

Nitrobenzen'in ardışık anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) reaktör sisteminde arıtılabilirliği ve nitrobenzen'in biyolojik ayrışması

Özlem Selçuk Kuşçu¹, Delia Teresa Sponza^{2*}

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mim. Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar yerleşkesi, Buca/İzmir

Özet

Bu çalışmada nitrobenzen (NB)'in arıtılabilirliği anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. AHYR reaktör 20 mg/L den 400 mg/L'ye artırılan NB konsantrasyonlarında (1.93 g/m³.gün den 38.54 g/m³.gün'e arttırılan NB yükleme hızlarında) birincil substrat olarak glikoz kullanılarak 128 gün boyunca 10.38 günlük sabit hidrolik bekleme süresinde (HBS) sürekli olarak işletilmiştir. Sürekli işletim boyunca giriş KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L glikoz-KOİ'sine eşdeğerdir. Fakat NB'nin ortama KOİ vermesi nedeniyle, NB konsantrasyonu 20 mg/L den 400 mg/L'ye arttığı zaman, giriş KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L den 3400 mg/L'ye artmıştır. Çalışmada maksimum KOİ ve NB uzaklaştırma verimi veren optimum NB konsantrasyonu ve NB yükleme hızı, 60 mg/L ve 3.85 g NB /m³.gün olarak bulunmuştur. Optimum NB konsantrasyonu ve yükleme hızında KOİ uzaklaştırma verimi % 93 ve NB uzaklaştırma verimi ise 100% dür. Maksimum toplam gaz, metan gaz üretimi ve % metan miktarı 5.78 g/m³.gün'lük NB yükleme hızında sırasıyla 2.8 L/gün, 1.3 L/gün ve %44 olarak bulunmuştur. AHYR reaktörde toplam uçucu yağ asidi (TUYA) konsantrasyonu ilk bölmede diğer bölmelerden daha yüksek bulunmuştur. İlk bölmede NB yükleme hızı 1.93 g/m³.gün'den 38.54 g/m³.gün'e arttırıldığı zaman TUYA konsantrasyonu AHYR'nin ilk bölmesinde 46 mg/L'den 160 mg/L'ye artmıştır. Optimum ve maksimum NB yükleme hızlarında TUYA konsantrasyonları çıkışta sırasıyla 0 mg/L ve 17 mg/L olarak bulunmuştur. AHYR' nin bölmelerinde ve çıkışında TUYA/bikarbonat alkalinitesi (Bik.Alk.) oranları ise tüm NB yükleme hızlarında 0.04'ün altındadır. Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) reaktör sisteminde toplam KOİ uzaklaştırma verimleri artan NB yükleme hızlarına bağlı olarak % 93 ile % 97 arasında değişmiş ve NB uzaklaştırma verimi ise tüm NB yükleme hızlarında %100' olarak bulunmuştur. NB anaerobik şartlar altında aniline, anilin ise aerobik şartlar altında kateşole dönüşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik hareketli yatak reaktör, nitrobenzen, anilin, ardışık reaktör sistem.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delia Teresa SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: 0(232)412 71 19.

Makale metni 24.12.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Treatability of nitrobenzene in sequential anaerobic (AMBR)/aerobic (CSTR) reactor system and biodegradation of nitrobenzen

Extended abstract

In this study the treatability of nitrobenzene (NB) was investigated in sequential anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system. The AMBR reactor was operated continuously through 128 days using glucose as primary substrate with increasing NB concentrations from 20 to 400 mg/L. The NB loading rates increasing from 1.93 g/m³.day to 38.54 g.m³.day⁻¹ at constant hydraulic retention time (HRT) of 10.38 days. The influent COD concentrations and COD loading rate were kept constant at approximately 3000 mg/L and 0.289 g/L.day with addition of glucose through continuously operation, respectively. But, when NB concentration increased from 20 mg/L to 400 mg/L, the influent COD concentration increased from 3000 mg/L to 3400 mg/L due to NB giving an additive COD.

In batch study, NB concentration caused 50% decreases in the methanogenic activity (decrease of methane gas production) were calculated as IC₅₀ value. The IC₅₀ value for NB were found as 109 mg/L. In continuous study, optimum NB concentration and NB loading rate were found as 60 mg/L and 3.85 g/m³.day, respectively, which given maximum COD and NB removal efficiency. COD removal efficiency remained approximately between 93 and 94 % until a NB loading rate of 5.78 g/m³.day correspond to a NB concentration of 60 mg/L. NB removal efficiency was found as 100 % at all NB loading rates. The effluent NB concentrations were approximately 0 mg/L at all NB loading rates. 100 % of the nitrobenzene was reduced to aniline in the anaerobic reactor at a HRT of 10.38 days. COD and NB removal efficiencies were 93% and 100% at optimum NB concentration and NB loading rate.

Maximum total gas, methane gas productions and methane percentage were found as 2.8 L/day, 1.3 L/day and %44, respectively at a NB loading rate of 5.78 g/m³.day. After a NB loading rate of 5.78 g/m³.day, the daily total gas, methane gas productions and methane gas percentage decreased

through NB loading rate. 1.8 L/day total gas, 0.78 L/day methane gas and 39% methane percentage were obtained at a maximum NB loading rate of 38.54 g/m³.day. This indicated the inhibition effect of NB on methane Archeae at NB loading rates as high as 38.54 g/m³.day correspond to NB concentration of 400 mg/L.

pH values in the effluent and in the compartments of AMBR varied between 7.0-7.9. These values were between optimum pH values. The pH values were lower in initial compartment than that the other compartments due to high total volatile fatty acids (TVFA) in the first compartment. TVFA concentration was higher in the first compartment than other compartments in AMBR. TVFA concentration increased from 46 mg/L to 160 mg/L in the first compartment when NB loading rate increased from 1.93 to 38.54 g/m³.day. The effluent TVFA concentrations were 0 mg/L and 17 mg/L, respectively at optimum 3.85 g/m³.day and maximum 38.54 g.m³.day⁻¹ NB loading rates. Bic.Alk. concentrations were lower in the first compartment than the others compartments due to low pH. This indicates the utilization of alkalinity to buffer the TVFA and CO₂ produced from the anaerobic co-metabolism of NB. TVFA/Bicarbonat alkalinity (Bic.Alk.) ratios were below 0.04 in compartments and in the effluent of AMBR at all NB loading rates.

Nitrobenzene was reduced to aniline, in the first step, under anaerobic condition, and then in the second step, aniline was mineralized to catechol under aerobic conditions. The presence of aniline peak in effluent of anaerobic AMBR indicated that the nitrobenzene converted to aniline under anaerobic conditions. Aniline was biodegraded in aerobic stage. No peak of aniline was observed in the effluent of aerobic CSTR reactor. This showed that aniline was biodegraded to catechol in aerobic stage.

The total COD removal efficiencies changed between 93% and 97% at increased NB loading rates in anaerobic/aerobic reactor system. NB removal efficiencies were 100% at all NB loading rates in anaerobic/aerobic sequential reactor system.

Keywords: Anaerobic migrating blanket reactor, nitrobenzene, aniline, sequential reactor system.

Giriş

Nitrobenzen; anilin, boya, patlayıcı üretiminde, kimyasal ve plastik üretiminde yaygın şekilde kullanılan bir nitroorganik bileşiktir. Nitrobenzen oldukça toksik bir maddedir ve bu nedenle EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunmaktadır. Endüstriyel atıksu akışında bulunan nitrobenzen biyolojik arıtma sisteminde aktif çamurdaki mikroorganizmaların büyümesini engelleyebilmektedir (Oh ve Bartha, 1997). Bu nedenle bu tür nitroorganik bileşiklerin, anaerobik ön arıtım gerçekleştirildikten sonra aerobik olarak arıtılması tavsiye edilmektedir. (Oh ve Bartha,1997; He ve Spain, 1999; Majumder ve Gupta, 2003). Peres ve diğerleri (1998) anaerobik-aerobik şartlar altında NB'nin biyolojik ayrışma mekanizmasını incelemişler, anaerobik şartlar altında NB'nin anilin'e indirgenliğini, ikinci adım olan aerobik şartlar altında ise anilinin kateşole mineralize olduğunu bulmuşlardır.

Nitrobenzenin anaerobik arıtımı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Majumder ve Gupta (2003); hibrid reaktörde nitrobenzenin anaerobik ayrışması üzerine yaptıkları çalışmada, aklimasyon periyodu boyunca %60-%96 KOİ uzaklaştırma verimi ve %80-%90 nitrobenzen uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Yine aynı reaktörde hidrolik bekleme süresi (HBS) ile ilgili çalışmalarında ise; 29.55 saatlik HBS'de KOİ'nin % 96 sının ve NB'nin ise %98'nin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Aziz ve diğerleri (1994), anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde, NB uzaklaştırma verimini incelemişlerdir. Bu çalışmada yalnız aerobik proses kullanıldığında nitrobenzen uzaklaştırma verimi %75 ila %85 arasında, anaerobik/aerobik proses birlikte kullanıldığında ise nitrobenzen giderim veriminin, 24 saatlik HBS'de %95'den daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR), yüksek hızlı, bölmelendirilmiş ve basit bir tasarıma sahip olan anaerobik reaktördür. AHYR reaktör yukarı akış döngüsü olmaksızın işletilir. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktör (UASB) ve anaerobik ardışık kesikli reaktör (AAKR) ile karşılaştırıldığında maksimum KOİ

uzaklaştırma verimi ve spesifik metan üretim hızı (SMÜH) oldukça yüksektir. AHYR reaktörün en önemli avantajı biyokütle kaçışının düşük olması ve şok yüklemelere karşı dirençli olmasıdır. AHYR'yi yüksek organik yükleme hızlarında işletmek mümkündür. Yukarı akışlı anaerobik çamur reaktör (YAÇR) ile karşılaştırıldığında reaktörde granülasyon çok iyidir ve iyi çökebilir özelliğe sahip bir çamur elde edilir. İpliksi bakterilerin neden olduğu "şişkin çamur" probleminde ve biyokütle yüzmesine rastlanmaz (Angenent ve Sung,2001; Angenent vd., 2002). AHYR ile yapılan çalışmalar çok sınırlı olup besi maddesi olarak sadece süt (Angenent vd., 2002) ve sukroz içeren (Angenent vd.,2002) bazı endüstriyel atıksuların arıtımını içermektedir.

Bu çalışmanın amacı: (1) anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve onu takip eden aerobik tam karıştırmalı sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR)sistemi kullanarak artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ, NB giderim verimleri, metan ve toplam gaz üretimleri ve metan gazı yüzdesi incelemek (2) AHYR'nin her bölmesinde pH, toplam uçucu yağ asidi (TUYA), Bikarbonat alkalinitesi (Bik. Alk.) ve TUYA/ Bik.Alk. oranı değişimlerini incelenmek (3) Ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam giderim verimlerini tespit etmek ve (4) NB'nin anaerobik /aerobik ardışık reaktör sisteminde ayrışma ürünlerini belirlemektir.

Materyal ve yöntem

Sentetik atıksu

Bu çalışmada artan konsantrasyonlarda nitrobenzenin yanı sıra karbon ve enerji kaynağı olarak 3000 mg/L KOİ verecek şekilde glikoz, anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için gerekli inorganik bileşiklerden 0.4 g/L MgSO₄, 0.4 g/L NH₄Cl, 0.4 g/L KCl, 0.3 g/L Na₂S, 0.08 g/L (NH₄)₂HPO₄, 0.05 g/L CaCl₂, 0.04 g/L FeCl₂, 0.01 g/L CoCl₂, 0.01 g/L KI, 0.01 g/L Na(PO₃)₆, 0.5 mg/L AlCl₃, 0.5 mg/L MnCl₂, 0.5 mg/L CuCl₂, 0.5 mg/L ZnCl₂, 0.5 mg/L NH₄VO₃, 0.5 mg/L NaMoO₄, 0.5 mg/L H₃BO₃, 0.5 mg/L NiCl₂, 0.5 mg/L NaWO₄, 0.5 mg/L Na₂SeO ve 0.01 g/L sistein içeren Vanderbilt mineral ortamı besi maddesi olarak kullanılmış-

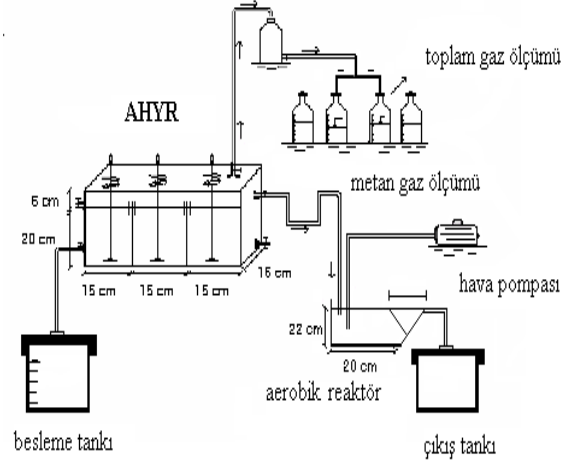
tır (Speece, 1996). Ayrıca AHYR de metan *Archae* aktivitesinin sağlanması için gerekli alkalinite (1000 mg/L NaHCO₃) ve uygun pH (7.6-8.3); 3600-4800 mg/L NaHCO₃ ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik koşulları sağlamak için ise 100 mg/L sodyum tiyoglikolat sentetik atıksuya ilave edilmiştir (Speece, 1996).

Deney sistemi ve aşı mikroorganizma

Bu çalışmada etkin hacmi 14.5 litre olan ve perdeler vasıtasıyla üç bölmeye ayrılmış olan bir anaerobik AHYR ve onu takip eden aerobik SKTR sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör Şekil 1’de gösterilmiştir. AHYR çelik konstrüksiyon olup, reaktörün alt kısmını tamamen kaplayan bir elektronik ısıtıcının üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 37°C’ye ayarlanmıştır. Besi maddesi ile biyokütlenin karışımını sağlamak için bölmelerdeki çamur her bir saatte 15 dakika 60 devir/dak. ile dönen mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılmaktadır. Mekanik karıştırıcıya bağlı bir zaman saati ile bu karıştırma ayarlanmıştır. Aerobik sürekli karıştırılmalı tank reaktör (SKTR) havalandırma (etkili hacim=9 litre) ve çökeltim (etkin hacim=1.2 litre) bölmeleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. AHYR için aşı çamur İzmir’de Pakmaya Maya Fabrikası’nın atıksularını arıtan yukarı akışlı çamur yatak reaktör (YAÇR)’ün metanojenik tankından alınmıştır. Aerobik sürekli karıştırılmalı tank reaktör ise yine Pakmaya maya fabrikasının aerobik reaktöründen alınan aktif çamur ile aşılanmıştır. Aşılanan anaerobik çamurun askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonları sırasıyla 45 g/L ve 30 g/L, aerobik reaktörün ise sırasıyla 2000-3000 mg/L ve 1600-2400 mg/L arasındadır.

Analitik yöntemler

Askıda katı madde (AKM) ve Uçucu askıda katı madde (UAKM) ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, 1992). KOİ ölçümleri ise reflüks kolorimetrik yöntemi ile spektrofotometrede yapılmıştır (APHA, 1992). Gaz üretimleri sıvı yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve % 2’lik H₂SO₄ içeren sıvıdan (Beydilli vd., 1997), metan gazı ise oluşan gazın % 3’lük



Şekil 1. Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sistemi

NaOH içeren sıvıdan (Razo-Flores vd., 1997) geçirilmesi ile günde yarım saat yada 1 saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. Bikarbonat alkalinitesi ve toplam uçucu yağ asitleri (TUYA) titrimetrik olarak test edilmiş ve hesabı ise aşağıda verilen iki eşitliği çözen bir bilgisayar programı ile yapılmıştır (Anderson ve Yang, 1992). Örnek sülfürik asit çözeltisi ile önce pH 5.1 kadar sonra da 3.5’a kadar titre edilmiştir.

$$A1 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_1 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_2 + K_{VA}}$$

$$A2 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_{VA}}$$

Burada A1 ve A2; ilk ve ikinci dönüm noktasında tüketilen standart asidin molar eşitlikleri,

[VA]; uçucu yağ asidi iyon konsantrasyonu,
[H]_{1,2,3}; ilk ve ikinci dönüm noktasında hidrojen iyonu konsantrasyonları

K_C; Karbonik asidin ayrışma hız sabiti

K_{VA}; C₂ ‘den C₆ ‘ya kadar olan tüm uçucu yağ asitlerinin ortak ayrışma hız sabiti

K_C = 6.6 X 10⁻⁷ ve K_{VA} = 2.4 X 10⁻⁵ olarak alınmaktadır (Anderson ve Yang, 1992).

Nitrobenzen, anilin ve kateşol ölçümü Agilent marka HPLC kullanılarak, C₁₈ kolonunda (5µm, 25 cm x 4.6 mm), 25 °C kolon sıcaklığında ya-

pılmıştır. Solvent olarak %50 metanol ve %50 diyonize su karışımı kullanılmıştır. Solvent kolona 1.4 ml/dak. akış hızında verilmiştir. Dalga boyları DAD dedektörde nitrobenzen için 202 nm, anilin ve kateşol için 234 nm olarak belirlenmiştir (EPA 8330 metot).

İstatistiksel analizlerde x ve y değişkenleri arasında çoklu regresyon analizleri ANOVA testi ile Microsoft ExCELL (2002)'de yapılmıştır.

İşletim koşulları

Anaerobik AHYR reaktör artan NB konsantrasyonlarında (20, 40, 60, 100, 180, 250, 300 ve 400 mg/L) 10.38 gün' lük HBS' de 128 gün boyunca işletilmiştir. Artırılan her bir NB konsantrasyonunda reaktör yaklaşık 10-20 gün çalıştırılarak kararlı hal koşullarına gelmesi (çıkışta sabit bir KOİ, NB konsantrasyonu ve metan miktarına ulaşıncaya kadar) sağlanmış ve ölçümler bu kararlı hal koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaktör NB ile sürekli işletim boyunca giriş KOİ' si 3000 mg/L (organik yükleme hızı= 0.289 gKOİ/m³.gün) olacak şekilde glikoz, giriş atıksuyuna ilave edilerek mikroorganizmalar için karbon kaynağı sağlanmıştır. Fakat NB konsantrasyonunun ortama KOİ vermesi nedeniyle giriş KOİ konsantrasyonu NB konsantrasyonun artması ile 3000 mg/L den 3400 mg/L ye kadar artmıştır. 400 mg/L NB konsantrasyonu yaklaşık 360 mg/L KOİ vermektedir. İşletim süresince sentetik atıksu 1.3 L/gün debide, 10.38 günlük HBS'yi sağlamak için anaerobik/aerobik reaktör sisteminin girişine verilmiştir. Anaerobik reaktörün işletiminde etkin sıcaklık 35-38°C arasında olup reaksiyon mezofilik şartlarda gerçekleşmektedir. Sentetik atıksu besleme debisi, ilk bölmede uçucu yağ asit birikimi nedeniyle oluşan pH düşmesini önlemek ve her bölmede biyokütle seviyesini dengede tutmak için haftada bir kez ters yöne çevrilmiştir. Aerobik reaktörde ise HBS 6.9 gün olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörde havalandırma bölgesinden bir miktar çamur atılmak suretiyle çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan anaerobik ve aerobik reaktörler ile ilgili işletim parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. İşletim parametreleri

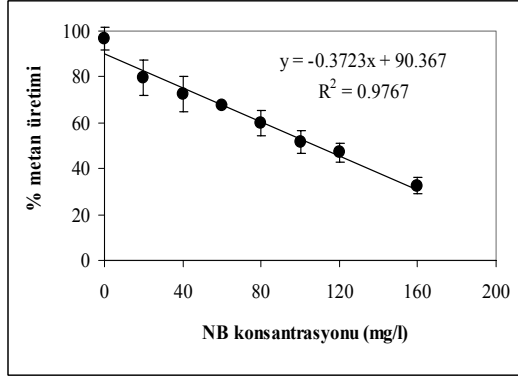
HBS (gün)	θ (gün)	Giriş KOİ kon. (mg/l)	Giriş NB kon. (mg/l)	Q _C	Q _N
Anaerobik (AHYR) reaktör					
1	10.38	620	2993	20	0.289
2	10.38	635	3060	40	0.295
3	10.38	643	3022	60	0.291
4	10.38	620	3245	100	0.313
5	10.38	645	3283	180	0.316
6	10.38	670	3350	250	0.323
7	10.38	680	3400	300	0.328
8	10.38	740	3447	400	0.332
Aerobik (SKTR) reaktör					
1	6.9	20	183	0	0.018
2	6.9	20	155	0	0.015
3	6.9	20	203	0	0.020
4	6.9	20	293	0	0.028
5	6.9	20	327	0	0.032
6	6.9	20	437	0	0.042
7	6.9	20	446	0	0.043
8	6.9	20	523	0	0.050
Anaerobik (AHYR)/Aerobik (SKTR) reaktör					
1	17.28	640	2993	20	0.289
2	17.28	655	3060	40	0.295
3	17.28	663	3022	60	0.291
4	17.28	640	3245	100	0.313
5	17.28	665	3283	180	0.316
6	17.28	690	3350	250	0.323
7	17.28	700	3400	300	0.328
8	17.28	760	3447	400	0.332

θ =Çamur yaşı, Q_C=KOİ yükleme hızı(kgKOİ/m³.gün),
Q_N= NB yükleme hızı (g KOİ/m³.gün)

Deneysel çalışma sonuçları

Nitrobenzenin IC₅₀ değerinin belirlenmesi

Nitrobenzenin IC₅₀ değerini belirlemek için kesikli beslemeli 150 ml hacmindeki serum şişeler kullanılmıştır. Bunun için kontrol ve farklı konsantrasyonlarda NB konsantrasyonu içeren test şişeleri hazırlanmış ve 37°C'de 1 gün süren anaerobik inkübasyon süresinden sonra metan üretim miktarları kaydedilmiş ve % 50 metan azalmasına neden olan NB konsantrasyonu tespit edilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi NB için IC₅₀ değeri (bakterilerin oluşturduğu metan gazı üretimini %50 azaltan NB konsantrasyonu) 116 mg/L olarak bulunmuştur.



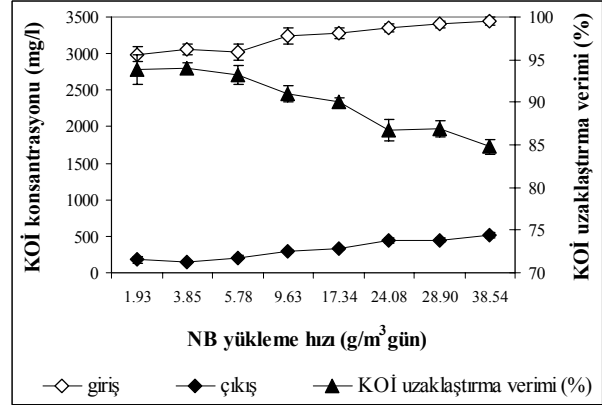
Şekil 1. NB'nin IC_{50} değeri ($IC_{50}=116$ mg/L)

Anaerobik AHYR reaktörde KOİ ve NB uzaklaştırma verimleri üzerine artan NB yükleme hızının etkisi

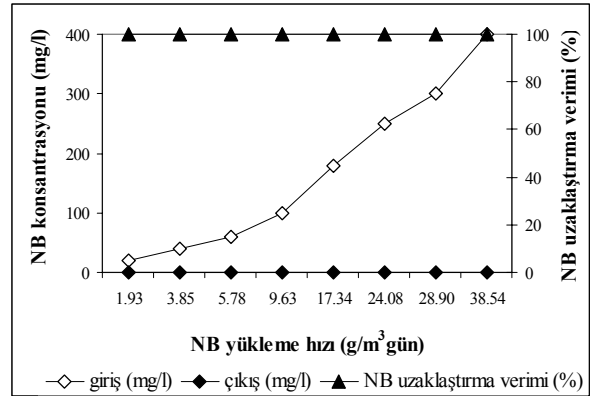
AHYR'nin işletimine 20 mg/L NB konsantrasyonu (1.93 g/m³.gün NB yükleme hızı) ile başlanmış ve daha sonra NB konsantrasyonu 40 mg/L' den 60, 100, 180, 250, 300 ve 400 mg/L' ye kadar arttırılarak (3.85, 5.78, 9.63, 17.34, 24.08, 28.90 ve 38.54 g/m³.gün NB yükleme hızları), her bir NB yükleme hızında KOİ ve NB giderim verimleri bulunmuştur. Şekil 2 artan NB yükleme hızlarında giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimini göstermektedir. KOİ uzaklaştırma verimi 60 mg/L NB konsantrasyonu ve 5.78 g/m³.gün'lük NB yükleme hızına kadar %93-94 arasında sabit kalmıştır. Bu NB yükleme hızından sonra KOİ uzaklaştırma verimi % 93 den %84'e düşmüştür. Maksimum NB yükleme hızında çıkış KOİ konsantrasyonu 523 mg/L ve KOİ giderim verimi %84 olarak bulunmuştur. Artan NB konsantrasyonunda KOİ giderim veriminin düşmesinin nedeni, anaerobik şartlar altında nitrobenzenin biyolojik ayrışması sonucu oluşan ara ürünlerin (anilin vb.) ortamda KOİ olarak ölçülmesinden kaynaklanmaktadır.

Artan NB yükleme hızının NB uzaklaştırma verimi üzerine etkisi ise Şekil 3'te gösterilmiştir. NB uzaklaştırma verimi tüm NB yükleme hızında % 100 olarak bulunmuştur. Yani anaerobik reaktör çıkışında NB konsantrasyonu tüm NB yükleme hızlarında 0 mg/L dir. Bu NB'nin tamamının anaerobik reaktörde aniline dönüştüğünü göstermektedir. Optimum NB konsantras-

yonu ve NB yükleme hızı maksimum KOİ giderim verimi (E=% 93-94) ve NB giderim verimi (E=%100) veren, 60 mg/L NB ve 3.85 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Aziz ve diğerleri (1994) tarafından yapılan çalışmada asidojenik reaktörde, 1 günlük HBS de ve 100 mg/L giriş NB konsantrasyonunda KOİ ve NB uzaklaştırma verimleri % 86 ve % 97 olarak bulunmuştur. Bu değerler bu çalışmada bulunan değerlerden oldukça düşüktür.



Şekil 2. Artan NB yükleme hızının KOİ uzaklaştırma verimi üzerine etkisi

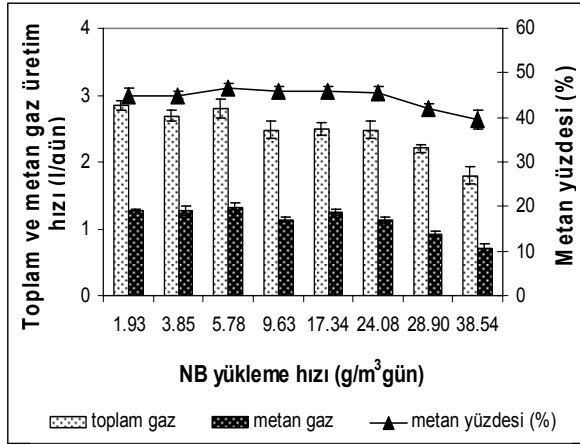


Şekil 3. Artan NB yükleme hızının NB uzaklaştırma verimi üzerine etkisi

Anaerobik AHYR reaktörde toplam gaz, metan gazı ve % metan verimi üzerine artan NB yükleme hızının etkisi

Şekil 4 artan NB yükleme hızlarında toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi değişimlerini göstermektedir. AHYR reaktörde toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi, 5.78 g/m³.gün NB yükleme hızına kadar çok az değişim göstermiş-

tir. Bu yükleme hızında toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi sırasıyla 2.8 L/gün ve 1.3 L/gün ve %44 ile maksimum değere ulaşmıştır. Bu NB yükleme hızından sonra gaz miktarı ve metan yüzdesi düşmeye başlamış ve maksimum NB yükleme hızında sırasıyla 1.8 L/gün, 0.78 L/gün ve 39% olarak bulunmuştur. Yüksek NB konsantrasyonunda gaz miktarının ve metan yüzdesinin düşmesinin nedeni, yüksek NB konsantrasyonlarının metanojenler üzerine gösterdiği toksik etkiden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen yüksek NB konsantrasyonlarında bile yüksek gaz üretimi ve metan yüzdesi sağlanmıştır. Yüksek NB yükleme hızlarında yüksek gaz üretimi, mikroorganizmaların NB'e aklime olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Artan NB yükleme hızının toplam gaz, metan gaz ve % metan verimi üzerine etkisi

Artan NB yükleme hızının pH, toplam uçucu yağ asidi (TUYA), Bikarbonat alkalinitesi (Bic.Alk.) ve TUYA/Bic.Alk. oranı değişimleri üzerine etkisi

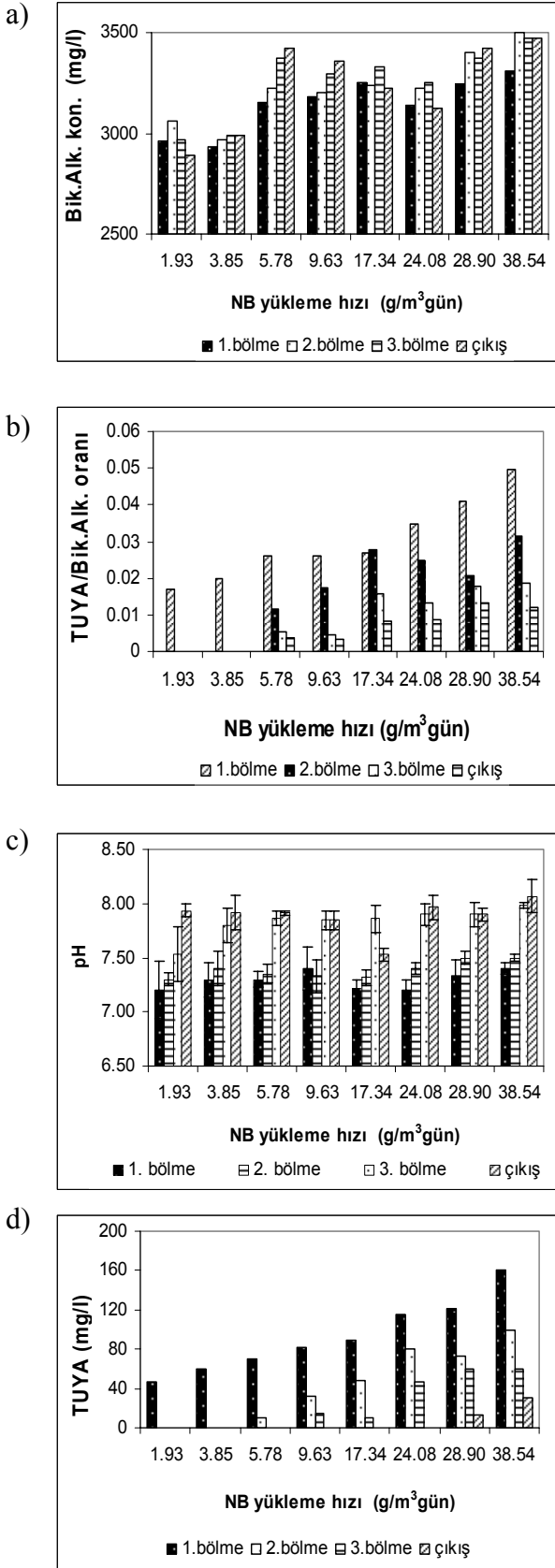
Şekil 5'te artan NB yükleme hızlarının AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışındaki pH, TUYA, Bic.Alk. ve TUYA/Bic.Alk. değerleri üzerine değişimleri gösterilmiştir.

Şekil 5(a)'da görüldüğü üzere AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışında pH değerleri 7.0 ile 7.9 arasında değişmektedir. Bu değerler Speece, (1996) tarafından rapor edildiği gibi optimum pH değerleri arasındadır. Birinci bölmede pH değeri, ilk bölmedeki yüksek TUYA nedeniyle diğer bölmelerden daha düşük olarak ölçülmüştür.

Şekil 5(b)'de artan NB yükleme hızlarında AHYR'nin bölmelerindeki TUYA değişimlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere TUYA konsantrasyonu ilk bölmede NB yükleme hızı arttıkça artmıştır. İlk bölmede TUYA konsantrasyonu ile NB yükleme hızı arasında güçlü bir doğrusal korelasyon gözlenmiştir (ANOVA $R^2 = 0.99$; d.f. = 7, $F = 218.9$, $p = 1.59E-05$). NB yükleme hızı 1.93 den 38.54 g/m³.gün'e arttığı zaman AHYR'nin birinci bölümünde TUYA konsantrasyonu, 46 mg/L den 160 mg/L'ye artmıştır. Birinci bölmede oluşan TUYA konsantrasyonu, ikinci ve üçüncü bölmelerde CO₂ ve metana dönüşerek bu bölmelerde TUYA konsantrasyonları düşmüştür. TUYA konsantrasyonları 1.93 ve 3.85 g/m³.gün'lük NB yükleme hızları arasında, AHYR'nin 2. 3. bölmelerinde ve çıkışta, 0 mg/l olarak bulunmuştur. Bu yükleme hızından sonra TUYA konsantrasyonları bir miktar artış göstermiştir. Buna rağmen maksimum NB yükleme hızında çıkışta TUYA konsantrasyonu 17 mg/L olarak bulunmuştur.

Şekil 5(c), AHYR reaktörün bölmelerindeki ve çıkışındaki bikarbonat alkalinitesi (Bik.Alk.) değişimlerini göstermektedir. İlk bölmede Bik.Alk. konsantrasyonu; düşük pH nedeniyle diğer bölmelerden daha düşük olarak ölçülmüştür. Bu alkalinitenin ilk bölmede yüksek TUYA nedeniyle kullanıldığını göstermektedir. Metan bakterileri tarafından oluşan CO₂ asidik özellik göstermesi nedeniyle ortamın pH'sını düşürmektedir. Bik.Alk. ortamda bulunan zayıf asitler (H₂CO₃ ve TUYA) ve CO₂'nin pH'sını düşürmesi nedeniyle sistemde tampon etkisi yapmakta ve sistemin pH değerinin optimum değerlerde kalmasını sağlamaktadır.

TUYA/Bic.Alk. oranı anaerobik reaktörün stabilitesini değerlendirmede önemli bir parametredir. Eğer TUYA/Bic.Alk. oranı 0.4 den küçük ise, reaktör kararlıdır. Eğer TUYA/Bic.Alk. oranı 0.8 den küçük ise, reaktör orta kararlı yada kararsızdır. (Behling vd., 1997). Şekil 5 (d)'de her bölmede TUYA/Bic.Alk. oranı değişimleri gösterilmiştir. Şekil 5'de görüldüğü üzere TUYA/Bic.Alk. oranı bölmelerde ve çıkışta 0 ile 0.04 arasında değişmektedir. Bu bize AHYR'nin artan NB konsantrasyonlarına karşı dengeli ve kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Artan NB yükleme hızının pH (a), TUA (b), Bik. Alk. (c) ve TUA/Bik. Alk. oranı (d) üzerine etkisi

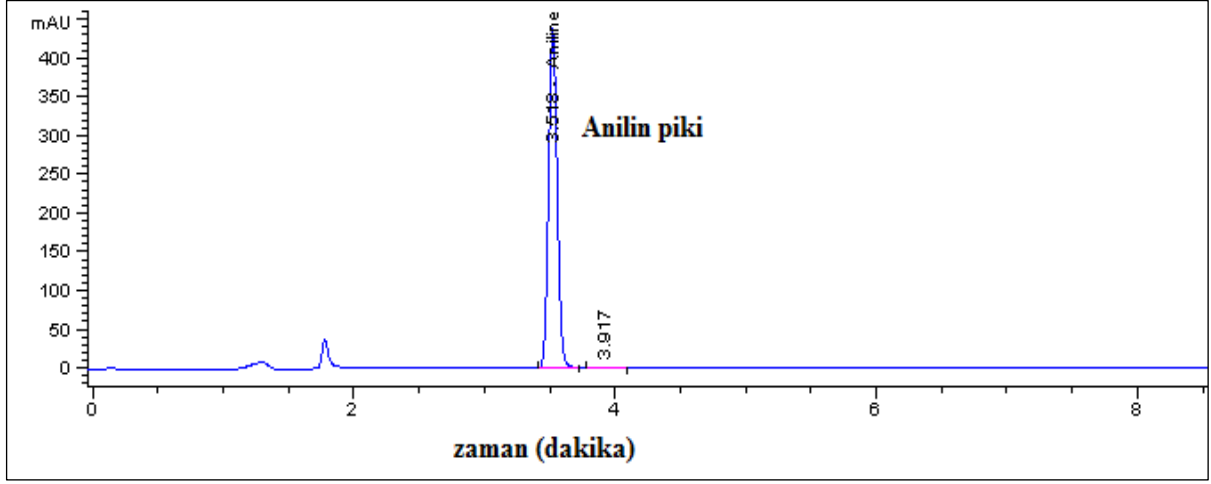
NB'nin anaerobik/aerobik arıtım boyunca ayrışması

Nitrobenzene (NB) anaerobik şartlar altında tamamen aniline dönüşmektedir (Aziz vd.,1994; Zhao ve Ward, 1999). Aziz ve diğerleri (1994), ardışık anaerobik reaktörde asidojenik fazda 1 mol NB'nin 1 mol aniline dönüştüğünü, anilin'in ise aerobik fazda mineralize olduğunu göstermişlerdir. Peres ve diğerleri (1998), anaerobik/ aerobik reaktörde NB'nin biyolojik ayrışmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada, NB'nin ilk etapta anaerobik şartlar altında hidroksil aminobenzen aracılığıyla anilin'e, ikinci adım olan aerobik şartlarda ise anilinin kateşole mineralize olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada Aziz ve diğerleri (1994) ve Peres ve diğerleri (1998) tarafından yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir. Bu çalışmada, NB'nin anaerobik şartlar altında tamamen anilin'e dönüştüğü ve aerobik şartlar altında ise anilinin kateşole dönüştüğü bulunmuştur. Çalışmamızda anaerobik şartlarda 400 mg/L NB den 155 mg/L anilin oluşmuş, aerobik şartlarda ise anilinin % 90'ı ayrışarak kateşole dönüşmüştür.

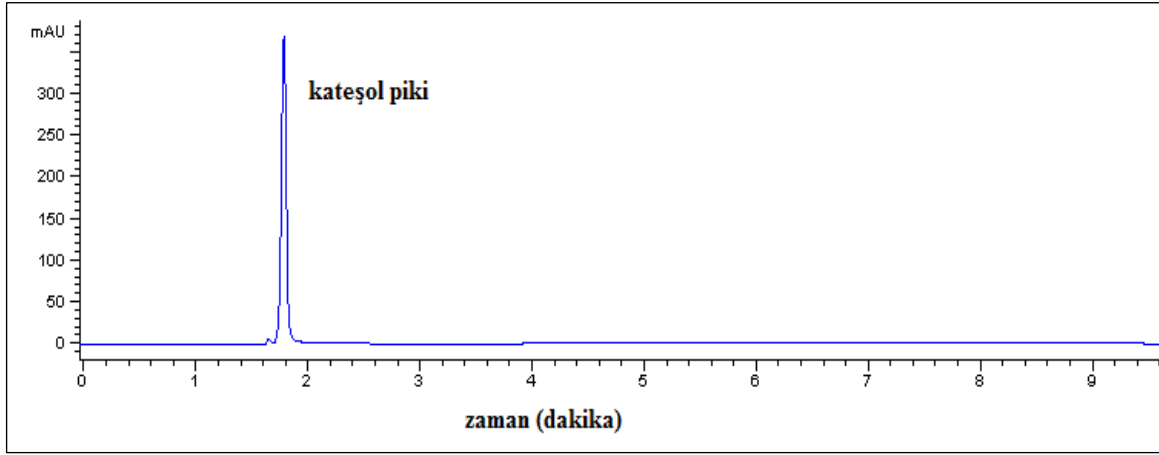
Şekil 6, 500 mg/L anilin ve 595 mg/L NB standartlarının HPLC kromotogramlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere anilin standardına ait pik 3.45. dakika'da 234 nm dalga boyunda, nitrobenzen standardına ait pik ise 7.72. dakika'da 202 nm dalga boyunda gözlenmiştir.

Şekil 7 AHYR reaktör çıkışından alınan örneğin HPLC kromotogramını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi AHYR reaktör çıkışında nitrobenzen pikine rastlanmamış, anilin pikine rastlanmıştır. Bu AHYR reaktör çıkışında NB'nin tamamen aniline dönüştüğünü göstermektedir.

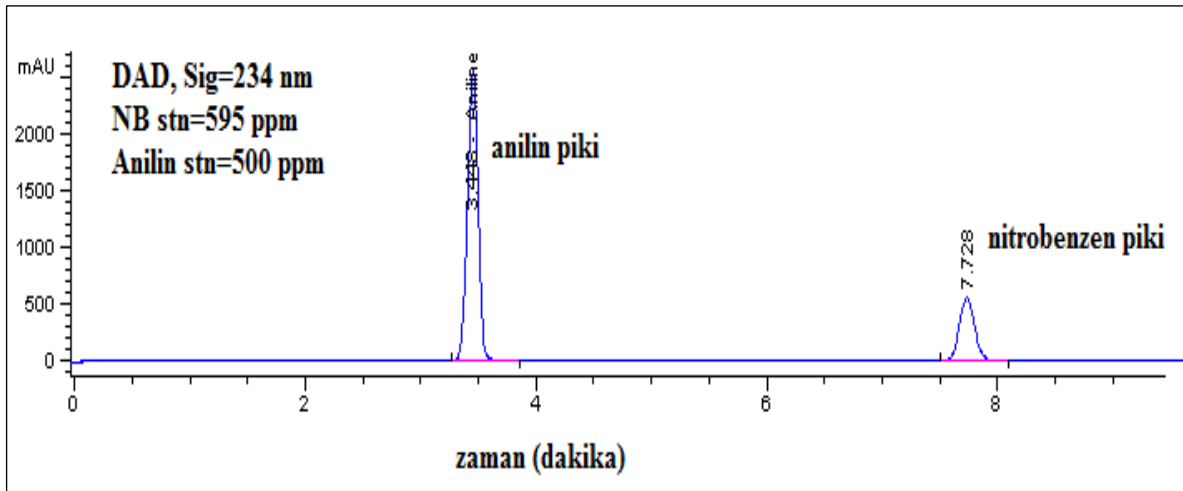
Şekil 8 ise aerobik reaktör çıkışından alınan örneğe ait HPLC kromotogramını göstermektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi aerobik reaktör çıkışında anilin pikine rastlanmamış, sadece 1.95. dakikada kateşol piki gözlenmiştir. Bu anilinin aerobik şartlar altında kateşole ve oradan TCA çevrimine katılarak mineralize olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Anilin ve Nitrobenzen standartlarının HPLC kromotogramları



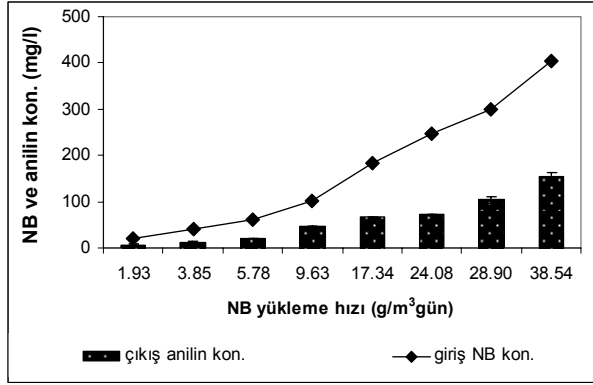
Şekil 7. AHYR çıkışının HPLC kromotogramı (HBS=10.38 gün, NB kon. =210 mg/L, bekleme süresi=3.51 dk, dalga boyu= 234 nm)



Şekil 8. Aerobik SKTR çıkışının HPLC kromotogramı (HBS=6.9 gün, bekleme süresi=1.93 dk, dalga boyu= 234 nm)

Artan NB yükleme hızlarında AHYR reaktörde anilin üretimi

Şekil 9 artan NB yükleme hızlarında AHYR reaktörde üretilen anilin konsantrasyonunu göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi çıkış anilin konsantrasyonu NB konsantrasyonu arttığı zaman artmaktadır. Anilin üretimiyle, NB konsantrasyonu arasında güçlü bir doğrusal korelasyon gözlenmiştir (ANOVA $R^2 = 0.97$; d.f. = 7, $F = 202.95$, $p = 0.88$). Girişteki NB konsantrasyonu 20 mg/L'den 400 mg/L ye arttığı zaman çıkış anilin konsantrasyonu da 7 mg/L den 155 mg/L ye artmıştır. Bu aynı zamanda NB nin anaerobik şartlarda aniline dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 9. Artan NB yükleme hızında AHYR reaktörde üretilen anilin konsantrasyonu

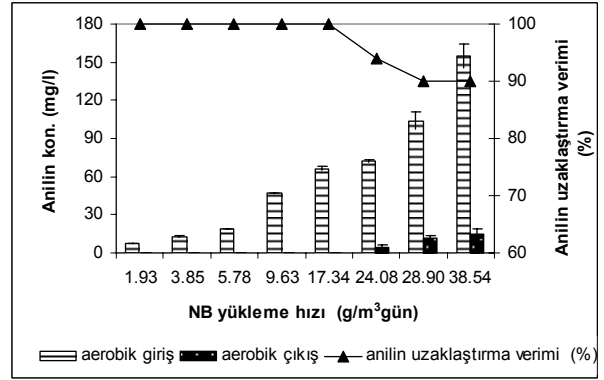
Aerobik reaktörün performansı ve anaerobik/aerobik reaktörde toplam giderim verimleri

Şekil 10 aerobik SKTR reaktörde anilin uzaklaştırma verimini göstermektedir. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi 17.38 g/m³.gün'lük NB yükleme hızlarına kadar % 100 olarak bulunmuştur. Bu yükleme hızından sonra anilin uzaklaştırma verimi düşmüş ve 38.54 g/m³.gün'lük NB yükleme hızında % 90 anilin uzaklaştırma verimi gözlenmiştir.

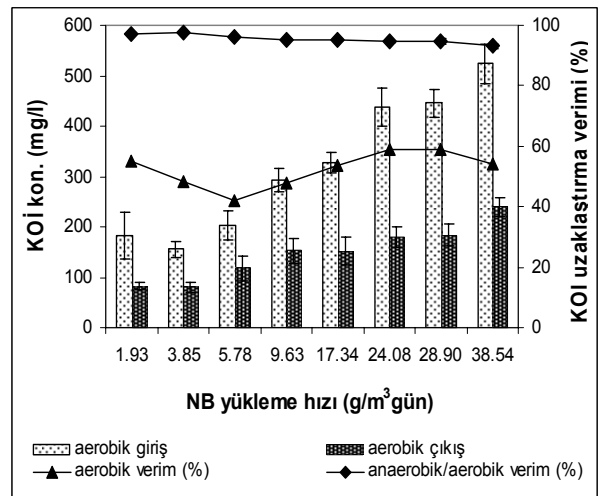
Şekil 11, aerobik ve anaerobik/aerobik reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimini göstermektedir. Anaerobik reaktörde arıtılmadan kalan KOİ'nin bir kısmı aerobik reaktörde uzaklaşmaktadır. Aerobik reaktörde KOİ giderim verimi tüm NB yükleme hızlarında % 42 ile

%62 arasında değişmektedir. Aerobik reaktörde maksimum KOİ giderimi 24.08 g/m³.gün optimum NB yükleme hızında %59 olarak bulunmuştur.

Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sisteminde NB yükleme hızının artmasıyla KOİ uzaklaştırma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Anaerobik-aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ uzaklaştırma verimi NB yükleme hızının azalmasıyla %97'den % 93'e düşmüştür. Anaerobik-aerobik sistemde maksimum KOİ (E=%95-98) ve NB (E=%100) giderimi için optimum NB yükleme hızı 28.9 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Maksimum NB yükleme hızında, aerobik reaktör çıkışında çıkış KOİ konsantrasyonu % 93 giderim verimi ile 240 mg/L'dir.



Şekil 10. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi



Şekil 11. Aerobik ve anaerobik/aerobik reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimi

Sonuçlar

Bu çalışmada AHYR reaktörün KOİ ve NB arıtımında oldukça etkili olduğu ve yüksek arıtım verimi gösterdiği bulunmuştur. Anaerobik AHYR reaktörde KOİ giderim verimi 1.93 g/m³gün ve 38.54 g/m³gün arasında değişen NB yükleme hızlarında % 84 ve % 93 arasında değişirken, NB giderim verimi tüm NB yükleme hızlarında % 100 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, AHYR reaktörde maksimum KOİ (E=%93) ve NB (E=%100) giderimi için optimum NB konsantrasyonu ve NB yükleme hızı, sırasıyla 60 mg/L ve 3.85 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Maksimum NB yükleme hızı olan 38.54 g/m³.gün'lük (NB kon.= 400 mg/L) NB yükleme hızında KOİ giderim verimi %84 ve NB uzaklaştırma verimi ise %100 dür.

Bu çalışmanın sonucu AHYR reaktörün, nitrobenzen'in IC₅₀ değeri olan 116 mg/L değerinden oldukça yüksek olan giriş NB konsantrasyonlarında bile (400 mg/L) oldukça iyi bir arıtım verimi verdiğini göstermektedir. AHYR reaktör, pH, TUYA, Bik.Alk. ve TUYA/Bik.Alk. oranı yönünden değerlendirildiğinde yüksek NB konsantrasyonlarında bile kararlı olduğu gözlenmiştir. Tüm NB yükleme hızlarında, pH değeri bölmelerde ve çıkışta 7.0 ila 7.9 arasında bulunmuş ve bu değerlerin optimum değerler arasında olduğu tespit edilmiştir. Çıkışta TUYA konsantrasyonu ise maksimum NB yükleme hızında bile 17 mg/L gibi çok küçük bir değerde bulunmuştur. TUYA/Bik.Alk oranı ise AHYR' nin bölmelerinde ve çıkışta 0.04'ün altında bulunmuştur. Bu bize AHYR reaktörün yüksek NB konsantrasyonlarında bile kararlı olduğunu göstermektedir. Anaerobik reaktörü takiben aerobik reaktör ile KOİ giderim verimi artmış, anaerobik kademe sonrası oluşan ara ürün olan anilin aerobik şartlarda ayrışarak kateşol ve oradan TCA çevrimine katılarak mineralize olmuştur. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi yaklaşık % 90 olarak belirlenmiştir.

Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ giderim verimi 1.93 g/m³.gün ve 38.54 g/m³.gün NB yükleme hızlarında %93 ve %97 arasında değişmektedir. Maksimum NB yükle-

me hızında aerobik reaktör çıkış KOİ konsantrasyonu % 93 giderim verimi ile 240 mg/L olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma D.E.Ü. rektörlüğü Araştırma İnceleme fonunun Fen 02 051 nolu projesi, TÜBİTAK 103 Y 106 no'lu projesi ve Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma Fonunun 767D03 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Anderson, G.K. ve Yang, G., (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environmental Resources*, **64**, 53-59.
- Angenent, L.T., Abel, S. ve Sung, S., (2002). Effect of an organic shock load on the stability of an anaerobic migrating blanket reactor, *Journal of Environmental Engineering*, **128**, 12, 1109-1020.
- Angenent, L.T. ve Sung, S., (2001). Development of anaerobic migrating blanket reactor (AMBR), a novel anaerobic treatment system, *Water Resources*, **35**, 7, 1739-1747.
- APHA., (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Aziz, M.A., Ng, W.J. ve Zhou, X.J., (1994). Acidogenic-aerobic treatment of a wastewater containing nitrobenzene, *Bioresource Technology*, **48**, 37-42.
- Beydilli, M.I, Pavlosathis, S.G. ve Tincher, W.C., (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38**, (4-5), 225-232.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, E., Forster, C.F., (1997). Domestic wastewater treatment using a UASB reactor, *Bioresourch Technology*, **61**, 239-245.
- Environmental Protection Agency (EPA), (1994). Nitroorganic and nitroamines by high performance liquid chromatography (HPLC), 8300 method.
- He, Z. ve Spain, J., (1999). Comparison of the downstream pathways for degradation of nitrobenzene by *Pseudomonas*

- pseudoalcaligenes JS45 (2-aminophenol pathway) and by Comamonas sp. JS765 (catechol pathway), *Archives Microbiology*, **171**, 309–316
- Majumder, P. ve Gupta, S., (2003). Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal, *Water Resources*, **37**, 4331–4336.
- Oh, Y. ve Bartha, R., (1997). Removal of nitrobenzene vapors by a trickling air biofilter. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **18**, 293–296.
- Peres, C.M., Naveau, H. ve Agathos, S.N., (1998). Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the aniline formed, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **49**, 343-349.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B. A., Lettinga, G. ve Field, J.A. (1997). Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **36**, (6-7), 65-72.
- Speece, R.E., (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Tennessee: Archae Press, 5840 R.E. Lee, Dr. Nashville, 37215.
- Zhao, J.S. ve Ward, O. P., (1999). Microbial degradation of nitrobenzene and mono-nitrophenol by bacteria enriched from municipal activated sludge. *Canadian Journal of Microbiology*, **45**, 5, 427-432.

Biyolojik aşırı fosfor giderimi temel özelliklerinin İzmir Atıksu Arıtma Tesisi'nde araştırılması

Tolga TUNÇAL*, Ayşegül PALA, Orhan USLU

DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojisi Programı, 34469, Bornova, İzmir

Özet

Atıksu arıtımında biyolojik aşırı fosfor giderimi (BAFG) ülkemizde ve Avrupa Birliği ülkelerinde oldukça tercih edilen bir süreç haline gelmiştir. Bu çalışmada değişen organik yükleme hızlarına ve çevresel faktörlere bağlı olarak tam ölçekli bir BAFG sürecinde oluşan biyokimyasal ve mikrobiyolojik değişimler incelenmiştir. BAFG süreçlerinin temel filozofisi, aktif çamurun sırası ile anaerobik, anoksik ve aerobik ortamlarda tutularak fosfor depolama yeteneğine sahip bakteri türlerinin (FDB) süreç içerisinde baskın hale getirilmelerine dayanmaktadır. Bu çalışma kapsamında, büyük ölçekli bir BAFG sürecinin anaerobik, anoksik ve aerobik ortamlarında kütle dengeleri oluşturularak, kinetik bağıntılar yardımı ile sistemde oluşan bakteri türleri ve nütrient giderim hızları tespit edilmeye çalışılmıştır. Yapılan saha çalışmaları laboratuvar ölçekli deneylerle desteklenmiştir. İncelemeler neticesinde FDB türlerinin sistemdeki kütle oranının %9 ile %34 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Daha önceki bilimsel çalışma sonuçlarını doğrular nitelikte, FDB'lerin hücre ağırlığının %32'si oranında, aşırı miktarda fosfor (P) depolayabilecekleri belirlenmiştir. Buna ilave olarak, aktif çamur kültüründeki FDB kütle oranının artması ile birlikte sadece P giderim verimliliği değil aynı zamanda karbon (C) ve azot (N) giderim hızlarının da önemli ölçüde artabileceği saptanmıştır. Bu bakteri türlerinin (FDB) sistemdeki oranlarının ise atıksu içerisindeki basit karbon formları ile yakından ilişkili olduğu saptanmış olup, bu konuda yapılmış olan bilimsel çalışmaları doğrular nitelikte sonuçlara ulaşılmıştır. Sistemdeki FDB kütle oranının %30'un üzerine çıktığı durumlarda, anoksik ve aerobik P giderim hızlarının $0.1 \text{ mg P (g UAKM(Uçucu askıda katı madde)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, denitrifikasyon hızının $0.04 \text{ mg NO}_3\text{-N (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ ve uçucu yağ asidi (UYA) giderim hızının ise $0.5 \text{ mg UYA (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ değerlerine ulaşabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyolojik aşırı fosfor giderimi, kütle dengesi, fosfor depolayan bakteri, denitrifikasyon

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tolga TUNÇAL. tolgatuncal@hotmail.com; Tel: +90 232 412 71 21.

Makale metni 04.03.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.05.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of enhanced biological phosphorus removal characteristics in İzmir Wastewater Treatment Plant

Extended abstract

Phosphorus (P) is an essential nutrient for all life forms. It is also one of the limited and non-renewable natural resources. Furthermore, treated wastewater containing high level of P could cause serious problems associated with eutrophication in the receiving water bodies (Janssen et al., 2002). Removal of nutrients by biological methods is cost effective and environmentally sound alternative to the chemical treatment of wastewater (Osee et al., 1997). İzmir bay is one of the great natural bays of the Aegean Sea. Total surface area of the bay is 500 km² and total water volume is 11.5 billion m³ (Kucuksezgin et al., 2005). To prevent discharge of untreated wastewaters into the bay, İzmir WWTP was taken into operation in early 2000. The plant was designed to treat both domestic and pre treated industrial wastewater collecting from the İzmir metropolitan area. Since previous scientific investigations indicated that both Nitrogen (N) and P concentrations of the sea were critical level with respect to eutrophication problem, the plant design was performed for the combined removal of Carbon (C), N, P in the activated sludge process following adequate physical treatment including fine screens, aerated grit removal chambers and circular primary sedimentation tanks. The average design capacity of the plant is approximately 605.800 m³/d.

Mechanism of EBPR is based on selection of P accumulating microorganisms (PAOs) in the activated sludge culture by exposing the microorganisms into anaerobic, anoxic and aerobic environments. Preferential selection of PAOs in the system is attributed to energy conversion ability of these microorganisms from storage of simple carbon forms (mainly in the form of volatile fatty acids). In these assimilative reactions energy is derived from hydrolysis of intracellular poly-P reserves (Comeau et al, 1986; Mino et al., 1998). Generated energy from the P release in the anaerobic zone is used for transportation of volatile fatty acids (VFAs) from bulk liquid interface to the cell inventory of PAOs. These substrate forms are stored in the intracellular environment as polyhydroxyalkanoates (PHA). In the following aerobic and anoxic zones of the EBPR process, stored PHA is utilized to generate required energy for reproduc-

tion of new cells, maintenance and restoring depleted poly-P reserves using electron acceptors either in the form of dissolved oxygen (DO) or nitrate (USEPA, 1987; Kuba et al., 1996; Lee et al., 2003; Panswad et al., 2007).

Availability of readily biodegradable COD (rbCOD) in the anaerobic zone is among the essential considerations. It was reported that at least 20 mg as acetic acid (Janssen et al., 2002; Abu-ghararah, 1991), 50 mg as COD (Ekama and Marais, 1984) are required to remove 1 mg of P. According to the previous scientific investigations, EBPR process could be considered as COD limited when the COD/TP ratio is low (<20:1 for settled domestic sewage), whereas it is P limited when the COD/TP ratio is high (Randall et al., 1992). While low COD/TP ratios could cause EBPR failures, very low effluent P concentrations achievable at sufficient COD/TP ratios. Although EBPR systems are well established, there are several unclear issues in identification of microbial dispersal. It was also reported that although several methods developed to analyze the microbial structure of the EBPR process; several critical issues are still unclear (Panswad et al., 2007). Moreover, many scientific investigations in this field were based on laboratory scaled studies. This study aims to investigate fundamental EBPR characteristics and identify microbial responses to variable organic loading rates in the large scale EBPR process.

Investigations were conducted in İzmir WWTP, serving 3.5 million population equivalent, between 2006 and 2007. In order to evaluate the EBPR process accurately, influent and effluent wastewater were characterized for various forms of nutrients. Mass balances were performed around anaerobic, anoxic and aerobic zones considering all main and side streams. All required data for accurate evaluation of the EBPR process including environmental and operational variables including pH, temperature, mixed liquor volatile suspended solids concentrations, hydraulic retention times in biological treatment units, sludge age, inflow rate, return sludge and internal recirculation rates were determined during the monitoring period. Batch scale tests were also performed parallel to the full scale investigations to identify microbial responses. All of the experimental results were statistically analyzed and evaluated considering previously obtained theoretical background in the field.

Keywords: Enhanced biological phosphorus removal, mass balance, phosphorus accumulating microorganisms, denitrification

Giriş

Yüksek konsantrasyonlarda P içeren atıksuların kontrolsüz şekilde alıcı ortama deşarj edilmesi sonucunda su kalitesinde önemli ölçüde bozulmalar oluşabilmektedir. Su kalitesinin korunması ve alıcı ortamlarda ötrofikasyon riskinin azaltılması için gerekli nütrient oranlarının sağlanması amacıyla C ve N gibi nütrientlerin yanı sıra fosforun da arıtılması gerekli olabilmektedir. Arıtılmış su P seviyesinin kontrolünde geliştirilmiş biyolojik yöntemlerin kullanımı yüksek nütrient giderim veriminin yanı sıra, tüm biyolojik arıtma süreçlerini de olumlu yönde etkilemesi nedeniyle günümüzde rutin bir atıksu arıtım uygulaması haline gelmiştir. BAFG süreçlerinde, konvansiyonel arıtma yöntemlerinden farklı olarak, C, N ve P'un eşzamanlı olarak, yüksek verimde giderilmesi de mümkün olmaktadır (USEPA, 1987; Janssen vd., 2002).

Atıksu arıtma tesislerinde P giderimi amacıyla yaygın olarak kullanılmakta olan bir diğer yöntem ise demir ve alüminyum tuzları, kireç gibi kimyasalların kullanıldığı çökeltme işlemleridir. Bu yöntemler fosforu, teorik olarak tamamen giderememelerine karşın oldukça önemli verimler sağlayabilmektedir. Ancak bu kimyasal çökeltme işlemleri, arıtma tesislerinde oluşan çamur miktarını oldukça arttırabilmektedir. Yapılan araştırmalar bu çamurların niteliğinin, klasik aktif çamurundan oldukça farklı olduğunu göstermiştir. Bunun ötesinde, söz konusu kimyasal arıtma çamurlarının; yoğunlaştırma – susuzlaştırma, anaerobik çürütme, termal kurutma ve yakma gibi temel çamur arıtım işlemlerinin, aktif çamura göre daha karmaşık ve daha maliyetli olduğunu göstermiştir (USEPA, 1987; Janssen vd., 2002).

Fosfor yenilenebilir bir doğal kaynak olmamasına karşın tarımsal ve endüstriyel alanlardaki kullanımının artması ile birlikte piyasa fiyatı da küresel ölçekte artış göstermektedir. Bu sebepten dolayı fosforun geri kazanımı oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Atıksu arıtımı kapsamında yapılan bilimsel araştırmalar P giderimi için kimyasal yöntemlerin kullanımı durumunda geri kazanımın söz konusu olmadığı en azından günümüz koşullarında ekonomik uy-

gulanabilirliğinin mümkün olmadığını göstermiştir. Aynı zamanda bu çalışmalar, BAFG süreçlerinde oluşan fosforca zengin arıtma çamurlarından geri kazanımın mümkün olabileceğini göstermiştir (Donnert ve Salecker, 1999).

BAFG yöntemlerinin tüm bu avantajlarına rağmen çeşitli dezavantajları da söz konusudur. Bunların başında BAFG süreçlerinin atıksu kompozisyonuna son derece bağımlı olması gelmektedir. Bu süreçlerin temel esası, aktif çamur içersinde aşırı derecede P depolama yeteneğine sahip mikroorganizmaların (FDB) baskın hale getirilmesine dayanmaktadır. Yapılan bilimsel araştırmalar, bu özel türlerin aktif çamur içersinde baskın hale gelebilmeleri için atıksu KOİ(kimyasal oksijen ihtiyacı)/TP (toplam fosfor) oranının belirli bir sınır içersinde olması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca BAFG sürecinin azot giderimi ile de son derece bağlantılı olmasından dolayı, ham atıksu azot seviyesinin de (BOİ (Biyokimyasal oksijen ihtiyacı)/TN (toplam azot) süreç performansı açısından önemlidir. Nütrient oranlarının yanı sıra, atıksu pH ve sıcaklığı gibi çevresel faktörler, çamur yaşı gibi biyolojik arıtma süreçleri için önemli işletme parametreleri de BAFG sürecinin optimizasyonu açısından önemli olduğu tespit edilmiştir (USEPA, 1987; Metcalf ve Eddy, 2003; Panswad vd., 2007).

Ülkemizde de kullanımı giderek artmakta olan BAFG süreçlerinin temel özellikleri, büyük oranda laboratuvar bazında araştırılmıştır. Bu çalışmada büyük ölçekli bir BAFG tesisinde, atıksu karakteristiklerine ve işletme parametrelerine bağlı olarak sistemde oluşan FDB türleri, bu mikroorganizmaların hücre içinde depoladıkları P ve FDB ile birlikte diğer mikroorganizma türlerine bağlı olarak oluşan aktif çamur P içeriği araştırılmıştır. Sistemdeki FDB türlerinin kütsel oranına bağlı olarak değişen C ve N giderim hızları tespit edilmiştir.

Materyal ve yöntem

İzmir Atıksu Arıtma Tesisi

İzmir Atıksu Arıtma Tesisi 604,800 m³ gün⁻¹ ortalama atıksu debisini arıtabilecek şekilde dizayn edilmiş olup atıksu; ince ızgara, kum tutu-

cu ve ön çökeltimden oluşan fiziksel arıtma işlemlerini takiben biyolojik arıtma süreçlerine tabi tutulmaktadır. Tesiste altı adet 10 mm bar açıklığına sahip mekanik temizlemeli ince ızgara ve 6 adet havalandırmalı tip kum tutucu ünitesi yer almaktadır. Bu arıtma işlemlerini takiben atıksu debisi venturi kanalı vasıtası ile ölçülmekte ve birbirinin özdeşi olan üç ayrı arıtma hattına dağıtılmaktadır.

Tesisin özellikleri 5 kademeli Bardenpho sistemine oldukça benzerdir. Ön çökeltim havuzlarından savaklanan atıksular bir toplama yapısına iletilmekte ve buradan da anaerobik tanklara beslenmektedir. Bu tanklarda, aerobik ve anoksik ortamda bakteri bünyesine alınan fosfat geri salınarak atıksu içerisinde bulunan UYA hücre içerisine transfer edilir.

Anaerobik temas süresini takiben atıksu sırasıyla anoksik ve aerobik koşullara maruz bırakılarak C, N ve P'un eş zamanlı olarak giderimi gerçekleştirilmektedir. Dairesel tipli son çökeltim havuzları vasıtası ile arıtılmış su – mikroorganizma fazları birbirinden ayrılır. Temiz su fazı bir açık kanal vasıtası ile alıcı ortama deşarj edilirken, son çökeltim havuzlarının tabanından toplanan aktif çamur anaerobik tanka geri devrettirilir. Şekil 1'de araştırmaların yürütülmüş olduğu BAFG akım şeması verilmektedir.

Numune alma ve analiz yöntemleri

Tam ölçekli çalışmalarda kullanılan numune örnekleri, debi orantılı, iki saatlik kompozit numune olarak alınmıştır. Alınan atıksu ve aktif çamur numunelerinin kimyasal yapısı zamana bağlı değişmesi nedeniyle numune alınması ve

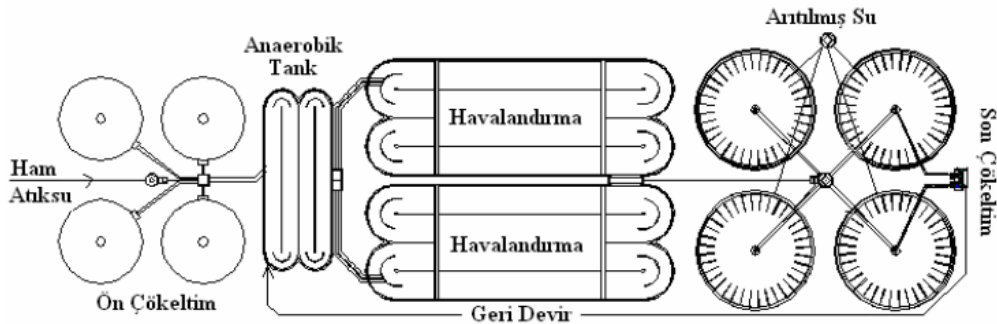
analiz süresi mümkün olduğunca kısa tutulmuştur. Özellikle çözünmüş formda bulunan nütrient analizi (PO_4-P , NO_3-N , $rbKOİ$, UYA vs.) için alınan numuneler, enjektör tip, 0.45 μm gözenekli filtreler ile numune alma noktasında süzölmüştür.

BOI_5 analizleri basınç farkının lityum hidroksit ile ölçüldüğü respirometrik yöntemle ölçülür. Numuneler DIN 38409-52 standartlarına uygun olarak hazırlanır. Nitrifikasyon 5 g L^{-1} 'lik N - clythiarea çözültisi ile engellenir. 5 günlük inkübasyon süresi boyunca atıksu sıcaklığı 20 ± 0.1 °C'de sabit tutulur.

KOİ konsantrasyonu DIN 38409 – H41 – H44 standardına uygun olarak belirlenir. Bu yöntem, atıksu içerisinde bulunan tüm oksitlenebilir bileşiklerin, gümüş sülfat katalizörü varlığında, sülfirik asit – potasyum dikromat çözültisi ile reaksiyonu sonucu oluşan yeşil renkli Cr^{+3} 'ün spektrofotometrik olarak belirlenmesi prensibine dayandırılır.

Uçucu yağ asitleri (UYA) DIN 38409-H16 standardına göre belirlenir. UYA dioller ile tepkimeye girmesi sonucunda yağ asidi esterleri oluşur. Bu bileşikler demir (+3) ile indirgenerek kırmızı renkli bileşiklere dönüştürülür. Oluşan bu renklenme sonucu UYA konsantrasyonu spektrofotometrik olarak belirlenir.

Toplam azot konsantrasyonu EN ISO 11905-1 standardına göre fotometrik olarak belirlenir. Bu metot, inorganik ve organik bağlı azotun peroksitsülfat ile nitrata yükseltgenmesi prensibine dayandırılır. Reaksiyon sonucu oluşan nitrat ise sülfirik asit varlığında, 2.6-



Şekil 1. Biyolojik arıtma ünitelerinin basitleştirilmiş akım diyagramı

dimethylphenol ile tepkimeye sokularak nitrofenole dönüştürülmüş oluşan renklenme spektrofotometre ile belirlenir.

Amonyum konsantrasyonu DIN 38406-E5 standardına göre belirlenir. Bu metot amonyum iyonlarının, sodyum nitropruside katalizörü varlığında, hipoklorit ve salsilat iyonları ile reaksiyona sokularak pH 12.6'da oluşan indofenol mavisinin fotometrik olarak belirlenmesi prensibine dayandırılır.

Nitrat konsantrasyonu EN ISO 38405-D9-2 standardına göre fotometrik olarak belirlenir. Bu yöntem nitrat iyonlarının, sülfürik ve fosforik asit varlığında, 2.6-dimetilfenol ile reaksiyona girerek 4-nitro 2.6-dimetilfenole dönüştürülmesi prensibine dayandırılır.

Toplam fosfor ve fosfat konsantrasyonu EN ISO 1189 standardına göre spektrofotometrik ölçümler ile belirlenir. Bu yöntem, fosfat iyonlarının asidik ortamda molibdat ve antimon ile tepkimesi sonucunda antimon-fosfomolibdat kompleksi oluşumu ve bu bileşiğin askorbik asit ile mavi renkli fosfomolibdenyuma dönüştürülmesi prensibine dayandırılır.

Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri standart yöntemlere göre yapılmıştır. (APHA-AWWA-WPCF, 1998).

Aktif çamur fosfor içeriğinin analitik olarak belirlenmesi

Aktif çamur P içeriğinin ($F_{p-MLVSS}$) belirlenmesi amacıyla, havalandırma havuzu çıkışından alınan numune iki bölüme ayrılmıştır. İlk bölüm numune 0.45 µm gözenekli filtreden geçirilerek fosfat konsantrasyonu belirlenmiştir. İkinci kısım numune ise mikrodalga tekniği ile ayrıştırılarak tüm polifosfor formları çözünmüş faza geçirilerek fosfat konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu iki numune arasındaki konsantrasyon farkı UAKM'ye oranlanarak, (1) nolu formülde verildiği şekilde yüzdesel olarak ifade edilmiştir. Bu formülde $[PO_4-P_{ad}]$ parçalama işlemi sonucundaki; $[PO_4-P_{af}]$ ise süzüntüdeki fosfat konsantrasyonunu ifade etmektedir ($mg L^{-1}$).

[UAKM] ise havalandırma havuzundaki uçucu askıda katı konsantrasyonudur ($mg L^{-1}$).

$$F_{p-MLVSS} = \left(\frac{[PO_4 - P_{ad}] - [PO_4 - P_{af}]}{[UAKM]} \right) \times 100 \quad (1)$$

Kütle dengesi eşitliklerinin oluşturulması

Anaerobik tankta istenilen düzeyde mikroorganizma konsantrasyonunun sağlanması için aktif çamur bu tanklara geri devrettirilir. Anaerobik tank girişindeki nütrient konsantrasyonu, ham atıksu ve geri devir çamuru debisine ve nütrient konsantrasyonlarına bağlıdır (Metcalf ve Eddy, 2003). Anaerobik tank girişi dengelenmiş nütrient konsantrasyonu (S_f) (2) nolu eşitlikte ifade edilmiştir. Bu eşitlikte, Q , Q_r ham atıksu ve geri devir debisini ($m^3 s^{-1}$); S ve S_r ise ham atıksudaki ve geri devirdeki C , N , P gibi nütrient konsantrasyonunu ($mg L^{-1}$) ifade etmektedir.

$$S_f = \frac{[Q(S) + Q_r(S_r)]}{[Q + Q_r]} \quad (2)$$

Anaerobik tanktan çıkan atıksu ($Q+Q_r$) havalandırma tankının anoksik bölümüne beslenmektedir. Aynı zamanda nitratça zengin aerobik aktif çamur da bu bölgeye geri devrettirilmektedir. Havalandırma tankı girişindeki nütrient konsantrasyonu, anaerobik tank çıkışı aktif çamurun ve içsel geri devir çamurunun debisine ve nütrient konsantrasyonlarına bağlıdır (Metcalf ve Eddy, 2003). Havalandırma tankı girişi dengelenmiş nütrient konsantrasyonu (S_i) (3) nolu eşitlikte ifade edilmiştir. Bu eşitlikte, Q_{int} içsel geri devir debisini ($m^3 s^{-1}$), S_{an-eff} anaerobik ve S_{ae} aerobik ise ortamdaki çözünmüş formda bulunan nütrient konsantrasyonlarını ($mg L^{-1}$) ifade etmektedir.

$$[S_i] = \frac{[(Q + Q_r) \times [S_{an-eff}] + (Q_{int} \times [S_{ae}])]}{[(Q + Q_r + Q_{int})]} \quad (3)$$

Anaerobik şartlarda depolanmış olan PHA, anoksik şartlara maruz bırakıldığında, elektron alıcısı olarak nitrat tüketilir. Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen enerji yeni hücre sentezine,

hücre bakımına ve anaerobik ortamda boşalan P rezervlerinin tekrar doldurulması için harcanır. Yapılan ölçümler aktif çamur kültürünün, denitrifikasyon reaksiyonları ile eş zamanlı olarak yüksek miktarlarda fosforu giderdiğini göstermiştir. Anoksik FDB hücre sentezi verimi (Y_{dn}) $0.6 \text{ g UAKM (g NO}_3\text{-N)}^{-1}$ olarak alınmış olup üreme ifadesi (4) nolu eşitlik ile gösterilmiştir ($Px_{FDB\text{-anoksik}}$). Bu eşitlikteki $[\text{NO}_3\text{-N}_g]$ parametresi, anoksik ortamda giderilen nitrat konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir.

$$Px_{FDB\text{-anoksik}} = Y_{dn} \times [\text{NO}_3 - N_g] \quad (4)$$

Anoksik ortamda depolanan hücre içi fosforun kütle oranı ($F_{p\text{-anoksik}}$) (5) nolu eşitlik ile belirlenmiştir. Bu eşitlikte, $[\text{PO}_4\text{-P}_r]$ anoksik ortamda biyolojik depolama mekanizması ile giderilen fosfat konsantrasyonunu (g m^{-3}) ifade etmektedir.

$$F_{p\text{-anoksik}} = \left[\frac{[\text{PO}_4 - P_r]}{Px_{FDB\text{-anoksik}}} \right] \times 100 \quad (5)$$

BAFG mekanizmasına göre anaerobik ortamda giderilen çözünmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (rbKOİ) miktarı sistemdeki FDB kütle oranının belirlenmesinde kritik bir parametredir. Anaerobik ortamda çözünmüş oksijen ve nitrat gibi elektron alıcılarının varlığı durumunda öncelikli olarak denitrifikasyon reaksiyonları gerçekleşmekte ve bu reaksiyonlarda atıksu içerisindeki UYA'nın bir bölümü harcanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu oranın tipik olarak $5 \text{ mg UYA (mg NO}_3\text{-N)}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (USEPA, 1987).

BAFG süreçlerinin anaerobik ortamlarındaki hidrolik alıkonma süresi 1-2 saat aralığındadır. Bu süre partikül maddelerin ayrıştırılarak hücre içerisine alınması için yetersizdir. Bu nedenden dolayı atıksu içerisinde bulunan partikül ve biyolojik olarak parçalanabilir KOİ miktarı klasik heterotrof mikroorganizmalar (KHM) tarafından kullanılabilir. Bu mikroorganizmaların hücre P içeriği tipik olarak %2 olarak belirlenmiştir (Metcalf ve Eddy, 2003; Panswad vd., 2007). Bu teorik bilgiye dayanarak, aktif çamur

kültüründeki toplam mikroorganizma üremesi aşağıdaki formülle ifade edilmiştir. Bu eşitlikte ΣPx toplam mikroorganizma üremesini, ΣPx_{FDB} : FDB üremesini ve ΣPx_{KHM} ise KHM üremesini temsil etmektedir.

$$\Sigma Px = \Sigma Px_{FDB} + \Sigma Px_{KHM} \quad (6)$$

FDB hücre sentezi de kendi içerisinde anoksik FDB (FDB_{anoksik}) ve aerobik (FDB_{aerobik}) olarak sınıflandırılmaktadır. (Brdjanovic, 1998; Lee vd., 2003).

$$\Sigma Px_{FDB} = Px_{FDB\text{-anoksik}} + Px_{FDB\text{-aerobik}} \quad (7)$$

Toplam FDB hücre sentezi (anoksik ve aerobik ortamda üreyen), anaerobik ortamda P salımı ile sonlanan rbKOİ kullanımına bağlı olarak (8) nolu eşitlik kullanılarak da belirlenebilmektedir. Bu eşitlikte yer alan Y terimi heterotrof hücre sentez verimini ($0.40 \text{ g UAKM g KOİ}^{-1}$), k_d içsel solunum reaksiyon sabitini (0.08 gün^{-1}), ÇY gün mertebesinde çamur yaşını ifade etmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu çalışmada, yüksek hassasiyet elde edilebilmesi için hem FDB miktarının hesabında hem de FDB hücresi içerisindeki P miktarının belirlenmesinde anaerobik ortamda gerçekleşen denitrifikasyon reaksiyonlarında harcanan rbKOİ miktarı dikkate alınmıştır.

$$\Sigma Px_{FDB} = \left[\frac{Y}{1 + (k_d)\text{ÇY}} \right] \times rbKOİ \quad (8)$$

Yukarıdaki stokiyometrik eşitliklerden de görülebileceği gibi atıksu içerisindeki rbKOİ oranının belirlenmesi sistemdeki FDB türlerinin kütle oranının belirlenebilmesi için ön zorluluktur. rbKOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde respirometrik ve kimyasal çökeltme yöntemleri kullanılmakta olup, bu çalışmada çinko sülfat ve sodyum hidroksit çökeltme-filtrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu analiz yönteminin temel prensibi çıkış atıksuyunda ölçülen rbKOİ nin, çamur yaş 4 günden büyük olan aktif çamur sistemlerinde çözünmüş formdaki biyolojik olarak ayrışamayan KOİ'ye eşit olduğu kabulüne dayandırılmıştır.

KHB hücre sentezi ($\Sigma P_{x_{KHM}}$), pbKOİ (partikül formdaki biyolojik olarak ayrışabilir KOİ) oranının oksijenli ortamda giderilmesine dayandırılmış ve (9) nolu eşitlikte verilmiştir. Bu eşitlikte Y, KHM sentez verimini (0.70 g UAKM g KOİ⁻¹), k_d içsel solunum reaksiyon sabitini (0.08 gün⁻¹), ÇY (gün) çamur yaşını ifade etmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

$$\Sigma P_{x_{KHM}} = \left[\frac{Y}{1 + (k_d)ÇY} \right] \times pbKOİ \quad (9)$$

pbKOİ oranının belirlenebilmesi için atıksu BOİ₅ değerinin ve toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ oranının ($\Sigma bKOİ$) bilinmesi gerekmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu temel verilerden yararlanılarak pbKOİ genel olarak aşağıda verilen formül ile ifade edilmiştir.

$$pbKOİ = \Sigma bKOİ - \Sigma rbKOİ \quad (10)$$

$\Sigma bKOİ$ konsantrasyonu BOİ testi verileri kullanılarak aşağıda verilen eşitlikle belirlenebilmektedir.

$$\frac{\Sigma bKOİ}{BOİ_5} = \frac{UBOİ/BOİ_5}{1.0 - 1.42 \times f_d \times (Y_h)} \quad (11)$$

Bu eşitlikte içsel sonucu fazından kalan hücre kalıntısı (f_d) 0.15 g g⁻¹, daha önce tanımlandığı üzere heterotrof hücre sentezi verim sabiti (Y_h), 0.7 g UAKM g KOİ⁻¹ ve nihai BOİ'nin (UBOİ) BOİ₅'e oranı 1.5 olarak kabul edilmiştir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Aerobik FDB (FDB_{aerobik}) hücre içi P oranı (12) nolu eşitlik ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte ΣPO_4-P_L , metabolik P giderimi dışında, aşırı miktarda, FDB bünyesine alınan fosfat miktarını (g m⁻³), $P_{x_{FDB-aerobik}}$ ise aerobik FDB hücre sentezini (g UAKM m⁻³) ifade etmektedir.

$$F_{P_{FDB-aerobik}} = \left[\frac{\Sigma PO_4 - P_L}{P_{x_{FDB-aerobik}}} \right] \times 100 \quad (12)$$

Aktif çamur, hücre içi P oranına bağlı olarak iki ana grup altında, FDB ve KHM olarak değerlendirilebilir. Bu durumda aktif çamur P muhte-

vası bu iki grubunun hücre içi P miktarının ve kütesel ağırlıklarının ortalamasına eşittir. Bu temel veri baz alınarak, aktif çamur içeriği (13) nolu eşitlik ile de ifade edilebilmektedir.

$$P_{aktif\çamur} = \frac{P_{x_{KHM}} \times F_{P_{KHM}} + P_{x_{FDB}} \times F_{P_{FDB}}}{P_{x_{KHM}} + P_{x_{FDB}}} \quad (13)$$

Bu yaklaşım tarzı ile kullanılan hesaplama yönteminin kontrolü mümkündür. Daha önce de açıklandığı gibi aktif çamur P içeriği, mikrodalga parçalanması prensibine göre direk olarak belirlenmiştir. Bu durumda (13) nolu eşitlik ile elde edilen aktif çamur P içeriği ile doğrudan ölçüm ile belirlenen P içeriğinin birbirine eşit olması gerekmektedir.

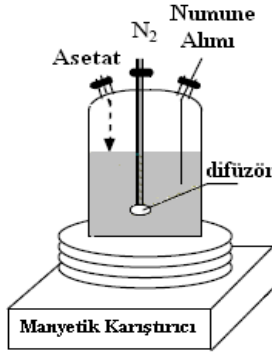
Aktif çamur kültüründe bulunan diğer bir mikroorganizma türü olan glikojen depolama yeteneğine sahip bakteriler de (GDB) anaerobik ortamda nütrient asimilasyon yeteneğine sahiptirler (Erdal vd., 2002; Panswad vd., 2007). Bu çalışmada GDB varlığı stokiyometrik bağıntılarda kullanılan verim sabitlerinde göz önünde bulundurulmuştur. Bunun ötesinde kullanılan, FDB hücre sentezi verim sabiti (0.40 mg (g UAKM) mg rbKOİ⁻¹, bu alanda daha önce yapılmış çalışmalar ile uyum göstermiştir (Metcalf ve Eddy, 2003; Panswad vd., 2007).

Laboratuvar ölçekli çalışmalar

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılan aktif çamur numuneleri tesisin geri devir hattından alınmış olup, numune alımı ile kesikli deneylere başlama süresi mümkün olduğunca kısa tutulmuştur ($t_k < 1$ saat). Tesisin işletme verileri doğrultusunda güncel F/M oranı belirlenmiştir. Geri devir çamuru UAKM konsantrasyonu kesikli testlerden önce belirlenerek, tesis F/M oranı (0.1-0.2 mg BOİ₅ (mg UAKM gün)⁻¹ arası değişim göstermektedir) elde edilecek şekilde eklenmesi gereken asetat miktarı saptanmıştır. Kesikli deneyler için 2 L'lik Wouff düzenekleri (Wouff'sche-Flaschen, DURAN®, Schott) kullanılmıştır. Testler esnasında periyodik olarak alınan tüm aktif çamur numuneleri derhal 0.45 µm gözenekli fitlerlerden geçirilerek süzülmüştür.

Anaerobik fosfor salım testi

Arıtma tesisinin geri devir çamur istasyonundan alınan aktif çamur numunesi, çıkış atıksuyu ve asetat çözeltisi reaktör içerisine konulmuştur. Anaerobik P salım deneyinde kullanılan düzenek Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Anaerobik fosfor salım deneyi test düzeneği

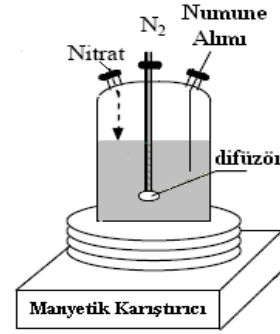
Aktif çamur, çıkış atıksuyu ve karbon kaynağı olarak kullanılan asetat çözeltisi arasındaki karışım oranı, tesisin F/M oranına göre belirlenmiştir. Deney süresince reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek ortamdan oksijenin sıyrılması ve oksijen girişinin olmaması sağlanmıştır. Aktif çamur numuneleri periyodik olarak, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 ve 90 dakika aralıklarla alınmıştır.

Deney süresince PO₄-P, UYA ve UAKM konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak P salım hızı (mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹) ve UYA giderim hızı (mg UYA (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹) olarak belirlenmiştir (Brdjanovic, 1998).

Anoksik ve aerobik fosfor giderimi testleri

Geri devir çamurundan alınan aktif çamur örneği, asetat varlığında, 2 saat süresince anaerobik koşullara maruz bırakılarak mikroorganizmaların asetatı hücre içerisine almaları ve fosforu hücre içerisinden sıvı ortama salmaları için gerekli ortam koşulları oluşturulmuştur. Anaerobik aşamadan sonra, aktif çamur numunesi eşit iki kısma bölünmüştür. Bu çözeltilerden bir tanesi anoksik diğeri ise aerobik ortam koşullarına maruz bırakılmıştır. Anoksik P giderimi testlerinde elektron alıcısı olarak nitrat kullanılmıştır ve ortama oksijen verilmemiştir. Nitrat kaynağı o-

larak KNO₃ kullanılmıştır. Reaktöre 10 g L⁻¹ stok KNO₃ çözeltisinden 6.4 ml eklenerek, başlangıç teorik nitrat konsantrasyonu 12 mg NO₃-N L⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. Anoksik fosfor giderim deneyi test düzeneği

Reaktör 3.5 saatlik deney süresi boyunca karıştırılmış ve 0, 1, 30, 60, 90, 120, 180 ve 210. dakikalarda numuneler alınmıştır. Elde edilen numunelerde PO₄-P, NO₃-N ve UAKM parametreleri ölçülerek, anoksik P giderim (mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹) ve nitrat giderim hızları (mg NO₃-N (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹) belirlenmiştir.

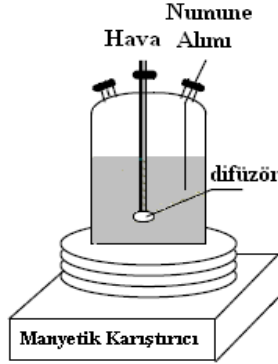
Anaerobik ortama maruz bırakılan diğer aktif çamur numunesi ise aerobik ortam koşullarına maruz bırakılmıştır. Sistem için gerekli çözülmüş oksijen seviyesi (2 - 3 mg L⁻¹), hava pompası ve difüzör yardımı ile sağlanmıştır. Çözülmüş oksijen konsantrasyonu, manuel prob ile sürekli ölçülerek kontrol altında tutulmuştur. Reaktör 3.5 saatlik deney süresince karıştırılmış olup, herhangi bir kimyasal eklenmemiştir. Aerobik P giderim deneyi test düzeneği Şekil 4’te verilmiştir.

Deney başlangıç anından itibaren 0, 1, 30, 60, 90, 120, 180 ve 210. dakikalarda numuneler alınmıştır. Süzüntü numunelerde PO₄-P ve UAKM ölçülerek, aerobik P giderim hızı (mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹) belirlenmiştir.

İstatistik analizleri

Çalışmalar sonucunda elde edilen tüm deney sonuçları istatistik analizleri ile kontrol edilmiştir. Bu analizler için SPSS v.13 istatistik yazılımı kullanılmıştır. Aktif çamur P içeriği hem öl-

çüm hem de stokiyometrik bağıntılar ile hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar t-test'i kullanılarak yorumlanmıştır. Bu analizlerde güvenlik aralığı 0.95 alınmıştır.



Şekil 4. Aerobik fosfor giderim deneyi test düzeneği

Deneysel çalışma sonuçları

Atıksu karakterizasyon sonuçları

Çalışma kapsamında belirlenen, ön çökeltme işleminden sonra, biyolojik arıtma süreçlerine beslenen atıksu içerisinde bulunan karbonlu bileşiklerin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Atıksu karakterizasyon sonuçları (karbonlu bileşikler)

Parametre	Birim	Konsantrasyon
BOİ ₅	mg L ⁻¹	210 ± 65
KOİ	mg L ⁻¹	475 ± 172
bKOİ	mg L ⁻¹	310 ± 108
pbKOİ	mg L ⁻¹	150 ± 51
rbKOİ	mg L ⁻¹	160 ± 62
UYA	mg L ⁻¹	74 ± 23

2006 - 2007 yılları arasında yapılan detaylı atıksu karakterizasyonu sonucunda atıksu içerisinde bulunan biyolojik olarak parçalanabilir KOİ konsantrasyonunun, toplam KOİ'nin %65'i mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bu biyolojik ayrışabilir kısmın %48'i partikül formda, ka-

lan %52'si ise çözünmüş formdadır. Çözünmüş bileşiklerin %46'sı UYA (asetik asit eşdeğeri) formunda olup, kalan %54'lük kısım ise fermente olabilir niteliktedir.

Atıksu içerisinde bulunan diğer önemli nütrient türleri arasında azotlu ve fosforlu bileşikler gelmektedir. Tablo 2' de görülebileceği gibi, azotlu bileşikler, %67'lik bir oran ile amonyum (NH₄-N) formunda bulunmaktadır. Atıksu içerisindeki organik azotun 2 - 3 mg L⁻¹ arasında olduğu kabul edilir ise kalan %33'lük bölümün amonyaktan (NH₃-N) oluştuğu görülmektedir. Ham atıksu içerisinde NO_x formlarının 0.1 mg L⁻¹'den daha düşük olduğu belirlenmiştir. Fosforlu bileşiklerin %66'luk bölümü fosfat formunda olup kalan %34'lük bölümü ise polifosfat formundadır.

Tablo 2. Atıksu karakterizasyon sonuçları (azot ve fosfor türleri)

Parametre	Birim	Konsantrasyon
Toplam Azot	mg L ⁻¹	34.5 ± 6.2
Amonyum Azotu	mg L ⁻¹	23.1 ± 4.7
NO _x	mg L ⁻¹	< 0.1
Toplam Fosfor	mg L ⁻¹	8.9 ± 2.2
Fosfat Fosforu	mg L ⁻¹	5.6 ± 1.3

Atıksu pH'ı ve sıcaklığı biyolojik arıtma süreçleri için son derece önemlidir. Yapılan çalışmalar sonucunda ham atıksu pH'ının BAFG süreçlerinde hem anaerobik hem de aerobik biyokimyasal reaksiyonlar için son derece önemli olduğunu göstermiştir. Bunun ötesinde anaerobik P salım ve aerobik P alım hızlarının nötral pH civarında optimum olduğu bulunmuştur (Liu WT. vd., 1996; Liu Y., vd., 2007). BAFG süreç performansını olumsuz yönde etkileyen bir diğer faktör olan GDB baskınlığının ise pH<7 değerlerinde gerçekleşebileceği belirlenmiştir (Scruggs vd., 2003). Ölçülen atıksu sıcaklık ve pH değerleri Tablo 3'te verilmiş olup, analizler neticesinde ortalama ham atıksu pH'sının 7.7 olduğu bulunmuştur. Bu sonuç ise FDG'lerin aktif çamur sistemi içerisinde baskın hale gelmeleri için atıksu pH'sının ideal olduğunu göstermiştir.

Tablo 3. Atıksu sıcaklık ve pH değerleri

Parametre	Birim	Ölçüm Sonucu
Sıcaklık	°C	20.8 ± 4.3
pH	-	7.7 ± 0.3

Atıksu sıcaklığı sadece BAFG için değil, nitrifikasyon ve denitrifikasyon gibi temel atıksu arıtma süreçlerini de önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Genel olarak yüksek atıksu sıcaklık değerlerinde oluşan biyokimyasal reaksiyon hızları daha yüksektir. Ancak yapılan çalışmalar GDB'lerin, yüksek sıcaklıklarda ($T > 20-25$ °C) FDB'lere karşı yaşam avantajı sağladığı ve bunun neticesinde ise sistemde baskın hale gelebildiklerini göstermiştir (Erdal *vd.*, 2002; Scruggs *vd.*, 2003). Yapılan ölçümler ortalama atıksu sıcaklığının 20 °C olduğu bu değerlerin mevsimlere bağlı olarak 16-25 °C arasında değişebileceğini göstermiştir. Yapılan kesikli testler, mg UYA mg $P_{salım}^{-1}$ oranının mevsimsel değişiklik göstermediği ve ortalama 4.1 olduğunu göstermiştir.

Saf FDB kültürleri üzerinde, P kısıtlı koşullarda yapılan bilimsel çalışmalar, mg UYA mg $P_{salım}^{-1}$ oranının 1.5 düzeyine kadar inebildiğini göstermiştir (Scruggs *vd.*, 2003). Bu veri doğrultusunda sistemdeki FDB GDB⁻¹ oranının eşit olduğu sonucuna varılabilmektedir. Yaz aylarında 25 °C ve üzerine çıkabilen atıksu sıcaklığına rağmen GDB baskınlığına rastlanmamıştır. Bu durumun P kısıtlı koşullarda olduğu dikkate alınırsa, atıksuyun KOİ kısıtlı tarafa daha yakın olduğu ortaya çıkmaktadır.

Biyolojik arıtma süreçleri açısından önemli parametreler arasında sistemde oluşan UAKM konsantrasyonu ve çamur yaşı gelmektedir. İzleme süresince, belirlenen çamur yaşı 15 ± 2 gün ve UAKM konsantrasyonu 2.5 ± 0.4 g L^{-1} mertebelerinde değişim göstermiştir. Metcalf ve Eddy (2003), bu tip biyolojik arıtma süreçleri için uygun UAKM konsantrasyonunun 2.5-3.0 g L^{-1} ve çamur yaşının 10-15 gün mertebesinde olması gerektiğini rapor etmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, atıksu karakteristiğinin ve işletme paramet-

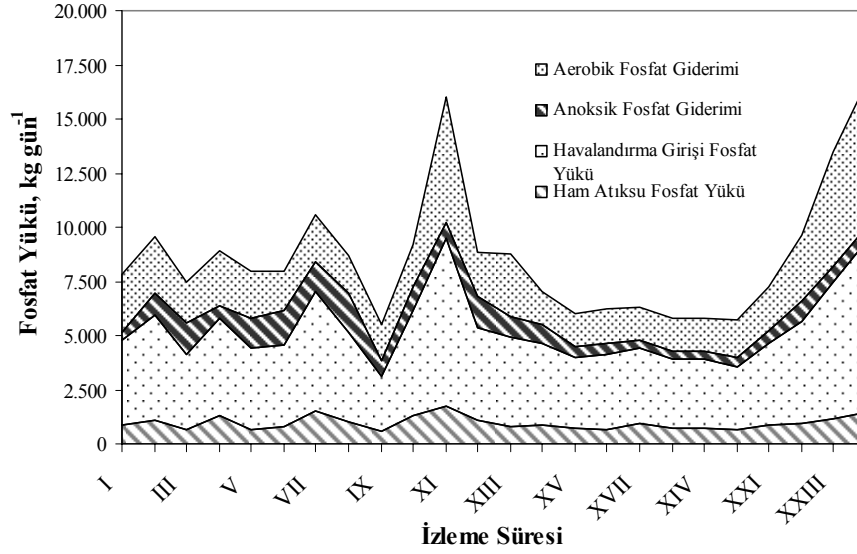
relerinin biyolojik arıtma verimliliği açısından uygun olduğunu göstermektedir.

Saha ölçekli çalışma sonuçları

Saha ölçekli çalışmalarda, anaerobik, anoksik ve aerobik bölgelerde, tüm ana ve yan akımlar dikkate alınarak kütle dengeleri oluşturulmuştur. Bölge giriş ve çıkış nütrient seviyeleri oluşturulan kütle dengesi eşitlikleri ile belirlenerek nütrient giderim hızları, mikroorganizmaların kütsel oranları ve hücrenin P içeriği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, anaerobik ortam girişi ortalama toplam PO_4-P yükü 1,391 kg $gün^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu yükün %69'u ham atıksudan, %31'i ise geri devir çamurunda bulunan fosfattan oluşmaktadır. Ortalama anaerobik tank fosfat çıkış yükü 3.633 kg $gün^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu durumda net olarak salınan günlük ortalama fosfat yükü 2.242 kg'dır. Bu salım oranı tipik bir BAFG süreci profiline uygundur ve sistemdeki FDB varlığının bir göstergesidir.

Kesikli deneyler, salınan her bir mg fosfat için yaklaşık 4 mg UYA gerektiğini göstermiştir. Bu durumda, günde ortalama 8,968 kg UYA anaerobik ortamda hücre içersinde depolanmaktadır. Elektron alıcıları göz önüne alındığında (1 g elektron alıcı 5 g UYA^{-1}), günde ortalama 9,000 kg UYA, denitrifikasyon reaksiyonları sonucu, anaerobik ortamda giderilmektedir. Bu hesaplamalar ham atıksu içersinde bulunan tüm basit nütrient formlarının ($rbKOİ$ veya UYA) anaerobik ortamda giderildiğini göstermektedir.

Anoksik ortamda kurulan kütle dengeleri, anaerobik tanktan anoksik ortama ortalama 3.633 kg $gün^{-1}$ fosfat yüklemesi gerçekleştiğini göstermiştir. İçsel geri devirden kaynaklanan ortalama fosfat geri yüklemesi ise 679 kg olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde, günde ortalama 866 kg fosfatın anoksik ortamda giderildiği belirlenmiştir. Bu süreci takip eden aerobik bölgede ise ortalama fosfat giderim hızı 2,492 kg $gün^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 5'te izleme süresi boyunca kütle dengeleri ile belirlenen, ham atıksu, havalandırma tankı girişi fosfat yükleri ve anoksik-aerobik ortamlarda giderilen fosfat yükleri grafiksel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 5. Kütle dengeleri ile tespit edilen anaerobik fosfat salım, anoksik ve aerobik fosfor giderim yükleri

Aktif çamurun P içeriğinin artması FDB'lerin sistemde baskınlığını göstermesi açısından önemli bir izleme parametresidir. Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde P içeriği 1.5-2 g P g UAKM⁻¹ aralığında değişmesine rağmen, laboratuvar ölçekli çalışmalarda, BAFG sistemlerinde UAKM P içeriğinin 15.6 g P g UAKM⁻¹ oranına kadar çıkabileceği gösterilmiştir (Reddy, 1991; Mino *vd.*, 1998). Bu inceleme süresinde yapılan deneysel çalışmalarda aktif çamur P içeriği hem analitik hem de stokiyometrik yöntemlerle belirlenmiştir.

Verilerin istatistik analizleri sonucunda, ortalama farkın 0.141 g P g UAKM⁻¹ olduğu ve %95 güvenlik aralığında, alt farkın -1.496, üst farkın ise 1.779 olduğu belirlenmiştir. T-test sonucuna göre belirlenen önem derecesi ise 0.778 olarak belirlenmiştir. Ölçümlenen ve hesaplanan P içeriklerinin yakınlığı, analiz sonuçlarının ve kullanılan eşitliklerin söz konusu sistem için uygun olduğunu göstermiştir. İzleme süresi boyunca ölçülen aktif çamur P içeriği 3.9 ile 10.7 g P g UAKM⁻¹ arasında değişmiş olup, ortalama aktif çamur P içeriği 7 g P g UAKM⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sonuçlar aktif çamur P içeriğinin artışı açıkça göstermiştir.

Kütle dengeleri ile oluşturulan stokiyometrik bağıntılar yardımı ile belirlenen; aktif çamur,

anoksik ve aerobik FDB hücre içi P içerikleri Tablo 4'de verilmiştir. Anoksik ortamda FDB hücre içi P içeriği 19.7-32.3 g P g UAKM⁻¹ aralığında değişirken, aerobik ortamda 15.3 - 28.7 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 4. Hücre içi fosfor miktarları

Parametre	Birim	Sonuç
P _i - FDB _{anoksik}	g P g UAKM ⁻¹	26± 6.3
P _i - FDB _{aerobic}	g P g UAKM ⁻¹	22 ± 6.7
P _r - Aktif Çamur	g P g UAKM ⁻¹	7 ± 3.1

Yapılan istatistik analizler, FDB hücre P içeriğinin anoksik ve aerobik ortamlarda birbirinden son derece farklı olduğunu (%95 güvenlik aralığı için önem derecesi:0.044) ve anoksik ortam hücre içi P miktarının aerobik ortama göre ortalama 3.458 g P g UAKM⁻¹ mertebesinde daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu farklılık, anaerobik ortamda depolanan PHA'nın büyük bölümünün anoksik ortamda kullanılmış olması ya da aerobik ortamda ikincil P salımlarının (içsel solunum) gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir.

İzleme süresi boyunca belirlenen FDB hücre sentezi 11.9-35.3 g UAKM m⁻³ aralığında değişirken, aktif çamur içerisindeki FDB kütle oranı ise %9-34 arasında salınım göstermiştir.

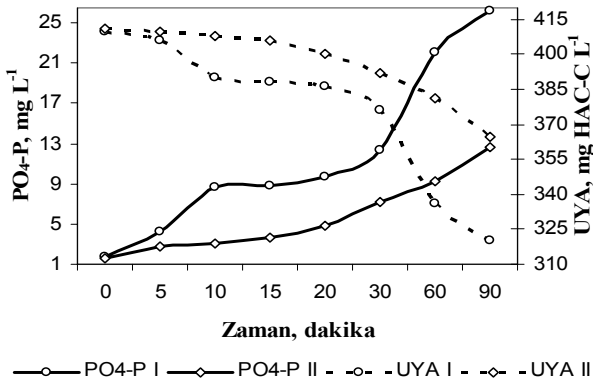
Tablo 5. Aktif çamur kültürü içerisindeki FDB kütle oranları

Parametre	Birim	Konsantrasyon
$P_x - FDB_{\text{anoksik}}$	mg UAKM L ⁻¹	10.9± 5.0
$P_x - FDB_{\text{aerobic}}$	mg UAKM L ⁻¹	12.7 ± 6.7

Tablo 5’den de görülebileceği üzere aerobik ortamda üreyen FDB kütle oranının anoksik ortamda üreyen FDB’lere kıyasla daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Aerobik reaksiyonların anoksik reaksiyonlara oranla daha yüksek enerji verimliliği ve bunun sonucunda da, aerobik FDB’lerin sistemdeki kütle oranlarının göreceli olarak daha yüksek olabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Laboratuvar ölçekli çalışma sonuçları

Şekil 6’da aynı UAKM konsantrasyonuna sahip, farklı zamanlarda alınmış iki aktif çamur örneğinin (I ve II), anaerobik ortamda göstermiş oldukları reaksiyon profili grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere, iki örneğe ait P salım ve UYA giderim miktarları arasında önemli oranlarda farklılık görülmektedir. Aktif çamur içerisindeki FDB kütle oranındaki farklılık, salınan ve dolayısı ile giderilen UYA miktarını önemli ölçüde değiştirebilmektedir.



Şekil 6. Aktif çamur anaerobik fosfor salımı ve UYA giderim profili

Anaerobik ortam testleri sonucunda, P salım hızının 0.1-0.3 mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Aktif çamurun anaerobik ortamda fosfor salım hızı, FDB’lerin sistemdeki baskınlığının bir göstergesi olup, elde edilen sonuçlar daha önce düzenlenmiş çalışma-

larla kıyaslanabilir boyuttadır. Bu çalışmalarda anaerobik P salım hızı 0.1 (Brdjanovic , 1998), 1.63 mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ (Pala ve Bölükbaş, 2005) aralığında rapor edilmiştir. İzleme süresince gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalar neticesinde UYA giderim hızının 0.3-0.5 mg UYA (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ölçülen UYA giderim hızları daha önceki sonuçlarla karşılaştırıldığında aktif çamur kültüründe FDB kütle oranının göreceli olarak yüksek olabileceği görülmektedir. (0.037 mg rbKOİ (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ (Brdjanovic, 1998), 0.003 mg rbKOİ (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ (Pala ve Bölükbaş, 2005)).

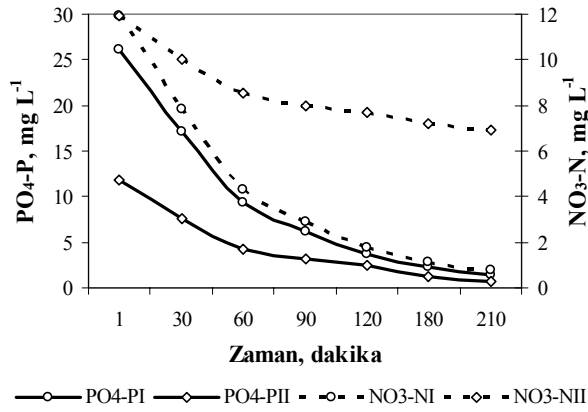
Literatür kaynakları, anoksik P giderim hızının 0.03-0.06 mg P (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ aralığında; denitrifikasyon hızının ise 0.08-0.1 mg NO₃-N (g UAKM)⁻¹ dk⁻¹ aralığında değişebileceğini göstermiştir. Giderilen nitratın fosfor oranı ise 0.45 mg NO₃-N mg (PO₄-P)⁻¹ olarak rapor edilmiştir (Kuba vd., 1996; Lee vd., 2003).

Farklı zamanlarda alınan aktif çamur numuneleri öncelikle 2 saat süresince anaerobik koşullara maruz bırakılmış ve daha sonra anoksik koşullar altında gösterebileceği marjinal P ve nitrat giderimi profili incelenmiştir. Şekil 7’de verilen iki ayrı anoksik ortam profilinden görüldüğü gibi, anaerobik süre sonrasında, aktif çamurdan salınan P miktarları birbirinden farklıdır. Anoksik koşulların yaratılması için ortama eklenen KNO₃ miktarı aynı olması nedeni ile deney başlangıç anındaki fosfat konsantrasyonları farklı olmasına rağmen nitrat konsantrasyonları aynıdır.

Anoksik ortam deneyi sonunda (t = 90 dk.) sıvı ortamda kalan fosfat miktarlarının birbirine yakın olmasının nedeni anaerobik ortamda salınan P miktarı ile oksidatif ortamlarda (anoksik / aerobik) mikroorganizma bünyesine alınan P miktarı arasında bir oran olmasıdır. Daha önce yapılan bilimsel çalışmalarda, mikroorganizma bünyesine alınan P miktarı (P_{alım}) ve anaerobik ortamda salınan P miktarı arasındaki (P_{salım}) oranının ortalama 1.20 olduğu belirlenmiştir (Park vd., 2001; Lee vd., 2003). Gerek saha ölçekli gerekse de laboratuvar ölçekli çalışmalar netice-

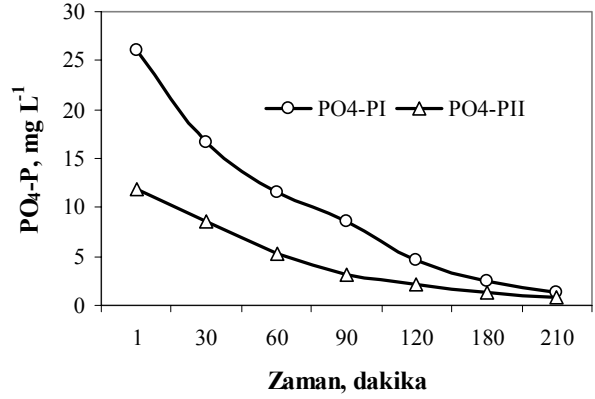
sinde $P_{\text{alım}} P_{\text{salım}}^{-1}$ oranı, ortalama 1.20 olarak saptanmıştır.

Laboratuvar ölçekli kesikli deneyler, anoksik P giderim hızının $0.06-0.1 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. P giderimi ile eş zamanlı olarak oluşan denitrifikasyon hızının $0.03-0.04 \text{ mg NO}_3\text{-N (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Ölçülen anoksik P giderim hızları daha önceki sonuçlar ile benzeşmesine rağmen, denitrifikasyon hızları daha düşük bir aralıkta belirlenmiştir. Giderilen nitrattın fosfata oranı $0.39-0.45 \text{ mg NO}_3\text{-N mg (PO}_4\text{-P)}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.



Şekil 7. Aktif çamur anoksik fosfor giderim ve eş zamanlı denitrifikasyon profili

Farklı zamanlarda alınan aktif çamur numuneleri öncelikle 2 saat süresince anaerobik koşullara maruz bırakılmış ve daha sonra aerobik ortamda (hiçbir kimyasal madde eklenmeden), P alım profili incelenmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmalar, aerobik P alım hızının $0.03-0.1 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değişebileceğini göstermiştir. Aktif çamurun aerobik ortam, P giderim profili iki farklı aktif çamur örneği için Şekil 8'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Aktif çamur numunelerinin anoksik ve aerobik P alım profilleri incelendiğinde (Şekil 7 ve Şekil 8), benzerlik görülmektedir. Aynı zamanda anoksik ve aerobik P alım hızları da aynı aralıkta değişim göstermiştir ($0.03-0.1 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$). Bu sonuç, FDB'lerin fakültatif bakteriler olabileceği yönündeki bilimsel çalışmalarını desteklemiştir (Atkinson vd., 2001; Lee vd., 2003).



Şekil 8. Aktif çamur aerobik fosfor giderim profili

Sonuçlar

Bu çalışmada büyük ölçekli bir BAFG sisteminin temel özellikleri saha ve laboratuvar ölçekli araştırmalar ile irdelenmiştir. Oluşturulan kütle dengeleri ile aktif çamur içerisinde oluşan mikroorganizma oranları ve hücre içi P içeriği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, anoksik ortamda FDB hücre içi P oranının; $19.7-32.3 \text{ g P (g UAKM)}^{-1}$, aerobik ortamda ise $15.3-28.7 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1}$ aralığında değiştiğini göstermiştir. Aktif çamur kültüründeki FDB kütle oranının ise %9-%34 arasında değiştiği saptanmıştır. BAFG sistemleri için önemli bir izleme parametresi olan aktif çamur P içeriği ise ortalama $7 \text{ g P (g UAKM)}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalar neticesinde anaerobik P salım ve eş zamanlı UYA giderim hızlarının sırası ile $0.1-0.3 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, $0.3-0.5 \text{ mg UYA (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Anoksik ve aerobik P giderim hızları ise $0.03-0.1 \text{ mg P (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değişim göstermiştir. Anoksik ortamda P giderimi ile eş zamanlı olarak oluşan denitrifikasyon hızı ise $0.03-0.04 \text{ mg NO}_3\text{-N (g UAKM)}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ aralığında değişmiştir.

Elde edilen sonuçların genel değerlendirmesi neticesinde BAFG süreçlerinin devamlılığı açısından ön şart olan FDB baskınlığının atıksu içerisindeki basit karbon formları ile sınırlı ola-

bileceği gözlenmiştir. Aktif çamur kültürü içerisindeki FDB kütle oranının ve bu mikroorganizmaların hücre içerisinde depoladıkları P miktarının sadece fosfor giderimi değil, C ve N giderim (denitrifikasyon) hızlarını da önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

Kaynaklar

- Abu-ghararah, Z.H. and Randall, C.W. (1991) *The effect of organic compounds on biological phosphorus removal*. Wat. Sci. Tech., 23, 585-594.
- APHA-AWWA-WPCF. (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Atkinson, B.W., Mudaly, D.D. and Bux, F. (2001) *Contribution of Pseudomonas spp. to phosphorus uptake in the anoxic zone of an anaerobic-anoxic-aerobic continuous activated sludge system*, Water Science and Technology; 43(1), 139-146.
- Brdjanovic D. (1998) *Modeling biological phosphorus removal in activated sludge systems*, IHE Delft, TUDelft. USA: A.A. Balkema Publishers; p. 251.
- Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W. and Oldham, W.K. (1986) *Biochemical Model for enhanced biological phosphorus removal*. Wat. Res. 20(12) 1511-152.
- Donnert, D., Salecker, M. (1999) *Elimination of phosphorus from waste water by crystallization*. Environ. Technol. 20, 735-742.
- Ekama, G.A., Marais, G.R. (1984) *Biological excess phosphorus removal - design and operation of nutrient removal activated sludge process*. Water Research Commission, Pretoria S.A.
- Erdal, U.G.; Erdal Z.K.; Randall, C.W. (2002) *The Competition between PAOs and GAOs in EPBR Systems at Different Temperatures and the Effects on System Performance*. Paper 20420, Enviro 2002 ve IWA World Water Congress, Melbourne, Australia.
- Kuba T., M.C.M. Van Loosdrecht and J.J Heijnen. (1996) *Effect of cyclic oxygen exposure on the activity of denitrifying phosphorus removing bacteria*. Wat. Sci. Tech., 34(1-2), 33-40.
- Kucuksezgin, F.; Kontas, A.; Altay, O.; Uluturhan, E., Darılmaz, E. (2005). *Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations*. Environment International, 32(1), 41-51.
- Lee, S.H, Nam S.Y., Lim J.L., Lim K.H., Shin H.S. (2003) *Phosphorus Uptake And Denitrification By The Denitrifying Phosphorus Removing Bacteria Under Anoxic Phase*. Proceedings of the 76 th Annual Technical Exhibition and Conference WEFTEC 2003, Los Angeles Convention Center. October 11-15
- Liu WT, Mino T, Matsuo T, Nakamura K. (1996) *Biological phosphorus removal process – Effect of pH on Anaerobic Substrate Metabolism*. Water Sci ve Tech., 34(1-2), 25-32
- Liu Y., Chen Y., Zhou O. (2007) *Effect of initial pH control on enhanced biological phosphorus removal from wastewater containing acetic and propionic acids*. Chemosphere, 66,123-129
- Metcalf and Eddy. (2003) *Wastewater Engineering (Treatment and Reuse)*. (4th ed.).Singapore: McGraw-Hill Inc, 1819 p
- Mino T, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ. (1998) *Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process*. Water Res., 32(11), 3193– 207.
- Janssen P.M.J., Meinema K., van der Roest H.F (Eds.). (2002). *Biological Phosphorus Removal. Manuel for design and operation* Stowa: IWA Publishing.
- Osee Muyima NY, Momba MNB, Cloete. (1997). *Biological methods for the treatment of wastewaters*. In: Cloete TE, Moyima NYO, editors. Microbial community analysis: the key to the design of biological wastewater treatment systems. London: IAWQ Publishers; p. 1– 24.
- Pala, A. and Bölükbaş, Ö. (2005) *Evaluation of kinetic parameters for biological CNP removal from a municipal wastewater through batch tests*. Process Biochem.,40 629-635.
- Panswad T., Tongkhammaka N., Anotaib J. (2007) *Estimation of intracellular phosphorus content of phosphorus-accumulating organisms at different P:COD feeding ratios*. J environ manage; 84, 141–145
- Park, J.K.; Whang, L.M.; Wang, J. and Novotny, G. (2001) *A biological phosphorus removal potential test for wastewaters*. Water Env. Res. 73(3), 374-382.
- Randall CW, Barnard JL, Stensel HD. (1992) *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*. Lancaster: Technomic Publishing, 25–78.
- Reddy, M. (1991) *The Concept of Phosphorus Storage Capability and Its Implications for Design of Systems for Enhanced Biological Phosphorus Uptake of Phosphate*. Wat. Sci. Tech., 23, 577-584.
- Scruggs C., Barnard J., Saayman G. (2003) *GAOs or secondary release?. Prevention of EBPR Failure*.

Biyolojik aşırı fosfor giderimi

Proceedings of the 76 th Annual Technical Exhibition and Conference WEFTEC 2003, Los Angeles Convention Center. October 11-15.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1987) *Design Manual Phosphorus Removal*. EPA/625/1-87/001 Cincinnati

Çamur bekletme süresinin nitrifikasyon sistemlerindeki bakteriyel çeşitliliğe ve sistem stabilitesine etkisi

Orhan İnce^{1*}, Özge Eyice^{1,2}, Bahar Kasapgil İnce³

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak-İstanbul

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34469, Maslak-İstanbul

³Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, 34342, Bebek-İstanbul

Özet

Bir arıtma tesisinin başarısı büyük ölçüde arıtma işini yapacak mikrobiyal komünitenin oluşumuna bağlıdır. Fonksiyonel öneme sahip popülasyonların kaybolması veya aktivitesini yitirmesi arıtma sisteminde verim kaybına yol açar. Kısaca, bir sistemin kararlı halde çalışması sahip olduğu mikroorganizma türlerinin sistemde kararlı halde tutulabilmesine bağlıdır. Yeterli miktarda ve çeşitlilikte mikroorganizmanın sistemde tutulabilmesi, optimum çamur yaşının belirlenebilmesi ile mümkündür. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarla, çevre veya işletme koşullarında bir farklılık olmadığı durumlarda dahi arıtma sistemlerinin bir süre sonra stabilitesini kaybettiği gösterilmiştir; ancak stabil (kararlı) arıtma verimi elde etmek için, kararlı bir komünite yapısına sahip olmak gerektiği hala kesinlik kazanmamıştır. Bu durum, düşük büyüme hızına sahip nitrifikasyon bakterileri için daha fazla önem arz etmektedir. Bu çalışmada nitrifikasyon prosesi model olarak seçilmiş ve bu sistemlerin kararlı yapısı üzerine araştırma yapılmıştır. Büyüme hızı ile doğrudan ilişkilendirilmesi nedeniyle çamur yaşı bifürkasyon parametresi olarak seçilmiş ve laboratuvar ölçekli atıksu arıtma reaktörleri farklı iki çamur yaşında işletilmiştir. Kimyasal analizler yanında moleküler analizler kullanılarak reaktörlerdeki nitrifikasyon bakterilerinin sayısı ve yapısındaki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, replika reaktörlerde toplam amonyağı oksitleyici bakteri (AOB) sayısı açısından anlamlı bir ilişki olmadığını göstermiştir. Bunun yanında; 3 gün çamur yaşına sahip tüm reaktörlerde, 10 gün çamur yaşına sahip reaktörlere göre AOB çeşitliliğinin daha fazla olduğu, ancak zamana bağlı olarak çeşitliliğin azaldığı görülmüştür. Çeşitlilikteki bu azalma, yüksek çamur yaşında işletilen reaktörlerde daha fazla gözlenmiştir. Dizi analizi sonucu baskın olan türlerin Nitrosomonas türleri ve henüz kültüre alınmamış beta-proteobakteri olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Atıksu arıtma, nitrifikasyon, stabilite, FISH, DGGE.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Orhan İNCE. oince@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 70.

Bu çalışma İTÜ Rektörlüğü, Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin, 11_06_244 numaralı “Çamur yaşının nitrifikasyon sistemlerindeki bakteriyel çeşitliliğe ve sistem stabilitesine etkisi” isimli projesi kapsamında Prof. Dr. Orhan İnce’nin yürütücülüğünde gerçekleştirilmiştir. Makale metni 23.05.2008 tarihinde dergiye ulaşılmış, 29.05.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of sludge age on the diversity of nitrification bacteria and reactor stability

Extended abstract

Variations in the relative abundance of microbial species are proved responsible of problems in biological treatment reactors. Quantitative ecology of wastewater treatment processes is the way of understanding these variations in community composition. In this point of view, many studies have been performed not only to understand the microbial structure of a wastewater treatment plants, but also to link microbial community dynamics to process stability. There are studies which investigated the instability caused by environmental conditions using lab- and full-scale treatment reactors. However, it is still unclear that functional stability implies a persistent community. Purkhold et al. (2000) found, for example, that few of the nitrifying bacteria classically studied in the laboratory were present in full-scale nitrification systems and functionally stable ecosystem. Saikaly et al. (2005) studied the stability of the treatment performance of laboratory scale sequencing batch reactors operated under different sludge ages. Results of the work by Fernandez et al. (1999) revealed that an extremely dynamic community sustains a more reliable treatment performance in terms of stable efficiency. However, similar studies revealed differences in the community structure of any changes in AOB community structure. However, it is not clear whether persistent community composition secures to get stable treatment performance. This is especially important for the microorganisms which have lower growth rate (e.g. nitrifiers) as they would be less abundant compared to others (e.g. heterotrophs). Loss or alteration of key functional groups might cause unstable treatment performance. Therefore, nitrification process is selected as a main investigation subject in the present study. Samples were collected for chemical analysis and also for molecular analysis. FISH and DGGE were applied to reveal total AOB numbers and any changes in community composition.

To achieve this, two sets of replicate reactors were operated under identical conditions under two different sludge ages (3 and 10 days) with the same external conditions.

During the whole investigation period, reactor 1 and 2 (3 days sludge age) achieved more than 88% COD removal whilst reactor 3 and 4 (10 days sludge age) achieved more than 96% COD removal. Results also showed that replicate reactors with high sludge age performed more stable nitrification performance than the reactors with low sludge age. Nitrification performance was assessed with ammonium, nitrite and nitrate concentrations. In reactor 1 and 2, nitrate concentrations were in a range of 0 and 28.48 mg/l; whilst it was up to 40 mg/l in reactor 3 and 4. Nitrite concentration was maximum 10 mg/l in reactor 1 and 2; whereas no higher than 2.5 mg/l in reactor 3 and 4 during the first 30 days of experiment.

FISH quantification revealed no correlation in total AOB numbers within replicate reactors. DGGE analysis also revealed decreasing similarities between replicate reactors over time. This was more obvious in reactors with higher sludge. On the day 32, the similarity values were 70.6% and 26.7% between reactor 1-2 and reactor 3-4, respectively. Beside statistical analysis, predominant bands were excised from DGGE gels and sequenced. Results showed that they match to the following sequences: *Nitrosomonas oligotropha* (97.6 % similarity; accession number: AF272422); *Nitrosomonas* sp. IS79A3 (97.4% similarity, accession number: AJ621026) and uncluttered beta-proteobacteria (higher than 97.7% similarity; accession numbers: AY062126, DQ413103, DQ376558, AY064177). Sequencing results were in agreement with the literature which states that *Nitrosomonas* species are dominant in wastewater treatment reactors.

This study is of particular importance as there is still a gap in knowledge on performance stability and community composition in wastewater treatment reactors. Since, replicate reactors were run under identical conditions, our findings could be helpful to solve the link between performance and microbial diversity. Furthermore, we hope that our findings would be in use for designing treatment reactors with new strategy.

Keywords: Wastewater treatment, nitrification, stability, FISH, DGGE.

Giriş

Arıtma sistemlerinin performansı çevresel etkilerin yanısıra sahip olduğu mikroorganizma topluluğunun çeşitliliğine ve mikrobiyal türlerin miktarına bağlıdır. Bir sistem ne kadar farklı türde mikroorganizma içerirse, gelen atıksu tipindeki farklılık ya da çevre koşullarında oluşabilecek değişikliklerle o kadar iyi mücadele edebilir (Rowan vd, 2003). Sonuç olarak, bir sistemin kararlı halde çalışması sahip olduğu mikroorganizma türlerinin sistemde kararlı halde tutulabilmesine bağlıdır. Bu nedenle, son yıllardaki çalışmalar sadece arıtma sistemlerinin sahip olduğu mikrobiyal yapının tanımlanması üzerine değil, aynı zamanda mikrobiyal komünite dinamiğinin proses stabilitesiyle ilişkilendirilmesi üzerine yoğunlaşmaya başlamıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, çevre veya işletme koşullarında bir farklılık olmadığı durumlarda dahi arıtma sistemlerinin bir süre sonra stabilitesini kaybettiği gösterilmiştir (Kargı ve Eker, 2006; Kaufman vd., 2005; Kargı ve Uygur, 2002; Pollice vd., 2002). Yapılan diğer araştırmalarda, bu durumun bakterilerin lineer olmayan çoğalma dinamiğinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Curtis vd., 1998; Fernandez, 1999; Kaewpipat ve Grady, 2002); ancak stabil (kararlı) arıtma verimi elde etmek için, kararlı bir komünite yapısına sahip olmak gerektiği hala kesinlik kazanmamıştır. Bu durum, düşük büyüme hızına sahip mikroorganizmalar (örneğin; nitrifikasyon bakterileri) için daha fazla önem arz etmektedir. Bu mikroorganizma grupları, heterotroflara göre çok daha az miktarlarda bulunacağı için, olası kayıpları ya da sayıca azalmaları arıtma veriminde stabil yapının bozulmasına neden olacaktır. Son yıllarda arıtma sistemi stabilitesine ilişkin yürütülen sınırlı sayıda çalışmada, çamur yaşının mikrobiyal komünite ve stabilite üzerine etkisine yoğunlaşmıştır. Saikaly ve diğerleri (2005) laboratuvar ölçekli ardışık kesikli bir reaktörde mikrobiyal komünite yapısının farklı çamur yaşlarında stabilitesini değerlendirmiştir. Farklı çamur yaşlarında çalıştırılan replika reaktörlerden alınan numuneler üzerinde moleküler analizler yapılmış ve bakterilerin komünite yapısının dinamik olduğu, işletme koşulları ve sistem

performansı değişmese bile komünite yapısının devamlı bir değişim içinde olduğu gösterilmiştir. Çalışma sonuçları ayrıca, replika reaktörlerdeki bakterilerin aynı şekilde sınıflandığını ve işletme başlangıcından itibaren aynı şekilde sapmalar gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak yapılan benzer çalışmalar, aynı şartlar altında çalıştırılan laboratuvar ölçekli replika reaktörler arasında, bakteriyel komünite bakımından zamanla farklılaşmalar olduğunu göstermiştir. Özellikle laboratuvar ölçekli reaktörlerde daha fazla rastlanan bu durum, küçük hacimlerde daha az bakteri çeşitliliğinin bulunması ve bakteri çoğalmasının lineer olmamasıyla açıklanmıştır (Forney vd., 2001; Kaewpipat ve Grady, 2002). Saikaly ve Oerther'in (2004) yaptığı bir diğer çalışmada ise farklı çamur yaşlarının 6 saf kültürün bulunduğu bir komünite yapısı üzerine etkisi çalışılmış ve bir model geliştirilmiştir. Bu modele göre, 2.28 gün çamur yaşında işletilen bir reaktör, 5.66 gün çamur yaşı değerine sahip bir reaktörden daha fazla sayıda farklı bakteri içermektedir. Bunun nedeni olarak, yüksek çamur bekletme sürelerinde, bakteriler arasındaki rekabetin ortama daha uygun olan türler tarafından kazanılması ve sistemin tür kaybına uğraması, dolayısıyla da çeşitliliğin azalması gösterilmiştir. Hallin ve diğerleri (2005) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise 2 farklı çamur yaşında işletilen gerçek ölçekli bir tesisten numune alınmış, moleküler yöntemler kullanılarak, 10 günden fazla 2 ayrı çamur yaşı değerinin amonyacı oksitleyici bakteri (AOB) yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı çamur yaşlarında, AOB sayıları arasında bir farklılık görülmezken, araştırma süresinin başından sonuna doğru gidildikçe AOB miktarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Ancak bu çalışma gerçek ölçekli bir tesisten alınan numuneler üzerinde yapıldığı için, AOB sayısındaki bu artışın araştırma boyunca artan sıcaklıktan mı yoksa bakteri çoğalmasının kendi lineer olmayan yapısından mı kaynaklandığı belirlenmemektedir.

Bu çalışmada nitrifikasyon prosesi model olarak seçilmiş ve bu sistemlerin kararlı yapısı üzerine araştırma yapılmıştır. Büyüme hızıyla doğrudan

ilişkilendirilmesi nedeniyle çamur yaşı bifürkasyon parametresi olarak seçilmiş ve laboratuvar ölçekli atıksu arıtma reaktörleri farklı iki çamur yaşında işletilmiştir. Sistem nitrifikasyon verimi yanısıra amonyağı oksitleyici bakteri populasyonlarının sayısı ve çeşitliliği açısından da incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda son yıllarda geliştirilen moleküler yöntemler büyük avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemlerin başında floresanlı yerinde hibritleşme tekniği (FISH), polimeraz zincir reaksiyonu (PZR), denaturan gradyent jel elektroforezi (DGGE) ve gerçek zamanlı PZR (qPZR) gelmektedir. FISH ve qPZR, bakterilerin sadece türlerinin değil miktarlarının da tayinine imkan tanınması bakımından son yıllarda öne çıkan yöntemler arasındadır. Bunun yanında DGGE, klonlama çalışmalarıyla birleştirildiğinde bir sistemin barındırdığı bütün mikroorganizma topluluklarının belirlenebilmesine olanak sağlaması nedeniyle önem arz etmektedir. Aynı şartlar altında eş zamanlı olarak işletilen replika reaktörlerin stabilitesinde meydana gelen değişimlerin nedenleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar sistem verimi ve stabilitesinin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesine, böylece sistem tasarımına öneriler getirilmesine ve maliyetin düşürülmesine imkan tanıyacak olması bakımından önemlidir.

Materyal ve yöntem

Reaktör işletilmesi

6 L toplam, 4 L dolu hacime sahip 4 adet (2 replika) laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) 3 ve 10 gün çamur yaşlarında; 2'şer ay süreyle 15°C sabit sıcaklıkta 6 saatlik 4 döngü şeklinde işletilmiştir (Kargı ve Uygur, 2002). Reaktörler Yu *vd.* (2004) tarafından tarif edildiği gibi, basit organik karbon kaynağı içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir (Tablo 1). Aşı çamuru olarak, gerçek ölçekli bir ileri evsel atıksu arıtma tesisinin geri devir hattından alınan aktif çamur kullanılmıştır.

Analitik yöntemler

Reaktörlerin işletilmesi sırasında sıcaklık ve pH sürekli olarak izlenmiş ve EnviroMon (Pico Envirotec Inc., Kanada) bilgisayar programı

kullanılarak kaydedilmiştir. Askıda katı madde ve uçucu askıda katı madde miktarları Standard Metodlar'a göre (APHA, 1993); kimyasal oksijen ihtiyacı ve amonyak konsantrasyonları ise Spectroquant COD ve Spectroquant NH₃-N Cell Test kitleri kullanılarak tayin edilmiştir (Merck & Co., Inc., USA). NO₃-N ve NO₂-N miktarları ise iyon kromatograf ile ölçülmüştür (Dionex Ltd., UK).

Tablo 1. Sentetik atıksuyu oluşturan bileşenler ve miktarları

Kimyasal madde	Atıksudaki konsantrasyon
Glukoz	590 mg/l
Pepton	10,0 mg/l
KH ₂ PO ₄	65,9 mg/l
NH ₄ Cl	152,9 mg/l
CaCl ₂	13,85 mg/l
MgCl ₂	36,16 mg/l
ZnCl ₂	0,208 mg/l
CuSO ₄	0,251 mg/l
MnSO ₄	0,275 mg/l

Floresanlı yerinde hibritleşme

Çalışma boyunca alınan numuneler, laboratuvara soğuk zincirde getirilmiş ve aynı gün fikse edilmiştir. Bu amaçla, %4'lük paraformaldehit (PFA) solüsyonu içerisinde 4°C'de 3 saat süreyle inkübe edilmiştir. Fiksasyondan sonra hücreler fosfat tampon çözeltisi (PBS) ile yıkanıp PBS-Etanol (1:1, v/v) karışımı içerisinde -20°C'de saklanmıştır (Harmsen *vd.*, 1996). Fikse edilmiş hücreler hibridizasyondan önce artan etanol konsantrasyonlarında (%50, 80, 100) dehidre edilmiştir. Hücreler %35 deiyonize formamid içeren hibritleşme tamponu (0.9M NaCl, 2mg/ml Ficoll, 2mg/ml Bovine Serum Albumen, 2mg/ml polivinil piroidon, 5mM EDTA, pH 8.0, 25 mM NaH₂PO₄, pH 7.0, 0.1% SDS, 2.5 ng/μl hibritleşme probu) içerisinde, 46°C'de 4 saat inkübe edilmiştir (Amann *vd.*, 1990a; Manz *vd.*, 1992). Bu çalışmada kullanılan problemler ve spesifik oldukları gruplar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan probalar; spesifik bağlandıkları gruplar ve dizilimleri

Prob adı	Hedef grup	Dizilim (5'→3')
Eub338i	Çoğu bakteri grupları	GCT GCC TCC CGT AGG AGT
Eub338ii	Planctomycetales	GCA GCC ACC CGT AGG TGT
Eub338iii	Verrucomicrobiales	GCT GCC ACC CGT AGG TGT
Nonbact338	Nonsense	CGA CGG AGG GCA TCC TCA
Nso1225	β-Proteobakteriyel AOB	CGC CAT TGT ATT ACG TGT GA
Neu	Halofilik <i>Nitrosomonas sp</i>	CCC CTC TGC TGC ACT CTA
CTE	Neu probu rakibi	TTC CAT CCC CCT CTG CCG
6a192	<i>N. oligotropha</i> grubu	CTT TCG ATC CCC TAC TTT CC
c6a192	6a192 probu rakibi	CTT TCG ATC CCC GAC TTT CC

AOB problemleri Cy5 boyası ile işaretliken bütün bakterilere özgü problemler ise Cy3 boyası ile işaretlidir. Hibridizasyonu takiben, hücreler 20 mM Tris-HCl (pH 7.2), 0.01% SDS, 0-5 mM EDTA ve 200 mM NaCl içeren yıkama çözeltisi ile iki defa 48 °C'de yıkanmışlardır (Manz *vd.*, 1992). 10 µl numune, teflon kaplı mikroskop lamına damlatılıp, kurutulmuş ve lamelle kapatılmıştır.

Görüntüleme amacıyla Leica TSP2 konfokal lazer taramalı mikroskop (CSLM) (Leica Microsystems, Heidelberg, Germany) Argon-İyon ve Helyum-Neon lazerleri ile birlikte kullanılmıştır. Her iki proba da işaretli bölgeler AOB kolonisi olarak kabul edilmiş ve her numune için 10 tane 1-2 µm arası optik kesitlere sahip görüntü alınmıştır. AOB mikrokolonilerinin çapları ise DAIME görüntü analiz programı yardımıyla ölçülmüş ve analiz edilmiştir (Daims *vd.*, 2005). Bu program yardımıyla elde edilen sonuçlar ise toplam AOB sayısı belirlenmek üzere Coşkun *vd.* (2005) tarafından tanımlanan yöntemde kullanılmıştır. Bu yöntem, birim UAKM başına bulunan AOB mikrokoloni hacimine dayanır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; bu yöntemde, AOB kolonilerinin küresel olduğu kabul edilir ve ortalama hacim $4/3 \pi r^3$ formülüne göre hesaplanır. Yöntemin uygulanması sırasında gerekli bütün istatistiksel analizler Minitab v11 bilgisayar programı ile yapılmıştır (Minitab Inc., State College, Pa.).

Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR)

Öncelikle numunelerde bulunan genomik DNAlar (GNA) FAST DNA Spin Kit for Soil

(Q-Biogene, Belçika) kullanılarak izole edilmiştir. GDNA'ların izolasyonunu takiben yuvalanmış PZR yöntemiyle önce bütün bakterilere özgü primerlerle hedef bölgeler çoğaltılmış, sonra bağlanma sıcaklığı 57°C olan AOB'lere özgü primerlerle 16S rRNA bölgeleri çoğaltılmıştır. Aşağıdaki Tablo3'te çalışmada kullanılan primer dizileri gösterilmiştir.

Tablo 3. Çalışmada kullanılan primerler ve dizilimleri

Primerin Adı	Dizilim (3'→5')
pA	GA GTT TGA TCC TGG CTC AG
pH'	AG GAG GTG ATC CAG CCG CA
CTO654r	TAGCYTTGTAGTTTCAAACGC
CTO189f* (A+B+C)	AGRAAAGYAGGGGATCG

Bu çalışmada, PZR reaksiyonları 0,2'şer pmol/µl primer, 0.2 mM dNTP, 2.5 mM MgCl₂, 0.02U/µl taq polimeraz enzimi ve 1X PZR tamponu içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. PZR reaksiyonları TECHNE-TC 412 m Termal Döndürücü'de (İngiltere)1 döngü 5 dk, 94 °C, 30 döngü (45 sn, 94 °C-45 sn spesifik bağlanma sıcaklığı-45 sn 72°C), 1 döngü 10 dk 72°C olarak yapılmıştır.

Denatüran gradyan jel elektroforezi (DGGE)

Amonyacı oksitleyici bakterilere özgü 16S rDNA'ların V3 bölgeleri DGGE ekipmanı

kullanılarak (Bio-Rad DCode™, İngiltere), 200 V'da, 60 °C'lik 1XTAE (40 mM Tris, 20 mM asetat, 1 mM EDTA) içerisinde, %35-60 denatüran konsantrasyonuna sahip (%100 denatüran 7 M üre ve %40 v:v formamid içerir) poliakrilamid jel kullanılarak 6 saat süreyle koşturulmuştur. Elektroferez işleminin ardından jeller 20 dakika 1xSybrGold içerisinde bekletildikten sonra, UV altında jel görüntüleme sisteminde fotoğrafları çekilmiş ve Bionumerics Vers.4.1 yazılım paketi (Applied Maths, Belçika) ile analiz edilmiştir. İstatistiksel analizler ise Minitab v11 yazılımı (Minitab Inc., State College, Pa.) ile gerçekleştirilmiştir. DGGE jellerinde her bir numuneye ait sınırlı sayıda bant elde edildiği için klonlama yerine DGGE jelinden bant kesme ve dizileme analizine gönderme yolu tercih edilmiştir. Dizi analizi sonuçları Chromas programı ile incelenmiş (Chromas Lite 2.01, Technelysium Pty Ltd.) ve "http://www.ebi.ac.uk/fasta33/nucleotide.html" internet sitesi kullanılarak tür tanımlamaları yapılmıştır.

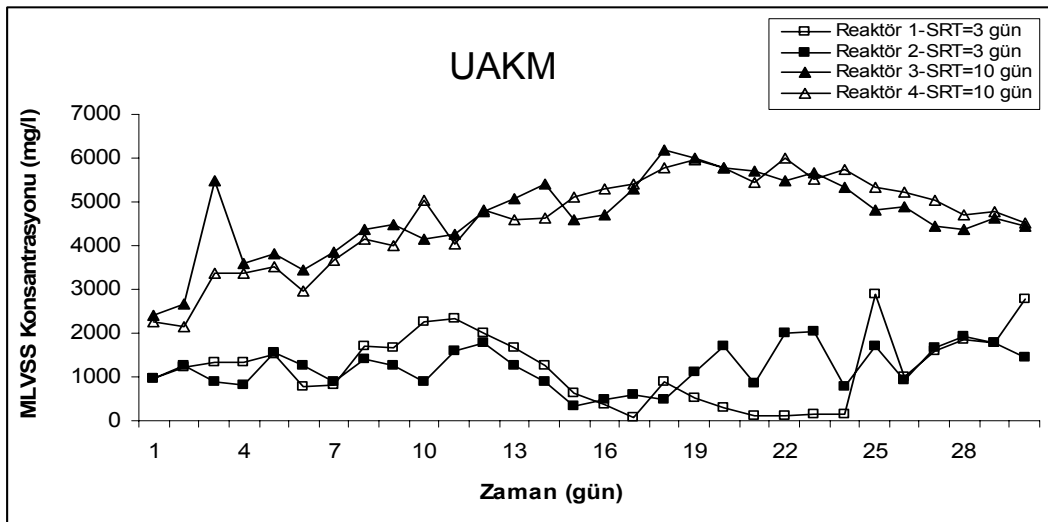
Deneysel çalışma sonuçları

Kimyasal analiz sonuçları

Tablo 2'den de görülebileceği gibi, çamur yaşı 3 gün olan reaktörlerin UAKM konsantrasyonları 1199 ± 803 mg/l ve 1218 ± 485 mg/l iken 10 gün olan reaktörlerinki ise 4671 ± 916 ve 4605 ± 1056 mg/l değerlerini almıştır.

Öncelikle, aynı koşullar altında çift çalışılan reaktörlerin sahip olduğu UAKM değerleri arasında bir korelasyon olup olmadığına bakılmıştır. Yapılan istatistik analizler sonucu 10 gün çamur yaşına sahip reaktörlerde pearson korelasyon katsayısının 0.892 olduğu bulunmuştur. Bu değer istatistiksel olarak yüksek korelasyon olarak değerlendirilebilecek bir değerdir. Ancak, 3 gün çamur yaşına sahip reaktörlerde bu değer 0.598'e düşmüştür. Bu sonuç bize düşük çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde, yüksek çamur yaşıyla işletilen reaktörlere göre, dışsal bir etki olan çamur yaşı gibi bir işletme parametresinin, içsel etki olarak değerlendirilen; bakterilerin büyüme dinamiğinden daha etkili olabileceğini göstermektedir.

Arıtma verimleri değerlendirildiğinde, reaktör 1 ve 2'de (çamur yaşı 3 gün) 88 ± 14.5 ve 88 ± 14.75 KOİ giderim verimi elde edilirken bu değer reaktör 3 ve 4'te (çamur yaşı 10 gün) 96 ± 1.7 ve 96 ± 1.8 'ye ulaşmıştır. Nitrifikasyon verimini ölçmek amacıyla $\text{NH}_3\text{-N}$, nitrit ve nitrat konsantrasyonları ölçülmüştür. 3 gün çamur yaşına sahip reaktör 1 ve 2'de nitrat konsantrasyonları 0 ila 28.48 mg/l ve 0 ila 25.0 mg/l arasında değişirken; 10 gün çamur yaşına sahip reaktör 3 ve 4'te ise sırasıyla 40 ve 34 mg/l'ye kadar yükselmiştir. Nitrit konsantrasyonları incelendiğinde reaktör 1 ve 2'de en fazla 10 mg/l değeri elde edilmiştir. Reaktör 3 ve 4'te ise bu değer ilk 30 gün



Şekil 1. Çalışma süresi boyunca reaktörlerin sahip olduğu UAKM değerleri

Tablo 4. Reaktörlerdeki toplam AOB sayılarının zamana bağlı değişimi

Zaman (Gün)	Reaktör 1 (hücre/ml)	Reaktör 2 (hücre/ml)	Reaktör 3 (hücre/ml)	Reaktör 4 (hücre/ml)
12	5.13E+08	9.13E+08	3.77E+08	7.13E+08
21	6.08E+07	7.87E+08	5.41E+08	5.76E+08
30	2.51E+08	6.53E+07	3.20E+08	1.77E+08
41	3.87E+08	9.75E+07	9.56E+07	9.03E+08
59	8.00E+07	1.06E+08	1.60E+08	2.86E+08

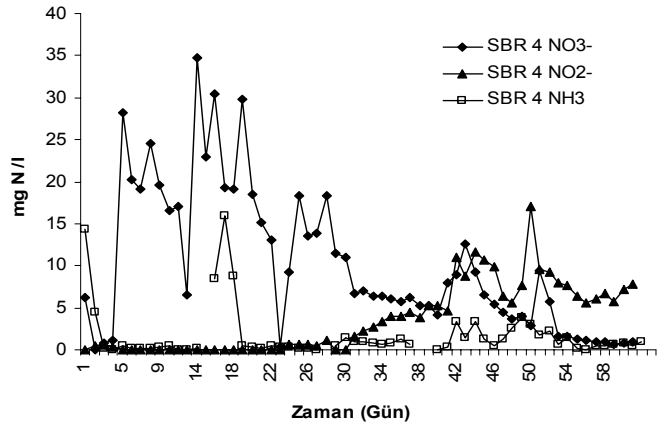
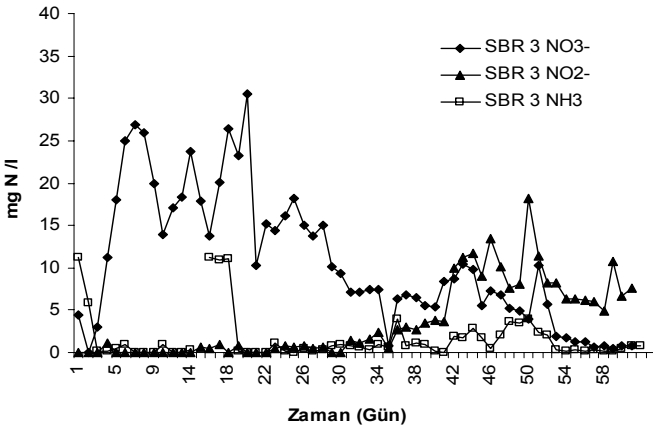
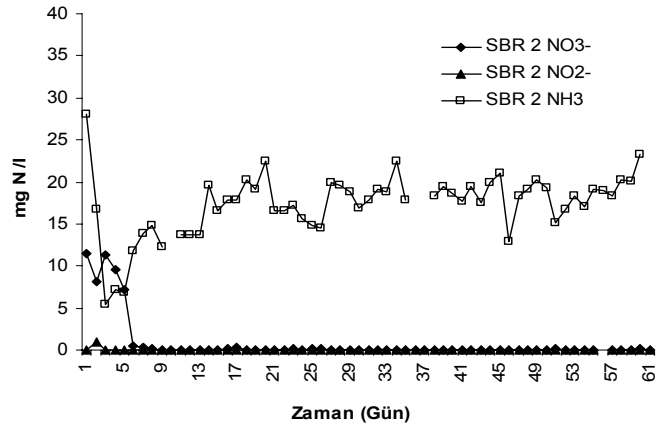
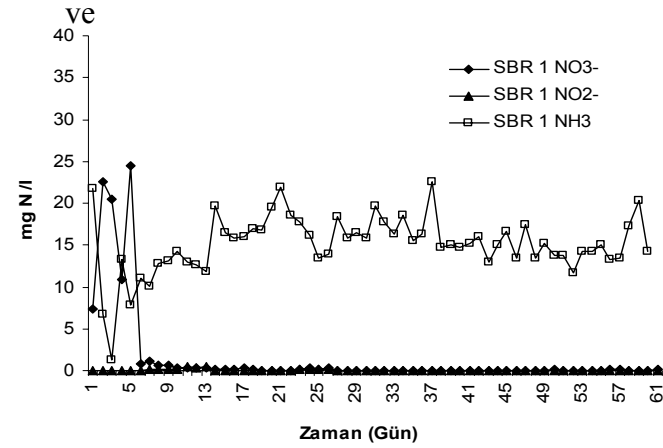
boyunca 2.5 mg/l'nin altında kalırken çalışmanın ilerleyen aşamalarında 18 mg/l ve 17 mg/l'ye kadar yükselmiştir (Şekil 2).

FISH Sonuçları

Çalışma süresince alınan 5 numunede toplam amonyağı oksitleyici bakteri (AOB) sayısı FISH yöntemi kullanılarak bulunmuştur. FISH yöntemi sonucu elde edilen mikroskop görüntüleri kullanılarak, her bir numunedeki mikrokoloni sayısı tespit edilmiş ve Coşkuner

diğerleri (2005) tarafından tanımlanan yöntemle toplam AOB sayısı bulunmuştur.

Hesaplamalar sonucunda Tablo 4'te verilen sonuçlar elde edilmiştir. Toplam AOB sayıları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, gerek 3 gün gerekse 10 gün çamur yaşıyla işletilen eş reaktörler arasında bir uyum görülmemiştir. Bu sonuçlar, reaktörlerde lineer olmayan büyüme dinamiğinin etkili olabileceği sonucunu akla getirmiştir.



Şekil 2. Reaktörlerdeki amonyak, nitrit ve nitrat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi (a) Reaktör 1, (b) Reaktör 2, (c) Reaktör 3, (d) Reaktör 4

Özellikle 10 gün çamur yaşı ile işletilen reaktörlerde nitrifikasyon verimi oldukça yüksek ve stabildir. Buna rağmen, her iki reaktördeki AOB sayıları arasında bir ilişki mevcut değildir. Bu sonuç, komünite stabilitesi yanında fonksiyonel stabilite üzerinde de durulması gerektiğini göstermiştir. Toplam sayı açısından farklılık gösteren eş iki reaktör çalışma süresi boyunca fonksiyonel olarak kararlı yapısını sürdürmeyi başarmıştır.

Denatüran gradyen jel elektroforezi sonuçları

Toplam AOB sayısı yanında AOB komünitesindeki değişiklikleri ve varsa eş reaktörler arasındaki benzerliği ortaya koyabilmek için alınan numuneler üzerinde DGGE analizleri yapılmış ve jel görüntüleri bilgisayar programı yardımıyla analiz edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu %35-60 denatüran konsantrasyonunun DGGE analizi için uygun olduğu görülmüş, PZR ürünleri bu denatüran konsantrasyonuna sahip jellerde yürütülmüş ve Şekil 3'de gösterilen görüntüler elde edilmiştir. Jel görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, genel olarak 10 gün çamur yaşında işletilen reaktörler, 3 gün çamur yaşında işletilen reaktörlere göre daha az tür çeşitliliğine sahiptir. Benzer şekilde; Saikaly ve arkadaşlarının (2005) yaptığı bir çalışmada, laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörler 2 ve 8 gün çamur yaşlarında işletilmiş ve düşük çamur yaşına sahip olan sistemde yüksek çamur yaşına göre daha yüksek bir çeşitlilik elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak, yüksek çamur yaşına sahip sistemlerde belli türlerin baskın hale gelmesi ve diğerlerinin sistemden yıkanması gösterilebilir. Burada dikkat çeken diğer bir nokta, 10 gün çamur yaşına sahip reaktörlerden elde edilen DGGE bantlarının hepsi 3 gün çamur yaşında işletilen reaktörlerde mevcuttur. Jel görüntüleri bilgisayar programı kullanılarak incelendiğinde ve istatistiksel analizleri yapıldığında ise, her iki çamur yaşı değerinde işletilen eş reaktörlerin sahip olduğu AOB türlerinin benzerliği açısından zamana bağlı olarak bir azalma görülmüştür; ancak bu azalma 10 gün çamur yaşına sahip reaktörlerde

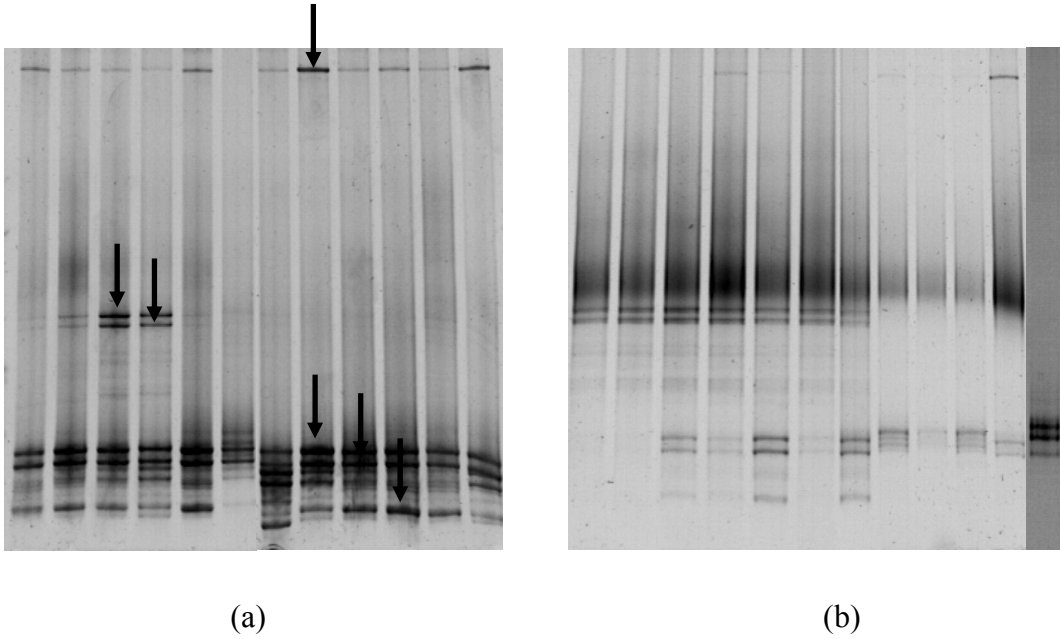
daha fazladır. 3 gün çamur yaşına sahip eş reaktörlerde, en düşük benzerlik 33. günde alınan numunede görülürken (%70.6), 10 gün çamur yaşında işletilen reaktörlerde ise bu değer 41. günde %26.7'ye düşmüştür. Bu durum düşük çamur yaşına sahip reaktörlerin zamana bağlı olarak stabil yapılarını yüksek çamur yaşında işletilen reaktörlere kıyasla daha iyi koruyabildiklerini göstermektedir.

Her bir reaktörün AOB çeşitliliğindeki değişim kendi içinde incelendiğinde, yine aynı şekilde düşük çamur yaşına sahip her iki reaktörde de kendine benzerlik değeri yüksek çamur yaşında işletilen reaktörlere göre daha fazladır. 10 gün çamur yaşına sahip her iki reaktörde de özellikle 32. günden sonra başlangıç zamanında alınan ilk numuneye göre (10. gün) benzerlik %0'a kadar düşmüştür. 3 gün çamur yaşında işletilen reaktörlerde ise bu değer en düşük %75 olmuştur.

Bu sonuçlar, reaktörlerin nitrifikasyon performansı ile birlikte değerlendirildiğinde, daha az çeşitliliğe sahip olsa ve stabil bir AOB popülasyonunu sürdürmese bile 10 gün çamur yaşıyla işletilen sistemin nitrifikasyon veriminin daha stabil olduğu görülmüştür. Bu bulgular, Fernandez vd. (1999) tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur. Araştırmacılar, bir yıldan uzun süreyle laboratuvar ölçekli bir anaerobik reaktör işletmişlerdir ve stabil verim elde ettikleri halde mikrobiyal popülasyonun yüksek oranlarda dinamik olduğunu göstermişlerdir.

AOB profillerinin istatistiksel analizinin yanında, baskın olan bantlar kesilip, 16S rRNA bölgeleri çoğaltılmış ve dizi analizine gönderilmiştir. Elde edilen diziler bilgi bankasıyla karşılaştırıldığında; bantların %97.6 benzerlik ile *Nitrosomonas oligotropha*'ya (EBI erişim numarası: AF272422); %97.4 benzerlik ile *Nitrosomonas sp.*'ye IS79A3 (EBI erişim numarası: AJ621026); %97.7'nin üzerinde benzerliklerle henüz kültüre alınmamış olan beta-proteobakterilere (EBI erişim numaraları: AY062126, DQ413103, DQ376558, AY064177) ait olabileceği görülmüştür.

Çamur yaşının nitrifikasyon bakterileri üzerine etkisi



Şekil 3. Reaktörlerin sahip olduğu AOB komünitelerinin DGGE profilleri. Şerit 1-2: 10. gün; 3-4: 24. gün; 5-6: 33. gün; 7-8: 40. gün; 9-10 48. gün; 11-12: 56ç gün
(a) 3 gün çamur yaşıyla işletilen Reaktör 1 ve 2; (b) 10 gün çamur yaşıyla işletilen Reaktör 3 ve 4

Daha uzun 16S rRNA dizi analizi daha fazla bilgi sağlayacaktır ancak edinilen bilgiler literatürle uyum içerisindedir. *Nitrosomonas* türleri nitrifikasyon reaktörlerinde en fazla rastlanan türlerdir ve bu çalışmada da 4 reaktörde bütün çalışma boyunca görülmüşlerdir (Purkhold vd., 2000).

Sonuçlar

Bu çalışma farklı çamur yaşlarında işletilen eş reaktörler arasında, toplam AOB sayısı ve AOB komünitesi açısından benzerlikleri ortaya koymak; elde edilecek sonuçları nitrifikasyon verimi ve stabilitesi ile ilişkilendirmek amacıyla yürütülmüştür. Sonuçlar, düşük çamur yaşında işletilen nitrifikasyon reaktörlerinin, yüksek çamur yaşında işletilenlere oranla daha yüksek bir AOB çeşitliliğine sahip olduğunu göstermiştir. Ancak, elde edilen bulgular nitrifikasyon verimi ile ilişkilendirildiğinde, yüksek AOB çeşitliliğine sahip olsa bile 3 gün çamur yaşının stabil bir nitrifikasyon verimi elde etmeye yeterli olmadığı bir kez daha gösterilmiştir. FISH analizi ile elde edilen toplam AOB sayıları da benzer şekilde stabil bir AOB popülasyonunun sistemde var olmadığını

ortaya koymuştur. Eş reaktörler arasında toplam AOB sayısı açısından bir korelasyon görülmemiştir.

Yapılan çalışma, bu konuda literatürde mevcut olan bilgi eksikliği dikkate alındığında önem az etmektedir. Arıtma reaktörlerinin stabilitesi ve popülasyon dinamiği ile ilişkilendirilmesi konularında henüz kesin bilgiler elde edilmemiştir. Bu çalışma, ileride yapılacak arıtma sistemi tasarımlarına yeni bir bakış açısı getirmektedir.

Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesine olan katkılarından dolayı İngiltere, Newcastle Üniversitesi'nden Prof. Tom Curtis, Prof. Ian Head ve Dr. Emma Bowen'a teşekkürlerini sunar.

Kaynaklar

Amann, R.I., Binder, B.J., Olson, R.J., Chisholm, S.W., Devereux, R. ve Stahl, D.A. (1990) Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry

- for analyzing mixed microbial populations. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 1919-1925.
- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Coskuner, G, Ballinger, S. J., Davenport, R. J., Pickering, R.L., Solera R. R., Head, I. M. ve Curtis, T.P. (2005) Agreement between theory and measurement in the quantification of ammonia oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**(10), 6325-6334.
- Curtis, T.P. ve N.G. Craine. (1998). The comparison of the diversity of activated sludge plants, *Water Sci and Tech.***37**:71-78.
- Daims, H., Lücker, S. ve Wagner, M. (2005) Daime, a novel image analysis program for microbial ecology and biofilm research. *Environ. Microbiol.* **8**, 200-213.
- Fernandez, A., S. Huang, S. Seston, J. Xing, R. Hickey, C. Criddle ve J. Tiedje. (1999). How stable is stable? Function versus community composition. *App and Env Microbiol.* **65**(8):3697-3704.
- Forney, L.J., W.T. Liu, J.B.Guckert, Y. Kumagai, E. Namkung, T. Nishihara, ve R.J. Larson. (2001). Structure of microbial communities in activated sludge: Potential implications for assessing the biodegradability of chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Safety* **49**: 40-53.
- Hallin, S., P. Lydmark, S. Kokalj, M. Hermansson, F. Sorensson, A. Jarvis ve P.E. Lindgren. (2005). Community survey of ammonia-oxidizing bacteria in full-scale activated sludge processes with different solids retention time. *J App Microbiol.* **99**:629-640.
- Kaewpipat, K. ve C.P.L.Grady. (2002). Microbial population dynamics in laboratory-scale activated sludge reactors. *Wat. Sci. Technol.* **46**:19-27.
- Kargi, F. ve A. Uygur. (2002). Nutrient removal performance of a sequencing batch reactors as a function of the sludge age. *Enzyme and Microb. Technol.* **31**:842-847.
- Kargi, F. ve S. Eker. (2006). Effect of sludge age on performance of an activated sludge unit treating 2,4 dichlorophenol-containing synthetic wastewater. *Enzyme and Microb. Technol.* **38**:60-64.
- Kaufman, M.K., H. Majcherek, E. Klaczynski. (2005). Factors affecting the biological nitrogenremoval from wastewater. *Process Biochem.* **41**(5), 1015-1021.
- Manz, W., Amann, R., Ludwig, W., Wagner, M. ve Schleifer, K.H. (1992) Phylogenetic oligodeoxynucleotide probes for the major subclasses of Proteobacteria: problems and solutions. *Syst. Appl. Microbiol.* **15**, 593-600.
- Pollice, A., V. Tandoi ve C. Lestingi. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.* **36**:2541-2546.
- Purkhold, U., A. Pommerening-Roser, S. Juretschko, vd. (2000). Phylogeny of all recognized species of ammonia oxidizers based on comparative 16S rRNA and *amo* sequence analysis: implications for molecular diversity surveys. *Appl Environ Microbiol.* **66**: 5368-5382.
- Rowan, A.K., J.R. Snape, D. Fearnside, vd. (2003). Composition and diversity of ammonia-oxidizing bacterial communities in wastewater reactors of different design treating identical wastewater. *FEMS Microbial Ecol.* **41**:195-206.
- Saikaly, P.E. ve D.B. Oerther. (2004). Bacterial competition in activated sludge: Theoretical analysis of varying solids retention times on diversity. *Microb. Ecol.* **48**:274-284
- Saikaly, P.E., P.G.Stroot ve D.B. Oerther. (2005). Use of 16S rRNA gene terminal restriction fragment analysis to assess the impact of solids retention time on the bacterial diversity of activated sludge. *App and Env Microbiol.* **71**(10):5814-5822.

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı

Tülin ARSLAN, Işık KABDAŞLI*, İdil ARSLAN-ALATON, Tuğba ÖLMEZ ve Olcay TÜNAY

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Günümüzde ağır metal içeren atıksuların arıtılması gerek bu tip akımların çok çeşitli kaynaklarının olması gerekse kirlenmede taşıdıkları önem nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir nokta olarak gündeme gelmektedir. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular, bünyelerinde organik kompleks yapıcılarının (organik ligandların) bulunduğu atıksulardır. Henüz bu atıksularının arıtımı için uygun bir arıtma teknolojisi tanımlanmamıştır. Bu çalışmada elektrokoagülasyon proselinin, metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksularına uygulanabilirliği, bir asidik nikel çinko kaplama banyosundan kaynak bazında alınan atıksu numunesi ile bu işlemi takip eden yıkamaları karakterize etmek üzere hazırlanan kompozit numune (TOK=173-207 mg/L; Ni=275-291 mg/L, Zn=226-236 mg/L) kullanılarak araştırılmıştır. Elektrolit konsantrasyonunun, başlangıç pH sınıfının ve akım yoğunluğunun çinko ve nikel ile birlikte organik madde (TOK) giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar; paslanmaz çelik elektrodların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulaması ile söz konusu atıksulardan nikel ve çinkonun % 100 verimle tamamen giderilebildiğini göstermiştir. Başlangıç pH sınıfının ve elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı ve atıksuyun kendi bünyesindeki klorür konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proselinin işletimi için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Akım yoğunluğunun etkisinin belirlendiği deneysel çalışmalarda ise 2.25-9.0 mA/cm² akım yoğunlukları arasında artan akım yoğunluğu ile TOK giderme veriminin arttığı, daha yüksek akım yoğunluklarında (22.5-56.25 mA/cm² aralığı) ise aynı TOK giderim verimlerine daha kısa sürelerde ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu proses ile optimum işletme koşullarında (akım yoğunluğu= 22.5 mA/cm²; başlangıç pH= 6); numunenin kendi bünyesindeki çözünmüş madde konsantrasyonundan elektrolit olarak faydalanılarak çinko ve nikel tamamen, TOK ise %50 oranında giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çelik elektrodlar, elektrokoagülasyon, kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular, metal son işlemleri endüstrisi, nikel ve çinko giderimi, organik madde giderimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Işık Kabdaşlı. ikabdasli@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 86.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 18.03.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 23.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Treatability of wastewaters containing complex metal by electrocoagulation process

Extended abstract

Toxic metals have been categorized in priority pollutant lists and their proper management is the main subject of recent environmental studies. Conventionally, hydroxide precipitation of metals is being employed for the treatment of metal finishing industry wastewaters. However, effluents bearing complexed heavy metals cannot be efficiently removed by employing precipitation methods. Recent research has demonstrated that electrocoagulation (EC) offers an attractive alternative to conventional treatment methods applied to metal finishing wastewaters. EC is known as an easy-to-operate and efficient electrochemical treatment method preferentially applied to treat "hard" industrial wastewater. EC using stainless steel and aluminum electrodes appears to be an ideal candidate for treatment of wastewaters containing complexed metals.

Considering the above indicated facts, the present study focused on the treatability of metal finishing effluent originating from the nickel and zinc plating process by EC using stainless steel electrodes. In order to observe the system's performance as a function of varying process variables such as electrolyte (chloride) concentration, current density (mA/cm^2), initial pH of the reaction solution and operation time, the feasibility of the proposed alternative treatment system was evaluated under different working conditions in terms of heavy metal (nickel and zinc) and organic matter (TOC) removal.

Generally speaking, the treatment performance of EC highly dependent upon the pH of the wastewater to be treated and the pH increases from its original pH to alkaline pH values during the course of reaction due to cathodic hydroxide formation. For the evaluation of the effect of initial pH on process performance, a series of experiments were carried out with the effluent at a fixed electrolyte concentration (1615 mg/L chloride) and current density ($22.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) at initial pH values of 3-10. The obtained findings indicated that the overall TOC removals were independent from pH at the studied pH range. On the other hand, heavy metal removal via EC was governed by the effluent pH. This is mainly because

the pH value reached at the end of the selected EC operation time (120 min) was in the proper range for zinc and nickel hydroxide precipitation. On the other hand, nickel removal was influenced by the residual TOC and significant nickel removal began after TOC fell below 100 mg/L.

The electrolyte concentration increases the conductivity of the reaction solution which in turn reduces the voltage needed to achieve a certain current. The effect of electrolyte concentration on the process performance was also examined. The experiments were conducted with effluent having initial pH of 6.0 at a fixed current density ($22.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) at electrolyte (chloride) concentrations in the range of 1500-3000 mg/L. Increasing the chloride concentration from 1500 to 3000 mg/L accelerated the TOC removals for an operation time of 75 min. However, the actual chloride concentration of the wastewater (1350-1480 mg/L) was adequate for TOC, nickel and zinc removal employing EC.

In terms of both treatment efficiencies and electrical energy requirements, the applied current density is the most critical factor and hence key design parameter affecting the treatment systems's response time as well as dominant separation/pollutant mode. For any specific application, the optimal current density has to be determined and will invariably involve a trade-off between operational costs and most efficient use of the produced coagulant. Therefore, a series of EC experiments was carried out with the same effluent at densities varying between 2.25 - 56.25 mA/cm^2 . For the evaluation of the affect of current density on system performance the original pH (6.0) and chloride concentration (1480 mg/L) of the wastewater were selected. From the experimental results it could be concluded that increasing the current density from 2.25 to 9.0 mA/cm^2 dramatically increased TOC removal efficiencies from 20% to 60%. For the higher current densities investigated (22.5-56.25 mA/cm^2), the same TOC removal efficiencies could be achieved but at relatively shorter reaction times.

Keywords: Electrocoagulation; metal finishing industry, nickel and zinc removal; organic carbon abatement, stainless steel electrodes.

(çözünmüş madde içeriği) akım üretmek için yeterli olduğu durumlarda herhangi bir kimyasal madde ilavesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu proseste çözünmüş madde içeriğine bağlı olarak minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan bu çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır (Mollah vd., 2001).

Yukarıda sıralanan avantajları nedeniyle elektrokoagülasyon prosesi, son yıllarda, endüstriyel atıksulardan renk, organik madde, yağ ve gres ve çeşitli inorganik kirleticilerin gideriminde diğer fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlere alternatif bir uygulama olarak gösterilmektedir. Literatürde, elektrokoagülasyon prosesiyle ağır metal gideriminin gerçekleştirildiği çalışmalar mevcut olmakla birlikte bu araştırmaların çoğu sentetik olarak hazırlanmış numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Juang ve Wang, 2000; Juang ve Lin, 2000; Subbaiah vd., 2002; Lai ve Lin, 2003; Adhaum vd., 2004; Lai ve Lin, 2004; Goa vd., 2005). Bir metalin belirli miktarının distile suda çözülmesi ile hazırlanan bu sentetik numuneler metal son işlemleri endüstrisi faaliyetleri sonucu oluşan atıksu akımlarını temsil edememektedir. Zira atıksular bu banyo reçetelerinde bulunan diğer kimyasal maddeleri de bünyesinde bulundurmaktadırlar. Bazı hallerde, kompleks yapıcı madde örneğinde olduğu gibi, bu kimyasal maddeler arıtma uygulamasını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle elektrokoagülasyon uygulamasının gerçek atıksu örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmesi maksimum giderme verimlerinin elde edileceği optimum işletme koşullarının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuları temsil etmek üzere bir asidik nikel çinko kaplama banyosundan alınan numuneler, paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamasına tabi tutularak söz konusu prosesin uygulanabilirliği ve bu uygulamada önemli işletme parametrelerinden olan

elektrolit konsantrasyonunun, başlangıç pH sınırı ve akım yoğunluğunun gerek organik madde gerekse nikel ve çinko giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Materyal ve metot

Asidik nikel ve çinko kaplama banyo numunesi

Deneysel çalışmada kullanılan numune asidik nikel ve çinko kaplama işleminin gerçekleştirildiği bir fabrikadan temin edilmiştir. Potasyum klorür mevcudiyetinde nikel, çinko, kompleks yapıcı madde ve parlaticı, taşıyıcı vb. diğer banyo yardımcıları içeren banyonun kaplama uygulaması dökülmesi esnasında kaynak bazında alınan numune ve bu işlemi takip eden durulama adımlarını da karakterize etmek üzere 1/100 oranında distile su ile seyreltilmiştir. Bu banyo bünyesinde bulunan organik kompleks yapıcı madde sadece çözeltideki nikel ile kaplama prosesindeki tüm adımlardan kaynaklanan atıksuları karakterize etmek üzere hazırlanan kompozit numunenin karakteri Tablo 1'de verilmiştir. Banyonun hazırlanışında kullanılan organik kompleks yapıcı madde sadece nikeli kompleks olarak bağlamakta çinkoyla ise herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamaktadır.

Tablo 1. Kompozit numune karakteri

	Birim	Konsantrasyon
pH	-	6.78-7.02
TOK	mg/L	173-207
KOİ	mg/L	440-490
Nikel	mg/L	275-291
Çinko	mg/L	226-236
Klorür	mg/L	1350-1480

Elektrokoagülasyon ünitesi

Elektrokoagülasyon deneyleri 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemedir yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülatörde gerçekleştirilmiştir. Altı adet paralel bağlı elektrot reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup; tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Elektrod materyali olarak her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm² aktif yüzey alanına sahip 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kul-

lanılmıştır. Elektrokoagülatörde akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır.

Deneylerin yürütülüşü

Kompozit numune, pH'ı istenilen başlangıç değerine ayarlandıktan sonra, reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra elektrokoagülatör çalıştırılmıştır. Organik madde ve metal giderim verimlerini zamana bağlı olarak belirlemek amacıyla reaktörden 0-120 dakikalık zaman diliminde numuneler alınmıştır. Zamana bağlı alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve bu adımı takiben hemen süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işleminde Sartorius AG marka 0.45 µm gözenek çapındaki selüloz asetat filtreler ve Millipore süzme düzeneği kullanılmıştır.

Analiz yöntemleri

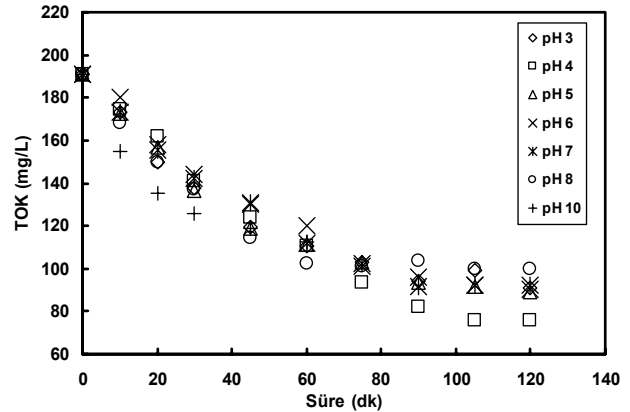
Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. Başlangıç pH'sının istenilen değere getirilmesi için asit gerekli olduğunda HCl (0.1N), baz gerekli olduğunda ise; banyo reçetesi potasyum tuzları içerdiğinden, kompozisyonunun değiştirilmemesi amacıyla; KOH (0.1 N), kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VPCN model karbon analizörü ve metal ölçümleri ise ATIUNICAM 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 2005). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

DeneySEL sonuçlar

Başlangıç pH'sının etkisi

Kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak elektrokimyasal arıtma uygulamasının gerçekleştirildiği başlangıç pH değeri oldukça önem taşımaktadır. Çelik veya demir elektrotlar kullanılması durumunda uygulamanın gerçekleştirildiği pH değerlerine bağlı olarak giderme mekanizmalarında değişim söz konusu olabilmekte-

dir. Asidik pH'larda ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda oksidasyon ve koagülasyon mekanizmalarının her ikisi ile birlikte kirletici giderimi söz konusu olur iken alkali pH'larda oksidasyon mekanizması etkisini kaybedebilmektedir. Bu nedenle başlangıç pH sınır organik madde ve ağır metal giderme verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen denemelerde klorür konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Klorür konsantrasyonunu sabit tutmak amacıyla başlangıçta kompozit numunenin pH'sı HCl ile 3 e ayarlanmış ve daha sonraki pH ayarlamaları KOH ile yapılmıştır. Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla sabit klorür konsantrasyonunda (1615 mg/L) ve 22 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda başlangıç pH'sı 3 ile 10 arasında bir seri elektrokoagülasyon denemesi gerçekleştirilmiştir (Arslan, 2008). Bu denemelerde zamana bağlı elde edilen TOK, nikel ve çinko giderimleri sırasıyla Şekil 1, 2a ve 2b de gösterilmiştir.



Şekil 1. Başlangıç pH sınırın TOK giderimi üzerine etkisi

Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen TOK giderimleri ve ulaşılan konsantrasyonlar değerlendirildiğinde reaksiyonun ilk 75 dakikasında artan süre ile organik madde gideriminde bir artış meydana geldiği söylenebilmektedir. 75 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde ise organik madde giderim hızı yavaşlamaktadır. 120 dakikaya uzatılmış elektrokoagülasyon uygulamalarında ulaşılan TOK giderimleri ise % 50 mertebesindedir.

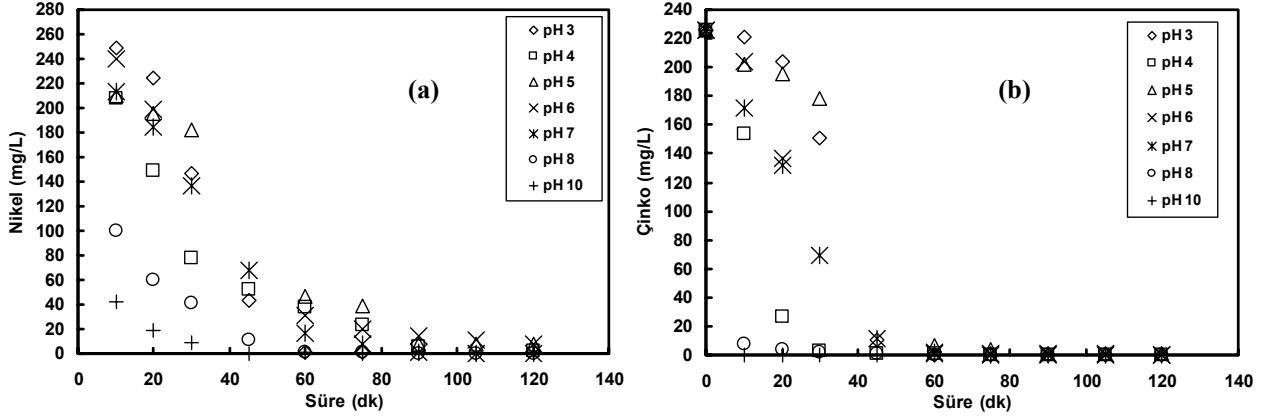
Bu denemelerden elden edilen diğer bir sonuç ise elektrokoagülasyon uygulamasında organik madde giderme veriminin pratik olarak başlangıç pH'sından etkilenmediği şeklindedir.

Başlangıç pH'sının metal arıtımı üzerine etkisi için bir değerlendirme yapıldığında, Şekil 2a ve 2b'den de görüldüğü üzere, nikel ve çinko giderme verimlerinin sırasıyla uygulamanın ilk 60 ve 40 dakikalarında başlangıç pH'sı ile önemli ölçüde değişim gösterdiği söylenebilmektedir. Ancak, metal giderimlerinin ve ölçülen metal konsantrasyonlarının elektrokoagülasyon prosesinde ulaşılan pH'lar ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilmesi daha anlamlı bir yaklaşım olarak görünmektedir. Zira elektrokoagülasyon uygulamasında ağır metal giderim mekanizması metallerin çözünmeyen veya çözünürlüğü çok düşük olan hidroksit tuzlarına dönüşmesi ve katı faz olarak çökmesi esasına dayanmaktadır. Ancak bir metalin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için hidroksil ligandları dışında herhangi bir kompleks yapıcı madde (ligand) ile bağlı olmaması diğer bir ifadeyle serbest formda ve hidroksokompleks bileşikler halinde bulunması gerekmektedir. Materyal ve Metot bölümünde de belirtildiği üzere bu çalışmada kullanılan metal kaplama banyosunun bünyesinde bulunan kompleks yapıcı madde çinko ile herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamaktadır. Bu nedenle kompozit numunenin bünyesinde bulunan çinko metal çözünürlüğünün minimum olduğu pH değeri olarak tanımlanan optimum pH değerine veya bu pH'ya yakın değerlere ulaşıldığında (pH>8) etkin olarak giderilebilmektedir. Söz konusu deney koşullarında çinko konsantrasyonunun 0.5 mg/L'nin altına düşürülmesi için gerekli olan minimum elektrokoagülasyon süresinin 45 dakika olduğu Şekil 2b'den de görülmektedir. Kompleks olarak bağlı nikelin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için ise öncelikle kompleks yapıcı maddenin belirli bir seviyeye kadar arıtımı gerekmektedir. Şekil 1 ve 2a birlikte değerlendirildiğinde, etkin nikel gideriminin TOK konsantrasyonunun 100 mg/L'ler mertebesine düştüğü sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak kompleks yapıcı maddeden kaynaklanan organik maddenin bu seviyelerdeki giderimi nikel konsantrasyonunun 1 mg/L'nin altına düşürülmesi

için yeterli olmamaktadır. Etkin nikel giderimi için TOK konsantrasyonunun 100 mg/L indirilmesiyle birlikte çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 üzerinde olması da gerekmektedir. TOK konsantrasyonunun 100 mg/L civarında olduğu ancak çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 altında kaldığı koşullarda (örnek: 60 dakikadaki sonuçlar) nikel konsantrasyonlarının 10 mg/L'ler mertebesine düşmüş olması bu sonucu desteklemektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile TOK konsantrasyonunun 100 mg/L ye indiği süre sonunda kompleks yapıcı maddenin nikel ile yaptığı kompleks türün bozunduğu ve nikelin hidroksit olarak çökebilecek forma dönüştüğü söylenebilmektedir.

Başlangıç pH'sının etkisini saptamak için yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinin sonunda oluşan çamur miktarları ve ulaşılan pH lar baz alınarak organik madde ve metal giderim mekanizmasını belirlemek amacıyla bir seri koagülasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde elektrokoagülasyon uygulamasındaki durumu karakterize etmek amacıyla koagülan olarak FeCl₃ kullanılmıştır. FeCl₃ dozajları elektrokoagülasyon uygulaması sonunda oluşan çamurdaki demir miktarına eşdeğer olacak şekilde yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2 den de görüleceği üzere koagülasyon uygulamalarında TOK giderimleri % 37 ile sınırlı kalmıştır. Oysa elektrokoagülasyon denemeleri sonunda % 57'lere varan daha yüksek TOK giderimleri elde edilmiştir. pH 7.992da yürütülen koagülasyon denemesinde elde edilen TOK giderimi (% 35), başlangıç pH'sı 6'da yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının 60. dakikasında (ulaşılan pH 7.94) % 10 daha düşüktür. 75 dakikada ölçülen de ise % 17 ilave TOK giderimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyonun 75. dakikasında ulaşılan pH 9.94 tür ve pH 9.92 deki koagülasyon deneyi TOK sonucuyla karşılaştırma yapmaya imkan tanımaktadır. Elektrokoagülasyon denemesinin 60 ve 75 dakikasında oluşan çamur miktarlarının koagülasyonkilerden çok daha düşük olduğu düşünüldüğünde ilave organik madde giderimlerinin adsorpsiyon ve flok içinde tutulma mekanizması dışındaki bir giderim ile sağlandığı söylenebilmektedir.



Şekil 2. Başlangıç pH'nin nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

Tablo 2. Koagülasyon uygulamaları sonuçları

Çöktürme pH'sı	TOK		Çinko		Nikel		AKM (mg/L)
	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	
6.97*	206*	-	226*	-	288*	-	-
7.99	133	35	5.66	97	1.2	100	13220
9.92	129	37	0.3	100	0.7	100	12110
11.71	174	16	0.21	100	0.1	100	13500
11.58	161	22	0.17	100	0.2	100	12910

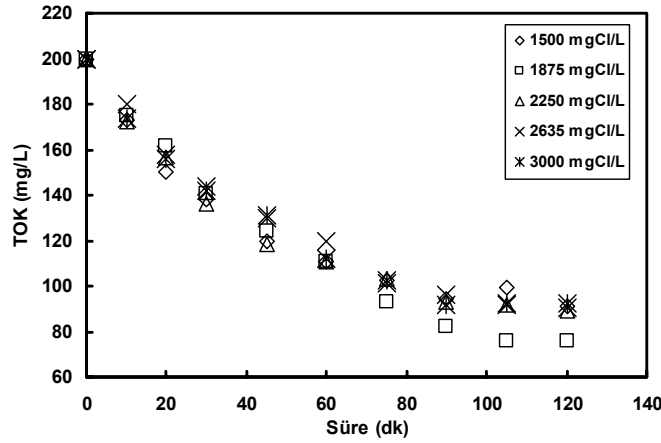
* Kompozit numune karakteri

Bu mekanizmanın ise oksidasyon olduğu düşünülmektedir. Alkali pH'larda klorürün oksidasyon gücünü kaybetmesi nedeniyle elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH'sı 6'daki) pH 10.5'e ulaştığında ilave TOK gideriminin olmaması da bu görüşü desteklemektedir.

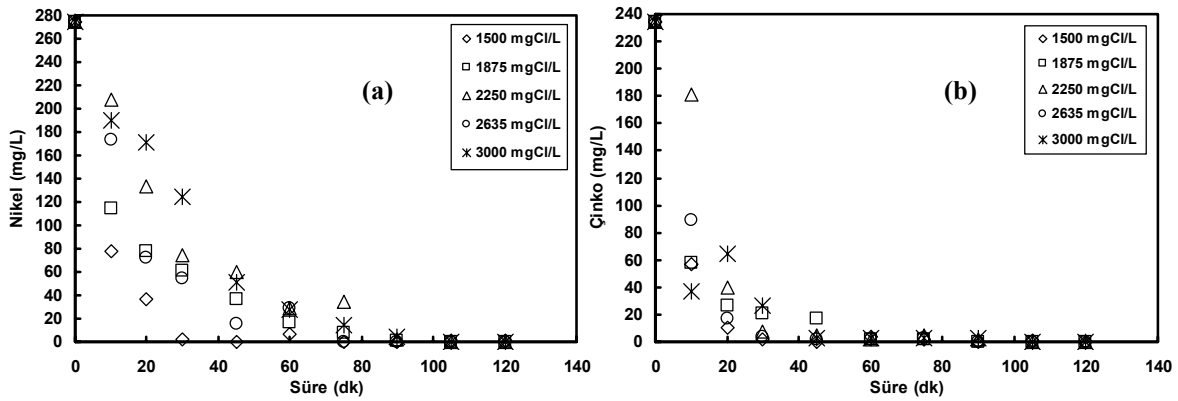
Koagülasyon-flokülasyon denemelerinde pH 7.99 ve 9.92'de nikel konsantrasyonları sırasıyla 1.2 ve 0.7 mg/L olarak ölçülmüştür. Oysa elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH sı 6) pH 7.94 ve 9.54'e ulaştığında ölçülen nikel konsantrasyonları sırasıyla 23 ve 4 mg/L'dir. KOH ile yürütülen hidroksit çöktürmesinde ise pH 8'de nikel konsantrasyonu 173 mg/L pH ise 51 mg/L olarak ölçülmüştür (Arslan, 2008). Tüm deney verileri karşılaştırıldığında, nikel giderim mekanizmasının sadece hidroksit çöktürmesi olmadığı adsorpsiyon ve/veya flok içinde tutulmayla da bir miktar giderimin gerçekleştiği görüşüne varılmaktadır. En yüksek Fe(OH)₃ floklarının mevcut olduğu koagülasyon denemelerinde en yüksek nikel giderimlerinin elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.

Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda elektrokoagülasyon uygulaması esnasında klor (Cl₂) ve hipoklorit (OCI⁻) oluşumu söz konusu olmaktadır. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda NaCl ün sadece yeterli akımı sağlamak için gerekli olan iletkenliği artırmadığı aynı zamanda asidik koşullarda oksidan oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda oksidan oluşumu nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinde hem oksidasyon-redüksiyon hem de koagülasyon mekanizmalarının her ikisi de organik madde gideriminde etkili olduğu sonucu önem kazanmıştır. Ancak oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH 11'den küçük değerlerde yürütülmesi gerekmektedir. Zira pH 11'in üzerindeki değerlerde OCI₃⁻ ve OCI₄⁻ iyonlarının oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenle elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi başlangıç pH sı 6'da belirlenmiştir.



Şekil 3. Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun TOK gideriminde etkisi



Şekil 4. Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisi 22 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda ve başlangıç pH'sı 6'da kompozit numuneye NaCl ilaveleri yapılarak araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda kompozit numunedeki toplam klorür konsantrasyonu 1500 g/L'den (numunedeki orijinal klorür ve pH ayarı için kullanılan HCl den gelen klorürün toplamı) 3000 mg/L'ye kadar artırılmıştır. Bu denemelerde elde edilen TOK, nikel ve çinko giderimleri sırasıyla Şekil 3, 4a ve 4b'de gösterilmiştir.

Klorür konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı elektrokoagülasyon denemelerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK giderimleri incelendiğinde (Şekil 3) 75 dakikaya kadar artan sürelerde organik madde gideriminde artış meydana geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 3000 mg/L konsantrasyonuna kadar artan klorür dozaj-

larında TOK gideriminde belirgin bir iyileşmenin olmadığı görülmektedir. Bu deneysel çalışma verilerinden, denemelerin yürütüldüğü reaksiyon koşullarında, kompozit numunenin bünyesinde bulunan klorür miktarının elektrokoagülasyon uygulaması için yeterli olduğu ve elektrolit konsantrasyonunu artırmak için dışarıdan klorür ilavesine gerek olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Klorür konsantrasyonundaki artışın nikel giderimleri üzerine etkisi yine ulaşılan pH ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilmektedir. TOK konsantrasyonlarının 100 mg/L'nin altına indiği ve ulaşılan çözelti pH'larının 10.5 dan yüksek olduğu sürelerde nikel konsantrasyonları 1 mg/L'den küçük değerler olarak ölçülmüştür (bkz Şekil 4a). Bu deneysel çalışmada kompozit numunenin orijinal klorür konsantrasyonunda (1500 mg/L) yürütülen uygulamada

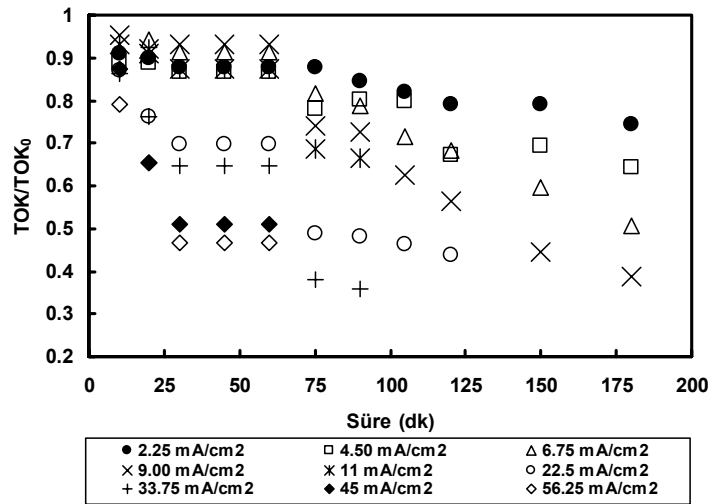
zamana bağlı en yüksek nikel giderimleri elde edilmiştir. Aynı zaman diliminde, klorür konsantrasyonunun nikel giderimi üzerine etkisini belirlemek üzere gerçekleştirilen diğer denemelere göre, daha yüksek giderme verimlerinin elde edilmesi proses esnasındaki pH değişimleri ile izah edilebilmektedir. Zira 1500 mg/L klorür konsantrasyonu ile yürütülen elektrokoagülasyon denemesinde hızlı bir pH değişimi tespit edilmiştir. Örneğin ilk 30 dakikalık zaman dilimi sonunda diğer denemelerde ulaşılan pH'lar 6.6-6.9 civarında kalırken 1500 mg/L klorür konsantrasyonlu denemede 11.7 olarak belirlenmiştir (Arslan, 2008). Bu denemelerde de yine etkin çinko giderimleri elde edilmiştir (bkz Şekil 4b).

Akım yoğunluğunun etkisi

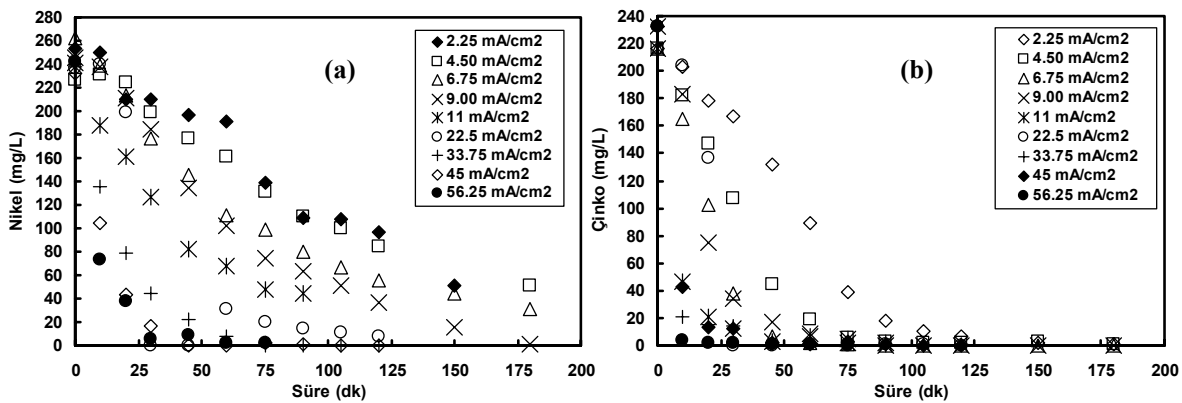
Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışma kompozit numunenin orijinal klorür

konsantrasyonunda (1500 mg/L) ve başlangıç pH'sı 6'da 2.25 mA/cm² ile 56.25 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen normalize TOK değerleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Bu denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen nikel ve çinko giderimleri ise sırasıyla Şekil 6a ve 6b de verilmiştir.

Elektrokoagülasyon uygulamasının yürütüldüğü 2.25 ile 56.25 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde artan akım yoğunluğu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği Şekil 5'ten de görülmektedir. Bununla birlikte 2.25 ile 11 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında çok daha düşük TOK giderim verimlerine ulaşıldığından 22 mA/cm²'nin akım yoğunluğu organik madde giderme verimi açısından optimum olarak görünmektedir.



Şekil 5. Akım yoğunluğunun TOK giderimi üzerine etkisi



Şekil 6. Akım yoğunluğunun nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

75 dakika elektrokoagülasyon uygulaması sonunda 22 mA/cm^2 'ye kadar denenen tüm akım yoğunluklarında TOK giderimlerinin % 25 ile sınırlı kalması, 22 mA/cm^2 'de % 50'ye yakın TOK gideriminin elde edilmiş olması bu seçimi desteklemektedir. 22 mA/cm^2 üzerindeki akım yoğunluklarında ($33.75- 56.25 \text{ mA/cm}^2$) aynı seviyedeki (% 50) TOK giderme verimlerine daha kısa sürede (60 dakika) ulaşılmış olmakla birlikte uzatılan reaksiyon sürelerinde aşırı ısınmanın neden olduğu buharlaşmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda yüksek akım yoğunlukları oluşan çamur miktarında önemli artışlara neden olmuştur (Arslan, 2008). Bu denemelerden elde edilen çinko giderimleri değerlendirildiğinde hidroksit olarak çökmesi için gereken pH değerine ulaşıldığında çinkonun etkin bir şekilde arıtıldığı ve akım yoğunluğundaki artışın giderme verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 6b' den de görülmektedir. Diğer taraftan akım yoğunluğunun nikel giderme verimi üzerinde etkili olduğu söylenebilmektedir. Artan akım yoğunluğu ile nikel gideriminde bir iyileşme olduğu Şekil 6a'dan görülmektedir. Bununla birlikte 22 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar denen tüm akım yoğunluklarında hem ulaşılan pH değerleri (pH <8) hem de TOK konsantrasyonları nikelin etkin giderimi için yetersiz kalmıştır. Nikel giderimi için bu husus dikkate alındığında ve TOK giderimi için yukarıda yapılan değerlendirmeler ışığında 22 mA/cm^2 'nin incelenen atıksuyun çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında en uygun akım yoğunluğu olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar

Çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yönteminin metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksularına uygulanabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada önemli işletme parametrelerinden başlangıç pH'sı, elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçları elektrokoagülasyon prosesinin uygun işletme koşullarında yürütülmesi durumunda söz konusu atıksulardan etkin (% 100) nikel ve çinko giderimlerinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu proses ile optimum işletme koşullarında

(akım yoğunluğu: 22 mA/cm^2 ; başlangıç pH: 6; numunenin kendi bünyesindeki çözünmüş madde konsantrasyonunda) TOK konsantrasyonu % 50 giderme verimi ile 100 mg/L civarına düşürülmüştür. Elde edilen bu deneysel çalışma sonuçları elektrokoagülasyon prosesinin kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında hem ağır metal hem de organik madde giderimleri açısından oldukça etkin bir arıtma yöntemi olacağını ortaya koymuştur.

Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., ve Belgaied, J. E. (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by electrocoagulation, *J. Haz. Mat.*, **B112**, 207-213.
- APHA (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arslan, T. (2008). Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Ocak 2008.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F. ve Chen, G. (2005). Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, *Sep. Pur. Tech.*, **43**, 117–123.
- ISO (1986). Water quality determination of the chemical oxygen demand, Ref. No. ISO 6060-1986.
- Juang R.-S. ve Wang S.-W. (2000). Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions, PII: S0043-1354, 00061-0.
- Juang, R.-S. ve Lin, L.-C. (2000). Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator, *J. Membrane Sci.*, **171**, 19–29.
- Kabdaşlı, N. I. (1990). Kompleks olarak bağlı metal-lerin hidroksit çöktürmesi ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Ocak 1990.
- Lai, C. L. ve Lin, S. H. (2003). Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng. Journal*, **95**, 205-211.
- Lai, C. L. ve Lin, S. H. (2004). Treatment of Chemical Mechanical Polishing wastewater by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics, *Chemosphere*, **54**, 235-242.

- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. ve Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications, *J. Haz. Mat.*, **B84**, 29-41.
- Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K. ve Das, R. P. (2002). Electrochemical precipitation of nickel hydroxide, *J. Power Sources*, **112**, 562–569.
- Tünay, O. ve Kabdaşlı, N. I. (1994). Hydroxide precipitation of complexed metals, *Wat. Res.*, **28**, 2117-2124.
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. I. ve Taşlı, R. (1994). Pretreatment of complexed metal wastewaters, *Wat. Sci. & Tech.*, **29** (9), 265-275.
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. I., ve Hung, Y. (2004). Metal finishing industry in handbook of industrial hazardous waste treatment, Marcel Dekker Inc., 2nd ed., Revised and Expanded, Editors: Wang, L. K., Hung, Y., Lo, H. H., ve Yapijakis, C. (ISBN 0-8247-4114-5).
- USEPA (1982). Development document for effluent limitations guidelines and standards for the metal finishing, point source category, EPA/440/1-82/091-b.
- USEPA, (1990) Guides to pollution prevention, the fabricated metal products industry, EPA/625/7-90/006.

Köyceğiz – Dalyan Lagünü su kalitesi modellemesinde tuzluluk simülasyonları

Alpaslan EKDAL*, Ayşegül TANIK

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, ülkemizin oldukça önemli ve hassas ekosistemlerinden biri olan Köyceğiz – Dalyan Lagünü'nün sürdürülebilir yönetimi için, karar vericilere gerekli bilgilerin oluşturulması aşamasında kullanılan karar destek sistemi araçlarından biri olan, su kalitesi modellemesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Teşkilatı tarafından geliştirilen ve 20 yılı aşkın bir süredir su kalitesi modelleme çalışmalarında kullanılan Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) adlı program seçilmiştir. Su kalitesi modelleme çalışmalarında su ortamında maddenin taşınımının sağlanabilmesi için bu modele akımların tanımlanması gerekmektedir. WASP modeline tanımlanan akımların analizi ve kontrolü için de tuzluluk simülasyonları yapılmıştır. Tuzluluk simülasyonlarında elde edilen model sonuçları daha önce bölgede gerçekleştirilmiş olan izleme çalışmalarında ölçülen tuzluluk konsantrasyonları ile karşılaştırılarak model kalibre edilmiştir. Model kalibrasyonu yatay ve düşey Eddy difüzyon katsayıları değiştirilerek sağlanmıştır. Model sonuçlarına göre sistemde iki tabakalı bir akımın olduğu anlaşılmıştır. Akdeniz sınır koşulundan gelen suyun Köyceğiz Gölü sınır koşulunun olduğu bölgede etkisinin az olduğu sonuçlardan görülmüştür. Köyceğiz Gölü sınır koşulundan uzaklaştıkça Akdeniz suyunun etkisinin özellikle de alt tabaka akımlarında yıl boyunca etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Ancak, kış aylarında üst tabaka akımlarındaki tuzluluk konsantrasyonu model tarafından 10 ppt'den daha düşük olarak tahmin edilmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlardan, kış döneminde Köyceğiz Gölü'nden sisteme giren suyun üst tabaka üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Tuzluluk simülasyonları modele tanımlanan akımların su kalitesi modelleme çalışmalarının gerçekleştirilmesi için yeterli doğrulukta olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Köyceğiz–Dalyan Lagünü, su kalitesi modelleme, Water Quality Analysis Simulation Program (WASP), tuzluluk simülasyonu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Alpaslan EKDAL. aekdal@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Water quality modeling of Köyceğiz – Dalyan Lagoon " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 30.01.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.03.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Salinity simulations in the water quality modeling of Köyceğiz-Dalyan Lagoon

Extended abstract

The human activities on coastal ecosystems started to cause severe environmental problems in the last few decades. Therefore, deterioration of these sensitive water resources, which have high economic importance, has become a major environmental concern.

The fast and recent advances in computer technology provided mathematical models to be utilized in the remediation of pollution problems and in understanding how the environment works as a unit. Mathematical models are useful tools, not only for saving time and money, but also for solving ecological problems and for helping the selection of an appropriate management alternative for sustainable management. Therefore, using models has a broader function and they help the users to visualize the problems in detail.

Coastal lagoons act as an interface between the terrestrial and marine environments, therefore, they are affected both by continental and marine influences. Phosphorous and nitrogen loadings have a major impact on the water quality of such sensitive and vulnerable water bodies; thus, control of eutrophication is one of the major problems faced by those responsible of the sustainable development and management of these ecosystems that requires the use of such models to foresee the future status of such natural resources and sensitive water bodies.

In the study, the main objective is application and adaptation of a complex water quality model to a selected complex pilot area, and preparing a guideline for the future water quality modeling studies in such complex systems by emphasizing the difficulties faced in developing countries such as Turkey.

Köyceğiz – Dalyan Lagoon, selected as the area of interest, is one of the most important and sensitive ecosystems in Turkey. The lagoon is located in the southwest of Turkey within the boundaries of Muğla Province along the Mediterranean Sea coast. Two drainage systems comprise the lagoon system. The first drainage system consists of the Köyceğiz Lake, whereas the second one consists of Dalyan Channel Network, Alagöl Lake, Sülüngür Lake and İztuzu

Lake. The Köyceğiz Lake is connected to the Mediterranean Sea via the lagoon and its branches. Water Quality Analysis Simulation Program (WASP), which is developed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA), was selected as the appropriate model to be implemented to Köyceğiz – Dalyan Lagoon for the study. WASP helps users to interpret and predict water quality responses to natural phenomena and man-made pollution for various pollution management decisions. The model has especially been applied to many water bodies in the USA.

In order to provide the transport of materials in water quality modeling studies, flows and exchanges must be defined to the model. The flows and exchanges, are defined to the model with the data estimated during earlier studies conducted at the same study area. Salinity simulations were conducted for analyzing the flows and exchanges defined to the model. The simulation results were compared with the salinity data collected during the previous field studies conducted in the selected area of interest. The model was calibrated by changing horizontal and vertical eddy diffusion coefficients. 60 salinity simulations were conducted to get the best salinity calibration fit.

According to the salinity simulation results, for the segments which represent the Köyceğiz Lake boundary condition, it is observed that this part of the lagoon is under the continuous effect of the lake. On the other hand, when the salinity simulation results of the other selected segments are analyzed, the predicted concentrations for the segments which represent the bottom layers are always higher than 10 ppt which indicates the dominant effect of the Mediterranean Sea in these parts. However, the predicted salinity concentrations of the segments which represent the upper layers are sometimes lower than 10 ppt during the winter months which lead to the conclusion that Köyceğiz Lake is dominant for this time of the year. The salinity simulation results confirmed that there is a dual layer flow except for the Köyceğiz Lake boundary condition. In general, the simulation results indicate that the flow rates, pathways, exchanges and exchange coefficients are estimated satisfactorily to run the water quality simulations.

Keywords: Köyceğiz–Dalyan Lagoon, water quality modeling, Water Quality Analysis Simulation Program (WASP), salinity simulations.

Giriş

Temiz su kaynakları; içme suyu, sulama, endüstriyel, ulaşım, rekreasyon, balıkçılık vb. farklı yararlı kullanım amaçları için oldukça önem taşımaktadır (Carpenter vd., 1998). Son yıllarda alıcı ortamlara giren kirletici miktarları oldukça artmış ve birçok nehir, göl ve kıyı sularının su kalitelerinin bozulmasına neden olmuştur. Su kaynaklarının kalitesinde meydana gelen bu bozulmalar; doğal sistemlerin, içerisinde bulunan türlerin ve bunların hayatımıza sağladıkları kolaylıkların kaybı olarak da düşünülebilmektedir (EPA, 1996; Postel ve Carpenter, 1997). Ötrofikasyon ve oksijen tüketimi yüzeysel suların kalitesinin bozulmasına neden olan en önemli problemlerdendir. Nütrient (besi maddeleri) girişleri nedeniyle çözülmüş oksijenin azalması ve istenmeyen sucül çoğalmanın hızlanması önemli yüzeysel su kalitesi sorunlarına yol açmaktadır (Erturk vd., 2004). Birçok su ortamında ötrofikasyon azot ve fosfor girişine bağlıdır (Vollenweider, 1968). Bazı kıyı alanlarında ise sistemin jeomorfolojisi, gel-git dalgalarının şekli, sistemin ortalama su derinliği gibi yersel doğal özellikler nedeniyle organik maddenin mineralizasyonu artmakta ve oksijen konsantrasyonu azalarak ötrofikasyon meydana gelmektedir (de Jonge vd., 2002). Doğal ötrofikasyon yanında, insan faaliyetleri sonucu noktasal ve yayılı kaynaklardan gelen nütrient yükleri nedeniyle de ötrofikasyon meydana gelmektedir. Nütrientler, özellikle tarım alanlarında kullanılan kimyevi ve hayvan gübrelerinden, orman ve kentsel alanlardan gelen yüzeysel akışlardan, atıksu çıkış sularından ve atmosferik birikimden kaynaklanmaktadır (Carpenter vd., 1998; de Jonge vd., 2002; Erturk vd., 2004; Nijboer ve Verdonschot, 2004). Çoğu kez noktasal kaynaklar kontrol altına alındığından, yayılı kaynaklardan gelen nütrientlerin katkısı daha önemli hale gelmektedir (Carpenter vd., 1998; de Jonge vd., 2002; Mainstone ve Parr, 2002).

Ötrofikasyon, haliçlerde ve kıyı sularında da oldukça yaygındır ve hızla genişlemektedir (NRC, 1993; Nixon 1995). Çoğu haliçler ve kıyı ekosistemlerinde azot birincil üretim için

kısıtlayıcı madde olup ötrofikasyona yol açmaktadır (Howarth, 1988; NRC, 1993; Howarth vd., 1996; Nixon vd., 1996). Her ne kadar çoğu haliç ve kıyı sularında ötrofikasyona sebep olan ana etken azot olsa da, fosfor da kıyı ötrofikasyonuna neden olan maddelerden biri olarak tanımlanmaktadır. Bazı kıyı ekosistemlerinde ise birincil üretimi kontrol eden madde olarak fosfor görülmektedir (Carpenter vd., 1998).

Su kaynakları yönetiminde karar verme sürecinin bir bileşeni olarak yer olan matematik modelleme, 1960'ların sonlarından bu yana çevre bilimlerinde bir araç olarak kullanılmaktadır. Modeller, kirliliğin nedenleri ve etkileri arasındaki ilişkilerin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, ötrofikasyonun sucül ekosistemler üzerindeki etkilerinin öngörülebilmesi için modellere ihtiyaç duyulmaktadır (Nijboer ve Verdonschot, 2004). Modellerin en büyük avantajları ise gelecek için senaryolar oluşturulmasına izin vermeleridir (Erturk vd., 2004). Ayrıca, modeller daha objektif ve güvenilir değerlendirmeler yapma ve öngörülerde bulunma seçeneği sunduklarından dolayı da oldukça yararlıdırlar (Gertsev ve Gertseva, 2004).

Bu çalışmada, ülkemizin oldukça önemli ve hassas ekosistemlerinden biri olan Köyceğiz – Dalyan Lagünü'nün sürdürülebilir yönetiminin sağlanabilmesi amacıyla, karar vericiler için gerekli bilgilerin oluşturulması aşamasında kullanılabilen karar destek sistemi araçlarından biri olan, su kalitesi modellemesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın yürütülmesi için Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Teşkilatı tarafından geliştirilen ve 20 yılı aşkın bir süredir su kalitesi modelleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) adlı program seçilmiştir. Modelle ilgili detaylar Wool vd. (2001)'de verilmektedir. Su kalitesi modelleme çalışmalarında su ortamında maddenin taşınımının sağlanabilmesi için modele akımların mutlaka tanımlanması gerekmektedir. WASP modeline tanımlanan akımların analizi

ve kontrolü için tuzluluk simülasyonları yapılmış ve sonuçları bu makalede sunulmuştur.

Gerçekleştirilen çalışma, Türkiye’de WASP modelinin lagünlere uygulandığı öncül araştırmalardan olup, gelecekte WASP modelinin uygulanacağı benzer çalışmalara bir temel oluşturma ve kılavuzluk etme özelliğini taşımaktadır.

Çalışma alanı

Çalışma alanı olarak seçilen Köyceğiz-Dalyan Lagünü, Türkiye’nin güneybatısında Muğla ili sınırları içerisinde, Akdeniz kıyısında yer almakta ve konumu Şekil 1’de verilmektedir. Köyceğiz-Dalyan Lagün Havzası, yaklaşık olarak 1200 km²’lik bir alana sahip olup bunun yaklaşık olarak 130 km²’sini Dalyan alt havzası oluşturmaktadır. Lagün sistemi iki drenaj alanından meydana gelmektedir. Birinci drenaj alanını Köyceğiz Gölü oluştururken, ikincisini Dalyan Kanal Ağı, Alagöl, Sülüngür Gölü ve İztuzu Gölü oluşturmaktadır. Köyceğiz Gölü, lagün ve kanal ağları üzerinden Akdeniz’e bağlanmaktadır. Köyceğiz-Dalyan Lagünü oldukça karmaşık ve dinamik bir yapıya sahip olduğundan, hidrodinamik ve ekolojik özellikler konumsal ve zamansal olarak değişmektedir. Havzanın bir kısmı eşsiz ve yüksek tür çeşitliliğine sahip ekosistemi nedeniyle “Özel Çevre Koruma Bölgesi” olarak ilan edilmiştir.

Havzada yer alan İztuzu Kumsalı, nesli tükenme tehlikesi geçirmekte olan *Caretta caretta* deniz kaplumbağalarının yumurtalarını bıraktığı nadir alanlardan biri olma özelliğini taşımaktadır.

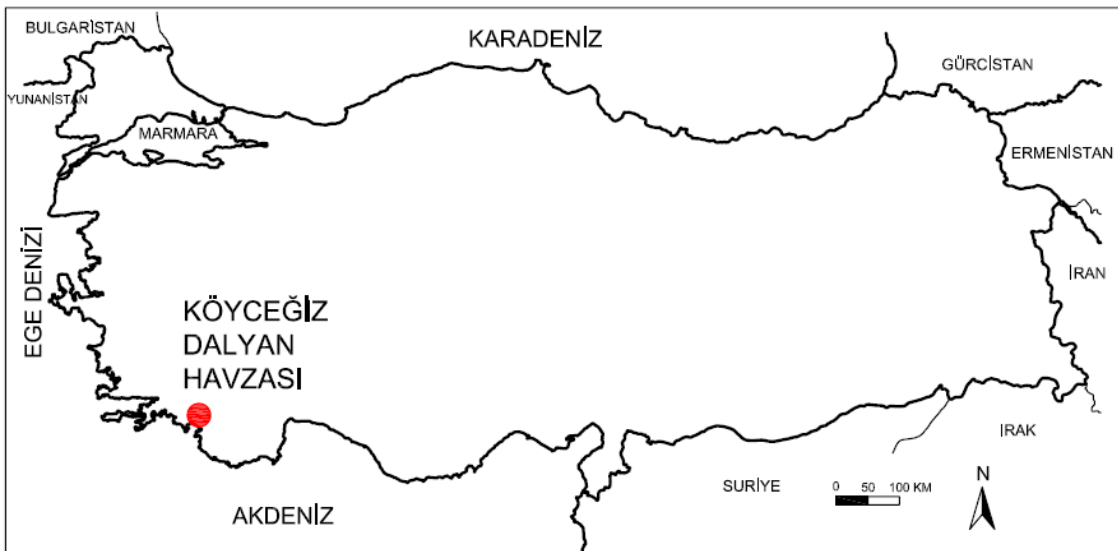
Su kalitesi modelleme

Model seçimi

Köyceğiz-Dalyan Lagünü’nün karmaşık ve dinamik yapısı göz önünde bulundurulduğunda kullanılacak modelin aşağıda sıralanan özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Model, sınır koşullarını karakterize eden bileşenleri içermelidir.
- Model hesap ağı, lagün geometrisini temsil edebilmelidir.
- Model, lagündeki taşınım mekanizmasını karakterize edebilmelidir.
- Model, simülasyonu yapılacak kimyasal ve biyokimyasal süreçlerin reaksiyon kinetiklerini ve ilgili su kalitesi/ekosistem bileşenlerini içermelidir.

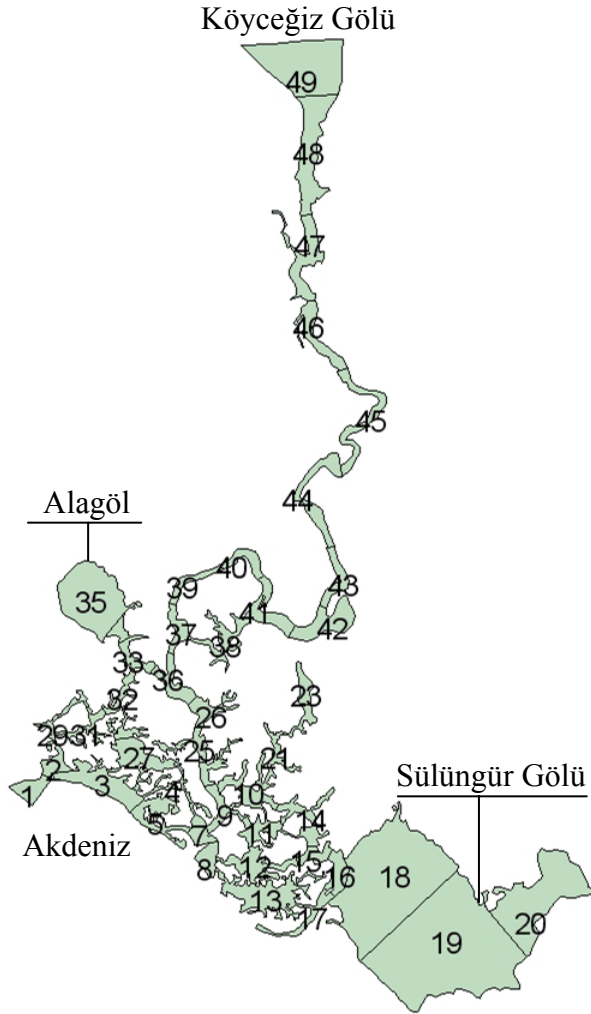
Yukarıda sıralanan özellikler dikkate alınarak yapılan literatür taraması sonucunda, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Teşkilatı tarafından geliştirilen Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) adlı program çalışma alanı için en uygun model olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Köyceğiz – Dalyan Lagünü Havzası ’nın konumu

Model ağının oluşturulması

Bir su ortamının fiziksel konfigürasyonu model ağı veya segmentler tarafından temsil edilmektedir. Bu çalışma kapsamında Köyceğiz-Dalyan Lagünü'nün WASP ile modellenebilmesi için sistem 49 segmente ayrılmıştır. Sistemde tuzluluk gradyanı sonucu oluşan iki tabakalı akım nedeniyle segmentler düşey doğrultuda üst ve alt tabaka segmentleri olarak ikiye ayrılmıştır. Bu nedenle söz konusu sistem toplamda 98 segment ile temsil edilmiştir. 1 ve 49 arasındaki segmentler üst tabakayı temsil etmektedir. Üst tabakayı temsil eden segment numarasına 49 ilave edildiğinde ise bu tabakanın hemen altında bulunan segmentin numarası hesaplanmaktadır. Sistemin üst tabakasını temsil eden WASP segmentleri Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. WASP segmentleri (Ekdal vd., 2005)

Veri analizi

WASP modelinin girdi dosyalarının oluşturulması için gerekli veriler Köyceğiz – Dalyan Lagünü Havzası'nda daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilmiştir (Gürel, 2000; Adalı, 2004; Gönenç vd., 2004). Toplanan veriler, modelin girdi dosyası biçimine uygun hale getirildikten sonra su kalitesi simülasyonları aşamasına geçilmiştir.

Gürel (2000) tarafından gerçekleştirilen su kalitesi izleme çalışmasında elde edilen verilerden faydalanılarak su kalitesi modelleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Söz konusu izleme çalışmasında 16 istasyondan, iki farklı derinlikten numune alımı gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, WASP modelinin girdi dosyasının oluşturulması sırasında sadece 32 segment için doğrudan başlangıç ve sınır konsantrasyonları tanımlanabilmiştir. Ancak modelin çalıştırılabilmesi için tanımlanmış olan 98 segment için de bu konsantrasyonların girilmiş olması gerekmektedir. Bu nedenle, başlangıç ve sınır konsantrasyonları tanımlanamayan segmentler için izleme çalışmaları sırasında toplanan verilerden faydalanarak interpolasyon yapılmış ve gerekli veriler üretilmiştir.

Dalyan Havzası'ndan gelen karasal kaynaklı kirletici yükler Adalı (2004) tarafından **MO**delling **N**utrient **E**missions in **RI**ver **S**ystems (MONERIS) adlı havza modeli kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerlerden yararlanılarak kirletici yüklerle ilgili veriler WASP modeline girilmiştir. Ancak, MONERIS modeli yükleri toplam azot ve toplam fosfor cinsinden ve ton/yıl biriminde hesaplamaktadır. WASP modeline ise bu verilerin azot türleri ve fosfor türleri olarak girilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, Adalı (2004) tarafından tahmin edilen toplam azot yükleri amonyak azotu, nitrat azotu, organik azot ve detrital azot olarak, toplam fosfor yükleri ise ortofosfat fosforu, organik fosfor ve detrital fosfor olarak dağıtılmıştır. Ayrıca, yükler WASP modelinin ihtiyacına uygun olarak kg/gün birimine çevrilmiştir.

Yüklerin modele girilmesinin ardından sıcaklık fonksiyonları modele tanımlanmıştır. Bu adımı takiben günlük güneş radyasyonu ve rüzgâr hızı verileri modele girilmiştir.

Su kalitesi modelleme çalışmaları için oldukça büyük öneme sahip akım verileri ise daha önce bu bölgede akım verilerinin hesaplanması amacıyla yürütülen çalışmalardan elde edilmiştir (Ertürk, 2002; Ekdal vd., 2003; Gönenç vd., 2004; Ekdal vd., 2005). Akımların modele tanımlanmasının ardından, analizlerinin yapılabilmesi için WASP modeli kullanılarak tuzluluk simülasyonları gerçekleştirilmiştir.

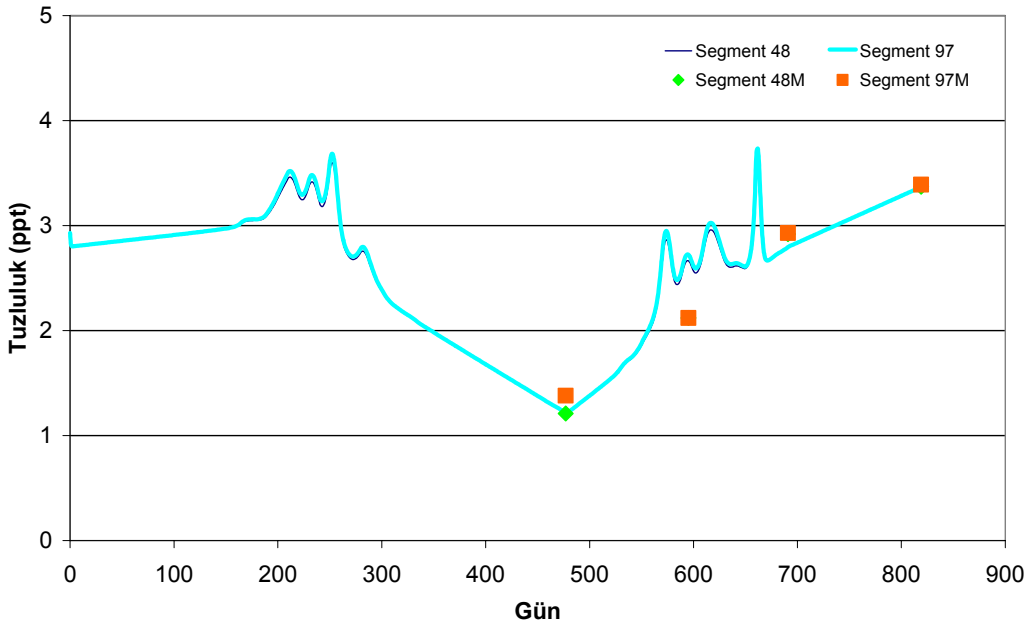
Tuzluluk simülasyonları

Tuzluluk simülasyonları modele tanımlanan akımların analiz edilebilmesi amacıyla yürütülmüş olup model 01.01.1998 ve 30.03.2000 tarihleri arasında çalıştırılmıştır. Simülasyon sonuçları, Gürel (2000) tarafından su kalitesi izleme çalışmaları sırasında elde edilen tuzluluk verileri ile karşılaştırılmıştır. Model, yatay ve düşey Eddy difüzyon katsayılarının değerleri değiştirilerek kalibre edilmiştir. En iyi kalibrasyonun elde edilebilmesi için 60 adet tuzluluk simülasyonu gerçekleştirilmiştir.

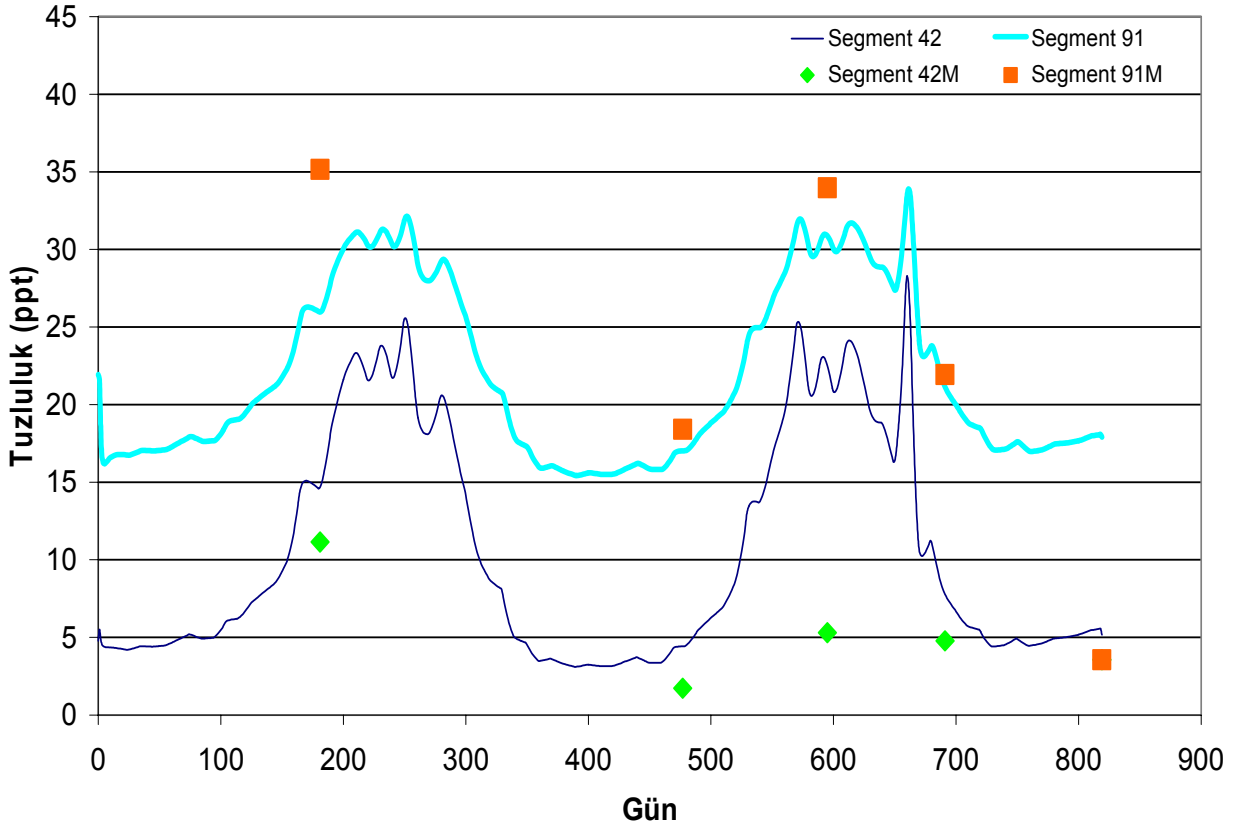
Bu makalede elde edilen en iyi kalibrasyon sonuçları, seçilmiş olan 5 segment için, grafikler halinde verilmiş ve yorumlanmıştır. Grafiklerde eğriler simülasyon sonuçlarını, noktalar ise su kalitesi izleme çalışmaları sırasında ölçülmüş değerleri temsil etmektedir.

Köyceğiz Gölü sınır koşulunu temsil eden Segment 48 ve 97 için en iyi kalibrasyon sonuçlarını gösteren grafik Şekil 3'te verilmektedir. Model, simülasyon süresi boyunca tuzluluk değerlerinin bu segmentler için 1.2 ppt ve 3.6 ppt arasında değişeceğini tahmin etmektedir. Bu segmentler Köyceğiz Gölü sınır koşulunu temsil ettiklerinden, yıl boyunca gölün etkisi altında olmaları beklenmekte ve model sonuçları ile bu teyit edilmektedir.

Şekil 4'ten de görülebileceği gibi Dalyan Kasabası'ndan hemen sonraki üst tabakayı temsil eden Segment 42'ye ait tuzluluk simülasyon sonuçları 3 ppt ve 28 ppt arasında değişmektedir. Model, lagünün bu bölümünde etkili olan sınır koşulunun Köyceğiz Gölü veya Akdeniz olabileceğini tahmin etmektedir. Yaz ve sonbahar aylarında Akdeniz'in baskın olduğu görülürken, yılın geri kalan zamanlarında Köyceğiz Gölü'nün etkili olduğu görülmektedir. Segment 91 için öngörülen tuzluluk değerleri



Şekil 3. Segment 48 ve 97 için elde edilen tuzluluk simülasyon sonuçları ve ölçülmüş değerler



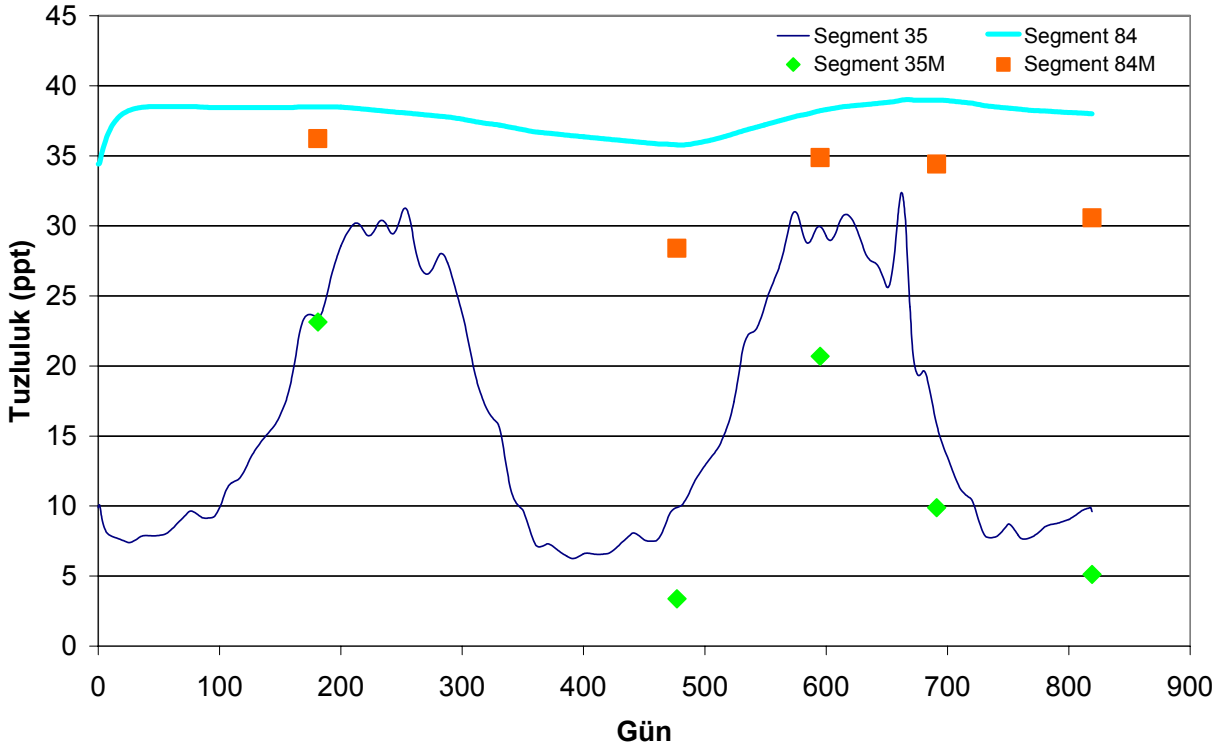
Şekil 4. Segment 42 ve 91 için elde edilen tuzluluk simülasyon sonuçları ve ölçülmüş değerler

15 ppt ve 35 ppt arasında değişmekte olup, bütün yıl boyunca baskın olan sınır koşulunun Akdeniz olduğu anlaşılmaktadır. Tuzluluk ölçüm sonuçları ve Şekil 4'te verilen simülasyon sonuçları incelendiğinde ana kanal boyunca iki tabakalı bir akım olduğu açıkça gözlenmektedir.

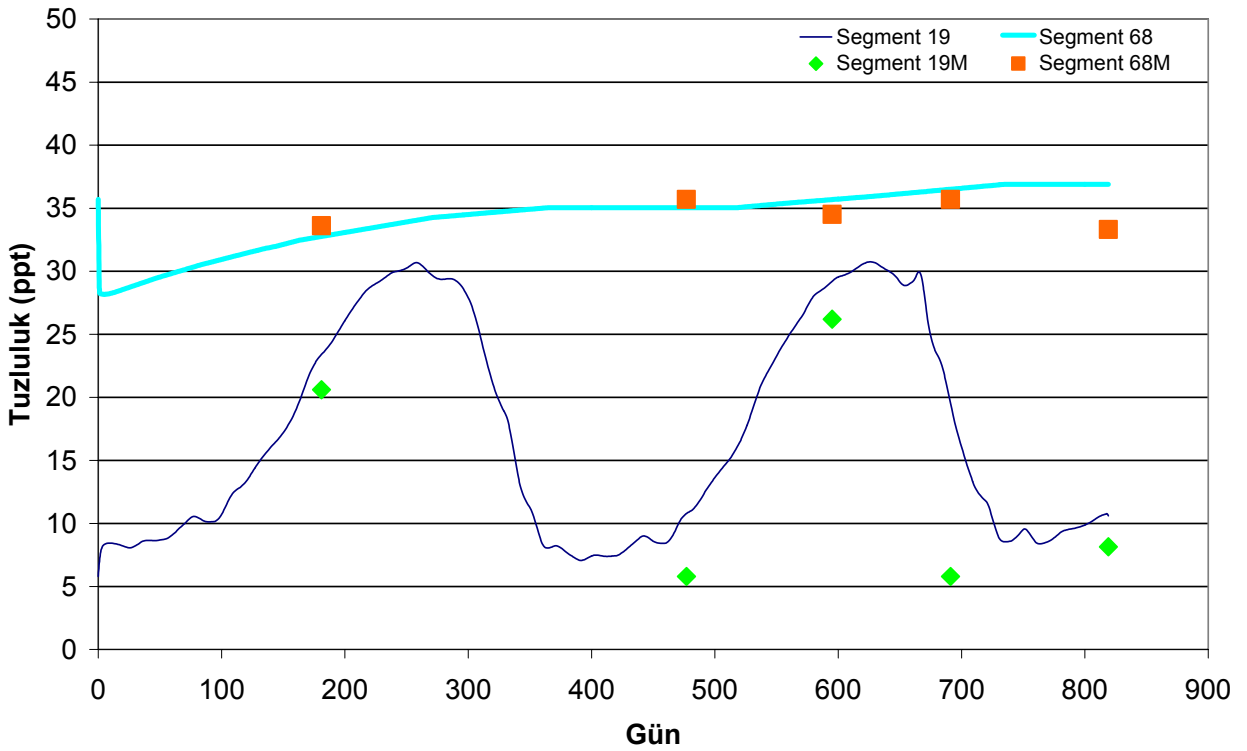
Alagöl'ü temsil eden Segment 35 ve 84'e ait tuzluluk simülasyonu sonuçları Şekil 5'te verilmektedir. Model, üst tabakayı temsil eden Segment 35'e ait değerlerin 6 ppt ve 32 ppt arasında değişebileceğini öngörmektedir. Öngörülen bu tuzluluk konsantrasyonlarının çoğunlukla 10 ppt'den daha büyük olduğu Şekil 5'ten de görülmekte ve Akdeniz sınır koşulunun Köyceğiz Gölü'ne göre daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Alt tabakayı temsil eden Segment 84'e ait sonuçlar incelendiğinde ise konsantrasyonların 35 ppt ve 39 ppt arasında değerler alabileceği görülmektedir. Bu sonuçlar, alt tabakanın yıl boyunca Akdeniz sınır koşulu tarafından etkilendiğini göstermektedir.

Şekil 6'da simülasyon sonuçları verilmekte olan Segment 19 ve 68, Sülüngür Gölü'nün bir kısmını temsil etmektedir. Şekil 6'dan da görülebileceği gibi bu segmentler Alagöl'ü temsil eden Segment 35 ve 84 ile aynı gidişata sahiptirler. Segment 19 için simülasyon sonuçları 7 ppt ve 30 ppt arasında değişirken, Segment 68 için 28 ppt ve 37 ppt arasında değişmektedir. Dolayısıyla, üst tabakayı temsil eden Segment 19'un kısa bir süre için Köyceğiz Gölü etkisi altına girdiği, alt tabakayı temsil eden Segment 68'in ise sürekli olarak Akdeniz etkisi altında kaldığı söylenebilmektedir.

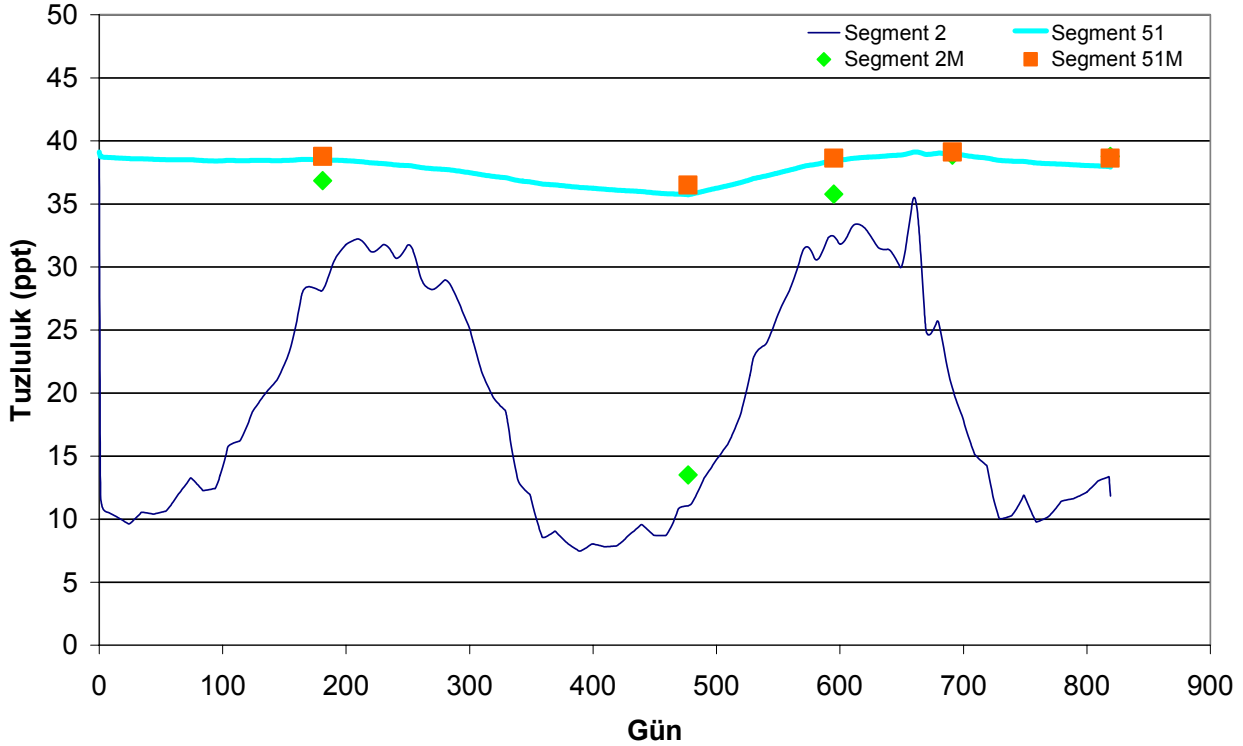
Akdeniz sınır koşulunu temsil eden Segment 2 ve 51'e ait tuzluluk simülasyonu sonuçları Şekil 7'de verilmektedir. Üst tabakayı temsil eden Segment 2 için tahmin edilen tuzluluk değerleri 9 ppt ve 35 ppt arasında değişmektedir. Köyceğiz Gölü'nün bu segment üzerinde kısa bir süre için çok küçük bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5. Segment 35 ve 84 için elde edilen tuzluluk simülasyon sonuçları ve ölçülmüş değerler



Şekil 6. Segment 19 ve 68 için elde edilen tuzluluk simülasyon sonuçları ve ölçülmüş değerler



Şekil 7. Segment 2 ve 51 için elde edilen tuzluluk simülasyon sonuçları ve ölçülmüş değerler

Segment 2 sistemdeki tek çıkış noktası olduğundan dolayı Köyceğiz Gölü'nden gelen akımlar kısa süreli de olsa salınlara neden olmaktadır. Akdeniz sınır koşulunun alt tabakasını temsil eden Segment 51'e ait simülasyon sonuçları ise ölçümlerle uyumludur.

Sonuçlar

Yapılan tuzluluk simülasyonlarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:

- Seçilen segmentlere ait grafiklerdeki simülasyon sonuçları incelendiğinde, çoğu sonucun izleme çalışmalarında ölçülen tuzluluk konsantrasyonları ile uyum içinde olduğu söylenebilmektedir.
- Alagöl'ün üst ve alt tabakalarını temsil etmekte olan Segment 35 ve 84 için öngörülen tuzluluk konsantrasyonları, ölçülmüş değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni, bu iki segmente sadece yatay dispersiyon ile akım girdiği yönünde yapılmış olan kabul ile izah edilebilmektedir.
- Tuzluluk simülasyonları, Köyceğiz Gölü sınır koşulu dışında, iki tabakalı bir akım olduğunu doğrulamaktadır.

- Genel olarak simülasyon sonuçları, modele tanımlanmış olan akımların, akım yollarının ve difüzyon katsayılarının su kalitesi simülasyonlarının gerçekleştirilmesi için yeterli doğrulukta olduğunu göstermektedir.

Kaynaklar

- Adalı, İ. N., (2004). Modelling of nutrient emissions in Köyceğiz Lake-Dalyan Lagoon Watershed – Application of the MONERIS Model, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Correll, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N. ve Smith, V. H., (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen, *Ecological Applications*, **8**, 3, 559-568.
- de Jonge, V. N., Elliott, M. ve Orive, E., (2002). Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication, *Hydrobiologia*, **475/476**, 1-19.
- EPA, (1996). Environmental indicators of water quality in the United States, EPA 841-R-96-002, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, (4503F), Washington, DC.

- Ekdal, A., Erturk, A., Gurel, M., Yuceil, K. ve Tanik, A., (2003). Developing a computational framework for estimating inflows to a coastal lagoon from its basin, *Proceedings, Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States*, Prague (on CD ROM).
- Ekdal, A., Gurel, M., Erturk A. ve Tanik, A., (2005). Hydrodynamic and water quality modeling approach for a dynamic lagoon system, *Proceedings, Environmental Hydraulics and Sustainable Water Management*, 621-627, Hong Kong.
- Ertürk, A., (2002). Köyceğiz – Dalyan Lagün Sistemi'nin hidrolik modellenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erturk, A., Ekdal, A., Gurel, M., Yuceil, K. ve Tanik, A., (2004). Use of mathematical models to estimate the effects of nutrient loadings on small streams, *Fresenius Environmental Bulletin*, **13**, 11b, 1350-1359.
- Gertsev, V. I. ve Gertseva, V. V., (2004). Classification of mathematical models in ecology, *Ecological Modelling*, **178**, 329 – 334.
- Gönenç, İ. E., Tanik, A., Şeker, D. Z., Gürel, M., Ertürk, A., Ekdal, A., Yuceil, K., Köse, C., Beyazgül, M. ve Bilir, Z. L., (2004). Lagünlerin sürdürülebilir yönetimi için ekosistem modellenmesi, Final Raporu, TÜBİTAK, Ankara.
- Gürel, M., (2000). Nutrient dynamics in coastal lagoons: Dalyan Lagoon case study, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Howarth, R. W., (1988). Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems, *Annual Review of Ecology and Systematics*, **19**, 8, 98-110.
- Howarth, R. W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J. A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P. ve Zhao-liang, Z., (1996). Regional nitrogen budgets and riverine inputs of N and P for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences, *Biogeochemistry*, **35**, 75-139.
- Mainstone, C. P. ve Parr, W., (2002). Phosphorus in rivers – ecology and management, *Science of the Total Environment*, **282/283**, 25 – 47.
- Nijboer, R. C. ve Verdonshot, P. F. M., (2004). Variable selection for modelling effects of eutrophication on stream and river ecosystems, *Ecological Modelling*, **177**, 17-39.
- Nixon, S. W., (1995). Coastal marine eutrophication: a definition, causes, and future concerns, *Ophelia*, **41**, 119-219.
- Nixon, S. W., Ammerman, J. W., Atkinson, L. P., Berounsky, V. M., Bilen, G., Boicourt, W. C., Boynton, W. R., Church, T. M., Di Toro, D. M., Elmgren, R., Garber, J., Giblin, A. E., Jahnke, R. A., Owens, J. P., Pilson, M. E. Q. ve Seitzinger, S. P., (1996). The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean, *Biogeochemistry*, **35**, 141-180.
- NRC (National Research Council), (1993). *Managing Wastewater in Coastal Urban Areas*, National Academy Press, Washington, DC, USA.
- Postel, S. L. ve Carpenter, S. R. (1997). *Freshwater ecosystem services* in Daily, G. C., ed, *Nature's Services*, Island Press, 195-214, Washington, DC, USA.
- Vollenweider, R. A., (1968). Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication, Teknik Rapor DAS/CSI/68.27, Environmental Directorate, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris.
- Wool, T. A., Ambrose, R. B., Martin, J. L. ve Comer, E. A. 2001. *Water Quality Analysis Simulation Program (WASP)*, Version 6.0.0.12, User's manual, United States Environmental Protection Agency, Athens, GA.

Çok amaçlı filtrelerde farklı zeolit kullanımları için amonyum ve askıda katı madde giderimi

Deniz KOCAMAZ ALKAŞ*, **Bilsen BELER BAYKAL**, **Cumali KINACI**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Son yıllarda özellikle hassas alanlara deşarj konusunda Avrupa Birliği tarafından uygulanan ve Türkiye’de de yürürlükte olan “91/271/EEC” nolu “Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği” ile daha sıkı standartlar getirilen parametrelerden ikisi amonyum ve Askıda Katı Madde (AKM) parametreleridir. Bu çalışmanın amacı, klasik atıksu arıtma sistemleri çıkış sularında önemli bir problem olan amonyum ve askıda katı madde parametrelerini, standartların altına düşürmek için hazırlanan “klinoptilolit+kum” malzemeli çok amaçlı filtrelerde klinoptilolit konum ve miktarının giderim üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Deneysel çalışma kısmında öncelikle tez kapsamında kullanılan klinoptilolitin amonyum giderim kapasitesi belirlenmiştir. 20 mg/lt amonyum içeren atıksu konsantrasyonunda, 0,5-1 mm dane boyutunda klinoptilolit için pH 7.3’de bu çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi 10.4 mg/g olarak bulunmuştur. Sürekli deneylerin ilk aşamasında, çok amaçlı filtre sisteminde zeolit farklı konumlara yerleştirilerek amonyum ve AKM giderim verimleri belirlenmiştir. Daha sonra aynı filtrasyon hızında %25 ve %50 oranlarında klinoptilolit içeren iki farklı çok amaçlı filtre sistemi oluşturularak amonyum ve AKM giderim verimleri tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda toplam yatak hacminin %50’si oranında klinoptilolit kullanılan, klinoptilolitin üste yerleştirildiği aşığı akışlı sistem, 120 saatlik işletim süresinde %100 amonyum giderimi ve %82 AKM giderimi sağlamış olduğundan en uygun çok amaçlı filtre sistemi olarak önerilmiştir. Giriş amonyum ve AKM konsantrasyonlarına bağlı olarak pilot çalışmalar ile belirlenecek uygun filtre hızı ve temas süreleri için oluşturulabilecek çok amaçlı filtre sistemleri ile, amonyum ve AKM’nin birlikte giderimi için uygulamada verimli sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler:Çok amaçlı filtre, filtrasyon, iyon değiştirme, askıda katı madde giderimi, amonyum giderimi, klinoptilolit.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Deniz Kocamaz ALKAŞ. denizal@istanbul.edu.tr; Tel: (212) 4737070.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Çok Amaçlı Filtrelerde Amonyum ve Askıda Katı Madde Giderim Esasları" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.03.2008 tarihinde dergiye ulaşılmış, 24.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Ammonium and suspended solids removal in multi-purpose filters for different zeolite applications

Extended abstract

With increasing quantities of pollutants being discharged into receiving waters over the years, new and more stringent effluent quality standards have been adapted in various countries of the world. In many cases compliance with new standards may be possible by using different systems. The selection of the most beneficial treatment plant scheme will turn out to be more and more important in the future. Available land for treatment plants are generally limited, therefore it must be used efficiently. For this reason, retention times in reactors, hence reactor volumes should be kept reasonably small to reduce area requirements. In recent years, there are more stringent standards for some parameters, especially for discharging in sensitive areas. Two of these parameters are ammonium and suspended solids which standardized by European Council directive named "Urban Wastewater Treatment Directive" (91/271/EEC) which is also adapted for Turkey.

Ammonium is classically removed in biological treatment units through nitrification. This is an effective removal technique when influent ammonium concentration is more or less constant, but in the case of variable and peak loads, the same pattern of fluctuations in the influent may be observed in the effluent stream. This seems to be even a more significant problem for plants at areas in which standards are altered to more stringent ones in time. Classically suspended solids are removed in secondary treatment units, but if high suspended solids removal rate will be needed, filters are used for advanced treatment of suspended solids.

This study is aimed to determine the conditions which will give the highest benefits for the simultaneous removal of ammonium and suspended solids in a multi-purpose filter for different zeolite placement types, and zeolite volume/bed volume ratios at the same filtration rate. In experimental analysis, Bigadiç clinoptilolite which is a natural zeolite from the western Anatolia is used as ion exchanger and sand is used as filtration support material. There are batch tests and column analysis in laboratory studies. In batch tests, the capacity of Bigadiç clinoptilolite was determined as 10.4 mg/g for 20 mg/l initial wastewater ammonium

concentration at pH 7.3 and 0.5-1 mm diameter zeolite is used.

In column analysis, different multi-purpose filters are designed with different zeolite placement types and zeolite volume/bed volume ratios, at the same filtration rate. Ammonium and suspended solids removal rates are observed and compared for all multi-purpose systems. The column analysis are aimed to determine the conditions which will give the highest benefits for the simultaneous removal of ammonium and suspended solids in a multi-purpose filter. Having that purpose, analysis are made in two stages. In both of the stages, systems are operated downflow and 0.5-1 mm zeolite and sand used as filter material.

In first stage three different systems are constituted to determine the effects of zeolite placement on ammonium and suspended solids removal;

1- A multi purpose filter in which 25% of filter material is zeolite and zeolite is located at the upper layer of the filter bed.

2- A multi purpose filter in which 25% of filter material is zeolite and zeolite is located at the bottom layer of the filter bed.

3- A multi purpose filter in which 25% of filter material is zeolite and zeolite is mixed with sand through the filter bed.

In second stage two different systems are constituted to determine the effects of zeolite quantity on ammonium and suspended solids removal;

1- A multi purpose filter in which 25% of filter material is zeolite and zeolite is located at the upper layer of the filter bed.

2- A multi purpose filter in which 50% of filter material is zeolite and zeolite is located at the upper layer of the filter bed.

By the evaluation of experimental analysis, a multi-purpose filter in which 50% clinoptilolite used as upper layer is recommended with 100% ammonium removal and 82% suspended solids removal in working period of 120 hours. The success of this investigation could be an alternative both for the upgrading of existing treatment plants or polishing stage for ammonium and with a high removal suspended solids rate by using a multi-purpose filter.

Keywords: Multi purpose filter, filtration, ion exchange, suspended solids removal, ammonium removal, clinoptilolite

Giriş

Çeşitli kullanım amaçları için uygun olan su kaynaklarının miktarı gün geçtikçe azalmaktadır. Su kaynakları, birçok yaşam alanında bir yandan farklı kullanım amaçları için kaynak oluştururken, aynı zamanda atıksular için alıcı ortam olarak görev yapmaktadır. Bu nedenle kentleşme ve endüstrileşmenin hızla arttığı günümüzde, su kaynaklarının kalite yönetimi, gün geçtikçe daha çok önem kazanmaktadır. Gelişmiş dünya ülkeleri artık atıksu deşarj standartlarını daha sıkı değerlerle sınırlandırma eğilimindedir. Daha az hacim kullanılarak ve daha düşük maliyetle, istenen arıtma verimlerine ulaşılabilecek arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi yönünde yapılan bilimsel araştırmalar da bu bağlamda artmaktadır.

Günümüzde başta ötrofikasyon sorunu olmak üzere azot içeren atıksuların arıtımı, neden olduğu çevre sorunlarına bağlı olarak önem kazanmıştır. Avrupa Birliği'nin hassas bölge olarak tanımladığı ötrofikasyona duyarlı alanlarda geçerli olan ve Türkiye'de de yürürlükte bulunan 91/271/EEC nolu "Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği" ile sınırlama getirilen iki parametre "Amonyum" ve "Askıda Katı Madde (AKM)" parametreleridir. Bu yönetmeliğe göre toplam azot konsantrasyonu için verilen sınır değer 10 mg/l'te, AKM için verilen sınır değer ise 35 mg/l'te kadar düşürülmüştür.

Bu çalışmanın amacı, amonyum ve askıda katı madde parametrelerinin birlikte giderimi için ortak bir arıtma kademesi olarak önerilen çok amaçlı filtre sistemlerinde farklı zeolit konum ve miktarlarının her iki parametre giderim verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

Daha önce benzer çok amaçlı filtre sistemleri ile yapılan çalışmalarda, Bigadiç klinoptiloliti ile amonyum giderimi için yüksek verimler elde edilmiştir, ancak askıda katı madde gideriminin ne oranda gerçekleştiği ve ortak çalışma sisteminden nasıl etkilendiği incelenmemiştir (Belir Baykal vd., 1994a, Belir Baykal vd., 1994b, Belir Baykal vd., 1996a, Belir Baykal vd., 1996b, Belir Baykal 1998, İnan 2001). Bu

çalışma ile iyon değiştirici ve filtre malzemesinin birlikte kullanıldığı çok amaçlı bir filtre sistemi içine farklı miktar ve yerleşim şekillerinde zeolit yerleştirilerek, Askıda Katı Madde (AKM) ve amonyum parametrelerinin birlikte, en yüksek verimle giderilebileceği çalışma koşulları tespit edilmeye çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında iyon değiştirici malzeme olarak 0.5-1 mm dane çapında klinoptilolit ve filtrasyon malzemesi olarak 0.5-1 mm dane çapında kum kullanılmıştır. Klinoptilolit, yüksek iyon seçiciliğine sahip, katyon değişim kapasitesi yüksek ve amonyum için özel seçicilik gösteren doğal bir zeolittir. Bu çalışma çerçevesinde, ülkemizde zengin yatakları bulunan Balıkesir Bigadiç bölgesi klinoptiloliti kullanılmıştır. Balıkesir Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Balıkesir Bigadiç klinoptiloliti kimyasal analizi (Belir Baykal vd.1996a)

Bigadiç Klinoptiloliti (%)	
SiO ₂	67.95
Al ₂ O ₃	10.74
K ₂ O	3.01
CaO	0.74
Na ₂ O	0.81
Fe ₂ O ₃	-
MgO	1.49
TiO	-
Si	15.36

Çalışma kapsamında kullanılan atıksu, Bahçeşehir evsel atıksu arıtma tesisine ait son çöktürme havuzları çıkışından temin edilmiştir. Bahçeşehir Atıksu Arıtma Tesisi, 21000 eşdeğer nüfus kapasiteli, uzun havalandırılmalı bir aktif çamur tesisidir. Bahçeşehir atıksu arıtma tesisi girişinden ve son çöktürme havuzları çıkışından alınan atıksu numunelerinde yapılan atıksu karakterizasyonu Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Atıksu karakterizasyonu

Parametre	Tesis giriş suyu kalitesi	Tesis çıkış suyu kalitesi
NH ₄ -N (mg/lt)	50-85	19-24
Toplam Kjehldal Azotu(mg/lt)	80-114	30-43
KOİ (mg/l)	400-800	40-58
BOİ ₅ (mg/l)	180-455	25-35
AKM (mg/l)	230-300	40-97
pH	7-8	7-7.5

Materyal ve yöntem

Deneysel çalışma kesikli ve sürekli deneylerden oluşmaktadır. Kesikli çalışmalarda bu çalışmada kullanılan dane çapı olan 0.5-1 mm için Bigadiç klinoptilolitinin atıksu ve deiyonize su ile hazırlanmış NH₄Cl çözeltisi için amonyum izoterm eğrileri belirlenerek amonyum tutma kapasitesi tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm çalışmasına başlamadan önce şartlandırma amacıyla zeolit 6-8 kez saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Daha sonra distile su ile hazırlanan 1M NaCl çözeltisi 48 saat süreyle 1 yatak hacmi/saat debi ile şartlandırma kolonlarına beslenerek klinoptilolit şartlandırması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin sonunda kolonlardan alınan klinoptilolit, 6-8 kere saf su ile yıkanmış ve oda şartlarında serilerek kurutulmuştur.

İzoterm çalışmalarında farklı ağırlıklarda tartılan klinoptilolit örnekleri, başlangıç konsantrasyonları önceden bilinen belirli hacimde atıksu numuneleri ile 25⁰C'lik sabit sıcaklıkta çalkalayıcıda 150 dev/dakikalık çalkalama hızı ile 24 saat çalkalanmıştır. Literatürde bu tür izoterm çalışmalarında dengeye gelme süresi olarak 24 saatlik sürenin yeterli olduğu görülmüştür (Beler Baykal vd, 1996a, 1996b). Daha sonra numuneler çalkalayıcıdan çıkarılarak, çözelti ve klinoptilolit fazları birbirinden ayrılmış ve çözeltideki amonyum konsantrasyonları iyonmetre yardımıyla ölçülmüştür. Çözeltideki başlangıç ve son amonyum konsantrasyonları farkından katı fazdaki amonyum miktarı hesaplanmıştır. Bulunan değerler kullanılarak izoterm eğrileri çizilmiştir.

Sürekli deneyler çok amaçlı filtre sistemlerinde amonyum ve AKM gideriminin incelendiği kolon çalışmalarından oluşmaktadır. Kolon çalışmaları süresince, kolon çıkışlarından 2 saatlik aralıklarla numune alınarak amonyum ve AKM konsantrasyonları ölçülmüştür. AKM analizleri süzme seti ve cam elyaf filtreler, amonyum analizleri ise ± 0.1 mV doğruluğunda iyonmetre ve Jenway 924 328 model amonyak elektrodu kullanılarak yapılmıştır (Standart Methods, 1995).

Kırılma analizleri için 3 adet cam kolon, 1 adet 3 çıkışlı peristaltik pompa, manometre tüpleri ve besleme tanklarından oluşan bir sistem kurulmuştur. Sistem gece de çalışmaya devam ettiğinden bir adet otomatik numune alma cihazı (auto-sampler) kullanılmıştır. Cam kolonların her biri 3 cm iç çapında ve 1 metre yüksekliğinde olup, üzerleri dolum miktarının kolay belirlenebilmesi açısından derecelendirilmiştir. Kolonlar birinci aşamada üçlü, ikinci aşamada ikili olmak üzere paralel ve aşağı akışlı olarak çalıştırılmıştır. Kolon yatak yüksekliği tüm kolonlar için 50 cm'dir. Kolon dolgu malzemesi olarak 0.5-1 mm dane çapı aralığında kum ve Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır.

Birinci aşamada yatak hacminin %25'i oranında klinoptilolit üstte, altta ve tamamen karışık olarak filtre içine yerleştirilmiş, böylece klinoptilolit farklı konumlarda kullanımının amonyum ve AKM giderimleri üzerindeki etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

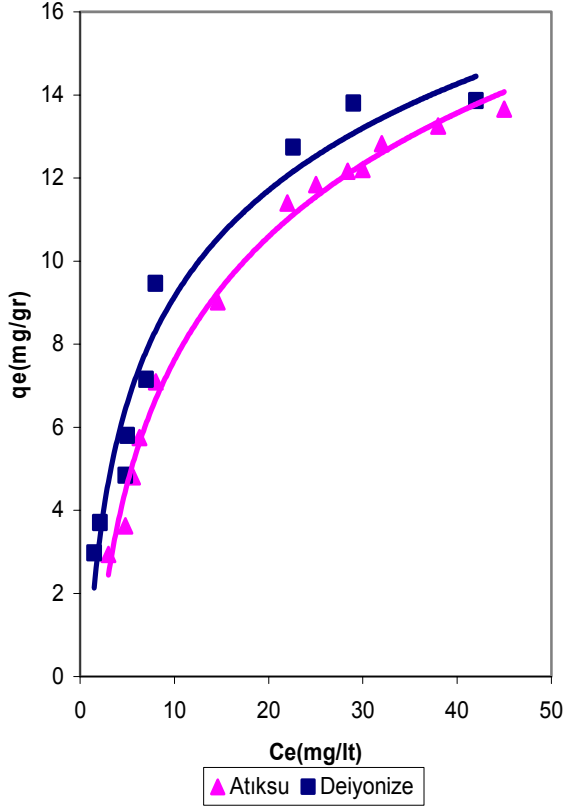
İkinci aşamada ise yatak hacminin %25'i ve %50'si oranında klinoptilolit üste yerleştirilerek farklı klinoptilolit miktarlarının amonyum ve AKM giderimi üzerindeki etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları ve değerlendirmeler

Kesikli deneyler

Öncelikle kesikli sistemler oluşturularak izoterm çalışmaları yapılmıştır. Şekil 1'de 0.5-1 mm klinoptilolit dane çapı kullanılarak çizilen izoterm eğrileri gösterilmektedir. İzoterm

eğrileri atıksu ve deiyonize su ile hazırlanan NH_4Cl çözeltisi kullanılarak iki farklı koşulda çizilmiş, atıksudaki yarışan iyon etkisi bu şekilde tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. 0.5-1 mm aralığında klinoptilolit dane çapı kullanılarak oluşturulan izoterm eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 1'de gösterilmekte olan izoterm eğrileri incelendiğinde deiyonize su ile hazırlanan NH_4Cl çözeltisi ile yapılan denemelerde daha yüksek amonyum giderimi elde edildiği gözlenmektedir. Bu durum atıksuda bulunan yarışan iyonların varlığından kaynaklanmaktadır. Deiyonize suda klinoptilolit amonyum yerine tutabileceği farklı iyonlar bulunmadığından klinoptilolit tüm tutma kapasitesi amonyum iyonları için kullanılmakta, bu da amonyum giderim kapasitesini arttırmaktadır.

Kesikli deneyler sonucunda 20 mg/l amonyum içeren atıksu konsantrasyonunda, 0.5-1 mm dane boyutunda klinoptilolit kullanıldığında pH

7.3 için bu çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi 10.4 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç Bigadiç klinoptiloliti için daha önce yapılan çalışmalarla belirlenen kapasitelerle uyumludur (Belç Baykal ve Akça Güven 1997, İnan 2001).

Sürekli deneyler

Sürekli deneyler her birinde paralel kolonların çalıştırıldığı iki aşama halinde gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada farklı zeolit konumları, ikinci aşamada ise farklı zeolit miktarları kullanılarak hazırlanan çok amaçlı filtreler için amonyum ve AKM giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Filtrelerde danecik boyutu-filtre çapı ilişkisi dikkate alınarak kolon çalışmalarında kullanılan klinoptilolit boyutları 0.5-1 aralığında seçilmiştir. (Kolon çapı 3 cm olduğundan bu çalışma için kolon çapı/dane çapı oranı 30-60 arasında değişmektedir.) Ghosh ve diğerleri (1967) tarafından yapılan çalışma sonucunda bu oranın 40'dan büyük olması tavsiye edilmektedir.

Farklı zeolit konumlarının çok amaçlı filtre sistemi amonyum ve AKM giderimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi (Birinci aşama)

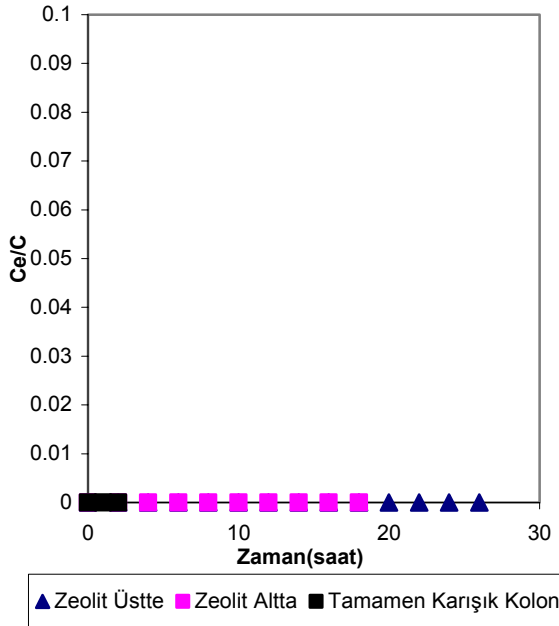
Bu aşamada çok amaçlı filtre içindeki klinoptilolit, farklı konumlara yerleştirilmiştir. Filtre içine 12.5 cm yüksekliğinde klinoptilolit (yatak hacminin %25'i oranında) üstte, altta ve tamamen karışık olarak yerleştirilmiştir. Böylece çok amaçlı filtre içinde kullanılacak en uygun yerleştirilme konumu belirlenmeye çalışılmıştır. Kolonlar paralel ve aşağı akışlı olarak çalıştırılmıştır. Sistem aşağı akışlı olarak çalıştırıldığından klinoptilolit üstte yerleştirilmesi, girişte yer alması anlamına gelmektedir.

Birinci aşama çalışma koşulları Tablo 3'te özetlenmektedir.

Bu aşamada %25 oranında klinoptilolit farklı konumlara yerleştirildiği üç çok amaçlı kolon oluşturularak amonyum ve AKM giderim verimleri incelenmiştir. Birinci aşamada elde edilen amonyum giderimleri Şekil 2'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Birinci aşama çalışma koşulları

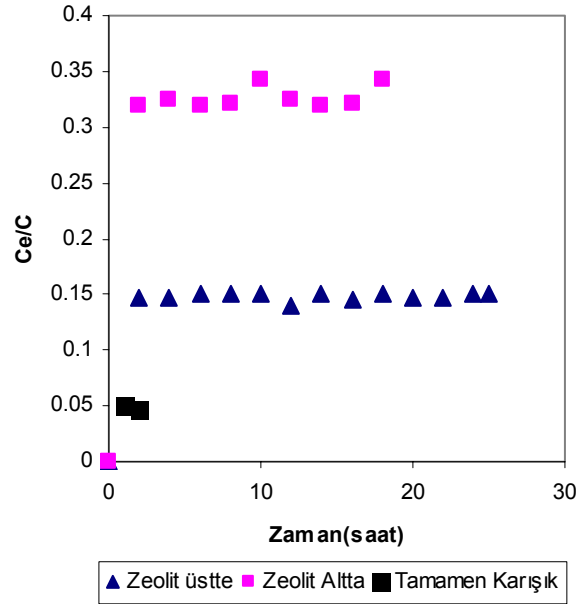
$T_h=30$ dak(Kum kolon hidrolik bekletme süresi)
$T_c=7,5$ dak (Zeolit kolon temas süresi)
Kolon çapı:3 cm
Yatak Yüksekliği:50 cm
Klinoptilolit yatak yüksekliği: 12,5 cm
Debi: 11.78 ml/dak
(0,5-1 mm kum porozite 0.36, Cu:1.34)
(0,5-1 mm zeolit porozite 0.45, Cu:1.9)
Giriş Amonyum Kons. (C): 20 mg/lit
Giriş AKM: 90 mg/lit
Yüzey alanı:7,07 cm ²
Yatak hacmi: 353 ml
Yükleme hızı : 1 m ³ /m ² saat



Şekil 2 Birinci aşamada elde edilen amonyum giderim verimlerinin karşılaştırılması

Farklı yerleşim şekilleri için amonyum giderimleri incelendiğinde her üç yerleşim şekli için de zeolitin yüksek amonyum tutma kapasitesi nedeniyle %100 amonyum gideriminin gerçekleştiği, farklı zeolit konumlarının esas olarak işletim sürelerine etki ettiği görülmektedir.

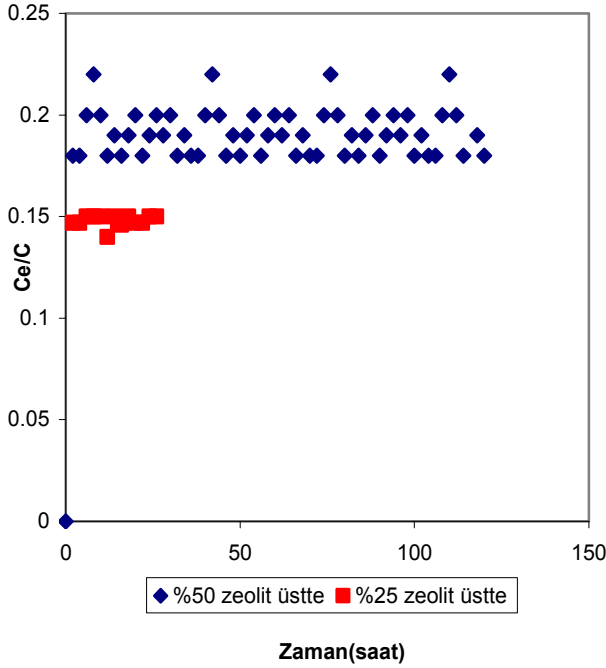
Birinci aşamada elde edilen AKM giderimleri Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Birinci aşamada elde edilen AKM giderim verimlerinin karşılaştırılması

AKM giderimleri incelendiğinde en iyi sonucun zeolitin tamamen karışık olarak kullanıldığı kolon için alındığı, ancak bu kolonda işletim süresinin sadece 2 saat olduğu görülmektedir. Zeolitin üstte olduğu kolon için % 85 verim elde edilirken, zeolitin alta yerleştirilmesiyle AKM giderim verimi %68'e kadar düşmüştür. Her üç kolonda da işletim süresinin tıkanma nedeniyle sonlandığı görülmektedir.

Klinoptilolitin üstte, altta veya tamamen karışık oluşu, kolon işletim sürelerinde çok belirgin değişikliklere neden olmuştur. Özellikle karışık kolonda porozite azaldığından, işletim süresi de buna bağlı olarak tıkanma sebebiyle 2 saate düşmüştür. Bu durumun klinoptilolitin boşluklarının, küresel kum taneleri tarafından doldurulmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. İki saatlik işletim süresinin çok kısa olduğu düşünüldüğünde birinci aşama için AKM giderimi, amonyum giderimi ve işletim süresi birlikte değerlendirildiğinde, en iyi sonuç klinoptilolitin üstte yer aldığı kolon için ortaya çıkmıştır. Bu durumda 26 saat işletim süresi ve %85 gibi yüksek AKM giderimi sağlanmıştır. Amonyum için ise klinoptilolitin yüksek



Şekil 5. İkinci aşamada farklı zeolit miktarları için elde edilen AKM giderim verimlerinin karşılaştırılması

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde verim ve işletim süreleri açısından birinci aşama için en iyi sonucun 0.5-1 mm aralığında %25 oranında klinoptilolit üstte kullanıldığı, klinoptilolit+kum çok amaçlı sisteminde elde edildiği görülmektedir. Bu durumda 26 saat işletim süresinde %100 amonyum giderimi ve %85 AKM giderimi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise bu sistem ile %50 zeolitin üstte yer aldığı sistem karşılaştırılmıştır. Klinoptilolit üstte kullanıldığı sistem için işletim süresi 120 saat, amonyum giderim verimi %100 ve AKM giderim verimi %82 olarak tespit edilmiştir. Sadece %3'lük AKM verim kaybı ile çok daha uzun işletim süresi elde edildiğinden, çok amaçlı filtre sistemi için en uygun seçeneğin bu olduğu düşünülmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışma ile tam ölçekli evsel bir atıksu arıtma tesisi ikinci kademe çıkışından alınan atıksu kullanılarak, iyon değişimi ile amonyum giderimi ve filtrasyon ile AKM giderimi proseslerinin her ikisinin aynı anda, en yüksek

verimle giderilmeye çalışıldığı çok amaçlı bir filtre için en uygun çalışma şartları farklı zeolit miktar ve konumları için belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Bu tez kapsamında kullanılan Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi yapılan kesikli sistem deney çalışmaları ile araştırılmış ve 20 mg/lt giriş amonyum konsantrasyonlu atıksu için 0.5-1 mm dane boyutunda pH 7.3 iken, bu çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi 10.4 mg/g olarak bulunmuştur.
- Kum+zeolitten oluşan çok amaçlı filtre sistemleri için yapılan sürekli deneylerde bulunan tüm sistem verimleri ve işletim süreleri dikkate alındığında amonyum için tüm sistemlerde %100 verim elde edilebildiği görülmüştür. AKM için ise en iyi sonucun %95 verim ile %25 klinoptilolit karışık olarak yerleştirildiği çok amaçlı filtre sisteminde elde edildiği belirlenmiştir. Fakat bu sistemde tıkanma nedeniyle 2 saatte işletim süresi sona ermiştir. Verim yanında işletim süreleri de dikkate alındığında %50 yatak hacminde klinoptilolit üstte yer aldığı çok amaçlı filtre sisteminin 120 saat işletim süresine sahip olduğu, aynı zamanda bu sistemle % 82 AKM giderim verimi elde edildiği dikkate çekilmektedir. Bu nedenle %50 yatak hacminde klinoptilolit üstte yer aldığı sistem, amonyum ve AKM'nin birlikte, en uygun koşullarda giderilebildiği, çok amaçlı filtre sistemi olmuştur.

Sonuç olarak bu çalışma ile önerilen çok amaçlı filtre sistemi içinde zeolit ve kumun, iyon değişimi ve filtrasyon proseslerini birlikte gerçekleştirebildiği tespit edilmiştir. İkinci aşamada farklı zeolit miktarları için elde edilen AKM giderim verimleri incelendiğinde %25 oranında daha fazla zeolitin kullanılması ile

sadece %3'lük AKM giderim verimi kaybı ile işletim süresinin 26 saatten 120 saate çıktığı, aynı zamanda %100'lük de amonyum giderimi elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuç kum filtresi kolonların içine zeolit eklenmesi ile oluşturulacak çok amaçlı filtre sistemlerinin ne derece faydalı olacağını açıkça vurgulamaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda bu sistemlerde zeolitin girişe yerleştirilmesinin amonyum ve AKM giderimi açısından daha iyi sonuç vereceği tespit edilmiştir.

Bu çalışma ile çok amaçlı filtreler, amonyum ve AKM gideriminde daha sıkı standartların sağlanabilmesi konusunda denenebilecek bir yöntem olarak farklı zeolit konum ve miktarları için değerlendirilmiştir. Böyle bir sistemin pratikte kullanımı ile tek bir ünite içinde, varolan sistemlerde ise ilave ekipman ve yer gereksinimi olmadan, sadece varolan filtreye zeolit ilavesiyle amonyum ve AKM'nin birlikte en uygun verimle arıtımı mümkün olabilecektir. Özellikle boyut büyütme konusunda yapılacak geliştirme çalışmaları ile, arıtma sistemlerinin iyileştirilmesinde kullanılacak çok amaçlı sistemlerin amonyum ve askıda katı maddenin birlikte giderimi açısından önemli bir alternatif olacaktır.

Kaynaklar

- Belers Baykal B, Sekoulov I., Oldenburg M. (1994a) Stagemwise Operation and Second Stage Removal of Ammonia, *İTÜ 4. Endüstriyel Kilenme Kontrolü Sempozyumu*, Sayfa 369.
- Belers Baykal B, Oldenburg M., Sekoulov I., (1994b) Post Equalization of Ammonia Peaks, *Water Research*, **28-9**, 2039
- Belers Baykal B, Akça Güven D., Yalçın Ç., Günez Ş. (1996a) Klinoptilolit Kullanımı ile Atıksulardan Amonyak Giderimi, *SKKD*, **6-1**, 25
- Belers Baykal B, Oldenburg M., Sekoulov I., (1996b) The Use of Ion Exchange In Ammonia Removal Under Constant and Variable Loads, *Journal of Environmental Technology*, **17**, 717.
- Belers Baykal B, (1998) Clinoptilolite and Multipurpose Filters for Upgrading Effluent Ammonia Quality Under Peak Loads, *Water Science and Technology*, **37-9**, 235
- Ghosh, M.M., O'Connor J.T, Engelbrecht R.S, (1967). Removal of Iron by Filtration, 879-895
- İnan, H., (2001) Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak / Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği, 8 Ocak 2006
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995). 19th Edition, APHA/AWWA/WEF, Washington , ABD
- Urban Wastewater Treatment Directive (91/271/EEC), 21 May 1991.