EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

ZEYTİN KARASUYUNUN BİYOMETANA DÖNÜŞTÜRÜLMESİNDE FARKLI ANAEROBİK PROSES KONFİGÜRASYONLARININ İNCELENMESİ

Fatih TUTUK

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu:612.01.00

Sunuş Tarihi : 26/08/2008

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri AZBAR

Bornova – İZMİR

Sayın **FatihTUTUK** tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak sunulan "**Zeytin Karasuyunun Biyometana Dönüştürülmesinde Farklı Anaerobik Proses Konfigürasyonlarının İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisans Üstü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve **26/08/2008** tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday **oybirliği/oyçokluğu** ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Jüri Başkanı : Doç. Dr. Nuri AZBAR	.....
Üye : Prof. Dr. Fazilet VARDAR SUKAN	.....
Üye : Prof. Dr. Adem ÖZER	.....

ÖZET

ZEYTİN KARASUYUNUN BİYOMETANA DÖNÜŞTÜRÜLMESİNDE FARKLI ANAEROBİK PROSES KONFİGÜRASYONLARININ İNCELENMESİ

TUTUK, Fatih

Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri AZBAR

Ağustos, 2008, 198 sayfa

Zeytin yetiştiriciliğinin olduğu ülkeler arasında Türkiye İspanya, İtalya ve Yunanistan'ın ardından 4. sırada yer almaktadır. Zeytinyağı üretimi sırasında santrifügasyon basmağındaki yıkama prosesleri sonucu zeytin karasuyu adı verilen atık su açığa çıkmaktadır. Yüksek organik madde ve fenolik bileşik içeriğine sahip olan zeytin karasuyunun kontrolsüz bir şekilde çevreye deşarjı çevresel sorunlar beraberinde getirmektedir. Geniş bir coğrafik alana yayılmış halde bulunan küçük ve orta ölçekli işletmelerde açığa çıkan zeytin karasuyu (ZKS) ekonomik ve çevresel bir sorun oluşturmaktadır ve henüz geçerli bir çözüm öne sürülmemiştir.

Anaerobik biyoteknoloji özellikle organik içeriği yüksek sanayi atıklarının değerlendirilmesi için çok iyi bir alternatiftir. Atık bertarafının yanı sıra değerli bir ürün olan biyogaz üretimi ve kompost gübre eldesi ve çıkış suyunun sulamada kullanılmasının mümkün olması bu teknolojileri cazip kılmaktadır.

ZKS içeriğindeki uzun zincirli organik ve fenolik bileşiklerden dolayı tamamen parçalanamamaktadır. Biyolojik parçalanabilirliğin

düşüklüğü olarak tanımlanan bu durum biyogaz eldesinde de verim kayıplarına yol açmaktadır.

Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB), kabartılmış granüllü anaerobik çamur yatak (EGSB), anaerobik filtre (AFB), anaerobik hibrid (AHB) olmak üzere toplam dört değişik biyoreaktör tipi sürekli çalıştırılarak incelenmiştir. Yukarı akışlı işletme modunda çalıştırılan bu reaktörler besleme suyuna göre iki değişik şekilde işletilmiştir. Bu çalışmanın ilk etabında tüm biyoreaktörler önce hiçbir ön işlemden geçmemiş ham ZKS ile beslenmiştir. İkinci etapta ise seçilen ileri oksidasyon prosesleri ön işlem amacıyla kullanılmış ve bu ön işlemden geçmiş ZKS reaktörlere beslenmiştir. Tüm bu çalışmalarda temel olarak giriş organik madde seviyesi ve hidrolik alıkonma zamanının (HRT) reaktörlerin performansına olan etkisi incelenerek uygun tasarım değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu bağlamda organik yükleme hızına etki eden substrat konsantrasyonu (KOİ) 5, 15, 30, 40, 75 ve 100 g KOİ/L aralığında değiştirilmiş ve hidrolik alıkonma süresi de 10, 7,5, 5 ve 2,5 gün mertebelerinde incelenmiştir. Genel olarak tüm reaktörlerde bu iki parametrenin ayrı ayrı etkisinden ziyade OLR değeri olarak etki ettiği gözlenmiştir. En iyi giderim ve gaz üretiminin 8-10 g KOİ/L.gün aralığında olduğu gözlenmiştir. HRT açısından bakılacak olursa 10 günlük alıkonma süresinde en iyi verimler gözlemlenmiştir. Diğer önemli bir gözlem ise sürekli denemelerde uygun aklimasyon (alışma) protokolü uygulanması halinde inhibisyonun önemli ölçüde ortadan kaldırılabileceği tespit edilmiştir. Bununla birlikte ham ZKS ve çeşitli ön işlemlerden geçmiş ZKS beslemeleri genel olarak karşılaştırıldığında ön işlemlerin çıkış suyu kalite değerleri açısından ham ZKS denemelerine göre daha iyi olduğu görülmüştür. Daha önce 104T366 no'lu, "Zeytinyağ Karasuyunun Biyolojik Parçalanabilirliğinin Fizikokimyasal ve İleri Oksidasyon

Prosesleri İle İyileştirilmesi" adlı, TÜBİTAK projesi kapsamında yapılan denemelerden yola çıkılarak en iyi sonuçları veren ileri oksidasyon işlemleri ($Al_2(SO_4)_3$, US, Fenton, US+H_2O_2, O_3, US+UV+O_3+H_2O_2) sırasıyla ham ZKS' ye uygulanmış ve bu ön işlemden çıkan ZKS besleme suyu olarak kullanılmıştır. Önişlem uygulanmış denemelerde en iyi KOİ giderimi %97 ile hibrid reaktörde fenton denemesinde, en yüksek fenol giderimi ise %90 ile UASB'de görülmüştür. Genel olarak UASB, EGSB, AFB ve AHB reaktörleri arasında çıkış suyu kalite değerler ve performans açısından bir fark bulunmamıştır. Bu bağlamda, herhangi bir dolgu malzemesi gerektirmeyen UASB reaktörünün pratik uygulamalarda 10 günlük HRT ve 10 g KOİ/L. gün organik yükleme hızında kullanılması önerilebilir. UASB reaktörlerinde görülebilecek ani biyomas yıkanması göz önüne alındığında AHB reaktörünün avantajlarından yararlanılması hususu da göz önünde tutulmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Zeytin karasuyu, Anaerobik Biyoteknoloji, Önişlem, Biyoproses Konfigürasyonları, Sürekli Reaktörler, Biyogaz

ABSTRACT

EXAMİNATİON OF DIFFERENT ANAEROBIC BOPROCESS CONFIGURATIONS ON BİOMETHANE PRODUCTION FROM OLIVE MILL EFFLUENT

TUTUK, Fatih

M.Sc in Bioengineering

Supervisor: Assoc. Prof. Nuri AZBAR

August, 2008, 198 pages

Olive oil is nearly totally produced in the Mediterranean region. %75 of the annual production in the world comes from European Union countries around the Mediterranean Sea. Within the olive growing countries in the Mediterranean area Turkey is on the 4th place after Spain, Italy and Greece. The production of olive oil leads to production of solid waste (called as olive cake), and liquid waste (called as olive mill effluent (OME) or black water) as a by-product. Discharging the olive mill effluent containing high organic content without any precautions contributes to environmental pollution. Olive mill has a high organic content furthermore many olive oil producing plants are small scale and they are widen to large geographical areas. For this reason the high costs of a wastewater treatment plants could not be paid by a small-scale plant itself and a valid solution is not suggested yet.

Especially for the treatment of industrial wastewater having a high organic content anaerobic biotechnology is a good and economically feasible alternative. While degradation of organic contents of wastewater a gaining a valuable product like biogas production makes these technologies attractive alternatives.

Because of the long chain organic compound and phenolic compound content, OME could not be degraded totally. This situation is described as weak biodegradability and it results in low yield of biogas production and biodegradability.

Continuous experiments were carried out with upflow anaerobic sludge blanket (UASB), expanded granule sludge blanket (EGSB), anaerobic filter bioreactor (AFB), anaerobic hybrid bioreactor (AHB). Two different operation mode were used for upflow reactor configurations as follows: firstly, raw OME was fed for the first period of the study latter on feeding was carried out by using pretreated OME. In all these studies, mainly the effect of HRT and OLR was evaluated. In this context, COD was varied between 5 and 100 g /L and HRT was varied between 2,5 and 10 days. In general, apart from the single effect of these two parameters, but combined effect of both were noticed. The best removal and biogas production was obtained at an OLR of 8-10 g COD /L.day. In terms of HRT, 10 day was the best one. Other important observation is that the inhibiting effect of OME was not so important if a suitable acclimation protocol was applied. When the results obtained with either raw OME or pretreated OME were compared, it was observed that effluent quality after pretreatment was always better. For continuous experiments the following pretreatment alternatives were chosen: ($Al_2(SO_4)_3$, US, Fenton, US+H_2O_2, O_3, US+UV+O_3+H_2O_2). The best COD removal was obtained in AHB reactor with a pretreatment of Fenton process resulting in a 97% COD. But on the other hand, UASB was the best one in terms of total phenol reduction which was 90%. The effluent quality form all these reactors were almost the same from the practice point of view. The UASB that does not require any packing material could be suggested for real Application with design values of HRT 10 days and OLR 10kg

COD/L.day. On the other hand, considering the risk of biomass wash-out, it could be wise to use hybrid reactor because of its advantage in capturing the suspended solids.

Keywords: Olive Mill Effluent, Anaerobic Biotechnology, Pretreatment, Advanced Oxidation, Bioprocess Configurations, Biogas

TEŞEKKÜR

Son üç yıldır sabır ve inançla benden desteğini esirgemeyen çok değerli danışmanım ve hocam Sayın Doç. Nuri AZBAR'a, laboratuar çalışmalarında ve diğer birçok konuda benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Fatoş Tuba ÇETİNKAYA DOKGÖZ'e ve Tuğba KESKİN'e, bu günlere gelmemi sağlayan ve hep yanımda olan çok sevgili aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET i

ABSTRACT viii

TEŞEKKÜR xi

ŞEKİLLER DİZİNİ xv

ÇİZELGELER DİZİNİ xviii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÖZETİ 5

2.1. Anaerobik Biyoteknoloji 5

2.1.1. Anaerobik Biyoteknolojinin Avantajları 6

2.1.2. Anaerobik Biyoteknolojinin Dezavantajları 6

2.1.3. Biyometan 7

2.1.4. Anaerobik Parçalanma Prosesi 9

2.2. Zeytinyağı Üretimi ve Zeytin karasuyu 11

2.2.1. Zeytin ve Zeytin Ağaçları 11

2.2.2. Dünyada Durum 12

2.2.3. Türkiye'de Durum 14

2.2.4. Zeytin Karasuyu (ZKS) 16

2.2.5. Zeytinyağı Üretimi 16

2.2.6. Zeytin Karasuyunun Özellikleri 21

2.2.7. Zeytinyağı Karasuyunun Bertarafında Pratikte Yaşanan Sorunlar 23

2.2.8. Diğer Önemli Zeytinyağı Üretici Ülkelerindeki Uygulamalar 23

2.2.9. Bazı Çevre Kirliliği Kontrolü Yaklaşımları ve Çıkmazları 25

2.2.10. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Uygulanan Yöntemler 27

2.2.11. Zeytin Karasuyunun Yeniden Kullanılabilirliği 47

2.2.12. Kompostlama 49

3. MATERYAL VE YÖNTEM 51

3.1. Materyaller 51

3.1.1. Çalışma Boyunca Kullanılan Atıksu Örnekleri 51

3.1.2. Mikrobiyal Konsorsiyum 51

3.1.3. Fenol Tayininde Kullanılan Çözeltiler 51

3.1.4. KOI Tayininde Kullanılan Materyaller 51

3.1.5. AKM ve Tayininde Kullanılan Materyaller 52

3.1.6. Besleme ve Bazal Ortam 53

3.1.7. Kullanılan Cihazlar 53

3.2. ANALİTİK YÖNTEMLER 54

İÇİNDEKİLER (Devam)

SAYFA

3.2.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini (Hazır Kitlerle) 54
3.2.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) Tayini (Standart Metod)..... 55
3.2.3. Toplam Fenol Tayini 58
3.2.4. Askıda Katı Madde Tayini (AKM) 60
3.2.5. Uçucu Yağ Asitleri (VFA) Tayini 61
3.2.6. GC Gaz Ölçüm Protokolü..... 69
3.3. Deneysel Çalışmalar 72
3.3.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu 72
3.3.2. Reaktörlerin Hazırlanması 72
3.3.3. İşletme Yöntemi 77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 79
4.1. Karakterizasyon Bulguları 79
4.2. Ham Karasu Denemeleri 81
4.2.1. UASB Deneme Sonuçları 81
4.2.2. AFB Deneme Sonuçları 93
4.2.3. EGSB Deneme Sonuçları 106
4.2.4. AHB Deneme Sonuçları 119
4.3 Ön İşlemden Geçmiş ZKS ile Yapılan Sürekli Beslemeli Denemeler130
4.3.1. UASB Deneme Sonuçları 131
4.3.2. AFB Deneme Sonuçları 141
4.3.3. EGSB Deneme Sonuçları 151
4.3.4. AHB Deneme Sonuçları 161
4.4 Reaktörlerin Karşılaştırılması 171
5. SONUÇ 180
6. EK 1..... 183
7. KAYNAKLAR 192

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2. 1. Anaerobik parçalanma prosesi 9
Şekil 2. 2. Türkiye'de zeytin yetiştiriciliğinde önemli iller ve ağaç sayıları 12
Şekil 2. 3. Zeytinyağı üretim prosesleri (Karasu Raporu,1999) 18
Şekil 2. 4. Vakumlu buharlaştırma metodu akış şeması 31
Şekil 2. 5. EHO yöntemi akış şeması 38
Şekil 3. 1. KOİ kalibrasyon grafiği(1) 57
Şekil 3. 2. KOİ kalibrasyon grafiği (2) 57
Şekil 3. 3. KOİ kalibrasyon grafiği (3) 58
Şekil 3. 4. Toplam fenol tayini kalibrasyon grafiği (1) 60
Şekil 3. 5. Toplam fenol tayini kalibrasyon grafiği (2) 60
Şekil 3. 6. Aseton kalibrasyon grafiği 64
Şekil 3. 7. Bütanol kalibrasyon grafiği 64
Şekil 3. 8. Etanol kalibrasyon grafiği 65
Şekil 3. 9. Asetik asit kalibrasyon grafiği 65
Şekil 3. 10. Propiyonik asit kalibrasyon grafiği 66
Şekil 3. 11. Butirik asit kalibrasyon grafiği 66
Şekil 3. 12. İzobütirik asit kalibrasyon grafiği 67
Şekil 3. 13. Kaproik asit kalibrasyon grafiği 67
Şekil 3. 14. İzokaproik asit kalibrasyon grafiği 67
Şekil 3. 15. Valerik asit kalibrasyon grafiği 68
Şekil 3. 16. İzovalerik asit kalibrasyon grafiği 68
Şekil 3. 17. Heptanoik asit kalibrasyon grafiği 68
Şekil 3. 18. Uçucu yağ asitleri kalibrasyon grafiği 69
Şekil 3. 19. Metan kalibrasyon grafiği 70
Şekil 3. 20. Karbondioksit kalibrasyon grafiği 71
Şekil 3. 21. Hidrojen kalibrasyon grafiği 71
Şekil 3. 22. Kalibrasyon kromatogramı 72
Şekil 3. 23. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak 73
Şekil 3. 24. Anaerobik filtre biyoreaktör 74
Şekil 3. 25. Yükseltilmiş granüllü çamur yatak 75
Şekil 3. 26. Anaerobik hibrid biyoreaktör (AHB) 76

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

SAYFA

Şekil 4. 1 UASB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi 83
Şekil 4. 2 Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi..... 85
Şekil 4. 3 Fenol miktarının zamanla değişimi 88
Şekil 4. 4. % Renk gideriminin zamanla değişimi..... 90
Şekil 4. 5. % tepe gazı değerleri 92
Şekil 4. 6. Anaerobik filtre biyoreaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi 94
Şekil 4. 7. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişim..... 97
Şekil 4. 8. %Fenol gideriminin zamanla değişimi 100
Şekil 4. 9. % Renk giderimi..... 102
Şekil 4. 10. % Tepe gazı öçümleri..... 104
Şekil 4. 11. EGSB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi 107
Şekil 4. 12. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi..... 110
Şekil 4.13. %Fenol gideriminin zamanla değişimi 113
Şekil 4. 14. % Renk giderim..... 116
Şekil 4. 15. % Tepe gazı ölçümleri..... 118
Şekil 4. 16. AHB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre %KOİ giderimin değişimi 120
Şekil 4. 17. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi..... 122
Şekil 4. 18. %Fenol gideriminin zamanla değişimi 125
Şekil 4. 19. % Renk giderimi..... 127
Şekil 4. 20. % Tepe gazı ölçümleri..... 129
Şekil 4. 21. UASB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası) 132
Şekil 4. 22. UASB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)..... 134
Şekil 4. 23. UASB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)..... 136
Şekil 4. 24. UASB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası) 138
Şekil 4. 25. UASB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası)..... 140
Şekil 4. 26. AFB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası)..... 142
Şekil 4. 27. AFB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)..... 144
Şekil 4. 28. AFB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)..... 146

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

SAYFA

Şekil 4. 29. AFB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası) 148
Şekil 4. 30. AFB reaktörde % tepe gazı değerleri (ön işlem sonrası) 150
Şekil 4. 31. EGSB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası) 152
Şekil 4. 32. EGSB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası) 154
Şekil 4. 33. EGSB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası) 156
Şekil 4. 34. EGSB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası) 158
Şekil 4. 35. EGSB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası) 160
Şekil 4. 36. AHB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası) 162
Şekil 4. 37. AHB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası) 164
Şekil 4. 38. AHB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası) 166
Şekil 4. 39. AHB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası) 168
Şekil 4. 40. AHB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası) 170
Şekil 4. 41. Ham ZKS belemeleri için organik yükleme hızlarına bağlı olarak besleme suyundaki (giriş) ve reaktörlerdeki (çıkış) KOİ konsantrasyonlarının değişimi 172
Şekil 4. 42. Ham karasuyla yapılan denemelerdeki KOİ giderim verimlerinin organik yükleme hızı seviyelerinde karşılaştırılması (OLR1→ 5 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR2→ 15 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR3→ 30 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR4→ 40 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR5→ 75 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR6→ 100 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR7→ 50 gKOİ/L, 7.5 gün HRT, OLR8→ 50 gKOİ/L, 5 gün HRT, OLR9→ 50 gKOİ/L, 2.5 gün HRT, OLR10→ 85 gKOİ/L, 2.5 gün HRT,) 174
Şekil 4. 43 EGSB reaktörde KOİ giriş ve çıkışına göre organik yükleme hızlarındaki değişimlerin karşılaştırılması 175
Şekil 4. 44. Organik yükleme hızına karşı KOİ giriş ve % KOİ giderimlerindeki değişim 176
Şekil 4. 45. Hidrolik alıkonma süresine karşı KOİ giriş ve % KOİ giderimlerindeki değişim 176
Şekil 4. 46. En iyi giderim verimindeki ham karasu denemesiyle ileri oksidasyon denemelerinin KOİ sonuçlarının karşılaştırılması 177

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2. 1. Dünya zeytinyağı üretim, ihracat, tüketim ve ithalatı 13
Çizelge 2. 2. Yıllara göre zeytin ve zeytinyağı üretimi (DİE,2001) 16
Çizelge 2. 3. Sıkma ve 3-fazlı sistemden çıkan karasuyun kirlilik karakteristikleri (Vlyssides *ve ark*, 2004) 20
Çizelge 2. 4. Üretim teknolojisine bağlı olarak karasu miktarı ve özellikleri (Avrupa Birliği Komisyon Raporu, 1992) 21
Çizelge 2. 5. Karasuyun kirlilik özellikleri (Pompei ve Codovolli, 1974, Fiestas, 1981, Işıklı, 1992, Steegmans ve Ammar, 1992 Hamdi, 1993, Andreozzi *ve ark*, 1998, Mekki, 2007, Santi *ve ark*, 2007) 22
Çizelge 3. 1. KOİ tayininde standart eğrinin oluşturulması 56
Çizelge 3.2. Fenol tayininde standart eğrinin oluşturulması 58
Çizelge 3. 3. VFA kalibrasyon dataları 63
Çizelge 3. 4. GC gaz ölçüm kalibrasyonları 70
Çizelge 4. 1 Farklı dönemlerde de alınmış zeytin karasuyuna ait karakterizasyon çalışmaları 80
Çizelge 4. 2. UASB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri 86
Çizelge 4. 3. AFB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri 98
Çizelge 4. 4. EGSB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri 111
Çizelge 4. 5. AHB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri 123
Çizelge 6. 1. Reaktör konfiüresyonlerının ANOVA sonuçları 183
Çizelge 6. 2. UASB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları 184
Çizelge 6. 3. AFB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları 185
Çizelge 6. 4. EGSB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları 186
Çizelge 6. 5. AHB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları 187
Çizelge 6. 6. UASB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün) 188
Çizelge 6. 7. AFB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün) 189
Çizelge 6. 8. EGSB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün) 190
Çizelge 6. 9. AHB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün) 191

1. GİRİŞ

Tüm dünyada sağlık açısından önemli avantajları nedeniyle zeytinyağı tüketimi her geçen gün artmaktadır. Tüketimi sırasında son derece sağlıklı bir imaja sahip olan zeytinyağı ne yazık ki üretimi sırasında önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Dünya zeytinyağı üretimi sıralamasında önemli bir yerde bulunan ülkemizde zeytincilik sektörü tahmini 95 milyon zeytin ağacı ile önemli bir tarım, ticaret ve sanayi istihdam alanıdır. Akdeniz ülkeleri arasında İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra Tunus'la birlikte dördüncü sırayı paylaşan Türkiye'de zeytin ağacı sayısı yaklaşık 88 milyon, zeytinyağı üretimi ise 1988 -1999 yılları arasındaki 11 ayrı kampanya döneminde en az 35 000 ton en fazla 200 000 ton, ortalama 90 000 ton ve ortanca değer ise 60 000 ton/kampanya olarak verilmektedir (Aksu, 2000). Ege ve Marmara Bölgesindeki en önemli zeytinyağı üreticisi illerimiz Balıkesir (34500 ton), Manisa (28453 ton), Aydın (27638 ton), Muğla (20879 ton), İzmir (20656 ton) ve Çanakkale'dir (19918 ton) (Tunalıoğlu, 1994). Bu rakamlardan ülkemizde de zeytin döneminde ortalama 1,0-1,3 milyon m^3 karasuyun alıcı ortamlara deşarj edildiğini söylemek mümkündür.

Zeytinyağı üretiminin yoğun olarak yapıldığı Akdeniz ülkelerinde yılda ortalama 30 milyon m^3 karasuyun çevresel ortamlara deşarj edildiği sanılmaktadır (Beccari *ve ark*, 1996). Zeytinyağı sıkma teknolojisine bağlı olarak oluşan sıvı atık kısmı değişmekle birlikte genel olarak 1 ton zeytin için 1 ton sıvı atık ya da karasu oluştuğu söylenebilir. Bu yaklaşımla yukarıda iller bazında verilen zeytinyağı üretim miktarları aynı zamanda yine bu önemli iller bazında karasu probleminin boyutunu da yansıtmaktadır. Türkiye genelinde tam kapasite zeytinyağı üretimi baz

alındığında 1,0-1,3 milyon m^3 karasuyun çevresel ortamlara deşarj edildiğini söylemek mümkündür.

Zeytinyağı üretiminde genellikle kullanılan Klasik (Baskılı) ve Kontinü (Sürekli) sistemlerde zeytinin temizlenmesi, ezilmesi, hamurun sıkılması ve yağın karasudan ayrılması esastır. Ancak klasik sistemde kullanılan taş değirmen ve pres yerine kontinü sistemde metal değirmen, dövücüler ve santrifüj yer almaktadır. Karasuyun yarattığı çevre kirliliğini azaltmak amacıyla 1970'li yıllarda ortaya çıkan bu 3-fazlı kontinü sistem yerine zeytinyağı eldesi dışında karasuyu pirina ile karıştırarak veren 2-fazlı sistemlere ülkemizde de yer yer geçildiği gözlenmektedir. Zeytinyağı üreticisi olan Akdeniz ülkelerinde (Ör.İspanya ve İtalya) çevre dostu olarak tanımlanan 2-fazlı kontinü sistemlerde ise karasu pirinadan ayrılmadığından bir ton zeytinden yaklaşık 800-950 kg sulu pirina oluştuğu kabul edilmektedir (Azbar *ve ark*, 2002).

Organik kirlilik açısından bakıldığında karasu evsel atıksuya göre ortalama 200 misli daha konsantre bir kirlilik yükü içermektedir. Ortalama 90-120 gün süren zeytinyağı üretim dönemlerinde Türkiye nüfusunun 35 misline eşdeğer bir kirlilik hiçbir işlem görmeden alıcı ortamlara deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Zeytin üretimin yapıldığı bölgeler genellikle turizm açısından da gözde olan Marmara, Ege ve Akdeniz bölgeleridir. Ne yazık ki zeytinyağı üretiminin en bol yapıldığı bu illerimiz aynı zamanda turizm açısından en çok tercih edilen ve turizm gelirinin en yüksek olduğu bölgelerimizde yer almaktadır. Bu açıdan bakıldığında da zeytinyağı üretim atıkları turizm gelirleri açısından önemli bir risk teşkil etmektedir.

Ülkemizde Çevre Kanunu çerçevesinde çıkarılan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde zeytinyağı sektörünün atık sularına ait alıcı

ortam standartları tanımlanmıştır. Ancak, bu sektörde faaliyet gösteren işletmelerin büyük kısmı, küçük kapasiteli işletmeler olup, zeytin rekoltesine göre çalışmakta, üretime başlama ve bitiş tarihleri, üretim kapasiteleri büyük değişiklik göstermekte ve işletmelerin büyük kısmı küçük yerleşim birimlerinde yer almaktadır. Bu nedenle yönetmelikte verilen deşarj standartlarının sağlanmasına yönelik arıtma tesisleri kurulması, özellikle küçük işletmeler için teknik ve ekonomik açıdan mümkün olmamaktadır. Ülkemizde yıllık 1,0-1,3 milyon m^3 zeytin karasuyunun, arıtılmaksızın alıcı ortamlara verildiği, kontinü sistem işletmelerin giderek artması ile de bu sorun daha da büyümektedir. Bu nedenle çevre değerlerimizin korunması ve kirliliğin önlenmesine yönelik olarak, ülkemizde mevcut zeytinyağı işletmelerinden kaynaklanan atıksuların, alternatif bertaraf yöntemleri ve ülkemiz şartlarında uygulanabilirliğinin belirlenmesi gerekmektedir (Durucan ve Gördük, 2002).

ZKS'nin kimyasal ya da ileri oksidasyon yöntemleri ile organik içeriğinin ve toksik madde bileşenlerinin giderilmesi üzerine çalışmalar literatürde yer almaktadır. Anaerobik biyoteknolojik arıtım umut vaat eden ve elde edilen biyogaz olan son ürün nedeniyle ekonomik olarak da katkı sağlayan bir yöntemdir. Ancak anaerobik mikroorganizmalar için ZKS içeriğindeki fenolik madde miktarı toksik etkisi nedeniyle inhibisyona neden olmaktadır. (Beccari ve ark, 1998; Borja *ve ark*, 1995; Hamdi *ve ark*, 1992). Biyolojik parçalanabilirlikleri düşük olan atıksular için Fenton ve Fotofenton prosesleri gibi ileri oksidasyon yöntemleri gelecek vaat eden teknolojilerdir. İleri oksidasyon yöntemleri reaktif bir ara ürün olan ve oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikali ($OH^{\cdot}$) oluşumu gerçekleşen proseslerdir. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton peroksidasyonunda demir-katalizli H_2O_2 dekompozisyon reaksiyonu

gerçekleşir. Fenton reaktifi demir tuzu ve hidrojen peroksitten oluşmaktadır. Fenton prosesi konsantrasyon ve orijininden bağımsız olarak her türlü atıksularda uygulanabilir. Özellikle zeytin karasuyu gibi sezonsal atıksuların anaerobik biyoreaktöre verilmeden önce biyolojik parçalanabilirliğinin arttırılması için uygulanabilecek bir yöntemdir.

İleri oksidasyon yöntemlerinden UV (Ultraviyole), US (Ultrasound) ve ozonla muamele de temel olarak uygulandığı atıksuda OH radikali oluşmasının sağlayarak Biyolojik degradasyona neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarla tek başlarına kullanılarak organik madde indirgenmesi ve fenolik madde giderilmesi üzerine etkili prosesler oldukları anlaşılan bu proseslerin ikili ya da daha fazla gruplar halinde kombinasyonunun daha etkili giderim verimleriyle sonuçlandığı görülmüştür.

Zeytin karasuyunun anaerobik olarak değerlendirilmesi hem bu atıksuyun bir kaynak olarak değerlendirilmesi hem de enerji üretiminin sağlanması oldukça önemlidir. Ancak anaerobik mikroorganizmalar için hem yüksek organik madde hem de toksik bileşen içermesi verimi düşürücü olumsuz bir etkendir. Bu nedenle zeytin karasuyunun anaerobik biyoreaktöre verilmeden önce ön işleme tabi tutulması hem biyolojik parçalanabilirliğin arttırılması hem de toksik bileşenlerin giderilmesi açısından biyogaz üretimine önemli derecede katkıda bulunacaktır. Kimyasal arıtım ve ileri oksidasyon yöntemleri toksik madde giderimi ve organik bileşenlerin indirgenmesi açısından uygulandığında yüksek giderim verimleriyle sonuçlanan proseslerdir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Anaerobik Biyoteknoloji

Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımında kullanılan anaerobik arıtma teknolojisi yaklaşık yüz yıl önce kullanılmaya başlanan eski bir teknolojidir (McCarthy, 1982). Atıktaki enerjinin geri kazanımına olan ilginin artması, aerobik arıtma sırasında ortaya çıkan çamurun fazla olması ve bunun yarattığı çevre sorunları anaerobik biyoteknolojiye olan ilginin artmasına neden olmuştur. Başta tarımsal ve gıda endüstrisi atıkları olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilir maddeler ihtiva eden karbonlu atıkların anaerobik olarak arıtılması mümkündür.

Anaerobik arıtma, organik materyalin çevre dostu uygulamalarla bertarafı yanında enerji üretimi sağlaması bakımında da günümüzün güncel konularındandır. Anaerobik arıtma, kompleks ve askıda organik maddelerin havasız ortamda ayrışma esasına dayanan ve bu sırada meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir prosestir. Prosesin başrol oyuncuları havasız ortamda yaşayan bakterilerdir.

Aerobik (havalı) sistemler enerji maliyetlerinin hızla artmaya başladığı 1970'li yıllara kadar atıksu arıtımında en çok kullanılan sistemlerdi. Artan enerji maliyetleri, mevcut arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme giderleri bakımından yeniden incelenmesini gündeme getirmiş ve çevre sorunlarının çok büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, yatırım ve işletme maliyetlerinde sağladığı büyük üstünlüklerinden dolayı, dünyanın birçok bölgesinde anaerobik biyoteknolojinin katı-sıvı bütün organik maddelerin bertarafında kullanımı giderek artmıştır.

2.1.1. Anaerobik Biyoteknolojinin Avantajları

Geleneksel aktif çamur yöntemiyle kıyaslandığında anaerobik arıtma şu temel avantajları sağlar (Lettinga, 1995; Speece, 1996):

1. Teknik olarak basit ve yatırımı düşük reaktörlerde gerçekleştirilir.
2. Enerji kullanmaz, hatta biyogaz şeklinde faydalı enerji üretir.
3. Yeni reaktör teknolojisi ile yüksek hidrolik yükleme ve bunun sonucu olarak daha düşük reaktör hacmi mümkün olmaktadır.
4. Besin gereksinimi geleneksel aktif çamur yöntemine göre daha düşüktür; KOİ:N:P oranı 750:5:1 oranlarında tutulabilir.
5. Substratın büyük bölümü biyogaza dönüştüğünden, çamur üretimi oldukça düşüktür.
6. Anaerobik reaktörlerdeki mikroorganizmalar, uzun süre karbon kaynağı beslemeden aktivitelerini koruyabilmektedirler Bu, mevsimsel çalışan şeker, gıda, konserve gibi endüstriler için anaerobik teknolojiyi cazip kılmaktadır.
7. Aerobik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanmasını sağlayabilir.
8. Sezonluk işletime uygundur.
9. Klorlu organik toksisitenin düşürülmesini sağlar
10. Azot ve fosfor sağlama masraflarını düşürür.

2.1.2. Anaerobik Biyoteknolojinin Dezavantajları

1. Organik yük bakımından seyreltik veya karbonhidrat içerikli atıksularda alkalinite probleminden dolayı uzun start-up zamanına ihtiyaç duyulabilir.

2. Bazı durumlarda çıkış suyu deşarj için uygun olmayabilir.
3. $35^{o}C$ sıcaklığın sağlanamaması ve seyreltik atıksu koşullarında düşük metan üretimleri gözlenir.
4. Koku ve sülfit oluşumuna neden olabilir.
5. Nitrifikasyon mümkün değildir.
6. Düşük sıcaklıklarda düşük kinetik hızlar gerçekleşir.
7. Yüksek biyomass aktivitesi için yüksek amonyum konsantrasyonlarına (40–70 mg/L) ihtiyaç duyulur (Speece,1996).

2.1.3. Biyometan

Yeryüzünde kömür rezervlerinin, doğal gazın ve kömürün sayılı yıl ömürleri kalması; buna karşılık miktarı sürekli artan tek kaynağın ise ev veya endüstriyel kaynaklı atıklar olmasından hareketle, çeşitli araştırma merkezlerinde enerji açığının, artıkların değerlendirilmesi ile kapatılması yolunda yoğun çabalar harcanmaktadır. Böylece bir taraftan enerji sorunu bir nebze olsun çözümlenirken, diğer taraftan çevre kirliliğini önleme imkanı sağlanacaktır.

Yoksul ülkelerde yerel olanaklarla yapılan ilkel üretim girişimlerinin yanı sıra, zengin ülkelerde biyogaz teknolojisi endüstriyel anlamda da uygulanmaktadır. Biyokütle enerjisinin sanayileşmiş ülkelerdeki birincil enerji kaynağı tüketimindeki payı genel olarak %3' ün altıda ise de bazı ülkeler bu kaynağı önemli ölçüde kullanmaya başlamıştır. Örneğin Finlandiya %15, İsveç %9, ABD %4, eski SSCB ülkeleri %3-4 oranında biyokütle enerjisi kullanmaktadır. ABD ve Avrupa ülkelerinde çeşitli büyüklüklerde binlerce işleyen tesis vardır ve sayıları hızla artmaktadır (Demirer *ve ark.*, 2001).

Organik atıklar oksijensiz ortamda biyolojik süreçlerle parçalanmak suretiyle; CH_4, CO_2, NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülürler. Bu oluşan gaz ürünlerine "biyogaz" denilmektedir. Biyogaz; renksiz, havadan hafif, havaya karşı yoğunluk oranı 0,83 ve oktan sayısı 110 olan, parlak mavi bir alevle yanan, ana bileşenleri metan ve karbondioksit olan az miktarda hidrojen, azot ve hidrojen sülfürden oluşan bir karışımdır. Bu gazın ısıl değeri 5000 kcal/m^3'ün üzerindedir. Metan gazının kendisi toksik değildir ve kokusuzdur. Ancak, üretim esnasında meydana gelen kükürtlü hidrojen nedeniyle biyogaz kokulu bir gazdır.

Biyogaz üretimi, kendi üretimi sonucu arta kalan bitkisel ve hayvansal artıkları değerlendirerek enerji sağlama yoludur. Diğer bir ifade ile çiftçi ya da üretici yine eski hammaddesini kullanmakta, fakat daha yararlı ve elverişli bir enerji kaynağına kavuşmaktadır. Bununla da kalmamakta, biyogaz üretiminden sonra bitkisel ve hayvansal artıklar gübre değerleri artmış olarak tarım topraklarına verilebilmektedir.

Metan fermantasyonu doğada karbon çevrimi ve diğer çevrimler için çok önemlidir. Çünkü metan fermentasyonunda kompleks organik maddeler CO_2 ve CH_4 gazına parçalanarak çok az miktarda bakteri kütlesine dönüşmektedir. Bu şekilde büyük miktarda organik maddeler parçalanarak enerjilerini CH_4 gazında yoğunlaştırmaktadır.

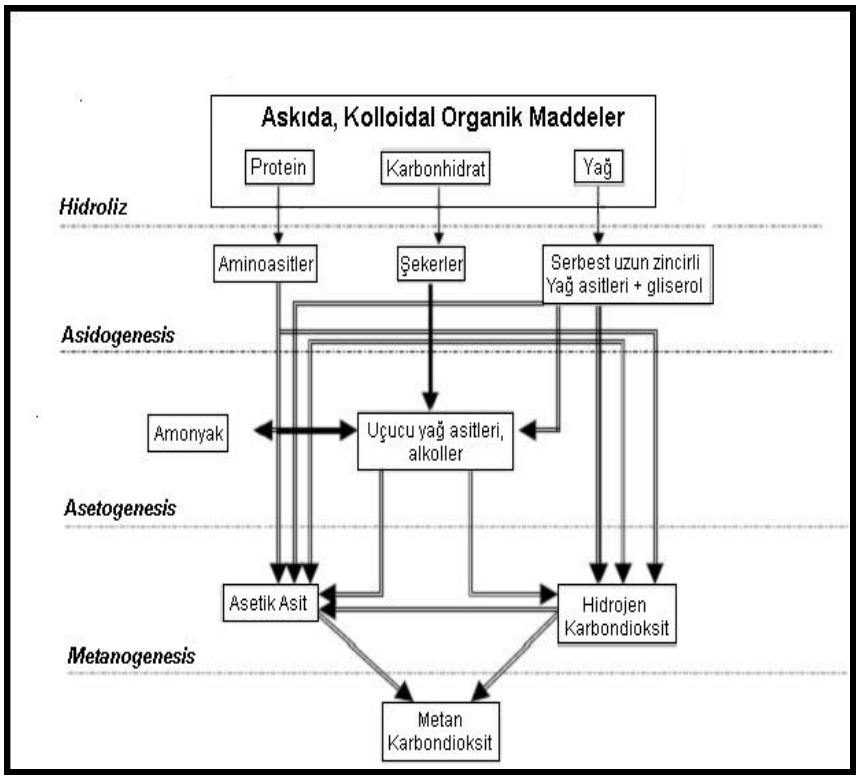
Genel Olarak Biyogaz;

- Ucuz - çevre dostu bir enerji ve gübre kaynağıdır.
- Atık geri kazanımı sağlar.
- Biyogaz üretimi sonucunda hayvan gübresinin kokusu hissedilmeyecek ölçüde yok olmaktadır.

• Hayvan gübrelerinden kaynaklanan insan sağlığını ve yeraltı sularını tehdit eden hastalık etmenlerinin büyük oranda etkinliğinin kaybolmasını sağlamaktadır.

• Biyogaz üretiminden sonra atıklar yok olmamakta üstelik çok daha değerli bir organik gübre haline dönüşmektedir (EİE, 2007).

2.1.4. Anaerobik Parçalanma Prosesi



Şekil 2. 1. Anaerobik parçalanma prosesi

Anaerobik parçalanma prosesi temel olarak 4 aşamada meydana gelir:

- Hidroliz; kompleks organik maddelerin çözünmüş organik bileşiklere dönüşümü,
- Asidogenezis; çözünmüş organik bileşiklerin uçucu yağ asitleri ve CO_2'ye dönüşümü,
- Asetogenezis; uçucu yağ asitlerinin asetat ve H_2'ye dönüşümü,
- Metanogenezis; asetat ve CO_2+H_2'nin metan gazına dönüşümüdür (Reith *ve ark.* , 2003) .

Kompleks yapıdaki organik maddelerin anaerobik ayrışması yedi alt adımda gruplandırılabilir:

1. Protein, yağ ve karbonhidratların hidrolizi
2. Şeker ve aminoasitlerin fermentasyonu
3. Uzun zincirli yağ asitleri ve alkollerin havasız oksidasyonu
4. Ara ürünlerin havasız oksidasyonu
5. Karbondioksit ve hidrojenden asetat üretimi
6. Asetatın metana dönüşümü
7. Hidrojenin metana dönüşümü

Kompleks bir atığın anaerobik arıtımındaki reaksiyon hızı, çözünmez hızının halde olan fakat biyolojik olarak ayrışabilen moleküllerin parçalanma hızının yanı sıra reaktördeki bakteri tipine ve atığın özelliklerinin bir fonksiyonu olan besi maddesi dönüşüm verimi ile reaktörün pH ve sıcaklığına bağlıdır.

2.1.4. Organik Yükleme Hızı

Yüksek organik yükleme hızı anaerobik proseslerin en önemli avantajlarından biri olmasının yanında tüm işletme gereksinimlerinin temelidir. Anaerobik prosesler için oksijen transfer limiti söz konusu

olmadığından ve uygun immobilizasyon ile biyomas kalınlığı da bir problem teşkil etmediğinden organik yükleme hızı anaerobik proseslere çok daha yüksek olabilir.

Organik yükleme hızı reaktöre giren organik madenin ve hidrolik alıkonma süresinin bir fonksiyonudur (Denklem 1.).

$$OLR = \frac{C}{HRT} \qquad \text{(Denklem 1.)}$$

Organik yükleme hızı, belseme konsantrasyonu ve/veya hidrolik alıkonma süresi değiştirilerek ayarlanabilir.

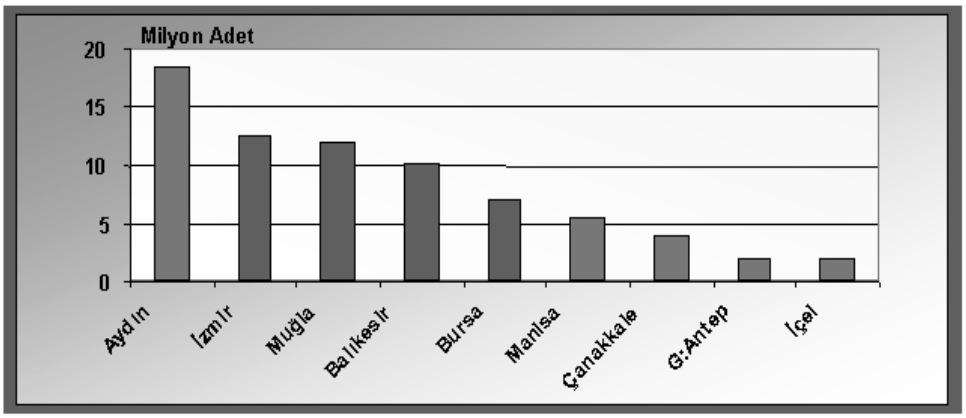
2.2. Zeytinyağı Üretimi ve Zeytin karasuyu

2.2.1. Zeytin ve Zeytin Ağaçları

Zeytin ağacı binlerce yıldan beri var olan, Akdeniz ülkelerinin ve uygarlığının simgesi, tüm kutsal kitapların ağacıdır. Medeniyetler boyu insanlara öncülük etmiş onlara emek ve sabrı öğretmiştir.

Zeytin ağacı insanların bakış açılarını etkileyerek yaşam biçimlerine yön vermiştir. Zeytin meyvelerinden çıkarılan yağ farklı dünya uygarlıklarında (Girit, Mısır, Semit, Hitit, Yunan, Roma) ve Yunan mitolojilerinde yer alarak, insanların onu inanılmaz ölçülerde kullanmasına neden olmuştur. Zeytin ağacının yabanisi olan delicenin ilk nerede ve kimler tarafından kültüre alındığı konusunda çok değişik savlar olmakla birlikte tarihi bilgiler anayurdunun Anadolu olduğunu destekleyici niteliktedir.

Zeytin herdem yeşil, uzun yıllık bir meyve ağacıdır. Meyvesi doğasından gelen acılık maddesi nedeniyle doğrudan değil mutlaka işlenerek tüketilmektedir. Bu nedenle de zeytin meyvesi yağlık ve sofralık olarak ayrılır. Yağlık zeytinin işlenmesi ile elde edilen bitkisel yağa **zeytinyağı** denir ve zeytin ağacının meyvesinin (her zeytin meyvesi yaklaşık ağırlığının %20-30'u kadar yağ içerir) normal iriliğini aldığı ve yağ teşekkülünün en yüksek seviyeye ulaştığı dönemde hasat edilerek çeşitli fiziksel metodlarla yağın çıkarılması zeytinyağı sektörünü oluşturur. Bitkisel yağlar içerisinde fiziksel metodlarla üretilebilen tek yağ olması zeytinyağına verilen bir ayrıcalık gibidir (Tunalıoğlu, 2002).



Şekil 2. 2. Türkiye'de zeytin yetiştiriciliğinde önemli iller ve ağaç sayıları

2.2.2. Dünyada Durum

Dünyada zeytin alanları 30–40 derece enlemler arasında yayılım göstermekte ve toplam 35 ülkede tarımı yapılmaktadır. Ağaç varlığının %98'i Akdeniz'e kıyı olan ülkelerde yer almakta ve yaklaşık 13 milyon ton olan dünya dane üretiminin büyük bir miktarı yine Akdeniz'e kıyı olan ülkelerde gerçekleştirilmektedir. Dünya dane zeytin üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus ilk beş ülke olarak yer alırken zeytinyağı üretiminde bu sıralamada Türkiye, Tunus ile sırasını

değiştirmektedir. Dünya zeytinciliğindeki büyük üretici ülkeler AB çatısı altındadır. Avrupa Birliği ülkelerinden sonra diğer zeytinci Akdeniz ülkeleri arasında Türkiye, Tunus, Fas, Cezayir, Libya, Mısır, Ürdün, Suriye; Amerika kıtasında ise ABD ve Arjantin'de zeytin ağacı mevcuttur. AB'de ortak tarım politikası çerçevesinde 1966 yılından bu yana uygulanan zeytinyağı piyasa organizasyonu, İtalya ile başlayan oluşumuna 1981 yılında Yunanistan,1986 yılında İspanya ve Portekiz'in tam üyeliğe geçmesi ile daha da güçlenmiş ve kendi kendine yeterli duruma gelmiştir.

Çizelge 2. 1. Dünya zeytinyağı üretim, ihracat, tüketim ve ithalatı

	ÜRETİM	**İHRACAT**	**TÜKETİM**	**İTHALAT**
DÜNYA	2143	390,7	2158,3	411,4
İSPANYA	690	68	465	32,3
İTALYA	504,6	123	673,5	89,6
YUNANİSTAN	339	8,4	230	0
AB	1232,7	202,2	1548,3	128,3
TUNUS	150	110	53,5	0
TÜRKİYE	99	36,4	62,2	0
SURİYE	92	5,1	69,2	0
FAS	52	7,1	45,5	1,4

Kaynak: Uluslararası Zeytinyağı Konseyi

AB ülkeleri, dünya zeytinyağı ekonomisinin yaklaşık %60'ına sahiptirler. Çünkü büyük üretici, tüketici, ithalatçı ve ihracatçı ülkeler içerisinde İspanya, İtalya ve Yunanistan önemli bir yere sahiptir. Bu ülkelerin en büyük özelliği ise AB'nin koruma politikalarından yararlanarak zeytinyağı sektörlerini güçlendirmiş olmalarıdır. Son yıllarda dünya zeytinyağı üretimindeki artış ile birlikte talep de olumlu yönde gelişerek dünya tüketiminde artış görülmektedir. Dünya zeytinyağı tüketiminde % 71'lik pay ile yine AB önemli bir konumdadır. AB iç tüketiminde ilk sırada İtalya olup onu İspanya, Yunanistan ve Fransa

izlemektedir. Geleneksel üretici ve tüketicilerin dışında son yıllarda Uluslararası Zeytinyağı Konseyinin yoğun tanıtım kampanyalarının etkisiyle ABD, Japonya, Kanada, Avustralya, Arjantin ve Brezilya'da tüketimin arttığı görülmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde nüfus ve alım gücünün yükselmesi ile dünya zeytinyağı tüketiminin artması beklenmektedir.

Zeytin üretiminin Akdeniz havzasında yer alan ülkelerde ekonomik olarak yürütülüyor olması ticaretinde de sınırlı sayıda ülkenin söz sahibi olmasına neden olmuştur. AB, dünya zeytinyağı ihracatının %52'sini ithalatının ise %31'ini oluşturmaktadır. AB'nden sonra dünya ihracatında sırayı %28 ile Tunus %9 ile Türkiye alırken, ithalatta ise ABD, Brezilya, Avustralya, Kanada ve Japonya önemli ülkeler olarak sıralanmaktadır.

Son yıllarda dünyada giderek artan sağlık bilinci ve doğal yollarla üretilmiş olan gıdalara talebin artması, zeytinyağı tüketiminde kaliteye yönelinmesini ve zeytinyağının kaliteli üretilmesini teşvik etmektedir. Böylece ülkeler gelecekteki mevcut pazar paylarını korumak ve yeni pazarlara girebilmek için kaliteli üretim yapmaya gayret göstermektedirler (Tunalıoğlu,2002).

2.2.3. Türkiye'de Durum

Türkiye'de Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde zeytin ağacı yetiştirilmektedir. 2001 yılı verilerine göre, ülkemizde 98 milyon ağaç bulunmakta, bunların % 91'i meyve veren ağaçlardan oluşmaktadır. Bu ağaçların %75'i Ege, % 9,3'ü Marmara, % 14'ü Akdeniz, %1,7'si Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunmaktadır.

Son yıllarda zeytin yetiştiriciliği büyük plantasyonlarda tüm kültürel işlemlerin uygulanmasıyla yapılmaktaysa da; ülkemiz zeytinlikleri genellikle eğimi yüksek alanlarda ve doğal florada bulunan yabani zeytin (delice) üzerine aşılanarak kültüre alınmış zeytinliklerden oluşmaktadır.

Ortalama 99 bin ton zeytinyağı üretimi ile dünya üretiminin %4,6'sını, %36,4 bin ton ihracatla dünya ihracatının %10'unu karşılayan Türkiye, %2,8 tüketim oranı ile dünya tüketiminin de üretici ülkeler arasında en son sıralarda yer almaktadır. Bu durum kişi başına düşen tüketimde de göze çarpmaktadır. Kişi başına tüketim zeytin üreticisi ülkelerden Yunanistan'da 21, İspanya'da 12, İtalya ve Tunus'ta 9 kg iken Türkiye'de yıllık 0,9 kg tüketilmektedir. Bunun nedenleri arasında diğer bitkisel yağlara göre zeytinyağında fiyatın yüksekliği ve özellikle zeytin üretimi yapılan bölgeler dışındaki halkın bu yağı tüketmeye alışkanlığının olmaması gelmektedir.

Zeytinyağının çiğ olarak yenilebilen bir yağdır ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan natürel olarak tüketilmeye elverişli olarak elde edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle Zeytinyağı Sanayi kaliteli zeytinyağı üretiminde büyük rol oynamaktadır. Türkiye'de 1984 yılından sonra zeytinyağı sanayi modern kontinü santrifüj sistemlerinin ilavesiyle kendini yüzde yetmiş beş oranında yenilemiştir. Sanayinin ülkemizde büyük oranda yenilenmiş olması üretilen zeytinyağının kantite ve kalitesine olumlu etkide bulunmuştur. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi'nce tespit edilen zeytinyağı kampanyası, hasadın başladığı 1 Kasım tarihinde başlamakta ve bir yıl sonra 31 Ekim tarihinde tamamlanmaktadır. Ülkemiz de bu kampanya tarihlerine uyum göstermektedir (Tunalıoğlu,2002).

Çizelge 2. 2. Yıllara göre zeytin ve zeytinyağı üretimi (DİE,2001)

YILLAR	Toplam Ağaç Sayısı (1000ad.)	Dane Üretimi (Ton)	Yağlık Zeytin Üretimi (Ton)	Zeytinyağı Üretimi (Ton)
1991/92	87.705	640.000	459.000	60.000
1992/93	87.088	750.000	519.000	56.000
1993/94	87.163	550.000	350.000	48.000
1994/95	88.147	1.400.000	1.050.000	160.000
1995/96	87.581	515.000	309.000	45.000
1996/97	89.740	1.800.000	1.365.000	200.000
1997/98	95.700	520.000	320.000	40.000
1998/99	93.450	1.650.000	1.220.000	200.000
1999/00	95.500	600.000	420.000	70.000
2000/01	97.770	1.800.000	1.260.000	180.000
2001/02	99.000	600.000	400.000	65.000
2002/03		1.800.000	1.278.000	210.000

2.2.4. Zeytin Karasuyu (ZKS)

Zeytin karasuyu zeytin meyvesinden yağın ekstraksiyonu sırasında açığa çıkan yüksek derecede kirletici özelliğe sahip bir atıksudur. Akdeniz çevresinde yıllardan beri zeytin toplama ve zeytinyağı ekstraksiyonu yapılmaktadır. Bu da demek oluyor ki Akdeniz ve çevresi yıllardan beri bu yüksek derecede kirleticiliğe sahip atık suyla yüz yüzedir.

2.2.5. Zeytinyağı Üretimi

Zeytinyağı üretimi kesikli ve sürekli olmak üzere iki esas yöntemle yapılmaktadır. Baskılı sistem olarak da anılan kesikli yöntemler geleneksel sıkma yöntemleridir ve yağın hidrolik presler yardımıyla çıkartılması esasına dayanır. Sürekli sistemler ise daha modern bir yöntem

olup yağın santrifüj ile sıkılması esasına dayanır. Sürekli sistemler de kendi içinde 3-fazlı ve 2-fazlı olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi zeytinyağı üretimi sırasında katı (Pirina) ve sıvı (Karasu) olmak üzere iki temel atık akımı oluşmaktadır. Sıkma tipine bağlı olmak üzere bir ton sıkılan zeytin başına yaklaşık sıvı atık (karasu) oluşum miktarları klasik baskılı sistemlerde 0,4–0,5 m^3, 3-fazlı kontinü sıkma sistemlerinde ise 1,18 -1,68 m^3 mertebelerinde olmaktadır. 2-fazlı kontinü sistemlerde ise karasuyun prina içine hapsedilmesi nedeni ile ayrı bir sıvı atık oluşumu görülmemekte buna karşın su içeriği daha yüksek (% 65 mertebesinde, plastik kıvamında) sulu bir pirina sistemden çıkmaktadır.

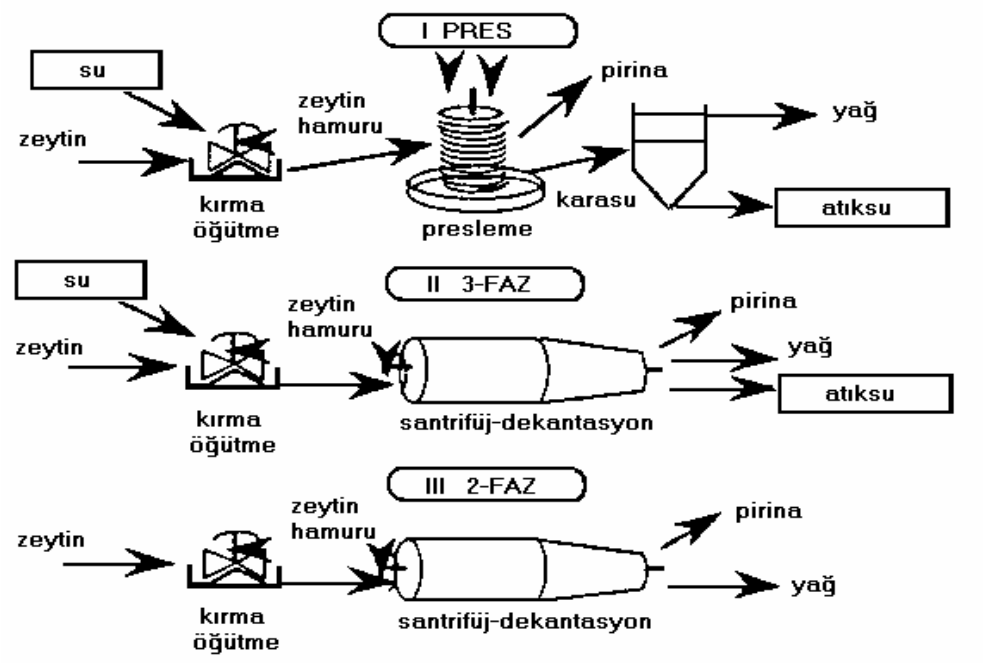
2.2.5.1. Presleme Yöntemi

Pres ekstraksiyon metodunda zeytinler su ile yıkanmakta ezilmekte ve yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek yağ ve suya ayrılmaktadır. Son olarak dikey santrifüj ve dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır. Yağ verimi ekstraksiyon sırasında uygulanan basınca bağlı olarak değişmektedir. Ayrımdan önce zeytin keki ılık suyla seyreltilmelidir.

2.2.5.2. Sürekli Üretim Prosesi

3 fazlı sistem ilk defa 70'li yıllarda işçilik masraflarını düşürmek ve proses kapasitesini artırmak için geliştirilmiştir. Normal klasik metodla günde 8–10 ton zeytin işlenebilirken 3 fazlı istemle proses kapasitesi 30–32 güne çıkmıştır. Ancak bu teknoloji basit presleme yöntemine göre %50 daha fazla su kullanılmasını gerektiriyor ve % 50 daha fazla atıksu açığa çıkmasına neden oluyor. Daha sonra bunun üzerine 2 fazlı sistem geliştirilmiştir. 2 fazlı sistemde 3 fazlıya nazaran hiç su

kullanılmadığından bir atıksu çıkışı olmuyor. Sistemden atık olarak sadece bulamaç halinde pirina çıkıyor. Bu da katı atık bertaraf masraflarını 2 katına çıkarıyor çünkü çıkan bu pirina direk kompostlanamıyor önce sıvısından arındırılması gerekiyor. Bu atık aynı zamanda çözelti ekstraksiyonu ve sabun üretimi içinde çok elverişsizdir.



Şekil 2. 3. Zeytinyağı üretim prosesleri (Karasu Raporu,1999)

a) 3 Faz Üretim Sistemi:

Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ atıksu ve katı kısım pirina olmak üzere 3 faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarda proses suyu eklenmektedir. Bu nedenle pres prosese göre 3 kat fazla atıksu oluşmaktadır.

b) 2 Faz Üretim Sistemi

Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmez. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere 2 faz oluşur. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir. Çünkü sıvı faz yani karasu oluşmamaktadır. Karasuyun büyük kısmı pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50–60 su,%2–3 yağ içermektedir. (Masghouni ve Hassairi,2000) 2 faz üretim sisteminde kullanılan yatay santrifüjler 3 fazlıda kullanılanların modifiye edilmiş halleridir. Eğer yeni kullanılmış taze zeytin ilave edilecekse su eklemeye gerek yoktur (Improlive,2002)(Özer ve Oktav,1999).

Çizelge 2. 3. Sıkma ve 3-fazlı sistemden çıkan karasuyun kirlilik karakteristikleri (Vylides *ve ark*, 2004)

Parametre	Sıkma Yöntemi	3-Fazlı Yöntem
1 . Toplam Katı Madde (TS), g/l	99.70 ± 28.85	63.5 ± 24.4
2 . Toplam Askıda katı Madde (TSS), g/l	4.51 ± 3.27	2.8 ± 2.2
3 . Toplam Uçucu Katı Madde, (TVS), g/l	87.20 ± 27.57	57.37 ± 21.96
4 . Kül, g/l	9.69 ± 2.58	6.13 ± 2.44
5 . Toplam Organik Karbon, (TOC), g/l	64.11 ± 10.79	39.82 ± 6.47
6 . Toplam Kjeldahl Azotu, TKN), g/l	1.15 ± 0.21	0.76 ± 0.13
7 . Toplam Fosfor (P_2O_5), g/l	0.87 ± 0.14	0.53 ± 0.084
8 . pH	4.50 ± 0.60	4.8 ± 0.8
9 . $BOİ_5$, g/l	68.71 ± 12.64	45.5 ± 8.2
10. KOİ, g/l	158.18 ± 32.63	92.5 ± 17.5
11 .Specific weight, g/cm^3	1.05 ± 0.06	1.048 ± 0.033
12 .İletkenlik, mmhos/cm	18.00 ± 5.00	12 ± 4
13 .Toplam Şeker, g/l	25.86 ± 8.30	16.06 ± 5.92
14 .Yağlar, g/l	2.80 ± 1.03	1.64 ± 0.64
15 .Polyalkoller, g/l	4.75 ± 1.77	3.19 ± 1.22
16 .Glycerol, g/l	0.10 ± 0.04	0.062 ± 0.023
17 .Toplam Protein, g/l	28.30 ± 9.95	17.91 ± 6.88
18 .Organik asitler, g/l	4.88 ± 2.41	3.21 ± 1.23
20 .Toplam fenolik bileşikler, g/l	17.15 ± 4.55	10.65 ± 4.08
21 .Fenolik asitler, g/l	0.48 ± 0.18	0.28 ± 0.1
22 .Tannin, g/l	6.74 ± 2.94	4.01 ± 1.54
23 .Pektin, g/l	3.25 ± 1.42	2.15 ± 0.76
24 .Potasyum (K_2O), g/l	3.77 ± 0.39	2.37 ± 0.21
25 .Sodyum (Na_2O), mg/l	405.81 ± 95.30	243 ± 62
26 .Calcium as CaO, mg/l	382.11 ± 51.40	271 ± 34
27 .Demir (FeO), mg/l	48.32 ± 7.64	32 ± 5
28 .Magnezyum (MgO), mg/l	74.00 ± 17.29	50± 9
29 .Silis (SiO_2), mg/l	28.62 ± 4.40	18± 4
30 .Toplam Sülfür, mg/l	101.43 ± 14.27	63± 12
31 .Toplam Klorür, mg/l	219.48 ± 43.21	124± 23
32 .Manganez, mg/l	18.24 ± 2.02	12± 2
33 .Çinko, mg/l	19.68 ± 3.89	12± 3
34 .Bakır, mg/l	10.50 ± 1.34	6± 1

2.2.6. Zeytin Karasuyunun Özellikleri

Zeytinyağı üretiminde kullanılan üretim teknolojisine bağlı olarak işlenen zeytinin bir tonu başına ortaya çıkan karasu miktarı ve karasuyun kirlilik özellikleri değişmektedir. Kullanılan üretim teknolojisine bağlı olarak bu özellikler Çizelge 2.4'te bir arada verilmektedir.

Çizelge 2. 4. Üretim teknolojisine bağlı olarak karasu miktarı ve özellikleri (Avrupa Birliği Komisyon Raporu, 1992)

Üretim Şekli	**Giren**	**Girdi Miktarı**	**Çıkan**	**Çıktı Miktarı**	**KOI (g/ l)**
Geleneksel Sıkma Yöntemi	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1 ton 0,1–0,12 m^3 40-63 kWh	Yağ Katı Atık (%25 su+%6 yağ) Atıksu	200 kg 400 kg 0,6 m^3	90-130
Üç Fazlı Kontinü Sistem	Zeytin Yıkama Suyu Dekantör Suyu Cilalama Suyu Enerji	1 ton 0,1-0,12 m^3 0,5-1,0 m^3 10 litre 90-117 kWh	Yağ Katı Atık (%50 su+%4 yağ) Atıksu (% 1 yağlı)	200 kg 500-600 kg 1,0-1,2 m^3	60-90
İki Fazlı Kontinü Sistem	Zeytin Yıkama Suyu Enerji	1 ton 0,1-0,12 m^3 90-117 kWh	Yağ Katı Atık (%60 su+ %3 yağ)	200 kg 800-950 kg	10-15*

*Yıkama suyundaki KOİ değeri

Zeytinyağı üretim tesislerinden çıkan karasuyun kirlilik karakteristikleri Çizelge 2.5'te (Pompei ve Codovolli, 1974, Fiestas, 1981, Işıklı, 1992, Steegmans ve Ammar, 1992 Hamdi, 1993, Andreozzi *ve ark*, 1998, Mekki, 2007, Santi *ve ark*, 2007) özetlenmiştir. Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytininin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, ayrıca işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir.

Çizelge 2. 5. Karasuyun kirlilik özellikleri (Pompei ve Codovolli, 1974, Fiestas, 1981, Işıklı, 1992, Steegmans ve Ammar, 1992 Hamdi, 1993, Andreozzi *ve ark*, 1998, Mekki, 2007, Santi *ve ark*, 2007)

Parametre	**Pompei**	**Fiestas**	**Steegmans**	**Hamdi**	**Işıklı**	**Mekki**	**Santi**	**Andreozzi**
pH	-	4,7	5,3	3–5,9	4,93	5,1	-	5,1
KOI(g/L)	195	-	109	40–220	108,3	72	80-140	122
BOI_5 (g/L)	38	-	41	23-100	77,5	13	35-50	-
Toplam Katı Madde (g/L)	-	1-3	19	1-20	47,74	52	118-122	103
Organik Katı Madde (g/L)	-	-	17	-	23,79	22,52	-	82
Yağ ve Gres (g/L)	-	-	2,3	1-23	-	-	-	10
Polifenoller (g/L)	18	3-8	0,002	5-80	-	9,2	6-12	6,2
Uçucu Organik Asitler (g/L)	-	5-10	0,78	0,8-10	-	-	-	0,96
Toplam Azot (g/L)	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	504	0,6	9-10	0,95

Zeytinyağı üretiminden oluşan karasuyun tipik özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Koyu kahverengi – menekşe tonlarında ve hatta siyah renkte,
- Kuvvetli zeytinyağı kokusuna sahip,
- KOI/BOI_5 oranı 2,5 – 5 arasında ve KOI değeri 220 gr/L'ye kadar çıkabilen,
- pH'ları 3 – 5,9 arasında değişen asidik,
- Yüksek polifenol içeriği (3 – 80 gr/L),

- Yüksek katı madde içeriği (20 g/L' ye kadar)

2.2.7. Zeytinyağı Karasuyunun Bertarafında Pratikte Yaşanan Sorunlar

Zeytinyağı üretimi çok büyük tesisler yanında genellikle günlük kapasitesi 5-15 ton olan küçük aile tipi işletmelerde yapılmaktadır. Yüksek kimyasal ve organik kirlilik yükü bu sıvı atığın arıtımını bu tür işletmelerde ekonomik ve pratik olmaktan çıkarmaktadır. Öte yandan bu tür işletmelerin sayısının çok fazla olması ve geniş bir coğrafik alana serpilmiş olmaları bu sıvı atığın tek bir merkezde toplanmasında da güçlükler yaratmaktadır. Önerilecek olan merkezi çözümlerin taşıma ve arıtma tesisi yatırımları açısından ekonomik olabilmesi için 30 km çapındaki bir dairesel alan içinde toplam karasu miktarı 1000 m^3 ve üstü olacak şekilde alt merkezi alanların oluşturulması gerekmektedir.

Diğer önemli bir sorun ise bu atığın, zeytin üretiminde var-yok yılı nedeniyle periyodisite göstermesi ve zeytinyağı üretimin 100-120 günlük bir dönemde yapılıyor olmasıdır.

2.2.8. Diğer Önemli Zeytinyağı Üretici Ülkelerindeki Uygulamalar

Dünyada lider zeytinyağı üreticisi olan ülke İspanya'dır. Bu ülkedeki uygulamalara bakıldığında geçmişte zeytin karasuyunun yukarıda söz edilen sıkıntıları nedeniyle zeytinyağı işletmecilerinin ve çevre bakanlığının karşı karşıya geldiği ve işletmecinin kapısına kilit vurmasına kadar giden kaosların yaşandığı görülmektedir. İspanya güçlü bir politika izleyerek zeytinyağı üretim teknolojisinin önemli bir kısmını (>% 70) 3-fazlı sistemden karasuyun hemen hemen hiç çıkmadığı 2-fazlı sisteme

geçirmeyi başarmıştır. Sulu pirinanın su içeriğinin getirdiği ilave maliyetler kooperatif çözümlerle aşılmaya çalışılmıştır.

Diğer önemli bir zeytinyağı üretici ülke olan İtalya'da bir yönetmelikle karasuyun sulamada kullanılabilmesine izin verildiği görülmekle birlikte, bu yöntemin pratikte uygulanabilirliği tartışmaya açıktır. Ayrıca karasuyun yüksek tuz içeriği, yüksek asitlik içeriği ve bünyesindeki yüksek konsantrasyonlardaki fenolik bileşikler nedeniyle sulama yapılacak arazideki ürüne (zeytin ağacının kendisi) orta ve uzun vadede önemli derecede zarar vereceği ve topraktaki ağır metallerin çözünmesine sebep olarak yeraltı suyu kirlenmesine neden olacağına dair bilimsel raporlar var iken bu çözümün arkasında durmak mümkün gözükmemektedir.

Yunanistan'da ise doğal buharlaştırma lagünlerinde sıvı kısmın buharlaştırılması yönteminin kullanıldığını görüyoruz. Görüldüğü gibi herkes tarafından ortak kabul görmüş (çevresel açıdan yeterli ve ucuz) bir çözüm üretmek oldukça zor ve doğal buharlaştırma şeklindeki bu çözümde de geniş arazi ihtiyacının getirdiği maliyetler ve koku, sinek gibi problemler karşımıza çıkabilmektedir.

Ekonomik imkânları çok daha yüksek olan Amerika Birleşik Devletleri gibi bazı ülkelerde yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetine sahip arıtma proseslerinin (ters osmoz v.b) kullanıldığını görüyoruz. Bununla birlikte mevcut Türk Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde öngörülen alıcı ortam KOİ deşarj standardı olan 250 mg/L değerine inebilmek için % 99,8 mertebesinde bir arıtma yapmanın teknik ve ekonomik olarak mümkün olmadığı söylenebilir. (Azbar *ve ark*, 2002)

2.2.9. Bazı Çevre Kirliliği Kontrolü Yaklaşımları ve Çıkmazları

2.2.9.1. Kanalizasyona Direk Deşarj

Birçok yerleşim yerinde hali hazırda uygulanan bu yaklaşımın önünde hem yasal hem de teknik engeller vardır**.** Yasal olarak bakıldığında yürürlükteki Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği genel olarak kentsel alt yapı tesislerine yani kanalizasyona deşarj söz konusu ise deşarjı yapılacak olan atıksuyun KOİ'sinin (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) maksimum 4000 mg/L olması gerektiğini dikte etmektedir. Hatta bu değer bazı illerde (İstanbul, Gaziantep, Tekirdağ-Çerkezköy) 4 misli daha da düşük olarak alınmıştır. Sadece KOİ parametresi bakımından karasuyun direk deşarjı hiç mümkün değildir. Karasuda ölçülmüş diğer birçok parametre de (fenoller, askıda katı madde, pH, yağ v.b) direk deşarj için çok yüksek kalmakta ve bir ön işlemi gerektirmektedir. Nitekim çok büyük yatırımlarla inşa edilmiş bazı kentsel atıksu arıtma tesisleri zeytinyağı üretim dönemlerinde karasuyun kanalizasyona deşarjından dolayı kapasitelerinin çok üstündeki organik yüklemeler nedeniyle kapatılmak zorunda kalmıştır.

2.2.9.2. Karasuyun Sulamada Kullanımı

Pek çok araştırmacı zeytin karasuyunun toprağa deşarjının gübre etkisi yarattığını göstermek üzere çalışmalar yapmışlardır. Besin maddeleri ve yüksek potasyum içeriği sayesinde toprakta iyon dengeleyici olarak faydalı olabilmesinin yanı sıra yüksek tuz konsantrasyonu, düşük pH ve fitotoksik etkiye sahiptir ve yüksek fenol içeriği nedeniyle olumsuz etkilerde ortaya çıkmıştır (Parades *ve ark*, 1999). Rinaldi *ve ark* yaptıkları

bir çalışmada 3 yıl boyunca buğday tarlasına hiçbir önişleme tabi tutmaksızın zeytin karasuyu beslemesi yapılması üzerine yapraklar üzerinde ölü noktalar gözlenmiştir. Buna rağmen hasat zamanında toplam ekin miktarında hiçbir fark gözlenmemiştir. Zeytin karasuyunun bir diğer önemli özelliği ise yüksek antimikrobiyal kapasitesidir. Kotsou *ve ark* (2004) zeytin karasuyunun toprak sulamasında kullanımının toprakta zararlı organizmalarla savaşta kullanılabileceğini savunmuşlardır. Bitki patojeni olan *Rhizoctonia solani* ile savaşımda etkili olduğunu ve zeytin karasuyunun toprağa deşarjının iyi bir korunma yöntemi olabileceğini göstermişlerdir.

Ayrıca karasuyun yeraltı suyunda nitrat kirlenmesine (özelikle bebeklerde ölümle sonuçlanabilen mavi bebek hastalığına neden olur) ve topraktan ağır metalleri çözerek yeraltı suyu kirlenmesine neden olabileceği bilinmektedir. Bu yaklaşımın uygulandığı İtalya'da yürürlükte olan sulama ile ilgili yönetmeliğe bakıldığında sulama kriterlerine uyan arazinin tespit edilmesi oldukça uzun bir liste içermekte ve pratik açıdan Türkiye'de uygulanması son derece güç ve çok ciddi bir kontrol mekanizmasını ön görmektedir (Azbar *ve ark*.2002).

2.2.9.3. İşletmelerin Bireysel Arıtma Tesislerini Kurması

Küçük işletmeler için önemli bir mali yükümlülük getirmektedir. Pratikte uygulaması oldukça zordur. Zira arıtma maliyeti ile zeytin sıkma tesisi kurulma maliyeti birbirine çok yakın olup, arıtma tesisi işletme maliyetleri uzun vadede ciddi ekonomik sorunlar getirebilir. Tek tek firma bazında arıtma tesisi yerine ortak arıtma tesisleri (anaerobik biyogaz üretimi ile amortisman sağlayacak özellikte) taşıma maliyetlerinin gözden geçirilmesi kaydıyla daha uygulanabilir gözükmektedir

Zeytinyağı işletmecilerinin ortak hareket etmesini sağlayacak bir birliğe ihtiyaç var. Bölgenin büyüklüğüne bağlı olarak 30 km çapında ve içinde en az 1000 m^3 karasu oluşan bölgesel çözümler düşünülebilir.

2.2.10. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Uygulanan Yöntemler

Geleneksel yöntem ve 3 fazlı sürekli yöntem ile elde edilmiş olan zeytin karasuyu araştırıcılar açısından pek çok konuya malzeme olmuş üzerlerine arıtım çalışmaları yapılmıştır. Proses sonucu açığa çıkan atıksuyun kimyasal kompozisyonu zeytin çeşitliliği, kullanılan proses, hasat periyodu ve büyütme tekniklerine bağlıdır. (Parades *ve ark*,1999). Zeytin karasuyunun ana karakteristiklerinden olan organik asit, lipid, alkol ve polifenollerin varlığı zeytin karasuyunun fitotoksik olmasına yol açmaktadır. Doğru bir şekilde kullanılmadığı takdirde ve doğaya direk deşarjı sonucu doğal yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Buna rağmen zeytin karasuyu yüksek organik madde ve özellikle potasyum gibi besin maddelerini de içermesi nedeniyle geri kazanım değerlendirme teknikleri açısından önemlidir. Potasyum içeriyor olması gübre olarak geri kazanımı, yüksek organik madde içeriği ise enerji kaynağı olarak geri kazanım açısından çok önemlidir (Roig, 2006).

2.2.10.1. Zeytin Karasuyunun Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemlerle Arıtılması

Zeytin karasuyu, yüksek konsantrasyonlarda KOİ, BOI ve fenol içeriğine sahiptir. Zeytin karasuyunun fiziksel arıtımı amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Santrifüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma zeytin karasuyu için uygulanabilecek fiziksel arıtım yöntemleridir. Al-Malah *ve ark* (2000),

yaptıkları çalışmada zeytin karasuyuna öncelikle santrifüjleme ve filtrasyon gibi fiziksel arıtma yöntemlerini, daha sonra da aktif hale getirilmiş kilden geçirerek adsorpsiyon yöntemini uygulamışlardır. Bu arıtma işlemleri sonunda % 81 fenol ve % 71 organik madde giderimi elde etmişlerdir.

Fizikokimyasal arıtım yöntemleri koagülasyon, presipitasyon ve organik madde yıkımı sağlayacak kimyasalların sisteme eklenmesini içermektedir. Tsonis *ve ark* 1989 da kalsiyum hidroksit ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanarak zeytin karasuyunun KOİ değerinde %30 indirgenme sağlamıştır. Aktaş *ve ark* ise (2001) yaptıkları çalışmada daha ucuz ve pratik bir yöntem olan soda kullanımının da ön artımda etkili bir yöntem olabileceğini göstermişlerdir. Son yıllarda ise polielektrolit kullanımıyla flokulasyon denemeleri yapılmaktadır. Bu proses sonucu toplanan katı madde kompostlama işlemine tabi tutulabilmektedir (Negro *ve ark.*, 1999; García-Gómez *ve ark*. 2003).

Ginos *ve ark* (2005) yaptıkları çalışmada ZKS üzerinde koagülasyon, flokulasyon, inorganik maddeler ve organik polielektrolitler ile önişlem çalışmaları yapmışlardır. İnorganik maddelerden soda, demir, magnezyum ve alüminyum, 2 anyonik, 4 katyonik polielektrolit yalnız başlarına veya kombinasyonlar halinde 2 farklı konsantrasyonda ZKS (61,1 g/L, 29,3 g/L) örneklerine uygulanmıştır. Lahana üzerinde yapılan fitotoksisite denemelerinde soda ve katyonik polielektrolit bileşiminin en iyi sonuçları verdiği gözlenmiştir. Denemeler sonucunda %61,4 KOİ; %84,9 fosfor, %98,3 toplam askıda katı madde giderimi gözlenmiştir.

Adsorpsiyon yöntemi, suda bulunan çözünmüş organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Zeytin karasuyuna renk veren

bileşenler, biyolojik olarak ayrışamayan bileşikler, bakteriler ve biyolojik arıtımı inhibe edici bileşikler adsorpsiyon yöntemiyle giderilebilmektedir. Zeytin karasuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılmasında aktif karbon kullanılabilmektedir, ancak aktif karbonun yeniden kullanımı mümkün olmadığı için yakılmak zorundadır. Bu da büyük miktarlarda katı atık oluşmasına neden olacaktır. Ayrıca bu atıkların yanması sonrasında oluşan gazlar da hava kirliliğine neden olacaktır (Improlive, 2002).

2.2.10.2. Lagünlerde Buharlaştırma

Pratikte görülen en kolay eliminasyon tekniği zeytin karasuyunu depolama havuzlarında buharlaştırmaktır. Pratikte masrafsız ve Akdeniz iklim koşulları düşünüldüğünde hızlı olduğu düşünülen bu yöntemin dezavantajı depolama sahası olarak kullanmak üzere çok geniş alanlara ihtiyaç duymasıdır. Bunun yanında bu havuzlarda oluşacak kötü koku ve çekeceği zararlı organizma ve böcekler düşünüldüğünde uygulanması hiç sağlıklı olmayan bir yöntemdir. Buharlaşma sona erdikten sonra kalan katı kısım atık depolarına gönderilebilir, kurutulup yakacak olarak kullanılabilir ve bunların yanında son dönemlerde araştırmacılar tarafından en çok tercih edilen yöntem kompostlamadır. Parades *ve ark* (1996) tarafından yapılan bir çalışmada pirina adı da verilen bu atık pamuk atıkları ve mısır artıklarıyla kompostlamaya tabi tutularak evaporasyon tekniğinin tamamıyla çevre dostu bir teknik olması sağlanmıştır.

Diğer taraftan Lagünlerden havaya verilen buhardaki kirlilik nedeniyle bu yöntemin artık AB kriterlerine uygun olmadığı düşünülmektedir.

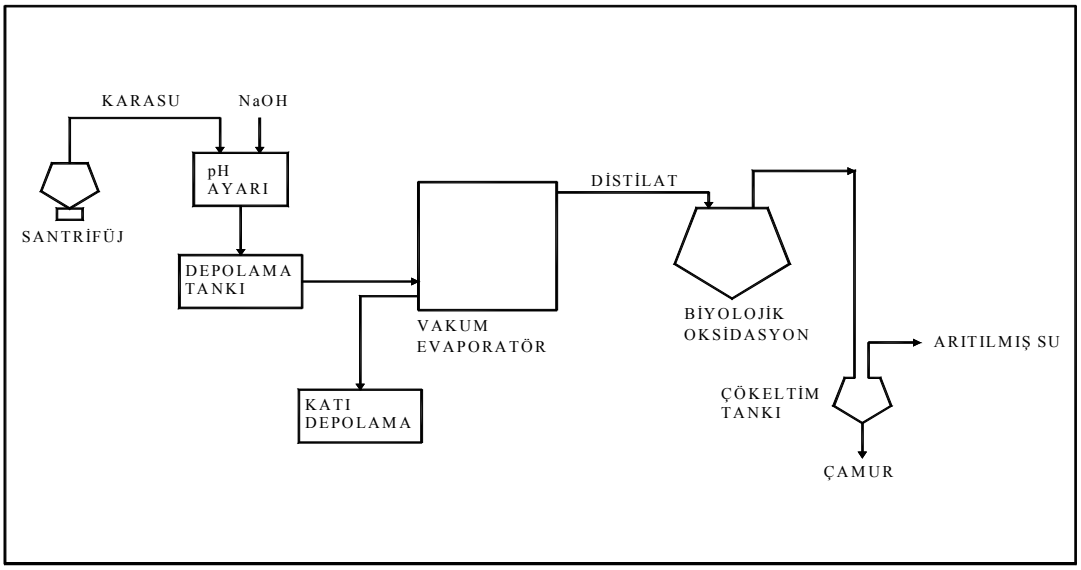
Portekiz'de yapılan bir çalışmada ise, yüksek kirliliğe sahip atıksuların arıtımında, buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. Bu sistem, plakaların üzerinden geçen su filmi ile yarı doygun hava akımı arasındaki kütle transferi esasına dayanmaktadır. 30° eğimli plakalardan oluşan sistemde, etkili bir katı – sıvı faz ayrımı gözlenmiştir. Sıcaklık, rüzgar gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmış, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmıştır. Katı kısmın plakalardan sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkündür (Duarte, 1996).

2.2.10.3. Vakumlu Buharlaştırma Metodu

Zeytin karasuyu arıtımında, 1997 yılında İtalya'da yapılan bir çalışmada, vakumlu buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Şekil 2.4'te vakumlu evaporatörler ile zeytin karasuyunun arıtımının yapıldığı bir tesisin akım şeması verilmiştir (Led Italia Technical Report, 1997). Buharlaşma, vakumlu evaporatörlerde, 5 kPa basınç: ve yaklaşık 38°C (100°F) sıcaklıkta gerçekleşmektedir:

Evaporatörlerde genellikle iki akım oluşmaktadır: Distilat (sürekli üretilmektedir) ve konsantre kısım (otomatik olarak, kesikli deşarj). Distilasyon verimi yaklaşık % 90'dır. Depolama tankına gönderilen distilatın KOI değeri, 3000–4000 mg /L olup, renksiz bir sıvıdır. Bu yüksek kirlilik yükü, zeytin karasuyu içeriğinde bulunan şeker ve uçucu organik kısmın fermantasyonundan oluşan alkol ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Distilasyon işleminden sonra, C:N:P oranının (azot ve fosfor ilavesiyle) ayarlanması ve ayrıca pH kontrolü sonrasında biyolojik arıtım gerekmektedir. Böylece arıtılmış su deşarj standartlarını sağlayabilmektedir. Evaporatörden çıkan konsantre kısım, sulu formdadır ve bu kısım prina ile veya santrifüj seperatörden çıkan çamur ile

karıştırılarak, içeriğindeki yağın geri kazanılabilmesi için tesisin başına gönderilebilir ya da konsantre kısım depolanarak, düzenli olarak organik gübre veya hayvan yemi üretiminde kullanılabilir (konsantre kısım % 14 protein, % 8 potasyum içermektedir). Bu sistemin inşa edilmesi kolaydır, ön veya ileri arıtım seçeneklerinde de kolaylıkla kullanılabilmektedir. 1 m^3 karasuyun arıtımı için 200 kWh enerjisi gerekmektedir.



Şekil 2. 4. Vakumlu buharlaştırma metodu akış şeması

2.2.10.4. Distilasyon Yöntemi

Distilasyon işleminde karasuyun organik ve inorganik madde içeriği ve su muhtevası buharlaştırma yapılarak konsantre hale getirilmektedir. Suyun buharlaştırılması için gereken enerji doğal ya da yapay yollardan sağlanabilir. Bu yöntemde sıvı kısım ve konsantre hale getirilmiş olan katı kısım bertaraf edilmelidir. Katı kısım, yüksek konsantrasyonda potasyum içermektedir Bu nedenle hayvan yemi olarak

kullanılması kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, distilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla, yakıt olarak da kullanılabilir. Fakat bu proses sonrası açığa çıkan olan gaz emisyonları hava kirliliğine neden olmaktadır. Sıvı kısım olan distilat tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler, distilatta 3-5 g /L gibi yüksek KOI içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle distilasyon prosesinden geçen atıksuyun deşarjından veya yeniden kullanılmasından önce ilave arıtım yapılması gerekmektedir (Rozzi ve Malpei, 1996).

2.2.10.5. Zeytin Karasuyunun Kimyasal Yöntemlerle Arıtılması

Karasuyun kimyasal arıtımında koagulasyonunu sağlamak amacıyla $FeCl_3$, H_2SO_4, HCl ve $Ca(OH)_2$ gibi koagulantlar kullanılmaktadır. Zeytin karasuyunun kimyasal çöktürme ile arıtımında daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, %26 KOI ve % 39 AKM giderme verimi (Şengül *ve ark.* 2003), % 28 AKM, % 77 yağ ve gres (Lolos *ve ark*, 1994), % 20-30 KOI giderme verimi (Tsonis *ve ark*, 1989), % 42-43 KOI, % 95-96 yağ ve gres giderme verimi (Aktaş *ve ark*., 2001) elde edildiği görülmüştür.

Mitrakas *ve ark* (1996), yaptıkları çalışmada karasuyun pH seviyesini H_2SO_4 ilavesiyle 2,0'ye getirmişler, asidik hale getirilmiş bu suyu santrifüjleyerek yağ-gres ve KOI giderme verimlerini incelemişlerdir. Bu işlemler sonucunda elde edilen giderme verimleri % 47 yağ ve gres, % 68 KOI olarak bulunmuştur.

2.2.10.6. Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtılması

İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) atıksu içinde hidroksil radikalleri gibi çok güçlü okside edici ajanlar üretmektir. Hidroksil radikalleri atıksu arıtım tesislerinde organik maddelerin parçalanarak mineralizasyonu için çok güçlü ajanlardır. En çok tercih edilen İOP UV (Ultraviyole ışığına maruz bırakma), sonokimya veya US (Ultrasound), Ozonlama, Fenton ve Fotofentondur.

Atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, istenmeyen kimyasal maddelerin zararsız hale dönüştürülmesidir. Kimyasal Oksidasyon yöntemleri.

a) Oksijen ile oksidasyon:

Atıksu arıtımında oksijenin kimyasal oksidasyon işlemlerinde rolü çok önemlidir. Oksijen etkili ve ucuz bir oksidant olup hava ile birlikte arıtma tesislerine kolaylıkla verilebilmektedir. Ancak katalizör mevcut olmadığında çok uzun reaksiyon süresi gerektirmektedir.

b) Hidrojen peroksit ile oksidasyon:

Hidrojen peroksit tek başına çok güçlü bir okside edici ajandır. Atıksuya katılmasıyla birlikte hızlı bir şekilde hidroksil radikalleri oluşturmaya başlarlar. Oluşan hidroksil radikalleri ile atıksudaki uzun zincirli organik maddelerin yükseltgenerek çözeltiden uzaklaşmasını sağlamaktadır.

c) Potasyum permanganat ile oksidasyon:

Güçlü bir oksidasyon maddesidir. Uygulanan derişime bağlı olarak alg ve mikroorganizma üremesini durdurur veya öldürür. Arıtılmış suda tat ve koku oluşturmaz. Permanganat; proses suyu hazırlanması (alg kontrolü, organik madde giderme, Fe^{2+} ve Mn^{2+} giderme), endüstriyel atıkların arıtılması (fenol giderme, H_2S ve radyoaktif kirleticileri giderme) ve içme suyu arıtımında (tat ve koku kontrolü, fenol giderme, mangan, demir, H_2S giderme, su depolarında alg kontrolü) kullanılmaktadır.

d) <u>Fenton oksidasyonu</u>:

Fenton ayıracını esas alan oksidasyon sistemi (demir varlığında hidrojen peroksit), organik ve inorganik maddelerin arıtımında kullanılmaktadır. Proses, atıksudaki kirleticileri etkili bir şekilde degrede edebilen oksitleyici reaktiflerin oluşumunu esas almaktadır. Fenton reaksiyonunda pH değerine dikkat edilmelidir. Fenton oksidasyonunda ideal pH 3 ila 4 arasındadır. Atıksuya demir ve hidrojen peroksit ilavesinden sonra bunlar bazı hidroksil radikallerini oluşturmak üzere birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH + H^+$$

Fenton Reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir.

$$\bullet OH + C_6H_6 \rightarrow (OH)\ C_6H_6\bullet$$

e) UV (Ultraviyole Işınımı Kullanılması)

UV ışınları kullanılarak gerçekleştirilen ileri oksidasyon işlemlerinde (OH) radikalinin üretilebilmesi için belirli dalga boyuna ihtiyaç vardır. Genellikle tekstil boyaları için renk gideriminde kullanılır.

UV radyasyon kaynağı olarak genellikle cıva lambaları kullanılmaktadır. Düşük basınçlı ve yüksek basınçlı lambalar vardır. UV muamelesinde önemli olan sadece lambanın gücü değil aynı zamanda muameleye tabi tutulacak maddenin koyuluğu ve kaynağa uzaklığıdır. Organik maddelere UV lambası aracılığıyla yapılan hidroksil radikali bombardımanı ile organik maddelerin yükseltgenmesi sağlanmaktadır. Bu esnada toksik bileşenlerin giderilmesi hedeflenmektedir ancak toplam fenol denemelerinde bazı durumlarda oluşan ara ürünler yine toksik formda olabilmektedirler. UV lambası açık renkli ve düşük organik yüke sahip sularda etkili olabilmektedir ancak UV muamelesi diğer ileri oksidasyon yöntemleriyle beraber denendiğinde daha yüksek verimler elde edilebilmektedir (Gogate,2004).

f) US (Ultrasound)

Suyun ultrasound işlemine maruz tutulması sonucu su içinde lokal sıcak noktalar oluşur. (4000-5000 K) Oluşan baloncuklar belirli büyüklüğe ulaştıktan sonra patlar. Patlama sırasında kimyasal reaksiyon başlatılmış olur ve termolitik dekompozisyon ile organik maddeler parçalanarak açığa OH radikalleri çıkar. Açığa çıkan serbest radikaller organik maddelerin

yükseltgenerek mineralizasyonunda görev alır. Ses dalgaları yardımıyla[)))] oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir (Gogate,2004).

$H_2O+))) \rightarrow \bullet OH+ \bullet H$

g) <u>Ozonlama</u>

Atıksuların ozon ile beraber veya tek başına kullanıldığı pek çok çalışma yapılmıştır. Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksit oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek •OH radikali oluşumu sağlanır.

$O_3+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2$

$2O_3+H_2O_2 \rightarrow 2 \bullet OH+3O_2$

Ozon /UV kombinasyonunda reaksiyon zinciri aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

$O_3+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2$

$H_2O_2+h\upsilon \rightarrow 2\bullet OH$

Ozon çoklu bağlar içeren pek çok bileşik için çok güçlü yükseltgeyici bir ajandır.

Bu üç ileri oksidasyon yöntemi kendi aralarında ve diğer kimyasal oksidasyon yöntemleri ile farklı kombinasyonlar halinde kullanılabilirler. Ancak ileri oksidasyon proseslerinde optimize edilmesi gereken proses parametreleri vardır bunlar:

- Sıcaklık
- pH

- Kontakt alanı ve kontakt zamanı
- Kısmi basınç (ozon için) (Gogate 2004).

2.2.10.7. Zeytin Karasuyunun Elektroliz Yöntemiyle Arıtılması

Elektroliz yöntemi, anotta titanyum / platin, katotta ise paslanmaz çeliğin kullanıldığı bir elektrolitik oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemin zeytin karasuyu için kullanımı hala laboratuar ölçeklidir. Laboratuar ölçekli oluşturulan kesikli sistemde, 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, % 93 KOI, % 80,4 TOC, % 80,4 uçucu katı madde, % 99,4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı çok pahalı olmasıdır. 3 saatte 4,73 kWh / kg enerji gerekmektedir. 10 saatlik elektroliz süresi için 15 kWh / kg enerji ihtiyacı bulunmaktadır. Bu da 1 m^3 su için 15000 kWh elektrik tüketimi demektir. Bununla beraber, bu yöntem zeytin karasuyundan toksik bileşiklerin giderilmesi için, önişlem olarak kullanılabilir (Improlive, 2002).

2.2.10.8. Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon, Ultrafiltrasyon (EHO) Yöntemleri ile Arıtım

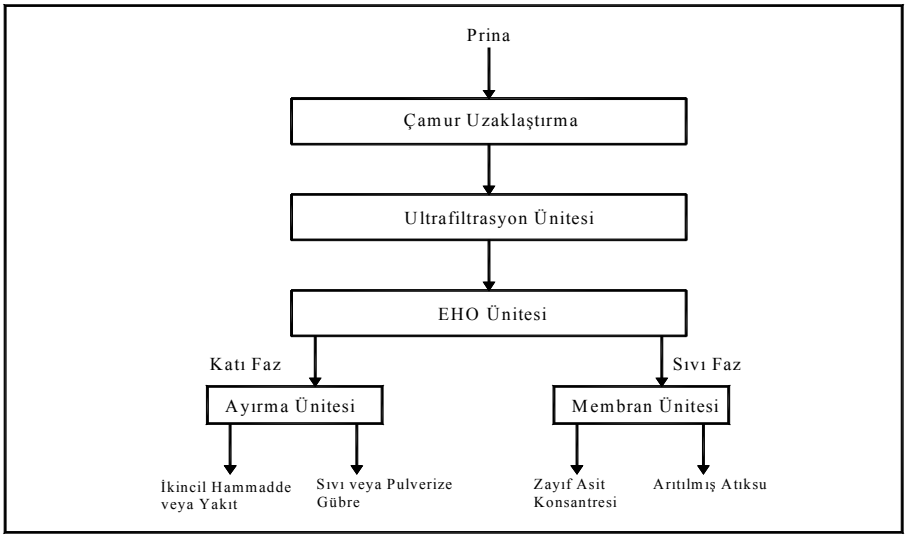
EHO yöntemi, buharlaştırma, hidroliz ve oksidasyon kademelerinden oluşmaktadır. Atıksu içeriğindeki bileşikler, kontrollü bir ısı verilmesi ile önce hidrolize edilir ve daha sonra hava ile okside edilir. Proses aşağıda belirtilen adımları kapsamaktadır:

- Çamurun giderimi: Çamurun yağ ekstraksiyonu veya yakıt olarak kullanımı mümkündür.

- Kalıntı yağlı bileşiklerin atıksudan uzaklaştırılması için seramik ultrafiltrasyon membran ünitesinin kullanımı.

- EHO ünitesinde, karasudaki fitotoksik etki oluşturan bileşiklerin uzaklaştırılması ve konsantratın yağ ekstraksiyonu veya yakıt olarak kullanımı veya gübre eldesinde kullanımı.

- Permeatın membran ünitesinden geçirilerek arıtılması ve arıtılmış suyun üretime geri döndürülmesi veya daha fazla arıtım için başka bir arıtma ünitesine gönderilmesi.



Şekil 2.5. EHO yöntemi akış şeması

2.2.10.9. Zeytin Karasuyunun Biyolojik Yöntemlerle Arıtılması

Zeytin karasuyu, zeytin özsuyunun seyrelmiş kısmı olması nedeniyle biyolojik olarak kolayca parçalanabilir kabul edilebilir. Fakat karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu nedenle

karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden, oldukça zor olmaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996).

Zeytin karasuyunun biyolojik olarak parçalanmasında birbirinden farklı birçok yaklaşım bulunmaktadır.

a) Aerobik Biyolojik Arıtım

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri okside ederek parçalaması esasına dayanırlar. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biyomass ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aerobik prosesler genellikle atıksuda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve koloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Aerobik proseslerin etkili işletilmesi 1 g KOI/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler ise ancak yüksek alıkonma sürelerinde ve/veya yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle zeytin karasuyunun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOI ve fenol içeriği nedeniyle uygun değildir. Bunun yanı sıra, aerobik biyolojik arıtım sonrasında çok yüksek miktarlarda çamur oluşmaktadır. Zeytin karasuyunun KOI konsantrasyonu 50 g/L gibi oldukça yüksek değerlerde olduğundan, proses sonrası oluşacak çamur miktarı yaklaşık olarak arıtılan atıksu hacmine eşittir (Rozzi ve Malpei, 1996).

Bazı mikroorganizmalar tarafından fenoller aerobik ve anaerobik koşullarda zararsız hale getirilebilmektedir. Bazı aerobik bakteri ve funguslar fenolleri karbon ve enerji kaynağı olarak değerlendirip belirli konsantrasyonlara kadar parçalayabilmektedirler. Zeytin karasuyunda gelişen mikroorganizmaların fenolik bileşikleri metabolize etmeleri ya da metabolize edebilecekleri bileşiklere dönüştürmeleri gerekmektedir.

Fenolik bileşiklerin metabolize edilebilir hale dönüştürülmesinde mikroorganizmaların lakkaz ve benzeri polifenol oksidazları üretimi önemli rol oynamaktadır (Archibald *ve ark*, 1990).

Aerobik arıtma ile elde edilen % 80 mertebesindeki KOI gideriminin 24 saatlik bir reaktörde gerçekleştirilmesi, yöntemin umut verici olduğunu gösterir (Scioli ve Vollaro, 1997). Ancak bu verimin laboratuar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiğini belirtmek gerekir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için % 20 – 25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekir.

Zeytin karasuyunun biyolojik yöntemle kirletici bileşenlerinin giderilmesi için seyreltilme yapılmadan, ön işlem görmeden ve besin maddesi ilave edilmeden çalışmalar yapılmış ve *Trametes versicolor* zeytin karasuyuna adapte edilerek fenol giderimi açısından başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca adsorban ve hidrojen peroksit ile fiziksel-kimyasal çalışmalar yapılmış, aktif karbon fenol gideriminde, hidrojen peroksit ise renk açılımında başarılı sonuçlar vermiştir (Ergun, 2004).

b) <u>Anaerobik Biyolojik Arıtım</u>

Anaerobik proses, KOI konsantrasyonu 1500 mg/L' den büyük atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtımdan 20 kat az), proses sırasında açığa çıkan biyogazın kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım

alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabildiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği, sadece karasuyun önişlemi amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür (Improlive, 2002).

Seyreltilmiş karasu ile yapılan ilk laboratuvar ölçekli çalışmada, 4 kg KOİ/m^3.gün organik madde yükleme değerinden daha düşük yüklerde, mezofilik koşullarda (35 ºC) anaerobik kontakt reaktör ile %80-85 organik madde giderme verimi elde edilmiştir. Daha yüksek besleme konsantrasyonlarında ise polifenol ve potasyum inhibisyonu nedeniyle sistem kararsız hale gelmiştir. Ayrıca asidik karakterde olan atıksuyun nötralizasyonu için alkalinite ilavesine ve hücre biyosentezi için azot ilavesine gerek duyulmuştur (Aveni, A.; 1984).

Karasuyun içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratabileceğinden seyreltme yapılması önerilmektedir. Karasuyun anaerobik biyolojik yöntemlerle arıtılabilirlik çalışmalarında, metan üretimini engelleyen gerçek nedenin karasuda yüksek konsantrasyonda bulunan yağ olduğu belirtilmiştir. Metan bakterilerinin inhibisyonunu engellemek için doymamış uzun zincirli yağ asitlerinin doygun hale getirilmesi gereklidir. Bu amaçla yapılan laboratuvar ölçekli bir sistem, seyreltilmiş karasu ile yarı kesikli olarak çalıştırılmış ve faz ayırımı (asitleşme ve metanlaşma) iki reaktörde de tam olarak yapılmamıştır. İlk reaktörde orta hızda metanlaşma aktivitesine izin verilmiştir. Bu şekilde birinci reaktörde doymamış uzun zincirli yağ asitlerinin palmitik aside dönüşmesi sağlanmış, böylece ikinci reaktörde yağ inhibisyonu minimuma indirgenmiştir (Beccari, M. *ve ark*, 1998). Karasuyun içindeki en önemli fenolik bileşenler (örneğin; tyrosol,

oleuropein ve caffeic, p-hydroxybenzoic ve protocatechuic asitleri) çeşitli konsantrasyonlarda anaerobik koşullarda evsel nitelikli çamura ilave edilmiş ve 35 ºC'deki inkübatöre konulmuştur. Fenolik maddelerin metanlaşma üzerine etkisini incelemek için sürekli olarak metan ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucuna göre, 600 mg /L oleuropein metan oluşum hızını düşürmüş ve metan oluşumunu azaltmıştır. Orto-difenoller (caffeic ve protocatechuic asitler) 1000 mg /L değerinde inhibe edici özellik taşımıştır (500 mg /L değerinde inhibe edici özellik göstermemiştir). Tyrosol 2000 mg /L ve p-hydroxybenzoic asit 1000 mg /L konsantrasyonunun üstünde ilave edildiğinde metanlaşma inhibe olmuştur (Borja, R. *ve ark*, 1996).

Laboratuvar ölçekli bir çalışmada %66 evsel çamur ve %34 karasu ile 35 ºC'de 4,2 kg KOİ/m^3 gün organik madde yükleme değerinde anaerobik reaktör çalıştırılmış ve %65 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Carrieri, C. *ve ark*, 1988). Daha yüksek oranda karasu kullanıldığında, polifenolün inhibe edici özelliğinden dolayı proses stabilitesi bozulmuştur. Karasuyun kirlilik yükünün evsel atıksuyun kirlilik yükünden daha az olması durumunda, karasu ve evsel çamurun birlikte anaerobik kontakt reaktörde arıtılması uygun görülmektedir. Ancak karasuyun kirliliği evsel atıksudan çok fazladır ve bu kirlilik yükünün dezavantajları karasuyun bir kısmının depolanması ile giderilebilir. Her koşulda karasuyun evsel çamurla beraber anaerobik olarak arıtılması uygun bir çözüm olarak görülmektedir.

Karasuyun *Aspergillus niger* ile önişlemi, bu suyun toksik etkisini azaltmakta, metan bakterilerinin daha iyi çalışmasını sağlamaktadır (Hamdi, 1991).

Karasuyun arıtımında pek çok anaerobik proses kullanılabilmektedir; anaerobik lagünlüme, anaerobik kontakt proses, yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktör (UASB), anaerobik filtreler bu prosesler arasında yer almaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996).

Anaerobik lagünlüme, karasuyun diğer bir arıtma yöntemiyle arıtımından önce yıl boyunca depolandığı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle arıtma verimleri % 20–30 ile % 75–80 arasında değişirken, karasuyun alıkonma süresi 2–4 ay olmaktadır (Rozzi ve Malpei, 1996).

Anaerobik kontakt proses, anaerobik aktif çamur sistemi olarak da tanımlanabilir. Bu yöntemle, hacimsel yükleme değerinin L=2–4 kg KOI/m^3 ve hidrolik bekleme süresinin $t_{hidrolik}$=20–25 gün arasında olduğu durumlarda % 80–85 KOI giderme verimleri elde edilmiştir (Rozzi ve Malpei, 1996).

Anaerobik filtreler, içinde doğal veya sentetik dolgu malzemesinin bulunduğu, bu malzeme üzerinde bakterilerin sabit biyofilm formunda büyüdüğü bir ortamdır. Bu filtrelerin en önemli avantajı, proses kontrolünün kolay olması ve değişken yükleme değerlerinin sorun yaratmamasıdır.

b.1) Zeytin Karasuyunun Anaerobik Arıtımında Karşılaşılan Problemler

Zeytin karasuyu yüksek organik madde içeriğinden dolayı anaerobik arıtım içim problemli bir atıksu olarak değerlendirilmektedir. ZKS'nin anaerobik arıtımında problem oluşturan diğer nedenler:

- Lipidler fenoller özellikle uzun zincirli yağ asitleri içeriğinden dolayı mikroorganizmalar için inhibe edici etkileri gözlenmiştir.

- Anaerobik mikroorganizmaların büyümesi için optimum C/N oranı 20/1 iken ZKS' nin düşük nitrojen içeriğinden dolayı bu değer yarısı ya da daha az değerlerde kalmaktadır.

- Anaerobik arıtımın kararlılığında en önemli etkenlerden olan alkalinite bakımından ise ZKS yine elverişsiz bir atıksudur.

- Sezonluk işletmelerden elde edilmesi ve kullanılan zeytin çeşidine bağlı olduğundan çok değişik parametreler açısından çok değişken değerlere sahip olmasından dolayı sürekli kullanıma uygun değildir.

b.2) <u>Çözüm Önerileri</u>

- Değişik araştırıcılar tarafından yapılan çalışmalar yukarıda sayılan problemleri yenmek adına yapılmıştır
- ZKS'nin organik yükünü azaltmak için seyreltilmesi
- Dışardan kimyasal eklenmesiyle alkalinitesinin kontrol altında tutulmaya çalışılması
- Fenol ve lipid giderimi için önişleme tabi tutmak
- Ortak substrat etkisi ile arıtıma tabi tutmak

b. 3) <u>Önişlem İşlemlerinin Anaerobik Arıtıma Katkıları</u>

ZKS'nun anaerobik arıtılmasında karşılaşılan en büyük problem fenolik bileşiklerden kaynaklanan toksisitenin anaerobik mikrofloraya zarar veriyor olmasıdır. Bu olumsuz koşulu elimine edebilmek amacıyla

araştırmacılar çeşitli önişlem basamaklarını proseslerine eklemişlerdir. Çeşitli iç çaplarda kum tanelerinden oluşmuş filtre, GFA filtrasyon sistemi ve kum filtrasyonunum sonuna aktif karbon sistemi eklenmiş olan 3 önişlem işlemi karşılaştırılmıştır. Kum filtrasyonu ardından aktif karbon sistemi ile kurulmuş sistemde en iyi giderim verimleri %95 olarak elde edilmiştir. Daha sonra filtrasyon işlemi sonrası çıkış suları kesikli ve UASB reaktörlere beslenmiş kesikli reaktörde %65 KOİ giderimi UASB'de %80 KOİ giderimi elde edilmiştir (Sabbah *ve ark*. 2004).

Başka bir çalışmada elektro koagülasyon ve sedimantasyon işlemleri ile anaerobik arıtma için önişlem gerçekleştirilmiştir. ZKS'nin toksisitesini yani fenol içeriğini gidermek amacıyla yapılan çalışmada KOİ giderimi %33,6; BOD_5/KOİ oranı 0,33 ten 0,58' e ulaşmıştır; %76,2 fenol giderimi ; %74,7 renk giderim değerleri elde edilmiştir. Tek başına elektrokoagülasyon kullanılması %71 katı madde ve %75 türbidite giderimi sağlamıştır. Sedimentasyon işlemi ile ise rekalsitrant polifenolik bileşiklerin indirgenmesi sağlanmış ve toksisite azalmıştır (Khoufi, 2007).

Benitez *ve ark* (2001) UV, UV+H_2O_2; fenton (Fe^{+2}+H_2O_2) ve fotofenton (UV+Fe^{+2}+H_2O_2) kullanılarak zeytin karasuyunun anaerobik çürütme öncesi ön işlem denemeleri yapılmıştır. Sadece UV prosesi ile %35 verim elde edilirken; UV/H_2O_2 ile%76; Fe^{+2} + UV+H_2O_2 prosesi ile ise %52'ye varan verimler ile sonuçlanmıştır. Anaerobik çürütme sonrası 0,77-0,65 g/g KOİ beslenen organik madde indirgenmesi ve 250 mL CH_4/g KOİ değerleri elde edilmiştir.

Andrenozzi *ve ark* (1997) yaptıkları çalışmada anaerobik çürütme öncesi ön işlem olarak ozonlamayı kullanmıştır. Ozonlama ile %50 fenol giderimi elde edilmiş olmasına rağmen ozonun toksik etkisinden dolayı

lag sürelerinde uzama ve metan üretim veriminde düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak ozonlama prosesi sırasında oluşan ara bileşiklerin daha toksik olma ihtimalleridir.

b.4) Detoksifikasyonun Anaerobik Arıtıma Katkıları

ZKS içinde toksik etki oluşturan en önemli kaynaklar olan fenolik bileşiklerin ve mineral tuzlarının giderimi üzerine yapılan bir çalışmada 9 ayrı ticari süperadsorbant polimerin karşılaştırması yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin tespit edilme çalışmalarında değişik pH değerleri denenmiş ve nötrale yakın pH değerlerinde adsorblama kapasitelerinin %35 değerine ulaştığı gözlenmiştir. adsorbsiyon işlemleri sonrası fitotoksisite testleri *Lepidum sativum* çimlenmesi üzerinde yapılmıştır. Tüm ZKS dilusyonlarında ön işlem (poimer uygulaması) yapılmadan kullanılmasının çimlenmeyi önlediği sonucuna varılmıştır. Polimer muamelerinde ise %5 seyreltme değerinde dahi fitotoksisite değeri azalmış %100 çimlenme gözlenmiştir (Davies *ve ark*. 2004).

Anaerobik işlem öncesi ZKS örneklerinin fenolik bileşik indirgenmesi dolayısıyla toksisitenin giderilmesi için aerobik işlemler kullanılmıştır. Borja *ve ark* (1998) 3 farklı kültür ile aerobik önişlem çalışmıştır (*Aspergillus terreus, Azotobacter chroococcum, Geotrichum candidum*) Anaerobik çürütme verimi kullanılan mikroorganizmaya göre 2,5-4,5 kat artmıştır. KOİ giderimleri %63-75 toplam fenol giderimleri ise %59-87 arasında değişen değerler olarak elde edilmişlerdir. Fountoulakis *ve ark*. (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada termal ön işlemden geçmiş ZKS'nin *Pleurotus aerous* ile aerobik artımı sonucu %65 fenol giderimi elde edilmiştir.

ZKS' nin fitotoksik etkilerinden bir diğeri de yüksek miktarda parçalanması zor lignin içeriğidir. Fountoulakis *ve ark.* (2002) yaptıkları çalışmada *Basidomycet* kullanarak mikroorganizmanın salgıladığı manganez, lignin peroksidaz ve lakkaz ile ligini indirgenmesi denemeleri yapmıştır. %50 seyreltilmiş ZKS ile %78,31 lignin indirgenmesi sağlanmıştır.

Annibale *ve ark* ise yaptıkları başka bir çalışmada (2003) ZKS'den fenol giderimi için lignin parçalayıcı özellikte *Lentinula edodes* kullanmış %35 ZKS seyreltmesi ile %57,6 çimlenme gözlenmiştir.

Ergun Ergül *ve ark.* (2008) *Trametes versicolor* FPRL 28A INI ile ZKS degredasyonu üzerine yaptıkları çalışmada çalkalamalı flasklarda %78, statik kültürlerde %39 ve sürekli karıştırmalı tank reaktörde (CSTR) %70 toplam fenol giderimine ulaşmışlardır. GC-MS analizleri 0,25 vvm havalandırma hızında 8 günlük kültivasyon sonrasında basit fenolik bileşiklerin ortamdan uzaklaştırıldığını göstermiştir. Bu koşullar altında, fenol indirgeyici enzimler olan lakkaz ve mangan peroksidazın maksimum aktiviteleri sırasıyla 762,14±42,11 ve 97,80±8,11 U/L'dir.

2.2.11. Zeytin Karasuyunun Yeniden Kullanılabilirliği

Ramos–Cormenzana *ve ark.* (1995), yaptıkları çalışmada zeytin karasuyunun yeniden kullanımını sağlayacak biyoarıtım sistemlerini açıklamışlardır. Aynı zamanda, her sistem için, daha sonraki olası kullanımlarını tartışmışlardır. Tartıştıkları sistemler;

1) Gübre veya toprak şartlandırıcısı olarak kullanımı,
2) Yenebilir mantarlar için büyüme ortamı olarak kullanımı,
3) Açık havuzlarda algler için büyüme ortamı olarak kullanımı,

4) Zeytin karasuyundan biyopolimerik maddelerin eldesi, özellikle polisakkarit ve biyolojik olarak degrede olabilen plastiklerin üretimi,

5) Biyoenerji kaynağı olarak kullanımı,

6) İlaç kaynağı olarak kullanımı.

Eroğlu *ve ark* (2006) 2 fazlı reaktör sistemleri ile ZKS'den hidrojen üretimi üzerine yaptıkları çalışmada 2 tip 2 fazlı sistem kullanmışlardır. Karanlık fermentasyonu takiben kurulan fotobiyoreaktör sistemi ile 29 mlH_2/L ZKS verimi elde edilirken; kil muamelesi ardından *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 ile fotofermentasyonda ise 35 L H_2/L ZKS üretimi gözlemişlerdir. Önişlem işleminin fotofermentatif üretime olumlu katkısı olmuştur. 2 fazlı sistemler ile yüksek konsantrasyonlu ZKS'den başarılı üretimler elde edilmiştir.

Yine Eroğlu *ve ark* (2000) yaptıkları bir diğer çalışmada substrat olarak farklı seyreltme oranlarındaki ZKS kullanarak *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 ile fotofermentatif hidrojen üretimini araştırmış tek fazlı fotofermentasyon işleminde sadece %5 altındaki konsantrasyonlarda başarılı hidrojen üretimleri gözlenmiştir. 13,9 L H_2/L ZKS.

Lopez ve Ramos–Cormenzana (1996), yaptıkları çalışmada zeytin karasuyundan Ksantan üretimini gerçekleştirmiştir. Ksantan ekstrasellüler bir heteropolisakkarit olup, gıda, kozmetik, ilaç kağıt, boya ve tekstil sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaptıkları çalışma sonunda atık konsantrasyonu ve azot ya da tuz ilavesi arasında yeterli denge sağlandığında iyi bir Ksantan verimi elde edilebileceği ortaya çıkmıştır.

Fadil *ve ark*. (2002), yaptıkları çalışmada, zeytin karasuyunda, *Geotrichum sp*., *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicalis* olarak adlandırılan üç mikroorganizma ile büyüme ve polifenol biyodegradasyonu üzerinde

çalışmıştır. Bu üç mikroorganizma polifenollere olan toleransları yüzünden seçilmiştir. Zeytin karasuyu biyodegradasyonu prosesinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI)'na göre deneyler yapılmıştır. *Geotrichum sp.*, *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicalis* ile fermente edilen atık sularda sırasıyla % 55,0, % 52,5 ve % 62,8 verim elde edilmiştir. Maksimum polifenol giderimi ise % 46,6 (*Geotrichum sp.*), % 44,3 (*Aspergillus sp.*) ve % 51,7 (*Candida tropicalis*) olmuştur. Ayrıca önemli miktarda klor giderimi elde edilmiştir.

Zeytin karasuyunun enzim üretiminde substrat olarak kullanılmasında bazı araştırmacılar tarafından önerilen yöntemlerdendir. Araujo *ve ark.*(2005) *Yarrowia lipolytica* suşlarını kullanarak zeytin karasuyunun biyodegredasyonunun yanı sıra ekstraselüler lipaz üretimi üzerine çalışmışlardır. 19 g/L KOİ ve yaklaşık 800 mg/L toplam fenol konsantrasyonundaki zeytin karasuyundan W29 suşunu kullanarak 6 g/L lipaz konsantrasyonuna, %80 KOİ ve %90 fenol giderimine ulaşmışlardır. Blánquez *ve ark.* (2002) *Phanerochaete flavido-alba* kullanarak Bioflo III (çalışma hacmi 975 mL; 70 rpm) biyoreaktörde serbest hücrelerle 72 U/L lakkaz üretmişlerdir.

2.2.12. Kompostlama

Zeytin karasuyunun ve zeytinyağı üretim sistemlerinden gelen katı atıkların kompostlanması (co-composting) yeni ve umut verici bir yöntemdir. Organik materyalin tamamı toprak düzenleyicisine dönüştürülebilmektedir (Israilides *ve ark*., 1997)

Kompostlaştırma işlemi sonrasında CO_2, su buharı, mineraller ve stabilize olmuş organik madde oluşmaktadır. Bu nedenle, kompostlaştırma

işlemi, karasuyun geri kullanımı için pratik ve ekolojik bir yöntemdir. Bu sayede karasu ve prinanın, herhangi bir fitotoksik etkisi olmaksızın, organik gübre olarak kullanılması sağlanmaktadır (Monteoliva-Sanchez *ve ark*., 1996). Ancak bu gübrenin pazarlanmasının olabilirliği hiç incelenmemiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Çalışma Boyunca Kullanılan Atıksu Örnekleri

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu İzmir'de faaliyet gösteren ve günlük 60 tonluk zeytin işleme kapasitesine sahip 3 fazlı zeytinyağı ekstraksiyon prosesi ile çalışan bir zeytinyağı üretim tesisinden yüksek hacimde alınıp $+4^{o}C$'de saklanmıştır.

3.1.2. Mikrobiyal Konsorsiyum

Reaktörlerin tümünde başlangıç biyomass konsantrasyonu 20 g/L olarak ayarlanmıştır. Granül formundaki aşı İzmir'de bir bira üretim tesisindeki UASB reaktörden temin edilmiştir.

3.1.3. Fenol Tayininde Kullanılan Çözeltiler

-Kafeik Asit Standart Çözeltisi (100 mg/lt)

-% 20'lik Na_2CO_3 Çözeltisi

-% 25'lik Folin Reaktifi Çözeltisi

3.1.4. KOI Tayininde Kullanılan Materyaller

a) Tüpler: 16-x 100 mm, çap ve uzunluğunda vidalı kapaklı borosilikat tüpler kullanılır.

b) Isıtma Bloğu: Alüminyumdan yapılmış,45-50 mm derinliğinde ve tüpler için uygun deliklere sahip bir araçtır.

c) Isıtıcı veya Fırın:$150 \pm 2\ ^{o}C$ sıcaklıklarda çalışmalıdır.

d) Spektrofotometre: Tüpler veya ampul için uygun olabilmeli 600 nm değerinde okumalar yapabilen Nova Spektroquant

3.1.4.1. KOİ Tayinide Kullanılan Çözeltiler

a) Standart Potasyum Dikromat Çözeltisi: **0,0167 M:**

103^{o}C'de 2 saat boyunca kurutulup nemi giderilmiş $K_2Cr_2O_7$'tan 4,913 g alınıp üzerine 500 ml distile su, 167 ml konsantre H_2SO_4 ve 33,3 g $HgSO_4$ eklenir. Çözülür, oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 1000 ml'ye seyreltilir.

b) Sülfürik asit çözeltisi: 5,5 g $AgSO_4$/1 kg H_2SO_4 şeklinde eklenir ve 1 ya da 2 gün $AgSO_4$ çözünmesi için beklenir.

c) Potasyum Hidrojen Fitalat (KHP) standardı: $HOOCC_6H_4COOK$ potasyum hidrojen fitalat parçalanıp120 ^{o}C'de kurutulur. 425 mg distile suda 425 mg çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. KHP teorik olarak 1,176 mgO_2/mg COD'ya sahip olduğundan bu çözelti 500 μgO_2/ ml COD'ye sahip olacaktır.

3.1.5. AKM ve Tayininde Kullanılan Materyaller

- 0,45 mikron cam fiber filtre kağıdı
- porselen kroze
- 105^{o}C etüv
- Filtrasyon düzeneği
- Vakum pompası

3.1.6. Besleme ve Bazal Ortam

Reaktörlere beslenen zeytin karasuyunun zengin nutrient içeriği de göz önünde bulundurularak hazırlanan ve ekonomik olarak nitelenebilecek bazal ortam kompozisyonu şu şekildedir: KOİ/NP:500/5/1, 3 g/L $NaHCO_3$, 50 mg/L $CaCl_2$, 30 mg/L Yeast Extract, 10 mg/L Fe, 1 mg/L Co, 1 mg/L Ni.

3.1.7. Kullanılan Cihazlar

- Çeşitli hacimlerde beher ve erlenler
- pH metre (WTW)
- Manyetik karıştırıcılar (Yellow Line)
- Manyetik balıklar
- Precisa XB 220A Hassas Terazi
- WTW CR 2200 Termoreaktör
- MERCK NOVA 60 Spectroquant Fotometre
- SARTORIUS Santrifüj
- HEIDOLPH REAX TOP VORTEX
- VACCBRAND ME2 Vakum Pompası
- 0,45 μm cam fiber Membran filtre
- SARTORIUS filtrasyon düzeneği
- 20 lt toplam hacimli gaz sızdırmaz UASB, AFB, EGSB ve AHB reaktör düzenekleri.
- GC (Gaz Kromatografisi); (Agilent Technlogies, 6890 N)

3.2. ANALİTİK YÖNTEMLER

3.2.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Tayini (Hazır Kitlerle)

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), organik maddelerin redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Kimyasal oksijen ihtiyacı ile atıksuların bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO_2 ve H_2O; azotlu organik maddeler ise NH_3 haline dönüşürler (Şengül ve Müezzinoğlu, 1993).

Kimyasal oksijen ihtiyacı tayini ilk aşamalarda MERCK 14555 KOI test kitleri ile daha sonra standart metod yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. MERCK 14555 KOI test kitleri ile ölçümlerde izlenen deney aşamaları:

1) Test kitini içeren tüp, dibinde bulunan çökeleği askıda hale getirmek amacıyla karıştırılır.
2) İncelenecek numuneden 1 ml test kitini içeren tüpün içine aktarılır, kapağı sıkıca kapatılır ve hızlı bir şekilde karıştırılır.
3) Test kitini içeren tüp, termoreaktörde (WTW CR 2200) 148°C'da 2 saat boyunca tutulur.
4) 2 saatin sonunda tüp termoreaktörden alınır, 10 dakika bekletildikten sonra karıştırılır ve oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur.
5) Soğutulmuş tüplerin fotometrede (MERCK NOVA 60 Spectroquant) KOI değerleri okunur (Anonim, 2002b).

3.2.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) Tayini (Standart Metod)

Daha sonra KOİ tayini için satandart yöntem kullanılmıştır. **(**APHA AWWA Standart Methods; (5220.D) spektrofotometrik metod). İzlenen deney aşamaları:

a) Reaksiyon tüplerinin hazırlanması:

- Kontaminasyonu önlemek için tüpler öncelikle %20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanmalıdır.
- Aşağıda verilen tabloya göre doldurulurlar.
- Tüpler dikkatlice kapatıldıktan sonra karıştırılır.
- 150 ^oC'de 2 saat ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına geri soğutulur.

b) Dikromat indirgenmesinin ölçülmesi:

- Absorbans ölçülmeden önce tüm katı parçacıklar çöktürülmelidir.
- Tüpün etrafındaki parçacıklarında çözeltiye karışması sağlanmalıdır.
- 600 nm değerde okumak üzere hazırlanmış spektrofotometreye açılmamış tüpler yerleştirilmelidir.
- Absorbans okunur ve kalibrasyon eğrisiyle karşılaştırılır.

c) Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması

- Potasyum hidrojen fitalat çözeltisinden COD eşdeğeri 20-900 mgO_2/mg L arasında olan en az 5 değişik standart hazırlanmalıdır.

• Standart hacimleri tüplerin hazırlandığı prosedür ve hacimlere göre hazırlanmalıdır.

d) KOI tayininde standart eğrinin oluşturulması

Tüm örnekler için spektofotometrik yöntemle KOI ölçümlerinin yapılabilmesi için öncelikle standardımızla kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır. Her yeni çözelti sistemi için yeni kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır. Kalibrasyon eğrisi için 0, 20, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 mgO_2/mg L konsantrasyonlarında KHP çözeltileri hazırlanmıştır. Ve KOI ölçümleri için denklem elde edilmiştir.

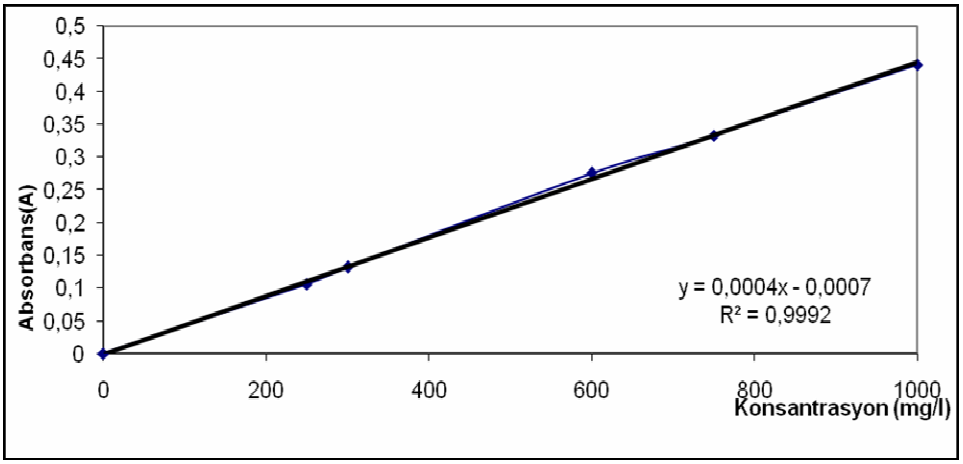
Çizelge 3. 1. KOİ tayininde standart eğrinin oluşturulması

Konsantrasyon mgO_2/mg L	**0**	**20**	**50**	**100**	**250**	**500**	**750**	**1000**
KHP hacmi (ml)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$K_2Cr_2O_7$ çöz. hacmi. (ml)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
H_2SO_4 çöz. (ml)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Örnekler iyice karıştırılır.148 ^oC'lik ısıtma bloğuna yerleştirilir.								
148^oC ısıtma bloğunda 2 saat bekletilir.								

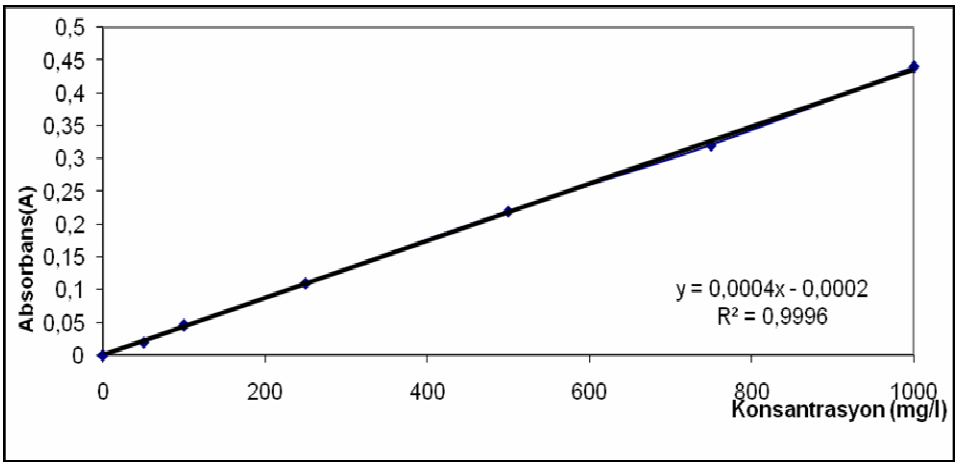
HESAPLAMALAR

$$COD = \frac{son\,hacimdeki\,mg\,O_2 x 1000}{ml\,örnek} \qquad \text{(Denklem 2.)}$$

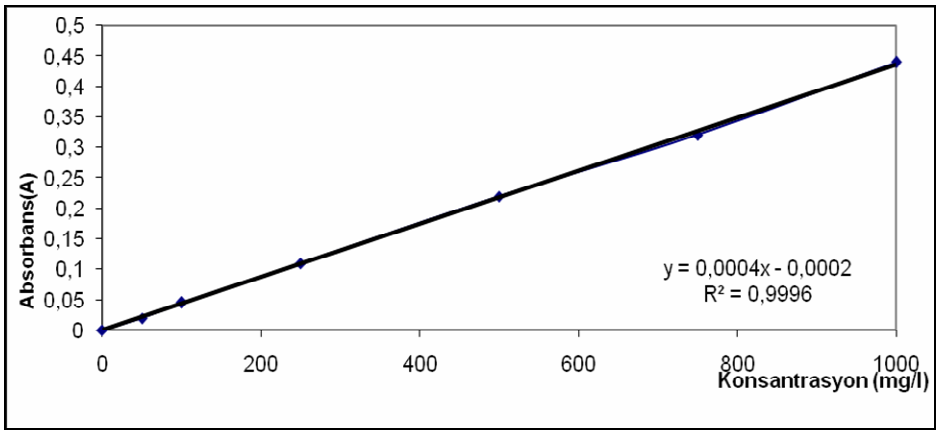
Örnek KOİ kalibrasyon grafikleri



Şekil 3. 1. KOİ kalibrasyon grafiği(1)



Şekil 3. 2. KOİ kalibrasyon grafiği (2)



Şekil 3. 3. KOİ kalibrasyon grafiği (3)

3.2.3. Toplam Fenol Tayini

Zeytin karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerin konsantrasyonunu belirlemek için öncelikle standart bir eğri oluşturulması gerekmektedir. Standart olarak kafeik asit kullanılmıştır. Standart eğri 8 adet farklı konsantrasyonda hazırlanmış kafeik asit standart çözelti ile gerçekleştirilir. Fenol konsantrasyonları bilinen bu çözeltilerin spektrofotometrede 725 nm'de absorbans değerleri okunur ve bir eğri hazırlanır.

- Toplam Fenol Tayininde Standart Eğrinin Oluşturulması

Zeytin karasuyu numunelerindeki fenol miktarını belirlemede kullanılacak olan standart çözeltilerin nasıl hazırlanacağı Çizelge.3.2'de gösterilmiştir.

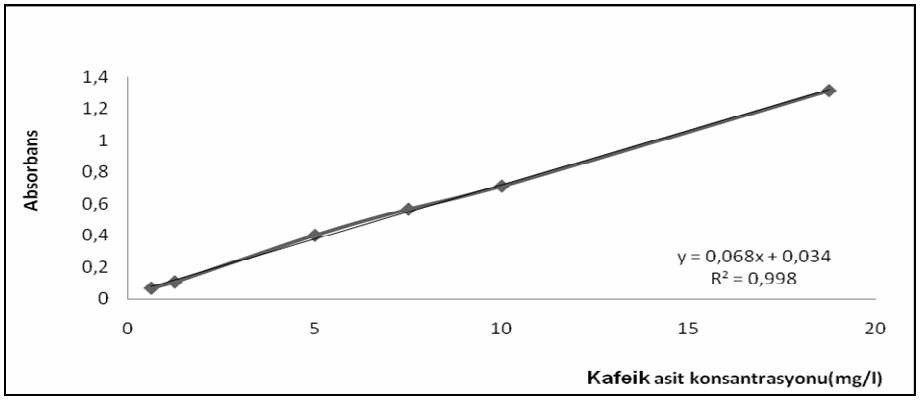
Çizelge 3.2. Fenol tayininde standart eğrinin oluşturulması

	Kör	***St1***	***St2***	***St3***	***St4***	***St5***	***St6***	***Örn***
Kafeik Asit	-	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	-
Örnek	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Distile Su	4	3,95	3,90	3,80	3,70	3,60	3,50	3,90
Folin Reaktifi	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Vorteksle karıştırılır. 5 dakika beklenir.								
Na_2CO_3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Vorteksle karıştırılır. 30 dakika beklenir. 725 nm'de köre karşı değerler okunur.								

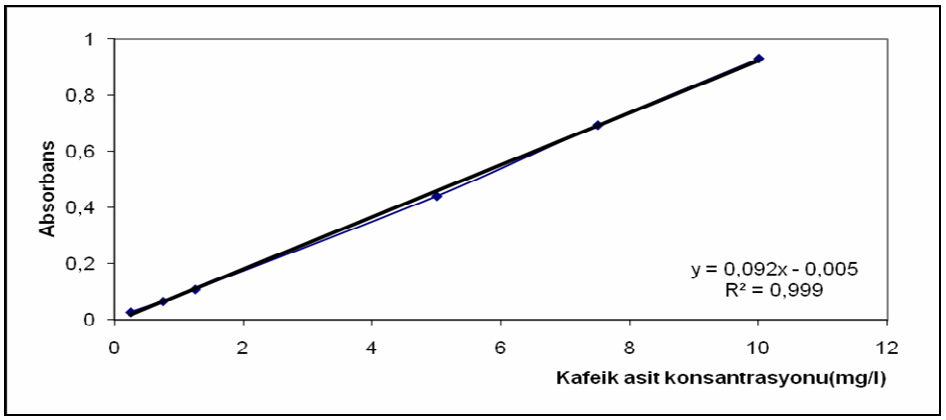
1. Numuneler 8000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüjlenir.
2. Santrifüjlenmiş numuneden 50 µl alınır ve 950 µl distile suyla seyreltilir.
3. Daha sonra bu seyreltilmiş numuneden 0,1 ml bir test tüpünün içine alınır.
4. Test tüpündeki numunenin içerisine 3,90 ml distile su ilave edilir ve vorteksle karıştırılır.
5. Folin reaktifi çözeltisinden 0,5 ml eklenir ve vorteksle karıştırılır. 5 dakika beklenir.
6. 5 dakikanın sonunda Na_2CO_3 çözeltisi eklenir ve vorteksle karıştırılırak 30 dakika beklenir.
7. 5 dakikanın sonunda spektrofotometrede 725 nm'de köre karşı absorbans değerleri okunur.
8. Standart çözelti eğrisine göre, köre karşı okunan numune absorbans değerlerinden numunedeki toplam fenol konsantrasyonları belirlenir.

Standartların ölçülen absorbans değerlerine ve konsantrasyonlarına göre grafik çizilir. Buradan örneğimizin ölçülmüş olan absorbans değerine göre konsantrasyonu bulunur.

Örnek kalibrasyon gerafikleri



Şekil 3. 4. Toplam fenol tayini kalibrasyon grafiği (1)



Şekil 3. 5. Toplam fenol tayini kalibrasyon grafiği (2)

3.2.4. Askıda Katı Madde Tayini (AKM)

AKM, filtre edilemeyen katı maddeler olarak ifade edilir. Öncelikle 0,45 μm selüloz asetat membran filtre 1 saat süreyle 103°C'a ayarlanmış etüvde tutularak sabit tartıma getirilir. 0,45 μm selüloz asetat membran filtre tartılarak darası alınır. Daha sonra zeytin karasuyu numuneleri vakum pompası yardımıyla filtre edilir ve membran filtre yeniden 103°C'da 1 saat etüvde kurutulur. Kurutulan filtre desikatörde soğutularak tartılır. Bu iki tartım yardımıyla askıda katı madde konsantrasyonu aşağıda

verilen formüle göre mg l^{-1} cinsinden hesaplanır (Şengül ve Müezzinoğlu, 1993).

Askıda katı madde tayini

1. Cam fiber diskler 103-105 Cº'de 1 saat boyunca kurutulur.
2. Filtre kağıtları sıcaklık sabitlenerek desikatörde soğutulur.
3. Filtre kağıtları tartılır
4. Filtre kağıdı filtrasyon aparatına yerleştirildikten sonra 3 kez 10 ml saf su ile yıkanır.
5. Numune filtre edilir.
6. Filtre kağıdı porselen krozeye aktarılır.
7. 103-105 Cº'de 1 saat kurutma yapılır.
8. Filtre kağıtları sıcaklık sabitlenerek desikatörde soğutulur.
9. Filtre kağıtları tartılır

Hesaplama:

mg toplam askıda katı madde= (A-B)x100/örnek hacmi,ml

A: filtre + alüminyum kap + bakiye ağırlığı

B. alüminyum kap + filtre

YA DA

A: filtre ağırlığı + bakiye ağırlığı

B. Filtre ağırlığı

3.2.5. Uçucu Yağ Asitleri (VFA) Tayini

Uçucu yağ asitleri tayini için gaz kromotografisi (6890N Agilent Technologies Network GC System) flame ionization detektörü (FID) ve 30mx0.25 mm kapiller kolon (J&W Scientific) kullanılmıştır.

Uçucu yağ asitleri analizi için örneklerin hazırlanması:

1. Örnek 10000 rpmde 10 dak santrifüj edilir.

2. Süpernatanttan alınan çözelti 0,45 mikronluk şırınga filtresinde süzülür.

3. pH=2-3 olacak şekilde orto fosforik asit damlatılır.

4. Örnekler 1,5 ml'lik ağzı kauçukla kapatılmış örnek kaplarına alınır.

GC Uçucu Yağ Asidi Protokolü

GC protokolü Oh be Logan; (2005) tarafından verilen protokolün modifiye edilmesi ile oluşturulmuştur.

1. Fırın başlangıç sıcaklığı 40^{o}C (3 dakika bekleme)
2. Sıcaklık 20'şer ^{o}C ile 60 ^{o}C'ye yükselmektedir. (3 dakika bekleme)
3. Sıcaklık 20'şer ^{o}C ile 120 ^{o}C'ye yükselmektedir. (4 dakika bekleme)
4. Sıcaklık 30'ar ^{o}C ile 240 ^{o}C'ye yükselmektedir. (6 dakika bekleme)
5. FID detektörü ve inlet (enjeksiyon) sıcaklığı 240 Cº'dir.
6. Split enjeksiyon 5:1 oranında kullanılmıştır.
7. 103 kPa sabit basınçta helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

Accustandard (USA) firmasından alınan VFA kalibrasyon standard çözeltisi kullanılarak ve firmanın aşağıda pikleri verilen yönteme göre analizler gerçekleştirilecektir.

Detektör: FID

Detektör Sıcaklığı: 220^{o}C

Fırın Sıcaklığı: 40^{o}C'tan 165^{o}C'ye (7^{o}C/dak)

Enjektör sıcaklığı: 150^{o}C

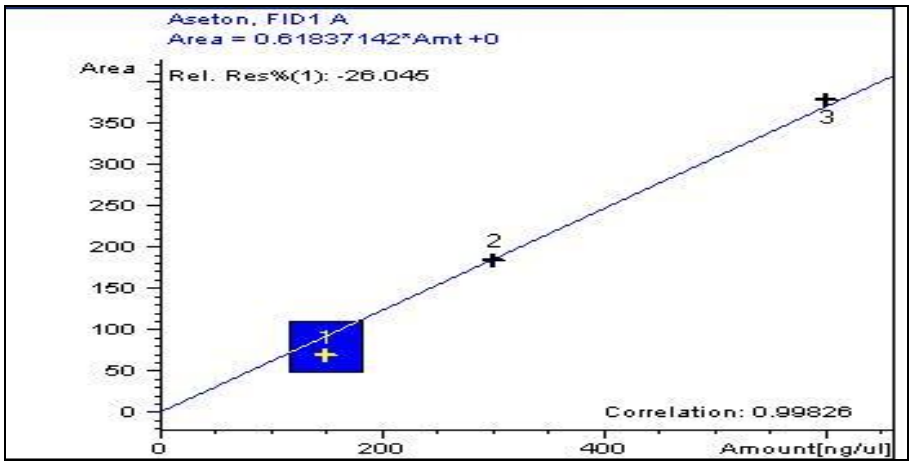
Enjeksiyon Hacmi: 1µl (autosampler-otoenjeksiyon ile verilmektedir)

Taşıyıcı gaz debisi: 8 mL/ dak Helyum

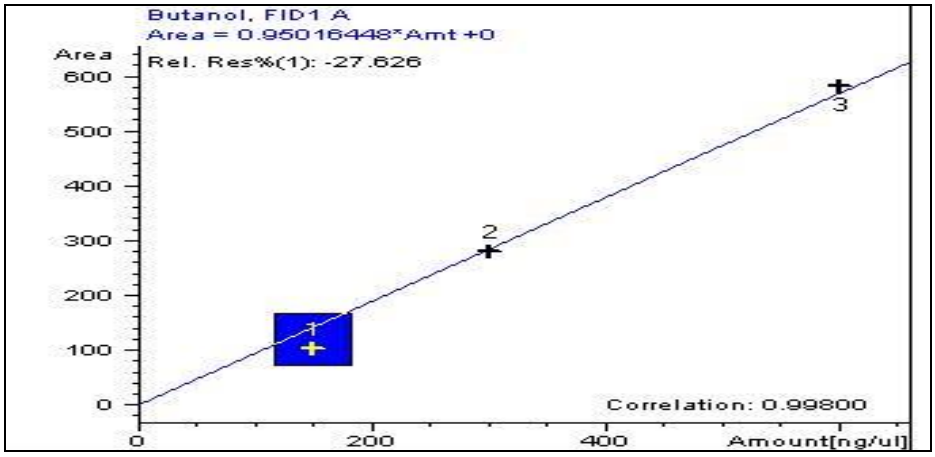
Kalibrasyon grafikleri

Çizelge 3. 3. VFA kalibrasyon dataları

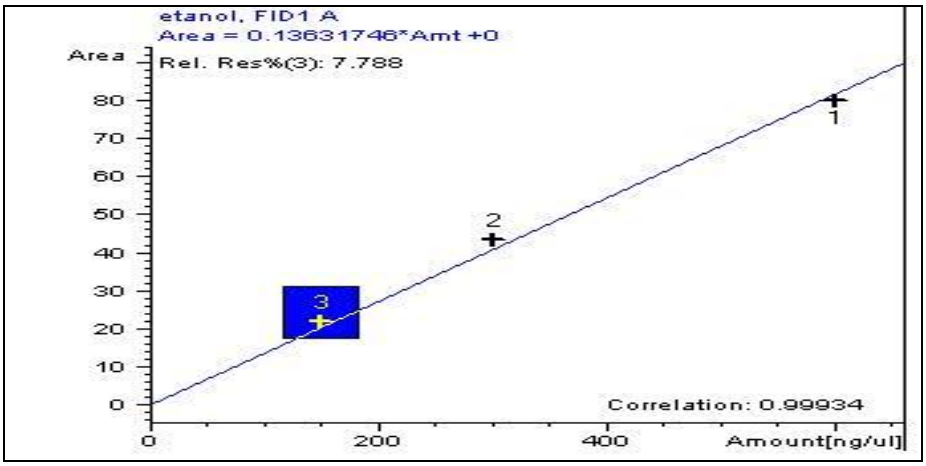
#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[ng/ul]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	1.519	FID1 A	Aseton	1	150.000	68.598	2.187	No	No	
				2	300.000	184.020	1.630			
				3	600.000	377.810	1.588			
2	1.942	FID1 A	etanol	3	150.000	22.040	6.806	No	No	
				2	300.000	43.400	6.912			
				1	600.000	80.140	7.487			
3	5.856	FID1 A	Butanol	1	150.000	103.150	1.454	No	No	
				2	300.000	281.000	1.068			
				3	600.000	581.970	1.031			
4	10.928	FID1 A	Hac	1	150.000	7.461	20.104	No	No	
				2	300.000	13.333	22.500			
				3	600.000	24.278	24.714			
5	12.061	FID1 A	Hpr	1	185.000	10.258	18.035	No	No	
				2	370.000	22.343	16.560			
				3	740.000	42.745	17.312			
6	12.486	FID1 A	HBut	1	220.000	14.598	15.071	No	No	
				2	440.000	34.284	12.834			
				3	880.000	66.569	13.219			
7	13.632	FID1 A	IsoBut	1	220.000	15.168	14.504	No	No	
				2	440.000	34.110	12.900			
				3	880.000	66.383	13.256			
8	14.445	FID1 A	IsoVal	1	25.500	18.718	1.362	No	No	
				2	51.000	44.571	1.144			
				3	102.000	87.418	1.167			
9	15.361	FID1 A	HVal	1	25.500	19.152	1.331	No	No	
				2	51.000	44.024	1.158			
				3	102.000	86.243	1.183			
10	15.990	FID1 A	IsoCap	1	29.000	23.005	1.261	No	No	
				2	58.000	53.702	1.080			
				3	116.000	105.300	1.102			
11	16.339	FID1 A	HCap	1	29.000	23.642	1.227	No	No	
				2	58.000	55.236	1.050			
				3	116.000	107.750	1.077			
12	17.066	FID1 A	Hepta	1	32.500	26.607	1.222	No	No	
				2	65.000	63.249	1.028			
				3	130.000	122.750	1.059			



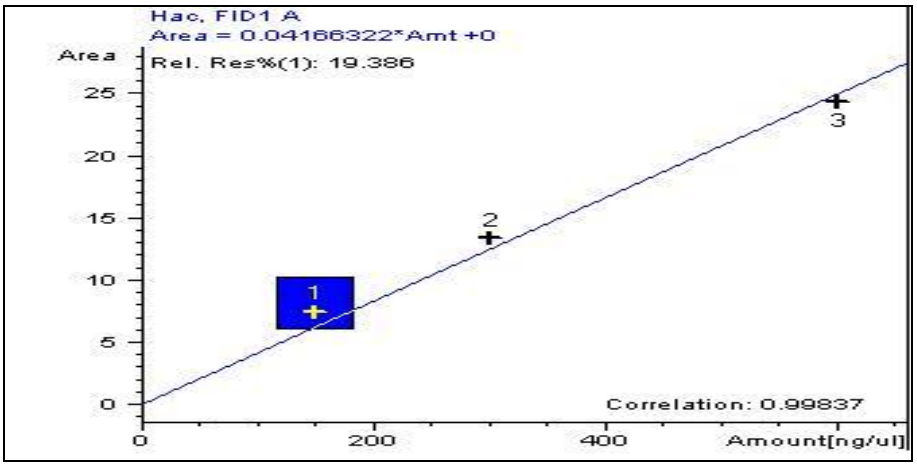
Şekil 3. 6. Aseton kalibrasyon grafiği



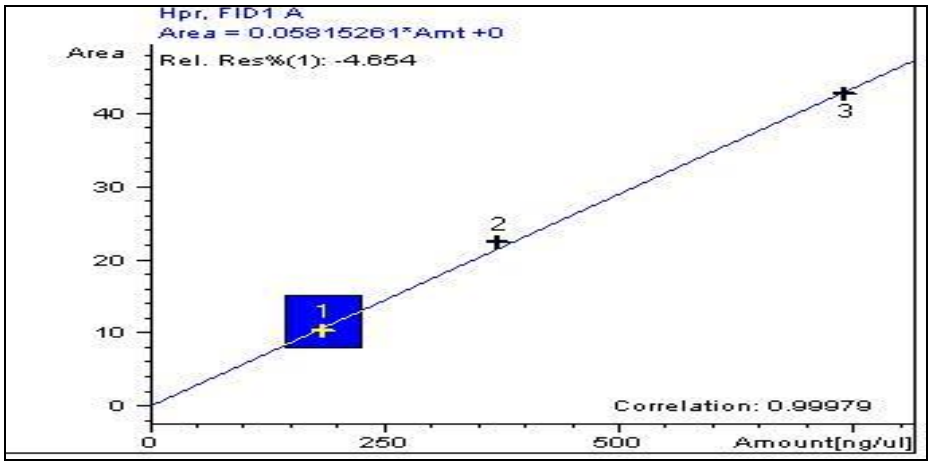
Şekil 3. 7. Bütanol kalibrasyon grafiği



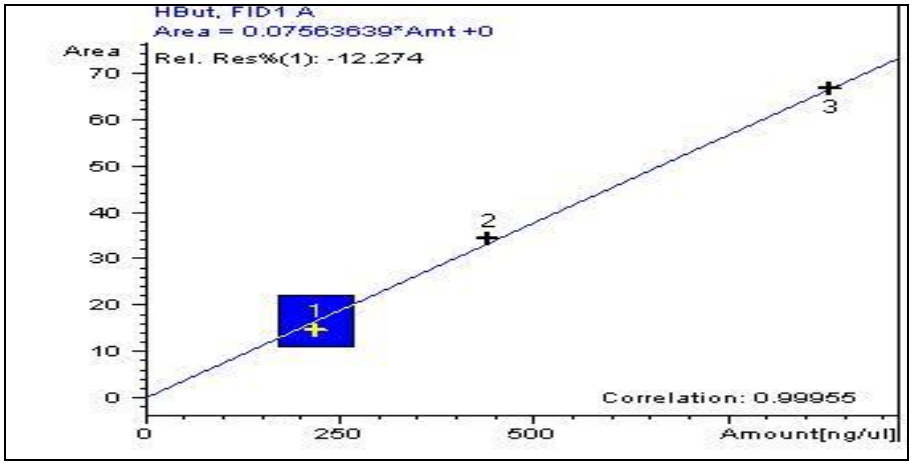
Şekil 3. 8. Etanol kalibrasyon grafiği



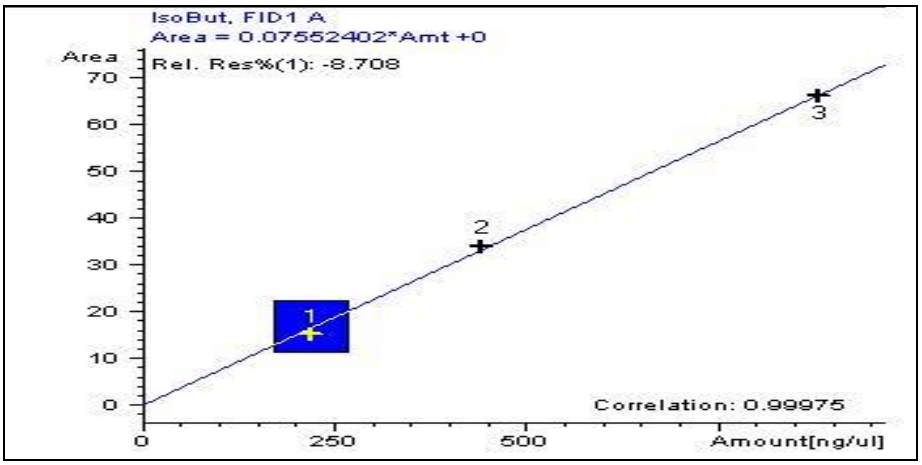
Şekil 3. 9. Asetik asit kalibrasyon grafiği



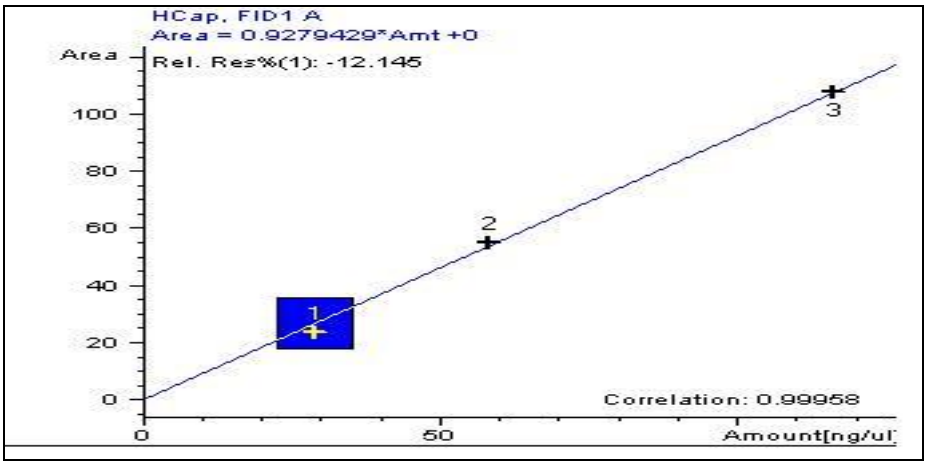
Şekil 3. 10. Propiyonik asit kalibrasyon grafiği



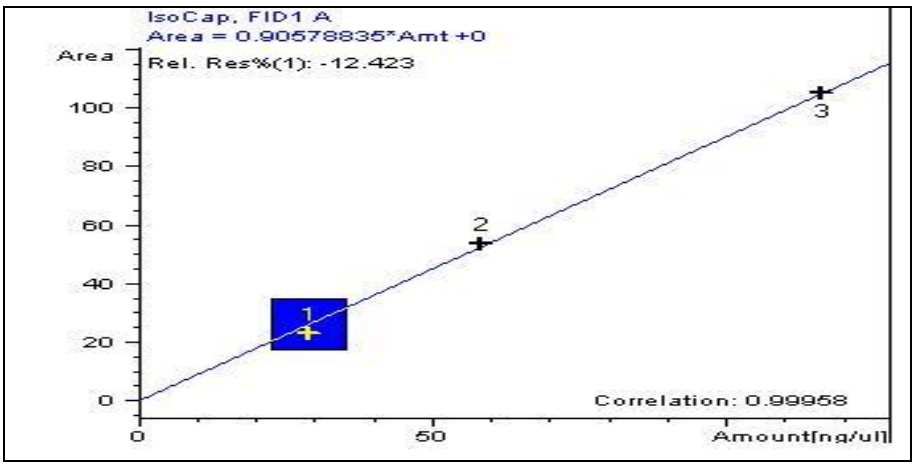
Şekil 3. 11. Butirik asit kalibrasyon grafiği



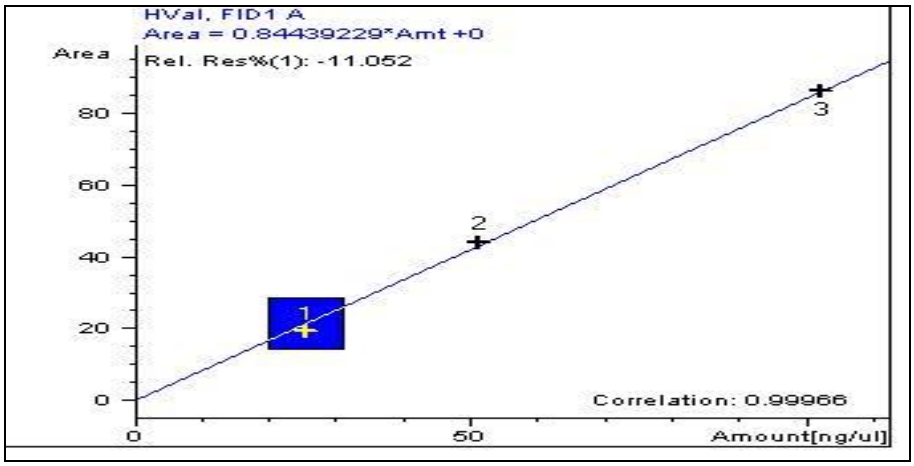
Şekil 3. 12. İzobütirik asit kalibrasyon grafiği



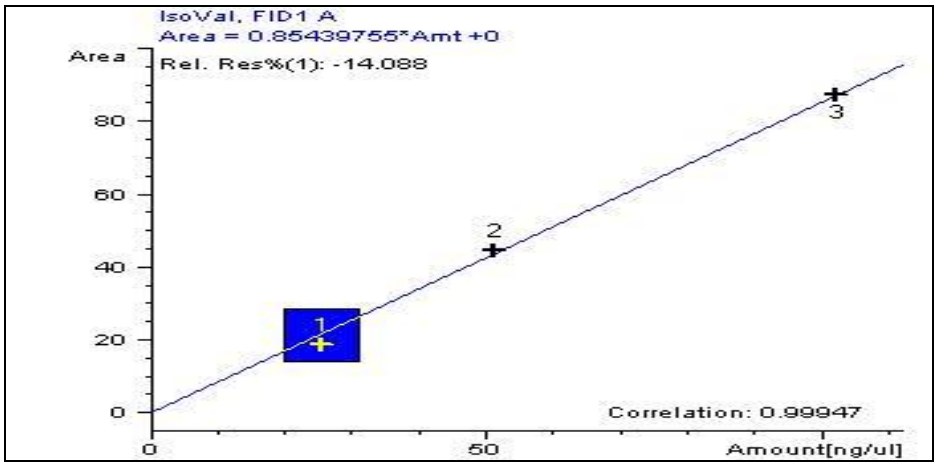
Şekil 3. 13. Kaproik asit kalibrasyon grafiği



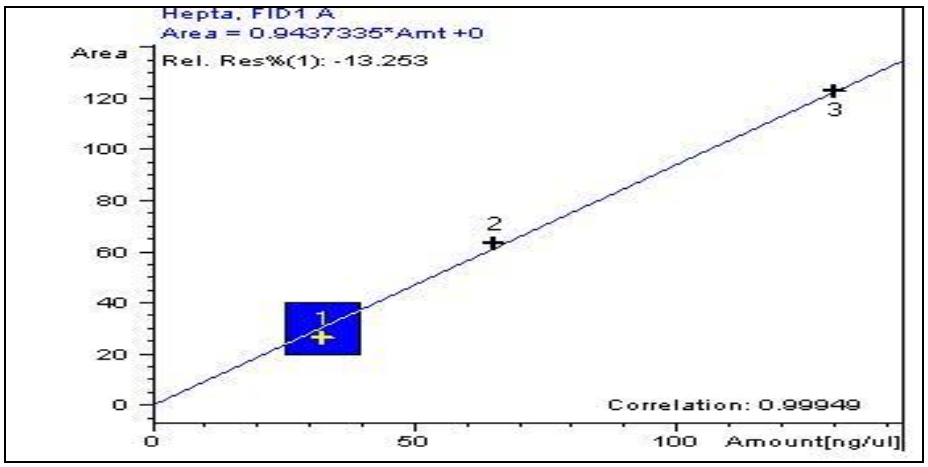
Şekil 3. 14. İzokaproik asit kalibrasyon grafiği



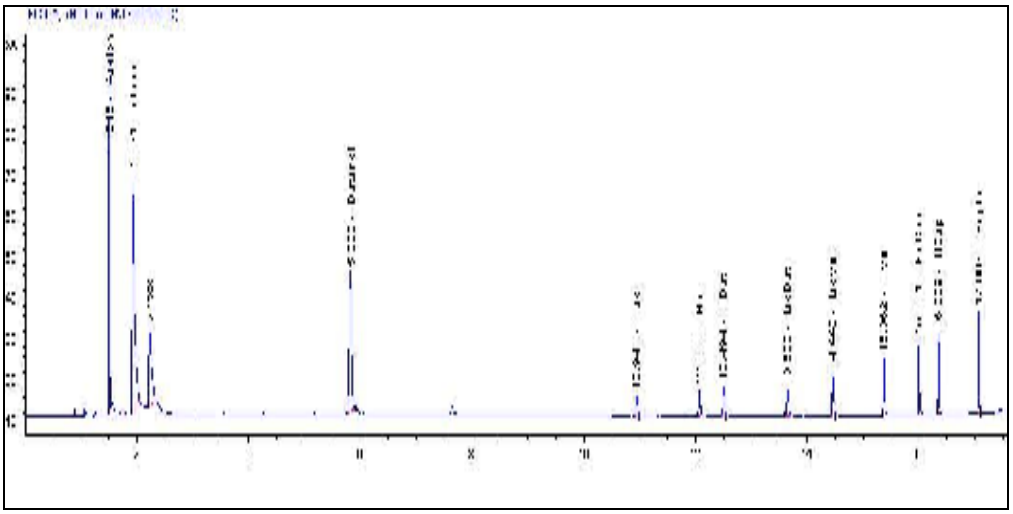
Şekil 3. 15. Valerik asit kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 16. İzovalerik asit kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 17. Heptanoik asit kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 18. Uçucu yağ asitleri kalibrasyon grafiği

3.2.6. GC Gaz Ölçüm Protokolü

Gaz kolonunu özellikleri: 14487 max: 300^{o}C Hayesep D 80/100 dolgulu klon

Taşyıcı gaz: Argon 20 ml/min

Head Pressure: 22 psi

Fırın sıcaklığı: 35 ^{o}C

Enjeksiyon sıcaklığı: 120 ^{o}C

Detektör: TCD 40 ^{o}C

Filament Sıcaklığı: 40 ^{o}C

Range: 0,05

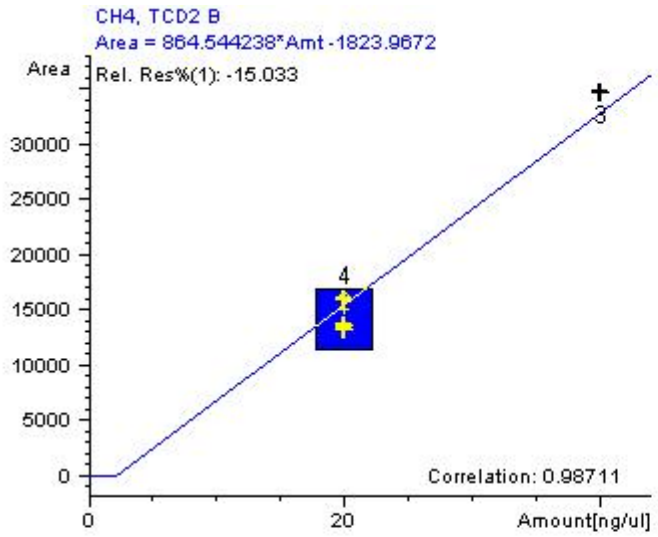
Attenuation: 1

Örnek büyüklüğü: 400 mikrolitre

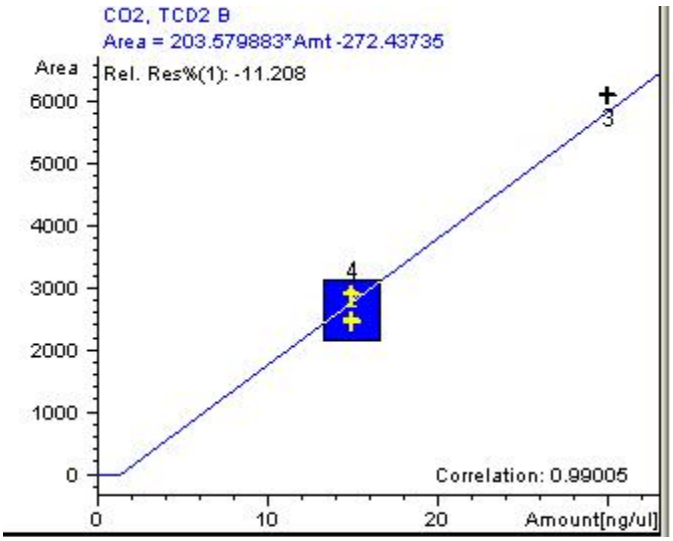
Referans gazlar: %40 CH4, %30 CO2, %30 H2

Çizelge 3. 4. GC gaz ölçüm kalibrasyonları

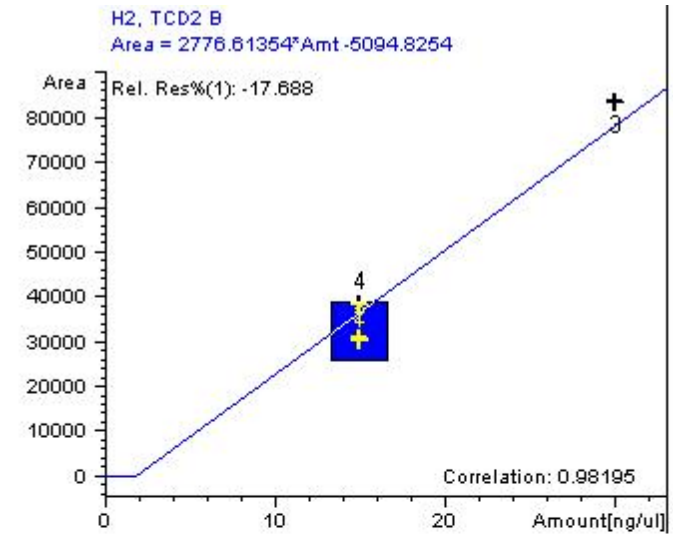
#	RT	Signal	Compound	Rsp.Factor	Ref	RsRf	#	Ref.Amount
1	0.410	TCD2 B	H2	4.9853e-4	No	No	0	15.000
				4.8471e-4				15.000
				3.9024e-4				15.000
				3.6015e-4				30.000
2	0.860	TCD2 B	CH4	1.5219e-3	No	No	0	20.000
				1.4678e-3				20.000
				1.2512e-3				20.000
				1.1567e-3				40.000
3	1.974	TCD2 B	CO2	6.0740e-3	No	No	0	15.000
				6.1562e-3				15.000
				5.1853e-3				15.000
				4.9121e-3				30.000



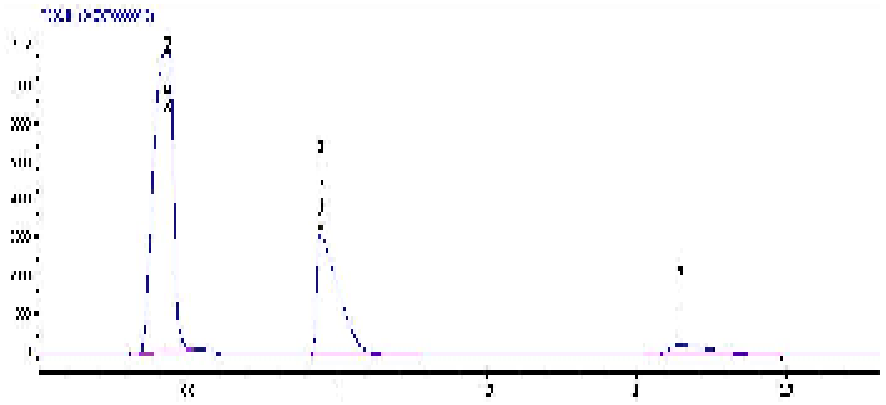
Şekil 3. 19. Metan kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 20. Karbondioksit kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 21. Hidrojen kalibrasyon grafiği



Şekil 3. 22. Kalibrasyon kromatogramı

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu (ZKS) İzmir'de faaliyet gösteren ve günlük 60 tonluk zeytin işleme kapasitesine sahip 3 fazlı zeytinyağı ekstraksiyon prosesi ile çalışan bir zeytinyağı üretim tesisinden alınmıştır.

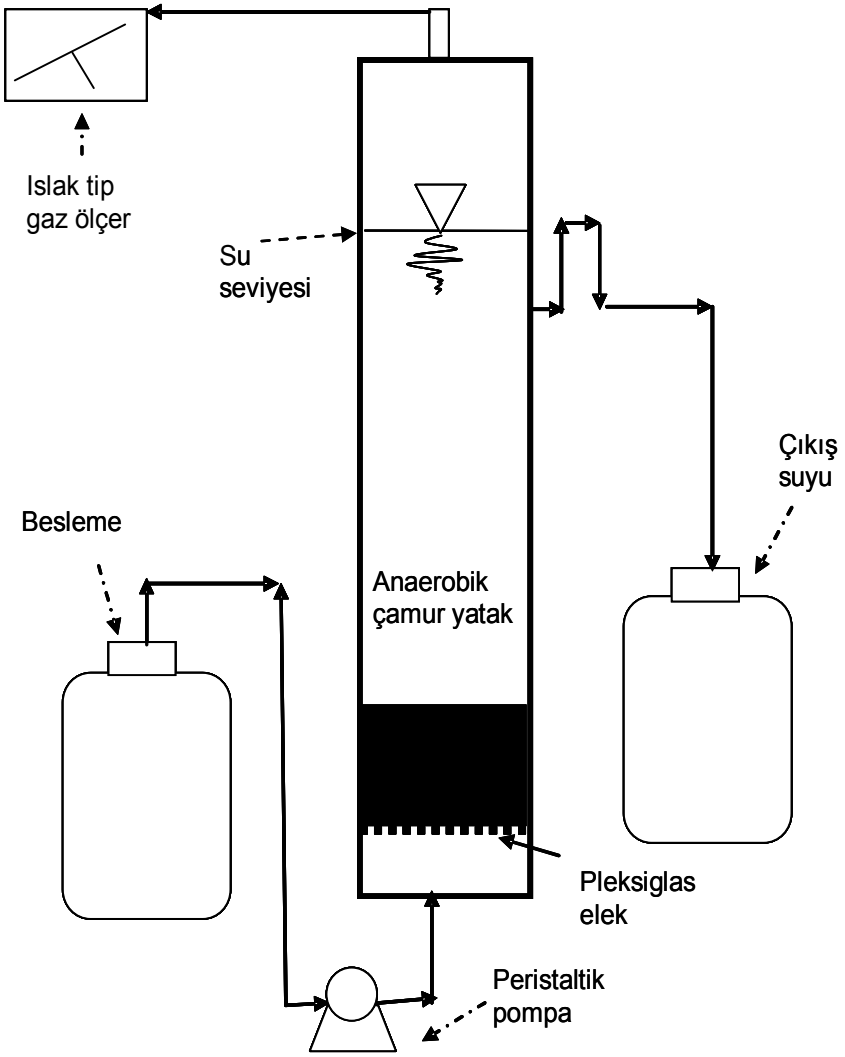
3.3.2. Reaktörlerin Hazırlanması

Yukarı akışlı 4 pleksiglas reaktör eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Bunlar:

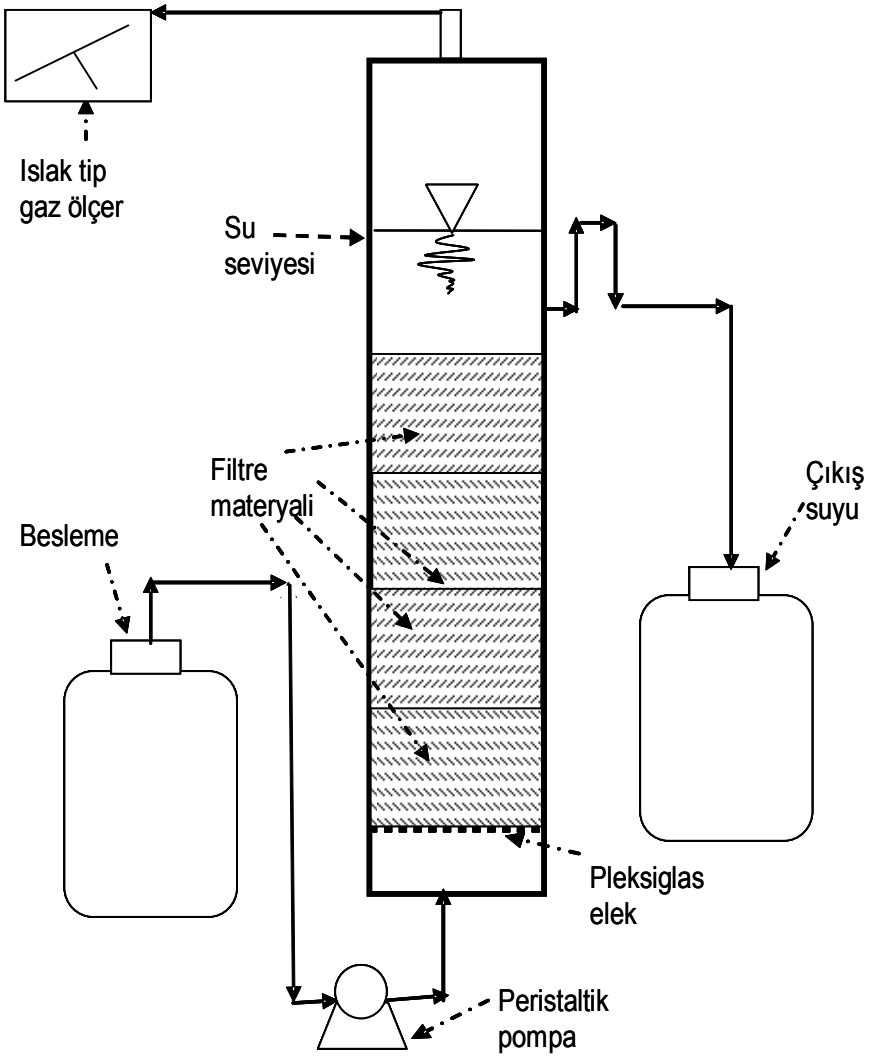
- Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB),
- Anaerobik filtre (AFB),
- Kabartılmış granüllü çamur yatak (EGSB),
- Anaerobik hibrid biyoreaktördür (AHB).

Reaktörlerin toplam hacmi 20L, tepe gazı hacmi 5 L'dir ((Şekil 3.23-3.26). Reaktörlerin beslenmesi tabandan yukarı doğru yapılmış, gaz

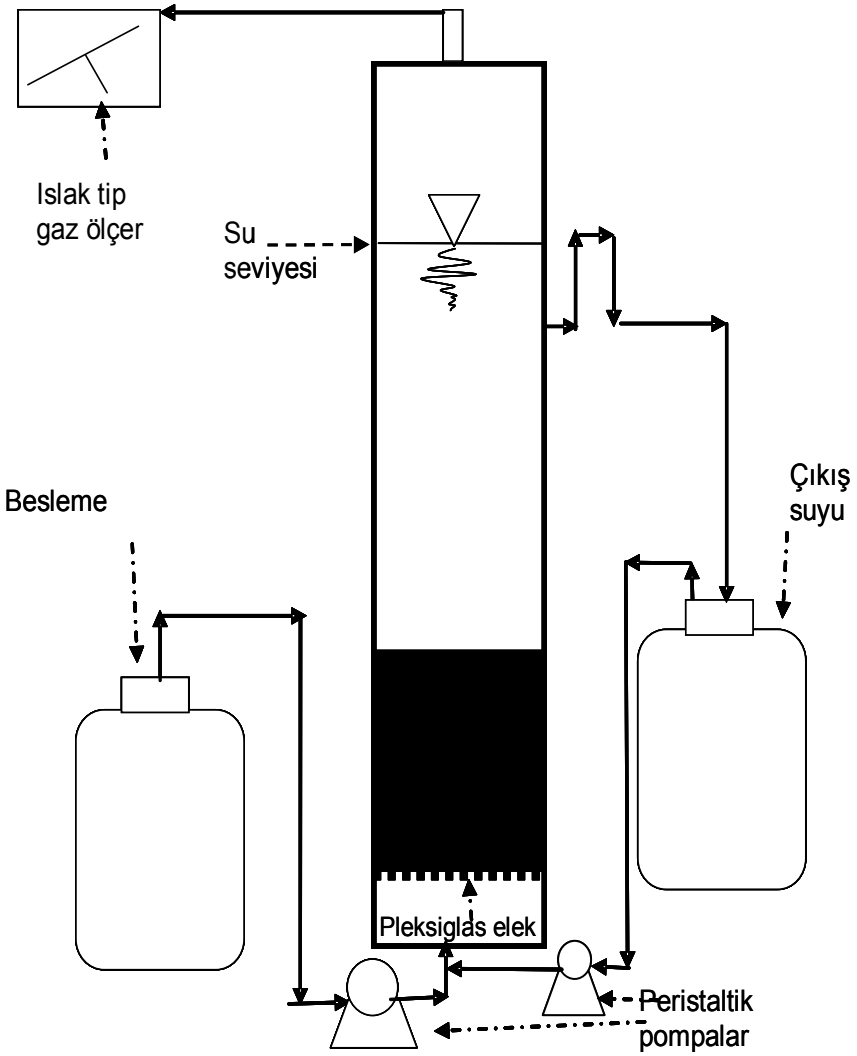
ise tepeden toplanmıştır. Reaktörler sıcaklık kontrollü bir odada 35±1^{o}C'de çalıştırılmıştır. Anaerobik filtre ve hibrid reaktörde suya dayanıklı, özel, sıkıştırılmış kağıttan, çapraz akışlı (cross-flow) filtre materyali kullanılmıştır.



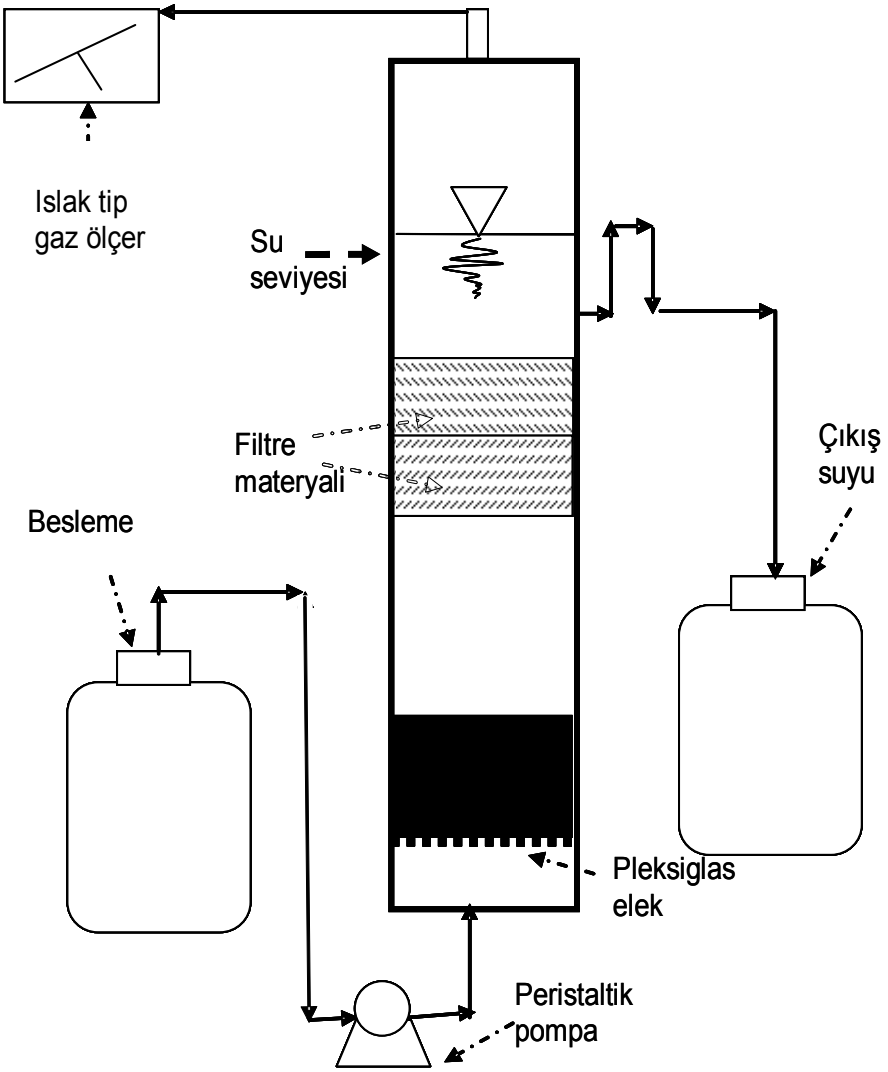
Şekil 3. 23. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak



Şekil 3. 24. Anaerobik filtre biyoreaktör



Şekil 3. 25. Yükseltilmiş granüllü anaerobik çamur yatak



Şekil 3. 26. Anaerobik hibrid biyoreaktör (AHB)

3.3.3. İşletme Yöntemi

Başlangıçta reaktörlerde aklimasyonun sağlanması için seyreltilmiş ZKS ile 3 ay çalıştırılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar iki bölümde incelenebilir. (1) gittikçe azalan seyreltme oranları, sabit alıkonma süreleri ile ve ardından sabit konsantrasyon, değişen alıkonma süreleriyle çeşitli OLR'lerde reaktörler çalıştırılmıştır. Bu denemelerin ardından (2) ileri oksidasyon işlemleriyle ön artımdan geçmiş karasu seyreltme olmaksızın sabit alıkonma sürelerinde reaktöre beslenmiştir (Çizelge 3.5,3.6). Seyreltmelerin tamamı çeşme suyu ile yapılmıştır.

Çizelge 3. 5. Yukarı akışlı reaktörlerde OLR değişimleri

Günler	**$KOİ_{giriş}$**	**OLR**	**HRT**
0-40	4550	0,455	10
41-90	17200	1,72	10
91-123	31600	3,16	10
124-155	42800	4,28	10
156-181	75700	7,57	10
182-273	109800	10,98	10
274-307	51400	6,85	7,5
308-340	51400	10,3	5
341-391	50800	20,3	2,5
392-438	80800	32,4	2,5
439-477	80500	8,05	10

Çizelge 3. 6. Önişlem Uygulamaları

Ön işlem	**Günler**	**$KOİ_{giriş}$**	**OLR**	**HRT**
$AlSO_4$	**476-523**	64964	6,5	10
US	**524-556**	73007	7,3	10
Fenton	**557-612**	52844	5,3	10
UV+H_2O_2	**613-654**	74511	7,5	10
O_3	**655-719**	51290	5,1	10
O_3+UV+US+ H_2O_2	**720-752**	43620	4,4	10

Çalışmanın 2. bölümünde yapılan önişlem denemeleri daha önceki 104T366 no'lu, "Zeytinyağ Karasuyunun Biyolojik Parçalanabilirliğinin Fizikokimyasal ve İleri Oksidasyon Prosesleri İle İyileştirilmesi" adlı, TÜBİTAK-TBAG projesi kapsamında, ileri oksidasyon denemelerinde elde edilen BMP, KOİ giderimi, fenol giderimi gibi parametrelerle karşılaştırma yapılarak seçilen (6g/L $AlSO_4$, 2 h ultrasound, Fenton prosesi:2,5 H_2O_2+ 6 g/L $FeSO_4$, 2 h ultrasound+ 2,5 g/L H_2O_2, 40 dak ozon, 40 dak O_3+US+UV+2,5 g/L H_2O_2) yöntemlerle uygulanmıştır. Ön işlemlerin hiçbirinde asit kraking yapılmamış, tüm denemeler pH 7 de gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Bulguları

Çalışmalarımızda kullandığımız zeytin karasuyu üniversitemiz yakınında faaliyet gösteren ve günde ortalama 60 ton zeytin sıkma kapasitesine sahip üç fazlı zeytinyağı sıkma prosesi kullanan bir işletmeden alınmıştır. Zeytinyağı üretimi Kasım ve Mart ayları içinde sadece ortalama 100-120 günlük bir zaman diliminde yapıldığından, zeytinyağı sıkma dönemi bitmeden yaklaşık 1000 L zeytin karasuyu örneği adı geçen işletmeden alınarak Üniversitemiz de bulunan soğuk odaya nakledilerek koruma altına alınmıştır. Örnekler Kasım 2005 ve Aralık 2007 sıkma dönemlerinde olmak üzere iki farklı dönemde alınmıştır. Proje dönemi boyunca alınan her yeni karasuyun analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.1'de farklı dönemlerde de alınmış zeytin karasuyuna ait karakterizasyon çalışması (örneklerin alındığı iki dönemin ortalaması) literatür karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4. 1 Farklı dönemlerde de alınmış zeytin karasuyuna ait karakterizasyon çalışmaları

Parametre	Parades *ve ark* (1999)	Sierra *ve ark* (2001)	Galiatsato *ve ark* (2002)	Eroğlu *ve ark* (2004)	Azbar *ve ark* (2004)	Bu Çalışma
pH	4,8-5,5	4,5-6	4,9-6,5	4,86	3-5,9	5,43
$BOİ_5$ (g/L)	-	35-100	15-120	17,88	23-100	55
KOİ (g/L)	-	40-195	30-150	72,20	40-220	85
Karbonhidrat (%)	3,37-32,91	-	2-8	-	-	-
Polifenol (g/L)	1,32-3,99 %	3-24	1,5-2,4	0,13	0,02-80	3,05*
Yağ (g/L)	0,55-11,37 %	0,3-23	1-3	-	1-23	0,776
Pektin (%)	-	-	1-1,5	-	-	-
TKM (g/L)	-	-	-	42,24	1-102,5	-
AKM (g/L)	-	-	-	3,48	-	7-16
TN (g/L)	0,58-1,13 %	5-15	0,5-2 %	-	0,3-1,2	0,2-0,33
K (g/L)	3,30-6,98 %	2,7-7,2	-	7,81	-	-
P (g/L)	0,06-0,32 %	0,3-1,1	-	-	-	-
Ca (g/L)	032-0,53 %	0,12-0,75	-	0,55	-	-
Na (g/L)	0,04-0,48 %	0,04-0,99	-	0,41	-	-
Mg (g/L)	0,06-0,22 %	0,10-0,40	-	0,28	-	-

*Kafeik asit cinsinden

Eckenfelder (2000) kimyasal maddenin aerobik parçalanabilirliğini aşağıdaki gibi değerlendirmektedir;

A. ($BOİ_5$)/ TOK > % 50 ➔ biyolojik olarak kolaylıkla parçalanır

B. ($BOİ_5$)/TOK = % 25-50 ➔ orta derecede biyolojik parçalanabilirlik

C. ($BOİ_5$)/TOK < % 10-25 ➔ refrakter (dirençli) madde

D. ($BOİ_5$) / TOK < % 10 ➔ biyolojik olarak parçalanamaz

Bizim örneğimizde bu oran yaklaşık % 40-43 aralığındadır ve B kategorisinin üst saç ayağında A'ya sınır bir aralıkta değerlendirilebilir.

Zeytin karasuyu, asidik pH ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir. Askıda katı madde (AKM), pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da büyük miktarlarda içermektedir. Diğer taraftan, karasu, içerdiği aromatik bileşikler ve basit ve kompleks şekerlerden dolayı yüksek enerji kaynağı potansiyeline sahiptir.

4.2. Ham Karasu Denemeleri

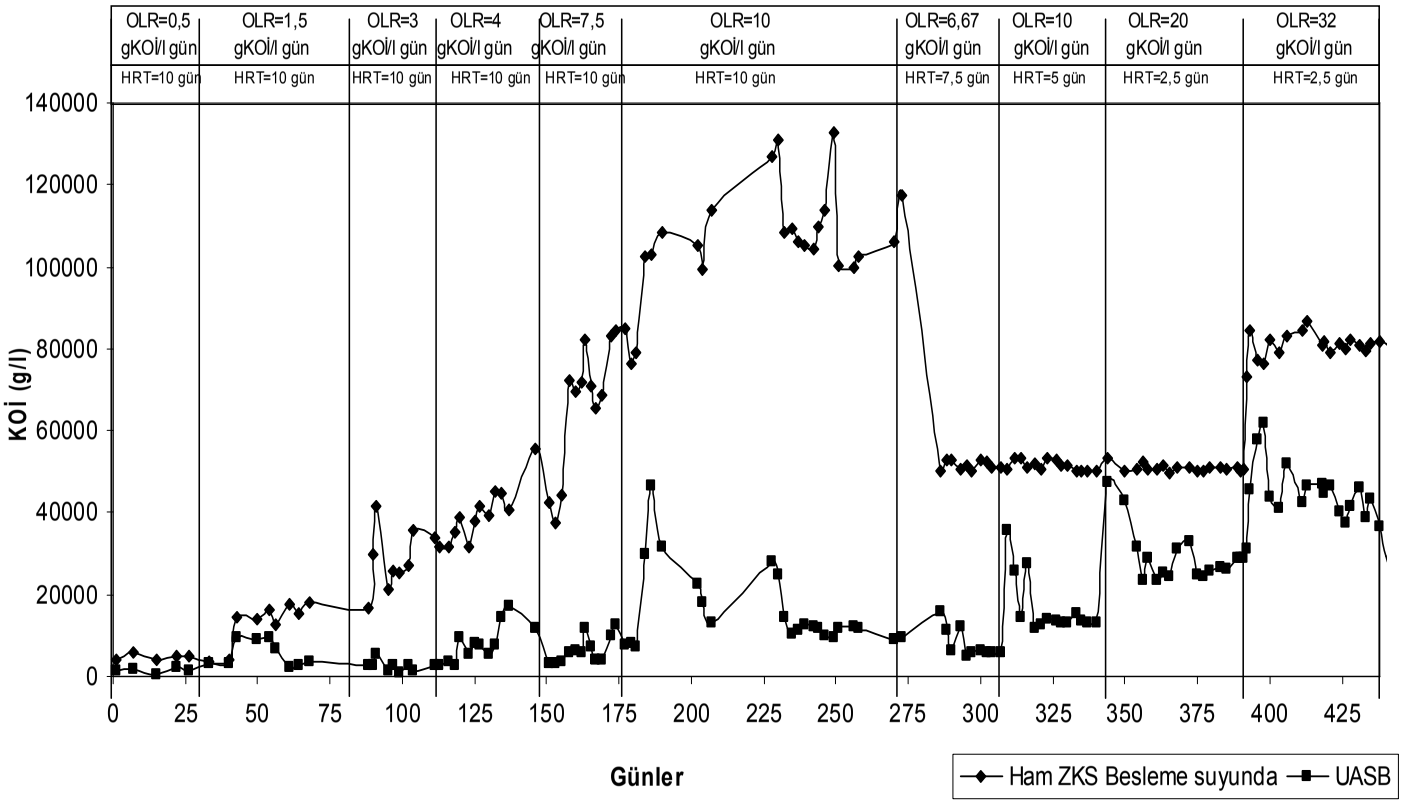
Bu bölümde verilen bulgular iki farklı işletme koşullarına ait sonuçları içermektedir. İlk 273 gün boyunca besleme konsantrasyonu giderek artırılmış ve hidrolik alıkonma süresi sabit tutulmuştur. Devam eden önce giriş KOİ konsantrasyonu 50 g/L'de sabi tutulmuş ve HRT artırılmış daha sonra reaktörün çok yüksek organik yükleme hızlarındaki davranışını gözlemek amacıyla ham karasuyla 2,5 gün'lük HRT'de bir süre çalıştırılmıştır. yüksek besleme hızlarının ardından reaktörler bir sonraki çalışma için bir süre HRT 10 günde seyreltilmemiş ZKS ile beslenmiştir.

4.2.1. UASB Deneme Sonuçları

Şekil 4.1'de reaktörün giriş ve çıkış KOİ ölçüm sonuçları verilmiştir. İlk 273 gün boyunca giriş konsantrasyonu 5, 15, 30, 40, 75, 100 g KOİ /L şeklinde artırılmış HRT sabit tutulmuştur. 0-90 günler arası 5 ve 15 g/L beslemeler yapılmış bu sürede çıkış KOİ değerleri sırasıyla 1,8 ve 2,8 g/L olarak ölçülmüştür. Sonraki günlerde, 273. güne kadar, besleme konsantrasyonu artmasına rağmen çıkış KOİ değerleri düşmüştür. 30, 40, 75, 100 g/L giriş konsantrasyonu için çıkış KOİ değerleri sırasıyla 3,4, 3,35, 7,6, 11,3 g/L olmuştur. 275-438. günler arasında organik yükleme hızındaki değişimler HRT' nin 7,5, 5, 2,5 gün olarak düşürülmesiyle sağlanmıştır, Son 392-438. günler arasında besleme seyreltilmemiş ZKS ile yapılmıştır (85 g KOİ/L). Giriş konsantrasyonun 50 g/L olduğu bu

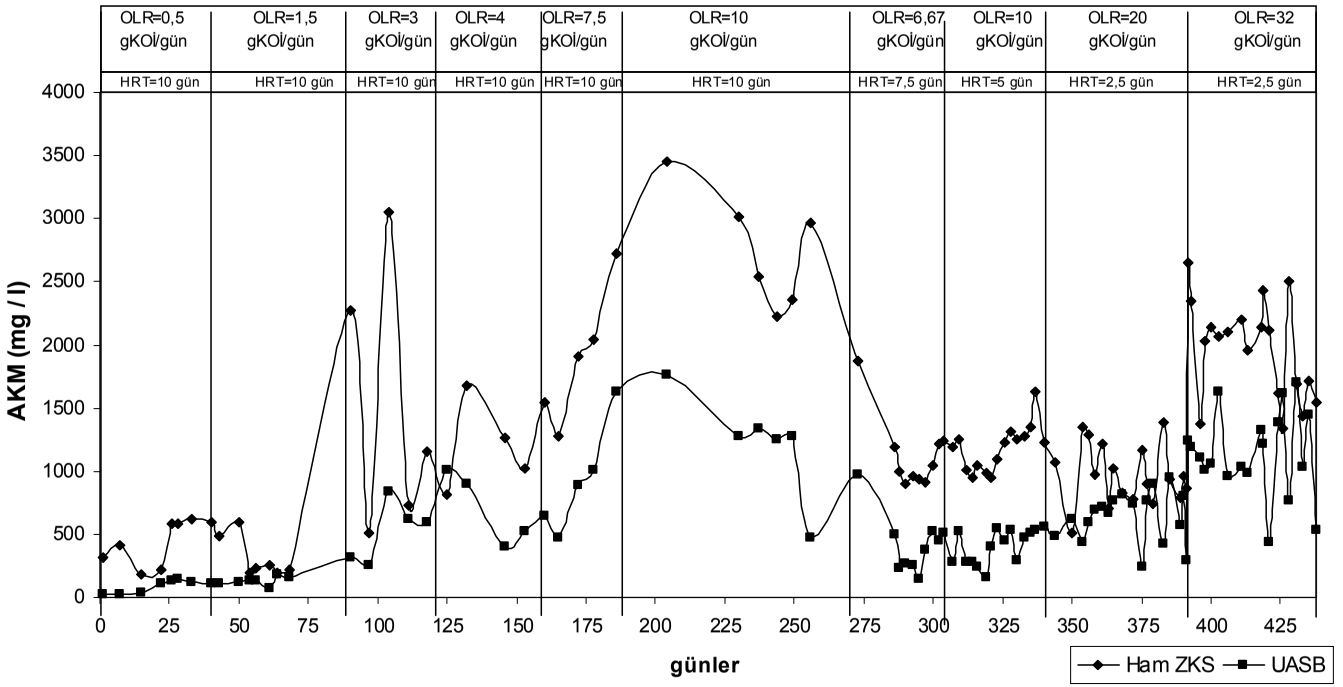
ikinci bölümde çıkış konsantrasyonları 5,8, 13,4, 29,2, 44,5 g/L olarak ölçülmüştür. KOİ giderim verimleri OLR'nin 11 g/L'den daha yüksek olduğu %50 nin altında kalmıştır. Buna muhtemel sebep olarak artan polifenol konsantrasyonunun inhibisyona neden olan etkisi gösterilmektedir. Bu veriler ışığında en iyi organik yükleme hızının 10 g/L gün olduğu ve giriş konsantrasyonunun ve hidrolik alıkonma sürelerinin ayrı ayrı değil organik yükleme hızında kombine olarak etkili oldukları gözlenmiştir.

Sabbah *ve ark* (2004) yaptıkları bir çalışmada UASB reaktörde ZKS'de 5 gün HRT ve 40 g/L KOİ konsantrasyonunda %80-85'lere varan giderim elde etmişlerdir. İtalya'da pilot ve laboratuar ölçekte yapılan çalışmalarda karasu 5 kg KOI / m^3 değerine kadar seyreltilmiş, bu değer kademeli olarak 15 kg KOI / m^3 değerine ulaşılana kadar arttırılmıştır. Karasu, azot bakımından yetersiz olduğu için alkali kimyasal ilavesi de yapılmıştır. Maksimum KOI giderme verimi % 70–75 olarak bulunmuştur. Bu reaktörlerde çamurun çok iyi çökelebildiği gözlenmiştir (Rozzi ve Malpei, 1996).



Şekil 4. 1 UASB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi

Reaktör çıkışından alınan askıda katı madde miktarları Şekil 4.2'de verilmiştir. Artan besleme konsantrasyonu birlikte reaktör çıkışlarında da AKM miktarlarında artış görülmüştür. İlk 90 gün boyunca reaktörün çıkış konsantrasyonu ortalama 100 mg/L olarak gözlenmiştir. Reaktör tüm işletme süresince AKM değerleri açısından hiçbir zaman kararlı hale gelememiştir. Konsantrasyonunun en yüksek olduğu (100 gKOİ/L) 180-270. günler arasında reaktör çıkışında askıda katı madde miktarı maksimum düzeye ulaşmıştır (1248 mg /L). 273. günden sonra besleme hızlarını artmasıyla birlikte çıkış AKM miktarları da giderek artmıştır (273-307. günler arası 345 g/L, 310-340. günler arası 613 mg/L, 342-391. günler arası 639 mg/L, 393-438. günler arası 1141 mg/L). Reaktör çıkışındaki askıda katı madde yalnızca ZKS'den kaynaklanmamakta, aynı zamanda bozulan granül yapılarını ve askıdaki mikroorganizmaları da içermektedir. Bu nedenle çıkış suyundaki AKM konsantrasyonu göz önünde bulundurularak AKM gideriminden söz edilmesi yanlış olabilir. Bununla birlikte çıkış AKM konsantrasyonlarının girişten daha düşük olması nitel olarak askıda katı madde gideriminin bir göstergesidir.

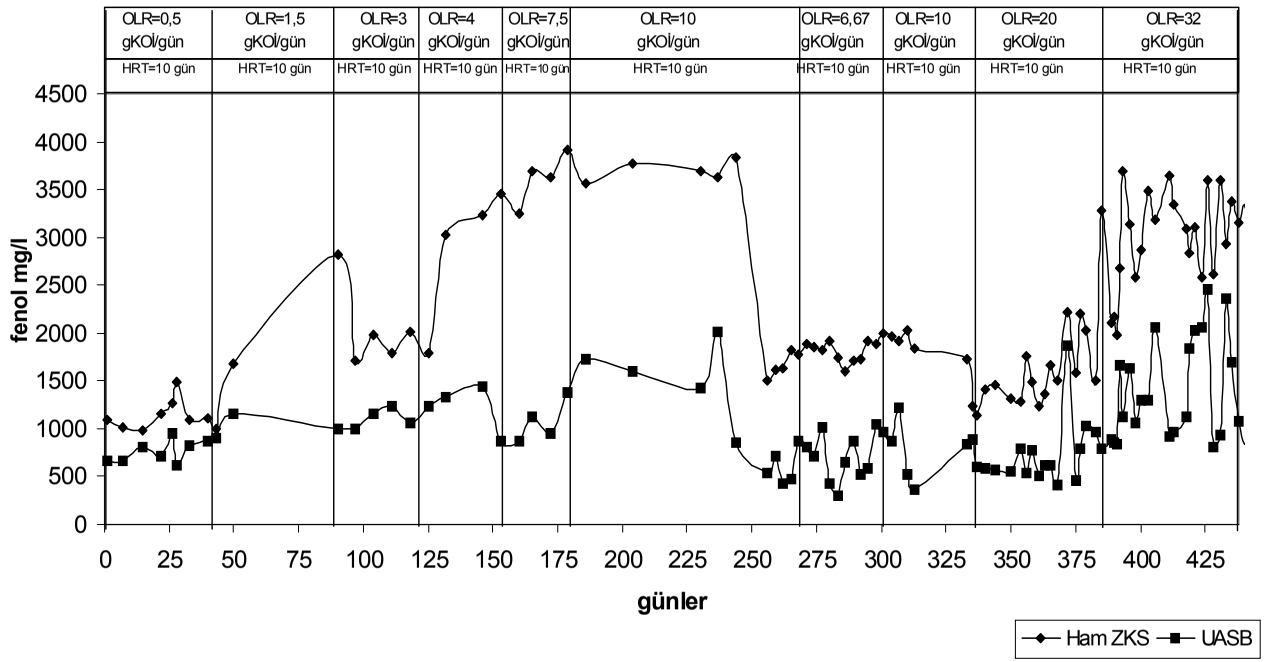


Şekil 4. 2 Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi

Çizelge 4. 2. UASB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri

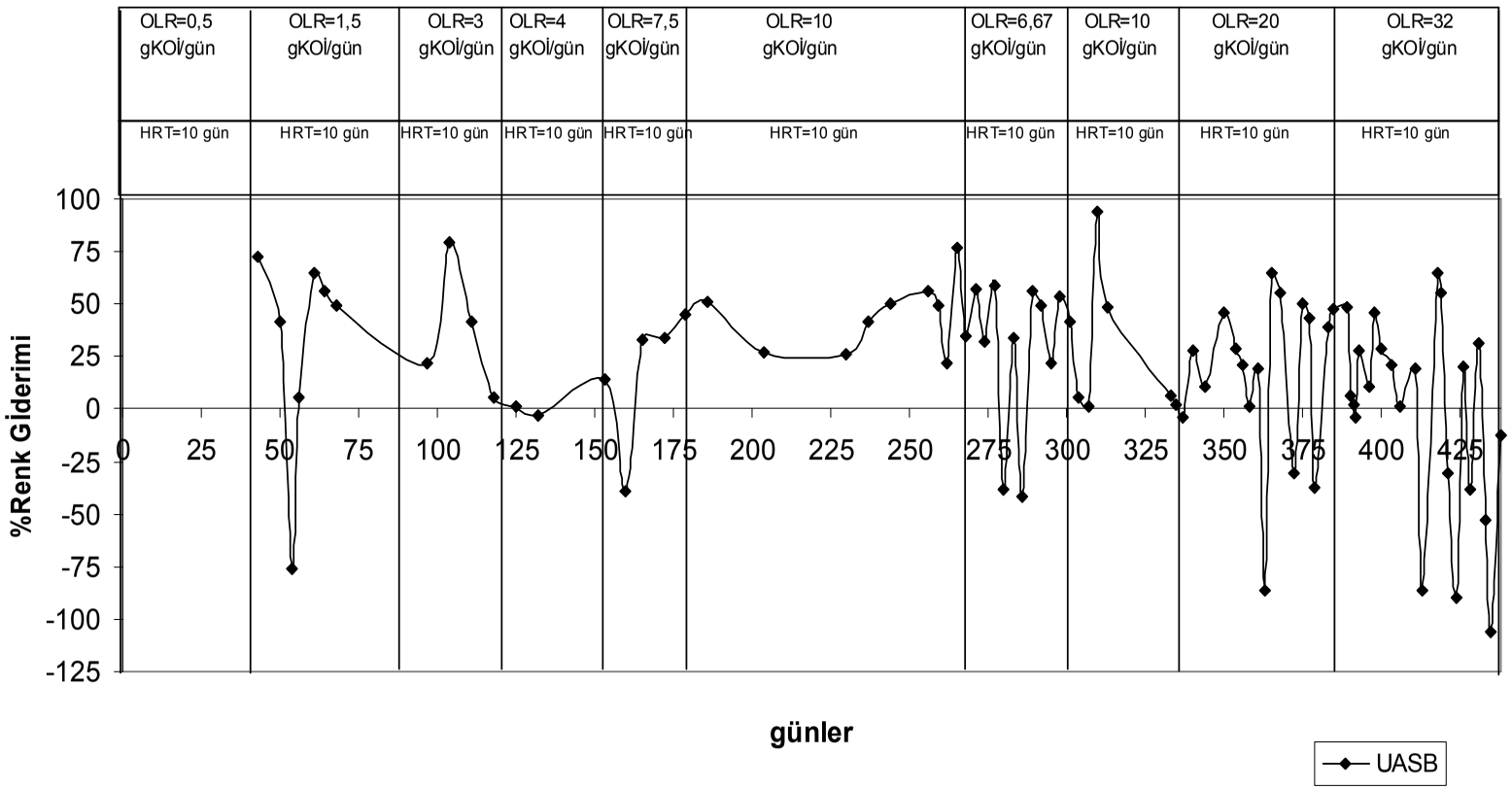
İşletme Süresi (gün)	OLR (kgKOİ/ m^3 gün)	KOİ (mg/L)			Fenol (mg/L)			Renk (Abs)			AKM (mg/L)		pH		Toplam VFA (mg/L)	
		Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
0-40	**0,45**	4553	1877	58,8	1152	762	33,9	-	-	-	442	89	6,47	7,72	230,4	28,4
41-90	**1,72**	17216	2819	83,6	1833	1020	44,4	0,561	0,364	35,2	313	131	6,54	7,68	534,8	92,7
91-123	**3,08**	30757	3471	88,7	1875	1112	40,7	1,279	0,695	45,7	1363	577	5,69	8,26	114,4	227,1
124-155	**4,28**	42843	3358	92,2	2877	1221	57,6	1,012	0,934	7,7	1194	708	5,99	8,37	537,3	286,8
156-181	**7,57**	75708	7592	90,0	3622	1081	70,2	1,000	0,811	18,9	1695	755	6,18	7,79	817,7	400,9
182-273	**10,9**	109806	11217	89,8	2611	1042	60,1	0,965	0,536	44,4	2647	1248	6,19	7,53	985,9	499,6
274-307	**6,67**	51435	5820	88,7	1837	764	58,4	0,926	0,657	29,1	1059	354	6,09	6,90	366,3	313,3
308-340	**10**	51467	13375	74,0	1563	632	59,5	0,888	0,618	30,4	1183	413	5,44	6,78	417,2	510,0
341-391	**20**	50801	29205	42,5	1786	771	56,9	0,846	0,676	20,2	971	639	5,21	6,66	1357,2	1342,1
392-440	**32**	80814	44494	44,9	3130	1494	52,3	0,838	0,782	6,8	1968	1141	5,15	7,55	1750,8	2191,7
441-477	**8**	80507	19430	75,9	3096	789	74,5	0,920	0,586	36,3	1456	580	6,34	8,70	1514,0	921,3

Fenol giderimi başlangıçtaki aklimasyon süresince (0-90. günler arası) düşük değerlerde olmuştur. Mikro organizmaların aklime olduğu 100. günden sonra giderim artmıştır. OLR' nin 3, 4 ve 7,5 g/L gün olduğu günlerde giriş ve çıkış toplam fenol konsantrasyonu sırasıyla 1875, 2877, 2671 mg/L ve 1020, 1112, 1081,102 mg /L olarak gözlenmiştir. Artan OLR ve besleme hızıyla birlikte fenol gideriminde kayda değer bir azalma tespit edilmiştir (% 10–40). Besleme hızı arttıkça çıkış suyunda toplam fenol miktarı da artmıştır. Besleme hızının arttığı dört bölümde reaktör çıkışı toplam fenol konsantrasyonları 765, 630, 770, 1490 olarak gözlenmiştir. Reaktörün işletime alındığı ilk günlerde giriş fenol konsantrasyonu düşük olmasına rağmen giderim verimi daha sonraki yüksek giriş konsantrasyonlarındaki beslemelere göre çok düşük kalmıştır. Bu durum mikroorganizmaların fenolik bileşikleri bir aklimasyon süresinin ardından parçalayabildiklerini göstermektedir. Fenol 500-750 mg/L konsantrasyonlara kadar UASB reaktörde inhibisyona neden olmamakta ve bu değerlerden yüksek fenolik madde konsantrasyonları ile karşılaşıldığında inokulum aklimasyonu ile inhibisyon etkisi ortadan kalkmaktadır.



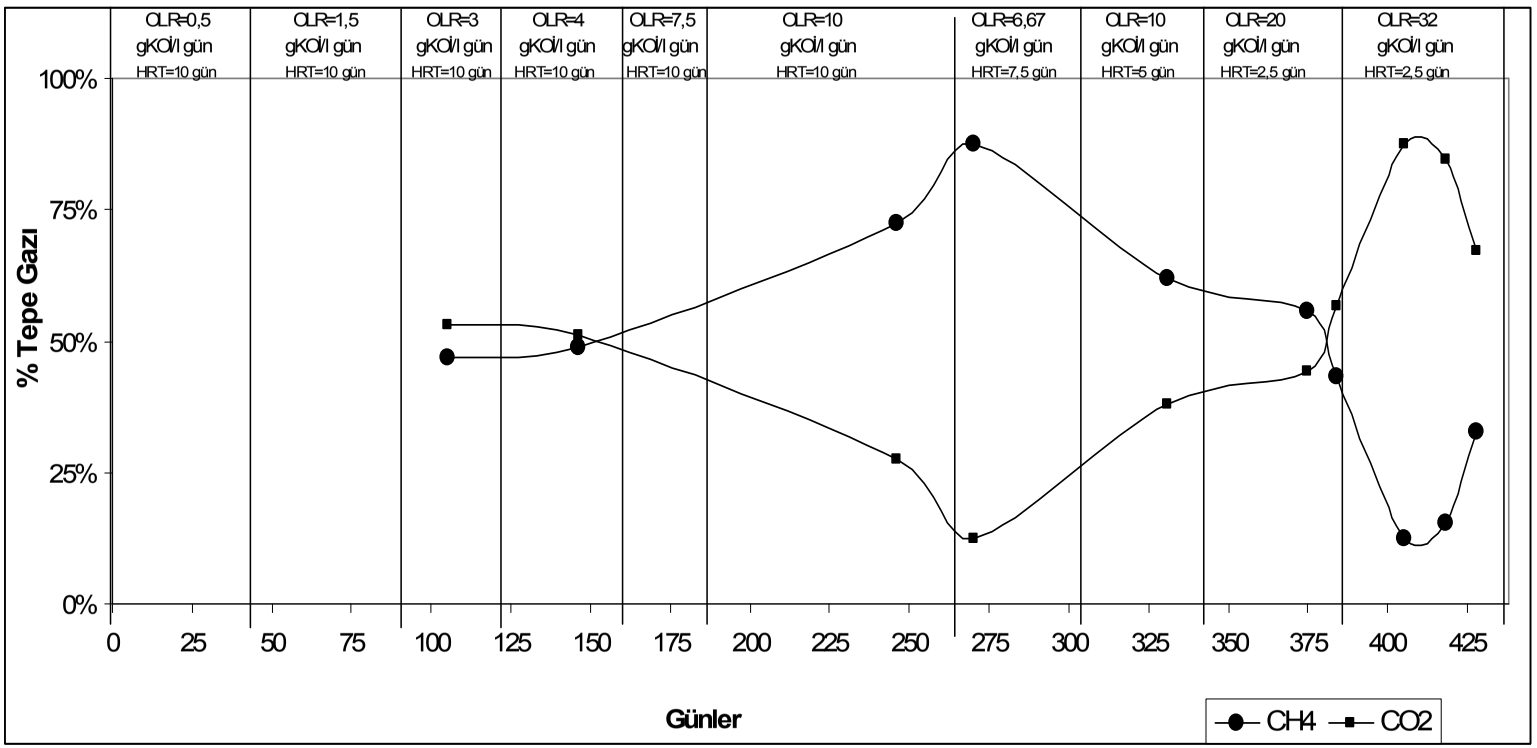
Şekil 4. 3 Fenol miktarının zamanla değişimi

Şekil 4.4'te verilen UASB reaktörde renk giderimleri düzenli sonuçlar vermemekle birlikte, artan OLR'ye bağlı olarak renk giderimi zamana düşmüştür. Giderimin negatif (-) olduğu 50. ve 157. günler besleme suyunda ki zeytin karasuyu konsantrasyonunun artırıldığı günlerdir. Reaktör belseme konsantrasyonun ilk artırıldığı günlerde renk giderimi sağlayamamış aksine renk artırımına sebep olmuştur. Sıfıra yakın olduğu 273., 307., 340. ve 380. günler HRT'nin düşürüldüğü günlerdir. En iyi renk giderimi ortalama %50 ile 180-271. günler arasında olmuştur.



Şekil 4. 4. % Renk gideriminin zamanla değişimi

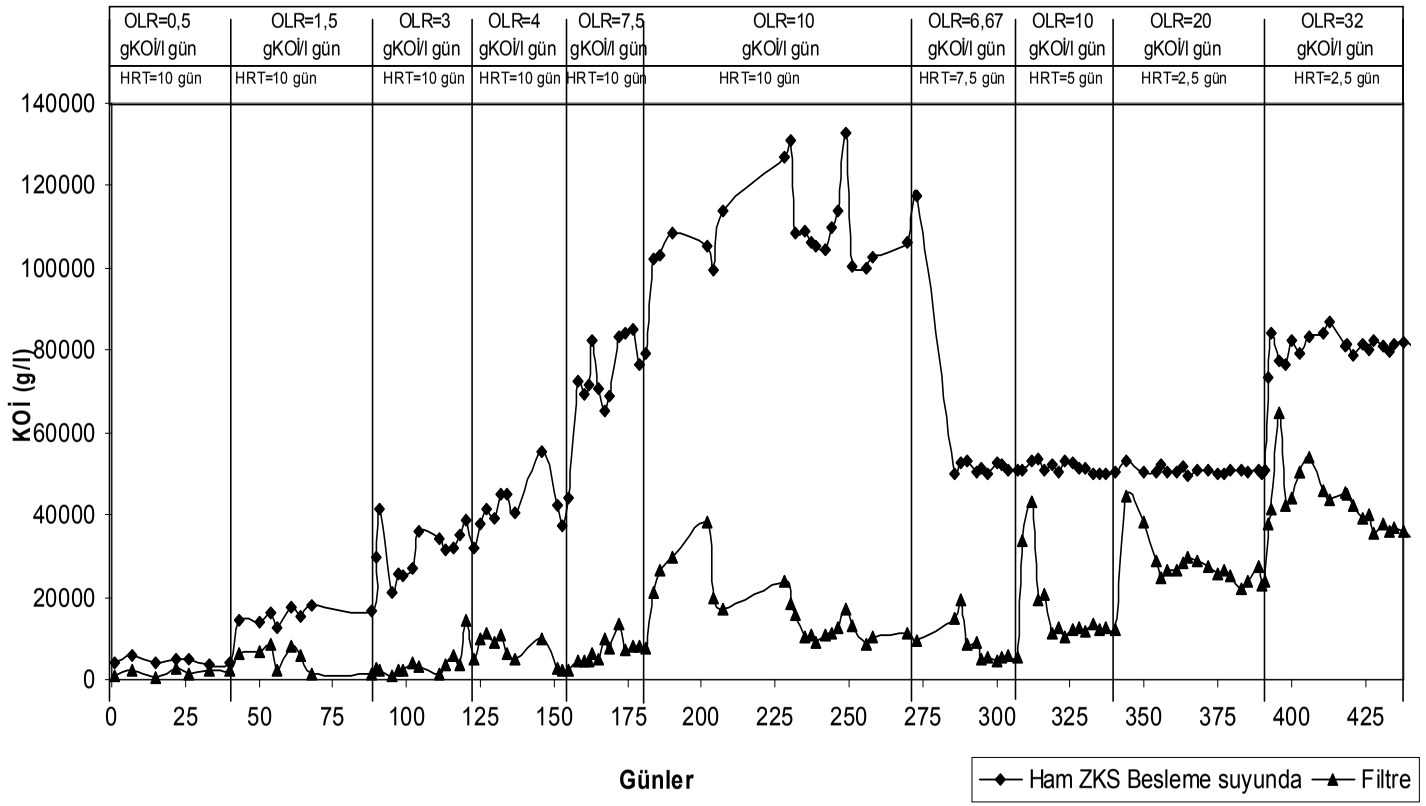
Tepe gazındaki metan yüzdeleri OLR' deki değişimlerden etkilenmektedir. OLR' nin 3 g KOİ/L gün olduğu 90-173. günler arasında %52 olan tepe gazındaki metan yüzdesi besleme konsantrasyonun en yüksek olduğu 180-271. günler arasında %75 metana ulaşılmıştır, En yüksek metan yüzdesi OLR 6,67 de gözlenmiştir (% 92). Tepe gazındaki metan yüzdesi % KOİ giderimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Organik yükleme hızının en yüksek olduğu 392-438. günler arasında metan yüzdesi en düşük değerine ulaşmıştır (ortalama %32).



Şekil 4. 5. % tepe gazı değerleri

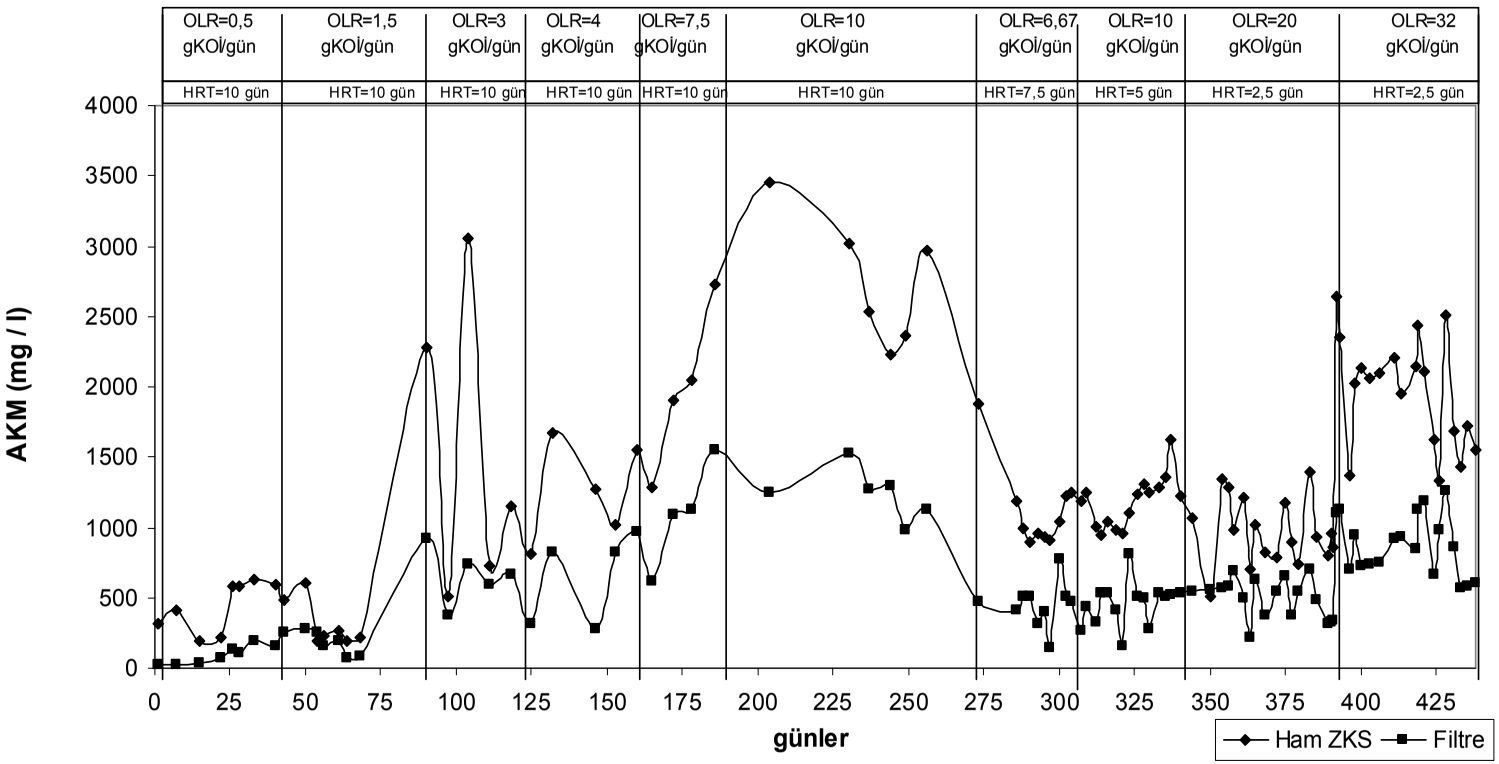
4.2.2. AFB Deneme Sonuçları

Giriş ve çıkış KOİ ölçüm sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. 0–90 günler arası 5 ve 15 g/L beslemeler yapılmış bu sürede çıkış KOİ değerleri sırasıyla 1,8 ve 3,8 g/L olarak ölçülmüştür. Sonraki günlerde, 273. güne kadar, besleme konsantrasyonu artmasına rağmen çıkış KOİ değerleri düşmüştür. 30, 40, 75, 100 g/L giriş konsantrasyonu için çıkış KOİ değerleri sırasıyla 4, 2,4, 7,2, 12 g/L olmuştur. Giriş konsantrasyonun 50 g/L olduğu ikinci bölümde çıkış konsantrasyonları 5,8, 13,4, 29,2, 44,5 g/L olarak ölçülmüştür. En iyi KOİ giderimi 180-271. günler arasında gözlenmiştir (%89). İtalya'da yürütülen laboratuar ölçekli bir çalışmada 1 haftadan kısa bir sürede, 9–18 kg KOI / m^3 yükleme değerinde % 60–65 giderme verimi elde edilmiştir. Ancak, dolgu malzemesinin üst kısımlarında tıkanma olma ihtimali nedeniyle bu proses çok uygun görünmemektedir. İtalya'da yapılan bir başka çalışmada, plastik dolgu malzemesiyle doldurulan 2 m^3 hacminde anaerobik filtre kullanılmıştır. 3–4 kg KOI / m^3 yükleme değerinde, 3–4 günlük hidrolik bekleme süresinde % 80 KOI giderme verimi elde edilmiştir (Rozzi ve Malpei*,* 1996).



Şekil 4. 6. Anaerobik filtre biyoreaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi

Reaktör çıkışından alınan askıda katı madde miktarları Şekil 4.7'de verilmiştir. Artan besleme konsantrasyonuyla birlikte reaktör çıkışlarında da AKM miktarlarında artış görülmüştür. İlk 90 gün boyunca reaktörün çıkış konsantrasyonu ortalama 130 mg/L olarak gözlenmiştir. Konsantrasyonunun en yüksek olduğu (100 gKOİ/L) 180-270. günler arasında reaktör çıkışında askıda katı madde miktarı maksimum düzeye ulaşmıştır (1183 mg /L). 273. günden sonra besleme hızlarını artmasıyla birlikte çıkış AKM miktarları da giderek artmıştır (273-307. günler arası 431 g/L, 310-340. günler arası 473 mg/L, 342-391. günler arası 491 mg/L, 393-438. günler arası 876 mg/L).

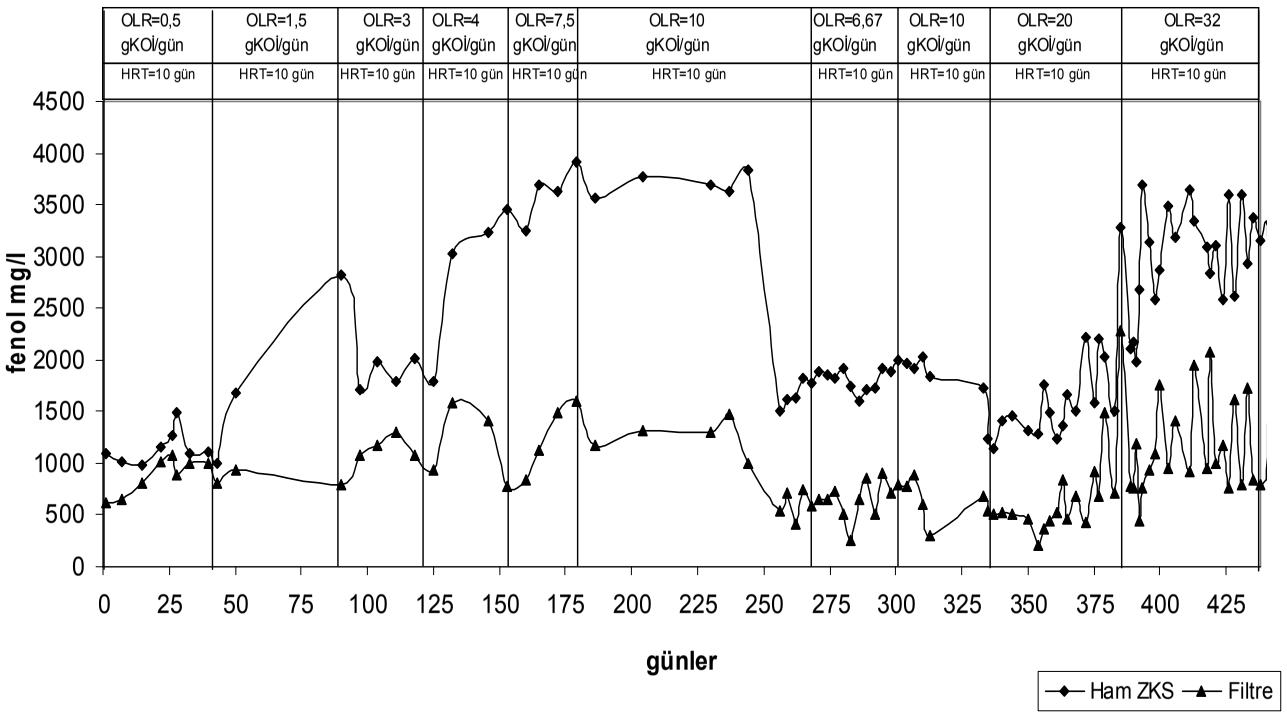


Şekil 4. 7. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişim

Çizelge 4. 3. AFB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri

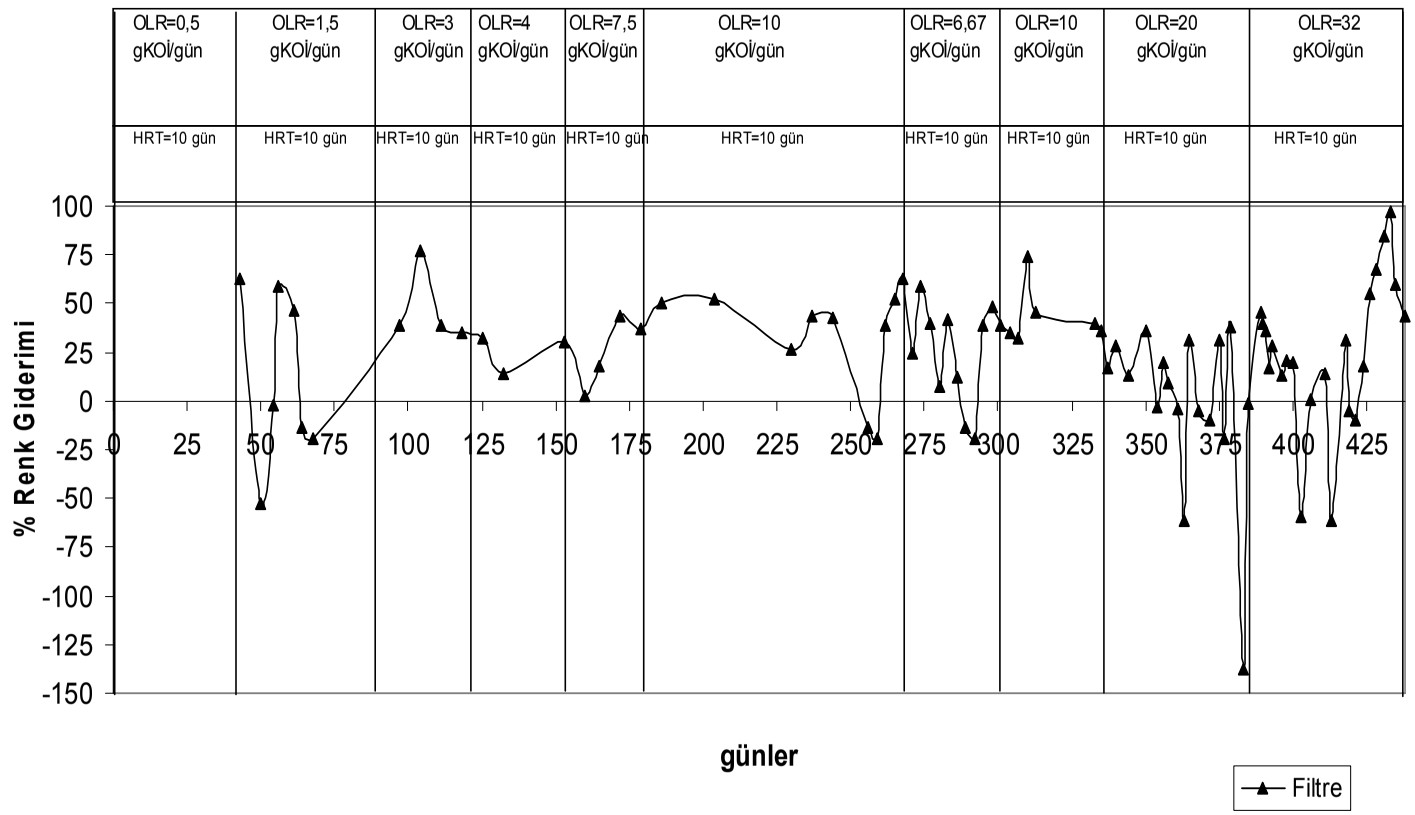
İşletme Süresi (gün)	OLR (kgKOİ/ m3 gün)	KOİ (mg/L)			Fenol (mg/L)			Renk (Abs)			AKM (mg/L)		pH		Toplam VFA(mg/L)	
		Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
0-40	**0,45**	4553	1797	60,5	1152	881	23,6	-	-	-	442	94	6,47	7,52	230,4	12,1
41-90	**1,72**	17216	3810	77,9	1833	849	53,7	0,561	0,469	16,5	313	184	6,54	7,46	534,8	311,6
91-123	**3,16**	30757	4096	86,7	1875	1154	38,5	1,279	0,575	55,1	1363	596	5,69	7,81	114,4	106,5
124-155	**4,28**	42843	2425	94,3	2877	1180	59,0	1,012	0,762	24,7	1194	558	5,99	8,32	537,3	415,9
156-181	**7,57**	75708	7208	90,5	3622	1260	65,2	1,000	0,737	26,4	1695	952	6,18	8,56	817,7	603,1
182-273	**11**	109806	11563	89,5	2611	900	65,5	0,965	0,587	39,2	2647	1183	6,19	7,63	985,9	475,3
274-307	**6,67**	51435	5220	89,9	1837	686	62,7	0,926	0,641	30,8	1059	431	6,09	7,31	366,3	308,6
308-340	**10**	51467	12149	76,4	1563	527	66,3	0,888	0,532	40,1	1183	473	5,44	6,68	417,2	828,1
341-391	**20**	50801	27833	45,2	1786	761	57,4	0,846	0,782	7,6	971	497	5,21	6,85	1357,2	2589,6
392-440	**32**	80814	43112	46,7	3130	1156	63,1	0,838	0,640	23,6	1968	876	5,15	7,75	1750,8	2447,1
441-477	**8**	80507	23087	71,3	3096	1189	61,6	0,920	0,595	35,3	1456	489	6,34	8,83	1514,0	266,5

Fenol giderimi başlangıçtaki aklimasyon süresince (0-90. günler arası) düşük değerlerde olmuştur (%2-6). Mikroorganizmaların aklime olduğu 100. günden sonra giderim artmıştır. OLR' nin 3, 4 ve 7.5 g/L gün olduğu günlerde giriş ve çıkış toplam fenol konsantrasyonu sırasıyla 1875, 2877, 3671 mg/L ve 1020, 1112, 1081,102 mg /L olarak gözlenmiştir. OLR' nin 10 g KOİ/L gün olduğu 180-271. günler arasında en iyi fenol giderimi (%74). Artan OLR ve besleme hızıyla birlikte fenol gideriminde kayda değer bir azalma tespit edilmiştir (% 10–40). Besleme hızı arttıkça toplam fenol miktarı da artmıştır. Besleme hızının arttığı dört bölümde reaktör çıkışı toplam fenol konsantrasyonları 686, 527, 761 ve 1156 mg/L olarak gözlenmiştir.



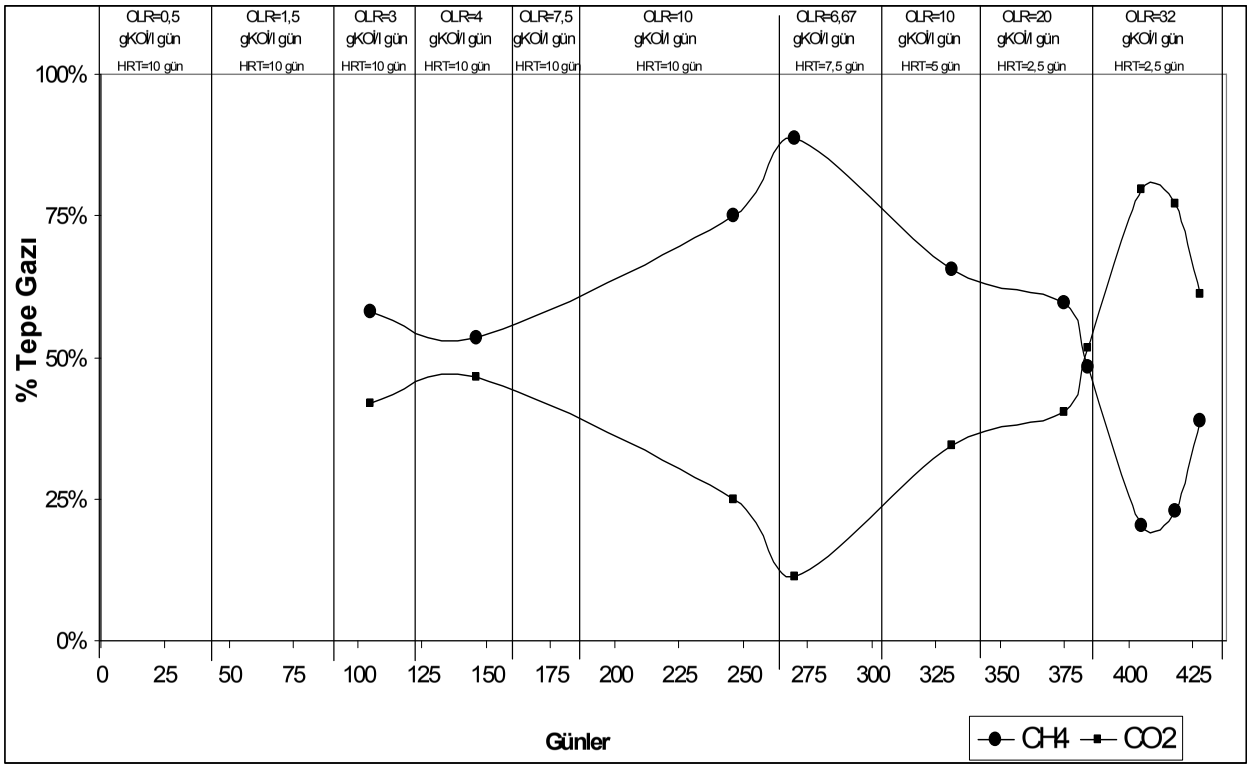
Şekil 4. 8. %Fenol gideriminin zamanla değişimi

Şekil 4.9'da verilen AFB reaktörde renk giderimleri düzenli sonuçlar vermemekle birlikte, artan OLR'ye bağlı olarak renk giderimi zamana düşmüştür. AF reaktörde renk giderimi düzenli sonuçlar vermemekle birlikte, artan OLR ye bağlı olarak renk giderimi zamanla düşmüştür. Giderimin 0 ve altında olduğu 50. 157. 257. 273. 340. ve 380. günlerde besleme suyundaki zeytin karasuyu konsantrasyonu ve/ veya besleme hızı artırılmıştır. Reaktör belseme konsantrasyonun ilk artırıldığı günlerde renk giderimi sağlayamamış aksine renk artırımına sebep olmuştur. HRT' nin gederek düşürüldüğü 273-438. günler arasında renk giderimi çoğunlukla sıfırın altında sonuçlar vermiştir.



Şekil 4. 9. % Renk giderimi

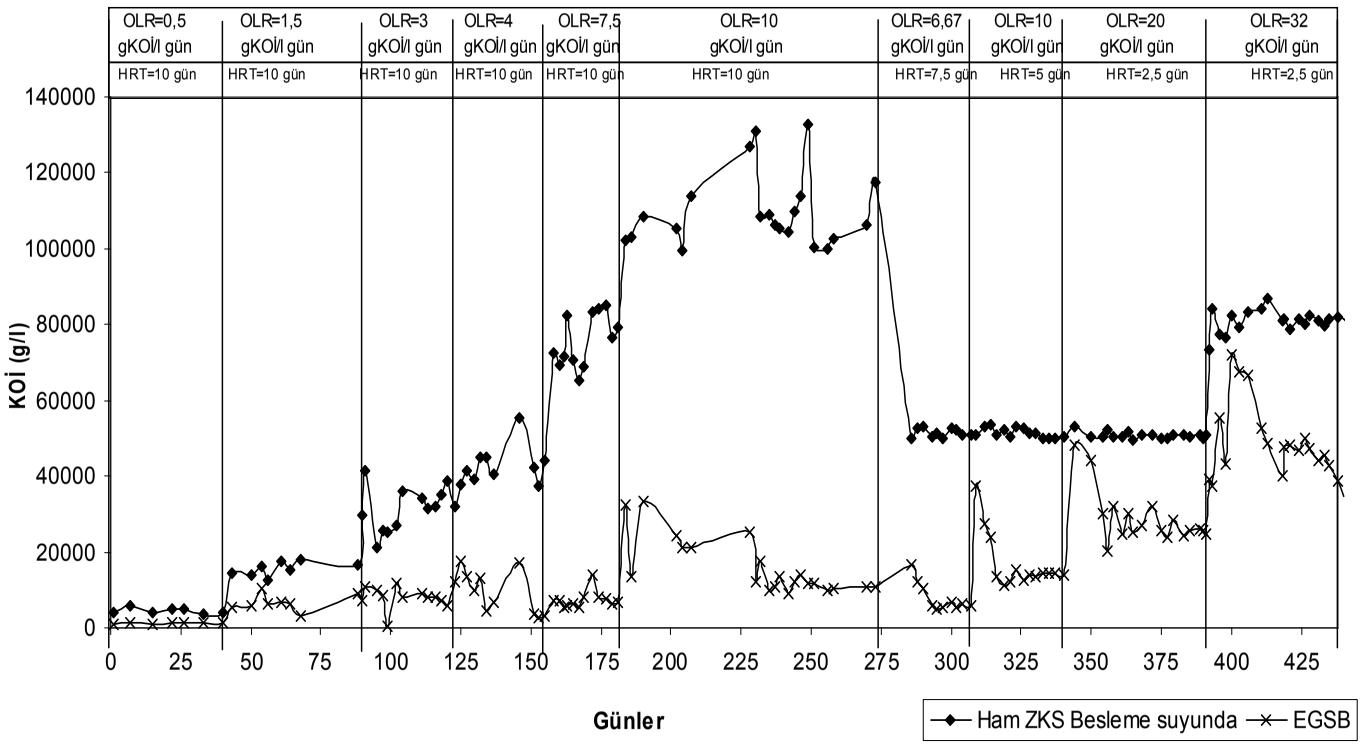
Tepe gazındaki metan yüzdeleri OLR' deki değişimlerden etkilenmektedir. OLR' nin 3 g KOİ/L gün olduğu 90-173. günler arasında %52 olan tepe gazındaki metan yüzdesi besleme konsantrasyonun en yüksek olduğu 180-271. günler arasında %75 metana ulaşılmıştır. En yüksek metan yüzdesi OLR 6,67 de gözlenmiştir (% 92). Tepe gazındaki metan yüzdesi % KOİ giderimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Organik yükleme hızının en yüksek olduğu 392-438. günler arasında metan yüzdesi en düşük değerine ulaşmıştır (ortalama %32).



Şekil 4. 10. % Tepe gazı öçümleri

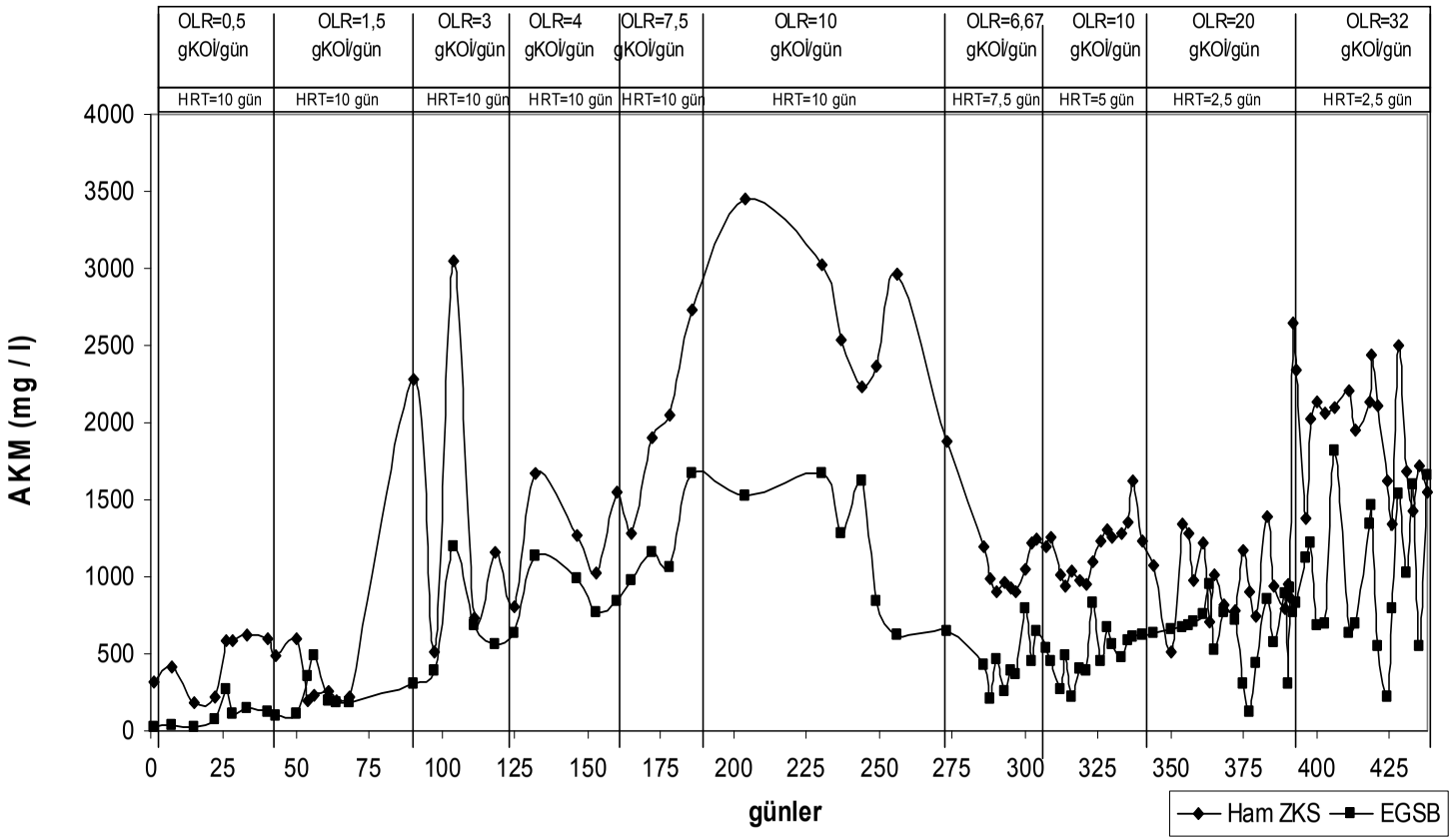
4.2.3. EGSB Deneme Sonuçları

Reaktörün giriş ve çıkış KOİ ölçüm sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Genel olarak en düşük giderim verimleri bu reaktörde gözlenmiştir. 0-40 günler arası çıkış KOİ değeri 1,8 g/L olarak ölçülmüştür. Sonraki günlerde, 273. güne kadar, besleme konsantrasyonu artmasına rağmen çıkış KOİ değerleri düşmüştür. 15, 30, 40, 75, 100 g/L giriş konsantrasyonu için çıkış KOİ değerleri sırasıyla 6,5, 8,3, 3,1, 7,4 11,7 g/L olmuştur. 275-438. günler arasında organik yükleme hızındaki değişimler HRT' nin 7,5, 5, 2,5 gün olarak düşürülmesiyle sağlanmıştır. Son 392-438. günler arasında besleme seyreltilmemiş ZKS (85 g KOİ/L) ile yapılmıştır. Giriş konsantrasyonun 50 g/L olduğu bu ikinci bölümde çıkış konsantrasyonları 5,8, 13,5, 28,8 ve 49,2 g/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 11. EGSB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre KOİ miktarının değişimi

Reaktöre çıkışından alınan sudaki askıda katı madde artan besleme konsantrasyonuyla artmıştır. İlk 90 gün boyunca reaktörün çıkış konsantrasyonu ortalama 165 mg/L olarak gözlenmiştir. Reaktör tüm işletme süresince AKM değerleri açısından hiçbir zaman kararlı hale gelememiştir. Konsantrasyonunun en yüksek olduğu (100 g KOİ/L) 180–270. günler arasında reaktör çıkışında askıda katı madde miktarı maksimum düzeye ulaşmıştır (1236 mg /L). 273. günden sonra besleme hızlarını artmasıyla birlikte çıkış AKM miktarları da giderek artmıştır (273-307. günler arası 453 g/L, 310-340. günler arası 502 mg/L, 342-391. günler arası 638 mg/L, 393-438. günler arası 1011 mg/L) (Şekil 4.12).

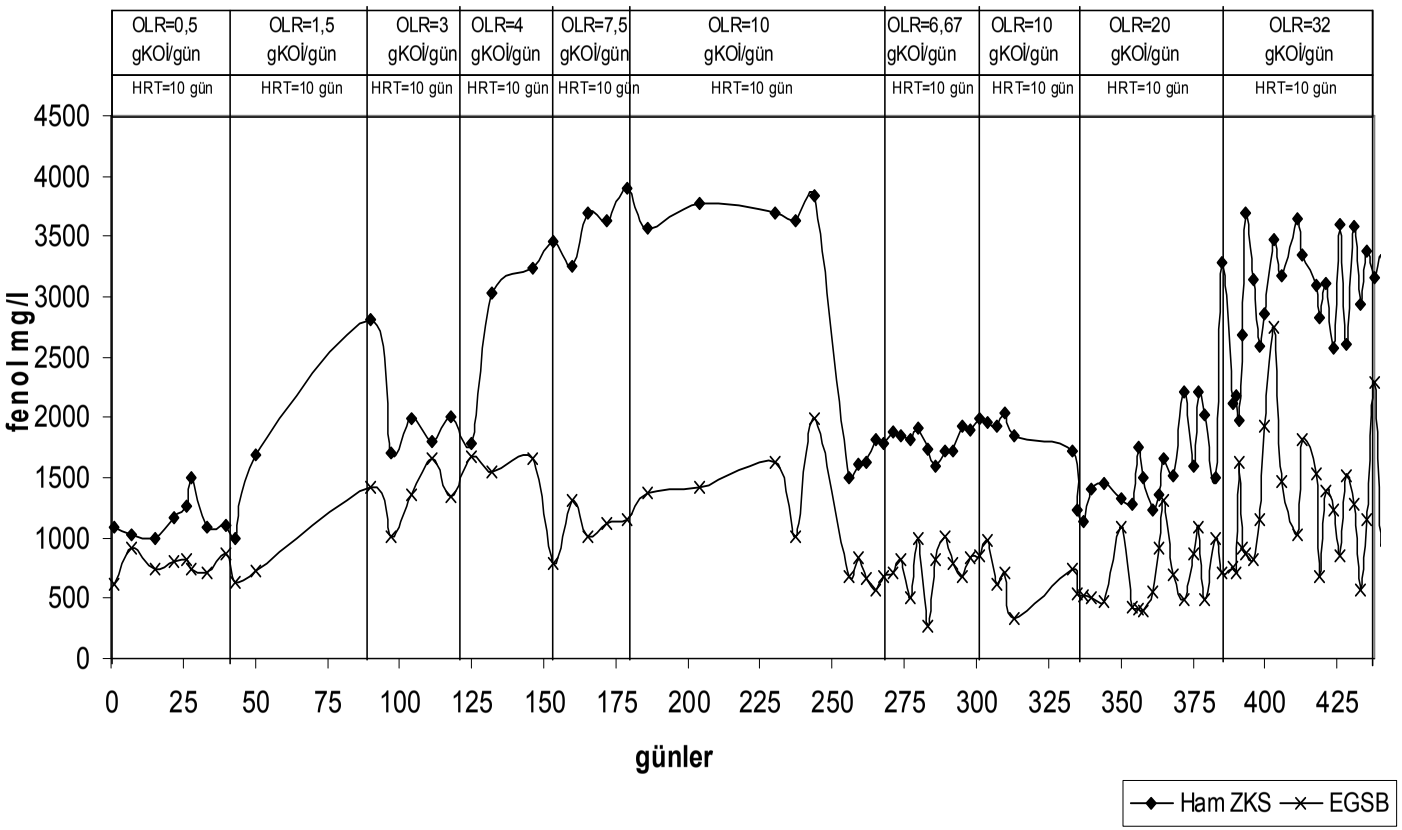


Şekil 4. 12. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi

Çizelge 4. 4. EGSB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri

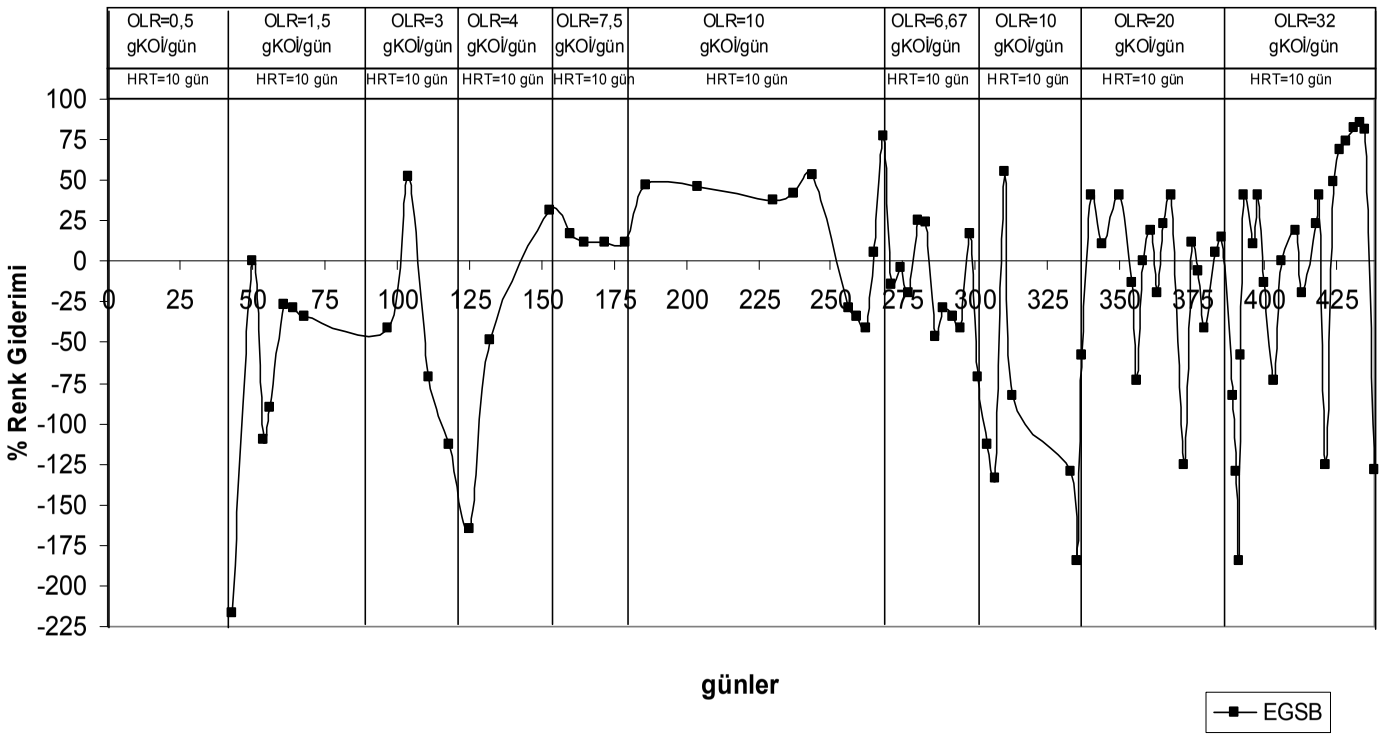
İşletme Süresi (gün)	OLR (kgKOİ/ m3 gün)	KOİ (mg/L)			Fenol (mg/L)			Renk (Abs)			AKM (mg/L)		pH		Toplam VFA(mg/L)	
		Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
0-40	**0,45**	4553	1139	75,0	1152	779	32,4	-	-	-	442	102	6,47	7,64	230,4	20,9
41-90	**1,72**	17216	6538	62,0	1833	925	49,5	0,561	1,262	-124,8	313	230	6,54	7,22	534,8	331,0
91-123	**3,16**	30757	8367	72,8	1875	1343	28,4	1,279	1,681	-31,4	1363	707	5,69	7,51	114,4	960,9
124-155	**4,28**	42843	3125	92,7	2877	1418	50,7	1,012	0,993	1,9	1194	883	5,99	7,76	537,3	461,5
156-181	**7,57**	75708	7423	90,2	3622	1151	68,2	1,000	0,869	13,1	1695	1010	6,18	7,19	817,7	513,7
182-273	**11**	109806	11717	89,3	2611	1048	59,9	0,965	0,704	27,0	2647	1236	6,19	7,46	985,9	497,6
274-307	**6,67**	51435	5804	88,7	1837	764	58,4	0,926	1,174	-26,8	1059	453	6,09	7,28	366,3	872,9
308-340	**10**	51467	13534	73,7	1563	555	64,5	0,888	1,320	-48,7	1183	502	5,44	6,38	417,2	791,2
341-391	**20**	50801	28802	43,3	1786	779	56,4	0,846	1,081	-27,8	971	638	5,21	6,63	1357,2	1149,0
392-440	**32**	80814	49157	39,2	3130	1328	57,6	0,838	0,661	21,1	1968	1011	5,15	7,43	1750,8	2275,2
441-477	**8**	80507	23023	71,4	3096	1049	66,1	0,920	0,929	-1,0	1456	650	6,34	8,50	1514,0	216,8

Fenol giderimi başlangıçtaki aklimasyon süresince (0-90. günler arası) düşük değerlerde olmuştur (855 mg/L). Mikroorganizmaların aklime olduğu 100. günden sonra giderim artmıştır. OLR' nin 3, 4 ve 7.5 g/L gün olduğu günlerde giriş ve çıkış toplam fenol konsantrasyonu sırasıyla 1875, 2877, 2671 mg/L ve 1343, 1418, 1551 ve 1048 mg /L olarak gözlenmiştir. Artan OLR ve besleme hızıyla birlikte fenol gideriminde kayda değer bir azalma tespit edilmiştir (% 10–40). Besleme hızı arttıkça toplam fenol miktarı da artmıştır. Besleme hızının arttığı dört bölümde reaktör çıkışı toplam fenol konsantrasyonları 764, 555, 779 ve 1328 mg/L olarak gözlenmiştir.



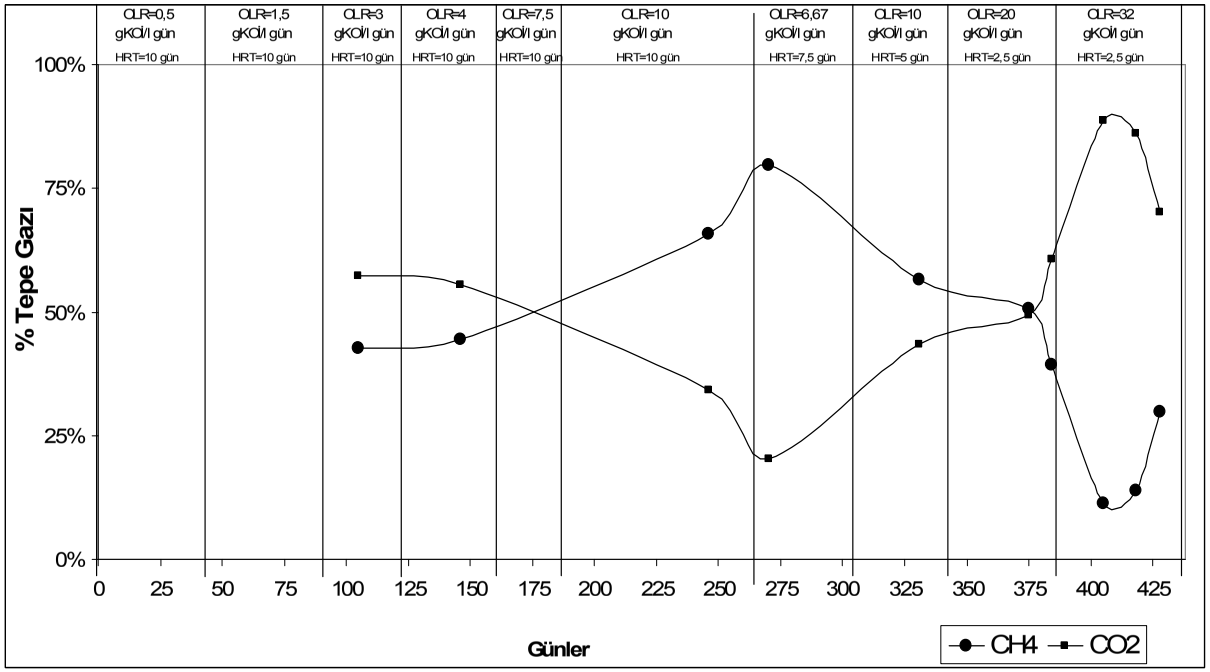
Şekil 4.13. %Fenol gideriminin zamanla değişimi

Şekil 4.14'te verilen EGSB reaktörde renk giderimleri düzenli sonuçlar vermemekle birlikte, artan OLR'ye bağlı olarak renk giderimi zamana düşmüştür. Başlangıçta 40-150 günler arasında giderim gözlenmemiş aksine renk koyulaşmıştır. Reaktörün aktivitesinin arttığı 150-250. günler arasında giderim gözlenmiştir. Bu süre aralığında iki farklı işletme konfigürasyon için giderimler sırasıyla %38 ve %45 olmuştur. HRT' nin gederek düşürüldüğü 273-438. günler arasında renk giderimi çoğunlukla sıfırın altında sonuçlar vermiştir.



Şekil 4. 14. % Renk giderim

Şekil 4.15'te verilen tepe gazı yüzdeleri KOİ giderim verimleriyle doğru orantılı olarak değişmiştir. 112. ve 146. günlerde % 57 olan metan miktarı 250. günde %62 ve 267. günde % 82 olmuştur. Besleme hızın artmasıyla artan OLR hızıyla birlikte metan miktarları ilerleyen günlerle %55, %50 ve %22 şeklinde düşmüştür.

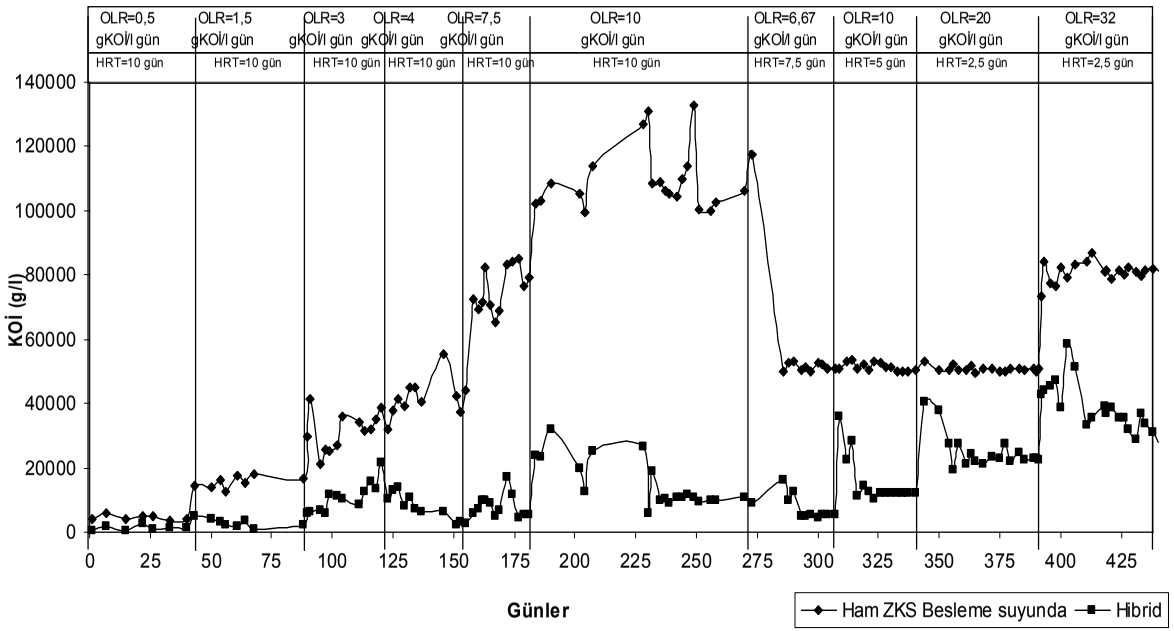


Şekil 4. 15. % Tepe gazı ölçümleri

4.2.4. AHB Deneme Sonuçları

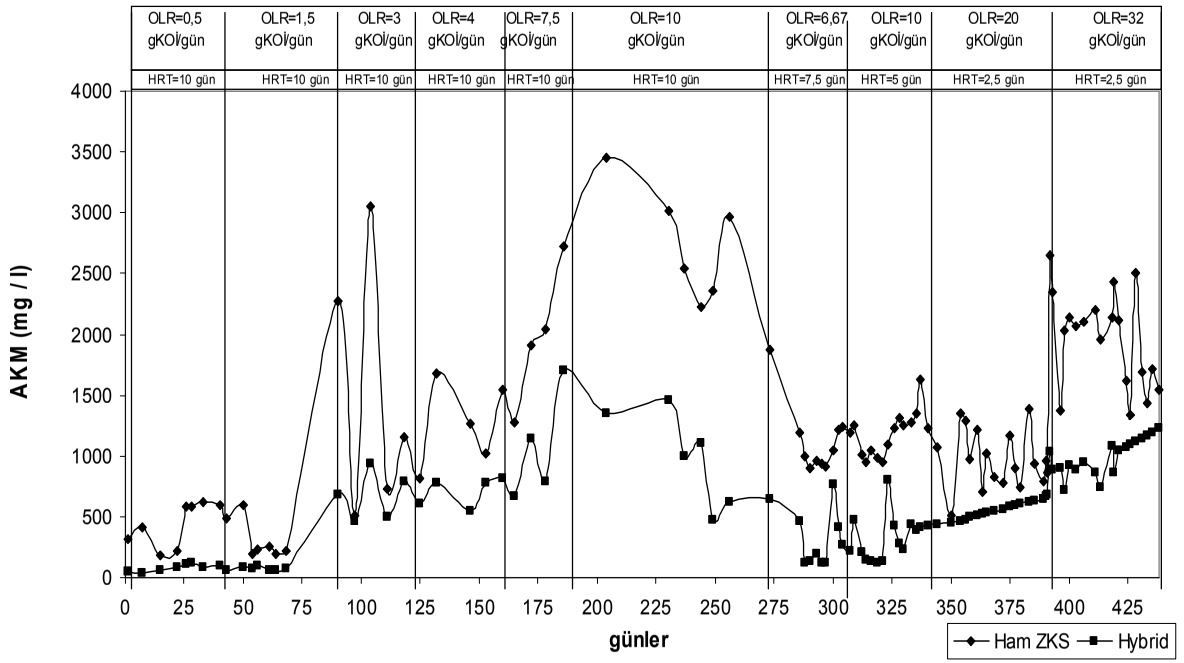
Reaktörün giriş ve çıkış KOİ ölçüm sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Genel olarak en düşük giderim verimleri bu reaktörde gözlenmiştir. 0-40 günler arası çıkış KOİ değeri 1.8 g/L olarak ölçülmüştür. Sonraki günlerde, 273. güne kadar, besleme konsantrasyonu artmasına rağmen çıkış KOİ değerleri düşmüştür. 15, 30, 40, 75, 100 g/L giriş konsantrasyonu için çıkış KOİ değerleri sırasıyla 6,5, 8,3, 3,1, 7,4 11,7 g/L olmuştur, 275-438. günler arasında organik yükleme hızındaki değişimler HRT' nin 7,5, 5, 2.5 gün olarak düşürülmesiyle sağlanmıştır. Son 392-438. günler arasında besleme seyreltilmemiş ZKS (85 g KOİ/L) ile yapılmıştır. Giriş konsantrasyonun 50 g/L olduğu bu ikinci bölümde çıkış konsantrasyonları 5,8, 13,5, 28,8, 49,2 g/L olarak ölçülmüştür.

Anaerobik hibrid reaktör ile yapılan bir çalışmada 24 kg KOİ/m^3.gün organik madde yükleme değerinde çökeltilmiş karasu ile yapılan denemelerde %61,7 çözünmüş KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Filibeli ve Büyükkamacı, 2002).



Şekil 4. 16. AHB reaktörde günlere, hidrolik alıkonma zamanına (HRT) ve organik yükleme hızına (OLR) göre %KOİ giderimin değişimi

Reaktör çıkışından alınan sudaki askıda katı madde artan besleme konsantrasyonuyla artmıştır. İlk 90 gün boyunca reaktörün çıkış konsantrasyonu ortalama 165 mg/L olarak gözlenmiştir. Reaktör tüm işletme süresince AKM değerleri açısından hiçbir zaman kararlı hale gelememiştir. Konsantrasyonunun en yüksek olduğu (100 g KOİ/L) 180–270. günler arasında reaktör çıkışında askıda katı madde miktarı maksimum düzeye ulaşmıştır (1236 mg /L). 273. günden sonra besleme hızlarını artmasıyla birlikte çıkış AKM miktarları da giderek artmıştır (273-307. günler arası 453 g/L, 310-340. günler arası 502 mg/L, 342-391. günler arası 638 mg/L, 393-438. günler arası 1011 mg/L) (Şekil 4.17).

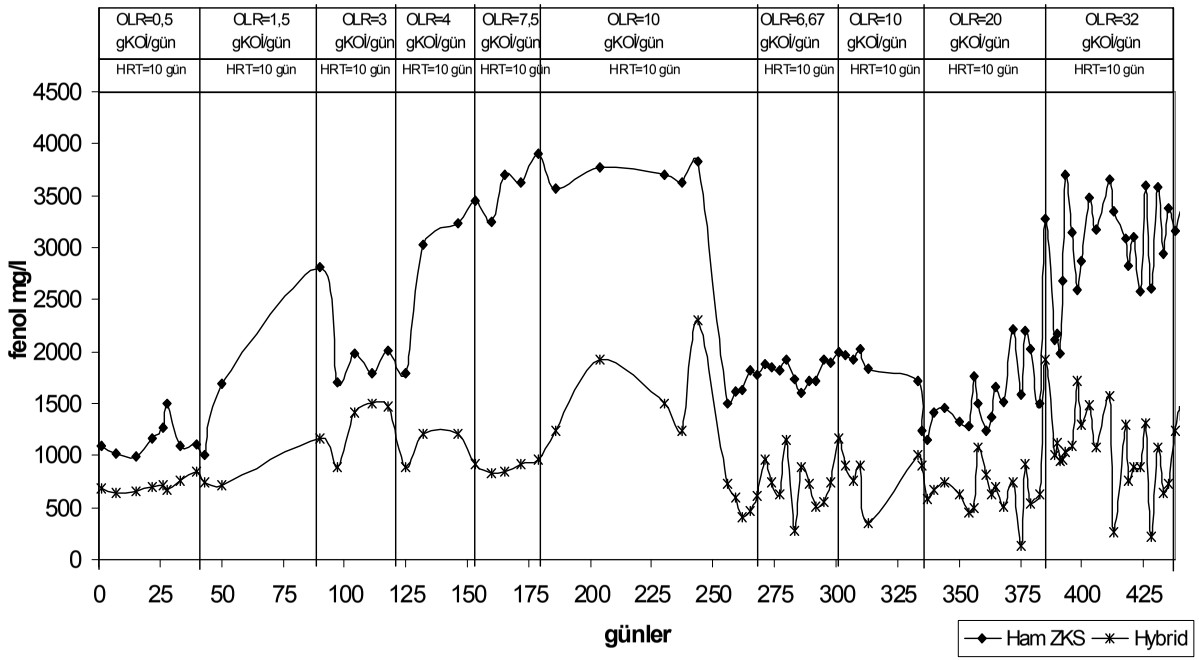


Şekil 4. 17. Askıda katı madde miktarının (AKM) zamanla değişimi

Çizelge 4. 5. AHB reaktörde analiz sonuçları ve giderim verimleri

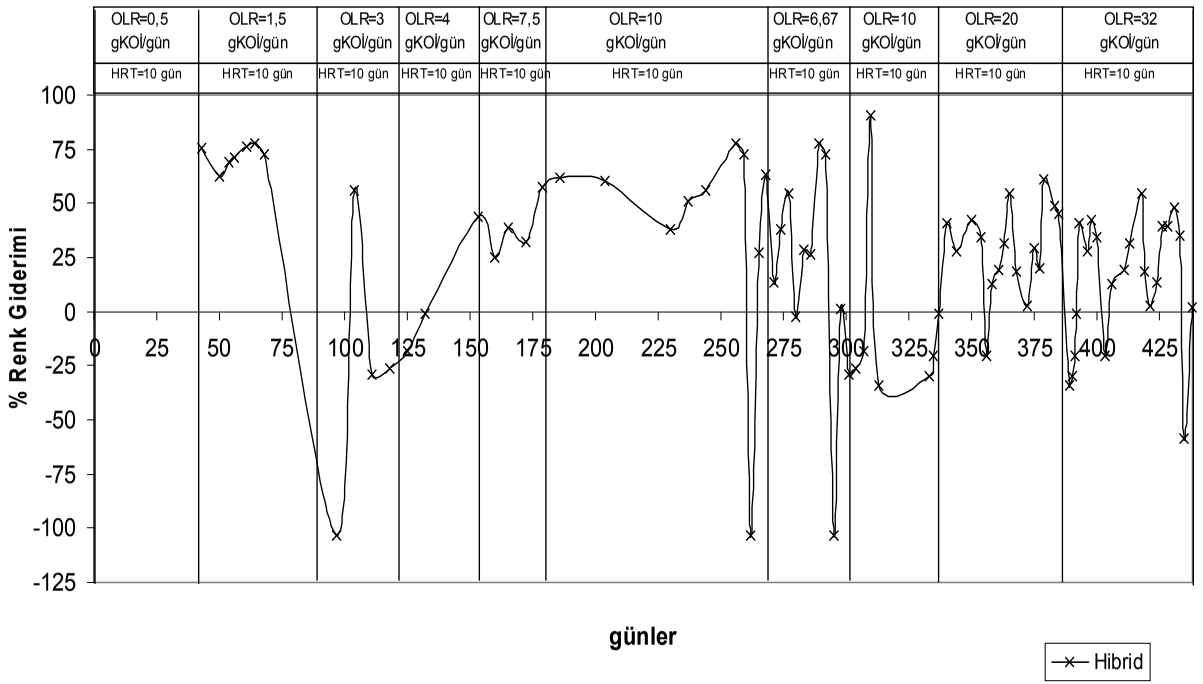
İşletme Süresi (gün)	OLR (kgKOİ/ m3 gün)	KOİ (mg/L)			Fenol (mg/L)			Renk (Abs)			AKM (mg/L)		pH		Toplam VFA(mg/L)	
		Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	% Giderim	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
0-40	**0,45**	4553	1364	70,0	1152,375	707,125	38,6	-	-	-	442	80	6,47	7,62	230,412	9,867
41-90	**1,72**	17216	2903	83,1	1833	873	52,4	0,561	0,153	72,7	313	72	6,54	7,43	534,8	152,8
91-123	**3,16**	30757	11267	63,4	1875	1316	29,8	1,279	1,211	5,3	1363	672	5,69	7,54	114,4	936,2
124-155	**4,28**	42843	2642	93,8	2877	1053	63,4	1,012	0,733	27,5	1194	680	5,99	8,91	537,3	336,6
156-181	**7,57**	75708	8133	89,3	3622	889	75,5	1,000	0,617	38,3	1695	854	6,18	8,21	817,7	617,1
182-273	**11**	109806	10871	90,1	2611	1090	58,3	0,965	0,560	42,0	2647	1045	6,19	7,71	985,9	684,6
274-307	**6,67**	51435	5162	90,0	1837	754	58,9	0,926	0,864	6,7	1059	284	6,09	7,45	366,3	201,3
308-340	**10**	51467	12144	76,4	1563	733	53,1	0,888	0,767	13,6	1183	331	5,44	6,64	417,2	794,1
341-391	**20**	50801	25169	50,5	1786	779	56,4	0,846	0,668	21,1	971	558	5,21	6,72	1357,2	828,1
392-440	**32**	80814	39212	51,5	3130	1029	67,1	0,838	0,617	26,4	1968	996	5,15	7,67	1750,8	2036,8
441-477	**8**	80507	19157	76,2	3096	947	69,4	0,920	0,414	55,0	1456	852	6,34	8,51	1514,0	270,1

Fenol giderimi başlangıçtaki aklimasyon süresince (0-90. günler arası) düşük değerlerde olmuştur (855 mg/L). Mikroorganizmaların aklime olduğu 100. günden sonra giderim artmıştır. OLR' nin 3, 4 ve 7,5 g/L gün olduğu günlerde giriş ve çıkış toplam fenol konsantrasyonu sırasıyla 1875, 2877, 2671 mg/L ve 1343, 1418, 1551,1048 mg /L olarak gözlenmiştir. Artan OLR ve besleme hızıyla birlikte fenol gideriminde kayda değer bir azalma tespit edilmiştir (% 10–40). Besleme hızı arttıkça toplam fenol miktarı da artmıştır. Besleme hızının arttığı dört bölümde reaktör çıkışı toplam fenol konsantrasyonları 764, 555, 779, 1328 mg/L olarak gözlenmiştir.



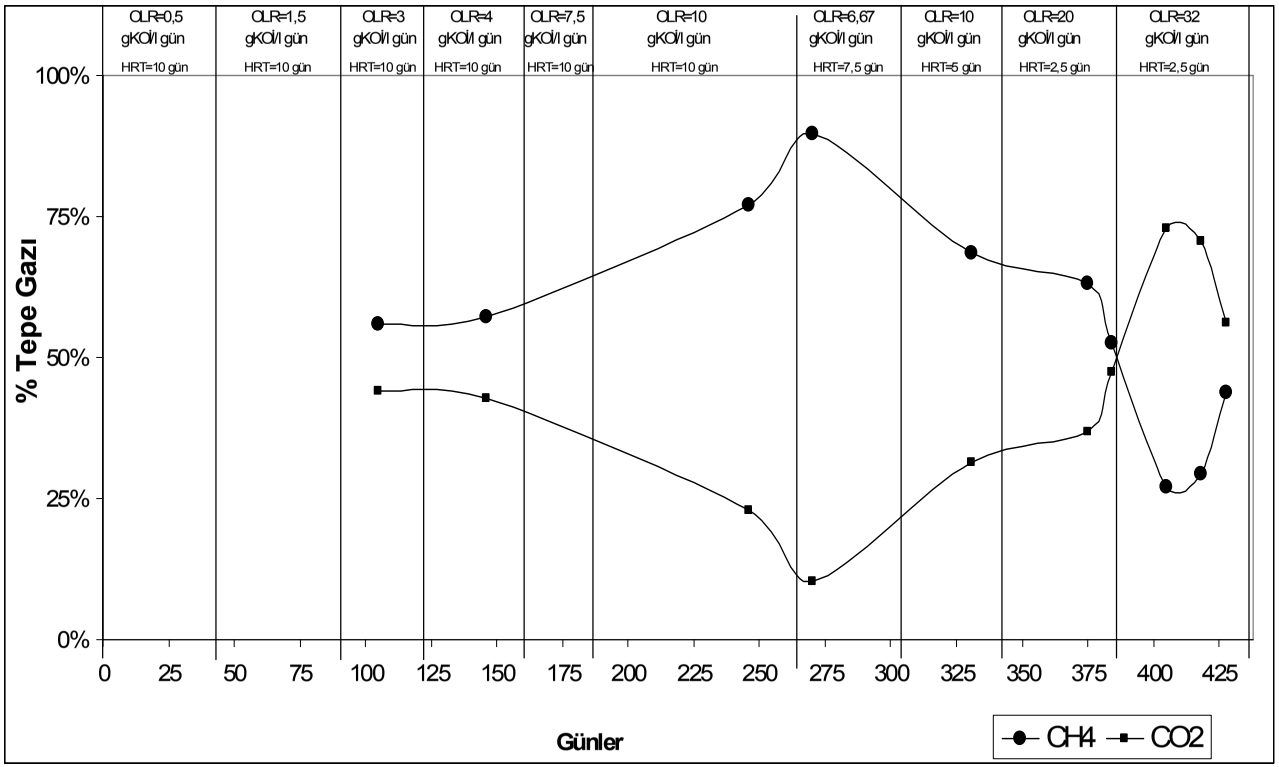
Şekil 4. 18. %Fenol gideriminin zamanla değişimi

Şekil 4.19'da verilen AHB reaktörde renk giderimleri düzenli sonuçlar vermemekle birlikte, artan OLR'ye bağlı olarak renk giderimi zamana düşmüştür. Başlangıçta 40-150 günler arasında giderim gözlenmemiş aksine renk koyulaşmıştır. Reaktörün aktivitesinin arttığı 150-250. günler arasında giderim gözlenmiştir. Bu süre aralığında iki farklı işletme konfigürasyon için giderimler sırasıyla %38 ve %45 olmuştur. HRT' nin gederek düşürüldüğü 273-438. günler arasında renk giderimi çoğunlukla sıfırın altında sonuçlar vermiştir.



Şekil 4. 19. % Renk giderimi

Tepe gazı ölçümlerinin verildiği Şekil 4.20'da gaz ölçüm değerleri 90-123, 123-155, 155-183, 184-273, 273-307, 307-340, 340-391, 391-438. günlerde sırasıyla %54, %56, %78, %92, %67, %63 ve %32' dir. Filibeli ve Büyükkamacı (2002) zeytin karasuyu ile yaptıkları bir çalışmada biyogazın metan gazı içeriği %78.5 olarak belirlemişlerdir.



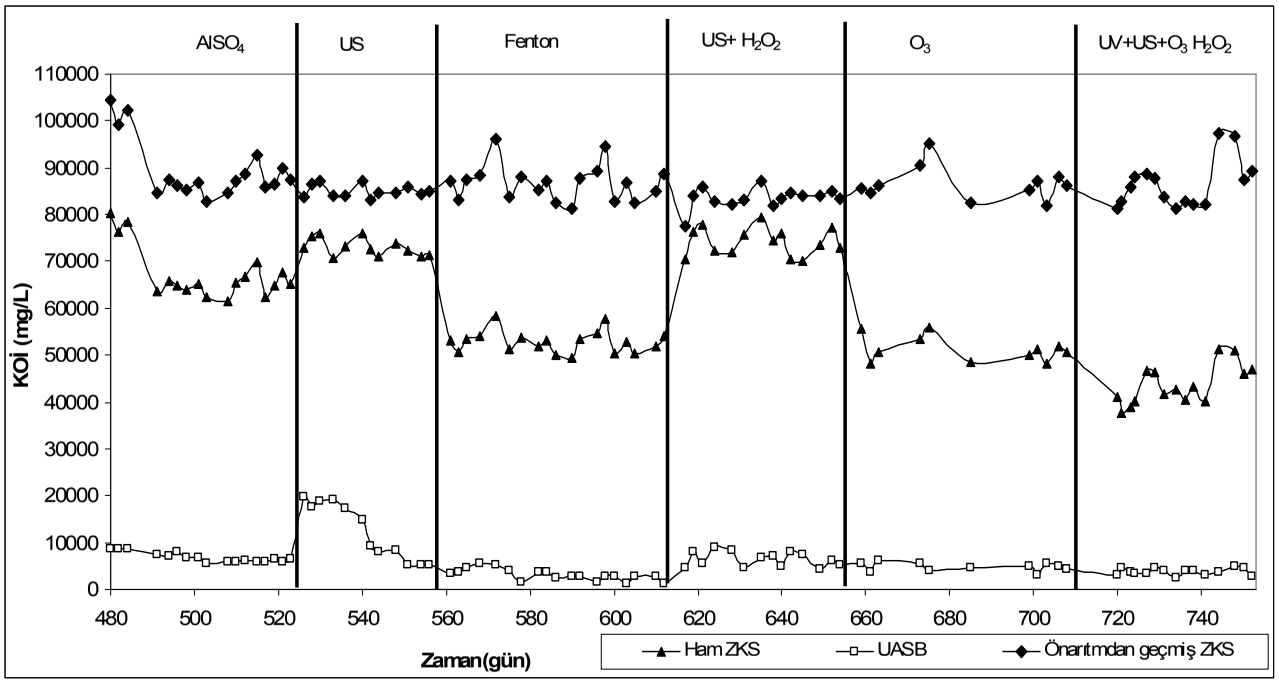
Şekil 4. 20. % Tepe gazı ölçümleri

4.3 Ön İşlemden Geçmiş ZKS ile Yapılan Sürekli Beslemeli Denemeler

Bu denemelerde ZKS asit kraking işlemine tabi tutulmadan ön işlemden geçirilmiştir. Bu nedenle ön işlem denemelerinin giderim verimleri düşük olmasına rağmen ham karasu denemelerine göre işlemlerin hepsinde verim artmıştır. $Al_2(SO_4)_3$ denemeleri pH 7 de 6 g $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak yapılmıştır. $Al_2(SO_4)_3$uygulamasından sonra %40±5 kadar çökelti çamur oluşmuştur. ZKS ultrasound reaktöründe pH 7'de 2 saat maruz bırakılmıştır. Fenton denemeleri 6 g/L $FeSO_4$ + 2,5 g/L H_2O_2 kullanılarak deneme gerçekleştirilmiştir. US+ H_2O_2 denemelerinde ZKS pH 7 de 2,5 g/L H_2O_2 ile iki saat ultrasounda maruz bırakılmıştır. Ozon denemelerinde ZKS 40 dakika 5 kg/h ozona maruz bırakılmıştır. Son denemede ise 2,5 g/L H_2O_2 ile birlikte UV+US+O_3 ile 2 saat muamele edilmiştir.

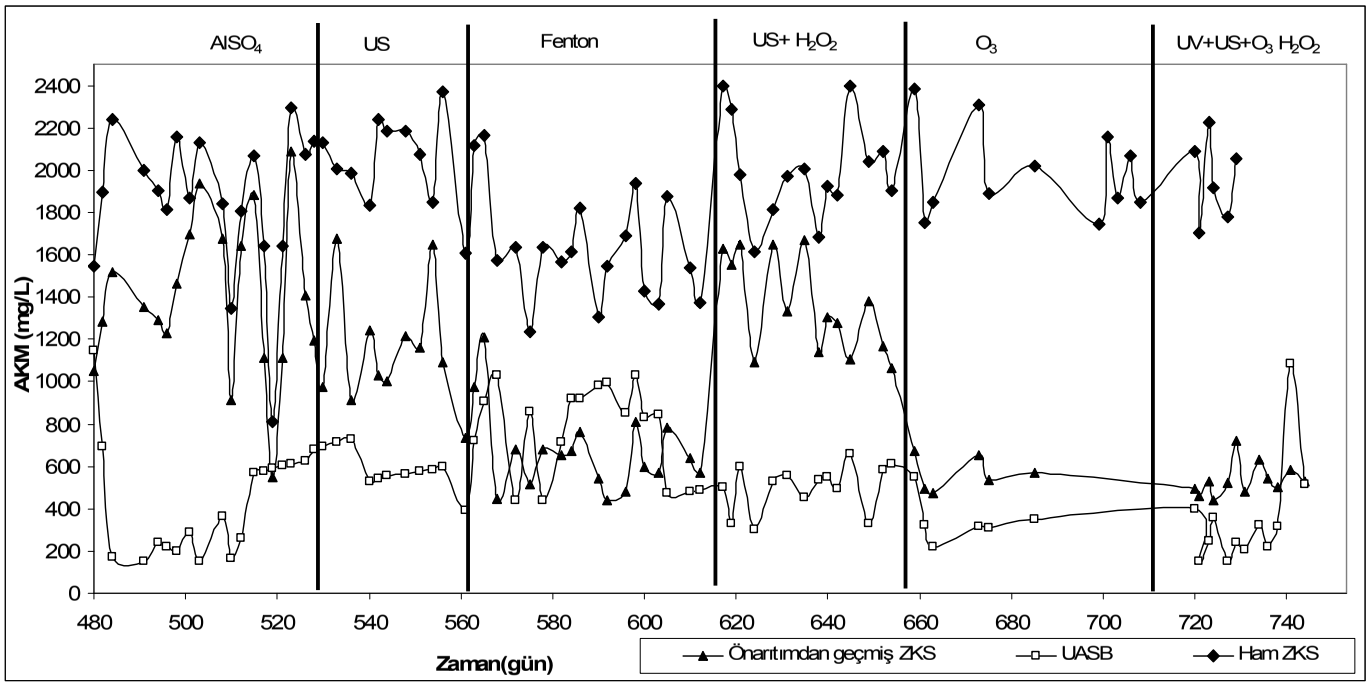
4.3.1. UASB Deneme Sonuçları

Şekil 4.21'de ham ve ön işlemden geçmiş ZKS ve reaktör çıkış sularının KOİ ölçümleri verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde ön işlem sonucu yaklaşık %23 KOİ giderimi elde edilmiş, çıkış konsantrasyonu ise 1000 mg KOİ/L seviyelerinde olmuştur. Ultrasound ve US+H_2O_2'de ön işlem sonrası en düşük giderimler (sırasıyla %18 ve % 13) elde edilmiş ortalama çıkış KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 12000 ve 9000 mg/L olarak gözlenmiştir. Dört ön işleminde aynı anda uygulandığı denemede ön işlem sonrası KOİ giderimi %52 olmasına rağmen çıkış konsantrasyonu 6200 mg/L ile Fenton uygulamasından (5000 mg/L) daha düşük kalmıştır. Ozon ön işleminde ise giderim %46 reaktör çıkış konsantrasyonu ise 7700 mg KOİ /L olarak gözlenmiştir.



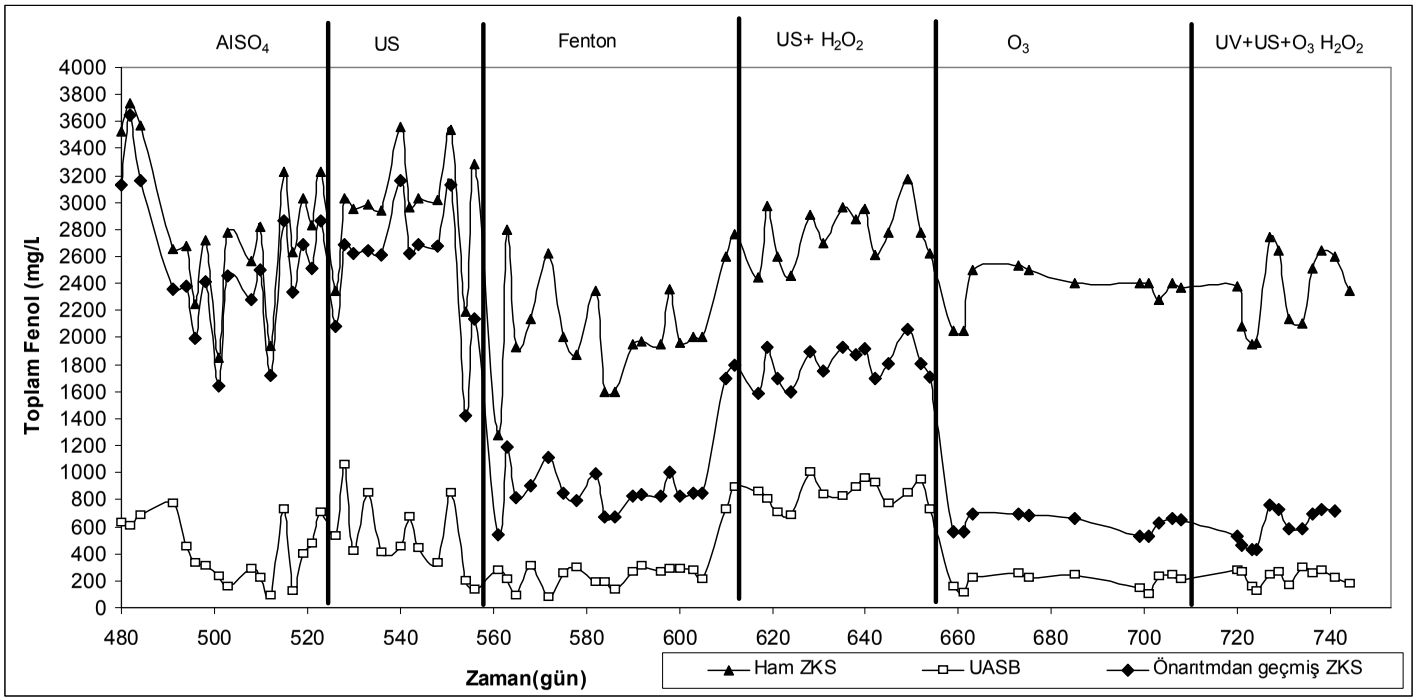
Şekil 4. 21. UASB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası)

Ham karasuda, ön işlemden geçmiş karasuda ve reaktör çıkışındaki AKM ölçümleri Şekil 4.22'de verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ denemelerinde %30 civarında çökelti oluşmasına rağmen ön işlem sonrası askıda katı madde giderimi ortalama % 4 olmuştur. US denemesinde askıda katı madde giderimi % 50 olmuştur. Fenton denemesinde giriş AKM madde miktarı çıkış askıda katı madde miktarından daha düşüktür. Bunun nedeni olarak reaktör içinde biyomas miktarının artması gösterilmektedir. US hidrojen peroksit denemelerinde ön işlem sonrası AKM 1200 mg/L, reaktör çıkışında ise 510 mg/L olarak ölçülmüştür. Ozon denemesinde ön işlem sonrası en düşük AKM elde edilmiştir (580 mg/L). Dörtlü denemede de ön işlem sonrası ve reaktör çıkışında sırasıyla 590 mg/L ve 375 mg/L AKM gözlenmiştir.



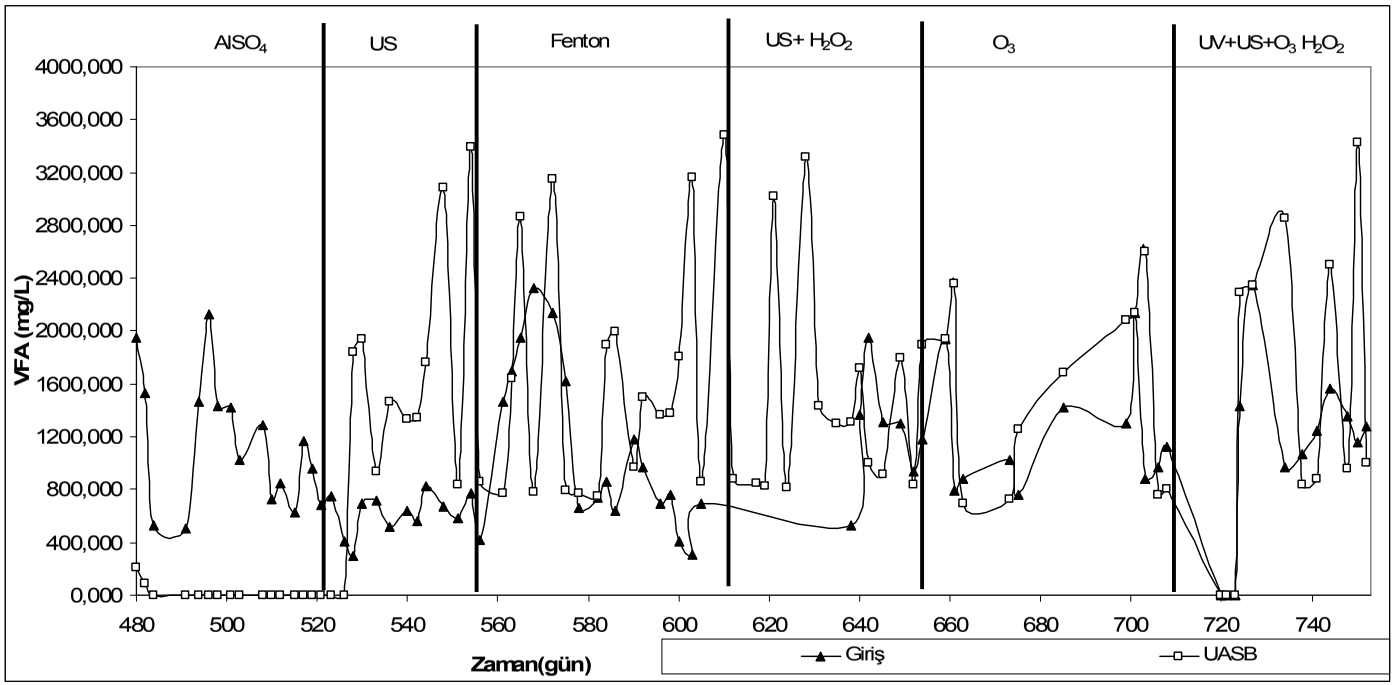
Şekil 4. 22. UASB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)

Şekil 4.23'te ön işlemden geçirilmiş ZKS ile yapılan denemelerin toplam fenol sonuçları verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ve US denemelerinde ön işlem sonucu toplam fenol giderimi %5 olmasına rağmen reaktör çıkış suyunda toplam fenol ortalama 600 mg/L olmuştur. Fenton reaksiyonu sonucunda karasuda toplam fenol miktarı 1000 mg /L' ye kadar düşmüş, reaktör çıkışında ise bu değer 300 mg/L'ye inmiştir. US H2O2 denemesinde yalnızca US denemesinde daha yüksek fenol giderimlerine (%30) ulaşılmasına rağmen reaktör çıkışındaki toplam fenol miktarı 1000 mg/L civarında seyretmiştir. Sadece ozon ve dörtlü denemede birbirine benzeyen sonuçlar alınmıştır: Ön işlem sonrası 650 mg/L seviyelerine düşen toplam fenol miktarı, reaktör çıkışlarında 240 mg/L'ye kadar düşmüştür.



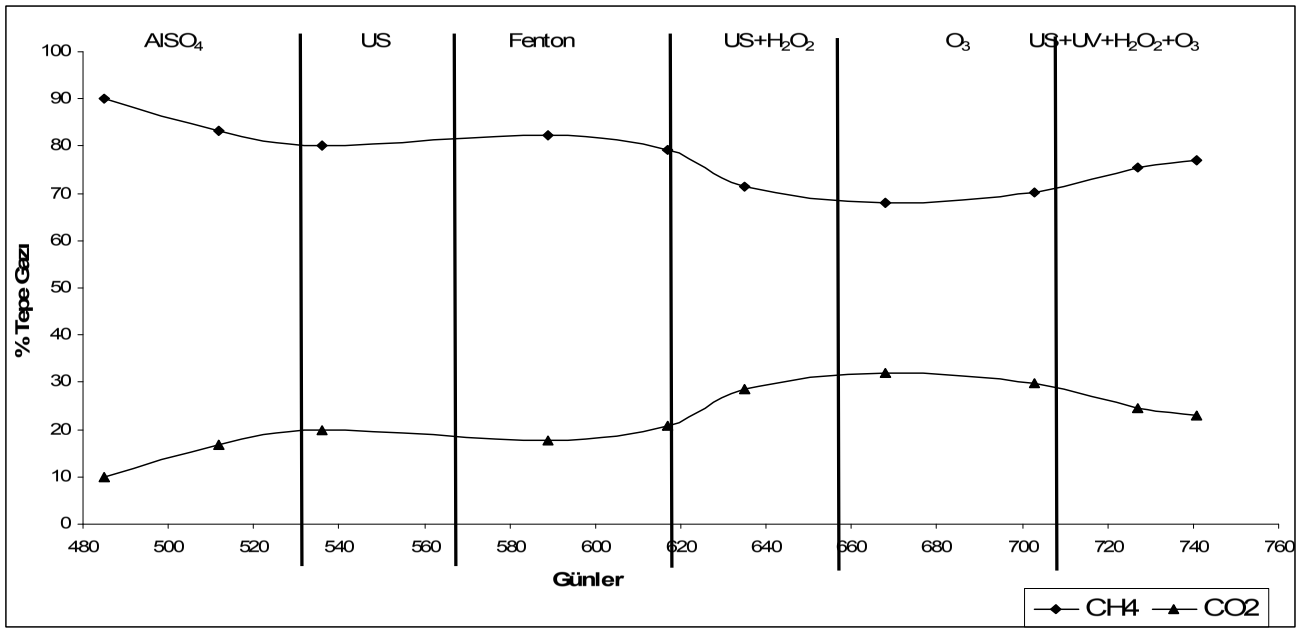
Şekil 4. 23. UASB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)

VFA analiz sonuçları Şekil 4.24'te verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde reaktör çıkışında hiç VFA gözlenmemiştir. Diğer denemelerde ise reaktör çıkış VFA miktarları giriş miktarlarından daha yüksek olmuştur. Yükselen VFA miktarlarının reaktör çıkış pH değerlerine önemli bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 4. 24. UASB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası)

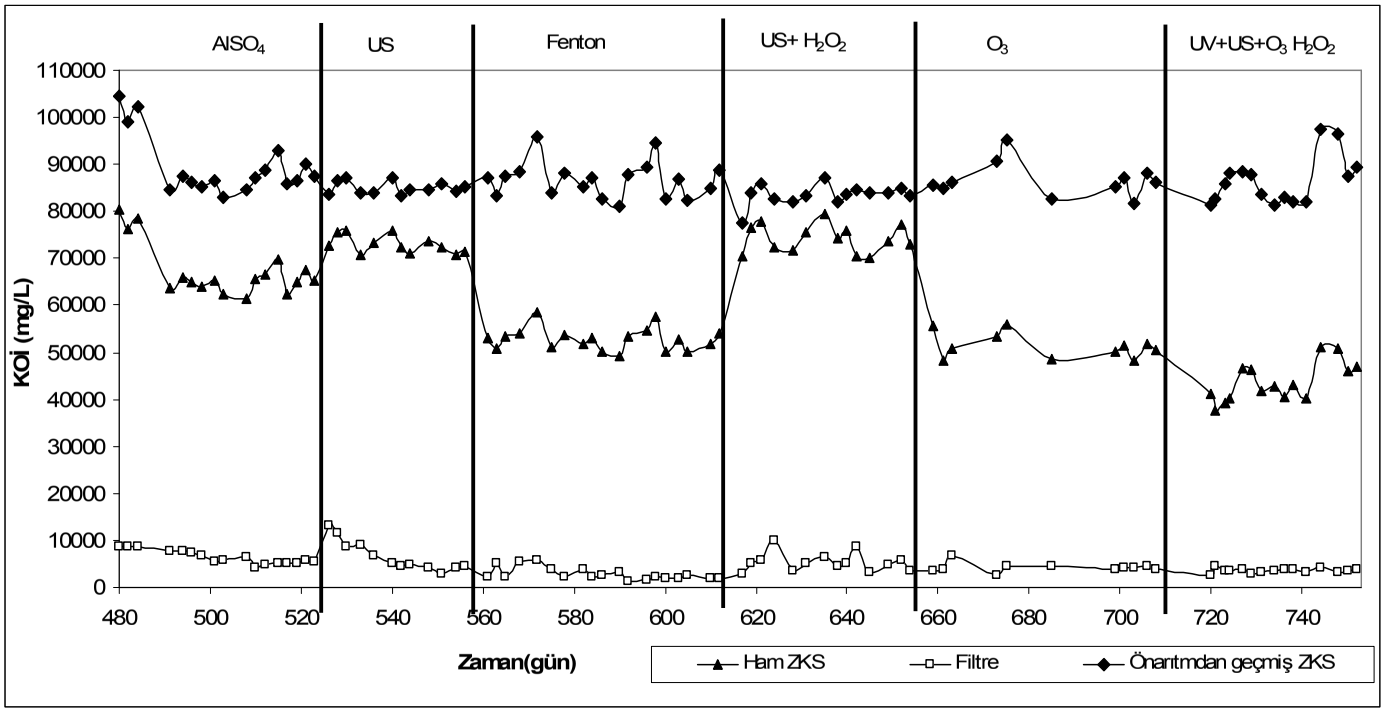
Tepe gazı yüzdeleri tüm reaktörlerde ham karasu denemelerine göre daha yüksek çıkmıştır. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde %87 ile en yüksek metan yüzdesine ulaşılmıştır. Ön işlem denemelerinde ham karasudaki gibi metan miktarı giderim verimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Ön işlem sonucu KOİ gideriminin yüksek olduğu ozon ve dörtlü denemelerde metan yüzdeleri %78 ve %82 ile daha düşük kalmıştır. Fenton denemesinde ise %83 metan elde edilmiştir.



Şekil 4. 25. UASB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası)

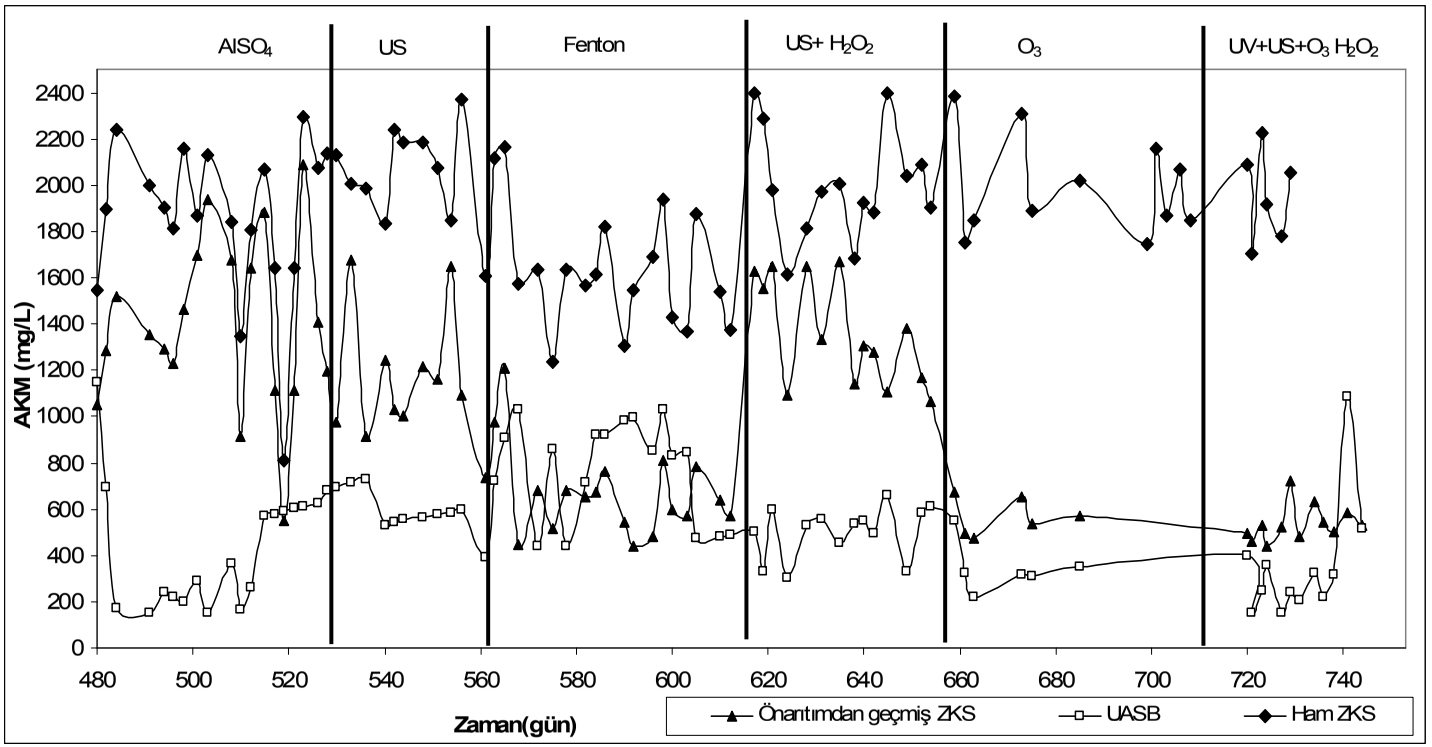
4.3.2. AFB Deneme Sonuçları

Sekil 4.26'da ham ve ön işlemden geçmiş ZKS ve reaktör çıkış sularının KOİ ölçümleri verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde ön işlem sonucu yaklaşık %23 KOİ giderimi elde edilmiş, çıkış konsantrasyonu ise 800 mg KOİ/L seviyelerinde olmuştur. Ultrasound ve US+H_2O_2'de ön işlem sonrası en düşük giderimler (sırasıyla %18 ve % 13) elde edilmiş ortalama çıkış KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 10000 ve 7000 mg/L olarak gözlenmiştir. Ozon ve dört ön işleminde aynı anda uygulandığı denemede ön işlem sonrası KOİ giderimi sırasıyla %43 ve %52 olmasına rağmen çıkış konsantrasyonu 6850 ve 6200 mg/L ile Fenton uygulamasından (giderim %32, reaktör çıkışı 5000 mg/L) daha düşük kalmıştır.



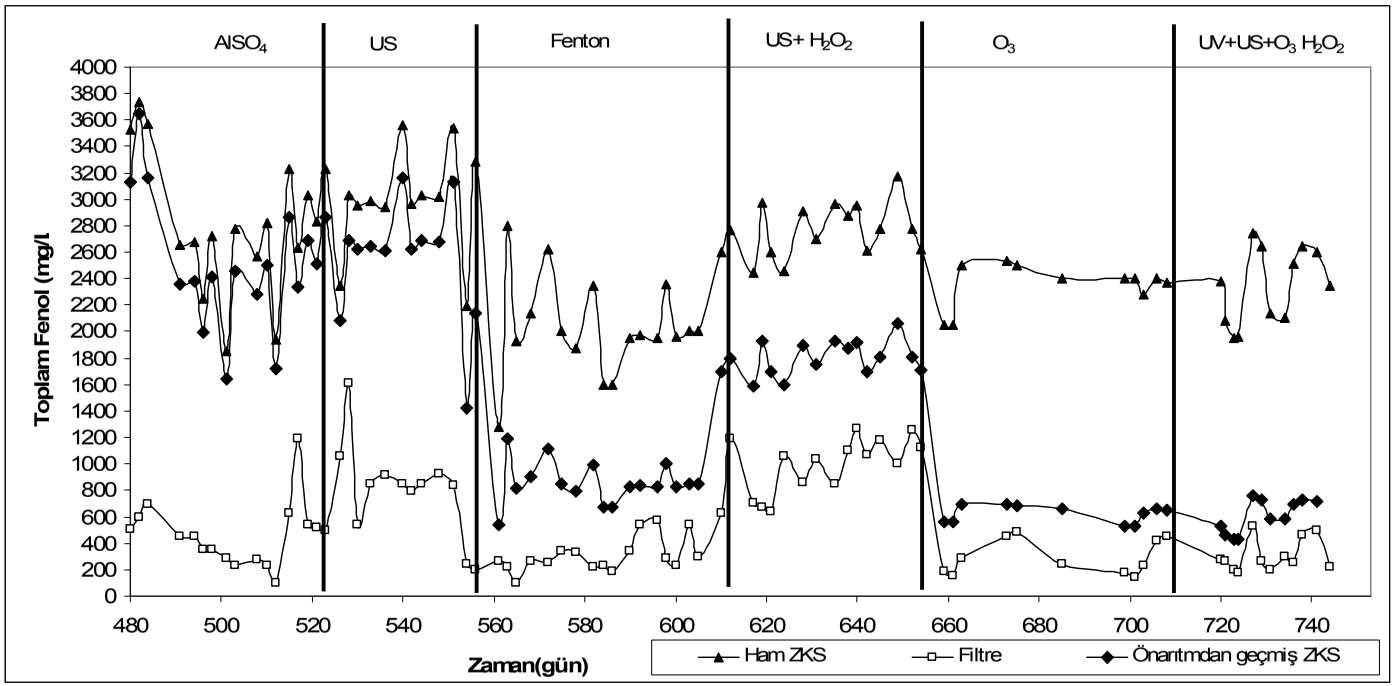
Şekil 4. 26. AFB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası)

Ham karasuda, ön işlemden geçmiş karasuda ve reaktör çıkışındaki AKM ölçümleri Şekil 4.26'da verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ denemelerinde %30 civarında çökelti oluşmasına rağmen ön işlem sonrası askıda katı madde giderimi ortalama %4 olmuştur. US denemesinde askıda katı madde giderimi %50 olmuştur. Fenton denemesinde giriş AKM madde miktarı çıkış askıda katı madde miktarından daha düşüktür. Bunun nedeni olarak reaktör içinde biyomas miktarının artması gösterilmektedir. US hidrojen peroksit denemelerinde ön işlem sonrası AKM 1200 mg/L, reaktör çıkışında ise 500 mg/L olarak ölçülmüştür. Dörtlü denemede ön işlem sonrası en düşük AKM elde edilmiştir (370 mg/L). Ozon denemesinde de ön işlem sonrası ve reaktör çıkışında sırasıyla 610 mg/L ve 380 mg/L AKM gözlenmiştir.



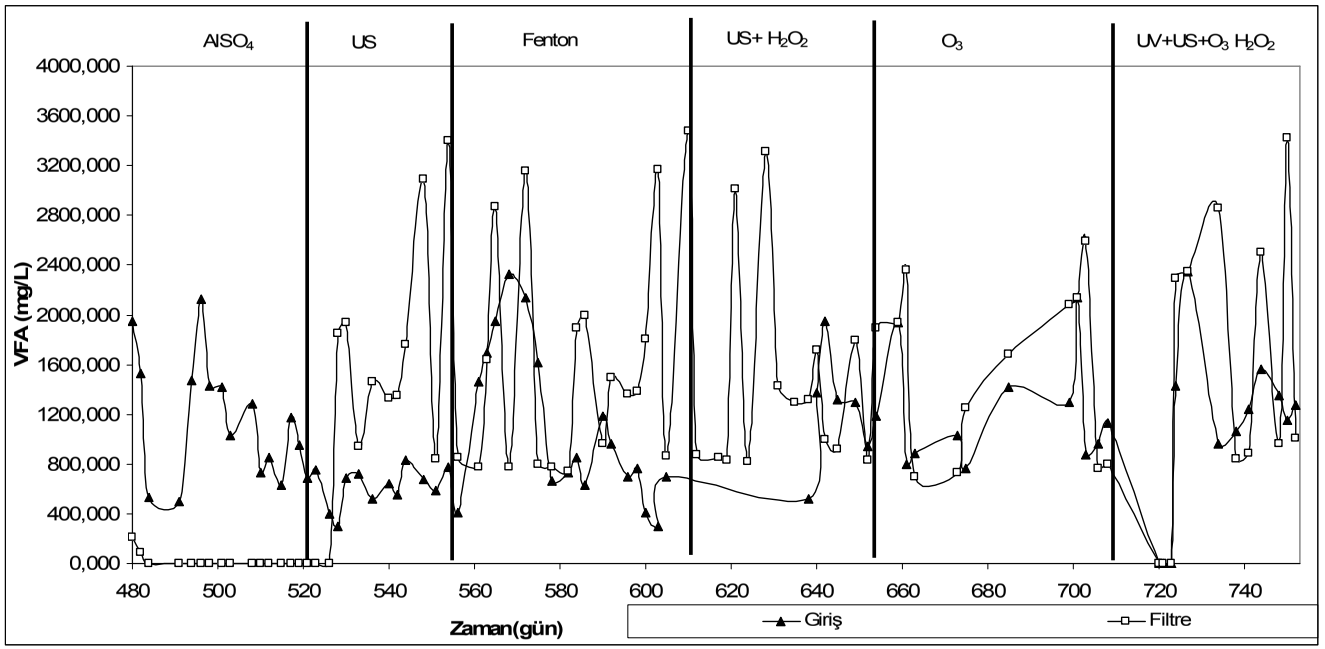
Şekil 4. 27. AFB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)

Şekil 4.28'de ön işlemden geçirilmiş ZKS ile yapılan denemelerin toplam fenol sonuçları verilmiştir. Fenol giderimi giriş fenol konsantrasyonun düşmesiyle birlikte oldukça iyi seviyelere gerilemiştir(400 ±100 mg /L). $Al_2(SO_4)_3$ ve US denemelerinde ön işlem sonucu toplam fenol giderimi %5 olmasına rağmen reaktör çıkış suyunda toplam fenol ortalama 400 mg/L olmuştur. Fenton reaksiyonu sonucunda karasuda toplam fenol miktarı 1000 mg /L' ye kadar düşmüş, reaktör çıkışında ise bu değer 220 mg/L'ye inmiştir. US H_2O_2 denemesinde ve yalnızca US denemesinde daha yüksek fenol giderimlerine (%30) ulaşılmasına rağmen reaktör çıkışındaki toplam fenol miktarı 960 mg/L civarında seyretmiştir. Sadece ozon ve dörtlü denemede birbirine benzeyen sonuçlar alınmıştır: Ön işlem sonrası 650 mg/L seviyelerine düşen toplam fenol miktarı, reaktör çıkışlarında 290 mg/L'ye kadar düşmüştür.



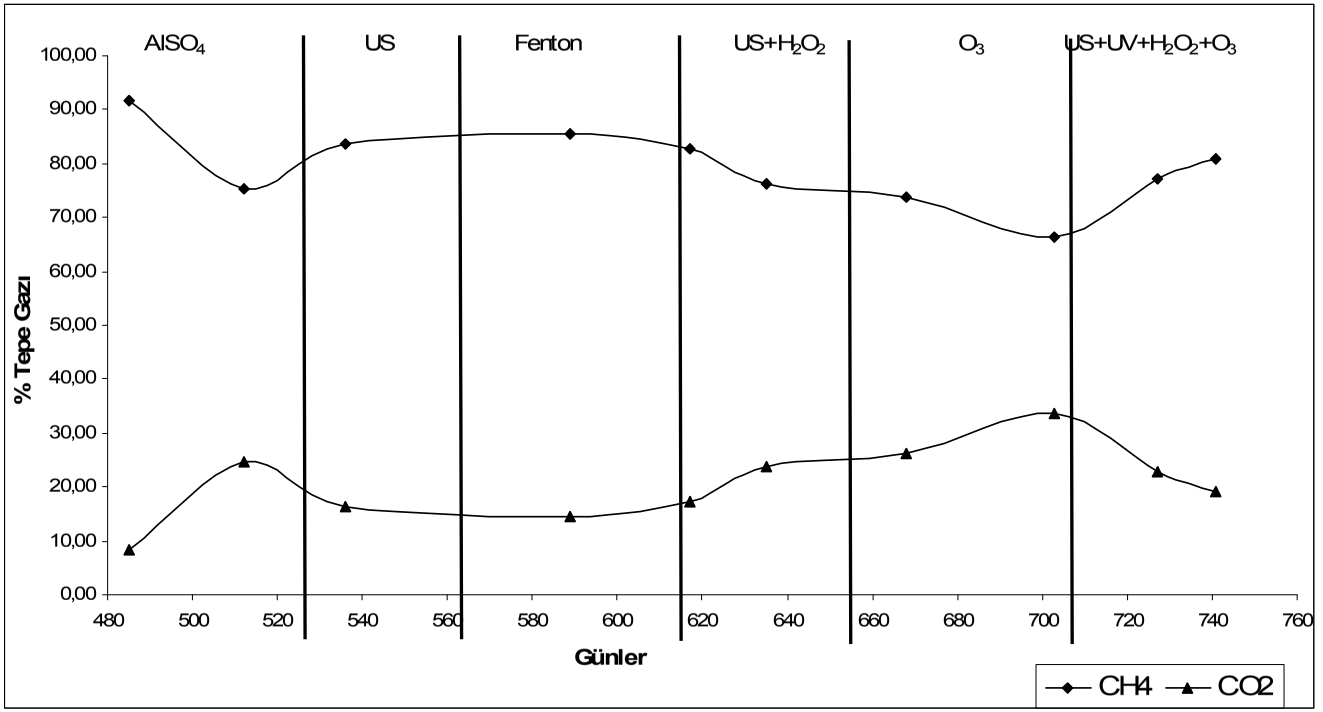
Şekil 4. 28. AFB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)

VFA analiz sonuçları Şekil 4.29'da verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde reaktör çıkışında hiç VFA gözlenmemiştir. Diğer denemelerde ise reaktör çıkış VFA miktarları giriş miktarlarından daha yüksek olmuştur. Yükselen VFA miktarlarının reaktör çıkış pH değerlerine önemli bir etkisi görülmemektedir. Metan üretimin en yüksek olduğu $Al_2(SO4)_3$ denemesinde çıkış VFA miktarları oldukça düşük olması aktivitenin yüksek olduğunun göstergesidir.



Şekil 4. 29. AFB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası)

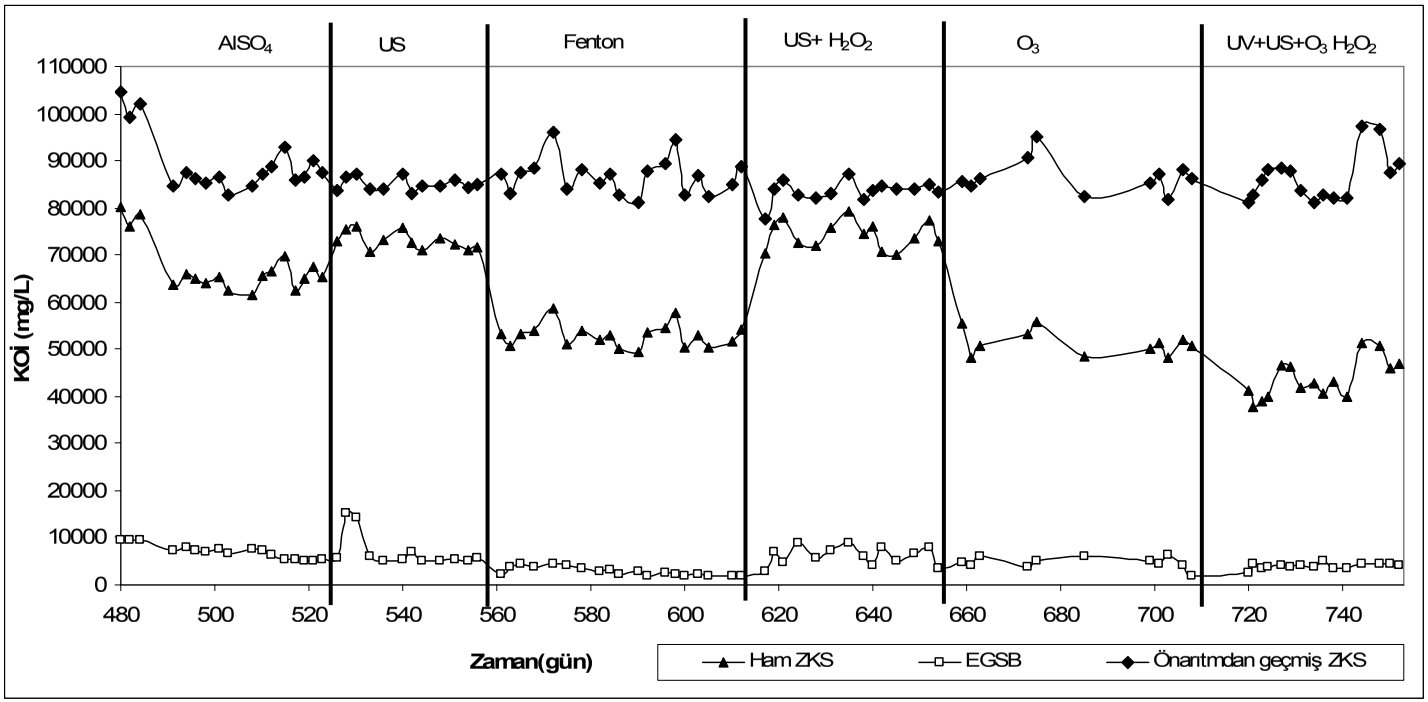
Tepe gazı yüzdeleri tüm reaktörlerde ham karasu denemelerine göre daha yüksek çıkmıştır. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde %87 ile en yüksek metan yüzdesine ulaşılmıştır. Ön işlem denemelerinde ham karasudaki gibi metan miktarı giderim verimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Ön işlem sonucu KOİ gideriminin yüksek olduğu ozon ve dörtlü denemelerde metan yüzdeleri %75 ve %82 ile daha düşük kalmıştır. Fenton denemesinde ise %86 metan elde edilmiştir.



Şekil 4. 30. AFB reaktörde % tepe gazı değerleri (ön işlem sonrası)

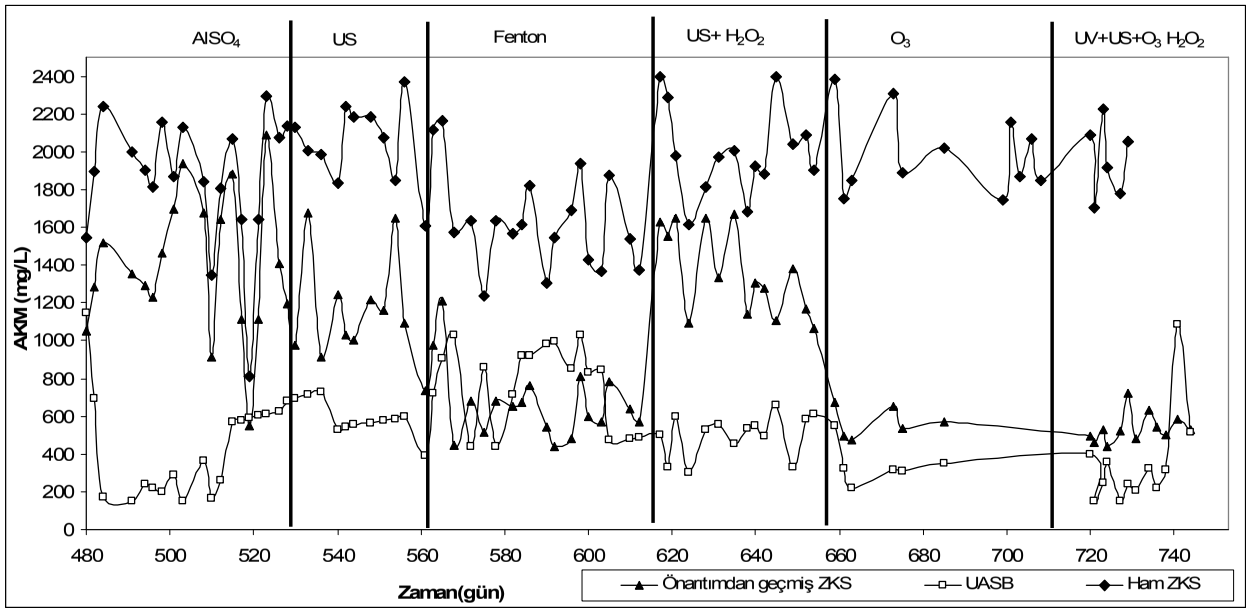
4.3.3. EGSB Deneme Sonuçları

Şekil 4.31'de ham ve ön işlemden geçmiş ZKS ve reaktör çıkış sularının KOİ ölçümleri verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde ön işlem sonucu yaklaşık %23 KOİ giderimi elde edilmiş, çıkış konsantrasyonu ise 8000 mg KOİ/L seviyelerinde olmuştur. Ultrasound ve US+H_2O_2'de ön işlem sonrası en düşük giderimler (sırasıyla %18 ve % 13) elde edilmiş ortalama çıkış KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 9400 ve 8900 mg/L olarak gözlenmiştir. Dört ön işleminde aynı anda uygulandığı denemede ön işlem sonrası KOİ giderimi %52 olmasına rağmen çıkış konsantrasyonu 6700 mg/L ile Fenton uygulamasından (5400 mg/L) daha yüksek kalmıştır. Ozon ön işleminde ise giderim %46 reaktör çıkış konsantrasyonu ise 6400 mg KOİ /L olarak gözlenmiştir. Diğer reaktörlerde olduğu gibi EGSB reaktörde de KOİ giderimi yüksek olmuştur (ortalama %93).



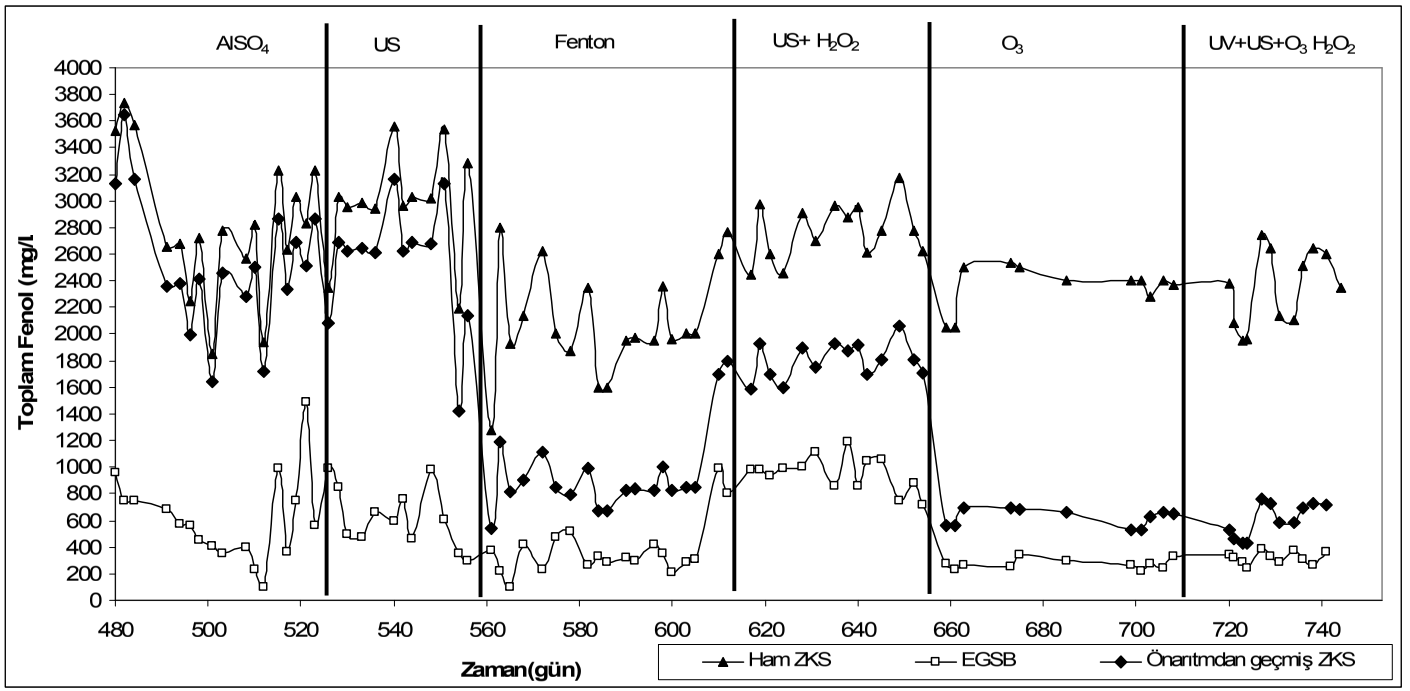
Şekil 4. 31. EGSB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası)

Ham karasuda, ön işlemden geçmiş karasuda ve reaktör çıkışındaki AKM ölçümleri Şekil 4.32'de verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ denemelerinde %30 civarında çökelti oluşmasına rağmen ön işlem sonrası askıda katı madde giderimi ortalama %4 olmuştur. US denemesinde askıda katı madde giderimi %50 olmuştur. Fenton denemesinde giriş AKM madde miktarı çıkış askıda katı madde miktarından daha düşüktür. Bunun nedeni olarak reaktör içinde biyomas miktarının artması gösterilmektedir. US+hidrojen peroksit denemelerinde ön işlem sonrası AKM 1200 mg/L, reaktör çıkışında ise 550 mg/L olarak ölçülmüştür. Ozon denemesinde ön işlem sonrası en düşük AKM elde edilmiştir (580 mg/L). Dörtlü denemede de ön işlem sonrası ve reaktör çıkışında sırasıyla 590 mg/L ve 340 mg/L AKM gözlenmiştir Askıda katı madde miktarlarının diğer reaktörlere kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir (650±150 mg/L).



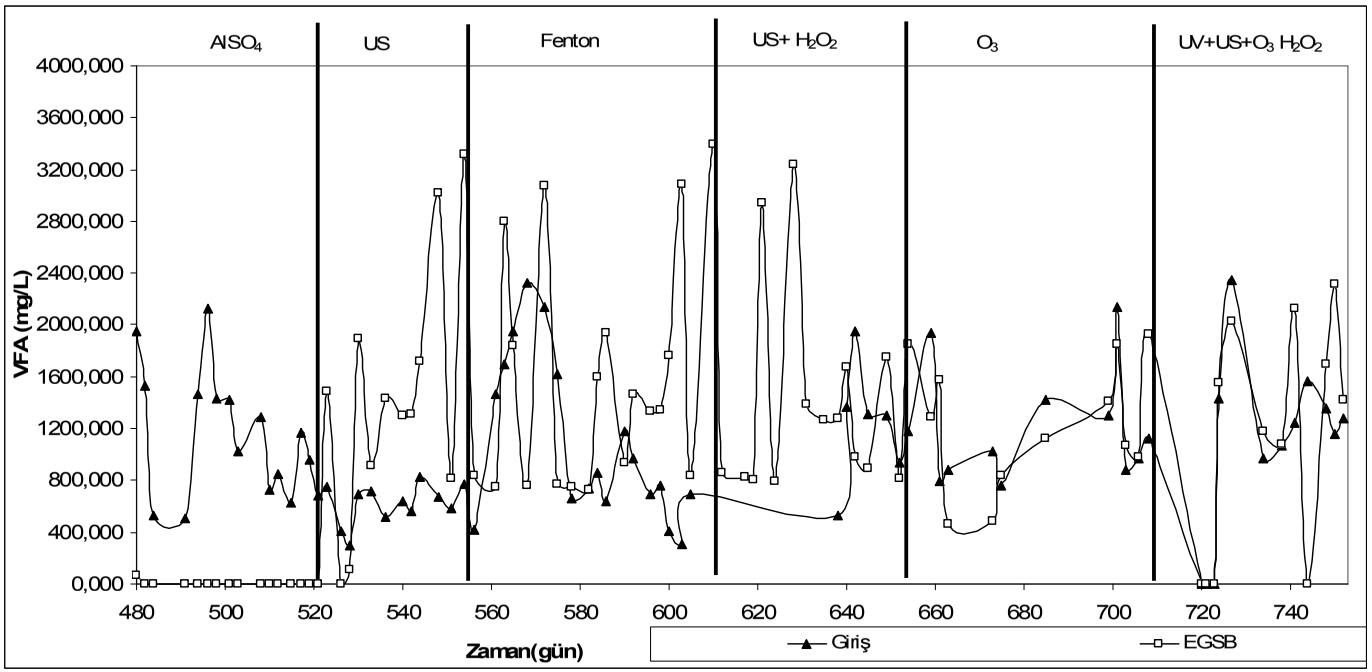
Şekil 4. 32. EGSB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)

Fenol giderimi EGSB reaktörde diğer reaktörlere kıyasla daha düşük olmuştur (700 ±200 mg/L). Şekil 4.33'te ön işlemden geçirilmiş ZKS ile yapılan denemelerin toplam fenol sonuçları verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ve US denemelerinde ön işlem sonucu toplam fenol giderimi %5 olmasına rağmen reaktör çıkış suyunda toplam fenol ortalama 740 mg/L olmuştur. Fenton reaksiyonu sonucunda karasuda toplam fenol miktarı 1000 mg /L' ye kadar düşmüş, reaktör çıkışında ise bu değer 400 mg/L'ye inmiştir. US H2O2 denemesinde yalnızca US denemesinde daha yüksek fenol giderimlerine (%30) ulaşılmasına rağmen reaktör çıkışındaki toplam fenol miktarı 1090 mg/L civarında seyretmiştir. Sadece ozon ve dörtlü denemede birbirine benzeyen sonuçlar alınmıştır: Ön işlem sonrası 650 mg/L seviyelerine düşen toplam fenol miktarı, reaktör çıkışlarında 370 mg/L'ye kadar düşmüştür.



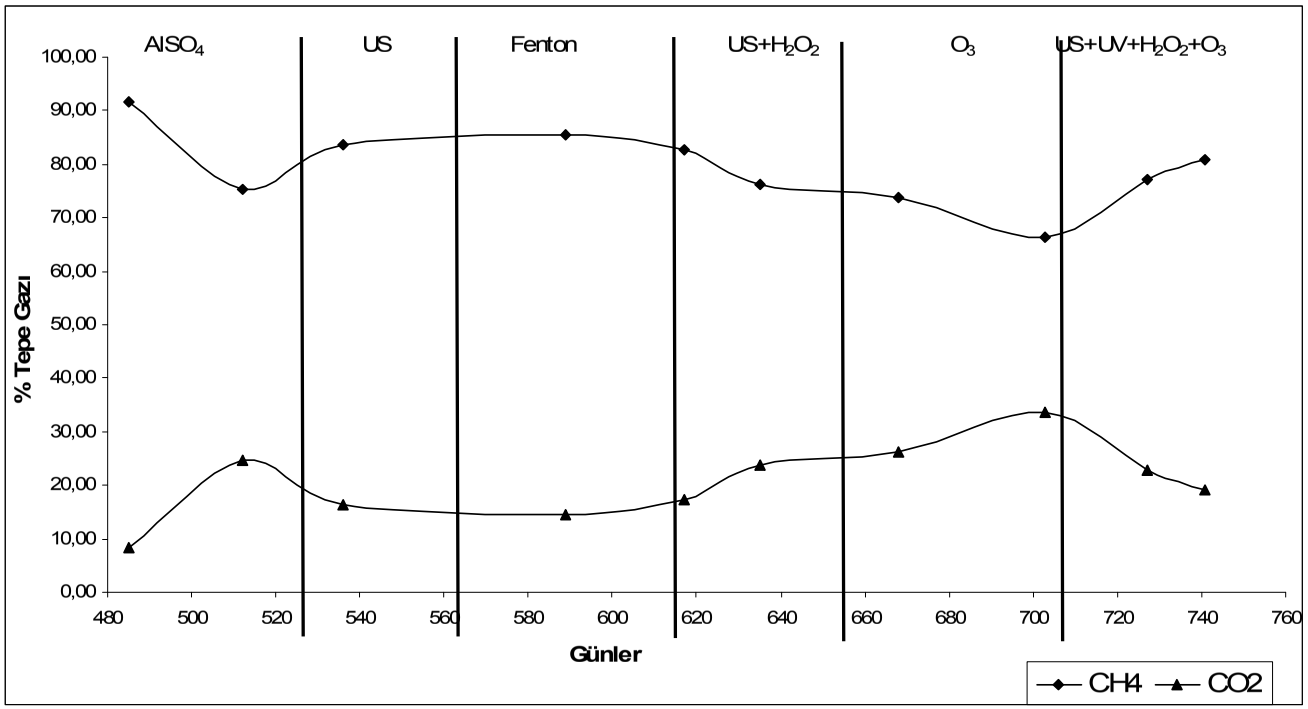
Şekil 4. 33. EGSB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)

VFA analiz sonuçları Şekil 4.34'te verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde reaktör çıkışında hiç VFA gözlenmemiştir. Diğer denemelerde ise reaktör çıkış VFA miktarları giriş miktarlarından daha yüksek olmuştur. Yükselen VFA miktarlarının reaktör çıkış pH değerlerine önemli bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 4. 34. EGSB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası)

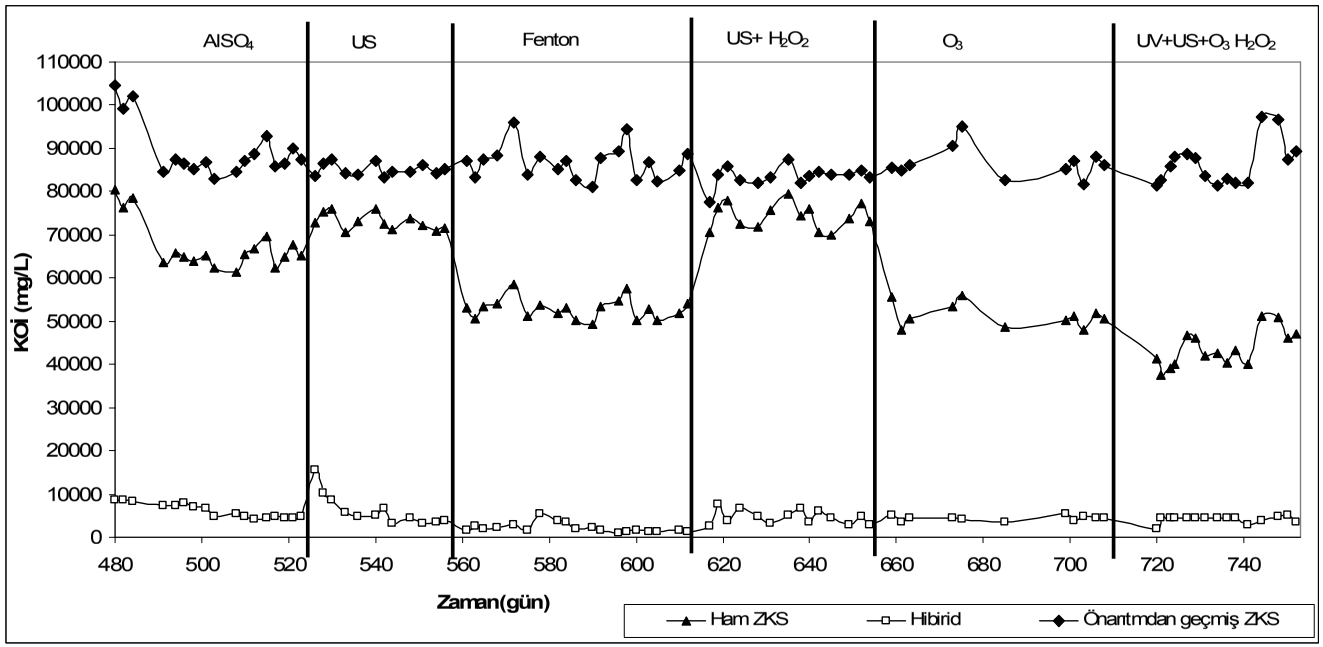
Tepe gazı yüzdeleri tüm reaktörlerde ham karasu denemelerine göre daha yüksek çıkmıştır. Fenton denemesinde %87 ile en yüksek metan yüzdesine ulaşılmıştır. Ön işlem denemelerinde ham karasudaki gibi metan miktarı giderim verimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Ön işlem sonucu KOİ gideriminin yüksek olduğu ozon ve dörtlü denemelerde metan yüzdeleri %74 ve %82 ile daha düşük kalmıştır. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde ise %84 metan elde edilmiştir.



Şekil 4. 35. EGSB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası)

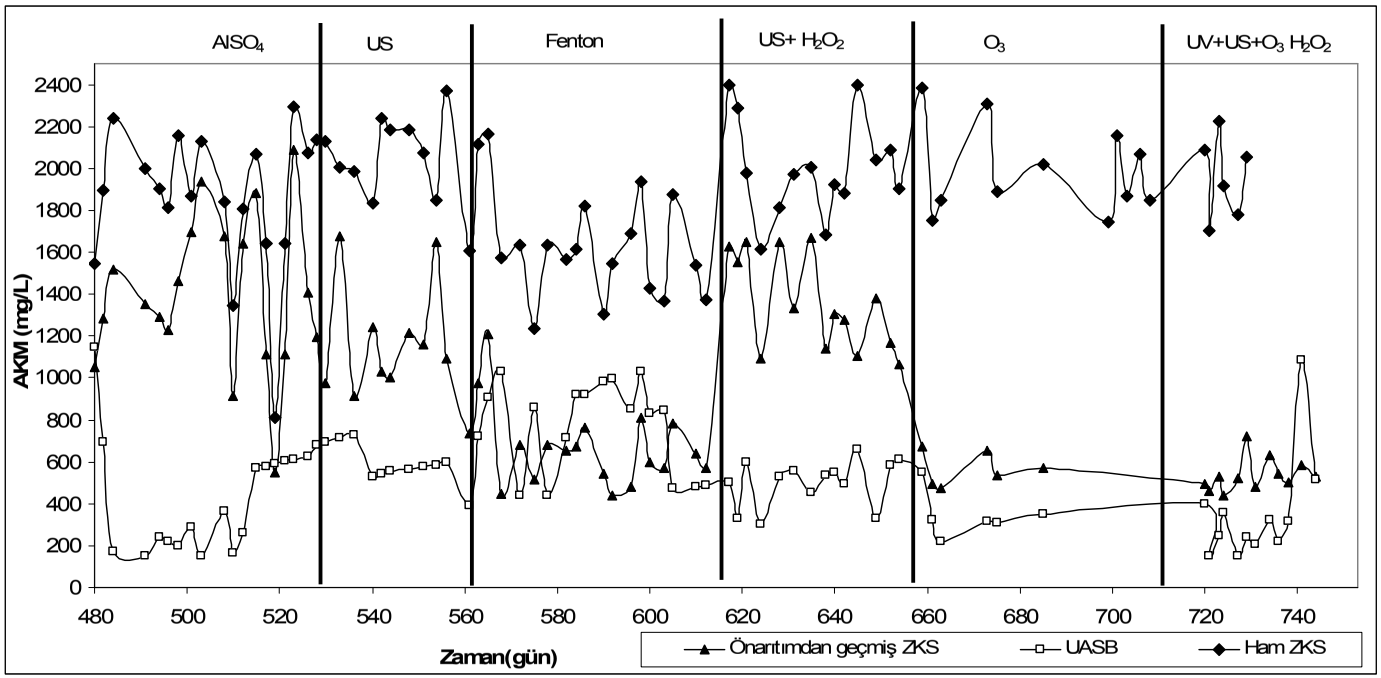
4.3.4. AHB Deneme Sonuçları

AHB reaktörde en iyi KOİ giderimine ulaşılmıştır(ortalama %96). Sekil 4.36'da ham ve ön işlemden geçmiş ZKS ve reaktör çıkış sularının KOİ ölçümleri verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde ön işlem sonucu yaklaşık %23 KOİ giderimi elde edilmiş, çıkış konsantrasyonu ise 9700 mg KOİ/L seviyelerinde olmuştur. Ultrasound ve US+H_2O_2'de ön işlem sonrası en düşük giderimler (sırasıyla %18 ve % 13) elde edilmiş ortalama çıkış KOİ konsantrasyonları ise sırasıyla 9,80 ve 9,25 g /L olarak gözlenmiştir. Ozon ve dört ön işleminde aynı anda uygulandığı denemede ön işlem sonrası KOİ giderimi aynı sonuçları vermiş ve en yüksek ön işlem sonrası en düşük giderim (%52) gözlenmiş ve çıkış konsantrasyonu 4200 mg/L ile Fenton uygulamasından (5300 mg/L) daha düşük kalmıştır.



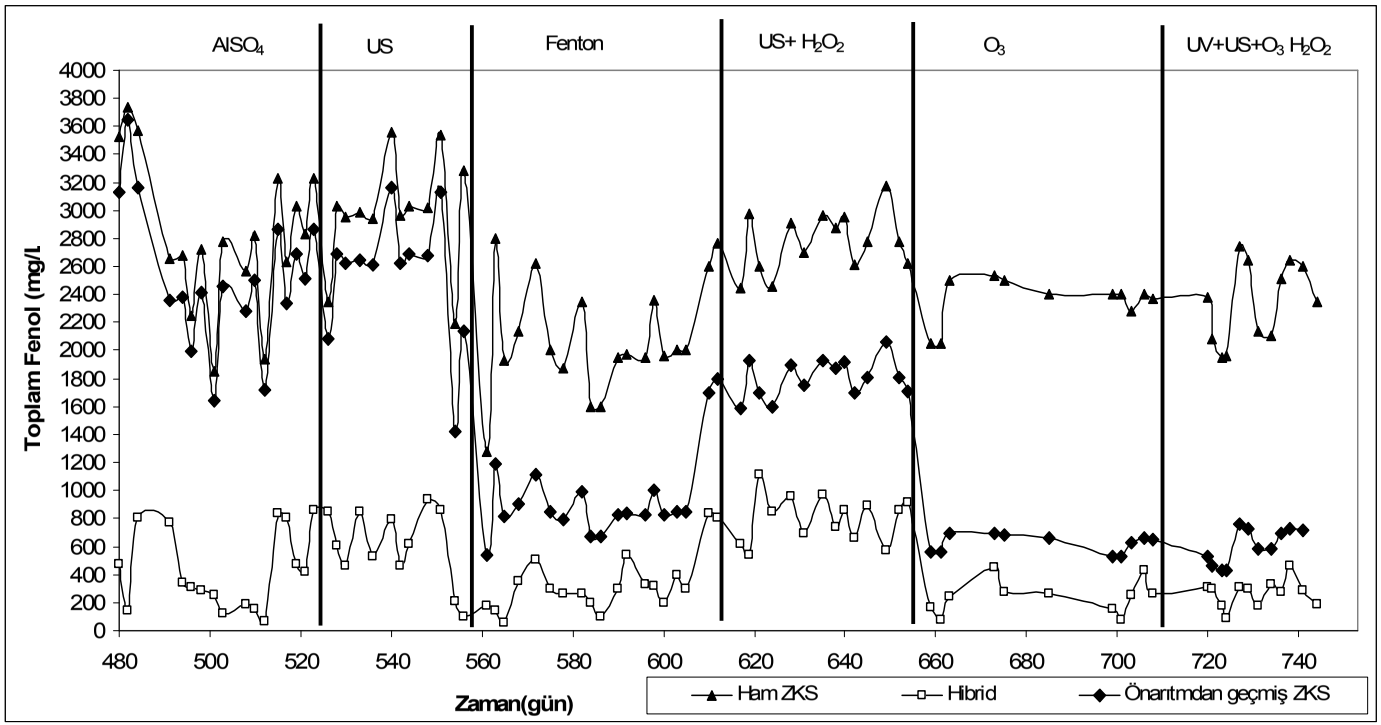
Şekil 4. 36. AHB reaktörde KOİ sonuçları (ön işlem sonrası)

Ham karasuda, ön işlemden geçmiş karasuda ve reaktör çıkışındaki AKM ölçümleri Şekil 4.37'de verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ denemelerinde %30 civarında çökelti oluşmasına rağmen ön işlem sonrası askıda katı madde giderimi ortalama %12 olmuştur. US denemesinde askıda katı madde giderimi %50 olmuştur. Fenton denemesinde giriş AKM madde miktarı çıkış askıda katı madde miktarından daha düşüktür. Bunun nedeni olarak reaktör içinde biyomass miktarının artması gösterilmektedir. US+hidrojen peroksit denemelerinde ön işlem sonrası AKM giderimi %19, reaktör çıkışında ise 510 mg/L olarak ölçülmüştür. Ozon denemesinde ön işlem sonrası AKM miktarı 560 mg/L reaktör çıkışında ise 375 mg/L'dir. Dörtlü denemede de ön işlem sonrası ve reaktör çıkışında en düşük AKM elde gözlenmiştir (sırasıyla 590 mg/L ve263 mg AKM/L)



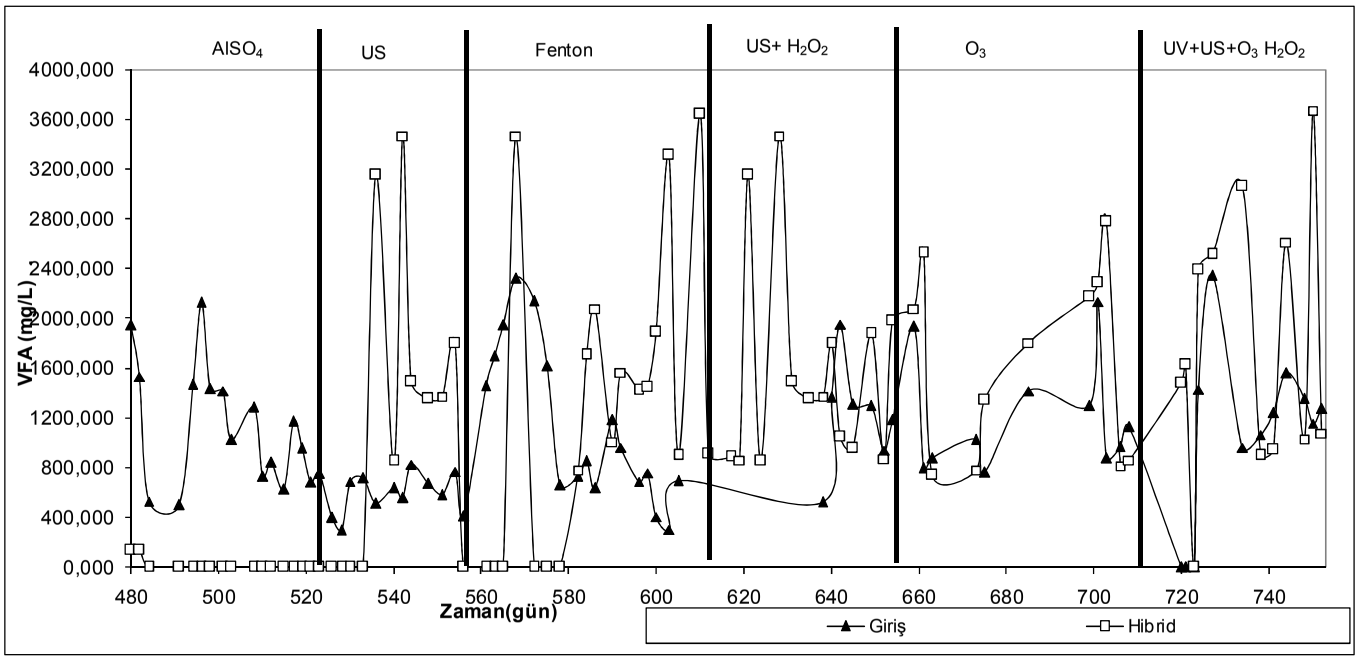
Şekil 4. 37. AHB reaktörde AKM sonuçları (ön işlem sonrası)

Şekil 4.38'de ön işlemden geçirilmiş ZKS ile yapılan denemelerin toplam fenol sonuçları verilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ve US denemelerinde ön işlem sonucu toplam fenol giderimi sırasıyla %5 ve %7 olmasına rağmen reaktör çıkış suyunda toplam fenol sırasıyla ortalama 400 ve 700 mg/L olmuştur. Fenton reaksiyonu sonucunda karasuda toplam fenol miktarı 800 mg/L' ye kadar düşmüş, reaktör çıkışında ise bu değer 430 mg/L'ye inmiştir. US+H_2O_2 denemesinde yalnızca US denemesinde daha yüksek fenol giderimlerine (%30) ulaşılmasına rağmen reaktör çıkışındaki toplam fenol miktarı 900 mg/L civarında seyretmiştir. Sadece ozon ve dörtlü denemede birbirine benzeyen sonuçlar alınmıştır: Ön işlem sonrası 750 mg/L seviyelerine düşen toplam fenol miktarı, reaktör çıkışlarında 320 mg/L'ye kadar düşmüştür.



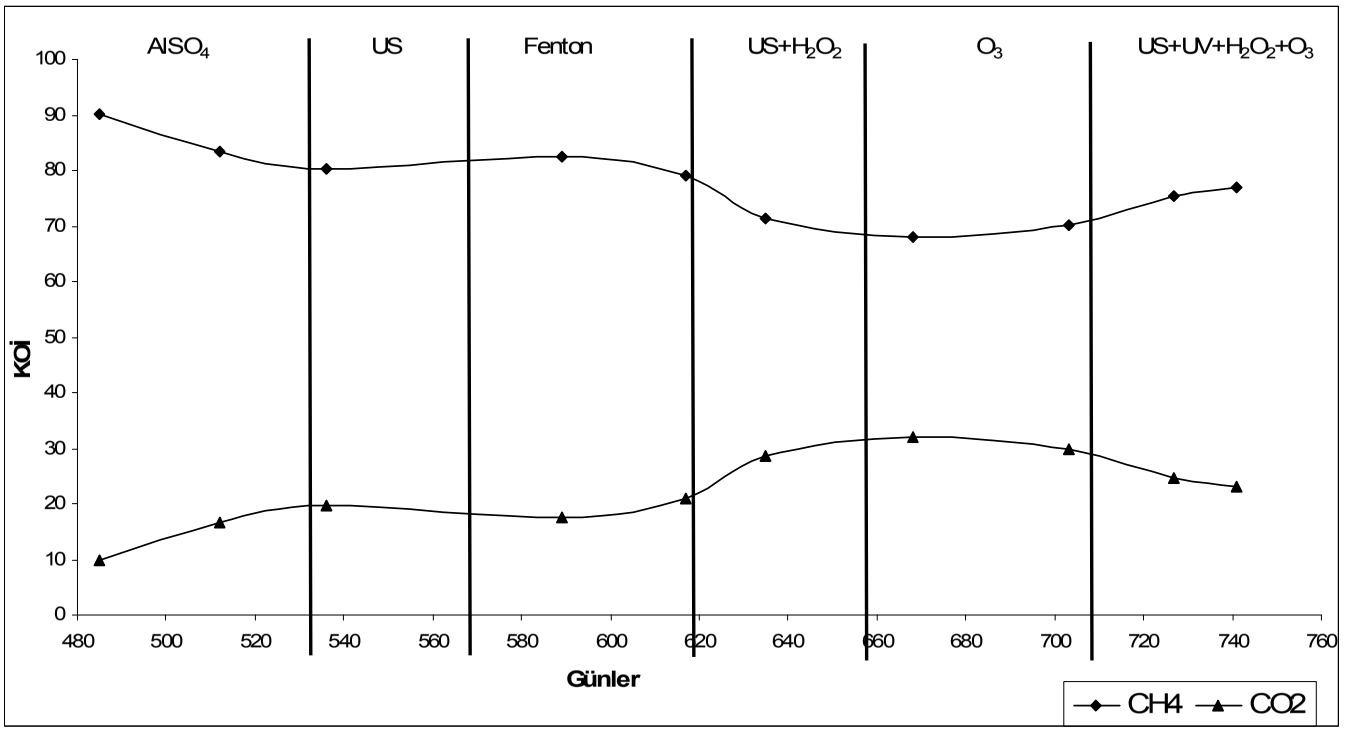
Şekil 4. 38. AHB reaktörde toplam fenol sonuçları (ön işlem sonrası)

VFA analiz sonuçları Şekil 4.39'da verilmiştir. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde reaktör çıkışında hiç VFA gözlenmemiştir. Diğer denemelerde ise reaktör çıkış VFA miktarları giriş miktarlarından daha yüksek olmuştur. Yükselen VFA miktarlarının reaktör çıkış pH değerlerine önemli bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 4. 39. AHB reaktörde VFA sonuçları (ön işlem sonrası)

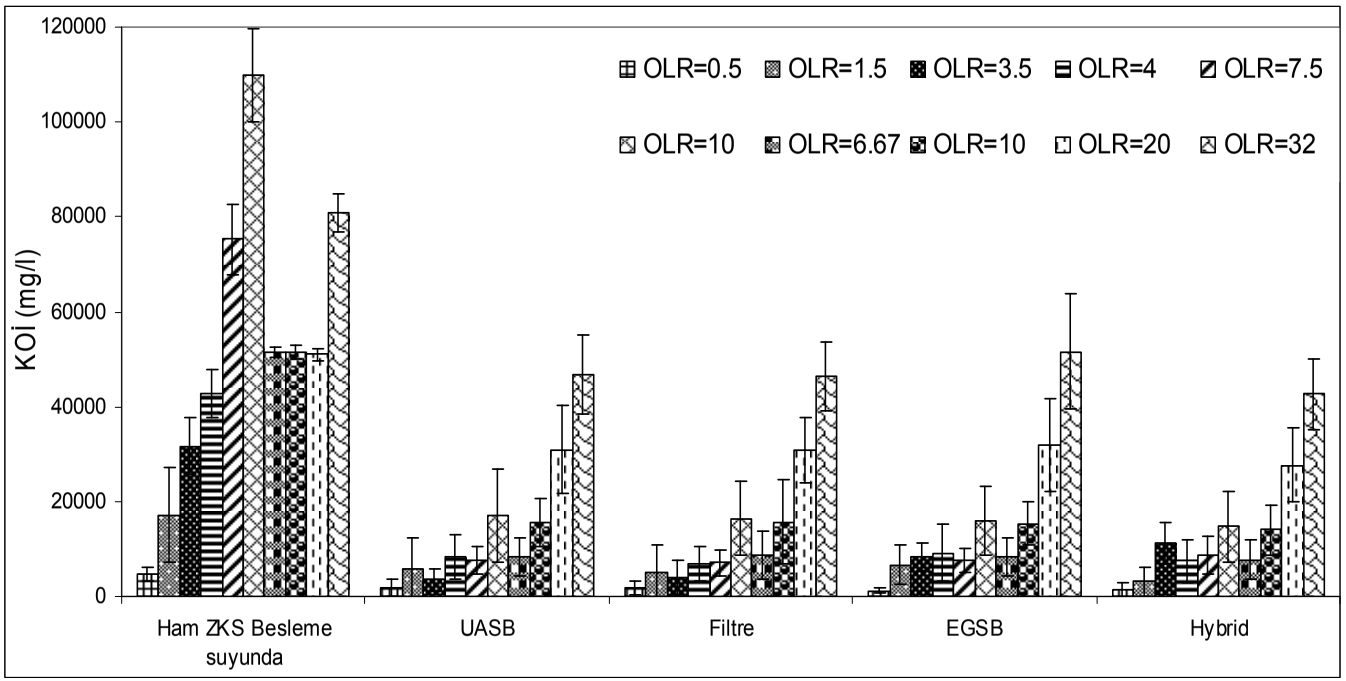
Tepe gazı yüzdeleri tüm reaktörlerde ham karasu denemelerine göre daha yüksek çıkmıştır. $Al_2(SO4)_3$ denemesinde %86 ile en yüksek metan yüzdesine ulaşılmıştır. Ön işlem denemelerinde ham karasudaki gibi metan miktarı giderim verimiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Ön işlem sonucu KOİ gideriminin yüksek olduğu ozon ve dörtlü denemelerde metan yüzdeleri %76 ve %79 ile daha düşük kalmıştır. Fenton denemesinde ise %84 metan elde edilmiştir.



Şekil 4. 40. AHB reaktörde % tepe gazı ölçümleri (ön işlem sonrası)

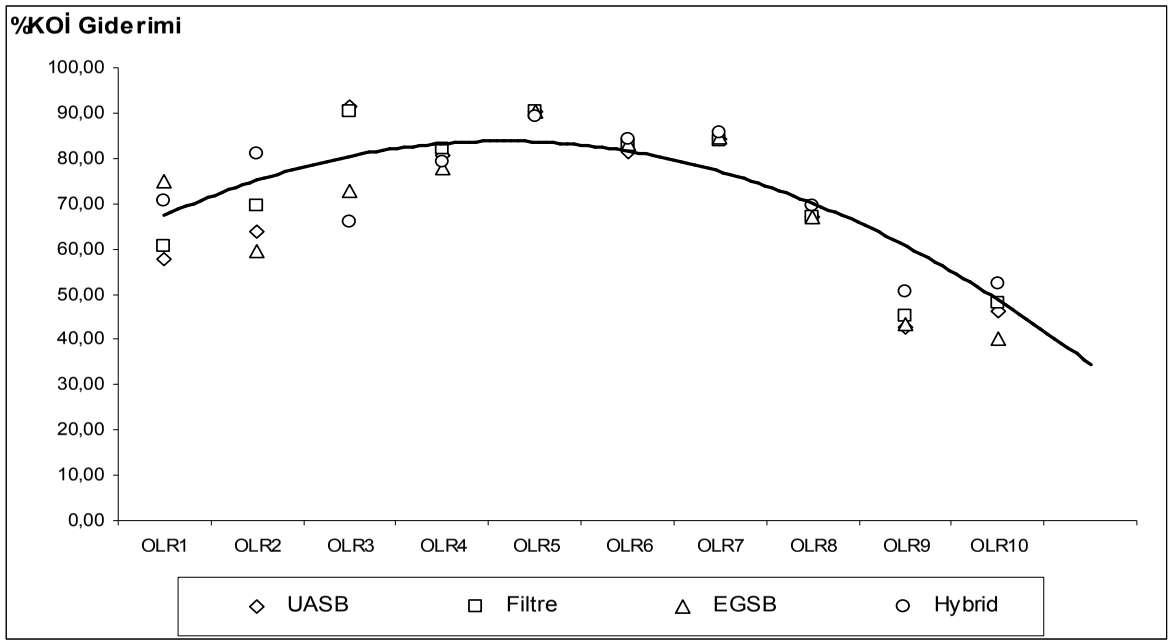
4.4 Reaktörlerin Karşılaştırılması

Şekil 4.41 incelendiğinde reaktörlerin ilk 5 OLR değişimi boyunca birbirlerine, sayısal olarak benzemese bile, istatistiki olarak benzer çıkış konsantrasyonlarında oldukları görülmektedir. OLR=10g/Lgün değerinde de tüm reaktörlerin çıkış KOİ konsantrasyonları aynı şekilde artmaktadır. HRT nin düşürüldüğü son üç OLR de ise çıkış KOİ konsantrasyonları giderek artmış fakat bu artış bütün reaktörlerde benzer şekilde olmuştur.



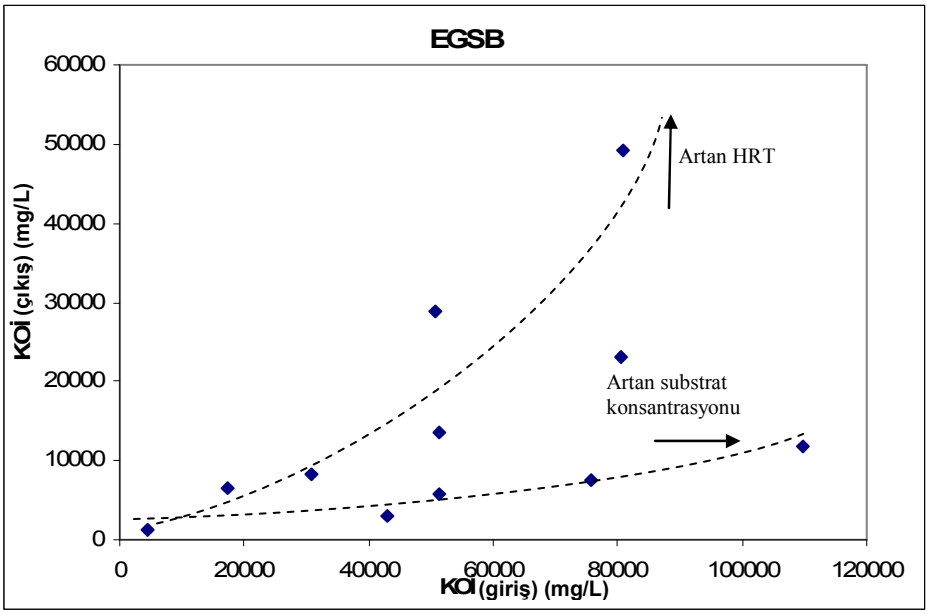
Şekil 4. 41. Ham ZKS belemeleri için organik yükleme hızlarına bağlı olarak besleme suyundaki (giriş) ve reaktörlerdeki (çıkış) KOİ konsantrasyonlarının değişimi

Şekil 4.42'de Organik yükleme hızının değişimiyle birlikte KOİ giderim verimleri önceleri giderek artmış fakat OLR 10 g KOİ/L. gün'den sonra dramatik bir düşüş yaşamıştır. Düz siyah çizgi şeklin daha iyi anlaşılabilmesi için çizilmiştir. Verim açısından en iyi beslemenin HRT 10 günde ve seyreltilmemiş karasuyla sağlanabileceği gözlenmiştir.

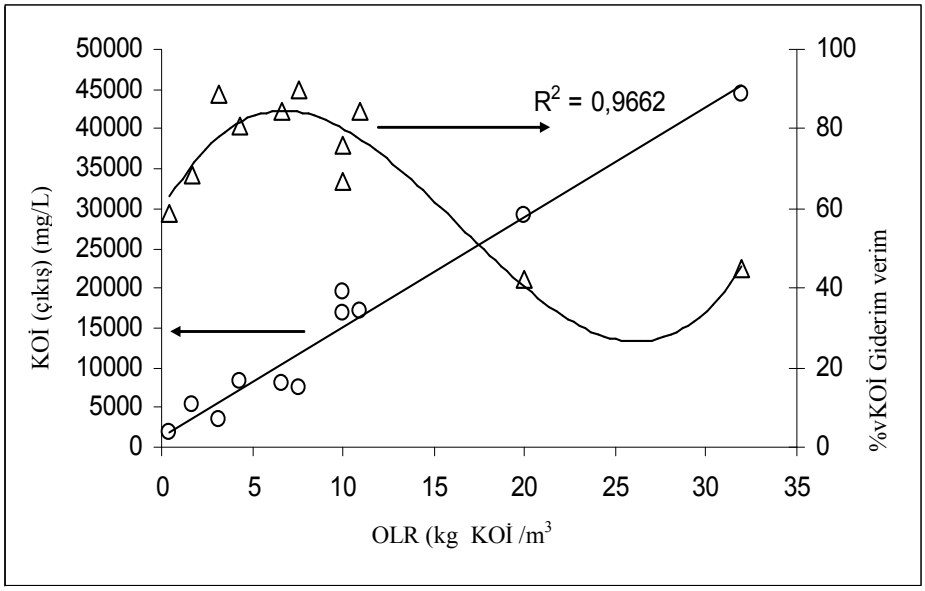


Şekil 4. 42. Ham karasuyla yapılan denemelerdeki KOİ giderim verimlerinin organik yükleme hızı seviyelerinde karşılaştırılması (OLR1→ 5 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR2→ 15 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR3→ 30 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR4→ 40 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR5→ 75 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR6→ 100 gKOİ/L, 10 gün HRT, OLR7→ 50 gKOİ/L, 7.5 gün HRT, OLR8→ 50 gKOİ/L, 5 gün HRT, OLR9→ 50 gKOİ/L, 2.5 gün HRT, OLR10→ 85 gKOİ/L, 2.5 gün HRT,)

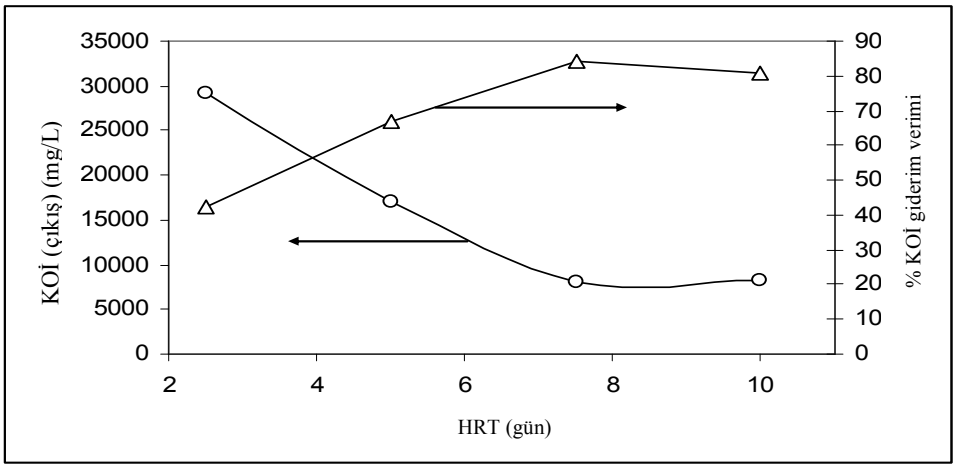
OLR ile çıkış KOİ değerleri arasında lineer bir bağlantı vardır (Şekil 4.44). Hidrolik alıkonma süresinin giderek düşmesi giderimin düşmesine çıkış KOİ konsantrasyonunun yükselmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda HRT' nin 8-10 aralığında tutulması uygun sonuçlar vermektedir (Şekil 4.45).



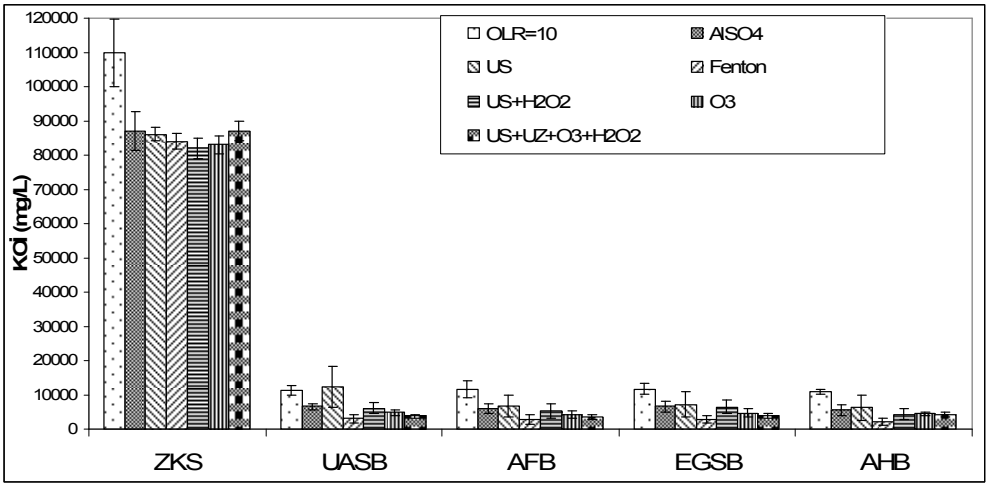
Şekil 4. 43 EGSB reaktörde KOİ giriş ve çıkışına göre organik yükleme hızlarındaki değişimlerin karşılaştırılması



Şekil 4. 44. Organik yükleme hızına karşı KOİ giriş ve % KOİ giderimlerindeki değişim



Şekil 4. 45. Hidrolik alıkonma süresine karşı KOİ giriş ve % KOİ giderimlerindeki değişim



Şekil 4. 46. En iyi giderim verimindeki ham karasu denemesiyle ileri oksidasyon denemelerinin KOİ sonuçlarının karşılaştırılması

İleri oksidasyon denemeleri en iyi KOİ gideriminin gözlendiği ham karasu denemeleriyle karşılaştırıldığında giderim verimlerinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Fenol ve KOİ giderimleri birlikte incelendiğinde en sonuçlana denemenin Fentonla önişlem olduğu gözlenmektedir. Fakat büyük ölçekte işletme maliyetleri açısından bir değerlendirme yapılacak olursa seyreltilmemiş ham karasuyun OLR=10 g KOİ/L gün de yapılan denemenin en uygun sonuçları verdiği anlaşılmaktadır. Önişlem sistemleri işletmenin biyogaz üretim potansiyelini ve giderim verimlerini artırsa da artış ham karasuyla yapılan denemeden yeterince büyük değildir (Şekil 4.43).

Dört biyoreaktör tipinin, OLR değişim etkilerinin ve ön işlem uygulamalarının istatiksel olarak incelenmesi ve anlamlı farkların belirlenmesi için, SPSS 16.0 kullanılarak, tek yönlü varyans analizi (one way ANOVA) Tukey testi yapılmıştır. Tüm analizlerin SPSS çıktıları Ek 1.'de verilmiştir.

Ham karasu ile besleme yapılan ilk bölümde % KOİ giderimi açısından ANOVA ile incelendiğinde tüm reaktör tipleri arasında anlamlı bir fark bulunmuş ve reaktörlerde giderimin en yüksekten en düşüğe doğru sırasıyla AHB, AFB, UASB, EGSB olduğu görülmüştür. Aynı gruba her bir reaktör tipi için organik yükleme hızları arasındaki anlamlı farkın anlaşılması için Tukey testi yapılmıştır. UASB reaktörde 0,46, 20 ve 32 g KOİ/L gün organik yükleme hızları birbirine benzer ve düşük giderimin olduğu grup, diğer organik yükleme hızları ise giderim yüksek olduğu grubu oluşturmuştur. UASB reaktörde en düşük giderim 20 g KOİ/L gün'de en yüksek giderim ise 11g Kİ/L gün'de elde ediliştir. AFB'de 0,46, 20 ve 32 g KOİ/L gün organik yükleme hızlarının aynı olduğu bulunuş ve diğer organik yükleme hılarının daha yüksek giderim verimiyle ikinci grupta oldukları bulunmuştur. Bu reaktörde en düşük giderim 20 g KOİ/L gün'de en yüksek giderim ise 6,85 g KOİ/L gün'de olduğu bulunmuştur. EGSB reaktörde 1 grup 20 ve 32 g KOİ/L gün, 2. grup 0,46, 1,7, 3,2, 10 g KOİ/L gün 3.grup 0,46, 3,2, 8, 10 g KOİ/L gün, 4. grup 0,46, 3,2, 4,3, 8, g KOİ/L gün ve 5. grup 4,3, 6,85, 7,6, 8, 11 g KOİ/L gün olarak bulunmuştur. Gruplar düşükten yüksek giderimlere doğru sıralanmıştır. EGSB reaktörde en düşük giderim 32 g KOİ/L gün, en yüksek giderim ise 11 g KOİ/L gün olarak bulunmuştur. AHB'de 1. grup 0,46, 3,2, 20 ve 32 g KOİ/L gün, 2. grup 0,46 ve 10 g KOİ/L gün, 3. grup 1,7, 4,3, 7,6, 8 ve 10 g KOİ/L gün ve 4. grup ise 1,7, 4,3, 6,85, 7,6, 8 ve 11 g KOİ/L gün olrak bulunmuştur. Bu reaktörde en düşük giderim 20 g KOİ/L gün, en yüksek giderim ise 11 g KOİ/L gün olarak bulunmuştur.

Önişlem denemeleri ve tüm reaktörlerde genelde en iyi sonuçların elde edildiği 11 g KOİ/L gün'deki deneme, % KOİ giderimi açısından tüm reaktörler için Tukey testi ile incelenmiştir. UASB reaktörde 1. grup en düşük giderimle 11 g KOİ/L gün, 2 grup düşükten yükseğe doğru sırasıyla

US, $Al_2(SO_4)_3$, O_3, US+UV+H_2O_2+O_3 ve US+H_2O_2 ve 3. grup ise en yüksek giderimle Fenton'dan oluşmaktadır. AFB'de 1. grup en düşük giderimle 11 g KOİ/L gün, 2 grup düşükten yükseğe doğru sırasıyla O_3, $Al_2(SO_4)_3$, US+UV+H_2O_2+O_3, US+H_2O_2 ve US ve 3. grup ise düşükten yükseğe doğru sırasıyla $Al_2(SO_4)_3$, US+UV+H_2O_2+O_3, US+H_2O_2, US ve Fenton'dan oluşmaktadır. EGSB reaktörde ise 1. grup en düşük giderimle 11 g KOİ/L gün, 2 grup düşükten yükseğe doğru sırasıyla US, $Al_2(SO_4)_3$, O_3, US+H_2O_2, US+UV+H_2O_2+O_3 ve Fenton'dan oluşmaktadır. AHB'de 1. grup en düşük giderimle 11 g KOİ/L gün, 2 grup düşükten yükseğe doğru sırasıyla O_3, US+UV+H_2O_2+O_3, $Al_2(SO_4)_3$, US+H_2O_2 ve US 3. grup ise düşükten yükseğe doğru sırasıyla US+H_2O_2, US ve Fenton'dan oluşmaktadır.

5. SONUÇ

Zeytin karasuyu zengin organik madde içeriği ile çevreye kontrolsüz deşarjı durumunda zararlı bir atıksu olmasına rağmen biyogaz üretimi için iyi bir substrattır. Ancak uzun zincirli organik bileşikler ve fenolik bileşiklerin varlığı biyolojik parçalanmasında olumsuz bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

Zeytin karasuyu tek başına anaerobik biyoreaktörde substrat olarak kullanıldığında yüksek giderim verimlerine ulaşmak için uzun aklimasyon sürelerine ihtiyaç duymaktadır. Ön işlemlerden geçmiş atıksuların aklimasyon süresine ihtiyaç duymaksızın %80'lere varan KOİ giderim verimleri sergilemesi endüstriyel uygulamalar açsından olumlu bir gelişmedir.

Yukarı akışlı reaktörlerde (UASB, EGSB, AFB ve AHB) besleme suyunun (Ham ZKS ve önişlem) ve reaktör çıkışlarının pH ölçümleri incelendiğinde; besleme suyunun pH'ı 5,5-6 arasında dengelenmeye çalışılmış fakat her zaman istenilen değerde tutulamamıştır. Reaktörlerin çıkış pH'nın giriş pH'dan etkilendiği gözlenmiştir. pH'ın 7 nin üstüne çıktığı 133. günden sonraki birkaç gün boyunca tüm reaktörlerin pH'ları 9 un üstüne çıkmıştır. Bu da pH=7 nin üstündeki beslemelerin pek sağlıklı olmadığını göstermektedir. pH değerleri uçucu yağ asidi miktarları ile karşılaştırıldığında reaktördeki asitleşmenin pH'a etki etmediği gözlenmiştir (Çizelge 4.2-4.5)

Proses boyunca besleme suyundaki artan VFA konsantrasyonları reaktörlerde de VFA miktarında bir artışa neden olmuştur. Organik yükleme hızının artması reaktörlerin asitleşme eğilimini artırmıştır.

OLR=6,67 g/L.gün olduğu bölgede toplam VFA miktarı sıfırdır. Bu da yüksek organik yükleme hızlarına alışmış mikroorganizmaların düşük OLR değerlerinde mevcut bütün substratı tüketme eğiliminde olduklarını göstermektedir. Ayrıca karışık konsorsiyumda, metanojen bakterilerin yüksek, asidojen bakterilerin daha düşük hidrolik alıkonma sürelerine ihtiyaç duyması ve reaktörlerin besleme hızlarının artmasıyla birlikte metanojen bakteri popülasyonunun azalması göstermektedir (Çizelge 4.2-4.5)

İleri oksidasyon denemeleri en iyi KOİ gideriminin gözlendiği ham karasu denemeleriyle karşılaştırıldığında giderim verimlerinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Fenol ve KOİ giderimleri birlikte incelendiğinde en iyi sonuçlanan denemenin Fentonla önişlem olduğu gözlenmektedir. Fakat büyük ölçekte işletme maliyetleri açısından bir değerlendirme yapılacak olursa seyreltilmemiş ham karasuyun OLR= 10 g KOİ/L gün de yapılan denemenin çıkış suyu açısından kabul edilebilir olduğu (her halükarda aerobik son cilalama yapılacağı varsayımı ile) ve ekonomik açıdan uygun sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.

Önişlem sistemleri işletmenin biyogaz üretim potansiyelini ve giderim verimlerini artırsa da artış ham karasuyla yapılan denemelere göre büyük bir fark yaratmamakla beraber (~%92 ham karasuda, ~%95 ön işlemden geçmiş karasuda) ön işlemden geçmiş ZKS beslemesi ile yapılan denemelerde çıkış suyu kalitesinin daha iyi olduğu görülmüştür. Öte yandan ön işlemlerde parçalanan KOİ değeri önem arz etmektedir zira bu aşamada kaybedilen KOİ toplamda daha az biyogaz üretimine neden olacaktır. Dolayısıyla, özellikle biyogaz üretimin ve geri kazanımının ön

planda olduğu çözümlerde ön işlemin derecesinin sadece ZKS'nun toksisitesinin uzaklaştırılmasını sağlayacak kadar olması yeterlidir.

Zeytin karasuyunun organik içeriğinin ve toksik bileşenlerinin giderilmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Literatürde kimyasal ve ileri oksidasyon işlemleri ile ZKS'de organik içerik ve fenolik bileşik giderimi üzerine pek çok çalışma yer almaktadır. Ancak çoğu çalışmada giderim işlemi direk deşarjı hedefleyen tam arıtma olarak görülmüştür. Literatürde ön işlemden geçmiş zeytin karasuyunun anaerobik biyolojik parçalanmasının iyileşmesine yönelik çalışmalarının sayısı son derece sınırlıdır, özellikle bir çok ileri oksidasyon prosesinin karşılaştırmalı olarak entegre bir şekilde inceleyen çalışmalar yok denecek kadar azdır. Genellikle küçük ve orta büyüklükte olan zeytinyağı işletmelerinin belirli alan içerisinde tek bir merkezde toplanması sistemin büyüklüğüne göre yapılacak maliyet analizleri sonrasında en uygun ön işlem tesisi biyogaz üretim reaktörü önüne eklenerek bir yandan atıksu olarak çevreye deşarjı sorun oluşturan zeytin karasuyunun substrat olarak değerlendirilmesinin yanı sıra elde edilecek biyogaz ile ısınma ve elektrik masrafları indirgenmiş kendi kaynaklarımızla enerji eldesi gerçekleştirilmiş olacaktır.

6. EK 1

SPSS çıktı tabloları:

Çizelge 6. 1. Reaktör konfigürasyonlarının ANOVA sonuçları

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
UASB	Between Groups	17055,873	10	1705,587	17,710	,000
	Within Groups	5296,864	55	96,307		
	Total	22352,737	65			
AFB	Between Groups	13403,903	10	1340,390	17,104	,000
	Within Groups	4310,109	55	78,366		
	Total	17714,012	65			
EGSB	Between Groups	14835,098	10	1483,510	33,423	,000
	Within Groups	2441,219	55	44,386		
	Total	17276,317	65			
AHB	Between Groups	12021,343	10	1202,134	24,840	,000
	Within Groups	2661,746	55	48,395		
	Total	14683,090	65			

Çizelge 6. 2. UASB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları

UASB

Tukey HSD

OLR g KOİ/L gün	N	Subset for alpha = 0,05		
		1	2	3
20	6	45,57		
32	6	49,83		
0,46	6	56,44	56,44	
10	6		73,10	73,10
4,3	6			80,06
8	6			84,64
1,7	6			85,11
3,2	6			87,02
6,85	6			88,67
7,6	6			89,67
11	6			90,16
Sig.		,703	,137	,117

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 3. AFB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları

AFB

Tukey HSD

OLR g KOİ/L gün	N	Subset for alpha = 0,05	
		1	2
20	6	52,14	
32	6	54,16	
0,46	6	57,95	
10	6		75,13
1,7	6		81,26
8	6		82,83
3,2	6		83,70
7,6	6		89,17
11	6		89,48
4,3	6		89,77
6,85	6		89,82
Sig.		,986	,159

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 4. EGSB reaktörde ham karasu demelerinin Tukey testi sonuçları

EGSB

Tukey HSD

OLR g KOİ/L gün	N	Subset for alpha = 0,05				
		1	2	3	4	5
32	6	44,68				
20	6	48,95				
1,7	6		66,38			
10	6		72,28	72,28		
0,46	6		73,78	73,78	73,78	
3,2	6		74,66	74,66	74,66	
8	6			81,64	81,64	81,64
4,3	6				86,68	86,68
6,85	6					88,71
7,6	6					89,24
11	6					90,04
Sig.		,989	,547	,364	,050	,526

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 5. AHB reaktörde ham karasu denemelerinin Tukey testi sonuçları

AHB

Tukey HSD

OLR g KOİ/L gün	N	Subset for alpha = 0,05			
		1	2	3	4
20	6	54,86			
32	6	59,18			
3,2	6	59,79			
0,46	6	68,04	68,04		
10	6		76,18	76,18	
1,7	6			85,40	85,40
8	6			85,62	85,62
7,6	6			89,43	89,43
4,3	6			89,64	89,64
6,85	6				89,94
11	6				90,87
Sig.		,061	,632	,051	,953

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 6. UASB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün)

UASB

Tukey HSD

OLR	N	Subset for alpha = 0,05		
		1	2	3
OLR6	6	84,6435		
US	6		90,3988	
AL2(SO4)3	6		90,5663	
O3	6		90,7587	
US+UV+H2O2+O3	6		91,5297	
US+H2O2	6		91,8323	
Fenton	6			95,5387
Sig.		1,000	,880	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 7. AFB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün)

AFB

Tukey HSD

OLR	N	Subset for alpha = 0,05		
		1	2	3
OLR6	6	82,8302		
O3	6		91,6078	
AL2(SO4)3	6		92,0721	92,0721
US+UV+H2O2+O3	6		92,1232	92,1232
US+H2O2	6		92,9227	92,9227
US	6		94,1643	94,1643
Fenton	6			96,0893
Sig.		1,000	,544	,091

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 8. EGSB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün)

EGSB

Tukey HSD

OLR	N	Subset for alpha = 0,05	
		1	2
OLR6	6	81,6432	
O3	6		90,6987
US+UV+H2O2+O3	6		91,2165
AL2(SO4)3	6		91,6221
US+H2O2	6		92,1082
US	6		92,3142
Fenton	6		96,1900
Sig.		1,000	,181

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Çizelge 6. 9. AHB reaktörde önişlem demelerinin Tukey testi sonuçları (OLR6= 11 g KOİ/L gün)

AHB

Tukey HSD

OLR	N	Subset for alpha = 0,05		
		1	2	3
OLR6	6	85,6165		
O3	6		91,2445	
US+UV+H2O2+O3	6		91,5848	
AL2(SO4)3	6		93,2471	
US+H2O2	6		93,6638	93,6638
US	6		93,9620	93,9620
Fenton	6			97,4522
Sig.		1,000	,394	,087

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

7. KAYNAKLAR

Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B. , Mofarrah E. , Mehranian, (2005), Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures Journal of Hazardous Materials 187–195

Araujo C., Aguedo M., Gomes N., Teixeira J. A., Belo I., (2005), Valorization of olive mill wastewater by the yeast Yarrowia lipolytica, "CHEMPOR 2005 - 9th International Chemical Engineering Conference, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra". ISBN 972-8055-13-7

Aktaş E., İmre S. and Ersoy L., (2001). Characterization and Lime Treatment of Olive Mill Wastewater, *Water Research*, 9: 2336-2340 pp.

Al-Malah K. , Azam M.O.J. and Abu-Lail, N.I., (2000), Olive Mills Effluent (OME)Wastewater Post Treatment Using Activated Clay, *Seperation and Purification Technology*, 20: 225-234 pp

Andrenozzi R., Majone M., and Modesti G. (1998).Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME):Study of ozonation coupled with anaerobic digestion. Water Res. 8: 2357 – 2364 pp.

Annibale A., Casa R., Pieruccetti F., Ricci M., Marabottini R., (2004), Lentinula edodes removes phenols from olive-mill wastewater: impact on durum wheat (Triticum durum Desf.) germinability, Chemosphere 54, 887–894 pp.

APHA,**AWWA**, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington, D.C.,(1997).

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

Atanassova D., Kefalas P., Psillakis E.,(2005) Measuring the antioxidant activity of olive oil mill wastewater using chemiluminescence, Environment International 31: 275– 280 pp.

Aveni A., (1984). Biogas Recovery from Olive-oil Mill Wastewater by Anaerobic Digestion. *Anaerobic Digestion and Carbohydrate Hydrolysis of Waste.* 489-491 pp.

Avrupa Birliği Komisyon Raporu, (1992).

Azbar N., Bayram A., Fılıbelı, Muezzınoglu A., Sengul F, Ozer A., (2004), A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34:209–247

Ball,A.S., Shah,D., Wheatley, C.F., (2000). Assessment of the Potential of a Novel Newspaper/horse manure based compost, Bioresource Technology, 73:163-167 pp.

Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M., and Riccardi C. (1996). Interactions between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive mill effluents. *Water Research*, 30, 183-189 pp.

Beccari M., Majone, M., Torrisi, L., (1998). Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Wat. Sci. Tech.* 38(4 – 5): 53 – 60

Benitez F. J., Acero J. L., Gonzalez T., Garcia J., (2001) Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures *Process Biochemistry* 7(3): 257-265 pp

Blánquez P, Caminal G, Sarrà M, Vicent MT, Gabarrell X., (2002), Olive oil mill waste waters decoloration and detoxification in a bioreactor by the white rot fungus *Phanerochaete flavido-alba*, *Biotechnol Prog* 18:660-662

Borja R., Banks, C.J., Maestro-Duran, R. and Alba, J., (1996)The Effects of the Most Important Phenolic Constituents of Olive Mill Wastewater on Batch Anaerobic Methanogenesis.*JournEnvironmental Technology*, 17, 167-74 pp.

Borja R., Rinco´n B., Raposo F., Alba J., Martın, (2002), A study of anaerobic digestibility of two-phases olive mill solid waste (OMSW) at mesophilic temperature, Process Biochemistry 38, 733-742 pp.

Boubaker F. , Ridha C., (2007), Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at mesophilic temperature, Bioresource Technology ,98, 769–774 pp.

Box, J.D., (1983), Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, 17 (s), 511-525 pp.

Carrieri C., Balice, V., Rozzi, R., (1988) Comparison of Three Anaerobic Treatment Processes on Olive Mills Effluents. *Proc. Int. Conf. on Environment Protection*., İtalya,

Davies L.C., Novais J.M., Martins-Dias S., (2004), Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polymers, Bioresource Technology 95, 259–268 pp.

Demirer G.N. ve Speece R.E., (1997b.) Inhibitory effects and biotransformation of acrylic acid in methane fermentation, Proceeding of 8th International Conference on Anaerobic Digestion (IAWQ ve JSWE), endai, Japonya, 25-29 Mayıs 1997, 316-323 pp.

Demirer G.N., Duran M., Ergüder T.H., Güven E., Uğurlu Ö., Tezel U., (2000) "Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewater in Turkey.

DIE, Tarım İstatistikleri Özeti, Ankara(2001).

Duarte E.A., (1996), Neto I, Evaporation Phenomenon as a Waste Menagement Technology, *Water Sci. Tech.*, 33/8: 53–61 pp.

Durucan Z. ve Gördük Y., (2002) Karasu Bertarafı ve Yasal Çerçevesi, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Balıkesir, , 298s

Ergüder T.H., Güven E., Demirer G.N.,(2004), Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, Process Biochemistry 36, 243–248

Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E. and Demirer, G.N., 2000, Anaerobic Biotransformation and Methane Generation Potential of Cheese Whey in Batch and UASB Reactors, *Waste Menagement*, 21: 643-650 pp.

Ergun Ergül F., Sargın S., Öngen G., Vardar Sukan F., Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor, International Biodeterioration & Biodegradation*, In Press, Corrected Proof, *Available online 25 July 2008*

Ergun Ergül, F., 2004, Zeytin Karasuyunun Fiziksel ve Biyolojik Yöntemlerle İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Eroglu E. , Gunduz U. , Yucel M., Türker L., Eroğlu , (2004), Photobiological hydrogen production by using olive mill wastewater as a sole substrate source, International Journal of Hydrogen Energy 29, 1947–1951 pp.

Fadıl K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., Borja, R., (2002), Aerobic Biodegradation and Detoxification of Wastewaters from the Olive Oil Industry, *International Biodeterioration & Biodegradation*.

Fiestas Ros de Ursinos, J.A., 1981, The Anaerobic Digestion of Wastewater from Olive Oil Extraction, Anaerobic Digestion, Travemünde, poster.

Filibeli A. ve Büyükkamacı, N. Karasuyun Anaerobik Biyolojik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi", Proceedings of

The 1st International Workshop on Environmental Problems and Solutions,

Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., . Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., (2002), Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus Pleurotus ostreatus, Water Research 36) 4735–4744 pp.

Ginos A., Manios T., Mantzavinos D., (2006), Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity, *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3):135-142 pp.

Gogate P.R., Pandit A. (2004), A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, Advances in Environmental Research 8, 553–597 pp.

García-Gómez A., Roig A., Bernal M. P., (2003) Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity, *Bioresource Technology*,86(1): 59-64 pp.

Hamdi M. ,(1992) Thermoacidic precipitation of darkly coloured polyphenols of olive mill wastewaters. Environ.Technol.;14:495-499 pp.

Hamdi, M., (1993) Toxicity and Biodegradability of Olive Mill Waste Waters in Batch Anaerobic Digestion, *Bioprocess Engineering*, 8–79 pp.

Improlive,http://www.fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html

Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. and Karvouni, G., 1997, Olive Oil Wastewater Treatment with use of an Electrolysis System, *Biosource Technology*, 61: 163-170 pp.

Khoufi S., Feki F., Sayadi S., (2007) Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2): 58-67 pp.

Led Italia Technical Report, 1997, Olive Mill Water Treatment through Vacuum Eavporation, Led Italia s.r.l., Italy, 7 p.

Lopez M.J. and Ramos-Cormenzana A., (1996), Xanthan production from olive-mill wastewaters, *International Biodeterioration & Biodegradation* 38(3-4): 263-270 pp.

Mitrakas, M., Papageorgiou, G., Docoslis, A. and Sakellaropoulos, G., . (1996) , Evaluation of Various Pretreatment Methods for Olive Oil Mill Wastewaters, *European Water Pollution Control*, 6: 10-16 pp.

Monteoliva-Sanchez M., Incerti, C., Ramos-Cormenzana, A., Paredes, C., Roig, A., Cegarra, J., (1996) , The Study of the Aerobic Bacterial Microbiota and the Biotoxicity in Various Samples of Olive Mill Wastewaters (alpechin) During the Composting Process, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53: 211–214 pp.

Negro M. J., Solano M. L., Ciria P., Carrasco J., (1999), Composting of sweet sorghum bagasse with other wastes, *Bioresource Technology* 67(1):89-92 pp.

Pompei, C. and Codovolli, F., 1974, Risultari preliminary sul trattamento di deparazione delle acque di vegetazione delle olive per osmosi inverse, *Scienza e Technologia Degli Aliment* 363-364 pp.

Ramos-Cormenzana A., Monteoliva-Sanchez M., Lopez M. J., (1995), Bioremediation of alpechin, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 35(1-3):249-268 pp.

Reith J.H., Wiiffels R.H. and Barten, (2003) Bio-methane& Bio-hydrogen, Status and Perspectives of Biological Methane and Hydrogen Production,

Roig A., Cayuela M.L. and Sànchez-Monedero M.A., (2006), An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management* 26: 960–969 pp.

Rozzi A. and Malpei, F., (1996), Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38: 135-144 pp.

Sabbah I., Marsook T., Basheer S.,(2004), The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems, *Process Biochemistry* 39, 1947–1951

Santi C.A., Cortes S., D'Acqui L.P., Sparvoli E., Pushparaj B. ,(2007), Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using

diVerent mineral substrates as adsorbents, *Water Research* 36,4735–4744

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

Speece R.E., (1996) Anareobic Biotechnology, Archea press, Nashville, Tenessee , USA

Steegmans R., (1992). Optimierung der anaeroben Verfahrenstechnik zur Reinigung von organischen hochcershumutzen Abnwässern aus der Olivenölgewinnung. Forschungsinstitut für Wassertechnologie an der RWTH Aachen (Hrsg), Forschungsbericht AZ 101/81 der Oswals-Shulze-Stiftung, Aachen,

Şengül F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E. ve Evcil, H., ,(2003), Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir

Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., (1993). Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:_228, İzmir.

Tsonis, S.P., Tsola, V.P. and Grigoropoulos, S.G., 1989, Systematic Characterization and Chemical Treatment of Olive Mill Wastewater, *Toxicology and Environmental Chemistry*, 20: 437-457 pp.

Tunalıoğlu R., (1994). Önemli Zeytin Üreticisi Ülkelerin Zeytinyağı ile Türkiye Zeytinciliğinin Bazı Yönlerden Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

Tunalıoğlu, R., 2002**,** Zeytinyağı, *TEAE-Bakış*, 1:4s.

Vlyssides A.G., Loizides, M., Karlis, P.K.,(2004) Integrated Strategic Approach for Reusing Olive Oil Exctraction By-Products, *Journal of Cleaner Production,* 12, p.603-611

ÖZGEÇMİŞ

Fatih TUTUK, 8 Ocak 1984'te Domaniç, Kütahya'da doğdu. İlkokulu Domaniç İlköğretim Okulunda 1995 yılında tamamladı. Aynı yıl Tavşanlı Anadolu Lisesini kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. Ardından 2002 yılında Ege Üniversitesi Biyomühendislik Bölümünü kazandı. 2006 da üniversiteden mezun olduktan sonra aynı bölümde yüksek lisansa başladı.