

Mikrofiltrasyon işleminin zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği

Ezgi OKTAV AKDEMİR*, Adem ÖZER

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, 35160, Buca / İZMİR

Özet

Bu çalışma kapsamında, 3 fazlı zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınan karasu numunesi ile çalışılmış, bu numunenin fiziksel ve kimyasal ön arıtımından sonra mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve piyasada hava geçirgenliğine göre satılan dört farklı filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Böylece ham numunenin 120000 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 77700 mg/L'ye düşürülmüştür. Kimyasal ön arıtımda ise iki kademeli koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'ı önce 2'ye, sonrasında ise 4'e ayarlanmış ve daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden süzülmüş, böylece 48000 mg/L KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan karasu numuneleri ayrı ayrı mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikrofiltrasyon denemeleri, 100 – 150 ve 200 L/saat debi ve atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç altında yapılmıştır. Debi ve basınçtaki artış süzüntü akısını ve KOİ ile TOK konsantrasyonlarını arttırmıştır. Kimyasal olarak ön arıtılmış numuneye daha yüksek akı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimlerinin, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikrofiltrasyonu ile elde edilen sonuçlarına göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en yüksek giderme verimi (%98) AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75.4, KOİ için ise %74.2 giderme verimleri gözlenmiştir. Buna rağmen ulaşılan konsantrasyonlar hala yüksek mertebededir ve ilave arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Filtrasyon, fiziksel arıtma, karasu, mikrofiltrasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ezgi OKTAV AKDEMİR. ezgi.oktav@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 35.
Makale metni 02.04.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.07.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewaters

Extended abstract

Olive oil mill wastewater (OMWW) is an important environmental pollution problem in Mediterranean countries. Although the duration of campaign for processing olives is continued from November to February, the amount and pollution potential of wastewater are very high. Characteristics of olive mill wastewater depends on the extraction process used and the operating conditions. The main organic constituents of olive mill wastewater are sugars, nitrogenous compounds, volatile acids, polyalcohols, proteins, fats and polyphenol. The main biological and physicochemical characteristics of the OMWW are as follows: BOD: 15000-135000 mg/L, COD: 37000-318000 mg/L, SS: 6000-69000 mg/L, pH: 4.6-5.8 (Oktav and Ozer, 2004). The disposal of highly pollutant olive by-products, especially the aqueous liquor, is an important environmental problem, which needs to be solved. Flexible and efficient treatment plants are needed for the treatment of OMWW; these should assure not only a significant reduction of BOD and COD values, but also the possibility of selectively recovering some valuable compounds that could be used in the same production cycle or as raw material for other process. For these aims, membrane processes should be applied (Turano and others, 2002).

One common problem of membrane filtration of OMWW is the membrane fouling that drastically reduces the efficiency of permeation and also changes its selectivity. Therefore, a pre-treatment step is necessary to decrease membrane fouling and to increase filtration efficiency. By considering this fact, the study was designed to evaluate the effect of different pretreatment methods on performance of membrane process in OMWW treatment. Physical and chemical pretreatment steps were applied before microfiltration in a flat-sheet membrane module, separately.

Cartridge filter filtration and filter cloth experiments were done as physical pretreatment studies. OMWW was first filtered from a 20 μm cartridge filter which was inserted into the influent line to protect the membranes from suspended solids. Wastewater flow rate was 0.4 L/s. Wastewater then filtered from four different filter cloths with different pore size, in membrane cell. All filter cloths were made up of polyester fabric. Filtration experiments were done at 100 L/h flow rate and the concentrate flow control valve (CFCV) was kept open. Filter cloths were used

in order from more permeable to less permeable. The main characteristics of OMW after physical pretreatment were: COD: 77700 mg/L; SS: 3530 mg/L; oil and grease: 1110 mg/L.

As chemical pretreatment experiments, pH of wastewater was first adjusted to pH=2, and then to pH=7. About 50% COD and SS removal were achieved by pH adjustment. However application of cartridge filter and filter cloths to chemical pretreatment effluent increased the efficiency to 60% for COD and 78% for SS.

In the microfiltration experiments, the effect of flow rate and pressure on flux and concentration of organic substance were investigated. The flow rate was varied between 100 and 200 L/h and pressure was controlled at 1 and 2 bars. One set of experimental set was carried out by keeping the concentrate flow control valve (CFCV) open.

Permeate flux became independent of the time for all flow rate and pressure couples. So, all flux experiments were finished after 120 minutes. Pressure and recycle flow rate significantly influenced the permeate flux. Higher flow rate at the membrane surface is a very important factor in increasing the permeate flux. Using higher velocity, the deposited particles are continuously removed from the membrane surface and thus the hydraulic resistance of the fouling layer is reduced. Increase in pressure also increased water fluxes for all pretreatment options. Maximum water fluxes were obtained at 200 L/h flow rate and 2 bar pressure. It can be clearly seen that, fluxes are bigger for the chemically pretreated wastewater. Probably, the flock formation on membrane surface during the microfiltration might increase the flux like filter press filtration.

If the pressure of system was increased, COD and TOC concentration of samples also increased. In addition, increasing flow rate also resulted an increasing in COD and TOC concentration. Maximum removal efficiencies were achieved at 100 L/h flow rate and open CFCV condition.

The experimental results indicated that higher water fluxes and removal efficiencies can be obtained by chemical pretreated compared to physical treatment methods. Removal efficiencies were 98.0%, 94.0%, 75.4%, and 74.2% for SS, oil-grease, TOC, and COD parameters, respectively, with the combination of chemical pretreatment and membrane filtration process. However, the effluent water quality after applied treatment technologies does not satisfy the discharge standards in Turkey. Therefore, the performance of the other advance treatment technologies should be investigated.

Keywords: Filtration, physical treatment, microfiltration, olive oil mill wastewater.

Giriş

Son 20-30 yılda membran proseslerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Kuvvetli atıksuların membran prosesiyle arıtılması sırasında karşılaşılan en büyük güçlük, membran tıkanmasıdır. Bu nedenle, özellikle yüksek organik kirliliğe sahip atıksuların arıtımında, ön arıtım büyük önem taşımaktadır (Koyuncu, 2003). Türkiye için önemli olan endüstrilerden birisi olan zeytinyağı endüstrisinin atıksuları da yüksek kirliliğe sahiptir. Bu atıksuyun genel kirliletiçi özellikleri; KOİ'si 45000-180000 mg/L, BOİ₅'si 35000-100000 mg/L, toplam katı içeriği 24000-120000 mg/L, toplam fenol içeriği 2000-5000 mg/L, yağ-gres konsantrasyonu 500-10000 mg/L, TKN konsantrasyonu 580 mg/L, TP konsantrasyonu 56 mg/L, klorür konsantrasyonu 1200-1800 mg/L ve pH'ı 4.5-5.2 olarak sıralanabilmektedir (Oktav, 2004).

Zeytinyağı üretiminde oluşan karasuyun arıtımında membran uygulanması konusunda yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır. Turano ve diğeri (2002) yapmış oldukları bir çalışmada, karasuyu öncelikle santirfüjlemişler, daha sonra ultrafiltrasyon membranından geçirmişlerdir. Santirfüjlemedeki amaç, suda bulunan askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Böylece membranın karasuyula tıkanması da engellenmiştir. Santirfüjleme sonrasında ayrılan duru suya ultrafiltrasyon işlemi uygulanmıştır. Turano ve arkadaşları tarafından yürütülen bu çalışmanın amacı kirliliğe neden olan maddeleri sudan uzaklaştırmanın yanında yağ, şeker, polifenol gibi yararlı kimi maddelerin geri kazanılmasıdır. Santirfüjleme ve ultrafiltrasyon işlemlerinin kombinasyonundan % 90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

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

Bu çalışmada, zeytinyağı üretimi sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasuyun karak-

terizasyonu ve arıtılabilirliği amaçlanmıştır. Membran tıkanmasını engellemek amacıyla öncelikle fiziksel ve kimyasal ön arıtım çalışmaları yapılmıştır. Ön arıtmadan geçirilmiş olan numune mikrofiltrasyon membranından filtrelenmiş, akı, KOİ ve TOK değerleri saptanarak arıtma verimleri elde edilmiştir.

Materyal ve yöntem

Bu çalışma kapsamında, ham atıksu numunesinin karakterizasyonu yapılarak, numunenin fiziksel, kimyasal ön arıtımı ve mikrofiltrasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir.

Ham atıksuyun özellikleri

Deneysel sırasında kullanılan, 3 fazlı üretim yapan zeytinyağı fabrikasından alınan atıksu numunesine ait kirlilik karakteristikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Ham atıksuyun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	4.4
KOİ	mg/L	120000
TOK	mg/L	46340
AKM	mg/L	18600
Yağ-Gres	mg/L	2870

Deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli membran sistemi, Osmonics firmasından temin edilmiştir. Bu sistem şematik olarak Şekil 1'de gösterilmektedir. Sistem, hidrolik el pompası, kartuş filtre, düşük basınç pompası, üç fazlı akım ile çalışan yüksek basınç pompası, membran hücre kafesi, basınç ayar vanası, soğutma sistemi ve bir besleme suyu tankından oluşmaktadır. Deneysel başında membran hücre kafesi, hidrolik el pompası ile sıkıştırılmış, bu sayede uygulanacak olan basınca dayanıklı olması sağlanmıştır. Besleme suyu tankı 25 litre hacminde ve dairesel polietilen malzemeden üretilmiştir. Bu tanktan alınan su, hidrofor aracılığı ile kartuş filtreye gönderilmiştir. Kartuş filtreden geçen su yüksek basınç pompasına alınmış, buradan basınçlandırılarak membran hücresinde geçirilmiştir. Membran hücresinde akım, konsantre akım ve süzüntü olmak üzere

ikiye ayrılmıştır. Konsantrasyon akım geri devrettirilmiş, süzüntü ise, akı hesaplamalarının yapılabilmesi için, ayrı bir beherle hassas terazide biriktirilmiştir. Sistemin soğutma tertibatı, besleme tankı içine yerleştirilen, spiral şeklinde sarılmış bakır borudan oluşturulmuştur. Soğutma suyu olarak çeşme suyu kullanılmış, tanktaki suyun sıcaklığı $22\pm 1^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Deneyler sırasında kullanılan JX mikrofiltrasyon membranı Osmonics firmasından temin edilmiştir. PVDF malzemedan üretilmiş olan bu membran maksimum 3 bar basınca ve 2-11 pH aralığına dayanabilmektedir.

Ön arıtım çalışmaları

Yüksek kirlilik içeren atıksuların membran sistemleri ile arıtımında yaşanan en önemli sorunlardan biri membran geçirgenliğini ve seçiciliğini de azaltan membran tıkanmasıdır. Bu durumda, membran prosesi öncesinde ön arıtma gerekmektedir. Böylece, katı maddelerin sudan uzaklaştırılarak membran filtrasyonun verimi arttırılmaktadır. Bu nedenle, atıksu membrana verilmeden önce, fiziksel ve kimyasal ön arıtımı yapılmıştır.

Karasuyun fiziksel ön arıtımı

Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. 20 μm gözenek çapına sahip olan kartuş filtre, Şekil 1'de de görüldüğü gibi, membran sisteminin başında yer almaktadır. Kartuş filtreden sonra iki vana bulunmaktadır. Membran hücreğine giden vana kapatılıp besleme tankına giden vana açılarak numunenin kartuş filtreden filtrasyonu sağlanmaktadır. 20 litre hacmindeki ham karasu numunesi, kartuş filtreden 1 saat boyunca, 0.4 L/sn debi ile geçirilerek filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır.

Ön filtrasyondan geçirilen numune tekrar besleme tankına alınmış, membran hücreğine içine yerleştirilmiş olan dört farklı filtre bezinden, arka arkaya geçirilmiştir. Bütün filtre bezleri, polyester malzemedan yapılmış ve membran hücreğine yerleştirebilmek için, 10.5x15 cm boyutunda kesilmiştir. Piyasada hava geçirgenliğine göre satılan bu bezlere ait hava ve su geçirgenliği değerleri Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan filtre bezlerinin hava ve su geçirgenlikleri

Filtre Bezleri	Hava geçirgenliği (L/dm ² .sa)	Su geçirgenliği (L/m ² .sa)
Filtre Bezi I	15	1190
Filtre Bezi II	12	952
Filtre Bezi III	7.2	571
Filtre Bezi IV	3.2	254

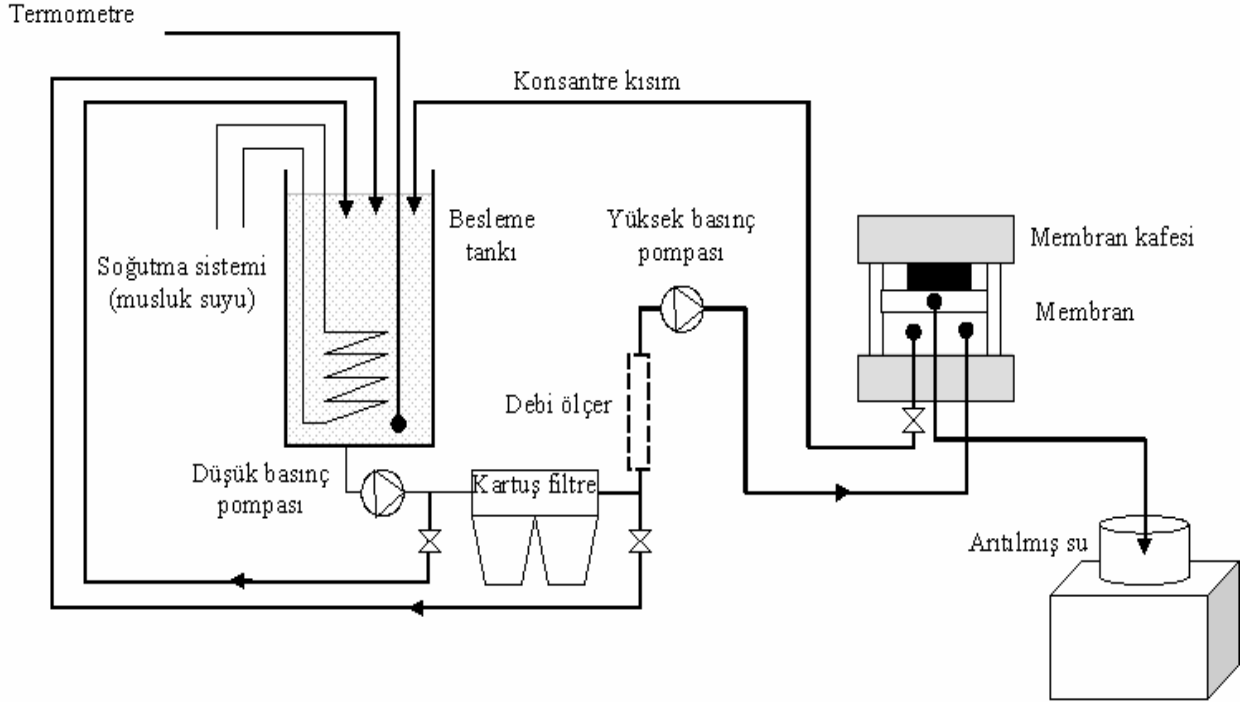
Filtrasyon işlemleri 100 L/sa debide ve atmosferik basınçta yapılmıştır. Membran hücreğine ilk önce, gözenek çapı en büyük olan I numaralı filtre bezi yerleştirilmiştir. 20 litre numune bu bezden 110 dakikada filtrelenmiştir. Filtrelenen karasu ayrı bir yerde toplanmıştır. Membran hücreesindeki filtre bezi değiştirilerek II numaralı filtre bezi sisteme alınmıştır. Bütün numunenin Filtre Bezi II'den süzülmesi 120 dakika sürmüştür. Aynı işlemler sırasıyla Filtre Bezi III ve IV'e de uygulanmıştır. Toplam filtrasyon süreleri sırasıyla 200 ve 600 dakikadır.

Karasuyun kimyasal ön arıtımı

Kimyasal ön arıtım amacıyla önce karasuyun pH'ı %98 saflıktaki konsantrasyon H_2SO_4 çözeltisiyle 2'ye getirilmiş, daha sonra Jar-Test ekipmanında 225 rpm'de 5 dakika hızlı karıştırma, 25 rpm'de 45 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çöktürme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu seviyedeki pH değerinin membrana zarar vermesini engellemek amacıyla numuneye kireç ilave edilerek pH'ı 4'e ayarlanmıştır. Kimyasal ön arıttımdan geçirilmiş olan bu numuneye daha sonra kartuş filtrasyon ve filtre bezlerinden filtrasyon işlemleri, fiziksel arıtma başlığı altında anlatıldığı şekilde uygulanmıştır.

Analitik metodlar

Ham atıksuda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, askıda katı madde (AKM) ve yağ-gres analizleri, arıtılmış suda ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri yapılmıştır. KOİ, AKM ve yağ-gres analizleri Standart Metodlar'a göre yapılmıştır (APHA, AWWA, 1992). TOK analizinde DOHRMANN DC-190 yüksek sıcaklıkta TOK ölçüm cihazı, pH ölçümünde ise 890 MD pH-metre kullanılmıştır.



Şekil 1. Laboratuvar ölçekli membran sistemi

Deneysel çalışma sonuçları

Fiziksel ön arıtım denemeleri

Karasuyun ön arıtımı amacıyla öncelikle 20 µm gözenek çapındaki kartuş filtre kullanılmıştır. 0.4 L/sn debide bir saat süren filtrasyon sonucunda filtre üzerinde 1-2 mm katı madde birikmesi gözlenmiştir. Bu işlem sonrası maksimum giderme verimi, AKM parametresi için saptanmıştır (% 49.9). KOİ'de %22.5'lik verim elde edilirken, yağ ve greste pratik olarak bir giderim belirlenmemiştir. Kartuş filtreden geçen su dört farklı filtre bezinden ayrı ayrı süzülmüştür. Filtre bezlerinden çıkışta numuneler alınarak kirletici parametreler ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmektedir. Fiziksel ön arıttımdan geçirilerek mikrofiltrasyon membranına beslenen karasuyun KOİ'si 77700 mg/L, AKM'si 3530 mg/L ve yağ-gres konsantrasyonu 1110 mg/L'ye düşürülmüştür.

Kimyasal ön arıtım denemeleri

Kimyasal ön arıtım sonucunda karasuyun KOİ konsantrasyonu 120000 mg/L'den 70000 mg/L'ye düşmüştür. Bu seviyedeki pH değerinin membrana zarar vermesini engellemek amacıyla numuneye kireç ilave edilerek pH'ı 4'e

ayarlanmış, sonuçta 61000 mg/L KOİ konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu numuneye daha sonra fiziksel arıtım adımları olarak, kartuş filtrasyon ve filtre bezlerinden süzme işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmektedir. Kimyasal ön arıtım sonrasında mikrofiltrasyona verilecek olan karasu numunesinin kirlilik konsantrasyonları, fiziksel ön arıtıma göre daha düşük seviyelerdedir.

Mikrofiltrasyon denemeleri

Mikrofiltrasyon denemelerinde, fiziksel ve kimyasal ön arıttımdan geçirilmiş karasu numuneleri ile çalışılmıştır.

Akı denemeleri

Akı denemeleri, safsuyla, fiziksel ve kimyasal olarak ön arıtılmış olan karasuyula, 100, 150 ve 200 L/sa debilerde, atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç değerlerinde yapılmıştır. Saf su ile yapılan çalışmalarda elde edilen akılar Tablo 5'de verilmektedir. 100, 150 ve 200 L/sa debilerdeki, fiziksel ve kimyasal ön arıttımdan geçirilmiş karasu numuneleri için elde edilen akı değerleri ise sırasıyla Şekil 2, 3 ve 4'te görülmektedir.

Tablo 3. Filtre bezlerinden filtrasyonla elde edilen kirlilik konsantrasyonları

Parametre	Ham su	Kartuş filtre	Filtre Bezi I	Filtre Bezi II	Filtre Bezi III	Filtre Bezi IV
KOİ (mg/L)	120000	93000	87000	83200	81600	77700
KOİ giderme verimi (%)	-	23	28	31	32	35
AKM (mg/L)	18600	9320	4440	3996	3596	3530
AKM giderme verimi (%)	-	50	7	79	81	81
Yağ ve gres (mg/L)	2870	2715	2258	1758	1383	1110
Yağ ve gres giderme verimi (%)	-	5	21	39	52	61

Tablo 4. Kimyasal olarak ön arıtılmış numunenin filtrasyonu

Parametre	Ham su	Kim. ön arıtım	Kartuş filtre	Filtre Bezi I	Filtre Bezi II	Filtre Bezi III	Filtre Bezi IV
KOİ (mg/L)	120000	61000	56100	52400	51200	49400	48000
KOİ giderme verimi (%)	-	49.2	53.3	56.3	57.3	58.8	60.0
AKM (mg/L)	18600	8040	4200	2000	1800	1620	1590
AKM giderme verimi (%)	-	56.8	77.4	89.2	90.3	91.3	91.5
Yağ ve gres (mg/L)	2870	2130	1223	1017	792	623	500
Yağ ve gres giderme verimi (%)	-	25.8	57.4	64.6	72.4	78.3	82.6

Tablo 5. Saf su ile ölçülen akı değerleri (L/m².sa)

	100 L/sa	150 L/sa	200 L/sa
Atmosferik basınç	7.5	13.3	16.9
1 bar	77.8	86.1	97.4
2 bar	91.3	98.2	111.3

Çalışılan tüm debi değerlerinde ve bütün basınç değerlerinde, kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan karasu numunesiyle elde edilen akı değerleri, fiziksel ön arıtıma göre daha yüksektir. Besleme debisinin ve basıncın artmasıyla birlikte akılar da artmaktadır. En yüksek akı değerine 200 L/sa debide ve 2 bar basınçta ulaşılmıştır.

Besleme debisi, yüzeysel çapraz akım hızını etkilemektedir. Hızdaki artış türbülansı arttırmakta, buna bağlı olarak süzüntü akısı da artmaktadır. Bu durumda ana mekanizma, membran üzerindeki kek tabakası oluşumu etkisinin azalmasıdır. Membran yüzeyindeki türbülans artan hızla artmaktadır. Bunun sonucu olarak, membran yüzeyinde biriken partiküller sıvı hacme taşınmakta, membran üzerindeki tabaka incelmekte ve süzüntü akısı artmaktadır (Brinck vd., 2000).

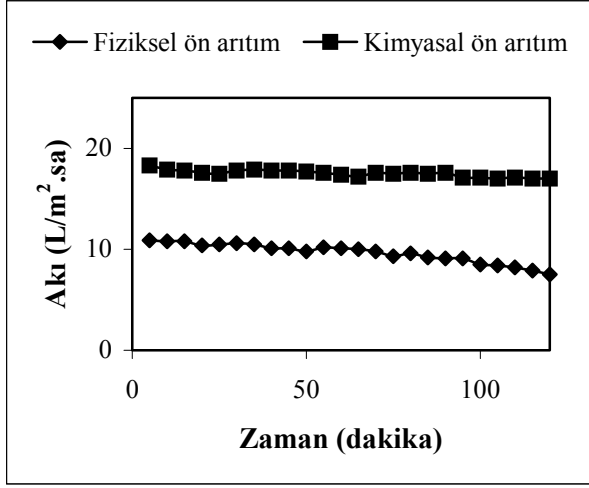
Basınçtaki artışla da akı artmaktadır. Artan basınç, membran yüzeyinden daha fazla sıvının

geçmesine neden olmaktadır. Süzüntü akısının değişik basınçlar altında zamana karşı olan değişimi incelendiği zaman, bütün basınçlar için hemen hemen aynı değişim eğilimi gözlenmektedir. İncelenen bütün basınç değerleri için, basıncın membran kirlenmesi üzerine etkisi zamana bağlı olarak çok fazla değişim göstermemektedir. Belli bir zaman aralığı sonrasında süzüntü akısı sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu süreden sonra membran yüzeyinde oluşan kek tabakası dengeye ulaşmakta ve büyüme durmaktadır. Böylece kek tabakasının direnci ve sonrasında oluşan süzüntü akısı sabit değere ulaşmaktadır (Mohammadi ve Esmaelifar, 2005).

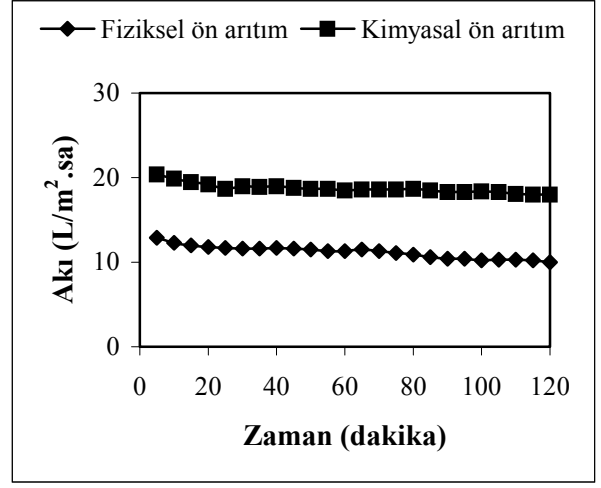
Arıtılabilirlik sonuçları

Mikrofiltrasyon sonrasında 30 dakikalık sürelerle, toplam 120 dakika boyunca ayrı ayrı toplanan süzüntülerde KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Akıların ölçüldüğü tüm debi ve basınç değerlerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5 – 13’de grafik olarak gösterilmiştir.

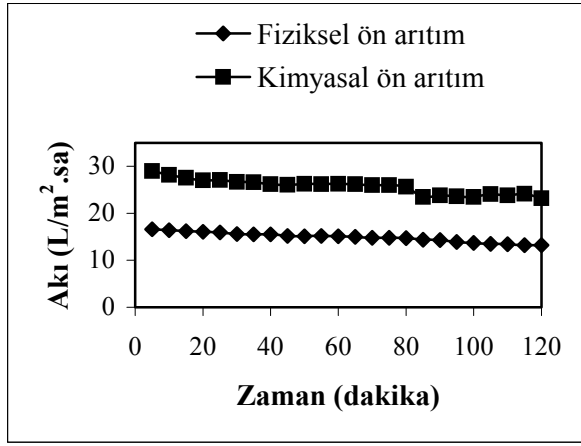
Membrana giriş KOİ konsantrasyonları fiziksel ön arıtma sonrasında 77700 mg/L, kimyasal ön arıtma sonrasında 48000 mg/L’dir. TOK konsantrasyonları ise sırasıyla 25065 mg/L ve 16100 mg/L’dir. 100 L/sa debi ve atmosferik basınç için kimyasal ön arıtım sonrasında en düşük KOİ konsantrasyonu 120 dakikalık filtrasyon



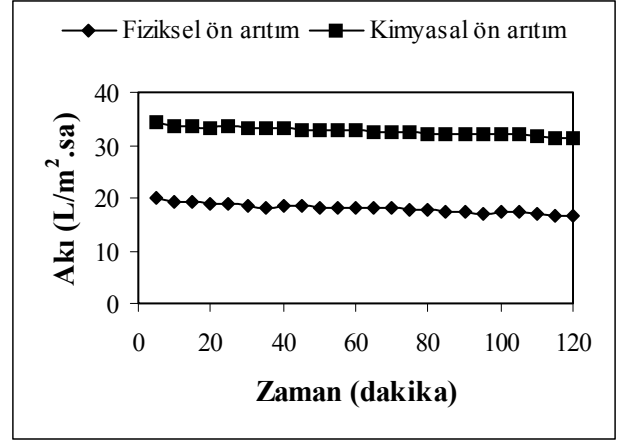
(a)



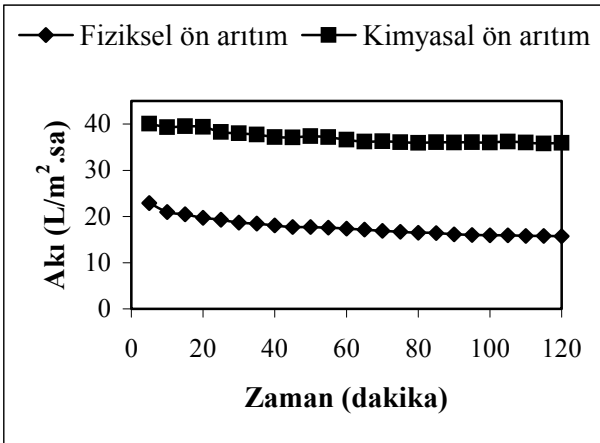
(a)



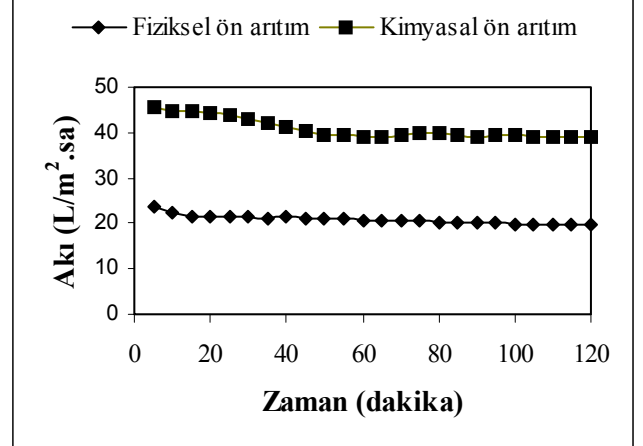
(b)



(b)



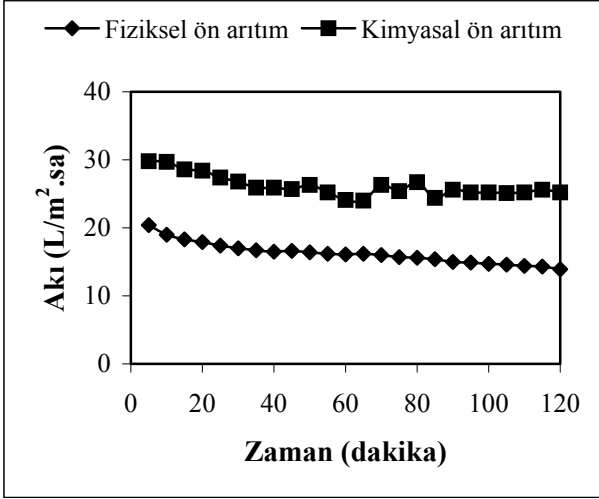
(c)



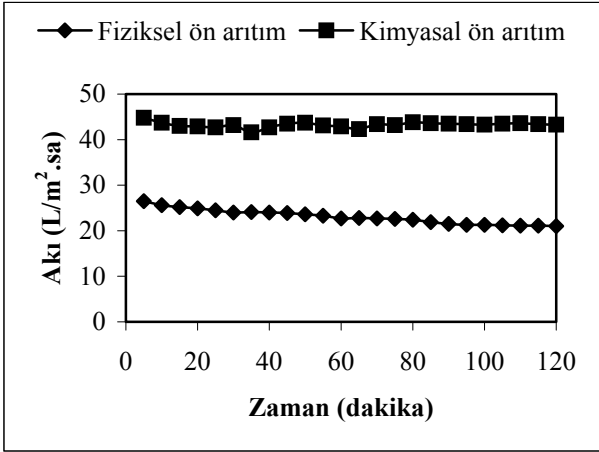
(c)

Şekil 2. 100 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç

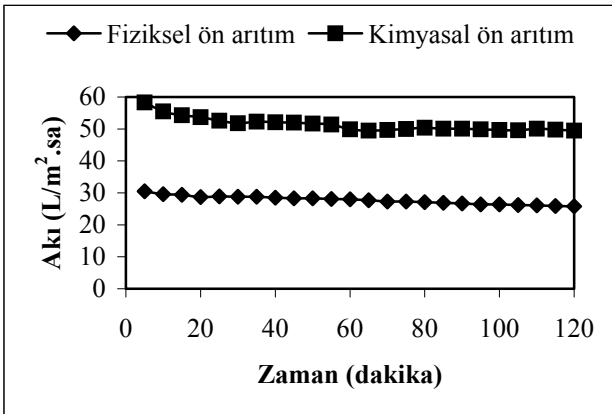
Şekil 3. 150 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 200 L/sa debide fiziksel ve kimyasal ön arıtılmış karasu numunesinin akı grafikleri
(a) atmosferik basınç, (b) 1 bar basınç,
(c) 2 bar basınç

süresi sonunda, 27500 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda en yüksek giderme verimlerine 120 dakika sonunda ulaşılmıştır. Toplam KOİ giderme verimi fiziksel ön arıtım sonrasında % 49, kimyasal ön arıtım sonrasında % 77'dir. TOK için elde edilen giderme verimleri ise sırasıyla % 58 ve %78 olarak hesaplanmıştır. Zamana bağlı olarak ölçülen KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 5'te verilmektedir.

Basınç artışının süzöntü kalitesine etkisini belirlemek amacıyla 100 L/sa debide ve 1 bar basınç altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Bir önceki denemede olduğu gibi yine en yüksek arıtım verimi 120 dakika sonunda elde edilmiştir. Toplam KOİ giderme verimleri fiziksel ön arıtılmış numune için % 49, kimyasal ön arıtılmış numune için % 74'dir. Bu durumda ulaşılan KOİ konsantrasyonu sırasıyla 61700 mg/L ve 31700 mg/L'dir. Toplam TOK giderme verimleri ise sırasıyla % 55 ve % 76'tür. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 6'da verilmektedir.

Deneyler sırasında kullanılan mikrofiltrasyon membranının dayanabildiği maksimum basınç 3 bardır. Bu nedenle, uygulanan her üç debi değerinde de basınç en fazla 2 bara kadar çıkarılmıştır. 100 L/sa debide ve 2 bar basınç altında yapılan denemelerde ulaşılan en düşük KOİ konsantrasyonu, kimyasal ön arıtım sonrasında 120 dakikada 30900 mg/L olarak bulunmuştur. Toplam KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtılmış numune için % 48, kimyasal ön arıtılmış numune için % 74, toplam TOK giderme verimleri ise fiziksel ön arıtılmış numune için % 54, kimyasal ön arıtılmış numune için % 76 olarak saptanmıştır. Ön arıtılmış numuneler için KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 7'de verilmektedir.

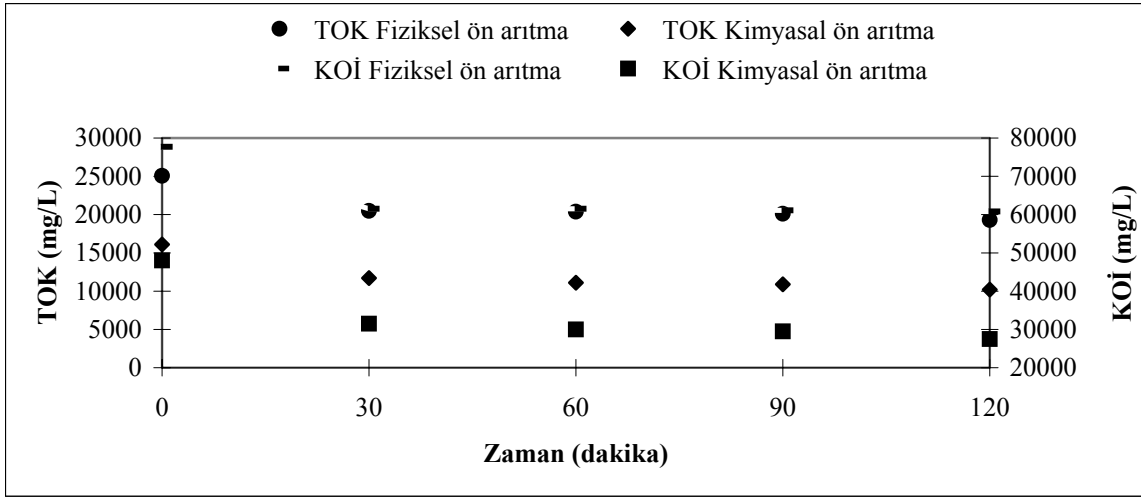
Debideki artışın kirlilik giderme verimine etkisini incelemek amacıyla 150 L/sa debide de denemeler gerçekleştirilmiştir. Atmosferik basınçta yapılan deneylerde 120 dakika sonunda ulaşılan KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtım için %49, kimyasal ön arıtım için %76, aynı durumda elde edilen KOİ çıkış konsantrasyonları sırasıyla 61600 mg/L ve 28600 mg/L'dir. TOK konsantrasyonları ise fiziksel ön arıtım için

18500 mg/L, kimyasal ön arıtım için 10820 mg/L'dir. Bu koşullarda ulaşılan toplam TOK giderme verimleri sırasıyla % 60 ve %77'dir. KOİ ve TOK çıkış konsantrasyonlarının zamana karşı grafiği Şekil 8'de verilmektedir.

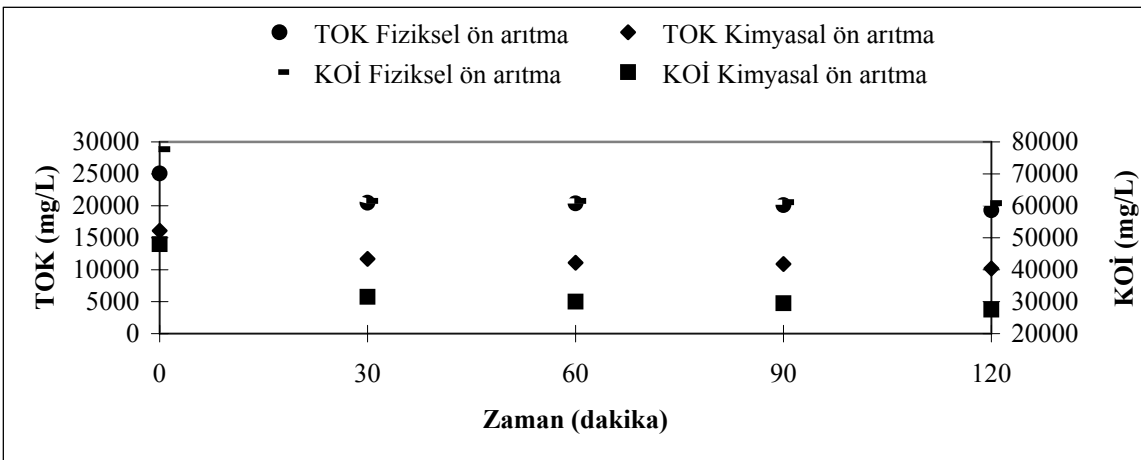
150 L/sa debide ve 1 bar basınç altında yapılan çalışmalarda elde edilen KOİ ve TOK konsantrasyonları, atmosferik basınçta elde edilenlere göre daha yüksek seviyelerdedir. Basıncın artmasıyla birlikte kirleticiler de membrandan geçmeye zorlanmış, bu nedenle membrandan çıkan süzütünün karakteristiği değişmiştir. Bu koşullarda elde edilen toplam KOİ giderme verimleri, fiziksel ön arıtım sonrası için %48, kimyasal ön arıtım sonrası için %73'dir. TOK

giderme verimleri ise sırasıyla %56 ve %76 olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının değişimine ait grafik Şekil 9'da görülmektedir.

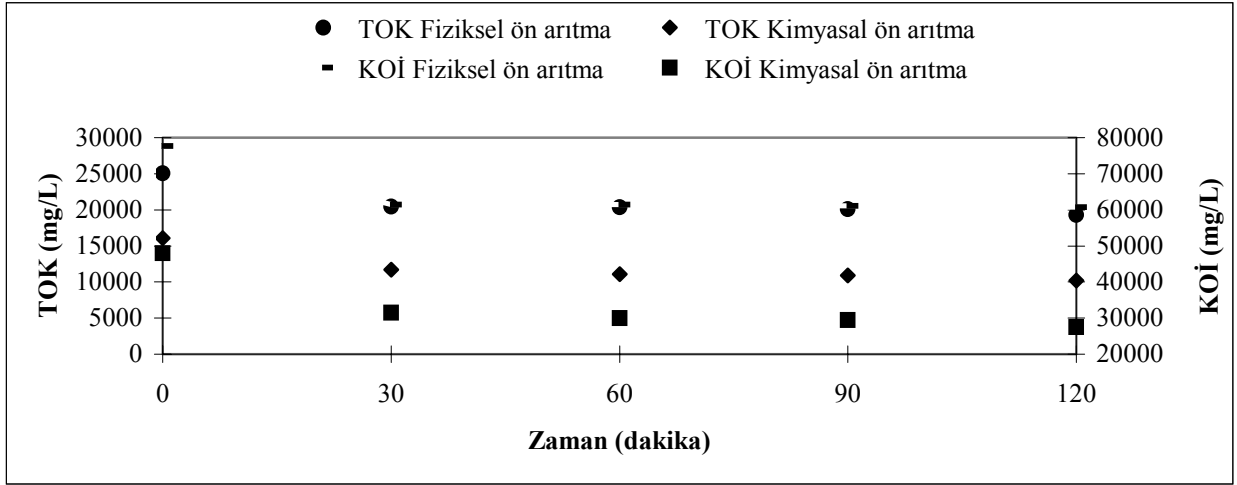
Debi 150 L/sa iken basınç 2 bara çıkarıldığı zaman elde edilen toplam KOİ giderme verimleri fiziksel ön arıtım sonrası için %47, kimyasal ön arıtım sonrası için ise %73'dir. TOK giderme verimleri ise sırasıyla %55.0 ve %74 olarak bulunmuştur. Basıncın biraz daha artmasıyla birlikte elde edilen süzütünün kirletici konsantrasyonlarında daha da artış gözlenmiştir. 150 L/sa debide ve 2 bar basınç altında zamana bağlı olarak elde edilen KOİ ve TOK konsantrasyonlarına ait grafik Şekil 10'da verilmektedir.



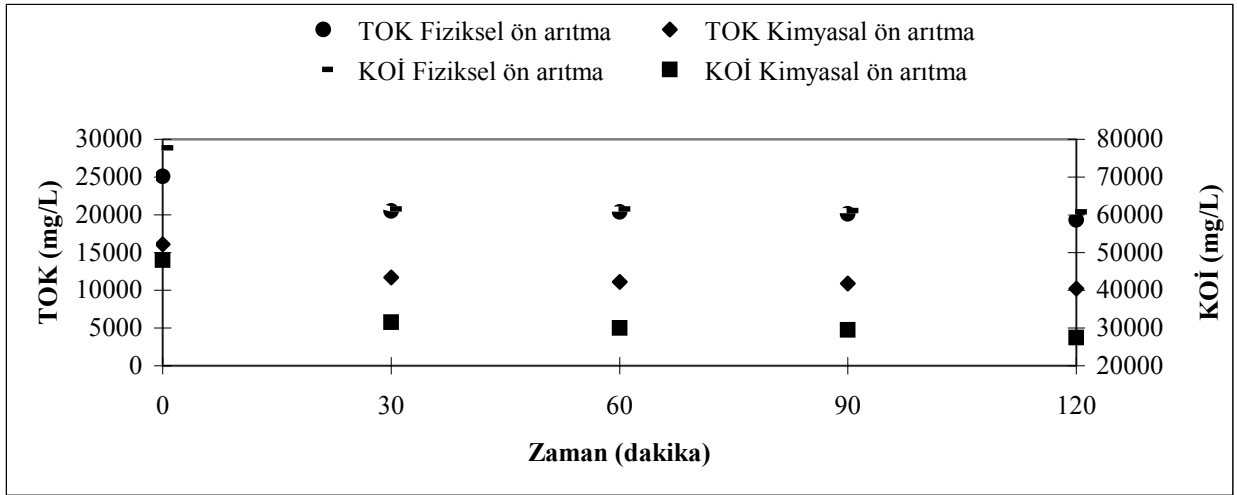
Şekil 5. 100 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



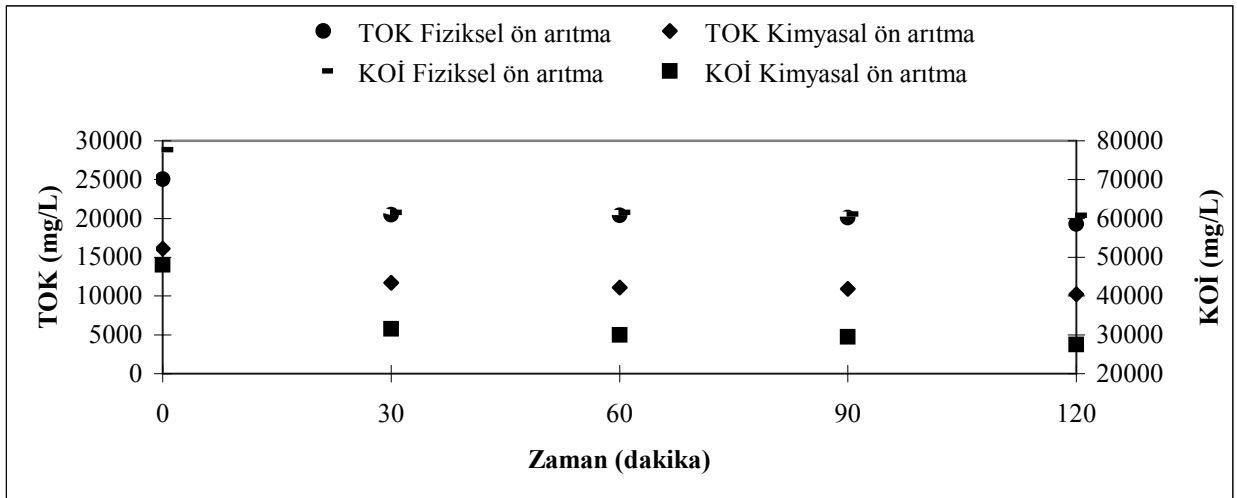
Şekil 6. 100 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 7. 100 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

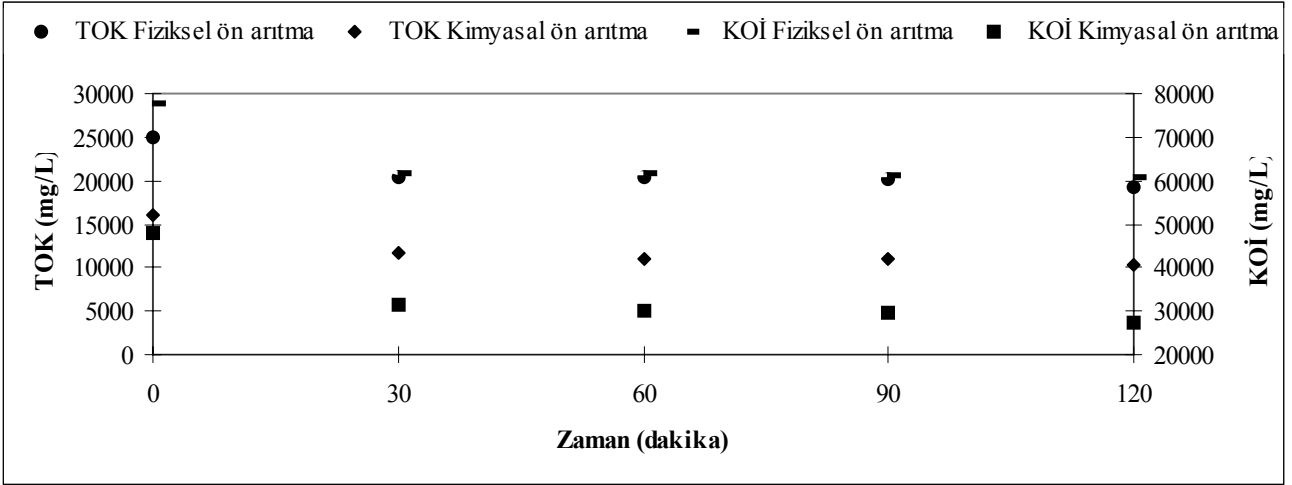


Şekil 8. 150 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

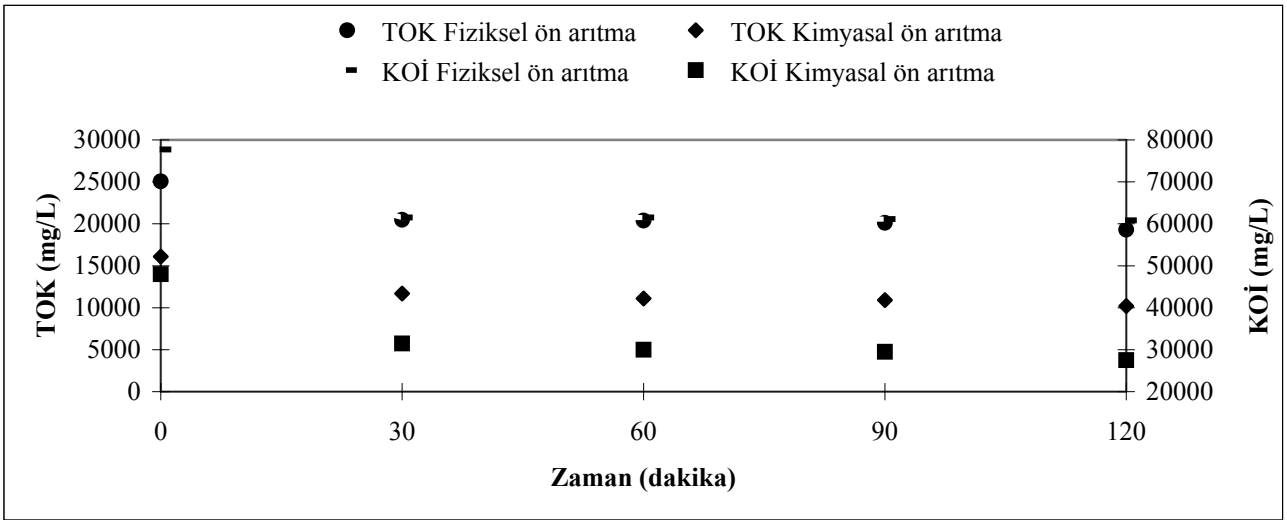


Şekil 9. 150 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

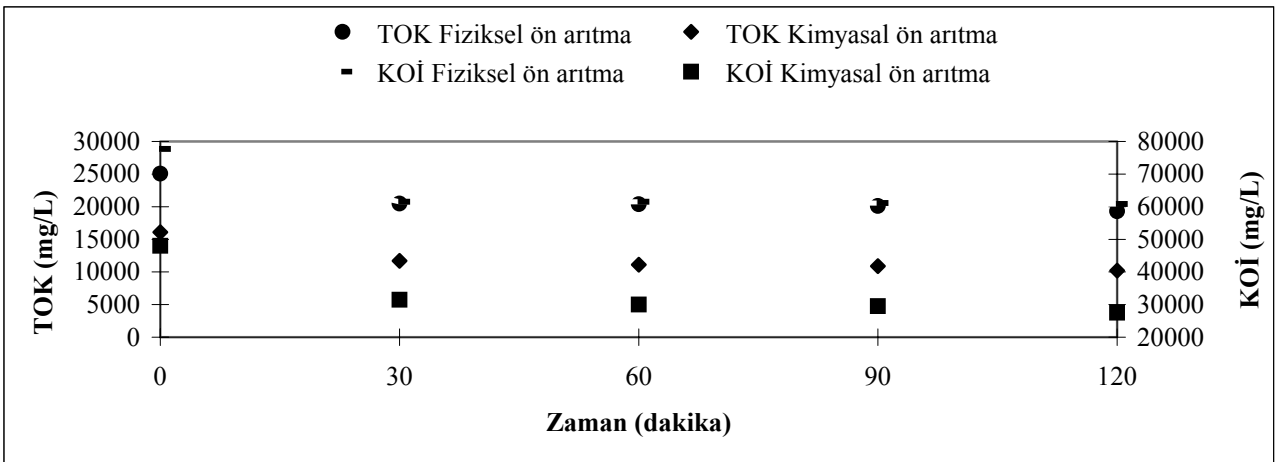
Mikrofiltrasyon işleminin zeytinyağı endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği



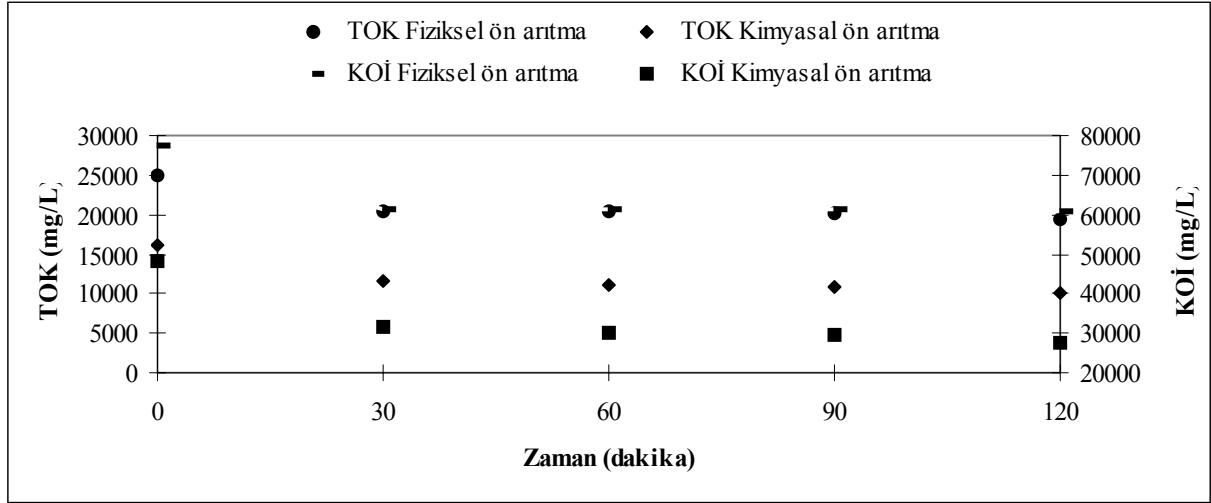
Şekil 10. 150 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 11. 200 L/sa debide ve atmosferik basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 12. 200 L/sa debide ve 1 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları



Şekil 13. 200 L/sa debide ve 2 bar basınçta KOİ ve TOK konsantrasyonları

Debideki artışın arıtma verimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla besleme suyunun debisi 200 L/sa'a çıkarılarak atmosferik basınçta yürütülen denemelerde en yüksek giderme verimleri 120 dakika sonunda ulaşılmıştır. Fiziksel ön arıtma sonrasında %48 KOİ giderme verimi elde edilirken bu değer kimyasal ön arıtma sonrasında %74'ye çıkmıştır. TOK gideriminde ise sırasıyla %56 ve %76 verim elde edilmiştir. KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi Şekil 11'de verilmektedir.

200 L/sa debide basınç 1 bara çıkarıldığı koşullarda arıtma verimlerinde azalma gözlenmiştir. Fiziksel ön arıtılmış numune için % 48 KOİ, % 55 TOK giderme verimi elde edilirken bu verimler kimyasal ön arıtılmış numune için sırasıyla % 73 ve % 72 olarak ölçülmüştür. KOİ ve TOK konsantrasyonlarına ait grafikler Şekil 12'de görülmektedir.

Mikrofiltrasyon ile yapılan son denemede 200 L/sa debide ve 2 bar basınç altında çalışılmıştır. Fiziksel ön arıtma sonrasında % 47 KOİ, %51 TOK giderme verimi, kimyasal ön arıtma sonrasında ise % 72 KOİ, % 73 TOK giderme verimi elde edilmiştir. KOİ ve TOK konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişimler Şekil 13'te verilmektedir.

KOİ ve TOK konsantrasyonlarının basınç, debi ve zamana bağlı olarak değişimleri incelendi-

ğinde, basıncın ve debinin artmasıyla birlikte arıtılmış sudaki KOİ ve TOK konsantrasyonlarının da arttığı, zamana bağlı olarak ise çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür. Basıncın artması membran yüzeyinden daha çok kirliliğin geçmesine neden olmuş, böylece KOİ ve TOK konsantrasyonları da artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar karasu ile çalışan diğer yazarların bulgularına da benzerlikler göstermektedir (Mohammadi ve Esmaelifar, 2005). Debinin ve buna bağlı olarak yatay akım hızının artışıyla türbülans artmakta, artan türbülans membran yüzeyinde birikmiş olan maddelerin taşınımına neden olmaktadır. Böylece membran yüzeyindeki kirlenme azalmakta, akı ve arıtılmış sudaki KOİ ve TOK konsantrasyonları artmaktadır. Debinin kirletici konsantrasyonu üzerindeki etkileri diğer araştırmacılar tarafından da incelenmiş, benzer sonuçlar elde edilmiştir (Minhalma vd., 2000; Benitez vd., 2006). Tüm basınç ve debi değerlerinde KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimlerinde çok fazla farklılık olmadığı gözlemlenmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, fiziksel ve kimyasal olarak ön arıtılmış olan zeytinyağı endüstrisi atıksuyunun mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Deneyler sırasında kullanılan ham atıksuyun KOİ'si 120000 mg/L, AKM'si 18600 mg/L, yağ-gres konsantrasyonu 2870 mg/L ve TOK konsantrasyonu 46340

mg/L'dir. Karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve dört farklı gözenek çapındaki filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Kimyasal ön arıtmada ise iki kademe koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'ı önce 2'ye, sonra ise 4'e ayarlanmış ve daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden filtrasyonu yapılmıştır. Her iki ön arıtım sonrasında numuneler mikrofiltrasyon membranından geçirilmiştir. Membrana giriş KOİ konsantrasyonları fiziksel ön arıtma sonrasında 77700 mg/L, kimyasal ön arıtma sonrasında ise 48000 mg/L'dir. TOK konsantrasyonları ise sırasıyla 25064 mg/L ve 16100 mg/L'dir. 100, 150 ve 200 L/saat debide ve atmosferik basınç, 1 ve 2 bar basınç altında mikrofiltrasyon denemeleri sırasında ulaşılan en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları, fiziksel ön arıtma için Tablo 6'da, kimyasal ön arıtma için ise Tablo 7'de verilmektedir.

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle ön arıtılmış olan karasu numunesinin mikrofiltrasyonu son-

rasında ölçülen KOİ ve TOK konsantrasyonları incelendiğinde, debi ve basınçtaki artışın arıtılmış atıksu kalitesini kötü yönde değiştirdiği görülmektedir. Bu da artan basınç ve debinin, membran yüzeyinde tutulan yağlı katı maddeleri de membrandan geçmeye zorladığı şeklinde açıklanabilmektedir.

Bütün mikrofiltrasyon denemelerinde, çalışılan tüm debi ve basınçlarda elde edilen süzüntüler toplanmış, deneyler sonrasında kompozit hale getirilmiştir. Ham karasu numunesi, ön arıtılmış numuneler ve mikrofiltrasyon sonrasında elde edilen süzüntülere ait kirlilik karakteristikleri Tablo 8'de verilmektedir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, mikrofiltrasyon denemelerinde, kimyasal olarak ön arıtılmış numuneyle daha yüksek akı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimleri, fiziksel arıtılmış numuneyle daha yüksek akı değerlerinin

Tablo 6. Fiziksel ön arıtım sonrasında elde edilen en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları

Debi	Atmosferik basınç		1 bar basınç		2 bar basınç	
	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)
100 L/sa	60800	18302	61700	20100	62000	20384
150 L/sa	61600	19500	62400	20380	63100	21856
200 L/sa	62322	20457	62900	21327	63700	22804

Tablo 7. Kimyasal ön arıtım sonrasında ulaşılan en düşük KOİ ve TOK konsantrasyonları

Debi	Atmosferik basınç		1 bar basınç		2 bar basınç	
	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)
100 L/sa	27500	10200	31700	10990	30900	11090
150 L/sa	28600	10820	32200	11050	32800	11880
200 L/sa	31600	11080	32500	12980	33600	12460

Tablo 8. Bütün numuneler için ölçülen kirlilik konsantrasyonları

Aritma seçeneği	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	Yağ - gres (mg/L)
Ham atıksu	120000	46340	18600	2870
Fiziksel ön arıtma	77700	30500	3530	1110
Fiziksel ön arıtma + Mikrofiltrasyon	62000	20560	2790	718
Kimyasal ön arıtma	48000	18530	1590	500
Kimyasal ön arıtma + Mikrofiltrasyon	31000	11390	372	172

elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikro-filtrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimleri, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikro-filtrasyon sonuçlarına göre daha yüksek değerlerdedir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en yüksek giderme verimi (%98) AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75, KOİ için ise %74 giderme verimlerine ulaşılmıştır. Buna rağmen ulaşılan bu konsantrasyonlar hala yüksek değerlerdir ve ilave arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kaynaklar

- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation (1992). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, Washington.
- Benitez, F.J., Acero J.L. ve Leal, A.I., (2006). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, **50**, 354-364.
- Brinck, J., Jonsson, A.S., Jonsson, B. ve Lindau, J., (2000). Influence of pH on the adsorptive fouling of the ultrafiltration membranes by fatty acids, *Journal of Membrane Science*, **164**, 187-194.
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U. ve Calgari, S. (1988). Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes, *Water Research*, **22**, 12, 1491-1494.
- Koyuncu, I. (2003). An advanced treatment of high-strength opium alkaloid processing industry wastewaters with membrane technology: pre-treatment, fouling and retention characteristics of membranes, *Desalination*, **155**, 265-275.
- Minhalma, M., Dias, C.R., De Pinho, M.N., (2000). Membrane fouling in ultrafiltration of cork processing wastewaters, *Advances in Environmental Research*, **3**, 539-549.
- Mohammadi, T., Esmaelifar, A. (2005). Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process. *Journal of Membrane Science*, **254**, 129-137.
- Oktav, E., Özer, A. (2004). Zeytinyağı üretimi atıklarının fiziksel arıtımı, Cumhuriyet Üniversitesi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, Çevre 2004 Bildiriler Kitabı, 234-240.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M., Calabrò, V. ve Iorio, G. (2002). An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, **209**, 519-531.