



ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ ATIKSULARININ DİSTİLYASYON YÖNTEMİYLE ARITIMI

Ezgi OKTAV ve Füsun ŞENGÜL

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Kaynaklar Kampüsü, 35160 Buca-İZMİR*

Öz: Bu çalışmanın amacı zeytinyağı endüstrisinin ve üretim sonrası açığa çıkan atıksuların özelliklerinin tanıtılması ve arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Atıksuya arıtma metodu olarak distilasyon prosesi uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere DEÜ Atıksu Laboratuvarında bir deney düzeneği oluşturulmuştur. İlk distilasyon denemesinde ham atıksu kullanılmıştır. Ham atıksuda ve distillatlarda KOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. Diğer bir çalışmada ham atıksu, farklı pH değerlerinde, iki kademede çöktürülmüştür. İlk kademede, pH=2’de iki saat boyunca çöktürülen atıksuyun üst suyu alınmış, bu suyun pH değeri 10’a ayarlanarak 2 saat boyunca çökeltilmiş ve üst suya distilasyon prosesi uygulanmıştır. İki kademeli çökeltim ve distilasyon prosesinin kombinasyonu ile % 99 gibi yüksek KOİ giderme verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında, her bir pH değeri için tek kademeli çökeltim ve distilasyon prosesinin giderme verimine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arıtma, distilasyon, karasu, KOİ giderme verimi, zeytinyağı endüstrisi

TREATMENT OF OLIVE OIL MILL WASTEWATERS BY DISTILLATION METHOD

Abstract The purpose of this study is introducing olive oil industry and investigating treatability of olive oil mill wastewaters. As a treatment study, distillation process was applied to wastewater. A laboratory scale distillation unit was set up in DEU laboratory for experimental studies. In the first distillation experiment, raw wastewater was used. COD concentration of raw wastewater and distillates were measured. In the other distillation experiment, raw wastewater was precipitated in two steps at different pH values. In the first step, after 2 hours sedimentation at pH=2, the supernatant was taken. Then, adjusting pH=10 supernatant of first step was left for 2 hours settling, and distillation process was applied on supernatant of pH=10. The combination of two step sedimentation and distillation gave promising results, such as COD removal efficiencies as high as 99%. The removal efficiencies of single step coagulation for each pH value and distillation of supernatant were also examined, independently. The results are compared with each other.

Keywords: Olive oil industry, olive oil mill wastewater, treatment, distillation, COD removal efficiency

GİRİŞ

Son yıllarda tarıma dayalı endüstrilerde büyük artış gözlenmektedir. Bu nedenle tarımsal alanlardan kaynaklanan çevre kirliliğinde de hızla artma gerçekleşmiştir. Bu endüstrilerden biri de zeytinyağı endüstrisidir (Monteoliva-Sanchez vd., 1996). Zeytinyağı endüstrisi atıksuları Yunanistan, İtalya, Lübnan, Portekiz, İspanya, Suriye, Tunus ve Türkiye gibi Akdeniz ülkelerinin önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır (Ergüder vd.,

2000). Bu ülkelerde yıllık yaklaşık 11 milyon ton zeytin işlenmekte ve zeytinyağı üretilmektedir (Annesini & Gironi, 1991). Zeytinyağı üretimi kesikli ve sürekli yöntemlerle yapılmaktadır. Presleme prosesi binlerce yıldır süregelen geleneksel bir üretim yöntemidir. Değirmen taşları kullanılarak insan ve hayvan gücüyle öğütülen zeytinin preslerde sıkıştırılarak yağının alınması esasına dayanır. Günümüzde elektrik motorlarıyla çalışan öğütücüler ve hidrolik preslerin kullanılması sayesinde bu yöntemle elde edilen

Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı

verim artmışsa da, yakın zamanlarda üreticinin eğilimleri santrifüj yönteminden yanadır. Son 10 yılda, çok küçük çapta üretim yapan işletmeler dahil, üreticilerin büyük çoğunluğu bu yöntemi kullanmaya başlamıştır. Bu yöntem öğütülmüş zeytinin yağının yüksek hızlı silindirik tamburlarda, santrifüj prensibiyle ayrılması esasına dayanır (Şengül v.d., 1996). Her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50 kg su / 100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg su / 100 kg zeytin'dir (Vitolo v.d., 1999).

Bu çalışma kapsamında, İzmir ilinde bulunan ve sürekli yöntemde göre zeytinyağı üretimi yapan bir tesis incelenmiştir. Üretim prosesi sonrasında açığa çıkan karasuyun kirlilik karakteristikleri saptanmış, bu atıksuyun ön arıtımı amacıyla kimyasal arıtma ve distilasyon denemeleri yapılmış, arıtılabilirlik denemelerinin sonuçları KOİ giderme verimi cinsinden sunulmuştur.

ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSELERİ, ATIKSULARININ ÖZELLİKLERİ VE ARITIM ALTERNATİFLERİ

Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler; geleneksel presleme prosesi ve sürekli üretim prosesleri (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) olarak sıralanabilir.

Geleneksel Presleme Prosesi

Presleme yönteminde zeytinler, proses suyu ilavesi sonrasında yıkanmakta, ezilmekte ve yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek yağ ve suya ayrılmaktadır. Son olarak, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır (Demichelli&Bontoux, 1996).

Sürekli Üretim Prosesi

Sürekli yöntemde presin yerini santrifüj (dekantör) almaktadır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir:

3-fazlı üretim sistemi: Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden 2-3 kat fazla) atıksu oluşmaktadır (Masghouni&Hassairi, 2000).

2-fazlı üretim sistemi: Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmemektedir. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz % 50-60 su, % 2-3 yağ içermektedir (Masghouni&Hassairi, 2000).

Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Kıyaslanması

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. 2-fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü sebebiyle, bu proses avantajlıdır. Bu prosesin diğer ilave avantajları, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık olarak sıralanabilir. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü, iki fazlı sistemden daha fazladır (Demichelli & Bontoux,1996).

Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri

Zeytinyağı üretimi sezonluk olarak yapılmaktadır. Üretim sezonunun sadece Kasım ayından Şubat ayına kadar sürmesine rağmen oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik potansiyeli yüksektir. Bu atıksuların arıtımı oldukça zordur (Beltran v.d., 1999). Zeytinyağı üretiminin son 35 yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle, günümüzde karasuyun arıtımına verilen önem geçmişe göre giderek artmıştır (Rozzi&Malpei, 1996).Bu suyun arıtımında karşılaşılan güçlükler; atıksuyun yüksek organik madde içeriği, sezonluk üretim yapılması, fenolik bileşenler ve yağ asitlerini içermesiyle ilişkilidir (Ergüder et al., 2000). Zeytinyağı endüstrisi atıksuları, süspanse halde katıları, polifenoller, çözünmüş mineral tuzları gibi kirlenici özelliği yüksek olan organik maddeleri içermektedir. Bu tür atıksuların BOİ seviyeleri 15000-135000 mg/l, KOİ seviyeleri 37000-318000 mg/l, AKM seviyeleri 6000-69000 mg/l, pH değerleri 4.6-5.8 arasında değişmektedir (Oktav, v.d., 2001).

Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Yüksek kirlilik içeriğine sahip bir atıksu olan karasuyun arıtımı için pek çok arıtma yönteminin kombinasyonu gerekmektedir. Karasuyun arıtımına ilişkin arıtma yöntemleri incelendiğinde pek çok yöntemin tek tek ya da kombinasyon halinde kullanıldığı görülmektedir. Kurutma/buharlaştırma (Annesini&Gironi, 1991), beyaz çürükçül mantarlar ile biyolojik arıtma (Blánquez, et.al., 2002), aerobik biyolojik arıtma (Becker, et.al., 1999), anaerobik biyolojik arıtma (Ubay&Öztürk, 1997; Beccari, v.d., 1999), lagünlerde bekletmek suretiyle buharlaştırma, membran prosesler yardımıyla arıtma (Borsani&Ferrando, 1996), kimyasal arıtma (Aktaş, v.d., 2001), adsorpsiyon, distilasyon (Vitolo, v.d., 1999, Oktav, v.d., 2001), elektroliz (Longhi, v.d., 2001), kompostlaştırma (Vlyssides, et.al., 1996) karasuyun arıtımı amacıyla kullanılan arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır.

Distilasyon yöntemi gibi proses sonrasında konsantre katı kısmın oluştuğu yöntemler bu tür atıksular için uygundur. Sürekli yöntemde oluşan atıksu daha seyreltik haldedir. Zeytinyağı üretimindeki son teknolojik gelişmeler sayesinde atıksu miktarı, atıksuyun pirina içinde yer alması sayesinde sıfıra inmektedir. Bu teknik avantajlı görünse de sulu pirinanın yakılması için gereken enerji oldukça yüksektir (Rozzi&Malpei, 1996).

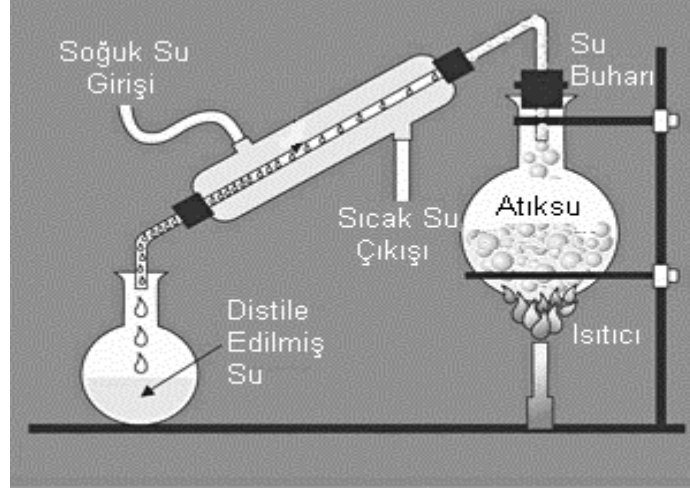
Zeytinyağı üretimi, yılın belli zamanlarında yapılmaktadır. Bu tür gıda endüstrilerinde genellikle atıksuların lagünlere verilip buharlaştırılarak arıtılması yoluna gidilmektedir. Bu yöntem, İspanya'da Çevre Koruma Otoriteleri tarafından karasuyun alıcı ortama verilmesini önlemek amacıyla uygulanmaktadır. Lagün hacimleri 2 ton zeytin için 1 m³ olarak öngörülmüştür (Kasırga, 1988). Geniş alanlara ihtiyaç duyulması ve bu alanların her zaman yağ fabrikalarının yakınında bulunamaması nedeniyle, atıksuların lagünlere taşınma sorunu ortaya çıkmış, ayrıca sızma tehlikesi sonucunda yeraltı suyunun kirlenme riski oluşmuştur. Bu sebeple karasuyun lagünlerde buharlaştırılmasına zamanla karşı çıkmıştır. Portekiz'de yapılan bir çalışmada ise, yüksek kirliliğe sahip atıksuların arıtımında, bir alternatif olarak, buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. Yüksek kirliliğe sahip atıksuların arıtımında uygulanan bu teknoloji plakaların üzerinden geçen su filmi ile yarı doymuş hava

akımı arasındaki kütle transferi esasına dayanmaktadır. 30° eğimli plakalardan oluşan sistemde, etkili bir katı/sıvı faz ayrımı gözlenmiştir. Sıcaklık, rüzgar gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmış, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmıştır. Katı kısmın plakalardan sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkündür (Duarte, 1996).

Karasuyun distilasyon metoduyla arıtımı konusu da değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Oktav ve diğerleri (2001), yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada, distilasyon yönteminin sürekli üretimden gelen zeytinyağı üretimi atıksularına uygulanabilirliğini incelemişlerdir. KOİ konsantrasyonu 96000 mg/l olan karasu numunesinden 600 ml alınarak, distilasyon işlemi uygulanmıştır. İlk 50 ml, ikinci 50 ml ve son 400 ml'lik distilattan numuneler alınarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Sırasıyla % 26, % 74 ve % 87 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Vitolo, v.d. (1999) karasuyun arıtımı için distilasyon yöntemini kullanmışlardır. Elde edilen distilatın KOİ konsantrasyonu istenen deşarj standartlarını sağlayamadığı için bu suyun distilasyonu takiben biyolojik arıtma yöntemlerinden birisi ile arıtılması önerilmiştir. Ayrıca, distilasyon düzeneğinde kalan katı fazın, bu düzeneğe enerji sağlamak amacıyla yakılması mümkün olabilmektedir.

METARYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında, İzmir ilinde bulunan ve sürekli yöntemde göre üretim yapan bir zeytinyağı üretim tesisi ele alınmıştır. Proses sonrasında açığa çıkan karasuyun ham olarak veya kimyasal ön arıtmadan geçirildikten sonra distilasyon yöntemiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Atıksu Laboratuvarında bir distilasyon deney düzeneği kurulmuştur. Deney düzeneğinin şematik görünüşü Şekil 1'de verilmektedir. Yaklaşık 1 L hacmindeki atıksu distilasyon balonuna alınmış, sisteme ısı verilmesi, sıvı fazın tamamı buharlaşana kadar devam etmiştir. Elde edilen su buharı kondensatörden geçirilerek yoğunlaştırılmış ve distilat olarak toplanmıştır. Deney sırasında 50 ml hacminde 8 ayrı distilat toplanmış, Standart Metodlar'a göre KOİ analizi yapılmış, distilasyon yönteminin KOİ giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir (APHA, AWWA, 1992).



Şekil 1. Distilasyon düzeneğinin şematik görünümü

Deneysel çalışmalar sırasında dört farklı atıksu arıtma şeması uygulanmıştır. Bunlar:

- Ham atıksuyun distilasyonu,
- Asidik ortamda çökeltim (pH=2'de) + distilasyon,
- Bazik ortamda çökeltim (pH=10'da) + distilasyon,
- İki kademeli kimyasal arıtım (pH=2 ve pH=10'da) + distilasyon.

Ham Atıksuyun Distilasyonu

Arıtılabilirlik denemelerinin ilk aşamasında 600 ml ham atıksu numunesine distilasyon işlemi uygulanmıştır. Karasu 80°C'de kaynamaya başlamış ve 97°C'de ilk distilat elde edilmiştir. Distilasyon işlemi süresince 50'şer ml hacminde 8 adet distilat ayrılmış, her bir numunenin KOİ konsantrasyonları ölçülerek distilasyon işleminin KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Asidik Atıksuyun Distilasyonu

Kimyasal ön arıtımın distilasyon verimine etkisini incelemek amacıyla ham karasu numunesinin pH'ı HCl ilavesiyle pH=2'ye getirilmiştir. Bu numuneye 200 rpm'de 3 dakika hızlı karıştırma, 25 rpm'de 30 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çökeltim sürecinden oluşan koagülasyon-flokülasyon-çökeltim işlemleri uygulanmıştır. Çökelen numunenin üst suyu ayrılarak bu kısma distilasyon işlemi uygulanmış, ham su örneğinde olduğu gibi, 50'şer ml'lik hacimlerde distilatlar ayrılarak KOİ değişimleri incelenmiştir.

Alkali Atıksuyun Distilasyonu

Yapılan distilasyon çalışmalarında kimyasal ön arıttan geçirilmiş olan atıksuyun distilasyonunda daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Atıksuyun pH'mı

yükselterek alkali hale getirmenin distilasyon verimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla atıksuya %10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ilave edilmiş, pH=10'a getirilince etkili bir çökeltme gözlenmiştir. Koagülasyon-flokülasyon-çökeltim işlemleri sonrasında üst su ayrılmış ve distilasyona tabi tutulmuştur. 50'şer ml'lik hacimlerde distilatlar ayrılarak KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri incelenmiştir.

İki Kademeli Kimyasal Arıtım ve Distilasyon

Son distilasyon denemesinde, iki kademeli kimyasal ön arıtımın distilasyon verimi üzerine etkisini incelemek amaçlanmıştır. Atıksuyun pH'ı öncelikle derişik HCl çözeltisiyle pH=4.5'ten pH=2'ye ayarlanmış ve numuneye jar testi uygulanmıştır. Asidik numunenin üst suyu ayrılmış, bu suyun pH değeri % 10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ile pH=10'a yükseltilmiştir. Numuneye daha önce anlatılan distilasyon işlem adımları uygulanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ham Atıksuyun Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında incelenen tesiste proses sonrasında açığa çıkan karasuyun kirlilik karakteristikleri, Standart Metotlara göre yapılan deneylerle saptanmış, sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir (APHA, AWWA, 1992).

Ham Atıksuyun Distilasyonu

Arıtılabilirlik denemelerinin ilk aşamasında 600 ml ham atıksu numunesine distilasyon işlemi uygulanmıştır. Karasu 80°C'de kaynamaya başlamış ve 97°C'de ilk distilat elde edilmiştir. Sıvı faz tamamen buharlaşana kadar distilasyon işlemine devam edilmiştir.

Tablo 1. Ham atıksu numunesinin özellikleri

Parametre	Birim	Değer
pH	-	4.5
AKM	mg/l	10500
KOİ	mg/l	92000
Yağ-Gres	mg/l	3200

Distilasyon işlemi süresince 50'şer ml hacminde 8 adet distilat ayrılmış, her bir numunenin KOİ konsantrasyonları ölçülerek distilasyon işleminin KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 92000 mg/l'dir. İlk 50 ml'lik distilatın KOİ'si 34000 mg/l iken bu değer sonraki distilatlarda 6000 mg/l'ye kadar düşmüştür. İlk distilatlarda ölçülen yüksek KOİ konsantrasyonları, ilk etapta uçucu yağ asitlerinin distilata geçmesiyle açıklanabilir. Elde edilen maksimum KOİ giderme verimi % 93'tür. Hamsuyun distilasyonu sırasında ölçülen KOİ konsantrasyonları ile hesaplanan KOİ giderme verimleri Tablo 2 ve Şekil 2'de verilmektedir.

Asidik Atıksuyun Distilasyonu

Asidik koşullarda kimyasal ön arıtımın distilasyon verimine etkisini incelemek amacıyla ham karasu numunesine farklı dozlarda asit (HCl) ilave edilmiş, optimum dozu ve maksimum KOİ giderme verimini saptamak amacıyla jar testi uygulanmıştır. Ham karasuyun pH'ı 4.5'dir. Numunede pH = 4 ve 3'te çökeltme gözlenmemiştir. 18 ml/l 1:1'lik HCl ilavesiyle pH = 2'ye getirilince etkili bir çökeltme gerçekleşmiş, atıksuyun KOİ konsantrasyonu 92000 mg/l'den 56000 mg/l'ye düşmüştür. Kimyasal ön arıtma ile % 47 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Asidik hale getirilmiş olan bu suya distilasyon işlemi uygulanmış, ham su örneğinde olduğu gibi, 50'şer ml'lik hacimlerde distilatlar ayrılarak KOİ değişimleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3'te ve Şekil 3'de verilmektedir. Ön arıtmadan geçirilmiş olan atıksuyun distilasyonundan elde edilen KOİ giderme verimleri, ham atıksuyun distilasyonuna kıyasla daha yüksektir. Ham atıksuda verim % 94 iken bu değer asidik hale getirilmiş karasuda % 98'dir.

Alkali Atıksuyun Distilasyonu

Yapılan distilasyon çalışmalarında kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş olan atıksuyun distilasyonunda daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Atıksuyun pH'ını yükselterek alkali hale getirmenin distilasyon verimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla atıksuya kireç ilavesi yapılmıştır. pH = 7, 8 ve 9'da

çökeltme gerçekleşmemiş, 10 ml %10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ilavesiyle pH 10'a getirilince etkili bir çökeltme gözlenmiştir. Bu sayede karasuyun KOİ konsantrasyonu 92000 mg/l'den 80000 mg/l'ye düşmüştür. Bu KOİ konsantrasyonu, asidik hale getirilmiş atıksuya kıyasla daha yüksek bir konsantrasyondur. Kimyasal ön arıtmadan geçirilmiş bu numuneye de distilasyon işlemi uygulanmış, distilatlar 50'şer ml'lik hacimlerde ayrılmıştır. Ölçülen KOİ değerleri önceleri 7000 mg/l civarındayken son distilatlarda 5000 mg/l'ye düşmüştür. Distilasyon işlemi sonucunda ulaşılan maksimum KOİ giderme verimi ise % 95'dir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te ve Şekil 4'te görülmektedir.

İki Kademeli Kimyasal Arıtım ve Distilasyon

Kimyasal ön arıtımın distilasyon prosesinin verimi üzerinde olumlu etki yaptığı daha önceki denemelerde görülmüştür. Bu nedenle, son distilasyon denemesinde, iki kademedan oluşan kimyasal ön arıtımın distilasyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Atıksuyun pH'ı öncelikle 18 ml/l, 1:1'lik derişik HCl çözeltisiyle pH=4.5'ten pH=2'ye ayarlanmış ve numuneye jar testi uygulanmış ve numunenin üst suyu ayrılmıştır. Atıksuyun KOİ konsantrasyonu 92000 mg/l'den 56000 mg/l'ye düşmüştür. Bu suyun pH değeri 18 ml % 10'luk Ca(OH)₂ çözeltisi ile pH=10'a yükseltilmiş, 200 rpm'de 3 dakika hızlı karıştırma, 25 rpm'de 30 dakika yavaş karıştırma ve 2 saat çökeltim sürecinden oluşan koagülasyon-flokülasyon-çökeltim işlemleri uygulanmıştır. Numunenin üst suyu ayrılmış, bu suyun KOİ konsantrasyonu 32000 mg/l olarak ölçülmüştür. Bu sayede elde edilen toplam KOİ giderme verimi % 65'tir. Ön arıtmadan geçirilmiş olan bu suya distilasyon işlemi uygulanmış, diğer uygulamalarla aynı işlem adımları takip edilmiştir. Distilasyon prosesi sırasında elde edilen KOİ giderme verimleri % 98 ve %99 arasında değişmektedir. Deneysel sonuçlar Tablo 5 ve Şekil 5'te verilmektedir.

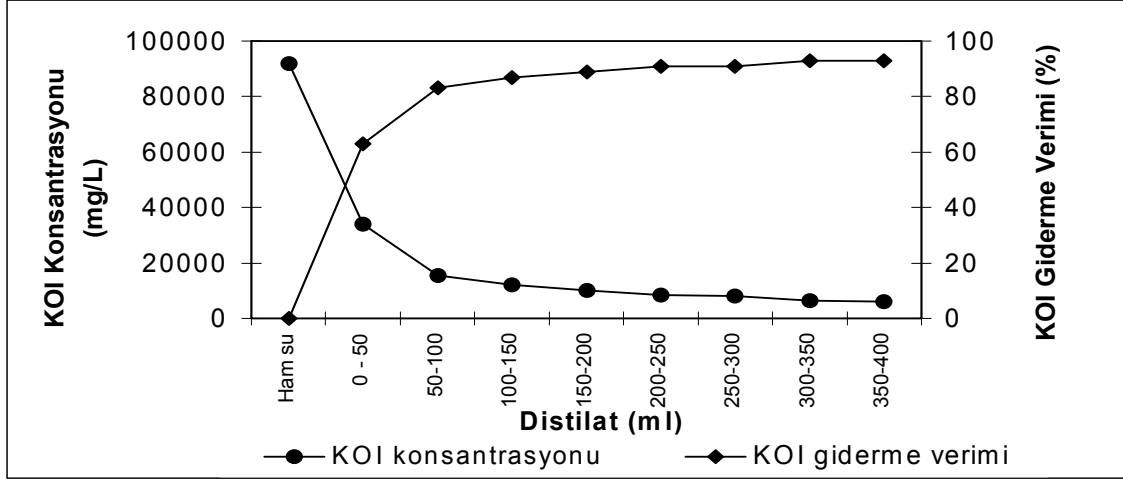
Ekonomik Değerlendirme

Bu çalışma kapsamında, ham, asidik, alkali ve iki kademeli olarak önce asidik sonra alkali hale getirilmiş olan atıksulara distilasyon işlemi uygulanmıştır. Asit olarak HCl, alkali olarak Ca(OH)₂ kullanılmış, distilasyon işlemi sırasında kullanılan elektrik enerjisi de distilasyon işleminin yaklaşık 150 dakika sürmesi esasına dayanarak hesaplanmıştır. Birim atıksuyun arıtımı için hesaplanan maliyetler Tablo 6'da verilmektedir.

Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı

Tablo 2. Ham atıksuyun distilasyonundan elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Numune	KOİ Konsantrasyonu (mg/l)	KOİ Giderme Verimi (%)
Ham atıksu	92000	-
0 – 50 ml distilat	34000	63
50 – 100 ml distilat	15500	83
100 – 150 ml distilat	12000	87
150 – 200 ml distilat	10000	89
200 – 250 ml distilat	8500	91
250 – 300 ml distilat	8000	91
300 – 350 ml distilat	6500	93
350 – 400 ml distilat	6000	93



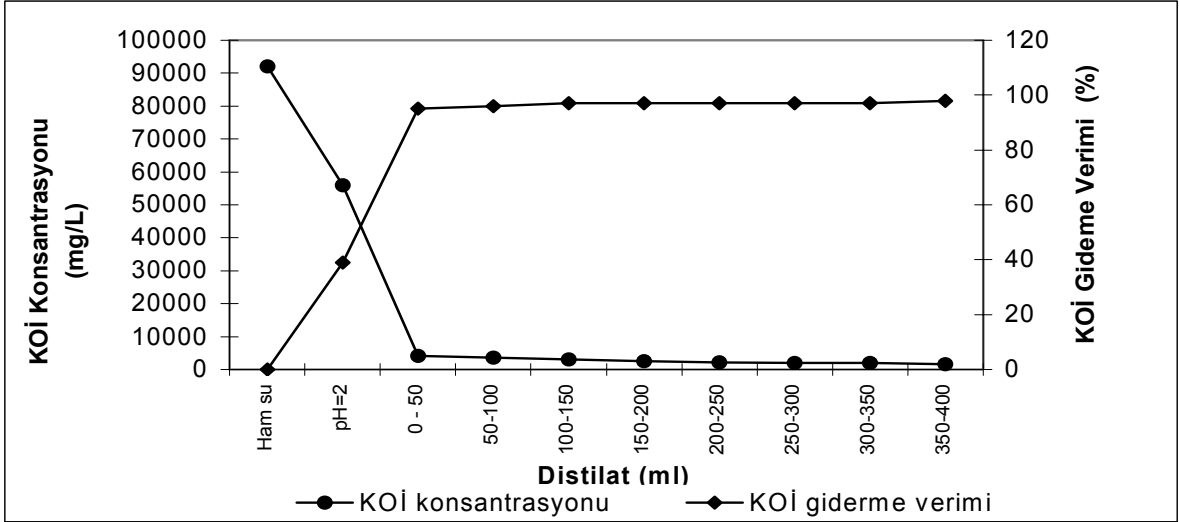
Şekil 2. Ham atıksuyun distilasyonundan elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Tablo 3. pH=2'de distilasyonda elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

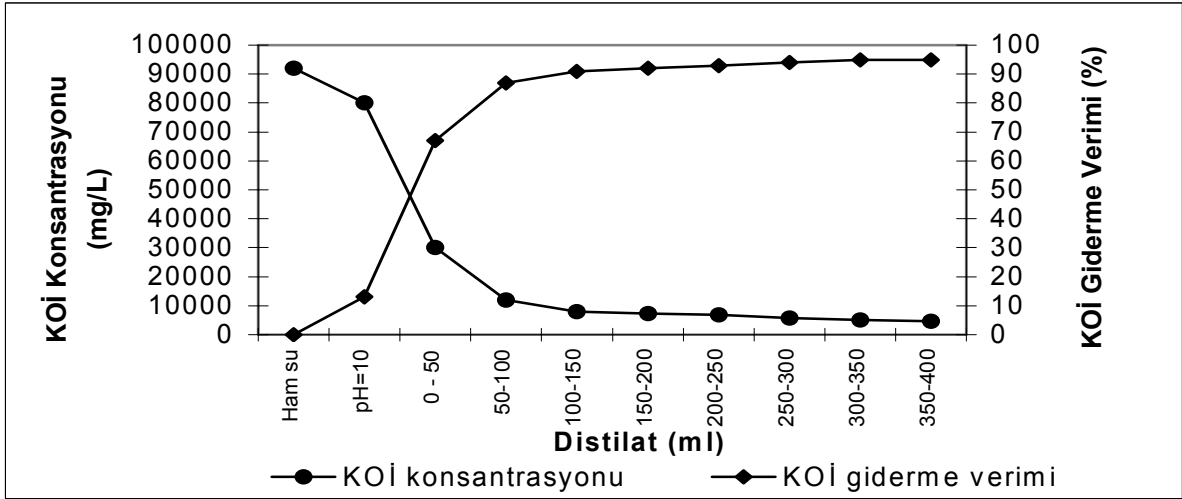
Numune	KOİ konsantrasyonu (mg/l)	KOİ giderme verimi (%)
Ham atıksu	92000	-
pH = 2	56000	39
0 – 50 ml distilat	4200	95
50 – 100 ml distilat	3600	96
100 – 150 ml distilat	3100	97
150 – 200 ml distilat	2500	97
200 – 250 ml distilat	2100	97
250 – 300 ml distilat	2000	97
300 – 350 ml distilat	2000	97
350 – 400 ml distilat	1600	98

Tablo 4. pH=10'da distilasyon sonrası elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Numune	KOİ konsantrasyonu (mg/l)	KOİ giderme verimi (%)
Ham atıksu	92000	-
pH = 10	80000	13
0 – 50 ml distilat	30000	67
50 – 100 ml distilat	12000	87
100 – 150 ml distilat	8000	91
150 – 200 ml distilat	7200	92
200 – 250 ml distilat	6800	93
250 – 300 ml distilat	5700	94
300 – 350 ml distilat	5000	95
350 – 400 ml distilat	4600	95



Şekil 3. Asidik atıksuyun distilasyonu sonrasındaki KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri



Şekil 4. Alkali hale getirilmiş karasuyun distilasyonu sonrasındaki KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Tablo 5. İki kademeli kimyasal arıtım ve distilasyon ile elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Numune	KOİ konsantrasyonu (mg/l)	KOİ giderme verimi (%)
Ham atıksu	92000	-
pH=2	56000	39
pH=10	32000	65
0 – 50 ml distilat	2400	97
50 – 100 ml distilat	2100	98
100 – 150 ml distilat	1800	98
150 – 200 ml distilat	1500	98
200 – 250 ml distilat	1500	99
250 – 300 ml distilat	1200	99
300 – 350 ml distilat	1100	99
350 – 400 ml distilat	1000	99

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

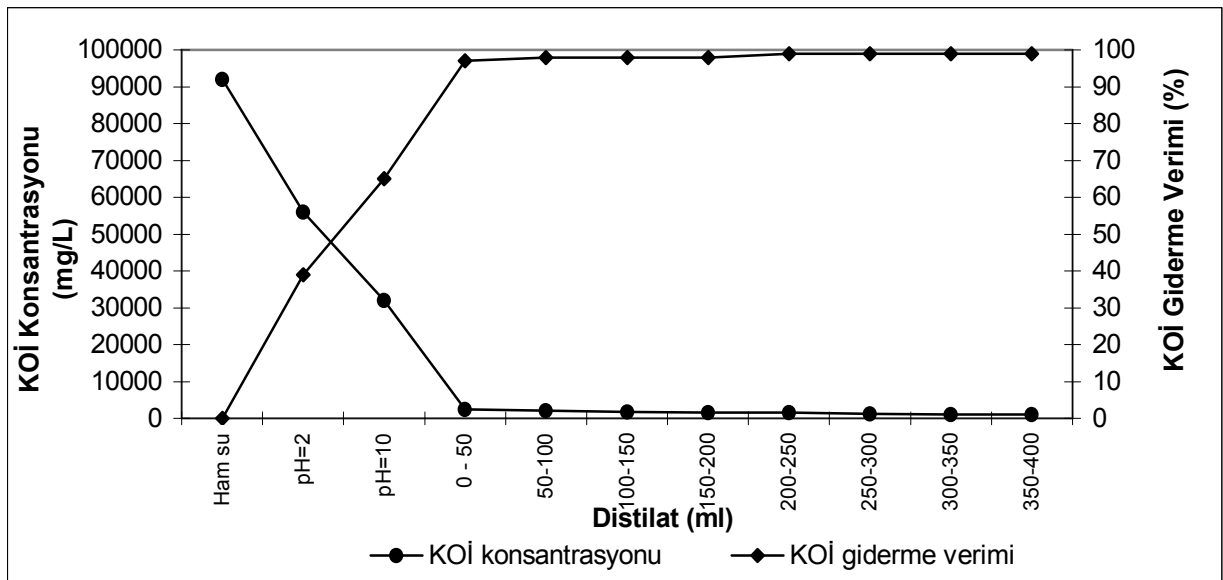
Akdeniz ülkeleri için önemli endüstriyel aktivitelerden biri olan zeytinyağı üretimi sonrasında oluşan atıksular, organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği bakımından oldukça yoğun kirliliğe sahiptir. Bu suların arıtımı hiç kolay değildir. Çevreye verilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademedan oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma uygulamalarından geçirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışma kapsamında, zeytinyağı üretimi atıksularının, bir fizikokimyasal arıtma yöntemi olan distilasyon yöntemiyle arıtımı incelenmiştir. Yapılan bütün denemelerde distilatlar 50 ml hacminde 8 kısım halinde ayrılmış ve her bir distilatın KOİ konsantrasyonu ölçülerek KOİ giderme verimleri saptanmıştır. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 92000 mg/l'dir Öncelikle ham atıksu numunesine distilasyon işlemi uygulanmış, maksimum % 93 arıtma verimi elde edilmiştir. Asidik koşullarda elde edilen giderme verimleri daha yüksektir (Maksimum %98 KOİ giderme verimi). Atıksuyun 4.5 olan pH değeri pH=10'a yükseltilip daha sonra distilasyon prosesi uygulanınca % 95 giderme verimine ulaşılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen maksimum giderme verimi %99'dur. Bu sonuca iki kademeli kimyasal çökeltimden geçirilmiş atıksuya distilasyon prosesi uygulanarak ulaşılmıştır.

Tek kademeli çökeltim ve iki kademeli çökeltimle elde edilen KOİ giderme verimleri, işletme koşulları ve maliyet açısından kıyaslanarak hangi yöntemin daha uygun olduğuna karar verilebilir.

Distilasyon ve buharlaştırma işlemlerinde karasuyun organik ve inorganik madde içeriği, su muhtevası buharlaştırma suretiyle konsantre hale getirilmektedir.

Suyun buharlaştırılması için gereken enerji doğal ya da yapay yollardan sağlanabilir. Bu yöntemlerin önemli dezavantajları oluşacak emisyonların arıtımıyla ilgilidir. İlk problem konsantre hale getirilmiş olan katı kısmın bertarafıdır. Bu kısmın hayvan yemi olarak kullanılması, yüksek potasyum içeriği nedeniyle kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, distilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla, yakıt olarak kullanılabilir. Fakat proses sonrası açığa çıkacak olan gaz emisyonlarının hava kirliliği yaratma ihtimali gözönüne alınmalıdır. İkinci bir problem de sıvı kısım olan distilatla ilgilidir. Distilat tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler distilatın 1 - 2 g/l gibi yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır. Bu nedenle distilasyon prosesinden geçen atıksuyun deşarjından veya yeniden kullanılmasından önce ilave arıtım yapılması gerekmektedir (Rozzi&Malpei, 1996).



Şekil 5. pH=2 ve pH=10'da distilasyon sonrası ulaşılan KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderme verimleri

Türkiye’de uygulanmakta olan Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği incelendiğinde, zeytinyağı üretimi atıksularıyla ilgili herhangi bir deşarj limiti mevcut değildir. Bu nedenle, bildiri kapsamında önerilen arıtma akım şemasının yeterli olup olmadığına karar vermek mümkün değildir. Bununla beraber, bu çalışmada ulaşılan KOİ giderme verimleri literatürde karşılaşılan değerlere kıyasla çok daha yüksektir.

Distilasyon prosesi düşük hacimli, organik kirliliği yüksek endüstriyel atıksuların arıtımı için uygun bir yöntemdir. Zeytinyağı üretim sezonu ve dolayısıyla karasuyun oluşumu 2-3 ay sürmektedir. Biyolojik yöntemlerde ihtiyaç duyulan start-up periyodunun uzun olması, mevcut olanaklar ve ekonomik yön gözönüne alındığı takdirde, distilasyon yöntemi çoğu durum için uygun bir yöntem olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aktas, E., Imre, S. ve Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Wat. Res.*, 9, 2336-2340.
- Annesini, M.C. ve Gironi, F. (1991). Olive oil mill effluent: ageing effects on evaporation behaviour. *Wat. Res.* 25, 1157-1160.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation (1992) Standart Methods for the Examination of Waster and Wastewater, 18th Edition, Washington, USA.
- Beccari, M., Bonemazzi, E., Majone, M. ve Riccardi, C. (1996). Interactions between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive mill effluents. *Wat. Res.*, 30, 183-190.
- Becker, P., Köster, D., Popov, M., Markossias, S., Antranikian, G., ve Markl, H. (1999). The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions, *Water Research*, 33 (3), 653-660.
- Beltran, F. J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P. ve Gimeno, O. (1999). Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or uv radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering tablo olive industrial wastewaters, *Wat.Res.*, 33, 723-732.
- Blánquez, P, Caminal, G, Sarrà, M, Vicent, M T, ve Gabarrell, X. (2002). Olive oil mill waste waters decoloration and detoxification in a bioreactor by the white rot fungus *phanerochaete flavido-alba*, *Biotechnology Progress*, 18(3), 660-662
- Borsani, R ve Ferrando, B. (1996). Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric batteries, *Desalination*, 108, 281-286.
- Demichelli, M. ve Bontoux, L. (1996). Studies survey on current activity on the valorization of by-products from olive oil industry, Institute for Prospective Technological, Seville.
- Duarte E. A., Neto I. (1996). Evaporation phenomenon as a waste management technology, *Wat. Sci. Tech.* 33 (8), 53-61.
- Ergüder, T.H., Güven, E. ve Demirer, G.N. (2000). Anaerobic treatment of olive oil mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, 36, 243-248.
- Kasırga E. (1988). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının anaerobik biyolojik stabilizasyon yöntemi ile arıtılması ve kinetik model geliştirilmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Longhi, P., Vodopivec, B., ve Fiori, G. (2001). Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater, *Annali di Chimica*, 91 (3-4), 169-174
- Masghouni, M. ve Hassairi, M. (2000). Energy applications of olive-oil industry by-products: - I. the exhaust food cake, *Biomass and Bioenergy*, 18, 257-262.
- Monteoliva-Sanchez, M., Incerti, C., Ramos-Cormenzana, A., Paredes, C., Roig, A. ve Cegarra, J. (1996). The study of the aerobic bacterial microbiota and the biotoxicity in various samples of olive oil mill wastewaters (alpechin) during their composting process, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53, 211-214.
- Oktav, E., Şengül, F., Özer, A. (2001). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle arıtımı, Ulusal Sanayi ve Çevre Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, s. 19, 25-27 Nisan 2001, Mersin.
- Rozzi, A. ve Malpei, F. (1996). Treatment and disposal of olive mill effluents, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38, 135-144.
- Şengül F., Pınar C., Yıldırım T. (1996). Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve bertaraf seçenekleri”, *Yerleşim Ve Çevre Sorunları: Çanakkale İli Bildiriler Kitabı*, s. Ş 1-12, İzmir.

Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Distilasyon Yöntemiyle Arıtımı

- Ubay, G. ve Öztürk, İ. (1997). Anaerobic treatment of olive mill effluents. *Wat. Sci. Tech.* 35, 287-294.
- Vitolo, S., Petarca, L. ve Bresci, B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource Technology*, 67, 129-137.

- Vlyssides, G. A., Bouranis, D.L., Loizidou, M. ve Karvouni, G. (1996). Study of demonstration plant for co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology*, 56, 187-193.