

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİN KARASUYUNDAN ASİDİFİKASYON VE ELEKTROHİDROLİZ PROSESLERİ İLE YAN ÜRÜN ELDESİ

Seçil ERDEM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİN KARASUYUNDAN ASİDİFİKASYON VE ELEKTROHİDROLİZ PROSESLERİ İLE YAN ÜRÜN ELDESİ

Seçil ERDEM

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **26/01/2017**

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ

ÇANAKKALE

Seçil ERDEM tarafından Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ yönetiminde hazırlanan ve **26/01/2017** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"Zeytin Karasuyundan Asidifikasyon ve Elektrohidroliz Prosesleri ile Yan Ürün Eldesi"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ ……

Başkan

Prof. Dr. Çetin KANTAR ……

Üye

Doç. Dr. İlda VERGİLİ ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114 Y 179 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Seçil ERDEM

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Nilgün Ayman ÖZ' e, çalışmalarım süresince her türlü desteğini esirgemeyen Araş. Gör. Canan Can YARIMTEPE'ye, çalışmalarımda destek olan çalışma arkadaşım Havva BAĞ'a, yardıma ihtiyaç duyduğumda yanımda olan arkadaşlarım Salih Emre KAYAN ve İremsu KAPLAN'a teşekkür ederim.

Saygıdeğer bölüm hocalarıma iyi niyetli yaklaşımlarından ve emeklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca tez jürime değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 114Y179 nolu projesi ile desteklenmiştir. Çalışmamda kullandığım atıksuyu sağlayan Tariş Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifleri Birliği-Geyikli'ye, analizlerde kullanılan cihaz desteği için 111Y112 nolu TÜBİTAK projesine, Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (ÇEVSAM) teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında yanımda olan, bana güvenen, güç veren ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili anneme, babama, babanneme ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Seçil ERDEM

Çanakkale, Ocak 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

L	Litre
ml	Mililitre
kg	Kilogram
g	Gram
Dk	Dakika
Sn	Saniye
%	Yüzde oranı
ha	Hektar
ppm	Milyonda Bir
nm	Nanometre
V	Volt
mJ	Megajoule
EH	Elektrohidroliz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
TKM/TUKM	Toplam Katı Madde/ Toplam Uçucu Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asidi
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
Al	Alüminyum
GC	Gaz Kromotogram

ÖZET

ZEYTİN KARASUYUNDAN ASİDİFİKASYON VE ELEKTROHİDROLİZ PROSESLERİ İLE YAN ÜRÜN ELDESİ

Seçil ERDEM
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ
26/01/2017, 86

Zeytin karasuyu; içeriğinde bulunan yüksek organik madde, kompleks bileşenler ve katı maddeler nedeniyle, arıtımı oldukça zor ve pahalı olan bir atıksudur. Bu nedenle, zeytin karasuyunun arıtımı ile eş zamanlı enerji ve yan ürün eldesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Bu tez kapsamında, zeytin karasuyuna elektrohidroliz (EH) ve asidifikasyon proseslerinin etkisi incelenmiştir. Zeytin karasuyuna asidifikasyon prosesinin etkisi; anaerobik ardışık kesikli reaktörler kullanılarak belirlenmiştir. Asidifikasyon prosesiyle en yüksek uçucu yağ asidi (UYA) üretimi hedeflenmiş ve maksimum tUYA üretimi 63. işletme gününde %75'lik bir artış ile elde edilmiştir. Zeytin karasuyuna elektrohidroliz prosesinin etkisi; proses süresince oluşan hidrojen gazı ve kirletici parametrelerindeki değişim ile belirlenmiştir. En yüksek hidrojen gazı üretimi 3500 mL ile 12 V ve 4 saatlik EH uygulaması sonucunda elde edilmiştir. Bununla beraber kirletici giderim verimleri ve hidrojen gazı üretimi beraber ele alındığından; optimum koşullar 3 saat proses süresi, 12 V gerilim, 1000 rpm karıştırma hızı ve Al elektrot olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda EH prosesi sonucunda; %62 KOİ, %42 çKOİ ve %79 AKM giderim verimleri elde edilirken 3000 mL hidrojen gazı üretimi sağlanmıştır.

Anahtar sözcükler: Zeytin Karasuyu, Asidifikasyon, Elektrohidroliz, UYA, KOİ, Hidrojen Gazı Üretimi.

ABSTRACT

RESOURCE RECOVERY FROM OLIVE MILL WASTEWATER VIA ACIDIFICATION AND ELECTROHYDROLYSIS PROCESSES

Seçil ERDEM

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science of Thesis in Environmental Engineering

Advisor: Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ

26/01/2017, 86

Treatment of olive mill wastewater (OMW) is very problematic and expensive due to its high organic matter, complex compounds and solid matter content. Therefore, studies on the energy and valueable by-product production from OMW, has gained momentum. In this thesis, the effects of electrohydrolysis (EH) and acidification processes on OMW were examined. The effect of the acidification process on OMW was determined via anaerobic sequencing batch reactors. The aim of the acidification process was to maximize the total volatile fatty acids (tVFA) production. The highest tVFA production was achieved with an increase of 75% on the 63rd operation day. The effect of the EH process on OMW was determined according to hydrogen gas production and pollutant removal efficiencies during the process. The highest hydrogen gas production was obtained (3500 mL) at 12 V for 4 hours EH. However, since the pollutant removal efficiencies and hydrogen gas production are consider together, optimum EH conditions were selected as 3 hours process time, 12 V direct current, 1000 rpm stirring speed and Al electrode. Under optimum EH conditions; 62% COD, 42% sCOD and 79% TSS removal efficiencies were achieved and 3000 mL hydrogen gas was produced.

Keywords: Olive Mill Wastewater, Acidification, Electrohydrolysis, COD, VFA, Hydrogen Gas Production, Resource Recovery.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU……ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI..... iii
TEŞEKKÜR.....iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT.....vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....xii
BÖLÜM 1…….
GİRİŞ 1
1.1. Zeytin Karasuyu Oluşumu 2
1.1.1. Kesikli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi) 2
1.1.2. Sürekli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi) 3
1.1.3. Süzme Prosesi 4
1.2. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu 4
1.3. Zeytin Karasuyunun Arıtım Prosesleri 6
1.3.1. Fiziksel arıtım prosesleri 8
1.3.2. Kimyasal arıtım prosesleri 9
1.3.3. Elektrohidroliz ile arıtım prosesi.....9
1.3.4. Biyolojik arıtım prosesleri.....11
1.3.5. İleri arıtma prosesleri 14
1.3.1.1. Adsorpsiyon ile arıtım prosesleri.....20
1.3.1.2. Membran ile arıtım prosesleri 20
1.3.6. Kombine arıtım prosesleri.....20
1.4. Zeytin Karasuyundan Yan Ürün Eldesi 21
1.4.1. Zeytin karasuyunun hayvan beslemede yem olarak kullanımı 21
1.4.2. Zeytin karasuyundan polifenol ve hidroksitirosol geri kazanımı.....21
BÖLÜM 2…….
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
BÖLÜM 3…….
MATERYAL VE METOT 31
3.1. Atıksu Temini 31
3.2. Karakteristik Analizleri.....32
3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) deneyi 34
3.2.2. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) deneyi.....34

3.2.3. Askıda katı madde (AKM) deneyi 36
3.2.4. Toplam katı madde (TKM)/ toplam uçucu katı madde (TUKM) deneyi 36
3.2.5. pH Ölçümü 36
3.2.6. Renk ölçümü 36
3.2.7. Uçucu yağ asitleri 36
3.3. Çamur Karakteristikleri 37
3.4. Atıksu Karakteristikleri 37
3.5. Deneysel Arıtım Adımları 38
3.5.1. Graviteli çökelme 38
3.5.2. Asidifikasyon basamağı 40
3.5.3. Elektrohidroliz prosesi 41
BÖLÜM 4……
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 43
4.1. Asidifikasyon basamağı 43
4.1.1. Ham karasuyun asidifikasyonu 44
4.1.2. Çökeltilmiş zeytin karasuyunun asidifikasyonu 49
4.2. Elektrohidroliz prosesi 61
BÖLÜM 5……
SONUÇ VE ÖNERİLER 76
KAYNAKLAR 78
EKLERİ I
EK 1. Uçucu Yağ Asidi Belirme Metodu II
EK 2. Uçucu Yağ Asidi Kalibrasyon Tablosu X
ÖZGEÇMİŞ XII

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Zeytinyağı üretim gerilim şeması 1
Şekil 1.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan pres prosesi (Şengül ve ark., 2000) 3
Şekil 1.3. Klasik (1), üç fazlı sürekli (2), iki fazlı sürekli (3) zeytin işleme prosesleri (Anonim, 2008) 4
Şekil 1.4. Elektrohidroliz prosesi akış şeması 11
Şekil 1.5. Zeytin karasuyunda asidifikasyon adımı 13
Şekil 3.1. İşletmenin üretim gerilim şeması 31
Şekil 3.2. Zeytin kabul alanı 32
Şekil 3.3. Numune alım noktası 32
Şekil 3.4. Zeytin karasuyu graviteli çökelme 39
Şekil 3.5. Anaerobik asidifikasyon prosesi deney düzeneyi 41
42
Şekil 3.6. Elektrohidroliz deney düzeneği 42
Şekil 4.1. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince çKOİ kontrolü 44
Şekil 4.2. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince pH kontrolü 45
Şekil 4.3. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince AKM kontrolü 46
Şekil 4.4. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince UYA konsantrasyonu 47
Şekil 4.5. Ham zeytin karasuyu ve çöktürülmüş zeytin karasuyunun karakterizasyonunun karşılaştırılması 48
Şekil 4.6. Ham karasu ve 2 kat seyreltilip çöktürülen karasu numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu taraması 49
Şekil 4.7. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince çKOİ kontrolü 50
Şekil 4.8. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince toplam UYA kontrolü 51
Şekil 4.9. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince UYA kompozisyonu değişimi 52
Şekil 4.10. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince pH değişimi 55
Şekil 4.11. Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince 24 saatlik döngüde tUYA konsantrasyonu değişimi 56
Şekil 4.12. 13-14. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L 57
Şekil 4.13. 28-29. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L 58
Şekil 4.14. 49-50. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L 58
Şekil 4.15. 69-70. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L 59
Şekil 4.16. Asidifikasyon reaktörü 19.gün giriş 20. gün çıkış numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu arasında renk taraması 60
Şekil 4.17. Asidifikasyon reaktörü 71.gün giriş 72. gün çıkış numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu arasında renk taraması 60
Şekil 4.18. Ham zeytin karasuyuna EH uygulamasından sonrra 24 saat çöktürülmeye bırakılan numuneler 61
Şekil 4.19. Ham zeytin karasuyuna 2 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL 62

Şekil 4.20. Ham zeytin karasuyuna 3 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL 63
Şekil 4.21. Ham zeytin karasuyuna 4 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL 63
Şekil 4.22. Ham zeytin karasuyuna 6 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL 64
Şekil 4.23. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu tKOİ değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması 65
Şekil 4.24. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu çKOİ değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması 66
Şekil 4.25. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu AKM değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması 67
Şekil 4.26. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu tUYA değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması 68
Şekil 4.27. Ham zeytin karasuyuna 4 saatte 12 V da farklı elektot kullanımının elde edilen hidrojen gazı miktarına etkisi, mL 69
Şekil 4.28. Ham zeytin karasuyuna 10 V ve 12 V gerilimde EH uygulamasında NaCl denemesinde hidrojen gazı üretimi, mL 71
Şekil 4.29. Ham zeytin karasuyuna 3 saat EH uygulanmasında karıştırma hızının hidrojen gazı üretimine etkisi 73
Şekil 4.30. Ham zeytin karasuyuna 3 saat EH uygulanmasında karıştırma hızının tKOİ, çKOİ ve AKM giderimine etkisinin karşılaştırılması 74

ÇİZELGELER DİZİNİ

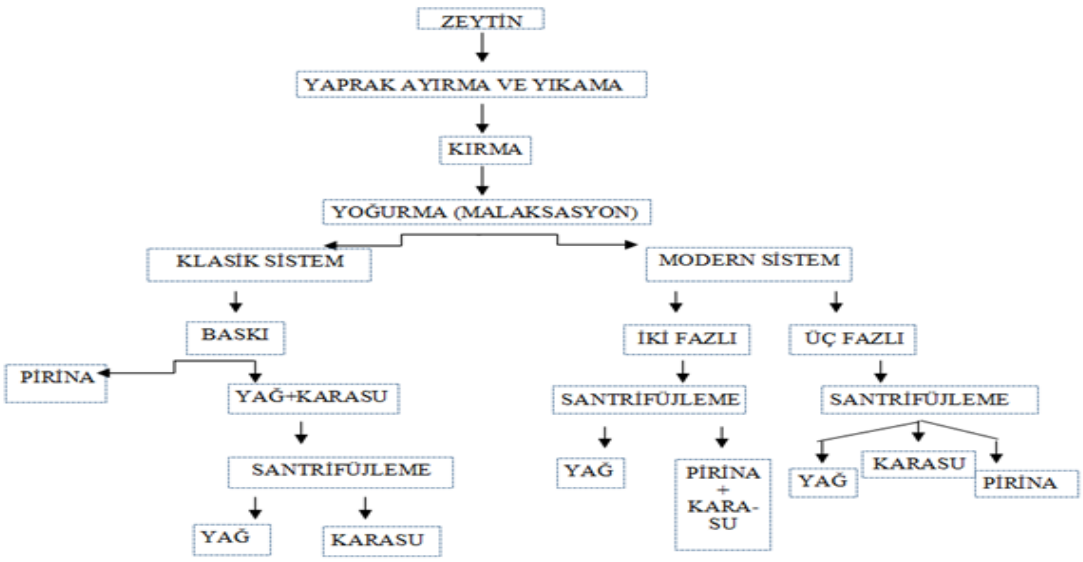
Sayfa No

Çizelge 1.1. Zeytin karasuyu ile evsel nitelikli atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması 5
Çizelge 1.2. Literatürde belirlenmiş olan karasu karakterizasyonları 6
Çizelge 1.3. Su kirliliği kontrol yönetmeliği, gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları 7
Çizelge 1.4. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (SKKY, 2004) 7
Çizelge 1.5. Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları 12
Çizelge 1.6. Karasuyun ileri arıtma yöntemleriyle arıtım teknolojileri 14
Çizelge 2.1. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım prosesleri 23
Çizelge 2.2. Karasuyun biyolojik proseslerle arıtım teknolojileri 27
Çizelge 2.3. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan kombine prosesler 28
Çizelge 3.1. Karakterizasyon analizlerinde kullanılan metotlar ve cihazlar 33
Çizelge 3.2. Numunenin tahmini BOİ'sine göre seçilmesi gereken seyreltme oranları 35
Çizelge 3.3. Anaerobik arıtımda kullanılan asit çamuru karakteristiği 37
Çizelge 3.4. Tariş Zeytin işleme fabrikasından alınan 2 saatlik kompozit numune değerleri 37
Çizelge 3.5. Kompozit numunelerden elde edilen karışım numune değerleri 38
Çizelge 3.6. 2 kat seyreltilmiş numune değerleri (n:10 numune) 39
Çizelge 4.1. Asidifikasyon reaktöründe asetik asidin diğer asitlere oranı, asidifikasyon derecesi ve tek-çift UYA oranı 54
Çizelge 4.2. 4 saat, 12 V ve 500 rpm de EH uygulamasında farklı elektrot kullanımı sonucunda elde edilen numunelerde karakterizasyon değerleri 70
Çizelge 4.3. Ham zeytin karasuyuna 10 V ve 12 V gerilimde EH uygulamasında NaCl denemesi 72
Çizelge 4.4. Elektrohidroliz uygulanan çalışmalar 75

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Dünya genelinde, yıllık üretimi 13 milyon ton olan (Basmacıoğlu, 2011) zeytin ve zeytinyağı üretimi; Akdeniz ülkelerinde tarıma dayalı endüstriyel faaliyetlerden biridir. Günümüzde zeytin üreticiliği Mısır, Tunus, Fas, Ege adaları, Yunanistan, İtalya, İspanya ve Türkiye başta olmak üzere Akdeniz ve benzeri iklime sahip kesimlerde sınırlı sayıda bölgede gerçekleşmektedir. Dünyada zeytinyağı kullanımının her yıl artması bu ülkelerin zeytinyağı ticaretindeki önemini daha da arttırmaktadır (Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, 2005). Ülkemizde zeytin üretiminde öne çıkan iller ise Aydın, İzmir, Muğla, Manisa, Bursa, Balıkesir ve Çanakkale'dir. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre; 2012/2013 sezonunda zeytin dikim alanı 813.765 ha'dır. 2001/2002 sezonunda 600.000 hektar olan zeytin dikili alanları sürekli artış göstererek, kullanılabilir tarım alanlarının % 3,3' üne ulaşmıştır.

Zeytin; sofralık zeytin ve yağlık zeytin olmak üzere iki farklı şekilde tüketilmektedir. Zeytinden yağ üretim şeması Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Zeytinyağı üretim şeması

Zeytinyağı üreticileri için, zeytin işlenmesi sırasında açığa çıkan zeytin karasuyu ve pirinanın kontrolü ve bertarafı önemli bir sorun teşkil etmektedir. Karasuda yüksek miktarda fenol, organik madde, lipit içeren ve fitotoksik etkileri olan bu atıksu için deşarj standartlarını sağlayacak şekilde ekonomik aynı zamanda teknolojik olarak uygulanabilir

bir arıtma yöntemi henüz geliştirilmemiştir. Bu atıksu genelde lagünlerde buharlaştırma yöntemi ile bertaraf edilmeye çalışılmaktadır. Zeytin karasuyunun çevreye deşarjı veya uygun standartlara sahip olmayan lagünlerde bekletilmesi; yüzeysel ve yeraltı suyu kirliliğine, toprak kalitesinin bozulmasına ve kötü kokular yayılmasına neden olmakta ayrıca doğal yaşamı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, zeytin karasuyunun bertarafı için alternatif arıtma metotları ve kombinasyonları araştırılmaktadır. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun oluşumu, kompozisyonu ve literatürde mevcut zeytin karasuyu arıtma metotları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

1.1. Zeytin Karasuyu Oluşumu

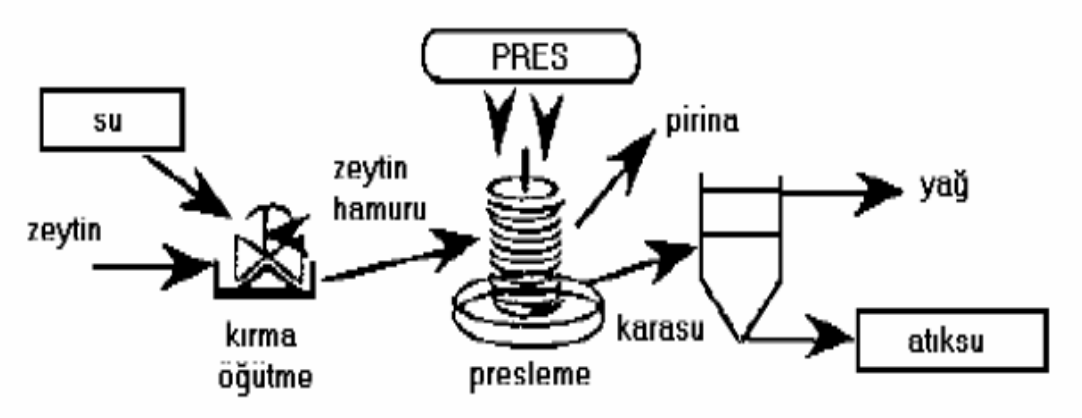
Zeytinin zeytinyağına dönüştürülmesi sırasında meydana gelen zeytin karasuyu; zeytinin içerisindeki özsu, zeytin yıkama suları, proses sırasında katılan su ve pirinadan sızan suların toplamından meydana gelmektedir (Ben Sassi ve ark., 2006). Karasu; zeytinin türüne, olgunluğuna, yetiştiği bölgenin toprak ve iklim şartlarına, üretim prosesine göre farklılık göstermektedir. Bu atıksu; koyu renk, yüksek bulanıklık, kötü koku, yüksek miktarda askıda katı madde, yüksek organik madde konsantrasyonları ile karakterize edilmekte ayrıca yağ ve fenolik bileşikler gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir.

Zeytin ve zeytinyağı üretiminde kesikli, sürekli ve süzme olmak üzere çeşitli prosesler mevcuttur. Klasik, iki fazlı ve üç fazlı sürekli zeytin işleme proseslerinin gerilim şemaları Şekil 1.3. de gösterilmektedir. Avustralya ve İspanya gibi ülkelerde zeytinyağı üretimi iki fazlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle proses sonrası oluşan atığın büyük bir kısmı pirina olarak açığa çıkmaktadır. Türkiye'de ise zeytinyağı üretimi sırasında yaygın olarak klasik pres ve üç fazlı sürekli prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerde iki fazlı sistemlere oranda daha büyük hacimlerde karasu oluşmaktadır.

1.1.1. Kesikli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi)

Zeytinyağı üretiminde geleneksel bir yöntem olarak bilinen kesikli üretim prosesinde; hidrolik presler kullanılarak yağ çıkartılmaktadır (Şengül, 1991). Zeytinlerin yıkanmasıyla başlayan presleme prosesi, zeytinlerin ezilerek öğütülmesi ve su ilavesi ile yoğrularak devam etmektedir. Bu işlemler sonucunda hamur elde edilir ve bu hamur preslenir. Presleme işleminde yağ ve karasu oluşur. Son olarak yağ ve su kısmı dekantörlerle veya düşey santrifüj ile birbirinden ayrılır. Ayrılan sıvı faz karasu, katı faz ise pirina olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.2.'de üretimde kullanılan pres prosesi

gösterilmektedir. Pres prosesinde oluşan atık suyun pH değeri 4,5-5, $BOİ_5$ konsantrasyonu 90-100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120-130 g/L arasındadır, oluşan katı kısmın nem içeriği %25 ve yağ içeriği %6 civarındadır (Improlive, 2002).



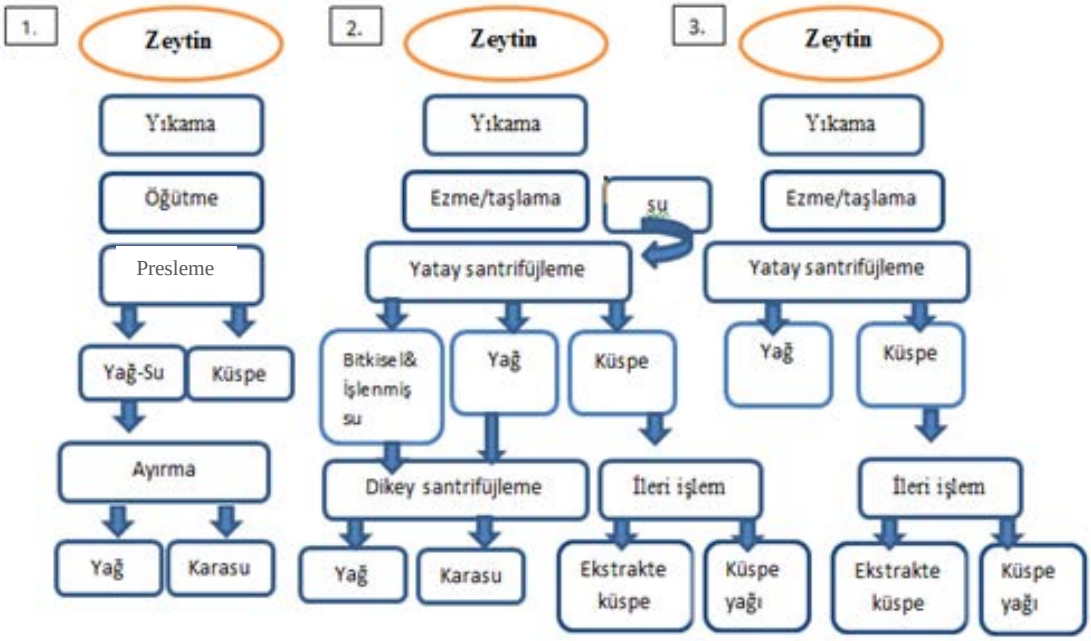
Şekil 1.2. Zeytinyağı üretiminde kullanılan pres prosesi (Şengül ve ark., 2000)

1.1.2. Sürekli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi)

Sürekli üretim prosesi kullanıldığında, yağ santrifüjlenerek ayrılmaktadır. Üretim; zeytinlerin yıkanması, besleme yapılması, zeytinlerin kırılması ve hamurun hazırlanması ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli üretimin sağlanması amacıyla pres yerine santrifüj kullanımı tercih edilmiştir. Üretimde kullanılan dekantöre bağlı olarak iki fazlı ve üç fazlı olmak üzere iki farklı proses oluşmaktadır. İki fazlı üretim prosesinde üretimin gerçekleştiği tüm safhalarda proses suyu kullanılmadığından, sadece yağ ve pirina fazları elde edilmektedir. Proses suyu kullanılmadığı için zeytin karasuyu oluşmamaktadır. Ancak pirina üç fazlı üretim prosesine göre daha yüksek nem içerir. Bu üretim prosesinde yüksek kirlilik içeren karasu oluşmadığı için bu sistemin kullanımı çevre yönetimi bgerilimından daha uygun olarak kabul edilmektedir. Fakat bu durumda pirinanın bertaraf edilme yönteminin önemi artmaktadır. İki fazlı proseslerde; 1000 kg zeytinin işlenmesi sonucunda yaklaşık 800 kg pirina oluşmakta ve oluşan bu katı fazın yaklaşık % 55 su ve % 2,5 yağ içerdiği kabul edilmektedir (Improlive, 2002). Üç fazlı üretim sistemlerinde üretim sırasında proses suyu kullanılmakta; proses sonrasında ise yağ, karasu ve pirina olarak adlandırılan katı kısım olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proses sonucunda yüksek oranlarda proses suyu kullanıldığından, hacmi oldukça fazla, arıtımı zor ve pahalı olan zeytin karasuyu meydana gelmektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000).

1.1.3. Süzme Prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındaki yapışmadan daha farklı olarak gerçekleşmektedir. Yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini bu prensip oluşturmaktadır. Metal tabaka zeytin hamuruna daldırılıp tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşlukların yağ ile dolması sağlanmaktadır. Metal tabakaların çok sayıda kullanıldığı bu sistem "Sinoles Sistemi" olarak bilinmektedir. 6000 m² yüzey alanına sahip ve 5120 levhadan oluşan bir makine, ortalama 350 kg hamuru 7,5 dakikada işleyebilmektedir. Süzme prosesi yöntemi tek başına kullanılmaz. Genellikle, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılır (Improlive, 2002)



Şekil 1.3. Klasik (1), üç fazlı sürekli (2), iki fazlı sürekli (3) zeytin işleme prosesleri (Anonim, 2008)

1.2. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Zeytinyağı üretimi; Kasım - Şubat ayları arasında sezonluk olarak, sadece fiziksel metotlar kullanılarak ve herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan gerçekleştirilmektedir. Üretim sezonu kısa olmasına rağmen; zeytinyağı üretimi sonucunda yüksek kirliliğe sahip yüksek hacimlerde zeytin karasuyu meydana gelmektedir. Zeytin karasuyunun kirlilik derecesinin boyutuna dikkat çekmek için, karasu içeriği ile evsel atıksulardaki temel parametrelerin konsantrasyonları karşılaştırılmış ve Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Zeytin karasuyu ile evsel nitelikli atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması
(http://www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/zeytinKaraSuyu/teknikBilgi)

Parametre	Birim	Zeytin Karasuyu	Evsel Atıksu	Kirlilik katsayısı
pH	-	3-5,9	7,2	-
KOİ	mg/L	20.000 -220.000	600	200
$BOİ_5$	mg/L	23.000 – 100.000	300	205
Toplam Katı Madde	mg/L	1.000 – 103.000	500	104
Yağ ve Gres	mg/L	1000 – 23.000	50	240
Polifenoller	mg/L	3000 – 80.000		
Uçucu Organik Asitler	mg/L	800- 10.000		
Toplam Azot	mg/L	300- 1.200	40	18,75

Zeytin karasuyunun yüksek organik kirliliği, fenolik bileşikler, askıda katı madde ve yağ asitleri arıtma proseslerinde sorunlara neden olmaktadır. Bunların dışında üretimin sürekli olmaması, sezonluk yapılması, zeytinyağı üretimi yapan işletmelerin küçük (10-100 m^3) debili olması, tesislerin coğrafi olarak geniş alana yayılması, herbir işletmenin atıksu karakterizasyonunun günler bazında dahi farklılıklar göstermesi karşılaşılaşılan diğer teknik sorunlardır. Literatürde bazı çalışmalarda rapor edilen zeytin karasuyu karakterizasyonları Çizelge 1.2.'de özetlenmiştir. Zeytin karasuyunun AKM, $BOİ_5$, KOİ ve fenolik bileşiklerin değerlerinin sırasıyla 1-9 g/L, 35-110 g/L, 45-170 g/L, ve 0,5-24 g/L aralığında değiştiği kabul edilmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Çizelge 1.2. Literatürde belirlenmiş olan karasu karakterizasyonları

Parametre	Birim	Ahmadi ve ark., 2005	Kestioğlu ve ark., 2005	Bettazzi ve ark., 2006	Eren ve Gül 2012	Oz ve Uzun 2015
pH		5,38	4,7	4,4-4,8	4,71	5,14
KOI	g/L	167-181	186	262-301	33,13	40,51
AKM	g/L	36-39	65	-	16,75	12,59
Fenol	g/L	-	9,7	9,6-10,6	1,7	5,06
Yağ-Gres	g/L	-	35	-	5,69	-
Top.-N	g/L	0,08	0,67	-	-	0,22
Top.-P	mg/L	5,2	0,18	-	-	0,24

1.3. Zeytin Karasuyunun Arıtım Prosesleri

Karasuyun arıtılmasına yönelik günümüze kadar fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtma prosesleri ve bu proseslerin kombinasyonları denenmiştir. Üretimde kullanılan zeytin miktarına göre; 100 kg zeytin için, geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan atık su miktarı 50 kg, sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg kadardır (Oktav, 2003).

Ülkemizde zeytinyağı atıksularının arıtımı ile ilgili olarak yürürlükte olan yönetmelik 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'dir. Bu yönetmelikte karasu için ana parametreler KOİ, Yağ-gres ve pH olarak verilmiştir. 24/4/2011 tarihinde, karasuda önemli bir sorun olan renk parametresi de yönetmelik kapsamında deşarj standartları içine alınmıştır. Bu yönetmelikte belirtilen zeytin karasuyu için deşarj standartları Çizelge 1.3.'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Su kirliliği kontrol yönetmeliği, gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Örnek 2 saat	Kompozit Örnek 24 saat
KOİ	mg/L	250	230
Yağ – Gres	mg/L	60	40
Renk	Pt-Co	280	260
pH	-	6-9	6-9

Karasuyun yönetmelik kapsamında Çizelge 1.3.'te belirtilen deşarj standartlarını sağlanması için uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ise Çizelge 1.4.'te verilmektedir. Bu makalede, karasuyun arıtımı için literatürde rapor edilen arıtma metotları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Çizelge 1.4. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (SKKY, 2004)

Parametre	Kanalizasyon Sıstemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (˚C)	40	40
pH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)*	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$) (mg/L)	-	400
Fenol (mg/L)	20	10

*Bünyesinde %2'den fazla inert KOİ içeren ve toplam KOİ değeri 5000 mg/L den fazla olan kuvvetli organik atıksular için KOİ yerine $BOİ_5$ değeri esas alınır.

2872 sayılı Çevre Kanununa göre deşarj limitlerine uyulmaması durumunda idari para cezası uygulanmaktadır.

İspanya, İtalya ve Yunanistan gibi AB ülkelerinde çevre kirliliği konularında sıkı denetimler yapıldığından zeytin karasuyu için farklı önlemler alınmıştır. Zeytin karasuyunun seyreltilerek veya sulama suları ile karıştırılarak kontrollü bir şekilde tarımsal arazilerde organik gübre olarak kullanılmasına izin verilmektedir (TBMM Araştırma Komisyon Raporu, 2008).

1.3.1. Fiziksel arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun fiziksel arıtımında kullanılan yöntemler; buharlaştırma, çöktürme ve yüzdürme prosesleridir. Lagünlerde buharlaştırma; ülkemizde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde lagün havuzlarının derinliği ve kurulduğu alan oldukça büyük önem taşımaktadır. Havuzların derin yapılması halinde, buharlaşma işlemi daha uzun sürmektedir. Diğer bir önemli nokta ise havuzun bulunduğu bölgedir. Lagünün yağış alan veya nemli bir bölgede olması halinde buharlaşma doğrudan etkilenmekte ve lagünde kurutma işleminin süresi artmaktadır. Seyreltme yöntemi her ne kadar uygun görülmese de bazı arıtma proseslerinin uygulanması için karasuyun kirlilik konsantrasyonunun azaltılmasında evsel atıksu ile seyreltme işlemi kullanılabilmektedir. Ön arıtım prosesi olarak karasuyun içindeki çökebilen katılar çöktürme havuzları kullanılarak karasudan ayrılmaktadır. Karasuyun fiziksel arıtımında; yüzdürme prosesi de kullanılabilmektedir.

Zeytin karasuyuna santrifüj uygulandığında, üç farklı faz oluşmaktadır. En üst tabakada prosesi geçerek karasu içerisinde kalan yağ, orta kısımda karasu ve en alt tabakada ise çözünmeyen katı faz birikmektedir. Santrifüjlenen karasu başlangıç organik yük değerine göre daha düşük değerlere sahiptir. Santrifüj uygulamasının avantajı; karasuyun içerisinde kalan yağın geri kazanılmasıdır (Karakaya, 2011). Fakat bu yöntem avantaj sağlasa dahi tek başına kesin çözüm önerisi sunmamaktadır. Ayrıca enerji maliyetleri yüksektir. Oktav ve Şengül' ün (2003) yaptığı çalışmada ham atıksu kullanılmış ve farklı pH değerlerinde, iki kademede çöktürülmüştür. İlk kademede, 2 saat süresince pH 2'de çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş atıksuyun üst suyu alınmıştır. 2 saat süresince pH değeri 10'a ayarlanarak çöktürme işlemi yapılmış ve üst suya distilasyon prosesi uygulanmıştır. İki kademeli çökeltim ve distilasyon prosesinin kombinasyonu ile %99 gibi yüksek KOİ giderme verimi rapor edilmiştir. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 92 g/L olan atıksuyun çıkış KOİ konsantrasyonu ise 0,98 g/L dir. Bu değer deşarj

standartlarını karşılamamaktadır fakat bir ön işlem olarak kullanılıp kombine proseslerle yeterli giderim sağlanabilir. Yapılan başka bir çalışmada ise, buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. 30°C eğimli plakalardan oluşan sistemde, katı ve sıvı faz ayrımı gözlenmektedir. Sıcaklık, rüzgâr gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmakta, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmaktadır. Katı kısmın plakalardan sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkün olmaktadır (Oktav ve Şengül, 2003). Fiziksel yöntemler her ne kadar karasuyun organik yükünün azaltılarak KOİ düzeylerinin daha düşük seviyelere inmesini sağlasa da bu prosesler sonrası arıtılan karasu halen düşük pH, torganik kirlilik ve fenolik bileşenler bgerilimından yüksek kirletici özelliğe sahiptir (Karakaya, 2011). Bu nedenle, fiziksel arıtım metodları karasu arıtımında bir ön işlem olarak kullanılmaktadır.

1.3.2. Kimyasal arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun kimyasal arıtımında genellikle kimyasal pıhtılaştırma, oksidasyon, çöktürme prosesleri kullanılmaktadır. Kimyasal pıhtılaştırma; atıksudaki kolloid maddelerin farklı kimyasallar yardımı ile suda çözünemeyen birleşikler haline getirilerek, atıksudan uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır. Kimyasal arıtmada genellikle $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, HCl, H_2SO_4, alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve ark., 2001). Kimyasal pıhtılaştırma ve yumaklaştırma proseslerini takiben kimyasal çöktürme uygulanır. Kimyasal arıtma ile; zeytin karasuyunun inorganik içeriği yüksek oranlarda giderilirken, organik içeriğinin gideriminde yeteri kadar verim elde edilememektedir. Zeytinden zeytinyağı üretim prosesinde hiçbir kimyasal madde kullanılmadığı halde, bu arıtım yönteminin seçilmesi halinde çok yüksek miktarda bertarafı zor ve maliyetli kimyasal çamur açığa çıkmaktadır.

1.3.3. Elektrohidroliz ile arıtım prosesi

Elektroliz; suyu, elektrik enerjisi ile kimyasal bileşenleri olan hidrojen ve oksijene dönüştüren ayırma yöntemidir. Sıvı ortamda elektrotlar aracılığıyla elektriksel gerilim geçirilmesinin prensibiyle çalıştırılmaktadır. Elektrolitlerde oluşan kimyasal bileşenler (oksijen ve hidrojen gazları) kolloidal maddelere yapışır ve kolloidal maddeleri sıvı yüzeyine doğru taşır. Bu kolloidler sıvı yüzeyinden sıyırıcılar yardımıyla uzaklaştırılır. Elektrokimyasal yöntemlerin zeytin karasuyunda denendiği çalışmalar sonucunda nihai arıtım yöntemi olmadığı gözlenmektedir. Fakat kirletici gideriminde ön proses olarak değerlendirilmesi mümkündür. Elektrohidroliz prosesinin ön arıtım prosesi olarak

seçilmesinde karşılaşılan engel elektirik maliyetidir. Yüksek elektirik enerjisi ihtiyacı olmasınsa karşın aynı zamanda alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrojen gazının üretimi sağlanmaktadır. Doğru bir proses yönemi sonucunda dezavantajı avantaja çevirilmesi mümkün olacaktır. Çünkü bilinen yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg. 1 kg hidrojenden elde edilebilecek enerji 2,1 kg doğalgazdan ya da 2,8 kg petrolden elde edilecek enerjiye eş değerdir. Sıvı hale getirilmiş hidrojen 120,7 MJ/kg alt ısıl değerine sahipken, 1 kg sıvı uçak yakıtının ısıl değeri ise 44 milyon joule'dir. (Guran, 2012). Hidrojen yanması sonucunda çevreye kirletici artıklar verilmemektedir. Bu nedenle otomobillerde yakıt olarak kullanılmak istenmektedir ve bu konuda çalışmalar yapılmaktadır. Dünyada yıllık hidrojen üretimi ortalama 40 milyon tondur (5,6 EJ). Bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin ileriki yıllarda çok daha fazla üretilmesine ihtiyaç duyulacaktır. Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir.

Fosil hammaddelerden hidrojen kazanma; kömürün gazlaştırılması, ototermal reforming, buhar reformingi, termal disosiyasyon.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen kazanma; suyun elektrolizi, fotoelektroliz, biyokütle gazlaşması, suyun termal parçalanması.

Atık gaz gerilimlarından hidrojen kazanma; kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) ve rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) gibi işletmelerde hidrojence zengin atık gazlardaki hidrojeni kazanma.

Elektrohidroliz işlemi, elektrik gerilimı yardımıyla sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrılması işlemidir. Artı ve eksi yüklü iyonlara ayrılmış bir atıksu (elektrolit) içine daldırılmış birbirine değmeyen iki elektrottan oluşur. Elektrotarın bir gerilim kaynağına bağlanması sonucu bir gerilim oluşur ve zıt iyonların birbirine doğru hareketi başlar. Yüklerin dengelenmesi sonucunda çökelti ya da yeni reaksiyonlar oluşur (wikipedia).

Elektrohidroliz prosesinde, alüminyum elektrotları kullanıldığında, alüminyum anotta çözünür ve katotta da hidrojen gazı açığa çıkar. Alüminyumun çözünmesiyle farklı alüminyum türleri üretilir. Denklem [(1.1), (1.2),(1.3)]. Al türleri, büyük boyutta floklar oluşturmak için koagülant olarak kirleticilerle birleşir. Elektrohidroliz sırasında oluşan H_2 gazı su yüzeyine doğru ilerler ve bu nedenle flotasyon prosesi hız kazanmış olur. Al^{+3}

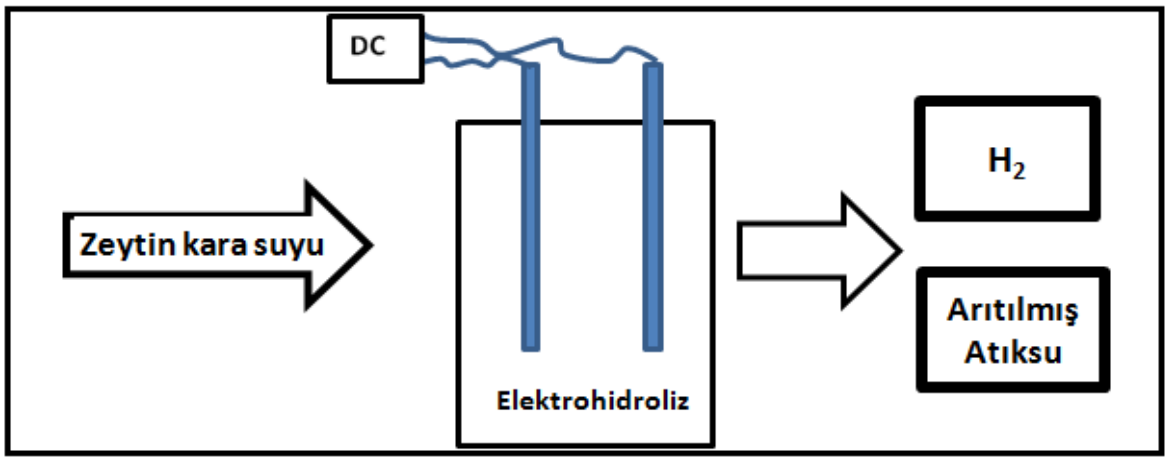
iyonlarının çökeltisi ise $Al(OH)_3$ olarak gerçekleşmektedir Denklem [(1.4)].

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (1.1)$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \quad (1.2)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_{2(g)} \quad (1.3)$$

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_{3(k)} + 3H^+_{(aq)} \quad (1.4)$$



Şekil 1.4. Elektrohidroliz prosesi akış şeması

1.3.4. Biyolojik arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun biyolojik ayrışabilirliği literatürde sıklıkla farklı prosesler kullanılarak araştırılmaktadır. Karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipitlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şekerlere ve uçucu asitlere göre daha düşük olması nedeniyle sınırlıdır (Rozzi, Malpei, 1996).

Aerobik arıtım; oksijen varlığında mikroorganizmaların organik kirlilik yüklerini kullanarak organik madde giderimi sağlarken aynı zamanda biyokütlenin oluşturulduğu bir prosestir. Aerobik prosesler düşük organik yüklemelerde (1 g KOİ/m^3 gün) etkin olarak işletilmektedir. Çok yüksek oranlarda organik kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların; yüksek seyrelme oranları uygulanmadan ya da bir ön işleme tabi tutulmadan aerobik olarak arıtılması mümkün olmamaktadır. Karasuda bulunan yüksek organik madde ve fenolik bileşik konsantrasyonları karasuyun aerobik olarak arıtımını büyük oranda sınırlandırmaktadır. Aerobik arıtmanın; yüksek çamur üretimi ve atıksuyun

havalandırılması gibi dezavantajlara sahiptir. Çamur miktarı aerobik mikroorganizmaların hızlı büyümelerine bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Yönetilmesi zor ve pahalı üniteler gerektirir. Dolayısıyla atık aktif çamur büyük bir sorun teşkil etmektedir (Kılıç ve ark., 2009). Aerobik arıtma genellikle 1500 mg/L'den düşük KOİ'ye sahip atıksular için uygulanmaktadır. Zeytin karasuyunun KOİ değeri çok yüksek olduğu için aerobik proseslerle arıtılabilmesi için çok yüksek oranda seyrelme uygulanması gerekmektedir.

Anaerobik arıtım, organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüşmesiyle gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtım farklı mikroorganizma gruplarının yer aldığı kompleks bir biyokimyasal süreçtir. Bir genelleme yapılacak olursa başlıca 2 grup bakterinin (asit bakterileri ve metan bakterileri) görev aldığı bilinmektedir. Bu mikroorganizma grupları ise Çizelge 1.5.'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.5. Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları

Asit bakterileri	Bütirik ve propiyonik asit üretenler
	Asetik asit üretenler
Metan bakterileri	Asetik asit kullananlar
	Hidrojen kullananlar

Kompleks organik maddelerin anaerobik olarak ayrışması genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama; yüksek ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi. İkinci aşama; düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin asit bakterilerince muhtelif uçucu yağ asitleri ve sonrasında asetik aside dönüştürülmesi. Üçüncü ve son aşama ise asetik asit, hidrojen ve metan üretimidir. Anaerobik arıtım sırasında açığa çıkan enerji mikroorganizmalar tarafından kullanılır. Bu kullanımda mikroorganizmalar hücre yenilenmesi ve kütle üretimi yaparlar.

Atıksuların anaerobik metodlar kullanılarak arıtılmasının en önemli avantajları; reaktörlerin yüksek organik yükleme hızlarında çalıştırılabilmesi, az çamur oluşumu, proses sırasında yüksek enerji içeriğine sahip biyogaz oluşması ve aerobik proseslere göre daha az yer kaplamasıdır. Anaerobik arıtımın diğer bir avantajı uzun süre hiç atıksu beslemesi olmasa dahi sistemin tekrar devreye alınabilmesidir. Bu nedenle karasu gibi mevsimsel atıksular için uygundur. Ancak atıksuyun aromatik, fenolik ve polifenolik bileşikler içeriği reaktör performansını sınırlayabilmektedir. Aerobik arıtmaya göre

çevresel ve ekonomik açıdan üstünlüğe sahip anaerobik arıtma teknikleri son yıllarda karasu arıtımı için oldukça dikkat çekmektedir. Yüksek organik içerikli karasu, biyogaz üretimi için potansiyel bir substrattır. Biyogaz formundaki enerjinin yanında aynı zamanda düşük miktarda çamur oluşmaktadır.

Karasuda bulunan yüksek oranda fenolik bileşikler gibi inhibitörler karasuyun anaerobik arıtım performansını sınırlamaktadır. Bu nedenle anaerobik arıtım öncesi bir ön arıtım prosesi ile desteklenmesi ya da seyreltme yapılması gerekmektedir. Bu sayede karasuyun içindeki aromatik bileşenler, lipitler ve fenolik bileşikler gibi metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratan birleşiklerin konsantrasyonlarının azaltılması hedeflenmektedir (Hamdi, 1991). Kısaca anaerobik proses şu şekildedir;

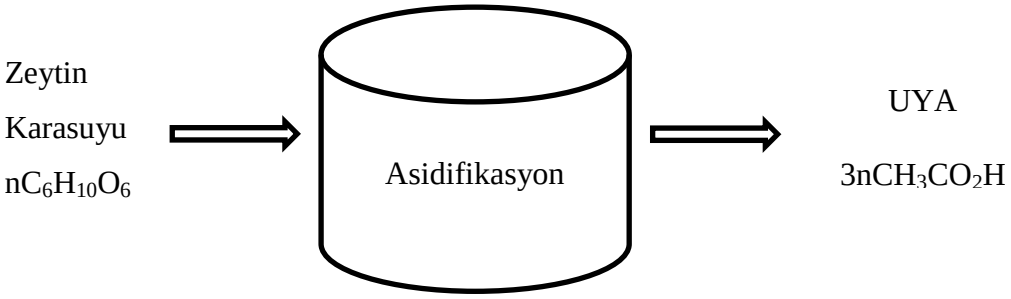
Kompleks organikler → Organik asitler + H_2 → CH_4 + CO_2

Hidroliz basamağında hücre dışı enzimler sayesinde büyük moleküllü organik maddeler daha küçük moleküllü organik maddelere dönüşümü sağlanır. Hidroliz basamağının hızını etkileyen faktörler ortam sıcaklığı, pH'ı ve en önemlisi hidrolik bekletme süresidir. Hidroliz basamağı kimi zaman asitojen basamağıyla aynı anda gerçekleştiği varsayılmaktadır. Bu iki basamak asitojen basamağında birleşmektedir.

Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri asetik asit veya reaktördeki işletme şartlarına bağlı olarak propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalarik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülür.

Metan üretimi safhası; yavaş bir süreç olup genellikle anaerobik şartlarda arıtmada hız sınırlayıcı adım olarak kabul edilir. Metan, asetik asidin parçalanması veya CO_2 ile H_2'nin sentezi sonucunda üretilir.

Asidifikasyon basamağı hidroliz ve asit evrelerinden meydana gelmektedir. Büyük moleküllü organik maddeler küçük moleküllü organik moleküllere dönüşür. Küçük moleküllü organik maddeler mikroorganizmaların ortam şartlarına adaptasyonu sonrasında uzun zincirli yağ asitlerine (asetik asit, propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalarik asit gibi) dönüşürler.



Şekil 1.5. Zeytin karasuyunda asidifikasyon adımı

Bununla beraber literatürde karasuyunun biyolojik arıtımında; aerobik, anaerobik ve bu proseslerin kombinasyonları araştırılmıştır. Çizelge 2.2.'de karasuyun biyolojik proseslerle arıtım yöntemleri ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

1.3.5. İleri arıtma prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP); organik kirleticilerin, oksidasyon gücü yüksek olan hidroksil radikalleri ile oksidatif parçalanması esasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali; hidrojen peroksit ve ozondan daha hızlı reaksiyona girer (Loraine ve Glaze, 1992).

İOP'de, tam minerilizasyon; oksidasyon potansiyeli ve oksidantın temas süresi ile doğrudan ilişkilidir. Son zamanlarda zeytin karasuyunun arıtımında oksidasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin kullanımına olan ilgi artmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Çizelge 1.6.'da karasuyunun arıtımında rapor edilen ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İleri arıtım prosesleriyle, pH ayarlanması, seyrelme, kimyasal eklenmesi vb. şartlar altında KOİ ve özellikle fenol parametresinde yüksek oranlarda giderim verimleri elde edilmektedir. İleri arıtım proseslerinin yönetiminin zorluğu, uygulamada enerji ve kimyasal ihtiyacının yüksek olması arıtım prosesi olarak belirlenmesini engellemektedir.

Çizelge 1.6. Karasuyun ileri arıtma yöntemleriyle arıtım teknolojileri

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Ozonlama prosesi		5-110 g/L BOİ, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%18-20 KOİ ve %76 fenol giderimi	Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006
	1100 mg/L KOİ'e seyreltilerek	44 g/L KOİ, 2100 mg/L T-fenol	%10-60 KOİ ve %50-90 fenol giderimi	Karageorgos ve ark., 2006
Ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyon prosesi	pH=12'de kireçle koagülasyon pH=12'de ozonla oksidasyon		%37 fenol ve %26 KOİ giderimi %91 fenol ve %19 KOİ giderimi	Bettazzi ve ark., 2007

Çizelge 1.6.'nın devamı

H_2O_2/UV ve O_3/UV prosesi		5-110 g/L BOİ, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%99 oranında KOİ giderimi	Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006
H_2O_2/UV prosesi	T 32°C 2,75 mg H_2O_2 kullanılmı	2160 mg/L KOİ'de yalnız UV ışıması kullanımı	%90 KOİ ve %95 renk giderimi	Bedoui ve ark., 2008
O_3/H_2O_2/UV prosesi	25 kat seyreltme ve pH=13	22-25 g/L KOİ, 1,7-2,2 g/L BOİ, pH=12,9	%80-90 KOİ giderimi	Beltran ve ark., 1998
H_2O_2 prosesi		pH=4,5, 61 g/L KOİ, 21610 mg/L TOK, 2358,5 mg/L T-fenol, 22,15 g/L AKM	%99,6 TOK giderimi	Erkonak ve ark., 2008
UV (ışınlarının fotokimyasal oksidasyonu) prosesi		2,2-2,5 g/L KOİ, 1,45-1,52 g/L $BOİ_5$, 244 mg/L, T-fenol, 8,16 g/L AKM, 2,01 g/L UAKM	%35 KOİ giderimi Hidroksil radikallerinin etkisiyle ise %41-76 KOİ giderimi	Benitez ve ark., 2001
H_2O_2/UV prosesi		51,1 g/L KOİ, 12,2 g/L T-fenol	Aromatik bileşiklerde %20-52 giderimi	Eroğlu ve ark., 2009
	1/10 oranında sentetik evsel atıksuyla seyreltme, T=180°C P=7MPa	35-110 g/L $BOİ_5$, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%30 KOİ ve %80 fenol giderimi	Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006
Islak H_2O_2 katalitik oksidasyon prosesi	Karasuda ıslak H_2O_2 katalitik oksidasyon ile reaksiyon süresi 1 ve 3 saat	87,6 g/L KOİ, 3,6 g/L T-fenoller, 26,35 g/L TOK	%97 ve %94,5 T-fenol giderimi	Giardono ve ark., 2007
	Reaksiyon süresi 3 ve 4,5 saat	124 g/LKOİ, 2,77 g/L T-fenol, 28 g/L TOK	%78 ve %87 KOİ giderimi	Giardono ve ark., 2007

Çizelge 1.6.'nın devamı

Fenton ve foto-fenton prosesi	pH=4,3 400 mg/L çitosan dozu koşulları	3700 mg/L KOİ 1/10 oranında seyreltme	tAKM'de %81 giderimi	Rizzo ve ark., 2008
santrifüj-ozonlama, santrifüj-solar foto-Fenton, santrifüj prosesleri	pH=3, 253 nm dalga boyu spektrofotometrede giderim hedeflenmesi	78,7 g/L KOİ, 4,4 g/L T-fenol	KOİ' de en yüksek %74 oranında giderimi	Andreozzi ve ark., 2008
Fenton prosesi		158,18 ± 32,63 g/L KOİ, 75 g/L $BOİ_5$, 17,15 ± 4,55 g/L T-fenol	%60 KOİ, %40 BOİ ve %100 oranında fenol giderim elde edilmiştir.	Vlyssides ve ark., 2004
	Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L ve reaksiyon süresi >4 saat olduğunda	35-110 g/L $BOİ_5$, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%65 KOİ giderimi	Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006
	Asitle parçalanma uygulanan atıksuda denemeler	17,4 g/L KOİ, 7,0 g/L fenol, 5,73 g/L AKM, 5,68 g/L UAKM	AKM %97, KOİ %73 oranında giderimi	Gömeç ve ark., 2007
	pH=3,5, T=30°C 15 M H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/KOİ=1,75	40 g/L KOİ, 1,670 mg/L TOK, 13,5g/L T-fenol	%70 KOİ giderimi	Doğruel ve ark., 2009
Solar foto-Fenton prosesi	T=25-60°C	150 g/L KOİ, 10-30 g/L TOK	%85 KOİ ve %100 fenol giderimi	Gernjak ve ark., 2004
Solar Fenton prosesi	Ön arıtımı sonucu $[Fe^{+2}]$¼0,08 g/L; $[H_2O_2]$¼1g/L kullanımı	pH=5,7±0,5, 13,5±5,1 g/L KOİ, 19,5±7,8 g/L AKM, 3,1±0,2 g/L T-fenol	%87 oranında KOİ giderimi	Michael ve ark., 2014

Çizelge 1.6.'dan görüldüğü üzere Fenton prosesinde (Vlyssides ve ark., 2004) ve Solar foto-Fenton prosesinin kullanıldığı çalışmada en iyi polifenol (%100) gideriminin elde edildiği gözlenmektedir (Gernjak ve ark., 2004). Toplam organik karbon parametresi bazında en iyi verim %99,6 oranında H_2O_2 nin kullanıldığı proseslerde rapor edilmiştir

(Erkonak ve ark., 2008). AKM giderimi incelendiğinde ise fenton prosesinde %97 (Gömeç ve ark., 2007) ve Fenton ve foto-fenton prosesinde %81 (Rizzo ve ark., 2008) gibi yüksek verimler sağlamaktadır. KOİ parametresi bazında, % 90' ın üzerinde verim elde edilen prosesler; H_2O_2/UV ve O_3/UV (Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006), H_2O_2/UV (Bedoui ve ark., 2008) ve O_3/ H_2O_2/UV dir (Beltran ve ark., 1999). Fakat bu proseslerde uygulama yapılabilmesi için karasuyun seyreltilmiştir. Michael ve ark. (2014), pilot ölçekli çalışmada zeytin karasuyunun arıtımı için; kimyasal ön arıtım (koagulasyon ve flokulasyon) ve fotokatalitik solar fenton metodunun birlikte kullanımını incelemişlerdir. Fenolik bileşiklerin toksik özellerini elimine etmek amacıyla düşük konsantrasyonlarda [Fe+2]¼0.08 g/L; [H_2O_2]¼1 g/L kullanılmış bunun sonucunda %87 oranında KOİ giderimi sağlandığı rapor edilmiştir.

Adsorpsiyonun karasu numunesi üzerinde etkisinin gözlemlendiği bir çalışmada, BOİ değeri 13250 mg/L, uçucu asitler 2740 mg/L, fenoller ise 3120 mg/L olan karasu numunesinden 50 mL hacmindeki alnıp içerisine hazırlanan aktif killer farklı oranlarda eklenmiş, 4 saat deneme süresi sonunda %71 KOİ ve %81 fenol giderimi gözlenmiştir (Al Malah ve ark., 2000). Ön arıtım işlemleri olarak çöktürme, santrifüj ve filtrasyon uygulanmış karasu numunesine aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır (Azzam ve ark., 2004). Bu çalışmada kullanılan karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 320 g/L'dir. Yapılan çalışmada, 24 g/L aktif karbon konsantrasyonunda maksimum adsorplama kapasitesinin 4 saatten kısa bir sürede gerçekleştiği belirlenmiş ve %83 organik madde giderimi ve %94 maksimum fenol gideriminin olduğu saptanmıştır. Başka bir çalışmada, zeytin karasuyunun arıtılması amacıyla sırasıyla; kireçle çöktürme, pilot ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon metotları denenmiştir. Çöktürmeden önceki karasu karakterizasyonunda rapor edilen bazı parametreler; KOİ 51867 mg/L, BOİ 1380 mg/L, fenoller 3395 mg/L'dir. Kireçle çöktürme işlemiyle %39 KOİ, %88 BOİ ve %71 fenol giderim verimleri elde edilmiş, fakat askıda katı madde değerinde artış olduğu belirlenmiştir. Kireçle çöktürme ve aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmasında %99,7 toplam organik madde ile %80 fenol giderim gözlenmiştir (El-Shafey ve ark., 2007).

Karasuda fiziksel ve kimyasal ön arıtım proseslerinden sonra uygulanan mikrofiltrasyon çalışmaları incelendiğinde; fiziksel arıtım ve membran filtrasyonun birlikte kullanılmasıyla %85 AKM, %55,6 TOK, %48 KOİ, %75 yağ ve gres oranında giderilmiştir. Kimyasal ve membran filtrasyonun kullanımında %98 AKM, %75,4 TOK, %74,2 KOİ ve %94 oranında yağ-gres giderilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer, 2006). Kimyasal arıtım ve membran filtrasyonun bir arada kullanıldığı durumda, fiziksel arıtım ve

membran filtrasyonun beraber kullanıldığı prosese göre AKM, TOK, KOİ ve yağ-gres ve parametreleri bazında daha yüksek verimler elde edilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer, 2006). Paraskeva ve ark., (2007) ultrafiltrasyon ve ters osmoz proseslerini karasuya uygulanmış ve ultrafiltrasyon prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Ters osmoz ile fenoller %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun arıtımında ultrafiltrasyon ve ters ozmoz ile en yüksek verime ulaşılmıştır. Karasuyun iki farklı membran türü (seramik ve polimerik membranlar) kullanılarak ultrafiltrasyon ile arıtılması araştırılmıştır (Mameri ve ark., 2000). Polimerik membranda %90 oranlarında KOİ giderim verimi gerçekleşirken, seramik membranda ise %50 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda polimerik membran kullanımı seramik membran kullanımına göre daha iyi sonuçlar sağlamaktadır (Mameri ve ark., 2000). Garcia ve ark., (2010) sürekli 3 fazlı zeytinyağı üretim endüstrisinden alınan numunede karasuyun ıslahı ve katma değerli ürünlerin seçilmesini hedeflemişlerdir. Mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerini kullandıkları çalışmalarında; mikrofiltrasyonda %91 AKM ve %26 TOK giderimi, nanofiltrasyonda ise %63 TOK giderimi elde edilmiştir. Zirehpour ve ark., (2012) 3 fazlı zeytin işleme tesisinden alınan karasu numunesinde ultrafiltrasyon prosesi kullanımı sonucunda %51,2 KOİ giderimi ve nanofiltrasyon prosesi kullanımı sonucunda %64 oranında tuz giderimi hedeflemişlerdir. Ultrafiltrasyon için 34,1 L/sa*m^2, nanofiltrasyon için 9,4 L/sa*m^2 akış hızları belirlenmiş ve KOİ konsantrasyonu 57,1 g/L, AKM 14,86 g/L ve toplam fenol içeriği 6,65 g/L olan karasu numunesi kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda ise %98,8 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Conidi ve ark., (2014) mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonu ön işlem olarak seçip, ultrafiltrasyon prosesinde fenolik bileşikler elde etmişlerdir. Oleuropeinin maksimum dönüşümünü %45,7 ve reaksiyon hızını 2*10-4 m*mol/dk*cm^3 olarak belirlenmiştir. Membran işlemlerinin ardışık tasarımında kimyasal yaklaşımın tersine geri kazanımı mümkün yüksek katma değerli bileşiklerin oluşumu sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Zeytin işlemeden kaynaklı atıksularının ultrafiltrasyon ile artımının incelendiği bir başka çalışmada El-Abbassi ve ark., (2014) KOİ konsantrasyonu 173±16 g/L, toplam katı 160±5,6 g/L, toplam fenol içeriği 8,8±1,3 g/L ve pH değeri 5,2±0,1 fizikokimyasal özelliklere sahip karasu kullanılmıştır. Çalışmada farklı pH'larda sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek asidik ve alkali koşullarda renk giderimi %70-91 olarak tespit edilmiştir. Asidik koşullarda fenolik içeriğin azalması aerobik proseslere göre daha düşük (%50-70) olduğu belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinde pH 12'de fenolik bileşiklerin giderimi %40 iken aerobik bozunma sonucunda %97 olarak belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinde karasuyla

çalışılması sonucunda oluşan konstratın gübre ile doğrudan ya da kompost olarak kullanılabileceği ve bunun sonucunda sürdürülebilir bir üretim sağlanabileceği rapor edilmiştir (Beltran ve ark., 2008).

Kombine edilmiş metodların zeytin karasuyu üzerinde etkisi araştıran Justino ve ark., (2010) çalışmasında oksidasyon ve biyolojik prosesleri bir arada kullanması sonucunda %80-99 oranında KOİ giderim verimi rapor edilmiştir. Beccari ve ark., (1999) çalışmalarında fiziksel ön arıtım ve anaerobik arıtmayı bir arada kullanması sonucunda ultrafiltrasyon prosesiyle %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi, ön arıtımlı anaerobik arıtmada, %64-85 KOİ giderimi sağlandığını tespit etmişlerdir. KOİ 2,2-2,5 g/L, BOİ5 1,45-1,52 g/L, T-fenol l,2 g/L, TKM 8,16 g/L, TUKM 2,01 g/L, pH 12,6 ± 0,3 karakteristik özelliklere sahip karasu numunesinde çalışan Benitez ve ark., (2001) ileri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi sağlamışlardır. Kimyasal oksidasyon olarak fenton ve ozonlama kullanımı ardından aerobik proses kullanımı sonucunda Beltran Heredia ve ark., (2001) %70 KOİ ve %90 fenol giderimi rapor edilmiştir. Khoufi ve ark., (2006) elektrofenton ve sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi sağlanmıştır ve toksisitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansının arttırılması hedeflemişlerdir. Bettazzi ve ark., (2006)'ın fenton prosesi ve aerobik arıtımın bir arada kullanıldığı çalışmasında fenton prosesi ile %60 fenol ve %23 KOİ giderimi, aerobik arıtım ile %86 KOİ ve %70 fenol giderimi sağlandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışma bakıldığında ileri arıtım prosesleriyle anaerobik proseslerin bir arada kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar tatmin edicidir. Zeytin karasuyunun kombine fotokatalitik oksidasyon (TiO_2 ile) ve biyolojik degredasyon ile arıtımının incelendiği bir çalışmada; nano TiO_2/H_2O_2/UV ile kimyasal arıtım sonucunda %38 KOİ ve %31 toplam fenol giderimi elde edilmiştir ve biyolojik degredasyon ile bu sonuçların geliştirildiği rapor edilmiştir (Nogueira ve ark., 2015). Anaerobik arıtım öncesi, aerobik arıtım prosesinin zeytin karasuyu arıtımındaki etkisinin incelendiği bir çalışmada; 7 günlük aerobik arıtım sonucunda %90 toplam fenol ve %21 KOİ giderimi elde edildiği belirtilmiştir. Aerobik arıtım çıkış atıksuyunun anaerobik arıtımı sonucunda ise %65 KOİ giderimi rapor edilmiştir (Gonzalez ve Cuadros, 2015). Gelişmiş oksidasyon yönteminin kullanıldığı zeytin karasuyu arıtımında H_2O_2/Fe+2, 15/1 %17,6 KOİ ve %82,5 fenol giderimi sağlanmıştır ve ikinci adım olarak anaerobik arıtım uygulanmış ve bu işlem sonucunda da %64-88 oranlarında KOİ giderim rapor edilmiştir (Amor ve ark., 2015)

1.3.1.1. Adsorpsiyon ile arıtım prosesleri

Adsorpsiyon prosesi, çözeltide çözünmüş olan maddelerin bir ara yüzey üzerinde toplanması esasına dayanmaktadır. Günümüzde yüzey yapıları ve kimyasal özellikleri farklılık gösteren çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan absorbant aktif karbonudur, bunun dışında; doğal zeolit, bentonit, kil ve montmorillonit de literatürde sıklıkla kullanılan absorbantlardır (Stokes ve Evans, 1997).

1.3.1.2. Membran ile arıtım prosesleri

Son dönemlerde membran prosesler; atıksu arıtımında umut vadeden bir arıtma teknolojisidir. Membran proseslerinin avantajları alan ihtiyacının az olması ve kimyasal maddenin kullanılmamasıdır. Bu yöntemler sonucunda atıksu, konsantrat ve permeat gibi iki faza ayrılmaktadır. Arıtım sonrası oluşan konsantratın bertarafı yakma ya da katı atık depolama alanına gönderme ile gerçekleştirilmektedir (Oktav Akdemir ve Özer, 2008). Diğer proseslerle karşılaştırıldığında membran proseslerinin en büyük dezavantajı daha yüksek ilk yatırım ve işletme giderlerine sahip olmalarıdır.

1.3.2. Kombine arıtım prosesleri

Literatürde rapor edilen çalışmalar derlendiğinde; yüksek konsantrasyonda organik kirlilik ve inhibitör maddeler içeren karasuyun arıtımı için farklı proses kombinasyonlarının kullanım gerekliliği ortaya çıkmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda bir prosesin maksimum verim ile çalıştırılabilmesi sonucunda dahi tek başına deşarj kriterlerine ulaşılamamıştır. Bununla beraber özellikle biyolojik sistemler gibi toksik maddelerden daha kolay etkilenen proseslerin verimli çalışabilmeleri için ön arıtım proseslerini içeren kombine sistemlerin daha verimli olacağı belirlenmiştir. Bu nedenle, karasu için kombine prosesler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Zeytin karasuyu arıtımında kombine proseslerin kullanılması ile gerek KOİ gerekse fenolik maddeler gibi çeşitli parametreler bazında daha yüksek verimler elde edilebilmektedir. Zeytin karasuyunun yüksek organik madde içeriği nedeniyle arıtım metodları biyolojik prosesler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bununla birlikte biyolojik arıtım öncesi, bu proseste sorun oluşturabilecek inhibe edici maddelerin ve yüksek askıda katı madde içeriğinin etkin bir ön arıtma metodu ile giderilmesi zorunludur. Ancak yine de deşarj kriterlerini sağlayacak değerlerin elde edilebilmesi için ileri arıtma proseslerinin entegrasyonu gerekebilmektedir. Fakat ileri arıtım yöntemlerinin zeytin karasuyunda kullanılabilirliği; alana uygulanabilirlik, yüksek işletme maliyetleri vb. nedenlerden dolayı kısıtlanmaktadır.

1.4. Zeytin Karasuyundan Yan Ürün Eldesi

Literatür taramaları sonucunda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, karasuyun tek bir proses ile arıtımının mümkün olmadığı görülmektedir. Kombine prosesler ile deşarj standartlarında arıtım gerçekleştirmek ise hem arıtım sırasında oluşan atık çamurun yönetimi hem de maliyet açısından uygun olmadığı tespit edilmektedir. Bu nedenle, son yıllarda zeytin karasuyundan yan ürün eldesi çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Zeytin işleme sırasında oluşan bir diğer atık olan pirinanın yakıt olarak kullanılması gibi zeytin karasuyu da yüksek organik madde ve yüksek antioksidan kaynağı olan fenol içeriği nedeni ile yan ürün eldesinde kullanılmaya başlanmıştır (Petrotos ve ark., 2014).

1.4.1. Zeytin karasuyunun hayvan beslemede yem olarak kullanımı

Zeytin karasuyunun alternatif yem olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar kısıtlı olmakla beraber, yapılan az sayıda çalışmada; kaba yemler ile belirli oranda karıştırılması ile hayvanlar için gerekli olan besin kaynağının karşılanmasına ve hatta hayvanlarda kilo alımına olanak sağladığı rapor edilmiştir (Keser ve Tanay, 2010). Keser ve Tanay (2010) yaptıkları çalışmada; saman, kuru ot ya da zeytin dalları gibi kaba yemlerle karışımın %60'ına kadar zeytin karasuyunun kullanılmasının hayvanların beslenmesine olumlu yönde katkı sağlandığını belirtmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada; kuru ot ile karıştırılan karasuyun yem olarak kullanması ile, sadece kuru ot ile beslenen koçlarla karşılaştırıldığında; kuru madde sindirilebilirliğinin %13, organik madde sindirilebilirliğinin ise %8 oranında arttığı belirlenmiştir (Verna ve ark., 1988). Literatürde yapılan çalışmalar kısıtlı olmakla beraber; çevreye bırakıldığında yüksek kirliliğe sebep olan, arıtımı oldukça maliyetli zeytin karasuyunun çevreyi kirletmeden yüksek katma değere sahip hayvan yemi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

1.4.2. Zeytin karasuyundan polifenol ve hidroksitirosol geri kazanımı

Fenolik bileşiklerin zeytin karasuyundaki en önemli toksisite kaynağı olduğu ve karasuyun mikrobiyal degredasyonunu kısıtladığı bilinmektedir (Ena ve ark., 2012). Ayrıca, fenolik türevler, zeytin karasuyunun arıtılması en zor yan ürünü olarak kabul edilmektedir (Kontos ve ark., 2014). Bununla birlikte, zeytin karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerin güçlü antioksidant özellikleri keşfedildiğinden beri, karasudan fenolik türevlerin geri kazanımı çalışmaları hız kazanmıştır (Sklavos ve ark., 2015).

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zeytin karasuyunun farklı kimyasal yöntemlerle arıtımı literatürde rapor edilmiştir. Çelikkalkan ve Ela (2002), zeytinyağı üretim prosesi atıksularının fizikokimyasal ön arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada koagülant olarak $FeSO_4$, $FeCl_3$, alumun yanında asit kraking yöntemi de uygulanarak karasuyun KOİ giderim verimini incelemişlerdir. Bu yöntemlerin sonuçları karşılaştırılarak, KOİ giderimi bazında fenton prosesi öncesi asit kraking prosesinin seçilmesi uygun bulunmuştur. Fenton oksidasyonunda optimum dozajlar Fe^{+2} için 4500 mg/L, H_2O_2 için 3000 mg/L ve pH 4 olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu sonunda % 91 KOİ giderim verimi rapor edilmiştir. Meyssami ve Kasaeian (2005) çitosan kullanarak hava flotasyonu ile arıtılabilirlik ile ilgili bir çalışma rapor etmişlerdir. Hava flotasyonu deneyleri, 100 ppm çitosan konsantrasyonu, 45 saniye havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH 6 ve 20°C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiş ve %95 oranında KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Kiril ve ark., (2008) yaptıkları çalışmada, evsel atıksularla birlikte karasu numunesinin fizikokimyasal arıtmadan sonra arıtılabilirliğini tespit etmeyi amaçlamışlardır. Farklı koagülant dozlarında AKM, KOİ ve fenol parametreleri bazında giderim verimleri elde edilmiş, her bir koagülant için optimum doz belirlenmiştir. Koagülant denenmelerinden sonra elde edilen verimler; 6000 mg/L $Ca(OH)_2$ dozunda %86 AKM, %80 KOİ ve %85 fenol; 8000 mg/L alüm dozunda %87 AKM, %69 KOİ ve %74 fenol; 8000 mg/L demir (III) klorür dozunda %91 AKM, %80 KOİ, ve %79 fenol olarak rapor edilmiştir. Ginos ve ark., (2006)'nin gerçekleştirdiği çalışmada, karasu numunelerinde demir sülfat/katyonik polielektrolit ve kireç/katyonik polielektrolit ile kimyasal arıtma gerçekleştirilmiş ve %25 KOİ'de, %55 toplam fenolde giderim sağlanmıştır. Organik madde giderim veriminin arttırılması amacıyla fenton prosesinin denendiği bir çalışmada, KOİ giderim verimi %60'a kadar çıkmıştır (Kılıç ve ark., 2009). Karasuyun kimyasal proseslerle arıtımının incelendiği çalışmalarda, KOİ bazında %26 (Oktav ve Şengül, 2000) ve %38 (Oktav ve ark., 2003); AKM parametresi bazında ise %28 (Lolos ve ark., 1994) ve %39 (Oktav ve Şengül, 2000) aralığında arıtım verimleri rapor edilmiştir. Koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme prosesi sonrasında %38 KOİ gideriminin yanında %79 AKM ve %23 yağ giderimi rapor edilmiştir. Inan ve ark., (2004) yaptığı çalışmada; pH 4,64, 8,5 g/L KOİ, 1,78 g/L AKM karakteristik özelliklere sahip karasu numunesi kullanmışlardır. 12 V elektrik geriliminde 10 dakika elektrokoagulasyon uygulanması sonucunda %96 renk giderimi, %57 KOİ

giderimi rapor etmişlerdir. Chatzisymeon ve ark., (2009) oksidasyon ve gelişmiş oksidasyon proseslerinin karasu üzerinde etkisini inceledikleri çalışmalarında 43 A*h/L, 80 derece ve 5 mM NaCl işletme koşullarında % 40 - 60 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Khoufi ve ark., (2009) pıhtılaşma ve çökelme işlemleri uygulamasında 4 ve 8 saat işletme sürelerinde monofenolik bileşikler %95 ve %50 KOİ giderimi rapor edilmiştir. Ozonlama prosesinin karasu numunesinde denenmesi sırasında pH 5, sıcaklık 20°C, O_3 konsantrasyonu 23 g/N*m^3 işletme koşullarında %90 fenolik bileşiklerin giderimi elde edilmiştir (Chedeville ve ark., 2009). Yüksek KOİ ve AKM yüküne sahip karasuda kimyasal arıtma sonucu elde edilen giderim verimleri, bu prosesleri takiben kullanılacak diğer biyolojik arıtma sistemlerinin verimli olarak çalışabilmesi için yeterli olmamaktadır. Ayrıca oluşan yüksek miktardaki kimyasal çamur diğer önemli bir sorundur. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım proseslerine literatürden diğer örnekler Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım prosesleri

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Referans
Kimyasal çöktürme prosesi	$Ca(OH)_2$ eklenmesi		%26 KOİ ve %39 AKM giderimi	Oktav ve Şengül, 2000
	$Ca(OH)_2$ eklenmesi		%28 AKM, %77 yağ-gres giderimi	Lolos ve ark., 1994
Koagülasyon+ floklaştırma+ çökeltim prosesleri	HCl ve $Ca(OH)_2$ ilavesi, pH 2 ve pH 10	57 g/L KOİ, 13 g/L AKM, 1,4 g/L Yağ-gres	%38 KOİ, %79 AKM ve %23 yağ-gres giderimi	Oktav ve ark., 2003
Elektro-koagulasyon prosesi	10 dk uygulama süresinde 12V kullanımı	48,5 g/L KOİ, 1,78 g/L AKM, pH=4,6	%96 renk giderimi, %57 KOİ giderimi	Inan ve ark., 2004
Hava flotasyonu	100 ppm çitosan konsantrasyonu, 45 sn havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH 6 ve 20°C		%95 oranında KOİ giderimi	Meyssami ve Kasaeian 2005

Çizelge 2.1.'in devamı

Elektrofenton + asit kraking prosesi	Fe^{+2} için 4500 mg/L, H_2O_2 için 3000 mg/L ve pH 4		% 91 KOİ giderimi	Çelikkalkan ve Ela, 2002
Oksidasyon ve gelişmiş oksidasyon prosesleri	43 A*h/L, 80 derece ve 5 mM NaCl kullanımı	47 g/L KOİ, 16,9 g/L TOK, 8,1 g/L fenol	% 40- 60 KOİ giderimi	Chatzisymeon ve ark., 2009
Oksidasyon prosesi	pH=4,3 400 mg/L çitosan dozunda	3700 mg/L KOİ 1/10 oranında seyreltilmiş	Fentonda 85%; elektro-fentonda 95% organik madde giderimi, AKM %81 giderimi	Rizzo ve ark., 2008
Elektrofenton prosesi	Pıhtılaşma ve çökelme işlemleri uygulama süresi 4 ve 8 saat	85-95 g/L KOİ, 17-21 g/L BOİ, 11-19 g/L AKM, 9,9-12,1 g/L T-fenol	monofenolik bileşikler %95 ve %50 KOİ giderimi	Khoufi ve ark., 2009
Ozonlama prosesi	pH 5, T 20°C, O_3 konsantrasyon 23 g/Nm^3	8000 mg/L KOİ	%90 fenolik bileşiklerin giderimi	Chedeville ve ark., 2009

Çizelge 2.1.'de derlenen çalışmalardan görüldüğü üzere fizikokimyasal yöntemlerle fenolik bileşiklerde ve renk parametresinde önemli giderim verimleri elde edilmektedir.

Zeytin karasuyunun seyreltilerek elektroliz prosesine tabii tutulduğu bir çalışmada, yaklaşık 60 dakikada %90 toplam organik karbon giderimi ve %99 oranında toplam fenol giderimi gerçekleştiği belirlenmiştir (Oktav ve Özer, 2002). Bu giderim oranı oldukça tatmin edici sonuçlar sağlayabilir, fakat analize başlama aşamasında atıksuyun seyreltilmesi bir dezavantaj olarak görülmektedir. Anot elektrotta titanyum ve platinyumun, katot elektrotta çeliğin kullanıldığı bir çalışmada 1 ve 10 saat elektroliz uygulanmış ve uygulama sonucunda sırasıyla KOİ gideriminde %41 ve %93, TOK gideriminde %20 ve %81, toplam fenol gideriminde ise %50 ve %99 verimleri rapor edilmiştir (Şengül ve ark., 2002). Bu çalışmanın sonucunda elektrohidroliz süresinin artışıyla giderim verimin artışı arasında doğru orantı olduğu tespit edilmektedir. Titanyum, tantal, platinyum ve iridyum karışımının anot olarak kullanıldığı bir çalışmada proses

süresinin 8 saat olarak işletilmesiyle %71 KOİ giderme verimi belirlenmiştir (Giannis ve ark., 2007). Elektrokimyasal yöntemlerinin karasudaki kirleticiler üzerinde etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise; kimyasal madde olarak H_2O_2 ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. Analiz sonucunda %62-86 KOİ giderim verimi elde edilirken, yağ-gres ve bulanıklık parametrelerinin tamamı giderilmiştir. Elektrokimyasal yöntemin uygulandığı bir araştırmada sıcaklık 20 derecede sabit tutulup, pH 5,5 seviyesine çıkarılmıştır. 20-75 mA cm gerilim yoğunluğunda başlangıç KOİ konsantrasyonu 45 g/L olan numunede 2 saat elektrohidroliz sonucunda %62-86 KOİ giderimi ve yaklaşık %99 oranında yağ gres giderim verimi rapor edilmiştir (Tezcan Ün ve ark., 2008). Ayrıca fenolik bileşiklerin tamamının giderildiği gözlenmiş, %99 oranında ise bulanıklık ve yağ-gres giderim verimleri sağlanmıştır (Tezcan Ün ve ark., 2008). Karasuyun alüminyum ve demir elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtıldığı bir çalışmada, demir elektrot ile yürütülen çalışmada %55 lignin, %80 fenol, %40 KOİ ve %80 renk giderimi; alüminyum elektrotla yürütülen çalışmada ise %49 lignin, %70 fenol, %35 KOİ ve %90 renk giderimi elde edilmiştir (Uğurlu ve ark., 2006). Demir elektrodun alüminyum elektroda göre lignin, fenol ve KOİ üzerinde daha fazla etki ettiği gözlenmiştir. 1300 mg/L KOİ içeriğine sahip karasu numunesinde anot olarak Ti/IrO_2 kullanıldığı elektroliz çalışmasında, 5 mM NaCl varlığında ve 80°C sıcaklıkta %30 KOİ giderimi, renk ve fenolik birleşiklerin tamamında giderim elde edilmiştir (Chatzisymeon ve ark., 2009). Bu çalışmada kullanılan karasu diğer karasu numuneleriyle karşılaştırıldığında KOİ miktarı düşük olmasına rağmen deşarj standartlarını sağlayamamaktadır. Karasuyun elektroliz prosesiyle arıtımın mümkün olduğunu araştıran Belaid ve ark., (2013) 3,5 A/dm^2 gerilim altında ve 10 saat işletme süresinde arıtım gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda yaklaşık %90 renk giderimi, %55 KOİ ve TOK, %60 toplam fenol giderimi rapor edilmiştir.

Karasuyun biyolojik yöntemlerle arıtımının litaratür taraması sonucunda elde edilen sonuçları ise Çizelge 2.2.'de gözlenmektedir. Karasuyun aerobik olarak arıtıldığı bir çalışmada; bir günlük bekleme süresinde %80 KOİ giderimi elde edilmiştir (Laboratuvar koşullarında ve özel bakterilerin kullanımıyla). Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, saf oksijen kullanılması veya %20-25 gibi verimli difüzörler gerektiği belirlenmiştir (Oktav ve Şengül, 2003). Karasuyun Geotrichum, Candidatropicalis ve Aspergillus mikroorganizmalarıyla aerobik arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada KOİ de ve polifenollerde farklı giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ deki giderim verimleri sırasıyla %52,5, %55 ve %62,8 ve polifenollerdeki giderim oranları ise %46,6 (Geotrichum sp.), %44,3 (Aspergillus sp.) ve %51,7 (C. tropicalis) olarak gerçekleştiği

rapor edilmiştir (Fadil ve ark., 2003). Karasuyun aerobik arıtımının denendiği başka çalışmada ise, KOİ'de %85-90 ve fenolik madde miktarında ise %80-90 oranlarında giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Başlangıç çKOİ 50,72 g/L, pH 5,1, AKM 59,69 g/L dir. Bu çalışma laboratuvar ve pilot ölçekte gerçekleştirilmiştir (Tziotzios ve ark., 2007). Zeytin karasuyunun biyolojik arıtılabilirliğinde ardışık kesikli reaktörlerin veriminin incelendiği bir çalışmada; farklı organik yükleme hızlarında (0,08, 0,1, 0,19 ve 0,69 mg KOİ/ mg UAKM*gün) KOİ ve toplam fenol giderim verimleri belirlenmiştir. Uygulanan tüm organik yükleme hızlarında yaklaşık %90 KOİ ve %60 toplam fenol giderimi olduğu rapor edilmiştir (Chiavola ve ark., 2014). Ancak bu organik yüklemeler yüksek seyrelme oranlarının uygulanmasını gerektirir.

Ammary (2005), anaerobik prosesi kullandığı çalışmasında arıtımın sağlanması amacıyla optimum şartları oluşturmak için; nütrient eklemesi ve pH ayarlanması yapılmış ve KOİ parametresinde ortalama %70 giderim sağlanmıştır. Oz ve Uzun (2015), ultrases ön arıtımı ile anaerobik proseslerde kontrol reaktörüne göre %20 daha fazla biyogaz ve metan üretimi rapor etmişlerdir (Çizelge 2.2.). Azbar ve ark., (2008), karasuyun diğer zirai atıklarla karıştırılıp nütrient ve pH ayarlamasıyla KOİ giderimi amaçlanmış ve bu verim %75-90 arasında olduğu rapor edilmiştir. Martinez-Garcia ve ark., (2008), tarafından yapılan bir başka çalışmada ön arıtım olarak aerobik proses seçilmiş ve zeytin karasuyuyla uygulama yapılmıştır. Batch reaktörde 30°C'de 12 gün süresince C.tropicalis kültürü uygulamıştır. Bu çalışmada, reaktörü sabit yataklı olarak 37°C' de ve 11-45 gün arasında değişen hidrolik bekletme süresinde çalıştırmıştır. aerobik ön arıtma ile anaerobik arıtmanın kombine halde uygulanmasında %51 oranında fenol bileşiklerinde, %85 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Ön arıtım prosesi olarak aerobik arıtımın seçildiği çalışmada 1,2 kg/L KOİ ve 8,04 g/L toplam fenol içeren karasu numunesi kullanılmıştır. Gonzales ve Cuadros (2015), aerobik ön arıtım prosesinde ilk günün sonunda %56 polifenol giderimi olduğunu ve 7. günün sonunda giderimin %90' a ulaştığı belirtmişlerdir. 40 gün süren çalışma sınucunda optimum havalandırma süresi 5 gün olarak belirlenmiş ve 5. gün polifenol gideriminin %78 ve tKOİ gideriminin %65 olduğu rapor edilmiştir. Gannoun ve ark., (2016) zeytinyağı fabrikası ve mezbaha atıksularının birlikte anaerobik arıtımını incelemişlerdir. Kullanılan %40 karasu numunesi ve %60 mezbaha atıksu numunesi olmak üzere homojen karışım sağlanmıştır. Kullanılan numunelerin özellikleri karasu için; pH 5,16, AKM 6,5 g/L, KOİ 110±5 g/L ve fenol 4,7 g/L mezbaha atıksu için; pH 7,5, AKM 0,5 g/L, KOİ 6±1,5 g/L ve fenol 0 g/L'dir. 2 L sürekli akışlı anaerobik filtrede işletme koşulları; optimum organik yükleme oranı 8,2 g KOİ/L ve 55°C de olarak

belirlenmiştir. %80 KOİ giderimi ve 0,52 L/g KOİ biyogaz eldesi rapor edilmiştir.

Çizelge 2.2. Karasuyun biyolojik proseslerle arıtım teknolojileri

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Anaerobik Arıtım	%90 KOİ giderimi için 25 çürütme günü, Seyreltme, nütrient ilavesi ve alkalinite ayarlama	97 g/L KOİ, 30,6 g/L BOİ, 182 mg/L T-fenol, 26 g/L TAKM	%60-80 KOİ giderimi için 2-5 çürütme günü	Ammary, 2005
Aerobik Arıtım	Kompostlama yöntemi denenmiş, 1/10 oranında evsel atıksuyla seyreltip, T=180°C P=7 MPa	35-110 g/L $BOİ_5$, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM		Paraskeva ve Diamadopo-ulos, 2006
Karıştırma ve çürütme	Atıkların birleştirilmesiyle nütrient ve pH ayarlaması, diğer zirai atıklar ile birlikte kullanımı	pH4,8, 100 g/L KOİ, 16 g/L AKM, 4,1 g/L T-fenol	%75-90 KOİ giderimi	Azbar ve ark., 2008
Anaerobik Arıtım	Düşük frekanslı ultrases ön arıtımı	pH=5,14, 40,51g/L KOİ, 12,59g/L AKM, 5,06g/L T-fenol	%20 daha fazla biyogaz ve metan üretimi	Oz ve Uzun, 2015
Anaerobik Arıtım	Karasu numunesi ve mezbaha atıksu numunesi %40, %60 olarak karıştırılması, organik yükleme oranı 8,2 g*KOİ/L ve 55°C	Karasu; pH 5,16, 6,5 g/L AKM, 110±5 g/L KOİ ve 4,7 g/L fenol; mezbaha atıksuyu pH 7,5, 0,5 g/L AKM ve 6±1,5 g/L KOİ	%80 KOİ giderimi ve 0,52 L/g*KOİ biyogaz eldesi	Gannoun ve ark., 2016 (baskıda)

Biyolojik arıtma çalışmalarında; organik madde gideriminde iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen, bu proseslerle deşarj standartlarının sağlanması mümkün görünmemektedir. Ayrıca organik yükleme, biyolojik sistemler için kabul edilebilir aralıklarda olmalıdır. Bu nedenle, biyolojik arıtım prosesleri öncesi; karasuda ön arıtım yapılması veya gerekli organik yüklemeyi sağlamak için seyreltme uygulanması

gerekmektedir. Özellikle aerobik sistemlerde çok yüksek seyrelme oranlarının gerekmesi, bu prosesin karasu için uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

Literatürde karasuyun arıtımında denenen kombine metotlar ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.3.'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan kombine prosesler

Arıtım Yöntemi	Koşullar	Atıksu Karakterizasyonu	Verim	Referans
Fiziksel Ön Arıtım + Anaerobik Arıtım	Sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon, ultrafiltrasyon prosesleri denenmesi		Ultrafiltrasyon prosesiyle %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi, ön arıtımlı anaerobik arıtmada, %64-85 KOİ giderimi	Beccari ve ark., 1999
H_2O_2/UV, Fentonprosesi Foto-Fenton prosesi, Anaerobik Arıtım		pH=12,6, 2,2-2,5 g/L KOİ, 1,45-1,52 g/L $BOİ_5$, l,2 g/L T-fenol, 8,16 g/L TKM, 2,01 g/L TUKM	İleri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi	Benitez ve ark., 2001
Kimyasal Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Kimyasal oksidasyon olarak fenton ve ozonlama kullanımı		Aerobik biyolojik arıtma ile %70 KOİ ve %90 fenol giderimi	Beltran Heredia ve ark., 2001
Kimyasal Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Biyolojik arıtmada Aspergillusniger bakterisi kullanımı	2,9 g/L KOİ	%41 fenol ve %70 KOİ giderimi	Kotsou ve ark., 2004
İleri Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Fenton prosesi ve biyolojik arıtımın uygulanması		Fenton prosesi ile %60 fenol ve %23 KOİ giderimi, Aerobik arıtım ile %86 KOİ ve %70 fenol giderimi	Bettazzi ve ark., 2006

Çizelge 2.3.'ün devamı

Elektro-Fenton+ Sedimentasyon+ Anaerobik Arıtım	Toksisitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansı arttırılması	112,5 g/L KOİ, 19,25 g/L BOİ, 11,75 g/L T-fenol, 59 g/L TAKM, 12g/L yağ	Elektro-Fenton ve sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi	Khoufi ve ark., 2006
Fiziko-elektrokimyasal Arıtma+Anaerobik Arıtım		pH=5,2, 174 Renk, 36,9 g/L KOİ, 12,5 g/L BOİ, 224 NTU Bulanıklık, 2,22 g/L Ortodifenoller	Elektrokimyasal arıtma ile %43 KOİ, %90 renk, %76 fenol, %75 bulanıklık, %71 AKM oranlarında giderimi, anaerobik arıtma ile %70 KOİ giderimi	Khoufi ve ark., 2007
Aerobik Arıtım + Anaerobik Arıtım	5 günlük aerobik arıtım sonrası anaerobik arıtım	KOİ substrat (kg/kg TS)=1,20 Toplam fenol (gr/kg TS)=14	%90 fenol, %65 KOİ giderimi	Gonzalez ve Cuadros, 2015
Fotokatalitik oksidasyon (TiO_2 ile) + Biyolojik Arıtım	nano $TiO_2/H_2O_2/UV$	pH=4.5±0.1 16,5±0,6 g/L KOİ, 135,8±7,2 mg/L T-fenol,	%31 fenol, %38 KOİ giderimi	Nogueira ve ark. 2015
Kimyasal oksidasyon + Anaerobik Arıtım	H_2O_2/Fe^{+2}, 15/1	92,5 g/L KOİ, 67,5 g/L AKM, 32,1 g/L BOİ, 2,1 fenol	oksidasyon ile %17,6 KOİ ve %82,5 fenol giderimi, anaerobik ile %64-88 KOİ giderimi	Amor ve ark., 2015

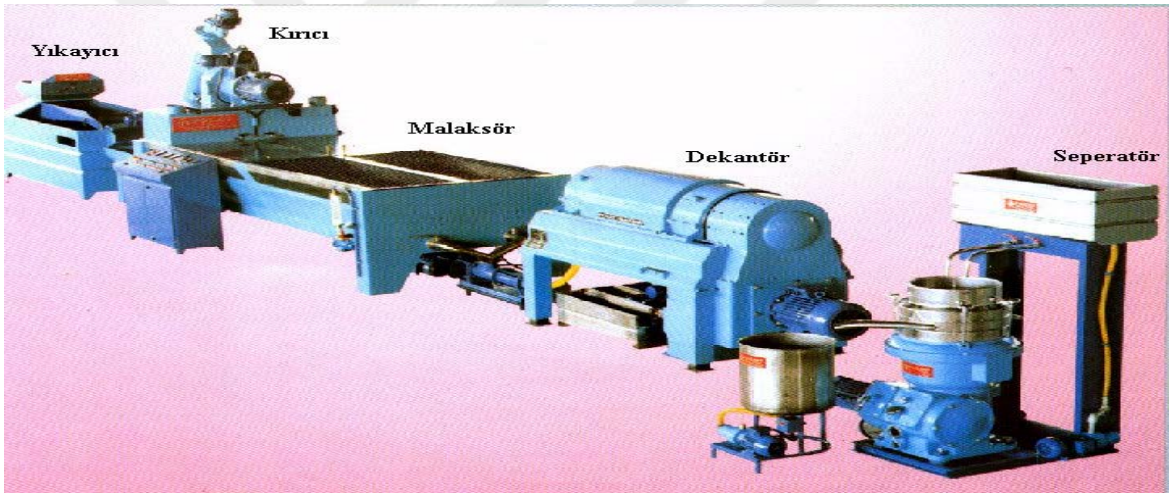
Literatürde zeytin karasuyundan fenolik türevlerin geri kazanımına yönelik farklı prosesler denenmiştir. Soğuk kristalleştirme metodu ile zeytin karasuyunda bulunan fenolik türevlerden biri olan Ferulik asidin geri kazanıldığı bir çalışmada; silindirik paslanmaz çelik bir yüzey kullanılarak 50 ile 60°C'de 3 g/L ferulik asit geri kazanıldığı rapor edilmiştir (Kontos ve ark., 2014). Entegre membran sistemlerinin fenolik türevlerin

geri kazanımındaki potansiyelinin incelendiği bir çalışmada ise mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon prosesleri denenmiştir. Zeytin karasuyu doğrudan mikrofiltrasyona tabi tutulmuş ve bu basamakta başlangıç polifenol konsantrasyonunun %78'i çıkış suyunda geri kazanılmıştır. Mikrofiltrasyon çıkış suyu nanofiltrasyona tabii tutulduğunda ise hemen hemen tüm polifenoller geri kazanılmıştır (Garcia-Castello ve ark., 2010). Güneşle arıtımın ilk defa kullanıldığı bir çalışmada; izolasyonlu bir güneş arıtma sistemi kullanıldığında; zeytin karasuyunun daha kısa sürede susuzlaştırıldığı, bununla beraber başlangıç toplam fenol konsantrasyonun %4'ünün geri kazanıldığı rapor edilmiştir (Sklavos ve ark., 2015). Zeytin karasuyundan hidroksitirosol, tirosol ve toplam fenol'ün geri kazanımında sıvı sıvı ekstraksiyon metotlarının araştırıldığı bir çalışmada; etil asetatın, dietil eterin ve kloroform ve izopropil alkolden oluşan bir karışımın ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Ekstraksiyon verimleri ve antioksidant geri kazanım verimleri göz önünde bulundurulduğunda, en iyi organik çözücünün etil asetat olduğu tespit edilmiştir. Etil asetatın kullanıldığı ekstraksiyon ile 1 m^3 zeytin karasuyundan; 0,274 kg hidroksitirosol, 0,062 tirosol ve 3,44 kg toplam fenol'ün geri kazanılabileceği rapor edilmiştir (Kalogerakis ve ark., 2013). Polifenollerin ayrılması için mikrofiltrasyon ön arıtımlı santrifüj işleminin kullanıldığı bir çalışmada, 50 nm gözenekli membrana göre 200 nm gözenekli membranda göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Petrotos ve ark., 2014).

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Atıksu Temini

Çalışmada kullanılan karasu numuneleri üç fazlı sistemin (yağ, karasu ve pirina oluşum) kullanıldığı Tariş Zeytinyağı işletmesinden kompozit olarak alınmıştır. Bu sistemde yağ, karasu ve pirina oluşmaktadır. Tesiste işlenen zeytin miktarının; %25' i kadar pirina, %20' si kadar yağ ve %25' i kadar karasu oluşmaktadır TARİŞ Geyikli Zeytin İşleme Fabrikası 100 ton/gün zeytin işleme kapasitesine sahiptir. Yılda 3 aylık sezonda çalışan zeytin işleme tesisinde oluşan karasu miktarı günlük 100 ton civarındadır. İşletmenin üretim akış şeması Şekil 3.1.'de verilmiştir. Zeytin kabul alanı Şekil 3.2. de ve numune alınan nokta Şekil 3.3.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. İşletmenin üretim gerilim şeması

Zeytin fabrikaya ham olarak gelir, gelen zeytin temizleme işlemine tabi tutulur (Şekil 3.2.) ve içindeki yapraklar, yabancı maddeler uzaklaştırıldıktan sonra yıkanır. Temiz hale gelen zeytin kırıcıya iletilir ve yüksek bir devirle dönen kırıcıda kırılır. Kırılıp hamur haline gelen zeytin yoğurucuya alınır. Yoğurulan hamur dekantöre gelir ve santrifüjleme işlemi gerçekleştirilir. Birbirine karışmayan sıvılar ile katı maddeleri özgül ağırlıkları arasındaki farktan yararlanarak yağ + karasu ve pirina gibi farklı fazlara ayırır. Ayrıştırma sonucu elde edilen yağlı sıvı ise seperatöre gönderilir. Dönen plakaların santrifüj etkisi ile yağ, su ve tortu maddeleri birbirinden ayrılarak ham zeytinyağı elde edilir. Elde edilen bu ham zeytinyağı filtre edilerek kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 3.2. Zeytin kabul alanı



Şekil 3.3. Numune alım noktası

3.2. Karakteristik Analizleri

Atıksu karakterizasyonunu belirlemek ve arıtım metodlarını kontrol etmek amacıyla çeşitli parametrelere (Çizelge 3.1.) bakılmıştır. Alınan sonuçlar doğrultusunda karasuyun

karakterizasyonu değerlendirilmiş olup diğer aşamalara geçiş sağlanmış ve diğer aşamalardaki elde edilen giderimler değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.1. Karakterizasyon analizlerinde kullanılan metotlar ve cihazlar

Parametre	Kullanılan Örnek	Metot	Kullanılan Cihaz
pH	Atıksu	4500-H B Metot Electrometric (APHA, AWWA-WPCF-1992)	ORION SA 520 pH metre
AKM	Atıksu	Standart Metot-2540-D	-
İletkenlik	Atıksu	2510 B Metot (APHA, AWWA-WPCF-1992)	ORION SA 520 cond metre
KOİ, çKOİ	Atıksu	5220 D Metot, Kapalı Reflux, Kolorimetrik, (APHA, AWWA-WPCF-1992)	DR5000 Spektrofotometre
BOİ5	Atıksu	Standart Metot -5210-B (APHA, AWWA-WPCF-1992)	ORION SA 520 DO metre
Renk	Atıksu	Standart Metot – 2120 - C-(APHA, AWWA-WPCF-1992)	DR5000 Spektrofotometre
Sülfat	Atıksu	LCK 153 (40-150mg/L SO4-2)	DR5000 Spektrofotometre
Nitrojen	Atıksu	LCK 339 (1-50mg/L NO3)	DR5000 Spektrofotometre
UYA	Atıksu	GC	GC/FID dedektör
TKM	Çamur/ Atıksu	Standart Metot-2540-B	-
TUKM	Çamur/ Atıksu	Standart Metot-2540-E	-

3.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) deneyi

Kalibrasyon eğrisinin oluşması için kullanılacak olan KHP (Potasyum Hidrojen Fitalat) kimyasalından 0,4250 gr 110^{o}C' de kurutulmuştur. Desikatörde soğutulduktan sonra 500 mL' lik balon jojeye aktarılmıştır ve üzeri saf su ile 500 mL hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon çözeltisinin teorik KOI değeri 1000 mg/L'dir. 100-500 mg/L KOI arasındaki yüksek konsantrasyona sahip numuneler için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyonun yapıldığı 13x100' lik deney tüplerine 2,5 mL farklı konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltisi, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asitten ilave edilmiştir. Ayrıca şahit numune 2,5 mL safsu, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asit ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tüpler termoreaktör 148^{o}C' de 2 saat yakıldıktan sonra karanlık bir ortamda soğumaya bırakılmıştır. Spektrofotometre de tek dalga boyunda 600 nm'de şahit numuneye karşı okunmuş ve değerlerin ortalamaları alınarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Zeytin karasuyunun KOI değeri yüksek olduğundan ve anaerobik arıtım için belirleyici parametre olmasından dolayı hatalı ölçümü önlemek için tüm analizlerde çok sayıda deney yapılmıştır. 13x100' lük deney tüplerine kalibrayon aralığına uygun seyreltilmiş 2,5 mL karasu numunesi, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfirik asit ilave edilmiştir. Ayrıca 2,5 mL safsu, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asit ile şahit numune hazırlanmıştır. Hazırlanan tüpler termoreaktörde 148^{o}C'de 2 saat yakıldıktan sonra karanlık ortamda soğumaya bırakılmıştır. Spektrofotometre de tek dalga boyunda 600 nm'de önce şahit numuneye karşı okunarak elde edilen absorbans değerlerinin ortalaması alınmıştır. Elde edilen ortalama absorbans değeri belinmiş olan kalibrasyon denkleminde yerine konularak hesaplanmıştır.

3.2.2. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) deneyi

Analize başlamadan 24 saat önce seyreltme suyu için kullanılacak çeşme suyu bir hava pompası kullanılarak havalandırılır. Seyrelme suyu 24 saatin sonunda hazırlanır. 1 L safsu başına; 1 mL fosfat tamponu çözeltisi, 1 mL magnezyum sülfat ($MgSO_4$), 1 mL kalsiyum klorür ($CaCl_2$), 1 mL demir III klorür ($FeCl_3$), 1 mL sodyum sülfit (Na_2SO_3) (günlük hazırlanır) ve nitrat girişimini önlemek için 1 mL Aliltüyolüre çözeltileri havalanan kabın içerisine ilave edilir ve havalandırmaya devam edilir. Standart aşılama maddesi, çöktürülmüş ve 20°C' de 24 ile 36 saat saklanmış evsel atıksudur. Genellikle kullanılan aşı miktarı 2 mL' dir. Aşı, alındıktan sonra 24 saat içinde kullanılmalıdır. Aşı

numunesi; kullanılıncaya kadar sürekli havalandırılmalıdır. Analizden hemen önce havalandırma durdurulup aşı numunesi çökeltilir. Aşılama için üstteki çözünmüş ve kolloidal kısım kullanılır. Seyreltme suyu ve aşının hazırlanma aşamaları bittikten sonra şahit için BOI şişesinin ağzına kadar seyreltme suyu doldurulur. Örneğin analizi yapılacak olan BOI şişesine 2 mL aşı, Çizelge 3.2. de göre seyrelmiş karasu numunesi ve üzeri şişenin ağzına kadar seyreltme suyu ile tamamlanır ve Sartorius Professional Meter PP-50 markacihazda çözünmüş oksijen probuyla ölçüm yapılır. 5 gün süresince hava kaparcığı kalmayacak şekilde kapakları kapatılıp 20 ^{o}C'ye ayarlanan inkübatöre kaldırılır. 5. günün sonunda yeniden çözünmüş oksijen probuyla ölçüm yapılır. Okunan değerler Denklem [(3.1.)] de yerlerine konularak $BOİ_5$ hesabı yapılır.

$$BOI\ (mg/L) = \frac{(D1-D2) - (B1-B2) * f}{V_{numune}/330mL} * \text{Seyreltme Faktörü} \qquad (3.1.)$$

D1 : Numunenin hazırlandıktan 15 dakika sonraki çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

D2 : Seyreltik numunenin 5. gün sonundaki çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

B1 : Aşının birinci gün çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

B2 : Aşının beşinci gün çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

f : Numunedeki aşı yüzdesinin, aşı kontrolündeki aşı yüzdesine oranı

Çizelge 3.2. Numunenin tahmini BOİ'sine göre seçilmesi gereken seyreltme oranları

Beklenen BOİ değeri aralığı, mg/L	300mL'lik BOİ şişesine konulacak numune miktarı, mL
3000-10500	0,2
1200-4200	0,5
600-2100	1
300-1050	2
120-420	5
60-210	10
30-105	20
12-42	50
6-21	100
0-7	300

3.2.3. Askıda katı madde (AKM) deneyi

Etüvde 1 saat 105°C' de sabit tartıma getirilen filtre kağıdı hassas terazide tartılır. Hacmi belirlenen seyrelmiş olan karasu numuensi süzme sistemindeki filtreden geçirilir. Süzme izşlemi tamamlandıktan sonra pens yardımıyla filtre kağıdı alınır ve 105°C' de etüvde 1 saat kurutulur. Kurutulan filtre kağıdı desikatörde soğutulur. Filtre kağıdı hassas terazide tartılır. Gerekli hesaplama yapılarak AKM miktarı mg/L olarak hesaplanır.

3.2.4. Toplam katı madde (TKM)/ toplam uçucu katı madde (TUKM) deneyi

Analizde kullanılacak olan porselen dishler kül fırınında 20 dakika 550°C' de sabit tartıma getirilir. Sabit tartıma getirilen dishler hassas terazide darası alınır. Hacmi belirlenen karasu numunesinden dish içine konulur. 150°C' de ısıtıcı tablada sıvı faz buharlaştırılır. 105°C' de etüvde 1 saat kurutma işlemi gerçekleştirilir. Etüvden alınan porselen dishler desikatörde soğutulur. Soğuyan dishler hassas terazide tartılır. Bu tartım sonucu gerekli hesaplamalar yapılır ve TKM değeri mg/L cinsinden hesaplanır. Tartım sonrasında 550°C' de kül fırınında 20 dakika yakılır. 20 dakikanın sonunda porselen dishler desikatöre soğuması beklenir. Soğuyan dishler tartılır ve gerekli hesaplamalar sonucunda TUKM mg/L cinsinden hesaplanır.

3.2.5. pH Ölçümü

Analizler Sartorius Professional Meter PP-50 marka pH ölçer probu ile yapılmıştır.

3.2.6. Renk ölçümü

Analizler DR 5000 Spektrofotometre cihazında 465 nm dalga boyunda blanke karşı okunmuştur. Ayrıca 200-500 nm dalga boyları arasında da renk taraması gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Uçucu yağ asitleri

Uçucu Yağ Asidi ölçümleri; Agilent 7820A model FID detektörlü bir gaz kromotografi (HP FFAP Innowax 25 m x 0.25 mm x 0.50 mm) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.3. Çamur Karakteristikleri

Asidifikasyon reaktörlerinde kullanılacak aşı çamuru, bir Maya Endüstrisi'nde bulunan asidifikasyon reaktöründen alınmıştır. Kullanılan aşı çamurunun özellikleri, toplam katı madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) parametreleri ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Anaerobik arıtımda kullanılan asit çamuru karakteristiği

Numune	TKM, g/L	TUKM, g/L
Aşı Çamuru	160	59

3.4. Atıksu Karakteristikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere TARİŞ zeytin yağı üretimi tesisinden kompozit olarak alınan numune değerleri Çizelge 3.4.'te verilmiştir. Kompozit numuneler homojen bir şekilde karıştırılarak tek bir numune elde edilmiştir. Elde edilen numunenin karakteristik özellikleri ise Çizelge 3.5.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Tariş Zeytin işleme fabrikasından alınan 2 saatlik kompozit numune değerleri

Parametre	Birim	09:00	11:00	13:00	15:00
pH		5,042	5,035	5,062	5,059
İletkenlik	µs/cm	15180	16640	16760	16200
Renk	PtCo	62000	65500	63500	61500
AKM	mg/L	17000	21500	19500	20500
tKOİ	mg/L	103353	119571	118799	117254
çKOİ	mg/L	61139	68089	56350	55115
TKM	mg/L	58160	58400	56800	53920
TUKM	mg/L	40440	38000	36800	37120

Çizelge 3.5. Kompozit numunelerden elde edilen karışım numune değerleri

Parametre	Birim	Değer	Std. sapma
pH		5,0495	0,167
İletkenlik	µs/cm	16195	1515
Renk	PtCo	63125	10872
AKM	mg/L	19625	2195
tKOİ	mg/L	114744	10028
çKOİ	mg/L	60173	11212
BOİ	mg/L	45320	9543
TKM	mg/L	56820	1954
TUKM	mg/L	38090	1005
tUYA	mg/L	2092	727

3.5. Deneysel Arıtım Adımları

Zeytin karasuyunun yönetimi, bu atıksuyun kirlilik yükünün fazla olmasının yanı sıra mevsimsel değişiklikler göstermesi nedeniyle oldukça zordur. Bu atıksu için çevreye duyarlı, ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm önerisinin sunulması önem taşımaktadır. Araştırmalar zeytin karasuyunun çeşitli proses kombinasyonları kullanılarak teknolojik olarak arıtılabileceğini göstermekle birlikte, bu arıtma metodları uygulanabilirlik ve ekonomik açılardan hala pratik olarak çözüm önerisi sunmaktan uzaktır. Bu nedenle, yüksek organik madde içeriğine sahip karasudan sürdürülebilir temiz enerji üretimi, ekonomik değeri olan maddelerin geri kazanımı ve çeşitli teknolojilerle yan ürün eldesinin araştırılması önem taşımaktadır. Bu doğrultuda 2 farklı şekilde yol izlenmiştir ve bu yollar aşağıdaki gibidir.

1. Zeytin Ham Karasuyu +Graviteli Çökelme+ Asidifikasyon
2. Zeytin Ham Karasuyu +Elektrohidroliz

3.5.1. Graviteli çökelme

Ham karasu ve seyreltilmiş karasu numuneleri 1 L hazırlanarak imhoff hunisinde 1 gün süresince graviteli çökelmeye (Şekil 3.4.) bırakılmıştır. 24 saatin sonunda karasuyun çökelme özelliğinde olup olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Zeytin karasuyu graviteli çökelme

Çökelmeyi sağlamak amacıyla seyreltmeye gidilmiştir. %50 karasu ve %50 çeşme suyuyla birlikte yeniden çöktürmeye bırakılmıştır. İmhoff hunilerine konulan karasuyun 24 saat bekletilmesi sonucunda etkili bir çökelme gözlenmemiştir.

Çizelge 3.6. 2 kat seyreltilmiş numune değerleri (n:10 numune)

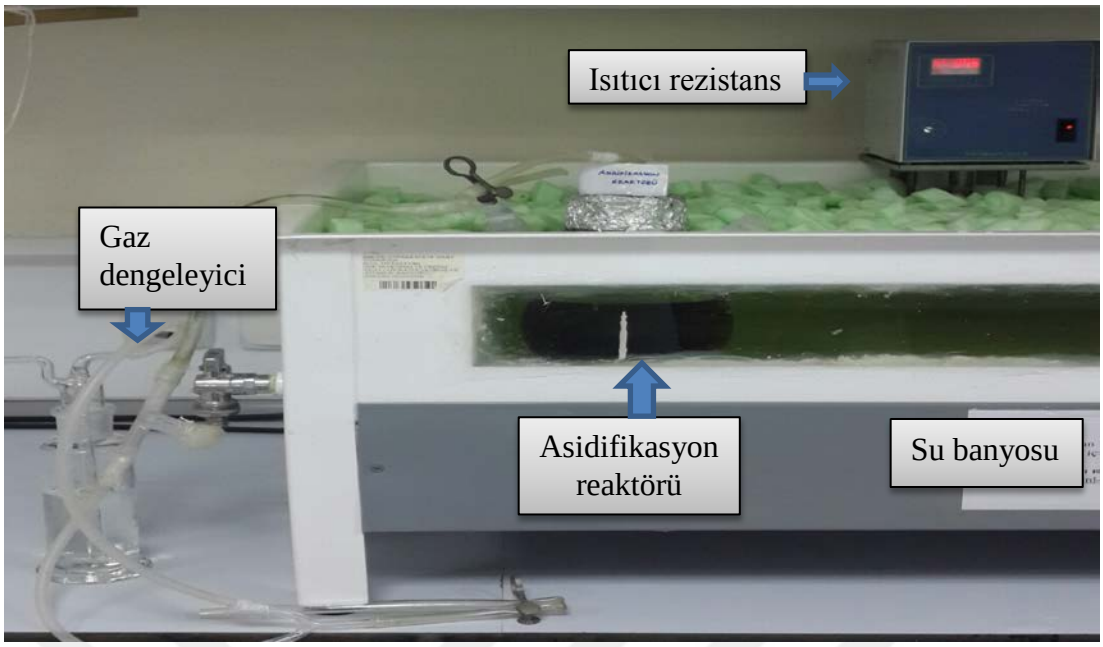
Parametre	Birim	Ortalama Değer	Std. sapma
pH		4,90	0,163
İletkenlik	µs/cm	14068	1597
Renk	PtCo	21017	11303
AKM	mg/L	4706	3165
TKM	mg/L	32122	1858
TUKM	mg/L	21021	947
tKOİ	mg/L	60832	10160
çKOİ	mg/L	58213	10513
BOİ	mg/L	20900	976
tUYA	mg/L	1858	255

3.5.2. Asidifikasyon basamağı

Öncelikle, Maya Endüstrisi'nin asidifikasyon reaktöründen alınan aşı çamuru örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Kullanılan aşı çamurunun özellikleri, toplam katı madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) parametreleri ile tespit edilmiştir. Aşı çamurunun özellikleri Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

Asidifikasyon reaktöründe asidifikasyon çamuru ile aşılanan atıksu pH'ı 5-5,5 aralığında 35±1°C'de tutulmuştur. Zeytin karasuyu ile beslenen asidifikasyon reaktörünün çıkış gerilimında toplam UYA ve KOİ konsantrasyonu takip edilmektedir. UYA için karışık standart asetik asit, propiyonik asit, bütürik asit, isobütürik, valerik, isovalerik, kaproik, isokaproik, heptonik asitleri içermektedir. Asidifikasyon reaktörü tam karışımlı olarak işletilmiştir. 1 L hacime sahip reaktörde sıcaklık ve karışım, manyetik karıştırıcı sistemi bulunan sıcaklık kontrollü bir su banyosu ile sağlanmaktadır. Reaktörlerde numune ve gaz portları mevcuttur. Anaerobik asidifikasyon prosesi deney düzeneyi Şekil 3.5.'te verilmiştir.

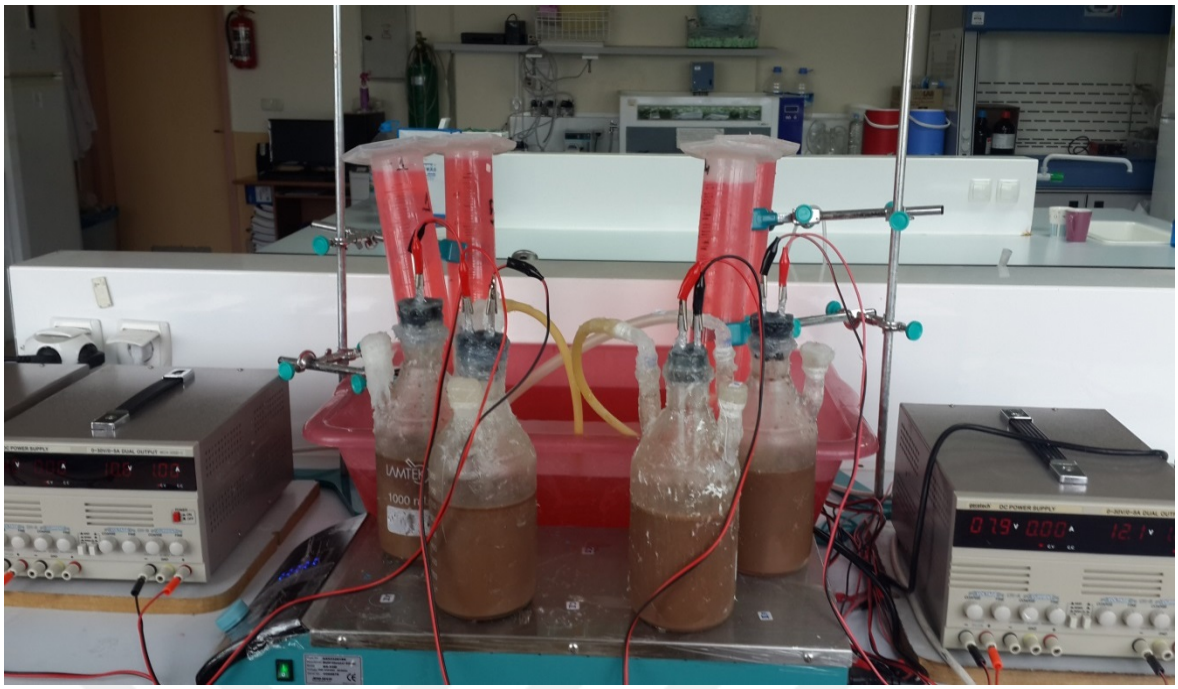
Zeytin karasuyunun asidifikasyonu için, anaerobik ardışık kesikli reaktör teknolojisi esnek işletme şartları için kullanılır. 2 fazlı Ardısık Kesikli Reaktör; 1 L sıvı hacme sahip, maya atıksuyu arıtımında kullanılan bir asit reaktöründen alınmış aşı çamuru ile aşılanmış. Anaerobik ardışık kesikli reaktör ile 1 L hacim 24 saatten oluşmuş döngüde işletilmiştir. Reaksiyon süresi 23 saattir, 45 dakika çöktürmenin ardından, asitlenmiş atıksuyun alınıp yeni atıksu beslenme yapılmasında geçen süre 15 dakikadır. Reaktör aralıksız 90 rpm'de karıştırılmıştır. Karışık sıvı uçucu askıda katı madde konsantrasyonu reaktör içinde 5000 mg UAKM/L olarak tutulmuştur. Asidifikasyon sürdürülürken, günlük pH ayarı 1000 mg/L $NaHCO_3$ alkalinite eklenmesi ile 5,5 da tutulmuştur. Reaktörün işletimi süresince hidrolik bekleme süresi 2,5 gün olarak işletilmiştir.



Şekil 3.5. Anaerobik asidifikasyon prosesi deney düzeneyi

3.5.3. Elektrohidroliz prosesi

Ham karasudan hidrojen gazı elde etmek amacıyla gerilim güç kaynağı ve 2 adet alüminyum elektrot kullanımıyla deney düzeneği oluşturulmuştur. Deney düzeneğinde 600 mL karasu içeren 1'er litrelik cam reaktör şişeler ve gaz geçirimsizliğini sağlamak amacıyla silikon tıpadan oluşmaktadır. Alüminyum elektrotlar 25 cm uzunluğunda ve 0,6 cm çaptadır. Kullanılan alüminyum elektrotlar 6036 kodlu, saflığı yüksek alüminyumdan elde edilmektedir. Reaktörün gaz çıkış, numune alma ve tıpanın takıldığı bölümler gaz kaçışını önlemek amacıyla işleme koyulmadan önce silikon ile izole edilmiştir. Reaktörler işleme hazır hale geldikten sonra alüminyum elektrotlar kablolar vasıtasıyla gerilim güç kaynaklarına bağlanmıştır. Üretilen hidrojen gazı reaktörün gaz toplama kanalına bağlanan plastik, sızdırmazlığı sağlanmış boru ile birleşik kaplar prensibi ile çalışan gaz toplama sistemi ile toplanmıştır. Kurulan bütün reaktörler oda sıcaklığında ($25^{o}C$) işletilmiştir. Reaktörlerde 4, 6, 8, 10 ve 12 V gerilim değerleri, farklı elektrotlar ve farklı karıştırma hızları denenmiştir. Elektrohidroliz ve 1 gün çökeltme periyodu sonrasında alt ve üst faz oluşmaktadır. Üst faz, katı maddelerin reaktör yüzeyinde toplanması (flotasyon etkisi) sonucu oluşmuştur. Numuneler arıtılan (supernatant) alt fazdan alınarak analiz edilmiştir. Şekil 3.6. elektrohidroliz prosesi deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.6. Elektrohidroliz deney düzeneği

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

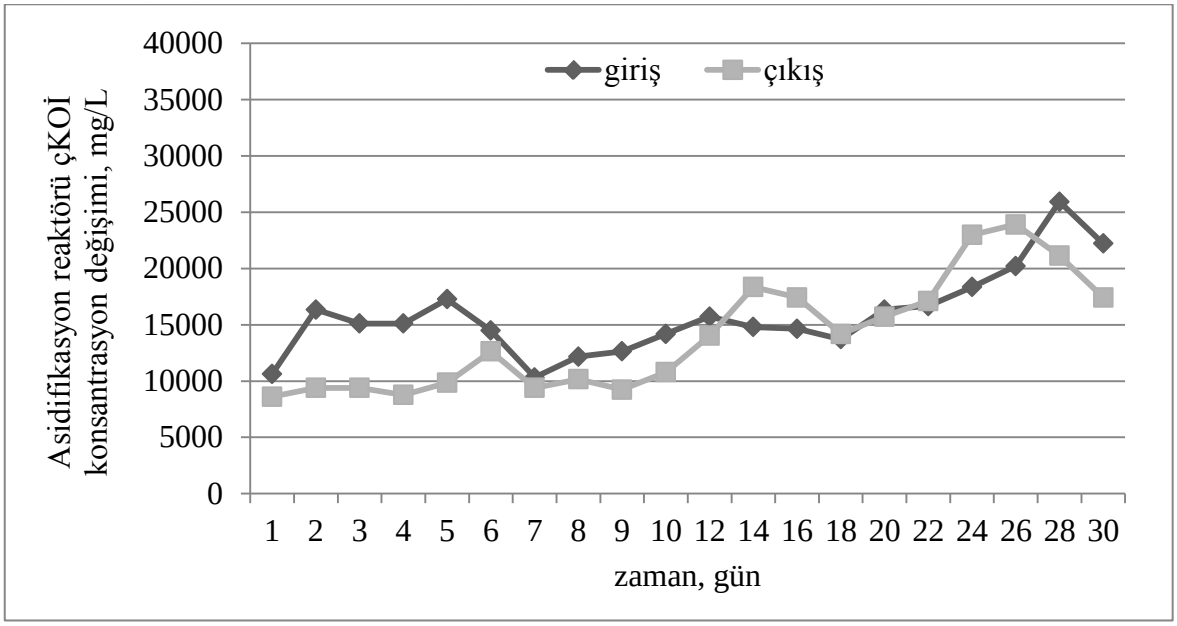
Zeytin karasuyundan elektrohidroliz ile enerji eldesi ve anaerobik asidifikasyon ile UYA formunda yan ürün eldesi için öncelikle TARİŞ ten zeytin karasuyu kompozit alınarak analizi yapılmış (Çizelge 3.4.) ve homojen olarak karıştırılarak (Çizelge 3.5.) çalışma süresince yürütülen deneylerde kullanılmıştır. Zeytin karasuyunun çok yüksek AKM ve KOİ içeriği, ekonomik ve teknik nedenlerle herhangi bir arıtma prosesinin atıksuya direkt uygulanmasına imkan tanımamaktadır. Yüksek katı madde içeriği nedeniyle gravite ile çökelme gerçekleşemediğinden, numune iki kat seyreltilerek 24 saat süre ile çökelmeye bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda, 24 saat sonunda %72 oranında askıda katı madde giderimi sağlanmıştır. Üst fazlar toplanarak, homojen bir karışım elde edilmiş (Çizelge 3.6.). Bu numune asidifikasyon prosesinde kullanılmıştır. Ham zeytin karasuyu ve çökeltilmiş numunelerin karakterizasyonunun karşılaştırılması Şekil. 4.5.'te verilmiştir.

4.1. Asidifikasyon basamağı

Asidifikasyon prosesi, zeytin karasuyundan UYA formunda yan ürün eldesi için gerek çökeltilmiş zeytin karasuyuna gerekse ham zeytin karasuyuna (kontrol reaktörü olarak) uygulanmıştır. Her iki ardışık kesikli reaktör; maya endüstrisi atıksuyunun anaerobik arıtımında ilk faz olarak kullanılan asidifikasyon reaktöründen alınan aşı çamuru ile aşılanmıştır. Anaerobik çamurun toplam katı ve toplam uçucu katı madde konsantrasyonları yaklaşık olarak sırasıyla 159724 mg/L ve 59364 mg/L'dir. Reaktör içindeki biyokütle konsantrasyonu, aşı çamurunun reaktördeki uçucu askıda katı madde konsantrasyonu 5000 mg/L olarak şekilde işletmeye alınmıştır. Aşı çamurunun özellikleri, fermantasyonun prosesinin verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir (De Gioannis ve ark., 2013). Bu nedenle, bu çalışmada gerçek ölçekli bir asidifikasyon reaktöründen alınan çamur ile aşılama tercih edilmiştir. Asidifikasyon için kullanılan anaerobik ardışık kesikli reaktörler; 23 saat reaksiyon süresi, 45 dakika çökelme, 5 dakika boşaltma ve 10 dk besleme zamanı kullanılarak, 24 saat süren bir döngü ile işletilmiştir. Reaktörün işletimi süresince hidrolik bekleme süresi 2,5 gün ve çamur yaşı yaklaşık 6 gün olarak tutulmuştur. Asidifikasyon prosesinin gelişimi reaktörlerden alınan numunelerde ölçülen toplam UYA konsantrasyonu ve kompozisyonu ile takip edilmiştir.

4.1.1. Ham karasuyun asidifikasyonu

Anaerobik ardışık kesikli reaktör, iki fazlı sistemin kullanıldığı maya fabrikasının asetojenik reaktöründen alınan çamur ile aşılandıktan sonra, farklı organik yükleme hızlarıyla ham zeytin karasuyu ile beslenmiştir. Asidifikasyon reaktörü işletimine F/M oranı 2 olarak başlanmıştır. Asidifikasyon reaktörünün işletmeye alınmasının ardından 10. günde F/M oranı 4'e, 25. günde ise 6' ya çıkarılmıştır. Hidrolik bekletme süresi başlangıç periyodunda 1,8 gün olarak işletilmiş daha sonrasında katı madde miktarının birikimi nedeniyle HBS 2-2,25 gün olarak işletilmiştir. Asidifikasyon reaktöründe işletme periyodu süresince pH, çKOİ, AKM ve tUYA konsantrasyonları takip edilmiştir. Şekil 4.1. ham zeytin karasuyu ile işletilen asidifikasyon reaktöründe çKOİ değişimini göstermektedir.

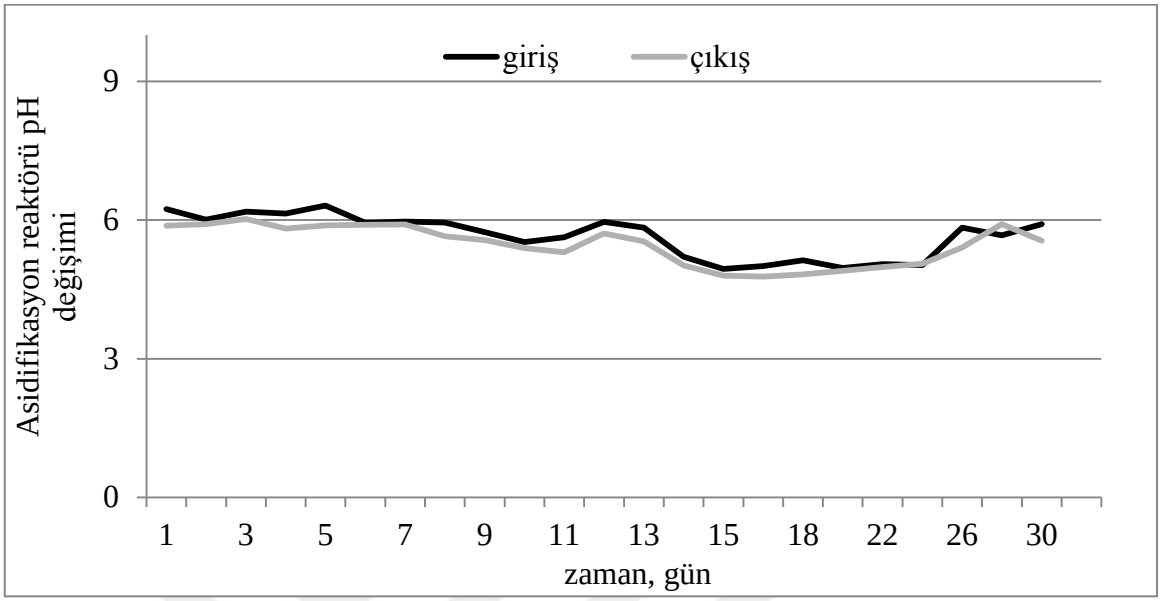


Şekil 4.1. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince çKOİ kontrolü

Ham karasuyun kullanıldığı asidifikasyon reaktörü giriş suyu çKOİ 10 g/L olarak işletilmeye başlanmıştır. Kademeli olarak 10. ve 25. günlerde çKOİ artırılmıştır (Şekil 4.1.). Çıkış suyunun çKOİ konsantrasyonu giriş suyunun çKOİ konsantrasyonuna oranla artış gösterdiği (14, 16, 24 ve 26. günlerde) gözlenmektedir.

Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince pH parametresi takibi yapılmıştır. Alkaya ve Demirer (2010)' in çalışmasında pH değişimleri incelendiğinde asidifikasyonun gerçekleşmesiyle pH değerlerinde değişik oranlarda düşüş gözlenmiştir. Asidifikasyon

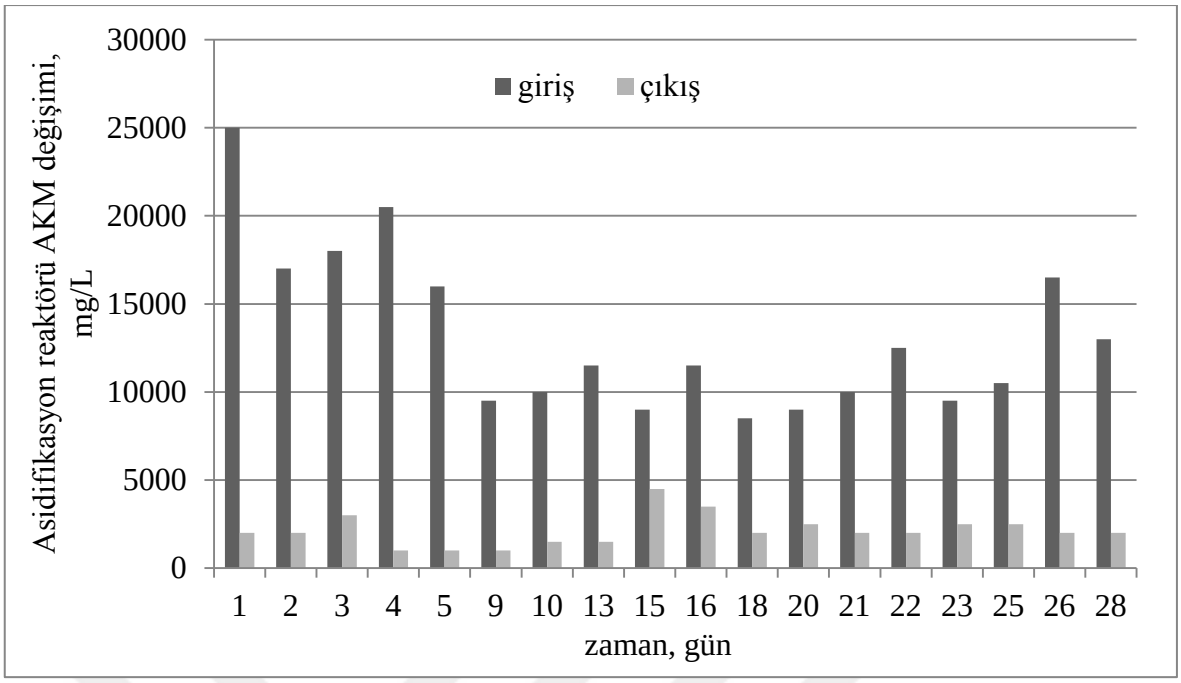
bakterilerinin ürettiği UYA sonucunda pH'nın düşmesi literatürde farklı çalışmalarda rapor edilmiştir (Öktem ve İnce, 2005, Alkaya ve Demirer, 2010).



Şekil 4.2. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince pH kontrolü

Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi sırasında mikroorganizmalar için uygun ortamın sağlanması için pH değeri 6 olarak işletilmeye başlanmıştır. Asit reaktörü iki fazlı anaerobik sistemlerde ilk adım olarak uygulandığında (Cohen ve ark., 1979) toplam işletme süresinin performasının iyileştirilmesi için asit reaktöründe kolayca çözünebilen organik asitlerin üretimi yüksek olmalıdır. Böyle bir durumda asit reaktöründeki mikroorganizma kültüründe pH toplam işletme süresinin optimum kontrolü için önemli parametredir (Horiuchi ve ark., 2002). Besleme atıksu numunesinin pH'sının 6'ya ayarlanmasıyla reaktör içindeki pH, 10 gün süresince yaklaşık 6' da sabit tutulmuştur. Şekil 4.2.'den görüldüğü üzere başlangıç periyodunda pH 6 olarak seyrederken asit bakterilerinin aktivasyonuyla pH da azalma gözlenmiştir. 21., 22., 23. ve 27. günlerde 1000 mg/L $NaHCO_3$ alkalinite eklemesiyle, reaktör içindeki pH'nın düşmesi engellenmeye çalışılmıştır. 29. gün ise 1500 mg/L $NaHCO_3$ alkalinite eklemesi yapılmıştır.

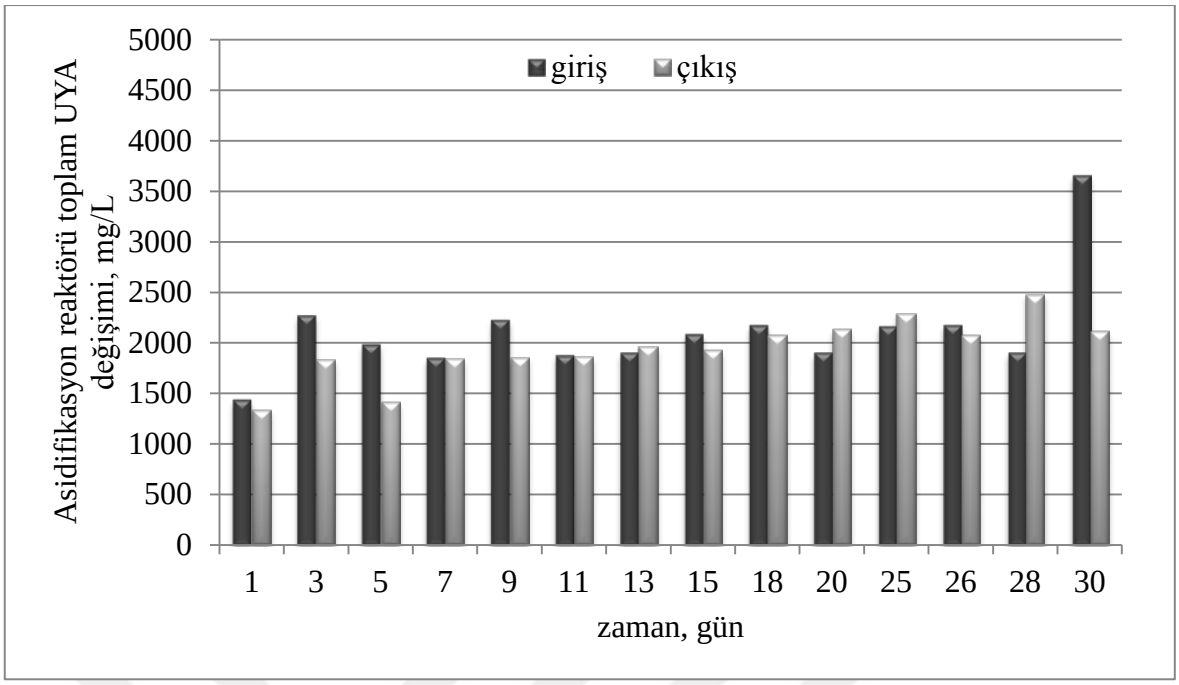
Alkaya ve Demirer (2011) çalışmasında, anaerobik bozunmaya elverişli olan atıkların/atıksuların değerlendirilmesinde biyo-ürün olan uçucu yağ asitleri üretimini amaçlamışlardır. Asit reaktöründe UYA üretimi amaçlanmış olup optimum şartların belirlenmesi için denemeler yapılmıştır.



Şekil 4.3. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince AKM kontrolü

Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi sırasında takip edilen parametrelerden olan biride AKM paremetresidir. Ham zeytin karasuyunun AKM konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle asidifikasyon reaktöründe AKM konsantrasyonu kontrol altında tutulamamıştır. Çıkış suyunda AKM konsantrasyonu 2500 mg/L civarında olmasına rağmen giriş suyu 10000 mg/L seviyelerinde seyretmektedir (Şekil 4.3.).

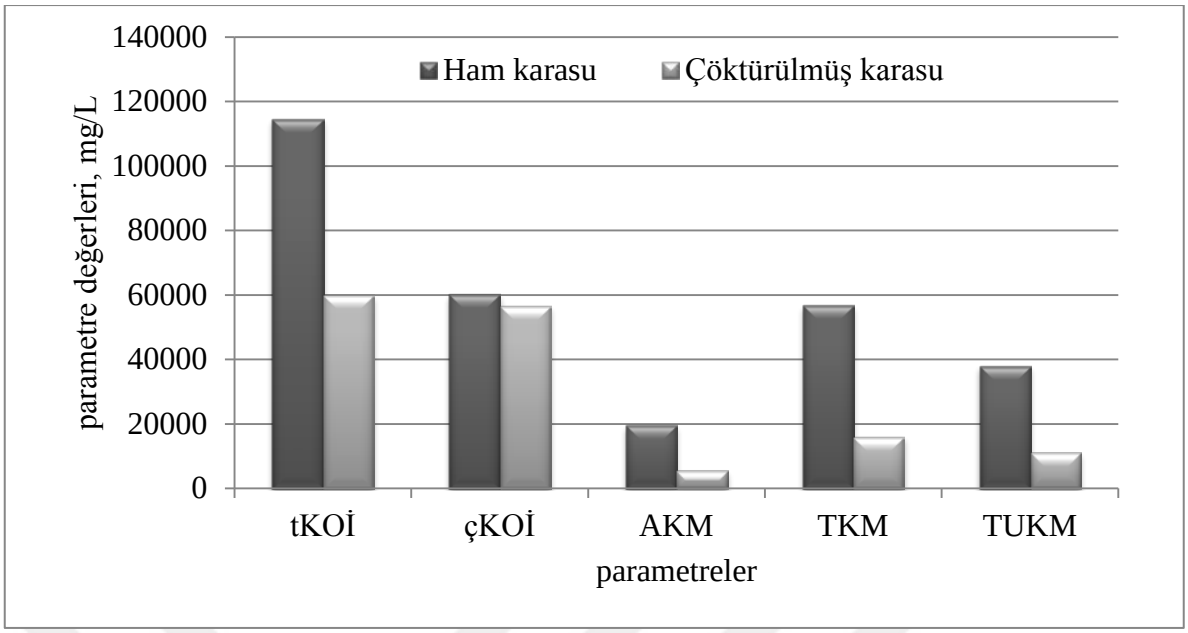
Anaerobik asidifikasyon prosesinde organik maddelerin uzun zincirli yağ asitlerine dönüşümü beklenmektedir. Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi sırasında UYA konsantrasyonundaki değişim izlenmiştir. Şekil 4.4.'te reaktörün işletilmesi sırasında UYA konsantrasyonu değişimleri asetik asit cinsinden vermektedir.



Şekil 4.4. Ham zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince UYA konsantrasyonu

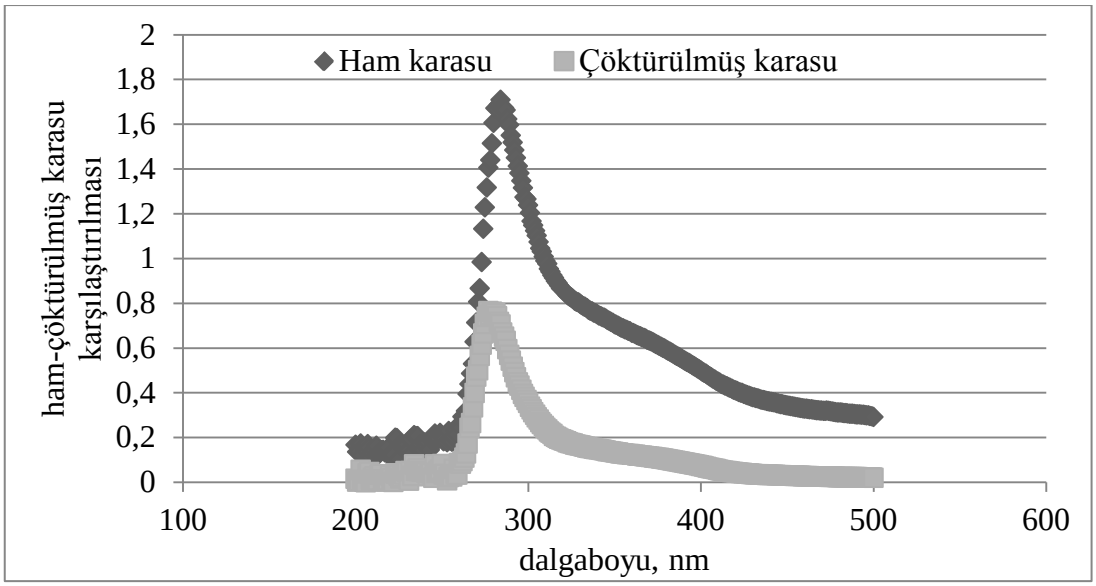
Ham zeytin karasuyu ile işletilen anaerobik asidifikasyon prosesinde Şekil 4.4.'ten görüldüğü üzere tUYA konsantrasyonunda çıkış suyunda artış gözlenmemekle birlikte tUYA kosantrasyonunu giriş suyu tUYA konsantrasyonundan düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu parametreden yola çıkarak anaerobik asidifikasyon reaktörünün verimli bir şekilde işletilemediği sonucuna varılmıştır.

Reaktör içerisindeki katı madde artışının asidifikasyon reaktörünün verimli işletilmesini engellediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle zeytin karasuyunun yoğun katı madde içeriğini azaltmak ve izlenecek olan proseslere uygun atıksu sağlamak amacıyla iki kat seyreltilen zeytin karasuyu graviteli çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Bu çöktürme işleminde elde edilen atıksu numunesinin değerleri Çizelge 3.6.'da verilmiştir. Aynı zamanda ham zeytin karasuyu ve çöktürülmüş karasu numuneleri çeşitli parametreler bazında karşılaştırılmış ve Şekil 4.5.'te verilmiştir. Alkaya ve Demirer (2010) anaerobik asidifikasyon yöntemiyle şeker endüstrisi atıklarından uçucu yağ asidi üretimi hedefleyen çalışmalarında atıksularında yoğun olarak gözlenen inorganik askıda katı maddelerin sistemden uzaklaştırılması amacıyla atıksu reaktöre beslemeden önce 1 saat çöktürülmeye bırakılmıştır.



Şekil 4.5. Ham zeytin karasuyu ve çöktürülmüş zeytin karasuyunun karakterizasyonunun karşılaştırılması

Ham karasu iki kat seyreltilerek çöktürüldüğünde, tKOİ-çKOİ, AKM ve TKM-TUKM parametreleri bazında konsantrasyonları önemli ölçüde azalmıştır. Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonu yaklaşık %48, katı madde konsantrasyonu yaklaşık %72 oranında, uçucu katı madde konsantrasyonu yaklaşık %70 oranında askıda katı madde konsantrasyonu yaklaşık %72 oranında azalma gözlenmiştir. Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı parametresinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ayrıca ham karasu ve iki kat seyreltilip çöktürülen karasu numunelerinin aynı seyreltme oranlarında (1/100) 200-500 nm arasında DR5000 Spektrofotometre cihazında dalga boyu taraması yapılmıştır (Şekil 4.6.). Şekil 4.6.'dan görüldüğü üzere ham karasu numunesinin renk yoğunluğu iki kat seyreltilip çöktürülen karasu numunesinin yaklaşık iki katı oranında fazla olduğu gözlenmektedir. Renk parametresi arıtım metotlarından sonra alıcı ortama deşarj kriterleri arasında değerlendirilmektedir. Aynı zamanda fenolik bileşiklerin belirlenmesinde 280 nm dalgaboyu kullanılmaktadır (Aktaş ve ark., 2001). Zeytin karasuyunun ekstrakte edilmesinin ardından toplam fenolik bileşiklerin düşük ve yüksek yüzdelerde farklı membran türlerinde fenollerin tutulduğu 280 nm dalgaboyunda gösterilmektedir (Galonakis ve ark., 2010).



Şekil 4.6. Ham karasu ve 2 kat seyreltilip çöktürülen karasu numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu taraması

Ham karasuyun yüksek renk içeriği 24 saat çöktürüldükten sonra elde edilen numunede yarı yarıya azalma göstermiştir. Şekil 4.6.'da ham karasu ve çöktürülmüş karasuyun pik verdiği dalgaboyu aralığı yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmektedir. Çöktürme işleminden sonra renk konsantrasyonun %55 oranında azaldığı görülmektedir.

4.1.2. Çökeltilmiş zeytin karasuyunun asidifikasyonu

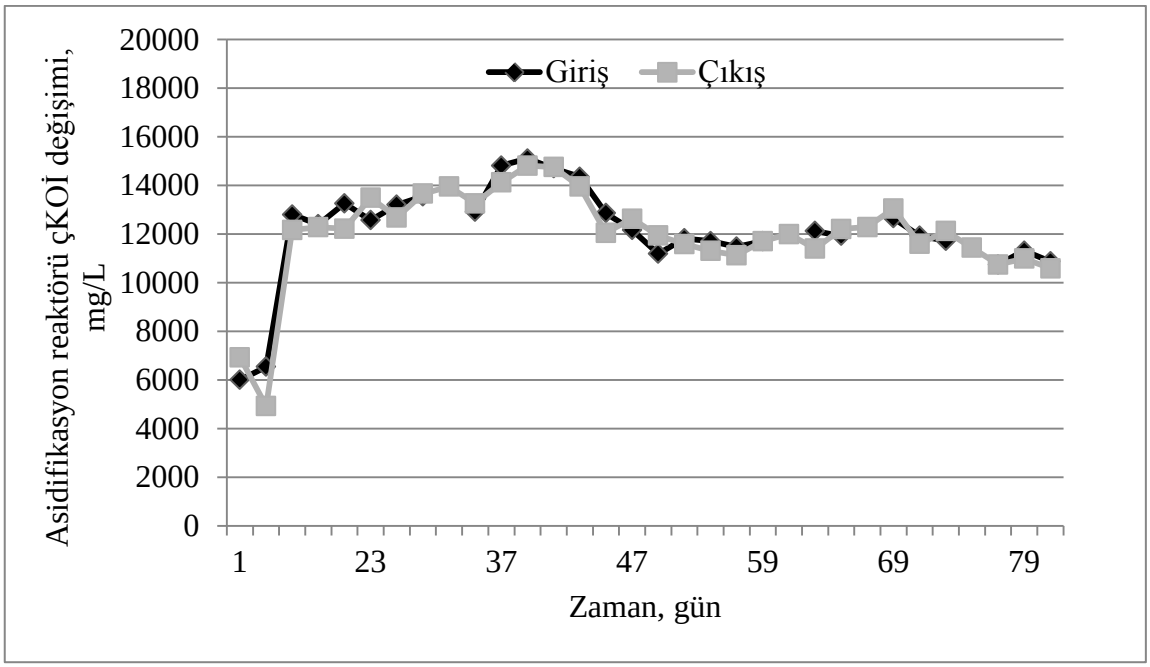
Ham karasu ile asidifikasyon prosesi verimli olarak gerçekleştirilemediğinden, iki kat seyreltilerek çökeltilmiş karasu ile asidifikasyon reaktörleri işletilmiştir. Asidifikasyon ardışık kesikli reaktör sabit hidrolik bekleme süresinde 1,3 gün ve organik yüklemeyi arttırmak için zeytin karasuyunun farklı seyretmelerde işletilmiştir. Reaktör başlangıçta F/M oranı 2' ye (S/X oranı: 0,45 g KOİ/L*gün) oranında 8 gün işletilmiş, 8.gün F/M 3' e (S/X oranı: 1,55 g KOİ/L*gün) artırılmış ve 16 gün sonra ise bu oran 4'e (S/X oranı: 3,77 g KOİ/L*gün) arttırılmıştır. Başlangıç periyodunda UYA üretimi miktarı giriş suyuyla aynı oranda (2000 mg/L seviyelerinde) gerçekleşmiştir. pH çalışma süresince kontrol edilen ana parametrelerden biridir. Çalışmalarda rapor edilen hidrolitik ve asetojenik bakteriler için yaklaşık pH 5-6 arasındadır. Bu nedenle, reaktörün işletilme periyodu sırasında giriş zeytin karasuyunun pH'ı 5,5'a ayarlanmıştır. Reaktördeki karışık sıvının pH'ı 5,3 ± 0,2 olarak tutulmuştur.

pH parametresinde azalma trendi gözlendiğinde giriş suyuna alkalinite (1 g $NaHCO_3$) eklenerek pH'ın düşmesi engellenmiştir. Reaktörde biyokütle konsantrasyonu

yaklaşık olarak 5000 mg/L'de tutulmuştur. Reaktörün işletilmesi süresince tUYA, UYA kompozisyonu, çKOİ, AKM ve renk parametreleri izlenmiştir.

Fezzani ve Cheikh (2010) zeytin karasuyunun asidifikasyon prosesinde başlıca uçucu yağ asidi bileşenlerini asetik, propiyonik, bütirik ve kaproik asit olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca UYA konsantrasyonunun, hidrolik bekleme süresi ve giriş suyunun konsantrasyonun artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada, anaerobik biyofilm dolgulu yataklı reaktörde giriş suyu KOİ 17 g/L ve OLR 13 g/L*gün'de dönüşüm oranını %66 olarak rapor edilmiştir (Bertin ve ark, 2010). Ayrıca %55,7 asetik asit, %21,5 propiyonik asit ve %14,4 bütirik asit uçucu yağ asitlerinin başlıcalarıdır. Zeytin karasuyuyla yapılan bir çalışmada, en yüksek asidifikasyon derecesi %60, 5 g CaCO3/L alkalinilite ve yüksek substrat konsantrasyınu 14 g KOİ/L olarak rapor edilmiştir. Ayrıca belirlenen işletme koşulları altında UYA'ların büyük çoğunluğu asetik asit, *n*-bütirik asit, ve *n*-kaproik asitler (Gameiro ve ark., 2015) olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada, isovalerik asitin miktarının besleme konsantrasyonun artışıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Asidifikasyon prosesinde, organik subsratın büyük çoğunluğu UYA ve alkollere dönüştüğünden giriş atıksuyundaki KOİ'nin çıkış atıksuyundaki KOİ'ye çok yakın olması beklenir (Yu ve ark., 2002). Şekil 4.7.'de reaktörde işletme sırasında giriş-çıkış çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimleri gözlenmektedir.

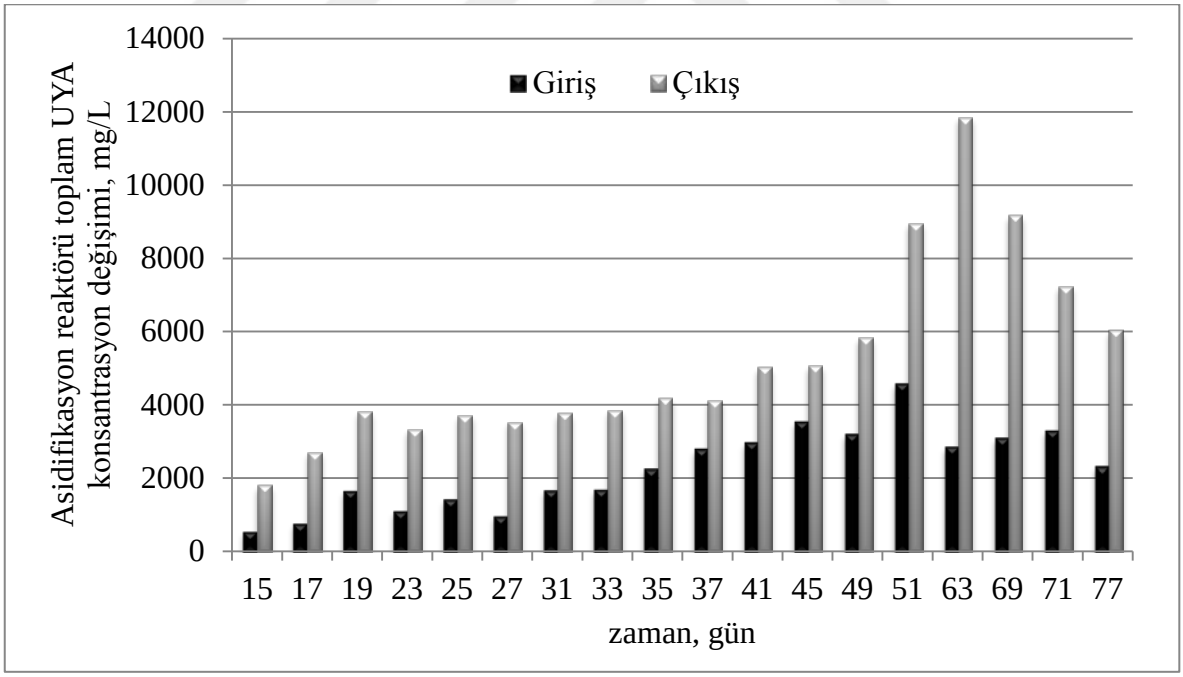


Şekil 4.7. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince çKOİ kontrolü

Asidifikasyon reaktörü işletilmeye alındığı günden itibaren Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi giriş suyu ve çıkış suyu karşılaştırıldığında organik madde konsantrasyonunda yaklaşık %8-10 azalma gözlenmemiştir. Diğer bir çalışmada, mezofilik reaktör için maksimum KOİ gideriminde kazanılan verim %16, termofilik reaktörde verim %15 olarak rapor edilmiştir (Yu ve ark, 2002). Buna karşılık, organik maddenin form değiştirdiği ve çıkış suyunda toplam UYA miktarında artış olmuştur. Bu durum asitleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Asidifikasyon reaktöründe BOİ tayini farklı işletme periyotlarında kontrol edilmiştir. İşletmenin başlangıç periyodunda ve asidifikasyon prosesinin son döneminde kontrol edilmiştir. 19. gün giriş ve 20. gün çıkış sularında sırasıyla 2552 mg/L ve 5104 mg/L olarak tespit edilmiştir. 71. gün giriş ve 72. gün çıkış sularında ise sırasıyla 6666 mg/L ve 5610 mg/L BOİ tespit edilmiştir.

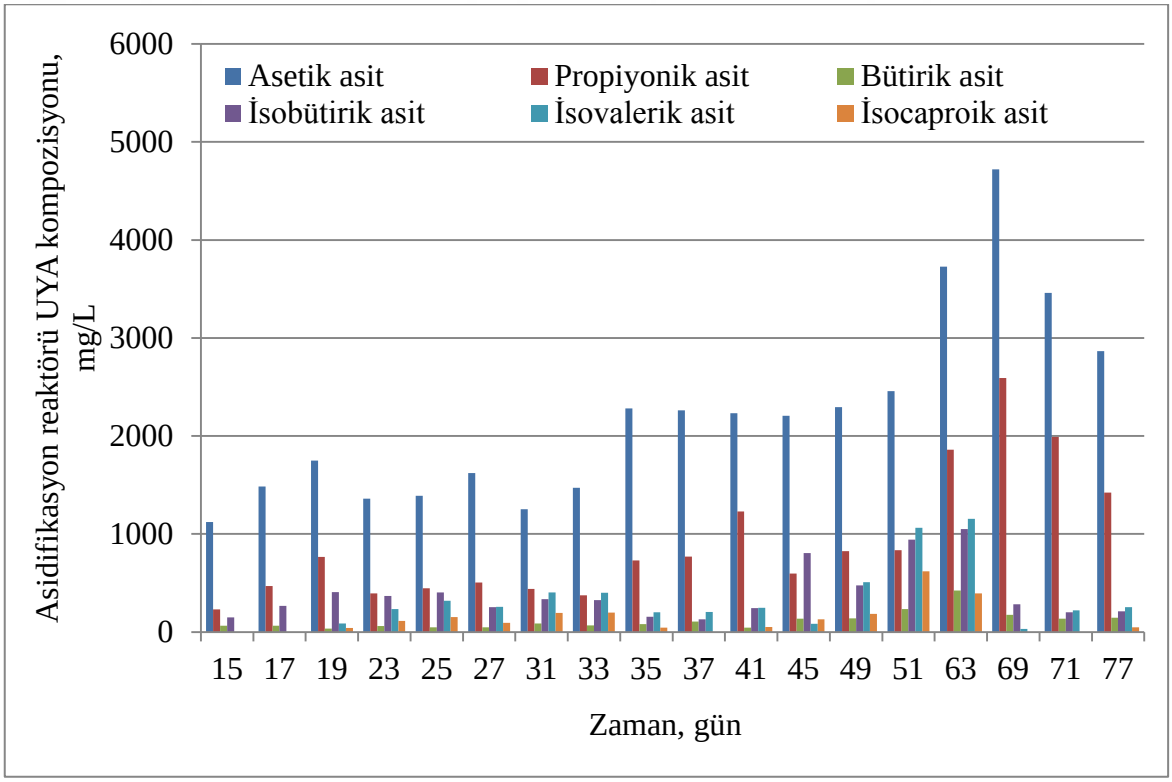
Reaktörde günlük olarak eklenen atıksu miktarına, mikroorganizmaların aktivasyonuna bağlı olarak UYA üretimi gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak sistemde UYA'lara dönüşüm Şekil 4.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince toplam UYA kontrolü

Asidifikasyon reaktöründe tUYA konsantrasyonu (asetik asit cinsinden) hesaplanmıştır. İlk 15 gün reaktörü devreye alma dönemi olmasından dolayı tUYA

konsantrasyonunda izleme gerçekleşmemiştir. 15 günlük periyodun ardından düzenli olarak çıkış suyunda UYA üretimi gözlenmiştir. Asidifikasyon reaktöründe 19-37 günleri UYA üretiminin dengede olduğu gözlenmektedir. 41. güne kadar yaklaşık olarak 4000 mg/L tUYA üretimi gerçekleşmiştir. 41. günden itibaren tUYA üretiminde artış trendi gözlenmiştir. En yüksek tUYA konsantrasyonu (asetik asit cinsinden) 63. gün meydana gelmiştir. 63. günde giriş numunesi tUYA konsantrasyonuna göre %75 oranında bir verim elde edilmiştir. 71. günden sonra tUYA konsantrasyonunda azalma görülmesi üzerine asit reaktörü bir kaç gün daha işletilmiş ve azalma devam etmesi nedeniyle durdurulmuştur. Günlük giriş KOİ konsantrasyonuna karşılık üretilen tUYA konsantrasyonu artışı asitleşme derecesinin göstergesidir. Asitleşme derecesi hesaplanarak Çizelge 4.1. verilmiştir.



Şekil 4.9. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince UYA kompozisyonu değişimi

Reaktörün işletme periyodu süresince, ayrıca asidifikasyon reaktöründe UYA kompozisyonu gözlenmiştir (Şekil 4.9.). Bu çalışmada pH 5-5,5 arasında tutulmuştur ve şekilde görüldüğü gibi, dominant UYA türü asetik asittir. pH 5-7 arasında ana çözünür ürünler asetik asit ve bütirik asittir (Horiuchi, 2002). Propiyonik asit konsantrasyonu oldukça düşüktür. pH 8'de ana ürünün asetik asit ve propiyonik asit olduğu rapor

edilmiştir. Asetik asidin pH değişimlerinde dominant olduğu gözlenmektedir (Horiuchi, 2002). 15. günde 1121 mg/L ve takiben propiyonik asit 230 mg/L, 64 mg/L bütirik asit ve 149 mg/L isobütirik asittir. 41. günde asetik asit ve propiyonik asit konsantrasyonları sırasıyla 2231 mg/L ve 1229 mg/L'ye artmıştır. 46 mg/L bütirik asit, 243 mg/L isobütirik asit ve yeni oluşum gösteren 247 mg/L isovalerik asit, 52 mg/L isokaproik asittir. 63. günde toplam UYA konsantrasyonu maksimum seviyeye ulaşmıştır. Asetik asit konsantrasyonu 3727 mg/L, propiyonik asit konsantrasyonu 1860 mg/L, bütirik asit konsantrasyonu 422 mg/L, isobütirik asit konsantrasyonu 1049 mg/L, isovalerik asit konsantrasyonu 1154 mg/L ve isokaproik asit konsantrasyonu 393 mg/L'dir. En yüksek asidifikasyon derecesine 63. günde ulaşılmıştır. Asidifikasyon derecesi %98 olarak hesaplanmıştır. Hesaplamada kullanılan denklem [(4.1)] de verilmiştir. Asitleşme derecesi, organik maddelerin asetojenik potansiyelini değerlendirmek için kullanılan ana parametredir. Üretilen UYA toplamı kullanılan giriş suyu substrat konsantrasyonu oranıyla belirlenmektedir (Silva ve ark., 2013). Asetik asit ve propiyonik asit konsantrasyonu işletme periyodu sırasında zamana bağlı artış göstermiştir. Asetik asit konsantrasyonun pik seviyeye ulaştığı gün 69. gündür. 4718 mg/L asetik asit, 2592 propionik asit, 173 mg/L bütirik asit, 281 mg/L isobütirik asit, 31 mg/L isovalerik asit. İsokaproik asit oluşumu gözlenmemiştir. Asidifikasyon reaktöründe üzerinde durulan önemli bir konu UYA' ların dağılımı olmuştur (Öktem ve İnce, 2005). Asit dağılımında optimum işletme koşullarına bağlı olarak değişimler gözlenmektedir. Maksimum organik yüklemenin belirlemesi sırasında pH 5,5, HBS ise 24 saat olduğunda en baskın türler asetik asit %51-56, bütirik asit %23-26 ve propiyonik asit %20-23 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Asidifikasyon derecesi (%) = (Çıkış suyu toplam UYA konsantrasyonu) / (Giriş suyu substrat konsantrasyonu)*100 (4.1)

Asidifikasyon derecesine ek olarak uçucu yağ asitlerinin değerlendirilmesi karbon sayısına göre yapılmaktadır. Oluşan UYA' ların değerlendirilmesi yapılırken tek-çift UYA oranı kullanılmaktadır. Tek-Çift UYA oranını belirlemede kulllanılan denklem [(4.2)] de verilmiştir. Propiyonik asit ve valerik asit içeren tek karbon atomlu VFA, endüstriyel uygulamalar açısından iyi kalitede PHA polimerini desteklemektedir (Lemos ve ark., 2006).

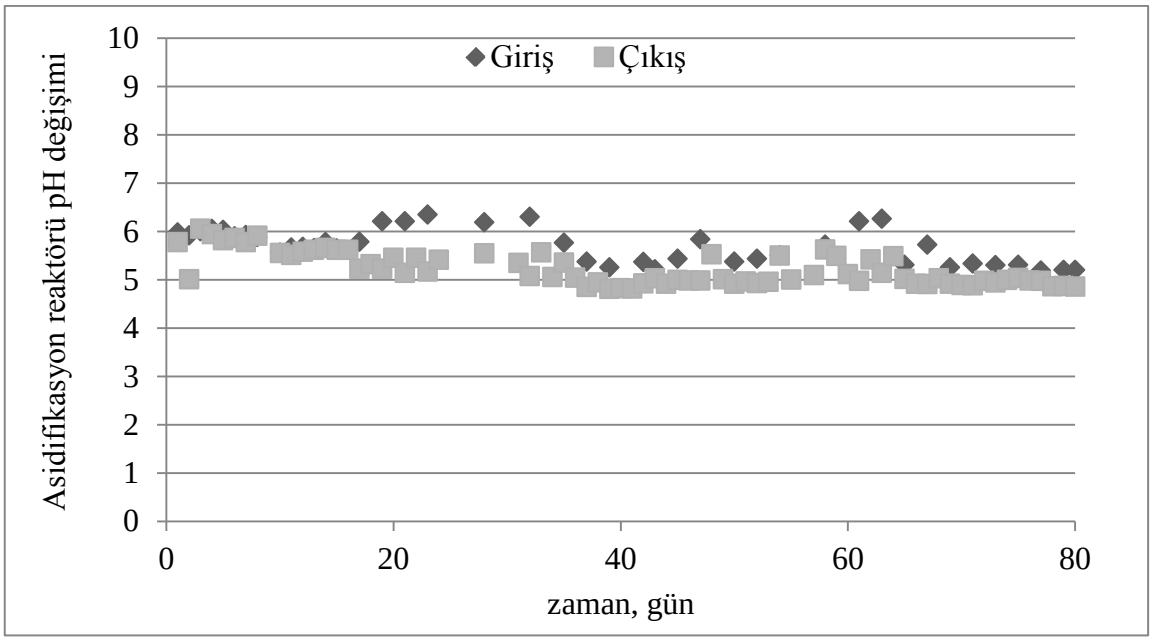
Tek-Çift UYA oranı = [(Propiyonik asit) + (n-Valerik asit)] / [(Asetik asit) + (i-Bütirik asit)+(n-Bütirik asit)+(i-Valerik asit)+(n-Kaproik asit)] (4.2)

Çizelge 4.1. Asidifikasyon reaktöründe asetik asidin diğer asitlere oranı, asidifikasyon derecesi ve tek-çift UYA oranı

Gün	Asetik asit / toplam UYA, %	Asidifikasyon derecesi	Tek-Çift UYA oranı
15	71,6		0,173
17	65,1	21,08	0,258
19	56,8	30,79	0,336
23	53,7		0,195
25	50,3	28,09	0,207
27	58,3		0,232
35	65,4	32,32	0,268
37	65,2		0,284
41	55,1	34,17	0,444
45	55,7	39,50	0,185
49	51,8	52,24	0,241
51	39,9	75,65	0,178
63	43,3	97,75	0,293
69	60,5	72,55	0,498
71	57,6	60,71	0,495
77	57,9		0,410

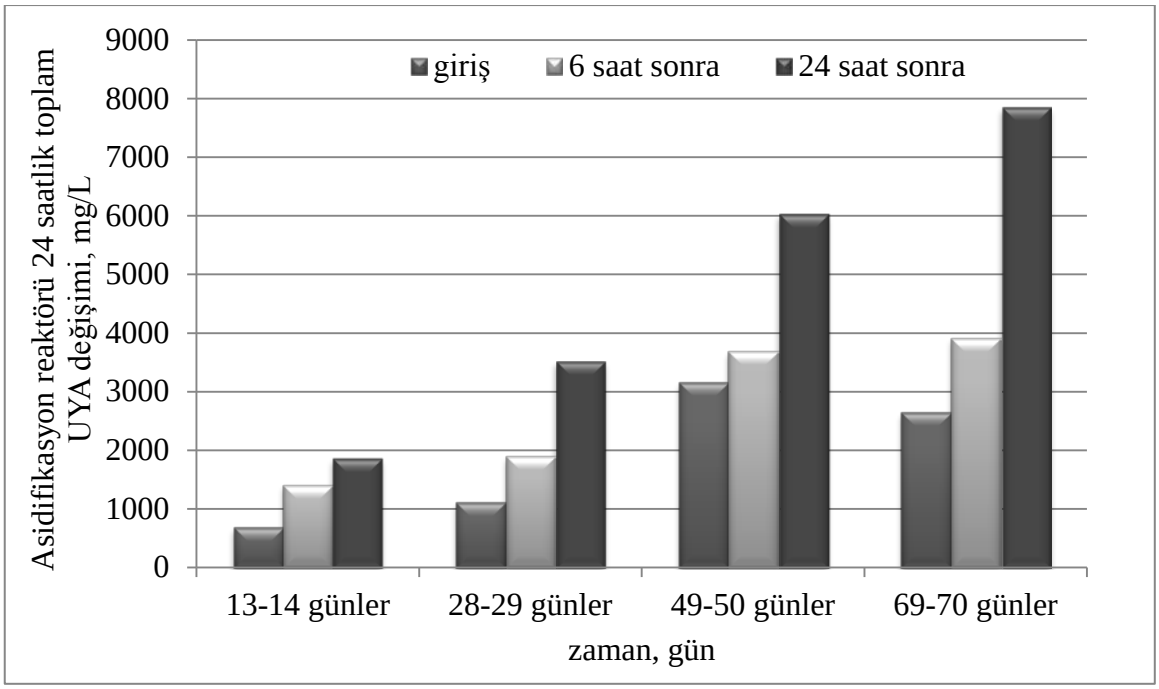
Anaerobik asidifikasyon reaktörlerinde gözlenen UYA üretimi atıksuyun cinsine, reaktörün yapısına ve işletme koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (Dinopoulou ve ark., 1988). Bu çalışmada asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit üretimi zeytin karasuyunda bulunan yüksek miktardaki organik maddelerin biyolojik olarak bozunmasıyla ilişkilendirilir (Dinopoulou ve ark., 1988). Elde edilen sonuçlar literatürle paralellik göstermektedir. Anaerobik asidifikasyon reaktöründe oluşan UYA miktarının reaktöre beslenen subsrat miktarına oranı ile belirlenen asidifikasyon derecesi en yüksek 63. gün olarak görülmektedir. Asidifikasyon derecesinin azalma göstermesinin ardından asidifikasyon reaktörünün işletilmesi durdurulmuştur.

pH, mikrobiyal toplulukların yapılandırılmasında ve metabolik yolların her ikisinin etkisi için asidifikasyon prosesinde UYA üretimi için en önemli parametredir. Şekil 4.10. da başlangıç periyodunda ve işletme periyodu sırasında pH değişikliği gözlenmektedir. Bazı yazarlar, düşük pH değerlerinde uzun zincirli asitlerin bütirik asit, valerik asit ve kaproik asit gibi üremini desteklemektedirler (Silva ve ark. 2013). Yüksek pH (6-7) da propiyonik asitin yüksek konsantrasyonlarda üretimi, asetik asit ve bütirik asit düşük konsantrasyonlarda üretimi gerçekleşmektedir (Albuquerque ve ark., 2007). Yu ve ark., (2002) 4,5'ten düşük pH da propiyonik asit üretimine, yüksek pH da asetik asit ve bütirik asit üretimine neden olduğunu rapor etmiştir.



Şekil 4.10. Çöktürülmüş zeytin karasuyuyla asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince pH değişimi

Bu çalışmada reaktörde giriş suyu pH 5,5±0,3 aralığında ayarlama yapılarak kontrol altında tutulmuştur. Asitleşmenin başlamasından itibaren alkalinite eklenmesiyle, pH 5,5±0,3 aralığında sabit tutulmuştur. İşletme periyodu süresince 19, 25, 32, 46, 55, 63, 73 ve 85 (1 g/L $NaHCO_3$) günler haricinde giriş suyuna alkalinite eklenmemiştir. Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince çıkış suyu pH değeri 5-5,5 aralığında tutulmuştur. Gameiro ve ark. (2015), UYA üretimi için ve asidifikasyon derecesi için en önemli faktörün alkalinite olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, çalışmamızda hem yüksek asidifikasyon derecesi hemde UYA üretimi sadece organik yüklemenin arttırılması ve giriş suyu pH'ı ayarlanmasıyla elde edilmiştir.

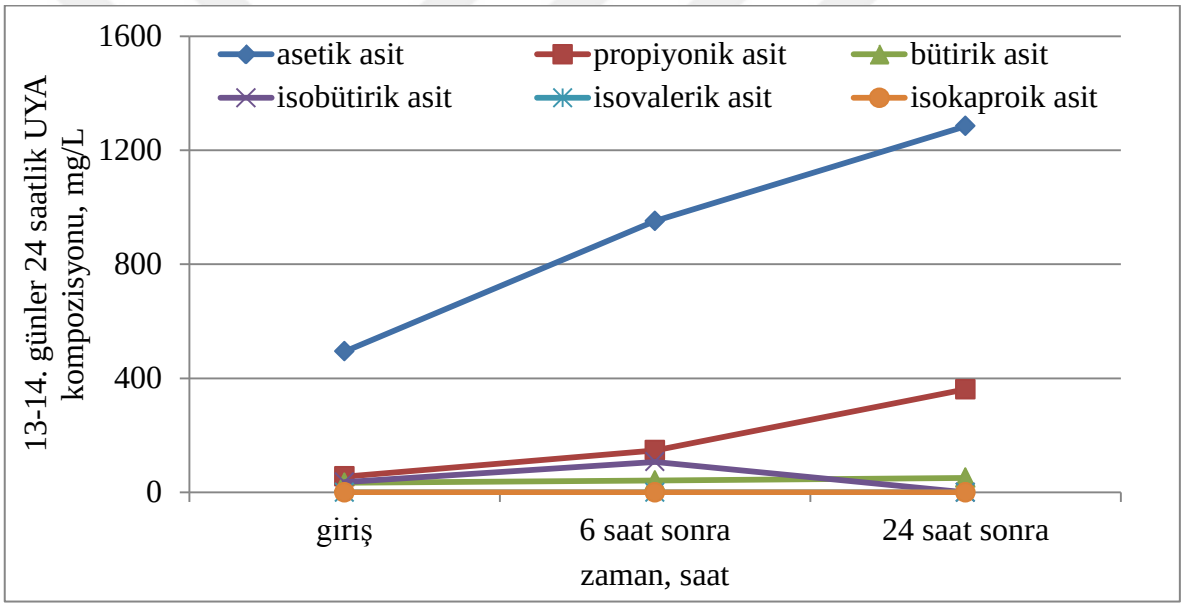


Şekil 4.11. Asidifikasyon reaktörünün işletilmesi süresince 24 saatlik döngüde tUYA konsantrasyonu değişimi

Asidifikasyon reaktörü 24 saatlik döngüde işletilmiştir. Şekil 4.11. de reaktörün işletme periyodu süresince farklı günlerde 24 saatlik döngüde UYA profili gözlenmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, başlangıç periyodu (13-14. günler) ve bu periyodu takiben yaklaşık yirmi günlük aralıklarla (28-29. günler, 49-50. günler ve 69-70. günler) 24 saatlik döngüde UYA daki değişimlerin profili elde edilmiştir. T_0 anında, besleme yapılmasından 6 saat sonra ve 24 saat sonundaki toplam UYA konsantrasyonundaki artış takip edilmiştir. 6 saat sonra, toplam UYA konsantrasyonunun miktarında önemli bir artış ölçülmemiştir. 13-14. günlerde t_0 anında alınan örnekte toplam UYA konsantrasyonu 700-800 mg/L aralığında

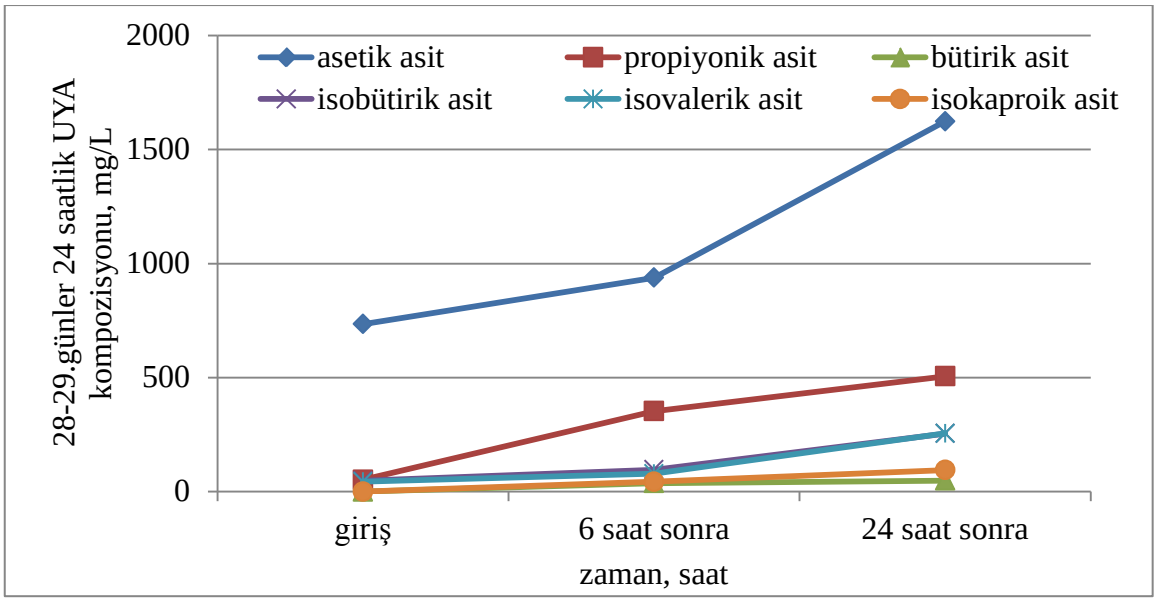
ölçülmüş ve t_0 anını takiben 6. saat ve 24. saat sonrasında sırasıyla yaklaşık 1000-1200 mg/L ve 1700-2000 mg/L toplam UYA konsantrasyonu (asetik asit cinsinden) belirlenmiştir. 28-29. günlerde asitleşme evresinin başladığı gözlenmektedir (Şekil 4.11.). 28-29 günlerde toplam UYA konsantrasyonu 6 saat sonunda gözlemlenen yaklaşık 2000 mg/L'dir. 24 saatin sonunda elde edilen toplam UYA konsantrasyonu ortalama 3200-3500 mg/L'dir. 49-50. günlerde 6. saatin sonunda yaklaşık 3800 mg/L, 24 saatin sonunda 6000 mg/L olarak ölçülmüştür. İşletme periyodunun sonuna doğru yapılan UYA konsantrasyonun 24 saatlik döngüde elde edilen sonuçlar ise 6. saatin sonunda yaklaşık 4000 mg/L ve 24 saatin sonunda yaklaşık 8000 mg/L olarak belirlenmiştir.

13-14. günler, 28-29. günler, 49-50. günler ve 69-70. günler için 24 saatlik döngüde UYA kompozisyonu sırasıyla Şekil 4.12. - Şekil 4.15.'den gözlenmektedir.



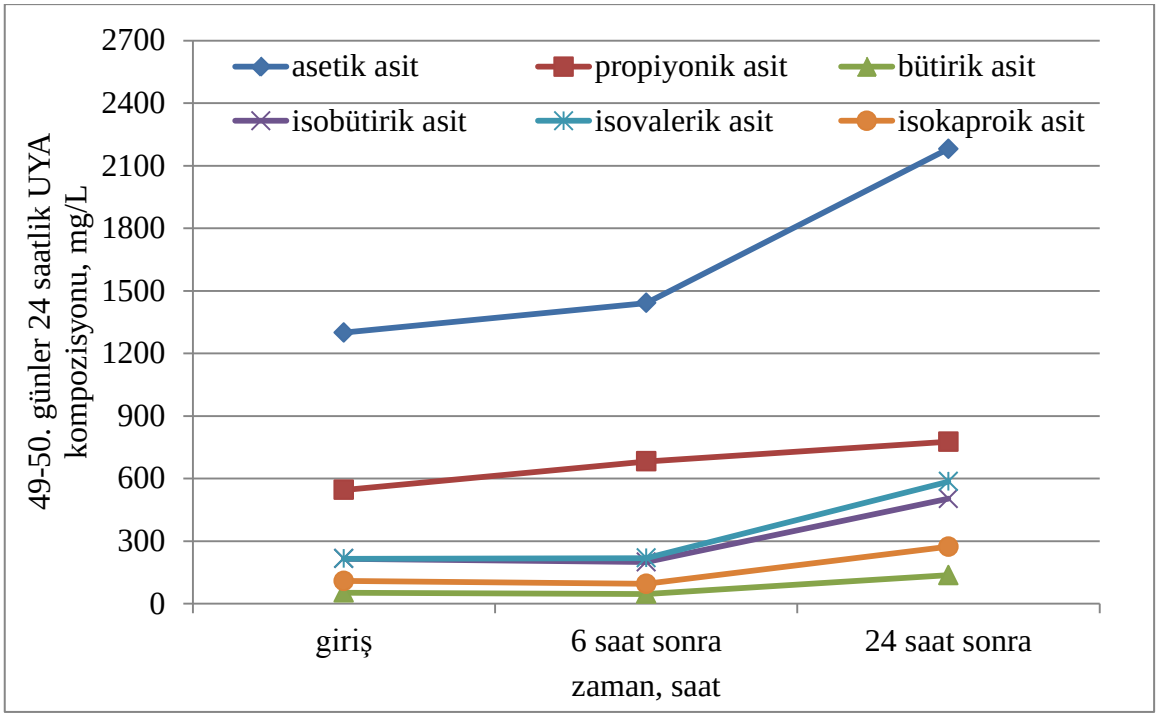
Şekil 4.12. 13-14. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L

Şekil 4.12. den görüldüğü üzere, başlangıç periyodundaki (13-14. günler) 24 saatlik döngü sonunda dominant UYA türü asetik asittir. Asetik asit konsantrasyonu t_0 anından itibaren lineer artış sergilemiştir. 2. dominant UYA ise propiyonik asit olarak gözlenmektedir. Propiyonik asit konsantrasyonu 6 saat sonra 900 mg/L'den 1250 mg/L'ye artış göstermektedir. Diğer asitlerin 24 saatlik döngüde önemli bir artış sergilediği gözlenmemektedir.



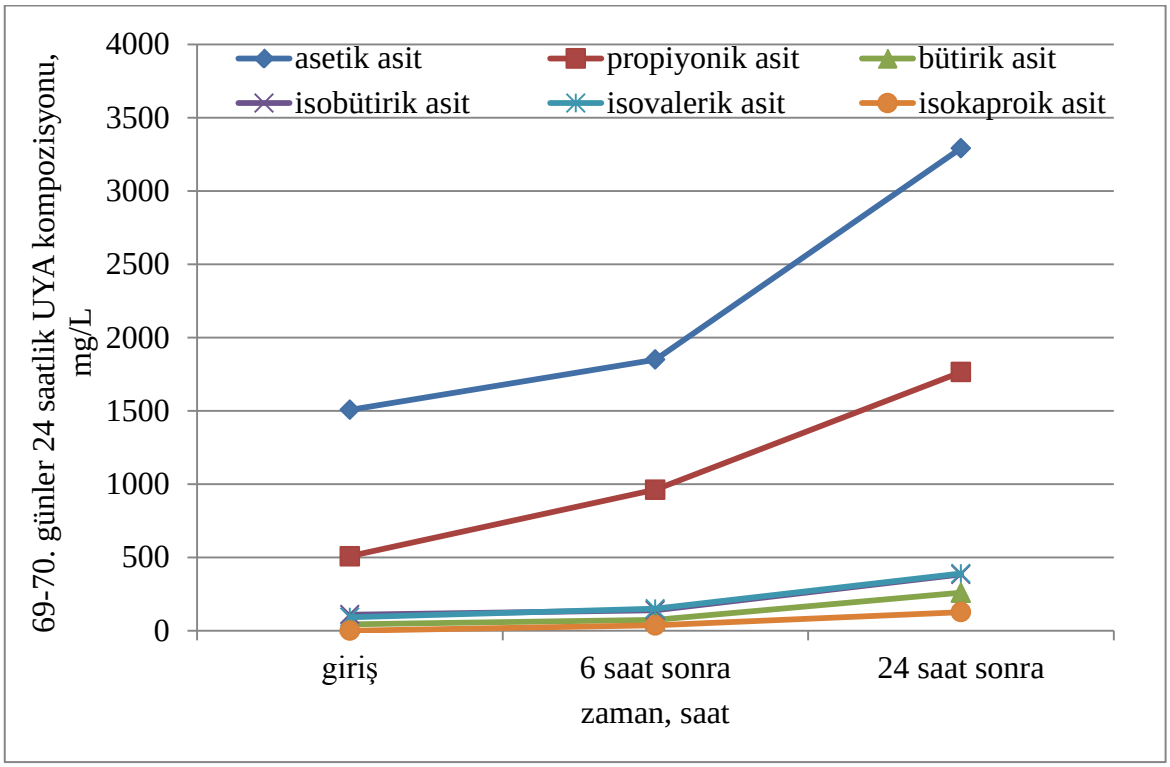
Şekil 4.13. 28-29. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L

Şekil 4.13. incelendiğinde 28-29. günlerde oluşan uzun zincirli yağ asitlerinin dominant özellik gösteren asit asetik asittir. İlk 6 saatlik periyotta bütirik asit ve isokaproik asit çıkışı gözlenmemiştir. 24 saatin sonunda yaklaşık 1600 mg/L asetik asit, 500 mg/L propiyonik asit, 50 mg/L bütirik asit, 250 mg/L isobütirik asit, 250 mg/L isovalerik asit, 100 mg/L isokaproik asit çıkışı gözlenmiştir.



Şekil 4.14. 49-50. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L

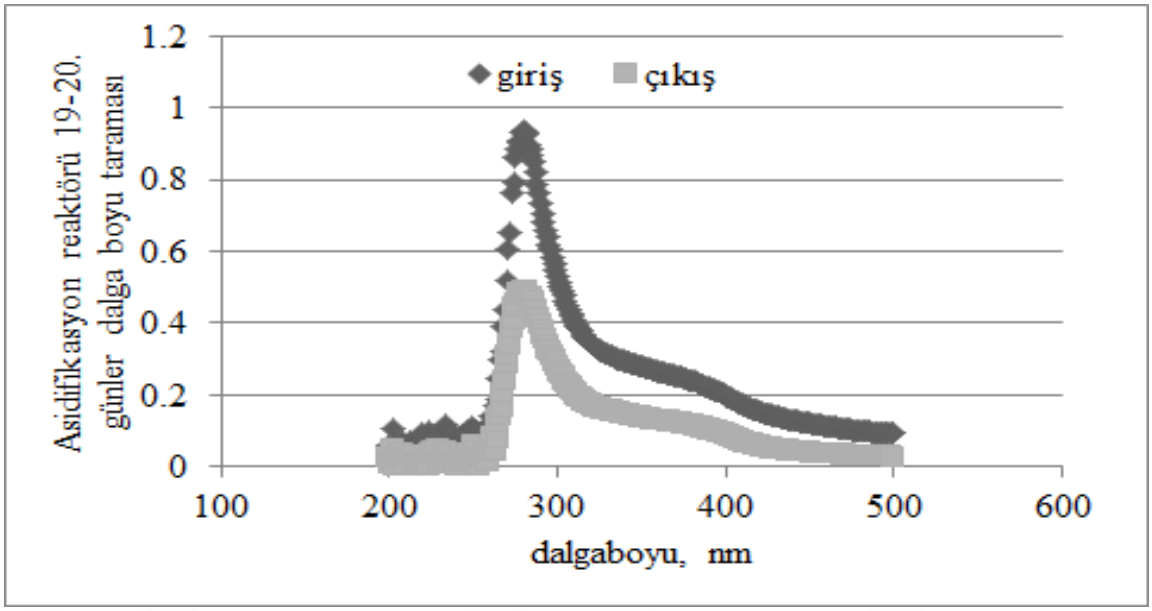
Şekil 4.14 incelendiğinde 49-50. günlerde oluşan uzun zincirli yağ asitlerinin dominant özellik gösteren asit; asetik asittir. İlk 6 saatlik periyodun sonunda propiyonik asitin ivmesinde azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni dominant özellik gösteren asetik aside parçalanmanın daha fazla olmasıdır. 24 saatin sonunda yaklaşık 2200 mg/L asetik asit, 780 mg/L propiyonik asit, 140 mg/L bütirik asit, 500 mg/L isobütirik asit, 580 mg/L isovalerik asit, 270 mg/L isokaproik asit çıkışı gözlenmiştir.



Şekil 4.15. 69-70. günler 24 saatlik UYA kompozisyonu, mg/L

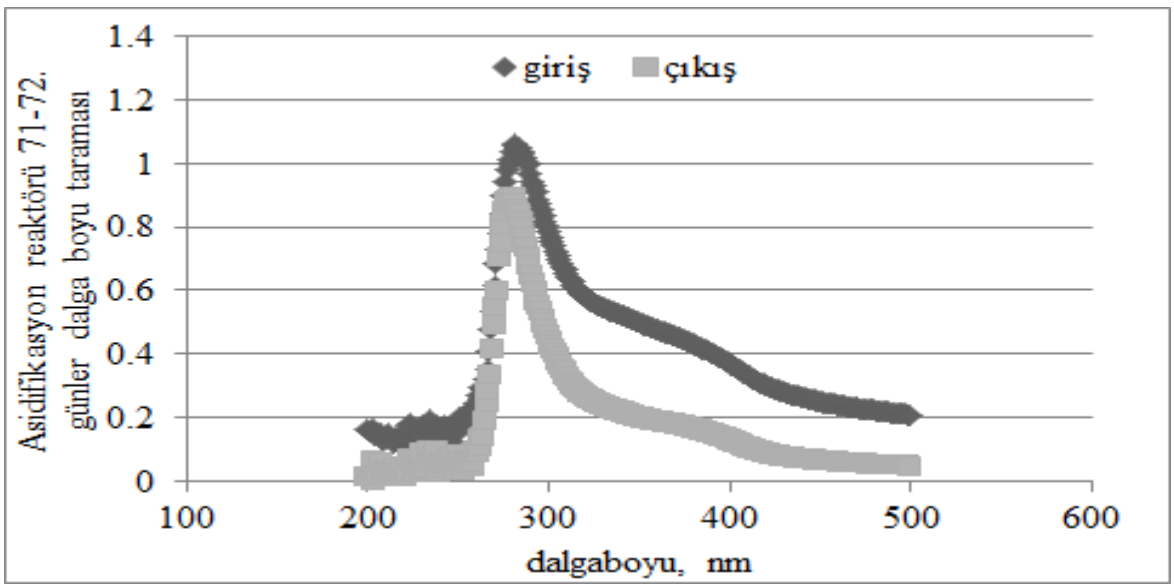
Şekil 4.15. incelendiğinde 69-70. günlerde oluşan uzun zincirli yağ asitlerinin dominant özellik gösteren asit bu 24 saatlik döngüde de asetik asit olarak görülmektedir. İlk 6 saatlik periyotta yaklaşık 1850 mg/L asetik asit, 962 mg/L propiyonik asit, 73 mg/L bütirik asit, 140 mg/L isobütirik asit, 150 mg/L isovalerik asit, 36 mg/L isokaproik asit çıkışı gözlenmiştir. 24 saatin sonunda ise yaklaşık 3290 mg/L asetik asit, 1765 mg/L propiyonik asit, 258 mg/L bütirik asit, 385 mg/L isobütirik asit, 390 mg/L isovalerik asit, 127 mg/L isokaproik asit çıkışı gözlenmiştir.

Asidifikasyon reaktöründe renk parametresindeki değişim 200-500 nm dalgaboyu taramasıyla izlenmiştir. Asidifikasyon reaktörünün farklı dönemlerdeki (19-20.gün ve 71-72. gün) renk değişimleri giriş suyu ve çıkış suyu karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar; Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.16. Asidifikasyon reaktörü 19.gün giriş 20. gün çıkış numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu arasında renk taraması

Asidifikasyon reaktörü 19. gün giriş suyu, 20.gün çıkış suyu numunelerinin aynı seyretme (1/50) oranlarında 200-500 nm arasında DR5000 Spektrofotometre cihazında dalgaboyu taraması yapılmıştır. Şekil 4.16.'dan giriş suyu ve çıkış suyunun aynı dalga boyunda (280 nm) sırasıyla yaklaşık 1 Abs ve 0,5 Abs değerlerinde pik verdiği görülmektedir. Giriş suyunun sahip olduğu renk yoğunluğunun asidifikasyon prosesiyle %50 oranında azaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.17. Asidifikasyon reaktörü 71.gün giriş 72. gün çıkış numunelerinin 200-500 nm dalgaboyu arasında renk taraması

Asidifikasyon reaktörü 71.gün giriş suyu, 72.gün çıkış suyu numunelerinin aynı seyretme (1/50) oranlarında 200-500 nm arasında DR5000 Spektrofotometre cihazında dalgaboyu taraması yapılmıştır. Renk taraması sonucunda pik verilen nokta giriş-çıkış suyunda hemen hemen aynı dalgaboyuna (yaklaşık 280 nm) denk gelmektedir. Giriş-çıkış suyunun renk konsantrasyonu sırasıyla 1 Abs ve 0,9 Abs olarak Şekil 4.17.'den görülmektedir. Giriş ve çıkış suyunun renk konsantrasyonları asidifikasyonun gerçekleşmesinden sonra aynı seviyede olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni asidifikasyonun optimum seviyeye ulaşması ve optimum koşullarda reaktörün işletilmesidir.

4.2. Elektrohidroliz prosesi

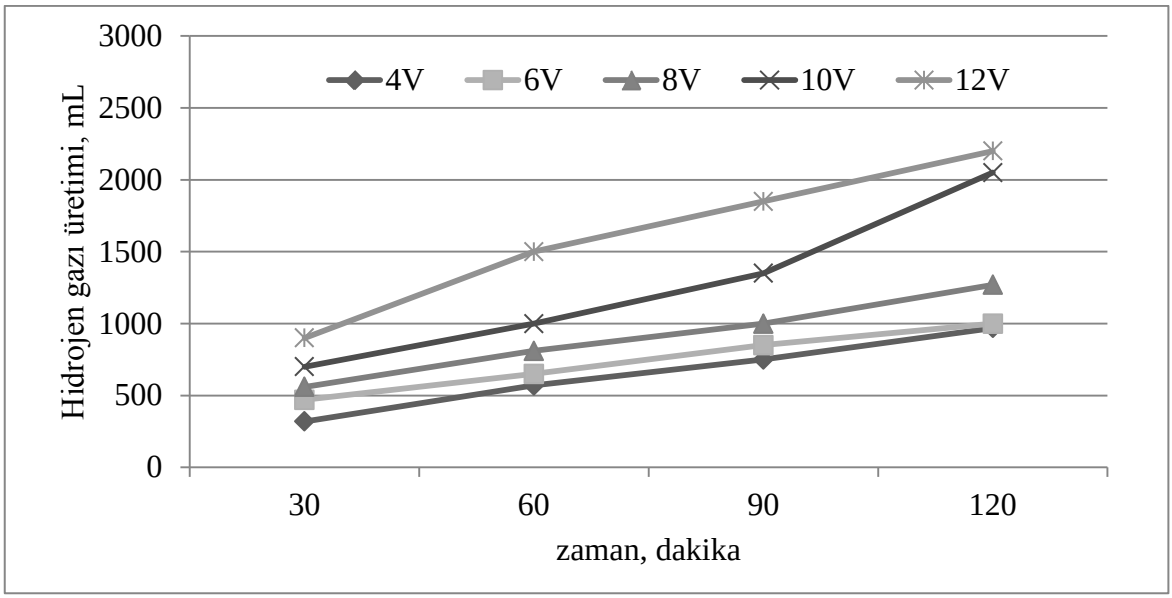
Elektroliz prosesi, ham zeytin karasuyu numunesine uygulanmıştır. Ham zeytin karasuyu numunesinin karakteristik özellikleri Çizelge 3.5.'te verilmiştir. Zeytin karasuyunun kompleks ve yüksek organik madde içeriğinden dolayı arıtım amacının dışında atıksudan enerji elde etme çalışmalarına odaklanılmıştır. Elektrohidroliz prosesinde optimum enerji üretimi çalışmaları yapılmıştır. Elektrohidroliz deney düzeneği Şekil 3.6.'da verilmiştir. Şekil 4.18.' de elektrohidroliz prosesinin uygulanmasının ardından 24 saat çöktürülmeye bırakılan deney tüpleri görülmektedir.



Şekil 4.18. Ham zeytin karasuyuna EH uygulamasından sonrra 24 saat çöktürülmeye bırakılan numuneler

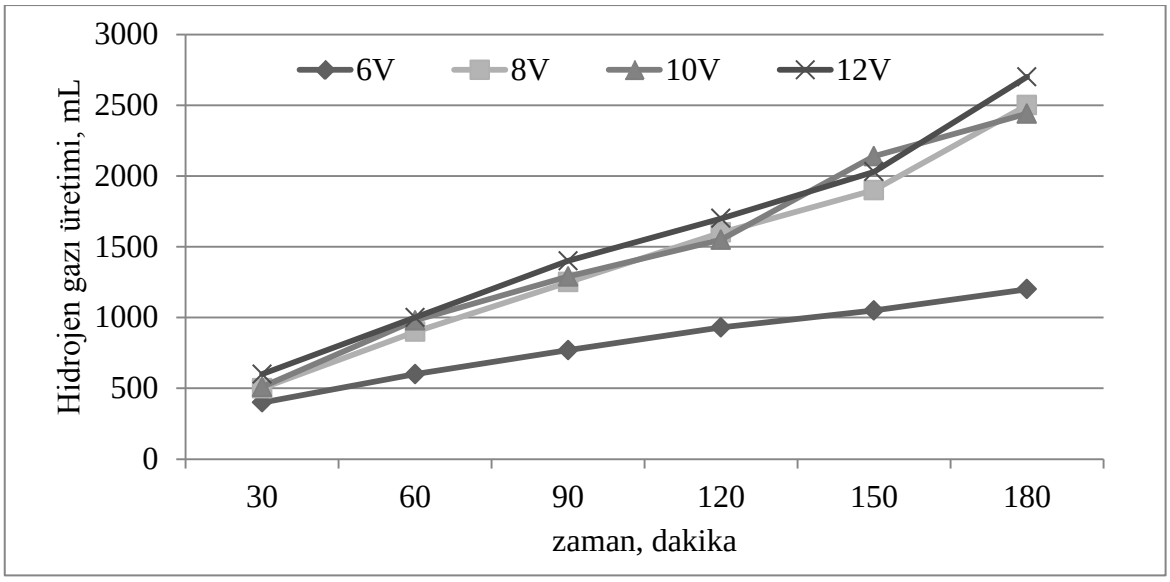
Optimizasyon çalışmalarında, farklı volt, farklı saat, farklı elektrot ve farklı karıştırma hızlarında hidrojen gazı üretimleri ve ham karasuyun karakterizasyonundaki değişimler gözlenmiştir. Hidrojen gazının artış oranına göre elektrohidroliz prosesinin uygulama süresinde artışa gidilmiştir. Ham karasuya 2, 3, 4 ve 6 saat elektrohidroliz uygulanmıştır. Elde edilen hidrojen gazı üretimleri Şekil 4.19. - Şekil 4.22.'de verilmiştir.

İlk olarak 2 saat süresince 600 mL ham karasu numunesine EH uygulanmıştır. Bu uygulamada Al elektrot kullanılmış, uygulama sırasında karıştırma hızı 500 rpm olarak işletilmiştir. EH uygulaması sonucunda hidrojen gazı üretimi Şekil 4.19.'da verilmiştir.



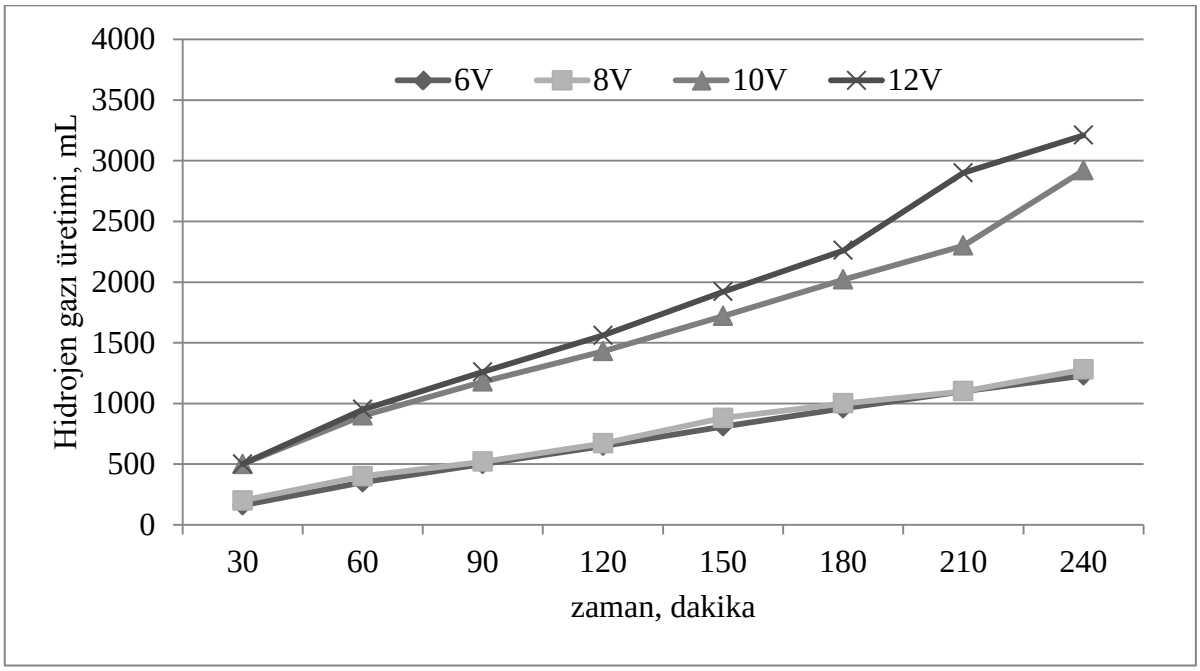
Şekil 4.19. Ham zeytin karasuyuna 2 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL

Şekil 4.19.'dan elde edilen veriler doğrultusunda en fazla hidrojen gazı üretimi 12 V da yaklaşık 2200 mL, en düşük hidrojen gazı üretimi ise 4 V yaklaşık 1000 mL olarak gözlenmiştir. EH prosesinin uygulamasının ardından reaktörler 24 saat çöktürmeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda sıvı ve katı faz ayrımları gözlenmiştir ve supernatant kısmından alınan numunelerle arıtım oranını belirlemek amacıyla KOİ, çKOİ, AKM ve UYA parametreleri incelenmiştir. 2 saatlik EH denemesi sonunda 3 saatlik uygulama yapılmış en düşük hidrojen gazı üretimine neden olan 4 V' luk EH uygulaması denenmemiştir. Daha fazla miktarda gaz üretimi gözlenen gerilim değerleriyle EH uygulaması yapılmıştır.



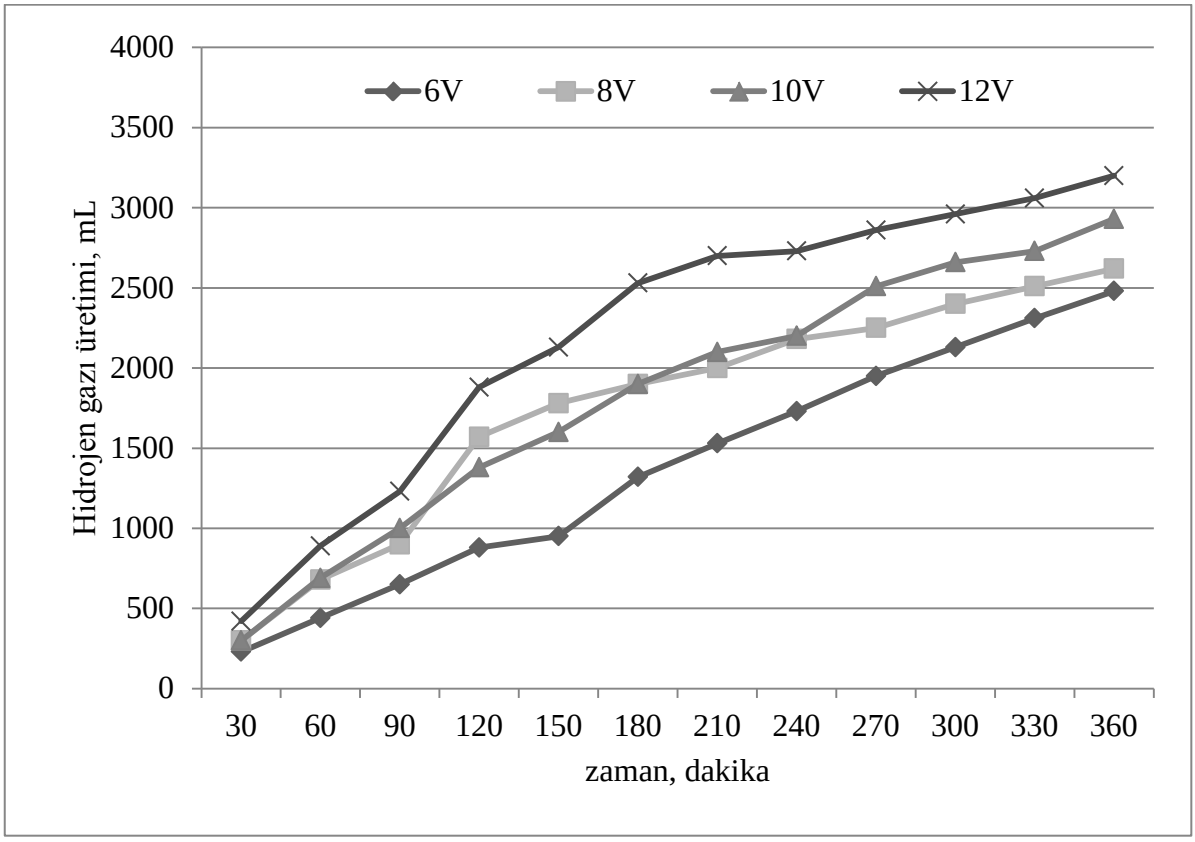
Şekil 4.20. Ham zeytin karasuyuna 3 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL

Şekil 4.20.'de görüldüğü üzere, 3 saatlik EH denemesinin sonunda 12 V uygulanan 600 mL ham zeytin karasuyunda hidrojen gazı üretimi yaklaşık 2600 mL olarak gözlenmiştir. Diğer 8 V ve 10 V gerilim uygulamasında yaklaşık olarak aynı miktarda 2500 mL hidrojen gazı üretimi olmuştur. 3 saat EH uygulaması sonunda hidrojen gazında artışın gözlenmesi üzerine 4 saat EH uygulaması denenmiştir.



Şekil 4.21. Ham zeytin karasuyuna 4 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL

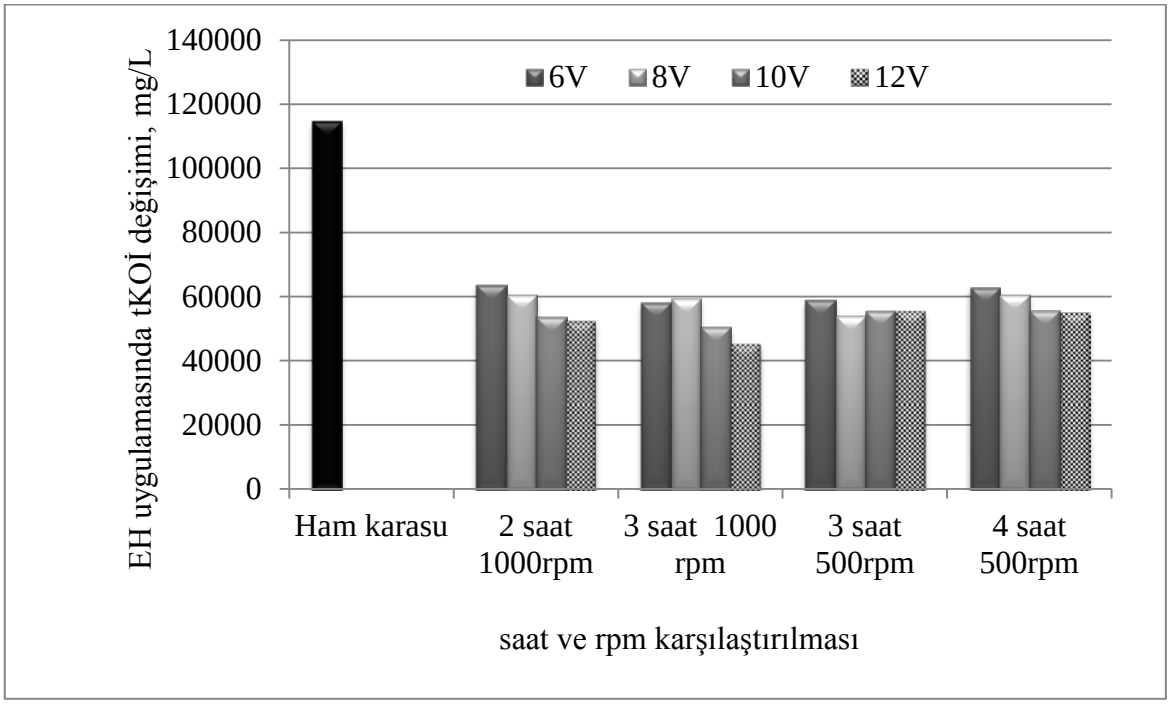
Ham zeytin karasuyuna (600 mL) 4 saat süresince farklı gerilim elektrohidroliz uygulaması sonucunda oluşan hidrojen gazı miktarları Şekil 4.21.'de gözlenmektedir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak ayarlanmıştır. 30 dakikada bir gaz ölçümü yapılan EH prosesinde volt artışıyla hidrojen gazı üretim veriminin doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. 6 V ve 8 V gerilim güçlerinde 4 saat sonunda yaklaşık 1250 mL' lik gaz çıkışı gözlenmiştir. Bu voltları takiben 10 V ve 12 V denemelerinde ise sırasıyla 2800 mL ve 3200 mL hidrojen gazı çıkışı gözlenmektedir.



Şekil 4.22. Ham zeytin karasuyuna 6 saat farklı voltlarda EH uygulanması sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı, mL

6 saatin sonunda hidrojen gazı artışı gözlense dahi yaklaşık 4 saatlik deney setinde elde edilen hidrojen gazından fazla olmaması nedeniyle saat artışına devam edilmemiştir. Ayrıca 6 saatlik deney düzeneğin de proseste aşırı köpük oluşumu ve taşma meydana gelmiştir. İşletme süresi belirlendikten sonra elektrot denemesi yapılmış olup farklı elektrot türlerinde hidrojen gazı üretimi ve giderim verimleri alüminyum elektrotla karşılaştırılmıştır. Şekil 4.22.'de farklı elektrot türlerinde 4 saatlik deney düzeneğinde 12 V altında hidrojen gazının hacmi verilmektedir.

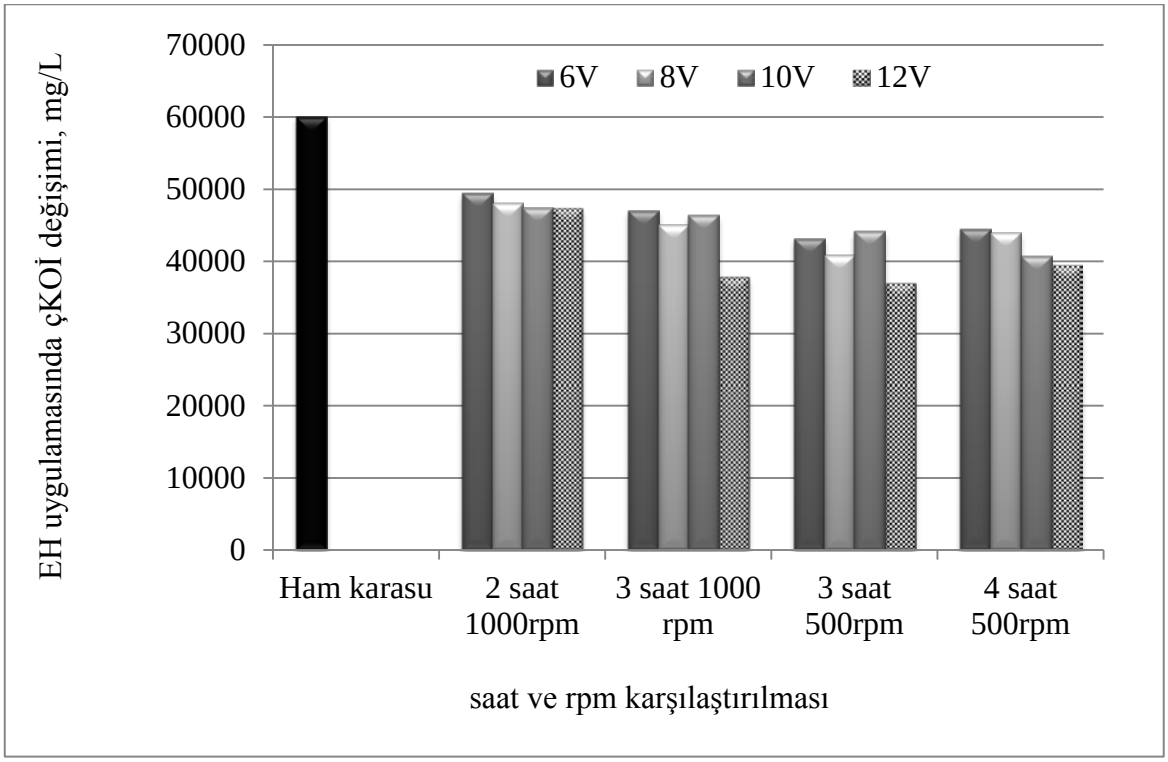
Hidrojen gazı takibi yanısıra tKOİ, çKOİ, AKM vet UYA parametrelerindeki değişim sırasıyla, Şekil 4.23., Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da verilmiştir. Literatürde EH prosesi hakkında çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Çizelge 4.4.). Zeytin karasuyuna (700 mL) 10 V gerilim altında 6 saat EH uygulaması sonucunda KOİ, çKOİ, iletkenlik, TKM, AKM ve renk sırasıyla giderim verimleri yaklaşık %75, %56, %93, %61, %94 ve %92 olarak rapor edilmiştir (Erdem ve ark., 2016).



Şekil 4.23. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu tKOİ değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması

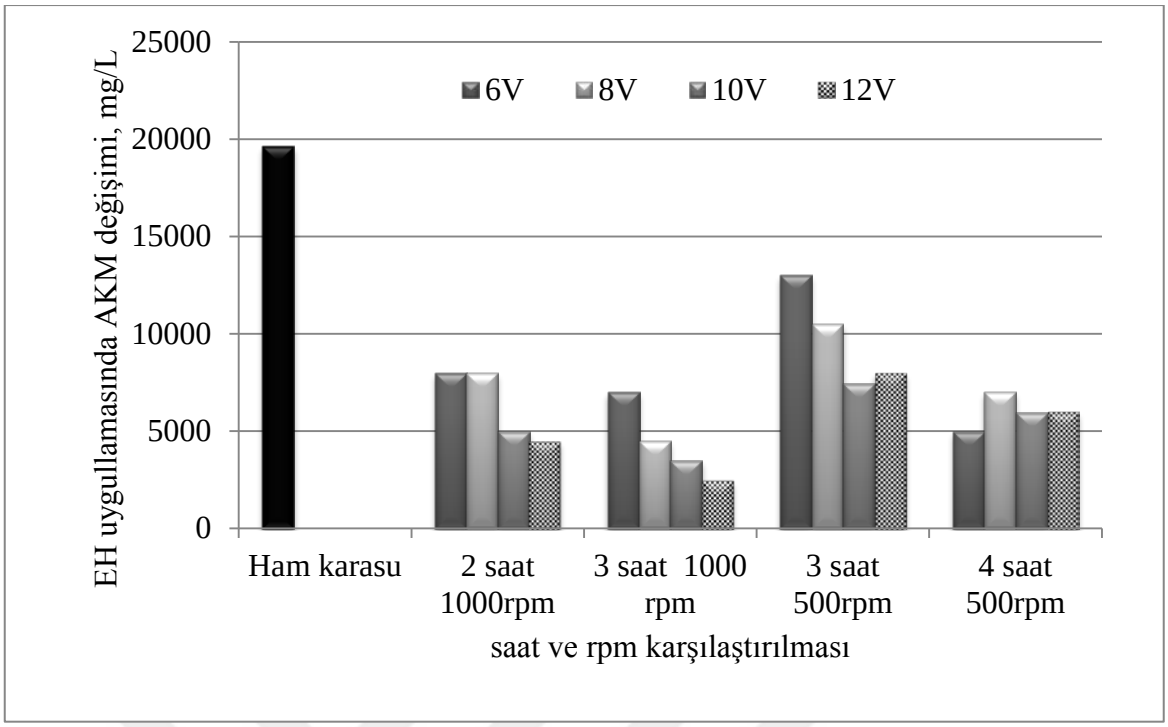
tKOİ parametresi, elektrohidroliz uygulamasında işletme şartlarını belirlemede dikkate alınan önemli parametlerden biridir. KOİ parameresi arıtma tesisleri için tasarım parametresi olarak değerlendirilmektedir. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucundaki tüm denemelerde tKOİ konsantrasyonu 61-42 g/L arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.23.). Literatürde zeytin karasuyunun elektrohidrolizi hakkında çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda farklı voltajlarda ve farklı elektrot tiplerinde uygulamalar yapılmıştır ve beklenen KOİ giderim verimi %50'e kadar rapor edilmiştir (Adhoum ve Monser, 2004; Kargı ve ark., 2011).

Ham karasuyun tKOİ konsantrasyonu yaklaşık 115 g/L'tir. Bu durumda en yüksek verim yaklaşık %63 oranında 12 V gerilimde, 3 saatlik işletme süresinde ve 1000 rpm karıştırma hızında EH uygulamasında elde edilmiştir. EH prosesinde zeytin karasuyu için kirletici gideriminde yeterli bir etkiye sahiptir. Adhoum ve Monser (2004)'in çalışmasında %46 KOİ ve %95 renk giderim verimleri rapor edilmiştir.



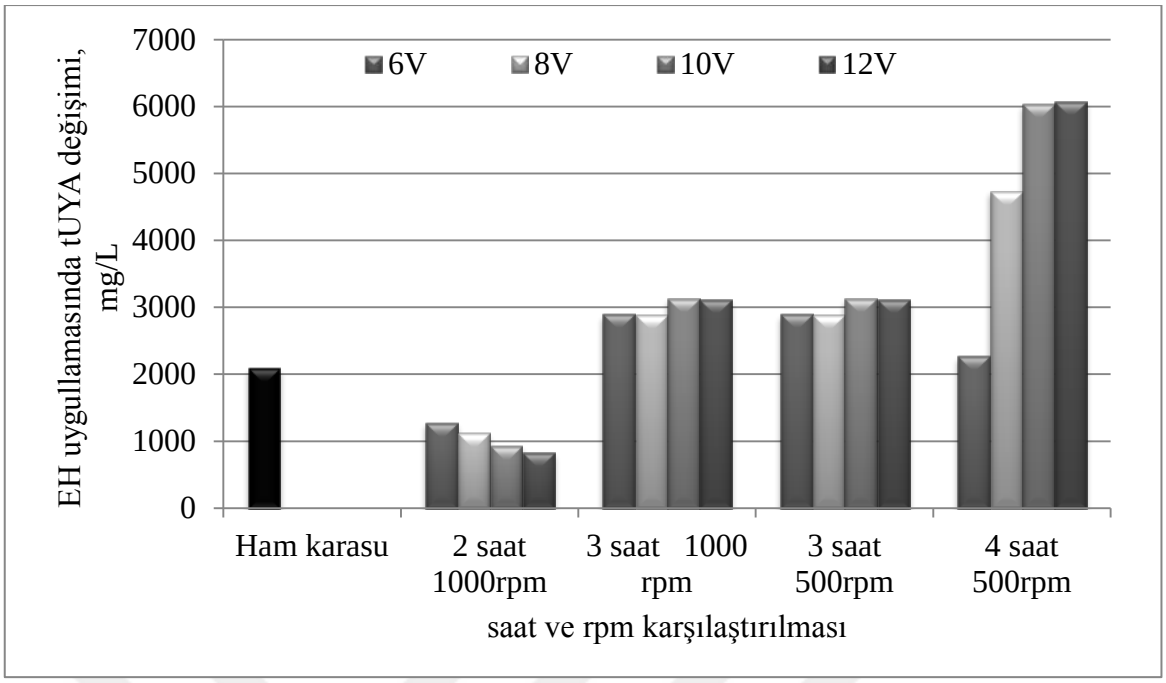
Şekil 4.24. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu çKOİ değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması

Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucundaki tüm denemelerde çKOİ konsantrasyonu 50-38 g/L arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek verim tKOİ parametresinde olduğu gibi 12 V gerilimde, 3 saatlik işletme süresinde ve 1000 rpm karıştırma hızında tespit edilmiştir (Şekil 4.24.). çKOİ parametresinde elde edilen verim %37 oranındadır.



Şekil 4.25. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu AKM değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması

EH prosesinde kullanılan ham zeytin karasuyunun AKM konsantrasyonu yaklaşık 20000 mg/L olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.5.). Farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu AKM konsantrasyonunun giderim verimi en yüksek 12 V gerilimde, 3 saatlik işletme süresinde ve 1000 rpm karıştırma hızında olduğu Şekil 4.25.'ten görülmektedir. AKM konsantrasyonu 2500 mg/L' ye kadar azaltılmıştır, arıtma verimi yaklaşık %88 olarak belirlenmektedir.

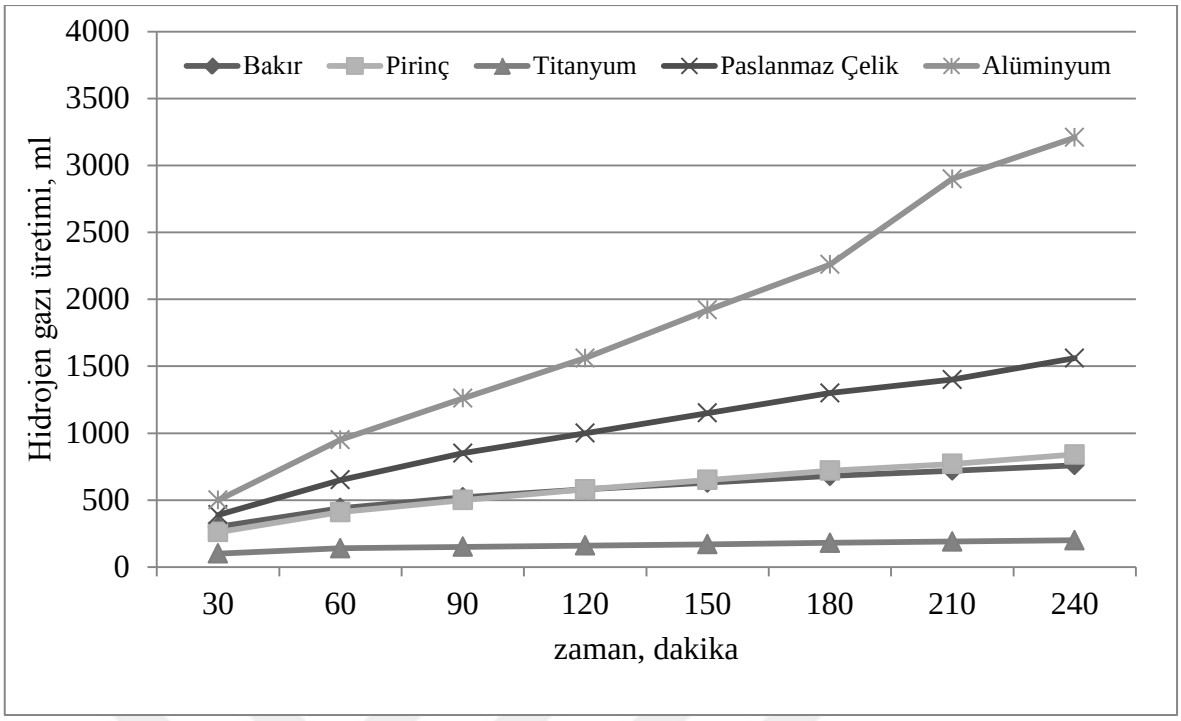


Şekil 4.26. Ham karasuya farklı voltlarda, farklı karıştırma hızlarında ve farklı sürelerde EH prosesinin uygulaması sonucu tUYA değişiminin ham karasu numunesiyle karşılaştırılması

EH prosesinde kullanılan ham zeytin karasuyunun başlangıç tUYA konsantrasyonu yaklaşık 2000 mg/L olarak belirlenmiştir. 2 saat 1000 rpm EH uygulaması sonucunda 6-8-10-12 V'larda sırasıyla yaklaşık 1100 mg/L, 1000 mg/L, 950 mg/L ve 900 mg/L olarak belirlenmiştir. En yüksek UYA üretimi 4 saat 500 rpm'de gerçekleşmiştir. 12 V gerilim gücü altında EH uygulamasında yaklaşık 6000 mg/L toplam UYA üretimi gerçekleşmiştir.

Ham karasuyuna faklı süre, volt ve karıştırma hızlarında EH uygulaması sonucunda 12 V 'da diğer voltlarla karşılaştırıldığında daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. 0,5 V, 1 V, 2 V, 3 V ve 4 V'da zeytin karasuyuna EH prosesi uygulanan çalışmada tUYA konsantrasyonu volt artışıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. Voltaj uygulamasıyla UYA' ların kısmen parçalandığını göstermiştir. Hidrojen gazının bir kısmı KOİ giderimi ile sonuçlanan DC voltaj ile UYA' larına bozulmasından üretildiği tespit edilmiştir (Kargı ve Çatalkaya, 2011). Ayrıca 14 V gerilim denemesi yapılmış fakat yüksek miktarda köpük oluşumu ve reaktör dışına taşma nedeniyle reaktör işletilememiştir.

Optimum volt belirlemesinin ardından farklı elektrot türlerinde (bakır, pirinç, titanyum, paslanmaz çelik, alüminyum) deneme yapılmıştır. Farklı elektrot türü denemesi sonucunda elde edilen hidrojen gazı üretimi Şekil 4.2.'den gözlenmektedir.



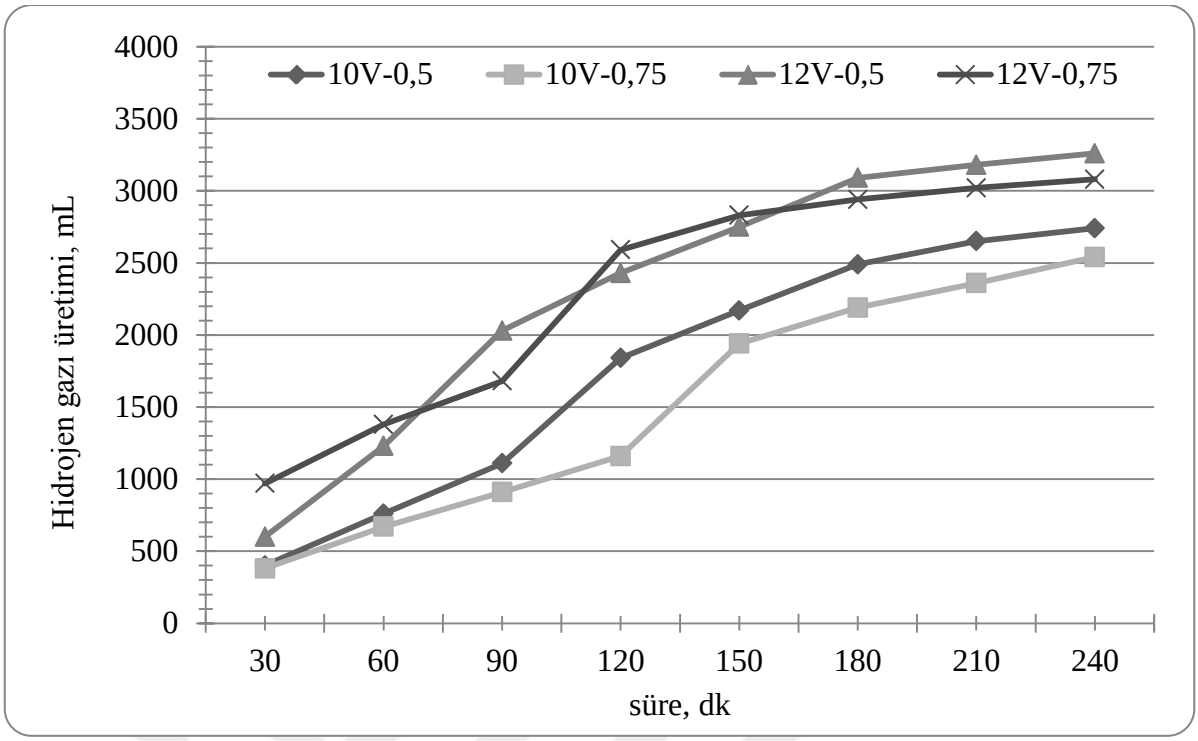
Şekil 4.27. Ham zeytin karasuyuna 4 saatte 12 V da farklı elektot kullanımının elde edilen hidrojen gazı miktarına etkisi, mL

Ham zeytin karasuyun 4 saatte, 500 rpm'de ve 12 V'da farklı elektot türü kullanımının elde edilen hidrojen gazı miktarlarında en yüksek verim alüminyum elektrotta olduğu gözlenmiştir. Bu miktar yaklaşık 3300 mL olarak belirlenmiştir. Alüminyum elektrodun ardından bakır elektrotta hidrojen gazı üretimi 1500 mL, paslanmaz çelik ve pirinç elektrotta üretim yaklaşık 750 mL ve titanyum elektrotta ise yaklaşık 250 mL olarak gözlenmiştir. Hidrojen gazı üretim dışında tKOİ, çKOİ ve tUYA konsantrasyonlarıda hesaplanmıştır (Çizelge 4.2.). Alüminyum elektrot ve 4 V DC güç kaynağı kullanılarak çöp sızıntı suyuna EH uygulaması sonucunda en yüksek kümülatif hidrojen üretimi 5000 mL olarak rapor edilmiştir (Kargı ve Çatalkaya, 2011).

Çizelge 4.2. 4 saat, 12 V ve 500 rpm de EH uygulamasında farklı elektrot kullanımı sonucunda elde edilen numunelerde karakterizasyon değerleri

	tKOİ, (mg/L)	çKOİ, (mg/L)	UYA, (mg/L)
Alüminyum	*42743*	*39468*	*6081*
Pirinç	46495	46612	2596
Paslanmaz Çelik	48234	43432	3114
Bakır	47655	45889	3033
Titanyum	45916	45167	3389

Farklı elektrot türleri kullanıldığı EH prosesinde ham karasu numunesine göre alüminyum elektrot türünün verimleri incelendiğinde tKOİ %63, çKOİ %35 ve tUYA %67 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2.'de KOİ, çKOİ ve tUYA konsantrasyonlarında verimin en yüksek olduğu elektrot türü hidrojen gazı üretiminde olduğu gibi alüminyum elektrot olarak belirlenmiştir. Alüminyum ve demir elektrodun tekstil atıksuyu üzerinde etkisinin incelendiği Kobya ve ark. (2003) çalışmasında, KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi noktalarında alüminyum elektrodun demir elektroda göre daha yüksek sonuçlar verdiği rapor edilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak mekanik karıştırma yapılarak işletilen reaktörde TOK giderim verimi %12,5 (4800 mg/L'den 4200 mg/L'ye azaltılmıştır) olarak rapor edilmiştir. Atıksuyun elektrolizi ile hidrojen gazı üretimi bir PVC panelden elektrik enerjisi kullanarak suyun elektrohidrolizine kıyasla ucuz, hızlı ve enerji açısından daha verimli bir yöntem olduğu kanıtlandığı rapor edilmiştir (Eker ve Kargı, 2010).



Şekil 4.28. Ham zeytin karasuyuna 10 V ve 12 V gerilimde EH uygulamasında NaCl denemesinde hidrojen gazı üretimi, mL

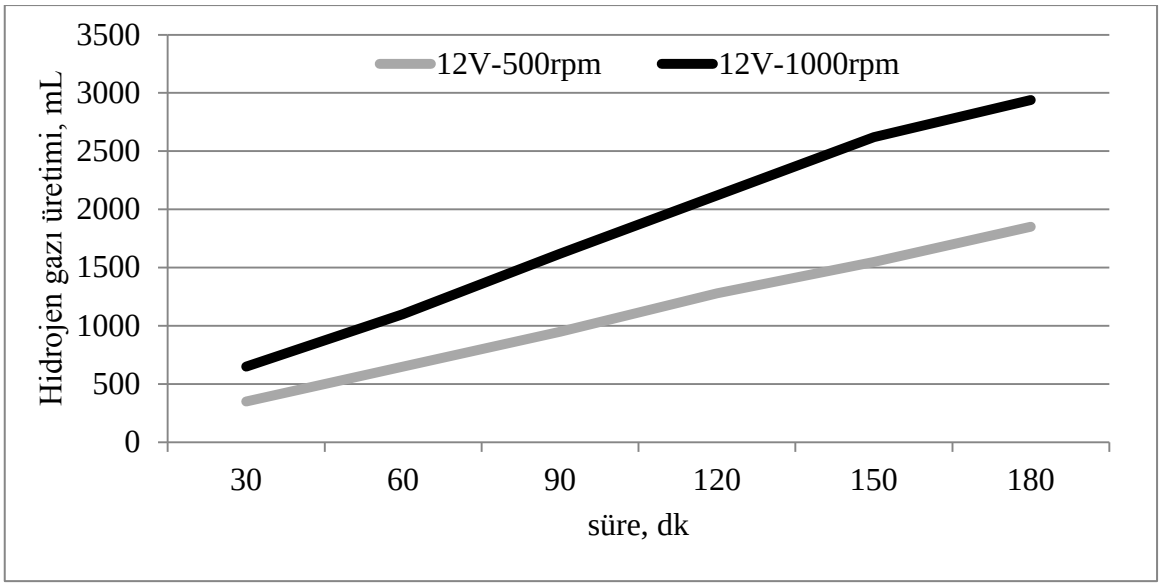
Farklı miktarlarda NaCl kimyasalı eklenmesi sonucunda elde edilen hidrojen gazı miktarları Şekil 4.28.'de verilmiştir. NaCl tuzunun zeytin karasuyu numunesine eklenmesiyle hidrojen gazı üretimi üzerinde etkisi incelendiğinde en yüksek hidrojen gazı üretimi 12 V gerilimde 0,5 NaCl eklendiğinde yaklaşık 3300 mL olarak gözlenmektedir. Hidrojen gazı çıkışlarına bakılarak NaCl'nin etkisi gözlenmediği sonucuna varılmaktadır. Hidrojen gazı takibi yanı sıra arıtım parametreleride kontrol edilmiştir. KOİ ve çKOİ parametlerinde giderim verimleri (% olarak), AKM konsantrasyonu ve UYA konsantrasyonu Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ham zeytin karasuyuna 10 V ve 12 V gerilimde EH uygulamasında NaCl denemesi

Uygulama Yöntemi	pH	İletkenlik	AKM, mg/L	% KOİ	% çKOİ	UYA, mg/L
10V-0,5 NaCl	6,564	18440	3500	37	11	1979
10V-0,75 NaCl	6,116	19680	6000	35	10	1603
12V-0,5 NaCl	6,862	18520	5000	37	15	1548
12V-0,75 NaCl	6,509	19360	5000	39	11	2060

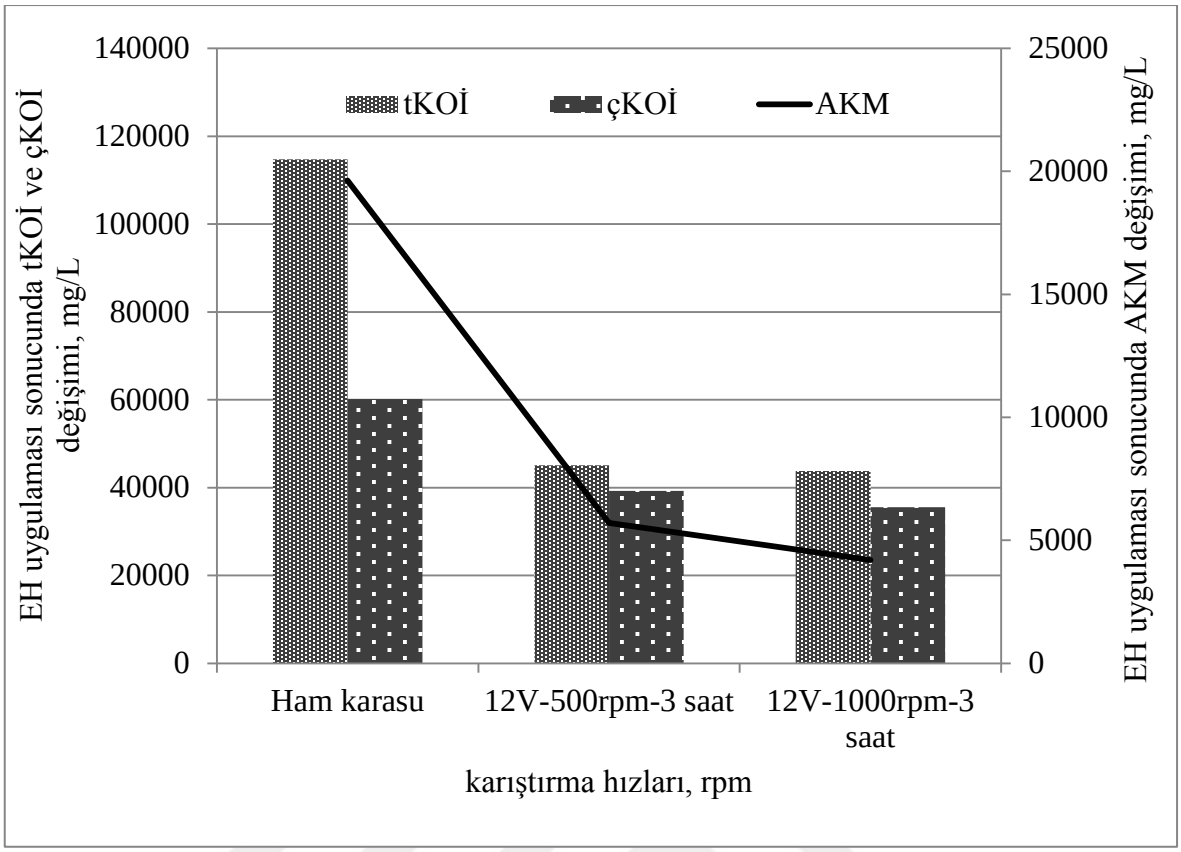
Optimum şartlar belirlenirken NaCl eklemesi yapılarak iletkenliğin arttırılması hedeflenmiştir. Karasuyun iletkenliğini arttırmak amacıyla NaCl eklenerek 10 V ve 12 V'larda 1000 rpm de 4 saat süreyle elektrohidroliz prosesi denemesi gerçekleştirilmiştir. Zeytin karasuyunun güçlü bir iletken olmasından dolayı 0,5 mg NaCl ve 0,75 mg NaCl kimyasalının etkisi gözlenememiştir. Yüksek miktarda NaCl eklenmesine gerek duyulmamıştır. Hidrojen gazı üretimi takibi yapılmış Şekil 4.28.'de görüldüğü üzere 0,5 mg NaCl ve 0,75 mg NaCl eklenmesinde hidrojen gazı değişimi olmazken volt değişiminde miktar artmıştır. Hidrojen gazı üretimi yanı sıra pH, iletkenlik, AKM, KOİ, çKOİ ve UYA parametrelerinde de kontroller gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.3.). AKM paremetresinde en yüksek verim 10 V- 0,5 mg NaCl uygulamasında, KOİ paremetresinde 12 V-0,75 mg NaCl uygulamasında, çKOİ paremetresinde 12 V-0,5 mg NaCl uygulamasında ve en yüksek tUYA paremetresinde üretimi 12 V-0,75 mg NaCl uygulamasında gözlenmektedir. Çözelti içinde klorür bulunması, özellikle asidik ortamda, oluşan klor ile klorlanmış organik bileşikleri üretebilir. Bu nedenle arıtım yüksek arıtım verimleri gözlenmemektedir. Klorlu organik bileşiklerin üretimi gerçekleşmektedir (Ün ve ark., 2008).

Elektrot, proses süresi ve gerilim gücü belirlenmesinin ardından karıştıma hızının etkisi denenmiştir. 500 rpm ve 1000 rpm arasındaki hidrojen gazı üretimi farkı belirlenmiştir (Şekil 4.29. ve Şekil 4.30). Aynı zamanda arıtımdaki farlılıkları belirlemek amacıyla çeşitli parametreler takip edilmiştir.



Şekil 4.29. Ham zeytin karasuyuna 3 saat EH uygulanmasında karıştırma hızının hidrojen gazı üretimine etkisi

500 rpm ve 1000 rpm karıştırma hızlarında ham zeytin karasuyuna 3 saat süresince 12 V EH uygulandığında elde edilen hidrojen gazı üretimleri sırasıyla 1900 mL ve 3000 mL olarak Şekil 4.29.'dan gözlenmektedir. Bunun nedeni karıştırma hızına bağlı olarak elektrotların etki alanının hızlı bir şekilde değişmesiyle açıklanmaktadır. Hidrojen gazı üretiminin takibi 30 dakika aralıklarla yapılmıştır. Her 30 dakika sonunda hidrojen gazında lineer bir artış gözlenmiştir. Hidrojen gazı üretimi gerçekleşirken tKOİ, çKOİ ve AKM parametrelerinde de giderim verimleri izlenmiştir.



Şekil 4.30. Ham zeytin karasuyuna 3 saat EH uygulanmasında karıştırma hızının tKOİ, çKOİ ve AKM giderimine etkisinin karşılaştırılması

3 saat, 12 V, 500rpm işletme koşullarında EH uygulaması sonucunda %60 KOİ, %35 çKOİ ve %68 AKM giderim verimleri; 3 saat, 12 V ve 1000 rpm işletme koşullarında EH uygulaması sonucunda ise %62 KOİ, %42 çKOİ ve %79 AKM giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar elektrohidroliz prosesi kullanılan diğer çalışmalarla karşılaştırma yapılmıştır (Çizelge 4.4.). $BOİ_5$ parametresi incelendiğinde ise %50 oranında bir azalma gözlenmiştir. Zeytin karasuyuna farklı karıştırma hızlarında 3 saat süresince EH prosesi uygulanması sonucunda elde edilen sonuçlarda KOİ ve çKOİ giderimlerinde fazla bir fark olmamasına rağmen (Şekil 4.30.) hidrojen gazı üretimi 1000 rpm karıştırma hızı kullanılan EH prosesinde daha fazla üretim olduğu gözlenmektedir. 12 V, 3 saat ve 1000 rpm karıştırma hızı kullanıldığı EH prosesinin yanısıra 12 V, 4 saat ve 1000 rpm karıştırma hızı kullanıldğı EH proseside denenmiştir. Fakat 24 saatin sonunda 4 saatlik uygulama yapılan EH reaktöründe çökelme gözlenmemiştir.

Çizelge 4.4. Elektrohidroliz uygulanan çalışmalar

Atık türü	Uygulama Yöntemi	Verim	Kaynak
Zeytin karasuyu	Elektrohidroliz	%44 KOİ giderimi 2500 mL H_2	Kargı ve Çatalkaya, 2011
Deponi sızıntı suyu	Elektrohidroliz	%77 KOİ giderimi 2400 mL H_2	Kargı ve Çatalkaya, 2011
Atık anaerobik çamur	Elektrohidroliz	96 mL H_2	Kargı ve ark., 2011
Maya üretimi atıksuyu	Elektrohidroliz (PVC)	75 L H_2/432 sa %12,5 TOK giderimi	Eker ve Kargı, 2010
Zeytinkarasuyu	Elektrohidroliz	%62 KOİ, %42 çKOİ ,%79 AKM, 3000 mL H_2	Bu tez çalışması

Çizelge 4.4.'de tez çalışmasında optimum seçilen işletme koşullarının karşılaştırılması yapılmıştır. Elektrohidroliz prosesi kullanılan çalışmalarda işletme sürelerine bağlı olarak hidrojen gazı verimi gözlenmektedir. Bu tez çalışmasında 3 saatlik işletme süresi denenmiş ve 3000 mL H_2 gazı çıkışı gerçekleşmiştir. Diğer çalışmalarda ise; 2500 mL H_2 (Kargı ve Çatalkaya, 2011), 2400 mL H_2 (Kargı ve Çatalkaya, 2011) ve 96 mL H_2 (Kargı ve ark. 2011) çıkışı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarla karşılatırılma yapıldığında bu tez kapsamındaki çalışmada elde edilen donuçların altında kalmaktadır. 72 L H_2 (Eker ve Kargı, 2010) elde edilen çalışmada ise elektrohidroliz uygulama süresi 100 kat fazladır. KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında 3 saatlik işletme süresinde elde edilen sonuç %62 olarak belirlenmiştir. Kargı ve Çatalkaya'nın (2011) zeytin karasuyuyla yaptıkları çalışmada ise %44 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elektrohidroliz prosesi uygulanan atıksuyun karakterizasyonuna, işletme süresine bağlı olarak çeşitli arıtım verimleri ve hidrojen gazı üretimi sağlamaktadır.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezin ana konusu; zeytin karasuyunun yüksek organik madde içeriğinden dolayı enerji eldesi ve yan ürün eldesi amacıyla iki farklı prosesin atıksuya etkisinin incelenmesidir. Bu doğrultuda anaerobik asidifikasyon prosesi ve elektrohidroliz prosesleri uygulanmıştır. Bu kapsamda her iki proseste de çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Anaerobik asidifikasyon prosesiyle değerli uçucu yağ asidi gibi yan ürünlerin üretilmesi, elektrohidroliz prosesiyle ise hidrojen gazı eldesi hedeflenmiştir. Zeytin karasuyunun en önemli özelliği, atıksu kompozisyonunun zeytinin olgunluğuna, türüne, yetiştirildiği bölgeye, hasat edildiği zamana, iklim şartlarına, miktarına ve zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak karakterizasyonunda değişiklikler meydana gelmektedir. Aynı üretim prosesi içinde dahi günlük, haftalık ve aylık olarak atıksu karakterizasyonunda salınımlar gözlenmektedir. Karasudaki bu salınımlar nedeniyle arıtma teknolojisinin adaptasyonuna teknik olarak sınırlamalar getirmektedir. Bu çalışma sırasında karasuyun özellikleri ve değişken yapısından dolayı arıtım proseslerine verilen numuneler farklılık göstermiştir.

Anaerobik asidifikasyon prosesinden önce graviteli çöktürme işlemi yapılmıştır. Bu çöktürme işlemi sayesinde atıksuda bulunan inorganik katı maddelerin atıksudan uzaklaştırılması sağlanarak asidifikasyon prosesinde UYA üretim veriminin artışı sağlanmıştır. Biyolojik arıtımda verim; doğrudan UYA'ne dönüştürülebilen organik madde miktarı ile ilgilidir. Bu nedenle atıksuyun içindeki organik maddelerin, biyolojik proseslerden önce asidifikasyon gibi bir işlemle UYA'ya dönüştürülmesi önemlidir. UYA konsantrasyonunun artmasıyla, enerji ve kaynak iyileştirmesi için bir sonraki arıtım süreçlerinden daha verimli sonuçlar elde edilebilir. Asit reaktörlerinin çalışması iki temel avantaj sağlayabilir: sürdürülebilir temiz enerji üretimi ve kirlilik azaltma potansiyelidir Zeytin karasuyu gibi kompleks atıksuların özellikle atıksu arıtımında alternatif teknolojilerin test edilmesi stratejik açıdan önemlidir.

Elektrohidroliz prosesinde verim; hidrojen gazı üretimi ve kirletici konsantrasyonunun azaltılması ile ilgilidir. Bu doğrultuda elektrohidroliz prosesinde çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimum işletme koşullarının seçilmesi sırasında Hidrojen gazı üretimi, UYA üretimi ve KOİ, AKM giderim verimleri dikkate alınmıştır. Zeytin karasuyuna EH uygulamasında optimum şartlar; alüminyum elektrot, 12 V gerilim, 3 saat uygulama süresi ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak belirlenmiştir. Zeytin

karasuyundan elde edilen sonuçlar bu öngörüyü doğrulamaktadır. Karasuyun elektrohidrolizi sonucunda yüksek miktarda hidrojen gazı elde edilmiş aynı zamanda kirletici konsantrasyonu önemli ölçüde azalmıştır. Elektrohidroliz prosesinin basitliği, düşük voltaj ihtiyacı ve temiz enerji üretiminde yüksek verim alınması nedeniyle elektrohidroliz prosesi uygulanabilir bir süreç olarak kabul edilebilir. Bu proseste verimin arttırılmasına ve işletme problemlerinin azaltılmasına yönelik daha iyi reaktör tasarımı ve çeşitli modifikasyonların yapılması önem arz etmektedir. Böylece gerek elde edilen verimlerin arttırılması gerekse işletim problemlerinin azaltılması mümkün olabilecektir.

Sonuç olarak, zeytin karasuyu çeşitli yan ürün ve enerji eldesi için önemli bir kaynaktır ve bu doğrultuda yeni çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Adhoum N., Monser L., 2004 Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, Chemical Engineering and Processing Intensification, 43, 1281-1287.

Ahmadi M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M., 2005 Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, Journal of Hazardous Materials, 123, 187-195.

Aktaş E., Imre S. ve Ersoy L., 2001 Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater, Water Research, 35(9), 2336-2340.

Al Malah K., Azzam M.O.J., Abu Lail N.I., 2000 Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, Separation and Purification Technology, 20, 225-234.

Albuquerque M. G. E., Eiroa M., Torres, C., Nunes B. R., and Reis M. A. M. 2007. Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. Journal of biotechnology, 130(4), 411-421.

Alkaya E. ve Demirer G. N., 2010 Anaerobic acidification of sugar-beet processing wastes; Effect of operational parameters, Biomas ve Bioenergy, 35, 32-39.

Ammary B.Y. 2005 Treatment of olive mill wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. Desalination 177, 157–165.

Andreozzi R., Canterino M., Soma I.D., Giudice R.L., Marotta R., Pinto G., Pollio A. 2008 Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters, Water Research, 42, 1684-1692.

Azbar N., Keskin T., Yürüyen A. 2008 Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion. Biomass Bioenergy 32, 1195–1201.

Azzam M.O.J., Al-Malah K.I., Abu-Lail N.I. 2004 Dynamic post-treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon, Journal Of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental

Engineering, A39(1), 269-280.

Basmacıoğlu Malayoğlu H., Aktaş B., 2011 Zeytin yağı işleme yan ürünlerinden zeytin yaprağı ile zeytin karasuyunun antimikrobiyal ve antioksidan etkileri, Hayvansal Üretim 52, 49-58.

Beccari M., Majone M., Riccardi C., Savarese F., Torrisi L. 1999 Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability, Water Science and Technology, 40,347- 355.

Bedoui A., Sindi K., Bensalah N. 2008 Treatment of refractory organics contained in actual agroindustrial wastewaters by UV/H2O2, Research Article, 36, 373-379.

Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Frades J., Alvarez P., Gimeno O. 1999 Effects of single and combined ozonation with H2O2 or UV radiation the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, Water Research, 33, 723-732.

Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez J.R., Tierno J.C. 2001 Degradation of olive mill wastewater by the combination of fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment, Water Science and Technology, 44, 103-108.

Ben Sassi A., Boularbah A. Jaouad G. Walker and A. Boussaid 2006, A comparison of olive oil mill wastewaters from three different processes in Morocco, Bioprocess Biochem 41, 74–78.

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, 37, 257-265.

Bertin L., Lampis, S., Todaro D., Scoma A., Vallini G., Marchetti L., and Fava F. 2010. Anaerobic acidogenic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with ceramic filters or granular activated carbon. Water Research, 44(15), 4537-4549.

Bettazzi E., Morelli M., Caffaz S., Caretti C., Azzari E., Lubello C., 2006 Olive mill wastewater treatment: an experimental study, Water Science and Technology, 54(8), 17-25.

Bettazzi E., Caretti C., Caffaz S., Azzari E., Lubello C., 2007 Oxidative processes for olive mill wastewater treatment, Water Science and Technology, 55(10), 79-87.

Chatzisymeon E., Dimou A., Mantzavinos D., Katsaounis A. 2009 Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1.The case of Ti/IrO2 anode, Journal of Hazardous Materials 167, 268–274.

Chatzisymeon E., Diamadopoulos E., Mantzavinos D. 2009 Effect of key operating parameters on the non-catalytic wet oxidation of olive mill wastewaters. Water Science and Technology, 59, 2509–2518.

Chedeville O., Debacq M., Porte C. 2009 Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. Desalination 249, 865–869.

Cohen, A., Zoetemeyer, R. J., Van Deursen, A., & Van Andel, J. G. 1979. Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. Water Research,13(7), 571-580.

Doğruel S., Ölmez-Hancı T., Kartal Z., Arslan-Alaton İ., Orhon D. 2009 Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, Water Research, 1-10.

Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, http://www.dazb.org.tr, 2005.

Dinopoulou, G., Rudd, T., & Lester, J. N. (1988). Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: I. The influence of operational parameters on reactor performance. Biotechnology and bioengineering, 31(9), 958-968.

Duran M., 2006 Zeytin/zeytinyağı sektör raporu, Dış Ticaret Uygulama Servisi.

El-Shafey E. I., Correia P. F. M. ve Carvalho J. M. R. 2007 An integrated process of olive mill wastewater treatment, Separation Science and Technology, 40, 2841-2869.

Eker S. ve Kargı F., 2010. Hydrogen gas production from electrohydrolysis of industrial wastewater organics by using protovoltaic cells (PVC). International Journal of Hyrogen Energy. 35, 23. 12761-12766.

Eren O., Gul S.; Kusvuran E., Cellat K. ve Ertosun F. M., 2015 Treatment of Olive Mill Wastewater by Catalytic Ozonation Using Activated Carbon Prepared from Olive Stone by KOH Asian Journal of Chemistry, 4106-4110.

Erdem S., Bağ H., Yarımtepe C. C., İnce O. ve Öz N. A. 2016 Hydrogen gas production and pollutant removal from olive mill wastewater by electrohydrolysis WIT Conferences, The 2nd International Conference on Energy Production and Management.

Erdem S., Yarımtepe C. C., ve Öz N. A. 2015 Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1(1), 81-109.

Erdem S., Bağ H., Yarımtepe C. C., İnce O. ve Öz N. A. 2016 Hydrogen gas production and pollutant removal from olive mill wastewater by electrohydrolysis WIT Conferences, The 2nd International Conference on Energy Production and Management.

Erkonak H., Söğüt O.O., Akgün M. 2008 Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation, J. of Supercritical Fluids, 46, 142-148.

Eroğlu E., Gündüz U., Yücel M. 2009 Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production, Biomass and Bioenergy, 33, 701-705.

Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A. ve Borja R., 2003. Aerobic biodegradation and detoxication of wastewaters from the olive oil industry. International Biodeterioration and Biodegradation. 51, 37-41.

Fezzani, B., & Cheikh, R. B. (2010). Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. Bioresource technology, 101(6), 1628-1634.

Galanakis, C. M., Tornberg, E., and Gekas, V. (2010). Recovery and preservation of phenols from olive waste in ethanolic extracts. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85(8), 1148-1155.

Gameiro T., Sousa F., Silva F. C., Couras C., Lopes M., Louros V., and Capela I. 2015. Olive Oil Mill Wastewater to Volatile Fatty Acids: Statistical Study of the Acidogenic Process. Water, Air, & Soil Pollution, 226(4), 1-13.

Galonakis ve, 2010 Recovery nd preservation pf phenols from olive waste in ethanolic extracts. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85, 8, 1148-1155.

Georgacakis, D., Dalis, D. 1993 Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. Bioresource Technology, 46, 221-226.

Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Caceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R. 2004 Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO2 photocatalysis and solar photo-fenton, Solar Energy, 77, 567-572.

Giannis A., Kalaitzakis M., Diamadopoulos E. 2007 Electrochemical treatment of olive mill wastewater, J Chem Technol Biotechnol, 82, 663–671.

Giardono G., Perathoner S., Centi G., De Rosa S., Granato T., Katovic A., Siciliano A., Tagarelli A., Tripicchio F., 2007 Wet H2O2 catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cupillared clay catalysts, Catalysis Toda, 124, 240-246.

Ginos A., Manios T. ve Mantzavinos D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–H2O2 oxidation and effect on phytotoxicity. Journal of Hazardous Materials, 133, 135-142.

Gömeç Ç.Y., Erdim E., Turan I., Aydin A.F., Ozturk I. 2007 Advanced oxidation treatment of physicochemically pre-treated olive mill industry effluent, Journal of Environmental Science and Health, 42, 741-747.

Hamdi M., 1991, Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. Bioresource Technology,36, 173-178.

Horiuchi, J. I., Shimizu, T., Tada, K., Kanno, T., & Kobayashi, M. (2002). Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. Bioresource Technology, 82(3), 209-213.

Improlıve, 2002. http://fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/ anaerob.html.

İkizoğlu E., Haskök S., 2005 Zeytin karasuyunun fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı, Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi, Sayı 4, 36-40.

Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzcu M. 2004 Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Sep Purif Technology 36, 23–31.

Justino C., Marques A.G., Duarte K.R., Duarte A.C., Pereira R., Rocha-Santos T., Freitas

A.C., 2010 Environ Sci Pollut Res Int. 17(3):650-6. 10.1007/s11356-009-0256-8.

Karageorgos P., Coz A., Charalabaki M., Kalogerakis N., Xekoukoulotakis N., Mantzavinos D. 2006 Ozonation of weathered olive mill wastewaters, J Chemical Technology Biotechnology, 81, 1570-1576.

Karakaya A., 2011. Zeytinyağı fabrikası sıvı atığının rhodotorula glutinis ve debaryomyces hansenii mayaları ile biyoarıtımının incelenmesi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.

Kargı F., ve Çatalkaya E. C., 2011 Hydrogen gas production from olive mill wastewater by electrohydrolysis with simultaneous COD removal. International Journal of Hydrogen Energy 36(5), 3457-3464.

Kargı F., Çatalkaya E., Uzunaçar S., 2011 Hydrogen gas production from waste anaerobic sludge by electrohydrolysis: Effects of applied DC voltage, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2049-2056.

Kargı ve Çatalkaya, 2011. Electrohydrolysis of landfill leachate organics for hydrogen gas production and COD removal. International Journal of Hydrogen Energy, 36(14), 8252-8260.

Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N. (2005) Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), Process Biochemistry, 40, 2409-2416.

Kılıç M. Y., Kaya G., Kestioğlu K., 2009 Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, cilt 14, sayı 2.

Khoufi S., Alouni F., Sayadi S. 2006 Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro- fenton reaction and anaerobic digestion, Water Research, 40, 2007-2016.

Khoufi S., Feki F., Sayadi S. 2007 Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, Journal of Hazardous Materials, 142, 58-67.

Khoufi S., Aloui F., Sayadi S. 2009 Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater

treatment and reuse, Chemical Engineering and Processing 48, 643-650.

Kobya M., Can O.T., Bayramoğlu M., 2003 Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. Journal of Hazardous Metarials, B100, 163-178.

Kotsou M., Kyriacou A., Lasaridi K., Pilidis G. 2004 Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater, Process Biochemistry, 39, 1653-1660.

Lolos G., Skordilis A., Parissakis G. 1994 Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater, Journal of Environmental Science and Health, 29, 1349-1356.

Loraine, G.A. and W.H. Glaze, (1992) Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376.

Mameri N., Halet F., Droiche M., Grib H., Pauss A., Piron D., Belhocine D. 2000 Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration, Canadian Journal of Chemical Engineering, 78(3), 590-595.

Masghounı M., Hassaırı M. 2000 Energy applications of olive-oil ındustry by products: the exhaust foot cake, Biomass and Bioenergy, Vol.18, pp.257-262.

Meyssami and Kasaeian A.B., 2005. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. Bioresource Technology. 96, 303-307.

Oktav E., Şengül F. 2000 Zeytimyağı üretimi atıksularının arıtılabilirliği üzerine bir çalışma, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu bildiriler kitabı, sayfa; 51-58.

Oktav E., Özer A. 2002 Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, Bildiriler Kitabı, 51-65.

Oktav E., Şengül F. 2003 Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. SKKD cilt 13, 3, 8-17.

Oktav E., Çatalkaya E. Ç., Şengül F. 2003 Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı. DEÜ Müh. Fak. Fen ve Müh. Dergisi, cilt 5, sayı 3 11-21.

Oktav Akdemir, E., Ozer, A. 2006 Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewater, Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry, ISSN:1579-4377, 1338- 1348.

Oktav Akdemir E., Ozer A. 2008 Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process, Separation and Purification Technology, 62, 222-227.

Oktem Y. A. ve İnce O., 2005, İlaç atıksularının tek ve iki kademeli anaerobic arıtımında system performansının karşılaştırılması, İTÜ dergisi, cilt 4, sayı 2, 11-18.

Öz N. A., Uzun A., Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill Wastewater, Ultrasonics Sonochemistry 22 (2015) 565–572.

Paraskeva P., ve Diamadopoulos E,. 2006 Teknologies for olive mill wastewater treatment: a review, Journal of Chemical Teknology and Bioteknology, 81, 1475-1485.

Rozzi A., Malpei F. 1996 Treatment and disposal of olive mill effluents. Int. Biodeter. Biodeg. 38, 135–144.

Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V., 2008 Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes, Separation and Purification Technology, 63, 648-653.

Silva F. C., Serafim L. S., Nadais H., Arroja L., and Capela I. 2013. Acidogenic fermentation towards valorisation of organic waste streams into volatile fatty acids. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27(4), 467-476.

Stokes S.R., Evans F.D., 1997 Fundamentals of interfacial engineering, Wiley VCH.

Şengül F., 1991 Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi.

Ün Ü. T.., Uğur S., Koparal A.S., Öğütveren Ü.B. 2006 Electrocoagulation of olive mill wastewaters, Separation and Purification Technology, 52, 136-141.

Ün, U. T., Altay, U., Koparal, A. S., ve Ogutveren, U. B. (2008). Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. Chemical Engineering Journal, 139(3), 445-452.

Tziotzios G., Michailakis S., Vayenas D.V. 2007 Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria, International Biodeterioration andBiodegradation, 60, 209-214.

Uğurlu M., Kula İ., Gürses A. 2006 Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation, Fresenius Environmental Bulletin, 15(10), 1256-1265.

Vlyssides A.G., Loukakis H.N., Karlis P.K., Barampouti E.M.P., Mai S.T. 2004 Olive mill wastewater detoxification by applying pH related fenton oxidation process, Fresenius Environmental Bulletin, 13(6), 501-504.

Yu, H., Zhu, Z., Hu, W., & Zhang, H. (2002). Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. International journal of hydrogen energy, 27(11), 1359-1365.

EKLERİ

EK 1. Uçucu Yağ Asidi Belirme Metodu

Method Information

Method: C:\CHEM32\1\METHODS\VFASON.M
Modified: 3/13/2015 at 9:49:21 AM

UYA

Method Audit Trail

Operator : Nilgun
Date : 2/27/2015 3:54:10 PM
Change Info: This method was created at 2/27/2015 3:54:10 PM and based on method C:\Chem32\1\METHODS\VFA.M

Operator : Nilgun
Date : 2/27/2015 3:54:13 PM
Change Info: Method saved. User comment: ""

Operator : Nilgun
Date : 3/13/2015 9:49:21 AM
Change Info: Method saved. User comment: ""

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro: off

Data Acquisition: on

Standard Data Analysis: on

Customized Data Analysis: off

Save GLP Data: off

Post-Run Cmd/Macro: off

Save Method with Data: off

Injection Source and Location

Injection Source: GC Injector

Injection Location: Back

==========

The Acq. Method's Instrument Parameters for the Run were :

Data File : C:\Chem32\1\DATA\VFA STANDARTS 2015-04-27 14-26-43\201B0101.D
Acq. Method: VFASON.M

The Acq. Method's Instrument Parameters for the Run were :

Agilent 7820A

Oven	
Equilibration Time	1 min
Max Temperature	240 degrees C
Slow Fan	Disabled
Oven Program	On
80 °C for 1 min	
then 20 °C/min to 120 °C for 0 min	
then 6.13 °C/min to 205 °C for 2 min	
Run Time	18.866 min

Back Injector	
Syringe Size	10 µL
Injection Volume	0.5 µL
Solvent A Washes (PreInj)	2
Solvent A Washes (PostInj)	0
Solvent A Volume	8 µL
Solvent B Washes (PreInj)	1
Solvent B Washes (PostInj)	1
Solvent B Volume	8 µL
Sample Washes	2
Sample Wash Volume	8 µL
Sample Pumps	6
Dwell Time (PreInj)	0 min
Dwell Time (PostInj)	0 min
Solvent Wash Draw Speed	300 µL/min
Solvent Wash Dispense Speed	6000 µL/min
Sample Wash Draw Speed	300 µL/min
Sample Wash Dispense Speed	6000 µL/min
Injection Dispense Speed	6000 µL/min
Viscosity Delay	0 sec
Sample Depth	Disabled
Injection Type	Standard
L1 Airgap	0.2 µL

Sample Overlap
Sample overlap is not enabled

Front PPZ Inlet He		
Heater	Off	
Pressure	On	1.8243 psi
Total Flow	On	2.4616 mL/min
Septum Purge Flow	On	0.46158 mL/min

Back SSZ Inlet He	
Mode	Split

Heater	On 260 °C
Pressure	On 10.8 psi
Total Flow	On 51.351 mL/min
Septum Purge Flow	On 0.93287 mL/min
Gas Saver	Off
Split Ratio	20 :1
Split Flow	48.017 mL/min

Column #1
Supelco Carboxen240 °C: 30 m x 530 µm x 0 µm
In: Front PPZ Inlet He
Out: Back Detector TCD

(Initial)	80 °C
Pressure	1.8243 psi
Flow	2 mL/min
Average Velocity	16.831 cm/sec
Holdup Time	2.9707 min
Flow Program	On
2 mL/min for 0 min	
Run Time	18.866 min

Column #2
Agilent 19091F-112HP-FFAP
240 °C: 25 m x 320 µm x 0.5 µm
In: Back SSZ Inlet He
Out: Front Detector FID

(Initial)	80 °C
Pressure	10.8 psi
Flow	2.4009 mL/min
Average Velocity	42.348 cm/sec
Holdup Time	0.98392 min
Flow Program	On
2.4009 mL/min for 0 min	
Run Time	18.866 min

Front Detector FID	
Heater	On 260 °C
H2 Flow	On 30 mL/min
Air Flow	On 350 mL/min
Makeup Flow	On 25 mL/min
Const Col + Makeup	Off
Flame	On
Electrometer	On

Back Detector TCD	
Heater	Off
Reference Flow	Off
Makeup Flow	On 4 mL/min
Const Col + Makeup	Off
Negative Polarity	Off
Filament	Off

Signals	
Front Signal	Save On 20 Hz
Front Signal	Save Off 20 Hz
Test Plot	Save Off 50 Hz
Test Plot	Save Off 50 Hz

Column(s)

Column Description	: HP-FFAP		
Inventory#	: autoID-1		
Model#	: 19091F-112	Manufacturer:	Agilent
Diameter	: 320.00 µm	Length :	25.0 m
Film thickness	: 0.50 µm	Void time :	0.984 min
Maximum Temperature	: 240.0 °C		
Comment	:		

The Data Analysis Parameters of the used Method are :

Integration Events

Non signal specific Integration Events

Event	Value
Tangent Skim Mode	Standard
Tail Peak Skim Height Ratio	0.000
Front Peak Skim Height Ratio	0.000
Skim Valley Ratio	20.000
Baseline Correction	Classical
Peak to Valley Ratio	500.000

Default Integration Event Table "Event"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	1.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial

Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.700	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_ADC"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	20.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_ECD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	100.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_NPD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	500.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_FPD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	50.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_uECD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	500.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial

Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_TCD"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	20.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Detector Default Integration Event Table "Event_FID"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	3.000	Initial
Initial Peak Width	0.030	Initial
Initial Area Reject	0.500	Initial
Initial Height Reject	0.500	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial
Integration	OFF	0.000
Integration	ON	4.354

Apply Method's Manual Integration Events: No

Specify Report

Calculate:	External Standard
Based on:	Peak Area
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs	
Use Sample Data from Data File	
Destination:	Screen
Quantitative Results sorted by:	Signal
Report Style:	Short
Sample info on each page:	No
Add Chromatogram Output:	Yes
Chromatogram Output:	Portrait
Size in Time direction:	100 % of Page
Size in Response direction:	20 % of Page
Uncalibrated Peaks:	Report with Calibrated Peaks

Signal Options

Include: Axes, Compound Names, Retention Times, Baselines, Tick Marks
Font: Arial, Size: 8

Ranges: Autoscale

	Min Value	Max Value
Time		

Multi Chromatograms: Overlaid, All the same Scale

Calibration Table

Calib. Data Modified : 3/13/2015 9:47:55 AM

Rel. Reference Window : 5.000 %
Abs. Reference Window : 0.000 min
Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated Peaks : not reported
Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
Origin : Forced
Weight : Equal

Recalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
Calibration Table after Recalibration
Normal Report after Recalibration
If the sequence is done with bracketing:
Results of first cycle (ending previous bracket)

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Sig	Lvl	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp	Name
4.643	1	5	120.10000	12.38554	9.69679		acetic
		4	240.20000	25.88132	9.28082		
		3	360.30000	37.48967	9.61065		
		2	480.40000	48.70034	9.86441		
		1	600.50000	58.59184	10.24887		
5.524	1	5	148.16000	25.22736	5.87299		propionic
		4	296.32000	53.63687	5.52456		
		3	444.48000	77.23125	5.75518		
		2	592.64000	99.99768	5.92654		
		1	740.80000	122.63611	6.04064		
5.831	1	5	176.22000	34.11335	5.16572		butyric
		4	352.44000	74.87218	4.70722		
		3	528.66000	106.82960	4.94863		
		2	704.88000	138.03758	5.10644		
		1	881.10000	175.39509	5.02352		
6.567	1	5	176.22000	34.33884	5.13180		isobutyric
		4	352.44000	74.90801	4.70497		

		3	528.66000	107.25530	4.92899	
		2	704.88000	138.79097	5.07872	
		1	881.10000	173.12894	5.08927	
7.079	1	5	204.26000	44.99188	4.53993	valeric
		4	408.52000	98.94221	4.12887	
		3	612.78000	141.45651	4.33193	
		2	817.04000	181.73354	4.49581	
		1	1021.30000	232.32228	4.39605	
7.996	1	5	204.26000	45.36841	4.50225	isovaleric
		4	408.52000	98.96785	4.12781	
		3	612.78000	141.37653	4.33438	
		2	817.04000	181.94141	4.49068	
		1	1021.30000	229.92796	4.44183	
8.897	1	5	232.31600	51.41800	4.51818	caproic
		4	464.63200	113.08539	4.10868	
		3	696.94800	161.95605	4.30332	
		2	929.26400	207.22090	4.48441	
		1	1161.58000	265.78192	4.37043	
9.501	1	5	232.31600	50.50753	4.59963	isocaproic
		4	464.63200	111.50343	4.16697	
		3	696.48000	159.51555	4.36622	
		2	929.26400	204.56046	4.54274	
		1	1161.58000	261.36880	4.44422	
11.046	1	5	260.36000	50.00829	5.20634	heptanoic
		4	520.72000	110.93220	4.69404	
		3	781.08000	158.86217	4.91671	
		2	1041.44000	202.25725	5.14909	
		1	1301.80000	260.01966	5.00654	

Peak Sum Table

No Entries in table

Sample related custom fields

Custom Field	Type	Mand.	Default Value
None defined			

Compound related custom fields

Custom Field	Type	Mand.	Default Value
None defined			

EK 2. Uçucu Yağ Asidi Kalibrasyon Tablosu

Method C:\Chem32\1\METHODS\VFASON.M

Calibration Table

Calib. Data Modified : 3/13/2015 9:45:50 AM

Rel. Reference Window : 5.000 %
Abs. Reference Window : 0.000 min
Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated Peaks : not reported
Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
Origin : Forced
Weight : Equal

Recalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
Calibration Table after Recalibration
Normal Report after Recalibration
If the sequence is done with bracketing:
Results of first cycle (ending previous bracket)

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Sig	Lvl	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref	Grp	Name
4.643	1	5	120.10000	12.38554	9.69679			acetic
		4	240.20000	25.88132	9.28082			
		3	360.30000	37.48967	9.61065			
		2	480.40000	48.70034	9.86441			
		1	600.50000	58.59184	10.24887			
5.524	1	5	148.16000	25.22736	5.87299			propionic
		4	296.32000	53.63687	5.52456			
		3	444.48000	77.23125	5.75518			
		2	592.64000	99.99768	5.92654			
		1	740.80000	122.63611	6.04064			
5.831	1	5	176.22000	34.11335	5.16572			butyric
		4	352.44000	74.87218	4.70722			
		3	528.66000	106.82960	4.94863			
		2	704.88000	138.03758	5.10644			
		1	881.10000	175.39509	5.02352			
6.567	1	5	176.22000	34.33884	5.13180			isobutyric
		4	352.44000	74.90801	4.70497			
		3	528.66000	107.25530	4.92899			
		2	704.88000	138.79097	5.07872			
		1	881.10000	173.12894	5.08927			
7.079	1	5	204.26000	44.99188	4.53993			valeric

Instrument 1 3/13/2015 9:46:07 AM Nilgun Page 1 of 2

Method C:\Chem32\1\METHODS\VFASON.M

RetTime [min]	Sig	Lvl	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref	Grp	Name
		4	408.52000	98.94221	4.12887			
		3	612.78000	141.45651	4.33193			
		2	817.04000	181.73354	4.49581			
		1	1021.30000	232.32228	4.39605			
7.996	1	5	204.26000	45.36841	4.50225			isovaleric
		4	408.52000	98.96785	4.12781			
		3	612.78000	141.37653	4.33438			
		2	817.04000	181.94141	4.49068			
		1	1021.30000	229.92796	4.44183			
8.897	1	5	232.31600	51.41800	4.51818			caproic
		4	464.63200	113.08539	4.10868			
		3	696.94800	161.95605	4.30332			
		2	929.26400	207.22090	4.48441			
		1	1161.58000	265.78192	4.37043			
9.501	1	5	232.31600	50.50753	4.59963			isocaproic
		4	464.63200	111.50343	4.16697			
		3	696.48000	159.51555	4.36622			
		2	929.26400	204.56046	4.54274			
		1	1161.58000	261.36880	4.44422			
11.046	1	5	260.36000	50.00829	5.20634			heptanoic
		4	520.72000	110.93220	4.69404			
		3	781.08000	158.86217	4.91671			
		2	1041.44000	202.25725	5.14909			
		1	1301.80000	260.01966	5.00654			

Peak Sum Table

No Entries in table

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Seçil ERDEM

Doğum Yeri: Ayvacık

Doğum Tarihi: 24.01.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü- Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

2015 Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2015:1, 81-110.

Yazar

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

2016 Hydrogen gas production and pollutant removal from olive mill wastewater by electrohydrolysis WIT Conferences, The 2nd International Conference on Energy Production and Management.

c) Katıldığı Projeler

2014 Aralık – 2016 Kasım Ç.O.M.Ü. Çevre Mühendisliği

TÜBİTAK destekli, İki fazlı anaerobik sistemler ve elektrohidroliz yöntemleri kullanılarak zeytin karasuyunun enerji potansiyelinin karşılaştırılması

İŞ DENEYİMİ

2016 Aralık – halen Gülen Danışmanlık Çevre Bilimleri Mühendislik Madencilik Sondaj Enerji İnşaat Ticaret Ve Sanayi ltd. şti.

2014 Aralık – 2016 Kasım Ç.O.M.Ü. Çevre Mühendisliği
TÜBİTAK destekli, İki fazlı anaerobik sistemler ve elektrohidroliz yöntemleri kullanılarak zeytin karasuyunun enerji potansiyelinin karşılaştırılması
Proje asistanı

2014 Şubat – Haziran Ç.O.M.Ü. Çevre Mühendisliği
Evsel atıksulardaki amonyumun düşük frekanslı ultrases prosesi ile giderimi
Lisans tez çalışması

2013 Temmuz – Ağustos Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.
İşletme stajyer

2013 Haziran Gülen Danışmanlık Çevre Bilimleri Mühendislik Madencilik Sondaj Enerji İnşaat Ticaret Ve Sanayi Limited Şirketi
İşletme stajyeri

2013 Temmuz Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü
Gönüllü stajyer

2012 Ağustos Çanakkale Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisi
Laboratuarda stajyer

2012 Temmuz Ç.O.M.Ü. Çevre Mühendisliği
Öğrenci laboratuarında stajyer

İLETİŞİM

E-posta Adresi: erdemscl@gmail.com