



**ZEYTİNYAĞI ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ULTRAFİLTRASYON VE
NANOFİLTRASYON MEMBRANLARIYLA ARITILABİLİRLİĞİ**

**(TREATABILITY OF OLIVE OIL MILL WASTEWATER WITH ULTRAFILTRATION
AND NANOFILTRATION MEMBRANES)**

Ezgi OKTAV AKDEMİR*, Adem ÖZER*

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışma kapsamında, ön arıtılmış karasu numunesinin membran filtrasyon ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, iki ayrı ultrafiltrasyon membranı (JW ve MW membranı) ve bir nanofiltrasyon membranı (DK membranı) kullanılmıştır. Basınç, besleme debisi ve membran tipinin süzüntü akısı ve membran kirlenmesine olan etkileri çalışma kapsamında incelenmiştir. En yüksek süzüntü akısı MW membranı ile 200 l/sa debide ve 4 bar basınçta elde edilirken, en yüksek giderme verimlerine DK membranının kullanımıyla ulaşılmıştır. DK membranı ile elde edilen KOİ, TOK; AKM, yağ ve gres konsantrasyonları sırasıyla 1600 mg/l, 948 mg/l, 40 mg/l, 80 mg/l'dir.

In this study, the membrane filtration of pretreated olive oil mill wastewater was investigated by using three membranes. Two of membranes used were ultrafiltration membranes (JW and MW membranes) and the other one was nanofiltration membrane (DK membrane). The effects of main operating parameters (transmembrane pressure, feed flow rate and membrane type) on the permeate flux and membrane fouling were examined. The highest permeate flux were obtained with the MW membrane with $Q_f=200$ l/h flow rate and $TMP=4$ bar, while the highest removal efficienciess were obtained with the DK membrane. COD, TOC, SS, oil and grease concentrations of DK membrane effluent were 1600 mg/l, 948 mg/l, 40 mg/l, 80 mg/l, respectively.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

Zeytinyağı endüstrisi, Karasu, Ön arıtım, Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon, Süzüntü akısı
Olive oil industry, Olive oil mill wastewater, Pre-treatment, Ultrafiltration, Nanofiltration, Permeate flux

1. GİRİŞ

Zeytinyağı üretimi İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkelerinde en önemli tarımsal ve ekonomik aktivitelerden biridir (Oktav ve Özer, 2003). Bu üretim sırasında sıvı yan ürün olarak açığa çıkan karasu, zeytinin bünyesindeki özsu, zeytin yıkama suları ve pirinadan sızan suların toplamıdır (Sassi vd., 2006). Karasuyun kimyasal bileşimi oldukça değişken ve çoğu zaman belirsizdir. Bunun sebebi, zeytinin olgunluk derecesi, depolanma koşulları, zeytinyağı üretim prosesleri ve atıkların depolanma koşulları gibi değişik faktörlere bağlı olmasıdır. Karasuyun biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI₅) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri sırasıyla 100 ve 200 g/l gibi yüksek konsantrasyonlardadır. Karasuyun organik içeriğinde ise şeker, tanin ve polifenol, polialkol, pektin ve lipit gibi fenolik bileşiklerden bulunmaktadır (Jaouani vd., 2003).

Türkiye’de zeytinyağı üretimi küçük işletmelerde yapılmakta, buna bağlı olarak açığa çıkan karasu da yerel bir sorun olmaktadır. İşletmelerin köylerde dağınık halde bulunması nedeniyle, karasuyun merkezi bir yerde arıtılması oldukça güçtür. Bu sebeple karasuyun arıtılabilirliği için bulunan çözümün küçük işletmeler için kolay ve etkili olması gerekmektedir (İnan vd., 2004). Koagülasyon, flokülasyon, lagünlerde buharlaştırma, yakma gibi fiziksel ve kimyasal arıtım seçenekleri karasu problemini kısmen çözmektedir (Mitrakas vd., 1996; Annesini ve Gironi, 1991). Karasuyun biyolojik arıtımı, yapısında bulunan fenolik bileşikler nedeniyle güç olmaktadır (Piperidou vd., 2000; Blaquez vd., 2002).

Karasuyun arıtımı için düşünülen çözümde sadece BOİ ve KOİ giderimi değil, aynı zamanda üretim zincirindeki bazı değerli hammaddelerin de geri kazanımı göz önüne alınmalıdır (Turano vd., 2002). Bu durumda membran proseslerin kullanılması gerekmektedir. Karasuyun membran prosesleriyle arıtımı üzerine yapılan uygulamalar oldukça sınırlıdır (Turano vd., 2002; Borsani ve Ferrando, 1996; Canepa vd., 1988).

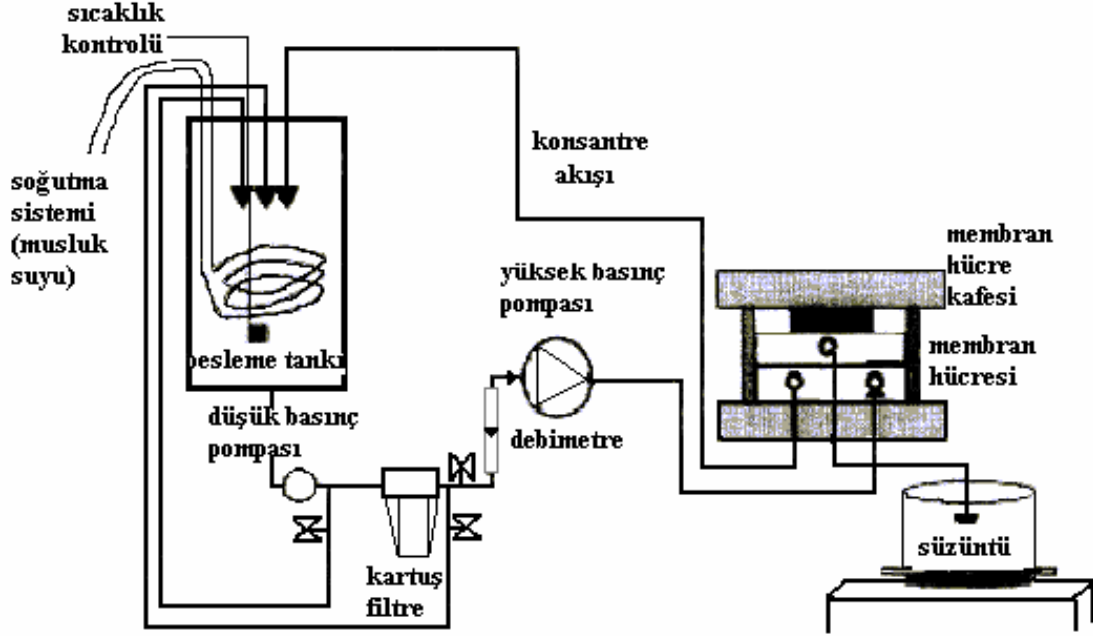
Membran filtrasyonunda önemli olan problemlerden biri membran kirlenmesidir. Bu kirlenmeyi azaltmak ve filtrasyon verimini arttırmak amacıyla ön arıtım yapılması gerekmektedir. Bu durum göz önüne alınarak, çalışma kapsamında membran proseslerinden önce fiziksel ve kimyasal ön arıtım yapılmıştır. Süzüntü akısı ve kirlilik giderme verimleri, çalışma kapsamında ayrı ayrı verilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deney Düzenegi

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 besleme suyu tankından oluşmaktadır. Deneylerin 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, debimetrede debisi ölçüldükten sonra yüksek basınç pompasında basınçlandırılarak membran hücrelerine gönderilmiştir. Membran hücrelerinde akım, konsantre akım ve süzüntü olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Konsantre 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 ± 1 °C’de tutulmuştur. Membran olarak 3 ayrı polimerik membran kullanılmıştır. Ultrafiltrasyon membranı olarak kullanılan, Osmonics firması tarafından JW ve MW olarak isimlendirilen membranlar sırasıyla 30000 Da ve 100000 Da molekül ağırlığı kesme kuvvetine sahiptir. Bu değer DK nanofiltrasyon membranı için 150-300 Da’dur. Bütün membranlar 0.0155 m^2 yüzey alanına sahiptir.



Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

2.2. Ön Arıtım Denemeleri

DeneySEL çalışmalarında pH ayarlaması amacıyla H_2SO_4 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. Hamsuyun pH’ı öncelikle % 98 saflıktaki 4 ml/l H_2SO_4 çözeltisiyle pH=2’ye ayarlanmış, 225 rpm’de 3 dakika hızlı karıştırma yapılmıştır. Numune daha sonra 20 μm gözenek çapına sahip kartuş filtreden filtrelenmiş, filtratın pH’ı 45 ml/l, % 10’luk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle pH=6’ya yükseltilmiştir. pH ayarlaması sonrasında tekrar 20 μm gözenek çapındaki kartuş filtreden ve 3.2 l/dm^2 ’sa hava geçirgenliğine sahip filtre bezinden filtrasyon uygulanmıştır. Buradan elde edilen, kimyasal ve fiziksel olarak ön arıtılmış su, membran çalışmalarında kullanılmıştır.

2.3. Analitik Yöntemler

Ham ve arıtılmış suda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Organik Karbon (TOK), pH, Askıda Katı Madde (AKM) ve yağ-gres analizleri yapılmıştır. KOİ, AKM ve yağ-gres analizleri standart yöntemlere göre yapılmıştır (APHA vd., 1992). TOK analizinde DOHRMANN DC-190 yüksek sıcaklıkta TOC ölçüm cihazı, pH ölçümünde ise 890 MD pH-metre kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR

3.1. Karasu Numunesinin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan karasu numunesinin kirlilik karakteristikleri şöyledir; KOİ: 84000 mg/l; TOK: 35542 mg/l; AKM: 11200 mg/l; yağ ve gres: 25100 mg/l; pH: 4.8.

3.2. Ön Arıtım Denemeleri

Deneysel çalışmalarda uygulanan ön arıtım adımları: pH ayarlaması, kartuş filtre filtrasyonu ve filtre bezi filtrasyonudur. Her bir aşamada KOİ ve TOK ölçümü yapılmış, sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir. Bütün ön arıtım denemeleri sonrasında karasuyun KOİ’si 31000 mg/l, TOK’si 8172 mg/l’ye ulaşmıştır.

Çizelge 1. Karasuyun ön arıtım sonuçları

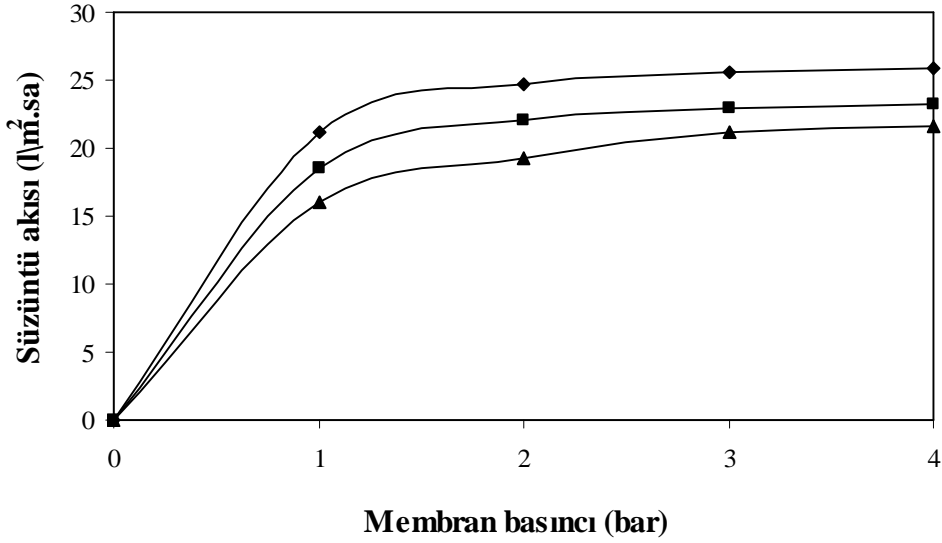
Numune	KOİ (mg/l)	TOK (mg/l)
Ham atıksu	84000	35542
pH ayarlaması (pH= 2.3)	35000	9309
pH ayarlaması (pH = 6)	33000	8200
Kartuş filtre filtrasyonu	32000	8346
Filtre bezi filtrasyonu	31000	8172

3.3. İşletim Koşullarının Süzüntü Akısına Olan Etkileri

Membran filtrasyonunda en önemli parametrelerden birisi süzüntü akısıdır. Akı, membran basıncı, besleme debisi ve membranın yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu çalışma kapsamında, 3 farklı membran kullanılarak, değişik işletim koşullarının süzüntü akısı üzerine etkisi incelenmiştir.

3.3.1. Membran Basıncının Süzüntü Akısına Olan Etkisi

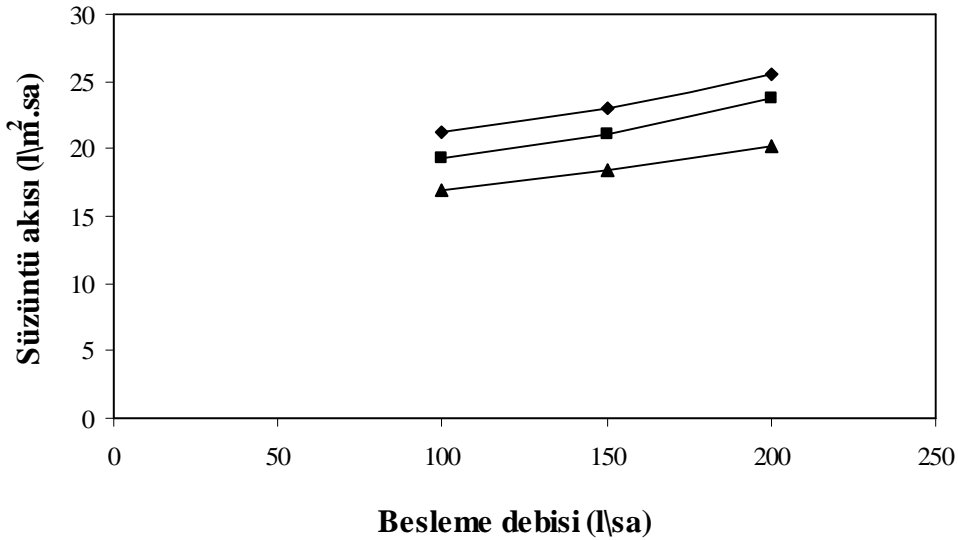
Basıncındaki artış akıyı da arttırmaktadır. Ancak, yüksek basınçlar membran yüzeyinde kek oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumu gözlemlemek ve optimum basıncı tespit etmek amacıyla MW membranı kullanılmış, 3 farklı debi için (100, 150, 200 l\sa) 4 farklı basınç değerinde akının değişimi gözlemlenmiş ve sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir. Akı, basıncın 1 ve 2 bara çıkmasıyla artmaktadır. Ancak 3, 4 bar gibi daha yüksek basınçlarda sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu durum, membran yüzeyinde kek tabakası oluşumu ve bu nedenle membran kirlenmesinin hızlanması ile açıklanabilir (Koltuniewicz ve Field, 1996). Bu nedenle, optimum basınçta süzüntü akısı yüksek, kek tabakası oluşumu düşük seviyelerde olmalıdır. Bu çalışma için optimum basınç 2 bar olarak görülmektedir.



Şekil 2. MW membranı için basıncın süzüntü akısı üzerindeki etkisi,
◆ =200 l/sa, ■ =150 l/sa, ▲ =100 l/sa

3.3.2. Besleme Debisinin Süzüntü Akısına Olan Etkisi

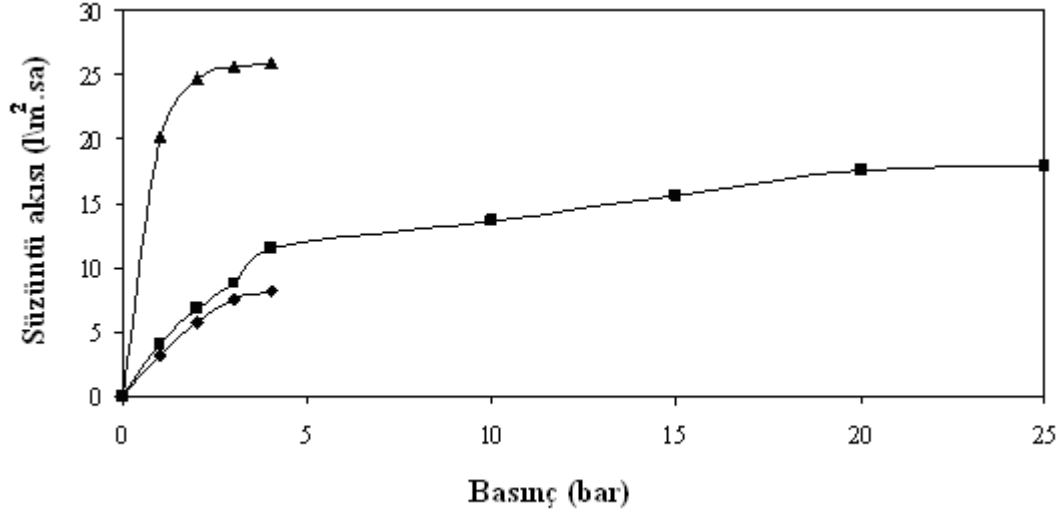
Besleme debisinin 3 farklı basınç altında MW membranının süzüntü akısına olan etkisi Şekil 3'te verilmektedir. Besleme debisi, yüzeyel çapraz akım hızını etkilemektedir. Hızdaki artış türbülansı arttırmakta, buna bağlı olarak süzüntü akısı da artmaktadır. Bu durumda ana mekanizma, membran üzerindeki kek tabakası oluşumu etkisinin azalmasıdır. Membran yüzeyindeki türbülans artan hızla artmaktadır. Bunun sonucu olarak, membran yüzeyinde biriken partiküller sıvı hacme taşınmakta, osmotik basınç azalmakta ve süzüntü akısı artmaktadır (Mohammadi ve Esmaelifar, 2005).



Şekil 3. MW membranı için besleme debisinin süzüntü akısına etkisi,
◆ =3 bar, ■ =2 bar, ▲ =1 bar

3.3.3. Membran Tipinin Süzüntü Akısına Olan Etkisi

Çalışma kapsamında kullanılan 3 değişik membranın süzüntü akısına değişik basınçlarda olan etkisi Şekil 4'te verilmektedir. MW membranında akı, 2 bar gibi düşük bir basınçta sabit değere ulaşmaktadır. DK membranı incelendiğinde ise, akıdaki artış oranı 5 bara kadar olan basınçlarda oldukça yüksektir. 5 bardan daha büyük basınçlarda ise akıdaki artış oranı azalmakta, 20 ve 25 bar arasında sabitlenmektedir. DK membranı için optimum basınç 5 bar olarak görülmektedir.

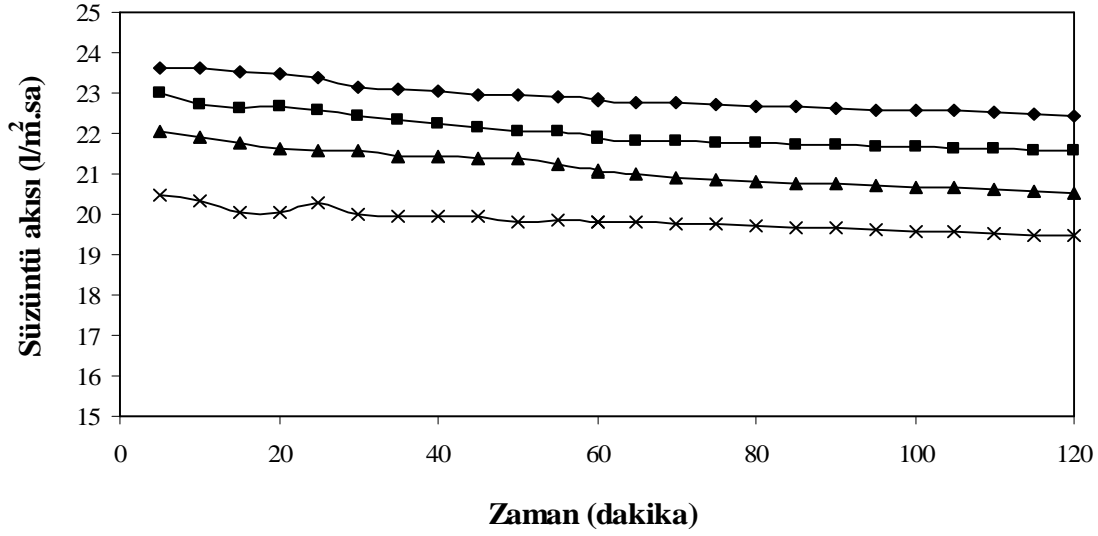


Şekil 4. Membran tipinin süzüntü akısına olan etkisi, Q=200 l/sa,
◆=JW membrane, ■=DK membrane, ▲=MW membrane

3.4. İşletim Koşullarının Membran Kirlenmesine Etkileri

3.4.1. Basıncın Membran Kirlenmesine Olan Etkisi

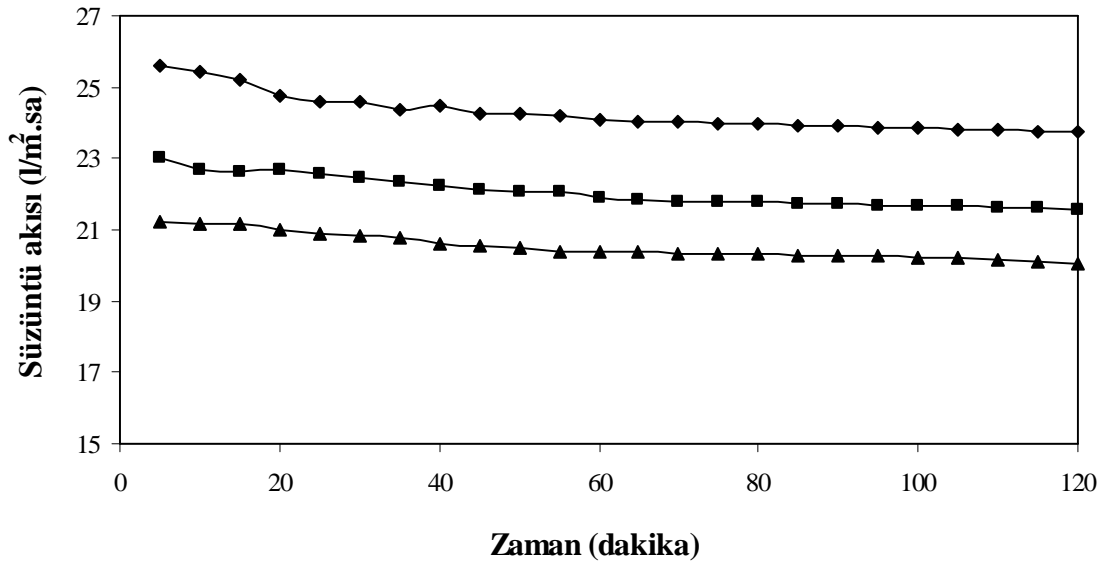
Membran kirlenmesi çalışmaları farklı basınçlarda yapılmış ve sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Süzüntü akısının değişik basınçlar altında zamana karşı olan değişimi incelendiği zaman, bütün basınçlar için hemen hemen aynı değişim eğilimi gözlenmektedir. İncelenen bütün basınçlar için, belli bir zaman aralığı sonrasında süzüntü akısı sabit bir değere ulaşmaktadır. Basıncın kirlenme üzerine etkisi zamana bağlı olarak çok fazla değişim göstermemektedir. Şekil 5'ten de görüldüğü gibi, bütün basınç değerleri için 60 dakika sonrasında sabit akı elde edilmektedir. 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).



Şekil 5. MW membranı için basıncın membran kirlenmesine olan etkisi, $Q=150$ l/sa,
◆=4 bar, ■=3 bar, ▲=2 bar, ×=1 bar

3.4.2. Besleme Debisinin Membran Kirlenmesine Olan Etkisi

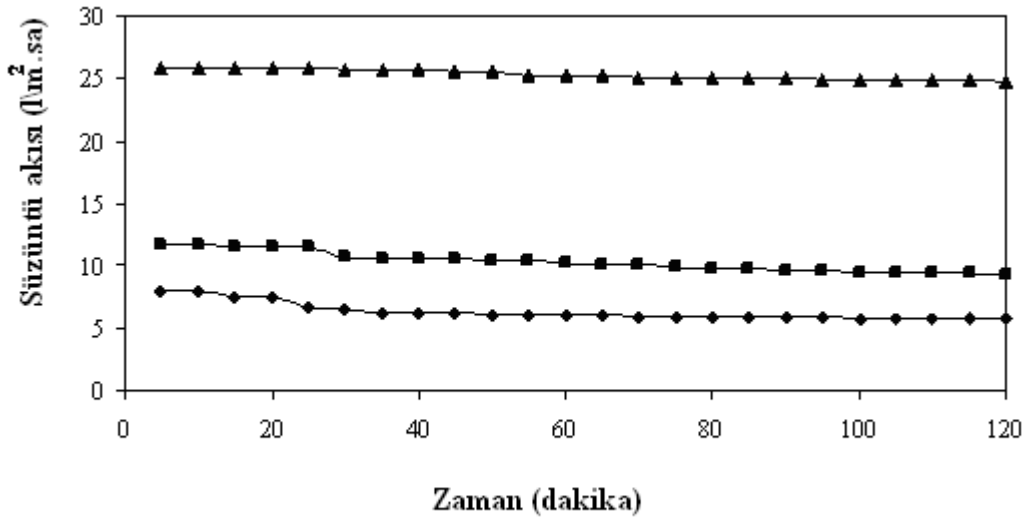
Şekil 6'dan da görüldüğü gibi, besleme debisindeki artış süzüntü akısını yaklaşık lineer olarak arttırmakta, ancak bütün debiler için filtrasyon periyodunun başlarında akı azalması gözlenmekte, yaklaşık 60 dakika sonrasında ise akı sabit bir değere ulaşmaktadır. Yüksek debilerde ve buna bağlı olarak yüksek hızlarda oluşan büyük türbülans nedeniyle, membran yüzeyinde oluşan kek tabakası sıvı kısma taşınmaktadır. Bu nedenle yüksek hızlarda membran üzerindeki tabaka daha ince ve buna bağlı olarak ta süzüntü akısı daha yüksektir (Brinck vd., 2000).



Şekil 6. MW membranı için besleme debisinin membran tıkanmasına olan etkisi,
Basınç=3 bar, ◆=200 l/sa, ■=150 l/sa, ▲=100 l/sa

3.4.3. Membran Tipinin Membran Kirlenmesine Olan Etkisi

Membran tipinin membran kirlenmesine olan etkisi Şekil 7’de verilmektedir. MW membranından elde edilen süzüntü akıları JW ve DK membranlarına göre daha yüksek değerlerdedir. Nanofiltrasyon membranı olan DK ile elde edilen akının ultrafiltrasyon membranı olan JW’den daha yüksek olması oldukça ilginç bir durumdur. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının özelliği, arıtılan atıksuyun kirlilik karakteristiğine bağlı olarak tanımlanabilir. Bu nedenle, karasu gibi bazı atıksularda membranın gözenek çapı, üzerinde oluşan kek tabakasının karakteristiğine oranla daha az etkilidir.



Şekil 7. Membran tipinin membran kirlenmesine olan etkisi, Q=200 l/s, Basınç=4 bar,
◆=JW membranı, ■=DK membranı, ▲=MW membranı

3.5. Membran Prosesleriyle Elde Edilen Arıtılabilirlik Sonuçları

Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları ile elde edilen arıtılabilirlik sonuçları Çizelge 2’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, bütün kirlilik parametreleri için her üç membranda da oldukça iyi giderme verimleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, ultrafiltrasyon membranları olan JW ve MW membranları için, pH: 6-10, AKM: 500 mg/l, yağ-gres: 250 mg/l, KOİ: 4000 mg/l olan kanala deşarj standartları sağlanamazken, nanofiltrasyon membranı ile bu standartlar sağlanmıştır.

Çizelge 2. Membran prosesleriyle elde edilen arıtılabilirlik sonuçları

	Ham su	JW Membranı	MW Membranı	DK Membranı
KOİ (mg/l)	84000	11200	6400	1600
TOK (mg/l)	35542	2534	2592	948
AKM (mg/l)	11200	290	320	40
Yağ-gres (mg/l)	25100	370	270	80

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında, karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtım sonrasında membran prosesler ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Ön arıtım amacıyla pH ayarlaması (pH=2 ve 6) ve filtrasyon uygulanmıştır. Tüm bu işlemler sonrasında karasuyun KOİ'si 84000 mg/l'den 31000 mg/l'ye düşmüştür.

Ön arıtılmış karasu, iki farklı ultrafiltrasyon membranından (JW, MW) ve bir nanofiltrasyon membranından (DK) ayrı ayrı geçirilmiş, süzüntü akısının basınç, besleme debisi ve membran tipine bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Süzüntü akısı, basıncın artmasıyla artmakta, yüksek basınçlarda sabit bir değere ulaşmaktadır. Besleme debisindeki artış ta akıyı arttırmaktadır. En yüksek süzüntü akısı MW ultrafiltrasyon membranı ile elde edilmiştir.

Basınç, besleme debisi ve membran tipinin membran kirlenmesine etkisi de çalışma kapsamında incelenmiştir. Basınç ve debideki artış, süzüntü akısını da arttırmaktadır. Tüm basınç ve debi seviyelerinde filtrasyon başlangıcında bir akı azalması gözlenmiş, yaklaşık 60 dakika sonrasında ise akı sabitlenmiştir.

Ultrafiltrasyon membranlarının kullanımıyla ulaşılan kirlilik konsantrasyonları deşarj standartlarını sağlamazken, nanofiltrasyon membranının çıkışında elde edilen 1600 mg/l KOİ, 948 mg/l TOK, 40 mg/l AKM, 80 mg/l yağ-gres konsantrasyonları ile bu standartlar sağlanmıştır. Buna dayanarak, nanofiltrasyon membranlarının kullanımı, karasuyun arıtımı için uygun ve uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Annesini M.C., Gironi F. (1991): "Olive Oil Mill Effluent: Ageing Effects on Evaporation Behaviour", *Water Research*, 25, 1157-1160.
- Blanquez P., Caminal G., Sarra M., Vicent M.T., Gabarrell X. (2002): "Olive Oil Mill Waste Waters Decoloration and Detoxification in a Bioreactor by the White Rot Fungus *Phanerochaete Flavidobrunnea*", *Biotechnol. Prog.*, 18, 660-667.
- Borsani R., Ferrando B. (1996): "Ultrafiltration Plant for Olive Vegetation Waters by Polymeric Membrane Batteries", *Desalination*, 108, 281-286.
- Brinck J., Jonsson A.S., Jonsson B., 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., Calgari S. (1988): "Olive Mills Wastewater Treatment by Combined Membrane Processes", *Water Research*, 22, 1491-1494.
- APHA, AWWA, WEF (1992): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16th ed., Washington, DC.
- İnan H., Dimoglo A., Şimşek A., Karpuzcu M. (2004): "Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-coagulation", *Separation and Purification Technology*, 36, 23-31.
- Jaouani A., Sayadi S., Vanthourhout M., Penninckx M. (2003): "Potent Fungi for Decolourisation of Olive Oil Mill Wastewaters", *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 802-809.
- Koltuniewicz A.B., Field W. (1996): "Process Factor during Removal of Oil-in-water Emulsion with Cross-flow Microfiltration", *Desalination*, 105, 79-89.
- Mitrakas M., Papageorgiou G., Docoslid A., Sakellariopoulos G. (1996): "Evaluation of Various Treatment Methods for Olive Oil Mill Wastewater", *European Water Pollution Control*, 6, 10-18.

- 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. (2003): “Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliği”, *ODTÜ 2. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara, s.349-352.
- Piperidou C.I., Chaidou C.I., Stalikas C.D., Soulti K., Pilidis G.A., Balis C. (2000): “Bioremediation of Olive Oil Mill Wastewater: Chemical Alterations Induced by *Azotobacter Vinelandii*”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1941-1950.
- Sassi B., Boularbah A., Jaouad A., Walker G., Boussaid A. (2006): “A Comparison of Olive Oil Mill Wastewaters (OMWW) from Three Different Processes in Morocco”, *Process Biochemistry*, 41, 74-81.
- Turano E., Curcio S., De Paola M., Calabro V., Iorio G. (2002): “An Integrated Centrifugation–ultrafiltration System in the Treatment of Olive Mill Wastewater”, *Journal of Membrane Science*, 209, 519–531.