

Membran Sistemler ile Karasuyun Arıtılması

*Hasan Ateş, Yasin Özay, Fadime Taner
Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Özet

Karasuyu, asidik bir özelliğe sahip olmakla birlikte içeriğinde çok yüksek derişimlerde organik maddeleri, şekerleri, azotlu bileşikleri, yağ asitlerini, polialkoller, polifenoller ve pektin gibi diğer maddeleride içermektedir. Karasuyun değerlendirilmesi Akdeniz ülkeleri için çok önemli görülmektedir. Son yıllarda, membran filtrasyon sistemleri kullanılarak karasudan faydalı ürünler elde edilmesi ve arıtılması gibi konular araştırılmıştır. Bu çalışmada, bazı ön işlemler uygulanmış karasuyun membran sistemler (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, osmoz vb ters) kullanılarak değerlendirilmesi, fenollerin geri kazanılması gibi konular incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karasu, membran sistemler, arıtma, fenoller, zeytin yağı

Treatment of Olive Mill Wastewater with Membrane Systems

*Hasan Ates, Yasin Ozay and Fadime Taner
Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Mersin University, Turkey

Abstract

Olive mill wastewater (OMW) has acidic character and it includes very high concentrations of organic matter, sugars, nitrogen compounds, fatty acids, polyalcohols, polyphenols, pectin. The management of OMW is a very important issue in Mediterranean countries. In recent years, conversion of OMW to useful products and treatment by using membrane filtration systems have investigated. In this paper, treatment of OMW applying some pre-treatment processes and recovery of phenols at membrane systems (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis etc.) was investigated.

Key words: Olive mill wastewater, membrane systems, treatment, phenols, olive oil

1. Giriş

Zeytinyağı fabrikalarında, zeytinden zeytinyağı üretimi esnasında, fabrikada uygulanan işleme göre (geleneksel, 2-fazlı yada 3-fazlı) yan ürün olarak katı ve sıvı atık oluşmaktadır. Katı atık genelde pirina, sıvı atık ise karasu olarak adlandırılmaktadır. Pirina, genelde enerji elde etmek amacı ile katı yakıt olarak kullanılmasına rağmen diğer değerlendirme yöntemleride (kompostlama, birlikte parçalama vb.) uygulanmaktadır. Karasu ise arıtılması çok güç olan, zeytin fabrikasından çıkan organik yükü yüksek olan bir atıksudur. Karasuyun pH'sı genellikle 4.5-6 arasında değişmekte ve karasu %3-16 arasında organik bileşikler içermektedir. Bu organik bileşiklerin %1-8'i şekerler, 1.2-2.4% azot ihtiva eden bileşikler, %0.34-1.13'ü ise fenollerdir. Karasuyun, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) genellikle 35 ile 110 g/L arasında değişirken kimyasal oksijen ihtiyacı ise (KOİ) 40-195 g/L arasında değişmektedir [1].

Karasuyun değerlendirilmesi için fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal, biyokimyasal vb. bir çok önışlem uygulanmıştır. Son zamanlarda karasuyun membrane sistemler (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz vb.) ile arıtılması için araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmada ise karasuyun membrane sistemler kullanılarak değerlendirilmesi yönündeki çalışmalara yer verilmiştir.

2. Membran Prosesleri

Gelişmiş ve halen gelişmekte olan birçok membran ayırma prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelleşmiş olan membran prosesleri mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO) ve elektrodiyaliz (ED)'dir. Pervaporasyon (PV), gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörler gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişimlerine devam etmektedirler. MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül sel eleme prensibine dayanır. TO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısı hareketine dayanır [2].

2.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF'de boyutu 0.1'den 20 μm 'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabilirdiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır [3-5].

2.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1 μm). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borusal, kapiler ve spiral-sargı modülleri kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, koloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün elde edilmesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur [3,5].

2.3. Nanofiltrasyon (NF)

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002 μm) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktoz, sukroz ve glikoz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları (MgSO_4 gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu (NaCl gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık 1 m^3/m^2 gün'lük akı için 70 psig'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır [3,5].

2.4. Ters Osmoz (TO)

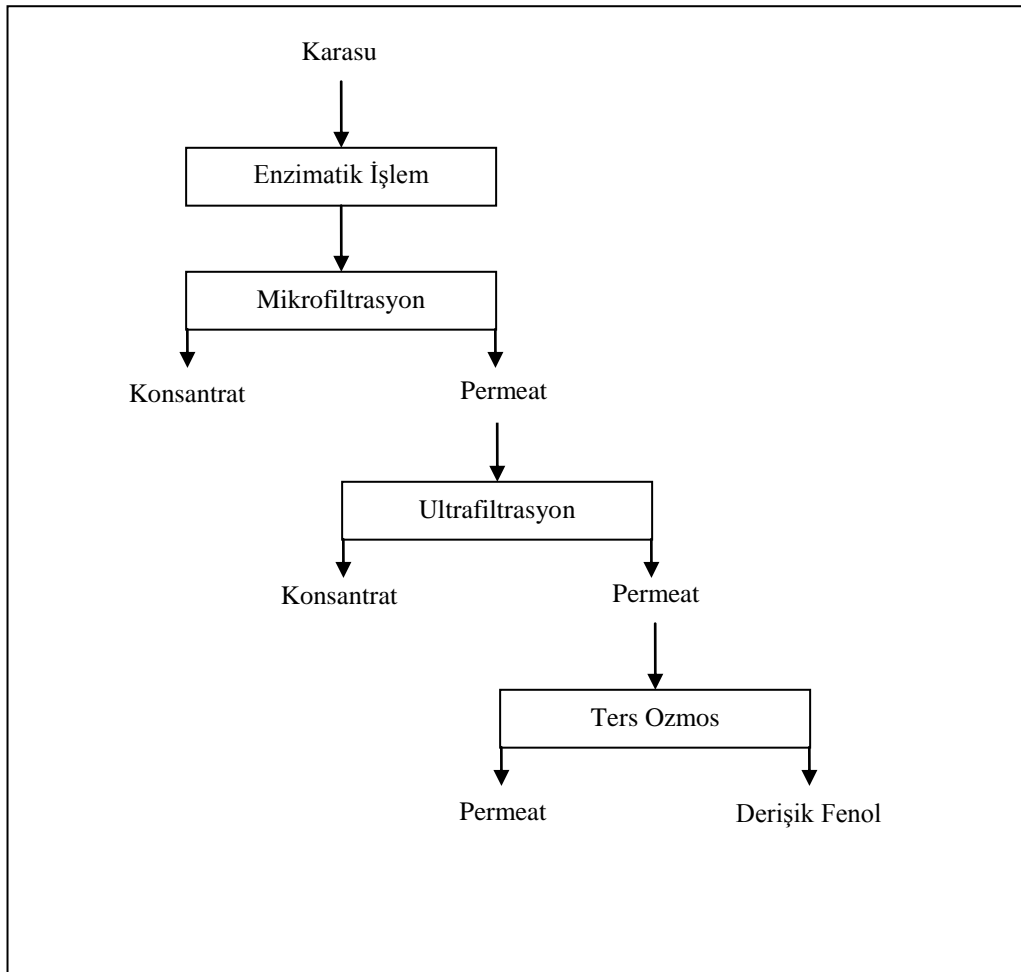
TO prosesi su içinde mevcut çözülmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. TO membranın gözenek çapı $<0.001 \mu\text{m}$ 'dir. TO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir (>800 psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir prosesdir. İçi boş lif ve spiral sargı modülleri tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir [3,5].

3. Karasuyun Membran Sistemler Kullanılarak Değerlendirilmesi

Karasu için yapılan çalışmalarda, karasuyun organik madde derişiminin yüksek olması ve içerisinde antioksidan özelliğe sahip fenolik maddeleri bulundurması gibi özelliklerinden dolayı değerlendirilmesi gerekmektedir. Karasu içerisinde bulunan bu değerli maddelerin geri kazanılması ile karasuyun değerlendirilmesinde ekonomik yönde önemli bir artış olacağı açıktır ki aksi takdirde sadece karasuyun arıtılma maliyeti olacaktır. Karasuyun arıtılmasında temel sorunlar, önerilmiş olan işlemlerin karmaşıklığı, suya ön işlem uygulama

gerekliliği ya da makine ve ekipmanların satın alınmasında yüksek ücretler ödenmesi ve yönetimleridir.

Servili M. ve arkadaşları karasu bileşiminde bulunan fenolik maddelerin geri kazanılması için membrane filtrasyon sistemlerini kullanmışlardır. Bu membrane sistemler ile geri kazanım üç aşamada yani mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (TO) olarak gerçekleştirilmiştir. Karasuya ilk önce enzimatik önilem uygulanmış (1 ton karasu için 500g pektinaz) ve karasu membranlardan geçirilerek her membrandan geçen kısımlar (permeate) diğer membrandan geçirilerek sonuçta zenginleştirilmiş bir fenolik içerik elde edilmiştir. Bu elde edilen fenolik içerik ise orjinal zeytinyağına katılarak onun antioksidan özelliğini artırmada kullanılmıştır. Şekil 1.'de membrane sistemler ile karasuya uygulanan işlemler gösterilmiştir [6].



Şekil 1. Membran sistemler ile karasuya uygulanan işlemler [6]

Karasuyun bu membran sistemler ile arıtılması ile ham karasudan %20 ve %25 arasında bir derişik fenol üretilmiştir. Ayrıca membran arıtma sistemleri birde karasuyun organik yük miktarını büyük ölçüde düşürmüş ve bu düşüşün yaklaşık %98 olduğu hesaplanmıştır. Başlangıç karasuyunun KOİ derişimi 12,900 mg/L; ters osmoz çıkış permeatında ise derişimi 2,470 mg/L olmaktadır [6]. Sonuçta, yağ içerisine antioksidan etkiye sahip olan ve membrane sistemlerden geçirilerek elde edilen bu derişik fenol içeren sıvının yağa ilave edilerek değerlendirilmesi sağlanırken, elde edilen yağında sağlık açısından etkili olabileceği söylenebilir.

Fenolik bileşiklerin varlığı, karasuyun mikrobiyolojik olarak arıtılmasında olumsuz bir etki yapmaktadır. Bunu aksine, fenoller ilaç, kozmetik ve gıda sektöründe geniş olarak kullanılmaktadır.

Diğer bir çalışmada ise Paraskeva AC. ve arkadaşları (2007), karasuyun, membran teknolojisi kullanılarak tamamen fraksiyonlarına ayrıştırılma olasılıklarını araştırmışlar. Bu çalışmada farklı membran proseslerinin belirli kombinasyonları denenmiştir. Ultrafiltrasyonun (UF) ile birlikte nanofiltrasyonun (NF) ve/yada ters osmozun (TO) karasuyun fraksiyonlarına ayrıştırılmasında ve arıtılmasında çok etkili olduğunu tespit etmişler. En son çıkış suyunun, çok düşük içerikli organik bileşikler ve çözünmüş iyonik tuzlar ile temiz bir şeffaflıkta olduğunu saptanmıştır [8]. Arıtma sonunda çıkan ürünün kimyasal bileşimine bakıldığında çıkış suyunun, sucul alıcı ortamlara verilmesi yada sulama amaçlı kullanılmasının uygun olacağını belirtmişler. Ultrafiltrasyon işlemi, askıda katı maddeleri içeren yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin ayrılması ile sonuçlanmıştır. Karasu içindeki bulunan fenoller, nanofiltrasyon basamağını takip eden başlangıç değerinin %95'ini aşan bir ölçüde giderilmiştir. Bu aşamalarda elde edilen yoğun madde (konsantrat) polifenollerce çok zengindir. Karasuyun arıtılmasında daha etkili bir verim UF'dan sonra TO uygulanması ile başarılmıştır. UF'dan elde edilen çıkış suyunu (permeat), diğer arıtma ünitelerine (NF ve TO) beslemek için uygun "temiz" bir çözüm olduğunu ancak UF'siz, NF ve TO ile ileriki arıtma üniteleri için devam etmenin mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Aşağıda Şekil 2.'de nanofiltrasyon sonrası çıkış suyu ve nanofiltrasyon öncesi giriş suyu arasındaki arıtma farkı gösterilmektedir [8].

Genel olarak UF ünitesindeki en iyi performansın 50 °C'de ve 1.50 ve 1.75 bar TMP (membran basıncı) değerlerinde elde edilebildiği saptanmıştır. Sadece UF ünitesi kullanılarak bileşenleri ayırıp izole etmek mümkün değildir. Ancak, UF prosesi olmadan daha ileriki aşamalardaki NF ve TO prosesleri için arıtımın daha iyi sağlanmasının mümkün olmadığı belirtilmiştir [8].



Şekil 2. Nanofiltrasyon prosesinden önce (sağ beher – besleme) ve sonra (sol beher - permeat) örneklerin fotoğrafları [8]

Russo 2007 yılında karasuyun öncelikle MF temelinde bağlı olarak, sonrasında iki aşamalı UF membranlar ile iki adımda ve son olarak da TO ile arıtılması takip eden bir çalışma yapmıştır. TO'dan geçemeyen kısmın (retentat) zenginleştirilmiş ve saflaştırılmış düşük moleküler ağırlıklı polifenoller içerdiğini ve bunlarda ilaç, kozmetik ve yiyecek endüstrileri için kullanılabilir iken MF ve UF retentatları anaerobik reaktörlerde biyogaz üretimi için ya da gübre olarak da kullanılabileceğini saptamışlar [9].

Başka bir çalışmada ise önışlem uygulanmış karasuyun membran filtrasyonu, iki ultrafiltrasyon membranı kullanılarak araştırılmıştır. Önışlem basamakları pH ayarlama (pH=2) ve kartuş filtre filtrasyonu ile pH ayarlama (pH=6) ve kartuş filtre filtrasyonudur. Kartuş filtre filtrasyonunun her bir adımı kesikli işlemdir ve filtre çıkış suyu tekrar karasu tankına geri döndürülmüştür. Önışlem uygulanmış olan karasu, deneysel olarak ayarlanmış besleme tankına yollanmıştır. karasu içerisindeki zeytinyağının geri kazanımı, önışlem uygulanmış karasuyun üstünden alınması ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ultrafiltrasyon membranlar, özel bir firma tarafından sağlanan JW ve MW membranlarıdır. Permeat akısı ve membran tıkanması/kirlenmesi üzerindeki temel işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Farklı membran ve çalışma koşullarının etkisini, deneysel çalışmaların COD ve TOC'dan hesaplanan alıkonma katsayıları kullanılarak değerlendirilmiştir. En yüksek giderim $Q_f = 100$ L/h akış hızı ve $TMP = 1$ bar değerinde elde edilirken, en yüksek permeat akısı (25.9 L/m²h), $Q_f = 200$ L/h akış hızı ve $TMP = 4$ bar olan operasyon koşullarda MW membran kullanılarak elde edilmiştir. MW membran çıkış

suyu KOİ, TOK, AKM, yağ ve gres derişimleri sırası ile 6400 mg/L, 2592 mg/L, 320 mg/L, ve 270 mg/L saptanmıştır [10].

Sonuçlar

Karasu, içerisinde organik madde derişiminin yüksek olması ve polifenoller gibi antioksidan özelliğe sahip maddeleri bulundurması gibi özelliklerinden dolayı değerlendirilmesi gereken önemli bir atıksudur. Genellikle Akdeniz ülkelerinin genel sorunu olan karasuyun uygun ve düşük maliyetli arıtma sitemlerinin bulunması hala çözüm bekleyen bir sorundur. Karasuyun membrane sistemler ile arıtılması çalışmalarında, yüksek maliyetli olan membranlardan iyi bir arıtma veriminin alınabilmesi için bu membranların (MF, UF, NF, TO vb.) hangi sıralamada/kombinasyonlarda olacağını ve hangi membranların yeterli arıtma veriminin sağlayacağını, oluşan ürünlerin ne şekilde değerlendirilerek, membrandan geçemeyen kısmın (konsantrat) biyogaz elde etme amacı ile değerlendirilebileceği ve böylece arıtma maliyetinin düşürülebileceği gibi konularda araştırmaların yapılması çok önemlidir. Türkiye’de zeytinyağı işletmelerinin çoğu küçük ve merkezileştirilememiş işletmeler olduğundan dolayı bu atıksuyun merkezi bir şekilde arıtılması çok zordur. Bu nedenle, karasuyun basit ve etkili bir şekilde arıtılması bu küçük işletmeler için bir çözüm yaratılması gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Niaounakis M, Halvadakis CP. Olive-mill waste management. Literature review and patent survey. Atene: Tytothito-George Dardanos. 2004.
- [2] Salt Y, Dinçer S. An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. Journal of Engineering and Natural Sciences. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi. Sigma 2006/4. 2006
- [3] Singh R. Industrial Membrane Separation Processes. Chemtech. 4. 33-44. 1998.
- [4] Fried J R. Polymer Science and Technology. Prentice-Hall PTR. Second Edition. 485-525. 2003.
- [5] Cheremisinoff NP. Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann. USA. 2002.
- [6] Servili M, Esposito S, Veneziani G, Urbani S, Taticchi A, Maio Di I, Selvaggini R, Sordini B, Montedoro FG. Improvement of bioactive phenol content in virgin olive oil with an olive-vegetation water concentrate produced by membrane treatment. Food Chemistry. 124. 1308–1315. 2011.
- [7] De Marco E, Savarese M, Paduano A, Sacchi R. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive mill wastewaters. Food Chemistry. 104. 858-867.2007.
- [8] Paraskeva AC, Papadakis GV, Tsarouchi E, Kanellopoulou GD, Koutsoukos GP. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. Desalination 213. 218–229. 2007.

[9] Russo C. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *Journal of Membrane Science*. 288, 239-246. 2007.

[10] Akdemir OE, Ozer A. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249. 660–666. 2009