süreci 46
Şekil 4.1	Kapalı aerobik reaktörler 59
Şekil 4.2	Kapalı aerobik reaktör (10 °C) 59
Şekil 4.3	Kapalı aerobik reaktör (25 °C) 59
Şekil 4.4	Kapalı aerobik deney düzeneği 60
Şekil 4.5	Açık aerobik sistem (Oda sıcaklığı) 61
Şekil 4.6	Islak yakma yöntemine göre TOK tayini için deney düzeneği 63
Şekil 5.1	10 °C Kapalı aerobik reaktörde günlük CO ₂ -C mg C/l gün 81
Şekil 5.2	10 °C Kapalı aerobik reaktörde kümülatif CO ₂ -C mg C/l gün 82
Şekil 5.3	25 °C Kapalı aerobik reaktörde günlük CO ₂ -C mg C/l gün 84
Şekil 5.4	25 °C Kapalı aerobik reaktörde kümülatif CO ₂ -C mg C/l gün 85
Şekil 5.5	Açık aerobik reaktörde TOK giderimi, mg /l gün 88

Şekil 5.6	Açık aerobik reaktörde KOİ giderimi, mg/l gün	89
Şekil 5.7	Karbon oksitlenme basamağı	91
Şekil 6.1	Karasuyun aerobik arıtım akım şeması	97

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1 Zeytin danesinin içeriği	7
Çizelge 1.2 Zeytin işlemesine bağlı proseste oluşan yağ, katı atık ve karasu değerleri	18
Çizelge 2.1 Oksidasyon redüksiyon potansiyeli ve solunum	24
Çizelge 3.1 Zeytin endüstrisine bağlı zeytin karasuyunun maksimum ve minimum değerleri	27
Çizelge 4.1 Zeytin karasuyunun karakteristik özellikleri	55
Çizelge 4.2 Ham zeytin karasuyunun karakteristik özellikleri	56
Çizelge 4.3 Yapılmış çalışmalardaki karasu karakterizasyonun karşılaştırılması	57
Çizelge 5.1 Kinetik modellerde bilinen ve hesaplanacak parametreler	78
Çizelge 5.2 Kapalı aerobik reaktörlerin kinetik model parametrelerinin karşılaştırılması	86
Çizelge 5.3 TOK ve KOİ'nin kinetik model parametrelerinin karşılaştırılması	89
Çizelge 5.4 Biyolojik arıtma proseslerinde farklı atık sular için aktivasyon enerjileri ve sıcaklık faktörleri	94

ÖNSÖZ

Gelişen teknoloji ve insan isteklerinin bu gelişen teknolojiyle paralel artması yiyecek endüstrisinde besinlerden daha fazla yararlanılması sonucu, tüm sektörlerde olduğu gibi zeytinyağı sektöründe de daha fazla artık ve atık ürünler ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmanın amacı zeytinyağı endüstrisi atık sularının aerobik stabilizasyonuna ait biyo-ayırma kinetiğinin belirlenmesidir.

Bu tezin deneysel çalışmaları Balıkesir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği ABD araştırma laboratuvarlarında 2008-2009 yıllarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın yürütülmesindeki ve yönlendirilmesindeki katkıları, gösterdiği yakın alaka ve desteği sebebiyle sayın hocam Yrd. Doç Dr. Ahmet GÜNAY'a şükranlarımı arz ederim.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi esnasında gösterdiği destek ve sağladığı araştırma imkânları sebebiyle Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN'e ve desteklerinden dolayı diğer bölüm personeline şükranlarımı sunarım.

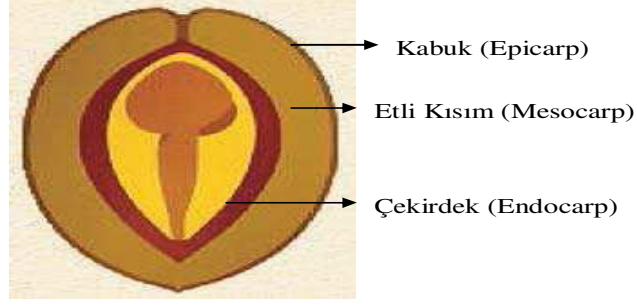
Lisansüstü eğitimim esnasında destekleri ve katkılarından dolayı tüm aile fertlerime ve özellikle değerli eşim Pınar ÇETİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

1 GİRİŞ

Milattan önce 2000 yıllarından günümüze birçok türü olmasına rağmen zeytinyağı, zeytin (*olea europaeae*) ağacının meyvelerinden elde edilmektedir. Zeytinyağı, yaygın olarak Akdeniz Havzasında üretilmektedir. Akdeniz yemekleri, ekonomileri ve kültürlerinde önemli bir yer tutmaktadır. Yağın bileşiminde yüksek oranda oleik asit bulunmaktadır [1].

Zeytinyağı (*elaia*), latince kelime olan *olea* (yağ) ve *olivum* (zeytin) kelimelerinin birleşmesinden türemiştir. Sosyal ve ekonomik önemi olan zeytinyağı üretim sektörü dikkate alınacak kadar önemli veriler ortaya koymaktadır. Avrupa ülkelerinde zeytin ve zeytinyağı üretim sektöründe çalışan yaklaşık 2 milyon civarında şirket mevcuttur [1,2].

Zeytin üç kısımdan oluşur: kabuk (epicarp), etli kısım (mesocarp) ve çekirdek (endocarp) kısmıdır. Zeytinin %70'lik kısmı su ve yağdan oluşmaktadır. Bu kısmın yaklaşık olarak %40-60'nı su ve %10-30'unu yağ içermektedir [3,4]. Şekil 1.1'de zeytin danesinin kesiti görülmektedir.



Şekil 1.1 Zeytin danesi kesiti [5]

Zeytinin kuru ağırlığı, yağ ağırlığının %30'u mertebesindedir. Katı kısmın %12-25'lik kısmını çekirdek, %1-3'ünü çekirdek içi, %8-10 kabuk ve etli kısmı, %3 şeker, %2 protein ve %2 asitler, vitaminler ve minerallerden oluşur. Etli kısmın %75 varan kısmı ağırlıklı olarak yağ içerir. Çekirdek kısmı %1 dolaylarında yağ içermektedir. Yağ çıkarma prosesine bağlı olarak zeytinden ağırlıkça %25-70 oranında yağ çıkarılmaktadır. Zeytinyağı içerisinde bulunan yüksek orandaki antioksidan ve fenolikler nedeniyle zeytinyağı oksidasyona karşı oldukça dirençlidir [3,4].

Zeytin ağacının büyümesi zor olmakla beraber, uzun ömürlü bir ağaçtır. Olgun bir zeytin ağacından 15-20 kg zeytin toplanabilmektedir. Yaklaşık olarak 5 kg zeytinden 1 lt zeytinyağı çıkarıldığı düşünülürse, bir zeytin ağacından yılda ortalama 3-4 lt zeytinyağı çıkarılabilmektedir. En fazla yağ içeren bir bitki olarak zeytin, ağırlığının %20-30'u kadar yağ içermektedir. Zeytin ağacının çiçek çıkarma mevsimi, bahar ortası ve yaz başlangıcı olan nisan ile haziran ayları arasında rastlamaktadır. Ağustos sonundan, kasım ayı başına kadar zeytin olgunlaşır; kasım ayı ile mart ayı arası da zeytinin hasat zamanıdır [6,7].

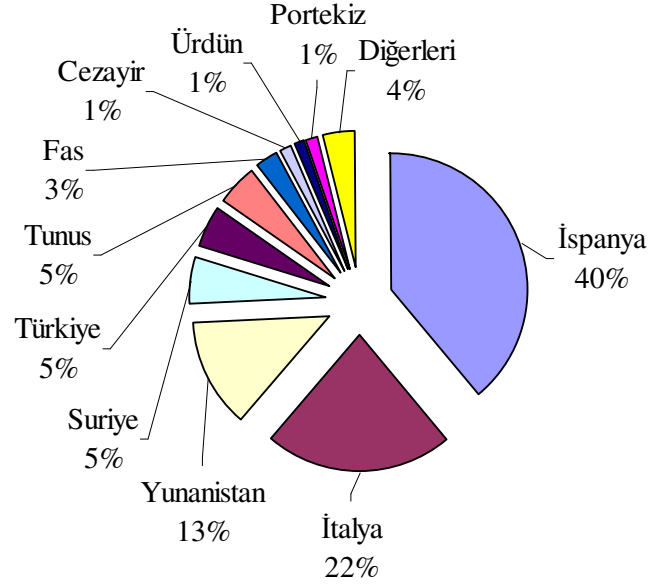
Zeytinyağı sağlık açısından ve damaklarda bıraktığı tattan dolayı

yemeklerde tercih edilen bir yağıdır. Yapılan çalışmalarda, iyi huylu kolesterol olan HDL sentezini artırdığı için yemeklerde kullanımı da son yıllarda artmıştır. Doymamış yağ asidi metabolizmada HDL seviyesini yükseltmekte ve kalp damar hastalıklarında önleyici ve azaltıcı etki ortaya koymaktadır. İçeriğinde bulunan antioksidanlar ve fenolikler sayesinde oksidasyona oldukça dirençlidir [8].

Akdeniz türü olan *olea europaea* kaynağı tam olarak bilinmemekle beraber bir teoriye göre tarihi kazılar neticesinde İran ve Türkistan'dan yayılarak Anadolu, Suriye ve İsrail dolaylarına ticaret ve kuşların taşınması neticesinde yayıldığı varsayılmaktadır [9].

Pek çok arkeolojik kazılar, zeytin ağacının İsrail dolaylarında 45.000 yıl öncesine kadar yetiştirildiğini ortaya koymuştur. Yapılan taş ve ağaç karbonizasyonuna göre Kalkolitik (14.Yüzyıl B.C) ve Erken Bronz Çağı (2900–2700 B.C) dönemlerinde bulunan örneklerde, üretimi yapılmış yabani zeytin ağaçlarına rastlanmıştır. Zeytin yetiştiriminin ve zeytinyağı endüstrisinin tarihi Akdeniz bölgelerinin sınırları içerisindeki Filistin, Suriye ve Yunanistan'ın orta kesimlerinde Bronz Çağına kadar uzanmaktadır [10].

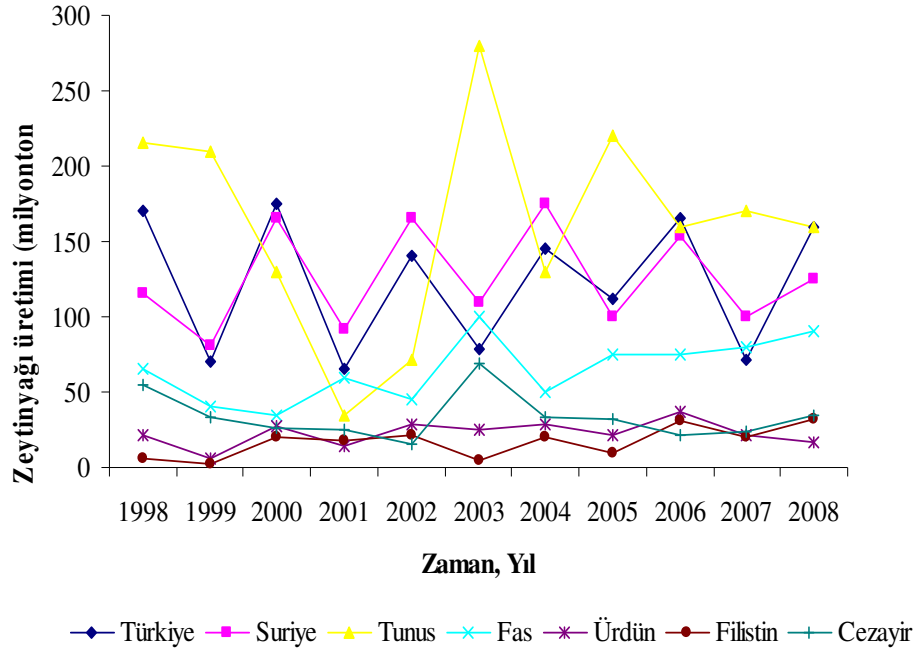
Dünyada zeytin ağaçlarının yaklaşık %97'si Akdeniz ülkelerinde yetişmektedir. Zeytinyağı üretiminin yaygın olduğu ülkeler; İspanya, Yunanistan, Portekiz, Türkiye, Tunus, Fas, İtalya gibi Akdeniz ülkeleridir. Ülkelere göre 2006-2007 üretim sezonu zeytinyağı üretimi Şekil 1.2'de gösterilmektedir [1].



Şekil 1.2 Ülkelere göre 2006-2007 üretim sezonu zeytinyağı üretimi (1000 ton) [11]

Dünyada zeytinyağı üretimi her yıl 2.6 milyon ton civarında olup yaklaşık %78 (2.03 milyonton) Avrupa ülkesi olan İspanya, İtalya ve Yunanistan'da gerçekleşmektedir. Diğer üreticiler Türkiye (190.000 ton), Tunus (170.000 ton), Suriye (110.000 ton) ve Fas'tır (70.000 ton). Dünyanın %95'den fazla zeytinyağı üretimi Akdeniz ülkelerinde yapılmaktadır [2].

Şekil 1.3'de zeytinyağı üretimi yapan ülkelerin yıllara göre üretimi görülmektedir. Var yılı ve yok yılı olarak dönemsel zeytin üretiminde salınımlar ortaya çıkabilmektedir.



Şekil 1.3 Ülkelerin yıllara göre zeytinyağı üretimi [11]

Ülkemizde 0.8 milyon hektarlık alan zeytin arazisi olup bu alan 95 milyon zeytin ağacı ile önemli bir tarım, sanayi, ticaret ve istihdam alanıdır. Türkiye bulunduğu coğrafi konum ve sahip olduğu Akdeniz iklimi nedeniyle, özellikle İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytinyağı üreticilerindedir [7].

Türkiye dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin üretiminde ise dördüncü büyük üretici konumundadır. Zeytin ve zeytinyağı üretimi daha çok Ege ve Marmara bölgesinde gerçekleşmektedir. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Manisa, Bursa ve Çanakkale üretiminin gerçekleştiği başlıca illerimizdir [7].

Balıkesir ili 10 milyon adet zeytin ağacıyla Türkiye'nin zeytin ağacı varlığının %11.7'sine sahiptir. Türkiye zeytin dane üretiminin %17.8'i ve zeytin

yağı üretiminin %17.9'u Balıkesir ilinde yapılmaktadır. Türkiye'de zeytin üreticiliğinin 35 ilde yapıldığı göz önüne alınırsa, Balıkesir'in zeytin dane ve zeytinyağı üretiminde rolü ve ekonomiye katkısı son derece önemlidir. Dünyanın sayılı sofralık zeytini olan Gemlik zeytini Balıkesir ilimizin Erdek ve Bandırma ilçelerinde yetiştirilebilmektedir. Ülkemizde her yıl üretilip dikimi yapılan yaklaşık 5 milyon zeytin fidanının %95 Gemlik çeşidi %5'ini de Ayvalık, Yağ Çelebi ve Domat oluşturmaktadır [7].

Sıvı atık olarak ortaya çıkan zeytin karasuyunun kirletici konsantrasyonları üretim prosesine ve işletme şartlarına bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Genellikle zeytinyağı üretimi sırasında çıkan atık su miktarı 0.5-1.5 m³/ton zeytin olmaktadır. Karasuyun arıtımında yaşanan en önemli problem; bu suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir sezonun 3-4 ay sürmesidir [12].

Karasuyu, yan ürün olarak çıkaran zeytinyağı fabrikalarının çevreye verdiği kirliliğine dikkat edilmelidir. Karasuyun en temel kirletici bileşenleri yüksek organik materyel içeriğidir, KOİ ve BOİ değerleri sırasıyla 200 g/l ve 100 g/l değerlerine ulaşabilmektedir [13]. Zeytin karasuyunun bileşimini ağırlıklı olarak %83-96'ı su, %3.5-15'ni organikler ve %0.5-2'sini mineral tuzlar oluşturmaktadır. Organik kısmın %1-8 oranını şeker, %0.5-2.4'ünü azotlu bileşikler, %0.5-1.5'ini organik asitli bileşikler, %0.02-1'ini yağlar ve son olarak %1-1.5'ini fenollü bileşikler ve lignin oluşturmaktadır [14]. Çizelge 1.1'de zeytin danesinin içeriği verilmiştir.

Çizelge 1.1 Zeytin danesinin içeriği [15]

Parametre	Etli Kısım %	Çekirdek %	Çekirdek İçi %
Su	50-60	9,3	30
Azot	2-5	3.4	10.2
Yağ	15-30	0.7	27.3
Şeker	3-7.5	41	26.6
Selüloz	3-6	38	1.9
Mineral	1-2	4.1	1.5
Polifenol	2-2.25	0.1	0.5-1
Diğerleri	-	3.4	2.4

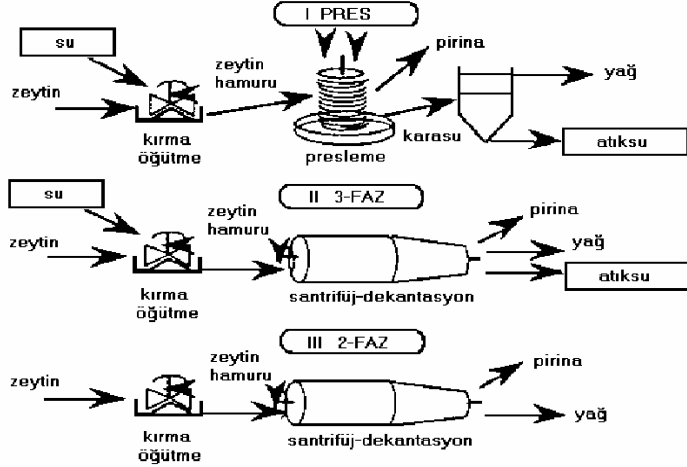
1.1 Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Zeytinden, zeytinyağı elde edilmesinde kullanılan ilk yöntem, zeytinlerin önce ayakla ezilmesi ve sıcak su ile yağının alınması şeklinde oldu. Bugün için dünya üstünde bulunmuş en eski zeytinyağı tesisi, M.Ö. 6. yüzyıla ait ve İzmir'in Urla ilçesi yakınlarındaki antik Klazomenia kentinde bulunmaktadır. Daha sonraları Romalılar zeytinin iki taş arasında ezilmesine dayanan yöntemi bulmuşlardır. İlk zamanlarda taşın dönmesi insanlar tarafından sağlanırken, daha sonra bu iş için hayvan gücünden yararlanılmıştır. Zamanla ezilen zeytin hamurunun sıkıştırılması için Arşimet vidasının döndürülmesi ile oluşturulan basınçtan faydalanılmıştır. Mengene tabir edilen bu usul günümüzde de halen kullanılmaktadır [8].

XIX. yüzyılda buharın kullanılmaya başlanması ile zeytinyağı sanayinde yeni bir döneme girildi ve daha yüksek basınçla daha fazla zeytin işleme olanağı doğdu. Bu iş için kullanılan hidrolik presler teknolojik gelişmelere paralel olarak dizel motoru ve elektrikle çalışabilecek biçimde geliştirildi ve zamanla günümüzde kullanılan en modern sistem olan kontinü tesislere dek gelindi [16].

Şekil 1.4'de zeytin yağı üretim prosesleri gösterilmektedir. Presleme ve 3 fazlı proseslerin çıkışından atık su, yağ ve pirina çıkarken iki fazlı procesten yağ ve

pirina çıkmaktadır.



Şekil 1.4 Zeytinyağı üretim prosesleri [17]

Zeytinyağı çıkarımında ilk işlem zeytin danesinin yıkanmasıyla fiziksel olarak dal parçaları, toprak kalıntıları ve pestisid kalıntılarının tamamının zeytinden uzaklaştırılması işlemidir. Daha sonra zeytinler öğütülerek hamur haline getirilir. Hamur haline getirilen karışımdan zeytinyağı iki yöntemle çıkarılır; geleneksel presleme yöntemi ve modern santrifüj yöntemleridir. Presleme metodunun tarihten günümüze geliştirilmesiyle santrifüjlü modern sistemler kullanılmaya başlamıştır [18].

Yıkamadan sonra zeytin daneleri kırma işlemine maruz bırakılır. Kırma işlemi önemli aşamalardan biridir. Bu aşama da hücre sitoplazma zarının parçalanmasıyla yağın sitoplazmadan ayrılması sağlanmaktadır. Kırma esnasında mikro halde bulunan yağ zerrecikleri büyük yağ damlalarına dönüştürülür. Bu amaçla klasik (kesikli) proseslerde granitten yapılan taş değirmenler, sürekli sistemlerde ise proseslere elverişli olması nedeniyle metal kırıcılar kullanılmaktadır [18].

Ezme işleminden sonra elde edilen kek yoğrulur. Amaç; faz sürekliliği oluşturarak yağ zerreciklerinin birleşmesini sağlamak ve yağ/su emülsiyon ayrımı yaparak yağın serbest hale geçmesini sağlamaktır [19].

Zeytinin yoğrulması esnasında zeytinyağı verimini artırmak için zeytin hamuruna katkı maddeleri eklenmektedir. Endüstriyel zeytinyağı çıkarma işletmelerinde zeytin hücresindeki sitoplâzma zeytin yağ zerreciklerinin hapsedilmesi ya da karasu ile zeytinyağı emülsiyon oluşturması neticesinde yağ çıkarma verimi düşmektedir. Bu nedenle bu tip işletmelerde yağ verimini artırmak için zeytin hamurunun içerisine talk pudrası, çeşitli pektolitik ve selülitik özellik gösteren enzimler konulmaktadır [20].

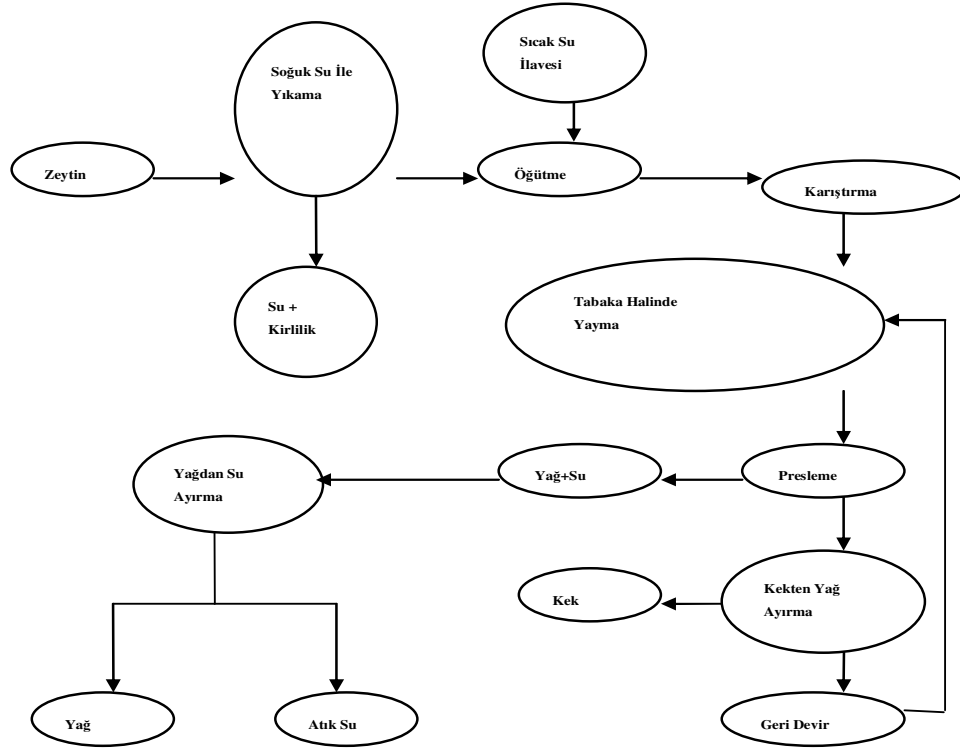
Zeytin hamurunda sıvı kısmı oluşturan yağ ve karasu karışımının ayrılmasında santrifüjleme, presleme ve filtrasyon sistemleri kullanılmaktadır [19].

Şekil 1.5, Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’de yağ çıkarma sistemleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.5’de genelleşen proses verilirken Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’de katı/sıvı ayrımını yapan sürekli akışlı sistem olan üç fazlı ve iki fazlı yağ çıkarma prosesi verilmiştir. Her üç sistemde de genellikle akışkan zeytinyağı, akışkan atık, çözünmüş fazda karasu (alpekin) ve ıslak halde katı (orujo) oluşur [21].

Sistemler birbirleriyle mukayese edildiğinde, üç fazlı ve iki fazlı sistemler fazla su gereksinimi olmayan sistemlerdir. Üç fazlı zeytinyağı üreten proseslerde 100 kg zeytin 50 kg suya ihtiyaç duyarken, zeytinyağı çıkarılması sonucu yağ, su ve askıda katı oluşmaktadır [22]. Sonuç olarak 100 kg zeytinden 60 kg karasu çıkmaktadır. İki fazlı prosesler su ilavesini en aza indirgeyerek yağ çıkarımında yağ artırırken zeytin hamurunun viskozitesini düşürmektedir. Proses olarak iki fazlı sistem ekosistem açısından çok ekolojiktir [23].

1.1.1 Kesikli Üretim Prosesi (Geleneksel Presleme Prosesi)

Kesikli üretim prosesinde zeytinler su ile yıkanır. Yıkama işlemine zeytinlere su ilave edilerek ezilir, öğütülür ve yoğrulur. Oluşan hamur daha sonra preslenerek, yağ ve karasu ayrılır. Son olarak da düşey santrifuj veya dekantörle yağ ve su kısmı ayrılır. Katı faz prina olarak elde edilir. Şekil 1.5’de klasik yağ çıkarma prosesinin akım şeması görülmektedir [24].



Şekil 1.5 Klasik zeytinyağı çıkarma süreci [21,25]

Geleneksel süreçte oluşan atık suyun Biyolojik Oksijen İhtiyacı 90-100 g/l, Kimyasal Oksijen İhtiyacı 120-130 g/l, pH değeri 4.5-5.0 arasında değişmektedir [26].

Zeytinin türüne ve olgunluğuna göre kek halindeki pastaya 300-500 kg/cm² hidrolik basınç uygulanmaktadır. Yağ ve su akışı aşağı yönde birbirinden ayrılır. Bu yolla katı kek içerisindeki yağ/atıksu ayrımı yapılmaktadır. ıkan yağ/atıksu karışımına yağ ayırma, sedimentasyon ve satrifüj işlemleri yapılır. Ve pastaya çift presleme metodu uygulanır. İlk basınç yarıya kadar uygulandıktan sonra ikinci basınç uygulanır. Çift preslemede işleminde her preslemede 500 kg pasta işlenebilmektedir. Birinci presleme işlemi 2 saat almaktadır. İkinci preslemede zeytin kekine 100 kg/cm² basınç uygulanmaktadır. Basınçlı preslemede zeytin kekine su ilavesine gerek duyulmamaktadır. Fakat bu sistemlerde zeytinyağı faz ayrımı basit olmamakla beraber yıkama, kırma ve kesme işlemlerine küçük miktarlarda (3-51 kg su/100 kg zeytin) su ilavesi de yapılabilmektedir. Preslemeden sonra parçalanmış ve kümelenmiş zeytin keki içerisindeki yağın ve bitkisel suyun ayrımının yapılabilmesi için santrifüjlü sisteme taşınır. Genellikle bu prosesin işlemi neticesinde yüksek kalitede yağ çıkarımı için düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. ıkan yağın yüksek kalitede oluşu prosesin hijyenine bağlı olarak değişir [27].

1.1.2 Sürekli Üretim Prosesi (Santrifüjlü Sistem)

Yağ çıkarma, santrifüjlü sistemlerin geliştirilmesi ile 19. yüzyılda kullanılmaya başlanılmıştır. Santrifüjlü sistemler yatay satrifüj olarak bilinen dekantörler ile yapılmaktadır. Santrifüjlü sistemlerin yağ çıkarma işleminde izlediği basamaklar: zeytinlerin ezilmesi, zeytin pastasının karıştırılması ve santrifüjleme sistemi uygulanırken su ekleme işlemine göre “üç fazlı yağ çıkarma süreci” ya da “iki fazlı yağ çıkarma süreci” olarak ikiye ayrılır [28].

1.1.2.1 Üç Fazlı Üretim Prosesi

Bu sürecin temel çalışma prensibi, su ve yağ arasındaki özgül ağırlık

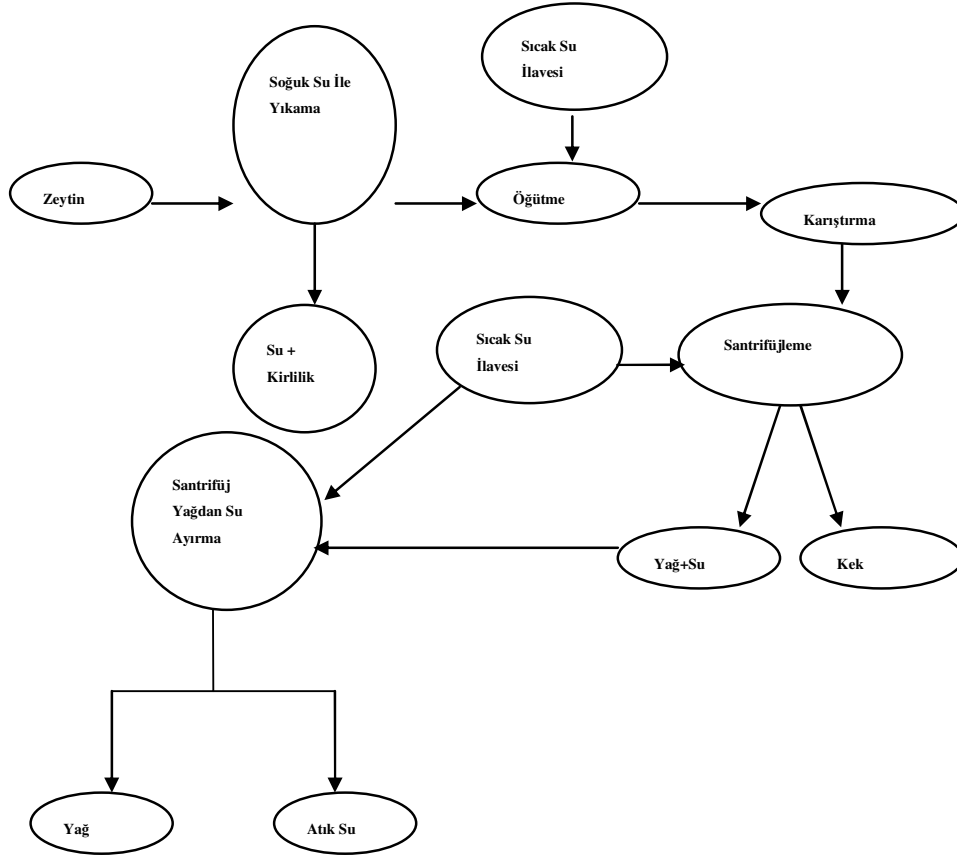
farklılığından yararlanarak, yağ-su-katı partikül karışımını santrifüjleyerek ayırmaktır. Şekil 1.6'da 3 fazlı zeytinyağı çıkarma proses şeması verilmiştir. Pastadaki sızıntı halindeki su, çok yüksek hızlı yatay santrifüjler sayesinde ayrılabilir. Üç fazlı yağ çıkarma proseslerinde zeytinyağı çıkarımı için sıcaklık ve suya ihtiyaç duyulur ve sonuç olarak zeytin pastasından yağ ayırmada: yağ, bitkisel ve eklenik su ve zeytin keki oluşmaktadır.

Klasik zeytinyağı çıkarma prosesi ile üç fazlı sistemler karşılaştırıldığında üç fazlı sistemlerin avantajları;

- Çok fazla insan gücüne ihtiyaç yoktur,
- Birim zeytin başına yağ üretimi veriminin yüksek olmasıdır,

Dezavantajları;

- Atık su miktarının fazla olması,
- Değerli bileşiklerin (doğal antioksidanların) kaybı,
- Presli sistemlere nazaran daha düşük yağ kalitesi,
- Atık su problemi,



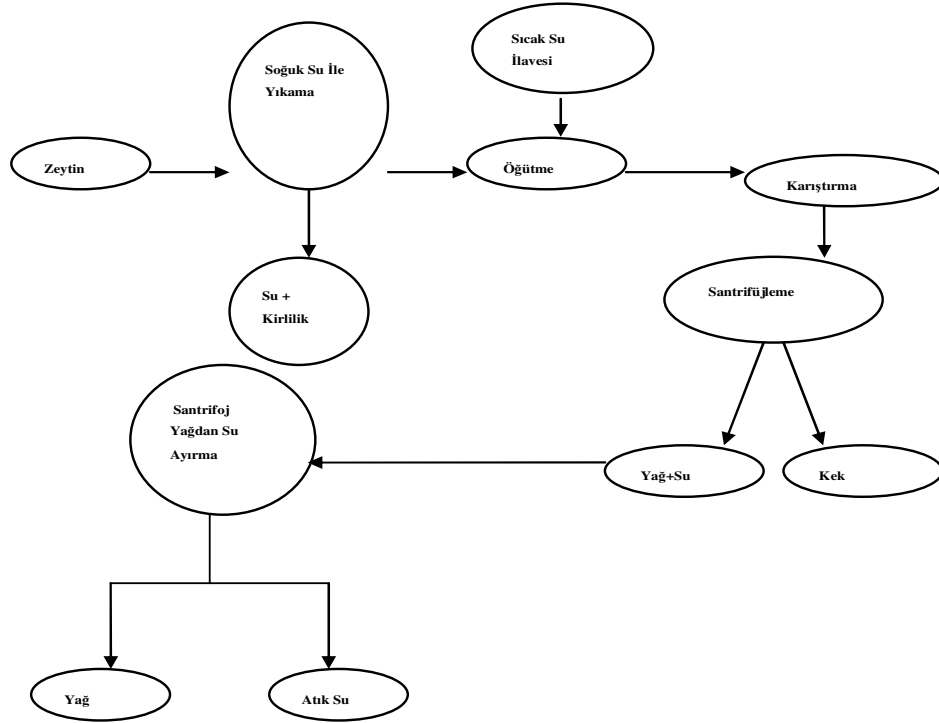
Şekil 1.6 3 fazlı zeytinyağı çıkarma prosesi [21,25]

Sistemde oluşan suyun başlıca kaynakları; bitkisel su, yağ üretimi esnasında farklı basamaklarda kullanılan sular, disk filtrelerin yıkama suyu ve diğer ekipmanlarının yıkanmasında kullanılan su ve ayrıca odaların yıkanmasında kullanılan sulardır [28].

1.1.2.2 İki Fazlı Üretim Prosesi

İki fazlı üretim prosesi, üç fazlı prosesin geliştirilmiş halidir. Şekil 1.7’de 2 fazlı zeytinyağı çıkarma proses şeması verilmiştir. İki fazlı sistemlerin çalışma prensibi, zeytinin yıkanması işlemini takriben zeytinin dekantöre girmesi ve

karıştırılarak parçalanmasıdır. Karışım pasta haline getirilir. Taze zeytin ilave edildiğinde dekantöre su ilavesi gerekmezsen kuru halde ilavesinde küçük oranda su ilavesi yapılmaktadır. Yatay haldeki santrifüj sistemine beslenen pasta içerisindeki katı/sıvı faz ayrımı, santrifüjle oluşan merkez kaç kuvveti sayesinde gerçekleştirilir [29].



Şekil 1.7 2 fazlı zeytinyağı çıkarma prosesi [21,25]

İki fazlı sistemler ile üç fazlı sistemlerin karşılaştırıldığında, iki fazlı sistemlerin avantajları [30];

- İki fazlı sistem komplike değildir. Bu nedenle sisteme müdahale etmek basittir ve pahalı değildir,
- İki fazlı sistem, bitkisel su haricinde dışarıdan su ilavesine gerek duymaz,
- Üç fazlı sistemde çalışma esnasında yağ ve su karışmakta; bitkisel sudaki

uçucu bileşikler santrifüjde birikebilmektedir,

- İki fazlı sistemden çıkan yağın kalitesi daha yüksektir, çünkü sisteme dışardan su ilave edilmemesi prosesin enerji tüketimini de azaltmaktadır,
- Üç fazlı sisteme göre iki fazlı sistemin daha yavaş çalışması yüksek oksidasyon stabilitesi sağlamaktadır,

İki fazlı sistemin dezavantajı;

- İki fazlı sistemler atıksu üretmemektedir, fakat karışık haldeki atık sular yaklaşık %30 mertebesinde katıları bünyesinde bulunmaktadır. Bu katı atık kompost haline getirilemediğinden ön arıtım maliyeti yüksektir,
- İki fazlı sistemde nem içeriği %55–70 iken, klasik presleme sisteminde zeytin keki nem içeriği %20–25 ve üç fazlı sistemde %40–45 mertebesindedir,
- İki fazlı sistemde etli kısım/çekirdek oranı büyüktür. Çok zengin yağı, kuru madde, fenol ve difenoller atıkla beraber atılmaktadır.

Klasik presleme yönteminde çıkan atıklarda genellikle KOİ değeri çok yüksektir. İki fazlı ve üç fazlı sistemlerde çıkan atık su daha düşük KOİ değerine sahiptir. Askıda katı miktarı üç fazlı sistemde yüksek değerdeyken, klasik ve iki fazlı sistemde daha düşük değerdedir. Üç fazlı ve klasik presleme sistemine nazaran iki fazlı sistemde çıkan katı atık miktarı daha yüksektir [30].

1.1.3 Süzme Prosesi

Birkaç prosesin beraber kullanılması ile geliştirilen başka bir proste süzme

prosesidir. Yağın, metal yüzeyinde tutunucu özelliği çalışma prensibi için belirleyici bir etkidir. Süzme prosesinde bir defada 350 kg zeytin hamuru işlenebilmektedir. Süzme prosesinde pres ve santrifüj beraber kullanılmaktadır. Zeytin hamurundan presleme ve santrifüjle yağ ayrımı yapıldıktan sonra 600 m²'lik yüzey alanında yaklaşık 5000 levhanın bulunduğu sistemde, yağın içerisine daldırılan levhalar, levhalarda bulunan boşluklar sayesinde yağ ile dolmaktadır [26].

1.2 Zeytinyağı Üretiminde Çıkan Yan Ürünler

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan atık suyun miktarı ve prinanın kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılık gösterir.

1.2.1 Pirina

Yağı alınmış zeytin kekinin (pirina), zeytinyağı üretim prosesine göre kimyasal bileşimi değişim gösterebilmektedir. Kek muhtevasının %25'ini, parçalanmış çekirdek, kabuk, etli kısım, ve su oluştururken; %4.5–9'unu yağ oluşturmaktadır. Ayrıca, kek işlenmemiş yağ, doğal temizleyici lifler ve pek çok farklı bileşik içermektedir. Atık kek içerisindeki lignin partiküller haldedir. Kekin ham protein içeriği genellikle düşüktür ve mevcut protein de hücre duvarı bileşenlerinden oluşmaktadır [31]. Zeytin kekinin kuru madde içeriğini öğütülmüş zeytin çekirdeği ve etli kısım oluşturmaktadır. Öğütülmüş zeytin kekinin büyük kısmını lignin, selüloz ve parçalanabilir selüloz oluşturmaktadır [32].

Zeytinin işlenmesine ve çevre şartlarına bağlı olarak 100 kg zeytinden 15–22 kg yağ çıkarken, 35–45 kg mertebesinde ortalama pirina çıkmaktadır. Pirina içerisindeki yağ, kurutulmuş pirinanın uygun bir yağ çözücü ile ayırt edilmesiyle

kazanılır [33].

1.2.2 Karasu

Zeytinyağı üretim prosesinde oluşan karasuyun bileşimi prosesin cinsine ve teknolojisine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Çizelge 1.2’de bu farklılık görülmektedir. Aynı zamanda küçük de olsa bu farklılık, coğrafik yapıya, iklimsel koşullara, ağaç yaşına, zeytin tipine (zeytin ırkına), kullanılan pestisitlere, toplama zamanına ve zeytinin olgunluğuna da bağlı olarak değişir [34].

Zeytin karasuyu aşağıdaki tipik özelliklere sahiptir;

- Viyole-koyu kahverengi renk,
- Yüksek organik içerik (220 mg/l ~ KOİ) [27],
- Keskin zeytinyağına özgü koku,
- Düşük pH (3-5.9) değeri,
- Yüksek polifenol içeriği,
- Yüksek katı madde içeriği (20 g/l).

Çizelge 1.2 Zeytin işlemlerine bağlı proseste oluşan yağ, katı atık ve karasu değerleri
[35]

Üretim Prosesi	Girdiler	Girdi Miktarı	Çıktılar	Çıktı Miktarı
Geleneksel Proses	Zeytin Yıkama Suyu	1000 kg 0.1-0.12 m ³	Yağ	~200 kg
			Katı Atık (%25 su + %6 yağ)	~400 kg
			Karasu (%88 su)	~600 L
3 Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama Suyu	1000 kg 0.1-0.12 m ³ 0.5-1 m ³ ~ 10 L	Yağ	200 kg
	Dekantörü		Katı Atık (%50 su + %4 yağ)	500-600 kg
	Yıkama Suyu		Karasu (%94 su + %1 yağ)	1000-1200 L
	Yağdaki Safsızlıkları			
2 Fazlı Dekantör	Zeytin Yıkama	1000 kg 0.1-0.12 m ³	Yağ	200 kg
			Katı Atık (%60 su + %3 yağ)	800-950 kg

2 ZEYTİN KARASUYUNUN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Zeytin karasuyu yaygın olarak deniz, nehir ve de toprak gibi alıcı ortamlara deşarj edilerek bertaraf edilir. Karasuyun bertaraf edildiği ortamdaki etkileri aşağıda kısaca izah edilmiştir.

2.1 Toprağa Etkileri

Karasuyun temas ettiği toprak yzeyinde ve toprak altında, temel toprak kalite parametreleri üzerinde uzun süreli etkiler ortaya çıkabilmektedir.

2.1.1 Toprağın Porozitesine Etkisi

Porozite, toprağın hava ve su ile dolu olan boşluklarıdır. Toprağa verilen zeytin karasuyunun içerisindeki organik katılar ve karbonat mineralleri poroz kısımları azaltabilir. Zeytin karasuyunun toprağa verilmesi ile toprağın mikro gözenekleri (porlar<50μm) tıkanır. Kış aylarında topraktaki mikrobiyal faaliyetler azaldığından porların tıkanmasıyla toprağa hava ve su girişi engellenebilmektedir. Netice olarak topraktaki mikrobiyal faaliyetler olumsuz yönde etkilendiğinden topraktaki fauna-bitki türleri- zarar görebilmektedir [36].

2.1.2 Toprağın Topaklanmasına Etkisi

Karasuyun bünyesindeki hidrofobik bileşenler sebebiyle uygulandığı toprakta hidrofobik etkiler ortaya koyar. Ayrıca, zeytin karasuyunun toprağa uygulanması halinde, topraktaki küçük parçacıkların topaklanarak sıkışmalarına sebep olur. Toprağın topaklanması, yağmur damlacıklarının ve muhteviyatındaki oksijenin toprakla buluşmasını engeller. Topraktaki topaklanmanın sebebi zeytin karasuyu içerisindeki organik bileşikler ve partiküller formdaki polisakkaritlerdir. Diğer taraftan karasu bileşiminde bulunan %94 oranındaki organik muhteva tarım toprakları için oldukça faydalıdır. Fakat atıklar, toprağın hidrofobitesini artırmakta, su tutma kapasitesini ve filtrasyon yeteneğini azaltmaktadır [38]. Karasu, yağmur sularının toprağa sızmadan yüzey akışına geçişine sebep olduğundan, karasu uygulanan tarımsal topraklarda kış aylarında sel baskınları, toprak erozyonu ve arazide su arkları ortaya çıkabilmektedir.

2.1.3 Toprağın Asiditesine Etkisi

Karasuyun pH değeri 4-5 seviyelerinde olduğundan deşarj edildiği toprağın asidik karakter kazanmasına sebep olmaktadır. Alkali topraklara uygulanırsa toprağın pH'ını nötralize edebilmektedir. Marsilio ve diğ. [37], 160 m³/ha dozunun altında karasu uygulanan toprakta, toprağın asiditesinin yaklaşık olarak 0.03 pH birimi değiştiğini tespit etmişlerdir. Monpezat ve diğ. [38], karasuyun kireç ile nötralize edilerek toprağa verilmesini önermişlerdir.

2.1.4 Toprağın Tuzluluğuna Etkisi

Karasuyun içerdiği pek çok asit, mineral ve organiklerin degradasyonu sonucunda toprağın kompozisyonu değişir. Topraktaki yüksek orandaki tuzluluk,

toprağın içerisindeki potasyumdan ve sodyumdan kaynaklanmaktadır [39].

Le Verge [40], karasuyun toprağa az miktarlarda uygulanmasının bile toprağın tuzluluğunu etkilediğini belirtmektedir. Karasuyun toprağa 320 m³/ha dozunun üzerindeki uygulamalarda toprağın tuzluluk oranını geçici olarak artırdığını tesbit etmişlerdir.

2.1.5 Süzme

Zeytin karasuyu toprağa uygulandığında, bileşimindeki pestisit ve ağır metal gibi toksik bileşenler yağmur etkisiyle toprağa sızabilmektedir. Toksik bileşenler içerisinde en yaygın ağır metaller bakır ve çinkodur. Zeytin karasuyu veya oluşturduğu çamur, içerdiği toksik bileşenler sebebiyle topraktaki bitkilerin türlerini azaltabilmekte ve toprağın verimini düşürebilmektedir [41].

2.1.6 Fototoksitite

Karasu, fenol bileşikleri ve organik asit içermesi sebebiyle fototoksik etkiye sahiptir. Atık su ile bitkiler arasındaki etkileşim sonucu karasu içerisindeki fototoksik bileşenler köklerle bitkiye taşınabilmekte ve bitkinin ölümüne sebep olabilmektedir.

2.1.7 Suya Etkileri

Su ortamlarına bırakılan karasuyun içerisindeki şeker büyük oranda mikroorganizmalar tarafından tüketilmektedir. Bu da mikroorganizmaların hızla

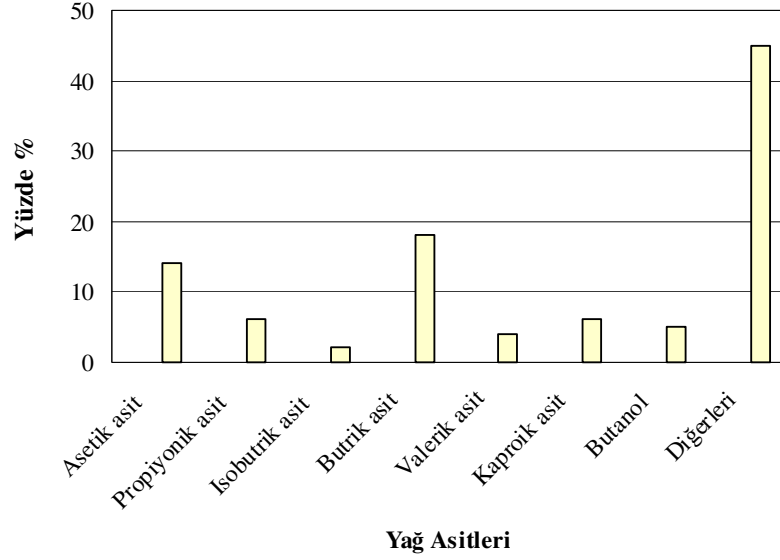
çoğalmalarına sebep olarak mikrobiyal aktiviteyi ve su ortamındaki çözünmüş oksijen tüketimini artırmaktadır. Böylece, diğer mutlak aerobik canlılar için anaerobik/anoksik ortam oluşabilir ve sulak ortamın ekosistemi bozulabilir [42].

Karasu, yüzey sularının kirletici bileşenlerini ve konsantrasyonlarını değiştirmektedir. Karasu yoğun şekilde renk ve bulanıklığa sahip olan bileşenler içermesi sebebiyle deşarj edildiği su ortamının rengini ve bulanıklığını etkileyerek ışık geçirgenliğini azaltabilmektedir. Bu renk ve bulanıklık etkisi oksidasyona uğramış polifenollerden kaynaklanmaktadır [42].

Diğer bir etki de, karasu içerisindeki asitlerden ve askıdaki katı maddelerden kaynaklanmaktadır. Yüksek konsantrasyondaki organik asitler (uçucu yağ asitleri) lağım borularında korozif etkiye neden olurlar [43].

2.1.8 Atmosfere Etkileri

Zeytin karasuyunun, atmosfere verdiği en belirgin zarar kendine has kokusudur. Pek çok uçucu organik yağ asidi ve diğer düşük kaynama sıcaklığına sahip bileşenler kendine has karakteristik koku oluşturmaktadır. Fermente olmuş karasu doğal sulara deşarj edildiği zaman içerisindeki keskin koku ve diğer gazlar küçük su birikintilerinden, bitkilerden ve topraktan buharlaşarak atmosfere geçebilmekte ve de koku oluşturarak hava kirliliğine sebep olabilmektedir [44,45]. Zeytin karasuyu içerisinde bulunan yağ asitleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Zeytin karasuyunun içerdiği yağ asitleri [40]

2.2 Organik Muhtevalı Atıkların Ayrışma Süreci

Atıkların biyolojik ayrışması sonucu oluşan başlıca nihai ürünler CO_2 , CH_4 , H_2O ve organik muhtevalı bileşenlerdir. Biyo-ayrışma sürecini etkileyen başlıca parametreler, ORP, sıcaklık, pH/alkalinite, oksijen, hidrojen, sülfat, nütrientler ve inhibitörlerdir. Organik atıkların ayrışmasında etkili parametreler aşağıda ifade edilmiştir.

2.2.1 Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP)

Mikrobiyal reaksiyonların sırasını belirleyen en önemli parametrelerin başında oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) gelmektedir. ORP, kimyasal

bileşenler arasındaki değişebilen (elektron alış-verişi) elektronların ölçüsüdür. ORP'ye bağlı olarak gerçekleşecek mikrobiyal reaksiyonlar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Buna göre, aerobik şartlarda gerçekleşen mikrobiyal reaksiyonlar için ortamın ORP'si +50 mV değerinden büyük olmalı, anaerobik metan fermantasyonu için -300 mV'dan küçük olmalıdır [46].

Çizelge 2.1 Oksidasyon redüksiyon potansiyeli ve solunum [46]

ORP, mV	Nihai elektron alıcısı	Solunum
>+50	O ₂ (Hav. tankı)	Aerobik ya da oksik CH ₂ O + O ₂ → CO ₂ + H ₂ O + Hücre
+50~ -50	NO ₃ ⁻ (Denitrifikasyon)	Anaerobik ya da anoksik CH ₂ O + NO ₃ ⁻ → CO ₂ + H ₂ O + N ₂ + N ₂ O + Hücre
<-50	SO ₄ ²⁻ (İkinci çökeltme ve yoğunlaştırıcı)	Anaerobik ya da SO ₄ ²⁻ indirgenmesi CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ → CO ₂ + H ₂ O + H ₂ S + asitler + alkoller + Hücre
<-100	CH ₂ O (Yoğunlaştırıcı ve çürütücü)	Anaerobik ya da karışık alkol ve asit fermentasyonu CH ₂ O → CO ₂ + H ₂ O + asitler + alkoller + Hücre
<-300	CO ₂ (CO ₃ ²⁻) Çürütücü	Anaerobik ya da metan fermentasyonu CH ₂ O → CO ₂ + H ₂ O + CH ₄ + Hücre

2.2.2 pH ve Alkalinite

Pek çok mikroorganizma türü hidrojen (H⁺) ve hidroksit (OH⁻) iyonlarına karşı oldukça hassastır. Mikroorganizmalar pH'ın 6-9 değerlerinde hayatlarının devam ettirebilirlerken, mikrobiyal aktivitenin maksimum olduğu optimum pH

aralığı 6.4-7.2'dir.

Alkalitenin düşük olması ortamdaki pH ve uçucu yağ asitlerinin düşmesine sebep olabilirken biyolojik aktiviteyi de durdurabilir. Diğer taraftan, yüksek alkalinite değerleri pH salınımlarını sönümler ve biyolojik aktiviteyi korur.

2.2.3 Sıcaklık

Bütün mikrobiyal reaksiyonlar sıcaklıktan etkilenir. Sıcaklık azaldıkça mikrobiyal aktivite azalır. Sıcaklığın mikrobiyal aktiviteye etkisi (kimyasal reaksiyon hızı, substrat kullanımı, çoğalma hızı) yaygın olarak Arrhenius (2.1) eşitliği ile ifade edilir [47].

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.1)$$

Burada; k reaksiyon hızı, R gaz sabiti, T sıcaklık (°K), E aktivasyon enerjisi ve A sabittir.

Anaerobik reaktörler sıcaklığa bağlı olarak psikofilik (5-20 °C), mezofilik (25-40 °C) ve termofilik (50-65 °C) sıcaklıklarda çalışabilmektedir. En çok kullanılan anaerobik reaktör mezofiliktir. Sıcaklık, mikroorganizmaların gelişme hızı, enzim aktivitesi, hücre kompozisyonu ve nütrient ihtiyacı yönünden mikrobiyal aktiviteyi direkt etkilerken, su ortamının fiziko kimyasal özelliklerini değiştirerek indirekt de etkileyebilir. Psikofilik- mezofilik sıcaklık aralığında 10 °C'lik sıcaklık artışına karşı mikrobiyal aktivite genel olarak iki katına çıkar. Aerobik reaktörlerde genel olarak sıcaklık kontrol edilmezken, anaerobik reaktörlerde hem mikrobiyal aktivitenin düşük olması hem de sıcaklığa karşı aşırı hassas (± 2 °C) olması sebebiyle

sıcaklık kontrol altında tutulur.

2.2.4 Nütrientler

Anaerobik ve aerobik mikroorganizmalar için gerekli mikronütrientlerden sülfür, sodyum, kalsiyum, fosfor, azot, magnezyum, potasyum, demir, çinko, bakır, kobalt ve mangan zeytin karasuyunda bulunmaktadır. Anaerobik ve aerobik sistemler için organik madde (KOİ olarak), azot ve fosfor arasındaki optimum oranı sırasıyla 100:0.44:0.08 ve 100:5:1'dir. Karasuyun aerobik arıtımında genel olarak azot noksanlığıyla karşılaşılabilmektedir.

2.2.5 İnhibitörler

Atıksulara karışmış ve atık suyun beklemesi sonucu meydana gelen asetaldehit, akrilik asit, katekol, dietil amin, etil asetat, etil benzen, formaldehit, kloroform, nitrobenzen, fenol, propanol, vinil klorür gibi özel organik maddeler mikroorganizmaların biyo aktivitelerini durdurarak inhibe edebilmektedir.

3 KARASUYUN BİLEŞİMİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ

Karasuyun içerdiği kirletici parametreler ve miktarları, yağ çıkarma prosesine bağlı değişimi aşağıda ifade edilmiştir.

3.1 Zeytin Karasularının Başlıca Kirletici Parametreleri

Zeytinyağı üretimi esnasında ortaya çıkan karasuyun en temel özellikleri; yüksek organik kirlilik, düşük pH, şeker, polifenol ve askıda katı madde içeriğidir. Genel olarak karasu, biyolojik olarak zor ayrışabilen fraksiyonlar içermektedir. Karasuya ait kirletici bileşenler ve konsantrasyonları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Zeytin endüstrisine bağlı zeytin karasuyunun maksimum ve minimum değerleri [48,49]

Parametre	Klasik Yağ Çıkarma Prosesi	Modern (Santrifüj) Yağ Çıkarma Psosesi
pH	4.73-5.73	4.55-5.89
KOİ, (g/l)	120-130	35-45
BOİ ₅ (g/l)	90-100	33
Yağ, (g/l)	0.41-29	0.12-11
Özkütlesi (g/l)	1.02-1.09	1.007-1.046
Kuru Madde (g/l)	15.5-266	9.5-161
Org-N, (mg/l)	154-1106	140-966
Toplam P, (mg/l)	157-915	42-495
Şeker (g/l)	9.7-67	1.6-34
Toplam Polifenol, (g/l)	1.4-14	0.4-7
Sodyum, (mg/l)	38-285	18-124
Potasyum, (mg/l)	1500-5000	630-2500
Magnezyum, (mg/l)	90-337	60-180

Kalsiyum, (mg/l)	58-408	47-200
Demir, (mg/l)	16.4-86	8.8-31
Bakır, (mg/l)	1.10-4.75	1.16-3.42
Mangan, (mg/l)	2.16-8.90	0.87-5.20
Kobalt, (mg/l)	0.18-0.96	0.12-0.48
Nikel, (mg/l)	0.44-1.58	0.29-1.44
Çinko, (mg/l)	1.6-6.5	1.42-4.48

3.2 Zeytin Karasuyu Kirletici Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Zeytin karasuyunun yüksek konsantrasyonlarda organik madde içermesi sebebiyle KOİ'si 100-200 g/l değerlerine kadar ulaşabilmektedir. Karasuyun pH değeri 5 mertebesindedir. Karasu, azot ve fosfor konsantrasyonu düşük olmasına rağmen göl ve nehir gibi sulara deşarj edildiğinde uzun vadede su ortamında besi elementleri birikimine sebep olabileceği göz önüne alınmalıdır.

Na⁺ tuzluluk oranını ifade ettiğinden yaşamsal ortamlarda osmatik basınca neden olabileceğinden biyo-ayırışma sürecini etkileyebilmektedir. Ağır metallerin eser miktarda olması kısa vadede çevre açısından bir problem oluşturmamakla birlikte, birikme sebebiyle uzun vadede çevresel sorunlara neden olabilmektedir. Zeytin karasuyunun içerdiği fitotoksik madde olan fenoller, zor ayrışması sebebiyle fiziksel, biyolojik ya da kimyasal arıtım yapılmadan çevreye verilmesi son derece sakıncalı olduğu bilinmelidir.

3.3 Zeytin Karasularının Arıtılması

Zeytin karasuyunun arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerden yararlanılmaktadır.

3.3.1 Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Seyreltme, flotasyon ve filtrasyon yöntemleri zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan fiziksel yöntemlerdir.

3.3.1.1 Seyreltme

Seyreltme; karasuyun içerisindeki organik madde konsantrasyonunun azaltılması açısından önemli bir yöntemdir. Seyreltme amacıyla su kullanılır. Su olarak, sulama suyu veya yakında bulunan bir göl ya da nehirden alınabilmektedir. Zeytin karasuyunun kirlilik yükü ve çevre kirliliği arasındaki ilişki, arıtma prosesinin seçilmesinde önemli bir faktördür [50].

3.3.1.2 Flotasyon

Flotasyon ünitesi yağ damlacıklarının ya da yüzebilen katı kirleticilerin zeytin karasuyundan uzaklaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Yükselen gaz damlacıkları ile zeytin karasuyu içerisinde bulunan partiküller yapıların gaz kabarcıkları ile beraber yüzdürülmesi esasına dayanır. Zeytin karasuyu uzun süre bekletildiği durumlarda yüzeyinde tortu tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tortu tabakası içerisinde küçük yağ damlacıkları bulunmaktadır. Bir litre zeytin karasuyunda, yüzey ve çamur arasındaki bölümlerde %0.03-0.2 oranında yağ bulunmaktadır. Sedimentasyon prosesinin arkasından flotasyon ünitesi uygulanır [51].

Flotasyon, erimiş ve çözünmüş gaz flotasyonu olarak ikiye ayrılır. Erimiş gaz flotasyonu zeytin karasuyu arıtımında askıda katı gideriminde sıkça kullanılan

bir önartım yöntemidir [52].

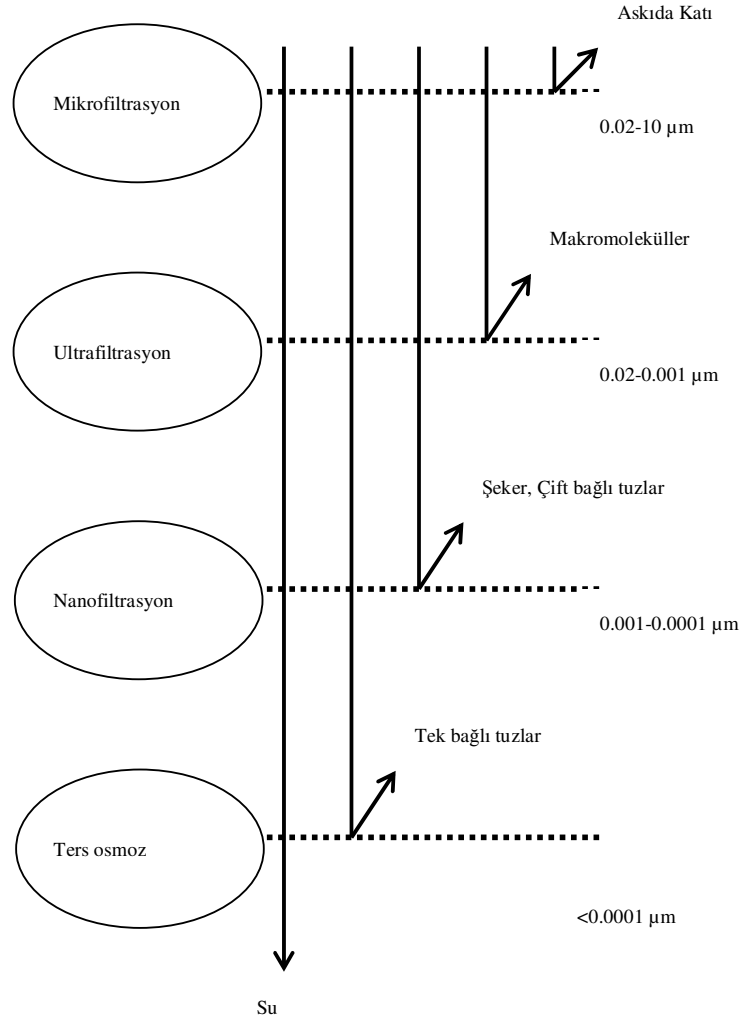
3.3.1.3 Filtrasyon

Zeytin karasuyunda, askıda ve koloidal haldeki katıların gideriminde kullanılan yöntemlerden birisi de filtrasyondur. Küçük ölçekli tesislerde yüksek koloidal ve askıda katı içeren zeytin karasuyuna filtre pres uygulanmaktadır [53,54].

Velioğlu vd. [53], tarafından tasarlanan küçük ölçekli bir fiziksel arıtma prosesinde, filtasyon öncesi ön arıtma olarak - bir saatlik hidrolik bekleme süreli - sedimentasyon ve flotasyon ünitesi uygulanmış ve karasuyun organik madde gideriminde kayda değer bir azalma olmazken, yağ ve askıda katı madde gideriminde %80 mertebesinde verim elde etmişlerdir.

3.3.2 Memran Teknolojisi

Bu teknolojinin temel prensibi, çözelti içerisindeki tüm bileşenlerin bir fiziksel süzme işlemiyle ayırımına dayanır. Bu yöntemde membranın gözenek büyüklüğüne göre çözülmüş ya da partiküler haldeki kirleticilerin separasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Bu süzme teknolojisinde kullanılan membranın gözenek büyüklüğüne göre, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olarak isimlendirilmektedir. Membran proseslerin karakteristik özelliği Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Membran proseslerin karakteristik özellikleri [57]

Mikrofiltreler, 2 µm'den küçük partiküller maddelerin gideriminde kullanırken, koloidal bileşenler tutulmaz.

Iniotakis vd. [56], zeytin karasuyunun arıtımında polidispersiyon veya emülsiyon tarzında adapte edilmiş membran prosesi uygulamışlar, mikrofiltrasyon ve deemülsifikasyonla karasuda arta kalan askıdaki yağın giderimini araştırmışlardır.

Bu membranlarda toz benzeri bileşenlerin membranda bulunan gözeneklerde tutulduğunu belirtmişlerdir.

Mikrofiltrasyon, zeytin karasuyun arıtımında fotokatalitik oksidasyon öncesi önarıtım olarak da uygulanmıştır [57].

Halet vd. [58], zeytin karasuyu arıtımda kullanıp, ticari olarak geliştirdikleri ultrafiltrasyon membranında: bir organik (polisülfat) ve iki seramik (ultra ince alüminyum kaba gözenek üstünde ZrO_2 gözenekli) membranları kullanmışlardır. Sonuç olarak askıdaki katı ve yağ olarak zeytin karasuyundan KOİ cinsinden %90 mertebesinde giderme verimi elde etmişlerdir.

3.3.3 Termal Prosesler

Karasuya ısı işlemlerin uygulandığı proseslerdir. Isıl işlemler karasuya uygulanış ve uygulama sonucuna göre fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır.

3.3.3.1 Fiziko-Termal Proses

Isıl işlem, karasuyun sıvı fazının uzaklaştırılması esasına dayanan sistemlerdir. Bu prosesler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.3.3.1.1 Buharlaştırma/Damıtma

Buharlaştırmanın damıtmadan farkı, zeytin karasuyunun içerisindeki uçucu

bileşenlerin konsantre atıktan giderilebilmesidir. Buharlaştırmadan sonra karasuyun bileşenlerini; uçucu olmayan organikler, mineral tuzlar ve su oluşturmaktadır. Buharlaştırma ile karasu hacimce %70–75 mertebesinde azalırken, organik kirlilik yük KOİ cinsinden %90 oranında azalabilmektedir [59].

3.3.3.1.2 Kurutma

Kurutma, zeytin kekine direkt olarak, ısı yayılımı ve radyasyon şeklinde uygulanmaktadır. Isı yayılımı, ısı transferiyle zeytin kekinin içerisine sıcak gaz verilerek gerçekleştirilir. Zeytin kekinin içerisindeki suyun uzaklaştırılması, buharlaşma ve sıcak gaz akışına maruz bırakarak sağlanmaktadır. İki fazlı yağ çıkarma sistemlerinde kekin %55-70 mertebesinde yüksek oranda nem içermesine ilave olarak şeker sebebiyle kurutma işleminde yüksek enerji ihtiyacına sebep olmakta ve kurutma işlemini zorlaştırmaktadır [60].

3.3.4 Tersinir Olmayan Termo-Kimyasal Proses

Karasuya uygulana ısıl işlemler neticesinde son ürün olarak su buharı, CO₂ O₂ ve diğer uçucu gazların salınımı esasına dayanır.

3.3.4.1 Yakma

Tam yanma, (direkt yakma ya da yakıcı maddelerle yakma) ile sonuçlanan kimyasal reaksiyonlarda yanma yaygın olarak atmosferik oksijenle gerçekleştirilir ve neticesinde karbon dioksit, su ve sıcaklık çıkışı olur. Karasu içerisindeki atık materyalin yakılarak bertarafı yaygın olmakla beraber, yanma için ilave enerjiye ihtiyaç duyulması ve atmosferik kirlilik açığa çıkması gibi dezavantajları mevcuttur.

Ticari amaçlı fabrika atıklarının zeytin karasuyu ile yakılması inceleyen Arpino ve Carola [61], 20 m³/gün atığı fuel oil kullanarak 800 °C'de yakmışlar, dışarı atılan dumanın sıcaklığının 400 °C olduğunu belirtmişlerdir.

Genel olarak yakma prosesinin zeytin karasuyuna uygulanmasındaki dezavantajlar:

- Çok yüksek enerjiye gerek duyulması ve sonuç olarak buharlaşacak su miktarının fazla oluşu,
- Yüksek kirlilik içeren maddelerin gaz formunda atmosfere verilmesi,
- Ne oluşan su ne de organik materyalin kullanılmaması,
- Yakma işlemi için fuel oil gibi yakmaya yardımcı malzemenin kullanılması ve bu yakma sistemi zeytin toplama sezonsal bir işlem olması neticesinde pahalı olan sistemin sürekli çalışmaması,

3.3.4.2 Piroliz

Piroliz, sıcaklığın etkisiyle organik bileşik içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması anlamına gelmektedir. Piroliz, zeytin karasuyu ve zeytin kekine uygulanabilmektedir. Bu proste uygulamadaki problem, proste kullanılan konsantre atıktaki yüksek tuz içeriğidir [62]. Yüksek organik materyal içeren zeytin karasuyunun buharlaşması ve yakma sisteminden gaz akışı esnasında su ve diğer uçucu partiküllerin baca yüzeylerinde birikmesinden dolayı tıkanmalar açığa çıkmaktadır. Bunun neticesinde çok düşük KOİ içeren atıklar da yakma için yüksek ısıya ihtiyaç duymaktadır [59].

3.3.5 Fiziko-Kimyasal Proses

Karasuyun kimyasal ajanlar yardımıyla, içerisinde barındırdığı kirlilik yüklerinin giderilmesi işlemidir.

3.3.5.1 Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma

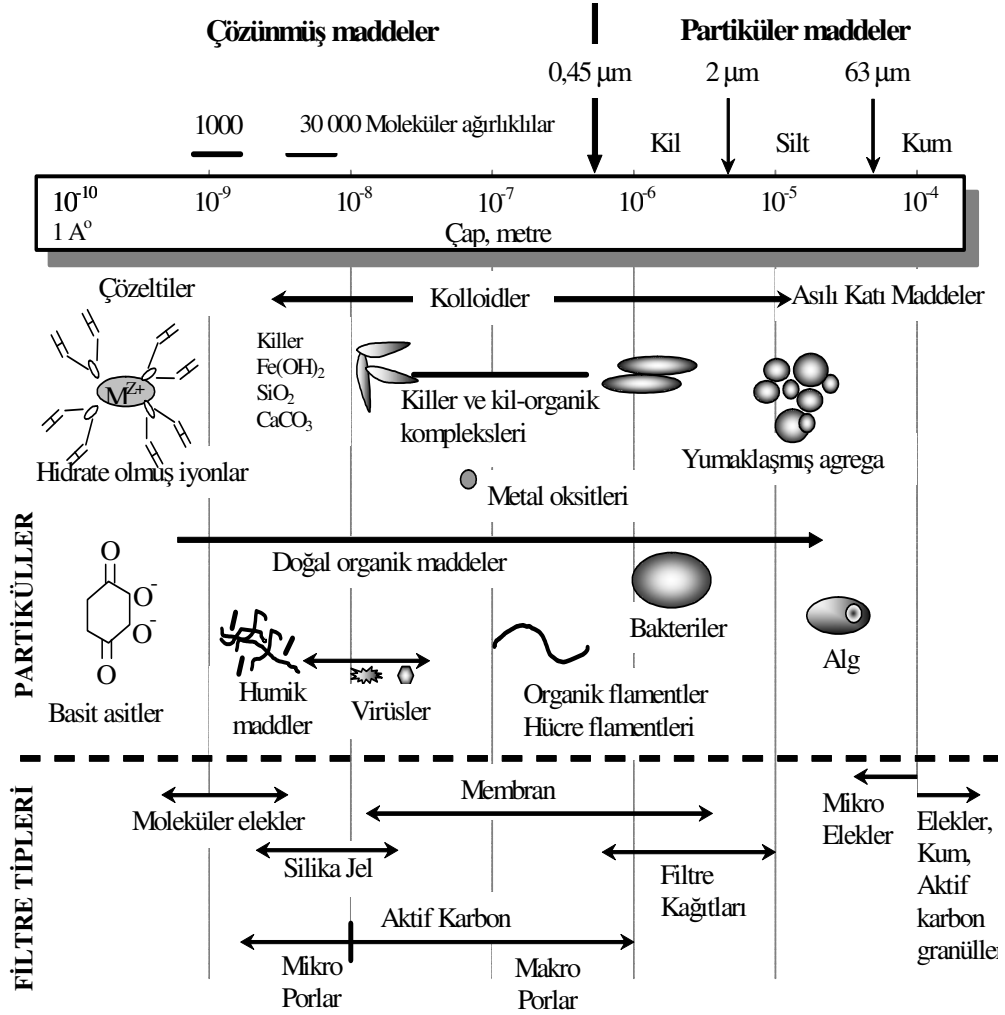
Pıhtılaştırma, suda çözülmüş halde bulunan partiküllerin, kimyasal reaksiyonlar neticesinde çözünmemiş hale geçmesidir. Pıhtılaştırma reaksiyonları neticesinde askıda ve çözülmüş haldeki organik partiküller çarpışarak daha büyük çaplı partiküller oluşturur. Flokulasyon ve koagülasyon yardımıyla çözülmüş haldeki bileşikler kolloidal yapıya transfer olmaktadır [63].

Atıksulardaki kirlenici partiküllerin boyutları, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 0.001-100 μm arasında değişmektedir. 10 μm 'den küçük partiküller kolloidal olarak isimlendirilir. En küçük kolloid çapı 0.001 μm olarak kabul edilir. 1 μm 'den küçük çaplı partiküllerin birim ağırlığı başına düşen yüzey alanı fazla olduğundan uzun bekletme sürelerine rağmen kendiliğinden çökelmezler. Boyutu 5 μm 'den küçük olan partiküller için koagülasyon, flokülasyon prosesleri etkili olmamaktadır [64].

Atıksudaki organik ve inorganik kirleniciler boyutlarına göre sınıflandırma yapıldığında; çökebilen (>100 μm), yarı kolloidal (1–100 μm), kolloidal (0.08–1.0 μm) ve de çözülmüş (<0.08 μm) olarak sınıflandırılır [65].

Demir sülfat ve Alüminyum sülfat jelâtin ajanları, kompleks organik bileşik içeren atık sularda yaygın olarak kullanılmaktadır [66]. Bu ajanların adsorbsiyon kapasitesi kompleks yapısına ve kompozisyonuna bağlı olarak değişir. Zouari [67],

karasuya kireç uygulayarak organik ve inorganik bileşenlerin gideriminde %70 mertebesinde verim elde etmiş, ancak çok fazla miktarda çamur oluştuğunu vurgulanmıştır.



Şekil 3.2 Su ve atık su ortamlarındaki kirleticiler ve boyutları [68]

3.3.5.2 Nötralizasyon

Nötralizasyon, hidrojen (H⁺) ve de hidroksil (OH⁻) iyonlarının çözelti

içerinde dengede kalmasıyla eşit iyonik güce sahip olmasıdır. Hidrojen iyon konsantrasyonu artmasıyla ya da absorbe iyon olan (Ca^{+2}) ilavesiyle negatif yüzeye sahip askıdaki hidrofilik kolloidler azalır bu yolla atık suyun nötralizasyonu ve stabilizasyonu yapılmaktadır. Zeytin karasuyunun buharlaştırma prosesinden önce pH artırımıyla önarıtım yapılmakta, organik kompost içerisindeki katı fraksiyonu en aza indirerek damıtma prosesine gelmeden atık suyun KOİ değerini düşürülmektedir [52].

3.3.6 Kimyasal Çökeltme

Zeytin karasuyunun kimyasal yolla arıtımında genellikle koagulant olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmaktadır. Diğer kullanılan koagulantlar FeCl_3 , H_2SO_4 ve HCl 'dir. Mitrakes vd. [54], zeytin karasuyunun kimyasal yolla arıtımında pH 2'ye H_2SO_4 ile düşürülmüş karasuyun santrifüjleme işlemi ile KOİ ve yağ&gres giderimleri sırasıyla %68 ve %47 giderimi sağlamışlardır.

Aktaş vd. [69], karasuyun kimyasal arıtımında yağ&greste %95-96, toplam katı madde içeriğinde %29-47, uçucu katı madde de %41-53, KOİ'de %42-46, polifenolde %63-74 ve %61-80 oranında azot giderimi sağlamışlardır.

3.3.7 Kimyasal Oksidasyon

Oksidasyon işleminde yaygın olarak kullanılan oksitleyiciler oksijen, oksijenden üretilmiş (hidrojen peroksit ya da ozon), klor, klordan üretilmiş (klor dioksit, sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit, potasyum hipoklorit, sodyum hipoklorit, sodyum klorat) ya da potasyum permanganattır. Birden fazla oksitleyici karıştırılarak da kullanılabilir.

Ozon, genellikle su dezenfeksiyonunda kullanılan kuvvetli bir oksitleyicidir. Teorik olarak, zeytin karasuyu içerisindeki biyo-ayrışabilir protein, şeker, doymamış yağ asidi ve fenoller oksitlenebilmektedir. Bu oksidasyon işlemiyle KOİ bir miktar azalırken, atık su içerisindeki toksik bileşenlerin konsantrasyonları da azalmaktadır.

Ozon ya da hidrojen peroksit, UV radyasyonu ile birlikte uygulanır. Bu oksitleyiciler yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Başka bir yöntem de atmosferik basınç altında ve ortam sıcaklığında çürümüş bileşime oksidasyon ajanlarının uygulanmasıdır. Reaksiyon mekanizmasında H_2O_2 ve O_3 bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda benzer ve farklı bileşenler açığa çıkmaktadır. H_2O_2 kullanımı negatif yüke sahip olmaması nedeniyle çevreye O_3 'ten çok daha az zarar vermektedir [70,71].

3.3.7.1 İleri Oksidasyon Prosesi (AOPs)

İleri oksidasyon prosesinin karakteristik özelliği, yüksek oksidatif hidroksil radikallerinin (HO) çevre sıcaklığında oluşumu esasına dayanır. HO radikalleri genellikle fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla oluşmaktadır. Bunun için doğal güçlü oksidantların tamamıyla organik karbona transferi neticesinde CO_2 'e dönüşmektedir. İleri oksidasyon prosesinde H_2O_2/UV , O_3/UV ve $H_2O_2/O_3/UV$ oksidantlar beraber kullanılabilir [72].

3.3.7.2 Islak Oksidasyon

Organik bileşiklerin sıvı fazda oksijen ya da başka kuvvetli oksitleyiciler kullanılarak oksitleme işlemine ıslak oksidasyon denmektedir. Bu prosesin uygulanmasında yüksek basınç (10-220 bar) değerlerinde ve yüksek sıcaklık (120-330 °C) uygulanmaktadır. Sıcaklığın ve basıncın artmasıyla oksidasyon derecesi

artmaktadır. Karasu içerindeki organik bileşenlerin yüksek basınç ve sıcaklık altında oksitlenme verimi oldukça yüksektir. Bu proseste kullanılan uygun oksitleyiciler ozon (O₃) ya da hidrojen peroksit (H₂O₂) ve kombine olarak ultra viyola (UV) ışın uygulanmaktadır [73].

- Islak oksidasyon prosesinin dezavantajı oksidasyon verimi için uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyulması,
- Enerji ihtiyacının fazla olması.

3.3.7.3 Elektro-Kimyasal Oksidasyon

Elektro-kimyasal oksidasyon, karasudaki organik kirlilik içeriğinin bertarafında uygun bir proses olup biyo-ayrışmaya dirençli materyallerin oksidasyonunda kullanılmaktadır.

Zeytin karasuyunda elektro-kimyasal oksidasyonun kullanılmasındaki dezavantajlar.

- Yüksek enerji ihtiyacı,
- Toksik organik kloritlerin zeytin karasuyundan uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulması [74],
- Elektrolizde yüksek oranda tuz oluşması,
- Kalifiye personel ihtiyacı.

3.3.8 İyon Değiştirme

İyon değiştirme; organik anyonların ve katyonların, özellikle inorganik maddelerin sudan arıtımında önemli rol oynar. Diğer taraftan toplam çözünmüş madde (TÇM) konsantrasyonu 200 mg/l'nin üzerindeki atık sularda iyon değiştirme uygulamaları ekonomik olmaktan çıkar. İyon değiştirme yöntemiyle fenol ve polifenoller giderilebilmektedir. İyon değiştirme prosesi genellikle siyah zeytin endüstrisinde kullanılmaktadır [75].

3.3.9 Adsorpsiyon

Wang vd. [76], adsorpsiyon metodu, çözünmüş haldeki kirleticilerin bir katı yüzeyde tutulması esasına dayanmaktadır. Zeytin karasuyunun rengi tannik asitten ileri gelir ve tannik asit hem biyo-ayrışmaya karşı dirençlidir hem de biyolojik arıtımda inhibe edici özelliğe sahiptir.

Adsorpsiyon işleminde en yaygın olan adsorblayıcı aktif karbondur. Aktif karbonun geniş yüzey alanına sahip olması (500–1500 m²/g) sebebiyle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen [65], aktif karbon adsorpsiyonunun en önemli dezavantajı sık dejenerasyon gerektirmesidir.

3.3.10 Biriktirme-Bekletme Yapısı

Biriktirme yapılarında güneş enerjisiyle hızlı bir şekilde zeytin karasuyu içerisindeki suyun uzaklaştırılarak kurutulması işlemidir. Karasuyun suni göl içerisinde uzun süre bekletilmesi ile biyo-ayrışabilir partiküllerin doğal olarak ayrışması sağlanmaktadır. Bu teknikle zeytin karasuyunun arıtım süresi 7–8 ay

mertebesinde sürmektedir. Buharlaştırma alanının iklim özelliklerine bağlı olarak arıtım süresi değişebilmektedir. İzmir’de 1 m³ hacimli alanlarda 2 ton zeytin atığı depo edilmekte ve buharlaştırılmaktadır [77].

3.3.11 Deniz Dibine Deşarj

Karasu, spesifik bir ön arıtma yöntemi olarak deniz dibine deşarj edilebilmektedir. Evsel atık sular 50 yıldan beri deniz dibine deşarj edilerek bertaraf edilebilmektedir. Deşarj uzunluğu birkaç yüz metreden 15 km’ye kadar uzanabilmektedir. Difüzerlerin derinliği ise 0.5 m’den 80 m’ye kadar uzanabilmektedir [78]. Deniz dibine deşarj, yüksek konsantrasyonlarda kirletici içeren atık suların arıtımında yaygın olarak uygulanmaktadır [79].

3.3.12 Çiftlik Hayvan Besini

Besi maddesi muhtevası açısından zengin bir içeriğe sahip olan karasu mantar ve mayalar kullanılarak hayvan yemi haline dönüştürülebilmektedir. Giannoutsou vd. [80], seyreltme, seçici kültür ekimi, farklı ekim teknolojileri, zenginleştirilmiş kültürler, farklı ekim sıcaklıkları gibi hususları araştırmışlar, izole edilmiş mikroorganizmaların morfolojilerini ve biyokimyasal yapılarını sınıflandırmışlar ve 27 bakteri çeşidi, 9 maya çeşidi ve 3’ten fazla mantar türü tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, iki fazlı zeytinyağı üretim prosesinden kaynaklanan karasudan, mantar ya da maya kullanarak mikrobiyal fermantasyon neticesinde aminoasit üretilebildiği belirtilmiştir.

3.4 Biyolojik Arıtım Prosesi

Biyolojik prosesler, atık su içerisindeki çözünmüş ya da partiküller formdaki organiklerin biyo-ayırışabilir kısımlarının mikroorganizmalar tarafından biyokimyasal reaksiyonlarla nihai ürünlere dönüşümünü ifade eder. Biyolojik prosesler işletme şartlarına göre aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Aerobik prosesler organik madde konsantrasyonu düşük, anaerobik prosesler ise organik madde konsantrasyonu yüksek olan atık suların arıtımında uygulanır. Karasuyun biyolojik arıtımında seçilen mikroorganizmaların toksik bileşenlere karşı toleranslı türler olması önemli bir husustur. BOİ₅ değeri 50 mg/l'den büyük olan suların arıtımında biyolojik prosesler etkilidir [81,82].

3.4.1 Biyolojik Proseslerde Çözünmüş Mikrobiyal Ürünler (ÇMÜ) ve Refraktar Organikler

Biyolojik arıtma proseslerinde biyo-ayırışmaya karşı dirençli olan organik maddeler refraktar substrat olarak bilinmektedir. Mikroorganizmalar refraktar organik maddeleri biyolojik olarak oksitleyemezler. Refraktar organik maddelerin toksik maddelerden farkı, proseste biyolojik olarak girişim yapmamasıdır. Aynı türdeki refraktar organikler, genellikle aerobik ve anaerobik biyo- ayırışmaya karşı aynı direnci gösterir [83].

ÇMÜ'lerin boyutları 0.45 µm'den küçük ve molekül ağırlıkları 1000-10⁸ arasında değişen yüksek moleküler ağırlıklı organik asitlerden, aminoasitlerden, antibiyotiklerden, polisakaritlerden, proteinlerden, nükleik asitlerden ve hücre dışı enzimlerden oluşur [84].

Biyo prosesler ÇMÜ oluşumunda etkili parametreler; organik bileşenlerin türü, konsantrasyonu, işletme koşulları ve karbon/nütrient oranıdır [85].

ÇMÜ, mikrobiyal gelişmeyle birlikte ve mikrobiyal gelişmeden bağımsız olarak, iki şekilde oluşur. Mikrobiyal aktiviteden ÇMÜ oluşumu, birim mikroorganizma başına tüketilen substrat miktarına veyahut mikroorganizma çoğalma hızına bağlı iken mikrobiyal gelişmeden bağımsız olan ÇMÜ oluşumu ise reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonuna bağlıdır [86].

3.4.2 Fungal Arıtım

Fenol ve bileşikleri bitkiler ve mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye sahiptir [87]. Zeytin karasuyu içerdiği yüklü orandaki fenol içeriği sebebiyle oldukça toksiktir. Aromatik yapının biyo-ayrışabilir kısmının büyük bölümünü lignin oluşturmaktadır [88].

Bazı mikroorganizma türleri lignini ayrıştırabilmektedir. “Beyaz-ayrıştırıcılar” olan mantar türleri özellikle ligninin ayrıştırılmasında çok etkilidirler. Bu mikroorganizmalar peroksitler ve fenol oksitleyiciler kullanılmaktadırlar. Bu mantar türleri eklendiği endüstriyel atık suya, bünyelerindeki enzimler sayesinde detoxifikasyona neden olmaktadır. Atık suların içerdiği, aromatik yapıli toksiklerin (pestisid, dezenfaktan ve fenoller) çevreye verdiği zarar önler [89].

3.4.3 Aerobik Arıtma

Zeytin karasuyu içerisindeki biyo-ayrışabilen organiklerin mikroorganizmalar tarafından enerji üretmek maksadıyla oksitleyici olarak oksijeni tüketerek ortamın çözünmüş oksijen konsantrasyonunu azaltmaktadır. Bu oksijen tüketim dengesizliğini belirlemek için oksijen tüketimini tayin etmede BOİ₅ önemli bir kriterdir. Atık suların arıtımında geliştirilmiş BOİ₅ kriterinin yanı sıra inorganik

tuz, fosfor, azot içeriği, KOİ, organik ve inorganik askıdaki katılarda önem arz etmektedir [63].

Mikroorganizmalar zeytin karasuyundaki fenollerini zararsız hale getirebilmektedir. Bazı tür bakteriler ve mantarlar zeytin karasuyunda bulunan fenollerini, karbon kaynağı olarak kullanarak enerji üretmek için parçalayabilmektedir. Mikroorganizmaların karasudaki fenolik bileşiklerini aerobik parçalayabilmesi için laktaz ve polifenoloksidazları üretimi önem arz eder [90].

Aerobik biyolojik arıtma prosesleri; lagünler, aktif çamur sistemleri, biyodiskler ve damlatmalı filtreler olarak sayılabilir.

3.4.4 Anaerobik Arıtma

Anaerobik biyo-ayrışma bir dizi mikrobiyal reaksiyonun gerçekleşmesi ile organik içerikli materyalin metan ve karbondioksite dönüşmesi esasına dayanır. Anaerobik proses birkaç tip mikroorganizmanın çalışmasıyla oluşmaktadır. Anaerobik proseste üç önemli safha vardır: hidroliz, asit üretimi ve metan üretim safhasıdır.

Hidroliz, makro moleküler (protein, selüloz, lignin ve lipit) yapılu bileşenlerin su ile reaksiyon vererek çözülmüş monomer moleküllere (amino asit, basit şeker, gliserol ve yağ asitleri) dönüşmesi işlemidir. Bu hidroliz reaksiyonları tüm çevre şartlarında gerçekleşebilir. Enzimler, bu parçalanabilme reaksiyonlarını kataliz edebilirler. Hidroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesinde hidrolitik bakteriler etkilidir. Bu bakteriler, kompleks moleküllerin aralarındaki bağa su molekülü ekleyerek makro molekülleri parçalarlar ya da çözülmüş forma dönüştürürler. Bu işlemin gerçekleşmesi için hidrolitik bakteriler, ekstra sellüler enzimler olan sellülez,

proteaz ve lipazaz enzimlerini salgırlar [91].

Asit üretim safhası, fermantasyon ve anaerobik oksidasyon sonucu oluşmaktadır. Bu safhada rol alan mikroorganizmalar fermente asidojenik ve asetojenik bakterilerdir. Fermente asidojenik bakteriler şeker, aminoasitler ve yağ asitlerinden organik asitler (asetik asit, propiyonik asit, formik asit, laktik, bütrik ve diğ.) alkol ve ketonlar (etenol, metanol, gliserol ve aseton) asetat, karbon dioksit ve hidrojene dönüştürür. Asetojenik bakteriler yağ asitleri (uzun zincirli yağ asitler), asetat, hidrojen ve karbon dioksit üretir.

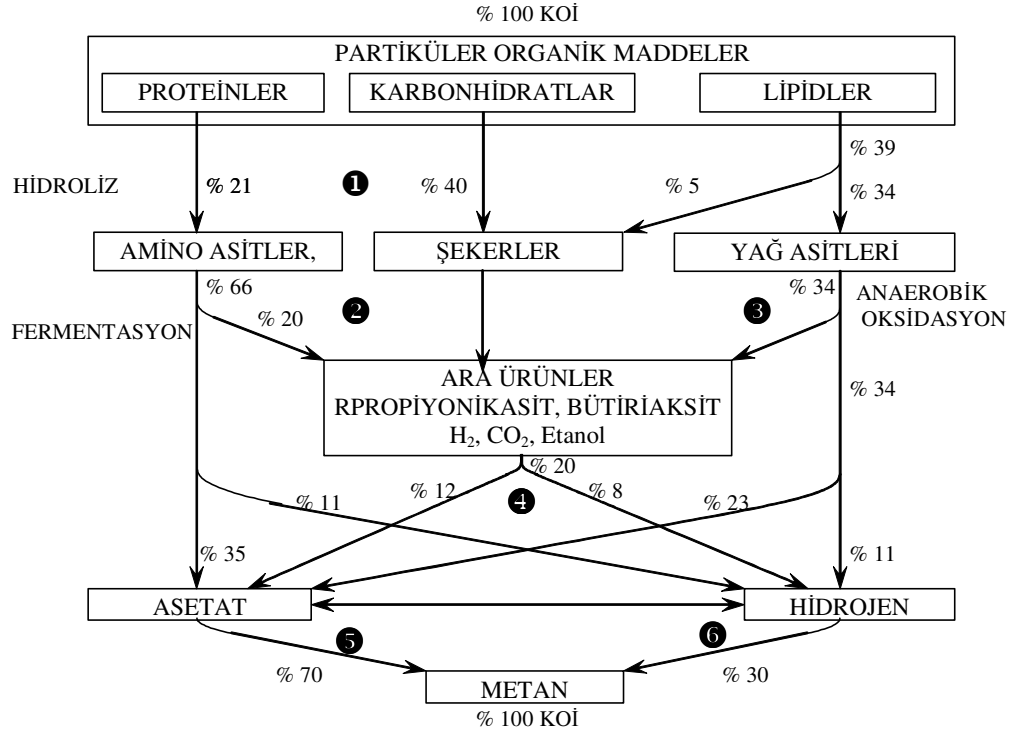
Metan üretim safhasında asetat, hidrojen ve karbondioksit kullanılarak metan üretilir. Metan üreten bakteriler gram pozitif ve gram negatif bakterilerden oluşmaktadır.

Anaerobik proses safhaları Şekil 3.3'te gösterilmiştir [92].

- I. Proteinler, karbonhidratlar ve lipidler gibi makropolimerlerin hidrolizi,
- II. Aminoasitlerin ve şekerlerin fermentasyonu,
- III. Alkollerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik oksidasyonu
- IV. Uçucu yağ asitleri (asetat hariç) gibi ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu,
- V. Asetatın metana dönüşümü,
- VI. Hidrojenin metana dönüşümü.

Anaerobik proseslerde çamur üretimi aerobik proseslere göre oldukça azdır. Anaerobik prosesler daha az enerjiye ihtiyaç duyar. Yan ürün olarak metan gazının elde edilebilmesi önemli bir avantaj sağlar. Anaerobik prosesler çevresel parametrelere karşı çok duyarlı olup, uzun hidrolik bekletme süresine ve yüksek işletme sıcaklığına ihtiyaç duyarlar. Anaerobik karasuyu arıtımının diğler mahzurları,

ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, devreye alma süresinin uzun olması, işletme zorlukları, organik yükteki salınımlara ve toksik maddelere karşı hassas olmasıdır [133].



Şekil 3.3 Anaerobik proseslerde ayrışma süreci [92,133]

Anaerobik proseslerin performansı bekleme süresine, pH'ına, H₂ kısmı basıncına, atık suyun kimyasal bileşimine ve içerdiği toksik maddelere bağlı olarak değişir.

3.5 Zeytin Karasuyu Arıtım Çalışmaları

I. Garcia vd. [93]-Malezya

Gregorio Martinez-Garcia vd., tarafından yapılan çalışmada aerobik ön arıtım ile zeytin karasuyu (18 l) batch reaktörde 30 °C'de 12 gün boyunca *C.tropicalis* kültürü uygulanmıştır. Bu çalışmada, reaktör (20 l) sabit yataklı olarak 37 °C'de ve 11-45 gün arasında değişen hidrolik bekletme süresinde çalıştırılmıştır. Karasuyun azot içeriği düşük olduğundan atık su ile karıştırılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada-aerobik ön arıtma ile anaerobik arıtmanın kombine halde uygulanmasında-monosiklik fenol bileşiklerinde %51 oranında azalma gözlenirken, kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde %85 mertebesinde verim elde edilmiştir. Biyogaz üretimi, maksimum 29 l_{gaz}/l_{reaktör} mertebesinde elde edilmiş, organik yükleme oranı 5 kg KOİ/m³ seviyesinde biyogazdaki metan üretimi %65-%74 civarında gözlenmiştir.

II. Eroğlu vd. [94]-Türkiye

Eroğlu vd. dört farklı zeytin karasuyunda pH 4 civarında hidrojen üretimi için C/N oranı literatür değer 3.3–130 iken zeytin karasuyu için optimal C/N oranı 47 değeri tespit etmişlerdir. C/N oranı yüksek olan karasuda H₂ gazı çıkışı en yüksek olarak saptanmış, fotofosforilasyon bakterileri ile çalışmalarına rağmen ışık geçirgenliği en düşük olan karasuda H₂ gazı çıkışının da fazla olduğu gözlenmiştir. Işık geçirgenliğinin H₂ üretiminde %0.33 etkisi olduğu, organik madde ve laktik asit içeriğinin yüksek olduğu atık sularda H₂ üretimi fazla olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmada C/N oranı düşük olan ve organik içeriği az olan atık sularda dışardan organik karbon içerikli madde takviyesi ile H₂ üretiminin arttığı tespit edilmiştir.

III. El-Gohary vd. [95]-Giza

Bu çalışmada zeytin karasuyuna katalitik oksidasyon prosesi uygulanmış ve akabinde anaerobik arıtma uygulanmıştır. Birinci basamak olarak zeytin karasuyuna yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (UASB) (20 l). İkinci basamakta, hibrit yukarı akışlı çamur yataklı reaktör ve klasik yukarı akışlı her biri (10 l) 2 reaktör kullanılmıştır. Birinci basamak reaktörde hidrolik bekleme süresi 24 saat ve organik yükleme oranı 3.4-4.8 kg KOİ/m³ gün olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak birinci basamak yukarı akışlı çamur yataklı reaktörde KOİ giderimi %53.9, toplam BOİ₅ %51.5 ve toplam askıda katıda da %68.3 azalma gözlenmiştir. İkinci basamakta hidrolik bekleme süresi 48 saat, organik yükleme oranı 2.0 kg KOİ/m³ gün olarak belirlenmiş sonuç olarak KOİ_{toplam}, BOİ_{toplam}, TOK, UYA, yağ ve gres sırasıyla %83, %84, %81, %93 ve %81 olarak azalma göstermiştir.

Netice olarak ikinci basamakta kullanılan klasik UASB ve hibrit UASB anaerobik sistemde son arıtım basamağında katalitik oksidasyon önerilmiştir.

IV. Isam vd. [96]-İsrail

Pilot ölçekli 4 m³ hacme sahip bir yukarı akışlı çamur yataklı reaktörde (UASB), KOİ konsantrasyonu 5000 mg/l'dir. Reaktördeki atık su miktarı hacmi 3 m³, çamur hacmi 1.9 m³ ve konsantrasyonu 53 g VSS/l'dir. UASB reaktörünün devreye alınmasında KOİ içeriği 2000-5000 mg/l arasında değişen seyreltilmiş zeytin karasuyuyla sürekli beslenmiştir. Anaerobik reaktörde 5. günde biyogaz çıkışı gözlenmiştir. Köpüklenmeyi gidermek için kullanılan ajanlar UASB reaktördeki likit fazdaki kirli tabakayı periyodik aralıklarda azalttığı gözlenmiştir. Giriş pH 6.8-7.00 olarak ayarlanmış, çıkış suyunda pH 7.5-7.75 olarak gözlenmiştir. İki hafta sonra hidrolik bekletme süresi (HRT) 5 gün olduğu süre içerisinde reaktördeki KOİ ölçümünde 6250 mg/l iken, çıkış suyundaki KOİ 1710 mg/l olarak ölçülmüştür. Bir hafta periyotlarla akış oranı 980 l/gün'den 1200 l/gün'e kadar artırılmıştır. Reaktör

performansı hidrolik bekletme süresi 3.5 günün altına düştüğünde reaktörün performansında azalma gözlenmiştir. Bu pilot ölçekli çalışma ile karasuyun, UASB reaktörde ön arıtımı yapıldıktan sonra, kanalizasyona verilebileceği önerilmiştir.

V. Ferreire vd. [97] -Portekiz

Bu çalışmada karasuya *Pleurotus* mantarları eklenerek biyolojik arıtım ve Foto-Fenton oksidasyonu ile zeytin karasuyunun kimyasal arıtımı test edilmiştir. Biyolojik arıtımda etkili bir renk giderimi gözlenmiştir. Zeytin karasuyunun *P.sajor caju* ve *P.ostreatus* arıtımında %25–50 oranlarında seyreltme yapılarak çalışılmıştır. %25 seyreltilmiş zeytin karasuyunun *P.sajor caju* ve *P.ostreatus* mantarları ile renk gideriminde (460 nm) deneyin başlamasından 6 gün sonra %54.7-70.3 mertebesinde salınımlar gözlenmiştir. Foto-Fenton reaksiyonu ile %90'dan fazla renk giderimi gözlenmiştir. İyi kombine edilmiş H₂O₂/Fe konsantrasyonları 6 ml H₂O₂ (%70), 1ml FeSO₄ (0.5 M) olarak tespit edilmiştir. Bu kombinasyon ile sırasıyla %25 seyreltilmiş zeytin karasuyu ve *P.sajor caju* aşısı %25 seyreltilmiş zeytin karasuyu ve *P.ostreatus* aşısı, %50 seyreltilmiş zeytin karasuyu ve *P.sajor caju* aşısında sırayla %85.7, %91.9 ve %93.4 oranında renk gideri sağlanmıştır.

VI. Başkaya vd. [98]-Türkiye

Karasuyun toprağa 100 m³/ha oranında uygulanmasıyla zeytin karasuyu infiltrasyonu sonucu bünyesinde bulunan azot, fosfor ve organik karbonun büyük miktarda toprağın üst kısmında tutulduğu gözlenmiştir. Organik karbon içeriğinin yüksek olması sebebiyle topraktaki C/N oranının arttığı ve neticede toprak verimliliğinin düştüğü belirtilmiştir. C/N oranının ayarlanmasında zeytin karasuyu ile beraber azot takviyesi yapılabileceği önerilmiştir. Karasuda tuz oranının yüksek oluşu uygulama yapılan araziye tuza karşı dayanıklı bitkiler dikilebileceği belirtilmiştir. NO₃⁻ (kısmen Na⁺) gibi iyonların yer altı sularına karışarak bu sularda olası oluşacak tuzluluk ve kirlilikler göz önüne alınarak ardışık uygulamalardan

kaçınılması gerektiği belirtilmiştir.

Karasuyun toprağa uygulamasından sonra fitotoksik özellik gösteren fenolik bileşiklerin topraktaki miktarı önem arz etmektedir. Biriken fenolik bileşikler toprak ekosistemini ve bitkileri olumsuz etkileyebilir.

VII. Ubay ve Öztürk, [99]-Türkiye

UASB reaktörün altı aylık çalıştırma periyodunda zeytin karasuyunun laboratuvar ölçekli anaerobik arıtımında pH ve hidrolik bekleme süresi gibi faktörlerin arıtma performansına etkisi çalışılmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonu 5-19 g/l, bekleme süresi 1 gün ve organik yükleme hızı 5-18 kg KOİ/m³gün iken KOİ giderme verimi %75 mertebesinde tespit edilmiştir. Giriş KOİ değeri 22 g/l, hidrolik bekleme süresi 0.83-2 gün ve organik yükleme hızı 15-174 kg KOİ/m³ gün iken KOİ giderimi %70 olarak ölçülmüştür. Metan üretimi 0.35 m³/kg KOİ_{gid.} olarak tespit edilmiştir. Çalışma bitiminde reaktör içerisindeki ortalama uçucu katı konsantrasyonu 12.75-60 g/l mertebesinde gözlenmiştir. Çamur hacim indeksi anaerobik reaktörde 20 ml/g olarak ölçülmüştür.

VIII. Sayadi vd. [100]-Tunus

Zeytin karasuyu fenolik ve polifenolik bileşenler içermektedir. Bu bileşenlerdeki polifenolik maddelerin 60'a yakın polimer moleküller içerdiği belirtilmiştir. Biyo-ayrışmada her bir grup molekül zeytin karasuyu içerisindeki fraksiyonunu ultrafiltrasyon teknolojisiyle üç nominal polifenol giderimi test edilmiştir. Moleküller kütle fraksiyonu araştırmasında düşük molekül kütlesi (F₁<8 kDa) orta boyuttaki kütle (8 kDa< F₂ <60 kDa) yüksek moleküller kütle (F₃>60 kDa) olarak sınıflandırılmıştır.

Teorik olarak optimum giderilen gram KOİ başına 0.35 CH₄ lt oluşmaktadır. Reaktörün işletilmesinde hidrolik bekleme süresi 14.5–26 gün ve organik yükleme hızı 1.5-2.75 g/l gün olarak uygulanmıştır. Çalışmada hidrolik bekleme süresinde 26 gün seviyesinde kadar ulaşmış ve F₁-F₃ fraksiyonlarında bakteri üretiminin fazla olduğu ve substrat kullanımının düşük olduğu tespit edilmiştir. F₁-F₂ fraksiyonlarının metana dönüşümünde 0.32 CH₄ l/g KOİ ve bu fraksiyonların %90 mertebesinde biyo-ayrışabilir olduğu tespit edilmiştir. F₃ fraksiyonunda metan üretimi düşük ve biyo-ayrışma %40'ın altında gözlenmiştir.

IX. Gohary vd. [101]-Giza

Zeytin karasuyunun katalitikal oksidasyon ile sürekli akışlı anaerobik reaktörlerle iki basamakta arıtım yapılmıştır. Birinci basamakta yukarı akışlı çamur yataklı (UASB) reaktör (20 l) kullanılmıştır. İkinci basamak her biri (10 l) olan hibrit UASB reaktör kullanılmıştır.

Birinci basamakta hidrolik bekleme süresi (HRT) 24 saat ve organik yükleme hızı 3.4-4.8 kg KOİ/m³ gün olarak uygulanarak karasuyun ön arıtımı araştırılmıştır. Sonuç olarak birinci basamak UASB reaktörde KOİ giderimi %53.9 iken, BOİ₅ ve toplam askıda katı (TSS) giderimde sırasıyla %51.5 ve %68.3 giderim sağlanmıştır.

Sonuçlar karşılaştırıldığında hibrit UASB reaktörün klasik UASB'ye göre daha iyi daha iyi arıtma performansı ortaya koyduğu gözlenmiştir. İkinci basamak sistemde klasik ve hibrit UASB reaktörün çalıştırılmasında toplam hidrolik bekleme süresi (HRT) 48 saat ve organik yükleme hızı (OLR) 2 kg KOİ/m³gün olarak işletilmiştir. Giderim değerleri KOİ_{toplam}, BOİ_{toplam}, TOK, uçucu yağ asidi (VFA), yağ ve gres miktarlarında sırasıyla %83, %84, %81, %93 ve %91 olarak tespit

edilmiştir. Bu çalışmada zeytin karasuyunun ikinci basamak anaerobik reaktörler içerisinde klasik UASB reaktör ya da hibrit UASB reaktör çıkışına katalitik oksidasyon post arıtım olarak önerilmiştir.

X. Panizza ve Cerisola [102]-İtalya

Zeytin karasuyunun karakteristik özelliği olan yüksek KOİ ve polifenol içeriği mikroorganizmalar için inhibe edici özelliğe sahiptir. Elektrokimyasal oksidasyon, zeytin karasuyunun arıtım çalışmalarının performansında galvonostatik elektroliz ile paralel levha elektrotlar kullanılmıştır. Titanyum ve rutenyum oksit karışımı anot olarak kullanılırken paslanmaz çelik katot olarak kullanılmıştır. Klor konsantrasyonu etkisi KOİ, aromatik içerik ve renk giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak elektro kimyasal oksidasyon zeytin karasuyunda renk giderimi, KOİ ve aromatik içeriğin tamamıyla giderimi sağlanmıştır. İndirekt oksidasyonda yer alan mineraller ve aktif klor KOİ gideriminde, atık suda 5g/l NaCl miktarlarının üzerinde tuz oluştuğu tespit edilmiştir.

XI. Gomes vd. [103]-Portekiz

Katalitikal ıslak hava oksidasyonu (CWAO) zeytin karasuyunun arıtımında kullanılmıştır. Deneysel çalışmada yüksek basınçlı reaktörde 100 ve 200 °C arasındaki sıcaklıkta oksijenin kısmı basıncı 6.9 bar karbon tutmak için platinyum (hacimce %1 Pt) ve iridyum (hacimce %5) katalitikler hazırlanmıştır. 108 °C'de refraktar organik bileşik direncini reaksiyon süresi boyunca (8 saat) korumuştur. 208 °C'de tamamıyla toplam organik karbon ve renk Pt/C katalizi sayesinde reaksiyondan 8 saat sonra gideriminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

XII. Akgün. vd. [104]-Türkiye

Çalışmada süper kritik oksidasyon prosesi kullanarak 10-30 MPa basınçta ve 400-650 °C sıcaklıkta tüp reaktörlerde, hidrojen peroksit (H₂O₂) oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır. Karasuyun TOK konsantrasyonu 23.64-291.86 mmol/l ve ilk oksijen konsantrasyonu 147-588 mmol/l olarak ölçülmüştür. Basıncın azalması ve sıcaklığın artmasıyla zeytin karasuyunun arıtımındaki verimin arttığı gözlenmiştir. Süper kritik ıslak oksidasyon (SCWO) prosesinde çok kısa reaksiyon zamanında (5-30 sn) TOK'ta %99.96 oranında azalma tespit edilmiştir.

XIII. Al-Malah vd. [105]-Ürdün

Zeytin karasuyunun seri arıtımında santrifüj ve filtrasyon proseslerinin seri uygulanması önemli bir arıtma performansı ortaya koymuştur. Filtrasyon son arıtım olarak aktif kilin adsorbsiyon özelliğinin kullanılmasıyla sağlanmıştır. Fenollerin, pH ve KOİ'nin farklı konsantrasyonlarında aktif kilin arıtım performansı maksimum seviyeye ulaşmıştır. Adsorbsiyon kapasitesi test edilen aktif kilin dengeye ulaştığı sürenin 4 saatten az olduğu saptanmıştır. Maksimum fenol giderme verimi %81 ve organik madde giderme verimi %71 deneysel olarak ortaya konmuştur.

XIV. Dhaouadia ve Marrot [106]-Tunus

Zeytin karasuyunun seramik membran biyoreaktör (MBR) yardımıyla arıtımı incelenmiştir. Karasudan fenolik maddelerin giderimi için seramik membran biyoreaktör kullanımında 92 l/m² s süzme hızında işletme stabilizasyonu sağlanmış, çıkışta askıda katı ve fenol içeriği gözlenmemiştir. Konvensiyonel biyoreaktörlerden önce karasuyun içerisindeki fenol bileşenlerinin giderimi için membran biyoreaktörlerin bir ön arıtım prosesi olarak kullanılması önerilmiştir.

XV. Hajjouji vd. [107]-Fas

Karasuyun aerobik arıtımında optimum çalışma şartları üzerine yapılmış bir çalışmadır. Aerobik arıtmada, pH, C/N oranı, havalandırma ve sıcaklık etkileri üzeri durulmuştur. Sonuç olarak çalışmada C/N, pH ve sıcaklık parametreleri ile polifenollerin oksitlenmesi arasında güçlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Optimum çalışma durumunda polifenollerde %94 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak mikrobiyal aktivitenin gelişmesi için pH ayarının kireç ve sodyum hidroksitle yapılması gerektiği ve C/N oranının ayarlanmasında üre ve amonyum nitrat kullanımı önerilmiştir. Çalışma ile polifenol gideriminin %51 ile %76 mertebesinde olduğu saptanmıştır.

XVI. Sayadi vd. [108]-Tunus

Kombine halde elektro-fentom, anaerobik proses ve ultrafiltrasyon kullanılarak zeytin karasuyunun arıtımı incelenmiştir. Elektro-Fentom yarı sürekli kapasitede çalıştırılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) %50 ve monofenol bileşiklerinin giderimi %95 mertebesinde sağlanmıştır. Bu ön arıtımla yukarı akışlı anaerobik filtrenin (300 l) mikrobiyal aktivitesinin artırdığı gözlenmiştir. Reaktörde 4.5 saat bekletme süresi ve 10 g KOİ/l gün organik yükleme hızında KOİ giderme verimi %75 olarak ölçülmüştür. Ultrafiltrasyon teknolojisi son arıtım olarak detoksifikasyon etkisiyle yüksek moleküler ağırlıklı fenollerin gideriminde rol almaktadır. Bu çalışmanın ekonomik olduğu ve 1 m³ atık için 73.5 kW's enerji sarf ettiği tespit edilmiştir.

4 MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Karasu, Balıkesir bölgesinden klasik yağ çıkarma tesisinin çıkışından alınmıştır. Zeytin karasuyunun, yüksek konstrasyonlarda organik madde içermesi sebebiyle substrat inhibisyonu oluşabileceğinden, olası inhibisyonu önlemek için ham karasu numunesi, üzerindeki yağ tabakası yüzdürüldükten ve kendiliğinden çökebilen katılar 30 dk civarında çökteldikten sonra reaktörler beslenmeden önce %50 oranında seyreltilmiştir.

Karasu numunesi reaktörlere alındıktan sonra, üzerine hacimce %4 mertebesinde karasuya adapte olmuş seyreltik formda aşı ilave edilmiştir.

Çizelge 4.1'de zeytin fabrikasının çıkışından alınan numunenin içerdiği kirletici parametrelerin tespiti için yapılan analiz sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Zeytin karasuyunun karakteristik özellikleri

Parametre	Konsantrasyon
<i>Fiziksel parametreler</i>	
Renk	Koyu kahverengi
Yoğunluk, (g/l)	0.998
Koku	Kendine has keskin asidik
pH	5.56
<i>Kimyasal parametreler</i>	

Toplam KOİ, mg/l	33500
Yağ&gres, (mg/l)	2510
BOİ ₅ , (mg/l)	19500
Alkalinite, (mg/l CaCO ₃)	6636
TOK, (mg/l)	13500
TİK, (mg/l)	53
Klorür, (mg/l)	800
TKM, %	2.24
UKM, %	1.19

4.1.1 Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Alınan ham numunenin pH'ı 5.56, BOİ₅'i 38000 mg/l, KOİ'si 63000 mg/l, yoğunluğu 1.0125 g/cm³, TOK'u 26800 mg/l, klorürü 800 mg/l ve asiditesi 6636 mg/l CaCO₃ dür. Ham atıkta toplam inorganik karbon (TİK) değeri 107,2 mg/l'dir. Zeytin karasuyun UKM ve TKM si sırayla 16.84 ve 41.35 g/l olarak bulunmuştur. Yağ içeriği 5038 mg/l olarak tayin edilmiştir. Zeytin karasuyu numunelerinde yapılan KOİ, BOİ, TOK, TİK, NH₃-N, Top-P, UKM, TKM, Alkalinite ve Yağ-gres tayini analizlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Karasuyun karakterizasyonu ile daha önce yapılan bazı çalışmaların karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir. Kirlilik parametreleri içerisinde organik madde ve toplam katı içeriği oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunurken, azot düşük seviyelerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2 Ham zeytin karasuyunun karakteristik özellikleri

Parametre	
pH	5.56
KOİ, (mg/l)	63000
BOİ ₅ , (mg/l)	38000
TOK (mg/l)	26800
TİK (mg/l)	107.2
NH ₃ -N, (mg/l)	68.796
TKM (g/l)	41.35
UKM (g/l)	16.84
Asidite mg/l CaCO ₃	6636
Klorür (mg/l)	1550
Yoğunluk (g/l)	1.0125
Yağ&Gres (mg/l)	5038

Çizelge 4.3 Yapılmış çalışmalardaki karasu karakterizasyonun karşılaştırılması

Ölçülen parametre	Bu çalışma	Hamdi [109]	Vlyssides vd.[110]	Temlini vd.[111]	Tsonis vd [112]	Kestioğlu vd [113]	Curi K. vd. [114]
ph	5.52	3-5.9	4.8	5.2-5.3	4.8	4.85-6.6	6.4-7.0
KOI, g/l	63	40-220	92.5	39-78	45	185.6	50-68
BOİ5, g/l	38	23-100	45.5	13-14	24	45.5	12-41
TOK, g/l	26.8	-	39.8	-	-	-	-
AKM, g/l	-	1-20	2.8	-	22	65	-
TKM, g/l	41.35	-	-	19-37	35		66-72
UKM,g/l	16.84	-	-	12-20	24		25-26
Toplam Fenol, g/l	-	5-50	10.65	-	-	9.68	-
Toplam-N, g/l	-	0.3-1.2	-	-	0.19	0.67	0.10-0.14
Toplam-P, g/l	-	-	-	-	0.16	0.175	0.001
Yağ&Gres, g/l	5.038	-	-	-	12	35	5-14
Na, mg/l	-	-	-	-	-	-	243
Ca, mg/l	-	-	-	-	-	-	271
Fe, mg/l	-	-	-	-	-	-	32
Cu, mg/l	-	-	-	-	-	-	6
Ni, mg/l	-	-	-	-	-	-	12

4.2 Yöntem

Karasu numunesi 30 dakika bekletilmiş, üste yüzen yağ tabakası ve alta çöken katı ayırt edilerek duru faz alınmıştır. Duru faz kısmından alınan ham numunedan 4 lt alınarak %50 oranında seyreltilmiştir. Aerobik ortamda yapılan çalışmalarla zeytin karasuyunun biyo-ayırma kinetiği ortaya konmuştur. Mikrobiyal reaksiyon sonucu açığa çıkan CO₂ KOH çözeltisi içerisinde tutulmuştur. Biyo-ayırma hız sabitinin tespiti ve karasuyun arıtma kinetiği hakkında veriler derlenmiştir.

4.2.1 Reaktörler

4.2.1.1 Kapalı Aerobik Sistemler

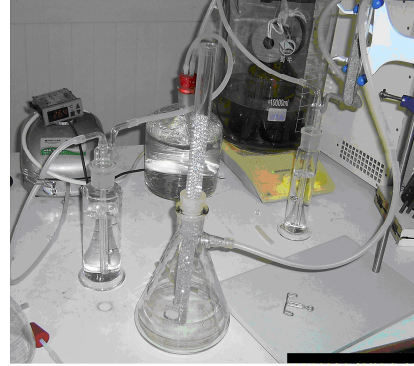
Kapalı aerobik sistemlerde reaktör hacmi 1 l'lik koyu kahverengi renkli cam kaplardır. Birinci kapalı aerobik sistemde, reaktörün iç sıcaklığını sabitlemek ve uzun süre sabit kalmasını sağlamak için 10 l'lik üstü açık cam muhafaza içerisine konulmuştur. Cam kabın içerisine sıcaklığı 25 °C'de sabitleyecek ısıtıcı resistant konulmuş ve bu resistant dijital termostata bağlanmıştır. Diğer kapalı aerobik sistemde sıcaklığı 10 °C'de sabitlemek için reaktör dışındaki su ısıtmalı-soğutmali inkübatör vasıtasıyla sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Kapalı aerobik sistemi atmosferik havayla beslemek için akvaryum pompası kullanılmıştır. Reaktöre giren havayı atmosferik CO₂'den arındırmak için reaktöre girmeden önce hava 5 N'lik KOH'dan sonra reaktöre giren havanın nem içeriğinin korunması için hava saf su şişesinden geçirilmiştir. Reaktör çıkışına reaktörden çıkan amonyağı tutması için 0.01 N H₂SO₄ çözeltisi konulmuştur. Geçen havanın absorpsiyon kulesine gelmeden önce 0.01 N H₂SO₄ buharından korumak için Zn partikülleri içeren U borusu konulmuştur. Reaktörler Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te kapalı aerobik sistemlerin şematik gösterimi yapılmıştır.



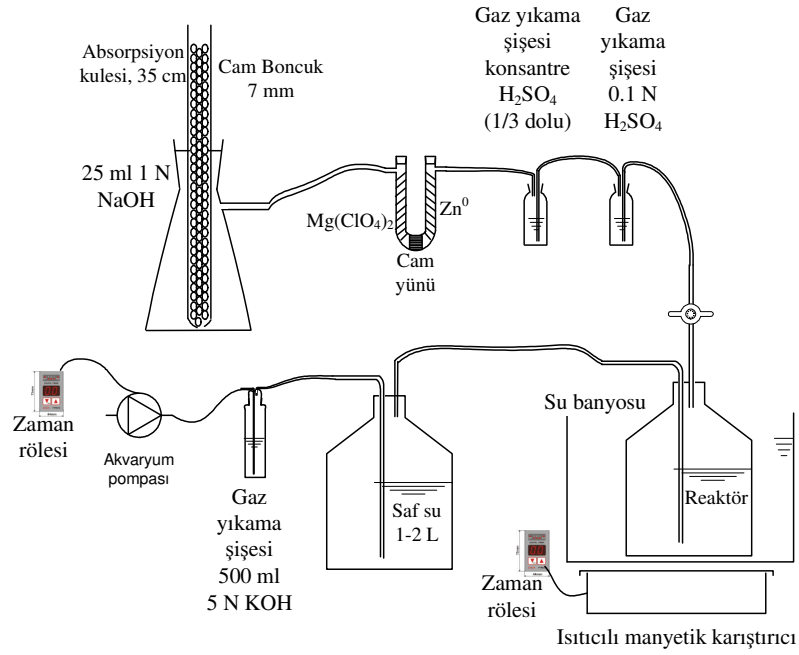
Şekil 4.1 Kapalı aerobik reaktörler



Şekil 4.2 Kapalı aerobik reaktör (10 °C)



Şekil 4.3 Kapalı aerobik reaktör (25 °C)



Şekil 4.4 Kapalı aerobik deney düzeneği

4.2.1.2 Açık Aerobik Sistem

5 lt hacime sahip cam behere 3 lt seyreltilmiş numune konmuştur ve oda sıcaklığında atmosferik hava, pompa yardımıyla karasuyun karıştırılması ve oksijen transferi için uygulanmıştır. Çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık kontrolü yapılmamıştır. Şekil 4.5'te açık aerobik sistem gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Açık aerobik sistem (Oda sıcaklığı)

4.2.2 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Tüm kullanılan malzemeler A sınıfı laboratuvar malzemesi olup hassas ölçekli ve analitik saflıkta kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

4.2.3 Analizler

4.2.3.1 Toplam Katı Madde Tayini (TKM)

Darası alınıp sabit tartıma getirilen porselen kroze ye bir miktar numune alınarak 105 °C'de 1 saat kurutulur ve sabit tartıma getirildikten sonra tartılır.

4.2.3.2 Uçucu Katı Madde Miktarı (UKM)

Toplam katı madde tayini yapıldıktan sonra porselen kroze 550 °C'lik kül fırınında 1 saat tutulduktan ve sabit tartıma getirildikten sonra tartılır.

4.2.3.3 pH Ölçümü

pH, wtw multiline 350i multiparametre ölçer kullanılarak elektrot metodu ile belirlenmiştir.

4.2.3.4 KOİ Ölçüm Yöntemi

Parçalama reaktifi, 2 saat süreyle 103 °C'de kurutulmuş 10.216 g $K_2Cr_2O_7$, 167 ml konsantre H_2SO_4 ve 33.3 gr $HgSO_4$ 500 ml saf suda çözüp soğuduktan sonra 1 l'ye tamamlanarak hazırlanır. KOİ tüplerine 10 ml numune, 5 ml parçalama reaktifi ve 15 ml sülfürik asit reaktifi ilave ettikten sonra KOİ düzeneğine konur. Karışım bir reaktörde 2 saat süreyle 150 °C'de ısıtılır. Tüpler soğuduktan sonra Demir amonyum sülfat çözeltisiyle titre edilerek sarfiyat bulunur. Standardizasyon için 30 ml alınan saf suya 5 ml parçalama reaktifi ve 15 ml parçalama asidi koyarak oda sıcaklığına getirildikten sonra demir amonyum sülfat ile titre edilir okunan değer standardizasyonun değeridir.

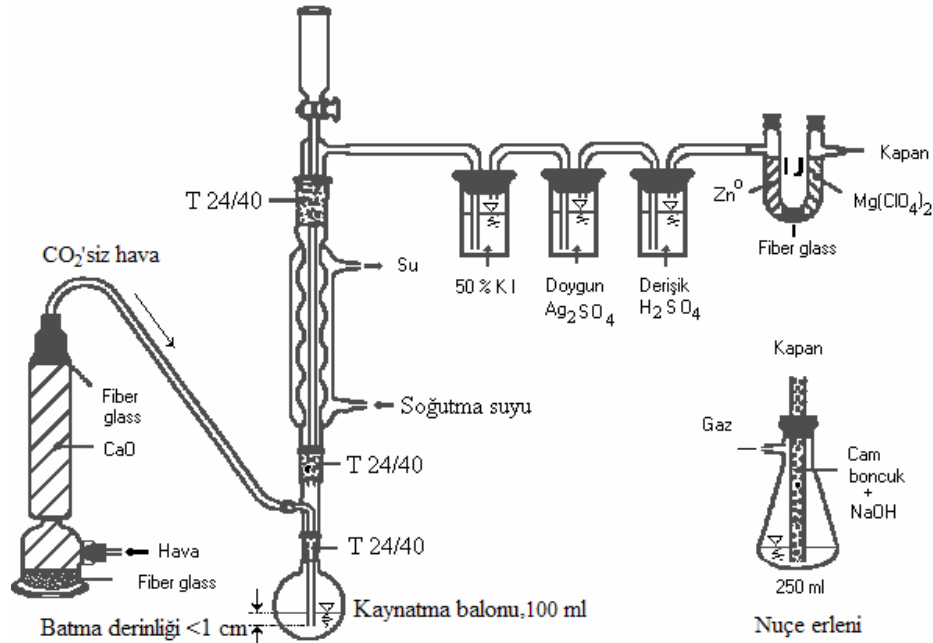
4.2.3.5 BOİ Ölçüm Yöntemi

Numuneler seyreltilip aşu ilave edildikten sonra 20 °C'de 5 gün süreyle inkübe edilerek tüketilen çözülmüş oksijen miktarı tespit edilir. Çözülmüş oksijen

alkali-azid-iyodür metoduna göre iyodometrik yöntemle tayin edilir. Oksijen alkali ortamda $MnSO_4$ ile MnO_2 şeklinde bağlanıp, alkali azid iyodür çözeltisiyle asidik ortamda MnO_2 'e eşdeğer iyot açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan iyot nişasta indikatörü kullanılarak $Na_2S_2O_3$ ile titre edilerek eşdeğer çözülmüş oksijen belirlenir.

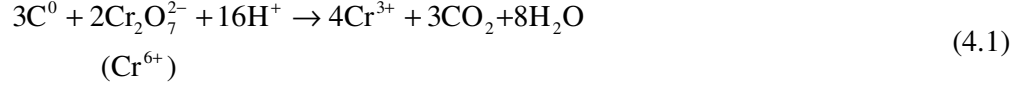
4.2.3.6 TOK Ölçüm Yöntemi

Toplam organik karbon (TOK), asidik ve oksitleyici bulunan ortamı ısıtıcı yardımıyla organik maddenin oksitlenmesi sonucu açığa çıkan CO_2 'in KOH çözeltisi içerisinde tutulması ve sonra HCl çözeltisi ile titre edilmesi esasına dayanan ıslak yakma yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntemle ait deney düzeneği Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Numune 60:40 oranında H_2SO_4 ve H_3PO_4 karışımında ($K_2Cr_2O_7$ ihtiva eden) parçalanır.



Şekil 4.6 Islak yakma yöntemine göre TOK tayini için deney düzeneği [115,133]

Parçalanma reaksiyonu şu şekildedir:



Açığa çıkan karbondioksit bazik ortamda (25 ml 1 N KOH ya da NaOH) tutulur.

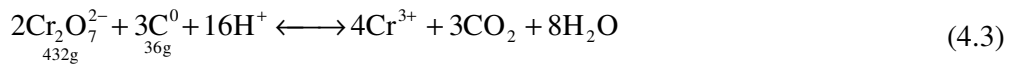


Reaksiyon sonucu karbondioksit karbonata dönüşür. Hidroksit iyonlarında azalma olur. Numunedeki organik karbon miktarı, 25 ml, 1 N KOH çözeltisinin normalitesini tespit edebilecek kadar değiştirebilmelidir. Islak yakma yöntemi organik karbon muhtevası düşük olan atık su numuneleri için uygulanabilir bir yöntem değildir.

$$25 \text{ ml, } 1 \text{ N OH}^- \equiv 0.425 \text{ g OH}^-$$

$$34 \text{ g OH}^- \equiv 12 \text{ g C}$$

$$0.425 \text{ g OH}^- \equiv 0.15 \text{ g C} = 150 \text{ mg C}$$



Yukarıdaki reaksiyona göre;

$$\begin{aligned}432 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-} &\equiv 36 \text{ g C} \\1.8 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-} &\equiv 0.15 \text{ g C} \\1.8 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-} &\equiv 2.45 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \\2.45 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} &\equiv 0.15 \text{ g C} \\1 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} &\equiv 60 \text{ mg C}\end{aligned}$$

1 N 25 ml NaOH içerisinde tutulan karbondioksitin 1 N HCl ile titrasyonu esnasında bikarbonat (HCO_3^-) iyonuna dönüşümünü engellemek için çözeltiliye 5 ml doygun BaCl_2 ilave edilir. Kalan OH titrasyonla tespit edilir.

Kalibrasyonda, KOİ deneyinde olduğu gibi, 1 ml'si 10 mg C'a eşdeğer olan, 2.1274 g $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{K}/100$ ml çözeltisi kullanılır [133].

4.2.3.7 Toplam İnorganik Karbon Tayini

Toplam inorganik karbon (TİK) tayini, toplam organik karbon (TOK) tayininden farklı olarak oksitleyici eklemeyen ve ısıtılmadan az miktarda, 60:40 oranında H_2SO_4 , H_3PO_4 asit çözeltisi ilave edilmiştir. Numunenin içerisindeki inorganik karbonun oksitlenmesi sonucu açığa çıkan CO_2 'in KOH çözeltisi içerisinde tutulması ve sonra HCl çözeltisi ile titre edilmesi esasına dayanan ıslak yakma yöntemine göre yapılmıştır.

4.2.3.8 Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemiyle Yağ-Gres Tayini

Asitlendirilmiş numunede hekzan çözücüsü ile gravimetrik olarak 10 mg/l-200 mg/l arasında değişen konsantrasyonlardaki ekstrakte edilebilir yağ parçaları ve gresin tayininde kullanılır. Katı ve viskoz haldeki gres ile numunede bulunan yağlar

numunenin filtre edilmesi ile ayrılır. Bu metotta asitlendirilmiş numunesi, üzerine diatoma toprağı bulunan filtre kâğıdı ile süzöldükten sonra bu numune hassas bir şekilde bir kalıp ierinse konur. Hekzan özöcö ile soxhlet cihazına yapılan ekstrasyondan sonra özöcöcünün buharlaştırılıp geriye kalan kalıntı sabit tartıma getirildikten sonra numunenin ihtiva ettiğı yağ ve gres miktarı hassas bir terazi yardımıyla ağırlıkça tespit edilir.

4.2.3.9 Toplam Kjeldah Azotu Tayini (TKN)

Makro-Kjeldahl ve titrimetrik yöntem tatbik edilerek TKN tesbit edilir. Kjeldahl yönteminde kuvvetli oksitleyici ile organik azot amonyak azotu haline dönüştürölür. Numunede bulunan amonyak azotu ile organik azot, kuvvetli bazik ortamda distilasyon yapılarak borik asit içerisinde toplanır. Borik asit içerisinde tutulan amonyum miktarı asit titrasyonu ile tespit edilir.

4.2.3.10 Amonyum Azotu Tayini (NH₃-N)

pH'sı tamponlanarak 9.6'nın üzerine getirilen numunenin içerdiği amonyum, distilasyon yöntemiyle borik asit içerisinde toplanıktan sonra titrimetrik yöntemle tespit edilir.

NH₃-N neslerizasyon metoduyla tespit edilebilir. Neslerizasyon metodu temiz sular için uygun bir yöntem olmakla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda seyreltmelerden dolayı girişim ortaya ıkımayabilir. Spektrofotometrik okuma 2 cm ya da 1 m ışık yollu küvet ile 420-425 nm dalga boyunda yapılır. Kalibrasyon için 0-6 mg/l NH₃-N konsantrasyonlarında standartlar hazırlanır.

4.2.3.11 Toplam Fosfor Tayini (TP)

Toplam fosfor (TP) tayini, asit parçalaması sonucu organik fosfatların ortofosfat şekline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. TP, numunedeki fosfor miktarına uygun numune hacmi alınarak, $H_2SO_4-HNO_3$ yöntemiyle parçalama işlemi yapılır ve pH nötralizasyonunu takiben kalay klorür metodu tatbik edilerek kolorimetrik olarak tayin edilir. Metot, numuneye $(NH_4)_2MoO_4$ 'ın ilave edilmesiyle oluşan $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$ kompleksinin $SnCl_2$ kullanılarak indirgenmesi sonucu oluşan mavi rengin şiddetinin kolorimetrik ölçümüne dayanmaktadır. Oluşan mavi rengin şiddeti 690 nm'de spektrofotometre ile okunur.

4.2.3.12 Alkalinite

Ham numunelerde 0.02 N H_2SO_4 ile pH 4.2-4.5'e kadar titre edilerek toplam alkalinite tespit edilmiştir.

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

Kinetik ayrışma sabiti organik maddenin (karasu) aerobik şartlarda biyo-ayrışabilirliğin bir göstergesi olup seyreltilmiş zeytin karasuyunda bu değerler tespit edilmeye çalışılmıştır. Yukarıda bahsi geçen aerobik deney düzenekleri kullanılarak, zeytin karasuyuna adapte olmuş mikroorganizmalarla karasuya yaklaşık 90 gün boyunca temas ettirilmiştir. Deney süresi boyunca düzenli olarak CO₂-C, KOİ ve TOK ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçları kinetik modellere uygulanmıştır. Deneylerde bir adet açık aerobik reaktör, iki adet kapalı aerobik reaktör (sırasıyla 10 ve 25 °C) sistemi kullanılmıştır. Karasuyun pH'ı, seyreltme yapılmadan önce NaOH'la 7.2 seviyesine getirilmiştir. Kapalı aerobik reaktörlere 250'şer ml seyreltik zeytin karasuyu konulmuş ve karasuya adapte olmuş 10 ml aşı ilave edilmiştir. 13500 mg/l TOK ve 33500 mg/l KOİ ve 19500 mg/l BOİ₅ konsantrasyonuna sahip seyreltik karasu ile deney başlamıştır. Açık reaktöre ise 4 lt seyreltik karasu ve 50 ml aşı konmuştur. Yaklaşık 80. günün sonunda kümülatif CO₂-C, KOİ ve TOK değerlerinin yatay seyir gösterdiği tespit edilmiştir. Biyo reaktörlerde refraktar substrat kısmın toplam substrata oranı 1/3 olarak tespit edilmiştir.

Bu deney verilerinden elde edilen en önemli sonuç, başlangıçtaki karasuyun 33500 mg/l KOİ'nin 24400 mg/l KOİ'sinin (%73) biyo-ayrışabilen olduğu ve 9100 mg/l KOİ'sinin (%27) refraktar olduğu bulunmuştur. Ayrıca 13500 mg/l TOK değerinin 8600 mg/l TOK'luk kısmının (%64) biyolojik ayrışan ve 4900 mg/l TOK'un (%36) ise refraktar olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca karasuyun kinetik ayrışma sabitinin R+1. mertebe kinetik modele göre 10 °C için 0.014 ve 25 °C için 0.017 olduğu, buna müteakip sıcaklıkla ayrışma sabitinin orantılı olarak arttığı yapılan deneysel çalışma sonunda bulunmuştur.

Açık aerobik sistemde ilk günlerde keskin kendine has asidik kokusu ve koyu kahverengi olan zeytin karasuyunda birkaç gün sonra yapılan fiziksel gözlemde kokusu pekmezimsi ve rengi kahverengiye döndüğü gözlenmiştir. Oksitlenecek organik içeriğinin azalması neticesinde daha sonra yapılan gözlemde ise kokunun giderek azaldığı tespit edilmiştir. Bu sistemin pH ayarı yapılmış zeytin karasuyuna uygulanması ve 30-35 günlük atmosferik oksijenle beslenmesi neticesinde çok yüksek olan kirlilik değerinin yarı stabil hale geldiği gözlenmiştir.

Zeytin karasuyunun açık aerobik ayrışma sürecinde 5 günlük bir bekleme ve adaptasyon süreci gözlenmiştir. Bu bekleme süresi sonucunda kapalı aerobik sistemde 10 °C ve 25 °C'deki reaktörler için sırasıyla 175 ve 205 mg/l gün CO₂-C değerlerinden 10 mg/l gün değerlerine kadar gerilemiştir. Açık aerobikte 33500 KOİ mg/l ve 13500 TOK mg/l sırasıyla 9100 mg/l ve 4900 mg/l seviyelerine gerilemiştir. Kapalı aerobik sistemde çıkan CO₂-C konsantrasyonu ortamın sıcaklığına bağlı olarak değiştiği, 25 °C'deki reaktörün 72 günde stabil hale geldiği gözlenirken, 10 °C'deki reaktörün 83 günde stabil hale geldiği gözlenmiştir. Açık aerobik sistem TOK ve KOİ verilerine göre 78 günde stabil hale gelmiştir.

Zeytin karasuyunun arıtımı esnasında açık aerobik sistemde azalan TOK miktarı ile aynı sürede kapalı aerobiklerden çıkan kümülatif karbondioksit miktarı arasındaki fark görülmüştür. Bu fark TOK deneyinde karasu içerisindeki organik karbon ve mikroorganizma bünyesindeki organik karbon içeriği ölçülmektedir. Kapalı aerobik deneyinde ise sadece karbon dioksit ölçümü yapıldığından kümülatif CO₂ miktarı ile azalan TOK arasındaki farkın mikroorganizmanın bünyesindeki organik karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deney süreci sonunda KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %73 ve %64 olarak bulunmuştur.

Deney sonunda kapalı aerobik reaktör çıkışı seyreltik H₂SO₄ çözeltilisinde nessler yöntemiyle yapılan amonyum içeriği kontrol edilmiş saf suyla yapılan amonyum içeriğiyle karşılaştırmada kapalı aerobikten yok denecek kadar az bir amonyum çıkışı olduğu gözlenmiştir.

Seyreltilmiş ham atık suyun BOİ₅ değeri 19500 mg/l iken arıtılmış zeytin karasuyun 55 gün sonraki BOİ₅ değeri 2140 mg/l olarak ölçülmüştür. Ayrıca 90 gün sonunda kapalı aerobik reaktörden alınan numunede TOK ölçümü yapılmış ve 5104 mg/l olarak tespit edilmiştir.

5.1 Kinetik Değerlendirme

Zeytin karasuyu atıklarının yukarıda belirtilen işletme şartları göz önüne alınarak ayrışma kinetiği araştırılmıştır. Farklı işletme parametreleri için stabilizasyon kinetiği ortaya konmuştur. Deneysel çalışmalar planlanırken veri toplama sıklığı ve verilerin tüm süreci kapsamına özen gösterilmiştir. Reaktörlerde üretilen CO₂-C miktarı reaksiyon süresince takip edilerek ayrışma kinetiği ortaya konmuştur. Doldur-boşalt (kesikli) çalışmalarda deney süresi 60-80 gün civarında sürdüğünden, bu süreçte CO₂-C miktarının tayini haftada minimum 1-3 kez yapılmıştır.

Bu araştırma kapsamında uygulanması planlanan kinetik modeller;

- Chen&Hashimoto modeli,
- Avrami kinetik modeli,
- C_R+1. derece kinetik model
- Gomperz kinetik modeli,

-Quiroga–Sales kinetik modeli

Biyolojik proseslerde proses tipine göre birçok model mevcut olup, çalışma süresince yukarıda modellerin dışında başka modeller de test edilmiş olup tez çalışmasına dahil edilmemiştir.

5.1.1 Chen&Hashimoto Modeli

Chen&Hashimoto modeli aşağıda gösterilen (5.1) eşitliği ile ifade edilebilir [116]:

$$\frac{S_t}{S_0} = \frac{K}{t \times \mu_{\max} + K - 1} \quad (5.1)$$

Burada;

S_0 : başlangıç substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ, TOK ya da CO₂-C

S_t : t anındaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ, TOK ya da CO₂-C

t: hidrolik bekletme süresi, gün

K: Chen&Hashimoto kinetik sabiti,

μ_{\max} : maksimum spesifik büyüme hızı, gün⁻¹.

Substrat konsantrasyonu yaygın olarak TOK, KOİ, BOİ ya da UKM ile ölçülür. TOK, KOİ ya da UKM cinsinden organik madde giderimi anaerobik proseslerde biyogaz üretimimin bir göstergesidir. (5.1) eşitliği lineerleştirildiğinde (5.2) denklemi elde edilir;

$$\frac{S_0}{S_0 - S_t} = \frac{t \times \mu_{\max}}{k} + 1 - \frac{1}{k} \quad (5.2)$$

Doldur-boşalt çalışan kesikli reaktörde hidrolik bekletme süresine karşı $\frac{S_0}{S_0 - S_t}$ işaretlendiğinde, eğimi μ_{\max}/k ve intersepti $1-1/k$ olan bir doğru verecektir. Denklem parametreleri lineerleştirme yöntemiyle bulunabileceği gibi, non-linear regresyon ile de belirlenebilir.

Mikroorganizmaların yıkanma sınırındaki kritik bekletme süresi;

$$t_c = \frac{1}{\mu_{\max}} \quad (5.3)$$

formülü ile hesaplanır. Bu kritik süre ne kadar az ise mikroorganizmaların yıkanma riski o kadar düşük olacaktır.

Eşitlik (5.1), kalan organik madde konsantrasyonunun direk giriş organik madde konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ancak, organik atıkların bir kısmı mikroorganizmalar tarafından substrat olarak kullanılamaz. Mikroorganizmalar tarafından substrat olarak kullanılmayan kısım biyolojik ayrışmaya karşı dirençli organik atıklardan oluşur ve refraktar organik madde (S_r) olarak isimlendirilir. t (gün) anındaki biyo-ayrışabilir organik maddelerin miktarı (S_b), refraktar organik maddeler de (S_r) ile ifade edilirse, reaktörde t anındaki toplam substrat konsantrasyonu (S_t);

$$S_t = S_b + S_r \quad (5.4)$$

şeklinde ifade edilir.

$$R = S_r / S_0 \quad (5.5)$$

R refraktar organik madde katsayısı ve bağımsız olarak uzun süreli kesikli reaktör izlenerek ya da nonlineer regresyon tekniği ile bulunabilir. Bu durumda reaktörde kalan organik madde konsantrasyonu şu şekilde ifade edilir [116]:

$$S_t / S_0 = (S_b + S_r) / S_0 = R + (1 - R) \times K / (\mu_m t - 1 + K) \quad (5.6)$$

Modelin çözümünde;

Bağımsız değişkenler: t, S₀

Hesaplanacak model parametreleri; R, μ_{\max} , K, t_c

Çözümde aşağıdaki kısıtlamalar uygulanır:

$$0 \leq R \leq R_{\text{deney}}$$

5.1.2 Avrami Kinetik Modeli

Avrami kinetik modeli, besin endüstrisinde kristalizasyon tespitinde kullanılmıştır. Çıkış verileri polinomial eğri olan zeytin karasuyuna Avrami kinetik modelinin kapalı aerobik sisteme uygulanması sonucu kümülatif CO₂-C eğrisiyle örtüştüğü gözlenmiştir. Her ne kadar BOİ₅ ampirik denklemine benzese de Avrami kinetik modeli, bu kinetik modelde zamanın n. mertebeden oluşu eğrinin sigmoidal oluşunu sağlamaktadır. Avrami kinetik modeli (5.7) eşitliğiyle ifade edilir

[117,118].

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (5.7)$$

Burada;

α : S_t/S substrat fraksiyonu, KOİ, TOK ya da CO_2-C

S: deneysel çalışmada çıkabilecek maksimum CO_2-C_{max} miktarı, mg/l

S_t : t (gün) anındaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ, TOK ya da CO_2-C

k: Avrami kinetik modelinde reaksiyon hız sabiti, $gün^{-1}$

n: Avrami kinetik modeli zaman mertebesi

Modelin çözümünde;

Bağımsız değişkenler: t

Hesaplanacak model parametreleri; CO_2-C_{max} , k, n

Kısıtlamalar: $S_t \leq S$

5.1.3 Gomperz Kinetik Modeli

Gomperz kinetik modeli besin endüstrisinde kristalleşme üzerine yapılan kinetik çalışmalarda kristal kısmının tespiti için yapılmış sigmoidal eğri gösteren bir kinetik model çeşididir. Zeytin karasuyunun kapalı aerobik arıtım çalışmamızda kümülatif CO_2-C eğrisinin sigmoidal eğri göstermesi nedeniyle Gomperz kinetik modeli, deneysel verilere uygulanmıştır. Gomperz kinetik modeli (5.8) eşitliğiyle ifade edilir [119,120,121].

$$S_t(\text{mg/l}) = S_r \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \times \exp(\lambda - t)}{S_r}\right]\right\} \quad (5.8)$$

Burada;

S_t : t (gün) anındaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ, TOK ya da CO₂-C

S_r : refraktar substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

λ : mikrobiyal adaptasyon süresi (gün)

R_m : maksimum günlük çıkan CO₂-C_{max}, mg/gün

Modelin çözümünde;

Bağımsız değişkenler: t

Hesaplanacak model parametreleri; R_m , λ , S_r

Kısıtlamalar: $S_t \leq S_o$

5.1.4 C_R+1. Mertebe Kinetik Model

Gerek evsel gerekse endüstriyel atık sularda biyolojik ayrışma yönünden zor ayrışan ya da ayrışma göstermeyen (refraktar) kısımlar bulunabilmektedir. Yapılan karasuyun aerobik arıtımında refraktar haricindeki kısmın biyo-ayrışabilir olarak kabulü ile kinetik model olarak C_R+1. mertebe kinetik modeli, karasuyun kapalı aerobik arıtımında kümülatif CO₂-C verileri göz önüne alındığında non-lineer regresyon ile çözümü esasına dayanır. C_R+1. mertebe kinetik modeli (5.9) eşitliğiyle ifade edilir.

$$S_t = S_R + (S_0 - S_R) \times e^{-kt} \quad (5.9)$$

Burada;

S_t : t (gün) anındaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ, TOK ya da CO₂-C

S_R : refraktar substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

S_0 : başlangıçtaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

k: 1. mertebe kinetik model reaksiyon hız sabiti, gün⁻¹

Modelin çözümünde;

Bağımsız değişkenler: t, S_0

Hesaplanacak model parametreleri; S_R , k

Kısıtlamalar: $S_t \leq S_0$

5.1.5 Quiroga–Sales Kinetik Modeli

Zeytin karasuyunun *Aspergillus terreus* ile aerobik artımı üzerine Hoyos vd. [122], tarafından yapılan çalışmada çıkış verilerine göre polinomial olan karasuya, Quiroga-Sales kinetik modeli uygulanmış ve iyi sonuç alınmıştır. P, n ve q parametreleri non-lineer regresyon ile hesaplanarak bulunmaktadır. Kinetik model ikinci derece bir denklem olduğundan K_2 , faktörü 2. derece denklemde (l/mg gün), K_1 , 1. derece denklemde (gün⁻¹) ve K_0 , denklem sabiti olup (mg/l gün) olarak ifade edilir. Quiroga-Sales kinetik modeli (5.11) eşitliğiyle ifade edilir. (5.12), (5.13) ve (5.14) eşitlikleri bilinmeyen parametrelerin bulunmasında yardımcı denklemlerdir. Non-lineer regresyonla deneysel veri çözülürken 4 ayrı bilinmeyen olması non-lineer regresyonun sürekli çözümüne neden olmaktadır. Bu nedenle non-lineer regresyon çözümünde bilinmeyenlere ayrı ayrı yaklaşık sonuçlar verilerek non-lineer regresyonla

çözüm yapılmaktadır.

$$\int_0^t dt = \int_0^t -\frac{dS}{K_2 S_2 + K_1 S + K_0} \quad (5.10)$$

$$St = \frac{(S_0 - q)h - (S_0 - h)qe^{Pt}}{(S_0 - q) - (S_0 - h)e^{Pt}} \quad (5.11)$$

$$P = \sqrt{K_1^2 - 4K_2 K_0} \quad (5.12)$$

$$q = \frac{-K_1 + P}{2K_2} \quad (5.13)$$

$$h = \frac{-K_1 - P}{2K_2} \quad (5.14)$$

Burada;

S_t : t (gün) anındaki substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

S_0 : başlangıç substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

q: refraktar substrat konsantrasyonu, mg/l KOİ ya da TOK

h: mikroorganizma konsantrasyonu mg/l KOİ ya da TOK

P: maksimum spesifik büyüme oranı gün⁻¹

Modelin çözümünde;

Bağımsız değişkenler: t, S_t , S_0 ,

Hesaplanacak model parametreleri; h, q, p

5.2 Model Parametrelerinin Belirlenmesi

Modeller uygulanırken bilinenler S_0 (başlangıç substrat miktarı), S_t (t zaman sonra kalan substrat miktarı), t (zaman) ve CO_2-C üretimi, bilinmeyenler ise model parametreleridir. İki bilinmeyenli modeller lineerleştirilerek ya da en küçük kareler metoduna göre çözümlenebilir. En çok kullanılan çözüm yöntemi lineerleştirme yöntemidir. Modeldeki bilinmeyen sayısı 2'den fazla olduğu zaman lineerleştirme yöntemiyle model parametreleri belirlenemez. Bu tür bilinmeyenli modellerin çözümünde non-linear regresyon yöntemi kullanılması gerekmektedir. Karasuyuna uygulanan ve anlamlı sonuçlar veren modeller Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Modellerde bilinen ve hesaplanacak parametreler verilmiştir [123,124].

Çizelge 5.1 Kinetik modellerde bilinen ve hesaplanacak parametreler

Kinetik Modeller	Bilinen Parametreler	Hesaplanacak Parametreler
Chen and Hashimoto	t, S_0 , S_t , CO_2-C /gün küm. CO_2-C	R%, K, μ_{max} , t_c
Avrami	t, S_0 , CO_2-C /gün, küm. CO_2-C	CO_2-C_{max} , k, n
Gompertz Model	t, S_0 , CO_2-C /gün, küm. CO_2-C	S_r , R_m , λ
R+1.Derece	t, S_0 , S_t	S_R , k, R%
Quiroga-Sales	t, S_0 , S_t	q, h, P

5.3 Hibrit

Deneyisel verilerle, önerilen kinetik model arasındaki farkın karesinin deneyisel verilere oranı Hibrit değere eşittir. Hibrit eşitliği (5.15)'de ifade edilmiştir. Hibrit değerinin küçük olması deneyisel verilerle hesaplanan verilerin birbirine yakın olduğunun ve kullanılan modelin deneyisel verilerle uyumluluğunun göstergesidir [125].

$$\text{HIBRİT} = \frac{100}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(S_{deney} - S_{hesap})^2}{S_{deney}} \right]_i \quad (5.15)$$

Burada;

n: veri sayısı,

p: modeldeki bilinmeyen parametre sayısı,

S_{hesap} ve S_{deney} sırasıyla, modelle hesaplanan ve deneyisel olarak bulunan kümülatif CO₂-C üretimi, TOK ve KOİ'dir. Non-lineer regresyon tekniğine göre çözümde deneyisel veriler ile model verileri arasında bir hata fonksiyonu tanımlamak ve ortaya çıkan hatayı minimum yapan model parametrelerini belirlemek gerekir. Bu çözümleme MS Excel çözücü (Solver add-in) programı ile gerçekleştirilebilir.

Genellikle kullanılan hata fonksiyonu hibrit fraksiyonel hata fonksiyonudur. Hibrit hata fonksiyonu, farklı hata fonksiyonlarına göre çözümlemede normalize hataların toplamı (sum of normalization error) prosedürü uygulandığında çoğunlukla en doğru sonucu vermektedir. Hata fonksiyonu çözümün esasını ya da kinetik katsayıların mertebesi olarak büyüklüğünü etkilemese de, her hata fonksiyonu farklı parametre ortaya koymaktadır [123,124].

5.4 ARE (Ortalama Rölatif Hata)

Deneysel verilerle, kinetik model verilerinin arasındaki farkının deneysel verilere oranını ifade eder. Ortalama rölatif hata (5.16) eşitliğiyle ifade edilmiştir. Bu değerin matematiksel olarak sıfır değerine yakın olması istenir. Deneysel verilerle model verilerinin birbirine uyumunu ifade etmektedir [126].

$$\Delta(S)(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{S_{deney} - S_{hesap}}{S_{deney}} \right| \times 100 \quad (5.16)$$

Burada;

N:veri (data) sayısı

S_{hesap} ve S_{deney} sırasıyla, modelle hesaplanan ve deneysel olarak bulunan kümülatif CO₂-C üretimi, TOK ve KOİ'dir.

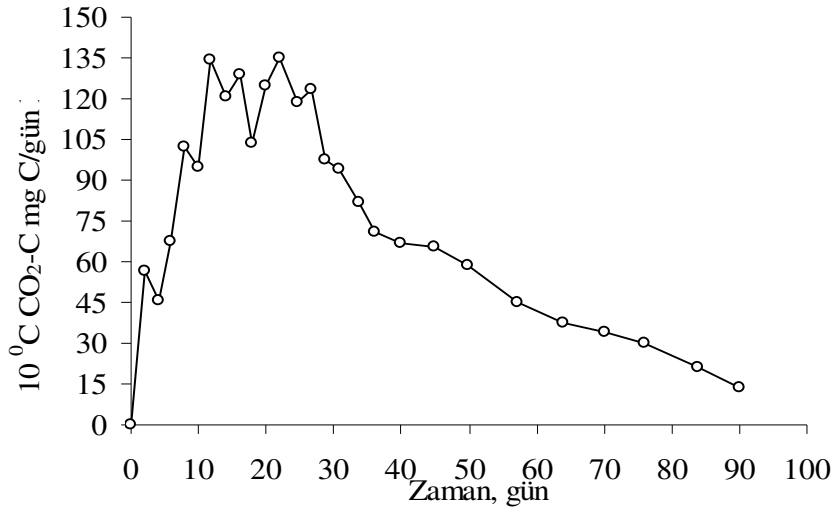
5.5 Kinetik Modellerin Karşılaştırılması

Deney sonuçları değişik modellere uygulanabilirken, modellerin karşılaştırılmasında, lineerleştirme tekniği kullanılmaktadır. Belirlenen model korelasyon katsayısı tek başına yeterli olmayabilmektedir. Deney sonuçlarının hangi modelle daha iyi sonuç verdiğini istatistiksel olarak belirlemek gerekmektedir. Bu belirleme ile ilgili olarak birçok yöntem vardır. En çok kullanılan değerlendirme tekniği, her ölçüm sonucuna karşılık hesaplanan model sonucunun rölatif hatasını hesaplanıp ortalamasının alınmasına dayanır. Ortalama rölatif hata %5'ten düşük olduğunda, deney sonuçları ile modelin örtüştüğü kabul edilebilir [123,124].

5.6 Kapalı Aerobik Reaktörler

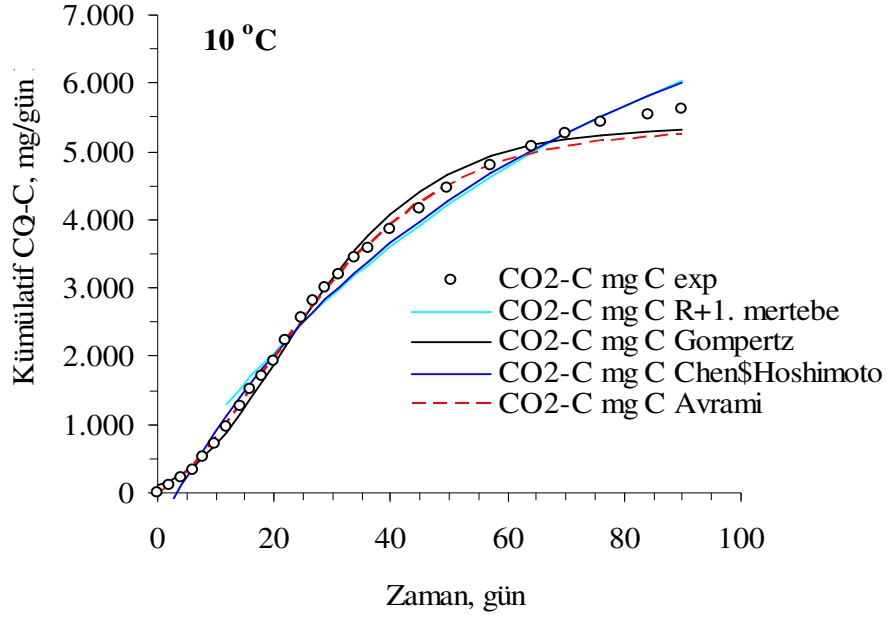
5.6.1 10 °C’de İşletilen Reaktör

Şekil 5.1’deki 10 °C’de çalıştırılan reaktörde, CO₂-C oluşumu 7–8 günlük bir adaptasyon süresinden sonra pik seviyeye ulaşmış ve 20-22 günlük bir süre sonunda 132 mg C/l gün olarak ölçülmüştür. Ayrışma süreci pik noktaya çıktıktan sonra yavaş bir düşüşle 39-44 gün süre içerisinde CO₂-C üretimi 64 mg C /l gün değerlerine ulaşmıştır. 70. güne gelindiğinde 35 mg C/l gün CO₂-C çıkışı değerine kadar düşmüştür. Deney sonucuna doğru CO₂-C çıkışı aerobik ayrışacak substratın stabil hale gelişi neticesinde çok yavaş azalma göstermiştir. Biyolojik olarak ayrışamayan kısmı mikroorganizma hücresi ve refraktar organiklerin toplamının oluşturduğu kanaatine varılmıştır. 10 °C reaktörde her ne kadar ayrışma süreci yavaş neticelense de ayrışma sonunda 10 °C reaktörde çıkan CO₂-C miktarı da 14 mg C/gün l seviyesine gerilemiştir.



Şekil 5.1 10 °C Kapalı aerobik reaktörde günlük CO₂-C mg C/l gün

10 °C'lik kapalı aerobik reaktörde deneysel kümülatif CO₂-C çıkışı Şekil 5.2'de olduğu gibi sigmoidaldır. 6-7 günlük adaptasyon sürecinden sonra kümülatif CO₂-C 500-550 mg/l miktarından sonra hızlı bir çıkış eğrisi izlemiştir. 45-50 günlük bir periyottan sonra 4000-4500 kümülatif CO₂-C mg/l seviyesinden sonra çıkış eğrisi kırılma göstermiştir. Deney sonuna doğru kümülatif CO₂-C değeri 5500-5750 mg/l değerinde sabit hale gelmeye başlamıştır.



Şekil 5.2 10 °C Kapalı aerobik reaktörde kümülatif CO₂-C mg C/l gün

Uygulanan kinetik modeller Gompertz, Avrami, Chen-Hoshimoto ve R+1. mertebe kinetik modelleri olup deneysel verilerle örtüşen sonuçlar gözlenmiştir. Avrami kinetik modeli deney parametrelerine uygulandığında çıkabilecek maksimum kümülatif CO₂-C miktarı 5285 mg/l ve ayrışma kinetik katsayısı 0.00448 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Gompertz kinetik modelinde ise refraktar organik içerik 5380 mg/l, maksimum çıkabilecek günlük CO₂-C miktarı 132.65 mg/l ve

mikroorganizmaların adaptasyon süresi 5.69 gün olduğu hesaplanmıştır. Chen-Hoshimoto modelinde ise refraktar organik katsayısı 0.0849, mikroorganizma spesifik büyüme hızı (μ_{max}) 0.3109 gün⁻¹ ve mikroorganizma kritik yıkanma süresi 3.46 gün olarak bulunmuştur. R+1.mertebe kinetik modelinde refraktar organik içerik 5132.43 mg/l, mikrobiyal büyüme hızı (k) 0.014 gün⁻¹ olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2’de 10 °C ve 25 °C’lik reaktörlerin kinetik model parametrelerinin karşılaştırması verilmiştir.

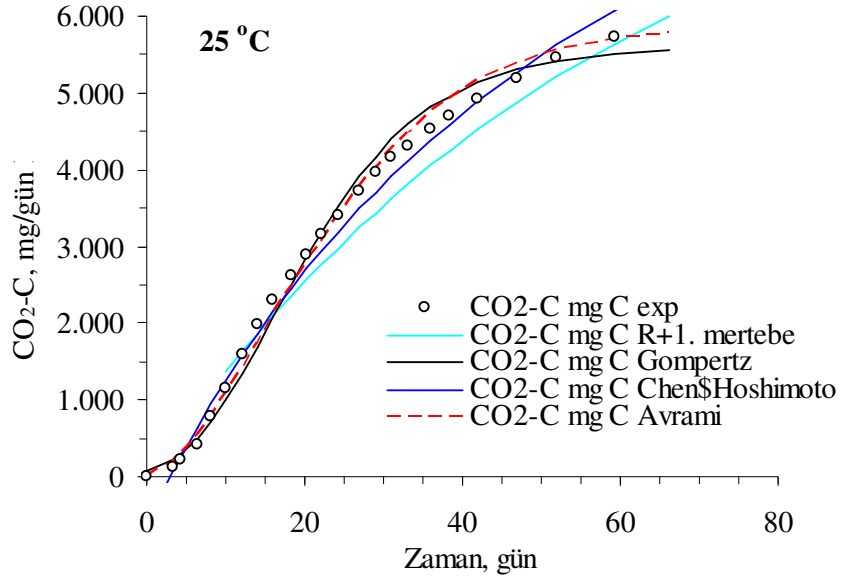
5.6.2 25 °C’de İşletilen Reaktör

25 °C’de işletilen reaktörde 5 günlük bir adaptasyon süresinden sonra, CO₂-C oluşumunun pik seviyeye ulaştığı ve 10-12 günlük bir süre sonunda 213 mg C/l gün olduğu tespit edilmiştir. Ayrışma süreci pik noktaya çıktıktan sonra keskin bir düşüşle CO₂-C üretimi 35-40 gün süre içerisinde 80 mg C/l gün değerlerine inmiştir. 60. güne ulaşıldığında 40 mg C/l gün CO₂-C’u değerine kadar düşmüştür. 25 °C reaktörde 40 gün sonucunda günlük karbondioksit çıkışı stabil hale gelerek düz bir çizgi izlemeye başlamıştır. Deney sonucuna doğru CO₂-C çıkışı aerobik ayrışacak substratın stabil hale gelişi neticesinde çok yavaş azalma göstermiştir. Biyolojik olarak ayrışamayan kısım mikroorganizma hücresi ve refraktar organiklerin toplamının oluşturduğu kanaatine varılmıştır. 25 °C’de işletilen reaktörde her ne kadar ayrışma süreci hızlı neticelense de ayrışma sonunda 25 °C’de işletilen reaktörden çıkan CO₂-C miktarı da 32 mg C/l gün seviyesine düşmüştür. Şekil 5.3’te 25 °C’lik kapalı aerobik reaktörde çıkan günlük CO₂-C değeri verilmiştir.



Şekil 5.3 25 °C Kapalı aerobik reaktörde günlük CO₂-C mg C/l gün

25 °C'lik kapalı aerobik reaktörde kümülatif CO₂-C mg/l çıkışı Şekil 5.4'te olduğu gibi sigmoidaldır. 5-6 günlük adaptasyon sürecinden sonra kümülatif CO₂-C 450-500 mg/l miktarından sonra hızlı bir çıkış eğrisi izlemiştir. 40-45 günlük bir periyottan sonra 4000-4500 kümülatif CO₂-C mg/l seviyesinden sonra çıkış eğrisi kırılma göstermiştir. Deney sonuna doğru kümülatif CO₂-C değeri 6000-6250 mg/l değerinde sabit hale gelmeye başlamıştır.



Şekil 5.4 25 °C Kapalı aerobik reaktörde kümülatif CO₂-C mg C/l gün

Deneysel verilere Gompertz, Avrami, Chen\$Hoshimoto ve R+1. mertebe kinetik modelleri uygulanmış ve deneysel verilerle örtüşen sonuçlar gözlenmiştir. Avrami kinetik modeline, deney parametrelerinin uygulanması sonucunda çıkabilecek maksimum kümülatif CO₂-C miktarı 5838 mg/l ve ayrışma kinetik katsayısı 0.005 gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Gompertz modelinde ise refraktar organik içerik 5612 mg/l, maksimum günlük çıkabilecek CO₂-C miktarı 193 mg/l ve mikroorganizmaların adaptasyon süresi 5.24 gün olduğu belirlenmiştir. Chen\$Hoshimoto modelinde ise refraktar organik katsayısı 0.0044, mikroorganizma spesifik büyüme hızı (μ_{max}) 0.33 gün⁻¹ ve mikroorganizma kritik yıkanma süresi 3.01 gün olarak bulunmuştur. R+1.mertebe kinetik modelinde refraktar organik içerik 4472 mg/l, mikrobiyal büyüme hızı (k) 0.017 gün⁻¹ olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2'de 10 °C ve 25 °C'lik reaktörlerin kinetik model parametreleri karşılaştırması verilmiştir.

Avrami ve Gompertz modelleri polinomial eğimli modeller oluşu şekildeki grafikte olduğu gibi birebir örtüştüğü fakat R+1. mertebe ve Chen\$Hoshimoto

modeli ise 2. mertebe bir denklem oluşu başlangıç adaptasyon süresi sigmoidal eğrisi olduğundan birebir örtüşmemektedir. Fakat alınan sonuç itibariyle anlamlı veriler ortaya koymaktadırlar.

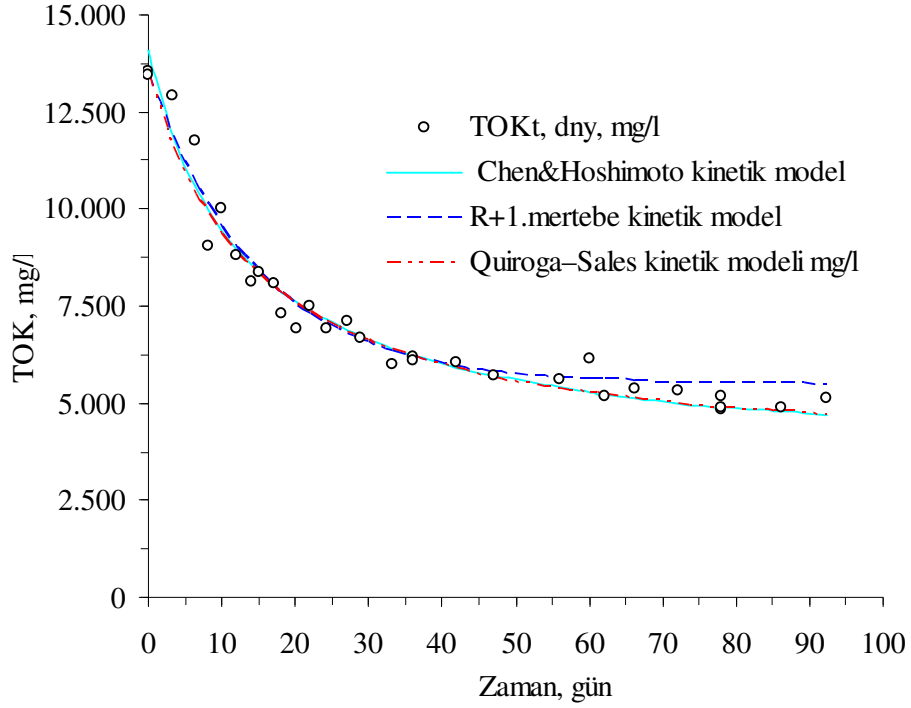
Çizelge 5.2 Kapalı aerobik reaktörlerin kinetik model parametrelerinin karşılaştırılması

Model Parametreleri	10 °C Reaktör	25 °C Reaktör
DeneySEL Veriler		
Küm. CO ₂ -C _{deney} , mg/l	5630	6320
t _{CO₂-C, %33} , gün	20	17
Maks. CO ₂ -C _{deney} , mg/l gün	135	213
Chen and Hoshimoto		
R	0.0849	0.0044
K	21.97	22.63
μ _{max} , gün ⁻¹	0.29	0.33
HYBRID	1358.38	2005.30
ΔC, %	6.27	6.04
r ² (non-linear)	0.99	0.99
Avrami		
CO ₂ -C _{max} , mg/l	5285.25	5838.24
K	0.00448	0.005
N	1.55	1.64
HYBRID	431.91	1242.27
ΔC, %	2.32	5.35
r ² (non-linear)	1.00	0.99
Gompertz Model		
Sr	5380.05	5612.17
R _m	132.65	193.06
Λ	5.69	5.24
HYBRID	715.27	2105.79
ΔC, %	4.33	7.69
r ² (non-linear)	0.99	0.98
R+1. mertebe		
S _R , mg/l	5132.43	4472.20
k, gün ⁻¹	0.014	0.017
HYBRID	1940.72	13450.79

$\Delta C, \%$	7.35	8.28
r^2 (non-linear)	0.99	0.98

5.7 Açık Aerobik Reaktör

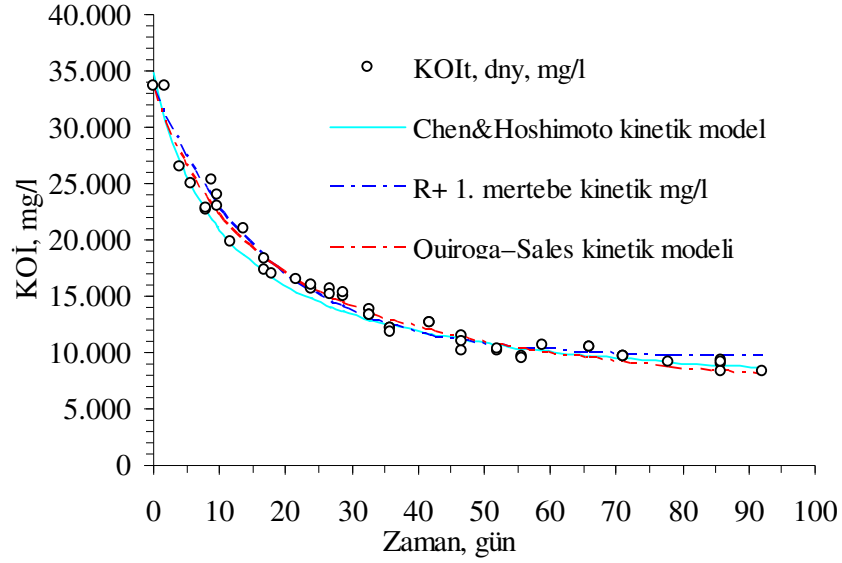
Zeytin karasuyunun açık aerobik sistemde zamana bağlı TOK giderimi eğrisi Şekil 5.5’de görülmektedir. Deney başlangıcında 13500 mg/l TOK değeri mertebesinde iken, 40-42 günlük bir havalandırma neticesinde TOK’u 7500 mg/l seviyesine düşmüştür. 50–55 gün sonra TOK eğrisi doğrusal hale gelmeye başlamıştır. 55-60 günlerde TOK giderimi oksitlenecek substrat miktarının azalmasıyla TOK eğrisi doğrusal hale geçmiştir. Uygulanan modeller olan Chen-Hoshimoto, Quiroga-Sales kinetik modeli, R+1. mertebe kinetik modelleri, TOK verileriyle uyumlu sonuçlar vermiştir. TOK verileri R+1. mertebe kinetik modeline uygulandığında refraktar TOK miktarı, 5470 mg/l ve ayrışma kinetik hız sabiti 0.00674 gün^{-1} olarak tespit edilirken, $\text{TOK}_{\text{ref}}/\text{TOK}_{\text{top}}$ oranı %40 olarak bulunmuştur. TOK verileri Chen-Hoshimoto kinetik modeline uygulandığında mikrobiyal maksimum spesifik büyüme hızı (μ_{max}) 1.33 gün^{-1} , olarak bulunurken, refraktar kısım %24.75 ve Chen-Hoshimoto kinetik sabiti (K) 18.68 olduğu tespit edilmiştir. Quiroga-Sales kinetik modelinde ise refraktar organik içeriği 4001 mg/l, mikrobiyal içeriği 2026 mg/l, mikrobiyal spesifik büyüme hızı 0.0125 gün^{-1} ve refraktar organik içerik %29.64 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.5 Açık aerobik reaktörde TOK giderimi, mg /l gün

Zeytin karasuyunun açık aerobik sistemde zamana bağlı KOİ giderimi eğrisi Şekil 5.6'daki gibidir. Başlangıçta KOİ'si 33500 mg/l olan karasuyun 40-42 günlük bir havalandırma neticesinde KOİ'si 13000 mg/l seviyesine düşmüştür. 50-55 gün sonra KOİ eğrisi stabil hale gelmeye başlamıştır. 70-75 günlerde KOİ giderimi oksitlenecek substrat miktarının azalmasıyla KOİ eğrisi doğrusal hale geçmiştir. Uygulanan modeller (Chen&Hoshimoto, Quiroga-Sales kinetik modeli, R+1. mertebe kinetik modelleri) KOİ verileriyle uyumlu sonuçlar vermiştir. KOİ verilerine R+1. mertebe kinetik modeli uygulandığında refraktar KOİ miktarı 9493 mg/l ve ayrışma kinetik hız sabiti 0.05877 gün^{-1} olduğu tespit edilirken, $KO\dot{I}_{ref}/KO\dot{I}_{top}$ oranı %28 olarak bulunmuştur. KOİ verilerine Chen&Hoshimoto kinetik modeli; uygulandığında mikrobiyal maksimum spesifik büyüme hızı (μ_{max}) 2.002 gün^{-1} olarak bulunurken, refraktar organik kısım %16.5 ve Chen&Hoshimoto kinetik sabiti (K) 23.29 olarak bulunmuştur. Quiroga-Sales kinetik modelinde ise refraktar

organik kısım 4386 mg/l, mikrobiyal içerik 2351 mg/l, mikrobiyal spesifik büyüme hızı 0.0041 gün⁻¹ ve refraktar organik içerik %32.4 olarak tespit edilmiştir



Şekil 5.6 Açık aerobik reaktörde KOİ giderimi, mg/l gün

Çizelge 5.3'te KOİ ve TOK'a uygulanan model parametrelerinin sonuçları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.3 TOK ve KOİ'nin kinetik model parametrelerinin karşılaştırılması

Kinetik modeller ve model parametreleri		
Deneysel veriler	TOK	KOİ
S ₀ , mg/l	13500	33500
S _R , mg/l	5113	9025
R _{deneysel} , % (S _R /S ₀)	37.87	26.94
t _{1/2exp} , gün	26~28	24~26

Chen and Hashimoto		
R %	24.73	16.50
K	18.68	23.29
μ_{\max} , gün ⁻¹	1.33	2.02
t _c , d	0.75	0.49
HYBRID	2671.45	1880.86
ARE, %	4.43	5.38
r ² (non-linear)	0.959	0.98
R+1.mertebe		
S _R , mg/l	5470.86	9493.2
k, gün ⁻¹	0.0674	0.0588
R, %	40.52	28.34
HYBRID	3152.74	2220.70
ARE, %	5.28	5.28
r ² (non-linear)	0.96	0.98
Quiroga-Sales		
q, mg/l (refraktar)	4001.55	4386.93
h, mg/l (mikrobiyal içerik)	2026.15	2351.03
P, d ⁻¹	0.0125	0.0041
K ₀ , mg/l gün	51.36	20.84
K ₁ , gün ⁻¹	-0.038	-0.0136
K ₂ , l/mg gün	0.00006335	0,0000020
R, %	29.64	32.4
HYBRID	2894.44	5541.89
ARE, %	4.3	5.19
r ² (non-linear)	0.958	0.98

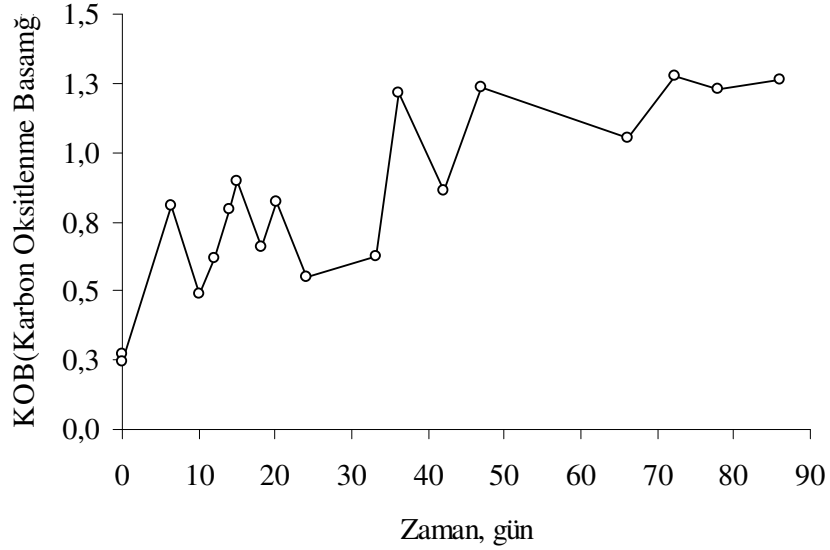
5.8 Karbonun Oksitlenme Basamağı

Moleküler yapısı farklı bileşiklerin karşılaştırılmasında karbon oksidasyon basamağı (KOB) metodu kullanılmaktadır. KOB toplam oksidasyon basamağı molekülerin içerisindeki tüm karbon atomlarının karbon atom numarasının değerini ifade eder. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon değerleri kullanılarak KOB'un değeri (5.17) eşitliğiyle ifade edilmiştir [127].

$$KOB = 4 - 1.5 \frac{\text{Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)}}{\text{Toplam Organik Karbon (TOC)}} \quad (5.17)$$

Karbonun oksitlenme basamağında, metanın oksidasyon basamağı -4 ve karbon dioksitin $+4$ tür. Glikozdaki karbonun oksitlenme basamağı 0 iken; alkol ve metanolde -2 'dir. Reaksiyona eklenen su molekülleri organik bileşiklerin karbonunun oksitlenme basamağını değiştirmemektedir [127].

Şekil 5.7'de zeytin karasuyunun karbon oksitlenme basamağını göstermektedir. Zeytin karasuyunun başlangıçtaki KOB değerinin $+0.27$ olması bu atığın içeriğinin çoğunlukla selülozik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.7 Karbon oksitlenme basamağı

KOİ parametresinde deney hataları TOK parametresine göre genel olarak

daha fazladır. Şekil 5.7'deki KOB değerlerinin salınım göstermesi KOİ'deki deney hatalarından ileri gelmektedir.

Ham karasuyun KOB değeri sıfır civarından 90 günlük stabilizasyon süreci sonunda +1.26 mertebesine kadar yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 5.7). CO₂ deki karbonun değerliğinin +4 olduğu göz önüne alındığında, CO₂ sıvı fazı terk ettiğinden stabilizasyon süreci sonundaki +1.26 KOB değeri kalan organik maddelerin ortalama oksidasyon basamağını ifade etmektedir.

Zeytin karasuyu içerisindeki organik maddelerin 2/3 mertebesinde biyo - ayrışabilir olduğu tespit edilmiştir. KOB değeri başlangıçta +0.27 mertebesinde 90 günde +1.26 seviyesine yükselmiştir.

5.9 Aktivasyon Enerjisi ve Sıcaklık Faktörü

Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun gerçekleşmesinde aşılması gereken bariyer enerjidir. Biyolojik arıtım için sıcaklık biyo-ayırışma verimini etkileyen oldukça önemli bir parametredir. Çevresel sıcaklık ve yüksek sıcaklıklar biyo-ayırışma oranını etkilemektedir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için, reaksiyona ait hız sabitlerinin en az iki farklı sıcaklıkta belirlenmesi gerekir. Sıcaklığa bağlı kinetik parametreler esas alınarak Arrhenius (5.18) eşitliğine göre aktivasyon enerjisi şu şekilde hesaplanabilir [128];

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (5.18)$$

Burada,

E_a : Aktivasyon enerjisi (cal/mol),

R : gaz sabiti (1.986 cal/mol K),

T_1 ve T_2 : İki farklı sıcaklık (K).

İki farklı sıcaklıkta (10 °C ve 25 °C) çalışılan kapalı aerobik reaktörlere ait C_{R+1} . mertebe kinetik modelinin ayrışma hızı katsayıları dikkate alınarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. 1.75 kCal/mol olarak bulunmuştur. T_1 ve T_2 sıcaklıkları dikkate alındığında 15 °C'lik sıcaklık farkından $k_{25\text{ °C}}/k_{10\text{ °C}}$ değeri 1.17 olarak bulunmuştur. $k_{25\text{ °C}}/k_{10\text{ °C}}$ 'un E_a ile ilişkisi saptanmıştır. Aerobik proseslerde genel olarak sıcaklık 10 °C arttığında mikrobiyal aktivite iki kat artmaktadır. 10 °C'lik sıcaklık artışında mikrobiyal aktivitenin iki kat artması için aktivasyon enerjisinin 50 kJ/mol (11.94 cal/mol) olması gerekmektedir [129]. Genellikle aerobik performans etkileyen E_a , atık sular için 2.000 cal/mol'den 20.000 cal/mol değerlerinde bulunmaktadır [130]. Bu çalışmada sıcaklık farklılığı 15 °C olmasına rağmen $k_{25\text{ °C}}/k_{10\text{ °C}}$ değeri 2 kat artmamıştır. Buradan karasuyun aerobik biyo-ayrışmasında aktivasyon enerjisine düşük olduğu anlaşılmaktadır. Değişik atık suların farklı proseslerle arıtılmasında aktivasyon enerjileri ve sıcaklık faktörleri karşılaştırması Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Atık su sıcaklığına (T_1 ve T_2) bağlı (θ) kinetik parametrenin hesaplanması ile sıcaklık düzeltme eşitliği (5.19)'da verilmiştir [131].

$$\theta_{T_1-T_2} = \exp\left(\frac{E_a}{RT_1T_2}\right) \quad (5.19)$$

Sıcaklık faktör değeri (θ) C_{R+1} . mertebe kinetik modelin ayrışma hız katsayıları esas alınarak 1.01 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 Biyolojik arıtma proseslerinde farklı atık sular için aktivasyon enerjileri ve sıcaklık faktörleri

E_a , kCal/mol	θ ,	Sıcaklık °C	Substrat mg/l	Model	Atıksu/Proses tipi	Kaynak
1.750	1.010	10–25	TOK	Birinci derece kinetik	Zeytin karasuyu Aerobik-tam karışımli kesikli reaktör	Bu çalışma
4.680	1.028	5–31.2	KOİ	Birinci derece kinetik	Tekstil boyama atık suları Anoksik-hidrolizli önarıtım ile anoksik baffled reaktör.	Kong [132]
8.233	1.040	6-32	KOİ	Monod kinetik	Evsel atıksular Anaerobik reaktör- UASB	Singh vd. [131]
14.450	-	15-35	KOİ	Birinci derece kinetik	Erlen suni ipek baskı ve boyama atıksuları/aktif çamur batch reaktör deneysel	Bao- hong vd. [130]

Sonuç olarak birinci derece kinetik ayrışma faktörüne göre aktivasyon enerjisi ve sıcaklık düzeltme faktörü sırasıyla 1.75 kCal/mol ve 1.010 olarak hesaplanmıştır. Düşük aktivasyon enerjisi sebebiyle karasuyun aerobik arıtımında proses performansının sıcaklıktan aşırı etkilenmediği belirlenmiştir.

6 SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1 Aerobik Kinetik Çalışma Sonuçları

Açık aerobik sistemde elde edilen TOK, KOİ ve kapalı aerobik sistemlerden elde edilen CO₂-C deneysel değerler kinetik modellere uygulanmıştır. Açık aerobik sistemdeki her bir TOK ve KOİ ölçüm sonuçları başlangıç karasudaki KOİ ve TOK'daki organik azalmayı göstermektedir. Kapalı aerobik sistemdeki CO₂-C çıkış verileri de oksitlenebilen organik kısmı göstermektedir. TOK'da, mikroorganizma kütleindeki organik kısım ve karasu içerisindeki organik kütle ölçümü yapılmaktadır. CO₂-C ölçümlerinde ise karasudaki oksitlenmiş karbon tayin edilmiştir. Aynı zaman diliminde ölçülen kümülatif CO₂-C çıkışı ile TOK_{gid} arasındaki fark mikroorganizma kütlelerinden kaynaklanmaktadır.

Deney parametreleri kinetik modellere uygulandığında her model farklı sonuçlar ortaya koymuştur. Model seçimi, reaktör giriş ve çıkış verileri göz önüne alınarak yapılmıştır. Pek çok model denenmiş bu modeller arasında Chen&Hashimoto, Avrami, C_R+1. mertebe, Gomperz ve Quiroga-Sales kinetik modelleri karasuda iyi sonuçlar vermiştir.

Bu modellerden C_R+1. mertebe kinetik, Chen&Hashimoto ve Quiroga-Sales kinetik modeller açık aerobikte TOK ve KOİ giderimlerinde kullanılmıştır. Quiroga-Sales kinetik modeli açık aerobikte TOK ve KOİ gideriminde anlamlı sonuçlar ortaya koymuştur.

Chen&Hashimoto, Avrami, Gomperz ve C_R+1 . mertebeye kinetik modelleri 10 °C ve 25 °C'lik reaktörlerdeki CO₂-C çıkışı verilerine uygulanmıştır. Avrami kinetik modeli gerek 10 °C gerekse 25 °C'lik reaktörde anlamlı sonuçlar ortaya koymuştur.

6.2 KOB Çalışma Sonuçları

Atığın karbon değeri tespiti hangi kompozisyonlar barındırdığının bir göstergesidir. Karasuyun, +0.27 başlangıç KOB değerine sahip oluşu genellikle bu suların selülozik yapı içinde bulunduğunu göstermektedir. Karasu içerisindeki karbon içeriği, deney sonunda +1.26 seviyesine kadar yükselmiştir.

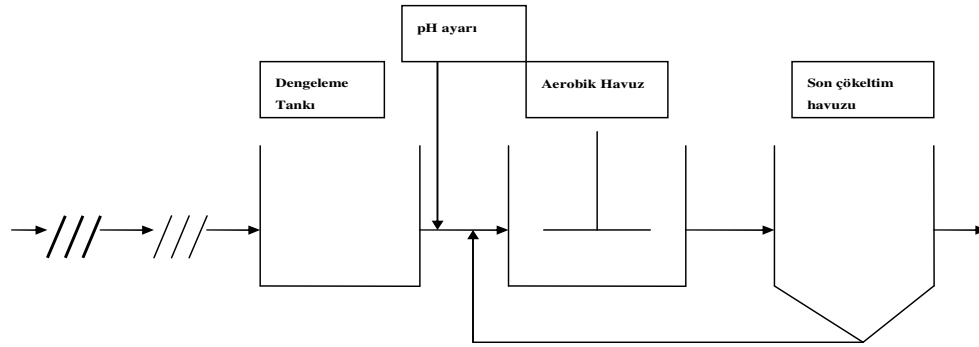
6.3 Aktivasyon Enerjisi ve Sıcaklık Faktörü

Karasu, kapalı aerobik sistemde iki farklı sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Bu sıcaklık farklılıklarından karasuyun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Karasuyun aktivasyon enerjisinin düşük olduğu ve aerobik biyo-ayırma reaksiyonunun gerçekleşmesi için sıcaklık farklılığından fazla etkilenmediği belirlenmiştir. Karasuyun 15 °C'lik sıcaklık farkında aktivasyon enerjisi, E_a 1750 cal/mol olarak ölçülmüştür. 15 °C'lik sıcaklık farkına rağmen mikrobiyal aktivitenin iki kat artmadığı belirlenmiştir. Sıcaklık faktörü 1.010 olarak hesaplanmıştır.

6.4 Karasu Arıtımında Örnek Aerobik Tasarım

Zeytin fabrikasından açığa çıkan karasu tesise kaba ve ince ızgaralardan geçtikten sonra dengeleme tankına alınır. Yağ çıkarma tesisinin tipine göre karasu sürekli veya kesikli aralıklarla dengeleme tankında biriktirilebilir. Şekil 6.1'de karasuyun aerobik arıtım akım şeması görülmektedir. Dengeleme tankında biriken

karasu tank çıkışında pH'ı 7.2 seviyelerine getirildikten sonra aerobik havuza alınır. Aerobik havuzda yaklaşık 25-30 günlük bir havlandırma sonunda son çökeltim havuzuna alınır. Karasu, çökelmeye bırakılarak süpernatant testisten ayrılırken alta biriken mikrobiyal-partiküller içerik aerobik havuza tekrar devir yapılarak aerobik tankın sürekliliği sağlanırken aerobik tank içerisindeki mikroorganizma seviyesi belirli düzeyde tutulur.



Şekil 6.1 Karasuyun aerobik arıtım akım şeması

6.5 Değerlendirme ve Öneriler

Yapılan deneysel çalışmada zeytinyağı çıkarımında yan ürün olarak ortaya çıkan karasuyun açık aerobik için KOİ, TOK ve kapalı aerobik için CO₂-C değerleri belirlenerek, bu değerlerin kinetik modellere uygulanması neticesinde arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla her proses için farklı işletim koşullarında KOİ, TOK ve CO₂-C'deki değişimler ölçülmüştür. Elde edilen deneysel verilerle karasuyun organik karbon içeriğinin 1/3'ünün refraktar olduğu belirlenmiştir. 30 günlük bir havlandırma ile karasuyun içerdiği organik maddeler kısmen stabil hal alabileceği ortaya konmuştur.

Karasuyun içerdiği organik maddelerin TOK cinsinden %38 ve KOİ cinsinden %27 mertebesinde refrakter olduğu göz önüne alınırsa, kısmen stabil hale gelen artıksuyun alıcı ortamlara deşarj edilemeyeceği aşıkardır. Karasuyun nihai bertarafı için kısmi stabilizasyondan sonra tarım alanlarında toprağın organik muhtevasını zenginleştirmek amacıyla kullanılıp kullanılamayacağı ayrıca araştırılmalıdır.

7 KAYNAKLAR

- [1] Aragon, J.M. Improvement of Treatments and Validation of the Liquid–Solid Waste from the Two-Phase Olive Oil Extraction, Final Report, (Annex A2) Project IMPROLIVE Department of Chemical Engineering, Universidad Complutense de: Madrid, Spain, (2000).
- [2] Stolting, B. Bolle, W.F. Treatment processes for liquid and solid waste from olive oil production. In Proceedings of Workshop “IMPROLIVE-2000”, (Annex A1), Seville, Spain, April 13–14, (2000), 29–35.
- [3] Cabrera F. Lopez R. Martinez-Bourdiu A. Dupuy de Lome E. Murillo JM.L and treatmentof olive oil mill wastewater interntional Biodeterioration:& Biodegradation 1996; 38(3-4):215-55.
- [4] Duran, N. Esposito, E. Potantial applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in watewater and soil treatment: a review, Appl. Catal. B. Environ. 28 (2), (2000) 83-99.
- [5] Maymone, B. Battaglini, A. & Tiberio, M. Richerche sul valore nutritivo della sansadi olive. Alimentazione Animale, 5 (4), 219–250 (in Italian) (1961).
- [6] İto raporu. Zeytin ve Zeytinyağı Pazar araştırması, İzmir .(2001).
- [7] web.deu.edu.tr/cevmer/dokuman/KarasuRaporu.pdf
- [8] www.tgdf.org.tr/tr/rapor/ITO/2004/zeytinyagi2004.pdf
- [9] Fiorino, P. and Griffi, F.N The spread of olive farming. *Olivae*, 44; 9 (1992).
- [10] N. Liphschitz in M. Heltzer and D.Eitam, eds. Olive Oil in Antiquity, University of Haifa, Haifa Israel, (1987), pp 139-145
- [11] FOASTAT data base. <http://appsfao.org/default.htm> (2006-2008).

- [12] Rozzi, A. Malpei, F. "Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents", *International Biodeterioration & Biodegradation*, pp. 135-144, 1997.
- [13] Eroğlu E, Eroğlu İ, Gündüz U, Yücel M. Effect of clay pretreatment on photofermentative hydrojen production from olive mill wastewater may (2008)
- [14] G. Greco jr. G.Toscanao, M. Cioffi, L. Gianfreda, F.Sannino, Dephenolisation of olive mill wasta-waters by olive husk, *Water Res.*33 (1999) 3046-3050
- [15] Duran R.M. Relationship between the composition and ripenin of olive and quality of the oil. IN preceeding of I Intl, Sympos, on Olive Growing, Rallo, LUniversidad Autonoma de Cordoba *Acta Horticulturae* 286 (1989).
- [16] Demetgöl, C. Zeyinyağı Fabrikalarından Çıkan Atıksuyun (Karasu) Analizi ve Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antakya, (2002).
- [17] Şengöl, F. Oktav, E. Çokay, E. "Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi", 2000 GAP-ÇEVRE Kongresi, Bildiriler Kitabı, .Cilt2, s.713-722, 16-18 Ekim 2000, Şanlıurfa
- [18] Kiritsakis, A.K. Olive oil from the tree to the table. Food and nutrition press, 330 p. Trumbull, Connecticut (1998).
- [19] Gümüşkesen, A.S. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Asya Tıp Yayıncılık Ltd., 182s, İzmir (1999).
- [20] Di Giovacchino, L. Sestili, S. and Vincenzo, D.D. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci Technol.* 104; 587-601 (2002).
- [21] Fedeli, E. Olive oil technology. SSOG, Milano, Toronto Special, OLIVE, 1993, 45, 20–23.
- [22] Hruschka, S. Geissen, K. Global contemplation of the olive oil production with regard to the economy, quality and ecology. In *Proceedings of Symposium "Olive Waste,"*Culture Center of Kalamata, Greece, November 5–8, 1997

- [23] Baccioni, L. Producing first-rate extra virgin oil. *Oil and Fats Intern.*, 1999, 15 (1), 30–31
- [24] Masghouni, M. & Hassairi, M. Energy applications of olive-oil industry by-products: - 1. the exhaust footcak, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, pp. 257-262, (2000).
- [25] Present olive oil production systems (adapted from Vlyssides A.G. et al., (1998).
- [26] İmrolive,
www.fiw.rwthachen.de/improlive/english/rsanfall/abwasser/anaerob.html. (2002).
- [27] Olive Processing Waste Management Literature Rewiew And Patent Survey M.Niaounakis And C.P Halvadakis Second Edition ss 90-99 Printed in Italy (2006).
- [28] AlbaMendoza, J. Ruiz-Gomez, A. &Hidalgo-Casado, F. Technological evolution of the different processes for olive oil extraction. In: *Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices*. Am. Oil Chem. Soc., 341–347 ed. Erickson, D.R.), Champaign, Illinois, USA (1990).
- [29] Ranalli, A. & Martinelli, N. Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold: Tranformation yields. *Grasasy Aceites*, 46 (4–5), 255–263. (1995).
- [30] Andres, M.Cuenca, J.M., & Pardo, J.E. Application of environmental management to the olive oil industry. I. The polluting power of vegetable water. *Alimentaria*, 28 (326), 85–88. (2001).
- [31] Nefzaoui, A. Molina, E. Outami, A. & Vanbelle, M. *Archivos de Zootenica*, 33 (127), 219–236 (in French) (1985).
- [32] Fernandez-Bolanos, J. Felizon, B. Brenes, M. Guillen Bejarano, R. & Heredia, A. Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones. *J. Am. Oil. Chem. Soc. (JAOCS)*, 75, 1643–1649 (1998).
- [33] Işıklı, T. Farklı Teknoloji Uygulayan zeytinyağı Fabrikalarında elde edilen karasuyun Analitik Özelliklerinin Tespiti üzerine Bir araştırma Zeytincilik araştırma

müdürlüğü yayın no: 56, (1992), 95, İzmir.

[34] Lopez, R. Land treatment of liquid wastes from the olive oil industry (Alpechin). *Fresenius Envir. Bull.* 1, (1992), 129–134

[35] Şengül F. Oktav E. ve Çatalkaya E.Ç. Zeytinyağ Üretim Prosesine Bağlı Olarak Karasuyu Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım teknolojileri 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslar arası Katılımlı Çalıştayı, 7-9 Haziran, (2002), Balıkesir

[36] Paglia, M. Effetti della somministrazione di acque reflue di frantoi oleari sulle caratteristiche fisiche del suolo. *Atti. Sem. Int. su trattamento e riciclaggio in agricoltura dei sottoprodotti dell'industria oleari*, Lecce, Italy, 8–9 Mar. (1996) (in Italian).

[37] Marsilio, V. Di Giovacchino, L. Solinas, M. Lombardo, N. & Briccoli-Bati, C. First observations on the disposal effects on olive oil mills vegetation waters on cultivated soil. *Proc. Int. Symp. Olive Growing*, Cordoba, Spain, 26–29 September (1989).

[38] Monpezat, G. & Denis, J.F. Fertilization des sols mediterranees avec des issuesoleicoles. *Le Nouvel Olivier (OCL)*, 6 (1), Jan./Feb. 1999, 63–68 (in French).

[39] Paredes, M.J. Monteoliva-Sanchez, M. Moreno, E. Perez J. Ramos-Cormenzana, A. & Martinez, J. Effect of wastewaters from olive mill extraction plants on the bacterial population of soil. *Chemosphere*, 15, 659–664 (1986).

[40] Le Verge, S. La fertilization a partir des residues de la trituration des olives. *Le Nouvel Olivier (OCL)*, 42, Nov./Dec. (2004), 5–21

[41] Madrid, L. & Diaz-Barrientos, E. Nature of the action of a compost from olive mill wastewater on Cu sorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.*, 54, 93–98 (1996).

[42] Hamdi, M. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 37 (2), (1992) 155–163.

[43] Rozzi, A. & Malpei, F. Treatment and disposal of olive mill effluents. *Proc. Olive Oil Processes and By-Products Recycling*, Granada, Spain, 10–13 Sep. 1995.

- [44] Balice, V. Carrieri, C. Cera, O. & Di Fazio, A. Natural biodegradation in olive mill effluents stored in open basins. Proc. Int. Symp. on Olive By-Products Valorization, Seville, Spain, 4–7 Mar. 1986
- [45] Craveiro, A.M. Rocha, B.M. Anaerobic digestion of vinasse in high-rate reactors. In proceedings of NWA-EWPCA Conference (Aquatech 86) on Anaerobic Treatment, Amsterdam, September 15–19, 1986; 307–320
- [46] Gerardi, M.H. The Microbiology of Anaerobic Digesters, Wastewater Microbiology Series, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2003, New Jersey
- [47] Zwietering, M.H. DeKoos, J.T. Hasenack, B.E. DeWit, J.C. and Van't Riet, K. "Modeling of bacterial growth as a function of temperature", Applied And Environmental Microbiology, Vol. 57, No. 4, 1094-1101 (1991).
- [48] Di Giovacchino, L., Mascolo, A., & Seghetti, L. Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. Nota II. "On the characteristics of oil mills effluents. Note II". Riv. Ital. Sostanze Grasse, 65 (LXV), 481–488 (in Italian) (1988).
- [49] Azbar, N. A review of waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol* **34**, 209–247 (2004).
- [50] Boari, G. & Mancini, I.M. (1990). Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia, Italy. Proc. IAWPRC Symp. on Waste Management Problems in Agro Industries; Istanbul, Turkey, 25–27 Sep. 1989. *Water Sci. Technol.*, 22 (9), 235– 240
- [51] Process and plant for purification of agricultural waste material Knudsen Carl-Henrik Larsen Stein-Thore 1992
- [52] Mitrakas, M. Papageorgiou, G. Docoslis, A. & Sakellapoulos, G. Evaluation of various pretreatment methods for olive oil mill wastewaters. *Eur. Water Pollut. Control.* 6 (6), (1996) 10–16.
- [53] Velioglu, S.G. Curi, K. & Camillar, S.R. Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *Int. J. Dev. Technol.* 5 (1), (1987), 49–57.
- [54] Bradley, R.M. & Baruchello, L. Primary wastes in the olive oil industry. *Effl. Wat. Treat. J.* 20 (4), (1980) 176–177.

- [55] Lehrer SB, O'Neil CE Food Tech 46:153 (1992)
- [56] Iniotakis N. Keutman W. von der Decken K. B “Membrane for the separation of polydispersions and/or emulsions and process for the manufacture of said membrane”. 07-10-1993
- [57] Vigo, F. & Cagliari, M. Photocatalytic oxidation applied to olive mill wastewaters treatment. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 76 (LXXVI) (9), 345–353. (1999).
- [58] Halet, F. Belhocine, D. Grib, H. Lounici, H. Pauss, A. & Mameri, N. Treatment of oil mill washing water by ultrafiltration. 3rd Int. Symp. on Environmental Biotechnology, Oostende, Belgium, 21–24 Apr. 1997; Part II, 369–372.
- [59] Di Giacomo, G. Brandani, V. & Del Re, G. Evaporation of olive oil mill vegetation waters. Proc. 12th Int. Symp. on Desalination and Water Re use; Malta, 15–18 Apr. 1991. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1 (125), 249–259; pub. by Inst. of Chemical Engineers, Rugby, England. Desalination, 1991, 81 (1–3), 249–259
- [60] Arjona, R. Garcia, A. & Ollero Castro, P. The drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. J. Food Eng. 41 (3), 229–234 (1999).
- [61] Arpino, A. & Carola, C. Lo smaltimento delle acque di vegetazione provenienti dagli impianti di estrazione dell’olio di oliva. Nota II: L’incenerimento delle acque di vegetazione “Disposal of vegetable water from olive oil extraction plants. II: Incineration of vegetable water”. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 55 (LV) (1), 24–28 (in Italian). (1978).
- [62] Di Giacomo, G. Bonfitto, E. Brunetti, N. Del Re, G. & Jacoboni, S. Pyrolysis of exhausted olive oil husks coupled with two-stages thermal decomposition of aqueous olive oil mills effluents. Pyrolysis and Gasification (eds. Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buenkes, A., & Bridgwater, A.V.), Elsevier, New York, 586–590. (1989).
- [63] FIW (Forshungsinstitut fur Wasser and Abfallwirtschaft, RWTH Aachen, Germany)–IMPROLIVEweb site. www.fiw.rwth-aachen.de/improlive/improlive.htm
- [64] Pirbazari M. Ravindran V. Badriyha B. N. and Kim S. H. "Hybrid Membrane

Filtration Process for Leachate Treatment", *Water Research*, Vol. 30, No. 11, pp. 2691-2706 (1996)

[65] Odegaard, H. "Appropriate Technology for Wastewater Treatment in Coastal Tourist Areas", *Water Science and Technology*, Vol. 21, No. 21, pp. 1-17 (1989).

[66] Jackson-Moss, C.A. Duncan, J.R. The effect of aluminum on anaerobic digestion. *Biotech. Lett.* 1991, 13, 143–148

[67] Zouari, N. Decolorization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 73, 297–303.

[68] Ranville J. F. and Schmiermund R. L. "An overview of environmental colloids", In: Macalady D. L. Ed. *Perspectives in Environmental Chemistry*, Oxford University Press, Inc. New York (1998).

[69] Aktaş, E., S & Ersor, L. "Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater" *Water Reserch*, Vol.9 pp.2336-2340, 2001

[70] Bellido, E. Un nuevo concepto de la depuración de las aguas residuales de lasalmazaras. Reunion Internacional sobre Innovación Tecnológica. Madrid (in Spanish) (1989).

[71] Bellido, E. Consideración en torno a la contaminación por alpechín. Diseño de unainstalación para realizar un proceso industrial de depuracióny primeros resultadosobtenidos a escala gema-industrial. Encuentro Euroamericano sobre Innov. Tecnológica, Medio Ambiente y Desarrollo. Sevilla (in Spanish (1987).

[72] Benitez, F.J. Beltran Heredia, A.J. & Acero, J.L. Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compounds in olive oil wastewaters. III. Combined UV radiation hydrogen peroxide oxidation, *Toxicol. Environ. Chem.* 56 (1–4), 199–210. (1996).

[73] Garcia P. Garrido A. Chakman A. Lemonier J.P. Overend R.P. & Chornet, E. Purification of polyphenolic-rich wastewaters-Application of the wet oxidation to the aqueous effluents from the olive industries. *Grasas y Aceites*, 40 (4–5), 291–295. (1989).

- [74] Giannes, 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 (eds. Vogelpohl A., Geien, S.U., Kragert B., & Sievers M.), Goslar, Germany, 18–22 May 2003, 147–152.
- [75] Lisk, D.J. "Environmental Effects of Landfills", *The Science of the Total Environment*, Vol. 100, pp. 415-468 (1991).
- [76] Wang, Y.T. Suidan, M.T. Rittman, B.E. Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 1986, 58, 227–232
- [77] Kasirga, E. Treatment of olive oil industry wastewaters by anaerobic stabilization method and development of kinetic model. Unpublished Ph.D. Thesis. Dokuz Eylul University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Izmir, Turkey (1988).
- [78] Larsen, T. Burrows, R. Engedahl, L. Unsteady flow and saline intrusion in long sea outfalls. *J. Wat. Sci. & Technol.* 1992, 25 (9), 225
- [79] Monteiro, A.J. Neves, J.R. Sousa, R.E. Modeling transport and dispersion of effluent outfalls. *J. Wat. Sci. & Technol.* 1992, 25 (9), 143
- [80] Giannoutsou, E.P. Karagouni, A.D. Olive oil waste: could microbial fermentation be the solution. In Proceedings of Workshop "IMPROLIVE-2000", (AnnexA1), Seville, Spain, April 13–14, 2000; 23–28
- [81] Boyle W. C. and Ham R. K. "Biological Treatability of Landfill Leachate", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, No. 5, pp. 860-872 (1974).
- [82] Uloth V. C. and Mavinic D. S. "Aerobic Bio-treatment of High-Strength Leachate", *J. Environ. Eng.* Vol. 103, No. EE4, pp. 647-661 (1977).
- [83] Gourdon, R. Comel, C. Vermande, P. and Veron J. "Kinetics of Acetate, Propionate, and Butyrate Removal in the Treatment of a Semy-Sinthetic Landfill Leachate on Anaerobic Filter", *Biotech. Bioeng.*, Vol, 33, Pp. 1167-1181. (1989).
- [84] Rittmann, B.E., Bae, W., Namkung, E. and Lu, C.J., "A critical evaluation of microbial product formation in biological processes", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 19, No.

pp. 517-528 (1987).

[85] Schiener, P., Nachaiyasit, S., and Stuckey, D.C., "The production of soluble microbial products (SMP) in an anaerobic baffled reactor: composition, biodegradability and the effect of process parameters", *Environ Technol*, Vol. 19, pp. 391-400 (1998).

[86] Noguera, D.R., Araki, N. and Rittmann, B.E., "Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats", *Biotech. Bioeng.*, 44: 1040-1047 (1994).

[87] Martirani, L.; Giardina, P.; Marzullo, L.; Sannia, J. Reduction of phenol content and toxicity in olive oil mill wastewaters with the ligninolytic fungus *Pleurotus ostreatus*. *J. Wat. Res.* 1996, 30 (8),1914–1918.

[88] Nannipieri, P. Ballag, J.M. Use of enzymes to detoxify pesticide-contaminated soils and waters. *J. Environ. Qual.* 1991, 20, 510–517

[89] Eriksson, K.E.L. Blanchette, R.A. Ander, P. Biodegradation of lignin. In *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*; Timmel, T.E. Eds. Springer-Verlag: Berlin, 1990; 215–232

[90] Archibald S. Paice, M.G. and Jurasek, L. Decolorization of Craft Bleachery Effluent Chromofore by *Trametes versicolor*, *Enzyme and Microbial Technology*, 12:846-853 pp.(1990).

[91] Eckenfelder, W.W. *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Ed; McGraw-Hill International, (1991).

[92] Gujer, W. and Zehnder, A. J. B. "Conversion processes in anaerobic digestion", *Wat. Sci. Tech.* Vol. 15, No. 8/9, pp. 127-167. (1983).

[93] Gregorio Martinez- Garcia, Anbu Clemensis Johnson, Robert T. Bachmann, Ceri j. William, Andrea Burgoyne, Robert G.J Edyvean *Anaerobic Treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with Candida tropicalis- Malezya.* (2008).

[94] Eroğlu E. Eroğlu İ. Gündüz U. Yücel M. Comparison of physicochemical characteristics and photofermentative hydrogen production potential of wastewater produced from different olive oil mills in Western-Anatolia, Turkey (2008).

- [95] El-Gohary, F. Tawfik, A. Badawy, M. M. Ali Potentials of anaerobic treatment for catalytically oxidized olive mill wastewater Giza (2008).
- [96] Sobhi B. Isam S. Ahmad Y. Jacop H. Ahlam S. Reducing the Environmental impact of olive mill wastewater in Jordan, Paletsine İsrail
- [97] F.Ferreire, L. Carvalho, R.Pereira, S.C. Antunes, S.M. Marques, F.Goncalves, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Freitas Biological and Photo-Fenton Treatment of Olive Oil Mill Wastewater Global Nest Journal, Vol 10, No3, pp 419–425, (2008), Portekiz
- [98] Kocaer F. Uçaroğlu S. Başkaya H. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 9 Sayı 2, (2004).
- [99] Ubay, G. & Ozturk, I. Anaerobic treatment of olive mill effluents. Proc. 2nd IAWQ Int. Conf. on Pretreatment of Industrial Wastewaters; Athens, Greece, 16–18 Oct. 1996. Water Sci. Technol., 1997, 36 (2–3), 287–294, (1997).
- [100] Sayadi S. Allouche N. Jaoua M. Aloui F. Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment Unite Bioenergie, Centre de Biotechnologie de Sfax, B.P. 'K' Sfax 3038, Tunisia 1999.
- [101] El-Gohary F. Tawfik A. Badawy M. El-Khateeb M.A. Potentials of anaerobic treatment for catalytically oxidized olive mill wastewater (OMW) National Research Center, Water Pollution Research Dept. El-tahrir St., Dokki, P.O. Box 12622, Giza, Egypt, (2008).
- [102] Panizza M. Cerisola G. "Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes" (2006).
- [103] Gomes H.T. Figueiredo J.L. Faria J.L. "Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater" Portugal, (2007).
- [104] Erkonak H. Söğüt O. Akgün M. "Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation" Turkey, (2008).
- [105] Al-Malah K. Azam M. Abu-Lail N. "Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay" Jordan, (2000).

- [106] Dhaouadia H. Marrot B., “Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process feasibility and performances” Tunisia, (2008).
- [107] El Hajjouji H. Ait Baddi G. Yaacoubi A. Hamdi H. Winterton P. Revel J. Hafidi M. “Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater”,(2007) Marakeş-Morocco
- [108] Khoufi S. Aloui F. Sayadi S. “Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse” (2008)
- [109] Hamdi M. “Termoacidic precipitation of darkly coloured polyphenols of olive mill wastewaters”.*Environ. Technol*;14:495-499, Turkey, (1993)
- [110] Vlyssides, A.G. Loizidou, M., & Karlis, P.K. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *J. Clean. Prod.*, 12 (6), 603–611 (2004).
- [111] Telmini, M. Sanna, M. & Pelosi, N. *Industrie Alimentari*, 15 (11), 123. (1976)
- [112] Tsonis, S.P. & Grigoropoulos, S.G. Anaerobic treatment of olive oil mill wastewater. *Proc. 2nd IAWQ International Symp. on Waste Management Problems in Agro Industries; Istanbul, Turkey, 23–25 Sep. 1992. Water Sci. Technol.*, 28, 35–44 (1993).
- [113] Kestioğlu K., Yonar T., Azbar N., Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40, 2409-2416, Turkey,(2005)
- [114] Curi, K. Velioglu, S.G. & Diyanmandoğlu, V. Treatment of olive oil production wastes. *Treatment and Disposal of Liquid and Solid Industrial Wastes: Proc. 3rd Turkish German Environmental Engineering Symp.*, 189–205 Istanbul, Turkey, July 1979 (ed. Curi, K.), Pergamon Press, Oxford, UK (1980).
- [115] Nelson D.W. Sommers, L.E. “Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter”, in; *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods*, ed: Sparks, D.L., Bartels, J.M., Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1996
- [116] Chen, Y.R. Hashimoto, A.G. "Substrate utilization kinetic model for

- biological treatment processes", *Biotech. Bioeng.* 22: 2081-2095 (1980).
- [117] Avrami, M. "Kinetics of phase change. I. General theory. *Journal of Chemical Physics*", 7, 1103–1112 (1939).
- [118] Avrami, M. Kinetics of phase change. II. Transformation time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8, 212–224, (1940).
- [119] Kloek, W. Walstra, P. & Van Vliet, T. Crystallization kinetics of fully hydrogenated palm oil in sunflower oil mixtures. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77, 389–398 (2000).
- [120] Vanhoutte, B. Dewettinck, K. Foubert, I. Vanlerberghe, B. & Huyghebaert, A. "The effect of phospholipids and water" (2002).
- [121] Vanhoutte, B. Milk fat crystallisation: fractionation and texturisation. PhD thesis, Ghent University (2002).
- [122] Hoyos S. Martinez L. Camacho F. Ramos A. "Cormenzana Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*" (2001).
- [123] Kundu S. ve Gupta, A.K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chemical Engineering Journal*, 122, 93–106 (2006).
- [124] Günay, A. "Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadic,) clinoptilolite", Turkey, (2007)
- [125] J.F. Porter, G. McKay, K.H. Choy, The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single and mixed isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 5863–5885.
- [126] Gunay A, Arslankaya E, Tosun İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, (2006).
- [127] David A. Strom P. James, E. *Environmental Biology for Engineers and Scientists*, 81-85, New Jersey, (2006).
- [128] Zwietering, M.H. DeKoos, J.T. Hasenack, B.E. DeWit, J.C. and Van't Riet, K. "Modeling of bacterial growth as a function of temperature", *Applied And*

Environmental Microbiology, Vol. 57, No. 4, 1094-1101 (1991).

[129] House J.E., Principles of chemical kinetics, 2nd Ed., Academic Press of Elsevier, (2007) USA

[130] Bao-hong G. Zhong-biao, W. Gen-liang, X, Kinetics of aerobically activated sludge on terylene artificial silk printing and dyeing wastewater treatment, J Zhejiang Univ SCI, 5 (4):441-449 (2004).

[131] Singh, K.S. Vıraraghavan, T. 2001, Effect of temperature on bio-kinetic coefficients in UASB treatment of municipal wastewater, Water, Air, and Soil Pollution 136: 243–254, (2002)

[132] Kong H, Wu, Pretreatment of textile dyeing wastewater using an anoxic baffled reactor, Bioresource Technology 99, 7886–7891 (2008)

[133] Günay, A. Su Kimyası ve Kimyasal Temel İşlemler, 200-211, Türkiye, (2005)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi: 29.04.1981

Doğum yeri : Yozgat

Lise: 1995-1999 Manisa Salihli 70. Yıl Sağlık Meslek Lisesi

Lisans: 2000-2005 Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: 2007-Devam ediyor Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enst.
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,
Çevre Müh. Programı

Çalıştığı kurum: 2002-Devam ediyor Sağlık Bak.Balıkesir Göğüs Hst. Sağ.M