



Baca Gazındaki Amonyakın Biyolojik Yöntemlerle Giderilmesine Genel Bir Bakış

Emre Dalkılıç^{1*}, Şükrü Dursun²

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

E-Posta: warakki95@gmail.com, sdursun@selcuk.edu.tr

Özet: Baca gazları çeşitli kirleticileri farklı konsantrasyonlarda bünyesinde bulunduran ve verildiği ortamda birçok sağlık sorunu ve çevre problemini meydana getiren emisyonlardır. Baca gazı arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler; fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlere nazaran daha ekonomik, verimi yüksek ve çevre dostu bir yöntemdir. Biyolojik yöntemler bir filtre içerisinde veya sıvı içerisinde kirlilik tutulduktan sonra uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerde kullanılan bakteri türü, baca gazı sıcaklığı, pH, ve nem arıtım verimini etkileyen başlıca faktörlerdendir. Verimi etkileyen birçok faktör olduğu için de gözetim altında iyi bir kontrol mekanizması gerekmektedir. Bu çalışmada baca gazındaki amonyağın, biyolojik yöntemlerle gideriminde izlenen farklı yöntemler ve arıtma verimini etkileyen faktörler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyak Giderimi, Amonyak Giderim Yöntemleri, Biyolojik Arıtım, Baca Gazı Arıtımı

An Overview Treatment of Ammonia in Flue Gas by Biological Methods

Abstract: Flue gases are emissions that contain various pollutants in different concentrations and give rise to many health problems and environmental problems in the environment. Biological methods used in flue gas treatment; more economical, more efficient and environmentally friendly than physical and / or chemical methods. Biological methods can be applied within a filter or after contamination in liquid. The types of bacteria used in these methods are the main factors affecting the flue gas temperature, pH, and moisture treatment yield. A good control mechanism is needed under supervision as there are many factors that affect efficiency. In this study, different methods and factors affecting the treatment efficiency of ammonia in flue gas were investigated.

Key Words: Ammonia Removal, Ammonia Removal Methods, Biological Treatment, Flue Gas Treatment.

GİRİŞ

Renksiz ve kokulu bir gaz olan amonyak çiftçilik, hayvancılık, petrokimya, metal imalatı, gıda, kağıt hamuru ve tekstil üretimi esnasında açığa çıkmaktadır^[1]. Yayıldığı çevrede ciddi sağlık sorunları meydana getiren amonyağın giderilmesi için fiziksel ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Baca gazı arıtılmasında biyolojik filtrasyon sistemleri geleneksel arıtma sistemlerine göre daha etkin bir arıtmaya ve daha az maliyet ile arıtımı gerçekleştirmeyi sağlamaktadır^[2]. Biyofiltrasyon yöntemleri son zamanlarda kokulu gazların kontrolü için büyük ilgi görmektedir. Amonyakın biyolojik yöntemlerle başarılı bir şekilde giderimini gerçekleştirmek için ilgili mikroorganizmalar, baca gazındaki kirletici çeşitliliği ve arıtma sonunda açığa çıkacak ürün hakkında yeterli bilgi birikimine sahip olunması gerekmektedir. Amonyakın biyolojik yöntemlerle giderilmesi fiziksel kimyasal ve biyolojik birçok işlemi arka arkaya getirmekle mümkün olabilmektedir^[1,2]. Biyofiltrasyonda muamele edilecek gaz bir biyofilm tabakasından geçirilerek uçucu bileşiklerin tutulması işlemi gerçekleşmektedir. Biyofilm tabakası bir veya birden fazla katmandan oluşabilmektedir. Turba, kompost, yaprak veya tahta gibi katı biyolojik aktifliği olan maddeler biyofilm tabakasını oluşturabilir. Tabakayı sağlamlaştırmak için granüler aktif karbon, diatomlu toprak, perlit veya vermikülit gibi malzemeler kullanılabilir. Tabakadaki mikrobiyal yaşam için besin maddeleri tutulurak son ürün olarak biyokütle ve metabolitlere dönüştürür^[2,3].

Havadaki Amonyak Kirlilik Kaynakları

Hava kirleticileri birçok faaliyet sonucu çevreye yayılmaktadırlar. Şehir merkezlerindeki en önemli hava kirliliği kaynakları; motorlu taşıt emisyonları, evsel ısınma sonucu açığa çıkan emisyonlar ve endüstriyel aktiviteler sonucu oluşan emisyonlardır. İnsan kaynaklı oluşabilen bu kirleticiler doğal olaylar (volkan patlamaları, şimşekler, orman yangınları) sonucu da meydana gelmektedir. Kirletici kaynakları yine benzer bir şekilde noktasal kaynaklar ve hareketli kaynaklar olarak ikiye ayırabiliriz.

*İlgili E-posta: warakki95@gmail.com

Hareketli kaynaklar otomobiller, trenler, uçaklar, vb. olarak sınıflandırılırken geriye kalan kirleticiler noktasal kaynaklara girmektedir ^[4].

Amonyak havada eser miktarda bulunan bir kirleticidir. Endüstriyel kaynakları hayvancılık, çiftçilik, petrol rafineri, kağıt hamuru, ve tekstil üretimi esnasında açığa çıkmaktadır. Amonyak üretim tesislerinde amonyak üretimi esnasında ortaya çıkan amonyak ise Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği de inorganik buhar ve gaz emisyonu kategorisine girmektedir ^[5].

Amonyakın İnsan ve Çevre Etkileri

Rensiz ve keskin kokulu bir gaz olan amonyak, yayıldığı ortamda hemen fark edilebilen etkili bir gazdır. Yayıldığı konsantrasyonlarda insanoğluna verdiği etki değişiklikleri Tablo 1’de gösterilmiştir ^[6].

Azot her ne kadar bitkilerin gelişiminde önemli bir faktör olsada, NH₃ bitki büyümesini baskılayarak engellemektedir. Ayrıca toprakta NH₃ nitrifikasyon sonucunda nitrate indirgenmekte bu proses sonucunda topraktaki asidifikasyon değerinde artış olmaktadır ^[7].

Tablo 1 Havadaki amonyağın canlılar üzerinde etkileri ^[6]

Havadaki Amonyak Oranı (ppm) (milyonda bir birim)	Sağlık Belirtileri
<25	Koku ile tespit edilebilir değer
30	Rahatsızlık verici ortam, nefes destekli ünite gereklidir. Maruz kalma azami süre 15 dk’dır.
50	Maruz kalılabilecek maksimum sınır
100	Tahriş olmuş gözler boğaz ve burunda mukozlar. Hafif göz, burun ve boğaz tahrişi
140	Orta derecede göz tahrişi, 2 saat maruz kalmada uzun vadeli etki
400	Orta derecede boğaz tahrişi, 1 saatden fazla maruz kalma durumunda mukoza zarında zarar
500	Hayati tehlike
1000	Solunum yolunda kalıcı hasar
1700	Yarım saat ve az etkileşimde ölümcül tehlike
5000	Ani ölüm tehlikesi
>15000	Vücut koruması gerekli ortam
160000 - 170000	50 °C de yanıcı ortam

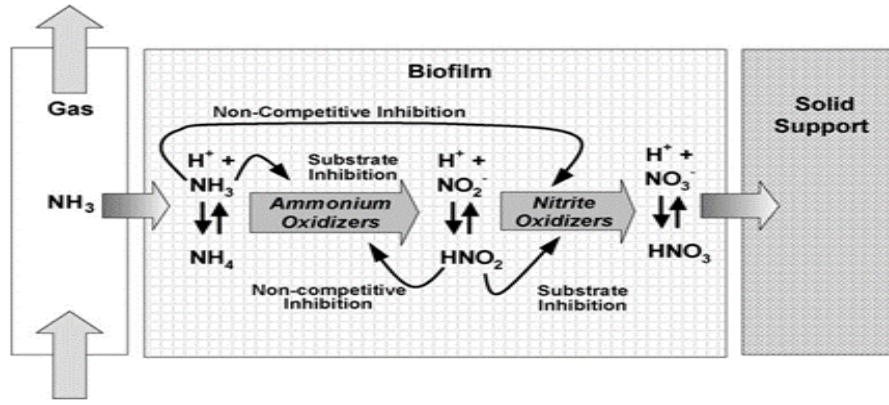
Amonyak bulunduğu zaman zehirleyici, buhar halinin vücut ile temasında tahriş edici, sıvı haliyle vücut da soğuk yanıklara sebep olmaktadır ^[8].

Amonyak Giderim Yöntemleri

Baca gazlarındaki amonyağın giderilmesi için birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntem geliştirilmiştir. Baca gazları, yıkama çözeltilerinden geçirilerek giderilmesi hedeflenen maddenin absorplanarak tutulma işlemi meydana getirilmektedir. Günümüzde aktif karbonlar; reçine ve amonyak tutucuların vazgeçilmez bir bileşeni olmuş, birçok kirleticiyi tuttuğu gibi baca gazı ile muamelesi sonucunda baca gazındaki amonyağında başarılı bir şekilde giderdiği gözlenmiştir. Ayrıca, doğada bulunabilen, 50 adet doğal, 150 adet sentetik türü bulunan zeolit maddesi de çok yüksek oranlarda amonyak tutma kapasitesine sahiptir ^[9,10,11].

Hava kirleticilerini gidermek için her ne kadar fiziksel ve kimyasal yöntemler uzun zamandır uygulansa da biyolojik arıtma sistemleri geleneksel sistemlere göre daha ucuz ve verimli bir arıtma sağlamaktadır ^[2]. Baca gazı biyolojik arıtma sistemlerinin çalışma mekanizması; reçine içine döşenmiş bir veya birden fazla mikrobakteriyel tabaka, tabakayı sağlamlaştırıcı (granül aktif karbon vb.) materyallerden gazın geçirilmesidir ^[1].

Biyolojik arıtma sistemlerinde kullanılan biyo-filtrelerdeki nitrifikasyon prosedürü Resim 1’de kütle denkliline dayanan dinamik bir model üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1. Nitrifikasyon işleminin şematik olarak temsili, substrat ve rekabetçi olmayan inhibisyonlar [2]

Bu arıtma modeli; kirli gazda bulunan amonyumu alarak nitrite oksitler, daha sonra nitritin nitrata oksitlenmesi prensibi ile çalışmaktadır [2].

Biyolojik sistemlerin başarıyla uygulandığı birçok çalışma bulunmaktadır. Baquerizo ve ark. [2] geleneksel bir biyolojik filtre ile amonyak giderimi üzerine odaklanmışlar ve serbest amonyak inhibisyonu dikkate alan nitrifikasyon kinetikleri eklenerek şok yüklemeleri ve biyoreaktör davranışı tahmin edilmiştir. Liang ve ark. [1] yapmış oldukları çalışmada biyofiltrede amonyak giderilmesini uzun vadede incelemişlerdir. Bu çalışmada ise tutulma süresinin, ortamın nem tutma kabiliyetinin amonyak giderimi üzerindeki etkileri üzerine yoğunlaşarak düşük ekipman ve düşük maliyet de amonyak giderimi için etkin bir yöntem olduğu söylenmiştir. Chung ve ark. [12] ise amonyak ve hidrojen sülfür 'ün aynı anda biyofiltreye verilerek giderimi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada yüksek gaz konsantrasyonunda ve düşük pH'larda inhibisyon görüldüğü bildirilmiştir [13].

Tsang ve ark. [13] Thiobacillus sp. bakterilerini kullanarak H₂S'i kükürte, aynı zamanda Nitrosomonas ve Nitrobakter bakterilerini kullanarak NH₃'ü de nitrit ve nitrata oksitlediği üzerine bir çalışma yapmıştır.

Mann ve ark. [14], BAF içindeki biyofilm büyümesini etkileyen ana faktörler, akış hızı ve besin konsantrasyonları olduğunu vurgulamıştır. Yüzey alanı, gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğü gibi yüzey özellikleri, biyofilm oluşumu ve konsantrasyonunu etkileyen bir başka önemli faktör olduğuna bu nedenle, kirleticilerin aerobik ve anaerobik işlemlerle biyolojik olarak parçalanması, yüzey alanında yeterli bir biyofilm kalınlığı ile artırılabilirliği belirtmişlerdir [15].

Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızı çok yavaştır ve bu nedenle nitrifikasyon prosesi atıksu arıtımında sorun teşkil eder. Biyolojik filtreler'deki biyofilm kalınlığını doğru seçerek amonyak giderme verimliliği artırılabilir. Liu ve Capdeville'e göre [15], 15-25 µm arasındaki nitrifikasyon biyofilm kalınlığı, optimal amonyak giderimi için yeterli bir kalınlıktır. Biyolojik sisteminde, yüzer ortamlarda büyüyen biyolojik materyal, batırılmış medyaya göre daha uygundur [16].

Biyolojik sistemler akış yönüne göre aşağı akışlı ve yukarı akışlı biyolojik filtreler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fdz-Polanco ve ark. göre aşağı akışlı biyolojik filtrelerde, filtrenin alt kısmında oksijen transferine ve biyo-degradasyona yardımcı olan hava ve atık suyun, daha iyi karıştırma ve daha uzun temas süresi avantajı vardır [17].

Biyolojik arıtma ve biyolojik filtre sistemlerinde, sisteme sağlanan hava miktarı çok büyük önem arz etmektedir. Asiedu'ya göre [18], askıda katı madde içeren diplerde havalandırma sistemi bulunan biyolojik sisteminde karbon ve amonyak giderimi etkilidir. Ancak bu havalandırma, biyolojik sistemin alt yarısında sağlandığında, sadece sisteminin üst kısmı karbon ve amonyak giderimi için iyi bir performans gösterebilir. Yeterli oksijen kaynağına sahip bir biyolojik sistem, biyofilmlerin büyümesini ve amonyağın iyi şekilde uzaklaştırılmasını için uygun bir koşul olacaktır [19].

ARAŞTIRMALAR

Baca Gazındaki Amonyakın Nitrifikasyonu

Element halindeki azot insanlar için oldukça inört ve zararsızdır. Hayat için elzem olan azot tüm hayvanların vücudunda bir miktar bulunmaktadır. Fakat azot oksitler yaygın olarak bilinen hava kirleticileridir. Tablo 2'de azotun oksidasyon ve redüksiyon sonucunda oluşan türevleri görülmektedir [20].

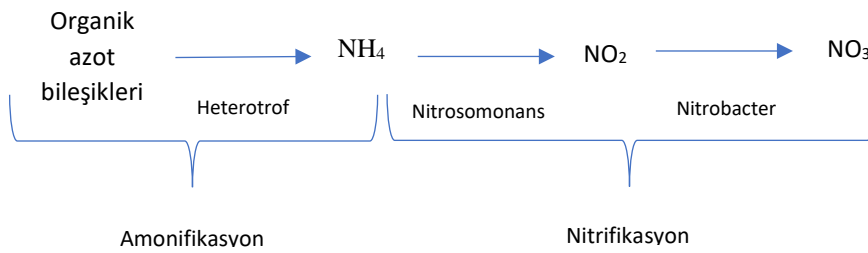
Table 2. Elementer oksidasyon ve nitrojenin indirgenmesi ^[20]

← Redüksiyon	Elemental form	→ Oksidasyon ilk basamağı	→ Oksidasyon ikinci adım	Su ile reaksiyon	Amonyum veya diğer iyonlarla reaksiyon
Normalde yüksek basınç, yüksek sıcaklık, hidrojen gazı ve bir katalizör gerektirir. Birçok biyolojik proseste ortaya çıkar. Düşük basınç ve sıcaklıklarda		Çoğunlukla, atmosferden oksijen ile yanma durumunda yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde veya düşük sıcaklıklarda yavaş yavaş, gerçekleştirilir.	Yavaşça bir atmosferde ya da hızlı bir şekilde katalitik reaktör içinde.	Oran, atmosferik nem içeriğine bağlıdır.	Oran, atmosferik katyon konsantrasyonuna bağlıdır
NH ₃ ← Amonyak	← N ₂ → Nitrojen	→ NO Nitrik oksit	→ NO ₂ Nitrojen dioksit	→ HNO ₃ Nitrik asit	Nitrat Parçacıkları

Amonyanın su içerisindeki gerek mikrobakteriler tarafından gerekse bileşikler tarafından girdiği etkileşimde bakteri çeşitliliği, sıcaklık, pH, kimyasal madde konsantrasyonları gibi ortam şartları çok büyük önem arz etmektedir.

Çeşitli işlemler sonucunda gaz içerisinde bulunan amonyanın tutulacağı ortamın asiditesi ve alkalitesi oldukça önemlidir. Asidik sularda serbest hidrojen iyonları NH₃ ile bağ yaparak amonyum (NH₄) oluşturmaktadır.

Baca gazından çıkan ve su içerisinde tutulan amonyak nitrifikasyon sonucunda da sudan uzaklaştırılabilir. Su içerisinde bulunan amonyak; Nitrit bakterileri (Nitrosomonas, Nitrosococcus vb.) tarafından oksitlenerek enerji kazanır ve nitrit (NO₂) oluştururken, nitrat bakterileri ise (Nitrobacter, Bacteroides vb.) nitriti oksitleyerek enerji kazanır ve nitrat (NO₃) oluşturur. Açığa çıkan enerji ise besin sentezinde kullanılır. Son olarak da azot bakterileri tarafından da N bileşikleri oksitlenerek sudan uzaklaştırılmaktadır. Şekil 2’de amonyanın nitrata nitrifikasyonu gösterilmiştir.

**Şekil 2.** Amonifikasyon ve Nitrifikasyon ^[21]

Biyolojik Arıtmada Verimi Etkileyen Faktörler

Mikroorganizmalar

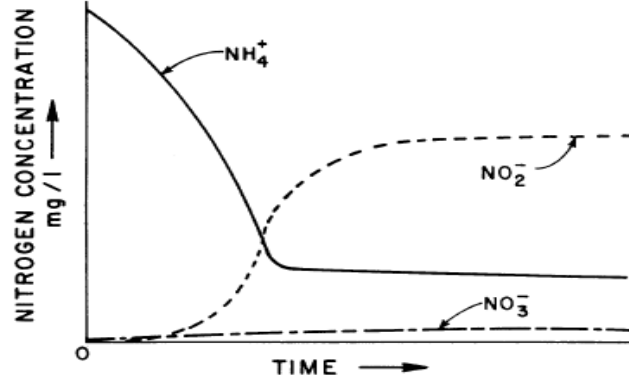
Baca bazı kaynaklı amonyanın giderilmesi için muamele edildiği mikrobiyal topluluk kemosentetik bakterilerden oluşmaktadır. Kemosentetik bakteriler diğer bir ismiyle kemoototrof bakteriler azot döngüsünde önemli bir rol üstlenmektedirler. Amonyak, nitrit, nitrat gibi inorganik maddeleri oksitleyerek zararsız duruma getirmektedirler. Oksitleme esnasında açığa çıkan kimyevi enerjiyi de besin sentezinde kullanırlar. Besin sentezlerken ışık ve klorofile ihtiyaç duymazlar, sadece oksijen yeterlidir.

Nitrifikasyon işlemi gerçekleşirken birçok bileşik nitrifikasyon oranını etkilemektedir. Nitrobakterlerin inhibe edilmesi ağırlaştıkça ortamda nitrit artışı oluşurken ortamda ki nitrosomonans eksikliği arttıkça da ortamda amonyak birikmeye başlar. Nitrit hem solunum hemde nitrosomonansların

büyümesine baskı yaptığı görülmüş ayrıca amonyum iyonu da nitrobaktere duyarlı olduğu görülmüştür [21].

Tutulma süresi

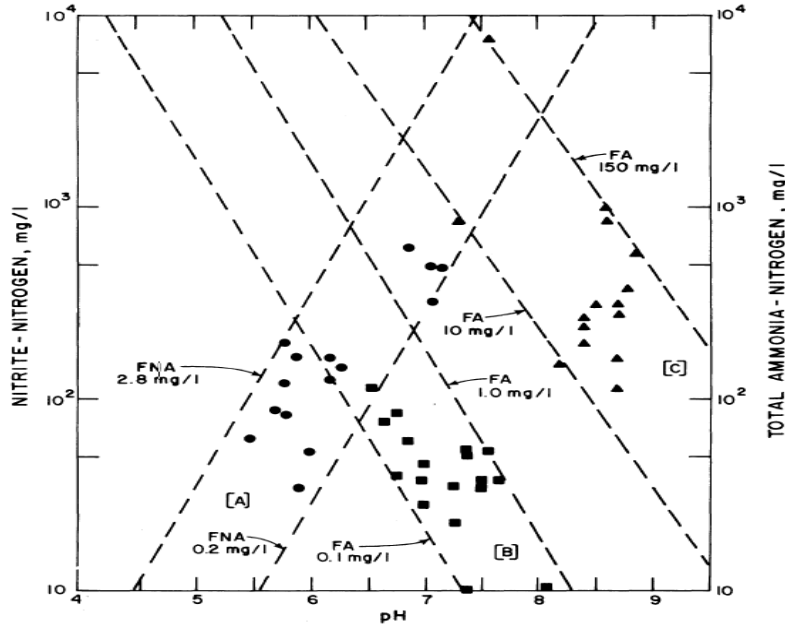
Baca gazı kaynaklı amonyağın iyi bir verimle giderilebilmesi için amonyağın mikrobakteriler ile yeteri kadar muamele edilmesi gerekmektedir. Muamele süresinin azlığı ortamda bulunan amonyağın tam olarak kaldırılamamasına sebep olmaktadır [21].



Şekil 3. Nitrit oksidasyonunun inhibisyonu ile nitrifikasyon şeması [21]

pH

Nitrifikasyon sistemini değerlendirmek ve operasyonel bir çizgiyi elde edebilmek için amonyağın pH ile ilişkisini belirlemek gerekmektedir. Nitrifikasyona karşı inhibisyon varlığını belirleyebilmek için veya olma ihtimalini değerlendirmek için amonyak azotu ve pH verileri bir grafik üzerine işlenmelidir. Şekil 4' te inhibisyon koşullarına, toplam amonyak veya nitrit azotu konsantrasyonu ve/veya pH ayarlanması ile inhibisyonun hafifletilmesi için yapılan ve her çalışmada farklı nitrifikasyon modelleri çalışılmış olan farklı çalışmalarda, elde edilen veriler ile sınır şartlar tanımlandı [21].



Şekil 4. Sınırlayıcı şartlar [21]

Nem

Nem; bakteriyel faaliyetleri etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Bakteriyel ortamdaki düşük su muhtevası sonucu hücre içi su potansiyeli düşürerek mikrobiyal aktiviteyi düşürür ve enzimlerin

hidrasyonu ve aktivitesi azalır. Katı ortamlarda mikrobiyal ortamın yeterli su içeriğine sahip olamaması substrat ihtiyacını giderememe ve mikrobik aktivitede azalmaya sebebiyet verir. Katı maddelerde su muhtevasının fazla olması sonucu ise gözenekler de tıkanmalara, yüzeyinin su kaplı olmasından dolayı da oksijen transferi engellenmiş olabilmektedir ^[13].

SONUÇ

Bu çalışmada amonyağın biyolojik yöntemlerle giderilmesinde; sistemler ve sistem verimini etkileyen faktörler incelenmiştir. Biyolojik yöntemlerde mikrobakteriler, tutulma süresi, pH, nem gibi faktörlerin arıtma verimini ne şekilde etkileyeceği; amonyak oksidasyonunun ne şekilde gerçekleştiğini hangi sistemlerin daha uygun olabileceği ve hangi bakteri türü tarafından yapıldığı farklı çalışmalarda incelenerek göz önüne serilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Liang, Y., Quan, X., Chen, J., Chung, J. S., Sung, J. Y., Chen, S., ... & Zhao, Y., 2000, Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 259-269.
- [2] Baquerizo, G., Maestre, J. P., Sakuma, T., Deshusses, M. A., Gamisans, X., Gabriel, D., & Lafuente, J., 2005, A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chemical Engineering Journal*, 113(2-3), 205-214.
- [3] Martin, G., Lemasle, M., & Taha, S., 1996, The control of gaseous nitrogen pollutant removal in a fixed peat bed reactor. *Journal of Biotechnology*, 46(1), 15-21.
- [4] Çiçek A. ED, Eylül 2006, Çevre Sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Eskişehir, 145.
- [5] Anonim, 2009, Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, 20 Aralık 2014 Cumartesi, Sayı: 29211 Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Ankara.
- [6] Web sayfası: <http://bilgitara.com/konu/havadaki-amonyak-oranina-gore-olusacak-saglik-sorunlari/> erişim tarihi: 18.12.2017.
- [7] Tekin, H., & Helvacı, F. (2014). Orman Ekosistemleri Açısından Hava Kalitesinin İzlenmesi, Önemi ve Yöntemleri. II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, Bildiriler kitabı, s343-351.
- [8] Web sayfası: <https://www.zararlar.com/amonyak-zararlari.html> erişim tarihi: 12.12.2017.
- [9] Web sayfası: https://www.akvaryum.com/Forum/zeolit_k75739.asp erişim tarihi: 20.12.2017.
- [10] Web sayfası: <http://www.turdak.com/aktif-karbon-komurden-gelen-mucize/> erişim tarihi: 20.12.2017.
- [11] Web sayfası: <http://www.gordeszeolite.com/zeoli%CC%87t-kli%CC%87nopti%CC%87loli%CC%87t>, erişim tarihi: 20.12.2017.
- [12] Chung, Y. C., Huang, C., Tseng, C. P., & Pan, J. R., 2000, Biotreatment of H₂S and NH₃-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter. *Chemosphere*, 41(3), 329-336.
- [13] Stark, J. M., & Firestone, M. K., 1995, Mechanisms for soil moisture effects on activity of nitrifying bacteria. *Applied and environmental microbiology*, 61(1), 218-221.
- [14] Mann, A. T., Mendoza-Espinosa, L., & Stephenson, T., 1999, Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state conditions. *Water Research*, 33(4), 1108-1113.
- [15] Liu, Y., & Capdeville, B., 1996, Specific activity of nitrifying biofilm in water nitrification process. *Water Research*, 30(7), 1645-1650.
- [16] Tan, H., 2007, An evaluation of biological aerated filtration for wastewater treatment through pilot and laboratory scale experiments (Doctoral dissertation, Queen's University).
- [17] Fdz-Polanco, F., Mendez, E., Uruena, M. A., Villaverde, S., & Garcia, P. A., 2000, Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification. *Water Research*, 34(16), 4081-4089.
- [18] Asiedu, K., 2001, Evaluating biological treatment systems. Master of Science in Environmental Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, Blacksbrug, Virginia.
- [19] Xie, W., Wang, Q., Song, G., Kondo, M., Teraoka, M., Ohsumi, Y., & Ogawa, H. I., 2004, Upflow biological filtration with floating filter media. *Process biochemistry*, 39(6), 767-772.
- [20] De Nevers, N., 2010, Air pollution control engineering. Waveland press. pp 396-397
- [21] Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., & Srinath, E. G., 1976, Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *Journal (Water Pollution Control Federation)*.