

Anaerobik yöntemle stabilize edilen kentsel nitelikli arıtma çamurlarının nihai bertaraf açısından değerlendirilmesi

Ayşe FİLİBELİ*, Gülbin ERDEN

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160, Buca, İzmir

Özet

Bu çalışma, anaerobik yöntemle stabilize edildikten sonra mekanik su alma işlemlerinde susuzlaştırılan kentsel nitelikli arıtma çamurlarının düzenli katı atık depolama tesislerinde bertaraf edilebilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla yürütülmüştür. Atıkların düzenli depolama tesislerine depolanabilme kriterleri, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (2005), EK-11 A kapsamında yer alan eluatta çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve orijinal atıkta toplam organik karbon (TOK) parametreleri yüksek organik madde içeriğine sahip kentsel nitelikli arıtma çamurları için önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında İzmir'de bulunan bir kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan biyolojik çamurlar mezofilik sıcaklık koşullarında anaerobik olarak stabilize edilmiştir. Anaerobik çürütme çalışmaları, laboratuvar ortamında kurulan 8.5 L hacimli iki reaktörün farklı çamur alıkonma sürelerinde 30 gün süreyle işletimi ile yürütülmüştür. Anaerobik olarak çürütülen çamurların mekanik su alma işlemlerindeki performansları bir belt-press simülatörü ile tayin edilmiştir. Laboratuvar ortamında elde edilen çamur keklerinde yapılan analizler ile anaerobik çürütme sonrasında mekanik yöntemle susuzlaştırılan çamurların düzenli depolama tesislerine depolanabilirlikleri eluatta ÇOK ve orijinal atıkta TOK parametreleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, anaerobik yöntemle stabilize edildikten sonra mekanik olarak susuzlaştırılan çamurların kek katı madde içeriklerinin düşük olması sebebiyle mekanik su alma işlemi öncesinde şartlandırma işlemine tabi tutulması gerektiğini ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra anaerobik yöntemle stabilize edilmiş çamur keklerinin EK-11 A'da belirtilen TOK standartları uyarınca inert atık sınıfında yer aldığı ancak ÇOK standart değerleri uyarınca tehlikeli atık sınıfında yer aldığı ve evsel katı atık düzenli depolama tesislerinde bertarafının uygun olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik çürütme, biyolojik çamur, düzenli depolama, mekanik su alma, nihai bertaraf.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayşe FİLİBELİ E-posta: ayse.filibeli @deu.edu.tr; Tel: (232) 453 10 08.
Makale metni 15.07.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 08.08.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Final disposal evaluation of anaerobically stabilized municipal treatment plant sludge

Extended abstract

The main by-product of municipal wastewater treatment of waste activated sludge (WAS) has been increasing worldwide as a result of an increase in the amount of wastewater being treated. The sludge should be processed and disposed of in accordance with the environmental health criteria for environmental reasons. The main objectives of sludge treatment and disposal are stabilization of the organic matter contained in the sludge, reduction in the volume of sludge for disposal by removing some of the water, destruction of pathogens, collection of by-products, which may be used or sold to off-set some of the costs of sludge treatment, and disposal of sludge in a safe and aesthetically acceptable manner (Scholz, 2006). For many authorities and engineers, the effective sludge management is still a big challenge since the investment and operational costs (Metcalf & Eddy, 2003). Treatment and disposal of excess sludge in a biological wastewater treatment system requires enormously high cost which has been estimated to be 50–60% of the total expense of wastewater treatment plant (Egemen et al., 2001; Yasui, 1996). Sludge stabilization is an important issue in sludge management field for effective reduction of organic matter, removal of pathogen and odor potential. For this purpose, alkaline stabilization, aerobic and anaerobic stabilization, aerobic thermophilic digestion, and composting are introduced. Among these methods, anaerobic digestion has been widely used with its many advantages. The main advantages of anaerobic digestion in comparison with other processes are; the lower energy requirement, the production of biogas and the lower production of excess sludge including efficient degradation of biodegradable particulate organic matters in sludge (Novak et al., 2003; Speece, 1996). Mechanical dewatering processes have been widely used for reduction in the volume of sludge for disposal by removing some of the water (Scholz, 2006). Mechanical dewatering processes like centrifuging, belt filter press, and filter press reduce the total volume of sludge even further so reducing the ultimate transportation cost of disposal. The resultant sludge is a solid, not a liquid, and so can be easily handled by conveyers or tractors although experience has shown that the dried sludge, known as cake, is more easily handled at solids concentra-

tions of >20%. Its solid nature makes it suitable for many more disposal options than liquid sludge (Gray, 2005). This study was carried out for evaluation of final disposal of anaerobically stabilized sludge after mechanical dewatering in a municipal solid waste landfill area. Total organic carbon (TOC) in sludge cake and dissolved organic carbon (DOC) in eluate are important parameters for treatment plant sludge contained high organic matter in terms of Turkish Hazardous Waste Control Regulation, THWR EK- 11 A, 2005.

In this study, anaerobic stabilization was applied to biological sludge samples. The samples were taken from a municipal wastewater treatment plant located in Izmir, Turkey. Anaerobic sludge digestion studies were carried out using two 8.5 L lab-scale anaerobic reactors. The reactors were operated as semi batch system in mesophilic conditions at 37 ± 2 °C for 30 days of operation period. Different sludge retention time of 5 days and 10 days were used in digestion study. For evaluation of anaerobic digestion performance of reactors, total solids (TS), organic matter (OM), suspended solids (SS), and volatile suspended solids (VSS) were analyzed regularly. Daily methane productions in reactor content were also measured during the operation period. The belt press simulator of crown press was used for evaluation of mechanical dewatering properties of sludge. For final disposal evaluations of dewatered sludge in a municipal solid waste landfill area, TOC parameter in sludge cake obtained from crown-press application and DOC parameter in eluate samples were analyzed regularly during the operation period.

Results indicated anaerobic digestion is an effective method for sludge's solids reduction and it leads to decrease organic matter content of sludge. In contrast, anaerobic digestion has not a positive effect on increasing cake solids and some conditioning processes are required before mechanical dewatering operations. In addition, final sludge cake is classified as inert material based on the TOC parameter but it is classified as hazardous waste based on the DOC parameter according to Turkish Hazardous Waste Control Regulation, THWR EK- 11 A, 2005 and it can not be storage in a municipal solid waste landfill area for final disposal purpose.

Keywords: Anaerobic digestion, biological sludge, landfilling, mechanical dewatering, final disposal.

Giriş

Aritma uygulamaları sonucunda oluşan çamurun biyolojik arıtma sistemlerinde arıtımı ve bertaraf edilmesi toplam atıksu arıtma maliyetinin yaklaşık olarak yarısını oluşturmaktadır (Egemen vd., 2001; Yasui vd., 1996). Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin minimize edilmesi ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Aritma çamurlarının arazide depolanarak nihai bertarafı yapılacaksa, nihai bertaraf öncesinde yaratabilecekleri problemlerin en aza indirilmesi amacıyla arıtılması gerekmekte olup, çamurun stabilizasyonu çamur arıtımında karşılaşılan en büyük problemlerden biridir (Spinosa, 2007). Anaerobik çürütme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Bu proses moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik çürütme süreci; hidroliz, fermentasyon ve metanlaşma olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır. Bu süreçte organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak son adımda CO₂ ve CH₄'e dönüşmektedir (Filibeli, 1998). Anaerobik çürütme sürecinin en önemli avantajı çamurun stabilize edilerek organik madde içeriğinin azaltılması ve *biyokatı* adı verilen çevreye zararsız ve kolaylıkla susuzlaştırılabilen bir maddeye dönüştürülmesidir (Dentel, 2001). Anaerobik çürütme sürecinin diğer avantajları ise düşük enerji gereksinimi, düşük çamur oluşumu ve anaerobik çürütme uygulamasının son ürünü olan biyogazın bünyesindeki metanın enerji eldesi amacıyla kullanılabilmesidir (Novak vd., 2003; Speece, 1996). Santrifüjleme, belt filtre ve plakalı pres filtre gibi mekanik su alma işlemleri çamur suyunun alınarak çamur hacminin azaltılması amacıyla

yaygın olarak kullanılmaktadır (Scholz, 2006). Mekanik su alma işlemi çamurun nihai bertaraf alanına taşınma maliyetinin azaltılması ve nihai bertaraf işlemlerinin kolaylaştırılması açısından oldukça önemlidir (Gray, 2005). Anaerobik olarak çürütülen çamurların nihai olarak düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilebilmesi için şu anda ülkemizde yürürlükte olan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde (TAKY, 2005) yer alan atıkların düzenli depolama tesislerine depolanabilme kriterlerini sağlaması gerekmektedir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre atıklar; inert, tehlikesiz ve tehlikeli olmak üzere üç sınıfta toplanmıştır (Tablo 1). Daha önce yapılmış olan çalışmalar ülkemizde evsel nitelikli atıksuları arıtmakta olan aktif çamur tesislerinden kaynaklanan atık çamurlarda toplam organik karbon (TOK) ve çözülmüş organik karbon (ÇOK) parametrelerinin katı atık depolama alanlarında düzenli depolama açısından öngörülen seviyede sağlanmadığını ve bu atık çamurların "Tehlikeli Atık" kategorisine girdiğini göstermiştir (Eldem vd., 2006; Uk vd., 2005). Kentsel nitelikli arıtma çamurlarında yüksek organik madde içeriğine bağlı olarak elde edilen yüksek TOK ve/veya ÇOK (eluatta) değerleri çamurların depolama alanlarına kabulünü imkânsızlaştırmakta ve nihai bertaraf öncesinde çamurdaki organik madde içeriğinin azaltılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışma kapsamında İzmir'de bulunan bir kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan biyolojik çamurlar mezofilik sıcaklık koşullarında anaerobik olarak stabilize edilmiştir. Çamurların anaerobik çürütme performansları, stabilizasyon sonrasında mekanik olarak susuzlaştırma

Tablo 1. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği Ek-11A'da verilen atık sınıflandırması

Eluat Kriterleri L/S=10 L/kg	İnert Atık	Tehlikesiz Atık	Tehlikeli Atık
DOC (çözülmüş organik karbon) ⁽¹⁾ , mg/L	≤ 50	50-80	<80-100
Orijinal atıkta bakılacak kriterler			
TOC (toplam organik karbon), mg/kg	≤30000 (%3)	50000 (% 5)- pH ≥ 6 ⁽²⁾	60000 (%6)

⁽¹⁾ DOC limit değeri atığın kendi pH değerinde sağlanamıyorsa, pH 7.5 – 8.0 değerinde test tekrarlanmalı ve limit değerin aşılmadığı tespit edilmelidir.

⁽²⁾ Tehlikesiz jips bazlı atıkların evsel atık düzenli depolama sahalarında çözünebilir atıkların kabul edilmediği ayrı bir hücrede depolanması gerekir. Jips bazlı atıklarla birlikte depolanacak atıkların bu limitleri sağlaması gerekir.

performansları laboratuvar ortamında yürütülen deneysel çalışma ile belirlenmiştir. Mekanik su-suzlaştırma sonrasında elde edilen çamur keklerinin düzenli depolama tesislerinde depolanabilirlikleri ise eluatta çözülmüş organik karbon (ÇOK) ve orijinal atıkta toplam organik karbon (TOK) parametreleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Materyal ve yöntem

Çamur özellikleri

Deneysel çalışma kapsamında anaerobik çürütme prosesi, İzmir’de bulunan bir kentsel atıksu arıtma tesisinin son çökeltim havuzu çıkışından alınan atık aktif çamur örneklerine uygulanmıştır. Reaktörlerin devreye alınması aşamasında aşu çamur olarak kullanılan granüler anaerobik çamur ise bira endüstrisi atıksularının arıtıldığı tam ölçekli bir yukarı akışlı havasız çamur yataklı (UASB) reaktörden alınmıştır. Aktif çamur ve aşu çamurun özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Anaerobik çürütme çalışmaları

Anaerobik çürütme çalışmaları laboratuvar ölçekli 8.5 L hacimli anaerobik reaktörler kullanılarak yürütülmüştür. Reaktörler ısıtılmalı ve otomatik karıştırıcıya sahip, PLC ünitesi ile kontrol edilen reaktörler olup; reaktörlerin içeriğindeki sıcaklık reaktörlerin etrafındaki ısı transfer ceketini ile sabitlenmiştir. Reaktörler sıvı transfer sistemiyle biyogaz ölçümüne olanak veren düzeneğe sahiptir. Reaktörler farklı işletim koşullarının anaerobik çürütme verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla 5 gün ve 10 gün olmak üzere farklı alıkonma süreleri kullanılarak yarı kesikli olarak işletilmiştir. Çalışmada 5

günlük çamur alıkonma süresi ile işletilen reaktör R1, 10 günlük çamur alıkonma süresi ile işletilen reaktör R2 olarak adlandırılmıştır. Her bir reaktör mezofilik sıcaklık koşulunda (37 ± 2 °C) 30 gün süreyle işletilmiştir.

Analitik metotlar

Reaktörlerin işletim koşullarının değerlendirilmesi amacıyla pH ve sıcaklık parametreleri her gün, alkalinite ve uçucu yağ asidi (UYA) parametreleri ise haftada üç gün analiz edilmiştir. UYA parametresinin ölçümünde Agilent 1100 model bir HPLC ile C18 kolonu kullanılmıştır. Reaktör verimlerinin değerlendirilmesi amacıyla toplam katı madde (TKM), organik madde (OM) askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) parametreleri ve metan gazı oluşumları işletim süresi boyunca düzenli olarak ölçülmüştür. TKM, OM, AKM ve UAKM parametreleri Standart Metotlarda verilen prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Reaktörlerdeki günlük metan oluşumları sıvı değişim yöntemi ile belirlenmiştir (Kuşcu vd., 2005). Anaerobik olarak çürütülen çamurların filtrelenebilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan kapiler emme süresi testi Whatman #17 filtre kağıdı ve Triton marka A-304M model bir KES analizörü kullanılarak yürütülmüştür. Çamurların su verme özelliklerini belirlemede belt pres simülasyonu olarak Phipp ve Bird marka bir Crown-Press kullanılmıştır. Crown Pres uygulamasında 200 mL hacmindeki çamur örnekleri 2 dakika süre ile graviteli dreneja bırakılmış, sonrasında press uygulamasıyla çamur keki elde edilmiştir. Eluatta çözülmüş organik karbon (ÇOK) ve orijinal

Tablo 2. Aktif çamur ve anaerobik aşu çamur özellikleri

Parametre	Aktif Çamur	Anaerobik Aşu Çamur
pH	7 ± 0.2	8.22 ± 0.1
Elektriksel iletkenlik, EI ($\mu\text{S} / \text{cm}$)	7.21 ± 1.42	3.12 ± 0.3
Toplam katı madde içeriği, TKM (%)	1.81 ± 0.36	7.5 ± 0.3
Organik madde içeriği, OM (%)	56.72 ± 1.92	84.2 ± 1.7
Askıda katı madde içeriği, AKM (mg/L)	14650 ± 700	72750 ± 4975
Uçucu askıda katı madde içeriği, UAKM (mg/L)	9367 ± 441	64225 ± 4365
Kapiler emme süresi, KES (s)	120.6 ± 11.24	248.5 ± 1.9
Crown press uygulaması		
Kek katı madde içeriği (%)	10.31	-
Direnlenen çamur suyu hacmi, mL	140	-

atıkta toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonları Shimadzu marka, ASI-V model bir TOC analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Eluat prosedürü Katıdan Özütleme Analizi (TS EN 12457-4, 2004) uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar

Anaerobik çürütme performansı

Reaktör içeriklerindeki pH değişimleri düzenli olarak her gün izlenmiş ve pH değerleri tüm reaktörler için 6.74 ile 7.81 arasında değişen değerler olarak ölçülmüştür. Reaktörlerin işletim kontrolü açısından haftada üç gün düzenli olarak toplam alkalinite analizleri gerçekleştirilmiş ve toplam alkalinite konsantrasyonları 1580-5917 mg CaCO₃/L arasında değişen değerler olarak belirlenmiştir. Reaktör kararlılığı açısından düzenli olarak kontrol edilen uçucu yağ asitleri ise işletimin ilk günlerinde dahi anaerobik metanijenler için aşılması önerilmeyen 1000-1500 mg/L seviyesini geçmemiştir (Malina vd., 1992). Tablo 3'te verilen sonuçlara bakıldığında her iki reaktörde de çamur içeriğindeki TKM, OM, AKM ve UAKM değerlerinin işletim süresine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. 30 günlük işletim süresi sonunda ilk işletim gününe oranla TKM değerleri R1 reaktöründe %72.3, R2 reaktöründe ise %57.6 oranında indirgenmiştir. Bu sonuç anaerobik çürütme işleminin çamur katılarının indirgenmesi ve çamur miktarının azaltılmasında etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. 30 günlük işletim süresi sonunda ilk işletim gününe oranla OM değerleri R1 reaktöründe %42.3 R2 reaktöründe ise %36.3 oranında azalmıştır. İşletim süresine bağlı olarak çamurda OM içeriklerinde gözlenen azalma, anaerobik çürütme işleminin çamurun organik madde içeriğini azaltarak çamur stabilizasyonunu gerçekleştirdiğini göstermiştir.

UAKM/AKM oranındaki azalma da çamurların stabilize olduğunu gösteren bir fiziko-kimyasal parametre olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2009). İlk işletim gününde R1 ve R2 reaktörlerinde UAKM/AKM oranı sırasıyla 0.91 ve 0.87 iken 30. işletim gününde sırasıyla 0.64 ve 0.60 olarak hesaplanmıştır. İşletim türü açısından bakıldığında ise 5 günlük ve 10 günlük çamur alıkonma süresi ile işletilen reaktörlerde çok yakın değerler elde edilmesi; düşük alıkonma sürelerinde de çamur stabilizasyonunun gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Şekil 1'de verilen günlük metan gazı oluşumlarına bakıldığında 5 günlük çamur alıkonma süresiyle işletilen reaktörde (R1) elde edilen yüksek metan gazı değerleri de bu sonucu desteklemiştir.

Su verme özellikleri

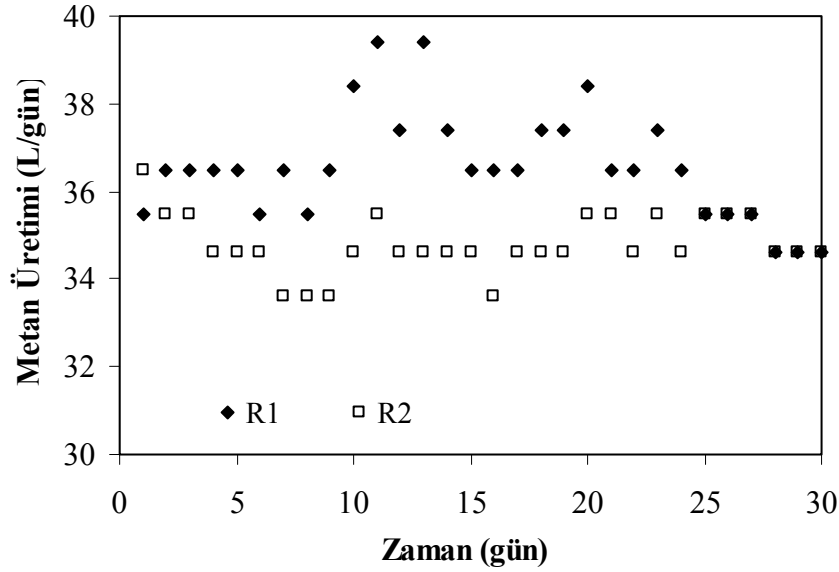
Kapiler emme süresi (KES) testi çamurun filtrelenebilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılan bir testtir. KES testi çamurun su verme kapasitesi ile ilgili fikir vermekle birlikte, bu testte çamurun kayma etkileri ihmal edildiğinden, su verme işlemlerinde, çamurun davranışına yaklaşım yapamamaktadır. İşletim süresine bağlı olarak reaktörlerdeki KES değişimleri Şekil 2'de verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında artan işletim süresine bağlı olarak KES değerlerinin arttığı görülmektedir. Anaerobik çürütme işlemi çamurların filtrelenebilirlik özelliğini geliştirmiştir.

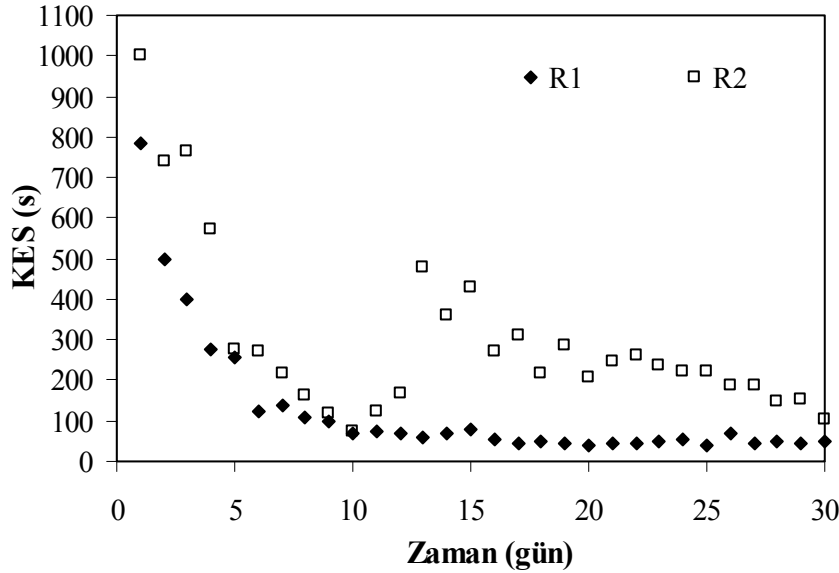
Anaerobik olarak çürütülmüş çamurların mekanik su alma işlemlerindeki performanslarını belirlemeye yönelik olarak belt-press ünitesini simüle eden bir crown press kullanılmış ve bu uygulama sonrasında direnlenen çamur suyu hacimleri ve oluşan çamur keki kuru madde

Tablo 3. İşletim süresi boyunca reaktörlerdeki TKM, OM, AKM ve UAKM değişimleri

Reaktör	R1			R2		
	1	15	30	1	15	30
TKM, %	4.41	1.32	1.22	4.29	2.05	1.82
OM, %	78.2	54.44	45.1	79.06	58.83	50.37
AKM, mg/L	57250	12200	14600	49500	23600	15600
UAKM, mg/L	52150	11200	9350	43100	13000	9400



Şekil 1. İşletim süresi boyunca reaktörlerdeki metan gazı oluşumları



Şekil 2. İşletim süresi boyunca reaktörlerdeki KES değişimleri

içerikleri belirlenmiştir. Bu uygulamadan elde edilen sonuçlar Tablo 4 ve Tablo 5'te özetlenmiştir. Tablo 4'te verilen sonuçlar anaerobik çürütme işleminin kek katı madde içeriğini arttırmada etkili olmadığını göstermiştir. Bunun yanı sıra ham çamur örneğinde yapılan crown press uygulaması sonrasında direnlenen çamur suyu hacmi (140 mL), anaerobik stabilizasyon sonrasındaki uygulamalara oranla daha düşük olup; anaerobik stabilizasyon işlemi çamurun filtrelenebilirlik özelliğini geliştirmiştir.

Düzenli katı atık depolama tesislerinde bertaraf edilebilirlik

Laboratuvar ortamında elde edilen çamur keklerinde yapılan analizler ile anaerobik çürütme sonrasında mekanik yöntemle susuzlaştırılan çamurların düzenli depolama tesislerine depolanabilirlikleri, eluatta çözülmüş organik karbon (ÇOK) ve orijinal atıkta toplam organik karbon (TOK) parametreleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne (TAKY, 2005) göre çamur kekinin

Tablo 4. İşletim süresi boyunca crown-press uygulaması sonrasında elde edilen çamur keki kuru madde içeriği

Reaktör / Günler	Çamur keki kuru madde içeriği, %					
	1	10	15	20	25	30
R1	13.05	11.44	13.15	11.51	13.94	9.63
R2	11.7	11.50	11.88	12.37	10.50	10.17

Tablo 5. İşletim süresi boyunca crown-press uygulaması sonrasında drenlenen çamur suyu hacmi

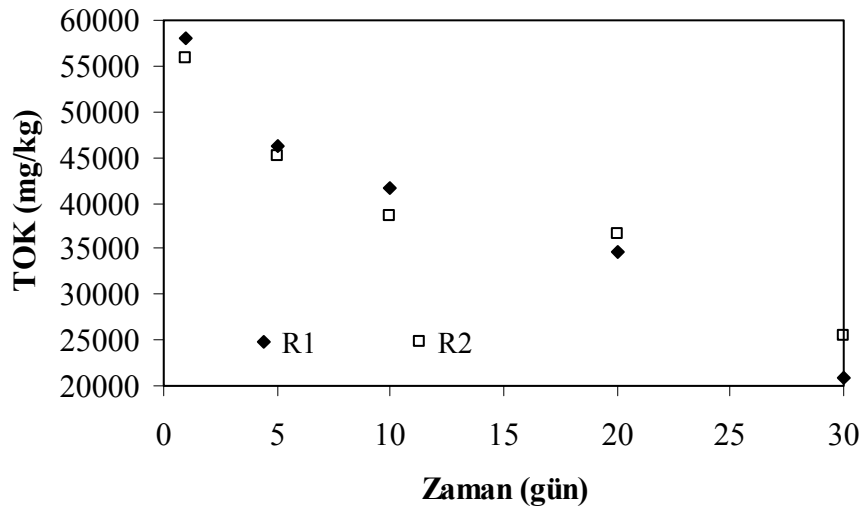
Reaktör / Günler	Direnlenen hacim, mL					
	1	10	15	20	25	30
R1	170	170	180	190	170	170
R2	150	160	175	185	195	175

TOK muhtevası, 30000 mg/kg değerinin altında ise atık inert atık olarak değerlendirilmekte ve katı atık düzenli depolama tesislerinde hiçbir özel işlem yapılmaksızın depolanabilmektedir.

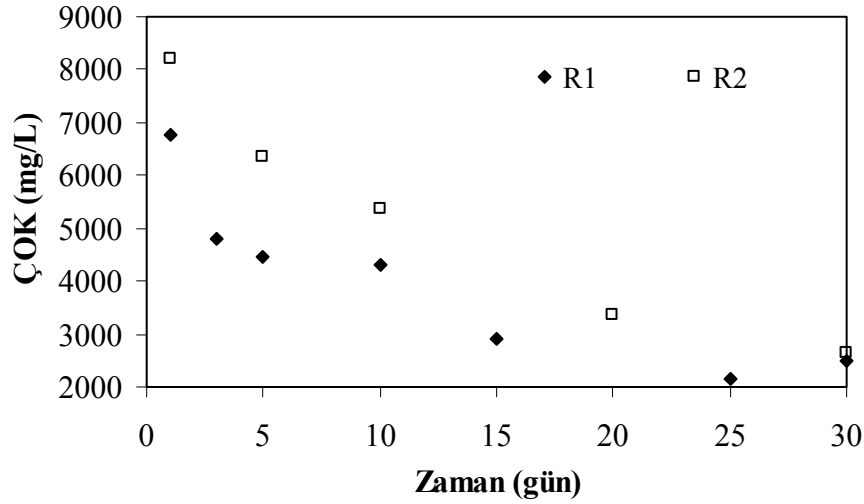
Anaerobik çürütücü reaktörlerin işletim süresine bağlı olarak elde edilen TOK değerleri Şekil 3'te verilmiştir. TOK değerleri işletim süresine bağlı olarak azalmıştır. İlk işletim gününde TOK değerleri R1 ve R2 reaktörlerinde sırasıyla 58140 mg/kg ve 55890 mg/kg olarak belirlenmiştir. 30 günlük işletim süresi sonunda TOK değerleri ilk işletim gününe oranla R1 ve R2 reaktörlerinde sırasıyla %64 ve %55 oranında azalmıştır. Sonuçlar 30 günlük işletim süresi sonunda her iki işletim türünde de çamur kekinin EK-11A uyarınca inert atık sınıfında değerlendirilebileceğini

(Tablo 1) ve anaerobik stabilizasyon prosesinin çamur keki organik madde içeriğini azaltmada oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

İşletim süresine bağlı olarak verilen eluatta ÇOK testi sonuçları (Şekil 4), çamur kekinden elde edilen eluat örneklerindeki ÇOK konsantrasyonlarının reaktör işletim süresine bağlı olarak azaldığını göstermiştir. İlk işletim gününde R1 ve R2 reaktörlerinde sırasıyla 6780 mg/L ve 8214 mg/L olarak belirlenmiş olan ÇOK değerleri, 30 günlük işletim süresi sonunda ilk işletim gününe oranla R1 ve R2 reaktörlerinde sırasıyla %63 ve %68 oranında azalmıştır. 30. işletim gününde elde edilen ÇOK konsantrasyonları EK-11 A'da verilen standart değerlerin üzerindedir (Tablo 1).



Şekil 3. İşletim süresi boyunca çamur keklerindeki TOK değişimleri



Şekil 4. İşletim süresi boyunca eluattaki ÇOK değişimleri

Değerlendirme

Anaerobik çürütme prosesi biyolojik çamurlarda toplam katı madde indirgenmesi ile sonuçlanarak çamur miktarının azaltılmasına olanak sağlamıştır. Anaerobik çürütme uygulamaları sonucunda elde edilen düşük organik madde içerikleri anaerobik çürütme prosesinin çamurun stabilizasyonunda etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Belt-press simülatörü olan crown-press kullanılarak yapılan mekanik su alma testi sonuçları anaerobik stabilizasyon prosesinin çamur keki katı madde içeriğini artırıcı bir etkisi olmadığını göstermiş ancak bu uygulamalarda çamurların su verme hızları artmıştır. Çamur filtrelenebilme özelliğini belirlemede kullanılan KES testi sonuçları da anaerobik çürütme prosesinin biyolojik çamurların filtrelenebilirlik özelliğini geliştirdiğini göstermiştir. Sonuçlar, anaerobik yöntemle stabilize edildikten sonra mekanik olarak susuzlaştırılan çamurların kek katı madde içeriklerinin düşük olması sebebiyle mekanik su alma işlemi öncesinde şartlandırma işlemine tabi tutulması gerektiğini ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra anaerobik yöntemle stabilize edilmiş çamur keklerinin EK-11 A'da belirtilen TOK standartları uyarınca inert atık sınıfında yer aldığı ancak ÇOK standart değerleri uyarınca tehlikeli atık sınıfında olduğu ve evsel katı atık düzenli depolama sahalarında bertarafının uygun olmadığı belirlenmiştir. Çalışmada incelenen kentsel nitelikli atıksu arıtma tesisi çamurları organik madde içeriklerine göre

değerlendirildiğinde Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY), EK-11 A, 2005 kapsamında verilen atık sınıflandırmasına göre tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Bu durumda bu çamurların nihai bertarafı amacıyla depolama alternatifinin kullanılabilmesi için çamurların ÇOK değerlerinin azaltılması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu makale TÜBİTAK 105Y337 numaralı proje kapsamında yürütülen bilimsel çalışmalar sonucunda gerçekleştirilmiştir. Yazarlar TÜBİTAK'a sağladığı destek için teşekkür etmektedirler.

Kaynaklar

- APHA, AWWA, WEF, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington D.C., USA.
- Çevre ve Orman Bakanlığı (2005). *Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete No: 25755, 14.03.2005.
- Dentel, S.K., (2001). *Sludge into biosolids: Processing, disposal, utilization*, 278-311, IWA Publishing.
- Filibeli, A., (1998). *Arıtma çamurlarının işlenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları No:225, ISBN 975-441-117-4.
- Egemen, E., Corpening, J. ve Nirmalakhandan, N., (2001). Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation, *Water Science and Technology*, **44**, 2-3, 445-452.

- Eldem, N., Ayaz, S., Alp, K. ve Ozturk, I., (2006). Aritma tesisi çamurlarının deneysel karakterizasyonu, İTÜ 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 7-9 Haziran 2006, İstanbul.
- Gray, N.F., (2005). Sludge treatment and disposal, *Water Technology*, 2nd Edition, 572-602, USA: Butterworth-Heinemann.
- Kuscu, O.S. ve Sponza, D.T., (2005). Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) treating synthetic wastewater containing p-nitrophenol, *Enzyme and Microbial Technology*, **36**, 7, 888-895.
- Liu, C., Xiao, B., Dauta, A., Pang, G., Liu, S. ve Hu, Z., (2009). Effect of low power ultrasonic radiation on anaerobic biodegradability, *Bioresource Technology*, **100**, 6217-6222.
- Malina, J.F. ve Pohland, G.F., (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, *Water Quality Management Library*, **7**, TECHNOMIC Publication,
- Metcalf & Eddy, (2003). *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*, McGraw Book Company, New York, USA.
- Novak, J.T., Sadler, M.E. ve Murthy, S.N., (2003). Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids, *Water Research*, **37**, 3136-3144.
- Scholz, M., (2006). *Sludge treatment and disposal, wetland systems to control urban runoff*, 1st edition, 163-174, UK: Elsevier Science & Technology.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Published by Arche Press.
- Spinosa, L., (2007). *Wastewater sludge: A global overview of the current status and future prospects*, IWA Publishing, London, UK.
- TS EN 12457-4, (2004). Atıkların nitelendirilmesi-Katıdan özütleme analizi-granül katı atık ve çamurların özütlenmesi için uygunluk deneyi- Bölüm 4: Partikül boyutu 10 mm'den küçük, sıvı/katı madde oranı 10L/kg olan malzemeler için tek aşamalı parti deneyi.
- Uk, C., Erdogan, I., Saritemur, R., Deniz, O. ve Ozdemir, S., (2005). İstanbul'da çamur arıtımı, 1. Ulusal Aritma Çamurları Sempozyumu, 23-25 Mart 2005, İzmir, Türkiye.
- Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M. ve Sakai, Y., (1996). A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production, *Water Science and Technology*, **34**, 3-4, 395-404.

Türkiye’de bir tekstil fabrikasında kimyasal madde değişimine yönelik ön değerlendirme

Ertan ÖZTÜRK, Göksel N. DEMİRER, Ülkü YETİŞ, Filiz B. DİLEK*

ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara

Özet

Kirlilik önleme çalışmalarında temel yaklaşımlardan birisi, kirlenici özellikteki maddelerin daha az kirlenici olanlar ile değiştirilmesidir. Bu çerçevede, biyolojik olarak kolay parçalanan maddelerin zor parçalananlara oranla uzun vadede daha az ekolojik problemlere neden olacağından hareketle, üretimde kullanılan kimyasal maddelerin biyodegradasyon özellikleri göz önüne alınması gereken önemli bilgilerden birisidir. Tekstil kimyasallarının toksik ve biyodegradasyon özellikleri konusunda yayınlanmış sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Kimyasalların biyodegradasyon potansiyellerini belirleme aşamasında, söz konusu kimyasala uygun yöntem seçilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, problemli kimyasalların ve alternatiflerinin biyodegradasyon potansiyellerini belirlemek amacıyla, OECD 302b (Zahn-Wellens) test metodu seçilmiştir. Testler, Türkiye’deki bir tekstil fabrikasında uygulanmakta olan reçetelerde kullanılan 2 adet kompleks yapıcı kimyasal madde (A ve B) ve kullanılma potansiyeli olan 1 adet kompleks yapıcı kimyasal maddenin (B) biyodegradasyon potansiyellerini hem tek başlarına bulunmaları halinde var olan değerlerini doğrulamak, hem de birlikte kullanılmaları durumunda etkileşimlerini tespit etmek ve böylece, kimyasal değişikliğine karar verme aşamasında kullanmak amacıyla uygulanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, kompleks oluşturan maddelerin farklı kombinasyonları ile kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulgular faktör analizi yöntemi ile istatistiksel analize tabi tutularak biyodegradasyon (bağlı değişken olarak) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonu (bağımsız değişken) arasındaki ilişki belirlenmiştir. Bu analizler, STATGRAPHIC istatistiksel yazılım programı kullanılarak yapılmıştır. Mümkün olabilecek kimyasal değişimine yönelik ön değerlendirme yapma amacıyla, doğrusal çoklu regresyon yöntemi ile matematiksel model oluşturulmuştur.*

Anahtar Kelimeler: *Biyodegradasyon, doğrusal çoklu regresyon modeli, kimyasal değişimi, kirlilik önleme, kompleks yapıcı madde, tekstil endüstrisi.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Filiz B. DİLEK. fdilek@metu.edu.tr; Tel: (312) 210 58 77.

Makale metni 05.04.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

E. Öztürk ve diğerleri

Pre-evaluation for the chemical substitution in a textile mill in Turkey

Extended abstract

Substitution of less-pollutant chemicals for more-pollutant ones is a main focus for pollution prevention. In this respect, knowledge of the biodegradability of chemicals is one of the most important factors to be considered. In this study, to measure the biodegradability potential of the problematic chemicals (complexing agents A and B) used in a Turkish Textile Mill and their alternatives (complexing agent B*), OECD 302b (Zahn-Wellens) tests were conducted. Experiments were performed at different combinations of complexing agents using unacclimatized activated sludge bacteria as seed. The biodegradability tests results obtained for the combination of complexing agents A and B revealed that the biodegradability of complexing agent B (46-67%, depending on its concentration) is higher than that of complexing agent A (15-21%, depending on its concentration), when they are present alone. When they are together, the biodegradability varies between 36 and 45% depending on their existence levels. From these findings, the negative effect of having complexing agent A besides complexing agent B was apparent.

The experimental results were also analyzed statistically by using factor analysis in order to clarify the relationship among the biodegradability and complexing agents. The following linear multiple regression model of the type was considered:

$$Y = B1X1 + B2X2 + B12X12 + B11X11 + B22X22$$

Where; Y: Biodegradability of mixture of complexing agents A and B or A and B* (%); B1: Coefficient for the effect of complexing agent A; B2: Coefficient for the effect of complexing agent B or B*; B12: Coefficient for combined effects of complexing agents A & B or A & B*; B11: Coefficient for quadratic effect of complexing agent A; B22: Coefficient for quadratic effect of complexing agent B or B*; X1: Complexing agent A (mL/L); X2: Complexing agent B or B* (mL/L); X12 : Interaction term of X1 and X2 ; X11 : Quadratic term of complexing agent A; X22: Quadratic term of complexing agent B or B*.

The form of the model obtained for the combination of complexing agents A and B is as follows;

$$Y = -19.2502 X1 + 24.6749 X2 - 3.59036 X12 + 16.3031 X11 - 2.20622 X22$$

The biodegradability test results for combination of complexing agents A and B* revealed that the biodegradability of complexing agent B* is higher than that of B with a biodegradability varying between 79 and 89%, depending on the concentration. When together with the complexing agent A, the biodegradability varies between 58 and 69%. The model obtained is as follows;

$$Y = -20.0037 X1 + 34.1467 X2 - 3.05722 X12 + 16.707 X11 - 3.20648 X22$$

The effects of complexing agent B and B* on the biodegradability is found to be both in the positive direction. That is, complexing agents B and B* strongly enhance the biodegradability characteristic of the mixes. When the complexing agents A and B, or A and B* (i.e. the term of X12) are present together, the total effect is inhibitory.

According to the results of the models, there is an increase in the coefficient magnitude for the term X2 while using the complexing agent B* as compared to using the complexing agent B. This means that individual effect of complexing agent B* is higher than the individual effect of complexing agent B on biodegradability. According to the mix cases, the models show that there is also a small increase observed on term of X12 while using the complexing agent B*. The mix of complexing agent A and B has negative effects on biodegradability as understood from the negative sign of the coefficient. For the case of the complexing agent A and B* mix, this effect is again negative but it has a less magnitude value than mix of complexing agent A and B.

By all things considered, complexing agent B* has better biodegradability characteristic than B. This behavior of B* is proven either by biodegradability tests of individual and mix concentrations and mathematical models set up by all experimental results. So, based on the results obtained in this study, if the mill considered to start using of this new chemical B* in the production line, a possible enhancement on biodegradability in wastewater would be achieved by the mill.

Keywords: Biodegradability, linear multiple regression model, chemical substitution, pollution prevention, complexing agent, textile industry.

Giriş

Tekstil endüstrisi, boyama ve terbiye proseslerinde kullandığı büyük miktarda su ile endüstriler arasında en çok su tüketenler arasında yer almaktadır. Bir kilogram tekstil ürünü üretmek için kullanılan su miktarı 95 ile 400 L arasında değişebilmektedir (Steffen, Robertson ve Kirsten Inc., 1993; PRG, 1998; Barclay ve Buckley, 2000). Türkiye'de yapılan bir çalışma ise, bu rakamın Türk tekstil endüstrisi için 1 ton tekstil kumaşı için 20 ile 230 m³ arasında olduğunu göstermiştir (Orhon vd., 2003). Yüksek su tüketiminin yanı sıra, tekstil endüstrisi yüksek kimyasal madde (yardımcı kimyasal, boya, vb.) tüketimi ile de dikkat çekmektedir. Önişlem, boyama, terbiye, haşılama ve diğer proseslerden kaynaklanan yüksek kimyasal yük, tekstil fabrikalarında kullanılan proseslere göre değişkenlik göstermekte ve tekstilde kullanılan toplam kimyasal miktarı üretilen tekstil ürünün ağırlık bazında %10'u ile %100'ü arasında değişkenlik gösterebilmektedir (Hendrickx ve Boardman, 1995).

Bu konular dikkate alındığında, tekstil endüstrisinin çevresel etkisini proses sonucu açığa çıkan atıksu ve bu atıksuyun kimyasal yükü belirlemektedir (Smith, 1994; USEPA, 1997). Tekstil endüstrisi son işlemlerinden kaynaklanan atıksular genelde yoğun renk ve yüksek KOİ, iletkenlik ve alkalinite değerlerine sahiptir (Jones, 1973; Cooper, 1978; EMG, 1993; Hendrickx ve Boardman, 1995; Kothuis ve Schelleman, 1995; PRG 1998; Wynne vd., 2001; EC, 2003).

Çevresel açıdan ele alındığında, tekstil proseslerinde kullanılacak olan kimyasal madde yüksek biyodegradasyon (biyolojik olarak ayrışma) potansiyeline, düşük toksisiteye, fosfor ve azot içeriğine sahip olmalıdır (EC, 2003). Özellikle düşük biyodegradasyon potansiyeli ve yüksek toksisiteye sahip kimyasallar, kentsel atıksu arıtma tesislerinin işletimi sırasında problemlere neden olabilmektedirler. Metal veya bakteriyel aktiveye engel teşkil eden maddeler içeren boya bileşikleri de bazı durumlarda bu biyolojik arıtma sistemlerini bozabilmektedirler (Wynne vd., 2001). Bu nedenle, yüksek kirletici özelliğe sa-

hip olan kimyasal maddelerin, daha az kirletici özelliğe sahip olan veya kirletici özelliğe sahip olmayan kimyasal maddeler ile değiştirilmesi, kirlilik önleme çalışmalarının temel odak noktalarından biri olarak değerlendirilmelidir (Smith, 1994; USEPA, 1997).

Kimyasal değişikliği, ürünlerde ve üretimde kullanılan zararlı/tehlikeli olan kimyasalların (maddelerin), aynı işlevselliğe sahip, ürün kalitesini olumsuz etkilemeyecek olan, daha az zararlı/tehlikeli kimyasallar (maddeler) ile değiştirilmesi olarak tanımlanmaktadır (NYSDEC, 1999; Lohse vd., 2003; Thorpe, 2005; Oosterhuis, 2006). Tekstil endüstrisinde gerçekleştirilen örnek kimyasal değişikliği çalışmalarında, haşıl maddesi (Jones, 1973; NCOWR, 1993; Hendrickx ve Boardman, 1995; EC, 2003), yüzey aktif madde (Smith, 1989), üre (Provost, 1992), çözücü (çözgen) madde (Smith ve Whisnant, 1988; NCDEHNR, 1995; USEPA, 1995; Desimone, 2002), asit (RAC/CP, 2002) ve indirgen madde (Snowden-Swan, 1995) değişiklikleri başarı ile uygulanan çalışmalar olmuştur. Literatürdeki birçok örnek, kimyasal değişiklik çalışmalarının, kirlilik önleme adına önemli getiriler sunması yanında maliyet düşürme açısından da önemli rol oynadığını göstermektedir (OTA, 1990; Kranz vd., 1993; Noyes, 1992; OTA, 1995). Atıksu arıtma maliyetleri, tekstil prosesleri sırasında daha yüksek biyolojik olarak ayrıştırılabilen yapıda olan kimyasallar kullanıldığında düşebilmektedir (USEPA, 1997).

Kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilirlikleri ile ilgili bilgiler, o kimyasalların çevredeki kaderini belli eden en önemli özelliklerden biridir. Zira, biyolojik olarak parçalanır olan kimyasalların çevresel açılarından daha sorunsuz ve daha az ekolojik problemlere sebep olmaları beklenmektedir. Kimyasal bir maddenin biyolojik arıtma tesisinde arıtılabilir olup olamamasının anlaşılması için, kimyasal kullanıcılarının o kimyasala ait biyolojik olarak ayrıştırılabilirlik verilerine sahip olmaları gerekmektedir (Pagga, 1997). Prosesler sırasında, çevreye salınan tekstil yardımcı kimyasallarının türü ve miktarları hakkında birçok veri olmasına rağmen, bu güne

E. Öztürk ve diğerleri

kadar, tekstil proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasallarının biyodegradasyon özelliklerine ve toksisitelerine ilişkin sınırlı sayıda çalışma yayımlanmıştır (Park ve Shore, 1984; Arslan-Alaton, 2003, 2004).

İncelenecek olan kimyasalın biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğini test etmek için uygun bir yöntem kullanılmalıdır. 1980'lerden beri, kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilirlik karakteristikleri hakkında nicel ve/veya nitel bilgilere ulaşmak için tahmin programları geliştirilmeye çalışılmıştır (Howard, 2000). Günümüze kadar, OECD, Avrupa Komisyonu (EC) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) gibi uluslararası birçok teşkilat ve örgüt bu konu hakkında çeşitli test kılavuzları hazırlamışlardır. Kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilir olup olmadığına ait ölçütler, analitik yöntemler ve deneysel koşullar bu kılavuzlarda listelenmiştir (Howard vd., 1987). Bunun yanında, pestisitlerin ve uçucu organik bileşiklerin biyodegradasyonları hakkında kesin bilgilere ulaşmak zor olabilmektedir (Cowan vd., 1996).

Zahn-Wellens test metodu, kimyasal bir maddenin bir aktif çamur tesisinde arıtılabilir olup olmadığı konusunda fikir vermesi için uygulanan ilgi çekici bir yöntem olup, deney koşulları aktif çamur tesisi koşullarına çok benzerdir (Lapertot ve Pulgarini, 2006). Ayrıca, Zahn-Wellens test yöntemi, biyodegradasyon özelliğini tayin eden mevcut en önemli standart yöntemler arasında kabul edilmektedir (Norr vd., 2000). Bu yöntem 2 temel nedenle seçilmiştir. Birinci neden, bu test yönteminin çevresel açıdan problemli bulunan ve alternatif olarak belirlenen kimyasalların madde güvenlik bilgi formlarında (MGBF) referans test yöntemi olarak belirtilmesidir. İkincisi ise, yine aynı metodun IPPC-BREF Tekstil Dokümanı'nın içerisinde yer almasıdır (EC, 2003).

Bu çalışma, IPPC kapsamına giren ve denim üreten bir örnek bir tekstil kuruluşunda IPPC Direktifi'nin uygulaması hedefi ile gerçekleştirilmiş olan bir projenin kimyasal madde değişikliği çalışmalarının bir parçasını teşkil etmektedir. Adı geçen proje kapsamında yapılan kim-

yasal madde değişikliğine yönelik elde edilen genel bulguların yer aldığı bir makalemiz (Ozturk vd., 2009) yayınlanmıştır. Bu yayınlanmış olan makalede, üç adet kompleks yapıcı madde (A, B ve C) ile gerçekleştirilen biyodegradasyon test sonuçları yer almakta ve B maddesinin bir başka madde (B*) ile değiştirilmesi öngörülmektedir. Bu makalede ise, söz konusu kimyasal değiştirme önerisine baz olan yöntemin ve ön değerlendirilmesinin detayının aktarılması hedeflenmiştir. Bu hedefe yönelik olarak, bu çalışmada, ilk olarak, kompleks yapıcı maddelerden A ve B ile biyodegradasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu maddelerin, fabrikada birlikte kullanımları da söz konusu olduğundan, birlikte buldukları durumlardaki biyodegradasyon özellikleri de test edilmiştir. Elde edilen deneysel bulgular faktör analizi ile istatistiksel analize tabi tutulmuş ve biyodegradasyon (bağlı değişken) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonu (bağımsız değişken) arasındaki ilişki ortaya konulmuştur. Bir başka deyişle, atıksuda birlikte buldukları durumlarda, bu maddelerden hangisinin biyolojik ayrışma üzerinde daha baskın etkisi olduğunun belirlenmesine çalışılmıştır. Bu faktör analizinin sonuçları, daha sonraki aşamada, B maddesinin B* maddesi ile değiştirilmesi durumunun ön değerlendirmesi bağlamında kullanılmıştır.

Materyal ve metod

Tesis bilgisi

Bu çalışmada ele alınan tesis, İç Anadolu Bölgesi'nde yer almakta olup, yılda 20000 ton koton iplik, 45 milyon metre yünlü dokuma ve 12 milyon metre denim üretmektedir. Günlük su tüketimi yaklaşık 3500-5000 ton'dur. Tesiste 100'den fazla farklı kimyasal ve boyama reçeteleri uygulanmaktadır. Kullanılan kimyasallar, boyar maddeleri, ıslatma ve aşındırma ajanlarını, yardımcı kimyasalları, kompleks yapıcı ajanları, dispersanları, stabilizatörleri, indirgeyicileri, yağlayıcı maddeleri, alkali ve yumuşatıcıları içermektedir. Tesiste ortalama aylık kimyasal tüketimi yaklaşık 1000 ton'dur.

Test edilen kimyasallar

Gizlilik gereksinimi nedeniyle, kimyasalların ticari (gerçek) isimleri verilememektedir.

Kompleks yapıcı kimyasal maddeler (A ve B) terbiye bölümünde kullanılan bir reçetede birlikte kullanılmaktadırlar. Bu reçetede, 5 g/L ıslatıcı, 1.1 mL/L kompleks yapıcı A, 4 mL/L kompleks yapıcı B, 30 mL/L peroksit (%50) ve yeteri kadar kostik yer almaktadır. Düşük biyodegradasyon özellikleri nedeniyle, tesis yetkilileri bu kimyasalların daha yüksek ayrışabilir özellikteki başka kimyasallar ile değiştirilmesini önermişlerdir. Ancak, kimyasal temin eden firma, A kimyasalı için eşlenik kimyasal mevcut olmadığını belirtmiş ama B kimyasalı için bir eşlenik kimyasal (B*) önermiştir.

Kompleks yapıcı A kimyasalı fabrikada sonlandırma işlemleri sırasında iyon tutucu olarak kullanılmaktadır. MGBF'inde bu kimyasalın sıvı organik bir karışım olduğu vurgulanmaktadır. Bu kimyasalın aylık tüketim miktarı 1100 kg civarındadır. Kompleks yapıcı B kimyasalı fabrikada sonlandırma işlemleri sırasında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Sıvı halde kullanılan bu maddenin MGBF'inde kimyasalın fosfonik asit ürünü olduğu belirtilmektedir. Bu kimyasalın aylık tüketim miktarı 1000 kg civarındadır. Bu kimyasalların kullanımı ile ilgili çevresel problem hepsinin biyodegradasyon potansiyellerinin düşük olmasıdır. Kompleks yapıcı A kimyasalının MGBF'inde biyodegradasyon potansiyelinin çok düşük olduğu belirtilirken, kompleks yapıcı B kimyasalının biyodegradasyon potansiyelinin %20 ile %70 arasında olduğu vurgulanmaktadır.

Alternatif kimyasal B* bir fosfonik asit olmasının yanında, tıpkı kimyasal B gibi sıvı halde bulunmaktadır. Alternatif kimyasalın MGBF'inde, biyodegradasyon potansiyelinin %80 olduğu belirtilmektedir. Bu bilgiler ışığında, alternatif kimyasal B* maddesinin biyodegradasyon potansiyelinin mevcut kimyasal B maddesinden daha yüksek olduğu söylenebilir. MGBF'lerden edinilen biyodegradasyon bilgilerinin yanı sıra, hem bu bilgileri doğrulamak hem de kimyasal maddelerin birlikte buldukları durumu ortaya koyabilmek amacıyla, bu kimyasal maddeler ile kapsamlı biyodegradasyon deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

Bu kimyasallar ve karışımları ile laboratuvarında sentetik olarak atıksu numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler saf su ile hazırlanmış, proste kullanılan diğer kimyasalların matriks etkileri, amacın söz konusu kimyasalların sadece biyodegradasyon özelliklerini test etmek olması nedeniyle, ihmal edilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış numunelerde kimyasal madde konsantrasyonları, her kimyasalın KOİ değeri baz alınarak, biyodegradasyon testinin gerektirdiği oranda ayarlanmıştır.

Deneyel yöntem

Tesiste boyama ve terbiye proseslerinde kullanılan ve çevresel açıdan problemlili gözükken iki adet kompleks yapıcı maddenin ve bunlardan birisinin eşleniği olan kimyasalın biyodegradasyon değerlerinin tespiti için deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerin amacı, uçucu olmayan ve suda çözünebilir organik maddelerin biyodegradasyon potansiyellerini değerlendirmektir. Bu deneyler için OECD 302b Test Yöntemi uygulanmıştır (ECB, 2002). Bu metoda göre, sentetik olarak hazırlanan atıksu numunesinin KOİ değerinin 100 ila 1000 mg/L değerleri arasında olması gerekmektedir. Nispeten yüksek görünen KOİ değerleri deney sonu yapılacak olan analitik değerlendirmeler için bir avantaj teşkil etmektedir. Böylece, deneyler öncesi ve sonrası KOİ değerlerinde oluşabilecek farklar daha kolay analiz edilebilecektir. Sentetik atıksu hazırlamak için kullanılan maddeler (ki bu deneylerde problemlili kimyasallar ve eşlenikleri kullanılmaktadır) eğer toksik özellik gösterirlerse biyodegradasyon sürecini olumsuz yönde etkileyebilmektedirler.

Bu deneyde biyodegradasyon (BD) derecesi,

$$BD_t = \left[1 - \frac{(C_T - C_B)}{(C_A - C_{BA})} \right] \times 100 \quad (1)$$

ile ifade edilmektedir. Burada;

BD_t : t zamanında biyodegradasyon yüzdesi (%);

C_A : deney başladıktan 3 saat sonra alınan numunenin KOİ değeri (mg/L),

E. Öztürk ve diğerleri

- C_T : deney süresince reaktörlerden her gün alınan numunenin KOİ değeri (mg/L);
- C_B : deney süresince şahit (blank) reaktörden her gün alınan numunenin KOİ değeri (mg/L);
- C_{BA} : deney başladıktan 3 saat sonra şahit reaktörden alınan numunenin KOİ değeri (mg/L)'dir.

Maksimum süresi 28 gün olan deneyde, bir biyolojik arıtma tesisinden temin edilen aerobik biyolojik çamur, OECD 302-b yönteminde tarif edilen besin çözeltisi ve adı geçen kimyasallar ile hazırlanan atıksu numunesi kullanılmaktadır. Test edilecek kimyasallar ve alternatiflerinin her biri için atıksu numunesi, belirtilen KOİ aralığında olacak şekilde sentetik olarak hazırlanmıştır. Biyolojik çamur, ODTÜ Yerleşkesi içinde yer alan atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir.

Reaktör olarak 2.5 L hacminde ışık geçirmeyen koyu renkli şişeler kullanılmıştır. Reaktörler içindeki çözünmüş oksijen ihtiyacını karşılamak için akvaryum hava pompaları kullanılmıştır (Şekil 1). Çözünmüş oksijen değerlerinin deney süresince en az 2 mg/L olması sağlanmıştır. Sıcaklık 25°C, pH değeri 7-8 arasında tutulmuştur. Deney yönteminde belirtildiği üzere, kullanılacak olan aşı çamurunun reaktördeki nihai askıda katı madde (AKM) değerinin 0.2 ile 1 g/L olması gerekmektedir. Yapılan AKM ölçümlerinde ODTÜ Yerleşkesi'nde bulunan atık-

su arıtma tesisinden alınan aşı çamurunun AKM değerinin 6.8 g/L civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu ölçüme dayanarak, sıvı hacmi 2 L olan her bir reaktör içine 150 mL kadar aşı çamur konulmuş olup, reaktör içindeki biyolojik aşı çamur AKM konsantrasyonu 0.5 g/L olarak ayarlanmıştır. Besin çözeltisi anılan deney yönteminde tarif edildiği gibi hazırlanmıştır (Tablo 1).

Analitik yöntemler

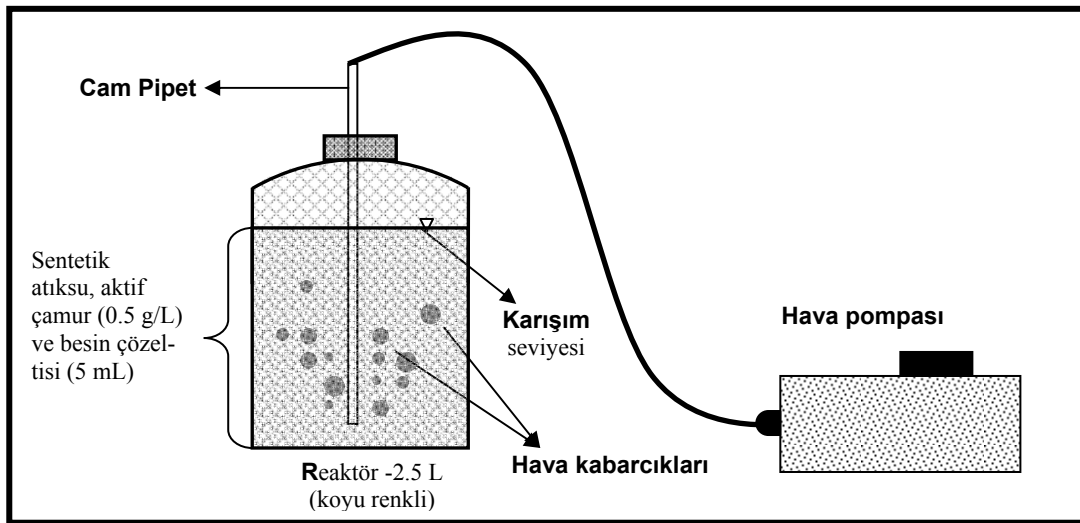
KOİ ölçümlerinde Hach marka KOİ kitleri kullanılmıştır (HACH, 1992). pH değerleri, pH metre (Model 2906, Jenway LTD., UK) ve pH probu (G-05992-55, Cole Parmer Instrument Co., USA) kullanılarak, sıcaklık ise aynı ekipmanın sıcaklık ölçer özelliği kullanılarak ölçülmüştür. Katı madde (AKM) analizleri Standart Metotlar (APHA, 1997) da belirtilen yöntem ile ölçülmüştür. Çözünmüş oksijen değeri Hach Sension 378 "pH, iletkenlik ve çözünmüş oksijen ölçer" ekipmanı kullanılarak ölçülmüştür.

İstatistiksel analiz

Deney sonuçları STATGRAPHICS istatistiksel yazılım ile değerlendirilmiştir. Analizler yapılırken, yazılımın çoklu regresyon (multiple regression) özelliğinden yararlanılmıştır.

DeneySEL sonuçlar

Kompleks yapıcı madde A ve B ile A ve B* karışımları ile gerçekleştirilen kesikli sistem



Şekil 1. DeneySEL düzenek

Tablo 1. Deneylerde kullanılan besin çözeltisi içeriği

İçindekiler	Miktar
Deiyonize su	1 L
Amonyum klorür (NH ₄ Cl)	38.5 g
Sodyum dihidrojenfosfat (NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O)	33.4 g
Potasyum dihidrojenfosfat (KH ₂ PO ₄)	8.5 g
Di-potasyum mono-hidrojenfosfat (K ₂ HPO ₄)	21.75 g

biyodegradasyon testlerinde elde edilen bulgular, faktör analizi yöntemi ile istatistiksel olarak analiz edilmiş ve biyodegradasyon (bağımlı değişken) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonları (bağımsız değişken) arasındaki ilişki ve etkileşim ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu sırada, göz önüne alınan doğrusal çoklu regresyon modeli

$$Y = B1X1 + B2X2 + B12X12 + B11X11 + B22X22 \quad (2)$$

şekindedir.

Burada;

- Y : A ve B veya A ve B* kimyasallarının karışımlarının biyodegradasyon değerleri (%);
B1 : A kimyasalının etki katsayısı (birimsiz);
B2 : B veya B* kimyasalının etki katsayısı (birimsiz);
B12: A ve B veya A ve B* kimyasallarının karışımlarının etki katsayısı (birimsiz);
B11: A kimyasalının ikinci dereceden (kuadratik) etki katsayısı (birimsiz);
B22: B veya B* kimyasalının ikinci dereceden etki katsayısı (birimsiz);
X1 : A kimyasalının konsantrasyonu (mL/L);
X2 : B veya B* kimyasalının konsantrasyonu (mL/L);
X12: X1 ve X2'nin etkileşim terimi;
X11: A kimyasalının ikinci dereceden etki terimi;
X22: B veya B* kimyasalının ikinci dereceden etki terimidir.

Kompleks yapıcı madde A ve B

Kompleks yapıcı kimyasal madde A ve B'nin karışımları ile gerçekleştirilen biyodegradasyon

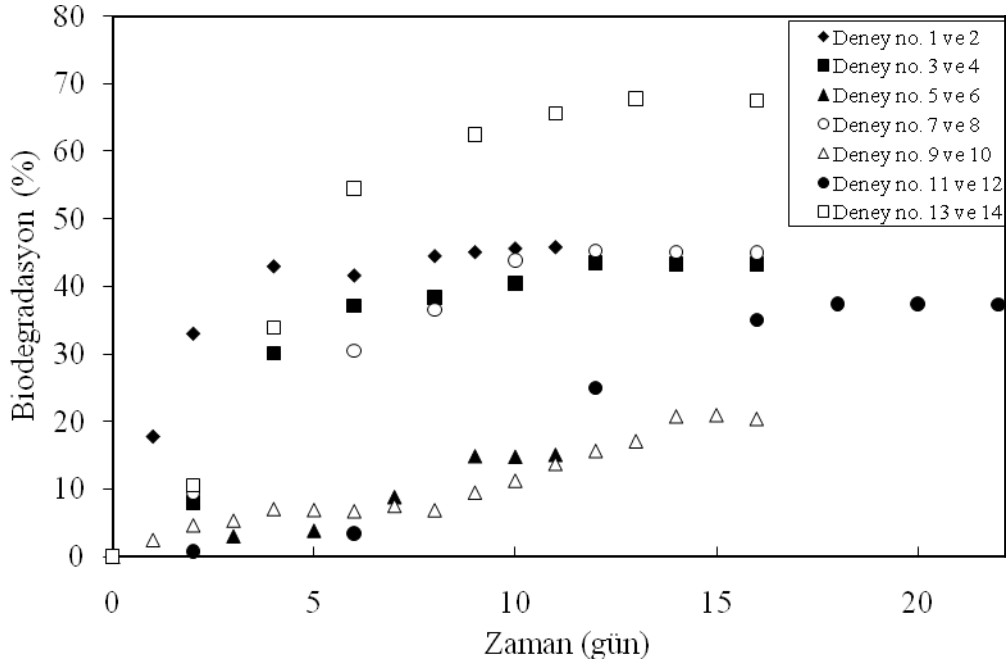
test bulguları Şekil 2'de sunulmaktadır. Çalışılan bağımsız değişken değerleri ve karşılık gelen bağımlı değişken değerleri Tablo 2'de belirtilmektedir. Şekil 2 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere, tek başına buldukları durumda, kompleks yapıcı madde B'nin biyodegradasyon değeri (konsantrasyona bağlı olarak, %46-67), kompleks yapıcı madde A ile elde edilen değerden (konsantrasyona bağlı olarak, %15-21) daha yüksektir. Birlikte buldukları durumda ise, yine konsantrasyonlarına bağlı olmak üzere, biyodegradasyon değerleri %36 ve 45 arasında değişmektedir. Bu bulgulardan, kompleks yapıcı madde A'nın, B ile birlikte bulunduğu biyodegradasyon üzerindeki olumsuz etkisi açıkça görülmektedir. Bununla beraber, bu iki madde arasındaki etkileşimi ve her bir madde-nin net katkısını görebilmek için, elde edilen sonuçlar STATGRAPHIC yazılımı aracılığı ile istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Elde edilen doğrusal modelin etki katsayıları, standart hataları, t-statistik ve p-değerleri Tablo 3'te sunulmaktadır. Elde edilen doğrusal model

$$Y = -19.2502 X1 + 24.6749 X2 - 3.59036 X12 + 16.3031 X11 - 2.20622 X22 \quad (3)$$

şekindedir.

Bilindiği üzere, p-değerinin 0.10 ya da daha büyük olması durumunda, ilgili değişken parametre, istatistiksel olarak, %90 veya daha fazla güvenilirlik seviyelerinde, önemsiz olarak değerlendirilmekte ve modelde göz ardı edilebilip elenebilmektedir. Tablo 3'ten görüldüğü üzere, 0.10 değerine eşit ya da daha büyük p-değeri gözlenmemiştir. Dolayısıyla, modelden herhangi bir parametre elenmemiştir.

Elde edilen lineer regresyon modelinin çoklu korelasyon katsayısı (R-SQ) %97.553 olarak bulunmuştur. Modelin, bağımlı değişken üzerindeki değişkenliğin %97.553'ünü açıkladığını ifade eden bu değer, bulguların modele yüksek derecede uyumunu işaret etmektedir. Gözlenen biyodegradasyon ile modelden öngörülen (hesaplanan) değer arasındaki ilişki Şekil 3'te görülmektedir. Noktaların diagonal doğru etrafında oldukça üniform dağılımı, modelin doğruluğunun bir göstergesi olarak alınmıştır.



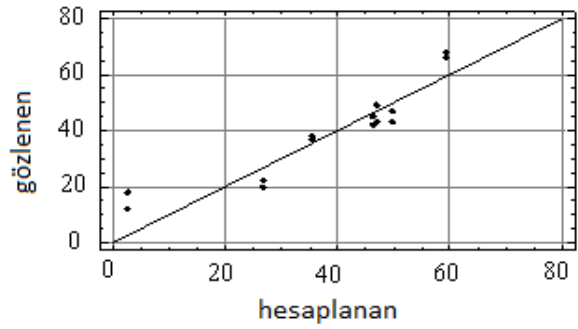
Şekil 2. Kompleks yapıcı madde A ve B karışımlarının biyodegradasyonu

Tablo 2. Kompleks yapıcı A ve B kimyasalları ve karşılık gelen biyodegradasyon (BD) değerleri

Deney no.	Kompleks yapıcı madde A (mL/L)	Kompleks yapıcı madde B (mL/L)	BD (%)
1	0	8.75	43
2	0	8.75	49
3	1.1	4	42
4	1.1	4	45
5	1.3	0	12
6	1.3	0	18
7	1.7	5.5	43
8	1.7	5.5	47
9	2	0	20
10	2	0	22
11	3	9	37
12	3	9	38
13	0	3.5	66
14	0	3.5	68

Tablo 3. İstatistiksel analiz özeti (kompleks yapıcı madde A ve B için)

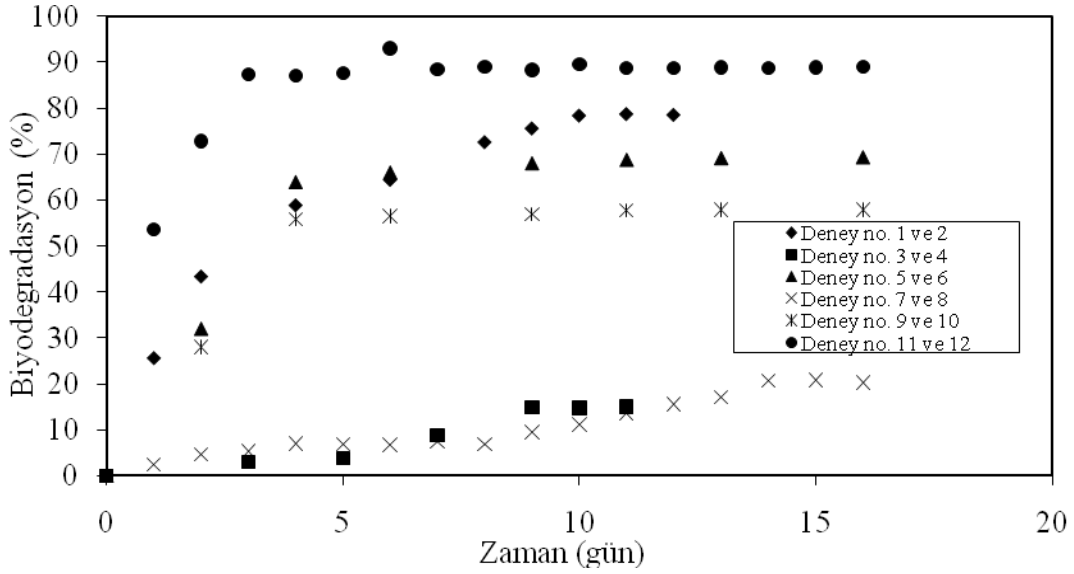
Bağımsız değişken	Katsayı	Standart hata	t-değeri	p-değeri
X1	-19.2502	8.03727	-2.39512	0.0402
X2	24.6749	2.49545	9.88795	0
X12	-3.59036	0.714361	-5.02597	0.0007
X11	16.3031	4.50521	3.61872	0.0056
X22	-2.20622	0.305944	-7.21117	0.0001



Şekil 3. A ve B karışımı için gözlenen ve hesaplanan biyodegradasyon değerleri

Kompleks yapıcı madde A ve B*

Kompleks yapıcı madde A ve B*'nin karışımları ile gerçekleştirilen biyodegradasyon test bulguları Şekil 4'te sunulmaktadır. Çalışılan bağımsız değişken değerleri ve karşılık gelen bağımlı değişken değerleri Tablo 4'te belirtilmektedir. Şekil 2 ve Şekil 4'ün karşılaştırılmasından kompleks yapıcı madde B*'nin biyodegradasyonunun (konsantrasyona bağlı olarak %79-89 arasında) kompleks yapıcı madde B'ninkine göre çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Kompleks yapıcı madde A ile birlikte bulunduğu durumda ise, yine konsantrasyonlarına bağlı olmak üzere, biyodegradasyon değerleri %58 ve 69 arasında değişmektedir.



Şekil 4. Kompleks yapıcı madde A ve B* karışımlarının biyodegradasyonu

Tablo 4. Kompleks yapıcı A ve B* kimyasalları ve karşılık gelen biyodegradasyon değerleri

Deneysel No.	Kompleks yapıcı A (mL/L)	Kompleks yapıcı B* (mL/L)	BD (%)
1	0	7.1	80
2	0	7.1	78
3	1.3	0	12
4	1.3	0	18
5	1.7	5.5	70
6	1.7	5.5	68
7	2	0	20
8	2	0	22
9	3	9	57
10	3	9	59
11	0	3.5	90
12	0	3.5	88

Elde edilen veriler STATGRAPHIC yazılımı aracılığı ile istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Elde edilen doğrusal modelin etki katsayıları, standart hataları, t-statistik ve p-değerleri Tablo 5’te sunulmaktadır. Elde edilen doğrusal model

$$Y = -20.0037 X1 + 34.1467 X2 - 3.05722 X12 + 16.707 X11 - 3.20648 X22 \quad (4)$$

şeklinde dir.

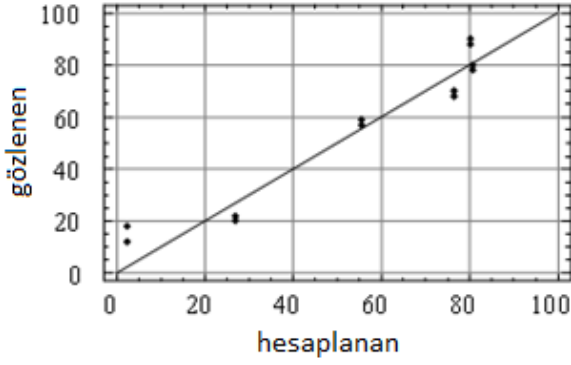
Tablo 5’ten görüldüğü üzere, p-değerleri, X1 için hariç, 0.1’den küçüktür. X1 için elde edilen

p-değerinin 0.1 değerinden yüksek olması, bu parametrenin modelden elenebileceğini gösterse de, bu yola gidilmemiştir. Şöyle ki; öncelikle p-değeri 0.1’den çok az farklıdır ve bu parametrenin elenmesi, parametre farklılığı nedeniyle, bir önceki durumla (kompleks yapıcı madde A ve B) tam ve sağlıklı bir karşılaştırma yapılmasını engelleyebilecektir.

Tablo 5. İstatistiksel analiz özeti (kompleks yapıcı madde A ve B* için)

Bağımsız değişken	Katsayı	Standart hata	t-değeri	p-değeri
X1	-20.0037	11.0145	-1.81612	0.1122
X2	34.1467	3.60679	9.46733	0.0000
X12	-3.05722	0.885524	-3.45244	0.0107
X11	16.707	6.13799	2.7219	0.0297
X22	-3.20648	0.555619	-5.77101	0.0007

Elde edilen lineer regresyon modelinin çoklu korelasyon katsayısı (R-SQ) %98.4583 olarak bulunmuştur. Modelin, bağımlı değişken üzerindeki değişkenliğin %98.4583’ünü açıkladığını ifade eden bu değer, bulguların modele yüksek derecede uyumunu işaret etmektedir. Gözlenen biyodegradasyon ile modelden öngörülen (hesaplanan) değer arasındaki ilişki Şekil 5’te görülmektedir. Noktaların diagonal doğru etrafında oldukça uniform dağılımı, modelin doğruluğunun bir göstergesi olarak alınmıştır.



Şekil 5. A ve B* karışımı için gözlenen ve hesaplanan biyodegradasyon değerleri

Kompleks yapıcı madde B'nin eşleniği B* ile değiştirilmesine yönelik değerlendirme

Tablo 3 ve 5, sırasıyla, kompleks yapıcı madde B ve B* için elde edilen modeldeki her bağımsız değişkenin katsayısının işaretini ve değerini göstermektedir. X1 değişkenin negatif işareti, kompleks yapıcı madde A'nın biyodegradasyon üzerine inhibisyon etkisinin olduğunu göstermektedir. Katsayı değerinin göreceli büyüklüğü ise, söz konusu etkinin kuvvetli bir etki olduğuna işaret etmektedir.

Kompleks yapıcı madde B ve B*nin her ikisinin de biyodegradasyon üzerine pozitif yönde bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer parametrelerle karşılaştırma sonucunda, X2 parametresinin biyodegradasyon üzerine etkisi, gerek işareti gerekse değeri göz önüne alındığında, en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür (Tablo 3 ve 5). Yani, her iki model de, kompleks yapıcı madde B ve B* karışımlarının biyoparçalanabilirliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Kompleks yapıcı madde A ve B, veya A ve B* birlikte buldukları durumda (yani X12), toplam etki negatif olmakta, diğer bir deyişle inhibisyon söz konusu olmaktadır. Etki değerinin büyüklüğü çok çarpıcı olmamakla beraber (Tablo 3 ve 5), çalışılan aralıkta, kompleks yapıcı madde A ve B, veya A ve B* arasında bir etkileşim etkisinin (yani kombine etki) olduğu görülmektedir.

Kompleks yapıcı madde A'nın tek başına etkisinin aksine, ikinci derece (kuadratik) etkisinin (X11) pozitif yönde olduğu anlaşılmaktadır.

Biyodegradasyon üzerine olan bu pozitif yöndeki etki, aynı zamanda güçlü bir etkidir (Tablo 3 ve 5).

Diğer taraftan, X22 parametresi, ki bu parametre, kompleks yapıcı madde B veya B*'ın ikinci derece (kuadratik) etkisini göstermektedir, negatif yönde bir etkileşime işaret etmektedir (Tablo 3 ve 5). Diğer taraftan, katsayı değeri bu etkinin az olduğunu da göstermektedir. Bununla beraber, kuadratik etki X2'nin karesini içerdiğinden, kompleks yapıcı madde B veya B*'ın konsantrasyonları düşük bile olsa, etkinin göreceli büyük olabileceği göz ardı edilmemelidir. Dolayısıyla, bu kuadratik etki ihmal edilmemelidir.

Model sonuçlarına göre, kompleks yapıcı madde B kullanıldığında, kompleks yapıcı madde B* kullanıldığı duruma göre, X2 parametresinin katsayısının daha düşük gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Tablo 3 ve 5). Bu da kompleks yapıcı madde B*'ın tek başına etkisinin kompleks yapıcı madde B'ye göre daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, deneysel verilerden de gözlenebilmektedir. Kompleks yapıcı madde B*, aynı konsantrasyonlarda uygulandığında, kompleks yapıcı madde B'den daha yüksek ayrışabilirlik özelliğine sahiptir. Örneğin, 3.5 mL/L konsantrasyon seviyesinde, kompleks yapıcı madde B*'ın biyodegradasyon değeri ortalama %89 iken, bu değer kompleks yapıcı madde B için % 67 olmuştur (Şekil 2 ve 4).

Birlikte uygulama durumlarında, model, kompleks yapıcı madde B* kullanıldığında, X12 parametresinin katsayısının az da olsa arttığını göstermiştir. Model, kompleks yapıcı madde A ve B'nin karışımının, negatif katsayı değerinden (-3.59036) (Tablo 3) anlaşıldığı üzere, biyodegradasyon üzerine olumsuz bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Bu etki kompleks yapıcı madde A ve B* karışımı için de negatif yönde olmakla beraber katsayı değeri daha küçüktür (-3.05722) (Tablo 5). Bu model sonucu, deneysel verilerden de gözlenebilmektedir. Aynı karışım seviyelerinde, kompleks yapıcı madde A ve B* karışımı, kompleks yapıcı madde A ve B karışımına göre, daha iyi biyodegradasyon özelliği sergilemiştir (Tablo 2, 4 ve Şekil 2, 4).

Bütün bu özetlenen bulgular göz önüne alındığında, kompleks yapıcı madde B*'ın kompleks yapıcı madde B'ye göre daha biyolojik olarak ayrışabilir olduğu anlaşılmaktadır. Kompleks yapıcı madde B*'ın bu davranımı, tek başına ve/veya birlikte bulunma durumlarında gerçekleştirilen biyodegradasyon testleri ile elde edilen bulguların matematiksel modele uygulanması yoluyla net olarak gösterilmiştir.

Sonuçlar

Kompleks yapıcı madde B ve yerine kullanılması olası kompleks yapıcı madde B* ile gerçekleştirilen biyodegradasyon deneylerinden elde edilen bulguların istatistiksel değerlendirmesi sonucu, bu kompleks maddeleri, ayrı ayrı ya da kompleks yapıcı madde A ile birlikte içeren atıksuyun biyolojik olarak ayrışabilirliği üzerine olan net etkiyi görmek mümkün olmuştur. Elde edilen sonuçlar, böyle bir analizin fabrikada kimyasal madde değişimine karar verme aşamasında ön değerlendirme bağlamında kullanılabilirliğini göstermiştir. Bulgular ışığında, eğer fabrika kompleks yapıcı madde B yerine kompleks yapıcı madde B*'ı kullanmaya başlarsa, tesis atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilirlik özelliğinin iyileşeceği söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen 105Y088 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, çalışmanın gerçekleştirildiği tesis yetkilerine sergiledikleri işbirliği için teşekkür ederler.

Kaynaklar

- APHA, (1997). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th edition, American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Arslan-Alaton, I., (2003). The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates, *Chemosphere*, **51**, 825-833.
- Arslan-Alaton, I., (2004). Homogenous photocatalytic degradation of a disperse dye and its dye bath analogue by silicadodecatungstic acid, *Dyes and Pigments*, **60**, 2, 167-176.
- Barclay, S. ve Buckley, C., (2000). *Waste minimization guide for the textile industry: A step towards*

- cleaner production*, Volume I, The South African Water Research Commission, The Pollution Research Group, South Africa.
- Cooper, S.G., (1978). *The textile industry: Environmental control and energy conservation*, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Cowan, C.E., Federle, T.W., Larson, R.J. ve Feijtel, T.C., (1996). Impact of biodegradation test methods on the development and applicability of biodegradation QSARs, SAR and QSAR, *Environmental Research*, **5**, 37-49.
- Desimone, J.M., (2002). Practical approaches to green solvents, Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA.
- EC, (2003). Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference document on best available techniques for the textiles industry, European Commission.
- ECB, (2002). C.9 biodegradation: Zahn-Wellens test, European Chemical Bureau, Ispra (VA), Italy.
- EMG, (1993). A preliminary assessment of the need and potential for the introduction on clean technology in some industrial sectors in South Africa, Environmental Monitoring Group, Western Cape, South Africa.
- HACH, (1992). *Water analysis handbook*, 2nd edition, Loveland, HACH Company.
- Hendrickx, I. ve Boardman, G.D., (1995). Pollution prevention studies in the textile wet processing industry, Department of Environmental Quality, Office of Pollution Prevention, Virginia, USA.
- Howard, P.H., (2000). *Biodegradation in Mackay, D. ve Boethling, R.S., eds, Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*, CRC Press, 281-310, Boca Raton, FL, USA.
- Howard, P.H., Hueber, A.E. ve Boethling, R.S., (1987). Biodegradation data evaluation for structure/biodegradation relations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **6**, 1-10.
- Jones, H.R., (1973). Pollution control in the textile industry, Park Ridge, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Kothuis, B. ve Schelleman, F., (1995). Rough overview of the textiles industry and the environment. discussion paper for the workshop on biotechnology for cleaner production, Institute for Applied Environmental Economics, The Netherlands.
- Kranz, P.B., Williamson, T.R. ve Randall, P.M., (1993). Replacement of hazardous material in wide web flexographic printing process, US Environmental Protection Agency, EPA/600/SR-93/149.

- Lapertot, M.E. ve Pulgarini C., (2006). Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: Choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity, Ecole Polytechnique Fe'de' rale de Lausanne, Laboratory of Environmental Biotechnology, Lausanne, Switzerland.
- Lohse, J., Wirts, M., Ahrens, A., Heitmann, K., Lundie, S., Lißner, L. ve Wagner, A., (2003). Substitution of hazardous chemicals in products and processes, Final report, Revision 1, Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection of the Commission of the European Communities, O' kopol GmbH and Kooperationsstelle Hamburg, Hamburg, Germany.
- NCDEHNR, (1995). Case studies: A compilation of successful waste reduction projects implemented by North Carolina businesses and industries, North Carolina Department of Environment, Health and Natural Resources, Office of Waste Reduction, Raleigh, North Carolina.
- NCOWR, (1993). Pollution prevention case studies, North Carolina Office of Waste Reduction, Raleigh, NC., USA.
- Norr, C., Meinecke, S. ve Brackemann, H., (2000). Modification of the Zahn-Wellens test, Federal Environmental Agency, Berlin, Germany.
- Noyes, R., (1992). *Pollution prevention technology handbook*, Noyes Publication, New Jersey, USA.
- NYSDEC, (1999). Environmental compliance and pollution prevention guide for the electronics and computer industry, New York State Department of Environmental Conservation Pollution Prevention Unit, USA.
- Oosterhuis, F., (2006). Substitution of hazardous chemicals: A case study in the framework of the project, Assessing innovation dynamics induced by environment policy, Institute for Environmental Studies, Amsterdam, The Netherlands.
- Orhon, D., Kabdasli, I., Germirli Babuna, F., Sozen, S., Dulkadiroglu, H., Dogruel, S., Karahan, O. ve Insel, G., (2003). Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal areas-selected cases from the textile finishing industry, *Journal of Environmental Science and Health A* **38**, 1641-1657.
- OTA, (1990). Coolent substitution at presmet corporation, pollution prevention case study, Office of Technical Assistance, Commonwealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, USA.
- OTA, (1995). Carbon dioxide replaces sulfuric acid for pH adjustment. Toxic use reduction case study, Cranston Print Works, Office of Technical Assistance, Commonwealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, USA.
- Ozturk, E., Yetis, U., Dilek, F.B. ve Demirer, G.N., (2009). A chemical substitution study for a wet processing textile mill in Turkey, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 2, 239-247.
- Pagga, U., (1997). Testing biodegradability with standardized methods. BASF Aktiengesellschaft, Ecology Department, Ludwigshafen, Germany.
- Park, J. ve Shore, J., (1984). Water for the dyehouse: Supply, consumption, recovery and disposal, *Journal of Society of Dyers and Colourist*, **100**, 383-399.
- PRG, (1998). Waste minimisation guide for the textile industry – a step towards cleaner production, Volumes 1 and 2, Pollution Research Group, University of Natal, Durban, South Africa.
- Provost, J.R., (1992). Effluent improvement by source reduction of chemicals used in textile printing, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **108**, 260-264.
- RAC/CP, (2002). Mediterranean action plan: pollution prevention in the textile industry within the Mediterranean region, Annual Technical Publication, Regional Activity Center for Cleaner Production, September, 80-219.
- Smith, B., (1994). *Future pollution prevention opportunities and needs in the textile industry* in Pojasek, B., eds, *Pollution Prevention Needs and Opportunities*, Center for Hazardous Materials Research, Pittsburgh, USA.
- Smith, B., (1989). Pollutant source reduction: Part II - Chemical handling, *American Dyestuff Reporter*, **78**, 4, 26-32.
- Smith, J.E. ve Whisnant, R.B., (1988). Evaluation of a Teflon-based ultraviolet light system on the disinfection of water in a textile air washer, North Carolina Office of Waste Reduction, Raleigh, NC.
- Snowden-Swan, L., (1995). *Pollution prevention in the textile industry* in Freeman, H.M., eds, *Industrial Pollution Prevention Handbook*, 829-845, New York: McGraw-Hill Inc.
- Steffen, Robertson and Kirsten Inc., (1993). Water and waste-water management in the textile industry, Steffen Robertson and Kirsten Ltd., Water Research Commission, Pretoria, South Africa.
- USEPA, (1997). EPA office of compliance sector notebook project: profile of the textile industry, Washington: Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency.
- USEPA, (1995). Manual - best management practices for pollution prevention in the textile indus-

try, Washington: Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency.

Wynne, G., Maharaj, D. ve Buckley, C., (2001). Cleaner production in the textile industry – lessons from the Danish experience. South African Dyers and Finishers Association, Natal Branch Pollution Research Group, School of Chemical

Engineering, University of Natal, Durban, South Africa.

Thorpe, B., (2005). The substitution principle: How to really promote safer chemical use, Clean Production Action, retrieved from http://www.cleanproduction.org/library/CPA_Substitution_CPPR2005.doc.

Petrokimya endüstrisinde aerobik koşullarda PAH ve toksisite giderimi

Oğuzhan GÖK, Delya SPONZA *

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

Özet

*Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde belirtilen 15 adet poliaromatik hidrokarbonun (PAH) petrokimya endüstrisi atıksularının aerobik sürekli karıştırmalı bir tank reaktörde (SKTR) arıtma verimliliğinin ve toksisitenin giderilmesi amaçlanmıştır. Ramnolipit biyosüpfaktanının aerobik biyolojik arıtma verimi ile bazı kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) bileşenlerinin giderim verimine etkileri incelenmiştir. Aerobik SKTR sistemler 25 günlük çamur yaşında ve 5 günlük hidrolik bekleme sürelerinde işletilmiştir. Petrokimya endüstrisinden alınan atıksuyun ramnolipit (15mg/L) ilaveli SKTR reaktörde toplam PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL olup arıtılmış çıkış suyunda ise toplam PAH konsantrasyonu 8.76 ng/mL ve toplam PAH giderim verimi %87 olarak bulunmuştur. 3 benzen halkalı PAH'larda %74 ile %99 arasında, 4 benzen halkalı PAH'larda (BaA hariç) %71 ile %79 arasında, 5 benzen halkalı PAH'larda %54 ile %74 ve 6 benzen halkalı PAH'larda ise %84 ile %87 arasında değişen giderim verimleri elde edilmiştir. Ramnolipit ilavesi inert KOİ giderim verimini %0'dan %60'a yükseltirken, yavaş ayrışabilen KOİ ve kolay ayrışabilen KOİ giderme verimlerini de sırası ile %2'den %74 ve %78'den %91'e çıkarmıştır. *Vibrio fischeri* akut toksisite testinde organizmanın %50'sinin etkilendiği konsantrasyon (EC₅₀) değerleri tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda sırası ile PAH ve KOİ baz alınarak hesaplanan EC₅₀ değerleri 50.65 ng/mL ve 820 mg/L iken çıkış atıksuyunda 5.25 ng/mL ve 68.5 mg/L'ye azalmış olup PAH ve KOİ bazlı akut toksisite giderim verimleri sırasıyla %90 ve %92 olarak tespit edilmiştir.*

Anahtar Kelimeler: *Aerobik, aktif çamur sistemi, poliaromatik hidrokarbon (PAH), petrokimya, ramnolipit, toksisite.*

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

Makale metni 30.11.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

PAHs and toxicity removals under aerobic conditions in petrochemical industry

Extended abstract

Petrochemical industry wastewaters are the most important source of the persistent organic compounds PAHs which are toxic, mutagenic and carcinogenic substances. Due to their high toxicity and wide distribution in the environment, including air, water, soils, and sediments, some PAHs have been listed as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). The determination and monitoring of PAHs in environmental samples is necessary and important to human health. Wastewater treatment plants, especially those serving both urban and industrial areas, consistently receive complex mixtures and a wide variety of organic pollutants. Activated sludge system is the most widely used biological wastewater treatment process to treat petrochemical industry wastewaters in Turkey. However, the removal efficiencies of PAHs are low, in the conventional aerobic activated sludge reactor system treating this wastewater in Izmir. In the laboratory studies, an aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) was used for the biodegradation of PAHs in the wastewater taken from the influent of aerobic activated sludge tank of the petrochemical industry wastewater treatment plant in Izmir. The removal efficiencies of acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), carbazole (CRB), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz [a] anthracene (BaA), chrysene (CHR), benz [b] fluoranthene (BbF), benzo [k] fluoranthene (BkF), benzo [a] pyrene (BaP), indeno [1,2,3-cd] pyrene (IcdP), dibenz [a,h] anthracene (DahA), benzo [g,h,i] perylene (BghiP) were determined in wastewater. The present study was primarily motivated to investigate the potential application of a biosurfactant (rhamnolipid) in order to increase the biodegradability of a raw wastewater taken from a petrochemical industry treatment plant. 15 mg/L rhamnolipid was useful to enhance the biodegradation performances of 15 PAHs. The yield of 3 ring PAHs removal was almost 92% and 99% for ANT and ACT PAHs, respectively. The administration of 15 mg/L rhamnolipid increased the PAHs removals from 72%, 78% and 80% up to 80%, 92% and 99%, respectively, for CRB, ANT and ACT PAHs. Removals of 4 ring PAHs (FL, PY, and CHR) were significantly higher in the presence of 15 mg/L rhamnolipid (71%, 60% and 79%, respectively) in comparison to rham-

nolipid free conditions (69%, 60% and 65%). Treatment with rhamnolipid (15 mg/L) caused a significant increase of 5 and 6 ring PAHs degradation. The PAHs removal efficiencies increased from 45%, 67% and 57% up to 54%, 73% and 86% for BkF, BaP and DahA. PAHs treatment with rhamnolipid slightly increases the PHE BaA and BbF, PAHs removals. PAH treatment with rhamnolipid was beneficial for the degradation of all ring PAHs with a total PAHs removal yield of 87% in comparison to 74% in the rhamnolipid free case. Aerobic degradation in the CSTR process was very efficient for all ring PAHs removal. The total COD removals were around 88% in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The soluble COD removal efficiencies were 93% and 80% in rhamnolipid added and non-added CSTR reactors, respectively. The readily and slowly degradable COD concentrations were determined as 1025 and 500 mg/L in the influent of petrochemical industry wastewater, respectively, in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The readily and slowly degradable COD were removed with treatment efficiencies of 91% and 74%, respectively. These indices were removed with removal efficiencies of 78% and 2% in the CSTR reactor without rhamnolipid. The non-degraded inert COD concentrations were measured as 170 mg/L in the influent of the raw petrochemical industry wastewater, while the inert COD concentrations decreased to 68 mg/L in the effluent of CSTR reactor resulting in an inert COD removal efficiency of 60% in the CSTR reactor containing 15 mg/L rhamnolipid. The inert COD concentrations increased from 50 and 170 mg/L to 65 and 232 mg/L in the effluent of the control and without rhamnolipid reactors, respectively. However, the inert COD concentrations decreased in the aerobic reactor containing rhamnolipid as aforementioned. The removal in metabolic product COD was also, 99% in the reactor with rhamnolipid while this parameter increased in the control and in the rhamnolipid free reactors. The effective PAHs concentration affecting the half of *Vibrio fischeri* organism (EC_{50} value) reduced from 50.65 ng/mL to 5.25 ng/mL at the end of the aerobic treatment at a SRT of 25 days. The EC_{50} value for COD reduced from 820 mg/L to 68.5 mg/L after aerobic treatment. Toxicity removals originated from PAHs and COD were 90% and 92%, respectively.

Keywords: Aerobic, activated sludge system, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), petrochemical, rhamnolipid, toxicity.

Giriş

Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), iki ve daha fazla benzen halka ile oluşmuş düz, küme veya açışal olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. Toksik, mutajenik ve kanserojen özelliğe sahiptirler. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından 16 adet PAH için öncelikli kirleticiler listesi yayınlanmıştır (EPA, 2002; Buseti vd., 2006). PAH'ların çevresel kaynakları; tam yanmamış fosil yakıtlar, kentsel yüzeysel sular, tanker kazaları, evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları, taşıtlardan ve sanayiden kaynaklanan emisyonlar sayılmaktadır (Kanaly vd., 2000). Petrokimya sanayi; nafta, LPG, gazyağ gibi petrol ürünleri veya doğal gaza dayalı temel girdileri kullanarak plastikler, lastik ve elyaf hammaddeleri ve diğler organik ara maddeleri üreten bir sanayi koludur (Petkim, 2009). Petrokimya endüstrisi bünyesinde birçok farklı kimyasal madde üretimi yapan fabrikalar bulundurmakta ve bu fabrikalarda yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bu sebeple, petrokimya endüstrisi atıksuyunda farklı türde ve konsantrasyonda kirleticiler içermektedir. Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhao vd., 2006). PAH'ların suda çözünürlük katsayısı çok düşük olduğundan klasik arıtma yöntemleriyle giderilmeleri oldukça güç olmaktadır (Santos vd., 2008). Aerobik koşullar altında, PAH'ların düşük konsantrasyonda arıtma çalışmasında, düşük molekül ağırlığında PAH'ların yüksek molekül ağırlığındaki PAH'lara göre daha kolay ayrışabildiği belirtilmiştir (Trably vd., 2006). PAH'ların çözünürlüklerini arttırarak arıtılmasını gerçekleştirmek için arıtma sistemi ilave yardımcı bir takım maddeler kullanılmaktadır. Arıtma sistemi içerisinde yardımcı malzeme olarak biyolojik sürfaktan kullanımı önemli bir yere sahip olduğu vurgulanmıştır (Mulligan, 2001). Biyosürfaktanlar karbonhidrat, hidrokarbon, yağları karbon kaynağı olarak kullanan aerobik mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir (Bognolo, 1999). Kullanımı birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Bu avantajlar arasında; sıcaklık, pH ve tuzluluk değişimlerinden etkilenmemekte ve kendileri de biyolojik olarak ayrışabilir olmaları, kolay temini ve ucuz olmaları sayılmaktadır (Kosaric, 2001).

Endüstriyel tesislerin atıksularının arıtımında aktif çamur sisteminin kullanılması beraberinde bazı problemleri de getirmektedir. Çıkış atıksuyunda yüksek KOİ, toksik maddeler, biyolojik parçalanmanın inhibisyona uğraması, şok organik yüklemeler ve zayıf çamur çökmesi sayılabilir. Endüstriyel atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda KOİ parametresi deşarj standartlarının sağlanmasında önemli bir yere sahiptir. Sadece toplam KOİ veya çözünmüş KOİ'nin tespit edilmesi yeterli olmayabilir. Aktif çamur sisteminin çıkış atıksuyunda organik maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin tespitinde kolay ayrışabilen KOİ, yavaş ayrışabilen KOİ, inert KOİ bileşenlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. İntert KOİ parametresi arıtma sisteminde bulunan PAH ve KOİ'yi gideren aerobik bakterilerin metabolizmalarında mikrobiyal üründen oluşan KOİ'nin de değerlendirilmeye alınması önemlidir. Özellikle endüstriyel atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyunda bazı inert maddeler biyolojik arıtma boyunca giderilemeyebilir ve arıtma tesisinden girdiği gibi çıkar (Germirli vd., 1998). Ayrıca aktif çamurda bakterilerin hidroliz reaksiyonları sırasında da oluşan metabolik mikrobiyal ürünler de inert olabilir. Bu KOİ bileşenlerinin tanımlanması özellikle refraktori bileşikler içeren petrokimya endüstrisi atıksularının arıtılması sırasında organik madde tiplerinin ayrıştırıldığıının bilinmesi açısından önemli bir yere sahiptir.

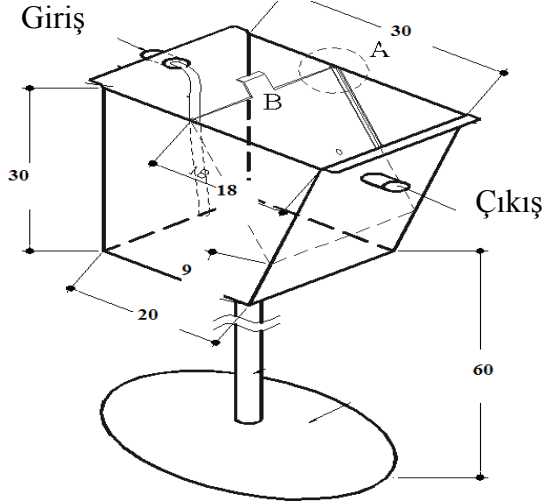
Bu çalışmada, bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu ile beslenmiş SKTR reaktör sistemde 15 adet PAH'ın giderim verimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Aerobik arıtma tesislerinin planlanmasında ve deşarj standartlarının sağlanmasında önemli bir yere sahip olan KOİ parametresinin alt bileşenlerinin tespiti yapılmış ve arıtma verimleri incelenmiştir. *Vibrio fischeri* özel bakteri türü kullanılarak PAH ve KOİ bazlı akut toksisite testleri ile giderimleri araştırılmıştır.

Materyal ve yöntem

Deneyset

Sürekli karışım tank reaktör (SKTR) 9.0 L havalandırma ünitesi ile 1.3 L çökeltim tankından oluşmakta olup paslanmaz çelikten yapılmıştır.

İki ünite 45 derecelik bir açı yapacak şekilde bir plaka ile ayrılmıştır. Bu plaka üzerinde çamurun geri dönüşümü için delikler mevcuttur. Atıksu beslemesi ve havalandırma tabandan yapılmıştır. Bekleme süresi boyunca reaktörden çıkış suları ise üstten alınmıştır. Sistem yapılandırması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Sürekli tam karışım tank reaktör (SKTR) sistemi

Atıksu ve aşı mikroorganizma

Çalışma boyunca atıksu İzmir’deki bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Aşı mikroorganizma ise aynı arıtma tesisinin son çökeltim ünitesinin geri devir hattı üzerinden alınmıştır.

İşletme parametreleri

Aerobik reaktörde debi 2 L/gün, hidrolik bekleme süresi (HBS) 5 gün ve çamur yaşı (ÇY) 25 gün olarak ayarlanmıştır. Uzun havalandırma aktif çamur sisteminde organik yükleme 0.35 kg KOİ/m³.gün, F/M oranı 0.12 kg KOİ /kg UAKM. gün ve çamur yaşı 20 gün olarak belirlenmiştir. Reaktörün işletme süresince pH’ı 7±0.5’e, sıcaklık 25±2°C’ye çözülmüş oksijen de 4±1 mg/L olarak ayarlanmıştır.

Analitik yöntemler

Giriş atıksuyunda askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), Standart Metot’larda belirtilen prosedüre göre yapılmıştır (APHA, 2005). Giriş ve çıkış atıksuyunda refluks kolorimetrik metot kullanılarak 600 nm

dalga boyunda AquaMED model spektrofotometrede KOİ ölçümleri yapılmıştır.

İnert KOİ, kolay ayrışan KOİ ve yavaş ayrışan KOİ ölçümleri Ekama ve diğerleri (1986) tarafından saptanan metoda göre yapılmıştır. İner KOİ deneyi için 3 adet kesikli reaktör kullanılmıştır. İlk reaktörde toplam KOİ, ikinci reaktörde toplam çözülmüş KOİ, üçüncü reaktörde ise kullanılan KOİ değerine eşdeğer sentetik glikoz çözeltisi kullanılmıştır. KOİ değeri bir minimum veya sabit bir değere ulaştığında deneysel çalışma sonlandırılmıştır. Her üç sistem aynı başlangıç KOİ’sine sahip olduğundan, atıksuyun minimum KOİ değeri ile glikozun KOİ değeri arasındaki fark atıksuyun inert KOİ’sini vermektedir (Germirli vd., 1991). Kolay ayrışabilen KOİ ölçümü ise atıksuda organik maddenin elektron transferi ile oksitlenmesi için gerekli olan oksijen miktarının belirlenmesi ile saptanmıştır. Bir litre atıksu ve sentetik glikoz çözeltisi ayrı ayrı 50 mg/L AKM içerecek şekilde aşılmalı ve bir hafta kesikli beslemeli çalıştırılarak aklime edilmiştir. Bu sürenin sonunda kesikli sistem bir saat sürekli havalandırılmış ve yarım saat ara ile çözülmüş oksijen (Ç.O.) ölçümleri yapılmıştır. Kolay ayrışabilen KOİ konsantrasyonu, çözülmüş oksijenin başlangıç seviyesi ile yavaş azalmaya başladığı seviye arasındaki fark (mg/L.saat) cinsinden hesaplanarak $[(\text{Ç.O}_2 \text{ değişimi})/(1-Y)]$ denkliğinden bulunmuştur. Y, dönüşüm oranı olup (toplam çözülmüş KOİ)/(çözülmüş KOİ) den hesaplanmıştır. Yavaş ayrışan KOİ konsantrasyonu ise, $[(\text{Çözülmüş KOİ}-(\text{kolay ayrışan KOİ}+\text{inert çözülmüş KOİ}))]$ denkliği ile saptanmıştır (Ekama vd., 1986). Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) ölçümlerinde WTW Oxi Top 6 cihazı kullanılmış olup 5 günlük inkübasyon sonuçları göz önüne alınmıştır. pH, çözülmüş oksijen ve sıcaklık ölçümleri WTW MultiLine P3 pH / Oxi-SET cihazı kullanılarak günlük olarak yapılmıştır. Diğer taraftan TN, TP, NH₄, NO₂, NO₃ ölçümleri sırası ile 14537, 14729, 14752, 14776, 14773 kodlu Merck tarafından üretilmiş kitlerle Nova Pec. II fotometrede yapılmıştır. Yağ-gres analizi Standart Metot 5520-B’de belirtilen gravimetrik yöntemle yapılmıştır (APHA, 2005). PAH tayininde, GC-MS (Agilent 7890-5975) cihazı

ve taşıyıcı kolan olarak HP5-MS kullanılmıştır. PAH ölçümleri için numunelerin hazırlık aşamalarında, önce atıksu örneği 0.45 µm por çaplı filtreden geçirildi. Daha sonra, 47 mm çapında ve içerisinde XAD-2 amberlit reçine bulunan kolondan geçirilerek reçine kısmı aseton/hekzan (v/v) karışımı ile çıkartılmıştır. Üzerine 30 ml aseton/hekzan ilave edilerek 60 dakika sonikatör cihazında bekletilmiştir. Vial içerisinde faz ayırımı yapılarak ultra saf azot gazı ile numune miktarı 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Azaltılmış numunede bulunan PAH'lar clean-up aşamasından sonra hacimleri 1 mL'ye kadar düşürülmüştür. Örneklerde asenaftalen (ACT), floren (FLN), penantren (PHE), antrazen (ANT), karbazol (CRB), floranten (FL), piren (PY), benzo[a]antrazen (BaA), şirisen (CHR), benzo[b]fluranten (BbF), benz[k]fluranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), dibenz [a,h]antrasen (DahA) ve benzo[g,h,i]piren (BghiP) adlı PAH'ların analizleri yapılmıştır.

Kimyasallar

PAH analizlerinde kullanılan aseton, hekzan, petrol eteri, diklorometan solventleri >%99 saflıkta olup Na₂SO₄, alumina ve silika Sigma Aldrich-Merck kimyasal şirketlerinden temin edilmiştir. R1 (C₂₆H₄₈O₉) ve R2 (C₃₂H₅₈O₁₃) karışımı olan ramnolipit biyosüfaktanı JBR biyosüfaktan şirketinden sağlanmıştır.

LUMIStox toksisite testi

PAH'ların toksisitelerinin tespiti için *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 dondurulmuş özel bakteri türü kullanılmıştır. Işık geçirgenliğinin zamanla azalmasına bağlı olarak (5-10-30 dakika) Lange firmasının belirlediği standart prosedüre göre akut toksisite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Standart kültürler *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 (LCK 491) DR LANGE firmasından temin edilmiştir. Örnek numune içerisinde söz konusu bakterinin biyolojik olarak yaydığı lüminesans seviyesinin tespiti LUMISmini cihazı ile yapılmıştır. Test öncesinde numuneler 9000 devirde 15 dakika süre ile santrifüjlenmiş ve üst sıvıları kullanılmıştır. Örnek pH'ı 7±0.2 arasında 0.1 N HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır. Ölçümler 15-20 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Örnek seyrelmeleri %2'lik NaCl ile yapılmıştır. Aynı zamanda NaCl kontrol ölçümü için de kullanılmıştır. Örneklerde bakteri

ilavesi ile lüminans değerlerinin en yüksek olduğu 30 dakikalık inkübasyon süresinde baz alınmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak kayıt edilmiştir. Yüzde inhibisyon değerinin zamanla artması toksisitenin de arttığını göstermektedir. Toksikite değerlendirmesi; % inhibisyon değerinin %0-5 arasında "toksik değil", %5-20 arasında "toksik olabilir", %20-90 arasında ise "toksik" olarak sınıflandırılmıştır.

Bulgular ve tartışma

Petrokimya endüstrisine ait arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1'de verilmiştir. Petrokimya endüstrisi bünyesinde naftalen, toluen ve benzen gibi organik maddeleri üreten birçok tesisi bulundurmakta olup buna bağlı olarak çok farklı kirletici özelliğine sahip değişik bileşenleri içermektedir. Bu atıksu özelliği, petrokimya endüstrisi ile çalışmalarda bulunan diğer araştırmacıların sonuçları ile paralellik göstermektedir (Ma vd., 2009).

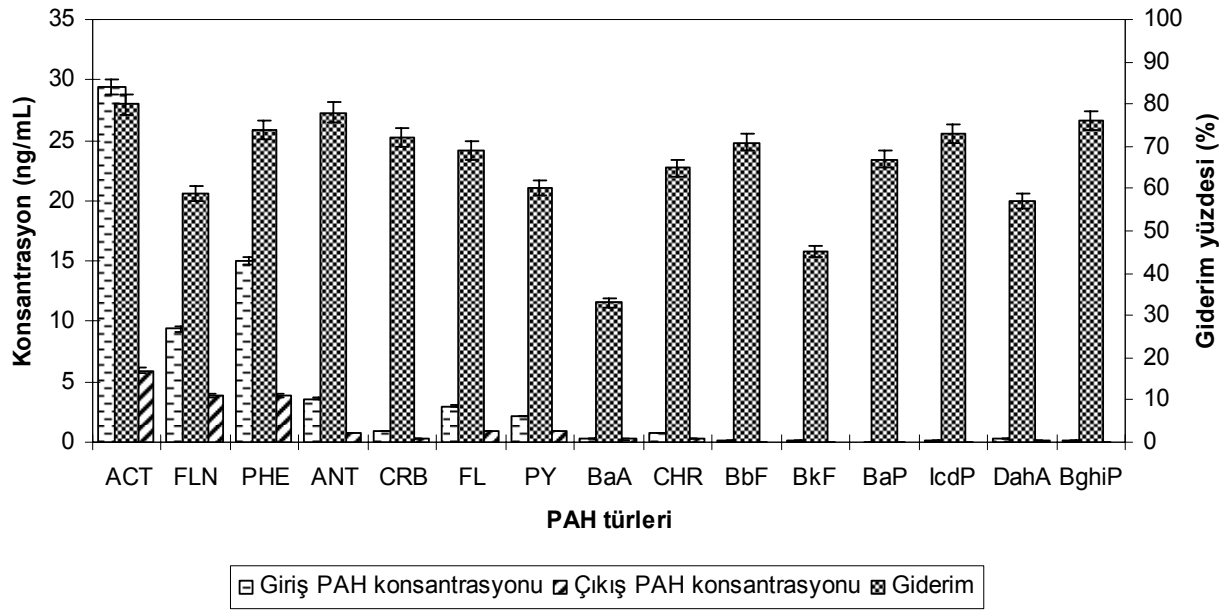
Ramnolipit içermeyen SKTR reaktörde PAH giderimi

Laboratuvar koşullarında aerobik SKTR reaktör sistemleri petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma havuzu girişinden alınan atıksu ile beslenmiştir. Sistem besleme atıksuyuna ramnolipit ilave edilmemiştir. Şekil 2'de aerobik SKTR sistem giriş atıksuyunda PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL iken, çıkış atıksuyunda 17.25 ng/mL'ye azalmış olup %74'lük giderim sağlanmıştır. 15 adet PAH türü içerisinde giriş atıksuyunda ACT ve FLN PAH'larının konsantrasyonları 29.43 ve 9.38 ng/mL'den çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 5.91 ve 3.87 ng/mL'ye azalmıştır. ACT ve FLN PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %80 ve %59 olmuştur. PHE ve ANT PAH'larının giriş atıksuyunda konsantrasyonu 15.01 ve 3.61 ng/mL'dir. Çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 3.85 ve 0.77 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %74 ve %78 olmuştur. CRB ve FL'nin giriş atıksuyundaki konsantrasyonları 0.90 ve 2.98 ng/mL'den, çıkış atıksuyunda CRB ve FL konsantrasyonları 0.25 ng/mL ve 0.91 ng/mL'ye düşerek %72 ve %69 arıtma verimleri sağlanmıştır. Giriş atıksuyunda PY ve BaA konsantrasyonları 2.19 ve 0.36 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.89 ve

Tablo 1. Petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma ünitesi giriş atıksuyu özeliği

Parametreler	Konsantrasyon ^a	Parametreler	Konsantrasyon ^a
pH	6.9-7.8	Toplam N	10.41-14.50
Sıcaklık	18.3-20.1	Toplam P	8.63-10.25
Çözünmüş kksijen	1.02-1.42	Amonyum	2.45-3.41
Toplam KOİ	1450-1905	Nitrat	1.74-1.98
Çöz. KOİ	950-1200	Nitrit	0.046-0.11
BOİ ₅	240-384	Yağ-gres	145-206
AKM	150-225	Toplam PAH	49.70-81.02 ^b

^akonsantrasyon (pH and sıcaklık hariç) (mg/L), ^bPAH konsantrasyon (ng/mL)



Şekil 2. Ramnolipit ilavesiz aerobik SKTR sistemde PAH konsantrasyonları ve giderim oranları (Toplam PAH_{giriş} = 65.36 ng/mL, Toplam PAH_{çıkış} = 17.25 ng/mL)

0.24 ng/mL'ye azalmış olup giderim verimleri ise %60 ve %33 olarak elde edilmiştir. CHR ve BbF PAH türleri konsantrasyonları giriş atıksuyunda da 0.72 ve 0.08 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.25 ve 0.02 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %65 ve %71 olarak tespit edilmiştir. Sistem giriş atıksuyunda BkF ve BaP konsantrasyonları 0.09 ve 0.07 ng/mL olup çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 0.05 ve 0.02 ng/mL'ye azalmış ve BkF ve BaP PAH'larının giderim verimleri %45 ve %67 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının konsantrasyonları sırası ile 0.12, 0.27 ve 0.09 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.03, 0.11 ve 0.02 ng/mL olarak

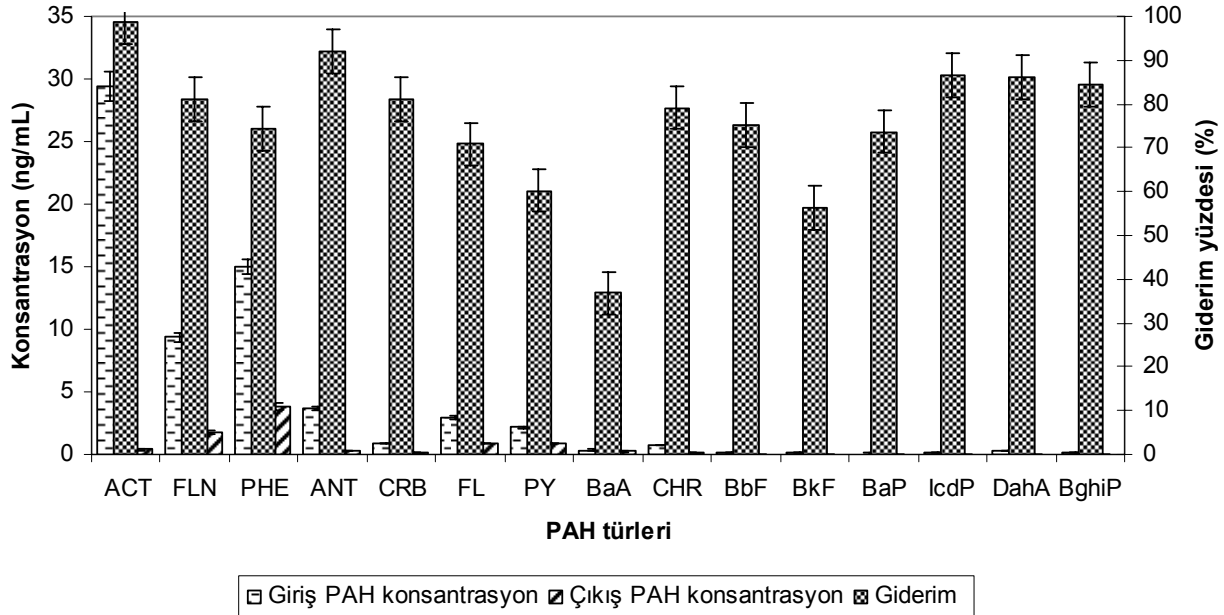
ölçülmüştür. Bu PAH'ların arıtma verimleri sırası ile %73, %57 ve %76 olmuştur.

Ramnolipit biyosüpfaktanın PAH giderim verimine etkisi

Daha önce yapılmış olan bir çalışmada ramnolipit biyosüpfaktanın aerobik SKTR sistemde PAH'ların giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Sponza ve Gök, 2009). Değişik ramnolipit konsantrasyonlarında (15-30-50-150 mg/L) en yüksek PAH giderim verimlerinin sağlandığı optimum ramnolipit konsantrasyonunun 15 mg/L olduğu tespit edilmiştir. SKTR reaktör sistem giriş atıksuyuna 15 mg/L ramnolipit ilave edildiğinde ACT ve FL PAH'larının

giderim verimleri %80 ve %59'dan %99 ve %81'e, ANT ve IcdP'nin giderim verimleri %78 ve %73'den %92 ve %87'ye, DahA ve BghiP'nin giderim verimleri ise %57 ve %76'dan %86 ve %84'e çıkmıştır. FL, BaA ve BkF ramnolipit biosürfaktanının giderim verimine etkisinin en az olduğu PAH türleridir. FL, BaA ve BkF PAH'larının giderim verimleri sırası ile %69'dan %71'e, %33'den %37'ye ve %45'den %54'e çıkmıştır (Sponza ve Gök, 2009). Şekil 3'te görüleceği üzere, 15 mg/L ramnolipit içeren besleme atıksuyu ile işletilmiş aerobik SKTR sisteminde 15 adet PAH türünün giriş ve çıkış atıksuyunda konsantrasyon değerleri ile arıtma verimleri bulunmaktadır. Sistem giriş atıksuyunda toplam PAH konsantrasyonu 65.36 ng/mL olarak ölçülmüş olup çıkış atıksuyunda ise 8.76 ng/mL'ye düşmüştür. Aerobik SKTR sistemde toplam PAH'ın giderim verimi %87 olmuştur. Giriş atıksuyunda ACT ve FLN PAH'larının konsantrasyonu 29.43 ve 9.38 ng/mL'dir. Adı geçen PAH'lar için SKTR çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 0.38 ve 1.76 ng/mL'dir. Buna göre ACT ve FLN PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %99 ve %81 olmuştur. Giriş atıksuyunda PHE ve ANT PAH'larının konsantrasyonu 15.01 ve 3.61 ng/mL'dir. Sis-

tem çıkış atıksuyunda PHE ve ANT konsantrasyonları 0.17 ve 0.87 ng/mL'dir. PHE ve ANT PAH'larının arıtma verimleri sırasıyla %74 ve %92 olmuştur. Giriş atıksuyunda CRB ve FL PAH'larının konsantrasyonları 0.90 ve 2.98 ng/mL iken çıkış atıksuyunda 0.17 ve 0.87 ng/mL'ye azalmış olup arıtma verimleri %80 ve %71 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda PY ve BaA PAH'larının konsantrasyonu 2.19 ve 0.36 ng/mL olup çıkış atıksuyunda konsantrasyonları 0.87 ve 0.22 ng/mL'ye düşmüştür. Buna göre PY ve BaA'nın arıtma verimleri %60 ve %37 olmuştur. Giriş atıksuyunda CHR ve BbF PAH'larının konsantrasyonu 0.72 ve 0.08 ng/mL'den, çıkış atıksuyunda CHR ve BbF konsantrasyonları 0.15 ve 0.02 ng/mL'ye azalmıştır. CHR ve BbF'nin arıtma verimleri sırası ile %79 ve %74 olmuştur. Giriş atıksuyunda BkF ve BaP PAH'larının konsantrasyonu 0.09 ve 0.07 ng/mL'dir. Çıkış atıksuyunda bu PAH'ların konsantrasyonları 0.04 ve 0.01 ng/mL olarak ölçülmüştür. Buna göre BkF ve BaP PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %54 ve %73 olmuştur. Giriş atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının konsantrasyonları sırası ile 0.12, 0.27 ve 0.09 ng/mL tespit edilmiştir. Çıkış atıksuyunda IcdP, DahA ve BghiP PAH'ların



Şekil 3. Ramnolipit ilaveli (15 mg/L) besleme atıksuyu ile işletilmiş aerobik SKTR sistemde PAH konsantrasyonları ve giderim oranları
(Toplam PAH_{giriş} = 65.36 ng/mL, Toplam PAH_{çıkış} = 8.76 ng/mL)

konsantrasyonları sırası ile 0.01, 0.03 ve 0.01 ng/mL'ye düşmüştür. IcdP, DahA ve BghiP PAH'larının arıtma verimleri sırası ile %87, %86 ve %84 olmuştur (Şekil 3). 3 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri %74 ile %99 arasında, 4 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri (BaA hariç) %71 ile %79, 5 benzen halkalı yapılarda PAH'ların giderim verimleri %54 ile %74 ve 6 benzen halkalı PAH'ların giderim verimleri ise %84 ile %87 arasında gerçekleşmiştir. Şekil 3'te görüleceği üzere ramnolipit özellikle yüksek halka yapısına sahip PAH'ların arıtılmasında büyük katkı sağlamıştır. Ramnolipit, aerobik SKTR sistemde aktif çamur bakterilerinin karbon ve enerji kaynağı olan organik madde ile birlikte PAH'ların bün-yeye alınmasını yardımcı olmuştur.

Biyosümfaktanlar, yüzeysel ve yüzeyler arasındaki gerilimi düşürerek, hidrofilik ve hidrofobik faaliyetler göstermektedir (Bognolo, 1999). Bu özellikleri nedeni ile bir takım mekanizmalar sayesinde PAH'ların giderilmesi gerçekleştirilmektedir (Randhır vd., 2003). Bu mekanizmalar; (I) biyosümfaktan misellerinin PAH'ları doğrudan almaları ve bakteri hücrelerine sunması, (II) misellerin PAH'ı su fazında bırakarak bakteri hücrelerine sunması (III) bakteri hücrelerinin alımı kolaylaştırmak için biyosümfaktan misellerin yardımı ile PAH'ın alımı (IV) biyosümfaktanın PAH'ı parçalaması ile biyosümfaktanın da besin maddesi olarak bakteri hücrelerine alımı şeklindedir. PAH giderim veriminin artışı sağlamada biyosümfaktanın uygulanabilir miktarı ve mikroorganizmalar tarafından kullanımı için tür seçimi etkili olmuştur. PAH'ların aerobik ortamda biyolojik parçalanması çalışmasında benzen halka sayısının artışı ile ayrışmanın güç olduğu belirtilmiştir ve 3 ve 4 halkalı PAH türlerinin giderim verimlerinin aerobik ortamda sadece %56-67 arasında olduğu rapor edilmiştir (Pathak vd., 2009). Çalışmamızda ramnolipit ilaveli sistemde (BaA hariç) 3 ve 4 halkalı yapılarda %60 ile %99 arasında arıtma verimleri elde edilmiştir. Bir başka aerobik ortamda PAH giderim çalışmasında ise >3 halkalı PAH'ların giderim verimlerinin çok düşük olduğu belirtilmiştir (Whang vd., 2008). Bu çalışmamızda, bu görüşün aksine 15 mg/L ramnolipid ilave edilerek halka sayısının artması ile özellikle 5 ve 6

halkalı yapılarda %54 ile %87 arasında bir arıtma verimi sağlanmıştır. Sartaros ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada sümfaktan ilavesi ile birlikte 25°C'de ANT ve PY'nin giderim verimleri sırası ile %33'den %50'ye ve %27,6'dan %44'e çıktığı belirtilmiştir. Çalışmamızda ramnolipit ilavesiz sistem ile ramnolipit ilaveli sistemin ANT ve PY PAH'larının giderim verimleri karşılaştırıldığında ANT'de %78'den %92'ye, PY'de ise %60 olarak gerçekleşmiştir. ANT PAH'ının *Bacillus circulans* marina mikroorganizmasında üretilen biyosümfaktan ile giderim çalışmasında, ANT'nin üretilen biyosümfaktan ile giderim verimini %45'den %69'a arttırdığını rapor edilmiştir (Das vd., 2008). Aerobik ortamda FLN PAH türünün *Rhodococcus rhodochrou* mikroorganizması tarafından üretilen biyosümfaktan ile %67 oranında arıtımı sağlanmıştır (Kolomytseva vd., 2009). Diğer bir çalışmada, aktif çamur sisteminde Tween 80 ilavesi ile FLN PAH'nın giderme veriminin %34'den %54 çıktığı tespit edilmiştir (Whang vd., 2008). Bizim çalışmamızda FLN PAH'ın ramnolipit ilavesi ile birlikte arıtma verimi %59'dan %81'e yükselmiştir.

KOİ ve KOİ bileşenlerinin giderimleri

Petrokimya endüstrisi atıksuyunda mevcut organik maddeler giderimi aktif çamur sistemlerinin tasarımında ve modellemesinde önemli bir yere sahiptir. Sadece organik karbonun temsili ile arıtmanın mekanizmasının gerçekleştirilmesi yetersiz kalabilir. Bu yüzden aktif çamur sistemi ile arıtma yapan bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda KOİ'nin tüm bileşenlerinin tesis tasarımında değerlendirilmesi daha doğru bir yaklaşımdır. KOİ bileşenleri olarak da kolay ve yavaş ayrışabilen olarak değerlendirilmelidir. Kolay ayrışabilen KOİ parametresi mikroorganizmalar tarafında kolayca absorbe edilebilen basit çözünmüş moleküllerden oluşmaktadır. Yavaş ayrışabilen KOİ'den oluşan maddeler partikül, koloidal ve kompleks bazı organik molekülleri içermektedir. Bu maddelerin absorpsiyonu ve tüketimi için enzimatik parçalanması gerekmektedir. Alıcı ortam deşarj limitlerinin sağlanmasında inert KOİ bileşenleri önemli bir yere sahiptir. Çünkü bu bileşenler biyolojik arıtma sisteminde biyokimyasal reaksiyona girmezler ve çıkış atıksuyunda önemli bir konsant-

rasyona sahiptirler. İnert bileşenler; çözülmüş inert KOİ (hiçbir biyokimyasal reaksiyondan etkilenmeden reaktörden çıkar) ve partiküler inert KOİ (bu bileşen başlangıçta atıksuda mevcut olup fazla çamur ile birlikte sistemden ayrılır) olarak sınıflandırılabilir (Germirli vd., 1991). Aerobik hidrolizde yavaş ayrışabilen KOİ, kolay ayrılabilir KOİ'ye ve inert KOİ'nin alt bileşenine dönüştürülür. Çözünür mikrobiyal ürünler, yavaş parçalanabilir organik maddelerin hidrolizi ile kolay parçalanabilir organik maddeleri oluşturur. Endojen faz aşamasında biyokütlenin çürümesinden sonra bakteri hücrelerinde depo malzemelere dönüştürülür. Bakteri hücresine alınan bu organik maddelerin hidrolize etmesi sonucunda hücre büyümesinde enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılırlar. Bu çalışmada, kullanılan ramnolipit, PAH'ların ve KOİ bileşenlerin kütle transferini arttırmakta ve bu bileşenlerin bakteri hücresinin tutunmasına bünyesine alımında katkı sağlamıştır.

Çalışmanın bu aşamasında, farklı KOİ bileşenlerinin giderimlerini belirlemek için üç adet aerobik reaktör sistemi işletilmiştir. Bu reaktör sistemler evsel atıksu arıtan, 15 mg/L ramnolipit içeren ve ramnolipitsiz reaktörlerdir. Toplam, çözülmüş, kolay ayrışabilen, yavaş ayrışabilen, inert, metabolik ürünler KOİ'lerin reaktör giriş ve çıkış konsantrasyonları ile giderim verimlerine ait veriler Tablo 2'de gösterilmiştir. 15 mg/L ramnolipit ilaveli reaktör sisteminde toplam

KOİ ve çözülmüş KOİ giderim verimleri sırası ile %88 ve %93 iken ramnolipit ilavesiz sistemde toplam KOİ ve çözülmüş KOİ giderim verimleri %60 ve %80 olmuştur. Ramnolipit ilavesi ile kolay ve yavaş ayrışabilen KOİ giderim verimleri sırası ile %78'den %91'e ve %2'den %74'e ulaşmıştır. Ramnolipit ilaveli SKTR sistem giriş ve çıkış atıksularında inert KOİ konsantrasyonu sırasıyla 170 mg/L ve 68 mg/L olup giderim verimi %60 olarak belirlenmiştir. Ramnolipit ilaveli reaktörde elde edilen inert KOİ'nin %60'ın giderilmesi, ramnolipit katkısı ile PAH'm ayrışarak yavaş ayrışabilen organik madde formunda hidroliz edilmesi ile açıklanabilir. Ramnolipit ilavesiz SKTR ve kontrol reaktör çıkış atıksularında inert KOİ konsantrasyonunun sırası ile 50 mg/L'den 65 mg/L'ye ve 170 mg/L'den 232 mg/L'ye arttığı görülmektedir. Ramnolipit içermeyen reaktörde çıkış atıksuyunda inert KOİ konsantrasyonunun artışı sistem içerisinde metabolik ürünlerden kaynaklandığı söylenebilir. Ramnolipit ilavesiz SKTR ve kontrol reaktör çıkış atıksularında metabolik ürünlerden oluşan KOİ konsantrasyonu sırası ile 23 mg/L'den 49 mg/L'ye ve 70 mg/L'den 120 mg/L'ye çıkmıştır. Ekama vd., (1986)'nin yapmış oldukları çalışmadaki sonuçlarla paralellik göstermektedir. Ramnolipit ilaveli sistemde metabolik ürün KOİ'si giriş atıksuyunda 70 mg/L iken çıkış atıksuyunda 2 mg/L'ye azalarak %99'luk giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo 2. Petrokimya endüstrisi atıksu KOİ bileşenleri

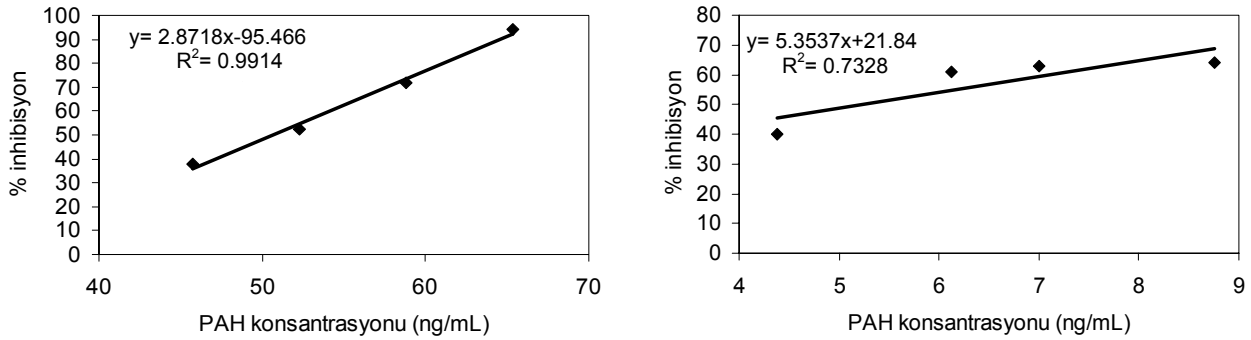
Reaktör	Parametreler	KOİ _t (mg/L)	KOİ _s (mg/L)	KOİ _{ka} (mg/L)	KOİ _{ya} (mg/L)	KOİ _i (mg/L)	KOİ _{mü} (mg/L)
Kontrol reaktör	Giriş	1882±23.05	1195±45.90	1389±45.78	180±8.56	50±0.98	23±0.70
	Çıkış	245±9.04	212±12.89	210±12.67	85±9.78	65±1.01	49±1.09
	Reaktör giderim (%)	87±1.34	92±1.23	90±4.89	56±3.67	--	--
15 mg/L ramnolipit	Giriş	1781±23.57	1025±34.06	1025±34.06	500±25.89	170±3.08	70±1.78
	Çıkış	289±2.78	172±10.67	101±3.09	140±12.56	68±1.98	2±0.05
	Reaktör giderim (%)	88±1.33	93±0.90	91±2.67	74±22.98	60±2.03	99±2.89
Ramnolipid ilavesiz	Giriş	1781±45.78	1025±45.81	1025±33.07	500±34.89	170±4.78	70±3.90
	Çıkış	655±12.78	238±9.67	298±20.67	480±34.07	232±13.56	120±3.63
	Reaktör giderim (%)	60±1.45	80±0.88	78±2.67	2±0.01	--	--

KOİ_t toplam KOİ; KOİ_s, çözülmüş KOİ; KOİ_{ka}, kolay ayrışabilen KOİ; KOİ_{ya}, yavaş ayrışabilen KOİ; KOİ_i, inert KOİ; KOİ_{mü}, metabolik ürünler KOİ'si

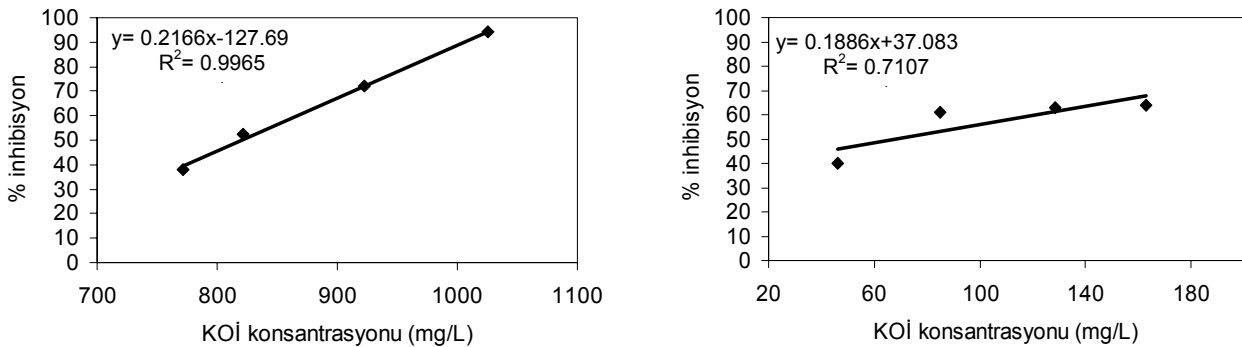
Aerobik SKTR sistemde akut toksisite giderimi

Çalışmada aerobik SKTR reaktör giriş ve çıkış atıksularında *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 (LCK 491) bakterisi kullanılarak akut toksisitenin etkisi incelenmiştir. *Vibrio fischeri* toksisite testi EPA tarafından belirlenen öncelikli 16 PAH türü ve kalıcı kirleticilerin takibi için yaygın kullanımı olan bir test olarak belirtilmiştir (Girotti vd., 2008). Şekil 4 ve 5 PAH ve KOİ temel alınarak akut toksisitenin % inhibisyon değerine karşılık konsantrasyon değerleri görülmektedir. Organizmanın %50'sinin etkilendiği (EC_{50}) konsantrasyon değerleri tespit edilmiştir. *Vibrio fischeri* toksisite testinin temeli bakterinin toksik maddeye karşı ışık yoğunluğunun azalmasına dayanmaktadır. Şekil 4a-b 15 mg/L ramnolipit ilaveli SKTR reaktör sistem giriş ve çıkış atıksularında % 0 ile % 50 seyrelme oranlarında elde edilen toplam PAH ve KOİ EC_{50} konsantrasyonları karşılık gelen % inhibisyon değişimleri görülmektedir. SKTR sistemin

giriş atıksuyunda PAH ve KOİ'ye ait EC_{50} konsantrasyonları sırası ile 65.36 ng/mL ve 1025 mg/L iken çıkış atıksuyunda 8.76 ng/mL ve 163 mg/L'dir. 15 mg/L ramnolipit içeren atıksu ile beslenen SKTR reaktör sistemde giriş ve çıkış atıksularında PAH EC_{50} konsantrasyonlarına karşılık gelen % inhibisyon değerleri sırası ile %38–94 ile %40–64 arasında değişmektedir. Giriş atıksuyu %50 inhibisyon değerine eşdeğer PAH'a ait EC_{50} konsantrasyonu 50.65 ng/mL iken çıkış atıksuyunda toplam PAH konsantrasyonu 5.25 ng/mL olarak tespit edilmiştir (Şekil 4a-b). PAH EC_{50} konsantrasyonu baz alınarak yapılan toksisite testinde, toksisite giderim verimi %90 olarak tespit edilmiştir. Giriş atıksuyunda %50 inhibisyon değerine eşdeğer KOİ EC_{50} konsantrasyonu 820 mg/L iken çıkış atıksuyunda KOİ EC_{50} konsantrasyonu 68.5 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 5a, b). KOİ EC_{50} konsantrasyonu baz alınarak yapılan toksisite testinde, toksisite giderim verimi %92 olarak tespit edilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksuların



Şekil 4. Aerobik SKTR sistemde (a) giriş atıksu PAH EC_{50} konsantrasyonu: 50.65 ng/mL, (b) çıkış atıksu PAH EC_{50} konsantrasyonu: 5.25 ng/mL



Şekil 5. Aerobik SKTR sistemde (a) giriş atıksu KOİ EC_{50} konsantrasyonu: 820 mg/L, (b) çıkış atıksu KOİ EC_{50} konsantrasyonu: 68.5 mg/L

birlikte arıtıldığı aerobik bir artıma tesisi çıkış atıksuyunda bakteri lüminesans değerini %48.3 ile %78.6 arasında tespit edilmiştir (Katsoyiannis ve Samara, 2007). Bu çalışmada, lüminesans değeri %40 ile %64 arasında bulunmuş olup toksisite gideriminin daha fazla olduğunu göstermektedir. *Vibrio fischeri* akut toksisite testinde PAH ve KOİ giderim verimlerin artması ile birlikte bakteri lüminesans yüzdesi ve toksisitesi azalmıştır.

Sonuçlar

Bu çalışmada, 15 adet PAH türü içeren bir petrokimya endüstrisi atıksuyunda, 15 mg/L ramnolipit kullanarak toplam PAH ve KOİ için %86 oranında arıtma verimi sağlanmıştır. 3 benzen halkalı yapılardan ACT, FLN, PHE, ANT ve CRB PAH'ların giderim verimleri sırası ile %99, %81, %74, %92 ve %80 olarak gerçekleşmiştir. 5-6 benzen halkalı BbF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP PAH'larında ise sırası ile %74, %73, %87, %86 ve %84 gibi yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. Ramnolipit ilaveli sistemde inert KOİ ve yavaş ayrışabilen KOİ giderim verimleri sırası ile %0'dan %60'a ve %2'den %74'e artmıştır. Kolay ayrışabilen ve çözülmüş KOİ giderim verimlerini ise sırası ile %78'den %91'e ve %80'dan %93'e yükseltmiştir. Aerobik SKTR reaktör sisteminin PAH ve KOİ bazlı toksisite giderim verimleri ise sırası ile %90 ve %92 olmuştur.

Teşekkür

Dokuz Eylül Üniversitesi 2007.KB.FEN.057 no'lu BAP projesine ayrıca, PAH analizleri için yöntem oluşturmada ve ekstraksiyon işlemlerinde yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa Oda-başı ve Araş. Gör. Yetkin Dumanoglu'na teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- APHA-AWWA, (2005). *Standard methods for the examination of water wastewater*, 21st edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bognolo, G., (1999). Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **152**, 41-42.

- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S. ve Traverso, P., (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant, *Journal of ChromatographyA*, **1102**, 104-115.
- Das, P., Mukherjee, S. ve Sen, R., (2008). Improved bioavailability and biodegradation of a model polycyclic aromatic hydrocarbon by a biosurfactant producing bacterium of marine origin, *Chemosphere*, **72**, 1229-1234.
- DR LANGE, LUMISmini, (2009). Operating Manual, Dr. Bruno, Lange, Düsseldorf, Germany.
- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science Technology*, **18**, 91-114.
- Germirli, F., İnce, O., Orhon, D. ve Şimşek, A., (1998). Assessment of inert COD in pulp and paper mill wastewater under anaerobic conditions, *Water Research*, **32**, 3490-3494.
- Germirli, F., Orhon D. ve Artan, N., (1991). Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewater, *Water Science Technology*, **23**, 1077-1086.
- Girotti, S., Ferri, E.N., Fumo, M.G. ve Maiolini, E., (2008). Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria, *Analytica Chimica Acta*, **608**, 2-29.
- Kanaly, R.A. ve Harayama, S., (2000). Biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal of Bacteriology*, **182**, 2059-2067.
- Katsoyiannis, A. ve Samara, C., (2007). Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 614-621.
- Kolomytseva, M.P., Randazzo, D., Baskunov, B.P., Scozzafava, A., Briganti, F. ve Golovleva, L.A., (2009). Role of surfactants in optimizing fluorene assimilation and intermediate formation by *Rhodococcus rhodochrous* VKM B-2469, *Bioresource Technology*, **100**, 839-844.
- Kosaric, N., (2001). Biosurfactants and their application for soil bioremediation, *Food Technology and Biotechnology*, **39**, 295-304.
- Ma, F., Guo, J., Zhao, L.J., Chang, C.C. ve Cui, D., (2009). Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater, *Bioresource Technology*, **100**, 597-602.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N. ve Gibbs, B.F., (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, **60**, 371-380.
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A. ve Madamwar, D., (2009). Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: in vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1466-1473.
- Randhır, S.M. ve Rockne K.J., (2003). Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 10, 2280-2292.
- Santos, E.C., Jacques, R.J.S., Bento, F.M., Peralba, C.M.C.R., Selbach, P.A., Sa', E.L.S. ve Camargo, F.A.O., (2008). Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas* sp., *Bioresource Technology*, **99**, 2644-2649.
- Sponza, D.T. ve Gök, O., (2009). Petrokimya endüstrisi atıksularında PAH ve toksisite giderimine çamur yaşının etkisi, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VI, GYTE Kocaeli Türkiye, 27-32.
- Sartoros, C., Yerushalmi, L., Beron, P. ve Guiot, S.R., (2005). Effects of surfactant and temperature on biotransformation kinetics of anthracene and pyrene, *Chemosphere*, **61**, 1042-1050.
- Trably, E. ve Patureau, D., (2007). Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, *Environmental Science Pollution Research*, **13**, 170-176.
- U.S. Environmental Protection Agency, (2002). *Integrated risk information system (IRIS)*, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC.
- Whang, L.M., Liu, P.G., Ma, C. ve Cheng, S., (2008). Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, or enhanced biodegradation of diesel contaminated water and soil, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 155-163.
- Zhao, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A.G.L. ve Ni, J., (2006). Oil field wastewater in biological aerated filter by immobilized microorganisms, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483.
-
- <http://www.petkim.com.tr/Petkim/index.jsp?git=petrokimya&go=23>, (15.10.2009).

Peroksimonosülfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil ftalatın giderimi

Ceren İMREN*, Tuğba ÖLMEZ-HANCI, Olcay TÜNAY, Işık KABDAŞLI, İdil ARSLAN-ALATON

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

Özet

Ftalik asit esterleri (ftalatlar) kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, tıbbi malzeme, plastik kap ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Endüstrilerde, malzemelerin esneklik özelliğini arttırmak için kullanılan ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikme potansiyeline sahip maddelerdir. Ftalatların arıtımında konvansiyonel arıtma prosesleri ile yüksek giderme verimleri elde edilememekte ve bu nedenle arıtımlarında adsorpsiyon ve ileri oksidasyon proseslerinden yararlanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında endokrin bozucu ve toksik etkileri nedeniyle kullanımlarında yasal düzenlemeler yapılmış ftalatlara örnek teşkil etmek üzere seçilen dimetil ftalat (DMF) model kirleticisinin sulu çözeltisinin fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinden olan peroksimonosülfat (PMS-okson)/UV-C ile arıtımı incelenmiştir. Giriş PMS konsantrasyonunun ve başlanıç pH değerinin proses giderim verimi üzerine etkisi araştırılmış ve prosesin arıtma performansı DMF ve TOK ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda PMS/UV-C prosesi ile DMF'nin gideriminin birinci dereceden hız kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Belirli bir değere kadar (50mM) artan PMS konsantrasyonu ile DMF giderimi için birinci dereceden hız sabitinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek hız sabiti $k_{40mM} = 0.276$ L/dk olarak bulunmuştur ve PMS konsantrasyonu 50 mM'a arttırıldığında hız sabiti $k_{50mM} = 0.246$ L/dk değerine düşmüştür. TOK giderimi incelendiğinde ise artan PMS konsantrasyonu ile tam mineralizasyonun sağlandığı arıtma süreleri azalmaktadır. Optimum PMS konsantrasyonunda (40mM) 40. dakikanın sonunda tam mineralizasyon sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında DMF gideriminde PMS/UV-C proselinin uygulanabilir etkin bir arıtma prosesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dimetil ftalat; elektrik enerjisi tüketimi; endokrin bozucu maddeler; fotokimyasal arıtma; kimyasal oksidasyon; peroksimonosülfat (okson).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceren İMREN. ceren.imren@gmail.com; Tel: (535) 648 79 75.

Bu makale, 16-18 Haziran 2010 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen XII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu'nda sunulan bildiriler arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 31.08.2010 tarihinde dergiye ulaşılmış, 30.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Dimethyl phthalate degradation by Peroxymonosulfate (oxone)/UV-C photochemical process

Extended abstract

Phthalate esters (PAEs) are used as plasticizers to impart flexibility and resilience to plastic products. Other uses of phthalates are in ceramic, paper, cosmetic, ink, and paint industries. In recent years, PAEs have become a controversial issue because many phthalates are suspected to be mutagens, hepatotoxic agents and endocrine disruptors, and can lead to adverse effects on organisms even in a low concentration. The short-chained esters such as dimethyl phthalate (DMP), which mainly originate from industrial wastewater discharge and leaching and volatilization from plastic products during their usage and after disposal, are among the most frequently, identified PAEs in diverse environmental samples including marine water, surface waters and sediments. Studies of DMP's biodegradation in fresh water, marine water, sediment, wastewater and sludge, have revealed a low degradation rate in the range of several days to a few months. Thus the destruction of these bio-recalcitrant organic pollutants requires the application of vigorous oxidizing agents, such as those used in advanced oxidation processes (AOPs). Recently, sulfate radical based-AOPs have attracted great scientific and technological interest in the area of wastewater treatment and other environmental applications.

Oxone®, the commercial name of potassium peroxy-monosulfate, is a triple salt with the composition of $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ is a convenient source of generating sulfate radical (SO_4^\bullet). Peroxymonosulfate (PMS), is a mono- SO_3^- substituted hydrogen peroxide (H_2O_2) and has been used in a restricted way as an oxidant in light induced processes. Radiolysis, photolysis, or thermal activation of PMS leads to the formation of both SO_4^\bullet and hydroxyl radical (HO^\bullet). The use of UV light leads to the generation of SO_4^\bullet and HO^\bullet through the photolysis of the PMS. SO_4^\bullet is a very strong oxidant ($E^\circ = 3.1 \text{ eV}$) and engages in at least three reaction modes with organic compounds similar to HO^\bullet : by abstracting a hydrogen atom from saturated carbon, by addition to unsaturated or aromatic carbon, and by removing one electron from carboxylate anions and from certain neutral molecules which may eventually lead to the mineralization of the organic substance.

The main targets of the present study were: to assess the performance of PMS/UV-C process in the treatment of aqueous solution of DMP (100 mg/L) selected as a model PAE and to explore the effect of some important operating parameters, such as reaction pH (3-9), initial PMS concentration (0-60 mM) and reaction time (0-120 min) on DMP and organic carbon abatement rates. The results of this study is expected provide fundamental and practical information as a guide for the treatment of bio-recalcitrant organic pollutants by the PMS/UV-C process.

For the initial pH values tested, it was found that lowering the initial pH of the aqueous DMP solution slightly improved the degradation rate of DMP. For instance, higher than 95% DMP abatement was achieved after 60 min at pH 3 while the extended reaction times, i.e. 90 and 120 min, required in order to achieve the same level of DMP reduction at initial pH values of 6 and 9 for 5 mM initial PMS concentration, respectively. However, TOC abatements were slightly enhanced with increasing the initial pH. Based on these results pH 3 was selected as the most effective pH for the degradation of DMP. DMP abatement increased with elevating initial PMS concentrations from 5 to 40 mM. Further increase in initial PMS concentration to 50 and 60 mM, however, slightly reduced the extent of DMP removal. With an initial DMP concentration about 100 mg/L, more than 95% of DMP could be removed at time of 20 min under an initial PMS concentration of 40 mM. DMP degradation by PMS/UV-C process successfully represented by a pseudo first-order kinetic model and the highest reaction rate constant was calculated as 0.276 L/min for 40 mM initial PMS concentration. As aforementioned further increase of the PMS concentration slightly reduces the DMP removal rates to 0.246 L/min for 50 mM and 0.243 L/min for 60 mM initial PMS concentrations.

The photodegradation of aqueous organic pollutant is an electrical-energy-intensive process, and electrical energy typically represents a major fraction of the operating costs. The lowest electrical energy per order (EE/O) value for DMP oxidation by PMS/UV-C process was calculated as $2.9 \text{ kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}$ at the case of 40 mM PMS concentration.

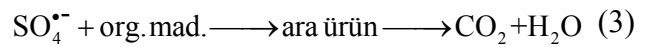
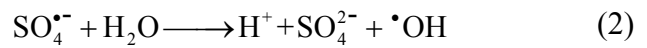
Keywords: Dimethyl phthalate; operating cost analysis; endocrine disrupting compounds; photochemical treatment; peroxy-monosulfate (oxone), chemical oxidation.

Giriş

Ftalik asit esterleri (ftalatlar) kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, tıbbi malzeme, plastik kap ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Endüstrilerde esneklik özelliğini arttırmak için kullanılan ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikme potansiyeline sahip maddelerdir. Yüksek oktanol-su dağılım katsayıları sebebiyle ($\log k_{ow} \geq 1.56$) bu kimyasalların hayvanların yağ dokularında birikme eğilimine sahip oldukları rapor edilmiştir (Bauer ve Herrmann, 1997). Ftalatlar son yıllarda yapılan çalışmalarla endokrin bozucu ya da hormonal aktif maddeler olarak sınıflandırılmışlardır (Heudorf vd., 2007). Bu özellikleri sebebiyle çok düşük konsantrasyonlarda bile organizmaların sağlığı üzerinde tehlikeli ve zararlı etkileri bulunmaktadır (Chen ve Sung, 2005). Endokrin bozucuların çevre üzerindeki etkileri; kuşların, balıkların ve kaplumbağaların yumurtlamasını azaltması, erkek balıkların dişileşmesine neden olması, balıkların, sürüngenlerin ve memelilerin üreme sistemlerinde problemlere sebep olması, deniz memelilerinin üremelerinde problemlere neden olması şeklinde sıralanabilir. Bu maddelerin insan sağlığı üzerine etkileri ise; sperm sayısında azalma, boğaz, burun ve göz gibi hassas organlarda tahrişe sebep olma, prostat kanserine ve endometriyoza sebep olma şeklinde özetlenebilmektedir (Esplugas vd., 2007). Ftalatlar, ABD, Avrupa Birliği ülkeleri, Çin ve diğer bir çok ülkede, öncelikli kirleticiler olarak kategorize edilmiş ve kalıcı organik kirleticiler listesine eklenmiştir. Ftalatların arıtımında konvansiyonel arıtma prosesleri ile yüksek giderme verimleri elde edilememekte ve bu nedenle arıtımlarında adsorpsiyon ve ileri oksidasyon proseslerinden yararlanılmaktadır (Yunrui vd., 2007; Yuan vd., 2008; Ölmez-Hancı vd., 2009). Şimdiye kadar ilgili literatürde ftalatların ileri oksidasyon prosesleri ile giderimini inceleyen az sayıda çalışma yer almaktadır. DMF'nin Ru/Al₂O₃ katalizörü varlığında ozonla (Yunrui vd., 2007), ferrat-TiO₂ ortamında fotokatalitik proses ile (Yuan vd., 2008) ve H₂O₂/UV-C prosesi ile oksidasyonu (Ölmez-Hancı vd., 2009) ile giderimi, DEF'nin ozon, UV, ozon/UV ve UV/H₂O₂ prosesiyle

(Soo Oh vd., 2006; Xua vd., 2007) ve foto-Fenton prosesiyle (Yang vd., 2005) giderimi, DIBF'nin Fenton prosesiyle (Wongniramaikul vd., 2007) arıtımı olarak sıralanabilmektedir.

Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C prosesi, spesifik kirleticilerin arıtımında son yıllarda araştırılmaya başlanmış, yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiği bir fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi (İOP) olarak karşımıza çıkmaktadır. PMS/UV-C prosesi, ticari ismi okson olan PMS'nin (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) UV-C ışığı altında SO₄^{•-} ve [•]OH oluşturmaya dayanmaktadır (Denklem 1). PMS'nin sulu çözeltilerde bozunması SO₄^{•-} ve [•]OH oluşumu için en önemli adımdır (Eberson, 1987; Liang vd., 2008). Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip SO₄^{•-} (3.1 V) ve [•]OH (2.7 V) oluşumu, bu prosesin etkinliğini arttırmaktadır (Bard vd., 1985; Neta vd., 1988). Bununla birlikte Denklem 2'de görüldüğü üzere, SO₄^{•-} su ile reaksiyona girerek daha fazla [•]OH oluşumunu sağlamaktadır (Hayon vd., 1972; Peyton, 1993). Ancak bu reaksiyonun hız sabiti oldukça düşüktür ($k < 60$ 1/M s) ve SO₄^{•-}'nin tüketimine sebep olmamaktadır. SO₄^{•-}'nin tüketildiği ana reaksiyonlar, organik maddelerle girdiği oksidasyon reaksiyonlarıdır (Denklem 3);



PMS'nin UV-C (254 nm) ışığı ile aktive edilmesinin yanı sıra ısı indüksiyon da SO₄^{•-} oluşumunu arttırmaktadır (Hayon ve Dogliotti, 1967; Hayon vd., 1972). Tüm bu avantajlarının yanı sıra PMS, hidrojen peroksitten (H₂O₂) termodinamik olarak daha kuvvetli ve kinetik olarak da daha reaktif bir üçlü tuzdur. Bu özelliği PMS'yi H₂O₂'ye göre fotokimyasal oksidasyon uygulamalarında üstün kılmaktadır (Betterton ve Hoffmann, 1990). PMS'nin alternatif bir elektron tutucu olarak endokrin bozucu kimyasalların fotokimyasal İOP lerle arıtımında kulla-

nımı henüz ayrıntılı olarak araştırılmamıştır. Bununla birlikte PMS'nin kobalt (Co(II)) ile aktive edildiği PMS/Co(II) prosesinin arıtma uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırıldığı sınırlı sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Anipsitakis ve Dionysiou (2004) tarafından gerçekleştirilen 2,4- diklorofenolün PMS/Co(II) oksidasyon prosesi ile arıtımı UV ışığının kullanılması veya kullanılmaması durumları için yapılan çalışma, Chan ve Chu (2009) atrazinin PMS/Co(II) prosesi ile gideriminin incelendiği çalışma, Sun ve diğ erleri (2009) çöp sızıntı suyunun arıtımında Fenton prosesi ile PMS/Co(II) oksidasyon prosesinin karşılaştırılması için yürüttükleri çalışma, Madhavan ve diğ erleri (2009) tarafından yürütülen bir mono azo tekstil boyası oksidasyonunda görünür ışık altında, Co(II) ve PMS'nin kullanıldığı çalışma, Huang ve Huang (2009) tarafından yürütülen ppb seviyesinde Co(II) dozajı kullanarak PMS/Co(II) oksidasyon prosesi ile Reaktif Black 5'in (RB5) gideriminin araştırıldığı çalışma bunlardan bazılarıdır.

Bu çalışmanın amacı, ftalatlara örnek teşkil etmek üzere seçilen dimetil ftalatın (DMF) peroksimonosülfat/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve bu prosese etki eden diğ işkenlerin arıtma performansına etkilerinin belirlenerek optimum işletme koşullarının tanımlanmasıdır.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Deneylerde Sigma-Aldrich marka dimetil ftalat (DMF; CAS: 131-11-3; C₁₀H₁₀O₄; 194.19 g/mol; Safiyet: >%99) ve Merck marka peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄. K₂SO₄) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. pH ayarlamaları için NaOH ve H₂SO₄ (Fluka) çözeltileri kullanılmıştır.

Deneylerin yürütülüşü

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri 1900 mL hacimde silindirik, paslanmaz çelik materyalden üretilmiş fotoreaktörde (uzunluk = 95 cm, çap = 6 cm) gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı fotoreaktörün merkezine, kuarz cam kılıfın içerisine yerleştirilmiştir. UV-C ışık kay-

nağı 40 W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı I₀ = 1.6025×10⁻⁵ Einstein L⁻¹s⁻¹ ve etkin uzaklığı d = 4.31 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd., 1990). Ftalatların arıtımı ile ilgili yürütülen çalışmalarda 10-600 mg/L gibi geniş bir konsantrasyon aralığı kullanılmıştır (Ye vd., 2009; Lu v.d, 2009). Bununla birlikte plastik ve boya endüstrisi atıksularında rastlanan ftalat konsantrasyonları ise 10-100 mg/L olarak rapor edilmektedir (Pettersen, 1985; Sánchez-Avila vd., 2009). Bu çalışmada PMS/UV-C fotokimyasal oksidasyon deneylerinde, oksidasyon ve mineralizasyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi amacıyla 100 mg/L DMF içerecek şekilde distile su kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler kullanılmıştır. Giriş PMS konsantrasyonunun ve başlangıç pH değerinin proses verimine etkilerinin araştırılması amacıyla 0-60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında ve pH 3, 6 ve 9 değerlerinde çalışılmıştır. Numuneler peristaltik pompa yardımıyla fotoreaktöre doldurulmuş ve deney süresince pompa yardımı ile sirkülasyon sağlanmıştır (80 mL/dk). UV-C lambası açılmadan önce başlangıç (t₀) numunesi alınmış ve sonrasında lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Prosesin arıtma performansı deneysel çalışma süresince, belirlenen zamanlarda alınan numunelerde pH, DMF ve TOK ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir.

Analitik prosedürler

TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{PCN} model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. DMF ölçümleri, Agilent 1100 Series-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazında Atlantis C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak asetonitril-distile su (40:60, v/v) kullanılmış ve akış hızı 1 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Konsantrasyon diğ işimlerini belirlemek için Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) kullanılmış ve 220 nm dalga boyunda ölçümler gerçekleştirilmiş ve ölçüm limiti 5 mg/L olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Başlangıç pH'nın etkisi

Başlangıç pH değerinin DMF model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımına etkisini belirlemek amacıyla, 100 mg/L DMF içeren sulu çözeltilerde, sabit PMS (5 mM) konsantrasyonunda, farklı pH değerlerinde (pH 3, 6 ve 9) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar normalize değerler olarak DMF ve TOK parametreleri için sırasıyla Şekil 1 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 1 incelendiğinde, DMF'nin asidik pH'ta (3) daha hızlı giderildiği söylenebilmektedir. pH 3'te, çalışılan PMS konsantrasyonunda DMF 60 dakikada tamamen giderilirken pH'ın 6'ya artırılması durumunda bu süre 90 dakika olarak belirlenmiştir. pH'ın 9 olduğu durumda ise DMF 120 dakika sonunda tam olarak dahi giderilememektedir. Bununla birlikte pH 6 ve 9 değerlerinde elde edilen DMF giderimleri birbiriyle paralellik göstermektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında DMF'nin tamamen giderimi için pH 3 değerinde 6 ve 9'a göre daha kısa reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulduğu söylenebilmektedir.

DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda DMF gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı görülmüştür:

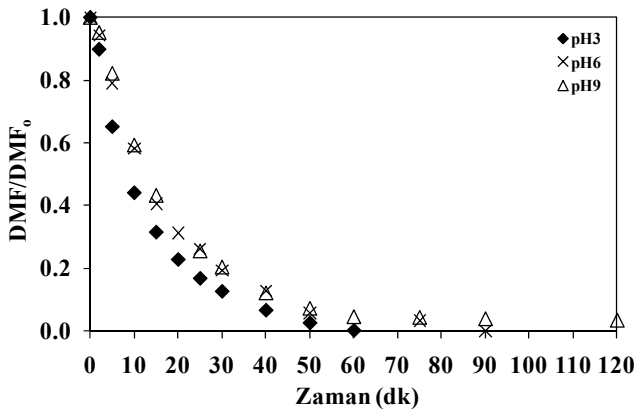
$$-\frac{d[DMF]}{dt} = k_{DMF}[DMF] \quad (4)$$

Burada k_{DMF} görünür birinci derece hız sabitini, $[DMF]$ ise DMF molar konsantrasyonunu gös-

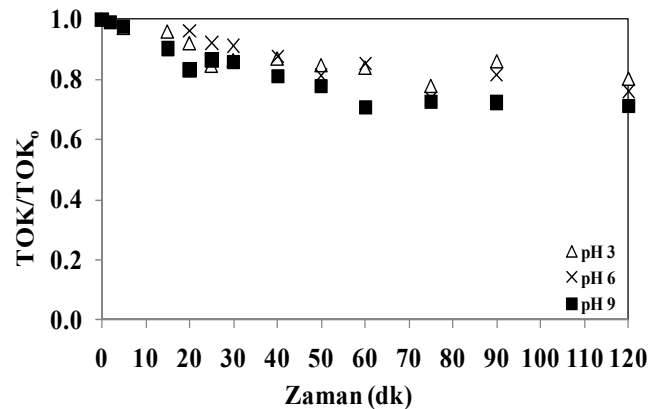
termektedir. Başlangıç pH değerinin DMF giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setlerinde elde edilen görünür birinci derece hız sabitleri pH 3, 6 ve 9 için sırası ile 0.071, 0.055 ve 0.053 1/dk olarak bulunmuştur. Hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinden de görüldüğü üzere artan başlangıç pH değeri ile reaksiyon hızı düşmüştür. Ball ve Edwards (1956), sulu PMS çözeltilisinin bozunmasının oksijen oluşumu ile gerçekleştiğini, artan pH ile bozunmanın arttığını ve maksimum bozunmanın pH 9'da olduğunu belirtmişlerdir. Yürütülen deneysel çalışma sonuçlarında pH 3'de elde edilen daha kısa sürelerde DMF giderimi ve yüksek reaksiyon hız sabitleri PMS'nin bu özelliğine bağlanabilmektedir. 5 mM başlangıç PMS konsantrasyonunda yürütülen deneysel çalışmalarda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 3, 6 ve 9'da elde edilen TOK giderim verimleri sırası ile %20, 26 ve 29 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan başlangıç pH değeri ile TOK giderimlerinde az da olsa bir iyileşmenin görüldüğü söylenebilmektedir. Bu iyileşme DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile giderimi sırasında oluşan ara ürünlerin oksidasyon karakteristiklerine bağlanmaktadır (Chang vd., 2008).

Giriş PMS konsantrasyonunun etkisi

Giriş PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalar, 100 mg/L DMF içeren sulu çözeltilerde, başlangıç pH'ı 3'te, 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi



(a)



(b)

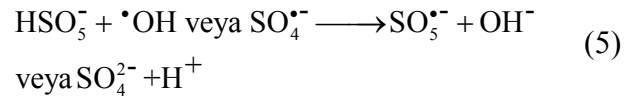
Şekil 1. Başlangıç pH'nın PMS/UV-C prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderimi üzerine etkisi (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; PMS = 5 mM)

boyunca elde edilen DMF ve TOK giderimleri normalize değerler olarak sırasıyla Şekil 2 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. PMS/UV-C oksidasyon deneylerine ek olarak sadece UV-C fotolizi ve sadece PMS kullanılarak kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Sadece UV-C fotolizi kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde pH 3'te çalışılmış ve 90 dk reaksiyon süresi sonunda DMF konsantrasyonunda %10'luk bir azalma kaydedilmiştir (Şekil 2a). Sadece PMS kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde ise 40 mM başlangıç PMS konsantrasyonunda ve pH 3'te çalışılmıştır. Şekil 2a'da görüldüğü üzere sadece PMS kullanılması durumunda 120 dakika sonunda dahi DMF giderilememektedir. 10 dakikalık reaksiyon süresinde 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında, DMF giderim verimleri sırası ile % 56, 71, 78, 94, 91 ve 85 olarak elde edilmektedir. Bununla birlikte DMF'nin tam giderimi için gerekli olan reaksiyon süresi 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında sırası ile 60, 30, 25, 20, 20 ve 25 dakika olarak bulunmuştur.

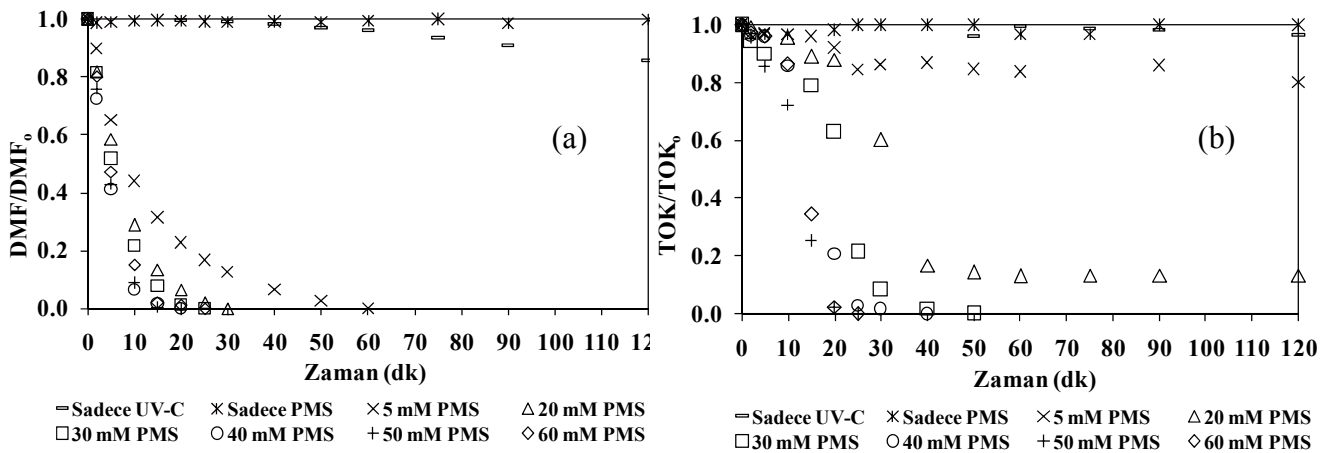
Giriş PMS konsantrasyonunun DMF giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı PMS giriş konsantrasyonlarında (0-60 mM aralığında) yürütülen PMS/UV-C deneyleri sonucunda elde edilen k_{DMF} değerleri Şekil 3'te verilmektedir. Şekil 3'te verilen reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan PMS konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (PMS = 40 mM) arttığı görülmektedir. DMF giderimi için elde edilen en

yüksek hız sabiti 40 mM PMS konsantrasyonu için 0.287 1/dk olarak bulunmuş olup, bu giriş PMS konsantrasyonunda yürütülen deneyde 20 dakika sonunda DMF tamamen giderilmiştir. Giriş PMS konsantrasyonu 50 ve 60 mM'a çıkarıldığında ise giderim hızlarında azalma gözlenmiştir. H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon sürecinde giriş H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça, organik madde artım verimi yükselmekte, kritik bir H_2O_2 konsantrasyonundan sonra ise düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamdaki aşırı H_2O_2 'in, $\bullet OH$ tutma ve ortamdaki organik maddelerle $\bullet OH$ için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir (Buxton vd., 1988). PMS/UV-C ileri oksidasyon süreci ile DMF gideriminin incelendiği bu çalışmada da benzer bir durum tespit edilmiştir. PMS/UV-C ileri oksidasyon sürecinde artan PMS konsantrasyonu ile birlikte DMF reaksiyon hızının önce arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir.

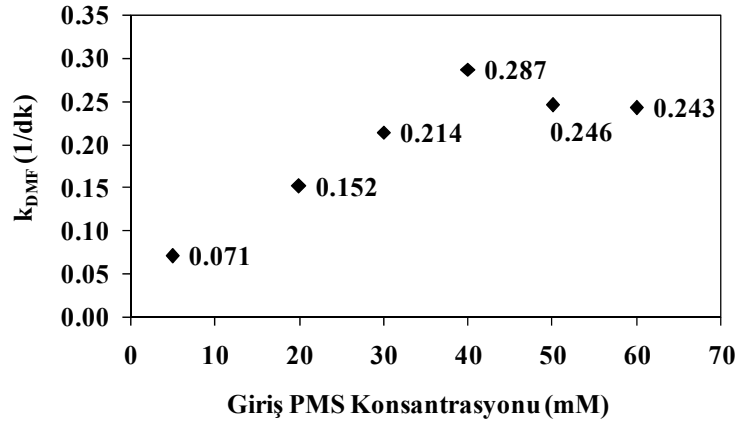
Belirli bir PMS konsantrasyonundan sonra ortamda aşırı olarak bulunan PMS, $SO_4^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ ile reaksiyona girerek Denklem 5 uyarınca reaksiyon hızını düşürmektedir (Fernandez vd., 2004);



Giriş PMS konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK gide-



Şekil 2. Giriş PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderimi üzerine etkisi ($DMF_o = 100 \text{ mg/L}$; $TOK_o = 60 \text{ mg/L}$; $pH_o = 3$)



Şekil 3. Farklı giriş PMS konsantrasyonlarında DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile oksidasyonunda elde edilen görünür birinciden reaksiyon hız sabitleri ($DMF_o = 100 \text{ mg/L}$; $TOK_o = 60 \text{ mg/L}$; $pH_o = 3$)

rimleri incelendiğinde ise artan giriş PMS konsantrasyonu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 2b). Doğrudan UV-C fotolizi ve sadece PMS kullanılan kontrol deneylerinde TOK giderimi elde edilmemiştir. 5 mM giriş PMS konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 20'lik TOK giderim verimi, giriş PMS konsantrasyonunun 20 mM'a artırılması ile % 87'ye yükselmiştir. Giriş PMS konsantrasyonunun 20 mM üzerine artırılması ile tam mineralizasyon sağlanmaktadır. 30, 40, 50 ve 60 mM PMS konsantrasyonunda tam mineralizasyon için gerekli reaksiyon süreleri sırasıyla 50,40, 25 ve 25 dakikadır.

Elektrik enerjisi tüketiminin hesaplanması

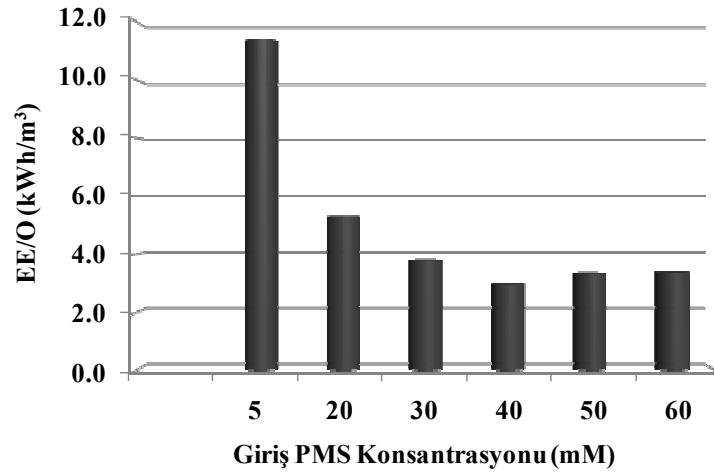
Organik kirleticilerin fotokimyasal arıtmaları elektrik enerjisine bağımlı olan proseslerdir (CCOT, 1995). Fotokimyasal arıtım proseslerinin elektrik enerjisi (EE) sarfiyatları, toplam işletim maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getirmektedir. Bununla birlikte kullanılan oksidanın maliyeti de önem taşımaktadır. Denklem 6 ile 1. dereceden azalma kinetiği gösteren kirleticiler için uyarlanmıştır ve fotokimyasal oksidasyon proseslerinde, 1 m³ atıksuda bulunan kirleticinin % 90 oranında giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi sarfiyatı (EE/O, kWh/m³) hesaplanabilmektedir (CCOT, 1995);

$$EE/O = 38.4 \times P / (V \times k_a) \quad (6)$$

burada P kullanılan lambanın gücünü (kW), V reaktör hacmini (L) ve k_a ise görünür birincide reaksiyon hız sabitini (1/dk) ifade etmektedir. Yürütülen PMS/UV-C deneylerinde kullanılan lambanın gücü (P) 40 W olup, reaktör hacmi (V) ise 1.9 L'dir. Denklem No 7'ye göre giriş PMS konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan EE/O değerleri Şekil 4'te sunulmaktadır. Şekil 4'te verilen sonuçlar incelendiğinde DMF giderimi için en düşük EE/O değeri (2.9 kWsa/m³) 40 mM giriş PMS konsantrasyonu ile çalışılması durumunda sağlanmaktadır. Kinetik değerlendirmelere paralel olarak giriş PMS konsantrasyonunun 50 ve 60 mM'a artırılması halinde DMF giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi sarfiyatı artmaktadır.

Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada, endokrin bozucu ve kanserojen etkileri bulunan ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ftalatlara örnek teşkil etmek üzere dimetil ftalat (DMF) model kirleticisinin, etkin arıtımını gerçekleştirmek için fotokimyasal oksidasyon proseslerinden olan peroksimonosülfat (okson)/UV-C prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle DMF'nin etkin bir şekilde giderilebileceğini, ayrıca bu proses ile tam mineralizasyonun gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. İncelenen PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesinin, konvansiyonel



Şekil 4. DMF'nin PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için hesaplanan EE/O değerleri

yöntemlere kıyasla, işletme kolaylığı, yüksek oksidasyon hızı ve verimi açılarından avantajlı bir arıtma alternatifi olduğu ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- Anipsitakis, G.P. ve Dionysiou, D.D., (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 155-163.
- Ball D.L. ve Edwards J.O., (1956). The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid (Part I), *Journal of American Chemical Society*, **78**, 1125-1129.
- Bard, A.J., Parsons, R. ve Jordan, J., (1985). Standard potentials in aqueous solution, IUPAC, Decker, New York.
- Bauer, M.J. ve Herrmann, R., (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, *Science of the Total Environment*, **208**, 49.
- Betterton, E.A. ve Hoffmann, M.R. (1990). Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate, *Environmental Science and Technology*, **24**, 1819-1824.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W. ve Ross, A., (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- CCOT, (1995). The AOP Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies. Markham, Ontario.
- Chan, K.H. ve Chu, W., (2009). Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxy-monosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process, *Water Research*, **43**, 2513-2521.
- Chang, E-E., Hsing, H-J., Chiang, P-C., Chen, M-Y. ve Shyng, J-Y., (2008). The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 560-567.
- Chen, W.L. ve Sung, H.H., (2005). The toxic effect of phthalate esters on immune responses of giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) via oral treatment, *Aquatic Toxicology*, **74**, 160.
- Ebersson, L., (1987). *Electron transfer reactions in organic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T. ve Dezotti M., (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 631-642.
- Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Renken, A. ve Kiwi, J., (2004). Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**, 207-215.
- Hayon, E. ve Dogliotti, L., (1967). Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions, *The Journal of Physical Chemistry*, **71**, 2511-2516.
- Hayon, E., Treinin, A. ve Wilf, J., (1972). Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO²⁻, SO³⁻, SO⁴⁻ and SO⁵⁻ radicals, *Journal of American Chemical Society*, **94**, 47-57.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V. ve Angerer, J., (2007). Phthalates: Toxicology and exposure,

- International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **210**, 623-634.
- Huang, Y.F. ve Huang, Y.H., (2009). Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 418-426.
- Liang, C.J., Lee, I.L., Hsu, I.Y., Liang, C.P. ve Lin, Y.L., (2008). Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*, **70**, 426-435.
- Lu, Y., Tang, F., Wang, Y., Zhao, J., Zeng, X., Luo, Q. ve Wang, L., (2009). Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-*n*-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L4 isolated from activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 938-943.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S. ve Ashokkumar, M., (2009). Kinetics of degradation of acid red 88 in the presence of Co^{2+} -ion/peroxomonosulphate reagent, *Applied Catalysis A: General.*, **368**, 35-39.
- Neta, P., Huie, R.E. ve Ross, A.B., (1988). Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 1027.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P. ve Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux : Mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene, *Water Research*, **24**, 157-168.
- Ölmez-Hanci, T., Imren, C., Arslan-Alaton, I., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., (2009). H_2O_2 /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: A case study with dimethyl phthalate, *Photochemical and Photobiological Sciences*, **8**, 5, 620-627.
- Petterson, J.W., (1985). *Industrial wastewater treatment technology*, 2nd edition, Butterworth, Boston,.
- Peyton, G.R., (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers, *Marine Chemistry*, **41**, 91-103.
- Sánchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G. ve Lacorte, S., (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Science of the Total Environment*, **407**, 4157-4167.
- Soo Oh B., Jung Y., Oh Y., Yoo Y. ve Kang, J., (2006). Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity, *Science of the Total Environment*, **367**, 681-693.
- Sun, J., Li, X., Feng, J. ve Tian, X., (2009). Oxone/ Co^{2+} oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Research*, **43**, 4363-4369.
- Wongniramaikul W., Liao C. ve Kanathanara, P., (2007). Diisobutyl phthalate degradation by Fenton treatment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*:42567-572.
- Xua, B., Gao, N.Y., Sun, X.F., Xia, S.J., Rui, M., Simonnot, M.O., Causserand, C. ve Zhao, J.F., (2007). Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/ H_2O_2 , *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132-139.
- Yang, G., Zhao, X., Sun, X. ve Lu, X., (2005). Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction, *Journal of Hazardous Materials*, **B126**, 112-118.
- Ye, Z.L., Cao, C.Q., He, J.C., Zhang, R.X. ve Hou, H.Q., (2009). Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation, *Chinese Chemical Letters*, **20**, 706-710.
- Yuan, B.L., Li, X.Z. ve Graham, N., (2008). Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)- TiO_2 -UV reaction system, *Water Research*, **42**, 1413-1420.
- Yunrui, Z., Wanpeng, Z., Fudong, L., Jianbing, W. ve Shaoxia, Y., (2007). Catalytic activity of Ru/ Al_2O_3 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution, *Chemosphere*, **66**, 145-150.

Biyolojik azot giderimi için yenilikçi teknolojiler; ANAMMOX ve SHARON prosesleri

Didem GÜVEN^{*1}, Seval SÖZEN²

¹ FÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34500, Büyükçekmece, İstanbul

² İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada ANAMMOX ve SHARON reaktörlerinde azot giderim performansı incelenmiştir. Her iki sistemin performansları farklı amonyak yükleri ve farklı hidrolik bekletme süresi gibi dinamik koşullar altında incelenmiştir. SHARON reaktörünün başlangıç periyodunu oluşturan süreçte nitrifikasyon bakterilerinin kültür zenginleştirme çalışmalarında en yüksek spesifik amonyum oksidasyon hızı 0.1 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat olarak elde edilmiştir. Kemostat reaktörde çamur yaşı 1.15 gün ve reaktör sıcaklığı 35±2°C olarak gerçekleştirilen işletme koşullarında kısmi nitrifikasyona ulaşılmış ve işletme boyunca ortalama %90 amonyum azotu giderim verimi ile 2.8 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat spesifik amonyum oksidasyon hızı elde edilmiştir. Sistem metanol ilavesi ile döngüsel anoksik-aerobik fazlarla çamur yaşı 1.5 gün olan işletme koşullarında çalıştırıldığında oluşan nitritin ortalama %25'i denitrifiye edilebilmiştir. ANAMMOX reaktörü ise tam karışımli sürekli akımlı bir reaktörde sistemden biyokütle atılmaksızın işletilmiş ve işletme boyunca sisteme verilen amonyum azotunun %90'nun ve nitrit azotunun %99'unun giderildiği görülmüştür. Çalışmada ayrıca ANAMMOX prosesini gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun FISH analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Prosesi oluşturan biyokütle topluluğunun Planktomisit türünde ANAMMOX bakterilerinin Dokhaven-2 alt türünden oluştuğu görülmüştür. Deneysel bulgular yüksek amonyum içeren atıksuların arıtımında ANAMMOX ve SHARON proseslerinin yüksek verimlerle ve düşük çamur üretimiyle alternatif teknolojiler olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik amonyum oksidasyonu(ANAMMOX), kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon (SHARON), floresan yerinde hibritleşme (FISH), kemostat.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Didem GÜVEN. dguven@fatih.edu.tr; Tel: (212) 866 33 00 dahili: 5613. Makale metni 04.08.2010 tarihinde dergiye ulaşılmış, 11.10.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Innovative technologies for biological nitrogen removal; ANAMMOX and SHARON processes

Extended abstract

It is widely acknowledged that nitrogen in wastewater has become one of the major pollutants to the water resources. Nitrate, nitrite and ammonium are important pollutants in municipal and industrial wastewaters. Conventional methods for the biological removal of these compounds involve two discrete steps namely nitrification and denitrification. Firstly, nitrification is an energy demanding process for aeration and due to low growth rate of nitrifiers, large nitrification volumes are required. Secondly, denitrification requires organic carbon as electron donor. If the carbon content in the wastewater is not sufficient, an extra carbon source has to be supplied which causes an increase of overall treatment costs.

Stringent standards on disposal of treatment sludges require aerobic or anaerobic biological sludge treatment. The effluents from anaerobic sludge digesters contain high ammonium and low organic matter and they have relatively low flow rates. In wastewater treatment plants with anaerobic sludge digestion, 15-20% of the inlet nitrogen load is recycled with the return liquors from sludge dewatering. Separate treatment of this digester supernatant would significantly reduce the nitrogen load of the main stream and improve nitrogen elimination. Chemical elimination of ammonium with magnesium–ammonium–phosphate (MAP) precipitation or with air stripping is feasible but it seems to be more expensive than classical biological processes.

Anaerobic ammonium oxidation process (Anammox) is a new low-cost alternative to conventional denitrification systems especially for sludge digestion effluents. Anaerobic ammonium oxidation is the oxidation of ammonium to dinitrogen gas with nitrite as the electron acceptor. The process is mediated by autotrophic bacteria that use CO₂ as the only carbon source. Another promising process is SHARON process that is suitable for the treatment of high strength wastewaters (high in ammonia, low in organic matter concentration). The SHARON process makes use of the growth rates of ammonia and nitrite oxidizers at sufficiently high temperatures (more than 26±C). It works at a hydraulic retention time higher than the growth rate of nitrite oxidizers but lower than ammonia oxidizers (about 1 day).

This process has no sludge retention thus nitrite oxidizers are not able to remain in the reactor and they are washed out. Process is operated alternating oxic and anoxic conditions with instantaneous methanol addition. If the Anammox process is combined with a preceding nitrification step, only part of the ammonium needs to be nitrified to nitrite while the Anammox process combines the remaining ammonium with the nitrite to yield dinitrogen gas and a small amount of nitrate. Consequently, complete nitrogen removal would be achieved without addition of methanol. Partial nitrification will reduce oxygen demand in the nitrification reactor and leads to a second reduction in costs. The biomass yield of the Anammox process is very low; consequently little sludge is produced. The low sludge production is the third factor that contributes to the substantially lower operation costs compared to conventional biological nitrogen removal systems.

In this study, results obtained from Anammox and SHARON reactors are presented comparatively. An enriched culture of Anammox reactor was run for 262 days where high ammonium removal efficiency was observed. Reactor was fed with increasing nitrogen loads without biomass wastage. 90% of ammonia and 99% of nitrite were converted into dinitrogen gas. Due to complete biomass retention and increased nitrogen loadings, ammonia and nitrite conversion rates were increased. Molecular examination of Anammox culture with FISH analysis showed that culture was dominated by Dokhaven-2 subclass. Ammonium oxidizers were formerly enriched in fill and draw reactors for SHARON reactor with increasing ammonium loadings. Once reliable ammonium oxidation was obtained, the culture was transferred into a chemostat and fed with higher ammonia loads. Reactor was operated with a hydraulic retention time of 0.98-1.15 days and temperature was kept about 35±2°C which is suitable for selective enrichment of ammonia oxidizers. The observed high specific ammonia oxidation rate and formation of nitrite indicated that highly active ammonia oxidizing culture was enriched. The SHARON process was established with alternating oxic and anoxic conditions with subsequent addition of methanol. In SHARON reactor only 25% of nitrite was denitrified principally due to insufficient methanol addition.

Keywords: ANAMMOX, SHARON, ammonium oxidation, denitrification, Fluorescent in situ hybridization (FISH).

Giriş

Biyolojik azot giderimi yaygın olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerden ilk adım olan nitrifikasyon havalandırma ihtiyacına bağlı olarak enerji gerektiren, nitrifikasyon bakterilerinin düşük çoğalma hızı sebebiyle daha büyük hacimler gerektiren bir prostestir. Nitrifikasyonu takip eden etkili bir denitrifikasyon prosesi için ortama organik karbon sağlanması gerekmektedir. Atıksudaki organik madde yeterli olmadığına özellikle sonda denitrifikasyon için tasarlanmış tesislerde dışarıdan karbon ilavesi gerekmektedir ve bu da arıtma maliyetine ek yük getirmektedir. Yüksek amonyak azotu, düşük organik madde içeren atıksuların arıtımında konvansiyonel azot giderim prosesi yerine kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon sistemi yenilikçi bir teknoloji olarak uygulama alanı bulmuştur (Abeling ve Seyfried, 1992; Cuidad vd., 2005; Hellinga vd., 1998). Kısmi nitrifikasyon prosesi yüksek sıcaklıklarda ($T > 26^{\circ}\text{C}$) amonyak oksitleyicilerin nitrit oksitleyicilerden daha yüksek çoğalma hızına sahip olması avantajının kullanıldığı bir prostestir. Nitrit oksitleyicilerin çoğalmasına olanak vermeyen hidrolik bekletme süresi ile çalıştırılacak bir kemostatta sadece amonyum oksitleyici bakteriler tutulabilecektir (Güven vd., 2009). Kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon yapan sistemlerde gerekli oksijen miktarı teorik olarak %25, nitrit üzerinden denitrifikasyon ile gerekli karbon ihtiyacı %40, oluşan çamur miktarı teorik olarak %30, karbondioksit salınımı ise yaklaşık %20 azalacaktır (Hellinga vd., 1998). Bu şekilde pratikte nitrit üzerinden metanol ilavesi ile denitrifikasyonun gerçekleştirildiği bir sistem Delft Teknoloji Üniversitesi tarafından geliştirilmiş ve SHARON (Single Reactor System for High Ammonium Removal Over Nitrite) prosesi olarak patentlenmiştir. Bu prosteste sıcaklık, hidrolik bekletme süresi, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve pH temel proses parametreleridir. ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidation) prosesi ise konvansiyonel denitrifikasyon sistemlerine göre daha düşük maliyetli bir diğer alternatiftir. Anaerobik amonyum oksidasyonu nitritin elektron alıcısı olarak kullanıldığı ortamda amonyum azotunun azot gazına oksidasyonu sürecidir. Bu proses

sonucunda bir miktar da nitrat oluşmaktadır. Ardışık kesikli reaktörlerde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre NH_4^+ (giderilen): NO_2^- (giderilen): NO_3^- (üretilen) oranları 1:1.32:0.26 ve maksimum çoğalma hızı 0.0027 h^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu prosesi oluşturan mikroorganizma topluluğu Planktomisit türünün ototrofik grubunun üyesi olarak tanımlanmıştır (Strous vd., 1999).

Bu iki yeni teknolojinin arıtma sistemlerinde ayrı veya birlikte kullanıldığı uygulamalar son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu prosesler yüksek protein ve amino asit içeren endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı aşamasında oluşan yüksek amonyak içeren akımların arıtılmasında etkili bir proses olarak uygulama alanı bulmaya adaydır. Ayrıca, günümüzde Çevre Bakanlığı tarafından yürürlüğe konulan gerek evsel gerekse endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde oluşan kimyasal ve biyolojik çamurlarının arıtımı ve uzaklaştırmasını güvenli bir şekilde yapma yükümlülüğü getiren daha sıkı yönetmelikler, çamur arıtımının önemini giderek artırmakta ve özellikle biyolojik arıtma çamurlarının susuzlaştırılmasını ve aerobik ya da anaerobik çamur arıtma sistemlerinin kurulmasını gerektirmektedir. Bu durum, biyolojik çamurların susuzlaştırılması ve arıtımı işlemlerinden sonra oluşan yüksek amonyak içeren filtrat ya da santrifüj sularının arıtımını gündeme getirmektedir.

SHARON ve ANAMMOX prosesleri yüksek amonyak içeren atıksuların arıtımında yeni, efektif ve düşük maliyetli bir arıtım alternatifi olabilecektir. Bu iki prosesin birlikte kullanımı dışarıdan karbon ilave edilmeksizin düşük oksijen ve enerji gereksinimi ve düşük atık çamur oluşumu özellikleriyle yüksek amonyak içeren endüstriyel atıksuların arıtımında da büyük bir potansiyel oluşturması beklenmektedir. Halihazırda bu iki sistem Hollanda Rotterdam'da Dokhaven-Sluisjesdijk arıtma tesisi çamur arıtma filtratlarının arıtımı için birlikte kullanılmaktadır (van der Star, 2007).

Bu çalışmada SHARON ve ANAMMOX reaktörlerinde azot giderim performansları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı ola-

rak ortaya konmuştur. Her iki sistemin performansları ayrıca dinamik koşullar altında; farklı hidrolik bekletme süresi, farklı amonyak yükleri ve havalandırma gibi muhtemel işletim aksaklıkları dikkate alınmak suretiyle incelenmiştir. Ayrıca ANAMMOX reaktörünü oluşturan biyokütle topluluğu FISH analizi ile belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

SHARON reaktörü işletimi

Kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada nitrifikasyon yapan laboratuvar ölçekli bir aktif çamur biyoreaktöründen alınan biyokütle aşı olarak kullanılarak artan amonyak azotu yüklemeleri ile nitrifikasyon bakterilerinin geliştirilmesi sağlanmıştır. Aklimasyon çalışmaları doldur-boşalt modunda çalışan 3 L'lik bir cam reaktörde toplam karışım hacmi 2 L, hidrolik bekletme süresi 1 gün olmak kaydı ile amonyak ve bikarbonat içeren tamponlanmış mineral besleme ortamı ile beslenmek suretiyle gerçekleştirilmiştir (Kutlu, 2005). Biyoreaktör inkübatör içine konarak sabit sıcaklıkta ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) tutulmuş, manyetik karıştırıcı ile tüm biyokütlenin askıda kalması sağlanmıştır. Besleme çözeltisindeki amonyak konsantrasyonu $45 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ 'den $800 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ 'ye kademeli olarak artırılarak biyokütle yüksek amonyak konsantrasyonlarına aklime edilmiştir.

İkinci aşamada kararlı işletme performansına ulaşıldıktan sonra kısmi nitrifikasyonu gerçekleştirmek üzere kemostat reaktör kurulmuştur. Kesikli reaktörde zenginleştirilen kültür aynı reaktörde 1.15 gün hidrolik bekletme süresi ile tam karışimli sürekli akımlı bir kemostat (hidrolik bekletme süresi=çamur yaşı) olarak çalıştırılmıştır. Biyoreaktör aynı besleme çözeltisi ile beslenmiş ve pH 7.2-7.4 arasında tutulmuştur. Sıcaklık $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 'den $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 'ye artırılarak nitrit oksitleyicilerin sistemden yıkanması sağlanmıştır. Reaktör konfigürasyonu Şekil 1a'da sunulmuştur. Üçüncü aşamada kararlı hal koşullarına ulaşan nitritasyon işletmesini takip eden dönüşümlü denitrifikasyon fazları çalıştırılmıştır. Reaktör hacmi 2.6 L'ye çıkarılarak aynı besleme

debisiyle reaktörde hidrolik bekletme süresi 1 gün aerobik, 0.5 gün anoksik olacak şekilde 1.5 güne çıkarılmıştır. Kısmi nitrifikasyon için 80 dk'lık aerobik periyodu takiben denitrifikasyon için 40 dk.'lık anoksik fazda metanol ilavesi yapılarak reaktör günde 12 döngü ile çalıştırılmıştır. Sistemdeki aerobik koşullar ve metanol ilavesi, timer ile kontrol edilen bir kompresör ve dozaj pompası ile sağlanmıştır. Metanol sisteme C/N oranı 1.2 olacak şekilde anoksik fazlarda verilmiştir.

ANAMMOX reaktörü işletimi

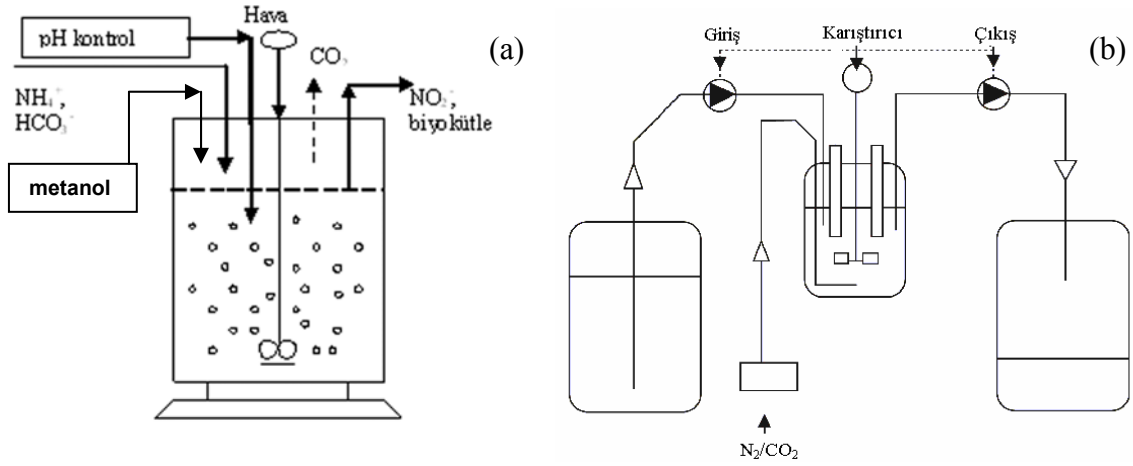
Bu çalışmada 15 lt'lik bir tam karışimli sürekli akımlı reaktör kullanılmış (Şekil 1b) ve reaktörün aşılınması için %74 oranında zenginleştirilmiş ANAMMOX biyokütlesi (University of Radboud, Nijmegen-Hollanda) kullanılmıştır. Reaktöre N_2/CO_2 gaz karışımı sürekli olarak verilmek suretiyle reaktör içinde anaerobik koşulların sürekliliği sağlanmıştır. Reaktör, hidrolik bekletme süresi 5 gün olacak şekilde çalıştırılmış, deney boyunca reaktörden biyokütle atılmamış, çoğalan biyokütle reaktörde tutulmuştur. Reaktörde ısıtma yapılmak suretiyle sıcaklık $30 \pm 1^\circ\text{C}$ olarak sabit tutulmuştur. Reaktör, artan konsantrasyonlarda nitrit ve amonyum azotu içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir (Güven, 2003).

Analiz yöntemleri

Tüm analizler $0.45 \mu\text{m}$ gözenek çaplı membran filtreden süzölmüş numunelerde ve Standart Metodlar (APHA, 1989)'a göre yapılmıştır. Alkalinite 2320 B'ye göre titrimetrik olarak, amonyak ölçümü 4500-NH₃.B ve E'ye göre distilasyonu takiben titrimetrik olarak, nitrit ve nitrat 4500-NO₂.C ve NO₃.C'ye göre Dionex marka iyon kromotografda ölçülmüştür. Askıda ve uçucu askıda katılar 2540 B. ve 2540 E'ye göre ölçülmüştür. FISH analizleri Neef ve diğerleri (1998) tarafından verilen protokol uyarınca gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan problemler Tablo 1'de sunulmuştur.

Deneysel çalışma sonuçları

SHARON reaktöründen elde edilen bulgular
Aklimasyon periyodunda doldur-boşalt modunda, hidrolik bekletme süresi 1 gün olacak şekilde



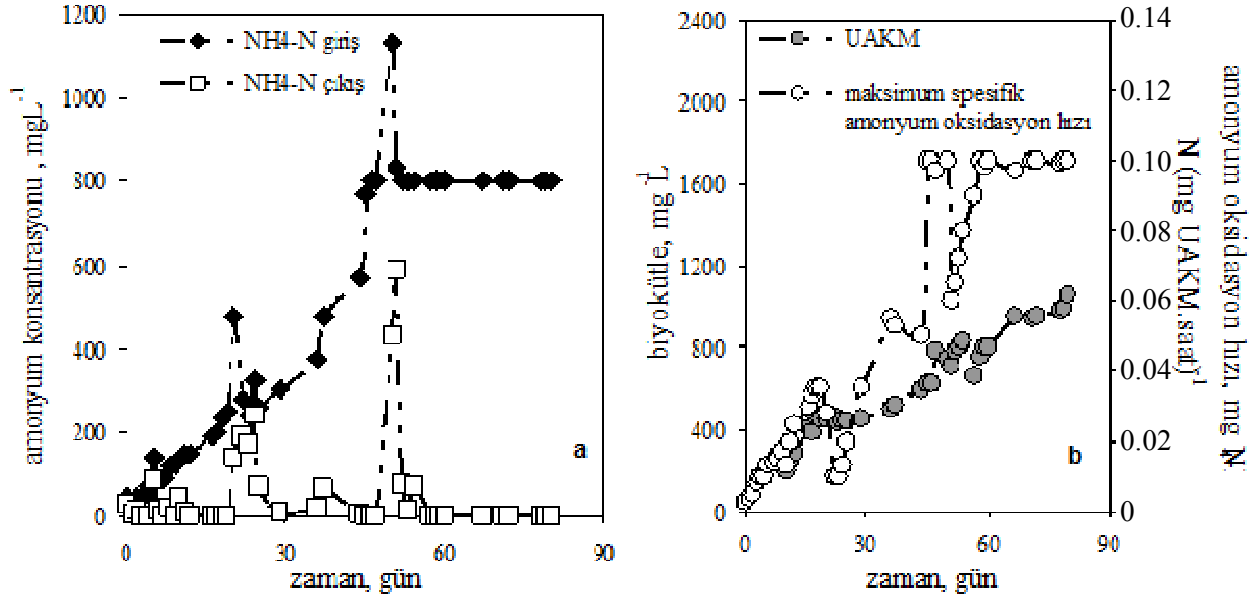
Şekil 1. SHARON (a) ve ANAMMOX (b) reaktörlerinin şematik gösterimi

Tablo 1. FISH analizinde kullanılan probalar ve uygulanan formamid konsantrasyonlar

Prob ismi	Prob dizisi	Hedef organizmalar	Formamid %
EUB338 [S-D-Bact-0338-a-A-18]	5'-GCT GCC TCC CGT AGG AGT-3'	Tüm öbakteriler	20
PLA46 [S-P-Planc-0046-a-A-18]	5'-GAC TTG CAT GCC TAA TCC-3'	Planktomisitler	20
DH2-432	5'-CCT AAC TCC CGA CAG CGG-3'	Dokhaven-2	20

ve sistemden çamur atımı yapılmadan işletilen biyoreaktör, 100 gün boyunca artan konsantrasyonlarda beslenerek amonyum azotu 800 mg NH₄⁺-N/L'ye kadar yükseltilmiştir (Şekil 2a). Bu sistemde artan amonyum azotu giderim hızları (0.003-0.1 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat) biyoreaktörde aktif amonyak oksitleyici biyokütlenin zenginleştirildiğini göstermektedir (Şekil 2b). Nitrifikasyon yapan aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon hızı için gözlenen değerlerin 0.001-0.003 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat aralığında kaldığı (Barnes ve Bliss, 1983) göz önüne alındığında elde edilen değerlerin dikkat çekici olduğu görülmektedir. Artan amonyak yüklemelerinin substrat inhibisyonuna neden olduğu ve spesifik amonyum oksidasyon hızının düştüğü (19-23. ve 51-60. günler arası) görülmektedir (Şekil 2b). Ancak, sisteme beslenen amonyak yükünün azaltılması ile amonyum oksidasyon aktivitesinin tekrar geri kazanıldığı görülmüştür. Bu şekilde reaktör artan amonyak yüklerinde çalıştırılarak spesifik amonyak oksidasyon hızı 0.1 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat değerine kadar yükseltilmiştir ve sistemde

amonyum azotu giderim veriminin %95'e ulaşması sağlanmıştır. İkinci adımda reaktördeki sıcaklık 30-35°C arasında tutularak, bu sıcaklıkta nitrit oksitleyiciler için 1 gün olarak bildirilen (Hellings vd., 1998) minimum çamur yaşı ile kısmi nitrifikasyona ulaşılmıştır. Sistemin optimum işletme aralığını belirlemek için hidrolik bekletme süresi 1.15 gün ve 0.94 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır. İşletme boyunca besleme çözeltisindeki amonyum konsantrasyonu 500-640 mg N/L arasında tutulmuş ve sistem hacimsel yükleme oranı 0.47 kg NH₄⁺-N/m³.gün olacak şekilde beslenmiştir (Şekil 3). Sistem performansı kısmi nitrifikasyon için 80 gün boyunca izlenmiştir. İlk 4 hafta artan miktarlarda nitrit birikimi, çok az miktarda nitrat oluşumu gözlenmiştir. Bu şekilde giderek artan amonyum oksidasyonu ve nitrit oluşumu %90 verimle gerçekleşirken, maksimum spesifik amonyum oksidasyon hızının 0.280 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat değerine ulaştığı görülmüştür. Bu değer doldur-boşalt aklımasyon reaktöründe elde edilen değerlerin 2.8 katıdır. Bu sonuçlar yüksek aktivitede aerobik amonyum oksitleyicilerin



Şekil 2. Aklımasyon periyodunda besleme rejimi (a) ve spesifik amonyum oksidasyon hızları (b)

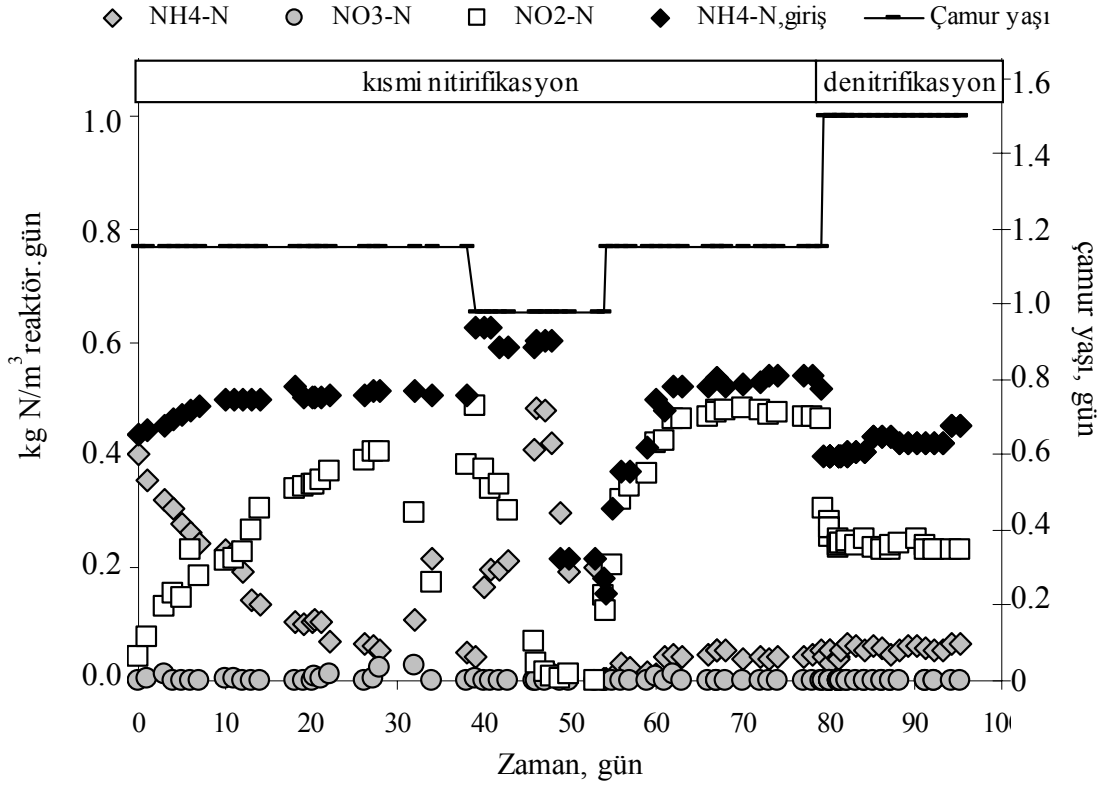
reaktörde zenginleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen spesifik amonyum oksidasyon hızı van Dongen vd. (2001) tarafından SHARON reaktörü için bildirilen $0.260 \text{ mg NH}_4^+-\text{N} / \text{mg UAKM.saat}$ ($6.3 \text{ kg N/kg UAKM.gün}$) değeriyle oldukça uyumludur. Kısmi nitrifikasyon dönemi boyunca mevcut sistemin kritik hidrolik bekletme süresini tespit etmek üzere çamur yaşı 1.15 gün değerinden 0.94 gün değerine düşürülmüştür. 39 ve 48. günler arasında amonyum oksidasyonu ve nitrit üretim hızının çok hızlı bir şekilde düştüğü ve beraberinde gerçekleşen biyokütle kaybı ile sistemden amonyum oksitleyicilerinin yıkıldığını görülmüştür (Şekil 3). Amonyum azotu yüklemesi adım adım düşürülerek amonyum azotu giderim veriminin yeniden artırılması hedeflenmiştir. Bu çerçevede reaktör yeniden aşılansarak hidrolik bekletme süresi 1.15 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır.

Bu dönemde amonyum yükleme hızı tekrar adım adım artırılarak, 10 gün sonunda sisteme sağlanan amonyum azotunun %90 verimle giderildiği ve kullanılan amonyağın %95'inin nitrite dönüştüğü görülmüştür. Bu dönemden sonra yaklaşık 18 gün kararlı hal koşullarında işletilen sistem, kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyona ulaşmak için aralıklı havalandırma ve metanol ilave-

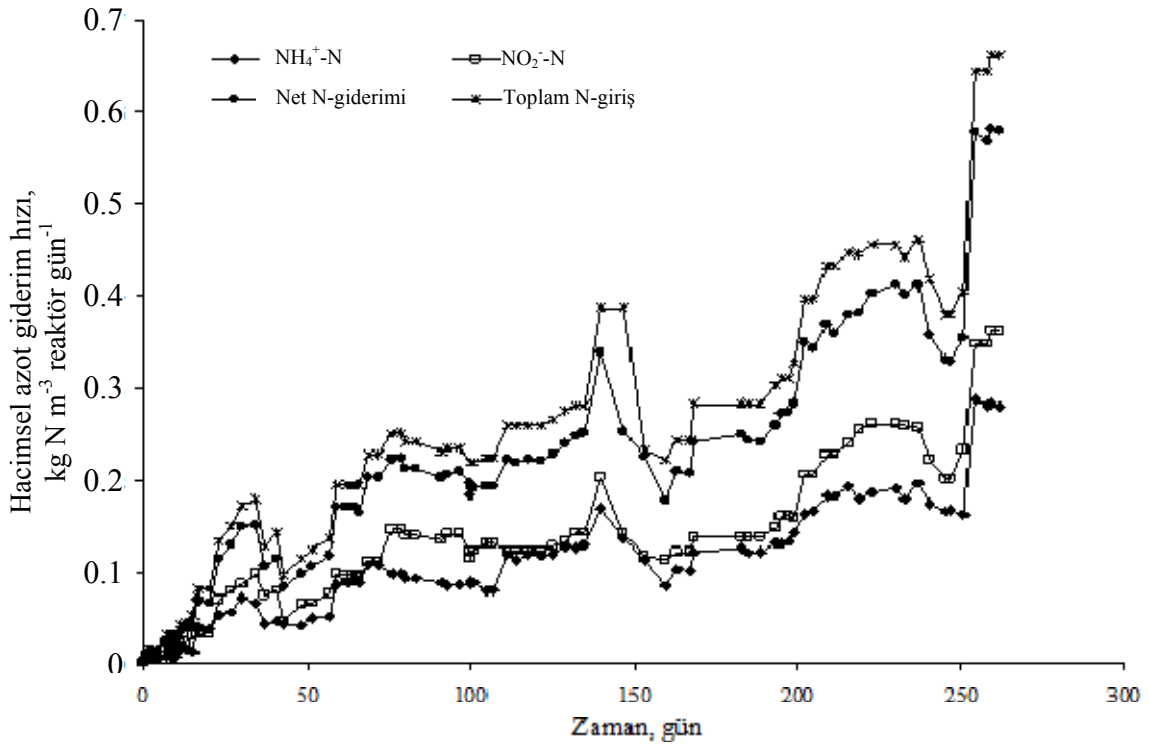
si ile çalışacak şekilde modifiye edilmiştir. Sisteme beslenen amonyumun yaklaşık %87'sinin okside olduğu, bunun yaklaşık %62'sinin nitrit olarak ortamda kaldığı gözlenmiştir. Bu da sisteme sağlanan azotun yaklaşık %25'inin metanol ilavesiyle anoksik koşullar altında denitrifiye olduğunu göstermektedir. Metanol sisteme teorik olarak gerekli olan miktarın yaklaşık üçte biri ($C/N= 1.2$) oranında beslendiğinden reaktörde tam denitrifikasyona ulaşamamıştır. Ancak söz konusu kontrollü koşullar altında tek reaktörde yüksek amonyak içeren atıksularda kısmi nitrifikasyonu takiben denitrifikasyon prosesinin sağlanabileceği görülmüştür.

ANAMMOX reaktöründen elde edilen bulgular

Tam karışım ve sürekli olarak çalıştırılan ANAMMOX reaktörü, artan konsantrasyonlarda amonyum ve nitrit içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. İlk 147 gün boyunca sistemin azot yükü kademeli olarak artırılmıştır. 147. günde oluşan bir pompa arızası nedeniyle sistemde giriş akımı yükselmiştir. Bu şekilde artan nitrit yükü sistemdeki biyokütle nitrit tüketim aktivitesinin üzerinde olduğundan çıkış akımında nitrit konsantrasyonunun arttığı görülmüştür (Şekil 4).



Şekil 3. SHARON reaktöründe çamur yaşına bağlı azot bileşenleri



Şekil 4. Amonyum ve nitrit giderim hızları ve nitrat üretim hızı

Sistemde biriken bu fazla amonyum ve nitritin ortamdan uzaklaştırılması için reaktör 24 saat süreyle nitrit ve amonyum içermeyen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Daha sonra ANAMMOX aktivitesinin geri kazanılabilmesi için azot yükü düşürülerek takip eden 5 gün boyunca bu değer de tutulmuştur. Bu periyodu takiben azot yükünün tekrar kademeli olarak artırılmasıyla ANAMMOX aktivitesi geri kazanılmıştır. İşletme boyunca sisteme verilen amonyumun %90'ının ve nitritin %99'unun giderildiği görülmüştür.

Reaktörde üretilen biyokütlenin hemen hemen tamamı reaktörde tutulabildiğinden sistemin azot yükü kademeli olarak artırılabilmiştir. Bu da hacimsel amonyum ve nitrit giderim hızları ile nitrat üretim hızının artması ile sonuçlanmıştır. İşletme boyunca amonyum giderim hızının $0.002 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3.\text{gün}$ 'den $0.28 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3.\text{gün}$ değerine ulaştığı görülmüştür (Şekil 4). Bu periyot içinde amonyum (giderilen)/nitrit (giderilen)/nitrat (üretilen) oranının ortalama değeri 1:1.31:0.18 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Strous ve diğerleri (1998) tarafından ortaya konan stokiyometrik ilişkiler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

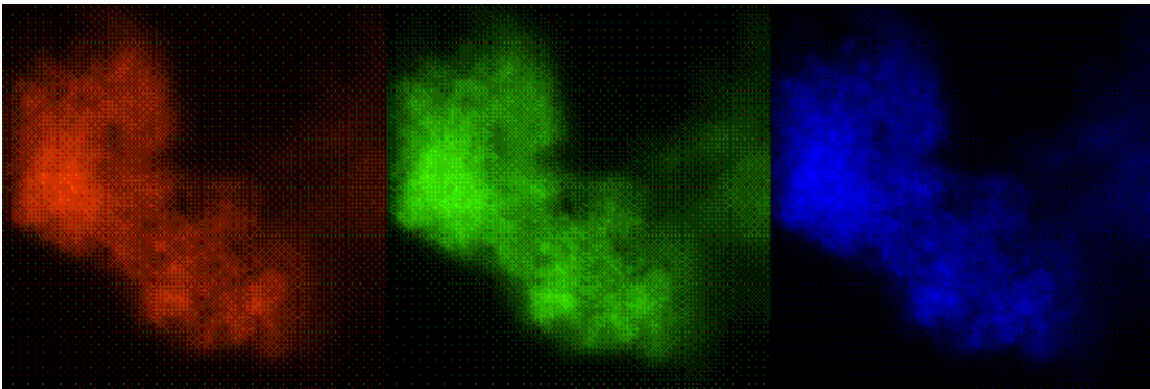
ANAMMOX reaktöründeki biyokütleyi oluşturan mikrobiyal popülasyonun karakterizasyonu için reaktörden alınan biyokütle örneğine ait FISH mikrografi Şekil 5'te sunulmuştur. Resimlerden görüldüğü gibi her üç mikroskopik bölge de her üç proba aynı sinyali vermektedir. Bu da reaktördeki organizma topluluğunun önemli bir

bölümünün planktomisit türüne ait olduğunu ve bu türün hemen hepsinin Dokhaven-2 alt türünden oluştuğunu göstermektedir.

Sonuçlar

Anaerobik amonyum oksidasyonu ve kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri yüksek amonyak içeren atıksuların arıtımında tercih edilir yeni teknolojiler olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada yüksek amonyak içeren sentetik atıksu kullanılarak SHARON ve ANAMMOX proseslerinin performansları değerlendirilmiştir. Buna göre aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır:

1. Kemostat reaktörde kısmi nitrifikasyon nitrit oksitleyicilerin sistemden yıkanarak, yüksek amonyum oksidasyon hızına sahip amonyum oksitleyicilerin zenginleştirilmesiyle %90 amonyum oksidasyonu, %95 nitrit oluşumu ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde tüm işletme boyunca hemen hemen hiç nitrat görülmemiştir.
2. SHARON prosesinin kritik hidrolik bekletme süresinin 1.0 gün olduğu görülmüştür. Bu değer çok az altındaki hidrolik bekletme sürelerinde bile sistemden biyokütlenin yıkanaacağı ve sistemin bozulacağı saptanmıştır.
3. ANAMMOX prosesi ile %90 amonyum, %99 nitrit giderimi sağlanmıştır. İşletme boyunca amonyum ve nitrit giderim hızlarının zamanla önemli ölçüde artması reaktörde oluşan biyokütlenin hemen tamamının reaktörde tutulmasının bir sonucu olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Reaktördeki Anammox bakterilerinin flüoresan işaretli 16S rRNA probları ile belirlenmesi (a) cy-3 işaretli DH2-432 probu ile hibridizasyon, (b) Fluos işaretli EUB338 probu ile hibridizasyon, (c) cy-5 işaretli PLA46 probu ile hibridizasyon

4. Gerek anaerobik gerekse aerobik amonyum oksitleyicilerin olası bir sistem arızasından sonra dikkatli işletme koşulları uygulanmak sureti ile kısa sürede eski performanslarına ulaşabileceklerinin mümkün olduğu gözlenmiştir.

Kaynaklar

- Abeling, U. ve Seyfried, C.F., (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite, *Water Science and Technology*, **26**, 1007-1015.
- APHA-AWWA-WPCF, (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, American Public Health Association, Washington DC.
- Barnes, D. ve Bliss, P.J., (1983). Biological control of nitrogen in wastewater treatment, E & F N SPON, New York.
- Ciudad, G., Rubilara, O., Muñoz, P., Ruizb, G., Chamyb, R., Vergaraa, C. ve Jeisona, D., (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process, *Process Biochemistry*, **40**, 5, 1715-1719.
- Güven, D., (2003). Experimental assesment of ANAMMOX process responce to different carbon compounds, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Güven, D., Kutlu, Ö., Insel, G. ve Sözen, S., (2009). Model-based process analysis of partial nitrification efficiency under dynamic nitrogen loading, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **32**, 655-661.
- Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M. ve Heijnen, J.J., (1998). The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater, *Water Science and Technology*, **37**, 9, 135-142.
- Kutlu, Ö., (2005). Ammonium removal from astewaters containing high ammonium concentrations using partial nitrification-denitrification process, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Neef, A., Amann, R.I., Schlesner, H. ve Schleifer, K.H., (1998). Monitoring a Widespread bacterial group: in situ detection of planctomycetes with 16S Rrna-targeted probes, *Microbiology*, **144**, 3257-3266.
- Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G. ve Jetten, M.S.M., (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing micro-organisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50**, 589-596.
- Strous, M., Kuenen, J.G. ve Jetten, M.S.M., (1999). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **65**, 3248-3250.
- van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J-W., Tokutomi, T., Strouse, M., Piciorreanu, C. ve van Loosdrecht, M.C.M., (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam, *Water Research*, **41**, 4149-4163.
- van Dongen, L.G.J.M., Jetten, M.S.M. ve van Loosdrecht, M.C.M., (2001). The combined Sharon/Anammox process: a sustainable method for N-removal from sludge water, Water and wastewater practitioner series: STOWA report. IWA, London.

İçme suyu kaynaklarında klorlama yan ürünlerinin diferansiyel UV spektroskopi yöntemi ile izlenmesi

Kadir ÖZDEMİR*, İsmail TORÖZ

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

Özet

Klorlama, içme suyu arıtımında kullanılan en yaygın dezenfeksiyon yöntemlerinden biridir. Doğal organik madde içeren suyun klorlanması sonucunda trihalometan, haloasetik asit gibi dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır. Geçmiş yıllarda olduğu gibi günümüzde de klorlama sonucu meydana gelen trihalometan gibi dezenfeksiyon yan ürünleri ölçümleri belirli bir zaman ve çaba gerektiren kullanımı kompleks ve pahalı analitik cihazlarla yapılmaktadır. Bu çalışmada 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans ile klorlanmış ham ve koagüle edilmiş sulara meydana gelen toplam trihalometan ve trihalometan bileşikleri arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Doğal organik madde içeren suların klorlanması ile meydana gelen trihalometan oluşumu trihalometan - 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans arasındaki korelasyonlar farklı pH seviyelerinde (pH 5, 7 ve 9) lineer denklemler ile gösterilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre pH değeri arttıkça (pH >7) baz- kataliz ve hidroliz reaksiyonları nedeniyle klorlama sonucu meydana gelen trihalometan konsantrasyonları da artmaktadır. Diğer yandan bu çalışmada, farklı pH değerlerinde klorlanmış Büyükçekmece ve Terkos ham ve koagüle edilmiş su numunelerinde belirtilen klor bekletme sürelerinde toplam trihalometan ve trihalometan bileşikleri ile 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans arasında $R^2 > 0.97$ olan lineer korelasyonların meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlardan biri de, doğal organik madde içeren su numunelerinin klorlanması sonucu meydana gelen toplam trihalometan oluşumlarının diferansiyel spektroskopi yöntemi kullanılarak tespit edilen 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans ile trihalometan konsantrasyonları arasındaki istatistiksel eşitliklerden yararlanılarak yerinde, kısa bir zaman içerisinde ve sürekli olarak izlenebileceğinin ortaya konulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: 272 nm dalga boyundaki ultraviyole diferansiyel absorbans, trihalometanlar, klorlama, İstanbul içme suyu kaynakları.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Kadir ÖZDEMİR. kadirozdemir73@yahoo.com; Tel: (212) 486 06 92.

Bu makale birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "İçme suyu kaynaklarında klorlama yan ürünlerinin diferansiyel UV spektroskopi yöntemi ile izlenebilirliğinin araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 16.12.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.04.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Monitoring the formation chlorination by products with differencial UV spectroscopy in drinking water reservoirs

Extended abstract

Chlorination has been widely used as a disinfection method in drinking water treatment. Disinfection of surface water supplies containing natural organic matter with chlorine leads to formation of disinfection by-products such as trihalomethane and haloacetic acids. These halogenic compounds have adverse health effects on human begin. Epidemiological studies indicated that there is a possible link between disinfection by-products and development of cancer. Concerns regarding the potential health effects of disinfection by-products prompted several industrialized countries to develop a number of regulations. These regulations should provide the safety of drinking water through the elimination, or reduction to minimum concentration of the hazardous substances in water. Subsequently, USEPA promulgated a regulatory standard for trihalomethanes as 80 µg/L. Further, USEPA also introduced a haloacetic acid standard of 60 µg/L for the sum of five species of haloacetic acids in drinking waters. On the other hand European Union regulated trihalomethane limit at a 100 µg/L. Moreover, Turkish Government recently regulated 150 µg/L trihalomethane limit in drinking water to comply with European Union regulations. The relationship among chlorination conditions, pH, temperature, reaction time, chlorine dosage, natural organic matter concentration and the formation of disinfection by-products are highly complex. Developing formal kinetic or statistical models for disinfection by-products formation require substantial cost and effort of analyzing for disinfection by-products as trihalomethanes. Several people have tried to relate water quality parameters to disinfection by-products formation in an effort to find a useful surrogate parameter to better understand the chemical nature of disinfection by-products formation process. Surrogate parameters that have been used to estimate the formation of disinfection by-products include ultraviolet absorbance, spesific ultraviolet absorbance which is ultraviolet absorbance divided by dissolved organic carbon concentration. Some researches reported that simple and reliable relationships between change in ultraviolet absorbance of NOM after chlorination and the formation of chlorinated by-products. Since the aromatic functional groups are thought to be both the dominant chromophores in

natural organic matter and the dominantsites of attack by chlorine on NOM molecule, the ultraviolet absorbance at 254 nm has frequently proposed to predict disinfection by-products precursors. However, the use of ultraviolet spectroscopy to estimate for formation disinfection by-products such as trihalomethanes is thought to be problematic by many researches. Therefore, in this study, the potential use of differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm to monitor the formation of trihalomethanes in drinking water was investigated. This method is an excellent and practical technique for monitoring instantaneous and continuous the formation of trihalomethanes online. The magnitude of decrease in ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm is an excellent technique of disinfection by-products formation from resulting chlorination. All of differential ultraviolet spectra for different water sources including natural organic matter have a peak at 272 nm. The other important feature is related to the intensity of differential ultraviolet spectra. The intensity of differential ultraviolet spectra grows with increasing of chlorine dose and reaction time. The differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm technique is used not only detect chromophores destroyed by the chlorination reactions but also to monitor the amount of formation of chlorinated by-products like trihalomethane. During the study, three different raw waters of Terkos, Büyükkçekmece and Ömerli were studied for this purpose. Raw water samples are chlorinated at variable pH levels, contact times and Cl₂ / dissolved organic carbon ratios. The total trihalomethane versus differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm correlations are quantified by linear equations with R². The results of study were showed that the relationships between THMs and differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm are very strong (R² >0.97) in chlorinated raw water samples at variable reaction conditions. The trihalomethane and differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm correlations may have practical value since they provide an alternative approach for monitoring the formation of trihalomethane online, and further, differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm can be determined in a short period of time, using a small volume of sample and does not require sophisticated sample pretreatment.

Keywords: Differential ultraviolet absorbance at 272 nm, trihalomethanes, chlorination, drinking water reservoirs, İstanbul.

Giriş

Doğal organik madde içeren yüzeysel su kaynaklarının klorlanması Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna neden olmaktadır (Rodrigez ve Serodes, 2001; Uyak ve Toröz, 2007; Teksoy vd., 2008). Trihalometan (THM) ve Haloasetik Asit (HAA)'ler içme sularında yaygın olarak bulunan en temel dezenfeksiyon yan ürünleridir (Singer, 1999). DYÜ ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalar, bu zararlı bileşiklerin kanser oluşturma riski, çocuklarda gelişme geriliği, kadınlarda düşük yapma ve doğuştan meydan gelen kalp kusurları gibi hastalıklar ile ilgili yakından ilişkisi olduğunu göstermiştir (Dodds vd., 1999; Cedergen vd., 2000). Klorlama sonucunda meydana gelen DYÜ'nin insan sağlığı üzerinde kanser oluşturma riski dışında diğer akut ve kronik etkileri de mevcuttur (Waller vd., 1998). Bu nedenle dünyanın farklı ülkelerinde içme suyu kalitesi ve güvenliği ile ilgili yeni düzenlemeler geliştirilmiştir. Söz konusu düzenlemelerde yer alan limit değerlerinin içme sularında bulunan ve insan sağlığı açısından potansiyel bir tehlikeye sahip bu zararlı bileşiklerin ya tamamen giderilmesi veya minimum konsantrasyona indirgenmesini sağlayacak nitelikte olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu amaçla USEPA (1998) tarafından daha sıkı düzenlemeler içeren 1. aşama Dezenfektan/Dezenfeksiyon yan ürünleri (D/DYÜ) tüzüğü yayımlanmıştır.

Tüzükte toplam trihalometan (TTHM)'ların maksimum kirletici konsantrasyon limiti 80 µg/L olarak belirlenmiştir. Avrupa Birliği standartlarında ise THM limiti 100 µg/L (EECD, 1998). Avrupa Birliği içme suları kalitesi için düzenlenen mevzuat 17 Şubat 2005 yılında ülkemiz tarafından da kabul edilmiştir.

Türkiye için THM limiti ise 150 µg/L olarak değerlendirilmiştir. pH, sıcaklık, reaksiyon zamanı, bromür konsantrasyonu, klor dozu, DOM konsantrasyonu ve DYÜ oluşumu arasındaki ilişkiler oldukça karmaşık ve non lineerdir (Korshin vd., 2002). Birçok araştırmacı DYÜ oluşum kinetiğini daha iyi anlamak için DYÜ oluşumu ile su kalite parametreleri arasındaki ilişkiyi temsil edici bir parametre kullanarak ka-

rakterize etmeye çalışmışlardır (Amy vd., 1987; Morrow ve Minear, 1987; Edwaldz vd., 1985). Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyelini (DYÜOP) tahmin etmek için kullanılan en önemli temsil edici parametreler sırası ile; 254 nm dalga boyunda ultraviyole absorpsiyon değeri (UV₂₅₄), UV₂₅₄ değerinin Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) konsantrasyonuna bölünmesi ile hesaplanan spesifik UV absorpsiyonu (SUVA₂₅₄) ve ÇOK parametresidir (Croue vd., 1999; Kitiş vd., 2001). Bazı araştırmacılar tarafından SUVA₂₅₄ değerinin humik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin hidrofobikliğinin ve aromatik içeriğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre olduğu ortaya konulmuştur (Edzwald ve Van Benschoten, 1990; Yetiş vd., 2007).

Edzwald ve diğerleri (1985) UV₂₅₄ ve Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) arasında çok yakın korelasyonlar olduğunu tespit etmişlerdir. Genellikle SUVA₂₅₄, DYÜ türlerinin dağılımını etkileyen klorlama koşulları (pH, sıcaklık, reaksiyon zamanı, klor dozu) ve DOM'nin aromatik yapısı, ile DYÜOP arasındaki ilişkileri göstermek için kullanılmaktadır (Edzwald, 1994; Chang vd., 2001). Uyak ve Toröz (2006) tarafından yapılan çalışmalarda SUVA₂₅₄ değeri arttıkça klorlama sonucu meydana gelen DYÜ miktarlarında da belirgin artışlar meydana geldiği saptanmıştır. DYÜ oluşum mekanizması için modeller geliştiren araştırmacılar için çeşitli içme suyu kaynaklarından alınan su numunelerinde organik karbonun karakteristik özelliklerinin farklılık göstermesi (mevsimsel değişimler gibi) karşısında araştırmacılar (Korshin vd., 2002, Li vd., 1998) model parametre değerlerinin yeniden kalibre edilmesi gibi problemlerle karşılaşmışlardır. Diğer yandan, bilim adamları, çeşitli ön işlemler gerektiren, yüksek maliyetli ve karmaşık DYÜ analiz cihazlarına ihtiyaç duyulmadan spektrofotometre gibi nispeten az bir maliyetle kullanımı daha kolay cihazlarla DYÜ oluşumlarının yerinde, kısa bir zaman periyodu içinde ve sürekli olarak izlenebilmesi sağlayan daha basit ve pratik istatistiksel eşitlikler veya yaklaşımlar geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapmışlardır (Korshin vd., 1997a, Li vd., 1998; Kitiş vd., 2001; Yetiş vd.,

2007). Bu amaçla Korshin ve diğerleri (1997a) tarafından yapılan çalışmalarda, DOM içeren suların klorlanması sonucunda DOM'nin aromatikliğinin azalması ile suyun UV absorban- sında meydana gelen değişiklikler aşağıdaki (1) nolu denklem ile gösterilmiştir.

$$\Delta UV_{\lambda} = UV_{\lambda \text{ ilk}} - UV_{\lambda \text{ son}} \quad (1)$$

$UV_{\lambda, \text{ilk}}$; klorlama öncesindeki λ dalga boyundaki UV absorbanı; $UV_{\lambda, \text{son}}$; klorlama sonrasındaki λ dalga boyundaki UV absorbanı ve ΔUV_{λ} ; λ dalga boyundaki diferansiyel UV absorbanıdır. Bu çalışmada klorlu ham su numunelerinin UV absorban ölçümleri 272 nm dalga boyunda (UV_{272}) yapılmıştır.

ΔUV_{λ} sembolü ile gösterilen diferansiyel absorban değeri her zaman negatiftir. ΔUV_{272} değerinin negatif olması aynı zamanda klorlama sonrasında DOM'nin UV absorbanında meydana gelen azalmalarının bir göstergesidir. Korshin ve diğerleri (1997b) tarafından farklı su kalitelerinde ve klorlama koşullarında yapılan deneylerde klorlanmış su numunelerin diferansiyel spektrumlarının her zaman 272 nm dalga boyunda bir pik absorban değeri ile karakterize edildiği tespit edilmiştir. Bu özellik diferansiyel UV spektrumunun şeklinin farklı DOM karakterine sahip sularda ve farklı klorlama koşullarında değişmediğini göstermektedir. Örneğin; Vagliasindi ve Roccora (2008) tarafından yapılan çalışmada Ancipa Resevarından alınan su örnekleri sabit $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranında klorlandıktan sonra farklı reaksiyon sürelerinde sonunda 272 nm dalga boyunda UV pikleri elde edilmiştir.

Bunun yanında ΔUV_{272} değeri, DOM molekülü ile klor arasındaki reaksiyonlar sırasında fenolik ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapıların bozulmasına karşılık DOM'nin UV absorbanında meydana gelen kayıpları göstermektedir (Li vd., 1998). Buna karşılık aynı absorban değerinde bulunmasına rağmen klorlama reaksiyonlarında reaktif olmayan kromoforlar diferansiyel UV spektrumunda görünmemektedir. Başka bir ifade ile; 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorban değerinin en

önemli ayırt edici özelliklerinden biri klorlama reaksiyonlarında DYÜ oluşumuna neden olan aromatik kromoforların seçici bir ölçüsü olmasıdır. Klorlama sonucunda meydana gelen THM miktarların pH değerlerine bağlı olarak değişmektedir (Miller ve Uden, 1983; Korshin vd., 2002; Uyak vd., 2007). Bir çok araştırmacı (Morris ve Baum 1977; Miller ve Uden, 1983) yaptıkları çalışmalarda yüksek pH değerlerinde meydana gelen $CHCl_3$ oluşumunun baz-kataliz reaksiyonları sonucunda gerçekleştiğini göstermişlerdir. Aynı zamanda alkali koşullarda (pH >7) OH^- iyonu ile organik karbon arasında meydana gelen hidroliz reaksiyonunun THM oluşumu üzerinde önemli etkisi vardır (Zoh vd., 2009). Buna karşılık Korshin ve diğerleri (2002) tarafından yapılan deneysel çalışmada en yüksek $CHCl_3$ oluşumunun baz-kataliz ve hidroliz reaksiyonları neticesinde pH 11'de meydana geldiği gözlemlenmiştir. 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorbanın en önemli avantajlarından biri klorlama sonucunda meydana gelen THM miktarlarının kısa bir zaman periyodu içinde az miktarda bir su numunesi ve karmaşık ön işlemler gerektiren analiz cihazlarına gerek duyulmadan sadece THM- ΔUV_{272} arasında oluşturulan korelasyonlardan faydalanılarak tespit edilmesidir. Bunun yanında birçok su arıtma tesisinde arıtma tesisi operatörleri tarafından UV ölçümlerinde kullanılan UV spektrofotometre cihazı kullanımı basit bir alettir. Ayrıca ülkemizdeki su kaynaklarındaki THM oluşumu ve ΔUV_{272} arasındaki ilişkiler ile ilgili geniş çaplı bir araştırma yapılmamıştır. Bu çalışma aynı zamanda THM oluşumu ve ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar ile Türkiye genelinde bulunan içme suyu kaynaklarında yürütülmesi planlanan DYÜ çalışmalarında diferansiyel UV spektroskopi yönteminin uygulanabilirliğinin gösterilmesi için yapılmıştır. Bu amaçla üç farklı ham su kaynağında Terkos ve Büyükçekmece gölü ile Ömerli baraj gölü sularında çalışılmıştır.

Bu çalışmanın kapsamında ham su numuneleri farklı pH ve $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmıştır. $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarından sonra elde edilen THM ve ΔUV_{272} verileri model geliştirmek için kullanılmıştır.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada kullanılan içme suyu kaynakları Büyükçekmece Gölü, Terkos Gölü ve Ömerli Barajı'dır. Ham su numuneleri tekil numuneler gibi toplanarak 20 litrelik hacimli plastik bidonlarla aynı gün İSKİ Su Kalite Kontrol Müdürlüğü Laboratuvarına taşınmıştır. Alınan numuneler deneysel çalışmalarda kullanılıncaya kadar +4° C'de buzdolabında bekletilmiştir.

Klorlama işlemi sırasında Standart Metodlar (APHA, 2005) 5710 B'ye göre hazırlanan 5 mg/mL'lik stok sodyum hipoklorit çözeltisi ile birlikte numunelerin pH'ını ayarlamak için fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon bekletme süresi sonunda bakiye kloru tespit etmek için Standart Metotlar 4500-F'e (DPD ferrous titrasyon metodu) göre hazırlanan DPD Çözeltisi ve fosfat tampon çözeltisi numunelere ilave edilerek demir amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilmiştir.

Jar Test deneyleri Phipps ve Bind 6 padelli Jar test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Jar Test için 1 litre hacminde beherler kullanılmıştır. Jar Test deneylerinde koagülan olarak dozları 20 ile 120 mg/L arasında değişen alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) kullanılmıştır. Belirtilen dozlarda koagülan ham su numuneleri doldurulmuş 1 litrelik beherler içine ilave edilmiştir. Jar Test deneylerinde koagülasyon ve flokülasyon işlemleri için cihaz sıra ile 150 rpm hızla 2 dk hızlı karıştırma daha sonra 20 rpm hızla 30 dk yavaş karıştırma moduna göre çalıştırılmıştır. Koagülasyon/flokülasyon proseslerinden sonra oluşan flokların çökmesi için ham su numuneleri 60 dk. çöktürmeye bırakılmıştır. Daha sonra her bir numune 0.45 µm'lik membran filtreden geçirilerek ÇOK, UV₂₅₄ ve THM ölçümlerinde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. ÇOK ölçümleri, standart metotlarda belirtilen 3510 B nolu Yanma Infrared Metodu'na göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Sonuç olarak farklı pH ve ÇOK analizleri otomatik bir numune alıcı ile donatılmış Shimadzu TOC-5000 analiz cihazı ile yapılmıştır. UV₂₅₄ absorbans ölçümleri 254 nm dalga boyunda, klorlu su numunelerinin UV absorbansı 272 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu 1601 marka bir

spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek safsızlıklar 0.45 µM membran filtreden süzme işlemi sayesinde elimine edilmiştir.

THMOP testi Standart Metotlar 6230D (APHA, 2005) nolu ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Bu testin amacı su kaynağının oluşturabileceği maksimum THM miktarını belirlemektir. THM ölçümleri purge and trap gaz kromatografisi yöntemi ile Hewlett Packard marka gaz kromatograf cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mL cam viallere koyulan su numuneleri, Teledyne Tekmar 70 marka otomatik numune alma cihazının üzerinde bulunan enjektör ile HP 7695 marka Purge and Trap analizörüne iliştirilmiş U şeklindeki camdan yapılmış numune hücresine verilir. Numune içersinden 40 mL/dakika akış hızı ve 18.71 psi basınçla helyum gazı geçirilerek numune içindeki uçucu organik maddelerin silica gel vocarb 3000 adsorbent madde ile kaplı olan Trap kolonuna gelmesi sağlanır. Trap kolonunda 180°C'de sıcaklıkta serbest hale geçen uçucu organik maddeler 25 m uzunluğunda, 200 µm çapında, 1.12 µm kalınlığında ve maksimum 250 °C sıcaklığa sahip HP-624 marka kapiler GC kolonuna (DB-5, 30m×0.32mm I.D.*0.30µm) helyum gazı ile taşınır. Burada uçucu organik maddeler yaklaşık 250 °C'de 20 psi'lik basınçta ayırım işlemine tabi tutularak elektron yakalama detektörü tarafından geliş zamanlarına göre tayin edilirler. Bu metodun minimum tayin limiti 0.1 µg/L'dir. Tablo 1'de Eylül 2005- Nisan 2007 tarihlerinde Terkos gölü, Büyükçekmece gölü ve Ömerli baraj gölünden toplanan ham su örneklerine ait su kalite parametrelerinin ortalama değerleri verilmiştir.

Klorlu Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularının diferansiyel UV spektrumlarının maksimum değeri 272 m dalga boyu civarlarında bulunmuş olup aynı zamanda diferansiyel UV spektrumdan da görüldüğü gibi reaksiyon zamanlarındaki artışa paralel olarak diferansiyel absorbans değerleri de düzenli olarak artmaktadır. Bununla beraber klorlama prosesi sırasında DOM'nin UV absorbansında meydana gelen değişimleri göstermek amacı ile (1) denklemine

Tablo 1. Ortalama ham su kalite parametre değerleri

Parametre	Birim	Ortalama değerler		
		Terkos Gölü	Ömerli Baraj Gölü	Büyükçekmece Gölü
pH	-	7.97±0.16	7.3±0.23	8.19±0.14
Bulanıklık	NTU	3.34±0.46	3.14±0.14	3.24±0.27
T.sertlik	mg CaCO ₃ /L	116.3±6.7	76.6 ± 6.6	166.4±10.3
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	103.1±7.53	67.44±5.1	114±7.7
Sıcaklık	°C	17.2±2.3	16.2±3.3	17.1±2.1
ÇOK	mg/L	4.78±0.3	4.47±0.29	4.71±0.45
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.13±0.01	0.085±0.007	0.095±0.008
Br	µg/ L	90±20	70±10	180±20
THMOP	µg/ L	278±30.2	214±22	230±24.4
İletkenlik	µS/ cm	305±13.5	215±12.5	470±16
SUVA	L/mg.m	2.53±0.14	1.93±0.12	2.02±0.23

göre hesaplanan diferansiyel UV absorbansın işareti her zaman negatif olacağından bu makaledeki tüm şekiller $-\Delta UV$ değerleri esas alınarak çizilmiştir. Şekil 1, 2 ve 3'te gösterildiği gibi reaksiyon süresi arttıkça UV absorbans değerlerindeki azalma miktarları da artmaktadır.

Deneysel çalışma sonuçları

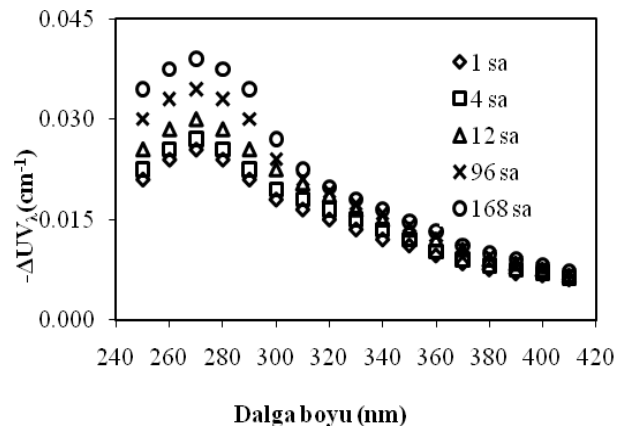
Klorlanmış İstanbul ham sularının diferansiyel UV spektrumları

Şekil 1, 2 ve 3'te Denklem (1)'de verilmiş olan diferansiyel UV yöntemi kullanılarak elde edilen klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece gölü ile Ömerli baraj gölü ham sularının 250- 400 nm dalga boyu aralığında diferansiyel UV spektrumları verilmiştir.

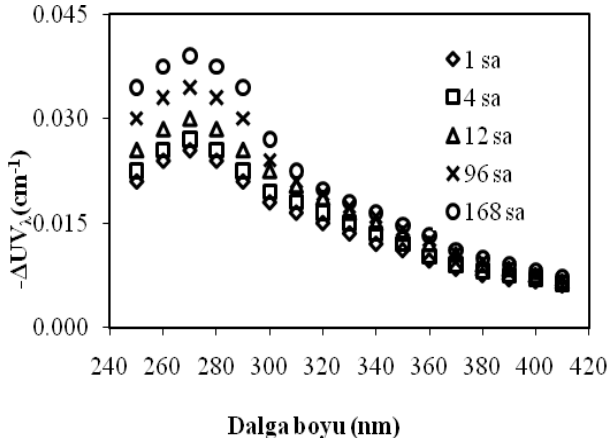
Şekil 1, 2 ve 3'te gösterildiği gibi klorlanmış ham su örneklerinin diferansiyel UV spektrumları ise her zaman 272 nm dalga boyunda bir pike sahiptir. Klorlama sonucunda DOM'nin UV absorbansında meydana gelen azalmalar aynı zamanda DYÜ oluşumuna neden olan UV ışığını absorblayan kromoforların önemli bir göstergesidir (Korshin vd., 1997b). 272 nm dalga boyunda maksimum UV absorbans kayıplarının karakterize edildiği diferansiyel spektrumun piki, su örneklerinin klorlanması sonrasında çok kısa bir zaman içinde klor atomlarının organik moleküle bağlanması neticesinde DYÜ oluşumlarının meydana geldiği reaktif bölgeleri göstermektedir. Şekil 4(a) ve (b)'de sırası ile; her bir ham su kaynağının diferansiyel UV spektrumları ile normalleştirilmiş diferansiyel

spektrumları görülmektedir. Şekil 4(a)'da Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularındaki maksimum ΔUV_{272} değerlerinin sırası ile; 0.0525, 0.039 ve 0.023 cm⁻¹ olduğu görülmektedir. Şekil 4(a)'da görüldüğü gibi en yüksek ΔUV_{272} değeri ortalama en yüksek SUVA değerine (2.53 L/mg.m) sahip Terkos ham su numunelerinde gözlenmiştir. Aynı zamanda bu sonuç en yüksek SUVA değerine sahip olan Terkos ham suyu organik karbonunun fenolik hidroksil gibi aktif fonksiyonel gruplara sahip aromatik yapılardan meydana geldiğini göstermektedir.

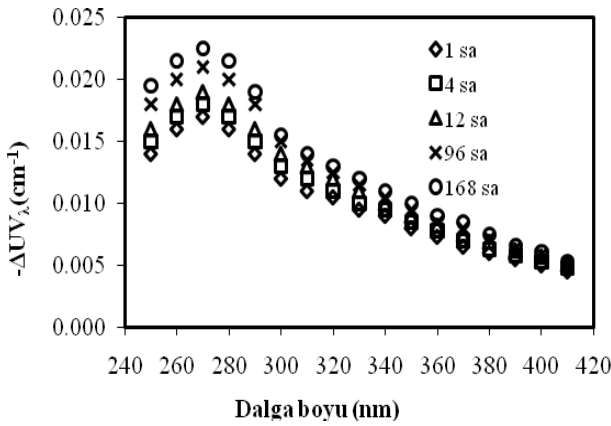
Bununla beraber ΔUV_{272} 'nin yüzeysel suların klorlanması sonucunda THM gibi DYÜ'nin oluşmasına neden olan UV absorblayan aromatik kromoforların da önemli bir göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 1. Terkos Gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları



Şekil 2. Büyükçekmece Gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları



Şekil 3. Ömerli Baraj gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları

Korshin ve diğerleri (1997b) tarafından yapılan çalışmada ise klorlama sonrasında DYÜ oluşmasına neden olan karboksilik, karbonil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların UV ışığını 272 nm'de absorbladıkları tespit edilmiştir. Bu konu ile ilgili yapılan araştırma sonuçları bu çalışmada elde edilen bulguların doğruluğunu göstermiştir. Şekil 4(a)'da her bir ham su kaynağı için çizilen diferansiyel UV spektrumları Şekil 4(b)'de normalize edilmiş diferansiyel spektrumlar olarak yeniden çizilmiştir. Denklem (2)'de görüldüğü gibi herhangi bir dalga boyundaki maksimum absorpsiyonun ($\Delta UV_{\lambda_{maks}}$) her bir dalga boyundaki absorpsiyon değerine bölünmesi ile elde edilen normalize edilmiş diferansiyel spektrumda daha açık olarak görülmektedir.

$$\Delta UV_{\lambda_{norm}} = \frac{\Delta UV_{\lambda}}{\Delta UV_{\lambda_{maks}}} \quad (2)$$

Böyle bir normalize etmede, diferansiyel spektrumun pik değeri 1.0 olup diğer dalga boyundaki absorpsiyon değerlerinin gösterimi bu değerle ilişkili olarak düzenlenmiştir.

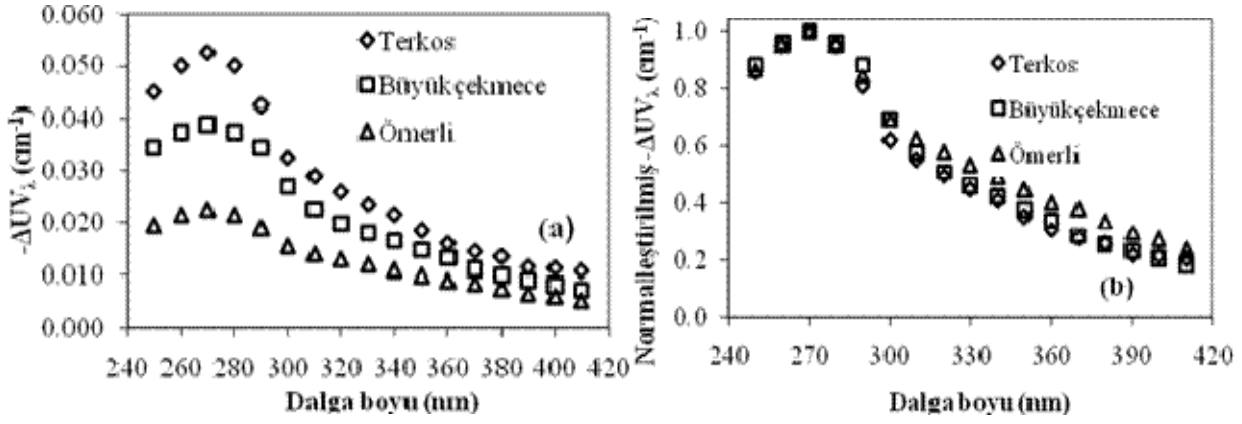
Şekil 4(b)'de gösterildiği gibi diferansiyel spektrumda 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorpsiyon değeri (1.0) 254 nm dalga boyundaki değerinden (0.9) az da olsa daha büyüktür. Bu sonuç, klor ile DOM arasındaki reaksiyonların izlenmesinde diferansiyel absorpsiyon değerinin en yüksek olduğu 272 nm dalga boyunun kullanılmasının tercih edildiğini göstermektedir. Diğer yandan DOM içeren suların klorlanması sonrasında 272 nm dalga boyunda sadece THM gibi DYÜ oluşumu neden olan UV absorplayan aromatik kromoforlar bulunmaktadır. Buna karşılık; 254 nm dalga boyunda ise klorlama prosesi sonucunda DYÜ oluşumunda reaktif olmayan diğer kromoforlar da görülmektedir.

Bununla birlikte bu çalışmada farklı su kaliteleri ve klorlama koşulları altında yapılan deneylerde klorlu su numunelerinin diferansiyel spektrumlarının her zaman 272 nm dalga boyunda bir pik ile karakterize edildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda 272 nm dalga boyunda maksimum UV absorpsiyon kayıplarının karakterize edildiği diferansiyel spektrumunun piki, su örneklerinin klorlanması sonrasında çok kısa bir zaman içinde klor atomlarının organik moleküle bağlanması neticesinde THM gibi DYÜ oluşumlarının meydana geldiği reaktif bölgeleri göstermektedir.

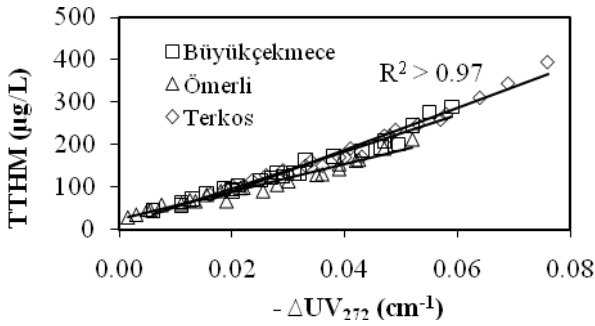
Klorlanmış ham sularda ΔUV_{272} ile TTHM arasındaki ilişki

Şekil 5'te farklı $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmış Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularında meydana gelen TTHM konsantrasyonları ile ΔUV_{272} arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. TTHM- ΔUV_{272} arasındaki bu doğrusal ilişki, korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) 0.97 ve 0.98 olan lineer doğrular ile gösterilmiştir.

Bunun yanında farklı $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranları ile klorlanmış her bir ham su kaynağında TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişkinin aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebileceği anlaşılmıştır:



Şekil 4. Terkos, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Baraj gölü ham sularının (a) diferansiyel UV spektrumları (b) normalleştirilmiş diferansiyel UV spektrumları



Şekil 5. Klorlanmış Terkos Gölü, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Barajı ham sularında TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki

Klorlanmış Terkos gölü ham suları için;

$$TTHM (\mu g / L) = 4952.2 \Delta UV_{272} - 25.12 \quad (3)$$

Klorlanmış Büyükçekmece gölü ham suları için;

$$TTHM (\mu g / L) = 4339.5 \Delta UV_{272} - 3.08 \quad (4)$$

Klorlanmış Ömerli baraj gölü ham suları için;

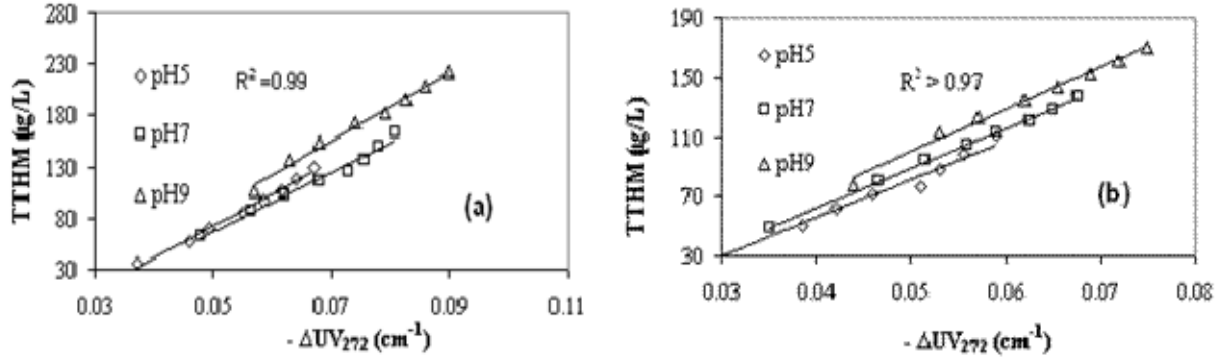
$$TTHM (\mu g / L) = 3256.9 \Delta UV_{272} + 14.49 \quad (5)$$

Bu çalışmanın sonuçlarında ortaya koyulduğu gibi Li ve diğerleri (1998) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da THM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki lineer eşitlikler ile gösterilmiştir. Karanfil ve diğerleri (2000) tarafından yapılan çalışmalarda TTHM ile 280 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorbans arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Klorlanmış İstanbul Ham Su Kaynaklarında pH'nin TTHM oluşumu Üzerindeki etkisi

Şekil 6 (a) ve (b)'de farklı pH'larda klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece ham su örneklerinde 2–168 sa arasında değişen reaksiyon süreleri sonunda meydana gelen TTHM- ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar gösterilmiştir. Başka bir ifade ile; klorlu Terkos ve Büyükçekmece ham su numunelerinde en yüksek THM konsantrasyonları pH 9'da ölçülmüştür. pH 5'te ise bu durumun tersi söz konusudur. Bu sonuç aynı zamanda TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişkinin pH'a bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. Başka bir ifade ile; bazik pH değerlerinde (pH>7) OH⁻ iyonu ile organik karbon arasında meydana gelen hidroliz reaksiyonu ile baz-kataliz reaksiyonları sonucunda TTHM oluşumu da artmaktadır.

Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi Terkos, Büyükçekmece ve ham su numunelerinin klorlanması sonucunda pH 5, pH 7 ve pH 9'da meydana gelen TTHM miktarları ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki R² değeri 0.98'den büyük olan doğrusal regresyon doğruları ile karakterize edilmiştir. Diğer yandan pH 5, pH 7 ve pH 9'da TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki doğrusal ilişkiyi karakterize eden regresyon doğrularının x eksenini $\Delta UV_{272} > 0$ olan noktalarda kestiği Şekil 6 (a) ve (b)'de görülmektedir. Bu sonuç aynı zamanda klorlama sonrasında THM oluşumundan önce yüksek moleküler ağırlığa sahip klorlu ara ürünler meydana geldiğini göstermektedir (Li vd., 1998; Korshin vd., 2002).



Şekil 6. pH5, pH7 ve pH9'da klorlanmış (a) Terkos (b) Büyükçekmece gölü ham su örneklerinde TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki (Klorlama koşulları, $Cl_2=5 \text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ ve $t= 2-168\text{sa}$)

Bu çalışmada İstanbul ham su kaynaklarından Terkos ve Büyükçekmece göllerinden alınan ham su örneklerinin pH 5, pH 7 ve pH 9'da klorlanması sonucu tespit edilen TTHM- ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar Tablo 2'de verilen istatistiksel bağıntılarla gösterilmiştir.

Başka bir ifade ile; Terkos ve Büyükçekmece gölü ham su numunelerinin farklı pH'larda klorlanması sonucunda meydana gelen TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki R^2 değeri 0.97'den büyük olan regresyon doğruları ile karakterize edilmiştir.

Tablo 2. Farklı pH değerlerinde klorlanmış İstanbul ham sularında TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki ($R^2>0.97$)

Şekil No'ları	Ham su kaynağı	pH	Lineer korelasyonlar
5 (a)	Terkos	5	$TTHM=3099\Delta UV_{272}- 82$
		7	$TTHM=3081\Delta UV_{272}- 72$
		9	$TTHM=3355\Delta UV_{272}- 78$
5 (b)	Büyükçekmece	5	$TTHM=2569\Delta UV_{272}- 47$
		7	$TTHM=2662\Delta UV_{272}- 44$
		9	$TTHM=2838\Delta UV_{272}- 42$

Sonuçlar

Bu çalışmada farklı su kalitelerine sahip Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham su kaynaklarının klorlanması sonucunda meydana gelen THM oluşum miktarlarının diferansiyel UV spektroskopisi tekniği kullanılarak izlenebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla her bir ham su kaynağına ait

su numuneleri farklı pH ve $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmıştır. Bu çalışma çerçevesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Klorlama koşullarının ($Cl_2/\text{ÇOK}$, reaksiyon zamanı) ve su kalitesi özelliklerinin (DOM kaynağı, bromür konsantrasyonu, pH, ÇOK) farklılığına rağmen, her bir ham suyun diferansiyel UV spektrumları benzer şekilde 272 nm dalga boyunda maksimum absorbans bandına sahip olduğu görülmüştür. Bununla beraber klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece ham su örneklerinde ΔUV_{272} ile TTHM arasındaki ilişki korelasyon derecesi yüksek ($R^2=0.97-0.99$) lineer eşitlikler ile karakterize edilmiştir.
- ❖ TTHM - ΔUV_{272} arasında lineer denklemlerle ifade edilen doğrusal ilişkinin klor dozundan, su kaynağından ve ÇOK konsantrasyonundan bağımsız olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ En yüksek TTHM konsantrasyonları pH 9'da ve en yüksek $SUVA_{254}$ değerine sahip Terkos ham suyunun klorlanması sonucu meydana gelmiştir. Bu sonuç aynı zamanda Terkos ham sularında THM oluşumuna neden olan yüksek moleküler ağırlığa sahip fenolik, hidrokسيل gibi fonksiyonel grupları içeren aromatik yapılardan meydana geldiğini göstermektedir.
- ❖ DOM içeren içme sularının klorlanması sonucu meydana gelen TTHM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki istatistiksel eşitlik-

lerden yararlanılarak yerinde, herhangi bir ön işlem gerektirmeden, kısa bir zaman içerisinde ve ucuz bir maliyetle izlenebileceğinin ortaya konulmasıdır.

Kaynaklar

- APHA, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, Washington, DC.
- Amy, G.L., Chadik, P.A. ve Chowdhury, Z., (1987). Developing models for predicting THM formation potential and kinetics, *Journal of American Water Works Association*, **79**, 89-97.
- Cedergren, M.I., Selbing, A.J., Löfman, O. ve Bengt, A.J., (2002). Chlorination by products and nitrate in drinking water and risk for congenital cardiac defects, *Environmental Research*, **89**, 2, 124-130.
- Chang, C.Y., Hsieh, Y.H., Lin, Y.M., Liu, C.C., Hu, P.Y. ve Wang, K.H. (2001). The organic precursors effecting the formation disinfection by-products with chlorine dioxide, *Chemosphere*, **44**, 5, 1153-1158.
- Croue, J.P., Debroux, J.F., Aiken, G.R., Amy, G.L. ve Leenheer, J.A. (1999). *Natural organic matter: Structural Characteristics and reactive properties* in Singer, P.C., eds, *Formation and Control Disinfection By-products Drinking Water*, Journal of American Water Works, Denver, CO.
- Dodds, L., King, W., Woolcott, C. ve Pole, J., (1999). Trihalomethanes in public water supplies and adverse birth outcomes, *Epidemiology*, **10**, 3, 233-241.
- EECD, (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of the European Community*, L 330/32, 5.12.98.
- Edzwald, J.K., Becker, W.C. ve Wattier, K.L., (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors, *Journal of American Water Works Association*, **77**, 122-132.
- Edzwald, J.K. ve Van Benschoten, J.E., (1990). *Aluminum coagulation of natural organic matter*, in Hahn, H.H. ve Klute, R., eds, *Chemical water and wastewater treatment*, 341-359, Springer, Berlin.
- Edzwald, J.K., (1994). Coagulation concepts for removal of TOC, *Proceedings*, Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, 6-10 San Francisco, CA.
- Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E. ve Wigton, A., (2001). The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and to specific ultraviolet absorbance, *Water Science Technology*, **43**, 2, 9-16.
- Korshin, G.V., Li, C.W. ve Benjamin, M.M., (1997a). The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation, *Water Research*, **31**, 4, 946-949.
- Korshin, G.V., Li, C.W. ve Benjamin, M.M., (1997b). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory, *Water Research*, **31**, 7, 1787-1795.
- Korshin, G.V., Wu, W.W. ve Benjamin, M.M., (2002). Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs, *Water Research*, **36**, 3273-3282.
- Li, C.W., Korshin, G.V. ve Benjamin, M.M., (1998). Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy, *Journal of American Water Works Association*, **90**, 8, 88-100.
- Miller, J.W. ve Uden, P.C., (1983). Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances, *Environmental Science and Technology*, **17**, 3, 150-157.
- Morrow, C.M. ve Minear, R.A., (1987). Use of regression models to link raw water characteristics to THM concentrations in drinking water, *Water Research*, **21**, 41-49.
- Morris, J.C. ve Baum, B., (1977). Precursors and mechanism of haloform formation in the Chlorination of water supplies: In *Water chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Jolley, R.L., Gorchev, H. ve Hamilton, D.H., eds, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 29-48.
- Singer, P.C., (1999). *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*, American Water Works Association press, Denver, CO.
- Rodriguez, M.J. ve Serodes, J.B., (2001). Spatial and temporal evolution THMs in three distribution water systems, *Water Research*, **35**, 1572-1586.
- Teksoy, A., Kaplan, U. ve Başkaya, H., (2008). Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water, *Separation Purification Technology*, **61**, 447-454.
- USEPA, (1998). National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfectant by-products: Final rule, 40 CFR (9), 141-142.
- Uyak, V. ve Toröz, İ., (2006). Modeling the formation of chlorination by-products during enhanced coagulation, *Environmental Monitoring Assessment*, **121**, 503-517.
- Uyak, V. ve Toröz, İ. (2007) Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies, *Journal Hazardous of Materials*, **141**, 320-328.

- Uyak, V., Ozdemir, K. ve Toroz, İ. (2007). Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs, *Science of the Total Environment*, **378**, 3, 269-280.
- Waller, K., Swan, S.H., De Lorenzo, G. ve Hopkins, B., (1998). Trihalomethanes in drinking water and spontotion abortion, *Epidemiology*, **9**, 2, 134-140.
- Yetiş, Ü., Kitiş, M. ve Ateş, N., (2007). Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA- correlations with SUVA and differential UV spectroscopy, *Water Research*, **41**, 4139-4148.

Geri devirli ardışık yüzeyaltı akışlı sistemler ile evsel atıksudan azot giderimi

Nur FINDIK HECAN*, Lütfi AKÇA, Selma AYZ

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

Özet

Atıksulardan azotlu bileşiklerin gideriminde kullanılan konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemlerinin, yapay sulak alanlar ile kıyaslandığında kontrolü ve işletilmesi yüksek maliyetli, proses olarak daha hassas sistemler oldukları görülmektedir. Ardışık yüzeyaltı akışlı sistemlerin azotlu bileşiklerin gideriminde uygulama alanı bulmasında doğal sistemlerin kontrollü birer modifikasyonu olması, bu sistemlerin işletme ve bakım maliyetlerinin düşük olması ve sistemin doğal çevreyle uyumlu olması önemli hususlardır. Bu çalışmada, geri devirli ardışık yüzeyaltı akışlı sistemin, nitrat geri devrinin yapıldığı anoksik/oksik (A/O) aktif çamur sistemlerine benzer şekilde çalıştırılarak azot giderimi sağlanabileceği gösterilmiştir. Geri devirli sistemde sistem performansı incelenmiştir. Bu amaçla anaerobik ön arıtmadan geçirilmiş ve anaerobik ön arıtmasız evsel atıksu, sıcaklığın sabit tutulduğu bir ortamda iki kademeli bir sistemde farklı geri devir oranlarında işletilmiştir. Çalışmada kullanılan sistem, birinci kademe yatay yüzeyaltı akışlı sistem (Y-YAAS) ve ikinci kademe düşey yüzeyaltı akışlı sistem (D-YAAS) olmak üzere iki kademelidir. Sistem anaerobik ön arıtmadan geçen ve anaerobik ön arıtmasız iki farklı evsel atıksu ile işletilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Anaerobik ön arıtmadan geçirilmiş evsel atıksuyun geri devir uygulanmadan $612 \text{ L/m}^2 \cdot \text{gün}$ hidrolik yükleme hızı (HYH) ile işletildiği dönemde sistemin TN (toplam azot) giderimi ortalama %25 iken %50 geri devirli işletme döneminde %30 ve %100 geri devirli dönemde ise %55 TN giderimi sağlanmıştır. $612 \text{ L/m}^2 \cdot \text{gün}$ HYH ile %100 geri devirli işletme döneminde sistem çıkışında ortalama $19 (19 \pm 3) \text{ mg/L}$ TN deşarj konsantrasyonu, $12 (12 \pm 8) \text{ mg/L}$ KOİ deşarj konsantrasyonu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ardışık yüzeyaltı akışlı sistem, Y-YAAS, D-YAAS, azot giderimi, geri devir.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nur FINDIK HECAN. nur.hecan@mam.gov.tr; Tel: (262) 677 29 86.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Ardışık yatay ve düşey akışlı yüzeyaltı arıtma sistemi ile azot giderim araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 07.04.2010 tarihinde dergiye ulaşılmış, 10.06.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Nitrogen removal from domestic wastewater by recycled sequencing subsurface treatment systems

Extended abstract

The aim of this study is to examine the nitrification – denitrification potential in sequencing systems, to supply system optimization for improving this potential. For this aim, experimental study is made on two paralel sequencing system about nitrification potential – optimum hydraulic rate under constant temperature.

Within the study, a two stage sequencing system made up of Horizontal Flow and Vertical Flow System, is established. Gravel media is used in the system. In the study domestic wastewater from TUBITAK MAM Gebze Campus, is used.

Recycled Sequencing System is aimed to be operated as anoxic/oxic (A/O) activated sludge systems to remove nitrogen. The effect of hydraulic loading rate, fill-and-draw mechanism, recycle ratio on nitrogen removal by sequencing systems, is examined. In addition, VFS - running with a continuously fed - batch discharge reactor – is operated to increase oxygen transfer rate (OTH), thereby increasing nitrification efficiency was targeted.

Nitrification – denitrification potential in Recycled Sequencing System is examined and the optimum maintenance parameters and system configuration is produced for improving the potential. Scope of the experimental study is 7 different experiment groups; trial of 4 different hydraulic loading rate (HLR), 2 different recycle ratio (R), two different operation type as pretreated and not pretreated domestic wastewater.

HFS is operated to remove organic matter thereby decreasing organic loading rate for VFS makes the nitrification bacteria dominant in VFS. In VFS, each volume of drained effluent is displaced by an equal volume of fresh air thereby required oxygen for nitrification is transferred into the system. Recycle ensures denitrification process in HFS and increases nitrogen removal performance.

HFS reduces the organic loading rate of VFS so that VFS is enabled for nitrification. During the experimental study period without recycle, $69\pm 12\%$ COD

removal for HLR $80 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$, $64\pm 13\%$ COD removal for $120 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$, $60\pm 14\%$ COD removal for $240 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$ is ensured in HFS. This has provided a more competitive environment for the nitrification bacteria. Depending on this at VFS, $83\pm 11\%$ TKN transformation for HLR $408 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$, $67\pm 11\%$ TKN transformation for HLR $612 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$, $50\pm 8\%$ TKN transformation for HLR $1224 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$, is ensured.

The fill-and draw mechanism increased nitrification. By the operation mechanism the amount of oxygen transferred to the system is increased. The amount of oxygen transfer during one cycle is $15 (14.56) \text{ g O}_2/\text{m}^2\cdot\text{cycle}$ average value. The discharge period increase, depending on increasing of hydraulic loading rate of the system, increases the oxygen transfer rate (OTR; $\text{g O}_2/\text{m}^2\cdot\text{gün}$). However, the retention time decreases depending on HLR increase and this shortens the contact time for the wastewater with oxygen. The performance decrease for HLR $1224 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$ is dependent on short retention time of the system. These results show that nitrification capacity is directly related to the HLR value applied to the system.

The results of the operation period with recirculation shows that COD removal in first stage; VFS, is around same level for 50% and 100% recycle ratio. The discharge values of COD are also at same level. The increase of recycle ratio does not change COD removal but TN removal rate improves from $22\pm 12\%$ removal rate to $55\pm 9\%$ removal rate.

In Recycled Sequencing System with HLR of $120 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$ (HF) and $612 \text{ L/m}^2\cdot\text{day}$ (VF), average discharge value is 19 mg/L (19 ± 3) TN, 12 mg/L (12 ± 8) COD. These values are below the discharge values of VF and HF systems in literature.

In Recycled Sequencing System with average loading of $22.9 \text{ g COD/m}^2\cdot\text{day}$ and $6 \text{ g TN/m}^2\cdot\text{day}$, first stage (HFS) $0.8 \text{ m}^2/\text{capita}$, second stage (VFS) $0.2 \text{ m}^2/\text{capita}$ total $1 \text{ m}^2/\text{capita}$ system area, $95\pm 3\%$ COD and $55\pm 9\%$ TN removal is provided.

This study is enclosed by the TARAL Project titled; “Low Cost Treatment Technologies for Turkey; Pilot Application for Marmara Region”.

Keywords: Sequencing subsurface flow system, VFS, HFS, nitrogen removal, recycle.

Giriş

Filtre yataklarda önemli bir problem, filtre yatağın askıda katı maddeye bağlı olarak tıkanma sorunu ile karşı karşıya kalınmasıdır. Yapay sulak alanlar gibi filtre yataklarında yaygın olarak kullanılan ön arıtma septik tanklar veya İmhoff tanklarıdır. Ancak bu teknolojiler, özellikle askıda katı madde gideriminde işletme sorunları yaratmakta ve zaman içinde dolgu yatağın tıkanma sorunu ile karşı karşıya kalmasına sebep olmaktadır. Filtre yatakların anaerobik ön arıtma sistemleri ile birlikte işletilmesine dair ilk uygulamalar 2000'li yıllarda başlamıştır. Uygun anaerobik ön arıtma uygulamasının seçimi filtre yataklarda giriş organik madde yükünü ve buna bağlı olarak arazi ihtiyacını azaltarak inşaat maliyetini %36 ila %40 azaltmaktadır (Alvarez vd., 2008).

Anaerobik ön arıtma ardışık yüzeyaltı akışlı sistemlerden önce uygulandığında sistemin organik yükünü ve katı madde yükünü azaltarak azot giderimi için elverişli bir ortam sağlamaktadır. Çözünmüş oksijenin yeterli olduğu aktif çamur vb. reaktör sistemlerinde hızlı bir şekilde gerçekleşen nitrifikasyon, yüzeyaltı akışlı sistemlerde ancak uzun bekleme sürelerinde gerçekleşmektedir. Bu durum esasen oksijen kısıtlılığına bağlıdır. Araştırmalar, bu tür sistemlerde nitrifikasyonu kısıtlayan faktörün sisteme oksijen girişindeki sınırlamalar olduğunu göstermektedir (Green vd., 2000; Kayser ve Kunst, 2005; Cooper, 2005).

Yüzeyaltı akışlı arıtma sistemlerinde azot giderimindeki kısıtlılıklarını ortadan kaldırmak için yatay ve düşey yüzeyaltı akışlı sistemlerin avantaj ve dezavantajlarını olumlu yönde birleştiren birleşik sistemlerin uygulanması önem kazanmaktadır. Yatay yüzeyaltı akışlı sistemler (Y-YAAS) oksijen kısıtlılığı olan, anoksik bölgelerin baskın olduğu sistemlerdir. Y-YAAS'de anoksik bölgede denitrifikasyonu sağlamak mümkündür. Düşey yüzeyaltı akışlı sistemlerde (D-YAAS) ise nitrifikasyon için gerekli ortamı sağlamak oksijen transfer verimini çeşitli yöntemlerle arttırmakla mümkündür.

Y-YAAS, askıda katı madde ve BOI_5 gideriminde etkindir. D-YAAS ise klasik YSAS'e göre daha yüksek yükleme oranlarında BOI_5 giderimini sağlamaktadır. Bu sistem aynı zamanda ikincil veya üçüncül arıtma sistemi olarak tam nitrifikasyonu sağlamakta başarılıdır. Özetle D-YAAS, yüksek nitrifikasyon kapasitesi için, Y-YAAS ise etkin denitrifikasyon için önem taşımaktadır. Y-YAAS ve D-YAAS'ın uygun proses akışı içinde bir araya getirilmesi ile organik madde ve azot giderimi; sistem çıkışında düşük toplam azot deşarj değerleri elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada, evsel atıksudan azot gideriminde, Y-YAAS ve D-YAAS'den oluşan ardışık sistemin geri devirli ve doldur-boşalt esasına göre işletilmesinin azot giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Materyal ve yöntem

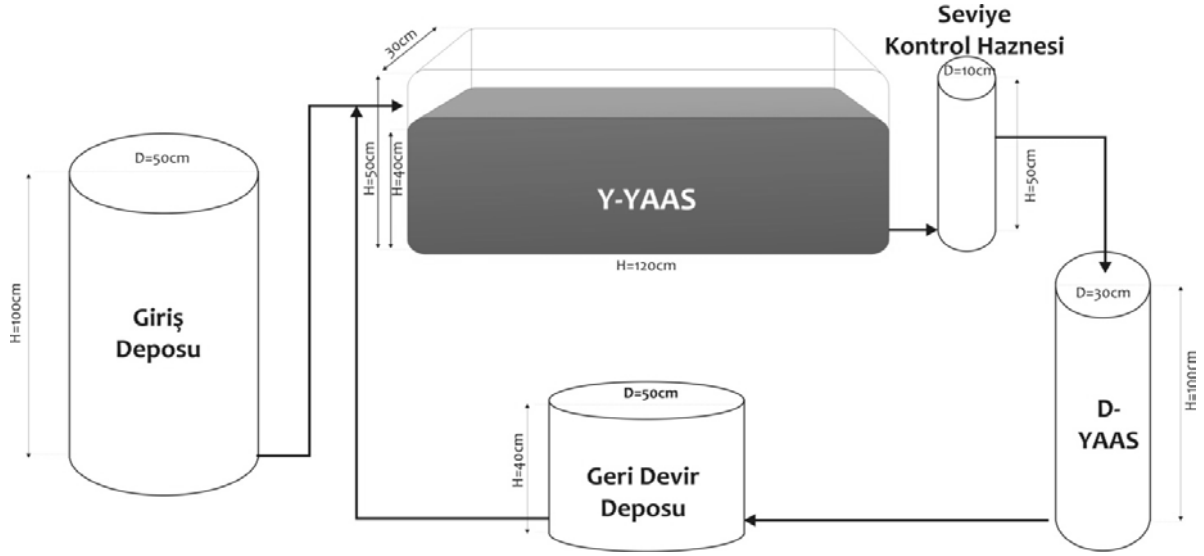
Y-YAAS ve D-YAAS

Bu çalışmada, iki kademeli ardışık yüzeyaltı akışlı sistem üzerinde oksijen transferinin ve geri devrin, nitrifikasyon ve denitrifikasyon verimine etkileri incelenmiştir. Nitrifikasyon süreci için gerekli oksijen, düşey akışlı sistemin doldur-boşalt (sürekli besleme – kesikli boşaltma) esasına göre işletilmesi vasıtasıyla deşarj olan su hacminin yerini havanın alması ile sağlanmaktadır.

Ardışık yüzeyaltı akışlı sistem, seri olarak işletilen Y-YAAS ve D-YAAS'den oluşan 2 kademeli bir sistemdir. Sisteme ait akım şeması Şekil 1'de görülmektedir. Y-YAAS yatay doğrultuda akım ile D-YAAS ise düşey doğrultuda akım ile beslenmektedir.

Y-YAAS 30×120×50 cm boyutlarında D-YAAS ise 30 cm çaplı 100 cm derinlikli bir reaktördür. Y-YAAS polyesterden, D-YAAS pleksiğlasdan imal edilmiştir. Sistemler peristaltik pompa ile beslenmektedir.

D-YAAS'de yatak tabandan itibaren 40 cm yüksekliğinde doldurulup ani boşaltılarak doldur – boşalt esasına göre çalıştırılmıştır.



Şekil 1. Sistemin akım şeması

Y-YAAS'de, reaktör girişinden itibaren 14 cm'lik bölümde, akımın üniform dağılımını sağlamak ve partiküler maddeyi tutmak üzere 15-20 mm boyutunda çakıl ile yatak oluşturulmuştur. İlk 14 cm'den sonra çıkıştan itibaren 14 cm'lik bölgeye kadar olan orta bölgede ise sistem 7-15 mm boyutunda nehir çakılı ile doldurulmuştur. Çıkıştaki 14cm'lik bölüm üniform dağılımı sağlamak üzere tekrar 15-20 mm boyutunda çakıl ile doldurulmuştur.

D-YAAS'de tabandan itibaren ilk 40 cm'lik bölüm 4.75 – 11.2 mm kalınlıkta çakıl ile 40 – 80 cm aralığı ise 2 – 5.6 mm kalınlıkta çakıl ile doldurularak yatak oluşturulmuştur. D-YAAS'de porozite %33, yatay akışlı sistemde %28'dir.

İşletme prensipleri

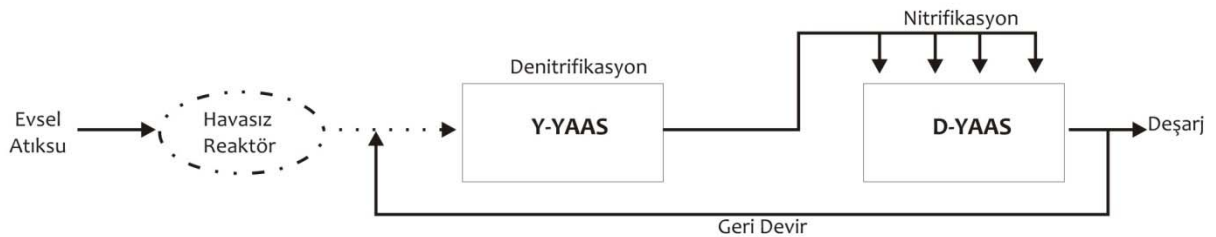
Sistem farklı geri devir oranları ile (%50 ve %100) ve ön arıtmalı ve ön arıtmasız evsel atıksu ile işletilerek sistem performansı mukayese edilmiştir.

Geri devirli işletmenin nitrifikasyon – denitrifikasyon performansına etkisi değerlendirilmiştir. Geri devir, Şekil 1 ve Şekil 2'de görüldüğü gibi D-YAAS çıkıştan Y-YAAS girişe, yapılmıştır.

Geri devirli sistem, nitrat geri devrinin yapıldığı anoksik/oksik (A/O) aktif çamur sistemlerine benzer şekilde çalıştırılarak azot gideriminin artırılabilceğinin gösterilmesi hedeflenmiştir.

Sistemin yapısı aşağıdaki üç ana hipotez üzerine kurulmuştur;

1. Yatay yüzeyaltı akışlı sistemde (Y-YAAS), organik madde giderimi sonucu düşey yüzeyaltı akışlı sistemin (D-YAAS) organik madde yükü hafifletilerek, nitrifikasyon bakterilerinin D-YAAS ortamında daha avantajlı olması sağlanacaktır.
2. Drene edilen atıksu hacmine eşit hacimde hava yatağı dolduracak böylelikle nitrifikasyon prosesi için gerekli yeterli oksijen ortama taşınacaktır (Green, vd., 1998, 2000).



Şekil 2. Geri devirli YSAS akım şeması

3. Geridevir, Y-YAAS'de denitrifikasyon prosesini sağlamakla sistemin azot giderim performansını artıracaktır.

Çalışmada farklı HYH değerleri ile yapılan deneysel çalışmaların ardından geridevir oranının ve ön arıtmanın sistem performansına etkisi değerlendirilmiştir. Y-YAAS için 120 L/m².gün, D-YAAS için 612 L/m².gün HYH değeri ile ve iki farklı geridevir oranı ile sistem performansı değerlendirilmiştir. Anaerobik ön arıtmadan geçen evsel atıksu ile geridevirsiz, %50 geridevirli ve %100 geridevirli çalışma yürütülmüştür. Ayrıca ön arıtma uygulanmamış evsel atıksu ile %100 geridevirli işletme verileri değerlendirilmiştir. Çalışmaya ait deneysel sistematik Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Deneysel çalışma sistematigi

Dönem	HYH* L/m ² .gün	Geridevir, R	Anaerobik ön arıtma
I.	120/612	0	Var
II.	180/918	%50	Var
III.	240/1224	%100	Var
IV.	240/1224	%100	Yok

* HYH için 1. Değer Y-YAAS'e, 2. Değer D-YAAS'e aittir.

Atıksu özelliği

Çalışmada, TÜBİTAK MAM Gebze Yerleşkesi lojmanlarına ait evsel atıksu kullanılmıştır. Sistem farklı dönemlerde anaerobik ön arıtma uygulanan ve uygulanmayan atıksu ile işletilmiştir. Arazide doğal iklim koşullarında işletilen anaerobik reaktörde ön arıtmadan geçen evsel atıksu bir rögarda toplanmış, rögarda toplanan atıksu laboratuvar ölçekli sistem girişindeki depoya alınarak kullanılmıştır. 50 L'lik bir depoya pompa ile alınan atıksu, Y-YAAS'e ve ardından gelen D-YAAS'e peristaltik pompa ile beslenmektedir.

Sisteme giren atıksu karakterizasyonu Tablo 2'de verilmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

Deneysel çalışma süresince sisteme ait çevresel koşullar; pH ve sıcaklık değerleri, Tablo 3 ve Tablo 4'te verilmektedir. Sistem 20±2°C sabit sıcaklıkta işletilmiştir.

Tablo 2. Sisteme ait atıksu karakterizasyonu

Dönem*	I	II	III	IV
KOİ, mg/L	311±73	206±59	215±37	436±99
TKN, mg/L	54±6	34±10	41±7	67±7
NH ₄ -N, mg/L	45±5	28±9	34±6	57±5
Alkalinite, mgCaCO ₃ /L	384±28	354±46	299±18	304±11

* Dönemlere ait bilgi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 3. Sistemde pH değişimi

Dönem*	I	II	III	IV
Y-YAAS	7.7±0.2	7.5±0.1	7.55±0.1	7.35±0.1
D-YAAS	7.00±0.2	7.14±0.1	7.17±0.2	7.10±0.1

Tablo 4. Sistemde sıcaklık değişimi

Dönem*	I	II	III	IV
Y-YAAS	20.3±0.6	20.02±0.6	20.03±0.5	22.13±1
D-YAAS	20.41±0.6	20.99±0.8	20.59±0.9	22.18±1

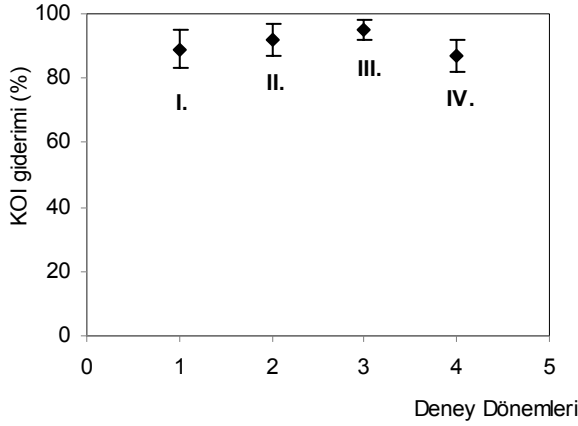
Sistemin iki farklı geridevir oranı ile işletildiği dönemde sistem TN giderimi artmış ve deşarj konsantrasyonları düşmüştür. Anaerobik ön arıtmadan geçirilmiş evsel atıksuyun geridevir uygulanmadan 612 L/m².gün HYH değeri ile işletildiği dönemde sistemin (Y-YAAS + D-YAAS) TN giderimi ortalama %22±12 iken %50 geridevirli işletme döneminde %30±5 TN giderimi, %100 geridevirli dönemde ise %55±9 TN giderimi elde edilmiştir.

Sistemin farklı işletme dönemlerinde sistemde elde edilen KOİ ve TN giderim verimi Şekil 2'de görülmektedir. Geridevir oranı artışı KOİ gideriminde önemli bir iyileşme sağlamamaktadır (R:0 için %89±6, R:%50 için %92±5, R:%100 için %95±3). Bununla birlikte TN açısından hedeflendiği gibi geridevir oranına bağlı olarak %22±12'den %55±9'e yükselen giderim elde edilebilmektedir.

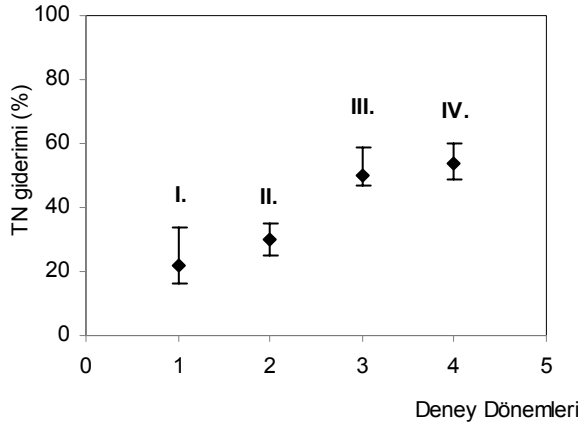
612 L/m².gün HYH değeri ile geridevirli işletme döneminde sistem çıkışında ortalama 19 (19±3) mg/L TN deşarj konsantrasyonu, 12 (12±8) mg/L KOİ deşarj konsantrasyonu sağlanmıştır.

İki kademeli YSAS'in ön arıtmasız işletme döneminde sistem çıkış KOİ konsantrasyonu 29±8

mg/L ön arıtmalı dönemin çıkış KOİ konsantrasyonu ise 12 ± 8 mg/L ölçülmüştür. Ön arıtmasız dönemde TN çıkış konsantrasyonu 29 ± 8 mg/L, ön arıtmalı dönemde ise 19 ± 2 mg/L'dir.



(a)



(b)

Şekil 2. Farklı işletme dönemlerinde KOİ ve TN giderim oranları (a) KOİ (b) TN

Değerlendirme

Geri devirli ardışık yüzeyaltı akışlı sistemde, ön arıtmalı ancak geri devirsiz işletme dönemi ile ön arıtmasız ve %100 geri devirli işletme dönemi azot giderim performansı birbirine çok yakındır. Ön arıtma ile elde edilen giderim verimi, ön arıtmanın uygulanmadığı dönemde ancak geri devir ile sağlanabilmiştir. Bu nedenle sistem konfigürasyonuna, alıcı ortam için hedeflenen deşarj standartlarını, sistemin kurulacağı

iklim şartlarını, ilk yatırım ve işletme maliyetlerini göz önüne alarak karar vermek gerekmektedir.

% 100 geri devirli sistemde, ortalama 22.9 g KOİ/m².gün ve 6.0 g TN/m².gün yükü ile, birinci kademe (Y-YAAS) 0.8 m²/kişi, ikinci kademe (D-YAAS) 0.2 m²/kişi olmak üzere toplam 1.0 m²/kişi ardışık sistem alanı ile 95 ± 3 KOİ, 55 ± 9 TN giderimi sağlanmıştır. Böylelikle geri devirli ardışık yüzeyaltı akışlı sistem ile arazi ihtiyacının azaltıldığı modifiye bir sistem ortaya konmuştur.

Arazi ihtiyacının azaltıldığı modifiye sistemler, doğal arıtma sistemlerinin uygulama alanlarını artıracak ve sahada uygulanmalarını kolaylaştıracak sistemlerdir. Düşük işletme maliyetine sahip bu arıtma sisteminin, ılıman iklim özelliklerinde azot giderimi için kullanımı elverişli görünmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü'nde yürütülen 105G047 kodlu TARAL Projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- Alvarez, J.A., Ruiz, I. ve Soto, M., (2008). Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands, *Ecological Engineering*, **33**, 54-67.
- Cooper, P., (2005). The performance of vertical flow constructed wetland system with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates, *Water Science and Technology*, **51**, 9, 81-90.
- Green, M., Friedler, E. ve Safrai, I., (1998). Enhancing nitrification in vertical flow constructed wetland utilizing a passive air pump, *Water Resources*, **32**, 12, 3513-3520.
- Green, M., Artzi, E., Tarre S. ve Lahav, O., (2000). High rate vertical bed for nitrification, 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 269-276, November 11-16, Florida.
- Kayser, K. ve Kunst, S., (2005). Processes in vertical flow reed beds: Nitrification, oxygen transfer and soil clogging, *Water Science and Technology*, **51**, 9, 177-184.

Geleneksel ve çok bileşenli modelleme yöntemlerindeki içsel solunum katsayısının çamur üretimine etkisinin karşılaştırılması

Didem OKUTMAN TAŞ, Emel TOPUZ, Betül GENCEL, Derin ORHON*

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

Özet

Aktif çamur sistemlerinin modellenmesinde günümüzde kullanılan yöntemler geleneksel aktif çamur modellenmesi ve çok bileşenli aktif çamur modellemesi şeklinde sınıflandırılabilir. Geleneksel aktif çamur modellenmesi, çözülmüş oksijene ilaveten, karbon yapısındaki besi maddesi ve biyokütle olmak üzere sadece iki ana bileşenden oluşmaktadır ve biyokütlenin içsel solunum katsayısına (k_d) bağlı olarak azalması toplam uçucu askıda katı madde üzerinden verilmektedir. Aktif çamur modellenmesinde, sistemde oluşacak çamurun giriş atıksu karakterizasyonuna önemli ölçüde bağlı olduğu ve bu nedenle de modelleme kapsamında sadece iki parametreden ziyade çok bileşenli aktif çamur modellenmesinin gerekliliği yapılan birçok çalışma sonucunda ortaya konulmuştur. Çok bileşenli aktif çamur modellemesinde, geleneksel sistemden farklı olarak, biyokütle heterotrofik biyokütle olarak tanımlanmakta ve biyokütledeki azalma içsel solunum katsayısına (b_H) bağlı olarak ifade edilmektedir. Bu çalışma kapsamında, geleneksel aktif çamur modellenmesi ile çok bileşenli modelleme yaklaşımı detaylı bir şekilde incelenip, partiküler bileşenlerin oluşum ve davranışına etki eden unsurlar ele alınmış ve bu bağlamda aktif çamur sistemlerinde oluşan fazla çamur miktarlarının hesabında her iki modelleme yaklaşımı ile elde edilebilecek veriler değerlendirilmiştir. Geleneksel aktif çamur modellenmesinde, sistemde oluşan bütün çamur için bir içsel solunum katsayısı verilmekte ve buna bağlı olarak çamur azalması hesaplanmaktadır. Buna karşılık çok bileşenli aktif çamur modellenmesinde ise çamurun bileşenleri tanımlanabilmekte ve içsel solunum katsayısı sadece heterotrofik biyokütle için tanımlanabilmektedir. Bu nedenle geleneksel metodla elde edilen çamur üretim miktarı çok bileşenli aktif çamur modellenmesinden elde edilen çamur miktarından daha az olarak hesaplanmaktadır. Bu bağlamda eğer geleneksel aktif çamur modellemesi kullanılarak çamur hesabı yapılacak ise, içsel solunum katsayısı (k_d) sabit alınmayıp aktif biyokütleyle bağlı bir değişken olarak ele alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur, b_H , çamur oluşumu, içsel solunum katsayısı, k_d , modelleme.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Derin ORHON. orhon@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 93.

Teknik not metni 14.04.2010 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 01.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Teknik not ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Comparison of the effect of endogenous decay rates for the conventional and multi-component modelling approaches on the sludge production

Extended Abstract

Activated sludge systems rely on the removal of pollutants from wastewater through a series of biochemical reactions. The pollutants removed during biochemical reactions constitute mainly the biodegradable portion of the wastewater. During the design the activated sludge systems two significant parameters that should be considered are oxygen consumption and the excess sludge production in the system. In order to define these parameters accurately the particulate matter and the effect of the endogenous respiration process on these particular matter should be defined clearly. In order to design and operate an activated sludge system under steady state conditions it is important to characterize accurately the endogenous decay kinetics in addition to the growth kinetics of the biomass. Activated sludge systems can be modeled using two approaches namely traditional design approach and multi-component design approach.

Traditional modeling approach mainly focus on the carbon removal. In this concept, the reaction kinetics were evaluated by means of two component system as substrate parameter that reflect all biodegradable organic compounds measured as Biological Oxygen Demand (BOD_5) or Chemical Oxygen Demand (COD), and overall biomass parameter, X in addition to the oxygen parameter. In traditional modelling approach overall decrease in biomass concentration is traditionally defined by means of a first-order rate expression with respect to biomass concentration where, k_d is the endogenous decay coefficient. Endogenous metabolism can be defined as the sum of all biochemical activities of microorganisms in the absence of utilizable extracellular compounds likely to serve as sources of energy and biosynthesis. In the expression of the microbial decay, biomass is defined in terms of the volatile suspended solids (VSS). It should be pointed out that in traditional modeling approach accurate description of the microbial decay process as well as the excess sludge production is restricted with the limitations of VSS parameter.

Assessment of the amount of biodegradable substrate is one of the main concerns for wastewater treatment. Appropriate wastewater characterization

with respect to organic carbon is a key issue in order to design and model an activated sludge system. Identification of different COD fractions with different biodegradation characteristics is one of the major milestone in the understanding of biological treatment of wastewaters. In multi-component modelling approach a detailed differentiation of soluble and particulate components, the endogenous decay process is introduced together with the concept of viability. This approach also differentiates active biomass from other particulate biomass components. In this approach, the components of the excess sludge can be classified as heterotrophic active biomass, X_H , slowly biodegradable particulate COD, X_S , particulate inert COD, X_I and particulate metabolic products, X_P . In activated sludge systems, the chosen hydraulic retention time is usually enough for the removal of the slowly biodegradable particulate COD, X_S . Therefore, it is not necessary to take into account this parameter during the excess sludge calculations. The microbial decay accounts for the fate of active heterotrophic biomass fraction of the activated sludge and becomes directly related to the endogenous respiration. This way, in multi-component modelling approach the endogenous decay coefficient, b_H is defined as a function of the active heterotrophic biomass concentration, X_H in the reactor in a first-order rate expression.

In the traditional modelling approach the amount of the sludge decrease as a result of endogenous respiration can be calculated with an endogenous decay constant for all the sludge generated in the system. However, in the multi-component approach all of the constituents of the excess sludge can be defined separately and the endogenous decay coefficient can be attributed for only heterotrophic active biomass. In activated sludge systems, the amount of the excess sludge generation calculated with traditional modelling approach can be significantly different than the one calculated using multi-component modelling approach. If the sludge production calculated using multi-component modeling approach was used to calculate k_d values in the traditional modeling approach, new k_d values would be definitely lower than the constant k_d value used in traditional modeling approach. Thus, it can be concluded that k_d used in traditional modelling approach is not a constant value and varies as a function of the active fraction of the biomass.

Keywords: Activated sludge, b_H , excess sludge, endogenous decay coefficient, k_d , modeling.

Giriş

Aktif çamur sistemlerinde temel yaklaşım, diğer biyolojik arıtma sistemlerinde de olduğu gibi atıksulardaki kirletici bileşenleri biyokimyasal reaksiyonlar ile uzaklaştırmaktır. Atıksudan biyolojik arıtma ile uzaklaştırılabilen bu bileşenler atıksuyun bünyesindeki biyolojik olarak ayrışabilen bileşenlerdir. Biyolojik sistemlerde, atıksulardan kaynaklanan bu kirleticilerin giderimi anabolik ve katabolik olmak üzere iki ana proses ile gerçekleşmektedir. Anabolik reaksiyonlar kapsamında, atıksudaki kirleticiler aktif çamur sistemlerindeki mikroorganizmaların bünyesine alınmakta ve hücre ana bileşenleri üretilmektedir. Katabolik reaksiyonlarda ise atıksuda bulunan biyolojik olarak parçalanabilen özellikteki kirleticiler yapı taşlarına ayrıştırılmakta ve bunların ayrışması esnasında ortaya çıkan enerji de mikroorganizmalar tarafından kullanılmaktadır. Katabolizma reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan yapıtaşları ise yine anabolik reaksiyonlar esnasında hücre sentezinde kullanılmaktadır. Bu döngüler kapsamında, ortamda mikroorganizma tarafından enerji ve biyosentez reaksiyonlarında kullanılacak organik karbonun bulunmadığı durumlarda ise, yine birçok biyokimyasal aktivitenin gerçekleştirildiği içsel solunum safhası gerçekleşmektedir. Aktif çamur sistemlerinde, reaktör tasarımı ve işletimi kapsamında, sistemde oluşacak olan biyokütlenin fazla çamur olarak atılması ve dolayısıyla sistemin kararlı denge ortamında işletilebilmesi için biyokütlenin çoğalma kinetiğinin yanında içsel solunum kinetiğinin de doğru değerlendirilip hesaplanması gerekmektedir.

Aktif çamur sistemlerinin tasarlanmasında özellikle üzerinde durulan en önemli iki parametre; sistemdeki oksijen tüketimi ve fazla çamur oluşumu şeklinde özetlenebilmektedir. Burada önemli olan fazla çamur oluşumuna esas oluşturan partiküler yapıdaki bileşenlerin ve içsel solunumun da bu partiküler bileşenlere etki mekanizmasının doğru bir şekilde tanımlanmasıdır. Geleneksel aktif çamur modellenmesinde fazla çamur oluşumunda tanımlanan partiküler yapıdaki bileşenler biyokütle (X) şeklinde tek bir parametre olarak kullanılmıştır ve bu bileşenin artması ve azalmasına bağlı olarak ifadeler ta-

nımlanmıştır. Buna kıyasla, çok bileşenli yeni modelleme yaklaşımlarında ise fazla çamuru oluşturan partiküler yapıdaki bileşenler farklı özelliklerine göre ayrılıp, bunların herbiri için gerekli tanımlamalar yapılmıştır. Bu kapsamda da uygulama açısından son derece önemli veriler oluşturulabilmiştir. Aktif çamur sistemlerindeki partiküler bileşenlerin tanımlanmasında, aynı yapıdaki bileşenlerin farklı şekillerde ifade edilmesi sonucunda elde edilecek olan veriler çok farklı olabilmektedir. Bu çalışmanın amacı, geleneksel aktif çamur modellenmesi ile yeni modelleme yaklaşımını detaylı bir şekilde inceleyip, partiküler bileşenlerin oluşum ve davranışına etki eden unsurların yeniden değerlendirilmesi ve bu bağlamda aktif çamur sistemlerinde oluşan fazla çamur miktarlarının hesabında karşılaşılabilecek hataların belirlenmesi ve engellenmesidir.

Geleneksel aktif çamur modellenmesi

Geleneksel aktif çamur modellenmesinde organik karbonun gideriminde iki temel proses ele alınmıştır. Bu proseslerden ilki mikroorganizmaların anabolik reaksiyonlar neticesinde çoğalma prosesi, ikincisi ise içsel solunum prosesidir. İçsel metabolizma, hücrenin hazırda kullanılabileceği şekilde biyolojik ayrışabilir nitelikteki organik karbonun bulunmadığı durumlarda, hücre tarafından gerçekleştirilen bütün biyokimyasal aktivitelere verilen isimdir. İçsel solunum prosesinin varlığı Porges ve diğerleri (1953) tarafından, besi maddesinin olmadığı durumlarda bile aerobik çamurlarda oksijen tüketiminin gerçekleştiğinin ispat edilmesi sonucunda ortaya konmuştur. İçsel solunum prosesi geleneksel sistemlerde hücrenin ölümü ve kütle anlamında azalması olarak tanımlanmaktadır. Hücresel ölümü tanımlamada kullanılan en basit yöntem, hücrenin yeterli besinin bulunmadığı durumlarda, gerekli besini sağlamak amacıyla içsel biyokütleyi parçalaması ve hücrenin kendi bakımı için gerekli enerjinin eldesidir. Geleneksel aktif çamur modellenmesinde, ölüm prosesi tanımlamada kullanılan uçucu askıda katı maddede (UAKM) parametresindeki azalma aslında bu parametrenin ölçümü ile elde edilen kısıtlı veriden ileri gelmektedir.

Aktif çamur sistemlerinde artan çamur yaşı ile toplam çamur üretiminde de önemli bir miktarda düşüş görülmektedir. Bu düşüş genelde sistemde içsel solunumun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak ele alınmaktadır. Aktif çamur sistemlerinin modellenmesinde de, hücre parçalanması (veya ölümü) önemli bir bileşeni oluşturmaktadır. Hücre parçalanması sonucunda partiküler yapıdaki besi maddeleri hidroliz mekanizması ile hücreler tarafından tekrar kullanılabilir çözülmüş yapıdaki besi maddelerine dönüşebilmektedir. Aktif çamur sistemlerinde özellikle uzun çamur yaşlarında gözlenen toplam askıda katı maddedeki azalma sadece içsel solunumdan değil buna ilaveten hücresel parçalanma, bakım enerjisi gereksinimi için kullanım, protozoa gibi daha yüksek yapıdaki canlı gurupları tarafından tüketim proseslerinden de kaynaklanabilmektedir. Bu bağlamda da içsel solunum prosesi neticesinde, aktif çamur sisteminde önemli bir miktarda ilave oksijen gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Aktif çamur sistemindeki mikroorganizmalar besi maddesinin yeterli miktarda olduğu zamanlarda hücre içinde besi maddesini depolayabilmekte ve besi maddesinin mevcut olmadığı zamanlarda da bu depolanan besi maddelerini kullanabilmektedirler.

Geleneksel aktif çamur modellenmesi, çözülmüş oksijene ilaveten, karbon yapıdaki besi maddesi ve biyokütle olmak üzere sadece iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bu yaklaşım kapsamında, atıksudaki besi maddesi bileşenlerine ayrılmadan toplam biyolojik ayrışabilir KOİ olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle (X) ise UAKM cinsinden tanımlanmakta ve bu parametrenin ölçümü sonucunda elde edilen bütün bileşenleri içermektedir. UAKM ölçümü ile sadece aktif biyokütle ölçülmemekte, bunun yanında aktif çamur sisteminde reaktör içinde biriken partiküler yapıdaki organik inert madde, biyolojik olarak ayrışamayan mikrobiyal ürünler ve biyokütle içinde depolanan veya biyolojik ayrışma sonunda reaktörde giderilemeyen partiküler yapıdaki organik maddeler de ölçülmektedir. Bu nedenle de bu parametre ile tanımlanan toplam biyokütle ölçümü, aslında içsel solunumdan sorumlu olan partiküler yapıdaki aktif biyokütleyle doğru olarak temsil edememektedir.

Buna ilaveten, geleneksel sistemde tanımlanan büyüme ve içsel solunum prosesleri, gerçekte varolan proses bileşenleri arasındaki kompleks ilişkileri ve dönüşümleri tanımlamada tam ve doğru bir yaklaşım getirememektedir. Geleneksel aktif çamur modellenmesinde biyokütlenin içsel solunum katsayısına bağlı olarak azalması aşağıdaki birinci dereceden bağımtıda verilmiştir.

$$\frac{dX}{dt} = -k_d X \quad (1)$$

Burada,
 k_d , içsel solunum katsayısı [gün^{-1}]
X, toplam biyokütle [mg UAKM/L]
olarak tanımlanmıştır.

Çok bileşenli aktif çamur modellenmesi

Son yıllarda yapılan çalışmalar kapsamında gerek atıksu karakterizasyonu, gerek aktif çamur proseslerinin daha iyi açıklanması ve gerekse aktif çamur sistemlerinde çamur oluşumlarının iyi bir şekilde değerlendirilip hesaplanması için, iki bileşenden oluşan geleneksel aktif çamur modellenmesinden, çok bileşenli aktif çamur modellenmesine geçilmesi uygun bulunmuştur. Yapılan birçok araştırma kapsamında aktif çamur modellenmesinde çıkış suyu kalitesinin ve sistemde oluşacak çamurun giriş atıksu karakterizasyonuna önemli ölçüde bağlı olduğu ve bu nedenle de modelleme kapsamında sadece iki parametreden ziyade çok bileşenli aktif çamur modellenmesinin gerekliliği bir çok kere ortaya konulmuştur (Orhon vd., 2008).

KOİ bileşenleri

Çok bileşenli aktif çamur modellenmesinde, atıksulardaki besi maddeleri KOİ cinsinden bileşenlerine ayrılmış şekilde tanımlanmaktadır. Bu anlamda toplam giriş atıksu KOİ'si biyolojik olarak ayrışabilen KOİ, C_{S1} ve inert KOİ, C_{I1} olmak üzere ikiye ayrılabilir. İnert KOİ ise kendi içinde, çözülmüş, S_{I1} ve partiküler inert, X_{I1} olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çözülmüş inert KOİ, reaktördeki biyokimyasal reaksiyonlara girmeden sistemden çıkarken, partiküler inert KOİ aktif çamur bünyesine alınır ve birikime uğrar ve fazla çamur olarak sistemden atılır. Biyolojik olarak ayrışabilen KOİ, C_{S1} ise

kendi içinde kolay ayrışabilen KOİ, S_{S1} ve yavaş ayrışabilen KOİ, X_{S1} olarak tanımlanmıştır (Dold ve Marais, 1986). Önerilen bu yaklaşımda partiküler olarak tanımlanmış olan biyolojik olarak yavaş ayrışabilen kısım da yine kendi içinde, partikül boyutuna bağlı olarak çözünmüş yapıdan (S_{H1}) büyük partiküler organik yapıya (X_{S1}) kadar değişen bileşenlerden oluşmuştur. Bu bileşenlerde temel özellik hidroliz hızlarının farklı olmasıdır. Buna ilaveten aktif çamur sistemlerinin tasarımında, sistem çıkış konsantrasyonlarının ve çamur oluşumunun hesabında da göz önüne alınması gereken bir diğer bileşen de, biyolojik arıtma esnasında biyokütle tarafından sistemde üretilen çözünmüş yapıdaki, S_{P1} ve partiküler yapıdaki, X_{P1} metabolik ürünlerdir.

Biyokütle bileşenleri

Fazla çamur olarak sistemden atılacak olan çamur akımındaki bileşenler, aktif biyokütle, X_H başta olmak üzere, eğer biyolojik giderimi için gerekli olan hidrolik bekleme süresi sağlanmaz ise, yavaş ayrışan partiküler KOİ, X_S , partiküler inert KOİ, X_I ve partiküler inert metabolik ürünler, X_P şeklinde dört ana bileşenden oluşmaktadır. Aktif çamur modellenmesinde, genelde seçilen hidrolik bekleme süresi ile X_S 'in sistemde giderimi için gereken yeterli zaman sağlanmalıdır. Bu nedenle de aktif çamur sistemlerinde bu parametrenin tamamıyla giderimi beklendiğinden fazla çamur bileşenleri açısından bakıldığında bu parametrenin önemli bir rolünün olmadığı düşünülebilmektedir. Fakat bu parametrenin tam olarak gideriminin sağlanamadığı sistemlerde bu parametrenin de çamur oluşumunda önemli bir bileşeni oluşturacağı gerçeği unutulmamalıdır.

İçsel solunum katsayısı

Çok bileşenli aktif çamur modellemesinde, geleneksel sistemden farklı olarak, biyokütle heterotrofik biyokütle olarak tanımlanmakta ve içsel solunum katsayısına bağlı olarak azalması aşağıdaki birinci dereceden bağıntıyla hesaplanmaktadır.

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_H X_H \quad (2)$$

Burada,
 b_H , içsel solunum katsayısı [gün^{-1}]

X_H , toplam heterotrofik biyokütle [mg hücre KOİ/L] olarak verilmiştir.

Bu bağlantıdan da görüldüğü üzere, biyokütle azalması, doğrudan içsel solunuma bağlı olarak, aktif biyokütle miktarındaki azalma olarak tanımlanmaktadır (Marais ve Ekama, 1976; Warner vd., 1986).

Geleneksel ve çok bileşenli sistemler için tanımlanmış olan içsel solunum katsayıları, k_d ve b_H arasındaki ilişki aşağıda verilen denklemle gösterilebilir. Fakat verilen bu denklemde içsel solunum mekanizmaları arasındaki fark sadece biyokütle üzerinden değerlendirilmiştir. Buna ilave olarak bu denklem kapsamında ele alınmamış olan fakat partiküler yapıdaki diğer bileşenleri de etkileyebilecek faktörlerin de bulunduğu ve gözardı edilmemesi gerekliliği vurgulanmalıdır. Biyokütle miktarında meydana gelen azalma genelde partiküler yapıda organik ürün oluşumu (X_P) ile ilişkilendirilmiştir. Bu bağlamda, partiküler yapıda metabolik ürün oluşumu aşağıdaki denklem ile verilebilir;

$$\frac{dX_P}{dt} = -f_{EX} b_H X_H \quad (3)$$

Burada, f_{EX} biyokütle ölümü sonucunda ortaya çıkan partiküler yapıdaki inert KOİ'nin fraksiyonudur. Bu oran atıksuyun yapısına bağlı olarak değişebileceği için her atıksu için deneysel olarak belirlenmesi gerekir. Evsel atıksular için literatürde bu oran 0.2 olarak belirlenmiştir (Orhon vd., 2008).

Bir sistemdeki toplam biyokütlerdeki azalma, aktif biyokütlenin içsel solunum nedeniyle azalması ve partiküler yapıdaki inert metabolik ürünlerin oluşum hızının toplamına eşittir.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_H}{dt} + \frac{dX_P}{dt} \quad (4)$$

Partiküler yapıdaki metabolik ürünlerin oluşumu aşağıdaki denklem ile tanımlanabilir;

$$\frac{dX_P}{dt} = -f_{EX} \frac{dX_H}{dt} \quad (5)$$

Bunun sonucunda;

$$\frac{dX}{dt} = (1 - f_{EX}) \frac{dX_H}{dt} \quad (6)$$

ve

$$-k_d X = (1 - f_{EX})(-b_H X_H) \quad (7)$$

$$k_d = (1 - f_{EX}) \frac{X_H}{X} b_H \quad (8)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Bu bağıntıdan da görüldüğü üzere, k_d değeri sabit bir değer değildir ve aktif biyokütlenin toplam biyokütleyle oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu bağıntıda sistemde çamur oluşumunda etkili olacak, partiküler inert KOİ, partiküler yapıdaki inert KOİ, X_I ve aktif çamur sisteminin bekletme süresine bağlı olarak sistemde birikebilecek yavaş ayrışan partiküler KOİ, X_S bileşenleri hesaba katılmamıştır. Bu bileşenlerin önemli miktarlarda olduğu durumlarda, bunların da çamur oluşumlarında hesaba katılması gerekliliği vurgulanmalıdır.

Genel kavramlar

Dönüşüm oranı

Dönüşüm oranı kavramı aktif çamur sistemlerinde oluşan biyokütle ile çoğalma prosesinde kullanılan besi maddesi arasındaki sayısal dengeyi yansıtan önemli kavramlardan biridir.

Gerçek dönüşüm oranı (Y), birim besi maddesi kullanımı başına sistemde üretilen biyokütle miktarı olarak tanımlanmıştır. Gerçek dönüşüm oranı çamur yaşına bağlı olarak değişmez ve sabit bir değere sahiptir. Aktif çamur sistemlerinde hiçbir zaman gerçek dönüşüm oranı ile belirlenen miktarda biyokütle oluşumu gözlenmemektedir. Gözlenen dönüşüm oranı, içsel solunumun çoğalmaya olan etkisi sonucunda azalmaktadır ve net dönüşüm oranı (Y_N) olarak adlandırılmaktadır. Bu oran sabit bir oran olmayıp, çamur yaşına bağlı olarak ters orantılı şekilde değişen önemli bir tasarım parametresidir. Aktif çamur sistemlerindeki heterotrofik mikroorganizmaların çoğalması için, gerçek dönüşüm oranı ve net dönüşüm oranı kavramları Y_H ve Y_{NH} şeklinde tanımlanmıştır.

Geleneksel modelleme yaklaşımı çerçevesinde, heterotrofik net dönüşüm oranının çamur yaşına ve içsel solunum hızına bağlı olarak değişimi aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + k_d \theta_X} \quad (9)$$

Aktif çamur sistemlerinde oluşan çamur miktarı (P_{XT}) net dönüşüm oranının bir fonksiyonudur,

$$P_{XT} = f(Y_{NH}) \quad (10)$$

Sistemde oluşacak olan çamur miktarı (P_{XT}) aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir [kg UAKM/gün].

$$P_{XT} = Q Y_{NH} C_S \quad (11)$$

Burada Q , aktif çamur sistemine gelen atıksuyun debisidir [$m^3/gün$]. Oluşan çamur miktarı UAKM cinsinden ifade edilmekte olup AKM birimine çevirmek için deneysel olarak belirlenmiş katsayılar ile çarpılarak dönüşüm yapılabilmektedir. Bu oran literatürde evsel atıksular için 0.6-0.9 [UAKM/AKM] aralığında tanımlanmıştır (Okutman Taş vd., 2009). Bu oran söz konusu atıksu için ayrıca deneysel olarak da belirlenmelidir.

Benzer şekilde sistemde oluşacak çamur miktarı birim debi başına oluşacak olan çamur miktarı (p_{XT}) olarak da aşağıdaki eşitlik ile verilebilir [kg UAKM/L].

$$P_{XT} = \frac{P_{XT}}{Q} = Y_{NH} C_S \quad (12)$$

Bu eşitlik kullanılarak biyolojik olarak ayrışabilen birim atıksu debisi başına oluşacak çamur miktarının net dönüşüm oranına eşit olduğu ifadesi çıkarılabilmektedir.

$$\frac{P_{XT}}{C_S} = \frac{P_{XT}}{Q C_S} = Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + k_d \theta_X} \quad (13)$$

fik net dönüşüm oranı;

$$Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + b_H \theta_X} \quad (14)$$

şeklinde belirlenebilmektedir.

Çok bileşenli model yaklaşımında, sistemde oluşacak toplam çamur miktarı (P_{XT}), sistemde yavaş ayrışan partiküler bileşenlerin (X_S) giderimine uygun hidrolik bekletme süresi olduğu kabulü ile aşağıdaki eşitlikler yardımıyla belirlenebilmektedir.

$$P_{XT} = P_{XH} + P_{XP} + P_{XI} \quad (15)$$

Burada, heterotrofik biyokütleden oluşacak çamur miktarı, P_{XH} sistemdeki biyokütle konsantrasyonunun ($X_H=Y_{NH} \cdot C_S$) [kg hücre KOİ/gün] atıksu debisi ile çarpılması sonucunda belirlenebilmektedir.

$$P_{XH} = Q \cdot Y_{NH} \cdot C_S \quad (16)$$

Aktif çamur sisteminde atıksu arıtımı esnasında oluşacak partiküler yapıda inert metabolik ürünlerden kaynaklanacak çamur miktarı;

$$P_{XP} = Q \cdot Y_{NH} \cdot C_S \cdot f_{EX} \cdot b_H \cdot \theta_X \quad (17)$$

Toplam heterotrofik biyokütleden oluşacak çamur miktarı ve partiküler yapıda inert metabolik ürünlerden kaynaklanacak çamur miktarı;

$$P_{XH} + P_{XP} = Q \cdot Y_{NH} \cdot C_S (1 + f_{EX} \cdot b_H \cdot \theta_X) \quad (18)$$

şeklindedir.

Sistemde birikecek olan partiküler inert yapıdaki çamur miktarı ise aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.

$$P_{XI} = Q \cdot X_I \quad (19)$$

Atıksudaki partiküler yapıdaki inert bileşenlerin konsantrasyonu, X_I

$$X_I = \frac{f_{XI}}{f_S} \cdot C_S \quad (20)$$

Şeklindedir. Burada, f_{XI} atıksudaki partiküler inert yapıdaki bileşenlerin oranı ($f_{XI}=X_I/C_T$), f_S ise atıksudaki biyolojik olarak parçalanabilen kısmın toplam atıksuya oranını göstermektedir ($f_S=C_S/C_T$).

Bu eşitliklerin toplamında sistemdeki toplam üretilen çamur miktarı;

$$P_{XH} + P_{XP} + P_{XI} = Q \cdot Y_{NH} \cdot C_S (1 + f_{EX} \cdot b_H \cdot \theta_X) + Q \cdot \frac{f_{XI}}{f_S} \cdot C_S \quad (21)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Aktif çamur sistemlerinde oluşan toplam çamur miktarı aynı zamanda toplam çamur dönüşüm oranı (Y_N) adı altında dizayn aşamasında faydalı olabilecek yeni bir parametre ile de tanımlanabilir.

$$Y_N = Y_{NH} (1 + f_{EX} \cdot b_H \cdot \theta_X) + \frac{f_{XI}}{f_S} = \frac{P_{XT}}{Q \cdot C_S} \quad (22)$$

Geleneksel modelleme yaklaşımı ile çok bileşenli modelleme yaklaşımı çerçevesinde kullanılan içsel solunum hızı katsayılarına da bağlı olarak hesaplanan çamur miktarlarının arasındaki farkları belirlemek üzere aşağıda bir örnek verilmiştir.

Örnek

1) Aktif çamur sisteminde birim biyolojik çamur üretiminin (P_{XT}), geleneksel sistem için (k_d) ve çok bileşenli dizayn yaklaşımını kullanarak içsel solunum hızı (b_H) için çamur yaşına bağlı olarak değişimini karşılaştırınız.

2) Çok bileşenli dizayn yaklaşımına göre aynı çamur oluşum miktarını verecek olan, b_H ve çamur yaşına bağlı olarak değişen bir k_d tanımlayınız.

Dizayn verileri

$$C_{T1} = 500 \text{ mg/l}$$

$$C_{S1} = 400 \text{ mg/l}$$

$$S_{I1} = 40 \text{ mg/l}$$

$$X_{I1} = 60 \text{ mg/l}$$

$$Q = 100 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$Y_H = 0.60 \text{ g hücre KOİ/g KOİ (0.422 g UAKM/g KOİ)}$$

$$b_H = 0.2 \text{ gün}^{-1}$$

$$k_d = 0.05 \text{ gün}^{-1}$$

1) Geleneksel aktif çamur modelinde;

Net dönüşüm oranı;

$$Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + k_d \theta_X} = \frac{0.42}{1 + 0.05 \theta_X} \quad (23)$$

şeklindedir.

Bu ifadeye göre Y_{NH} 'ın geleneksel model yaklaşımı (k_d) için hesaplanmış θ_X 'e bağlı olarak değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Örneğin; $\theta_X = 5$ gün için $Y_{NH} = 0.338$ g UAKM/g KOİ (=0.48 g hücre KOİ/g KOİ) ve $\theta_X = 20$ gün için $Y_{NH} = 0.211$ g UAKM/g KOİ (=0.3 g hücre KOİ/g KOİ) olarak hesaplanmıştır.

Geleneksel modelleme çerçevesinde, sistemde oluşacak olan toplam biyolojik çamur;

$$P_{XT} = Q \cdot Y_{NH} \cdot C_S \quad (24)$$

şeklindedir. Bu ifadeye göre P_{XT} 'nin geleneksel model yaklaşımı için hesaplanmış θ_X 'e bağlı olarak değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Örneğin; $\theta_X = 5$ gün için $P_{XT} = 19.2$ kg KOİ/gün (=13.52 kg UAKM/gün) ve $\theta_X = 20$ gün için $P_{XT} = 12$ kg KOİ/gün (=8.45 kg UAKM/gün) olarak hesaplanmıştır.

Çok bileşenli aktif çamur modelinde;
Net dönüşüm oranı;

$$Y_{NH} = \frac{Y_H}{1 + b_H \theta_X} = \frac{0.60}{1 + 0.2 \theta_X} \quad (25)$$

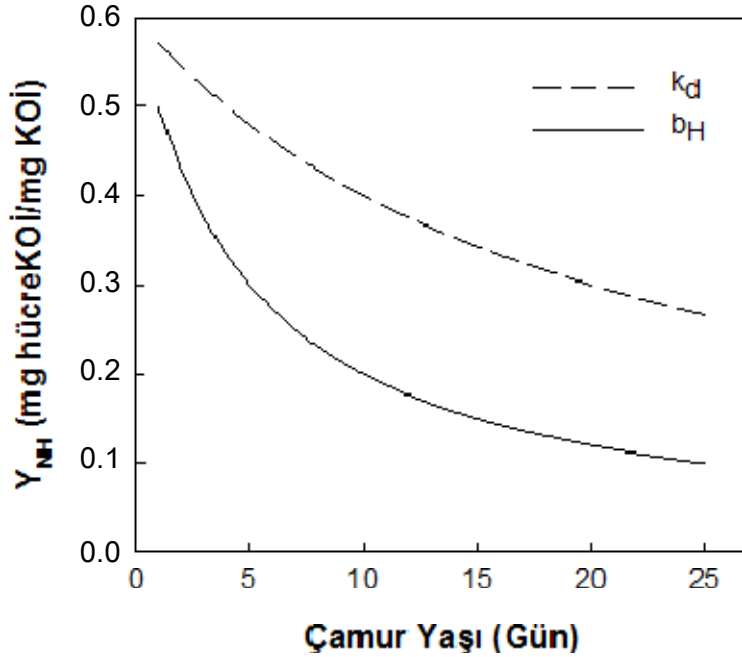
şeklindedir. Bu ifadeye göre Y_{NH} 'ın geleneksel model yaklaşımı (b_H) için hesaplanmış θ_X 'e bağlı olarak değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Örneğin; $\theta_X = 5$ gün için $Y_{NH} = 0.3$ g hücre KOİ/g KOİ ve $\theta_X = 20$ gün için $Y_{NH} = 0.12$ g hücre KOİ/g KOİ olarak hesaplanmıştır.

Çok bileşenli aktif çamur modellemesi çerçevesinde sistemdeki toplam biyolojik çamur oluşumu;

$$P_{XT} = P_{XH} + P_{XP} + P_{XI} \quad (26)$$

şeklindedir. Bu ifadeye göre P_{XT} 'nin çok bileşenli model yaklaşımı için hesaplanmış θ_X 'e bağlı olarak değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Örneğin; $\theta_X = 5$ gün için $P_{XT} = 20.4$ kg KOİ/gün ve $\theta_X = 20$ gün için $P_{XT} = 14.6$ kg KOİ/gün olarak hesaplanmıştır.

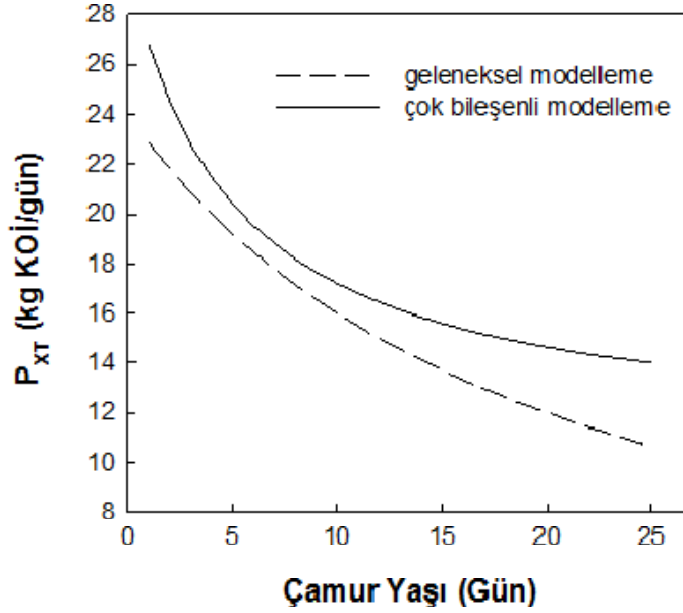
Çamur yaşına bağlı olarak geleneksel aktif çamur modeli ve çok bileşenli aktif çamur modeli



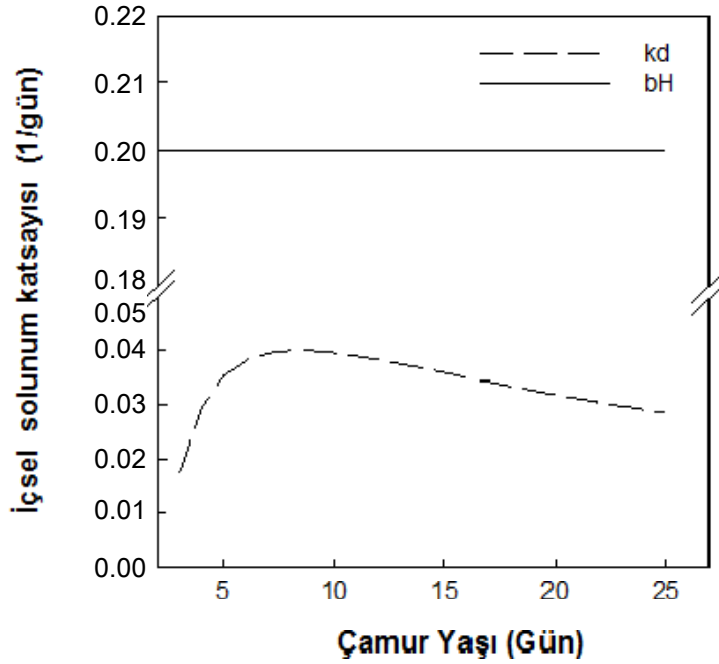
Şekil 1. Y_{NH} 'ın geleneksel model yaklaşımı (k_d) ve çok bileşenli model yaklaşımı (b_H) için hesaplanmış θ_X 'e bağlı olarak değişimi

ile hesaplanan çamur üretimleri Şekil 2’de verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü üzere, aktif çamur sistemlerinde geleneksel yaklaşım kullanılarak hesaplanan çamur miktarı, çok bileşenli yaklaşım kullanılarak hesaplanan çamur miktarından daha az olarak belirlenmiştir.

2) Çok bileşenli dizayn yaklaşımına göre aynı çamur oluşum miktarını verecek olan k_d değeri Şekil 3’te verilmiştir. Bu hesaplamalar kapsamında çok bileşenli aktif çamur modellemesinin sonucunda hesaplanan çamur miktarının, geleneksel modelleme ile hesaplandığında aynı



Şekil 2. Geleneksel aktif çamur modeli ve çok bileşenli aktif çamur modeli ile hesaplanan çamur üretimleri çamur yaşına bağlı olarak değişimi



Şekil 3. Çok bileşenli dizayn yaklaşımına göre aynı çamur oluşum miktarını verecek olan k_d değerinin çamur yaşına bağlı olarak değişimi

çamur yaşları için hangi k_d değerine tekabül ettiği belirlenmiştir.

Bu ifadeye göre, P_{XT} 'nin çok bileşenli model yaklaşımı için hesaplanmış $\theta_x = 5$ gün için değeri 20.4 kg KOİ/gün ve $\theta_x = 20$ gün için 14.6 kg KOİ/gün değerleri kullanılmıştır. Bu değerler, aşağıdaki eşitlikte P_{XT} yerine konulmuş ve burada gereken k_d değeri belirlenmiştir. Örneğin; $\theta_x = 5$ gün için $k_d = 0.035 \text{ gün}^{-1}$ ve $\theta_x = 20$ gün için $k_d = 0.032 \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

$$P_{XT} = QY_{NH}C_S = QC_S \frac{Y_H}{1 + k_d\theta_x} \quad (27)$$

$$P_{XT} = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 400 \frac{0.42}{1 + k_d\theta_x}$$

Sonuçlar

Geleneksel aktif çamur modellemesinde, sistemde oluşan bütün çamur için bir içsel solunum katsayısı verilmekte ve bunun üzerinden çamur azalması hesaplanmakta ve dolayısıyla da çamur oluşumu belirlenmektedir. Buna karşılık çok bileşenli aktif çamur modellenmesinde ise çamurun bileşenleri tanımlanabilmekte ve içsel solunum sadece heterotrofik biyokütle için hesaplanabilmektedir.

Bu nedenle geleneksel metodla elde edilen çamur üretim miktarı çok bileşenli aktif çamur modellenmesinden elde edilen çamur miktarından daha az olarak hesaplanmaktadır. Bu bağlamda eğer geleneksel aktif çamur modellemesi

kullanılarak çamur hesabı yapılacak ise, içsel solunum katsayısı (k_d) sabit alınmayıp aktif biyokütleyle bağlı bir değişken olarak ele alınmalıdır.

Kaynaklar

- Dold, P.L. ve Marais, G.v.R., (1986). Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC Task Group, *Water Science and Technology*, **18**, 63-89.
- Henze, M. ve Loosdrecht, M.C.M., (1999). Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation, *Water Science and Technology*, **39**, 107-117.
- Marais, G.v.R. ve Ekama, G.A., (1976) The activated sludge process, Part I-Steady state behavior, *Water SA*, **2**, 163-200.
- Okutman Taş, D., Karahan, O., Insel, G., Ovez, S., Orhon, D. ve Spanjers, H., (2009). Biodegradability and denitrification potential of settleable chemical oxygen demand in domestic wastewater, *Water Environment Research*, **81**, 715-727.
- Orhon, D. ve Artan, N., (1994). *Modelling of activated sludge systems*, Technomic Publishing Co., Lancaster PA.
- Orhon, D., Germirli Babuna, F. ve Karahan, O., (2008). *Industrial wastewater treatment by activated sludge treatment*, IWA Publishing.
- Porges, N., Jasewicz, L. ve Hoover, S.R., (1953). A microbiological process report. Aerobic treatment of dairy waste, *Journal of Applied Microbiology*, **1**, 262-270.
- Warner, A.P.C., Ekama, G.A. ve Marais, G.V.R. (1986). The activated sludge process-IV: application of the general kinetic model to anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge, *Water Research*, **20**, 943-958.