

Endokrin bozucu dimetil fitalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/Fenton prosesleri ile arıtımı

Burçin COŞKUN*, Tuğba ÖLMEZ HANCI, Işık KABDAŞLI, Olcay TÜNEY

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

Özet

Fitalik asit esterleri (fitalatlar) endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve Dünya genelinde yıllık üretim miktarları 2.7 milyon ton gibi yüksek değerlere ulaşan, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu çalışmada konvansiyonel yöntemlerle istenilen düzeyde arıtılmayan fitalat benzeri kirleticilerin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanımı araştırılmış ve bu iki prosesin verimleri ana madde ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK prosesinin optimizasyonu "Cevap Yüzey Yöntemi" metodolojisi kullanılarak, EK/Fenton prosesinin optimizasyonu ise geleneksel optimizasyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. EK/Fenton prosesi ile yürütülen çalışmalarda, 100 mg/L DMF sulu çözeltisi için optimum koşullar 22.5 mA/cm² akım yoğunluğu, 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu, başlangıç pH'sı 2 ve H₂O₂ dozajı 40 mM olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %100 DMF ve %90 TOK giderimi elde edilmiştir. EK prosesi için ise farklı giriş DMF konsantrasyonları (20-100 mg/L) için optimum işletme koşulları cevap yüzey yöntemi ile belirlenmiştir. 100 mg/L DMF sulu çözeltisi için optimum koşullar 13.5 mA/cm² akım yoğunluğu, 1250 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sı 6 olarak belirlenmiş ve bu koşullarda 120 dakika sonunda %95 DMF ve %7 TOK giderimleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dimetil fitalat, endokrin bozucu maddeler, elektrokoagülasyon prosesi, elektrokoagülasyon/Fenton prosesi, cevap yüzey yöntemi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Burçin COŞKUN. coskunbur@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 87.

Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihleri arasında Tekirdağ'da düzenlenen Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulan bildiriler arasından, İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 21.11.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 28.11.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Coşkun, B., Ölmez Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tüney, O., (2011) 'Endokrin bozucu dimetil fitalatın elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/Fenton prosesleri ile arıtımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 3-12" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Treatment of endocrine disrupter dimethyl phthalate by electrocoagulation/Fenton processes

Extended abstract

Phthalic acid esters (phthalates) are frequently used as plasticizers for cellulosic and vinyl ester resins, but also in ceramic, paper, cosmetic, ink and paint industries. Phthalates are readily adsorbed through the skin and have negative impacts on human health and fertility. They have been detected in surface and groundwater in the ng/L-mg/L concentration range and associated with birth defects, organ damage, infertility, as well as testicular cancer, and are also known to be among the major endocrine disrupting compounds. 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 phthalates in diverse environmental samples. 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 advanced treatment technologies such as electrocoagulation (EC) and electrocoagulation/Fenton (EC/Fenton) processes. EC offers high removal efficiencies in compact reactors with simple equipments for control and operation of the process. In an EC reactor, the coagulant is generated in the reaction solution from a sacrificial electrode (e.g. iron, aluminum) leading to the in-situ formation of the respective metal hydroxides. A complex and yet not deeply understood reaction mechanism is thought to be involved in the EC process featuring a complex scheme of coagulation, particle entrapment, adsorption, absorption, flotation and redox reactions. In EC/Fenton process, strong oxidizing hydroxyl radicals (HO^\bullet) are generated in the solution by the well-known Fenton's reaction between H_2O_2 and electrochemically generated Fe^{2+} ions from sacrificial iron anodes. HO^\bullet is one of the most reactive free radical (oxidation potential: + 2.8 eV) and can indiscriminately degrade organic compounds. The number of parameter involved in the design and operation of the EC and EC/Fenton processes is relatively high and thus an efficient design and operation of the processes call for a detailed and careful evaluation and optimization.

The main targets of the present study were: to assess the performance of EC and EC/Fenton processes in the treatment of aqueous solution of DMP selected as a model phthalate and to determine the most appropriate operating conditions for maximizing the processes performances. In this study, classical optimization method (a single-factor-at-a-time approach) and Central Composite Design (CCD) Response Surface Methodology (RSM) were used to optimize the treatment of aqueous DMP by EC and EC/Fenton with stainless steel electrodes, respectively. The effects of the key process variables such as initial DMP concentration (DMP_o), current density (J_c), electrolyte concentration (NaCl) and treatment time (t_r) and H_2O_2 dosage on DMP and total organic carbon (TOC) removals were evaluated.

According to the second-order polynomial regression models, established for EC process by CCD-RSM, DMP and TOC removal efficiencies were affected by the process variables in the following decreasing order; $J_c > t_r > DMP_o > NaCl$ (negative impact), $t_r > DMP_o$ (negative impact) $> J_c > NaCl$ (negative impact). Analysis of variance indicated that the experimental design models obtained for the EC treatment of aqueous DMP solutions in terms of the model pollutant and mineralization were statistically significant. For aqueous DMF concentration of 100 mg/L, current density of 13.5 mA/cm², electrolyte concentration of 1250 mg/L NaCl and treatment time of 120 min were found to be as optimum conditions. At these conditions at the end of 120 minutes, 95% DMP and 7% TOC removals were obtained. The results of the present study also clearly indicated that the EC/Fenton process run with stainless steel electrodes is an effective treatment application for DMP destruction as well as mineralization. The optimum operational conditions for the EC/Fenton process were determined as follows: initial pH of 2.0, current density of 22 mA/cm², an electrolyte concentration of 1500 mg/L NaCl, and H_2O_2 dosage of 40 mM for the treatment of aqueous DMP (100 mg/L). Under these conditions at the treatment time of 120 minutes 94% DMP and 71% TOC removal were obtained.

Keywords: Dimethyl phthalate, endocrine disruptive substances, electrocoagulation process, electrocoagulation/Fenton process, response surface methodology.

Giriş

Dünyada yaygın bir şekilde kağıt ve karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun ve boya üretimi gibi çok çeşitli endüstriyel sektörlerde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılan fitalatlar kanserojen ve endokrin bozucu kimyasallar listesinde yer almaktadırlar. Endüstride kullanılma amacı esneklik özelliğini arttırmak olan fitalatların kullanımda olan 60'dan fazla tipi bulunmaktadır. Yüksek moleküllü fitalat esterleri endüstrilerde %80 oranında yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fitalatlardan ise selülozikler, akrilikler ve üre-tanlar gibi vinil olmayan reçinelerde plastikleştirici olarak yararlanılmaktadır (Matsumoto vd., 2007). Düşük moleküllü fitalatlar kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, otomotiv, inşaat ve yapı malzemeleri, tıbbi torba, tüpler ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal olarak kullanılmaktadır. Fitalatların toksik özellik, kanserojen etki, endokrin bozucu etki ve birikme özellikleri bulunmaktadır. Fitalatlar insan ve çevre sağlığına verdikleri olumsuz etkiler nedeniyle öncelikli kirleticiler listesi kapsamında ele alınıp değerlendirilmektedirler. Canlı metabolizmalarında değişimlere sebep olan fitalatlar enzim sistemlerinden bazılarını bastırıcı etki yaparken bazı durumlarda enzim sistemlerinin daha fazla çalışmasına sebep olmaktadır (Venter, 2006). Fitalatlar aynı zamanda kanserojen etkiler göstermektedir (Venter, 2006). Toksik bakım-dan incelendiğinde düşük molekül ağırlıklı fitalat esterlerinin akut toksisite etkisi gösterdiği görülmektedir. Fitalik asit esterlerine çevrede bozunmaları nedeniyle hava, su ve toprakta oldukça sık rastlanabilmektedirler. Üretimleri ve kullanımları yaygın olan fitalatlar çevresel açıdan önem taşımaktadır. Fitalat içeren bileşikler üretilmeleri, taşınımları, ticari ve evsel her türlü kullanımları aşamalarında çevreye yayılmaktadır (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballos, 2003). İnsan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle dünya genelinde fitalatlar ile ilgili düzenlemeler yapılmıştır. Amerika Toksik Maddeleri Kontrol Kanunu'nda (The US Toxic Substance Control Act), Temiz Su Kanunu'nda (Clean Water Act), Güvenli İçme suyu Kanunu'nda (Safe Drinking

Water Act) fitalatların kullanımları, kısıtlamalar ve yasaklarla sınırlandırılmıştır. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Alman Federal Enstitüsü, Japon hükümeti, Zehirlilik Bilimsel Komitesi (The Scientific Committee on Toxicity), Ekotoksikite & Çevre (Ecotoxicity and the Environment), Avrupa Parlamentosu (European Parliament) ve Avrupa Birliği bünyesinde Avrupa Kimyasal Bürosu (The European Chemicals Bureau) gibi kurum ve kuruluşlar da fitalatların kullanım alanları ve kullanımları ile ilgili düzenlemeler yapmıştır.

Dünya genelinde geçerli olan bu yasal düzenlemeler ve kısıtlamalar çerçevesinde fitalatların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtma uygulamasına tabi tutulma ihtiyacı önem kazanmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerle istenilen düzeyde arıtılamayan fitalat benzeri kirleticilerin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanımı son yıllarda giderek daha fazla ilgi çekmektedir. EK prosesi, elektrotların kullanıldığı kimyasal bir pilin oluşumu esasına dayanan fiziksel ve kimyasal proseslerin bir arada yer aldığı arıtma yöntemidir. Elektrolitik pili oluşturan elektrotlardan biri anot diğeri katot olup; anotta oksidasyon meydana gelirken katotta redüksiyon gerçekleşmektedir. EK prosesinin içerdiği adımlar sıralanacak olursa ilk aşama elektrolitik oksidasyon sonucu elektrot koagülanlarının oluşumundan meydana gelmektedir. Bu adımı takip eden prosesler kirletici maddelerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması olarak sıralanabilmektedir. Son olarak stabilize olmuş floklar bir araya gelerek proses tamamlanmaktadır (Mollah vd., 2004). EK prosesinin başlıca avantajları, düşük ilk yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olması, koagülasyona nazaran az miktarda ve kolay stabil hale gelen metal hidroksit çamuru oluşturması, demir veya çelik elektrot kullanıldığında giderimin redoks reaksiyonları ile de meydana gelebilmesi, yerinde üretildiği için koagülan ilavesine ihtiyaç duyulmaması, oluşan flokların çok az miktarda bağlı su içermeleri ve kolay filtre edilebilmeleri, koloidal ve supra maddelerin gideriminde etkili olması ola-

rak sıralanabilmektedir. EK/Fenton prosesinde ortama ilave edilen hidrojen peroksit (H_2O_2) ile EK prosesi sırasında oluşan Fe(II) iyonları asidik koşullarda (pH 3 ± 0.2) reaksiyona girerek katalitik bozunma ile hidroksil radikalleri (HO^\bullet) oluşturmaktadır. EK/Fenton prosesinde, EK için sıralanan avantajların yanında Fenton prosesi ile ek olarak oluşturulan ve oksitleme potansiyeli oldukça yüksek olan hidroksil radikallerinin, kirleticilerin gideriminde kullanılması söz konusudur (Birgül ve Solmaz, 2007; Kabdaşlı vd., 2010). EK ve EK/Fenton proseslerinin organik kirleticilerin gideriminde kullanılması sırasında, proses performansının maksimize edilmesi için reaksiyon koşullarının iyi belirlenmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir.

Geleneksel optimizasyon çalışmaları prosese etki eden bir faktörün değişiminin, diğer faktörler sabit tutularak belirlenmesi yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar faktörler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte çok sayıda deneysel çalışma yapılmasını gerektirmektedir. “Cevap Yüzey Yöntemi” (CYY; Response Surface Methodology) kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir (Körbahtı, 2007). Bu yöntemde proses değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkisi ve aynı zamanda birbirleri ile etkileşimleri dikkate alınarak, oluşturulan deneysel planlama sonucu proses optimizasyonunu sağlanmaktadır. CYY kontrol edilebilir deneysel faktörler ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmakta ve proses performansı bağımlı çıktılar (cevap), prosese etki eden faktörler ise bağımsız değişkenler olarak tanımlanmaktadır (Myers ve Montgomery, 2002). Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde elde edilen çıktılar, aşağıda verilen ikinci derece polinomal denkleme uyarlanmaktadır. Bu denklemde Y elde edilen çıktıyı, X_i ve X_j prosese etki eden bağımsız faktörleri, b_0 sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} birinci derece lineer katsayıyı ve b_{ij} , ikinci derece etkileşim katsayısını göstermektedir. Daha sonra proses değişkenleri ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkinin doğruluğu, var-

yans analizi (ANOVA) yardımıyla istatistiksel olarak program tarafından incelenmektedir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i^2 + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_{j}^{i < j} b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

CYY kullanılarak proses optimizasyonu ise proses için tanımlanan bağımsız değişkenler ile oluşturulan deneysel planlama sonucu elde edilen bağımlı çıktılarının değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen dimetil fitalat (DMF) model kirleticinin gideriminde EK ve EK/Fenton proseslerinin kullanım potansiyelleri araştırılmasıdır. Gerçekleştirilen çalışmalarda EK ve EK/Fenton proseslerinin performansları ana madde ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK prosesinin optimizasyonu CYY metodolojisi kullanılarak, EK/Fenton prosesinin optimizasyonu ise geleneksel optimizasyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Deneysel Sigma-Aldrich marka dimetil fitalat (DMF; CAS: 131-11-3; $C_{10}H_{10}O_4$; 194.19 g/mol; Safiyet: $>99\%$) ve Merck marka hidrojen peroksit (H_2O_2 , ağırlıkça % 35'lik) kullanılmıştır. Deneysel kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ölçümlerinde kullanılan asetonitril (Merck) HPLC saflığındadır. pH ayarlamaları için kullanılan NaOH (Fluka) ve H_2SO_4 (Fluka) çözeltileri ve kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Elektrokoagülasyon, elektrokoagülasyon/Fenton deneylerinin yürütülüşü

Deneysel çalışmalarda akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı,

doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. EK ve EK/Fenton deneyleri 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülatörde yürütülmüştür. Bu reaktörde 6 adet monopolar paralel bağlı paslanmaz çelik (316) elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Her bir elektrodun aktif yüzey alanı 38.5 cm² olan her bir elektrot 11.9 cm uzunluğunda ve 1.02 cm çapındadır. EK ve EK/Fenton deneylerinde DMF çalışma çözeltileri istenilen başlangıç pH'sı ayarlandıktan ve çalışılacak elektrolit numunelere ilave edildikten sonra reaktöre konulmuştur. EK/Fenton prosesi deneysel çalışmalarında ise pH ayarlamasını ve elektrolit ilavesini takiben, H₂O₂ istenilen başlangıç konsantrasyonlarında çalışma çözeltilerine ilave edildiği anda güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra deney başlatılmıştır. EK ve EK/Fenton prosesi denemeleri sonunda deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde (%5'lik nitrik asit) 2 ile 5 dakika bekletilmiştir. Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve numuneler DMF ve TOK analizleri öncesinde Sartorius AG marka 0.45 µm'lik selüloz asetat filtreden süzülümüştür. DMF ölçümleri için süzülen numunelerin pH'ları 6.0 değerine ayarlanmıştır.

Deneysel çalışmanın planlanması

EK/Fenton deneysel çalışmalarında 100 mg/L DMF içeren sentetik çözeltiler kullanılmıştır. EK/Fenton prosesinin uygulama esaslarının ve optimum işletme koşullarının (H₂O₂ dozajı) belirlenmesi amacıyla geleneksel optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. EK/Fenton deneysel çalışmaları daha önceki araştırmalarda optimum akım yoğunluğu olarak belirlenen 22 mA/cm² de (Kabdaşlı vd., 2009), 1500 mg/L NaCl elektrolit konsantrasyonunda ve pH 2'de yürütülmüştür (Kabdaşlı vd., 2009). Optimum H₂O₂ dozajının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda 0-40 mM H₂O₂ konsantrasyon aralığı kullanılmıştır.

DMF'in EK prosesi ile arıtılabilirliğinin CYY kullanılarak optimizasyonunda, EK prosesinin verimini etkileyen başlıca faktörler dikkate alınarak, prosesin bağımsız değişkenleri olarak akım yoğunluğu (X₁, J_c), başlangıç DMF konsantrasyonu (X₂, DMF₀), reaksiyon süresi (X₃, t_r), elektrolit konsantrasyonu (X₄, NaCl), seçilmiştir. Proses bağımlı değişkenleri (çıktıları) olarak ise ana madde (DMF) ve organik karbon (TOK) giderim verimleri esas alınmıştır. Bağımsız değişkenlerin değer aralıkları yapılan ön arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak belirlenmiştir. Modelleme ve optimizasyon çalışmalarında kullanılan bağımsız değişkenler ve değer aralıkları Tablo 1'de verilmektedir. DMF'in EK prosesi ile arıtımının optimize edilmesi için Design Expert 7.1.5 programı tarafından oluşturulan modele hedeflenen giderim verimleri (çıktılar) belirtilmiş ve hedeflenen çıktılar doğrultusunda optimum proses koşulları farklı giriş DMF konsantrasyonları için belirlenmiştir.

Tablo 1. EK prosesinin deneysel tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler ve aralıkları

Bağımsız değişken	Birim	Bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış aralıkları				
		-2	-1	0	1	2
J _c (X ₁)	mA/cm ²	4.5	9.0	13.5	18.0	22.5
DMF ₀ (X ₂)	mg/L	20	40	60	80	100
t _r (X ₃)	dk.	60	90	120	150	180
NaCl (X ₄)	mg/L	750	1000	1250	1500	1750

Analitik prosedürler

Deneysel çalışmalarda pH ölçümleri için 0.001 duyarlıklı Orion marka ve 720A+ model pHmetre kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VCPN model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DMF ölçümlerinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Agilent 1100 Serisi, ABD) kullanılmıştır. Ölçümler Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) ve Nova-pack C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters) kullanılarak yapılmıştır. HPLC ölçümlerinde 1 mL/dk. akış hızında, asetonitril-distile su (40:60, v/v) çözeltisi mobil faz olarak kullanılmıştır. DMF'nin kantitatif analizi 220 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Elektrokoagülasyon prosesi

DMF'in EK prosesi ile gideriminin modellenmesi ve optimizasyonunda modelin ana madde (DMF) ve organik karbon bazında oluşturduğu deney setleri tamamlanmış ve deneylerden elde edilen sonuçlar (DMF ve TOK giderimi, %) modele girilmiştir. Daha sonra modelce, bağımsız ve bağımlı değişkenler arasında ampirik bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki ikinci derece polinom eşitlikleri ile ifade edilmiştir. 2. dereceden bu eşitlikler, hem kodlanmış hem de gerçek değişkenler cinsinden model tarafından verilmiştir (Denklem 2 ve 3). Bu eşitliklerden DMF ve TOK giderimini olumlu ve olumsuz yönde etkileyen bağımsız değişkenlerin neler olduğu anlaşılabilir. Denklem 2 ve 3 incelendiğinde, EK prosesi ile DMF arıtımında ana madde (DMF) ve TOK giderim verimlerini etkileyen proses değişkenleri sırası ile $J_c > t_r > DMF_o > NaCl$ (negatif etki) ve $t_r > DMF_o$ (negatif etki) $> J_c > NaCl$ (negatif etki) olarak bulunmuştur.

$$DMF \text{ Giderimi (\%)} = 77 + 14.04 \times X_1 + 7.54 \times X_2 + 11.96 \times X_3 - 2.29 \times X_4 - 5.56 \times X_1 \times X_2 + 0.31 \times X_1 \times X_3 + 3.19 \times X_1 \times X_4 - 3.44 \times X_2 \times X_3 - 0.062 \times X_2 \times X_4 + 1.31 \times X_3 \times X_4 - 5.26 \times X_1^2 + 0.74 \times X_2^2 - 0.26 \times X_3^2 - 0.26 \times X_4^2 \quad (2)$$

$$TOK \text{ Giderimi (\%)} = +5.00 + 1.61 \times X_1 - 2.93 \times X_2 + 3.35 \times X_3 - 0.18 \times X_4 + 4.52 \times X_1 \times X_2 + 3.11 \times X_1 \times X_3 - 0.86 \times X_1 \times X_4 + 1.02 \times X_2 \times X_3 - 3.27 \times X_2 \times X_4 + 0.14 \times X_3 \times X_4 + 1.14 \times X_1^2 + 2.54 \times X_2^2 + 1.54 \times X_3^2 + 0.79 \times X_4^2 \quad (3)$$

Oluşturulan modellerin kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) kullanılarak araştırılabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). Varyans analizinde, bir ya da daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bir veya daha fazla bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılır ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde (%95, %99 gibi) anlamlı (önemli) olup olmadığı test edilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). Varyans analizi için, kareler toplamlarına ek olarak, serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. F (Fisher) değeri ise, istatistiksel olarak, faktörlerin (değişkenlerin) de-

ğişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse, değişkenler (faktörler) değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyorlar demektir (Liu ve Chiou, 2005). DMF ve TOK giderimi (%) için oluşturulan modellerin yeterliliğini test etmek amacıyla yapılan varyans analizine ait sonuçlar Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. DMF'in EK Prosesi ile gideriminde DMF ve TOK giderimleri (%) için oluşturulan modellerin varyans analizi sonuçları

	F-değeri	P>F	Yeterli hassasiyet	R ²
DMF giderimi (%)	8.99	0.0004	10.986	0.9196
TOK giderimi (%)	5.12	0.0049	8.490	0.8669

P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdir. P>F değerleri 0.05'ten küçük ise, modelin anlamlı olduğunu, 0.1 değerinden büyük olması ise anlamsız olduğunu belirtmektedir (Körbahtı, 2007). Tablo 2 incelendiğinde, model tahminlerinin DMF ve TOK giderimini modellemede son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. Yeterli hassasiyet değeri, modelin ikinci dereceden polinom denklemlerle deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif edebilmesi için uygundur (Körbahtı, 2007). DMF giderimine ait yeterli hassasiyet değeri 10.986 ve TOK giderimi için 8.490 olarak hesaplanmış olup, 4'den büyük olan bu değerler model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. İkinci dereceden polinom denklemlere uygunluk ise, regresyon katsayısı (R²) ile ifade edilmektedir. R² değerleri, bağımlı (cevap) değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür. R² değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve ne kadar 1'e yaklaşırsa, modelin kestirimi o kadar iyidir (Aleboye vd., 2008). R² değeri sırası ile DMF ve TOK giderimi için 0.9196 ve 0.8669 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, oluşturulan modellerin DMF giderimini (%) ve TOK giderimini (%) yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

İstenilen yanıtlar için, optimum deneysel koşulların belirlenmesi CYY'nin en önemli amaçlarından biridir. Modelin sunduğu optimum deneysel koşullar, yanıtların tümünü en yüksek verim için istenilen aralıkta veya en azından birini istenilen değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002). DMF model kirleticisinin EK prosesi ile gideriminin optimizasyonu farklı giriş DMF değerlerindeki (20-100 mg/L) çözeltiler için yürütülmüştür. EK prosesi ile DMF arıtımında ana madde ve TOK giderimlerinin optimizasyonu için program tarafından belirlenen optimum koşullar, bu koşullarda yürütülen validasyon deneylerine ait model tahminleri ve deneysel sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur. Optimum reaksiyon süresi için hesaplanan model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine yakın olup, bu durum DMF için oluşturulan model denklemlerinin ana madde ve TOK giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir.

EK/Fenton prosesi

EK/Fenton prosesi deneysel çalışmaları başlangıç pH'sı 2'de 22.5 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 1500 mg/L NaCl ilavesi ile yürütülen deneylerde elektrokoagülatöre H₂O₂ ilavesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda 0-40 mM aralığında H₂O₂ dozajlarında çalışılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen DMF (a) ve TOK (b) giderim verimleri Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1(a) ve (b) incelendiğinde, ortama H₂O₂ ilavesi ile gerçekleştirilen EK/Fenton uygulamalarında gerek DMF gerekse TOK giderim verimlerinde iyileşmenin olduğu görülmektedir. H₂O₂ ilavesiz EK uygulamasında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen %74'lük DMF giderimi ortama 20 mM H₂O₂ ilave edilmesi durumunda 20 dakikada elde edilmiş, reaksiyon süresinin 40 dakikaya uzatılması ile DMF giderimi %90 mertebelerine ulaşmıştır. Bununla birlikte H₂O₂ dozajının 30 ve 40 mM değerlerine yükseltilmesi ile DMF'nin tamamen giderimi için 15 dakikalık reaksiyon süresinin yeterli olduğu Şekil 1a'dan da görülmektedir. Benzer şekilde ortama H₂O₂ ilavesi, TOK giderim verimlerini artırıcı yönde etki etmektedir. H₂O₂ ilavesiz EK uygulamasında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %33 mertebelerinde TOK giderimi elde edilirken, 20 mM H₂O₂ dozajında yürütülen EK/Fenton de-

neyinde 60 dakika sonunda TOK giderimi %70 olarak bulunmaktadır (Şekil 1b). H₂O₂ dozajının 30, 40 mM değerine artırılması ile %90 mertebelerine varan mineralizasyon (TOK giderim) verimleri 30-40 dakika gibi kısa reaksiyon sürelerinde elde edilebilmektedir.

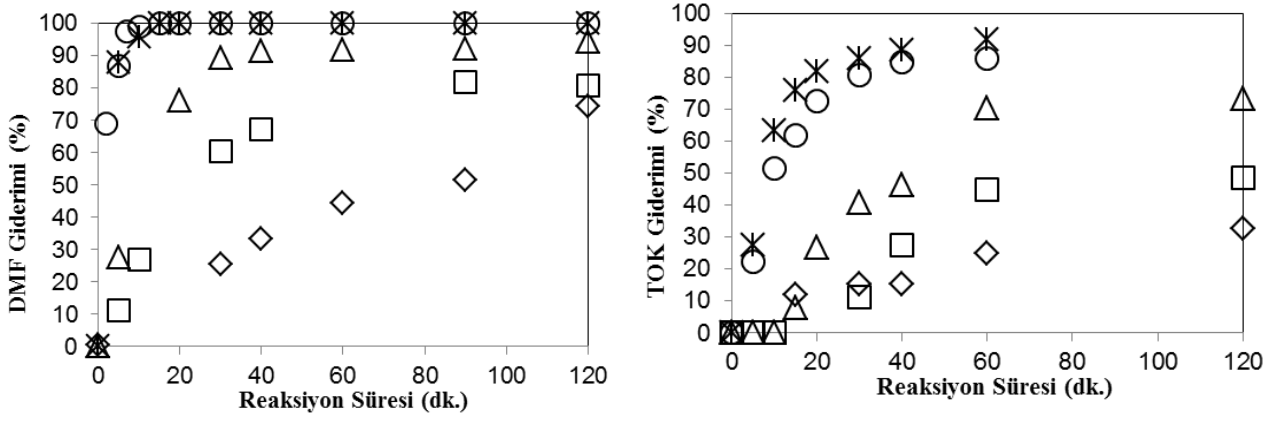
DMF'nin EK/Fenton prosesi ile arıtımında DMF gideriminin; görünür birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı tespit edilmiştir:

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

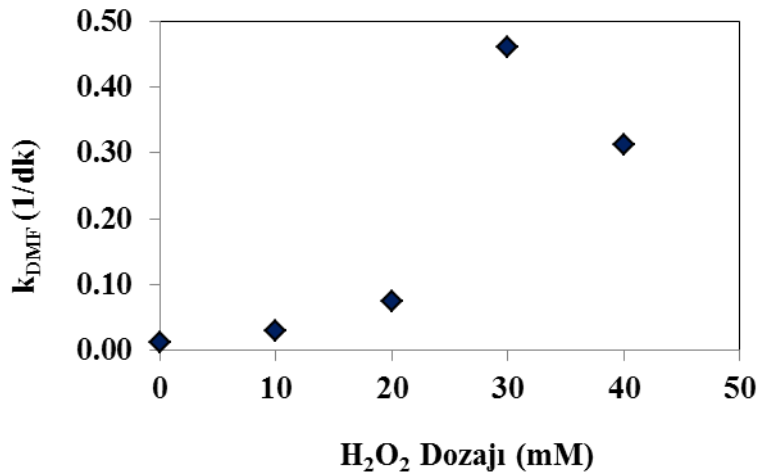
Burada k_{DMF} görünür birinci derece hız sabitini, [DMF] ise DMF molar konsantrasyonunu göstermektedir. H₂O₂ dozajının DMF giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı yürütülen EK/Fenton deneyleri sonucunda elde edilen k_{DMF} değerleri Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'de verilen reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan H₂O₂ dozajı birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (H₂O₂ = 30 mM) arttığı görülmektedir. DMF giderimi için elde edilen en yüksek hız sabiti 30 mM H₂O₂ konsantrasyonu için 0.4604 L/dk. olarak bulunmuş ve bu H₂O₂ dozajında yürütülen deneyde 10 dakikada DMF %99 oranında giderilmiştir. H₂O₂ dozajı 40 mM'a çıkarıldığında ise giderim hızlarında azalma meydana gelmiştir. H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinde giriş H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça, organik madde arıtım verimi yükselmekte, kritik bir H₂O₂ konsantrasyonundan sonra ise düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamdaki aşırı H₂O₂'in, hidroksil radikali tutma ve ortamdaki organik maddelerle hidroksil radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir (Buxton vd., 1988). EK/Fenton prosesi ile DMF gideriminin incelendiği bu çalışmada da ortamda aşırı bulunan H₂O₂'nin DMF giderimine inhibe edici etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte Şekil 1b'den de görüleceği üzere artan H₂O₂ dozajı, TOK gideriminde herhangi bir inhibisyona sebep olmamaktadır. Elde edilen sonuçlar ışığında EK/Fenton prosesi ile DMF arıtımında 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda DMF'nin tamamen giderildiği ve %90 mertebelerinde TOK gideriminin sağlandığı 40 mM H₂O₂ dozajının optimum olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 3. DMF'in EK prosesi ile arıtımında program tarafından belirlenen optimum koşullar (bağımsız değişken değerleri) ve bu koşullarda gerçekleştirilen deneylerde modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen DMF ve TOK giderimleri (%)

DMF ₀ (mg/L)	J _c (mA/cm ²)	NaCl (mg/L)	t _r (dk.)	DMF giderimi (%)		TOK giderimi (%)	
				Deneysel	Model	Deneysel	Model
20	13.5	1250	180	99±1	100	26±3	30
40	18.00	1500	150	99±1	100	18±2	19
60	13.50	1250	180	96±4	100	14±1	18
80	18.00	1000	150	98±2	95	30±3	26
80	18.00	1500	150	96±4	99	19±2	18
100	13.50	1250	120	87±4	95	7±1	9



Şekil 1. H₂O₂ dozajının EK/Fenton prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderim verimleri üzerine etkisi (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; pH₀ = 2) (H₂O₂ ilavesi: ◇ilavesiz, □10 mM, △ 20 mM, ○ 30 mM, * 40 mM)



Şekil 2. Farklı H₂O₂ dozajlarında DMF'nin EK/Fenton prosesi ile arıtımında elde edilen görünür birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; pH₀ = 2)

Değerlendirme ve öneriler

Gerçekleştirilen bu çalışmada fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen dimetil fitalat (DMF) model kirleticinin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve elektrokoagülasyon/Fenton (EK/Fenton) proseslerinin kullanım potansiyelleri araştırılmış ve bu iki prosesin verimleri ana madde (DMF) ve toplam organik madde (TOK) giderimleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki proses için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibidir:

- Fitalatlara örnek teşkil etmesi açısından seçilen DMF model kirleticisinin EK prosesi arıtımında başarılı olduğu ve Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak istatistiksel olarak anlamlı modeller ile prosesin modellenilebileceği elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir Doğrulama deneyleri göz önünde bulundurularak, CYY ile oluşturulan model denklemlerin, DMF'nin EK prosesi ile arıtımında gerek ana madde (DMF), gerekse TOK giderimlerinin tahmininde oldukça başarılı ve tutarlı sonuçlar verdiği söylenebilmektedir.
- Bununla birlikte; DMF'nin EK prosesi ile arıtımının CYY ile modellenip optimize edildiği dikkate alınarak, CYY'nin bu tür toksik ve kanserojen kirleticileri içeren su ve atıksuların EK prosesi ile arıtımının modellenmesinde ve optimize edilmesinde oldukça başarılı olduğu söylenebilmektedir.
- DMF model kirleticisinin EK/Fenton prosesi ile arıtımında DMF gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı belirlenmiştir. EK/Fenton prosesi için optimum başlangıç H_2O_2 dozajında reaksiyon hız sabiti 0.4604 L/dk. (30 mM) olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte gerek DMF giderimi gerekse TOK giderimi beraber değerlendirildiğinde EK/Fenton prosesi ile DMF arıtımında 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda DMF'nin tamamen giderildiği ve %90 mertebelerinde TOK gideriminin sağlandığı 40 mM H_2O_2 dozajının optimum

olarak seçilmesi gerektiği elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir.

- Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, EK/Fenton prosesiyle DMF'nin etkin bir şekilde giderilebileceğini, ayrıca bu proses ile tam mineralizasyonun gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. İncelenen EK/Fenton prosesinin, konvansiyonel yöntemlere kıyasla, işletme kolaylığı, yüksek oksidasyon hızı ve verimi açısından avantajlı bir arıtma alternatifi olduğu ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- Aleboye, A., Daneshvar, N., Kasiri, M.B., (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832.
- Birgül, A. ve Akal Solmaz, S.K., (2007). Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde elektrokoagülasyon ile ileri arıtma, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65-76.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman W.P., Ross, A.B., (1988). Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- Gomez-Henz, A., Aguilar-Caballos, M.P., (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 847-857.
- Körbahti, B.K., (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Liu, H.L., Chiou, Y.R., (2005). Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, **112**, 173-179.
- Kabdaşlı, I., Coşkun, B., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., Arslan-Alaton, I., (2010). Treatment of aqueous dimethyl phthalate by the combined electrocoagulation/fenton process, *Fresenius Environmental Bulletin*, **19**, 8b, 1677-1681.
- Kabdaşlı, I., Keleş, A., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., Arslan-Alaton, I. (2009). Treatment of phthalic acid esters by electrocoagulation with stainless steel electrodes using dimethyl phthalate as a model compound, *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 932-940.

- Matsumoto, M., Hirata-Koizui, M., Ema, M., (2007). Adsorptive removal of phthalate ester(Diethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 278-282.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199-210.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., (2002). Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2nd ed., *John Wiley & Sons*, USA.
- Venter, K.S., (2006). Analysis of phthalate esters in household dust and significance of particle size fraction, *Master Thesis*, Central Missouri State University, Warrensburg.

Çift tabakalı filtreler: Türkiye şartlarına uygun bir tasarım ve değerlendirme

Elif SOYER^{*1}, Ömer AKGİRAY¹, Nursen ÖZ ELDEM², Ahmet Mete SAATÇI¹

¹ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Göztepe 34722, İstanbul

² İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak 34469, İstanbul

Özet

Silika kumu, bütün dünyada en yaygın olarak kullanılan filtre malzemesi olmakla birlikte gelişmiş ülkelerde çift ve daha çok tabakalı filtrelerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Çift malzemeli filtrelerde genellikle antrasit kömürü ve silika kumu birlikte kullanılmaktadır. Ancak Türkiye'deki mevcut büyük arıtma tesislerinde sadece silika kumu kullanımı devam ettirilmektedir. Bu çalışmada, İstanbul'un içme suyunun büyük bir bölümünü sağlayan İkitelli içme suyu arıtma tesisi girişinden temin edilen hamsu ve sentetik olarak hazırlanan sular üzerinde pilot ölçekli hızlı filtrasyon deneyleri yürütülmüştür. Çalışmalarda iki paralel filtre kullanılmıştır. Filtrelerden biri Türkiye'de yaygın olarak kullanılan silika kumunu, diğeri ise antrasit kömürü ve silika kumunu içerecek şekilde çift tabakalı olarak hazırlanmıştır. Deneyler bu iki paralel filtrenin eş zamanlı çalıştırılması ile yürütülmüş ve filtrelerin performansı zamana bağlı olarak bulanıklık, parçacık sayımı ile yük kayıpları ölçülerek mukayese edilmiştir. Çalışmanın temel hedefi değişik filtre malzemesi kombinasyonunu kullanımının su kalitesi ve yük kayıplarına olan etkilerini tespit etmektir. Bu çalışmada elde edilen temel neticeler şu şekilde özetlenebilir: (i) Uygun dozajda bir yumaklaştırıcı kullanıldığı takdirde, çift tabakalı (antrasit ve kum) filtrede tek tabakalı (silika kumu) filtredesine eşdeğer çıkış suyu kalitesi elde edilmiştir. (ii) Çift tabakalı filtrede hem temiz yatak (filtrasyon başlangıcındaki) yük kayıpları hem de filtrenin tıkanmasından dolayı ortaya çıkan yük kaybı artışları tek malzemeli kum filtreninkine nazaran mühim ölçüde daha az olmuştur.

Anahtar Kelimeler: İçme suyu arıtımı, hızlı filtrasyon, filtre malzemesi, silika kumu, antrasit kömürü, parçacık giderimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Elif SOYER. elif.soyer@marmara.edu.tr; Tel: (216) 348 1369.

Makale metni 05.06.2011 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 03.011.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Soyer, E., Akgiray, Ö., Öz Eldem, N., Saatçı, A.M., (2011) 'Çift tabakalı filtreler: Türkiye şartlarına uygun bir tasarım ve değerlendirme', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 13-22" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Dual-media rapid filters: Design and evaluation for Turkish water treatment plants

Extended abstract

Silica sand is the most widely used rapid filter medium around the world. The use of dual-media filtration, however, is now widespread in developed countries. Generally anthracite coal and silica sand are used together in dual-media filters. On the other hand, large water treatment plants in Turkey (including all the older and the new plants constructed by İSKİ and DSİ) still employ single-medium sand filters.

A sand/anthracite dual media filter design was evaluated as a possible upgrade of the widely used rapid sand filters in Turkey. Pilot scale direct filtration experiments were carried out using raw and synthetic waters. The raw surface water was obtained from the raw water intake at the İkitelli drinking water treatment plant of Istanbul. Two identical filters were operated in parallel in all the experiments. One filter contained the silica sand medium that is currently used by several large municipalities in Turkey, whereas the other filter contained a layer of the same sand plus an anthracite layer that replaced the topmost 40 cm of the mono-medium sand filter. The properties of the dual media filter were selected such that the currently used sand filters in Turkey can be converted to dual media filters with a minimal amount of effort. Experiments were repeated several times as follows:

- (i) without the use of a coagulant,*
- (ii-iv) with 3 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L of alum, and*
- (v-vi) with 5 mg/L and 10 mg/L of ferric chloride.*

Turbidity, particle counts, and head losses were measured and compared as functions of time. In all the experiments carried out in this work, the following were observed:

- (1) Whenever a coagulant was used, the filter containing sand/anthracite dual media produced effluent turbidities and particle counts similar to those obtained with the sand filter.*

- (2) Sand/anthracite medium generated a smaller clean-bed head loss and smaller clogging head losses than those of the sand filter.*

Considering the experience with dual media filters over many years in other parts of the world, these findings are not surprising. These findings are significant, however, because they demonstrate the applicability of dual media filtration under unique local conditions. The following factors are important in this respect:

- (1) The sand medium employed in the dual media filter was the same as the currently used sand in local plants. The same sand can be continued to be used after conversion to dual media filtration. All that is necessary is to replace about 40 percent of the sand by anthracite. Furthermore, the currently used media-retaining nozzles and the underdrain system will not have to be changed.*

- (2) The tests are unique in that, the performance of the particular combination of media sizes and depths used in this study –to the best knowledge of the authors- have not been documented in the literature.*

- (3) Many of the studies comparing dual media filters with mono-medium filters were carried out long time ago and without particle counters, using turbidity as the sole indicator of particle removal efficiency. The use of on-line particle counters in this study allowed a better comparison of the effluent qualities achievable in single and dual media filters.*

It is concluded that the particular sand-anthracite dual media design selected in this study can be employed to decrease and delay filter head loss development. The use of the dual media filter design described here will allow longer filter runs while obtaining essentially the same effluent quality. Another benefit of converting to dual media filtration will be the more widespread use of direct filtration which is currently not preferred by local engineers even when faced with low turbidity raw waters.

Keywords: *Drinking water treatment rapid filtration, filter material, silica sand, anthracite coal, particle removal.*

Giriş

İçme suyu arıtma tesislerinin önemli adımlarından birini oluşturan hızlı filtrelerin tasarımında bazı parametreler mühendisler tarafından kontrol edilebilir veya belirlenebilir. Kontrol edilebilen tasarım parametrelerinin başında filtre malzemesinin türü ve fiziki özellikleri, filtrasyon hızı, yumaklaştırıcının türü ve dozajı, yumaklaştırmaya veya filtrasyona yardımcı bir polimerin kullanılıp kullanılmayacağı, kullanılırsa polimerin türü ve dozajı, ön-ozonlama veya önklorlama gibi bir oksidasyon işleminin uygulanıp uygulanmayacağı, filtre hızı kontrol metodu ve filtre geri yıkama metodu sayılabilir.

Hızlı filtrasyonda değişik tür malzemeler kullanılabilir (Soyer vd., 2010; Aksoğan vd., 2003; Evans vd., 2002; Rutledge ve Gagnon, 2002; Agbanobi, 1999; Uluatam, 1991). Dünyada ve Türkiye’de en yaygın olarak silika kumu kullanılmaktadır. Öte yandan gelişmiş ülkelerde çift malzemeli filtrelerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu tür filtrelerde silika kumunun üzerine daha iri fakat yoğunluğu daha az olan bir malzeme (genellikle antrasit kömürü) yerleştirilir. Daha iri olan bir malzemenin gözenek boyutu da daha büyük olacaktır. Ayrıca, antrasitin küreselliği kuma göre daha düşüktür. Bundan dolayı, malzeme boyutundan bağımsız olarak, antrasitin gözenekliliği kumun gözenekliliğinden daha yüksektir: Antrasit için tipik gözeneklilik değerleri 0.56-0.60, kum için ise 0.42-0.47 aralığındadır (AWWA, 2011).

Bir kum filtresi geri yıkandıktan sonra en küçük kum taneleri filtrenin en üstünde, en iri taneler ise yatağın en altında kalırlar. Bu durumda kum yatağı küçükten büyüğe doğru tabakalaşmış olur. Filtrasyon işlemi sırasında yukarıdan aşağıya doğru süzülen kirli su önce en küçük ebatları kum tabakasından geçer. Bu durumda askıdaki katı maddeler büyük oranda filtrenin yüzeyinde ve en üst tabakalarında tutulurlar. Filtre yatağının üst kısmı hızlı bir şekilde tıkanır. Yük kaybının hızla artması neticesinde filtrenin sık sık geri yıkanması gerekir. Geri yıkama işlemi filtre edilmiş (arıtılmış) su ile yapıldığından bu durum arıtma tesisinin net üretimini azaltır ve işletme maliyeti artar. Çift malzemeli filtrelerde hafif ve iri antrasit kömürü daha küçük fakat daha ağır olan silika kumu ile birlikte kullanılır.

Geri yıkamadan sonra antrasit tabakası kumun üstünde kalır. Daha iri olan ve daha büyük gözenekliliğe sahip antrasit, yük kaybı artışının gecikmesini sağlar.

Antrasit tabakasının hem gözenek boyutu hem de gözenekliliği alttaki kuma göre daha büyük olduğu için katı parçacıklar antrasit tabakası derinliği boyunca tutulurlar. Diğer bir deyişle, yüzey tıkanması meydana gelmez ve derin yatak filtrasyonu (“*deep bed filtration*”) teşvik edilmiş olur. Bu ise yük kaybının artışını yavaşlatır ve filtrasyon süresinin uzamasını sağlar. En alttaki küçük tane çaplı (“*ince*”) kum tabakası antrasit tabakasında tutulmayan küçük parçacıkları tutarak kaliteli bir su elde edilmesini sağlar. Filtrelerde çift malzeme kullanılmasının faydalarından biri de direkt filtrasyonun uygulanmasına yardımcı olmasıdır. Direkt filtrasyonda çöktürme tankları (ve bazen yavaş karıştırıcılar) yoktur. Yumaklaştırıcı eklenen ham su doğrudan filtrelere girer. Arada çöktürme tankı olmadığı için, sadece kum kullanan filtrelerin çabuk tıkanması muhtemeldir. Bunun için filtrelerin önünde pahalı çöktürme birimleri inşa edilmektedir. Antrasit tabakasının kirlilik tutma kapasitesi yüksek olduğu için, çift malzemeli filtreler direkt filtrasyon için uygundur.

Hamsu kalitesinin uygun olduğu yerleşimlerde, çöktürme tanklarını içermeyen direkt filtrasyon uygulaması ile daha düşük dozajda yumaklaştırıcı kullanılabilen ve netice olarak çamur miktarları azalmaktadır. Diğer bir deyişle, çift malzemeli filtrelerin kullanımının yaygınlaşması hem ilk yatırım hem de işletme maliyeti bakımından daha ucuz olan direkt filtrasyonun da yaygınlaşmasını sağlayacaktır.

Antrasit ve kum ihtiva eden çift malzemeli filtrelerin kullanımı Türkiye’de henüz yeterince kabul görmemiştir. Bilhassa DSİ ve İSKİ gibi kuruluşların inşa ettiği bütün arıtma tesislerinde tek malzemeli kum filtreleri kullanılmaktadır. Çift malzemeli filtrelere geçilmesinin çeşitli avantajları olacaktır. Bu geçişin gerçekleşmesi için şu adımların atılması gerekmektedir: (i) Çift malzemeli filtrelerin Türkiye şartlarında uygulanabilirliğinin (performansının) ortaya konması, (ii) Bu tür filtrelerin tasarımları için gerekli

kriterlerin seçilmesi. Belirlenecek olan tasarım kriterleri içinde antrasit ve kum tabakalarının derinlikleri, her tabakadaki malzemenin efektif çapı ve yeknesaklık (üniformluk) katsayısı önde gelmektedir. Bu kriterler Türkiye’de mevcut arıtma tesislerindeki filtre tipleri, filtre derinlikleri ve geri yıkama metotları (pompa ve kompresör kapasiteleri, geri yıkama hızları, drenaj malzemesi, filtre nozullarının delik ebatları vs.) göz önüne alınarak seçilmelidir. Yurt dışı literatürde kabul görmüş tasarım kriterlerinin (aynen taklit edildikleri takdirde) Türkiye şartlarında başarılı olacağı kesin değildir. Mesela, çift malzemeli filtrelerin en yaygın olarak kullanıldığı ABD’de tipik olarak 0.45-0.55 mm efektif çapında kum ile 0.9-1.1 mm antrasit kullanılmaktadır (AWWA, 2011). İSKİ arıtma tesislerindeki filtrelerde kullanılan nozulların delik boyutu 0.5 mm’dir (halen kullanılan kumun efektif çapı ise 0.8-1.0 mm civarındadır). ABD filtrelerinde kullanılan çapta kum kullanılırsa önemli miktarda kumun drenaja sızması ve/veya nozullarda tıkanmalar meydana gelmesi muhtemeldir. Nozulların değiştirilmesi mümkündür ama bu hem ilave maliyet getirecek hem de çift malzemeli filtrelere geçiş için gerekli idari kararı zorlaştıracaktır.

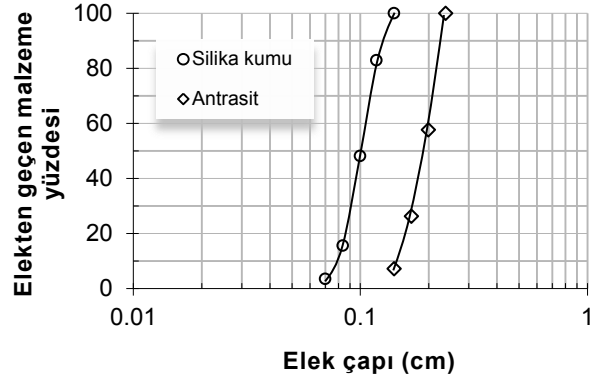
Herhangi bir arıtma usulünün başarısı ve etkinliği, arıtılacak suyun özelliklerine göre de değişebilir. Genel kural, belirli bir su için ilk defa uygulanacak bir arıtma metodunun önce pilot tesis ölçeğinde test edilmesidir. Bu çalışmada İstanbul’un içme suyunun büyük bir bölümünü temin eden İkitelli içme suyu kaynağı girişinden temin edilen hamsu ve sentetik olarak hazırlanan sular üzerinde pilot ölçekli filtrasyon deneyleri yürütülmüştür. Filtrelerde Türkiye’deki mevcut altyapıya uygun malzeme özellikleri kullanılmış ve bu filtrelerin performansı sadece silika kumu içeren filtreler ile mukayeseli olarak tespit edilmiştir. Çalışmada parçacık ve bulanıklık giderimi ve yük kaybı artışı temel performans kriterleri olarak kullanılmıştır.

Materyal ve yöntem

Filtre malzemesi

Deneylerde kullanılan kum İSKİ arıtma tesislerinden, antrasit kömürü ise HSC Arıtım ve Kimyevi

Maddeler Sanayi Ticaret Ltd. Şti.’den temin edilmiştir. Silika kumu ile yürütülen elek analizi neticesinde malzemenin %10’unun geçtiği elek çapı (d_{10} ya da efektif çap) 0.8 mm olarak bulunmuştur (Şekil 1). Üniformluk katsayısı (malzemenin %60’ının geçtiği elek çapının %10’unun geçtiği elek çapına oranı: d_{60} / d_{10}) ise 1.31 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1. Kum ve antrasit malzemelere ait elek analizi grafiği

Filtrelerde malzemelerin birbiriyle karışımı önemli bir konudur ve bu durum iki ya da çok tabakalı filtrelerde ardışık tabakalar arasında gözlenir. İstenmeyen bir durum olan aşırı derecede karışım olup olmadığı, kum ve antrasit malzemeler arasında tabakalaşma ve karışma eğilimleri akışkanlaşma (geri yıkama) deneyleri yürütülerek incelenmiştir. Bu analizlerde 5 cm iç çapında ve 1.5 m yüksekliğinde pleksiglas kolonda geri yıkama deneyleri yapılmıştır. Bu deneme sonucunda, ticari olarak temin edilen antrasit malzemenin kaba fraksiyonlarının ara yüzeyde ince kum fraksiyonları ile karıştığı görülmüştür. Çift tabakalı filtrelerde iki malzeme boyutları arasındaki ilişki için “(iri antrasit boyutu) = 3 x (ince kum boyutu)” ifadesi verilmektedir (AWWA, 2011). Bu durumda antrasit boyutunun 2.4 mm’yi fazla aşmaması gerekmektedir. Yukarıda sözü edilen geri yıkama deneyinde, iki malzemenin fazla karışmaması için bu üst sınırın daha uygun olduğu görülmüş ve bu üst sınır, malzemenin 2.38 mm’lik standart elekten geçirilmesi şeklinde tatbik edilmiştir. Şekil 1’de verilen elek analizi eğrisi de bu elenmiş malzeme kullanılarak oluşturulmuş, efektif çap ve üniformluk katsayısı değerleri sırasıyla 1.45 mm ve 1.39 olarak elde edilmiştir.

Filtre yatağı derinliği, filtre çıkış suyu kalitesine ve filtre yük kaybına etki eden bir parametredir. Türkiye'deki mevcut arıtma tesislerinde tipik olarak 1.0 m derinliğinde ve yukarıda verilen özelliklerde silika kumu kullanılmaktadır. Tatbikatta, mevcut filtrelerde antrasit kullanıldığı zaman toplam yatak derinliği aynı kalacaktır. Yani, kum ve antrasit tabakaların toplam derinliği 10 m olmalıdır. Çift tabakalı filtrelerde kullanılacak filtre malzemelerinin her birinin yatak derinliğini belirlemek amacıyla L/d_{10} yaklaşımı tavsiye edilmektedir (MWH, 2005; AWWA, 2011; Kawamura, 1991). Kullanılan her malzeme için (L/d_{10}) oranı hesaplanarak toplanmakta ve bu toplamın konvansiyonel kum filtrelerinde ve çift tabakalı filtrelerde 1000'den büyük olması önerilmektedir (Kawamura, 1991). Bu çalışmada 1.0 m derinliğinde tek tabakalı filtre ve 0.6 m kum tabaka üzerine 0.4 m antrasit yerleştirilerek kullanılan çift tabakalı filtre ile çalışılmıştır. Her iki filtre de bahsedilen kriteri sağlamaktadır. Kum filtre için: $L/d_{10} = 1000/0.8 = 1250$ ve kum/antrasit filtre için: $L/d_{10} = 600/0.8 + 400/1.45 = 1025$. Çift tabakalı filtre derinliği İstanbul ya da Türkiye'nin herhangi bir bölgesinde mevcut hızlı kum filtrelerinde yaygın olarak kullanılan 1.0 m derinlik olarak seçilmiştir. Aynı derinliğin kullanımı, mevcut kum filtrelerinin çift tabakalı filtrelere dönüşümünde kolaylık sağlayacaktır.

Filtrasyon deneyleri

Antrasit/kum çift tabakalı filtre yatağı ve silika kumu tek tabakalı filtre performanslarının karşılaştırılması amacıyla fiziki olarak eşdeğer iki filtre paralel olarak çalıştırılmıştır. Pleksiglas malzemeden yapılmış filtre kolonlarının iç çapı 100 mm, yüksekliği 2 m'dir. Her iki filtre kolonunun üstü atmosfere açıktır ve filtrasyon hızı sabit tutulurken yük kayıplarının artması neticesinde filtre kolonlarındaki malzeme üzeri su seviyesi filtre çalışma süresi boyunca artmaktadır. Çalışmanın herhangi bir aşamasında bulanıklık ya da parçacık sayısı açısından kırılma noktası gözlenmemiştir. Deneylerde kullanılan hamsu, ana depodan (1.5 m^3) sabit seviyeli tanka bir santrifüj pompa yardımıyla yükseltilmektedir. Filtrelere yerçekimi ile su ileten sabit seviyeli tank, yer seviyesinden 3.5 m yükseklikte olup

20 L hacmindedir. Sabit seviyeli tank ile filtre girişleri arasındaki bağlantı noktasında kimyasal ilavesi (alum ya da demir klorür) peristaltik pompalar kullanılarak yapılmaktadır. Filtrasyon, sabit 11.5 m/sa hızında yürütülmekte ve hız kontrolü filtre girişlerinde bulunan rotametreler ve küresel vanalar kullanılarak sağlanmaktadır. Düzenekte bulunan sürekli ölçüm yapan cihaz donanımı, bulanıklık (Hach 1720D Low Range Turbidimeter, Hach Company, Loveland-Colorado) ve parçacık sayılarının (ARTI WPC-22 Particle Counter) ham su ve filtre çıkış hatlarında sürekli takibine imkan tanımaktadır. Bu parametrelerdeki değişiklikler veri toplayıcılar kullanılarak kaydedilmekte ve 1 dk. aralıklarla bilgisayara iletilmektedir. Filtre yatağı derinliğince yük kaybı oluşumu, her iki filtre kolonunda farklı derinliklere monte edilen piyezometre boruları vasıtasıyla takip edilmiştir.

Eş zamanlı olarak işletilen her iki filtre yine aynı şekilde eş zamanlı olarak aynı koşullarda geri yıkama yapılarak bir sonraki filtrasyon çalışmasına hazırlanmıştır. Veriler (giriş ve çıkış suları bulanıklık değerleri, parçacık sayıları ve yük kayıpları) aşağıdaki farklı işletme koşulları için kaydedilmiştir:

- (i) herhangi bir yumaklaştırıcı kullanımı olmaksızın
- (ii) 3 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L alum ilaveli olarak ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)
- (iii) 5 mg/L ve 10 mg/L demir klorür ilaveli olarak ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Paralel olarak işletilen her iki filtreye aynı kalitede su girişi söz konusu olup çıkış suyu kaliteleri ve yük kayıpları eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Bu sayede her iki filtrenin performansı aynı giriş koşulları altında ve aynı işletme şartlarında karşılaştırılabilmiştir. Her iki filtrenin ayrı ayrı optimizasyonu (örneğin farklı yumaklaştırıcı dozlarında, filtre yardımcısı polimerlerin kullanımı, farklı tipte yumaklaştırıcıların kullanımı ile ya da parçacık giderimini desteklemek amacıyla ön ozonlama uygulaması vs.) ile daha iyi kalitede çıkış suyu elde edilmesi mümkündür. Bununla birlikte bu çalışma kapsamında yürütülen deneylerdeki hedef, filtrelerin tekil olarak optimizasyonu değil, aynı şartlar

altında çalıştırılması ile performanslarının karşılaştırılmasıdır.

Deneysel çalışma sonuçları

Sentetik su ve İkitelli hamsuyu üzerinde yürütülen, yumaklaştırıcı ilaveli ve ilavesiz deneylerle ilgili değerlendirmeler bu bölümde sunulmuştur.

Sentetik su ile yürütülen deneyler

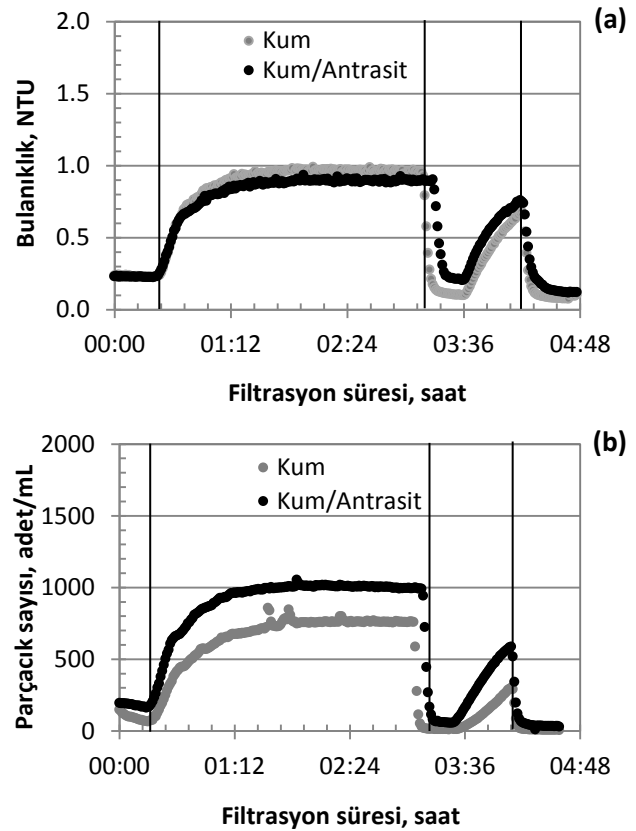
Yumaklaştırma ile yüzeysel suların ön arıtımı, hızlı filtrasyonda etkili bir parçacık giderimi hedefleniyorsa gerekli bir adım olarak kabul edilir. Ancak oksidasyon, çöktürme ve filtrasyon adımları ile demir ve mangan gideriminde genellikle herhangi bir yumaklaştırıcı eklenmesi gerekmez (AWWA, 2011). Herhangi bir yumaklaştırıcı ilave edilmeden yürütülen hızlı filtrasyonun bir diğ er uygulaması, yavaş kum filtreleri öncesinde ön arıtma kademesi olarak kullanılmasıdır (AWWA, 2011). Bu uygulama "kaba filtrasyon" olarak adlandırılır. Bu çalışmada yürütülen deneylerin çoğunluğ unda bir yumaklaştırıcı kullanılmış olmakla birlikte, yumaklaştırıcı ilavesiz deneylere ait sonuçlar da sunulmuştur.

Kil çözeltilisinin şebeke suyuna ilavesi ile hazırlanan 2.1 NTU giriş bulanıklığındaki sentetik suyun kullanıldığı filtrasyon deneyi sırasında elde edilen filtre çıkış suyu kalitesi değ iş im grafikleri Şekil 2a ve 2b'de görülmektedir. Söz konusu çalışmada her iki filtreye ilk 30 dk. süre ile şebeke suyu verilmesinin ardından kil çözeltilisi ile giriş suyunu 2.1 NTU değ erine yükseltme aşamasına geçilmiştir. Bu değ iş im, bulanıklık ve parçacık sayısı değ erlerinde net olarak gözlenmektedir. Yumaklaştırıcı ilavesinin olmadığı bu kademede, tek tabakalı ve çift tabakalı filtrelerin çıkış suyu kalitesi bulanıklık parametresi cinsinden birbirine yakın değ erlerde iken (Şekil 2a), parçacık sayıları (Şekil 2b) arasında fark gözlenmektedir.

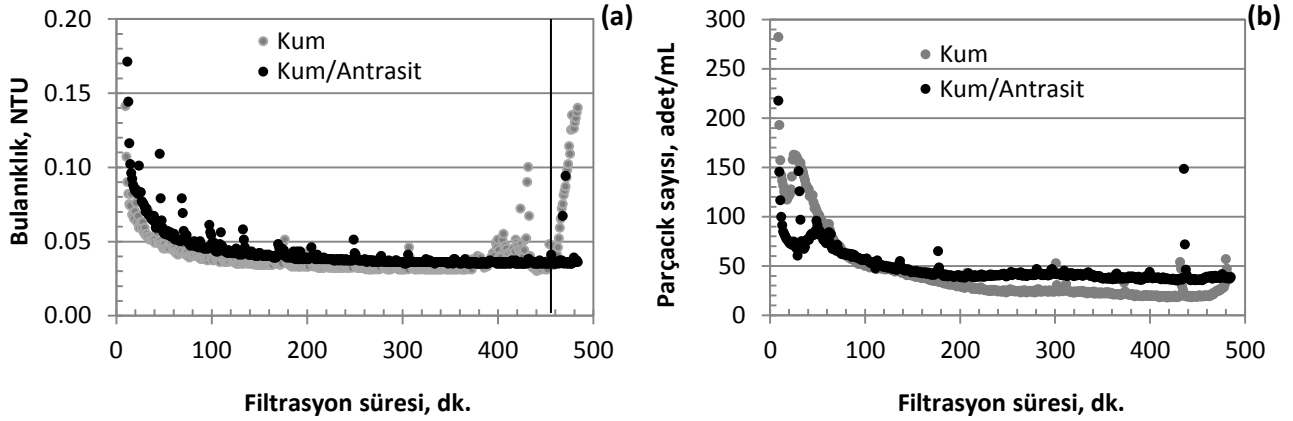
Filtrasyon başlangıcından yaklaşık 180 dk. sonra her iki filtrenin de girişine 3 mg/L alum ilavesi yapılmıştır. Bu ilavenin etkisi filtre çıkış suyu grafiklerinde çok net olarak gözlenmektedir. İlerleyen sürelerde yumaklaştırıcı ilavesinin tekrar kesikli olarak durdurulması ve başlatılması ile gözlenen bulanıklık ve parçacık sayı-

sındaki önemli değ iş im, direkt filtrasyonda filtre öncesi boruya enjeksiyon metodu ile verilen düşük dozdaki yumaklaştırıcının etkisini vurgulamaktadır. Benzer şekilde hazırlanan 4-4.3 NTU giriş bulanıklığındaki sentetik su ile yürütülen 5 ve 10 mg/L alum ilaveli deneylerde her iki filtrenin de yakın çıkış suyu kalitesi verdiği, ancak filtrasyon sırasında oluşan yük kayıplarının kum/antrasit filtrede, kum filtreye göre önemli oranda daha az olduğu gözlenmiştir. 5 mg/L alum kullanılarak yürütülen çalışmada kum ve kum/antrasit filtreye ait yük kaybı artış hızları sırasıyla 7.6 ve 3.0 cm/saat olarak kaydedilirken bu değ erler 10 mg/L alum kullanılan çalışmada sırasıyla 10.3 ve 3.8 cm/saat'dir. 10 mg/L alum ilaveli deneye ait çıkış suyu kalitesi değ iş imi Şekil 3'te sunulmuştur.

Deney sonlarına doğru kum filtrenin yumaklaştırıcı ilave noktasındaki pompada arıza sorunu yaşanmış ve yumaklaştırıcı ilavesi durmuştur. Bu durum sonucu çıkış suyu kalitesinde ani kötüleşme net olarak görülmektedir (Şekil 3a).



Şekil 2. Sentetik su ile yürütülen filtrasyon deneyi çıkış suyu kalitesi değ iş imi



Şekil 3. Sentetik su ile yürütülen filtrasyon deneyi çıkış suyu kalitesi değişimi (10 mg/L alum ilaveli)

İkitelli Arıtma Tesisi giriş suyu ile yürütülen deneyler

İkitelli arıtma tesisi girişinden alınan hamsu kullanılarak yürütülen deneylere ait sonuçlardan bazıları Şekil 4-6'da verilmiştir. Hamsuyun giriş bulanıklık değeri 5.3 NTU olarak ölçülmüştür. Şekil 4a, kum ve kum/antrasit filtreler için çıkış suyu bulanıklık ve parçacık sayılarını göstermektedir. Bu deneylerde kullanılan yumaklaştırıcı, 10 mg/L alumdur. Benzer değerlendirme Şekil 4b'de aynı hamsu ve her iki tip filtre için yapılmış olup yumaklaştırıcı dozajı 5 mg/L demir klorürdür. Şekil 5 ise söz konusu deneylerde her iki filtrede oluşan toplam yük kaybı değişimini göstermektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi tek tabakalı kum filtre yerine çift tabakalı kum/antrasit filtre kullanımı (aynı süre içerisinde kaydedilen) toplam yük kaybı oluşumunu azaltmaktadır. 5 mg/L demir klorür ilavesi ile yürütülen deneyde filtrasyon süresine bağlı olarak her iki filtre için filtre derinliklerine bağlı olarak yük kaybı gelişimi Şekil 6'da görülmektedir.

Her iki filtre için de yumaklaştırıcı kullanımı durumunda filtre çıkış bulanıklık ve parçacık sayısı değerleri düşüş göstermiştir. Çıkış suyu kalitesi, artan yumaklaştırıcı dozları ile artmıştır. Yumaklaştırıcı kullanılan deneylerde önemli bir bulgu, kum/antrasit filtrenin de sadece silika kumu içeren tek tabakalı filtre ile benzer bulanıklık ve parçacık sayısı değerlerini vermesi ve bunun yanı sıra daha düşük yük kayıpları oluşumu ile daha uzun filtrasyon sürelerinde çalış-

tırılmasına imkan tanınması olmuştur. Filtrasyon deneylerinden elde edilen neticeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

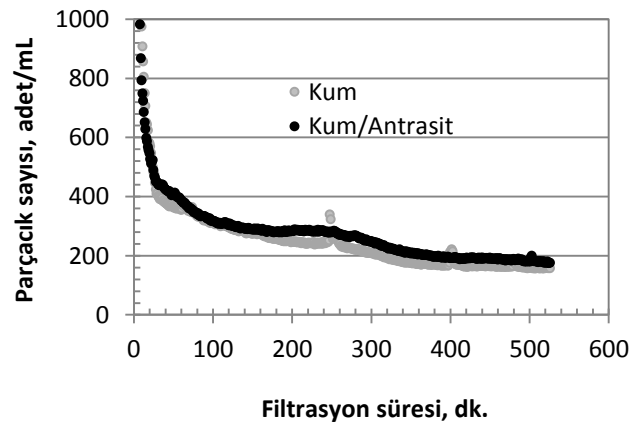
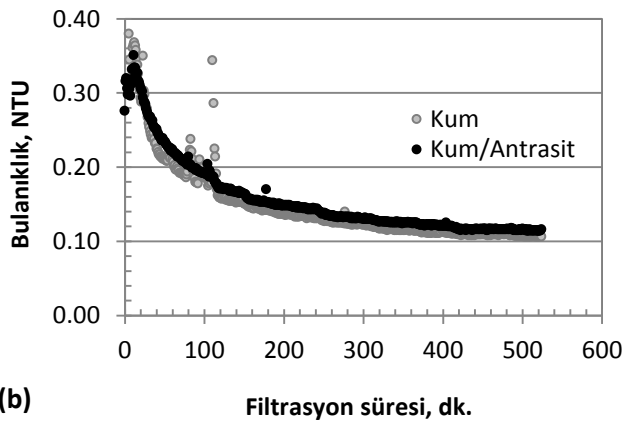
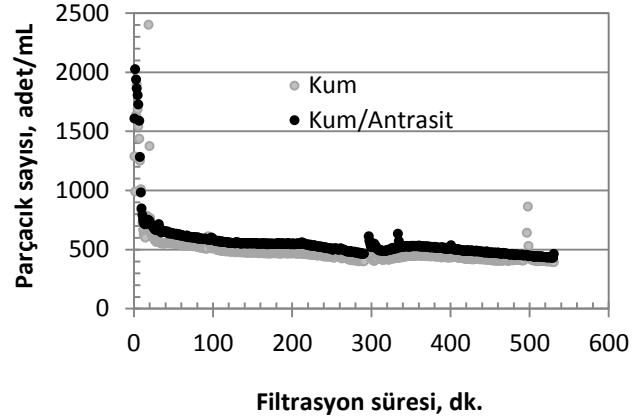
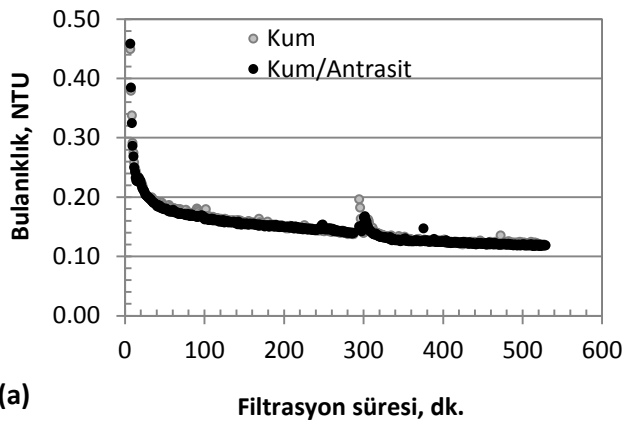
1. Yumaklaştırıcı kullanılmayan deneylerde, kum filtre, çift tabakalı kum/antrasit filtreye göre daha iyi çıkış suyu kalitesi (bulanıklık ve parçacık sayımı) vermiştir. Yumaklaştırıcı kullanılmadığı zaman, yük kaybı artış hızı iki filtrede de çok düşük olmakta, toplam yük kaybı temiz yatak yük kayıplarına yakın kalmaktadır.
2. Yumaklaştırıcı kullanıldığı zaman her iki tip filtrenin de çıkış suyu kalitesi çok önemli oranda iyileşmektedir.
3. Yeterli miktarda yumaklaştırıcı kullanılırsa, iki tip filtrenin çıkış suyu kalitesi arasındaki fark ortadan kalkmaktadır. Başka bir ifade ile, çift tabakalı kum/antrasit filtre kullanımı ile de tek tabakalı kum filtre ile elde edilen kalitede su elde edilebilmektedir.
4. Temiz filtre yük kayıpları çift tabakalı filtrede, tek tabakalı kum filtresine göre takriben % 50 daha düşüktür. Yumaklaştırıcı kullanılmıyorsa veya kullanılmıyorsa, çift tabakalı filtrede yük kaybı artışı bütün deneylerde daha az olmuştur. Kum filtredeki toplam yük kaybı artışı (kirlilik birikiminden ve tıkanmadan meydana gelen yük artışı), çift tabakalı filtrede olandan iki misli veya daha fazla olmuştur. Kum/antrasit kullanan filtrede sadece kum kullanan filtreye göre yük kaybı daha azdır. Bu durum üç sebeple meydana gelmektedir:

- (i) Antrasit kumdan daha iri olduğu için gözeneklerin mutlak boyutları kum tabakanınkine göre daha büyüktür. Ayrıca antrasitin gözenekliği kumunkinden daha yüksektir. Bu iki faktör, antrasit içeren filtrede temiz yatak yük kaybının daha düşük olmasına sebep olmaktadır.
- (ii) Kum filtrede kirlilik birikimi üst yüzeye yakın olmakta ve yük kaybı daha hızla artmaktadır. Kum filtresinde yük kaybı yatağın en üstündeki yaklaşık 20 cm'lik tabakada meydana gelmektedir.
- (iii) Yük kaybı artış hızı çift tabakalı filtrede daha düşüktür. Antrasit içeren çift tabakalı filtrede kirlilik birikimi ve yük kaybı, filtre derinliğine daha iyi yayılmaktadır.

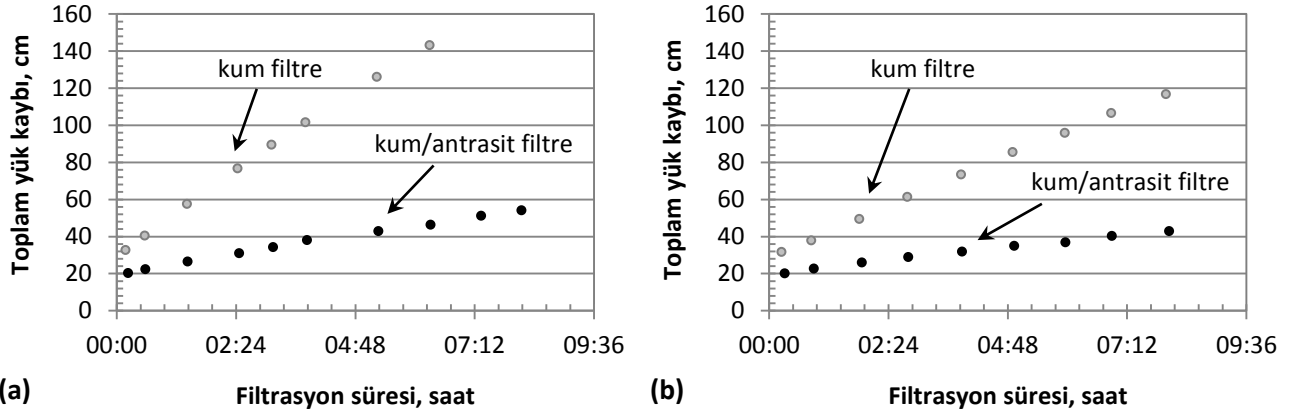
Örneğin, 4 NTU ham su bulanıklığı, 5 mg/L alum ve 11.5 m/saat filtrasyon hızı ile yapı-

lan deneylerde, çift tabakalı filtrede yük kaybı artış hızı yaklaşık 2.8 cm/saat olmuş iken, kum filtresindeki artış hızı 6.8 cm/saat olarak gözlenmiştir.

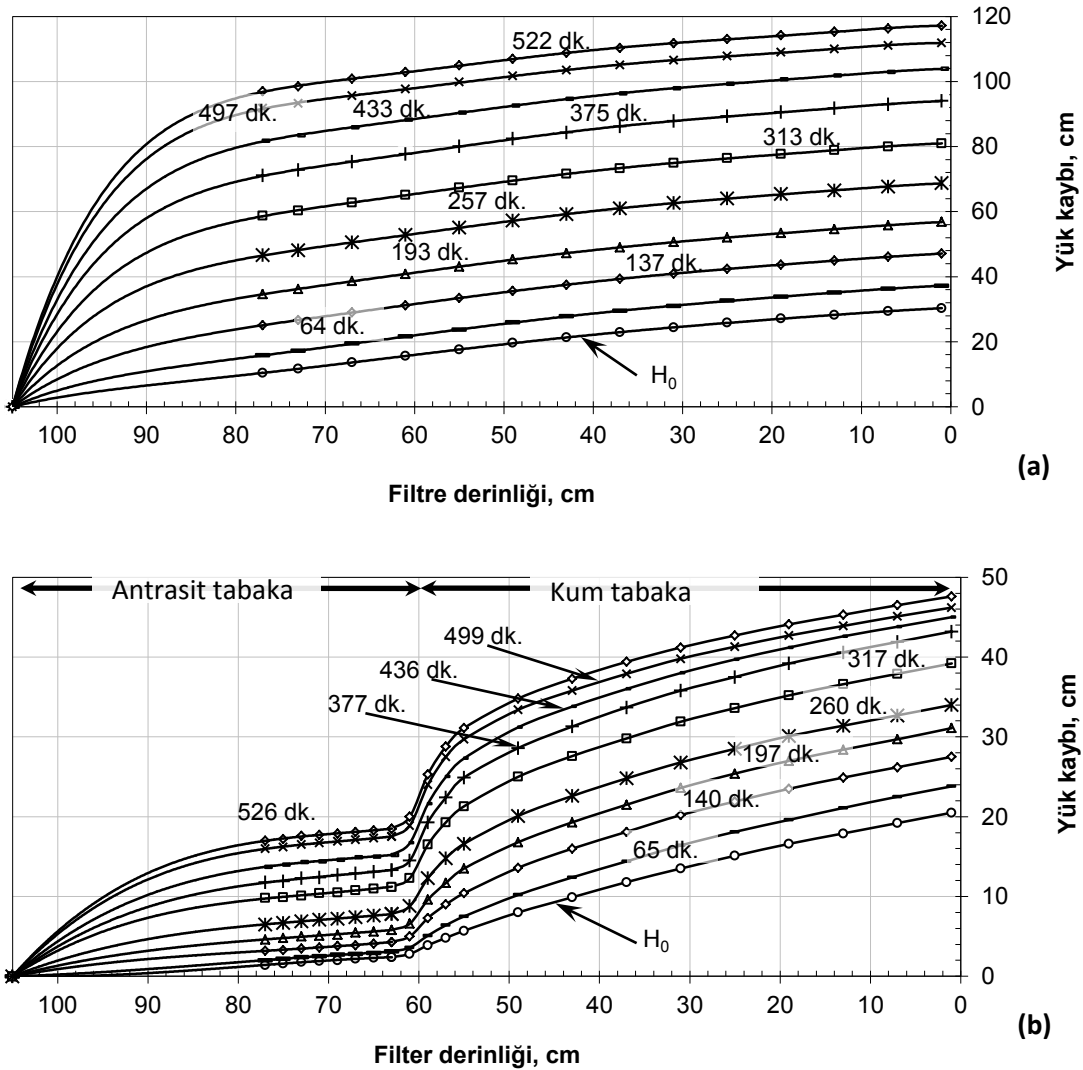
Bu bulgular, bu çalışmada seçilmiş olan özelliklerdeki çift tabakalı kum/antrasit filtresinin, etkin bir yumaklaştırıcı kullanıldığı takdirde, tek tabakalı kum filtre kadar kaliteli su üretebildiğini göstermektedir. Çift tabakalı filtresinin en önemli avantajı, hem temiz yatak yük kayıplarının hem de filtrelerin kirlenmesinden dolayı meydana gelen yük kaybı artışlarının, kum filtreye göre çok daha az olmasıdır. Çift tabakalı filtre kullanımını ile daha düşük yük kayıpları oluşmasının faydaları şunlardır: (i) Daha uzun süreli filtrasyon (daha seyrek geri yıkama ve daha az geri yıkama suyu kullanımı), (ii) Daha yüksek miktarda kirlilik tutma kapasitesi ve daha bulanık suların direkt filtrasyonla arıtılabilirliği.



Şekil 4. Filtre çıkış suyu bulanıklık ve parçacık sayısı değişimi (İkitelli Arıtma Tesisi giriş suyu, a) 10 mg/L alum b) 5 mg/L demir klorür)



Şekil 5. Yük kaybı değişimi
(İkitelli Arıtma Tesisi giriş suyu, a) 10 mg/L alüminyum b) 5 mg/L demir klorür)



Şekil 6. Filtre derinliği boyunca yük kaybı gelişimi
(İkitelli Arıtma Tesisi giriş suyu, a) kum filtre b) kum/antrasit filtre)

Sonuç lar

Kum ve antrasit malzemed en oluş an çift tabakalı filtre performansı, sadece silika kumu içeren tek tabakalı filtre performansı ile karşılaştırılmış tır. Bu amaçla yürütülen filtrasyon deneylerinde sentetik olarak hazırlanan su ve İkitelli iç me suyu arıtma tesisi girişinden temin edilen hamsu kullanılmış tır. Filtrasyon öncesinde yumaklaştırıcı ilavesi olmadan gerçekleştirilen deneyler yanı sıra, 3 farklı alum ve 2 farklı demir klorür dozajında çalış malar yapılmış tır.

Her koşulda ve sentetik su ya da hamsu ile, kum-antrasit filtrede oluş an başlangıç yük kayıpları (temiz yatak yük kayıpları) ve filtrasyon yük kayıpları (filtrenin tıkanması sonucu oluş an yük kayıpları), tek tabakalı kum filtredeki değerlerden düşük olmuştur. Uygun dozajda yumaklaştırıcı kullanımı ile, her iki filtrenin çıkış suyu kalitesi yaklaşık olarak eşdeğer kalitede olmuş, dolayısıyla kum/antrasit çift tabakalı filtre aynı kalitede suyu daha uzun filtrasyon süreleri boyunca sağ lamış tır.

Türkiye'deki arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmakta olan tek tabakalı kum filtre havuzlarının boyut, drenaj ve nozıl sistemleri gibi bileş enlerinin aynen korunarak, silika kumunun belirli miktarının antrasit malzeme ile değı ştirilmesi suretiyle çift tabakalı filtrelere dönüştürülmesi pilot ölçekli deneyler vasıtası ile incelenmiş tir. Seçilen malzeme boyutları ve derinlikleri ile kum/antrasit filtre çıkış suyu kalitesi ve oluş an yük kayıpları, kum filtrede elde edilen neticelerle karşılaştırılmış, her iki filtrenin performansları sunulmuştur. Sonuç lar, Türkiye şartlarına uygun çift tabakalı filtrelerin tasarımı ve değı rlendirilmesinde yol gösterici niteliktedir.

Teş ekkür

Bu çalış ma, TÜBİTAK tarafından 101M435 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiş tir.

Kaynaklar

- AWWA, (2011). *Water quality and treatment, a handbook of community water supplies*, 6th Ed., McGraw-Hill, New York, Chapter 8.
- Agbanobi, R.O., (1999). Using granulated wood charcoal as a filter medium, *Journal of Environmental Quality*, **28**, 3, 1038-1040.
- Elliot, R.W., (2001). Evaluation of the use of crushed recycled glass as a filter medium: Part 1, *Water Engineering and Management*, **148**, 7, 13-18.
- Aksoğan, S., Baştürk, A., Yüksel, E., Akgiray, Ö., (2003). The use of crushed shells of apricot stones as the upper layer in dual media filters, *Water Science and Technology*, **48**, 11-12, 497-503.
- Evans, G., Dennis, P., Cousins, M., Campbell, R., (2002). Use of recycled crushed glass as a filtration medium in municipal potable water treatment plants, *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**, 5-6, 9-16.
- Kawamura, S., (1991). *Integrated design and operation of water treatment facilities*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- MWH, Inc., (2005). *Water treatment: Principles and design*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, NJ.
- Rutledge, S.O., Gagnon, G.A., (2002). Assessment of crushed-recycled glass as filter media for small-scale water treatment applications, *Journal of Environmental Engineering Science*, **1**, 5, 349-358.
- Soyer, E., Akgiray, Ö., Eldem, N.Ö., Saatçı, A., (2010). Crushed recycled glass as a filter medium and comparison with silica sand, *Clean – Soil, Air, Water*, **38**, 10, 927-935.
- Uluatam, S.S., (1991). Assessing perlite as a sand substitute in filtration, *Journal of American Water Works Association*, **83**, 6, 70-71.

Mevsimsel nüfus değişiklikleri ve atıksu yönetimi üzerine bir inceleme

Ayşegül ATACAN ÖĞÜT*, Bilsen BELER BAYKAL, Cumali KINACI

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

Özet

Turizm; yerleşimlerin nüfusunu arttıran ve yıl içinde mevsimsel nüfus hareketliliklerine neden olan bir aktivite olup, özellikle Akdeniz kıyılarındaki birçok yerleşimin ekonomisinde belirleyici olmaktadır. Mevsimsel nüfus hareketlilikleri de daha çok kıyı turizmi yapılan bölgelerde görülmekte, yerleşik nüfusla birlikte ikinci konut nüfusu, turizm nüfusu ve günübirlik nüfusun toplamından oluşan yaz nüfusu, kış nüfusunun birkaç katına çıkmaktadır. Turizmin neden olduğu mevsimsel nüfus hareketlilikleri özellikle atıksu yönetimi açısından önemli problemler oluşturmaktadır. Yerleşik nüfus göz önüne alınarak yapılan tesisler yaz aylarında yetersiz kalmaktadır. Bodrum Yarımadası son 30 yılda dünyanın önemli turizm merkezlerinden biri haline gelmiştir. Yarımada da yerleşik nüfus ile ilgili kayıtlı verilere ulaşılabilmekte ancak, ikinci konut ve turizm nüfusuna yönelik sınıflandırılmış veri bulunmamaktadır. Bu çalışmada yapılan kestirimlerde yarımada genelinde toplam nüfusun yerleşik nüfusun 4, ortalama nüfusun da 2 katına çıktığı hesaplanmıştır. Bodrum'da topoğrafik yapı ve mevsimsel nüfus değişiklikleri nedenleriyle merkezi ve bireysel arıtma tesisleri ile foseptikler bir arada kullanılmaktadır. Özellikle bireysel arıtma tesisleri çıkışları sulama amaçlı kullanılmakta olup denize deşarj edilmelerine izin verilmemektedir. Bodrum yarımadasındaki 397 arıtma tesisinin 387'si bireysel arıtma tesisi olup bunların işlevlerini yerine getirdiklerinin dikkatle planlanmış bir izleme denetim mekanizmasıyla takibi halk sağlığı ve sürdürülebilirlik açısından önemlidir. Mevsimsel nüfus hareketliliklerinin belirgin olduğu turizm yörelerinde teknik bakımdan pik nüfusun, finansal bakımdan ortalama nüfusun dikkate alınması uygundur.

Anahtar Kelimeler: Mevsimsel nüfus hareketliliği, turizm, ikinci konut, atıksu yönetimi, Bodrum.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayşegül ATACAN ÖĞÜT. aysegul_ao@yahoo.com; Tel: (212) 258 08 20.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Mevsimsel nüfus farklılıklarının gözlendiği turizm alanlarında sürdürülebilir su ve atıksu yönetimi: Bodrum Yarımadası örneği" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 14.06.2011 tarihinde dergiye ulaşılmış, 06.12.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmiştir.

Bu makaleye "Atacan Öğüt, A., Beler Baykal, B., Kınacı, C., (2011) 'Mevsimsel nüfus değişiklikleri ve atıksu yönetimi üzerine bir inceleme', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 25-36" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

An investigation on wastewater management in areas with seasonal population variations

Extended abstract

One of the most critical issues in terms of management of touristic areas is the variability of population throughout the year. The population increase during the peak season due to tourism imposes a stress on water resources and leads to pollution risks in the coastal areas. Coastal tourism is widely regarded as one of the fastest growing areas of the world's tourism industry. All over the world, coastal areas are developing rapidly and are attracting more and more tourists each year.

The Mediterranean is the main tourist destination in the world. The main problems of Mediterranean destinations are the seasonal and coastal concentration of tourism activities. Every year more than 250 millions of people flock to the Mediterranean coasts. Additionally, second housing increases the population during the peak season. This increase in population brings about a peak in water demand for domestic use. Tourism activity peaks in summer, coinciding with the time when natural water availability is at its lowest. According to European Environmental Agency (EEA, 2000), tourists consume up to 300 litres (up to 880 litres for luxury tourism) and as apposed to a use of 150-250 litres of water per person per day by a regular user. Extensive landscaping, water parks, swimming pools and golf courses are typical tourist facilities that require water during the dry season.

Taking the example of Bodrum, a touristic summer town in the Eastern Mediterranean region, the top reasons for preference were reported to be the sea, the sun, the beaches, its natural beauty and cultural heritage.

In this case study, the resident population of the Bodrum peninsula is 118237 and this is regularly and officially recorded. However vast increases in population are observed during the peak season due to national and international tourists and second housing in the area in addition to the busy pleasure craft traffic. No doubt, knowing the correct number people in town throughout the year is one of the prerequisites of water and wastewater management. However no information about second housing and tourism population seems to be officially recorded.

This work focuses mainly on the prediction of the variations in the total population of Bodrum throughout the year. Predictions were based on an

investigation to quantify the monthly percentages of resident, second housing, touristic and pleasure craft populations, based on currently available data to lead to a relevant wastewater management approach and an evaluation of its implications on wastewater management.

The predictions have indicated that dominated by the tourists and second housing in July and August, the population is more than fourfold of that of February. As a result of the vast seasonal variations in population together with the topographical conditions of the peninsula, wastewater disposal of in Bodrum consists of central facilities and a large number of individual biological treatment systems serving second housing sites, hotels and marinas. Treated effluent is reused for irrigation of gardens in these areas. Holding tanks, which are widely used throughout the peninsula, also provide an alternative to individual biological treatment plants.

Despite the quality of reclaimed domestic wastewaters is judged by the fecal coliform standard in the Turkish environmental legislation and international guidelines (WHO 89/2006 and USEPA2004), at this time, regulatory agencies allow the use of reclaimed domestic wastewater that has been treated to essentially secondary level followed by disinfection, for landscape purposes, park and golf course irrigation. The reclaimed effluent is monitored for BOI₅, COD, pH and SS. but not for pathogenic microorganisms, which may lead to health concerns.

The allocation of revenues of the general budget which is determined according to residential population, is the most significant financial source for municipalities. However this allocation does not seem fair for touristic summer towns like Bodrum as the population increase during the peak season is almost four times that of resident population.

Environmental protection and pollution prevention is obviously one of the main factors in the sustainability of Bodrum peninsula as a popular and preferred touristic town, as well as other towns of similar character. A thorough recording of its demographical status and a serious well-planned monitoring and control strategy regarding wastewater management and water quality will provide powerful tools towards sustainability of the area.

Keywords: *Seasonal population, tourism, second housing, wastewater management, Bodrum.*

Giriş

Tüm Dünya’da artan nüfus ve kentleşme sonucunda talebin büyümesiyle birlikte doğal kaynaklar üzerindeki baskı artmakta; yanlış kullanım ve atıkların yeterince arıtılmadan boşaltımı ile de bu kaynaklar kirlenmekte ve kaliteleri bozulmaktadır.

Turizm, bir yerleşimin nüfusunu arttıran önemli sektörel aktivitelerden biri olup; yerleşimde yıl içinde mevsimsel nüfus hareketliliklerine yol açmaktadır. Turizm ve mevsimsel nüfus hareketliliklerinin çevresel birçok etkileri olmakla birlikte, özellikle atıksu yönetimi açısından önemli problemler oluşmaktadır.

Turizm alanlarında yaz ya da kış aylarında mevsimsel nüfus farklılığına neden olan unsurlar bölgeye turizm amacıyla gelip konaklama tesislerinde kalan *turizm nüfusu*, halihazırda başka bir evi olduğu halde burada da yılın belirli zaman dilimlerinde gelip kaldığı ikinci bir evi olan *ikinci konut nüfusu* ve bölgeye günübirlik gelecek belirli bir zaman geçiren ancak konaklamadan geri dönen *günübirlik nüfustur*. Kıyı turizminin yapıldığı ve içinde marinaların bulunduğu yerleşimlerde, teknelerinde konaklayarak marinalarda kalan *yat nüfusu* da bölgenin marina kapasitelerine bağlı olarak önemli bir ek nüfus oluşturmaktadır.

3S (Sea, Sand, Sun-deniz, kum, güneş) turizmi olarak da tanımlanan kıyı turizmi, turizm endüstrisi içindeki en hızlı büyüyen alandır (Hall, 2001). Özellikle yaz turizmi amaçlı ziyaretçilerin bir yöreyi tercih etmelerinin nedeni; denizin ve kıyılarının temizliği ile ikliminin elverişliliğidir.

Bu tip yerleşimlerin ekonomilerinin bel kemiğini turizm ve turizme bağlı sektörler oluşturmakta, bu da turistik yörelerin turizmden mümkün olduğunca büyük pay alabilmek amacıyla tesislerini attırmalarına dolayısıyla turizmin kitleselleşmesine neden olmaktadır. Bu durum, turizm sezonundaki nüfusun yerleşik nüfustan belirgin farklılık göstermesine yol açmaktadır. Benzer şekilde özellikle kıyı turizmi yapılan yerleşimlerde, yazlık konut da denilen mevsimsel olarak kullanılan ikinci konut yapılaşmaları artmakta

ve yaz aylarında bu konutları kullanan önemli bir nüfus toplam nüfusa ilave olmaktadır.

Bu tarz kitlesel kıyı turizminin en belirgin örneğinin yaşandığı Akdeniz kıyıları yaz aylarında 250 milyondan fazla ziyaretçi kabul etmektedir. Dört Akdeniz ülkesi, İspanya, Fransa, İtalya, Türkiye, 2009 yılında Dünya turizminde en çok turist alan 10 varış alanı içinde yer almaktadır (UNWTO, 2010). Aynı zamanda bu kıyıları büyük oranda ikinci konutlara ev sahipliği yapmaktadır. Bu nedenle Akdeniz ülkelerinin birçoğunda yaz aylarında pik sezonda nüfus ve nüfus yoğunlukları birkaç kat artmaktadır (Stefano, 2004).

Turizm, birçok ülke ve bölge için belirgin ekonomik faydalar sağlarken, bu hızlı büyüme doğru ve zamanında önlemler alınmazsa çevre için olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Özellikle kıyı alanları gibi hassas alanlarda yoğunlaşan kitlesel turizm, ulaşımın, kaynak kullanımının ve kirlenmenin artmasına neden olmaktadır.

Mevsimsel nüfus artışları özellikle de kıyı turizminin olduğu bölgelerde su tüketiminde pik artışlar yaratmaktadır. Hem nüfusun artmasıyla hem de turizm aktivitelerindeki su tüketiminin fazla olması nedeniyle yaz aylarında toplam su tüketimi önemli oranda artmaktadır. Yerleşik kullanıcının ortalama su tüketimi 150-250 L/kişi-gün arasında değişirken European Environment Agency 2000’e göre bir turistin tükettiği su miktarı tipik olarak günlük 300 litredir. Bu rakam lüks turizmde 880 litreye kadar çıkmaktadır (Stefano, 2004). Su tüketimindeki artışa paralel olarak bu tip yerleşimlerde atıksu oluşumu da yaz aylarında önemli oranda artış göstermektedir.

Birbirinden uzakta ve dağınık bulunan turistik tesis ve ikinci konut alanlarının çoğu zaman atıksu şebekesine bağlı olamaması, buralarda oluşan atıksu problemlerinin çözümünde ilgili tarafları tekil arıtma sistemlerine yönlendirmektedir. Bu sistemlerin uygun işletilmemesi ve kontrol edilmemesi halinde arıtılmamış ve/veya uygun derecede arıtılmamış atıksuların nehir ve göller yoluyla ya da doğrudan denize deşarjıyla,

deniz suyu kalitesi de bozulmaktadır. Aynı durum düzgün çalıştırılmayan ve kontrol edilme- yen merkezi sistemler için de geçerlidir. Euro- pean Environment Agency 2000'de Akde- niz'deki kirlenmenin %7'sinin turizmden kay- naklandığı belirtilmiştir (Stefano, 2004).

Batı Akdeniz'de başlayan turizmin gelişim eği- limine paralel olarak son 30 yılda Türkiye'de de hızlı bir gelişim izlenmiştir. Ege ve Akdeniz kı- yıları hızla turistik tesislere ve ikinci konutlara ev sahipliği yapmaya başlamıştır. Ancak plan- lama, teknik altyapı ve işletme sistemleri ile ya- sal ve yönetsel yapının bu gelişmeye ayak uy- durduğunu söylemek zordur.

Türkiye'nin 3S turizm yörelerinin başında gelen merkezlerinden birisi olan Bodrum, 1970'lerde turizm açısından dikkat çekmeye başlamış olup daha sonra tüm Bodrum Yarımadası deniz, doğa ve kültür turizmi potansiyeli açısından zenginliği ile ikinci konut ve turizm açısından cazibe mer- kezi haline gelmiştir (Gezici vd., 2006).

Bugün artık Bodrum Yarımadası, turizm sektö- ründe Türkiye'nin uluslararası öneme sahip merkezlerinden biridir. İlçe ekonomisinde lo- komotif sektör turizm olup; 1970'li yıllardan itibaren, turizm sektörünün sağladığı istihdam olanaklarına bağlı olarak, ilçe merkezi ile birlik- te Yarımada'daki belde ve köyler önemli ölçüde göç almış ve almaktadır.

Gezici ve diğerleri (2006) tarafından yapılan çalışmada Bodrum'a gelenlerin birinci geliş ne- deni, 3S (deniz, kum, güneş) olarak belirtilmiş- tir. Bu tespitle de vurgulandığı üzere, Bod- rum'un turizm açısından sürdürülebilirliğini ve değerini koruyabilmesi, denizini ve doğal güzel- liklerini koruması ve sağlıklı bir yaşam ortama- nın sağlanması ile mümkün olacaktır. Bod- rum'da çevre koruma ve kirlilik önlemeye yöne- lik olarak üzerinde durulması gereken birçok önemli konu olduğu açıktır.

Bu çalışmada, karmaşık bir yapıya sahip olan ve bütüncül bir yaklaşım gerektiren Bodrum'un çevre koruma ve kirlilik önleme konusuna yöne- lik olarak, mevsimsel nüfus değişiklikleri ve

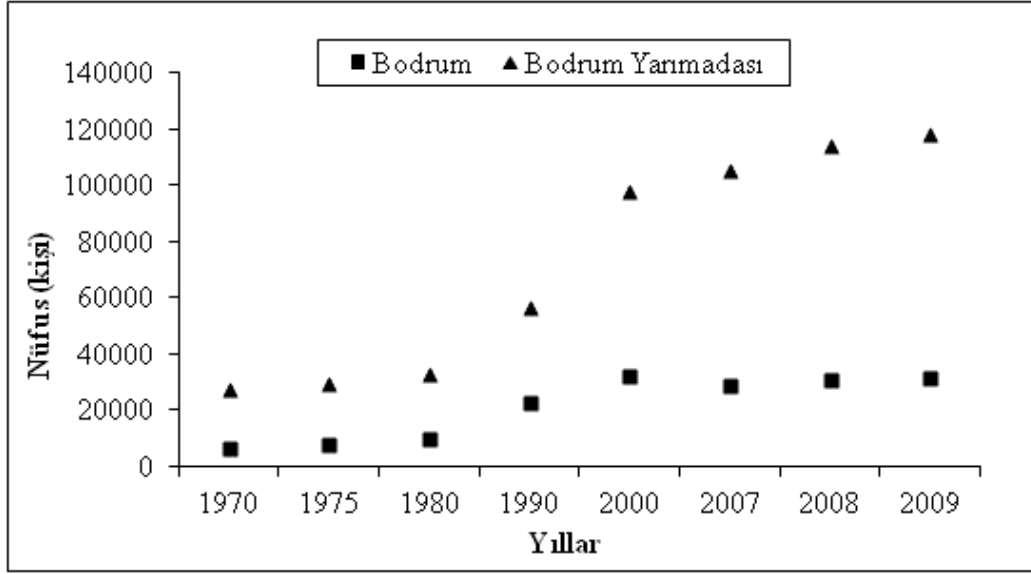
bunun atıksu yönetimi üzerindeki etkilerinin ir- delenmesi hedeflenmektedir.

Atıksu yönetiminde önceliklerden birisi ileriye yönelik kararların alınabilmesinde ve uygulamaların yapılabilmesinde temel unsur olan nüfusun doğru olarak belirlenmesidir. Bodrum gibi yer- leşimlerde nüfusun mevsimsel değişiminin de- taylı olarak, yıl içi nüfus değişimlerini yansıta- cak şekilde bilinmesi önem taşımaktadır. Şu an Bodrum'da yerleşik nüfus resmi olarak kayıt altında olmakla birlikte turizm, ikinci konut ve gününbirlik nüfusun da eklenmesiyle oluşan top- lam nüfus ve her birinin yıl içindeki değişimine yönelik güvenilir kayıtlara rastlanmamıştır. Bu eksikliğin giderilmesine katkı sağlamak amacıyla bu çalışma kapsamında, saha çalışmalarından elde edilen veriler ışığında, bahse konu nüfus kestirimleri yapılarak, atıksu yönetimi ile ilgili değerlendirmeler sunulmuştur.

Nüfus hareketliliği ve Bodrum'un yaz/kış nüfuslarının kestirimi

1970'li yıllara kadar küçük bir balıkçı kasabası konumundayken, 1980'li yıllarda kıyıların turizme açılmasıyla nüfusu da hızla artmaya baş- layan Bodrum Yarımadası'nda bugün Bodrum merkezle birlikte 11 belediye ve 19 köy yerleş- kesi bulunmaktadır. Nüfus sayım sonuçları Bod- rum Yarımadası'nın 2000 yılı nüfusunu 97826, 2009 yılı nüfusunu ise 118237 kişi olarak ver- mektedir (TÜİK, 2010). Bodrum açısından bu nüfus sayım sonuçları yerleşik nüfusunu diğer bir deyişle kış nüfus değerini göstermektedir. Bodrum Yarımadası'nda Bodrum merkez ve yarımadanın yerleşik nüfus artışları TÜİK veri- lerinden yararlanılarak Şekil 1'de verilmiştir. Ancak bu nüfus değerleri Bodrum Yarımada- sı'nın yaz nüfusunu hatta yıl içinde oluşan orta- lama nüfusu yansıtmaktan uzaktır.

Şekil 1'den de izlenebileceği gibi Yarımada nü- fusunda özellikle 1990 sonrasında artış olurken Bodrum merkezde son yıllarda nüfus esasen de- ğişmemektedir. Bu durum Bodrum merkezin belli bir doygunluğa doğru gittiğini ve Bodrum merkeze alternatif yeni çekim merkezlerinin oluşuyor olmasına işaret etmektedir.



Şekil 1. Bodrum merkez ve yarımadasının yıllara göre nüfus değişimi (TUİK verilerinden yararlanılarak hazırlanmıştır)

Bodrum'da 1980 yılından sonra büyük ölçüde ikincil konut olarak kullanılan kooperatif yapısının hızlanması ve aynı zamanda yarımada kıyılarının turizme açılmasına bağlı olarak, yöre kıyılarında giderek çok çeşitli konaklama tesis türlerinin ortaya çıkması ve bu tesislerin sayıları ile yatak kapasitelerinin de büyük artış göstermesi, mevsimsel nüfus artışı ve değişkenliğini hızlandırmıştır. Bu değişkenliğe katkıda bulunan bir başka unsur da bu tatil beldesine gününbirlik olarak gelen ziyaretçilerdir.

Bodrum'da turizmin en önemli unsurlarından birisi de yatlar ve gezinti tekneleridir. Bunların bir kısmı gününbirlik tekneler, bir kısmı da konaklamalı 7 günlük mavi tur gezileri şeklinde hizmet veren ticari teknelerdir. Ayrıca Bodrum yüksek sayıda özel yatın da bağlama ve konaklama alanıdır. Denizde 1389 yat kapasitesine sahip 3 marinası ve muhtelif bağlama alanlarındaki özel yatlar da konaklama amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle yatlarda oluşan atıksuların da karadakineye benzer şekilde toplanıp, uzaklaştırılarak arıtılması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında marinalarda konaklayan teknelerdeki nüfus toplam nüfusa dahil edilmiştir.

Bodrum Yarımadası nüfusu yaz aylarında kış nüfusunun çok üstüne ulaşmaktadır. Atıksu yönetimi açısından bakıldığında yaz nüfusu bilgi-

lerine ulaşılabilmesi çok önemlidir çünkü bu aylarda nüfus artışıyla birlikte verilecek hizmet, ihtiyaç duyulan su, arıtılması gereken atıksu miktarı da artmaktadır.

Öte yandan altyapı hizmetlerinin büyük oranda yerel idareler tarafından verilmesi ve belediyelerin genel bütçeden aldıkları payın belediye nüfusuna göre belirlenmesi, mevsimsel nüfus hareketliliğinin ve yıl içi değişimlerin nüfusa yansımalarının önemini arttırmaktadır.

Daha önce de belirtildiği üzere, Bodrum Yarımadası ile ilgili olarak, yerleşik nüfusa ait kayıtlı resmi verilere ulaşılabilmeyle birlikte, yaz nüfusunun belirlenebilmesi için gerekli olan ikinci konut, turizm ve gününbirlik nüfuslara yönelik kayıtlı veri bulunmamaktadır.

Bu çalışmada bu eksikliği gidermek amacıyla kestirimler yapabilmek amacıyla, saha çalışmaları yürütülmüştür. Bu kapsamda, toplam konut sayılarına, turizm tesisleri ve yatak kapasitelerine, marina tekne kapasitelerine ve anket çalışmaları ile de yıl içi doluluk oranları verilerine ulaşılabilmiştir.

Toplam konut sayıları ve doluluk oranlarından yola çıkılarak ikincil konut adetleri ve nüfusu ile yıl içindeki değişimi; tesis yatak kapasiteleri ve

doluluk oranlarından yararlanılarak turizm nüfusu ve yıl içi değişimi; marina kapasitelerinden ve doluluk oranlarından da yat nüfusu kestirimleri yapılmıştır. Günübürlük nüfusla ilgili net bir veriye ulaşılamadığından, günübürlük nüfusun turizm nüfusunun % 10'u olduğu kabul edilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda Bodrum Yarımadası genelinde nüfusun aylara göre değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekil 2'den de görüldüğü üzere Bodrum genelinde Temmuz-Ağustos en kalabalık aylar olup; nüfus 450000 civarına ulaşmakta ve nüfusun en düşük olduğu Kasım-Şubat arasındaki aylardaki 120000'lik nüfusun yaklaşık 4 katına çıkmaktadır. Beldeler bazında bakıldığında ise Turgutreis örneğinde olduğu gibi bu değişim 6-7 kata çıkabilmektedir. Bu durum atıksu yönetiminde dikate alınması gereken sorunlar doğurmaktadır. Bu çalışmada daha temsil edici bir gösterge olarak ortalama nüfus önerilmektedir. 12 aylık nüfusun toplamının 12'ye bölünmesiyle belirlenen bu değer 2009 yılında Bodrum için 236000 olarak hesaplanmıştır ve Bodrum'un TUİK tarafından verilen nüfusunun 2 katını aşmaktadır.

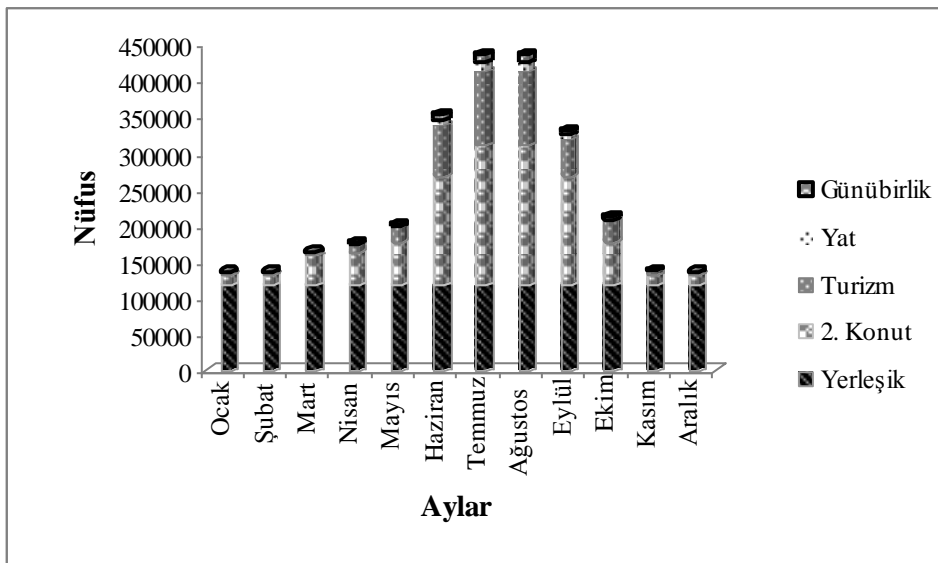
Bu noktada kış aylarına göre yapılacak plan ve projelerin kapasitelerinin yaz aylarında yeterli gelmemesi ve bunun sonucunda kirliliğin önlenememesi ya da yaz nüfusuna göre yapılacak yatırımların yılın büyük bir kısmında atıl kalma-

sı ve teknik olarak sorunların yaşanması söz konusu olabilecektir. Ancak atıksu yönetiminde pik sezon nüfusunun ihtiyaçlarına yanıt verecek bu kapasitenin yarımada bulundurulması ve altyapı sisteminin planlanması gerekmektedir. Bu durumda bireysel ve ortak arıtma tesisleri en uygun çözüm olarak görülmektedir. Ancak bu tesislerin de pik sezonda hedeflenen verimi sağlayacak şekilde adaptasyonu ve işletilmesi önemli bir konudur. Çok sayıda bireysel arıtma tesislerinin hedeflerine ulaşabilmesi için ise bu tesislerin arıtma performanslarının düzenli olarak izlenmesi ve denetlenmesi gerekmektedir.

Bodrum'da mevcut atıksu yönetimi

Bodrum'da, gerek yıl içinde nüfusun mevsimsel değişiklikler göstermesi gerekse yarımada'nın engebeli topografik yapısından dolayı tek bir merkezi toplama-arıtma sisteminin yapılması uygun görünmemektedir. Beldelerin bir kısmında genellikle yerleşik nüfusun bulunduğu alanlara hizmet veren merkezi toplama ve arıtma tesisleri, bunun dışında turistik ve ikinci konut alanlarında çok sayıda foseptik ve tekil arıtma sistemleri bulunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında yapılan saha çalışması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında Bodrum Yarımadası'ndaki atıksu yönetimi ile ilgili mevcut tesisler Tablo 1'de özetlenmiştir.



Şekil 2. Bodrum Yarımadası'nda nüfusun aylara göre değişimi

Tablo 1. Bodrum Yarımadası'ndaki arıtma tesislerinin belediyelere göre dağılımları

Belediye	Merkezi (adet)	Merkezi sistem deşarj noktası	Bireysel (adet)	Bireysel tesis deşarj noktası	Foseptik yoğun bölge
Bodrum Merkez	2+2DD	Deniz	39	Bahçe sulama	Torba
Bitez	1	Alıcı ortam	12	Bahçe sulama	Köyiçi
Konacık	1	Kentsel sulama		Bahçe sulama	Kanal sistemi dışındaki alan (%20)
Ortakent	1		54	Bahçe sulama	Kanal sistemi dışındaki alan (büyük kısmı)
Yahşi					
Turgutreis	1(DD)	Deniz	88	Bahçe sulama	Kanal sistemi dışındaki alan (Akyarlar, Peksimet vd. köyler)
Gümüşlük			11	Bahçe sulama	Şu an tamamı
Yalıkavak	1	Kuru dere	68	Bahçe sulama	Kanal sistemi dışındaki alan
Gündoğan	1	Kentsel sulama	44	Bahçe sulama	Belde merkezi
Göltürkbükü	2	Ağaç sulama	34	Bahçe sulama	Kanal sistemi dışındaki alan
Yalı Çiftlik			9	Bahçe sulama	Şu an tamamı
Toplam	10		387	Bahçe sulama	

DD:Deniz deşarjı

Tablo 1'den görüldüğü gibi Bodrum Yarımadası'nda ikisi Bodrum Merkez'de biri Turgutreis'te olmak üzere 3 adet derin deniz deşarjı bulunmaktadır. Bodrum merkezdeki Kızılburun Derin Deniz Deşarjı İçmeler Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi sonrası, İnceburun Derin Deniz Deşarjı ise Gümbet Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi çıkışında yapılmaktadır. Turgutreis'te ise sadece ızgara ve kum tutucu sonrası derin deniz deşarjı yapılmaktadır.

Muğla İl Çevre Orman Müdürlüğü'nün 26.08.1996 tarih 37-b sayılı ile almış olduğu mahalli çevre kurulu kararında "bundan böyle arıtma tesisinden çıkan her türlü arıtılmış suların denize deşarjı yasaklanmıştır" denilmiş ve bu tarihten sonra arıtma tesisi çıkış suları, derin deniz deşarjı izni verilen yukarıdaki noktalar haricinde, sulama amaçlı kullanımına karar verilmiştir.

Yine Tablo 1'de görüldüğü üzere merkezi arıtma tesisi bulunan beldelerde de aynı zamanda foseptik ve paket arıtma tesisleri de bulunmaktadır.

Bodrum'la ilgili yapılan çalışmada ortaya çıkan önemli bir durum da gerek Bodrum'un engebeli

topoğrafik yapısı gerekse turistik ve ikinci konut alanlarının dağınıklığı nedeniyle bir beldenin bile atıksularının tamamının tek bir noktada toplanmasının mümkün olmamasıdır. Bu da çok sayıda bireysel ve ortak arıtma tesisi yapılmasını gündeme getirmektedir. Bu arıtma tesislerin işlevlerini gereğince yerine getirmeleri amacıyla, çıkış suyu kalitelerinin düzenli olarak izlenmesi ve denetlenmesi gerekmektedir. Bunun yanında alınan önlemlerin asıl hedefi olan deniz suyunun kalitesinin korunması yönünden performansın belirlenmesi açısından alıcı ortamda da sürekli ve sistematik su kalite izlemelerinin yapılması başarının değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) göre kanalizasyonu olmayan yerlerde 84 kişiden fazla nüfusa sahip yerlere arıtma tesisi yapılması gerekmektedir. İhtiyaca yanıt verecek şekilde hazırlanan arıtma tesisi projesinin Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü'nün 27 Şubat 2004 tarih ve 2004/3 sayılı Genelgesi gereği Atıksu arıtma tesisinin kapasitesine göre bakanlıktan veya valilikten "proje onayı" alınması gerekmektedir. 100000 kişinin altında olan kentlerin ve kentlerin dışında yer

A. Atacan Öğüt ve diğerleri

alan tatil köyleri ve otel kompleksleri ve entegre tesislerinin arıtma tesislerinin onayı valiliğe bağlı İl Çevre Orman Müdürlüğü, 100000'den fazla olan kentsel atıksu arıtma tesisleri ise Bakanlık tarafından onaylanmaktadır. Bu durumda Bodrum'da merkezi ve bireysel arıtma tesislerinin tamamının onayından Muğla İl Çevre Orman Müdürlüğü sorumludur.

SKKY esaslarına uymak şartı ile alıcı su ortamlarına her türlü evsel ve/veya endüstriyel nitelikli atıksuların doğrudan deşarjı için idareden izin alınması mecburidir. Arıtma tesislerinin yapılış amacına göre; SKKY eklerinde belirtilen çıkış suyu standartlarını sağlaması gerekmektedir. SKKY'ne göre evsel atıksuların alıcı ortama deşarj edilebilmesi için analizi yapılması gereken parametreler; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katı madde (TAKM) ve pH'dır.

Merkezi arıtma tesisleri ve küçük ölçekli atıksu arıtma tesislerinin "Deşarj İzin Belgeleri" Çevre Yönetimi İl Müdürlüğü Mahalli Çevre Kurulunca 5 yıl süre ile verilmektedir.

Denetimlerde Çevre İl Müdürlüğü tarafından yapılan numuneleme-analiz kontrollerine ilaveten Deşarj İzin Belgelerinde belirtilen sürelerde yaptırılması zorunlu olan gerekli analizleri, atıksu arıtma tesisinin kapasitesine göre, günlük-haftalık-aylık-3 aylık veya yıllık olarak yaptırılarak belgelerinin denetimlerde ibraz edilmesi gerekmektedir.

Gerek tesis izni gerekse deşarj izinlerinin her ölçekteki tesis için alınması zorunludur.

Yukarıda da belirtildiği üzere Muğla İl Çevre Orman Müdürlüğü'nün 1996 yılındaki kararıyla "bundan böyle arıtma tesisinden çıkan her türlü arıtılmış suların denize deşarjı yasaklanmıştır" ve bu tarihten sonra arıtma tesisi çıkış suları sulama amaçlı kullanıma verilmiştir.

Bu durumda arıtılmış atıksuların bahçe sulama amaçlı kullanımında öngörülen parametreler "Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği"nde arıtılmış atıksuların kentsel sulama amaçlı kullanımı ile ilgili standartlar

pH=6-9
BOİ₅ < 20 mg/L
bulanıklık < 2 NTU
fekal koliform: 0/100 mL

olarak belirlenmiş olmasına rağmen, Bodrum'da sulama amaçlı kullanıma karşın bu standartların esas alınması yerine dezenfeksiyon yapılması istenmekte ve alıcı ortama deşarj standartları uygulanmaktadır. Bu şekilde yapılan uygulama, geçerli olması gereken Teknik Usuller Tebliği istenilen parametrelerle çakışmamakta özellikle, dezenfeksiyon yapıldığı gerekçesine dayanılarak patojen mikroorganizma kontrolünün yapılmaması, sağlık riskleri açısından önem arz etmektedir.

Arıtılmış atıksuların sulama amaçlı geri kullanımı ile ilgili en çok kullanılan uluslararası rehberler; WHO (1989, 2006) ve USEPA (2004) olup; her birinde her kullanım amacına yönelik olarak arıtılmış atıksuların geri kullanımı ile ilgili parametreler tanımlanmıştır. USEPA (2004)'e göre kentsel park bahçe sulama amaçlı kullanımlarda dezenfeksiyon önerilmekle birlikte, patojen mikroorganizma parametreleri için de sınır değerler verilmekte ve patojenik izlemenin günlük olarak yapılması istenmektedir. Bodrum'da da halk sağlığını yakından etkileyebilecek bu uygulamada kontrol parametrelerini birebir analiz eden uygun sıklıkta yapılacak doğru bir izlemeye dayanan etkin bir denetimin önemi açıktır. Bu, hem halk sağlığının korunması hem de sürdürülebilirliğin sağlanması açısından bir gereksinimdir.

Bireysel arıtma sistemlerinin kullanıldığı ikinci konut ve turistik tesislerde yapılan görüşmelerde arıtma tesislerin sezon dışında kapalı tutulduğu, oluşan atıksuların tankta biriktirilip vidanjörle çekildiği öğrenilmiştir. Bu durumda biyolojik arıtma tesislerinin pik sezon öncesi hedeflenen arıtma verimini sağlayacak adaptasyon sürecinin tamamlanması gerekmektedir.

84 kişiden az nüfuslu konut ve tesisler için bireysel arıtma tesislerinin alternatifi foseptiklerdir. 19/3/1971 tarihli ve 13783 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan "Lağım Mecrası İnşaatı

Mümkün Olmayan Yerlerde Yapılacak Çukurlara Ait Yönetmelik” hükümlerine göre; 84 kişiden az kapasiteli olmak kaydıyla, kanalizasyon olmayan yerlerde, otel, motel, tatil köyü, tatil sitesi, yazlık siteler ve sanayi tesislerinin evsel atıksuları yapılacak olan sızdırmaz nitelikteki foseptikte toplanabilir ve vidanjör vasıtası ile atıksu altyapı tesislerine verilebilmektedir.

Foseptiklerin inşa, izleme, denetiminden belediye sınırları içinde belediyeler, belediye sınırları dışında sağlık müdürlükleri; vidanjörlerin çalışma izni ve denetiminde de belediyeler sorumludur.

Bodrum’da tekil arıtma tesisleri dışında birçok foseptik de yer almaktadır. SKKY’nde de belirtildiği üzere foseptiklerin sızdırmaz olması gerekmektedir. Buna rağmen, bölgede yapılan incelemelerde foseptiklerin büyük oranda sızdırmalı olduğu, vidanjör çalışma sistemlerinde de büyük aksaklıklar yaşandığı öğrenilmiştir. Foseptiklerle ilgili denetim yetkisi belediyelere ait olmakla birlikte, vidanjörlerin boşaltım yaptıkları yerler konusunda önemli aksaklıklar yaşanmaktadır. Çoğu zaman arıtma tesislerine getirilmeyen atıksular en iyi ihtimalle kaçak olarak kanallara boşaltılmakta ve bu kontrolsüz boşaltımlar nedeniyle kanal sisteminde tıkanıkların oluştuğu belirtilmektedir. Bunun yanında, arıtma tesisi dışındaki boşaltımların da varlığı bilinmektedir. Bunların kontrol altına alınması foseptikten boşaltıma kadarki sürecin denetlenmesi, çevre kirliliğinin önlenmesi ve halk sağlığı açısından önemli bir konudur. Foseptik sisteminin denetimsiz bir şekilde işletilmesi, suyunu büyük kısmını yeraltı suyundan karşılayan Bodrum Yarımadası’nda çevresel ve sağlık riskleri oluşturacak önemli bir unsurdur.

Bodrum’daki mevsimsel nüfus hareketliklerinin dikkate alınmadığı durumlarda arıtma kapasite ve verimleri ile ilgili olarak Bitez önemli bir örnektir. Bitez’de sahil kesime hizmet veren arıtma tesisi ile ilgili alınan bilgilerde, 2500 m³/gün ve 12500 eşdeğer nüfus kapasiteli Bitez atıksu arıtma tesisinin kış aylarında sorunsuz çalıştığı, alıcı ortama deşarj standartlarını karşılamada sorun yaşamadığı, ancak yaz aylarında yeterli gelmediği, arıtma veriminin büyük oranda düş-

tüğü ve bu nedenle belediyenin tesisin revize edilmesi ile ilgili çalışmalar yürüttüğü öğrenilmiştir. Bitez atıksu arıtma tesisi çıkışında yapılan analiz sonuçlarından örnekler Tablo 2’de gösterilmektedir.

Tablo 2’den de görüldüğü üzere özellikle Temmuz ayındaki analiz sonuçları sınır değerlerin çok üzerindedir. Bitez Atıksu Arıtma Tesisi’nde yaşanan problem aslında atıksu tesisleri ve nüfus hareketliliği ile ilgili olarak çok tipik bir örnek oluşturmaktadır. Atıksu arıtma tesisinin kapsadığı alan içinde beldenin turistik ve ikinci konut nüfusu beklenenin üzerinde büyümüş ve yaz nüfusu doğru hesaplanmadığı için tesis ömrü tamamlanmadan kapasite yetersizliği söz konusu olmuştur.

Yönetimsel ve finansal açıdan mevsimsel nüfus hareketliliğinin önemi

Daha önce de belirtildiği gibi, Türkiye’de su ve atıksu hizmetlerinin sunumundan yerel yönetimler yani belediyeler sorumludur. Kentsel su ve atıksu hizmetlerinin uygulanması görevi büyükşehirlerde su ve kanalizasyon idarelerine, bu idarelerin bulunmadığı belediyelerde ise belediyeye verilmiştir. Dolayısıyla hizmetin sunumu için gerekli olan yatırımların yapılması görevi de belediyelerindir. Ancak belediyelerde bunun için gerekli birikim yoksa yatırımlar İller Bankası, Devlet Su İşleri (DSİ) gibi merkezi idareler tarafından ve bu kuruluşların sağladıkları finansmanla gerçekleştirilmektedir. Turizm önemi yüksek olan yerleşimlerde Kültür ve Turizm Bakanlığı’nın da gerçekleştirdiği altyapı tesisleri de mevcuttur. Su temini, kanalizasyon ya da atıksu arıtma tesisleri gibi projeler İller Bankası gibi merkezi idarelerce tamamlandıktan sonra da işletilmek üzere Belediyelere devredilmektedir. Dolayısıyla tesislerin işletme-bakım-yenileme gibi ihtiyaçları Belediyelerin sorumluluğundadır (Belediye Kanunu, 2005). Altyapı yatırımları için gerekli finansman; Merkezi idare yardımları, Belediye gelirleri, İller Bankası, Dış Kredi ve Fonlar’dan karşılanmaktadır.

Belediye gelirleri içindeki merkezden gelen, genel bütçe vergi gelirleri üzerinden verilecek pay en önemli kısmı teşkil etmektedir ki bu da

Tablo 2. Bitez belediyesi atıksu arıtma tesisi analiz sonuçları (2009)

Tarih	BOİ ₅ (mg/L)	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	pH	TN* (mg/L)	TP* (mg/L)
Sınır değer	50	140	45	6-9		
Haziran 2009	42	85	34	7.62	19.73	3.42
Haziran 2009	170	277	124	7.93	49.05	11.05
Temmuz 2009	138	487	214	8.28	51.06	18.03
Eylül 2009	86	134	45	6.7		
Kasım 2009	9	40	59	6.80		

*Azot ve fosfor parametreleri belediyenin talebiyle ölçülmüştür (TN: Toplam azot, TP: Toplam fosfor).

belediyelerin son nüfus sayımlarına göre hesaplanmaktadır (Belediye Gelirleri Kanunu, 1981). Son nüfus sayımındaki nüfus da belediyelerin yerleşik nüfuslarıdır. Bu paylaşım yaz ve kış nüfusları arasında büyük farklılıklar olan Bodrum gibi yerleşimlerde belediye yönetimleri ve hizmetin karşılanması açısından sıkıntı oluşturmaktadır.

23.02.2007’de yayımlanan 2007/1 seri no’lu “Belediye Gelirleri Kanunu (BGK) Genel Tebliği”nde ise nüfusları ve sosyoekonomik gelişim gruplarına göre belediyeler 5 gruba ayrılmıştır (Belediye Gelirleri Kanunu Genel Tebliği, 2007):

- Nüfusu 100001 ve yukarı olan belediyeler 1. grup,
- Nüfusu 50001-100000 arasında olan belediyeler ile nüfusu 50001’den aşağı da olsa il merkezi belediyeleri 2. grup,
- Nüfusu 20000-50000 arasında olan belediyeler 3. grup,
- Nüfusu 5001-20000 arasında olan belediyeler 4. grup,
- Nüfusu 5000’den aşağı olan belediyeler 5. grup

Aynı tebliğde “Ticari ve/veya turistik yönden önem arz eden belediyeler” ile “ ilçe merkezi olan belediyeler” mensup oldukları gruptan bir üst gruba yükseltildiği belirtilmektedir. Yine aynı tebliğin 4. maddesinde belediyelerin nüfuslarının tespitinde, “Türkiye İstatistik Kurumu’nun 22 Ekim 2000 Genel Nüfus Sayımı sonuçlarına göre kesinleşmiş nüfusları esas alın-

mıştır” denilmektedir. Buna göre Bodrum merkez ve belde belediyelerinin grupları Tablo 3’te gösterildiği gibi belirlenmiştir (BGK Tebliği, 2007). Ayrıca 2009 yılına ait resmi nüfus sonuçları ve bu çalışmada hesaplanan ortalama nüfus değerleri de bunlara göre belirlenen gruplar son sütunlarda gösterilmiştir.

Tablo 3’te görüldüğü üzere, yerleşik nüfuslara göre yapılan değerlendirmelerin, turizm ve ikinci konut alanlarından dolayı nüfus değişkenliği gösteren belediyeler için, ortalama değerlere göre yapıldığında dahi gerçeği yansıtmadığı ve Bodrum’u dezavantajlı duruma düşürdüğü görülmektedir.

Özellikle 5. grupta sayılan Bitez, Göltürkbükü, Ortakent-Yahşi ve Gümüşlük belediyeleri yaz aylarında önemli bir ek nüfusa hizmet vermekte olup yıllık ortalama değerler ve turistik özellikleri dikkate alındığında bu yerleşimlerin 3. grupta ele alınabilecekleri görülmektedir. Benzer şekilde Turgutreis her ne kadar 4. grupta olup 3. gruba yükseltilmiş gözükse de yaz aylarında nüfusu Bodrum’a yakındır ve 2. grupta değerlendirilmesi uygun olacaktır. Tabloda izlenen diğer bir ilginç nokta Mumcular Belediyesi yaz ve kış aylarında hemen hemen aynı nüfusa hizmet vermekle birlikte Yalıkavak’dan daha üst grupta sayılmış olmasıdır. Sonuç olarak yerleşik nüfusa göre yapılan bu gruplandırma turistik niteliği olan belde belediyeleri açısından olumsuz gözükmektedir. Ortalama nüfusa göre yapılacak değerlendirmenin daha temsil edici olduğu görülmüştür.

Tablo 3. Bodrum Belediyeleri Grupları (BGK Tebliği, 2007)

Belediye	Yerleşik nüfus (2000)	2000 yılı yerleşik nüfusa göre grup	2009 yılı ADNKS*	2009 yılı yerleşik nüfusa göre grup	Ortalama nüfus (bu çalışmada hesaplan)	Ortalama nüfusa göre grup
Bodrum	32227	1	31590	1	63938	1
Bitez	4983	5	6978	4	14845	3
Konacık	4035	5	9351	4	9483	4
Yalı	4670	5	4160	4	8004	3
Mumcular	2166	4	2994	5	3909	4
Turgutreis	8540	3	16490	4	41985	3/2
Gümüşlük	3170	5	3696	4	7783	4/3
Yalıkavak	7694	3	10060	4	18817	4/3
Göltürkbükü	3851	5	4134	5	10455	4/3
Gündoğan	3387	4	5586	5	12512	4/3
Ortakent-Yahşi	4662	5	6262	5	10170	4/3

* ADNKS: Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi

Sonuç ve öneriler

Bodrum kıyı turizminin en önemli merkezlerinden birisi olup; ekonomisi büyük oranda turizm ve turizmin yan sektörlerine bağlıdır. Bununla birlikte Bodrum'un turistik açıdan tercih edilmesinin sürdürülebilirliği Bodrum'u çekici kılan en önemli özellikleri olan temiz denizi ve doğal güzelliklerinin korunması ve kirlenmesinin önlenmesi ile mümkündür.

Bodrum'da mevsimsel nüfus farklılığı atıksu yönetiminde belirgin bir rol oynamaktadır. Yerleşik nüfus ile ilgili kayıtlı veri bulunmakla birlikte yaz aylarındaki nüfusu oluşturan ikinci konut nüfusu, konaklama tesislerindeki ve marinalarda bulunan yatlardaki turizm nüfusu ile gününbirlik nüfustan oluşan yaz nüfusları hakkında kayıtlı bilgi bulunmamaktadır. Bu bilgiler mevsimsel nüfus değişimlerinin büyük olduğu yörelerde birinci derecede önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında toplanan veriler ve yapılan hesaplar sonucunda yarımada toplamında yaz nüfusunun 450000'e yaklaştığı ve böylece kış nüfusu olan 120000'in yaklaşık 4 katına çıktığı belirlenmiştir. Bu çalışmada yapılan kestirimlere göre ortalama nüfusun da 250000'e yaklaştığı görülmüştür.

Bodrum'da atıksu yönetiminin topoğrafik yapısından da kaynaklanan nedenlerle tek bir sistemle çözülmesi olası değildir. Halihazırda be-

lediyelerin merkezlerinde, merkezi toplama ve arıtma tesisleri, daha çok ikinci konut ve turistik tesislerin yer aldığı bölgelerde ise foseptik ve paket arıtma tesisleri kullanılmaktadır. Foseptiklerin sızdırmazlığı ve boşaltım esasları ile ilgili olarak sorunlar mevcuttur.

Paket atıksu arıtma tesisleri arıtma çıkış suları bahçe sulamada kullanılmakta ancak gerek Türk Çevre Mevzuatı'nda gerekse uluslararası rehberlerde belirlenen arıtılmış atıksuların kentsel sulama amaçlı kullanımı ile ilgili parametreler yerine alıcı ortama deşarj standartlarındaki parametreler kullanılmaktadır. Burada en önemli eksiklik patojen mikroorganizma kontrolünün yapılmamasıdır. Doğrudan insan temaslı bir ortamda yapılan sulamada patojen kontrolü yapılmaması sağlık risklerinin oluşma olasılığını arttırmaktadır.

Mevsimsel nüfus hareketliliğinden kaynaklanan bir önemli sorun da mevcut mevzuata göre belediyelerin yerleşik nüfusa göre merkezi bütçeden pay almaları, bununla birlikte özellikle yaz sezonunda bu nüfusun yaklaşık 4 katına hizmet vermek durumuna kalmalarıdır.

Yukarıda yapılan değerlendirmeler sonucunda Bodrum'da,

- detaylı nüfus verileri başta olmak üzere atıksu yönetiminin gereği olan verilerin sistematik olarak kayıt altına alınması,

- özellikle çok sayıdaki bireysel arıtma tesisleri ve foseptikler çıkış suyu kalitesi ve deniz başta olmak üzere alıcı ortam kalitesinin sürekli ve sistematik izleme ve denetimi,
- atıksu yönetiminde teknik açıdan pik nüfusun finansman açısından ise ortalama nüfusun esas alınmasının doğru olacağı konusu dikkate alınması önerilmektedir.

Kaynaklar

Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği, 20.03.2010, RG No 27517, Ankara.

Belediye Gelirleri Kanunu Genel Tebliği, 23.02.2007, RG No 26443, Ankara.

Belediye Gelirleri Kanunu-2464, 29/05/1981, RG No :17354, Ankara.

Belediye Kanunu-5393, 3/07/2005, RG No 25874, Ankara.

Gezici, F., Gül, A.Y. ve Alkay, E., (2006). Kıyı alanları turizm planlamasında sürdürülebilir turizm kriterlerinin alternatif gelişme modelleri ile sınanması: Bodrum Yarımadası Örneği, İTÜ. Araştırma Fonu Projesi, İstanbul.

Hall, C.M., (2001). Trends in ocean and coastal tourism: the end of the last frontier?, *Ocean & Coastal Management*, **44**, 9-10, 601-618.

Neto, F., (2003). A new approach to sustainable tourism development: Moving beyond environmental protection, *Natural Resources Forum* 27, 212-222.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 31.12.2004, RG No:25687, Ankara.

UNWTO World Tourism Barometer (UNWTO), vol:8, June, Retrieved 20 December 2010.

USEPA, (2004). Guidelines for water reuse, EPA/625/R-04/108, September 2004.

World Health Organisation (WHO), (1989). Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture, Report of a WHO Scientific Group, Geneva, Switzerland.

World Health Organisation (WHO), (2006). Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and grey water, Volume 2: Wastewater use in Agriculture, Geneva, İsveç.

European Environmental Agency (EEA), (2000). www.eea.europa.eu/tr

Stefano, L., (2004). Freshwater and Tourism in the Mediterranean, Rome, WWF Mediterranean Programme,

[Http://assets.panda.org/downloads/medpotourismreportfinal_ofnc.pdf](http://assets.panda.org/downloads/medpotourismreportfinal_ofnc.pdf)

TUİK, (2010). www.tuik.gov.tr

Karışık karbon kaynağı ortamının nişasta giderim performansı ve bakteriyel kompozisyon üzerine etkisi

Aslı Seyhan ÇİĞGIN^{*1}, Mauro MAJONE², Derin ORHON¹

¹ İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

² Roma La Sapienza Üniversitesi, Kimya Bölümü, P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, İtalya

Özet

Evsel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemlerinin başlıca kirletici parametre olan karbon kaynağının giderim performansı açısından değerlendirilmesi, sistemin en uygun tasarım kriterlerinin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu konuda yürütülen çalışmalarda, evsel atıksuların içeriğini yansıtacak şekilde seçilen tek bir karbon kaynağı model substrat olarak kullanılmaktadır. Fakat farklı karbon kaynaklarının bir arada veya ayrı ayrı arıtılmaları mikrobiyal dinamikler doğrultusunda farklı giderim performansları elde edilmesine neden olabilmektedir. Bu kapsamda, çalışmanın amacı evsel atıksuların karbonhidrat içeriğini yansıtan ve hedef karbon kaynağı olarak ele alınan nişastanın, başka bir karbon kaynağı ile beraber aktif çamur sisteminde arıtılması durumunda, giderim veriminde ve bakteriyel kompozisyonda oluşabilecek farklılıkların tespit edilmesidir. 2 farklı çamur yaşında işletilen sistemde, ikincil karbon kaynağı olarak evsel atıksu kompozisyonunun büyük bir kısmını oluşturan uçucu yağ asitlerini temsilen asetat seçilmiş ve bu sayede farklı giderim mekanizmaları ile giderilen farklı yapıdaki karbon kaynaklarının birbirlerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen veriler, 8 gün çamur yaşında nişasta giderim performansının, ortamda asetatın bulunmasından etkilendiğini ancak, 2 gün çamur yaşında karışık karbon kaynağı ortamının nişasta giderim performansı bakımında önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Farklı koşullarda işletilen reaktörlerde bulunan baskın türlerin Flüoresanli yerinde hibritleşme tekniği (FISH) yöntemi ile analizi sonucunda, 8 gün çamur yaşında karışık karbon kaynağı ortamının sadece mikrobiyal aktivite üzerinde değil aynı zamanda mikrobiyal seleksiyon üzerinde de etkisi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, deneysel sonuçlar, çamur yaşının sistem performansı ve bakteriyel kompozisyon üzerinde etkili bir parametre olduğunu ve bu nedenle aktif çamur tesislerinin tasarımında öncelikli olarak ele alınması gerektiğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Nişasta; karışık karbon kaynağı; karbon kaynağı giderim kinetiği; FISH; Aktif Çamur Sistemi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Aslı Seyhan ÇİĞGIN. ciggin@itu.edu.tr; Tel: (212) 216 83 22.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Değişik karbon kaynaklarında çalıştırılan aktif çamur sistemlerinde farklı çamur yaşlarında çoğalma ve depolama kinetiği" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 22.04.2011 tarihinde dergiye ulaşılmış, 23.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Çığgın, A.S., Majone, M., Orhon, D., (2011) 'Karışık karbon kaynağı ortamının nişasta giderim performansı ve bakteriyel kompozisyon üzerine etkisi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 37-46" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Effect of multiple substrate environment on the starch removal performance and related microbial composition

Extended abstract

The microbial processes have been extensively investigated for the efficiently design and operation of the activated sludge systems. The experimental studies have often focused on the single representative carbon source, although, microorganisms have to remove wastewater which is the mixture of several different type carbon sources. Under such conditions, bacteria often utilize one carbon source preferentially and other carbon sources are consumed only, when the preferred one is exhausted. The carbon source providing the best growth rate and/or growth yield is preferred, and the successive utilization of the substrates is often represented (Monod, 1942). In the environmental engineering point of view, it is important to understand the interaction between the removal mechanisms of different carbon sources which have a different degree of complexity.

Although, recent studies have mainly focused on the biodegradation kinetics of the industrially produced starch as the only pollutant in wastewater, the simultaneous use of multiple substrates, such as the co-treatment of the industrially produced wastewater with the domestic wastewater produced in the facility, can lead to differences in biodegradation kinetics of any individual organic constituent as well as in the bacterial community.

The researches with bacteria and higher organisms have revealed that selective carbon source utilization is common and that glucose is the preferred carbon source by many organisms. Moreover, the presence of glucose often prevents the use of other, secondary, carbon sources (Gorke and Stülke, 2008). In a study carried out under aerobic conditions with a mixture of similar type substrates (i.e. a mixture of acetic, lactic and propionic acid), a strong decrease in the removal rates of acetic and lactic acid was observed when treated in the presence of another substrate (Dionisi et al., 2004). This strong interaction among different substrates was explained with the interconnected pathways utilized by microorganisms for the removal of these substrates.

Less clear evidences are available when dealing with mixtures of different type substrates, like volatile fatty acids and carbohydrates. Carta et al. (2001) reported that there were no differences in the uptake rate of acetate and glucose under mixed substrate environment compared to single substrate environment. In addition to the substrate uptake rates, the degradation kinetics and rates of the storage compounds were also reported as the same. In another study, when starch and acetate were treated together, slightly lower rates were observed in terms of individual carbon removal of acetate and starch, as well as respective storage of PHA and glycogen compared to treatment of substrate alone (Karahan et al., 2008).

The fate of slowly biodegradable carbon source was evaluated in a SBR acclimated to starch as the sole carbon source and mixture of starch and acetate. The SBRs were operated with the same organic loading rate at two different sludge ages. Acetate, which is the one of the volatile fatty acid, was used as secondary pollutant as the volatile fatty acids have been reported as the main constituents of the domestic wastewaters.

Although, the carbon source was fed to the SBRs in continuous mode throughout the cycle, the production of the storage polymer, namely glycogen, was observed in all SBRs. The relatively constant storage ratios were observed in SBRs fed with different carbon sources. The COD removal efficiency of the SBRs operated at the sludge ages of 8 days was significantly affected from the presence of acetate in the environment, although the COD removal efficiencies were constant at the sludge ages of 2 days independently from the presence of the secondary substrate. The bacterial characterization studies performed with fluorescent in situ hybridization (FISH) showed the decrease in the Actinobacteria phylum which was reported as the main starch consumer when the starch removal was performed in the multiple substrate environments at the sludge ages of 8 days. On the other hand, the detection of different groups at different sludge ages indicated the importance of the sludge age for evaluating treatment performance in activated sludge systems.

Keywords: Starch; dual substrate; substrate removal kinetic; FISH, activated sludge system.

Giriş

Karbonhidratlar evsel ve endüstriyel kaynaklı atıksuların büyük kısmını oluşturmakta ve yavaş ayrışabilir yapıya sahip oldukları için arıtılmaları kompleks biyolojik prosesler ile mümkün olmaktadır. Bu nedenle, karbonhidrat giderim mekanizmasının anlaşılması arıtma tesislerinin tasarımı için büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda, evsel atıksuların ve aynı zamanda birçok gıda endüstrisi atıksu içeriğinin büyük kısmını oluşturan nişasta gibi yavaş ayrışabilir yapıdaki karmaşık bir karbon kaynağının arıtım mekanizması birçok çalışmada ele alınmıştır (Goel vd., 1998; Smolders vd., 1994). Yürütölen alışmalar nişasta gideriminde ilk adımın nişastanın mikroorganizma tarafından kullanılabilir kolay ayrışan karbon kaynağı olan glikoza hidroliz edilmesi olduğunu ortaya koymuştur (Matsuzawa ve Mino, 1991; San Pedro vd., 1994).

Son yıllarda, depolama sürecinin aktif çamur sistemlerinde gerçekleşen önemli proseslerden biri olarak kabul görmeye başlanmasıyla (Gujer vd., 1999) bu süreci araştırmaya yönelik olarak birçok karbon kaynağı ile deneysel çalışmalar yürütölmüştür. Stanier ve diğerleri (1976) tarafından belirtildiği gibi glikoz gibi pürivat üzerinden giderilen karbon kaynakları glikojen olarak hücre içinde depolanmaktadır. Bu çerçeve- de, nişasta giderim mekanizması araştırılırken depolama ürünü oluşumunun ele alınmasının ardından yürütölen çalışmalarda, depolama ürünü ölçümü ile elde edilen veriler nişastanın hücre içine hidroliz edilmeden önce adsorbe edildiğini ortaya koymuştur (Karahana vd., 2005).

Nişastanın tek karbon kaynağı olarak giderim mekanizması hakkında detaylı çalışmalar yürütölmekle birlikte, bu karbon kaynağının evsel atıksularda olduğu gibi, farklı yapıya sahip atıksular ile bir arada arıtılması durumunda, karbon kaynağı giderim mekanizmasının ve dolayısıyla mevcut bakteriyel türlerin ne şekilde etkileneceği hakkında detaylı çalışmalar literatürde önemli yer tutmamıştır.

Aktif amur sistemlerinde mikroorganizmalar, birden fazla karbon kaynağının bir arada bulunduğu ortama maruz kalmakta ve bu ortamda bir

karbon kaynağı tercihen öncelikli olarak kullanılırken diğer karbon kaynakları çoğu zaman söz konusu birincil karbon kaynağı tükendikten sonra giderilmektedir. Monod (1942) tarafından belirtildiği gibi, tercih edilen karbon kaynağı en uygun mikrobiyal çoğalma hızı ve/veya çoğalma verimine olanak sağlayan karbon kaynağı olmaktadır. Çevre mühendisliği açısından, atıksular farklı moleküler ağırlığa sahip ve farklı giderim mekanizmaları ile metabolize edilen birçok karbon kaynağını bir arada bulundurabil-diğinden karbon kaynağı giderim mekanizmalarının birbirleri ile etkileşiminin belirlenmesi önem taşımaktadır.

Karbon kaynağı giderim mekanizmalarında olabilecek etkileşimlerin incelenmesi amacıyla saf kültürler ile birçok çalışma yürütölmüştür. Deneysel alışmalar ortamda glikozun bulunması durumunda, bu karbon kaynağının öncelikli olarak arıtıldığını ve hatta glikozun ortamda bulunmasının diğer karbon kaynaklarının giderimini kısıtladığı göstermiştir (Gorke ve Stölke, 2008). Lin (1996) tarafından *Escherichia coli* ve *B. subtilis* saf kültürleri ile yürütölen bir çalışmada, karışık karbon kaynağı ortamında, karbon kaynaklarının sırayla kullanıldığı belirtilmiştir. Wendisch ve diğerleri (2000) tarafından yürütölen diğer bir çalışmada, *Corynebacterium glutamicum* saf kültürünün asetat ve glikoz ile beslenmesi durumunda her iki karbon kaynağının aynı anda ancak tek karbon kaynağı ortamına kıyasla daha yavaş hızla giderildiği gözlenmiştir. *Corynebacterium glutamicum*'ın tersine *Azotobacter vinelandii* saf kültürünün asetat glikoz karışımına aklime edilmesi sonucunda asetatın birincil karbon kaynağı olarak kullanıldığı ve glikoz tüketim hızının asetat yüzünden inhibe olduğu belirlenmiştir (George vd., 1985; Tauchert vd., 1990). Doshi ve Venkatesh (1998) tarafından *Escherichia coli* saf kültürünün glikoz ve organik asitler (laktat, pürivat ve asetat) ile beslenmesi ile yürütölen çalışmada ise, glikozun ortamda bulunmasının diğer organik asitlerin giderim hızını etkilemediği ancak, asetat tüketim hızını yavaşlattığı gözlenmiştir.

Saf kültürler ile yürütölen bu geniş çaplı çalışmalara kıyasla, karışık mikrobiyal türlerden olu-

şan aktif çamur sistemlerinde karbon kaynağı giderim mekanizmalarının etkileşimi üzerinde detaylı çalışmalar mevcut değildir. Dionisi ve diğçerleri (2004) tarafından asetik asit, laktik asit ve propiyonik asit karışımının karbon kaynağı olarak kullanıldığı çalışmada, asetik asit ve laktik asit gideriminde önemli azalma olduğu gözlenmiş ve bu durumun, söz konusu karbon kaynaklarının benzer metabolik süreçler ile aynı mikroorganizmalar tarafından arıtılmasından kaynakladığı sonucuna varılmıştır.

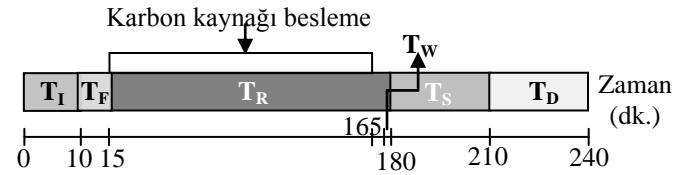
Carta ve diğçerleri (2001) tarafından aktif çamur sisteminde karışık karbon kaynağı ortamının glikoz ve asetat giderim hızları ve bu karbon kaynaklarının depolama ürünleri olan glikojen ve poli hidroksi bütirat (PHB) üretim mekanizmaları üzerinde etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, her iki karbon kaynağının da tek başına buldukları durumlara kıyasla giderim kinetiklerinde ve depolama ürünü oluşum hızlarında bir değışiklik olmadığını göstermiştir. Nişasta ve asetatın bir arada beslendiğı aktif çamur sisteminde ise, bu iki karbon kaynağının tek karbon kaynağı olarak kullanıldıkları duruma kıyasla, daha yavaş hızla olmakla birlikte benzer şekilde giderildiğı gözlenmiştir (Karahan vd., 2008).

Bu çalışmada, birçok karbon kaynağının bir arada arıtıldığı evsel atıksu arıtma tesisleri gibi sürekli sistemlerde, karbon kaynağı giderim performansı ile ilgili gerçekçi veriler ortaya koyulabilmesi amacıyla, birincil karbon kaynağı olarak karbonhidratları temsilen seçilen nişastanın tek başına arıtılması ve karışık karbon kaynağı ortamında arıtılması durumlarında giderim performansı ve kinetiğı incelenmiştir. Bu çerçevede, önemli işletme parametrelerinden biri olan çamur yaşının sistem performansına etkisinin belirlenebilmesi için deneysel çalışmalar düşük ve yüksek çamur yaşları olarak ifade edilen 2 ve 8 gün çamur yaşlarında benzer organik yüklemeler uygulanarak yürütülmüştür. Karışık karbon kaynağı ortamının gerçekçi bir şekilde yansıtılabilmesi amacıyla, evsel atıksuların başlıca bileşenlerinden biri olan uçucu yağ asitlerini temsilen asetat ikincil karbon kaynağı olarak kullanılmıştır.

Karışık karbon kaynağı ortamının mikrobiyal kompozisyon üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla Flüoresanlı Yerde Hibritleşme Tekniğı (FISH) ile her bir aklımasyon koşulunda baskın olan bakteriyel türler belirlenmiş ve karbon kaynağına bağılı olarak bu türlerin miktarlarında oluşan değışikimler değılendirilmiştir.

Materyal ve yöntem

İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin havalandırma havuzundan temin edilen biyokütle numuneleri, ardışık kesikli reaktörde (AKR), nişasta ve nişasta + asetat karışımı olmak üzere iki farklı substrat kompozisyonuna, sürekli besleme koşullarında aklime edilmiştir. Her bir karbon kaynağı için aklımasyon çalışmaları 2 ve 8 gün çamur yaşlarında, AKR'lerin bir çevrimi 4 saatte tamamlanacak şekilde, günde 6 çevrim çalıştırılması ve karbon kaynağının reaksiyon süresi boyunca ilavesiyle yürütülmüştür. AKR'lerin işletme düzeni Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. AKR'nin işletme düzeni

Şekil 1'de görüldüğü gibi AKR sisteminin her bir çevrimi sadece karıştırma ve havalandırma uygulanan 10 dakikalık başlangıç fazı (T_I) ile başlamakta, ardından 5 dakika süre ile gerekli besi maddeleri (T_F) ilave edilmektedir. Bu fazın ardından 165 dakikalık reaksiyon fazının (T_R) 150 dakikası boyunca karbon kaynağı sisteme verilmekte, son iki dakika da ise, çamur yaşına bağılı olarak fazla çamur sistemden uzaklaştırılmaktadır (T_w). Reaksiyon fazının ardından, havalandırma ve karıştırma kapatılarak, 30'ar dakikalık çöktürme (T_S) ve supernatantın uzaklaştırılması (T_D) fazları ile 4 saatlik reaksiyon süreci tamamlanmaktadır.

Farklı çamur yaşı veya karbon kaynağı ile işletilen her bir AKR'de minimum 3 gün çamur yaşı

kadar süre geemesinin ardından reaksiyon fazı çıkışında uçucu askıda katı madde (UAKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve depolama ürünü konsantrasyonları ölçülerek reaktörlerin kararlı dengeye ulaşma süreçleri izlenmiştir. Aktif çamur sistemleri dengeye ulaştığında, her bir işletme koşulunda, zaman aralıkları ile KOİ, nişasta ve glikojen numuneleri alınarak çevrim içi karbon giderim performansları belirlenmiştir.

UAKM numuneleri Standart Metotlar (1995)'da belirtilen şekilde, KOİ numuneleri ise ISO 6060 (ISO 6060, 1986) metoduna göre ölçülmüştür. Nişasta analizi için alınan numuneler 0.45 µm PVDF filtreden geçirildikten sonra 0.5 mL 6M hidroklorik asit (HCl) ilavesi ile glikoza hidroliz edilmiş ve numunelerin glikoz içeriği yüksek basınçlı likit kromatograf (HPLC) ile belirlenmiştir. Glikojen numunelerinin analizi için ise, Smolders ve diğerleri (1994) tarafından belirtilen şekilde ön işlemler uygulanarak glikojenin glikoza hidroliz edilmesinin ardından numunelerin glikoz içeriği tayin edilmiştir.

Nişasta ile beslenen sistemlerde, ortamda bir diğer karbon kaynağı bulunmasının bakteriyel türler üzerinde etkisinin belirlenebilmesi için, AKR'ler kararlı dengeye ulaştıktan sonra biyokütle numuneleri alınarak, Flüoresanlı yerinde hibritleşme tekniği (FISH) ile başlıca bakteriyel türler belirlenmiştir. Biyokütle numuneleri Amann ve diğerleri (1990) tarafından belirtilen şekilde fiske edilmiştir. Çalışma sırasında, *Actinobacteria* (HGC69A), *Chloroflexi* (CFX1223),

Alphaproteobacteria (ALF968), *Betaproteobacteria* (Bet-42a), *Gammaproteobacteria* (Gam-42a), *Flavobacteria* (CF319a) ve *Firmicutes* (LGC354mix) gruplarına spesifik oligonükleik problemler kullanılmış olup, oligonükleik problemler ile ilgili detaylı bilgi probeBase (Loy vd., 2005)'de bulunmaktadır.

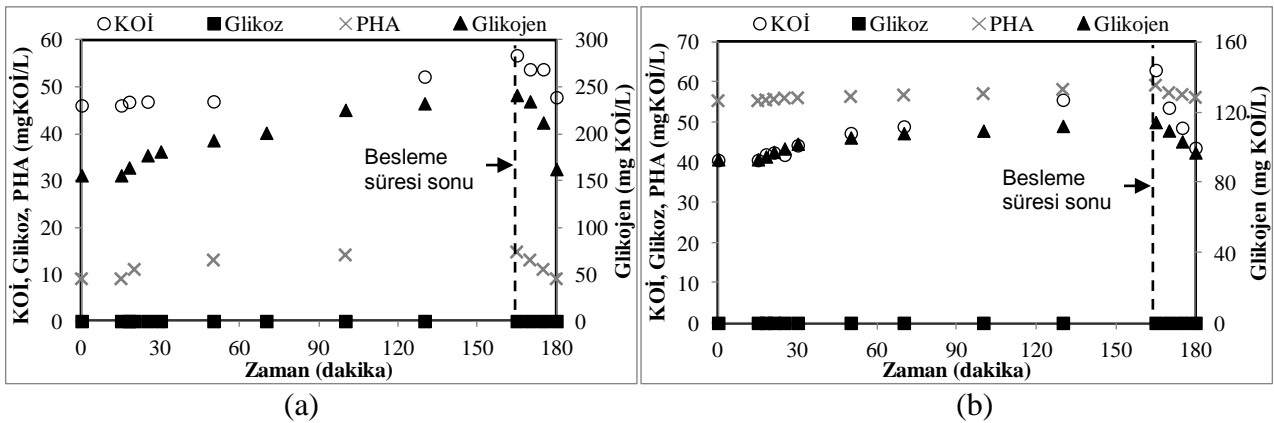
Başlıca filumlara özgü oligonükleik problemler ile yürütölen tüm hibridizasyon çalışmaları sırasında, toplam bakteri miktarının belirlenmesi amacıyla EUB338, EUB338-II ve EUB338-III birleşiminden oluşturulan karışım (EUB338mix) ile hibridizasyon ve tüm hücrelerin belirlenmesi amacıyla DAPI ile boyama uygulanmıştır. Filamentli bakteriler ise, morfolojik karakterlerine göre tespit edilmiştir.

Deneysel alışma sonuçları

AKR sistemlerinin performansı

Karbon kaynaklarının reaktöre reaksiyon süresi boyunca sürekli düzende beslenmesi sonucunda, mikroorganizmaların karbon kaynağı flokülasyonları ve dolayısıyla dinamik koşullar ile karşı karşıya kalmayacakları ve bu nedenle dışsal karbon kaynağı üzerinden doğrudan çoğalmanın baskın proses olması beklenirken, Şekil 2'de görüldüğü üzere, depolama karbon gideriminde önemli bir rol oynamaktadır.

Şekil 2'de birincil eksenlerde görölen KOİ giderim ve ikincil eksenlerde görölen glikojen depolama profillerinden anlaşıldığı üzere, sisteme



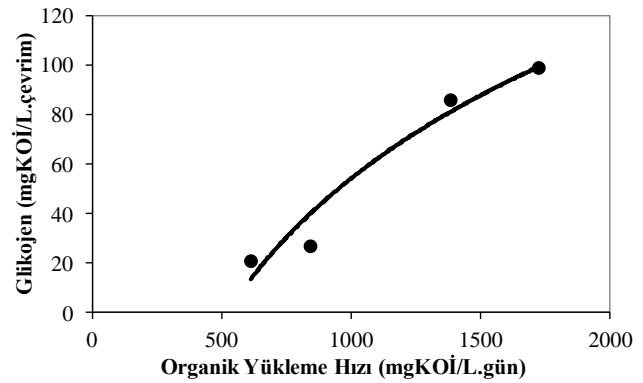
Şekil 2. 8 gün çamur yaşında işletölen AKR'lerin çevrim içi KOİ ve Glikojen performansı
(a) nişasta (b) nişasta + asetata aklimasyon

sürekli beslenen nişasta, ortamda bir diğeri karbon kaynağının giderimden bağımsız olarak, besleme süresi boyunca glikojen olarak depolanmaktadır. İçsel karbon kaynağı olarak depolanan glikojen 165. dakika olan besleme süresinin bitiş anından itibaren geri kalan 15 dakikalık reaksiyon süreci boyunca tüketilmektedir.

Diğeri yandan, glikoz olarak ölçülen nişastanın, tek karbon kaynağı olduğu duruma benzer şekilde, karışık karbon kaynağı ortamında da çevrim süresi boyunca tespit edilmemesi, Karahan ve diğeri (2008) tarafından belirtilen şekilde, nişastanın her iki koşulda da hızla hücre içine adsorbe olduğunu göstermektedir.

Glikojen ölçümlerine ek olarak yaygın olarak bilinen depolama ürünü olan PHA (poli hidroksi alkanat) konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler de incelenmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi, nişastanın tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı sistemde PHA konsantrasyonunda aşırı çamurdan kaynaklanan 10 mg/L birikim dışında bir değişiklik gözlenmemiştir. Sabit PHA birikiminde bir değişiklik gözlenmemesi, nişastanın PHA olarak depolanmadığını ve aynı zamanda, ortamda PHA tüketiminden sorumlu mikroorganizmaların baskın olmadığını göstermektedir. Karışık karbon kaynağı ile aklime edilen sistemde ise, asetatın ortama verilmesi sonucunda asetatın depolama ürünü olan PHA’nın biriken miktarında olduğu kadar besleme sırasında, nişasta gideriminden bağımsız olarak, depolanan miktarında artış olduğu gözlenmiştir. Bu bulgu, ortamda bulunan farklı yapıya sahip karbon kaynaklarının farklı mikrobiyal türler tarafından giderildiğini göstermektedir.

Sürekli beslenen sistemlerde depolamanın etkin karbon giderim mekanizmalardan biri olarak rol oynaması ise, mikroorganizmaların sadece 15 dakikalık bir süre boyunca açlık (feast) fazına maruz kalmalarının, dinamik koşullara neden olmaya yeterli olduğunu ve depolama mekanizmasını harekete geçirdiğini göstermektedir. Bu kapsamda, depolama oranına etki eden işletme parametrelerinde biri olarak birçok çalışmada ele alınmış olan organik yükleme hızının (Dionisi vd., 2001), Şekil 3’te görüldüğü üzere, depolama oranına etkisi olduğu ve organik yüklemelerde görülen artış ile doğru orantılı olarak nişastanın glikojen olarak depolanan fraksiyonunda artış meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 3. Organik yükleme hızının depolamaya etkisi

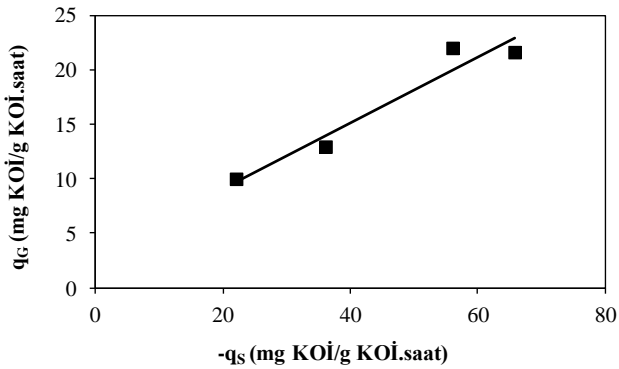
Ardışık kesikli reaktör sistemlerinin işletme parametreleri ve reaktörlerde kararlı denge koşullarının gözlenmesinin ardından elde edilen karbon giderim performansı sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. AKR’lerde kararlı denge halinde gözlenen nişasta giderim performansları

İşletme ve Performans Parametreleri	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4
Karbon kaynağı	Nişasta	Nişasta + Asetat	Nişasta	Nişasta + Asetat
Çamur yaşı (gün)	8	8	2	2
Organik yükleme hızı (mg KOİ/L.gün)	1382	1200	1722	1620
Biyokütle konsantrasyonu (mg UAKM/L)	1800	2320	1230	1300
Y_{OBS} (gKOİ/gKOİ)	0.23	0.34	0.49	0.56
Depolanan Glikojen Konsantrasyonu (mgKOİ/L.çevrim)	86	42	99	54
Karbon kaynağının depolanan oranı (%)	37	42	34	39
KOİ giderimi (%)	90	78	81	80

Tablo 1’de görüldüğü üzere işletme koşullarına bağlı olarak karbon kaynaklarının yaklaşık %34-42’si glikojen olarak depolanmıştır. Karbon giderim verimleri açısından karşılaştırma yapıldığında, 8 gün çamur yaşında nişasta giderim veriminin asetatın ortamda bulunması durumunda oldukça azaldığı, 2 gün çamur yaşında ise, asetatın varlığının nişasta giderim verimi üzerinde bir etkiye yol amadığı gözlenmiştir. Tablo 2’de ortalama karbon giderim hızları ve depolama ürünü oluşum hızları verilmiştir.

Tablo 2’de görüldüğü üzere, 8 gün çamur yaşında işletilen AKR’lerde ortamda asetatın bulunması durumunda, glikojen depolama hızı azalmaktadır. Depolama prosesi mikroorganizmanın çoğalma hızından bağımsız ve bu nedenle direk çoğalma prosesine oranla daha hızlı olduğu için depolama hızında görülen azalma ile doğru orantılı olarak karbon kaynağı tüketim hızında da azalma görülmektedir (şekil 4).



şekil 4. Depolama hızının nişasta tüketim hızı ile değişimi

Diğer yandan, 2 gün çamur yaşında işletilen sistemlerde, asetatın ortamda ikincil karbon kaynağı olarak bulunması karbon giderim verimine benzer şekilde, nişasta tüketim hızı ve glikojen depolama hızını da etkilememiştir. Karışık kar-

bon kaynağı ortamının, farklı çamur yaşlarında mikroorganizma davranışını farklı şekillerde etkilemesi mikroorganizmaların çoğalma hızı ile açıklanabilir. Çamur yaşı, reaktörde bulunan mikroorganizmaların toplam yenilenme süresini belirlemekte ve düşük çamur yaşında, mikroorganizmaların kısa yenilenme süresine maruz kalmaları yüksek çoğalma hızına sahip mikroorganizmaların baskın hale gelmesine neden olmaktadır (Katipoğlu vd., 2010). Bu yüksek çoğalma hızına sahip mikroorganizmalar ortamda farklı bir karbon kaynağının bulunmasından etkilenmeden, tek karbon kaynağı ortamına benzer davranış gösterebilmektedir. Bir diğer yaklaşımla ise, 2 gün çamur yaşında işletilen sistemlerde kararlı denge halinde, mikroorganizmaların çoğalma hızı yüksek olduğu için, karışık karbon kaynağı ortamında, hedef alınan karbon kaynağının giderim veriminin etkilenmemesi enzim sentez hızı ile açıklanmaktadır (Ellis vd., 1998).

Ayrıca, özellikle birçok biyolojik atıksu arıtma tesisinde olduğu gibi, düşük çamur yaşlarında işletilen sistemlerde, bir başka karbon kaynağının ortamda bulunması durumunda birincil karbon kaynağı gideriminin yavaşladığı ve bu yavaşlamanın birincil karbon kaynağı gideriminden sorumlu mikroorganizma konsantrasyonunda azalmadan kaynaklandığı belirlenmiştir (Grady ve Gaudy, 1969). Mikroorganizma konsantrasyonunda görülen azalmanın ise enzim seviyeleri ve aktivitelerinde meydana gelen azalmadan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Bu nedenle, asetatın ortamda bulunmasının bakteriyel kompozisyona etkisi olup olmadığının belirlenmesi amacıyla, AKR’lerde kararlı denge sağlanmasının ardından, aktif çamur numuneleri alınarak FISH analizleri yürütülmüştür.

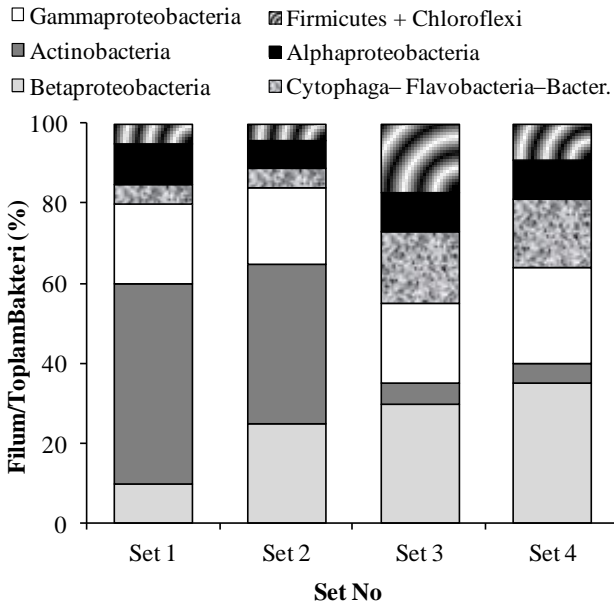
Tablo 2. evrim içi deneylerde elde edilen ortalama hızlar

Parametre	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4
Spesifik nişasta tüketim hızı, $-q_s$ (mgKOİ/gKOİ.saat)	36	22	66	56
Spesifik Glikojen üretim hızı, q_G (mgKOİ/gKOİ.saat)	13	10	22	22
Spesifik Glikojen tüketim hızı, $-q_G$ (mgKOİ/gKOİ.saat)	122	84	79	120
$q_p/-q_s$	0.36	0.42	0.33	0.41

Mikrobiyal karakterizasyon

FISH analizleri için kullanılan başlıca filogenetik gruplara ait proplar ile AKR'lerde bulunan bakterilerin çoğu Şekil 5'te görüldüğü üzere, filum bazında sınıflandırılabilmiştir.

Şekil 5'te görüldüğü gibi, nişasta gideriminde rol aldığı bilinen *Actinobacteria* (Xia vd., 2008) 8 gün çamur yaşında sadece nişasta ile beslenen sistemde bakteriyel kompozisyonun yaklaşık %50'sini oluştururken, ortamda asetatin diğer bir karbon kaynağı olarak bulunması bu türün miktarında azalmaya neden olmuştur.



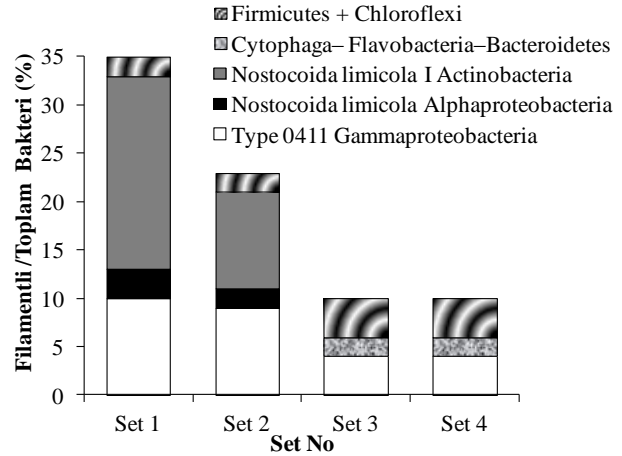
Şekil 5. AKR'lerde mikrobiyal kompozisyonun dağılımı

Diğer yandan 2 gün çamur yaşına aklime edilen mikroorganizmaların kompozisyonunda *Gammaproteobacteria* ve *Betaproteobacteria* gruplarının bakteriyel kompozisyonun büyük kısmını oluşturduğu ve bu türlerin miktarının asetatin ortamda bulunmasından etkilenmediği görülmüştür.

Mikrobiyal kompozisyonu oluşturan filamentli organizmaların AKR'lerde dağılımı incelendiğinde ise, 8 gün çamur yaşında işletilen sistemlerde oldukça yüksek oranda filamentli organizma bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 6).

AKR'lerde varlığı tespit edilen *Actinobacteria* filumuna ait filamentli *Nostocoida Limicola* ve

Gammaproteobacteria filumuna ait filamentli bakterilerin varlığı nişasta ile ani beslenen ve depolama sürecinin baskın olduğu AKR sistemleri ile yürütülen çalışmada da (Çığgın vd., 2011) belirlendiği için yürütülen çalışmada bu türlerin nişasta depolamasında rol oynadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6. AKR'lerde tespit edilen filamentli organizmalar ve dağılımları

Aktif çamur reaktörlerinde elde edilen performans verilerine paralel olarak karışık karbon kaynağı ile özellikle 8 gün çamur yaşında aklime edilen sistemlerde bakteriyel kompozisyonunda da değişim gözlenmiştir. Bu sonuç, saf kültür çalışmalarıyla elde edilen sonuçlara benzer şekilde, ikincil karbon kaynağı olarak asetatin ortamda bulunması durumunda, nişasta gideren mikroorganizmaların enzim aktivitelerinde azalma meydana geldiğini ve dolayısıyla mikrobiyal seleksiyon ile baskın türlerde de değişim olduğunu göstermektedir.

Sonuçlar

Karışık karbon kaynağı ortamının birincil karbon kaynağı olarak ele alınan nişasta giderim performansı üzerine etkisinin araştırılması amacıyla iki farklı çamur yaşında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Yüksek çamur yaşında, birincil karbon kaynağı olarak izlenen nişastanın giderim verimi ortamda ikincil bir karbon kaynağı bulunmasından etkilenmekte ve bunun sonu-

cunda toplam karbon giderim verimi azalmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma, farklı kompozisyona sahip birçok karbon kaynağının bir arada giderilmesini hedefleyen evsel atıksu arıtma tesislerinin tasarımı amacıyla yrtlen deneysel çalışmalarda tek bir karbon kaynağının sistem performansına etkisi yerine karışık karbon kaynağı ortamında gözlenen giderim performanslarının değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

- Dk amur yalarında, biyokütle yüksek çoğalma hızına sahip mikrobiyal türlerden oluştuğu için, mikroorganizmalar karışık karbon kaynağı ortamı gibi dışsal etkenlerden etkilenmeden aktivitelere devam edebilmekte ve karbon giderim performansı korunabilmektedir. Aktif amur sistemlerinin farklı çamur yalarında aklima edilmesi sonucunda farklı performans verileri ve farklı mikrobiyal kompozisyonlar gözlenmesi, arıtma tesislerinde yrtlen çalışmalarda çamur yaının artıma tesisi karbon giderim performansı üzerinde etkili bir parametre olarak ele alınması gerektiğini ortaya koymuştur.

Kaynaklar

- Amann, R.I., Binder, B.J., Olson, R.J., Chisholm, S.W., Devereux, R., Stahl, D.A., (1990). Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations, *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 1919-1925.
- Carta, F., Beun, J.J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (2001). Simultaneous storage and degradation of PHB and glycogen in activated sludge cultures, *Water Research*, **35**, 2693-2701.
- ıđđın, A.S., Orhon, D., Rossetti, S., Majone, M. (2011). Effect of feeding and sludge age on acclimated microbial ecology and fate of slowly biodegradable substrate, *Bioresource Technology*, **102**, 7794-7801.
- Dionisi, D., Majone, M., Tandoi, V., Beccari, M., (2001). Sequencing batch reactor: Influence of periodic operation on performance of activated sludges in biological wastewater treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 5110-5119.
- Dionisi, D., Majone, M., Papa, V., Beccari, M., (2004). Biodegradable polymers from organic acids by using activated sludge enriched by aerobic periodic feeding, *Biotechnology and Bioengineering*, **85**, 569-579.
- Doshi, P., Venkatesh, K.V., (1998). An optimal strategy to model microbial growth in multiple substrate environment - simultaneous and sequential utilization, *Process Biochemistry*, **33**, 663-670.
- Ellis, T.G., Smets, B.F., Grady, C.P.L.Jr., (1998). Effect of simultaneous biodegradation of multiple substrates on the extant biodegradation kinetics of individual substrates, *Water Environment Research*, **70**, 27-38.
- George, S.E., Costenbader, C.J., Melton, T., (1985). Diauxic growth in *Azotobacter vinelandii*, *Journal of Bacteriology*, **164**, 866-871.
- Goel, R., Mino, T., Satoh, H. and Matsuo, T., (1998). Intracellular storage compounds, oxygen uptake rates and biomass yield with readily and slowly degradable substrates, *Water Science and Technology*, **38**, 85-93.
- Gorke, B., Stlke, J., (2008). Carbon catabolite repression in bacteria: many ways to make the most out of nutrients, *Nature Reviews Microbiology*, **6**, 613-624.
- Grady, C.P.L., Jr., Gaudy, A.F., Jr., (1969) Control mechanisms operative in a natural microbial population selected for its ability to degrade L-lysine-I-Effects of carbohydrates in continuous flow systems under shock load conditions, *Applied Microbiology*, **18**, 790-797.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M., (1999). Activated sludge model no.3, *Water Science and Technology*, **39**, 183-193.
- ISO 6060, (1986). *Water quality-determination of the chemical oxygen demand*, International Standards Organization, Switzerland.
- Karahan, O., Martins, A., Orhon, D. and van Loosdrecht, M.C.M., (2005). Experimental evaluation of starch utilization mechanism by activated sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, **93**, 964-970.
- Karahan, O., Orhon, D. and van Loosdrecht, M.C.M., (2008). Simultaneous storage and utilization of polyhydroxyalkanoates and glycogen under aerobic conditions, *Water Science and Technology*, **58**, 945-951.
- Katipoglu, T., Cokgor, E.U., Insel, G., Orhon, D., (2010). Response of mixed microbial culture to 2,6-dihydroxybenzoic acid and peptone mixture at low sludge age-effect of culture history, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **45**, 875-882.

- Lin, E.C.C., (1996). Dissimilatory pathways for sugars, polyols and carboxylates, In: *Escherichia coli and Salmonella: Cellular and molecular biology*, 2nd ed., ASM Press, Washington, DC, 307-342.
- Loy, A., Schulz, C., Lücker, S., Schöpfer-Wendels, A., Stoecker, K., Baranyi, C., Lehner, A., Wagner, M., (2005). 16S rRNA gene-based oligonucleotide microarray for environmental monitoring of the betaproteobacterial order Rhodocyclales, *Applied and Environmental Microbiology*, **71**, 1373-1386.
- Matsuzawa, Y. ve Mino, T., (1991). Role of glycogen as an intracellular carbon reserve of activated sludge in the competitive growth of filamentous and non-filamentous bacteria, *Water Science and Technology*, **23**, 899-905.
- Monod, J., (1942). *Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes*, Hermann et Cie, Paris, France.
- San Pedro, D.C., Mino, T., Matsuo, T., (1994). Evaluation of the rate of hydrolysis of slowly biodegradable COD (SBCOD) using starch as substrate under anaerobic, anoxic and aerobic conditions, *Water Science and Technology*, **30**, 191-199.
- Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (1994). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence, *Biotechnology and Bioengineering*, **43**, 461-470.
- Stanier, R.Y., Adelberg, E.A., Ingraham. J., (1976). *The microbial world*, 4th ed., 284. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Standard Methods, (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC.
- Tauchert, K., Jahn, A., Oelze, J., (1990). Control of diauxic growth of *Azotobacter vinelandii* on acetate and glucose, *Journal of Bacteriology*, **172**, 6447-6451.
- Wendisch, V.F., De Graaf, A.A., Sahm, H., Eikmanns, B.J., (2000). Quantitative determination of metabolic fluxes during cointilization of two carbon sources: Comparative analyses with *Corynebacterium glutamicum* during growth on acetate and/or glucose, *Journal of Bacteriology*, **182**, 3088-3096.
- Xia, Y., Kong, Y., Nielsen, P.H., (2008). In situ detection of starch-hydrolyzing microorganisms in activated sludge, *FEMS Microbiology Ecology*, **66**, 462-471.

Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi

Beyza SAMUK*, Işık KABDAŞLI, Mehmet KARPUZCU

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

Özet

Bu çalışmada, yüksek florür içeriğine sahip atıksuları temsil etmek üzere, alüminyum yüzey işleme endüstrisinden alınan numuneler üzerinde, elektrokoagülasyon (E.K.) prosesi ile florür ve diğer kirlenmelerin giderimi ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proseslerinden alüminyum yüzey temizleme ve durulama banyosundan alınan atıksu numuneleri hacimsel olarak 1:1 oranında homojen bir şekilde karıştırılarak kompozit numuneler hazırlanmıştır. Alüminyum yüzey temizleme banyosunda sırasıyla %19, %8.5 oranında hidroflorik asit ve fosforik asit ile birlikte tensit (noniyonik) kullanımından dolayı, pH'sı düşük, florür, alüminyum ve KOİ konsantrasyonu yüksek atıksular meydana gelmektedir. Bu atıksuların arıtımı gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ değerlerinin alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayabilmesi açısından önem kazanmaktadır. Deneysel çalışmalarda E.K. uygulamalarında işletme parametrelerinin proses performansı üzerine etkileri incelenmiştir. İşletme parametreleri olarak, akım yoğunluğu, elektrolit olarak kullanılan NaCl konsantrasyonu ve pH ele alınmıştır. Ham kompozit numuneler üzerinde uygulanan E.K. denemelerinde artan akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak florür için yaklaşık %97 giderim verimi elde edildiği, artan akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak alüminyum gideriminde yüksek giderim verimlerine ulaşılabildiği ancak organik maddeyi temsil eden KOİ gideriminin ise %40 civarında kaldığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucu olarak ham numunelerin E.K. prosesi ile gideriminde florür, alüminyum ve KOİ parametreleri için alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanamadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, alüminyum yüzey işleme, alüminyum elektrod, elektrokoagülasyon florür.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Beyza SAMUK. b.samuk@gyte.edu.tr; Tel: (262) 605 32 33.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Yüksek konsantrasyonlarda florür içeren endüstriyel atıksuların fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.02.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 23.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Samuk, B., Kabdaşlı, N.I., Karpuzcu, M., (2011) 'Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 47-56" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Fluoride abatement from process effluents originating from aluminum surface treatment industry by electrocoagulation

Extended abstract

Fluoride concentration higher than 4 mg/L creates several dental problems and decompositions in the skeletal structure. Daily intake of 6 mg fluoride may cause articulation diseases, weight losses and bone breakages. Therefore, fluoride concentration in drinking water has been strictly regulated as a maximum value of 1.5 mg/L by Turkish Standards Institute (TSE), World Health Organization (WHO) and European Commission (EC). Owing to its high toxicity, legal authorities have established the discharges standards for fluoride from wastewater treatment plants. Therefore, the increasing demand for the control of fluoride being released from industrial activities has led to the search of more effective treatment methods for fluoride bearing effluents. Although, several physico-chemical treatment methods such as adsorption using different types of adsorbents such as activated alumina, activated carbon, fly ash etc., coagulation with alum, chemical precipitation with lime, and electrocoagulation using aluminum electrodes have been addressed for removal of fluoride from the samples bearing moderately low amount of fluoride in the related literature. Among these treatment processes, electrocoagulation (EC) is deemed a promising one in removing fluoride from industrial effluents.

The target of the present study is to examine the treatability of an aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride by EC with aluminum electrodes and to explore the effect of varying operating parameters such as the applied current density, initial pH, and electrolyte (NaCl) concentration on fluoride abatement as well as organic matter removal and aluminum reduction. In order to assess the effects of the operation parameters on process performance and to determine the optimum operation conditions in terms of removal efficiencies, a detailed experimental study was performed using composite samples taken from an aluminum surface treatment process.

An aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride (3180-6490 mg/L) and aluminum (2695-4690 mg/L) together with organic matter (485-750 mg/L) was used in the experimental study. NaCl was selected as an electrolyte because of high efficiency on EC. The electrocoagulator con-

sisted of a 10 L-capacity polyethylene reactor equipped with 4 pairs of anodes and cathodes made of aluminum. The process performance was followed by COD, fluoride, and aluminum.

In order to determine the effect of the applied current density on EC process performance a wide range of the applied current density varying between 3.7 and 18.6 mA/cm² was applied at an electrolyte concentration of 500 mg NaCl/L and at original pH of sample (2.52). The results indicated that increasing the applied current density improved fluoride removal efficiencies. Nevertheless, this improvement in fluoride removal was observed after 30 minutes of operation time. In these experiments commenced at an initial pH of 2.52, solution pH gradually increased and reached to ~6.0. The lowest remaining aluminum concentration was obtained at the end of EC process performed at the highest applied current density.

The results obtained at EC applications run at an initial pH of 2.54, a high NaCl concentration of 1500 mg/L, and at a wide range of applied current density varying between 3.7 and 29.8 mA/cm² indicated that increasing the applied current density increased fluoride and aluminum abatement efficiencies and shortened the reaction time. Similar to EC runs conducted at 500 mg NaCl/L solution pHs gradually increased up to 6.0 during these EC applications. Up to 40% COD removal efficiencies were obtained at the end of these EC applications.

The effect of electrolyte concentration and initial pH on process performance was investigated at an applied current density of 18.6 mA/cm² for an NaCl concentrations of 1500 and 3000 mg/L and at initial pHs of 2.52 and 3.8. EC performed at initial pH of 3.8 yielded better fluoride abatements and aluminum reductions than EC run at original pH of 2.52. While an increase in electrolyte (NaCl) concentration from 1500 to 3000 mg/L slightly enhanced removal efficiencies at the beginning of EC operation, almost the same fluoride abatements as well as COD and aluminum reductions were obtained at the end of 180 minute EC operation.

In the present study, the electrocoagulation using aluminum electrodes proved to be a promising treatment method for fluoride removal as well as aluminum and organic matter reductions from an aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride and aluminum.

Keywords: Aluminum, aluminum surface process, aluminum electrode, electrocoagulation, fluoride.

Giriş

İnsan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, son yıllarda, içme ve atıksulardan florür giderimi oldukça önem kazanmaktadır. Solunum yoluyla maruz kalınması ihmal edilebilecek düzeyde olup, genellikle gıda ve sıvı yoluyla florür birikimi gerçekleşmektedir. Florür oral yolla alındıktan sonra, suda çözülmüş olarak hızlı biçimde ve tamamı mide ve bağırsak tarafından absorplanmakta, absorplanan bu kısmı kan yoluyla taşınmaktadır. Kemik ve dişlerdeki birikimi hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, aşırı birikimler insanlarda diş ve kemik hastalıklarına, kilo kaybı ve kansızlığa yol açarken; hayvanlarda diş tahribatına sebep olmaktadır (WHO, 2000).

Florürün başlıca kaynaklarının %10'unu alüminyum endüstrisi oluştururken, çelik üretimi, fosfatlı gübre üretimi, cam işleme ve yağ rafinerileri ile kömür yakma tesisleri diğer kaynaklar arasında yer almaktadır. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proseslerinin su ve asit gereksinimlerinin fazla olması nedeniyle, atıksularındaki hidroflorik asit (HF) miktarı oldukça fazladır. Düşük pH'ya sahip bu proses atıksularında, florür konsantrasyonunun yüksek olması, metalik materyaller, cam malzemeler ve insan derisinde oldukça tahrişe sebep olmaktadır (Gouider vd., 2009). Bu atıksuların arıtımının deşarj limitlerini sağlayacak düzeyde yapılmadan, yüzeysel sulara deşarj edilmesi durumunda yeraltı sularında birikim gerçekleşirken, uzun vadede bu durum direkt olarak içme sularındaki florür konsantrasyonunun yükselmesine neden olabilmektedir (Shen vd., 2003). İçme sularında florür konsantrasyonu için Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Birliği (AB) tarafından belirlenen standart değer 1.5 mg/L, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 15.16 tarafından florür için belirlenen alıcı ortam deşarj standardı ise 30 mg/L'dir. Bazı ülkeler tarafından belirlenen deşarj standartları ise, Japonya 5-15 mg/L, Polonya 25 mg/L, Hindistan 1.5-10 mg/L ve Tayvan'da 10 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Eskandarpour vd., 2007). Bu nedenle günümüzde florür konsantrasyonu yüksek olan atıksuların arıtımı önem kazanmaktadır.

Sulardan ve atıksulardan florür giderimi yaygın olarak kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir (İslam ve Patel, 2007). Bu iki prosesin bir arada gerçekleştiği ve yüksek giderme verimlerinin elde edildiği bir diğer proses ise elektrokoagülasyon (E.K.) prosesidir.

E.K. prosesi son yıllarda enerji tüketimini minimuma indirmeyi ve atıksulardan kirleticilerin arıtımını maksimuma çıkarmayı hedefleyen bir arıtma uygulaması olarak gündeme gelmektedir. E.K. prosesi atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan, birçok fiziksel ve kimyasal prosesleri içeren karmaşık bir prosestir (Vardar, 2006). Böylelikle oluşan reaksiyonlar sonucunda su ve atıksu arıtımında, elektrokimya, adsorpsiyon, flotasyon ve koagülasyon reaksiyonları arasında bir etkileşim söz konusu olduğu da görülmektedir (Holt vd., 2005).

Bu çalışma kapsamında, alüminyum yüzey işleme proses sularının, alüminyum elektrotların kullanıldığı E.K. prosesiyle arıtımı hedeflenmiştir. Yürütülen E.K. uygulamalarında akım yoğunluğunun, pH ve elektrolit olarak NaCl konsantrasyonunun florür ile birlikte atıksu bünyesinde bulunan alüminyum, organik madde gibi diğer kirleticilerin giderimi üzerine etkileri belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Deneylerin yürütüldüğü atıksu numuneleri boyama öncesi alüminyum yüzey temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği bir alüminyum yüzey işleme endüstrisinden temin edilmiştir. Numunelerin alınmış olduğu yüzey temizleme prosesinde alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakaların giderilmesi için, %19 hidroflorik asit (HF), %8.5 fosforik asit (H₃PO₄) ve %1.2 oranında tensit (noniyonik) içeren bir banyo kullanılarak alüminyum yüzeyinin temizliği yapılmakta bu işlemi takiben durulamaya geçilmektedir. Kompozit numuneler, her iki banyo atıksularının hacimsel olarak 1:1 oranında homojen bir biçimde karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen ham kompozit numunelerin karakterizasyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Alüminyum yüzey işleme prosesinden oluşturulan kompozit numune karakterizasyonları

Parametre	Birim	Kompozit I	Kompozit II
pH		2.65	2.52
İletkenlik	(ms/cm)	1.98	2.42
TÇM	(mg/L)	6670	14184
Sülfat	(mg/L)	603	1818
Florür	(mg/L)	3180	6490
Yağ-gres	(mg/L)	---	15
Alüminyum	(mg/L)	2694	4689
T.Demir	(mg/L)	9.1	11.2
Mangan	(mg/L)	0.67	< 1
KOİ	(mg/L)	484	749
Klorür	(mg/L)	86	500
Deterjan	(mg/L)	0.01	0.01
PO ₄ -P	(mg P/L)	---	1000

Elektrokoagülasyon deneyleri 12.5×12.5×30 cm boyutunda, dikdörtgen kesitli ve plexiglass maddesinden yapılmış 10 L toplam hacimli bir elektrokoagülatör kullanılarak yürütülmüştür (Samuk, 2011). Her birinin yüzey alanı 33.59 cm² olan 8 adet silindirik alüminyum elektrot elektrokoagülatörün tabanına 3mm açıklıklarla monopolar olarak bağlanmış bir düzende yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon ünitesinde güç kaynağı olarak maksimum 60 volt ve 20 A akımda çalışan bir XFR 60-20 1200 Watt serisi kullanılmıştır. Deneylerde, homojenliğin sağlanması amacıyla numune elektrokoagülasyon reaktörünün altına yerleştirilen manyetik karıştırıcıyla 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Tüm elektrokoagülasyon deneyleri 2.5 L numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proses verimini belirlemek amacıyla elektrogülasyon uygulaması esnasında zamana bağlı alınan numuneler 0.45µm membran filtre kâğıdından süzülerek filtrasyon uygulamasına tabi tutulmuş ve analizler bu numunelerde yürütülmüştür.

pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720 marka pHmetre ile, alüminyum ölçümleri asit ile parçalama işlemi yapıldıktan sonra Standart Metotlarda yer alan "Eriochrome Cyanine R Metodu" ile, KOİ ölçümleri "Open Reflux" metodu ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Florür ölçümü ise İyon Seçici Elektrot Metoduyla gerçek-

leştirilmiştir. Florür analizinde alüminyum girişiminin engellenmesi için TISAB IV reaktifi kullanılmıştır. Bu reaktif 500 mL distile su içerisine 84 mL konsantre HCl ilave edildikten sonra, 242 g hidrosimetil aminometan ve 230 g sodyum tartarat ilave edilip distile su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır. Atıksu karakterizasyonuna esas olan diğ er tüm analizler Standart Metotlara (APHA, 1998) uygun olarak yapılmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları

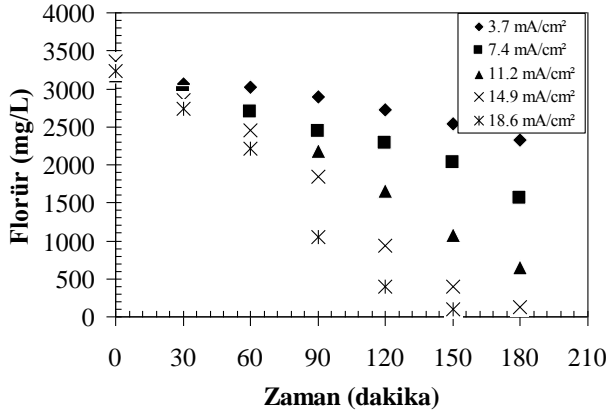
E.K. uygulamalarında elektrolit kullanımı, çözültü içerisinde uygulanan akım ile birlikte elektrotların çözünmesiyle oluşan iyonların iletkenliğinin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Elektrolit olarak ortama NaCl ilave edilmesi sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda klor gibi güçlü oksitleyicilerin oluşumuna da katkı sağlamaktadır. Ayrıca ortamda klorür iyonu bulunması, karbonat ve sülfat iyonlarının, kalsiyum iyonları ile elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturmasını engellemektedir (Vardar, 2006; Mollah vd., 2001).

Deneysel çalışma kapsamında E.K. denemeleri öncelikle, atıksu bünyesinde çözülmüş madde konsantrasyonunun yüksek olması sebebiyle ortama elektrolit ilavesi yapılmaksızın yürütülmüştür. Bu E.K. uygulamasının ilk 30 dakikasında akım yoğunluğunu sabitleyebilmek için 27 V'luk bir enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmuş; ancak 2 saatlik ilk işletme süresi sonunda bu değ erin çok yükselerek 40 V değ erine ulaşması ile deneyin sonlandırılması uygun görülmüştür. Elde edilen bu sonuçtan hareketle E.K. prosesinin yürütülmesi esnasında dışarıdan elektrolit ilavesine ihtiyaç olduğu tespit edilmiş ve elektrolit olarak da NaCl ilavesinin yapılmasına karar verilmiştir. E.K. prosesi ile alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularında florür başta olmak üzere alüminyum ve KOİ giderimi için, sistem verimi üzerinde akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve pH'nın etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokoagülasyon proses verimi üzerine akım yoğunluğunun (J) etkisini incelemek amacıyla

500 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 3.7-18.6 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında deneysel çalışmalar yürütülmüş ve zamana karşı elde edilen florür giderimleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

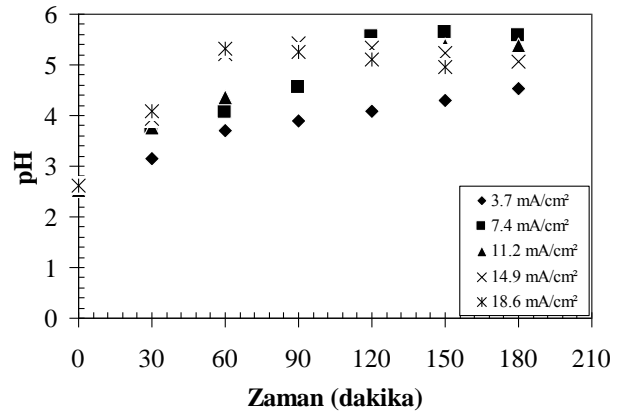


Şekil 1. Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

E.K. uygulaması ile florür giderimi üzerinde akım yoğunluğunun etkisi incelendiğinde, reaksiyonun ilk 30 dakikasında, akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak uzatılan reaksiyon sürelerinde akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde iyileştirici rol oynadığı belirlenmiştir (Şekil 1). 150 dakika reaksiyon sürelerinde 7.4 mA/cm² akım yoğunluğunda %36'lık florür giderimi sağlanırken, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda %97'lik bir florür giderimi elde edilmiştir. Emamjomeh ve diğerleri (2009) tarafından sabit başlangıç florür konsantrasyonunda yürütülen çalışmada da akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde olumlu bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Düşük akım yoğunluğunda düşük florür giderimlerinin elde edilmesi ise reaksiyon süresi boyunca pH'nın yavaş yükselmesiyle izah edilmektedir (Şekil 2).

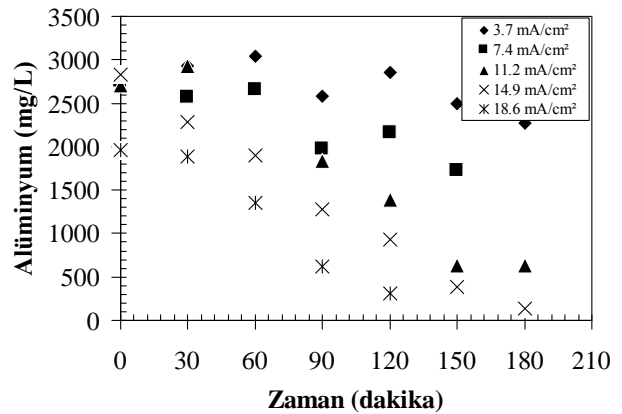
Shen ve diğerleri (2003) ile Chen (2004) tarafından yürütülen çalışmalarda da düşük pH'larda Al(OH)₃ flok oluşumunun gerçekleşmesi için yeterli miktarda hidroksil iyonunun açığa çıkmadığı ve Al(OH)₃ flok oluşumu için

optimum pH aralığı olan 5-7 yaklaşıldıkça daha yüksek florür gideriminin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

Reaksiyon süresi sonucunda ulaşılan pH değerinin asidik koşulları temsil etmesi nedeniyle ortamda bulunan alüminyum, Al(OH)₃ flokları şeklinde çöktürülemediği ve çözeltide serbest alüminyum veya alüminyum hidroksokompleksleri olarak bulunduğu, akım yoğunluğuna bağlı olarak alüminyum değişiminin incelendiği Şekil 3'te yapılan ölçümler ile de doğrulanmıştır.

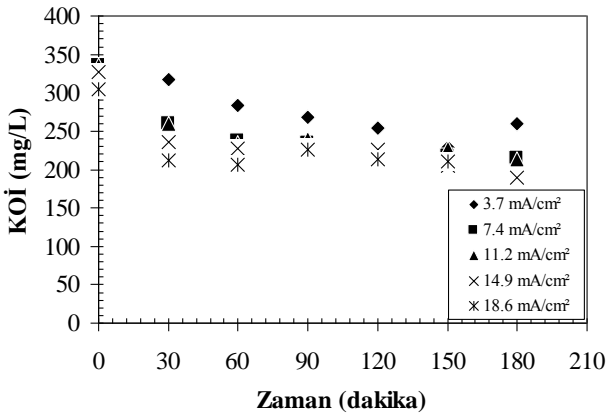


Şekil 3. Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

pH değişimlerinin artan akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak daha belirgin olması nedeniyle

le (Şekil 2), $Al(OH)_3$ 'in optimum pH'sına yakın çözelti pH'larına daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. Bu durum Şekil 3'te de görüldüğü üzere daha fazla $Al(OH)_3$ katı fazının çöktürülmesine dolayısıyla çözeltide daha düşük alüminyum konsantrasyonlarının elde edilmesine imkân tanımıştır.

Bu deneysel çalışma kapsamında E.K. uygulamalarında zamana karşı elde edilen KOİ konsantrasyonları ise Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü üzere akım yoğunluğundaki artışın KOİ gideriminde belirgin bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. KOİ giderimleri 180 dakikalık reaksiyon sürelerinde %35-40 arasında değişim göstermiştir.



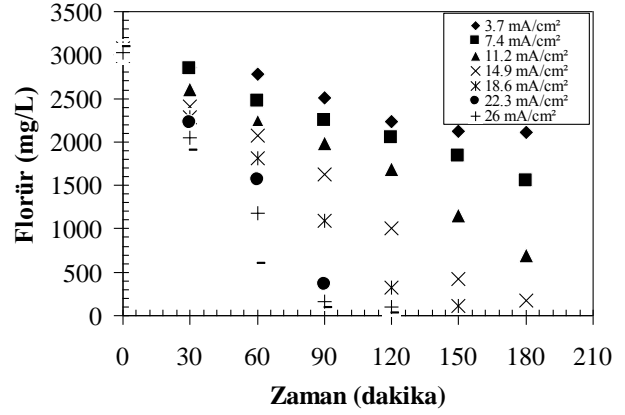
Şekil 4. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Elektrokoagülasyon uygulamaları daha yüksek elektrolit konsantrasyonunu temsil etmek üzere 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda numunenin orijinal pH'sında (2.54), 3.7-29.8 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında yürütülmüş ve bu deneylerde zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonları Şekil 5'te gösterilmiştir.

500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçlara benzer olarak bu denemelerde de reaksiyonun ilk 60 dakikasında ve düşük akım yoğunluğunda, elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderimi üzerinde belirgin bir rol oynamadığı

sonucuna varılabilmektedir. Aynı zamanda uzatılan reaksiyon sürelerinde, 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda da, artan akım yoğunluklarında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonlarında belirgin azalmalar tespit edilmiştir.



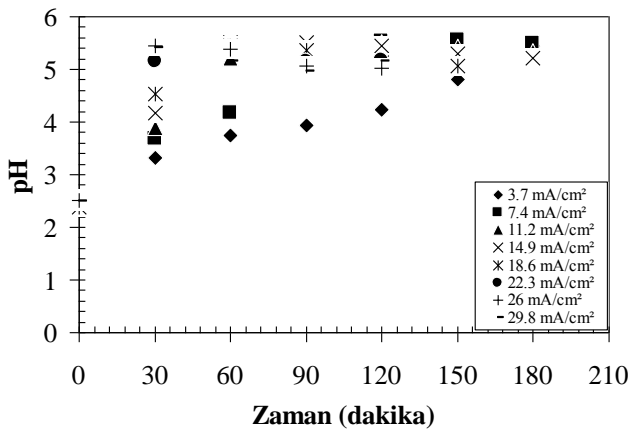
Şekil 5. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

Ancak 500 mg/L ve 1500 mg/L NaCl konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen zamana bağlı olarak verilen florür konsantrasyonları karşılaştırıldığında, elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderim verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonucuna varılabilmektedir.

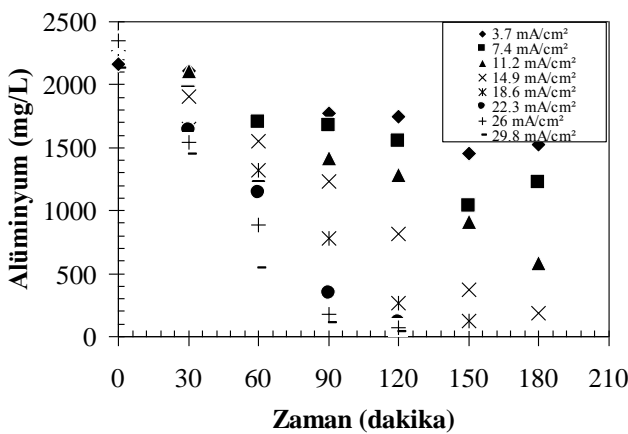
1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarında zamana bağlı pH değişimleri (Şekil 6) incelendiğinde; artan reaksiyon sürelerine bağlı olarak pH'da meydana gelen artışlar, 500 mg/L NaCl kullanılan E.K. uygulamalarında ulaşılanlardan daha belirgindir. 3.7 mA/cm² akım yoğunluğunda 500 mg/L NaCl konsantrasyonu ile yürütülen E.K. uygulamasında 180 dakika reaksiyon süresinde pH 4.54'e yükselirken, aynı akım yoğunluğunda 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda pH'nın 5.44 olarak elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.

Elektrolit konsantrasyonundaki artış E.K. uygulamalarında zamana bağlı ölçülen alüminyum konsantrasyonlarına üzerinde belirgin bir rol

oynamadığı Şekil 3 ve Şekil 7 karşılaştırıldığında da görülmektedir. Alüminyum konsantrasyonundaki azalmalar ortamda bulunan yüzey aktif maddenin E.K. uygulamaları esnasında yapısal olarak değişikliğe uğramasıyla izah edilebilmektedir. Örneğin 3.7 mA/cm² akım yoğunluğunda 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ulaşılan pH ve alüminyum konsantrasyonu sırasıyla 5.44 ve 1526 mg/L iken, 7.4 mA/cm² akım yoğunluğunda 180 dakikalık reaksiyon süresinde pH ve alüminyum konsantrasyonu sırasıyla 5.49 ve 1220 mg/L olarak ölçülmüştür.



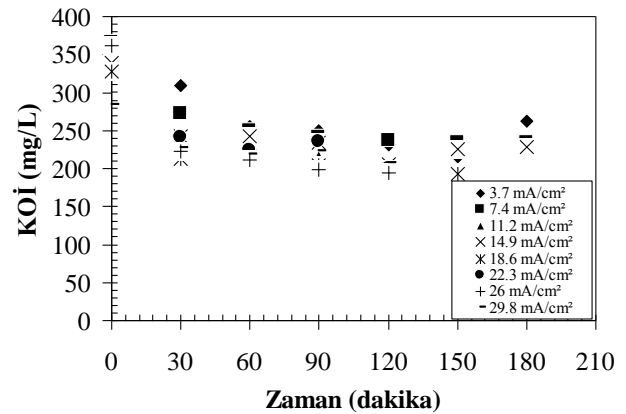
Şekil 6. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)



Şekil 7. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

Dolayısıyla sözü edilen bu iki akım yoğunluklarında, aynı mertebede çözünmüş alüminyum bulunması beklenirken, daha düşük alüminyum konsantrasyonunun ölçülmüş olması pH parametresinin yanında ortamda kompleks yapıcı bir organik maddenin de mevcudiyetine işaret etmektedir (Kabdaşlı vd., 2009). Artan akım yoğunluklarında daha düşük pH değerlerinde daha yüksek alüminyum konsantrasyonlarının ölçülmesi beklenirken, alüminyum konsantrasyonunun daha düşük ölçülmesi de bu görüşü desteklemektedir.

Artan elektrolit konsantrasyonunun KOİ gideriminde belirgin bir etkisinin olmadığı, %40'lık giderimin ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak yüzey aktif maddenin yapısal olarak değişikliğe uğraması ile izah edilebilmektedir (Şekil 8). Akım yoğunluğundaki artışın, yüzey aktif maddenin yapısal özelliklerinin değişmesi ve organik maddenin giderimi üzerinde iyileştirici bir rol oynadığı söylenebilmektedir.

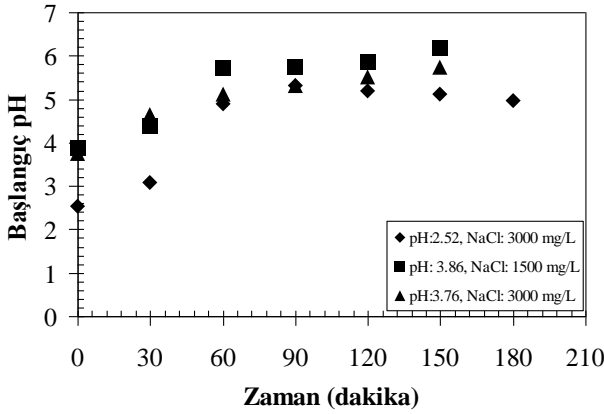


Şekil 8. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH₀ = 2.54; Kompozit I)

Başlangıç pH'sının etkisi

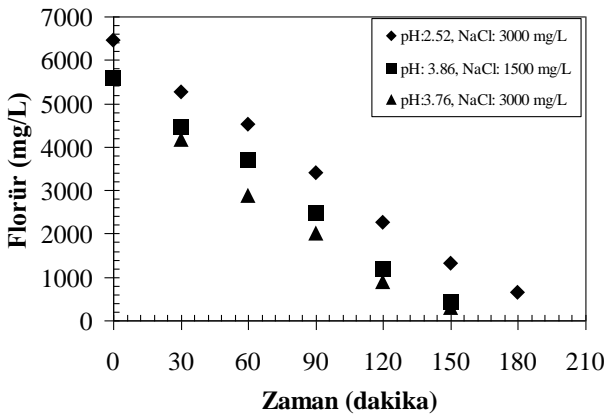
Başlangıç pH'sının elektrokoagülasyon süreci verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, 18.6 mA/cm² akım yoğunluğunda, numunenin orijinal pH değerinde (2.54) 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve başlangıç pH değeri NaOH ile yükseltilerek (~4) 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda olmak üzere üç ayrı

numune ile E.K. uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 9’da farklı başlangıç pH değerleri ile yürütülen E.K. deneylerinin zamana bağlı pH değişimleri incelendiğinde yaklaşık olarak başlangıç pH’sı 4 olan numuneler ile yürütülen uygulamaların sonunda ulaşılan pH değerlerinin 6 civarında olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç pH değeri 2.54 olan numune ile yürütülen E.K uygulama sonucunda ise pH değeri maksimum 5.3 değerine ulaşmıştır.



Şekil 9. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun pH değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$; Kompozit II)

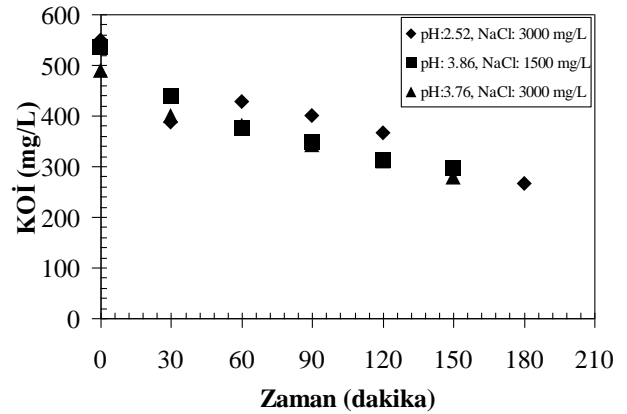
Şekil 10’da ise 18.6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulamasında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonları gösterilmiştir.



Şekil 10. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun florür giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$; Kompozit II)

3000 mg/L NaCl konsantrasyonu ve başlangıç pH’sı 3.76’da yürütülen E.K. uygulamasında en yüksek florür giderme veriminin elde edildiği görülmektedir. Bu uygulamada %95’lik bir giderim ile florür konsantrasyonu 150 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 309 mg/L ’ye düşürülmüştür. Numunenin orijinal pH’sında 3000 mg/L NaCl konsantrasyonu kullanılarak yürütülen E.K. uygulamasında aynı reaksiyon süresinde %80 giderme verimi ile ulaşılan florür konsantrasyonu 1310 mg/L ’dir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle E.K. uygulamasının pH 4’te yürütülmesinin florür giderimi açısından avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır.

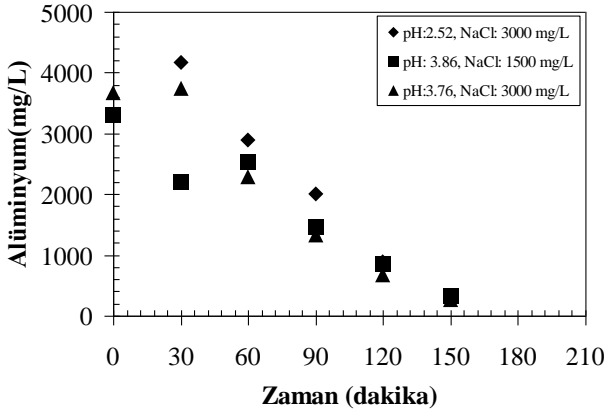
Şekil 11’den de görüldüğü gibi 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 18.6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 3.76 ile başlatılan E.K. uygulamaları sonunda %45’e varan giderme verimleri ile KOİ 270 mg/L mertebesine düşürülmüştür.



Şekil 11. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$; Kompozit II)

Numunenin başlangıç pH değerine bağlı olarak alüminyum değişiminin incelendiği Şekil 12’de ise numunenin orijinal pH’sında (2.54) 18.6 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen 180 dakikalık E.K. denemeleri sonucunda, alüminyum konsantrasyonu 1761 mg/L gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Buna karşılık pH 4’te başlatılan E.K. uygulamaları sonunda (150 dakika) alüminyum konsantrasyonu 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında sırasıyla 315 ve 268

mg/L olarak ölçülmüştür. Bu E.K. uygulamalarında, daha düşük alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılması yine yüzey aktif maddedeki yapısal değişim nedeniyle kompleks olarak bağlı alüminyumun kısmen serbest hale geçerek çöktürülebilir forma dönüşmesi şeklinde izah edilebilmektedir.



Şekil 12. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun alüminyum değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları: $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$; Kompozit II)

Sonuçlar

Alüminyum yüzey temizleme prosesinden alınan kompozit numuneler üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında, işletme açısından pH'da meydana gelen artışların daha belirgin olduğu 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve başlangıç pH'sı 2.54 olan numunede, 18.6 mA/cm^2 ve bunun üzerindeki akım yoğunluklarında %95'in üzerinde florür gideriminin gerçekleştiği, çıkış suyundaki alüminyum konsantrasyonunun 100 mg/L ve altına düşürüldüğü, KOİ konsantrasyonunun da yaklaşık %40 civarında giderildiği tespit edilmiştir. Artan elektrolit konsantrasyonunun gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ giderimi açısından belirgin bir etkisinin olmadığı, pH 4 civarında yürütülen E.K. denemelerinde ise orijinal pH değerlerinde yürütülen E.K. denemelerine nazaran daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Ancak kompozit numuneler üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarında yüksek giderim verimleri elde edilmekle birlikte ulaşılan çıkış

kalitesi için bir değerlendirme yapıldığında gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ konsantrasyonlarının alıcı ortam deşarj standartlarını (florür: 30 mg/L, alüminyum: 3 mg/L, KOİ: 140 mg/L) sağlanmadığı görülmektedir. Bu nedenle söz konusu atıksuların arıtımında alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanabilmesi için E.K. uygulamasından önce veya sonra ikinci bir arıtma adımına ihtiyaç duyulmaktadır.

Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Chen, G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11-41.
- Emanjomeh, M.M., Sivakumar, M., (2009). Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor, *Journal of Environmental Management*, **90**, I:2, 1204-1212.
- Eskandarpour, A., Onyango, M.S., Ochieng, A., Asai, S., (2008). Removal of fluoride ions from aqueous at low pH using schwertmannite, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 2, 571-579.
- Gouider, M., Feki, M., Sayadi, S., (2009). Separative Recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H_3PO_4 , HF and/or H_2SiF_6 , *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 962-968.
- Holt, P., Barton, G., Mitchell, C., (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*, **59**, 355-367.
- İslam, M., Patel, R., (2007). Evaluation of removal efficiency of fluoride removal from aqueous solution using quick lime, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 303-310.
- Kabdaşlı, I., Arslan, T., Olmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., (2009). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 838-845.
- Mollah, Y.M., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 1, 29-41.
- Samuk, B., (2011). Yüksek konsantrasyonlarda florür içeren endüstriyel atıksuların fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

B. Samuk ve diğerleri

Shen, F., Chen, X., Gao, P., Chen, G., (2003). Electrochemical Removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science*, **58**, 3, 987-993.

WHO, (2000). Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines-Second Edition- Chapter 6.5 Fluorides, Denmark.

Vardar, B., (2006). Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı, *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji

Ceren BİLGİN GÜNEY*, Fatma YONSEL

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak son 10-15 yılda birçok çalışma tamamlanmıştır. Bununla birlikte bu çalışmalar, kullanılan yöntem ve balast suyu yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Klor gerek içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda istenmeyen organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Ancak başta klor olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve mürettebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan Cl_2 gazı $HOCl$ olmak üzere çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal olarak üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta ve balast suyu arıtımı için de alternatif haline gelmektedir. Bu çalışma Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi BaWaPla (Sustainable Ballast Water Management Plant) sonunda hayata geçirilen filtre, UV ve elektrokimyasal teknolojilerin bir arada kullanıldığı karma sistem için elektrokimyasal hücrelerin geliştirilme ve optimizasyon aşamasındaki laboratuvar çalışmalarının bir kısmını içermektedir. 3.5 yıllık Proje süresinin iki yıllık dönemde birbirinden farklı şekilde tasarlanmış 5 elektroliz hücresi farklı çalışma koşullarında test edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve işletim parametreleri belirlenmiştir. Geliştirilen hücreler, Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir. Gerçekleştirilen testlerde IMO (International Maritime Organization-Uluslararası Denizcilik Örgütü) tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır. BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Anahtar Kelimeler: Balast suyu arıtımı, elektrokimyasal hücre, klor üretimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceren BİLGİN GÜNEY, bilgincer@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 64 66.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Balast suyu arıtımında elektrokimyasal hücre uygulaması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 23.03.2011 tarihinde dergiye ulaşılmış, 24.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Bilgin Güney, C., Yonsel, F., (2011) 'Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 57-68" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Hybrid ballast water treatment system and electrochemical technology

Extended abstract

The transportation of exotic species in ballast tanks is one of the most important environmental problems of the ship industry at the global levels. The technologies that will be adapted to both existing and new built ships should be developed immediately to minimize problems caused by the ballast water and sediment. There are a number of techniques taken into consideration to eliminate the organisms in ballast water. However, it is generally agreed that a single treatment method would not be sufficient to prevent the translocation these organisms. Consequently various projects which focus on the hybrid systems were initiated. These systems generally include one primary treatment and one or more secondary treatment techniques. Primary treatment is achieved by mechanical treatment such as filters. Secondary treatment may consist several physical and chemical options. Chlorine disinfection is one of the most applied techniques. The main subjects of concern about employing chlorine disinfection for ballast water organisms is the safety risk during handling and onboard storage of chlorine gas or HOCl solutions. On the other hand, electrochemically generation of disinfectants, especially oxidants as HOCl, is an emerging technique. Electrochemical generation of active chlorine on board would eliminate those unfavorable features of chlorine disinfection.

This work has been prepared from the doctoral thesis which is titled as "Electrochemical Cell Application for Ballast Water Treatment" and submitted to Institute of Science and Technology of Istanbul Technical University. This study has been conducted within the project "BaWaPla – Sustainable Ballast Water Management Plant", funded by the European Union under contract number 031529, which is started at 15/11/2006 and finalized at 15/05/2010. A new hybrid ballast water treatment system has been developed within the project. This self-controlled system consists of filter systems, UV and electrochemical technologies. The electrochemical component of BaWaPla produces active substances onboard through electrolysis of seawater and eliminates the require-

ment to carry or store hazardous and corrosive chemicals.

A laboratory system has been prepared by Project partner LVPG GmbH, Germany and provided to Istanbul Technical University. This system is used for test assumptions and proposals for the best and optimal cell design. Employing electrolysis techniques to produce disinfectants, saline water/seawater is introduced into an electrochemical cell in the heart of the test system. Electrochemical reaction within the cell results in the production of highly effective "Hypochlorous acid rich" disinfectant. Disinfectant fluid can be affected by the design of the fluid path within the electrochemical cell, the selection of material used to produce the permeable membrane that separates the fluid paths or to direct solution past the anode and cathode (electrodes) as well as the electrical current applied to the electrodes. The choice of materials used for coating the relevant electrodes must also be considered. In this study five different electrochemical cells are assessed for BaWaPla system. The cells are supplied from FumaTech GmbH, Germany. The cells are referred as "standard cell, FTEC 100, FTEC 500, EC 100 Nr. 201, EC 100Nr. 240". The changing parameters of the cell designs are the geometry of electrodes, the dimensions of electrodes and the materials used for electrodes and their coatings. The results show that, the enlargement of electrode surface results in more chlorine figures in disinfectant. On the other hand, suitable electrode and coating material are essential for "reverse polarity" operation to avoid scaling of Ca^{2+} and Mg^{2+} on electrodes and clogging the membrane. Taken into consideration of these results of laboratory works, FumaTech GmbH produced new cells for BaWaPla. These cells have the electrode dimensions as FTEC 500 and the material used for electrodes and their coatings is the same as EC 100 Nr. 201. The cells have capacity of 500 L/h disinfectant production and they have the ability to be run reverse polarity so that a self cleaning process takes place. Six of these cells are employed within the land based pilot BaWaPla system at Blyth-England on August 2009. The pilot system achieved IMO (International Maritime Organization) standards and it is ready for IMO approval.

Keywords: Ballast water treatment, electrochemical cell, chlorine generation.

Giriş

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu nedenle gemi balast sularının ve sedimanının neden olacağı problemleri en aza indirmek için yeni inşa veya mevcut gemilere dahil edilecek sistemlerin en kısa zamanda geliştirilmesi gerekmektedir. Son 10-15 yılda balast suyu arıtımı için birçok seçenek göz önünde bulundurulmuştur. Ancak balast suyu arıtımı için uygulanabilecek çeşitli yöntemler, arıtma yöntemine ve balast suyunda yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu sistemlerde arıtma genel olarak, iki basamakta gerçekleşecek şekilde sağlanmaktadır. Birincil arıtım balast suyunda mevcut partikül ve büyük organizmaların filtre gibi mekanik yöntemlerle tutularak balast suyunun ikincil arıtıma hazırlanması şeklinde gerçekleşmektedir. İkincil arıtımda ise birincil arıtımın ardından balast suyunda kalan organizmaların tamamen dezenfeksiyonunu amaçlayan bir veya birden fazla kimyasal ve fiziksel yöntem tek başlarına ya da bir arada yer alabilmektedir (Andruschenko vd., 2004; Hesse vd., 2004; Mackey vd., 2000; Röpell ve Mann, 2004; Wright vd., 2004). Bu şekilde birkaç basamaktan oluşacak karma sistemlerle, balast suyu arıtım sisteminin esnekliği artırılırken hedef alınan organizma yelpazesinin genişletilmesi amaçlanmaktadır.

Klor gerek su dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda mevcut organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Klorun diğer kullanım şekillerine göre daha düşük miktarlarda yeterli olması nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonunda sodyum hipoklorit (NaOCl), üzerinde en çok durulan klorlu bileşiklerdendir (Stocks, 2004; Zhang vd., 2004; Derek vd., 2006). Ancak başta klor gazı olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve müret-

tebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan klor (Cl₂) gazı ve hipokloröz asit (HOCl) gibi çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal proseslerin uygulanması esnasında yerinde üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta (Vijayaraghavan vd., 1999; Kraft vd., 1999; Jorguera vd., 2002) ve balast suyu arıtımı için de bir alternatif oluşturmaktadır. Balast suyu arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin kullanımını iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımda balast suyunun tamamı elektroliz hücrelerinden geçirilerek doğrudan dezenfeksiyon uygulamasına tabi tutulmaktadır (Dang vd., 2004; Kim vd., 2006; Tsolaki vd. 2010). İkinci uygulamada ise balast suyunun belli bir miktarı elektroliz edilerek dezenfektan üretilmekte, üretilen dezenfektan ana balast suyu akımına karıştırılmaktadır (Aliotta vd., 2003; Lefler vd., 2004; Matousek vd., 2006). Elektrokimyasal tekniklerle üretilerek balast suyu arıtımını tamamlayacak dezenfektanın farklı deniz suyu özelliklerinde optimum performans göstermesi hedeflenmektedir. Elektrokimyasal süreçte üretilen dezenfektanın yapısı elektroliz edilecek sıvının kimyasal içeriğine, elektroliz hücresi tasarımına, elektrotlar ve membran seperatör için seçilecek malzemeye ve elektriksel akım gibi işletim koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışması için yapılan deneyler ve literatür araştırmaları değerlendirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu doktora çalışması Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi olan "Sürdürülebilir Balast Suyu Yönetimi Tesisi" (*Sustainable Ballast Water Management Plant; BaWaPla*) kapsamında gerçekleştirilmiştir. BaWaPla Projesi sonunda balast suyu arıtımı için uygun filtre sistemleri, UV ve elektrokimyasal teknolojilerinin bir arada kullanıldığı karma bir pilot sistem hayata geçirilmiştir. Bu sistemde yer alan elektrokimyasal bileşen sayesinde deniz suyu elektroliz edilerek dezenfektan üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dezenfektan pilot sistemde ana balast suyu akımına karıştırılarak balast suyu arıtımı tamamlanmış-

tır. Bu çalışma, BaWaPla Pilot sisteminde nihai olarak kullanılan elektroliz hücresinin belirlenmesi ve işletim parametrelerinin tespiti için doktora sürecinde gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarını özetlemektedir.

Materyal ve yöntem

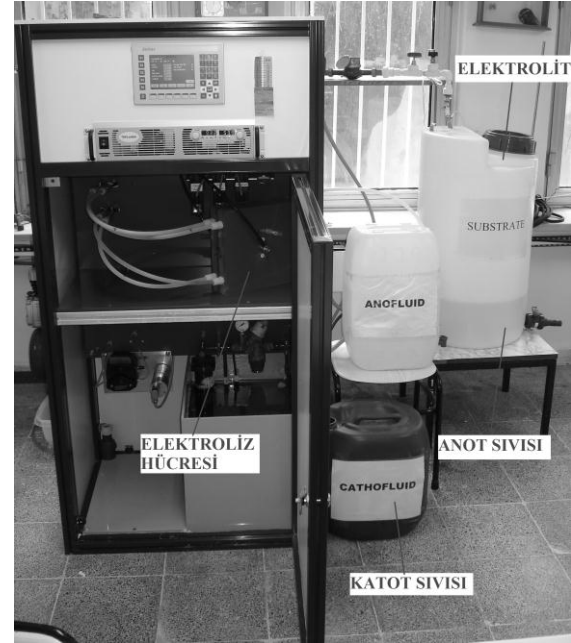
Deney sistemi

Elektrokimyasal hücre deneyleri, proje ortaklarından LVPG International GmbH (Almanya) tarafından sağlanan sistem ile İ.T.Ü. Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi İlham Artüz Deniz Bilimleri laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sistemin en önemli bileşeni elektrokimyasal hücredir. Bu hücre tuzlu su ile beslenmektedir ve hücre içinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda yüksek derişimde aktif klor içeren dezenfektan üretilmektedir. Membran teknolojilerinin elektrokimyasal aktivasyon teknikleri ile birleştirilmesiyle elektroliz hücresinin anot tarafında hipokloröz asit içeriği zengin bir dezenfektan olan “anot sıvısı” üretimi gerçekleştirilmektedir. Sistem, proje kapsamında üretilen elektroliz hücresi ile akım yönü değiştirildiğinde normal şartlarda katot olarak çalışan bölmeden yine dezenfektan etkisi olan katot sıvısı üretimi gerçekleştirilecek şekilde geliştirilmiştir (Şekil 1).

Deneylerde kullanılan elektroliz hücreleri

Elektroliz hücrelerinin balast suyu arıtımında kullanılabilmesi ve optimize edilebilmesi için iki yıllık dönemde 5 farklı elektroliz hücresi¹ ile çalışılmıştır. Başlangıç deneyleri hâlihazırda tavuk çiftlikleri, hastaneler ve dezenfeksiyon gereken diğer tesislerde kullanılmakta olan standart elektrokimyasal hücre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra BaWaPla sisteminde yer alarak, gemi üzerinde deniz suyu elektrolizinde kullanılacak elektroliz hücresinin belirlenmesi için 4 farklı hücre ile laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Standart hücre dışındaki hücreler sırası ile FTEC 100, FTEC 500, EC100 Nr. 240 ve EC100 Nr. 201 olarak adlandırılmaktadır.

¹ Elektroliz hücreleri ile ilgili tüm teknik detaylar üretici firma FumaTech GmbH. ile yapılan yazışmalardan ve yayınlanmamış şirket dökümanlarından elde edilmiştir.



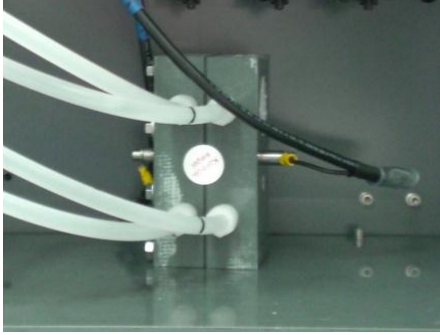
Şekil 1. Deney sistemi

Elektroliz hücrelerinin tümünde anolit ve katolit çevrimleri, yapılacak çalışmaya bağlı olarak, tuzlu su veya deniz suyu ile beslenmiş ve elektrotlara dışarıdan elektrik akımı uygulanarak anotta klor oluşumu sağlanmıştır. Eş zamanlı olarak katotta suyun parçalanması ile oksijen açığa çıkmış ve hidronyum iyonu $[H_3O]^+$ oluşumu gerçekleşmiştir. Daha sonra hücre içerisinde gerçekleşen ikincil reaksiyonların ardından, yüksek derişimde serbest hazır klor içeren anot sıvısı üretilmiştir.

“Serbest hazır klor”, klor gazının su ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan hipokloröz asidi (HOCl) ve bunun iyonlaşması sonucu açığa çıkan hipoklorit iyonunu (OCI⁻) ifade etmektedir. “Bağlı hazır klor” ise suda amonyakın mevcut olması halinde, klorun amonyakla verdiği tepkimelerin ürünleri olan kloraminleri ifade etmektedir. Serbest hazır klor ve bağlı hazır klorun tamamı ise “toplam klor” olarak tanımlanmaktadır. Bağlı hazır klorun dezenfektan etkisi serbest hazır klorla kıyasla oldukça düşüktür.

Standart elektroliz hücresinde (Şekil 2) her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır ve elektrotlar 88x42 mm boyutundadır. Anot, titanyum (Ti) üzerinde karışık metal oksit kaplamadan (Rutenyum oksit / İridyum

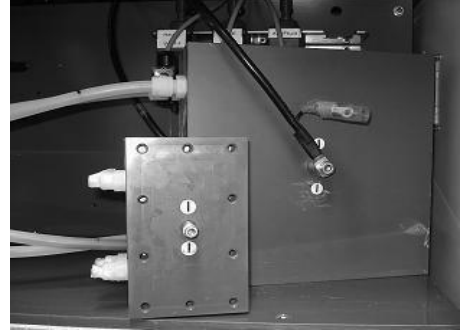
oksit – RuO₂ / IrO₂) yapılmıştır. Katot için kullanılan malzeme ise paslanmaz çeliktir. Elektroliz hücresinde kumaş takviyeli perfloro sülfonik asit katyon değişim membranı kullanılmıştır.



Şekil 2. Standart hücre

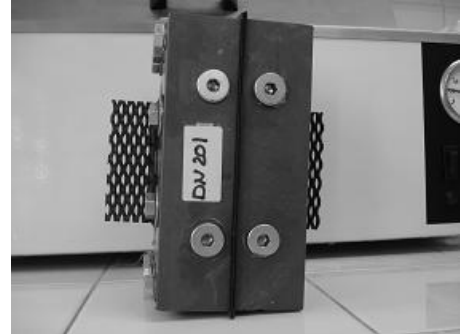
Standart elektroliz hücresi için üretici firma tarafından belirtilen maksimum voltaj değeri 25 V iken çalışma voltajı 8-12 V'dur. Bu hücre için maksimum elektrik akımı 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dir.

FTEC 100 ve FTEC 500 kodlu elektroliz hücrelerin standart hücreden en önemli farkı anot tasarımında kullanılan şekildir. Her iki hücrede de anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişikliğin amacı aynı akım altında daha fazla klor değerleri elde edebilmektir. Katot ise, standart hücredeki gibi genişletilmiş ızgara şeklindedir. Gerek membran gerekse anotta ve katotta kullanılan malzemeler standart hücre ile aynıdır. FTEC 100 ile FTEC 500 arasındaki fark ise bu iki hücrenin boyutlarıdır. FTEC 100'de elektrotların boyutları standart hücredeki gibi 88x42 mm iken FTEC 500'de elektrotlar 175x175 mm olarak boyutlandırılmıştır (Şekil 3). Her iki hücre de 100 L/sa anot sıvısı üretim kapasitesi ile çalışmaktadır. Bu hücreler için maksimum voltaj 25 V, çalışma voltajı tipik olarak 8-12 V'dir. Elektrik akımının FTEC 100 için maksimum değeri 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dir. FTEC 500 için bu değerler sırası ile 60 A ve 40 A'dir. Deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları nedeniyle elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler, kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir.

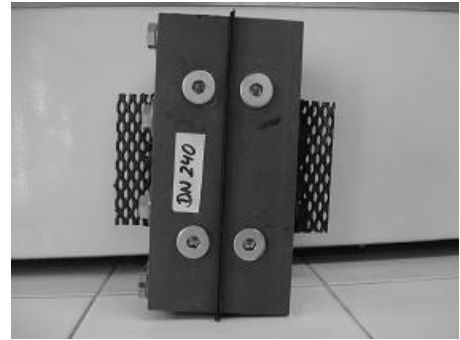


Şekil 3. FTEC 100 ve FTEC 500

EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 elektroliz hücrelerinin elektrotları özel bir geometriye sahiptir. Bu geometriyle, gerekli hallerde, elektroliz hücrelerin gemi üzerinde seri bağlanabilmesi amaçlanmaktadır (Şekil 4 ve Şekil 5).



Şekil 4. EC100 Nr. 201



Şekil 5. EC100 Nr. 240

Her iki elektroliz hücresinin elektrotları deniz suyunun tuzluluk içeriğine dayanıklı olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle titanyum elektrotlarının üzerindeki metal oksit kaplama standart kaplamadan farklıdır. Elektrotların deniz suyuna dayanıklılığı kaplamada kullanılan rutenyum - iridyum karışımının optimize edilmesi

ve temperleme sayesinde sağlanmıştır. Ayrıca metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Genel olarak kutupların kısa süreliğine ters yönde çalıştırılması ile elektrotlar üzerinde zamanla oluşan birikintilerin giderilmesi amaçlanır. Kutupların normal ve ters yönde çalışmaları elektroliz hücresinin hidrolik bağlantılarının sistem üzerinde değiştirilmesiyle sağlanmaktadır.

Ölçülen parametreler ve analiz yöntemleri

Toplam klor (toplam Cl) ve serbest hazır klor (serbest Cl) derişimleri, yapılan çalışmada üretilen dezenfektanın kalitesinin göstergesi olarak ölçülen en önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin analizleri Hach DR 2000 spektrofotometre ile, DPD (APHA, 1998) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra redoks potansiyeli, pH, sıcaklık ve iletkenlik de kontrol parametreleri olarak takip edilmiştir (Tablo 1).

Deneylerde kullanılan su

Standart hücre ile gerçekleştirilen başlangıç deneylerinde klorür kaynağı olarak deiyonize su ve doymuş tuzlu su, istenilen tuzluluk değerini sağlayacak şekilde gereken oranlarda otomatik olarak karıştırılarak kullanılmıştır. Ancak deneyler esnasında, karıştırma işleminin beklenilen kesinlikte gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki elektroliz hücreleri ile yapılan deneylerde, elektroliz hücre önceden hazırlanan ve tuzluluğu belirlenmiş su ile doğrudan beslenmiştir.

Standart hücrenin ardından diğer hücrelerle gerçekleştirilen deneylerde öncelikle deniz suyunun kontrol edilemeyen etkilerini bertaraf etmek

amacıyla musluk suyu ile hazırlanan ve tuzluluğu istenilen şekilde ayarlanan NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Gerçek deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan deniz suyu İstanbul Boğazı'nda Yeniköy'den alınmıştır ve %~18 oranında tuzluluğa sahiptir. Deneysel çalışmanın bir kısmında deniz suyu doğrudan kullanılırken, bir kısmında musluk suyu ile seyreltilerek tuzluluk %9'a düşürülmüş, bir kısmında ise deniz suyuna NaCl eklenerek tuzluluk %30'a çıkartılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tuz EN 973 standardına uygundur (TS-EN 973, 2003). Çalışmamızda musluk suyu ile hazırlanan çözeltiler "yapay deniz suyu" olarak adlandırılarak gerekli hallerde kısaca YDS olarak ifade edilmektedir. Deniz suyu ile gerçekleştirilen deneyler ise DS kısaltması ile belirtilmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

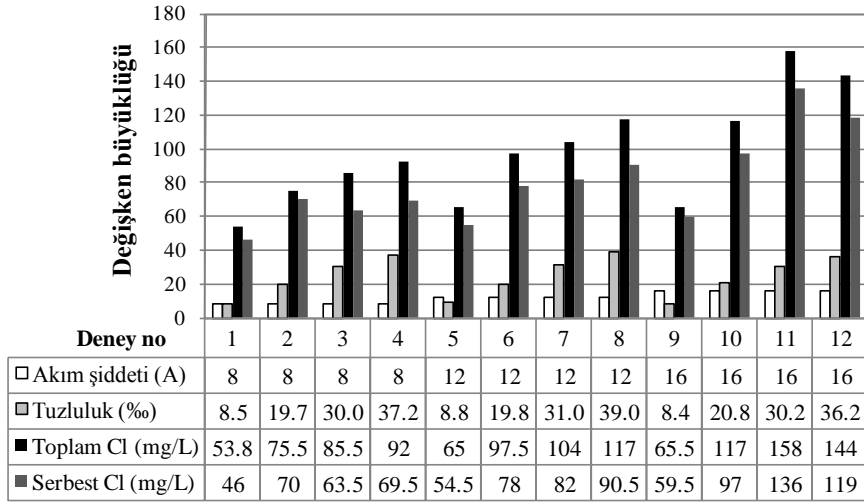
Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile geline elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarını optimize ederek maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimini sağlamaktır.

Standart elektroliz hücre deneyleri

Bu elektroliz hücresi ile ilk aşamada farklı tuzluluğa sahip elektrolitler ile üç farklı elektriksel akım altında, 100 L/sa hızla anot sıvısı üretilmiştir. Anot sıvısı örnekleme ise 10. dakikanın sonunda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları gerek akım şiddetinin gerekse tuzluluktaki artışın üretilen dezenfektanın toplam ve serbest hazır klor derişimlerinde artışa yol açtığını göstermektedir (Şekil 6). Elektroliz hücrelerinin çalışma prensipleri göz önünde bulundurulduğunda

Tablo 1. Parametreler ve analiz yöntemleri

Parametre	Analiz cihazı
Redoks potansiyeli	Hach Sension1 pH / mV Meter
pH	WTW 720 InoLabseries - pH Meter
Sıcaklık	WTW 720 InoLabseries - pH Meter
Tuzluluk	WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter
İletkenlik	WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter
Klor (toplam ve serbest)	Hach DR 2000- DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) yöntemi



Şekil 6. Standart elektroliz hücresi ile elde edilen değerler

bu sonuçlar beklenmektedir. Ancak deney verileri incelenecek olursa, anot sıvısındaki toplam ve serbest hazır klor derişimlerin-deki beklenen artışın tuzluluk veya akım şiddeti ile doğru orantılı olarak gerçekleşmediği dikkati çekmektedir. Şekil 6'da yer almamakla birlikte, üretilen anot sıvılarının sıcaklıkları 22.5-23 °C, pH değerleri ise 3.0-3.5 arasında, değişmektedir. Yapılan hesaplamalar, söz konusu pH ve sıcaklık değerlerinde, anot sıvısının içerdiği serbest hazır klorun %99.99'unun hipokloröz asit formunda olduğunu göstermiştir.

Bu hücre ile ikinci aşamada ise elektrolit sıvısı sıcaklığının üretilecek anot sıvısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla soğutucuda (~9 °C) ve laboratuvar ortamında (~22 °C) bekletilen %8'lik NaCl çözeltisi anot sıvısı üretiminde elektrolit olarak kullanılmıştır. Her iki sıcaklıktaki elektrolitle anot sıvısı üretimi maksimum elektrik akımı 16 A ve anot sıvısı debisi 100 L/sa olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde maksimum akım şiddeti ayarı 16 olmasına rağmen ~9 °C sıcaklığa sahip elektrolit ile ulaşılabilen akım şiddeti 14 A olmuştur (Tablo 2). Bununla birlikte her iki sıcaklıktaki elektrolitle üretilen anot sıvılarının klor derişimleri karşılaştırıldığında tespit edilen farklılıkların oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

FTEC 100 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birkaç seri deneysel çalışma gerçek-

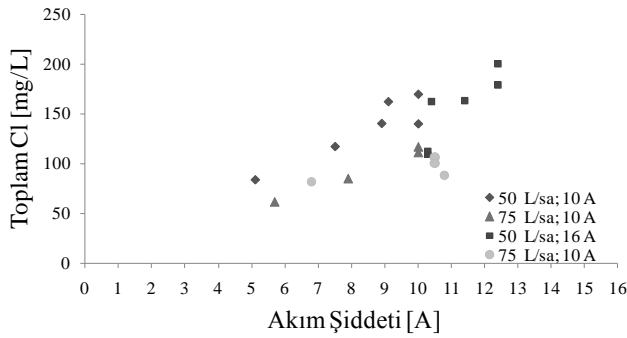
leştirilmiştir. Bu deneyler iki farklı tuzlulukta, iki farklı akım şiddeti kullanılarak üç farklı üretim hızının test edilmesi şeklinde özetlenebilir. Sistem ancak %20 ve üzeri tuzluluklarda 10 A üzerindeki akım şiddetlerinde dengeli çalıştığı için, deneyler 10 A ve 16 A akım şiddeti ile %20 ve %30 tuzlulukta elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde anot sıvısı üretimi 120 dakika sürmüştür ve analizler için 0., 30. ve 120. dakikalarda örnek alınmıştır. Elektrolit tuzluluğu %20 olduğunda gerçekleştirilen deneyler süresince elde edilen akım şiddeti değerleri başlangıçta yapılan maksimum akım şiddeti ayarlarının altında kalmıştır (Şekil 7). Bununla birlikte tuzluluk %30 olduğunda genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8). Bu hücre ile gerçekleştirilen deneylerde genellikle düşük üretim hızlarında daha yüksek toplam klor derişimleri elde edilmiştir. Üretilen anot sıvılarının pH değerleri ise 5.30-6.75 arasında değişmiştir.

Bu hücreyle ayrıca Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının, hücre performansına etkileri de incelenmiştir (Bilgin ve Yonsel, 2009). Bu deneylerde üretim süresi uzadıkça, deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ derişimlerine yakın elektrolit kullanılarak üretilen anot sıvılarının içerdiği toplam ve serbest hazır klor derişimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının elektrotlar üzerinde birikerek tabaka oluşmasına ve anolit-katolit bölmeleri arasındaki membranda tıkanmalara neden olduğu

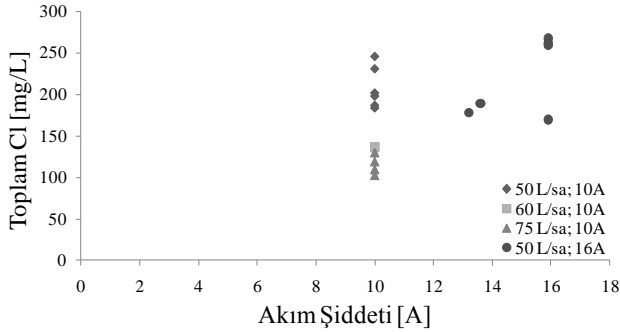
Tablo 2. Elektrolit sıcaklığının etkisi

Elektrolit sıcaklığı	Redoks (mV)	Akım şiddeti (A)	Toplam Cl (mg/L)	Serbest Cl (mg/L)	pH
22°C	1109	16	65.5	59.5	2.83
~9 °	1105	14	62	53.75	3

anlaşılmıştır. Ayrıca Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren elektrolitle çalışma süresi uzadıkça yan ürün olarak ortaya çıkan katot sıvısında da önemli miktarda artış olmaktadır.



Şekil 7. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %20)

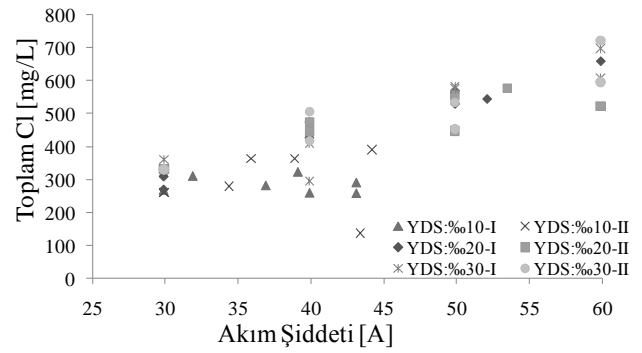


Şekil 8. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %30)

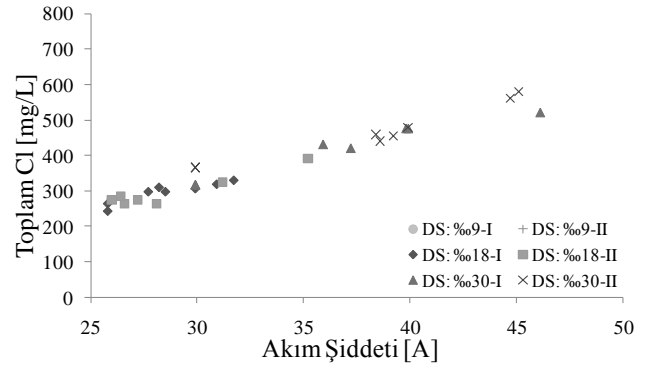
FTEC 500 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birçok deney gerçekleştirilmiştir. Başlangıç deneylerinde yapay deniz suyu kullanılmıştır (Şekil 9). Bu deneylerde 3 farklı tuzlulukta elektrolit kullanılarak 4 farklı maksimum akım şiddeti değeri altında sabit hızda (100 L/sa) anot sıvısı üretimi gerçekleştirilmiştir. Test edilen tuzluluk değerlerinin belirlenmesinde, Baltık Denizinde (%~10) ve İstanbul civarında bulunan deniz sularının tuzluluklarının

yanı sıra (%~20) dünya okyanuslarının (%~30) tuzluluğuna yakın olması temel alınmıştır. Daha sonra İstanbul Boğazı'ndan alınan deniz suyu kullanılarak deneylere devam edilmiştir (Şekil 10). Deneylerin tamamında üretim hızı 100 L/sa olacak şekilde dengeye ulaşıldıktan sonra, anot sıvısı üretimine 10 dakika süre ile devam edilmiştir. Üretimin 0. ve 10. dakikalarında anot sıvısı örnekleme yapılmıştır.



Şekil 9. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 10. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Yapay deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde elektrolit tuzluluğu %10 olduğunda elde edilen akım şiddeti değerleri 45 A'nın altında kalırken, diğer iki tuzlulukta genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 9). Bu de-

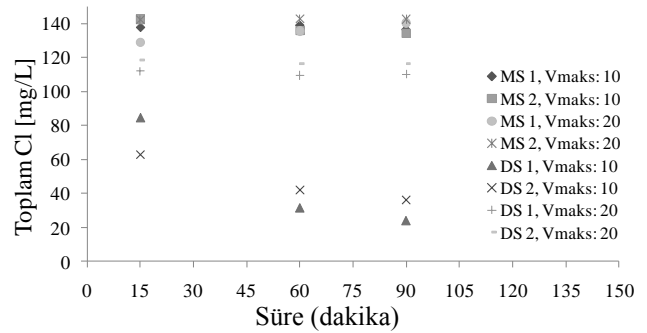
neylerde üretilen anot sıvılarının toplam klor derişimleri irdelendiğinde, beklenildiği gibi aynı tuzlulukta yüksek akım şiddetlerinde daha yüksek klor derişimi elde edildiği göstermiştir. Ancak %10 tuzlulukta gerçekleştirilen deney sonuçları bunun dışında kalmaktadır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar oldukça istikrarsızdır. Bazı durumlarda daha yüksek akım şiddetine ulaşılsa dahi elde edilen klor derişimleri daha düşüktür. FTEC 500 ile gerçek deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, tuzluluk %30 olduğunda genelde maksimum akım şiddeti değerine ulaşılırken daha düşük tuzluluklarda maksimum akım şiddeti değerinin altında kalmıştır (Şekil 10). Deniz suyunun içerebileceği amonyak (Bilgin Güney ve Yonsel, 2011) gibi organik kirleticilerin yanı sıra sahip olduğu iyonlar (Bilgin Güney ve Yonsel, 2009) nedeniyle gerçek deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında mevcut toplam klor derişimleri, yakın tuzluluklarda yapay deniz suyu kullanılarak elde edilenlere göre daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

EC 100 Nr 201 ve EC 100 Nr. 240 ile gerçekleştirilen deneyler

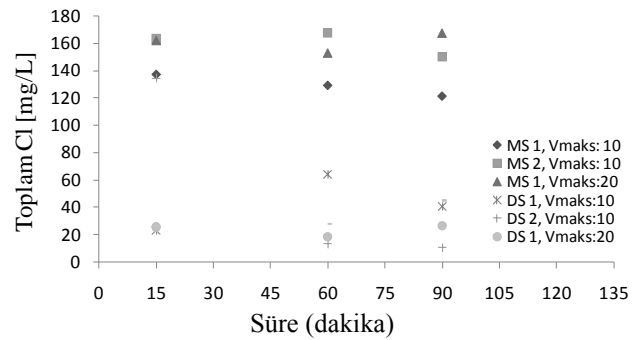
Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi sertlik yapan iyonların hücre elektrotlarında tabakalaşmaya ve membranda tıkanıklara yol açması yeni bir hücre tasarımı ihtiyacını ortaya koymuştur. Bu ihtiyaç doğrultusunda FuMa-Tech GmbH tarafından iki yeni elektroliz hücresi üretilmiştir. Yeni tasarım sayesinde EC 100 Nr. 201 ve EC 100 Nr. 240 kodlu bu elektroliz hücrelerinin kutupları ters yönde de çalıştırılabilmekte, bu esnada elektrotların temizlenmesinin yanı sıra dezenfektan üretimine devam edilebilmektedir. Bu hücrelerle standart akım yönünde anot sıvısı üretilirken, akım yönü ters çevrildiğinde üretilen dezenfektan ise katot sıvısı olarak adlandırılmaktadır.

EC 100 Nr. 240 ile yapay deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında toplam klor derişimi bazı örneklem zamanlarında EC 100 Nr. 201 ile elde edilenlerin üzerine çıksa da, genellikle daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12). Bu hücreler ile gerçek deniz suyu kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları irdelenecek olursa EC 100 Nr. 201 ile elde edilen toplam klor derişimi daima EC 100 Nr. 240 ile elde edilenlerden be-

lirgin bir şekilde daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. EC 100 Nr. 201 ile maksimum voltaj ayarı 20V olduğunda anot sıvısının toplam klor derişimi üretim süresince DS1 deneyinde ~110 mg/L, DS2 deneyinde ~120 mg/L civarında seyretmiştir. Bu hücre ile maksimum voltaj ayarı 10V olduğunda ise DS1 deneyinde başlangıçta ~85 mg/L klor derişimi elde edilirken, DS2 deneyinde 63 mg/L klor derişimi elde edilmiş, bu değerler deney sonunda sırasıyla ~24 ve ~36 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 11). Diğer elektroliz hücresi olan EC 100 Nr. 240 ile deniz suyu kullanılarak üretilen anot sıvısında, elde edilen en yüksek toplam klor derişimi ~32 mg/L'dir (Şekil 12).

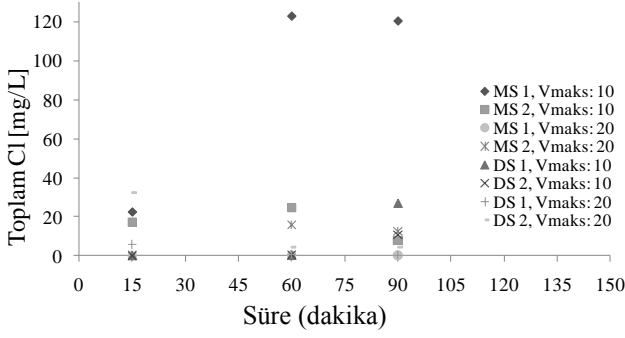


Şekil 11. EC Nr. 100 201 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

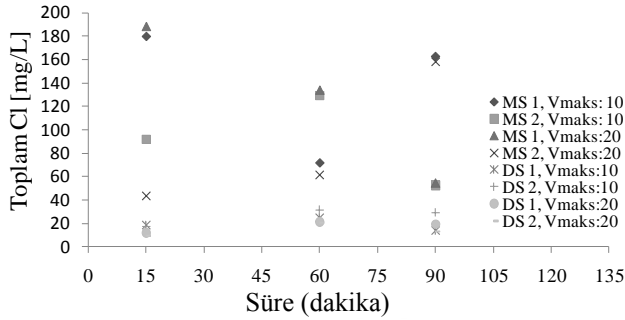


Şekil 12. EC Nr. 100 240 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Bu hücrelerin kutuplarının ters yönde çalıştırılması ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmektedir. Bu şekillerde EC 100 Nr. 201 ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri belirgin bir şekilde EC 100 Nr. 240 ile üretilen katot sıvılarının altında olduğu gözlenmektedir.



Şekil 13. EC Nr. 100 201 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 14. EC Nr. 100 240 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi

Değerlendirme

Daha önce de vurgulandığı gibi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışmasında, iki yıllık dönemde birbirinden farklı konfigürasyonda tasarlanmış 5 elektroliz hücresi ile çalışılmıştır. Çalışmanın en önemli hedefi gemi üzerinde balast suyu arıtımında kullanılmak üzere BaWaPla Projesi ile hayata geçirilecek optimal bir karma sistemde, dezenfektan üretimini yapacak elektrokimyasal hücrelerin geliştirilip uygun çalışma koşullarının belirlenmesidir. Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarında maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimidir. Tablo 3, bu beş hücre ile birbirine yakın işletim koşullarında elde edilen yaklaşık toplam klor değerleri ile hazırlanmıştır. Bu tabloda YDS sütunları musluk su-

yu ile hazırlanan ve %20 tuzluluğa sahip elektrolitlerle elde edilen değerleri, DS sütunları ise Yeniköy'den alınan ve %18 tuzluluğa sahip deniz suyu ile elde edilen değerleri ifade etmektedir.

Tablo 3 incelendiğinde en yüksek toplam klor derişiminin FTEC 500 ile elde edildiği gözlenmektedir. Ancak FTEC 100 ve FTEC 500 arasındaki tek fark elektrot boyutlarıdır. Elektrot boyutlarının büyümesi, üretilen anot sıvısının daha yüksek derişimde toplam klor içermesini sağlamıştır. Diğer elektroliz hücrelerinde de elektrotların yüzey alanlarının genişlemesiyle aynı sonucun gözleneceği açıktır.

Standart elektroliz hücresinde her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır. FTEC 100 de ise anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişiklik toplam klor derişiminde önemli artış sağlamıştır. EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu elektroliz hücrelerinin FTEC 100 ve standart hücreden en önemli farkı, titanyum elektrotlar üzerindeki metal oksit kaplamanın standart kaplamadan farklı oluşudur. Bu hücrelerin elektrotlarında metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Deniz suyunun içerdiği Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları nedeni ile gerek elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler gerekse membranda meydana gelecek tıkanmalar FTEC 100 ile çalışıldığında kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir. Ancak bu esnada ortaya çıkacak olan ürün dezenfektan olarak kullanılamamaktadır. Bununla birlikte EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu hücrelerde kutuplar ters yönlerde çalıştırıldığında yine dezenfektan bir sıvı olarak kullanılabilen katot sıvısı üretimi gerçekleştirilmektedir. Tablo 3 ile de verilen değerler göz önünde bulundurulduğunda, EC 100 Nr. 240'ın YDS deneylerinde en yüksek klor derişimini sağladığı, bunun yanı sıra dezenfektan olarak katot sıvısı üretimi yapabildiği anlaşılmaktadır. Bununla beraber bu hücre deniz suyu ile dezenfektan üretiminde EC 100 Nr. 201 kadar etkin olamamıştır. Gemi üzerinde kullanılacak elektrokimyasal sistemin asıl hedefinin deniz suyu kullanılarak yüksek derişimde klor içeren anot sıvısı üretmek olduğu

Tablo 3. Benzer koşullarda farklı hücreler ile üretilen dezenfektanlar

	Anot sıvısında toplam Cl (mg/L)		Katot sıvısında toplam Cl (mg/L)	
	YDS	DS	YDS	YDS
Standart	75	X	X	X
FTEC 100	150	70	X	X
FTEC 500	470	240	X	X
EC 100 Nr.201	140	120	90	13
EC 100 Nr.240	160	50	140	25

göz önünde bulundurulursa, en efektif elektroliz hücresinin EC100 Nr. 201 olduğu açıktır. Bu hücrenin kutuplarının ters yönlerde çalıştırılabilmesi çok önemli bir avantajdır.

BaWaPla projesi kapsamında tamamlanmış olan bu doktora çalışması süresinde yapılan elektrokimyasal yöntem uygulaması ağırlıklı deneyler ve proje ortaklarından *Newcastle Upon Tyne Üniversitesi* tarafından gerçekleştirilen mikrobiyolojik testlerin sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve sistemin işletim parametreleri belirlenmiştir (Pazouki vd., 2010a). Geliştirilen hücrenin elektrotları FTEC 500 ile aynı boyutları sahiptir ve EC100 Nr. 201 ile aynı malzemede tasarlanmıştır. Bu şekilde, hücrenin dezenfektan üretim kapasitesi artırılırken kutupların yönleri değiştirilerek de çalışması sağlanmıştır. Ancak bu hücrede anolit ve katolit bölmelerini ayırmak üzere iyon değişim membran yerine diyafram kullanılmıştır. Yeni hücre tasarımı Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir (Şekil 15). Pilot sistemde her biri 500 L/sa anot sıvısı üretme hızına çıkabilecek 6 adet elektroliz hücresi kullanılmıştır (Pazouki vd., 2010b). Gerçekleştirilen testlerde IMO tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır (Carney vd., 2010). BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Teşekkür

Yazarlar, AB 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma

projesi BaWaPla'nın (Sustainable Ballast Water Management Plant) ortaklarına teşekkürlerini sunmaktadır.



Şekil 15. BaWaPla pilot sistemi

Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Aliotta, J. Rogerson, A., Campbell, C.B., Yonge, M., (2003). Ballast water treatment by electroionization, *Proceedings*, 1st International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 61-69, 26-27 March, London.
- Andruschenko, A., Dukhanin A., Rabotnyov, V., Skanunov, Y., Tishkin, S., (2004). Hydrodynamic transonic treatment and filtration of ship ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 264-270, 21-23 July, London.
- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2009). Onboard electrochemically generation of disinfectant for ballast water treatment, *Proceedings*, 13th Congress of International Maritime Association of Mediterranean IMAM 2009, 12-15 Ekim, İstanbul.

- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2011). Effects of ammonia on electrochemical chlorine generation for ballast water treatment, *Proceedings*, International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE 2011, June 19-24, Rotterdam.
- Carney, K.J., Delany, J., Mesbahi, E., Pazouki, K., Rajarajan, N., Emami, K., (2010). Biological, technical and operational assessment and recommendations for system's operational optimization, Teknik rapor, D 5.3, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Dang, K., Yin, P., Sun, P., Xiao, J., Song, Y., (2004). Application study of ballast water treatment by electrolyzing seawater, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 103-110, London.
- Derek, K.G., Duggan, I.C. and MacIsaac, H.J., (2006). Can sodium hypochlorite reduce the risk of species introductions from diapausing invertebrate eggs in non-ballast ships?, *Marine Pollution Bulletin*, **52**, 689-695.
- Hesse, K., Casey, M., Zhou, P., Aslan, F., Schmid, A., Leigh, A., Santos, A., (2008). The TREBAWA ballast water project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, IMO, 231-242, London.
- Jorquera, A.M., Valencia, G., Eguchi, M., Katayose, M., Riquelme, C., (2002). Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment, *Aquaculture*, **207**, 213-224.
- Kim, E., Shin, K., Kang, J.H., Pak, D., Lee, K.P., Lee, I.S., Rhie, K., (2006). Consideration on the environmental acceptability and biological effectiveness of the electrochemical disinfection system for ballast water management, *Proceedings*, Oceans Asia Pacific Conference, 16-19 May, Singapore.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., Rennau, J., (1999). Electrochemical water disinfection Part 1: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 861-868
- Leffler, C.E., Rogerson, A., Paul, W., Germaine, G., Elliot, M., Antonelli, V., Grubs, S., Campbell, C., Beall, G., Salamone, A., (2004). Electro-sanitization of ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 111-120, London.
- Mackey, T.P., Tagg, R.D., Parsons, G.M., (2000). Technologies for ballast water management, *Proceedings*, 8th ICMES/SNAME New York Metropolitan Section Symposium, May 22-23, New York.
- Matousek, R.C., Hill, D.W., Herwig, R.P., Cordell, J.R., Nielsen, B.C., Ferm, N.C., Lawrence, D.C., Perrins, J.C., (2006). Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water, *Journal of Ship Production*, **22**, 3, 160-171.
- Röpell, H., Mann, T., (2004). A new modular concept for the treatment of ships ballast water-the Haman project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 271-273, London.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010a). The assembly of the full-scale BaWaPla system, Teknik rapor, D 3.2, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010b). BaWaPla system improvement and optimization, Teknik rapor, D 3.5, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Stocks, D.T., O'Reilly, M., McCracken, W., (2004). Sodium hypochlorite as a ballast water biocide, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, 137-148, London.
- Tsolaki, E., Pitta, P., Diamadopoulos, E., (2010). Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemi salina* as indicator, *Journal of Chemical Engineering*, **156**, 305-312.
- Vijayaraghavan, K., Ramanujam, T.K., Balasubramanian, N., (1999). In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater, *Waste Management*, **19**, 319-323.
- Wright, D.A., Dawson, R., (2004). Some shipboard trials of ballast water treatment systems in the United States, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 243-257, London.
- Zhang, S., Yang, C.D., Gong, W., Wang, Q., Xiao, J., Zhang, H., Wang, Q., (2004). Effects of the chlorination treatment for ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 148-157, London.

Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji

Ceren BİLGİN GÜNEY*, Fatma YONSEL

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak son 10-15 yılda birçok çalışma tamamlanmıştır. Bununla birlikte bu çalışmalar, kullanılan yöntem ve balast suyu yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Klor gerek içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda istenmeyen organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Ancak başta klor olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve mürettebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan Cl₂ gazı HOCl olmak üzere çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal olarak üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta ve balast suyu arıtımı için de alternatif haline gelmektedir. Bu çalışma Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi BaWaPla (Sustainable Ballast Water Management Plant) sonunda hayata geçirilen filtre, UV ve elektrokimyasal teknolojilerin bir arada kullanıldığı karma sistem için elektrokimyasal hücrelerin geliştirilme ve optimizasyon aşamasındaki laboratuvar çalışmalarının bir kısmını içermektedir. 3.5 yıllık Proje süresinin iki yıllık dönemde birbirinden farklı şekilde tasarlanmış 5 elektroliz hücresi farklı çalışma koşullarında test edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve işletim parametreleri belirlenmiştir. Geliştirilen hücreler, Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir. Gerçekleştirilen testlerde IMO (International Maritime Organization-Uluslararası Denizcilik Örgütü) tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır. BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Anahtar Kelimeler: Balast suyu arıtımı, elektrokimyasal hücre, klor üretimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceren BİLGİN GÜNEY, bilgincer@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 64 66.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Balast suyu arıtımında elektrokimyasal hücre uygulaması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 23.03.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 24.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Bilgin Güney, C., Yonsel, F., (2011) 'Karma bir balast suyu arıtım sistemi ve elektrokimyasal teknoloji', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 57-68" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Hybrid ballast water treatment system and electrochemical technology

Extended abstract

The transportation of exotic species in ballast tanks is one of the most important environmental problems of the ship industry at the global levels. The technologies that will be adapted to both existing and new built ships should be developed immediately to minimize problems caused by the ballast water and sediment. There are a number of techniques taken into consideration to eliminate the organisms in ballast water. However, it is generally agreed that a single treatment method would not be sufficient to prevent the translocation these organisms. Consequently various projects which focus on the hybrid systems were initiated. These systems generally include one primary treatment and one or more secondary treatment techniques. Primary treatment is achieved by mechanical treatment such as filters. Secondary treatment may consist several physical and chemical options. Chlorine disinfection is one of the most applied techniques. The main subjects of concern about employing chlorine disinfection for ballast water organisms is the safety risk during handling and onboard storage of chlorine gas or HOCl solutions. On the other hand, electrochemically generation of disinfectants, especially oxidants as HOCl, is an emerging technique. Electrochemical generation of active chlorine on board would eliminate those unfavorable features of chlorine disinfection.

This work has been prepared from the doctoral thesis which is titled as "Electrochemical Cell Application for Ballast Water Treatment" and submitted to Institute of Science and Technology of Istanbul Technical University. This study has been conducted within the project "BaWaPla – Sustainable Ballast Water Management Plant", funded by the European Union under contract number 031529, which is started at 15/11/2006 and finalized at 15/05/2010. A new hybrid ballast water treatment system has been developed within the project. This self-controlled system consists of filter systems, UV and electrochemical technologies. The electrochemical component of BaWaPla produces active substances onboard through electrolysis of seawater and eliminates the require-

ment to carry or store hazardous and corrosive chemicals.

A laboratory system has been prepared by Project partner LVPG GmbH, Germany and provided to Istanbul Technical University. This system is used for test assumptions and proposals for the best and optimal cell design. Employing electrolysis techniques to produce disinfectants, saline water/seawater is introduced into an electrochemical cell in the heart of the test system. Electrochemical reaction within the cell results in the production of highly effective "Hypochlorous acid rich" disinfectant. Disinfectant fluid can be affected by the design of the fluid path within the electrochemical cell, the selection of material used to produce the permeable membrane that separates the fluid paths or to direct solution past the anode and cathode (electrodes) as well as the electrical current applied to the electrodes. The choice of materials used for coating the relevant electrodes must also be considered. In this study five different electrochemical cells are assessed for BaWaPla system. The cells are supplied from FumaTech GmbH, Germany. The cells are referred as "standard cell, FTEC 100, FTEC 500, EC 100 Nr. 201, EC 100Nr. 240". The changing parameters of the cell designs are the geometry of electrodes, the dimensions of electrodes and the materials used for electrodes and their coatings. The results show that, the enlargement of electrode surface results in more chlorine figures in disinfectant. On the other hand, suitable electrode and coating material are essential for "reverse polarity" operation to avoid scaling of Ca^{2+} and Mg^{2+} on electrodes and clogging the membrane. Taken into consideration of these results of laboratory works, FumaTech GmbH produced new cells for BaWaPla. These cells have the electrode dimensions as FTEC 500 and the material used for electrodes and their coatings is the same as EC 100 Nr. 201. The cells have capacity of 500 L/h disinfectant production and they have the ability to be run reverse polarity so that a self cleaning process takes place. Six of these cells are employed within the land based pilot BaWaPla system at Blyth-England on August 2009. The pilot system achieved IMO (International Maritime Organization) standards and it is ready for IMO approval.

Keywords: Ballast water treatment, electrochemical cell, chlorine generation.

Giriş

Balast tanklarında taşınan yabancı türler dünya gemi inşa endüstrisinin küresel boyuttaki en önemli çevresel problemlerinden birisidir. Bu nedenle gemi balast sularının ve sedimanının neden olacağı problemleri en aza indirmek için yeni inşa veya mevcut gemilere dahil edilecek sistemlerin en kısa zamanda geliştirilmesi gerekmektedir. Son 10-15 yılda balast suyu arıtımı için birçok seçenek göz önünde bulundurulmuştur. Ancak balast suyu arıtımı için uygulanabilecek çeşitli yöntemler, arıtma yöntemine ve balast suyunda yer alan organizmalara bağlı olarak farklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle günümüzde gemi üzerinde balast suyu arıtımı konusunda yapılan çalışmaların çoğu birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı karma sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu sistemlerde arıtma genel olarak, iki basamakta gerçekleşecek şekilde sağlanmaktadır. Birincil arıtım balast suyunda mevcut partikül ve büyük organizmaların filtre gibi mekanik yöntemlerle tutularak balast suyunun ikincil arıtıma hazırlanması şeklinde gerçekleşmektedir. İkincil arıtımda ise birincil arıtımın ardından balast suyunda kalan organizmaların tamamen dezenfeksiyonunu amaçlayan bir veya birden fazla kimyasal ve fiziksel yöntem tek başlarına ya da bir arada yer alabilmektedir (Andruschenko vd., 2004; Hesse vd., 2004; Mackey vd., 2000; Röpell ve Mann, 2004; Wright vd., 2004). Bu şekilde birkaç basamaktan oluşacak karma sistemlerle, balast suyu arıtım sisteminin esnekliği artırılırken hedef alınan organizma yelpazesinin genişletilmesi amaçlanmaktadır.

Klor gerek su dezenfeksiyonunda kullanılan en eski ve en genel yöntem olması, gerekse büyük hacimlerdeki sularda mevcut organizmaları gidermede de kullanılabilmesi nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonu için önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Klorun diğer kullanım şekillerine göre daha düşük miktarlarda yeterli olması nedeniyle balast suyu dezenfeksiyonunda sodyum hipoklorit (NaOCl), üzerinde en çok durulan klorlu bileşiklerdendir (Stocks, 2004; Zhang vd., 2004; Derek vd., 2006). Ancak başta klor gazı olmak üzere, dezenfektanların gemi üzerinde depolanması ve kullanılması gemi ve müret-

tebat güvenliği açısından riskler içermektedir. Diğer taraftan klor (Cl₂) gazı ve hipokloröz asit (HOCl) gibi çeşitli dezenfektanların elektrokimyasal proseslerin uygulanması esnasında yerinde üretimi gün geçtikçe önem kazanmakta (Vijayaraghavan vd., 1999; Kraft vd., 1999; Jorguera vd., 2002) ve balast suyu arıtımı için de bir alternatif oluşturmaktadır. Balast suyu arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin kullanımını iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımda balast suyunun tamamı elektroliz hücrelerinden geçirilerek doğrudan dezenfeksiyon uygulamasına tabi tutulmaktadır (Dang vd., 2004; Kim vd., 2006; Tsolaki vd. 2010). İkinci uygulamada ise balast suyunun belli bir miktarı elektroliz edilerek dezenfektan üretilmekte, üretilen dezenfektan ana balast suyu akımına karıştırılmaktadır (Aliotta vd., 2003; Lefler vd., 2004; Matousek vd., 2006). Elektrokimyasal tekniklerle üretilerek balast suyu arıtımını tamamlayacak dezenfektanın farklı deniz suyu özelliklerinde optimum performans göstermesi hedeflenmektedir. Elektrokimyasal süreçte üretilen dezenfektanın yapısı elektroliz edilecek sıvının kimyasal içeriğine, elektroliz hücresi tasarımına, elektrotlar ve membran seperatör için seçilecek malzemeye ve elektriksel akım gibi işletim koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışması için yapılan deneyler ve literatür araştırmaları değerlendirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu doktora çalışması Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma projesi olan "Sürdürülebilir Balast Suyu Yönetimi Tesisi" (*Sustainable Ballast Water Management Plant; BaWaPla*) kapsamında gerçekleştirilmiştir. BaWaPla Projesi sonunda balast suyu arıtımı için uygun filtre sistemleri, UV ve elektrokimyasal teknolojilerinin bir arada kullanıldığı karma bir pilot sistem hayata geçirilmiştir. Bu sistemde yer alan elektrokimyasal bileşen sayesinde deniz suyu elektroliz edilerek dezenfektan üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dezenfektan pilot sistemde ana balast suyu akımına karıştırılarak balast suyu arıtımı tamamlanmış-

tır. Bu çalışma, BaWaPla Pilot sisteminde nihai olarak kullanılan elektroliz hücresinin belirlenmesi ve işletim parametrelerinin tespiti için doktora sürecinde gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarını özetlemektedir.

Materyal ve yöntem

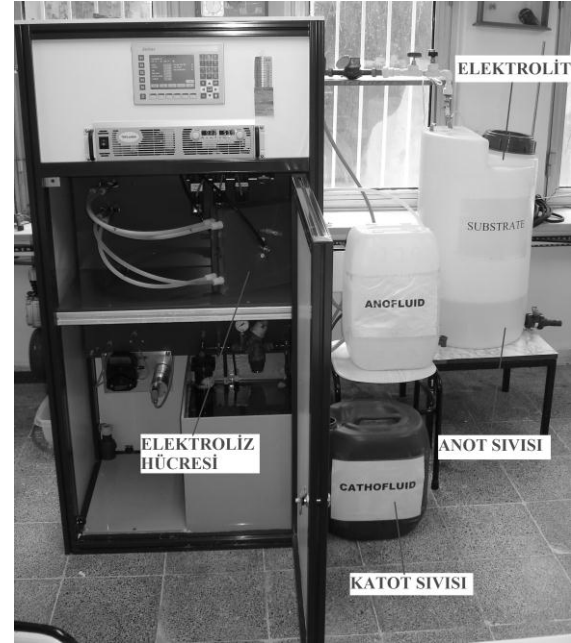
Deney sistemi

Elektrokimyasal hücre deneyleri, proje ortaklarından LVPG International GmbH (Almanya) tarafından sağlanan sistem ile İ.T.Ü. Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi İlham Artüz Deniz Bilimleri laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sistemin en önemli bileşeni elektrokimyasal hücredir. Bu hücre tuzlu su ile beslenmektedir ve hücre içinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda yüksek derişimde aktif klor içeren dezenfektan üretilmektedir. Membran teknolojilerinin elektrokimyasal aktivasyon teknikleri ile birleştirilmesiyle elektroliz hücresinin anot tarafında hipokloröz asit içeriği zengin bir dezenfektan olan “anot sıvısı” üretimi gerçekleştirilmektedir. Sistem, proje kapsamında üretilen elektroliz hücresi ile akım yönü değiştirildiğinde normal şartlarda katot olarak çalışan bölmeden yine dezenfektan etkisi olan katot sıvısı üretimi gerçekleştirilecek şekilde geliştirilmiştir (Şekil 1).

Deneylerde kullanılan elektroliz hücreleri

Elektroliz hücrelerinin balast suyu arıtımında kullanılabilmesi ve optimize edilebilmesi için iki yıllık dönemde 5 farklı elektroliz hücresi¹ ile çalışılmıştır. Başlangıç deneyleri hâlihazırda tavuk çiftlikleri, hastaneler ve dezenfeksiyon gereken diğer tesislerde kullanılmakta olan standart elektrokimyasal hücre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra BaWaPla sisteminde yer alarak, gemi üzerinde deniz suyu elektrolizinde kullanılacak elektroliz hücresinin belirlenmesi için 4 farklı hücre ile laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Standart hücre dışındaki hücreler sırası ile FTEC 100, FTEC 500, EC100 Nr. 240 ve EC100 Nr. 201 olarak adlandırılmaktadır.

¹ Elektroliz hücreleri ile ilgili tüm teknik detaylar üretici firma FumaTech GmbH. ile yapılan yazışmalardan ve yayınlanmamış şirket dökümanlarından elde edilmiştir.



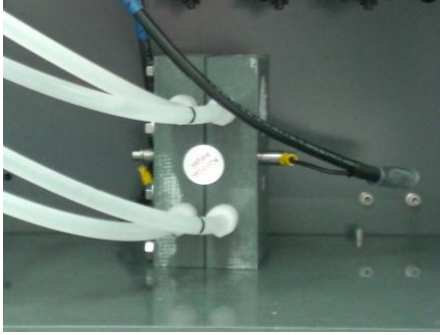
Şekil 1. Deney sistemi

Elektroliz hücrelerinin tümünde anolit ve katolit çevrimleri, yapılacak çalışmaya bağlı olarak, tuzlu su veya deniz suyu ile beslenmiş ve elektrotlara dışarıdan elektrik akımı uygulanarak anotta klor oluşumu sağlanmıştır. Eş zamanlı olarak katotta suyun parçalanması ile oksijen açığa çıkmış ve hidronyum iyonu $[H_3O]^+$ oluşumu gerçekleşmiştir. Daha sonra hücre içerisinde gerçekleşen ikincil reaksiyonların ardından, yüksek derişimde serbest hazır klor içeren anot sıvısı üretilmiştir.

“Serbest hazır klor”, klor gazının su ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan hipokloröz asidi (HOCl) ve bunun iyonlaşması sonucu açığa çıkan hipoklorit iyonunu (OCI⁻) ifade etmektedir. “Bağlı hazır klor” ise suda amonyakın mevcut olması halinde, klorun amonyakla verdiği tepkimelerin ürünleri olan kloraminleri ifade etmektedir. Serbest hazır klor ve bağlı hazır klorun tamamı ise “toplam klor” olarak tanımlanmaktadır. Bağlı hazır klorun dezenfektan etkisi serbest hazır klorla kıyasla oldukça düşüktür.

Standart elektroliz hücresinde (Şekil 2) her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır ve elektrotlar 88x42 mm boyutundadır. Anot, titanyum (Ti) üzerinde karışık metal oksit kaplamadan (Rutenyum oksit / İridyum

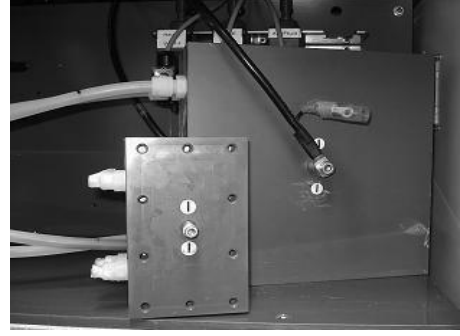
oksit – RuO₂ / IrO₂) yapılmıştır. Katot için kullanılan malzeme ise paslanmaz çeliktir. Elektroliz hücresinde kumaş takviyeli perfloro sülfonik asit katyon değişim membranı kullanılmıştır.



Şekil 2. Standart hücre

Standart elektroliz hücresi için üretici firma tarafından belirtilen maksimum voltaj değeri 25 V iken çalışma voltajı 8-12 V'dur. Bu hücre için maksimum elektrik akımı 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dir.

FTEC 100 ve FTEC 500 kodlu elektroliz hücrelerin standart hücreden en önemli farkı anot tasarımında kullanılan şekildir. Her iki hücrede de anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişikliğin amacı aynı akım altında daha fazla klor değerleri elde edebilmektir. Katot ise, standart hücredeki gibi genişletilmiş ızgara şeklindedir. Gerek membran gerekse anotta ve katotta kullanılan malzemeler standart hücre ile aynıdır. FTEC 100 ile FTEC 500 arasındaki fark ise bu iki hücrenin boyutlarıdır. FTEC 100'de elektrotların boyutları standart hücredeki gibi 88x42 mm iken FTEC 500'de elektrotlar 175x175 mm olarak boyutlandırılmıştır (Şekil 3). Her iki hücre de 100 L/sa anot sıvısı üretim kapasitesi ile çalışmaktadır. Bu hücreler için maksimum voltaj 25 V, çalışma voltajı tipik olarak 8-12 V'dir. Elektrik akımının FTEC 100 için maksimum değeri 20 A iken çalışma değeri tipik olarak 16 A'dir. FTEC 500 için bu değerler sırası ile 60 A ve 40 A'dir. Deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları nedeniyle elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler, kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir.

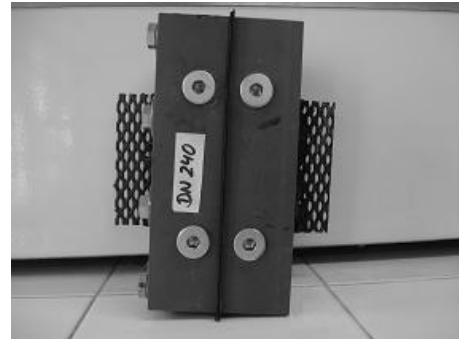


Şekil 3. FTEC 100 ve FTEC 500

EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 elektroliz hücrelerinin elektrotları özel bir geometriye sahiptir. Bu geometriyle, gerekli hallerde, elektroliz hücrelerin gemi üzerinde seri bağlanabilmesi amaçlanmaktadır (Şekil 4 ve Şekil 5).



Şekil 4. EC100 Nr. 201



Şekil 5. EC100 Nr. 240

Her iki elektroliz hücresinin elektrotları deniz suyunun tuzluluk içeriğine dayanıklı olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle titanyum elektrotlarının üzerindeki metal oksit kaplama standart kaplamadan farklıdır. Elektrotların deniz suyuna dayanıklılığı kaplamada kullanılan rutenyum - iridyum karışımının optimize edilmesi

ve temperleme sayesinde sağlanmıştır. Ayrıca metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Genel olarak kutupların kısa süreliğine ters yönde çalıştırılması ile elektrotlar üzerinde zamanla oluşan birikintilerin giderilmesi amaçlanır. Kutupların normal ve ters yönde çalışmaları elektroliz hücresinin hidrolik bağlantılarının sistem üzerinde değiştirilmesiyle sağlanmaktadır.

Ölçülen parametreler ve analiz yöntemleri

Toplam klor (toplam Cl) ve serbest hazır klor (serbest Cl) derişimleri, yapılan çalışmada üretilen dezenfektanın kalitesinin göstergesi olarak ölçülen en önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin analizleri Hach DR 2000 spektrofotometre ile, DPD (APHA, 1998) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra redoks potansiyeli, pH, sıcaklık ve iletkenlik de kontrol parametreleri olarak takip edilmiştir (Tablo 1).

Deneylerde kullanılan su

Standart hücre ile gerçekleştirilen başlangıç deneylerinde klorür kaynağı olarak deiyonize su ve doymuş tuzlu su, istenilen tuzluluk değerini sağlayacak şekilde gereken oranlarda otomatik olarak karıştırılarak kullanılmıştır. Ancak deneyler esnasında, karıştırma işleminin beklenilen kesinlikte gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki elektroliz hücreleri ile yapılan deneylerde, elektroliz hücre önceden hazırlanan ve tuzluluğu belirlenmiş su ile doğrudan beslenmiştir.

Standart hücrenin ardından diğer hücrelerle gerçekleştirilen deneylerde öncelikle deniz suyunun kontrol edilemeyen etkilerini bertaraf etmek

amacıyla musluk suyu ile hazırlanan ve tuzluluğu istenilen şekilde ayarlanan NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Gerçek deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan deniz suyu İstanbul Boğazı'nda Yeniköy'den alınmıştır ve %~18 oranında tuzluluğa sahiptir. Deneysel çalışmanın bir kısmında deniz suyu doğrudan kullanılırken, bir kısmında musluk suyu ile seyreltilerek tuzluluk %9'a düşürülmüş, bir kısmında ise deniz suyuna NaCl eklenerek tuzluluk %30'a çıkartılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tuz EN 973 standardına uygundur (TS-EN 973, 2003). Çalışmamızda musluk suyu ile hazırlanan çözeltiler "yapay deniz suyu" olarak adlandırılarak gerekli hallerde kısaca YDS olarak ifade edilmektedir. Deniz suyu ile gerçekleştirilen deneyler ise DS kısaltması ile belirtilmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

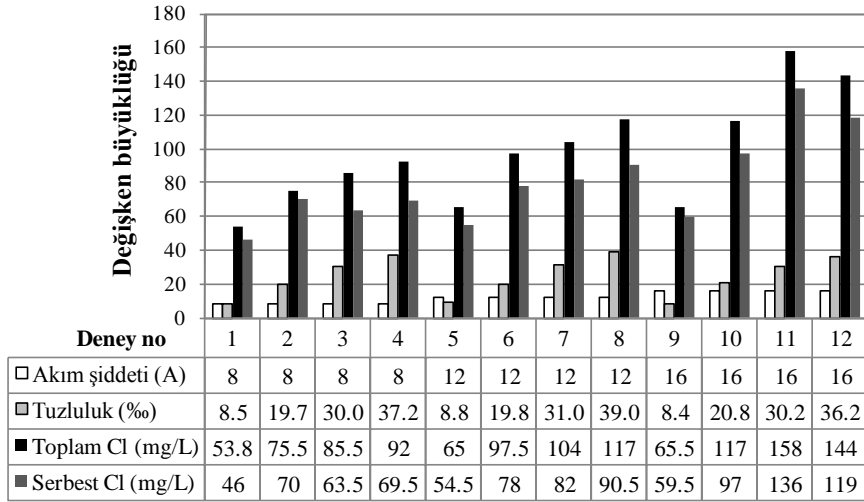
Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile geline elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarını optimize ederek maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimini sağlamaktır.

Standart elektroliz hücre deneyleri

Bu elektroliz hücresi ile ilk aşamada farklı tuzluluğa sahip elektrolitler ile üç farklı elektriksel akım altında, 100 L/sa hızla anot sıvısı üretilmiştir. Anot sıvısı örnekleme ise 10. dakikanın sonunda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları gerek akım şiddetinin gerekse tuzluluktaki artışın üretilen dezenfektanın toplam ve serbest hazır klor derişimlerinde artışa yol açtığını göstermektedir (Şekil 6). Elektroliz hücrelerinin çalışma prensipleri göz önünde bulundurulduğunda

Tablo 1. Parametreler ve analiz yöntemleri

Parametre	Analiz cihazı
Redoks potansiyeli	Hach Sension1 pH / mV Meter
pH	WTW 720 InoLabseries - pH Meter
Sıcaklık	WTW 720 InoLabseries - pH Meter
Tuzluluk	WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter
İletkenlik	WTW LF 196 –Microprocessor Conductivity Meter
Klor (toplam ve serbest)	Hach DR 2000- DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) yöntemi



Şekil 6. Standart elektroliz hücresi ile elde edilen değerler

bu sonuçlar beklenmektedir. Ancak deney verileri incelenecek olursa, anot sıvısındaki toplam ve serbest hazır klor derişimlerin-deki beklenen artışın tuzluluk veya akım şiddeti ile doğru orantılı olarak gerçekleşmediği dikkati çekmektedir. Şekil 6'da yer almamakla birlikte, üretilen anot sıvılarının sıcaklıkları 22.5-23 °C, pH değerleri ise 3.0-3.5 arasında, değişmektedir. Yapılan hesaplamalar, söz konusu pH ve sıcaklık değerlerinde, anot sıvısının içerdiği serbest hazır klorun %99.99'unun hipokloröz asit formunda olduğunu göstermiştir.

Bu hücre ile ikinci aşamada ise elektrolit sıvısı sıcaklığının üretilecek anot sıvısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla soğutucuda (~9 °C) ve laboratuvar ortamında (~22 °C) bekletilen %8'lik NaCl çözeltisi anot sıvısı üretiminde elektrolit olarak kullanılmıştır. Her iki sıcaklıktaki elektrolitle anot sıvısı üretimi maksimum elektrik akımı 16 A ve anot sıvısı debisi 100 L/sa olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde maksimum akım şiddeti ayarı 16 olmasına rağmen ~9 °C sıcaklığa sahip elektrolit ile ulaşılabilen akım şiddeti 14 A olmuştur (Tablo 2). Bununla birlikte her iki sıcaklıktaki elektrolitle üretilen anot sıvılarının klor derişimleri karşılaştırıldığında tespit edilen farklılıkların oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

FTEC 100 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birkaç seri deneysel çalışma gerçek-

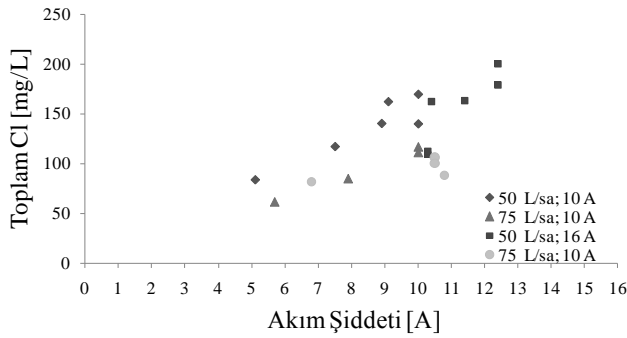
leştirilmiştir. Bu deneyler iki farklı tuzlulukta, iki farklı akım şiddeti kullanılarak üç farklı üretim hızının test edilmesi şeklinde özetlenebilir. Sistem ancak %20 ve üzeri tuzluluklarda 10 A üzerindeki akım şiddetlerinde dengeli çalıştığı için, deneyler 10 A ve 16 A akım şiddeti ile %20 ve %30 tuzlulukta elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde anot sıvısı üretimi 120 dakika sürmüştür ve analizler için 0., 30. ve 120. dakikalarda örnek alınmıştır. Elektrolit tuzluluğu %20 olduğunda gerçekleştirilen deneyler süresince elde edilen akım şiddeti değerleri başlangıçta yapılan maksimum akım şiddeti ayarlarının altında kalmıştır (Şekil 7). Bununla birlikte tuzluluk %30 olduğunda genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8). Bu hücre ile gerçekleştirilen deneylerde genellikle düşük üretim hızlarında daha yüksek toplam klor derişimleri elde edilmiştir. Üretilen anot sıvılarının pH değerleri ise 5.30-6.75 arasında değişmiştir.

Bu hücreyle ayrıca Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının, hücre performansına etkileri de incelenmiştir (Bilgin ve Yonsel, 2009). Bu deneylerde üretim süresi uzadıkça, deniz suyunun içerdiği Ca²⁺ ve Mg²⁺ derişimlerine yakın elektrolit kullanılarak üretilen anot sıvılarının içerdiği toplam ve serbest hazır klor derişimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının elektrotlar üzerinde birikerek tabaka oluşmasına ve anolit-katolit bölmeleri arasındaki membranda tıkanmalara neden olduğu

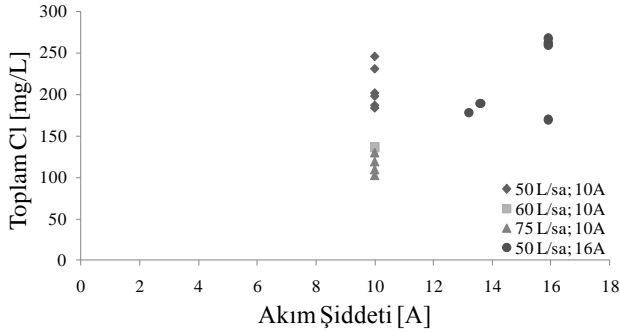
Tablo 2. Elektrolit sıcaklığının etkisi

Elektrolit sıcaklığı	Redoks (mV)	Akım şiddeti (A)	Toplam Cl (mg/L)	Serbest Cl (mg/L)	pH
22°C	1109	16	65.5	59.5	2.83
~9 °	1105	14	62	53.75	3

anlaşılmıştır. Ayrıca Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren elektrolitle çalışma süresi uzadıkça yan ürün olarak ortaya çıkan katot sıvısında da önemli miktarda artış olmaktadır.



Şekil 7. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %20)

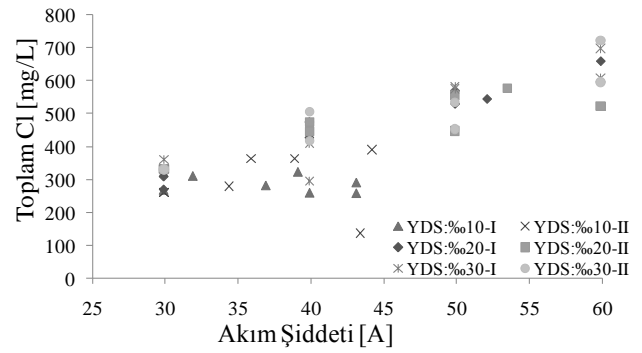


Şekil 8. FTEC 100 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi (Tuzluluk: %30)

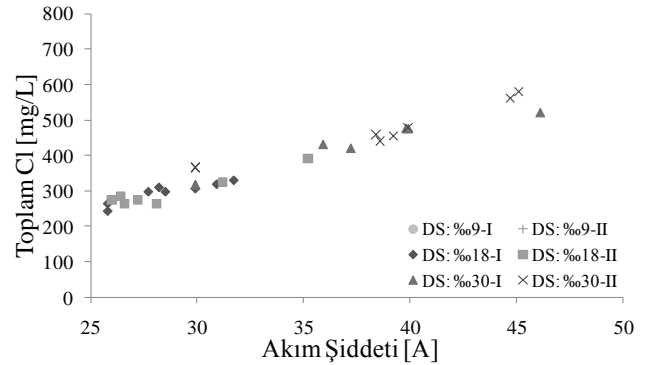
FTEC 500 ile gerçekleştirilen deneyler

Bu hücre ile operasyon koşullarının belirlenebilmesi için birçok deney gerçekleştirilmiştir. Başlangıç deneylerinde yapay deniz suyu kullanılmıştır (Şekil 9). Bu deneylerde 3 farklı tuzlulukta elektrolit kullanılarak 4 farklı maksimum akım şiddeti değeri altında sabit hızda (100 L/sa) anot sıvısı üretimi gerçekleştirilmiştir. Test edilen tuzluluk değerlerinin belirlenmesinde, Baltık Denizinde (%~10) ve İstanbul civarında bulunan deniz sularının tuzluluklarının

yanı sıra (%~20) dünya okyanuslarının (%~30) tuzluluğuna yakın olması temel alınmıştır. Daha sonra İstanbul Boğazı'ndan alınan deniz suyu kullanılarak deneylere devam edilmiştir (Şekil 10). Deneylerin tamamında üretim hızı 100 L/sa olacak şekilde dengeye ulaşıldıktan sonra, anot sıvısı üretimine 10 dakika süre ile devam edilmiştir. Üretimin 0. ve 10. dakikalarında anot sıvısı örnekleme yapılmıştır.



Şekil 9. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 10. FTEC 500 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Yapay deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde elektrolit tuzluluğu %10 olduğunda elde edilen akım şiddeti değerleri 45 A'in altında kalırken, diğer iki tuzlulukta genellikle maksimum akım şiddeti değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 9). Bu de-

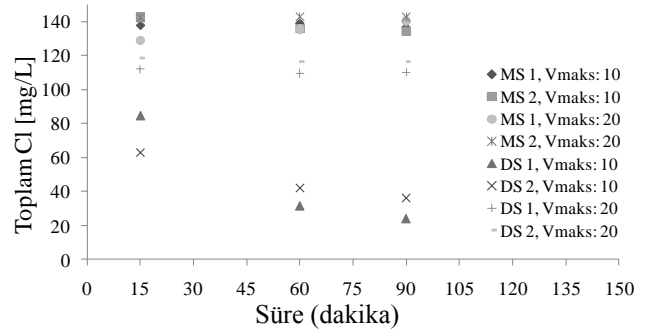
neylerde üretilen anot sıvılarının toplam klor derişimleri irdelendiğinde, beklenildiği gibi aynı tuzlulukta yüksek akım şiddetlerinde daha yüksek klor derişimi elde edildiği göstermiştir. Ancak %10 tuzlulukta gerçekleştirilen deney sonuçları bunun dışında kalmaktadır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar oldukça istikrarsızdır. Bazı durumlarda daha yüksek akım şiddetine ulaşılsa dahi elde edilen klor derişimleri daha düşüktür. FTEC 500 ile gerçek deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, tuzluluk %30 olduğunda genelde maksimum akım şiddeti değerine ulaşılırken daha düşük tuzluluklarda maksimum akım şiddeti değerinin altında kalmıştır (Şekil 10). Deniz suyunun içerebileceği amonyak (Bilgin Güney ve Yonsel, 2011) gibi organik kirleticilerin yanı sıra sahip olduğu iyonlar (Bilgin Güney ve Yonsel, 2009) nedeniyle gerçek deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında mevcut toplam klor derişimleri, yakın tuzluluklarda yapay deniz suyu kullanılarak elde edilenlere göre daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

EC 100 Nr 201 ve EC 100 Nr. 240 ile gerçekleştirilen deneyler

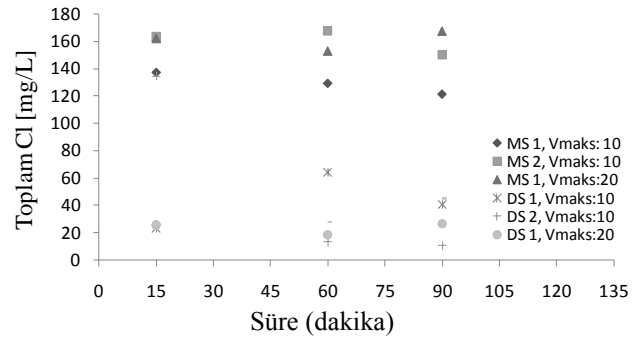
Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi sertlik yapan iyonların hücre elektrotlarında tabakalaşmaya ve membranda tıkanıklara yol açması yeni bir hücre tasarımı ihtiyacını ortaya koymuştur. Bu ihtiyaç doğrultusunda FuMa-Tech GmbH tarafından iki yeni elektroliz hücresi üretilmiştir. Yeni tasarım sayesinde EC 100 Nr. 201 ve EC 100 Nr. 240 kodlu bu elektroliz hücrelerinin kutupları ters yönde de çalıştırılabilmekte, bu esnada elektrotların temizlenmesinin yanı sıra dezenfektan üretimine devam edilebilmektedir. Bu hücrelerle standart akım yönünde anot sıvısı üretilirken, akım yönü ters çevrildiğinde üretilen dezenfektan ise katot sıvısı olarak adlandırılmaktadır.

EC 100 Nr. 240 ile yapay deniz suyu ile üretilen anot sıvılarında toplam klor derişimi bazı örneklem zamanlarında EC 100 Nr. 201 ile elde edilenlerin üzerine çıksa da, genellikle daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12). Bu hücreler ile gerçek deniz suyu kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları irdelenecek olursa EC 100 Nr. 201 ile elde edilen toplam klor derişimi daima EC 100 Nr. 240 ile elde edilenlerden be-

lirgin bir şekilde daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. EC 100 Nr. 201 ile maksimum voltaj ayarı 20V olduğunda anot sıvısının toplam klor derişimi üretim süresince DS1 deneyinde ~110 mg/L, DS2 deneyinde ~120 mg/L civarında seyretmiştir. Bu hücre ile maksimum voltaj ayarı 10V olduğunda ise DS1 deneyinde başlangıçta ~85 mg/L klor derişimi elde edilirken, DS2 deneyinde 63 mg/L klor derişimi elde edilmiş, bu değerler deney sonunda sırasıyla ~24 ve ~36 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 11). Diğer elektroliz hücresi olan EC 100 Nr. 240 ile deniz suyu kullanılarak üretilen anot sıvısında, elde edilen en yüksek toplam klor derişimi ~32 mg/L'dir (Şekil 12).

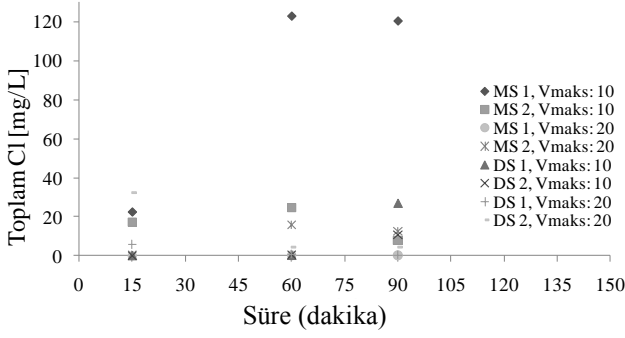


Şekil 11. EC Nr. 100 201 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

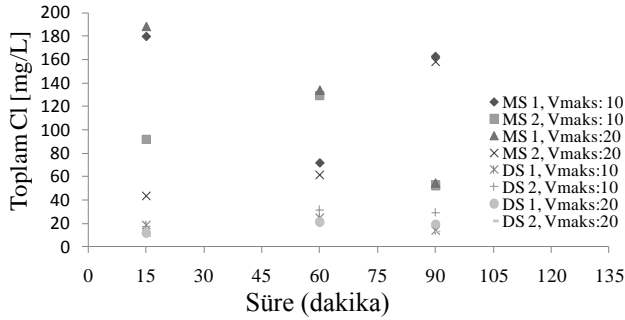


Şekil 12. EC Nr. 100 240 ile üretilen anot sıvısında toplam Cl derişimi

Bu hücrelerin kutuplarının ters yönde çalıştırılması ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmektedir. Bu şekillerde EC 100 Nr. 201 ile üretilen katot sıvılarının toplam klor derişimleri belirgin bir şekilde EC 100 Nr. 240 ile üretilen katot sıvılarının altında olduğu gözlenmektedir.



Şekil 13. EC Nr. 100 201 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi



Şekil 14. EC Nr. 100 240 ile üretilen katot sıvısında toplam Cl derişimi

Değerlendirme

Daha önce de vurgulandığı gibi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak hazırlanan "Balast Suyu Arıtımında Elektrokimyasal Hücre Uygulaması" konulu doktora çalışmasında, iki yıllık dönemde birbirinden farklı konfigürasyonda tasarlanmış 5 elektroliz hücresi ile çalışılmıştır. Çalışmanın en önemli hedefi gemi üzerinde balast suyu arıtımında kullanılmak üzere BaWaPla Projesi ile hayata geçirilecek optimal bir karma sistemde, dezenfektan üretimini yapacak elektrokimyasal hücrelerin geliştirilip uygun çalışma koşullarının belirlenmesidir. Tasarım olarak birbirinden farklı olan beş elektroliz hücresinin her biri ile gerçekleştirilen performans deneyleri hücrelerin özelliklerine ve bir önceki aşamada test edilen hücre ile elde edilen sonuçlara göre şekillenmiştir. Amaç belli işletim koşullarında maksimum toplam ve serbest klor derişimi içeren dezenfektan üretimidir. Tablo 3, bu beş hücre ile birbirine yakın işletim koşullarında elde edilen yaklaşık toplam klor değerleri ile hazırlanmıştır. Bu tabloda YDS sütunları musluk su-

yu ile hazırlanan ve %20 tuzluluğa sahip elektrolitlerle elde edilen değerleri, DS sütunları ise Yeniköy'den alınan ve %18 tuzluluğa sahip deniz suyu ile elde edilen değerleri ifade etmektedir.

Tablo 3 incelendiğinde en yüksek toplam klor derişiminin FTEC 500 ile elde edildiği gözlenmektedir. Ancak FTEC 100 ve FTEC 500 arasındaki tek fark elektrot boyutlarıdır. Elektrot boyutlarının büyümesi, üretilen anot sıvısının daha yüksek derişimde toplam klor içermesini sağlamıştır. Diğer elektroliz hücrelerinde de elektrotların yüzey alanlarının genişlemesiyle aynı sonucun gözleneceği açıktır.

Standart elektroliz hücresinde her iki elektrot genişletilmiş ızgara (*grid*) şeklinde tasarlanmıştır. FTEC 100 de ise anot, standart hücreden farklı olarak, kompakt düzlemsel biçimde tasarlanmıştır. Bu değişiklik toplam klor derişiminde önemli artış sağlamıştır. EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu elektroliz hücrelerinin FTEC 100 ve standart hücreden en önemli farkı, titanyum elektrotlar üzerindeki metal oksit kaplamanın standart kaplamadan farklı oluşudur. Bu hücrelerin elektrotlarında metal yüzey ile kaplama arasında kullanılan ek katman kutupların ters yönde çalışmasına olanak tanımaktadır. Deniz suyunun içerdiği Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları nedeni ile gerek elektrotlar üzerinde oluşabilecek çökeltiler gerekse membranda meydana gelecek tıkanmalar FTEC 100 ile çalışıldığında kutupların kısa süreli olarak ters yönde çalıştırılması ile giderilebilmektedir. Ancak bu esnada ortaya çıkacak olan ürün dezenfektan olarak kullanılamamaktadır. Bununla birlikte EC100 Nr. 201 ve EC100 Nr. 240 kodlu hücrelerde kutuplar ters yönlerde çalıştırıldığında yine dezenfektan bir sıvı olarak kullanılabilen katot sıvısı üretimi gerçekleştirilmektedir. Tablo 3 ile de verilen değerler göz önünde bulundurulduğunda, EC 100 Nr. 240'ın YDS deneylerinde en yüksek klor derişimini sağladığı, bunun yanı sıra dezenfektan olarak katot sıvısı üretimi yapabildiği anlaşılmaktadır. Bununla beraber bu hücre deniz suyu ile dezenfektan üretiminde EC 100 Nr. 201 kadar etkin olamamıştır. Gemi üzerinde kullanılacak elektrokimyasal sistemin asıl hedefinin deniz suyu kullanılarak yüksek derişimde klor içeren anot sıvısı üretmek olduğu

Tablo 3. Benzer koşullarda farklı hücreler ile üretilen dezenfektanlar

	Anot sıvısında toplam Cl (mg/L)		Katot sıvısında toplam Cl (mg/L)	
	YDS	DS	YDS	YDS
Standart	75	X	X	X
FTEC 100	150	70	X	X
FTEC 500	470	240	X	X
EC 100 Nr.201	140	120	90	13
EC 100 Nr.240	160	50	140	25

göz önünde bulundurulursa, en efektif elektroliz hücresinin EC100 Nr. 201 olduğu açıktır. Bu hücrenin kutuplarının ters yönlerde çalıştırılabilmesi çok önemli bir avantajdır.

BaWaPla projesi kapsamında tamamlanmış olan bu doktora çalışması süresinde yapılan elektrokimyasal yöntem uygulaması ağırlıklı deneyler ve proje ortaklarından *Newcastle Upon Tyne Üniversitesi* tarafından gerçekleştirilen mikrobiyolojik testlerin sonuçları dikkate alınarak yeni bir hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve sistemin işletim parametreleri belirlenmiştir (Pazouki vd., 2010a). Geliştirilen hücrenin elektrotları FTEC 500 ile aynı boyutları sahiptir ve EC100 Nr. 201 ile aynı malzemede tasarlanmıştır. Bu şekilde, hücrenin dezenfektan üretim kapasitesi artırılırken kutupların yönleri değiştirilerek de çalışması sağlanmıştır. Ancak bu hücrede anolit ve katolit bölmelerini ayırmak üzere iyon değişim membran yerine diyafram kullanılmıştır. Yeni hücre tasarımı Ağustos ve Eylül 2009'da Blyth-İngiltere'de kurulan büyük ölçekli pilot sistemde de kullanılarak test edilmiştir (Şekil 15). Pilot sistemde her biri 500 L/sa anot sıvısı üretme hızına çıkabilecek 6 adet elektroliz hücresi kullanılmıştır (Pazouki vd., 2010b). Gerçekleştirilen testlerde IMO tarafından imzaya açılan "Gemilerin Balast Suları ve Sedimanının Kontrolü ve Yönetimi" sözleşmesinde yer alan deşarj standartları sağlamıştır (Carney vd., 2010). BaWaPla sistemi, IMO onayına hazır durumdadır.

Teşekkür

Yazarlar, AB 6. Çerçeve Programı tarafından desteklenen 031529 kontrat numaralı araştırma

projesi BaWaPla'nın (Sustainable Ballast Water Management Plant) ortaklarına teşekkürlerini sunmaktadır.



Şekil 15. BaWaPla pilot sistemi

Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Aliotta, J. Rogerson, A., Campbell, C.B., Yonge, M., (2003). Ballast water treatment by electroionization, *Proceedings*, 1st International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 61-69, 26-27 March, London.
- Andruschenko, A., Dukhanin A., Rabotnyov, V., Skanunov, Y., Tishkin, S., (2004). Hydrodynamic transonic treatment and filtration of ship ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 264-270, 21-23 July, London.
- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2009). Onboard electrochemically generation of disinfectant for ballast water treatment, *Proceedings*, 13th Congress of International Maritime Association of Mediterranean IMAM 2009, 12-15 Ekim, İstanbul.

- Bilgin Güney, C. ve Yonsel, F., (2011). Effects of ammonia on electrochemical chlorine generation for ballast water treatment, *Proceedings*, International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE 2011, June 19-24, Rotterdam.
- Carney, K.J., Delany, J., Mesbahi, E., Pazouki, K., Rajarajan, N., Emami, K., (2010). Biological, technical and operational assessment and recommendations for system's operational optimization, Teknik rapor, D 5.3, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Dang, K., Yin, P., Sun, P., Xiao, J., Song, Y., (2004). Application study of ballast water treatment by electrolyzing seawater, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 103-110, London.
- Derek, K.G., Duggan, I.C. and MacIsaac, H.J., (2006). Can sodium hypochlorite reduce the risk of species introductions from diapausing invertebrate eggs in non-ballast ships?, *Marine Pollution Bulletin*, **52**, 689-695.
- Hesse, K., Casey, M., Zhou, P., Aslan, F., Schmid, A., Leigh, A., Santos, A., (2008). The TREBAWA ballast water project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, IMO, 231-242, London.
- Jorquera, A.M., Valencia, G., Eguchi, M., Katayose, M., Riquelme, C., (2002). Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment, *Aquaculture*, **207**, 213-224.
- Kim, E., Shin, K., Kang, J.H., Pak, D., Lee, K.P., Lee, I.S., Rhie, K., (2006). Consideration on the environmental acceptability and biological effectiveness of the electrochemical disinfection system for ballast water management, *Proceedings*, Oceans Asia Pacific Conference, 16-19 May, Singapore.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., Rennau, J., (1999). Electrochemical water disinfection Part 1: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 861-868
- Leffler, C.E., Rogerson, A., Paul, W., Germaine, G., Elliot, M., Antonelli, V., Grubs, S., Campbell, C., Beall, G., Salamone, A., (2004). Electro-sanitization of ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 111-120, London.
- Mackey, T.P., Tagg, R.D., Parsons, G.M., (2000). Technologies for ballast water management, *Proceedings*, 8th ICMES/SNAME New York Metropolitan Section Symposium, May 22-23, New York.
- Matousek, R.C., Hill, D.W., Herwig, R.P., Cordell, J.R., Nielsen, B.C., Ferm, N.C., Lawrence, D.C., Perrins, J.C., (2006). Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water, *Journal of Ship Production*, **22**, 3, 160-171.
- Röpell, H., Mann, T., (2004). A new modular concept for the treatment of ships ballast water-the Haman project, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 271-273, London.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010a). The assembly of the full-scale BaWaPla system, Teknik rapor, D 3.2, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Pazouki, K., Mesbahi, E., Enshaei, H., Leigh, T., Lavery, M., (2010b). BaWaPla system improvement and optimization, Teknik rapor, D 3.5, BaWaPla Projesi, AB 6. Çerçeve.
- Stocks, D.T., O'Reilly, M., McCracken, W., (2004). Sodium hypochlorite as a ballast water biocide, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, London, 21-23 July, 137-148, London.
- Tsolaki, E., Pitta, P., Diamadopoulos, E., (2010). Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemi salina* as indicator, *Journal of Chemical Engineering*, **156**, 305-312.
- Vijayaraghavan, K., Ramanujam, T.K., Balasubramanian, N., (1999). In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater, *Waste Management*, **19**, 319-323.
- Wright, D.A., Dawson, R., (2004). Some shipboard trials of ballast water treatment systems in the United States, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 243-257, London.
- Zhang, S., Yang, C.D., Gong, W., Wang, Q., Xiao, J., Zhang, H., Wang, Q., (2004). Effects of the chlorination treatment for ballast water, *Proceedings*, 2nd International Ballast Water Treatment R&D Symposium, IMO, 21-23 July, 148-157, London.

Benzo[a]anthracene'nin aktif çamur üzerine kronik etkisinin respirometrik incelenmesi

Serden BAŞAK*, Emine ÇOKGÖR, Derin ORHON

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Environmental Biotechnology Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Benzo[a]anthracene (B[a]A), toksik ve karsinojen bir polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) olup sigara dumanında, dizel araçların egzoz dumanında, yangın sonucu çıkan dumanlarda, ticari solventlerde vb. bulunmaktadır. B[a]A, Amerika'daki Çevresel Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency - EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH'tan biridir. Bu çalışmada, benzo[a]anthracene (B[a]A), model zenobiyotik olarak seçilmiş ve B[a]A'nın sentetik pepton karışımına alışımlı aktif çamur üzerindeki kronik etkisi incelenmiştir. Aklimasyon çalışmaları İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan biyokütle ile başlatılmış, hidrolik bekletme süresi 1 gün olan doldur-boşalt reaktörler çamur yaşı 10 gün olarak işletilmiştir. Kronik deneylere başlamadan önce sistem 3 ay süre ile organik madde olarak evsel atıksuyu en iyi temsil ettiği düşünülen sentetik pepton karışımı (600 mg KOİ/L) ile beslenmiştir. Kronik etkinin belirlenmesi için günde iki çevrim ile çalıştırılan çamur yaşı 10 gün olan bir ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemi kullanılmıştır. Sadece sentetik pepton karışımı ile beslenen AKR sistemi, kronik etkinin belirlenmesi için 21 gün boyunca sabit miktarda B[a]A (0.011 g/L) eklenerek izlenmiştir. B[a]A'nın aktif çamur üzerine olan kronik etkisi, respirometrik yöntemin yanı sıra konvansiyonel parametreler ile de incelenmiştir. 0.011 g/L B[a]A eklemesinin KOİ giderimi açısından AKR sistemi üzerine bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Yürütülen modelleme çalışması, respirometrik testler aracılığıyla Modifiye Edilmiş Aktif Çamur Modeli No. 3'teki kinetikler hakkında deneysel veri desteği ve bilgi sağlamıştır. Pepton karışımının biyolojik parçalanmasında B[a]A ilavesi hidroliz hızında bir artışa neden olmuştur. Bunun yanısıra sistemin depolama mekanizması üzerinde de bir etkisi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zenobiyotik, PAH, aktif çamur, Benzo[a]anthracene, modelleme, respirometre.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Serden BAŞAK. serdenb@gmail.com; Tel: (212) 285 37 85.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Respirometric analysis of benzo[a]anthracene induced inhibition on peptone biodegradation" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.12.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.02.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Başak, S., Çokgör, E., Orhon, D., (2011) 'Benzo[a]anthracene'nin aktif çamur üzerine kronik etkisinin respirometrik incelenmesi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 69-77" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Respirometric analysis of the chronic effect of Benzo[a]anthracene on activated sludge

Extended abstract

In this study, activated sludge taken from İstanbul ISKI Paşaköy Biological Treatment Plant, acclimated to synthetic peptone mixture for 6 months. Benzo[a]anthracene (B[a]A) was selected as model xenobiotic and the effect of B[a]A to the acclimated activated sludge was investigated. B[a]A is a toxic and carcinogen polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and generated via cigarette smoke, diesel exhaust, commercial solvents etc. B[a]A is also listed in Environmental Protection Agency (EPA) priority pollutant list.

In this study, 0.011 g/L B[a]A was added to the sequencing batch reactor (SBR). The chronic effect of B[a]A to activated sludge, were performed and monitored through respirometric studies as well as conventional parameters. The activated sludge operated 10 sludge ages for chronic effects. The chronic effect was estimated by using a multi-component model.

0.011 g/L B[a]A addition has no effect on COD removal. While biodegradation of peptone mixture, the B[a]A addition effects hydrolysis rate and PHA storage mechanism. The amount of B[a]A in activated sludge and supernatant monitored through high performance liquid chromatography (HPLC).

PAHs, which are a class of xenobiotic, are unique contaminants in the environment because they are generated continuously by the inadvertently incomplete combustion of organic matter. PAHs include 70 natural and anthropogenic organic compounds constituted by aromatic rings, ranging between two and seven, and mainly derived from petroleum activities.

In the 20th century there was a great increase of anthropogenic production of PAHs by combustion of fossil fuel. Beside of predominating anthropogenic sources e.g. road traffic and combustion of fossil fuels, there are also natural sources, e.g. volcanic eruptions and forest fires. PAHs consist of fused benzene rings in linear, angular or clustered arrangements and contain by definition only carbon

and hydrogen atoms. However, nitrogen, sulfur and oxygen atoms may readily substitute in the benzene rings to form heterocyclic aromatic compounds, which are commonly grouped with the PAHs. Due to their toxicity, 16 PAHs were listed by U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) as priority pollutants, which should be monitored in aquatic and terrestrial ecosystems.

The increase in the hydrophobicity and electrochemical stability is associated with an increase in the number of benzene rings and angularity of a PAH molecule.

The high molecular weight (HMW) PAHs are more persistent and recalcitrant than the low molecular weight (LMW) PAHs. The stability and distribution of the PAHs in the natural environment is influenced by the configuration of the aromatic rings, physico-chemical properties.

PAHs are considered as important environmental pollutants since many of the compounds in this group are of major concern to environmental agencies and researchers worldwide due to their mutagenic, toxic, genotoxic and carcinogenic properties depending upon the number and configuration of the benzene rings and the presence and position of their substituents.

Microorganisms, such as bacteria and fungi, may transform the PAHs to other organic compounds or to inorganic end products such as carbon dioxide and water. The latter process has been referred to as mineralization.

Some PAH-degrading microorganisms, primarily bacteria, are capable to use the PAHs as a carbon and energy source, and may thus transform the contaminants into molecules that can enter the organisms' central metabolic pathways. Other microorganisms have the capacity to degrade PAHs, while living on a widely available substrate. Such co-metabolism does not always result in growth of the microorganism, and sometime the cosubstrate, i.e. the PAH, is only transformed into another compound without any apparent benefit for the organism.

Keywords: *Xenobiotic, PAH, activated sludge, Benzo[a]anthracene, modeling, respirometer.*

Giriş

Zenobiyotik terimi, Yunanca'da 'yabancı' anlamına gelen 'ξένος (xenos)' ve 'yaşam' anlamına gelen 'βίος (bios, vios)' sözcükleriyle Yunanca'daki '-τικός, -ή, -ό (tic)' sıfat ekinden türetilmiştir. Zenobiyotikler, genel olarak, özellikle sentetik olarak üretilen ve canlılara yabancı olan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda zenobiyotikler, kimyasal, petrokimyasal maddeler, pestisitler, plastikler, yüzey aktif maddeler, koruyucular, solventler, kokular, tatlandırıcılar, endokrin sistemi bozucu maddeler ve ilaçlar gibi organikler olarak gruplanmaktadır. Günümüzde, bu gruplara giren 100000'den fazla kimyasal bileşik bulunmaktadır. Bunların yaklaşık 40000'i günlük hayatta kullanılan ve yıllık tüketimi 1 tonu aşan kimyasallardır. Zenobiyotiklerin 70000 kadarı insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkileyen toksik ve kanserojen etkileri ve çevre ile biyolojik sistemlerdeki yüksek dayanıklılıkları nedeniyle çevreyi giderek daha fazla tehdit etmektedirler. Zenobiyotikler, hammadde ve katkı maddesi gibi pek çok endüstriyel üretim sürecinde kullanılıp, sonrasında çevreye deşarj edilirler. Bu nedenle, toksisitelerinin değerlendirilmesi ve arıtma sistemleri üzerindeki etkilerinin araştırılması büyük önem taşır. Sentetik ve toksik kökenleri, yüksek miktarlarda üretilmeleri, kanserojen etkileri ve çevrede varlıklarını uzun süre korumalarından dolayı oldukça ilgi görmektedirler. Ayrıca, çevrede zorlukla belirlenebilen düşük konsantrasyonları, canlılar ve biyolojik arıtma sistemleri üzerindeki tam olarak bilinmeyen toksik etkileri, biyolojik ayrışma çalışmalarının bu bileşikler üzerine odaklanmasına neden olmaktadır (Rieger vd. 2002; Andrea vd., 2005).

Zenobiyotikler; işlenmemiş materyal olarak veya katkı maddesi olarak ve atık su deşarjları gibi birçok endüstriyel üretim prosesinde bulunmakta ve sonunda ise çevreye bırakılmaktadırlar. Zenobiyotiklerin varlığının saptanmasındaki zorluk, çevrede çok düşük seviyelerde bulunmalarından dolayıdır (Katipoglu, 2007; Schmidt-Bleek ve Haberland, 1980).

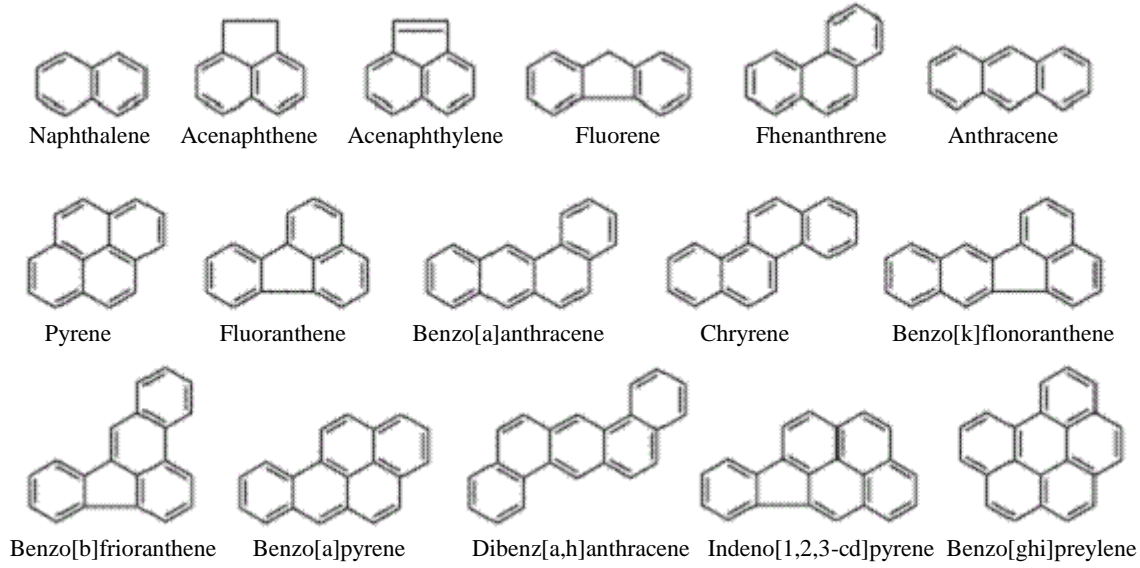
Zenobiyotikler; endüstriyel atıklar, pestisit uygulamaları, düşük sıcaklıkta yanma yoluyla olu-

şan istenmeyen ürün oluşumları ve herbisit üretimi, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri, evsel kimyasal kullanımı, yağmur suları, atmosfer kaynaklı su, trafik emisyonu ve bina materyallerinin erezyonu gibi birçok farklı kaynaktan meydana gelmektedirler (Katipoglu, 2007; Schmidt-Bleek ve Haberland, 1980; Ross ve Birnbaum, 2003). Polisiklik aromatik hidrokarbonlu (PAH) atık su, çevresel zenobiyotiklerin en önemli kaynaklarından birisidir (U.S. Department of Health ve Human Services, 1995).

Zenobiyotiklerin bir sınıfı olan PAH'lar, organik materyallerin tamamlanmamış yanmaları sonucunda sürekli oluşturulduklarından, çevre için önemli kirleticilerdir. PAH'lar 2 ile 7 arasında değişen aromatik halka içeren ve başlıca petrol aktivitelerinden oluşan 70 kadar doğal ve insan kaynaklı organik bileşiklerdir. 20. yüzyılda, fosil yakıtlarının kullanılmasıyla insan kaynaklı PAH oluşumunda çok büyük artış olmuştur. Yollardaki trafiğin artması ve fosil yakıtlarının yakılması gibi baskın insan kaynaklarının yanı sıra, volkanik patlamalar ve orman yangınları gibi doğal kaynaklarda bulunmaktadır. PAH'lar doğrusal, açılı veya kümelenme düzenlenmelerini içeren birleşmiş benzen halkalarından meydana gelmişlerdir ve yalnızca karbon ve hidrojen içermeleriyle tanımlanmaktadırlar. Bununla birlikte azot, kükürt ve oksijen atomları genellikle PAH'larla birlikte gruplandırılan heterosiklik aromatik bileşikler oluşturmak için benzen halkasına kolayca bağlanabilmektedirler (Andrea vd., 2005).

Toksisitelerinden dolayı 16 PAH, Çevresel Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency - USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak listelenmişlerdir. Bunların sudaki ve karasal ekosistemde izlenmeleri zorunludur. USEPA tarafından listelenen 16 PAH'ın şekilleri Şekil 1'de verilmiştir (Howsam ve Jones, 1998).

Ayrıca PAH'lar, doğada normal olarak PAH'larla birlikte bulunan alkil gruplarıyla yer değiştirmektedirler. Tüm PAH grupları ve ilgili bileşikler bazen polisiklik aromatik bileşikler (PAC) olarak adlandırılmaktadırlar. PAH'lar, toksisiteleri, dayanıklılıkları ve çevresel yaygınlıkları



Şekil 1. USEPA öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH

nedeniyle geniş şekilde araştırılmaktadırlar (Kanaly ve Harayama, 2000; Lundstedt, 2003).

Hidrofilikliklerindeki artış ve elektrokimyasal kararlılıkları, PAH moleküllerindeki benzen halkalarının sayısı ve aralarındaki açılarla ilgilidir. Yüksek mol kütleli PAH'lar, düşük mol kütleri PAH'lardan daha dayanıklı ve zor ayrışabilirlerdir. PAH'ların doğal çevredeki kararlılık ve dağılımları aromatik halkalarının konfigürasyonları ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır (Cerniglia, 1992; Lundstedt, 2003).

Doğadaki PAH'ların çoğunluğu, volkanlardan, orman yangınlarından, odun ve kömürlerin yakılmalarından, asfalt üretimi asfalttan, otomobil ve kamyon egzozlarından havaya salınmaktadır. Bunlar ayrıca endüstriyel tesisler ve atık su arıtma tesislerinden boşaltılan sularda da bulunmaktadır. Ayrıca tehlikeli atık bölgelerinde depolardaki konteynırlardan toprağa da sızabilmektedirler. Bunlara ilave olarak PAH'lar insan kaynaklı besin maddelerinden de oluşabilmektedirler. PAH'lar, piroliz adı verilen tamamlanmamış yanmanın ürünleri olduklarından çevreye salınımları yaygındır. PAH'lar; hava, toprak, sediment, su, yağlar, katran ve yiyecek malzemeleri gibi birçok çevresel örnekte saptanmıştır (Albert ve Juhasz; 2000; Jones vd., 1989a; Jones vd., 1989b).

PAH'lar önemli çevresel kirleticiler olarak bilinmektedirler. Çünkü bu gruptaki birçok bileşik, benzen halkalarının sayısı ve konfigürasyonları ile bunların süstituentlerinin varlığı ve pozisyonlarına bağlı olarak mutajenik, toksik, genotoksik ve karsinojenik özelliklerinden dolayı tüm dünyada birçok çevresel kuruluş ve araştırmacının dikkatini çekmektedirler (Bau-mard, vd., 1999; USEPA, 1993; Anuradha, 2005).

PAH'ların yağda çözünmeleri, çevresel dayanıklılıkları ve genotoksisiteleri 4 veya 5 benzen halkasının birleşerek moleküler büyüklüğün artmasıyla artmaktadır (Cerniglia, 1992).

PAH'lar; (1) kronik sağlık etkileri (karsinojen); (2) mikrobiyal dayanıklılık; (3) yüksek biyolojik birikim potansiyeli ve (4) geleneksel arıtım proseslerinde düşük giderim verimine sahiptirler. 4-7 halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar oldukça mutajenik ve karsinojenik olmalarına rağmen, 2-3 halkalı düşük mol kütleli PAH'lar daha az mutajeniktirler. Ancak daha yüksek toksisiteye sahip olabilmektedirler. Karsinojenik PAH'lar; fluoranthene, pyrene, B[A]A, chrysene, benzo[b]luoranthene, benzo-[k]fluoranthene, B[a]P, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]-perylene ve indeno[1,2,3-cd]pyrene'dir. Karsinojenik olmayan PAH'lar; naphthalene, acenaphthylene,

acenaphthene, fluorene, anthra-cene ve phenanthrene'dir (Hurst, 1995). Birçok durumda; ana bileşenler nispeten inerttirler ancak metabolitleri yüksek derecede toksiktirler. Düşük mol kütleli PAH'lar fosil yakıt birikintilerinde baskındırlar. Bunlar daha kararsızdırlar ve su/hava arayüzeyinden buhar-laşarak atmosfere kolayca karışabilmektedirler (Humphries, 2006).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal karakteristikleri çok stabil olduğundan dayanıklı organik kirleticilerin (POP)'ların en zor arıtılabilenlerindedir (Chang vd., 2002). Düşük mol kütleli PAH'lar su kolonundan, buharlaşma, mikrobiyal oksidasyon ve sedimentasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Benzo[a]pyrene içeren yüksek mol kütleli PAH'lar ortamdan öncelikle fotooksidasyon ve sedimentasyon ile uzaklaştırılmaktadır (Brooks, 1997). Kontamine olmuş toprak veya katı atıklardan PAH'ların uzaklaştırılması için son yıllarda biyodegradasyon, kimyasal ve fotodegradasyon gibi farklı yaklaşımlar üzerinde durulmuştur. Bunlardan başka; PAH'lardan kontamine olmuş toprak veya sedimentlerin temizlenmesi için sürfaktanların kullanıldığı bazı ekstraksiyon metodları başarıyla uygulanmıştır (Chang vd., 2002; N'Guessan vd., 2004). PAH'ları degrades eden doğal mikrobiyal popülasyonun kapasitesini etkileyen birçok çevresel faktör vardır. Sıcaklık, pH, toprak, oksijen derişimi, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ve diğer substratların varlığı gibi çevresel faktörler arasındaki etkileşim sıklıkla biyodegradasyonun üzerinde etkili olduğu saptanmıştır (Fairey, 2003). Ancak degradasyon farklı transformasyon ürünleriyle sonuçlanabilmektedir. Bunların bazıları potansiyel akümüle olan maddelerdir (Lundstedt, 2003).

Bu çalışmada, Benzo[a]anthracene (B[a]A), model zenobiyotik olarak seçilmiş ve B[a]A'nın sentetik pepton karışımına alışmış ardışık kesikli sistem üzerinde kronik etkisi konvansiyonel ve respirometrik yöntemler ile incelenmiştir.

Materyal ve metod

Aklımasyon çalışmaları İSKİ Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınan biyokütle ile başlatılmış, hidrolik bekletme süresi 1

gün olan doldur-boşalt reaktörler çamur yaşı 10 gün olarak işletilmiştir. Kronik deneylere başlamadan önce sistem 3 ay süre ile organik madde olarak evsel atıksuyu en iyi temsil ettiği düşünülen sentetik pepton karışımı (600 mg KOİ/L) ile beslenmiştir (Tablo 1). Kronik etkinin belirlenmesi için günde iki çevrim ile çalıştırılan çamur yaşı 10 gün olan bir ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemi kullanılmıştır

Tablo 1. Sentetik pepton çözeltisi içeriği (ISO 8192, 1995)

Madde	Konstantrasyon (g/L)
Pepton	16
Et ekstraktı	11
Üre	3
NaCl	0.7
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2
K ₂ HPO ₄	2.8

B[a]A'nın aktif çamur üzerine olan kronik etkisi, respirometrik yöntemin yanı sıra konvansiyonel parametreler ile de incelenmiştir. Sisteme B[a]A (Fluka, 1g) 21 gün boyunca sabit olarak 0.011 g/L miktarında eklenmiştir. B[a]A'sız AKR 21. gün, B[a]A'lı AKR 21. gün ve B[a]A'sız AKR -5. günlerde farklı set deneyler yapılmıştır. Setlerin detayları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Set detayları

Setler	Detay	Pepton karışımı ilavesi
Set 1	1. gün B[a]A ilavesiz	500 mg KOİ/L
Set 2	21.gün B[a]A ilaveli	250 mg KOİ/L
Set 3	-5.gün, B[a]A ilavesiz	250 mg KOİ/L

Respirometrik analizler AppliTek Ra-Combo Respirometre cihazı ile yapılmıştır. Analiz sırasında oluşabilecek olası nitrifikasyonu önlemek üzere Hach marka nitrifikasyon inhibitörü (2533TM) kullanılmıştır.

pH, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri Standart Metotlara (2005) göre yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) numuneleri ise 0.45 µm membran filtreden geçirilmiş ve analizleri ISO 6060 metoduna (1989) göre yapılmıştır.

Polihidroksialkanoatlar (PHA) aktif çamurdaki en çok ölçülen polimerlerden bir tanesidir. PHA'nın en bilinen bileşenleri ise polihidroksibütirat (PHB), polihidroksivalerat (PHV) ve 3-hidroksi-2-metilvalerat (3H2MV)'dir. PHA analizleri Agilent 6890N marka gaz kromatografi (GC) cihazı ile Beun ve diğerleri (2000)'nin belirttiği metoda göre yapılmıştır.

Tüm PAH analizleri PDA (DAD) dedektörlü, Macherey-Nagel Nucleosil C₁₈ kolonlu Thermo Surveyor marka HPLC ile yapılmıştır. Mobil faz olarak asetonitril-su (70:30) karışımı kullanılmıştır. Ana reaktörden atılan 1.5 L hacmindeki çamur çöktürülmüş ve iki defa yıkanmıştır. Daha sonra bu hacim ile respirometrik deney yapılmasını takiben, aktif çamur yeniden çöktürülmüş, çöken aktif çamurdaki analizler Miega ve diğerlerine (2003), süpernatanttaki analizler ise Santos (2007)'a göre yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar

Konvansiyonel parametreler

B[a]A ilavesiz ve ilave edildiği tüm koşullarda çalışma boyunca KOİ giderimi etkilenmemiş ve %87 değerinde bulunmuştur. pH tüm deney setlerinde 6.9 olarak ölçülmüştür.

PAH sonuçları

Set 2 ve Set 3'ün aktif çamur ve süpernatantında yapılmış olan PAH sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Aktif çamur sistemine PAH olarak sadece B[a]A ilave edildiği için, sadece B[a]A'ya ait değerler mevcuttur. Set 1'de ise B[a]A eklenmesi yapılmadığı için ölçüm yapılmamıştır.

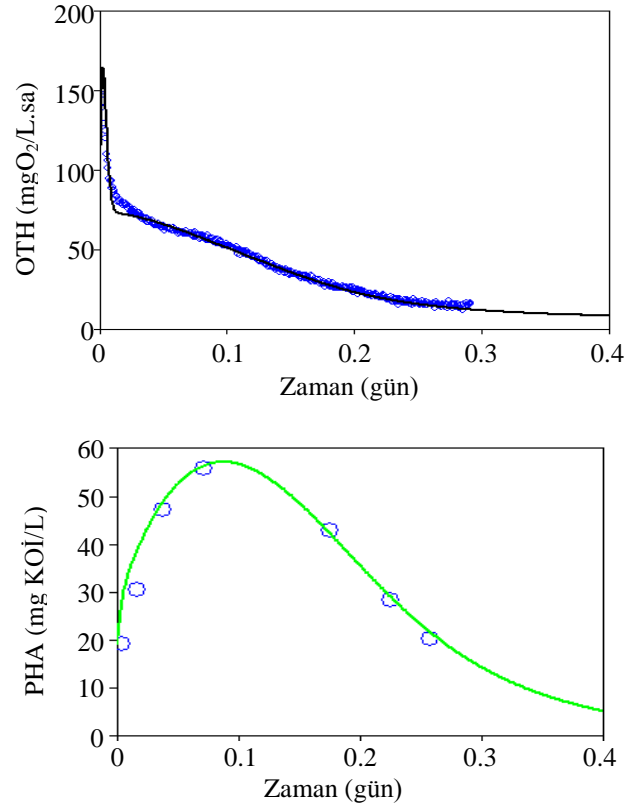
Tablo 3. PAH sonuçları

Set	Süpernatant (B[A]A mg/L)	Aktif çamur (B[A]A mg/kg)
Set 1	0	0
Set 2	62	209
Set 3	4.2	168

Respirometrik ve model sonuçları

Set 1 – Set 3'e ait respirometrik ve PHA sonuçlarına ait grafikler Şekil 2 ile 4 arasında verilmiştir. Grafiklerdeki düz çizgiler model sonuç-

larını, dairesel çizgiler ise deneysel ölçümleri göstermektedir. Aquasim programı ve bu programda modifiye edilmiş ASM3 çoklu bileşen modeli kullanılmıştır. B[a]A'sız AKR'deki 21. güne (Set 1) ait respirometrik ve PHA model sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Set 1 Respirometre ve PHA model sonuçları

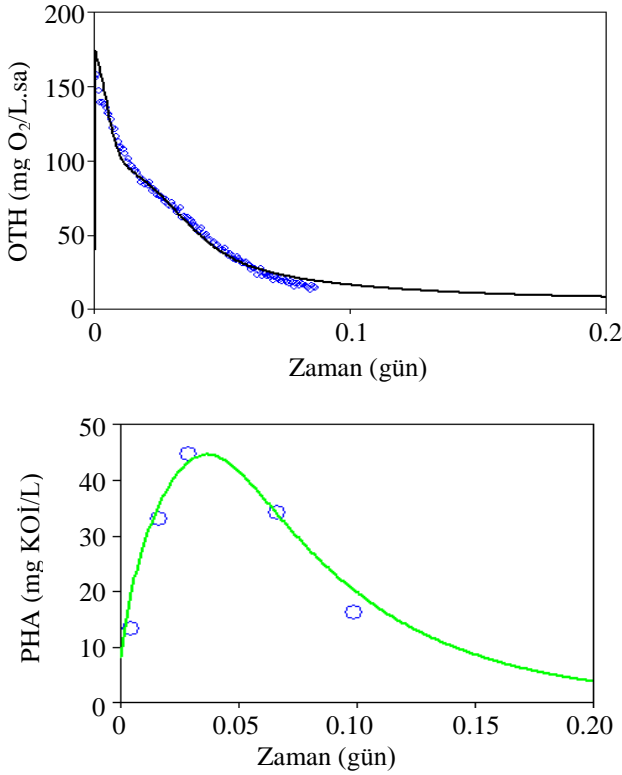
Şekil 3'te AKR'deki B[a]A'lı 21. güne (Set 2) ait respirometrik ve PHA model sonuçları gösterilmiştir.

AKR'deki B[a]A'sız -5. güne (Set 3) ait respirometrik ve PHA model sonuçları ise Şekil 4'te gösterilmiştir.

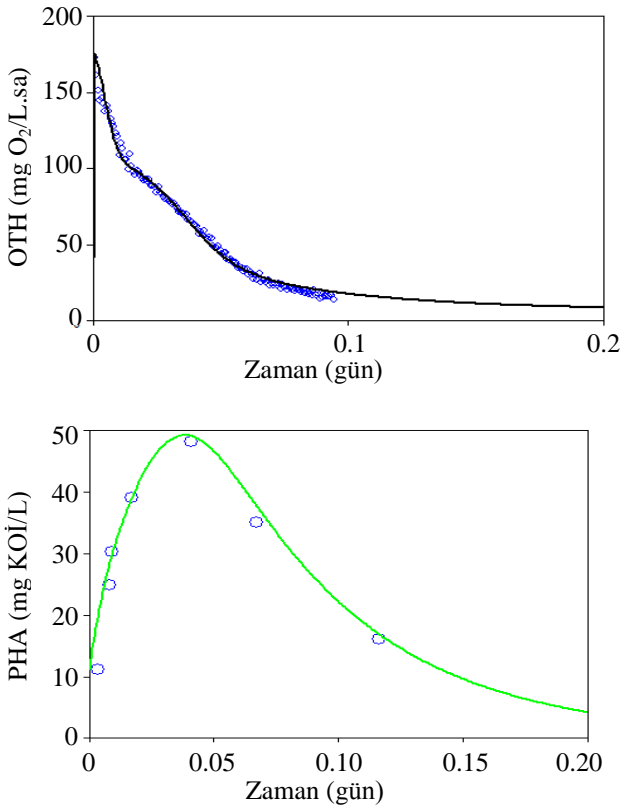
Yapılan modelleme çalışmalarına göre elde edilen kinetik parametreler Tablo 4'te verilmiştir.

Tartışmalar

0.011 g/L B[a]A eklemesinin KOİ giderimi açısından AKR sistemi üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 3. Set 2 Respirometre ve PHA model sonuçları



Şekil 4. Set 3 Respirometre ve PHA model sonuçları

Tablo 4. Model sonuçlarına ait kinetik parametreler ($Y_H=0.65$ mg KOİ/mg KOİ, $Y_{STO}=0.80$ mg KOİ/mg KOİ, $b_H=0.10$ gün⁻¹)

Parametre	Birim	Set 1	Set 2	Set 3
μ_{Hmaks}	gün ⁻¹	5.5	5.5	5.5
K_S	mg KOİ/L	23	23	23
k_h	gün ⁻¹	6	6	5.7
K_X	g KOİ/g KOİ	0.34	0.063	0.055
k_{STO}	gün ⁻¹	2.0	2.5	2.5
K_{STS}	mg KOİ/L	9.5	9.5	9.5
r_G	gün ⁻¹	7	11	11
Aktivite	%	58	72	72

PAH sonuçlarına göre, aktif çamurda B[a]A birikimi tespit edilmiştir. Süpernatantta ise B[a]A miktarı, B[a]A eklenmesi kesildikten sonraki 5. günde belirgin oranda azalmış olmasına rağmen, aktif çamurdaki miktar aynı oranda azalmamıştır.

Tablo 4'teki sonuçlara göre PHA'nın depolama hızı (k_{STO}) ve PHA üzerinde büyüme hızı artmıştır. Sonuçlar, PHA deneysel sonuçlarının modellenmesi ile de örtüşmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH'tan biri olan Benzo[a]anthracene (B[a]A) adlı zenobiyotığın aktif çamur üzerine etkileri araştırılmıştır. 0.011 g/L B[a]A ilavesinin pepton karışımının biyolojik arıtılabilirliği üzerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. B[a]A'nın kronik etkilerinden en önemlisi, hidroliz kinetiği parametrelerindeki ve PHA depolama mekanizmasındaki değişimdir.

Çıkış suyunda ölçülen B[a]A konsantrasyonları literatürle uyumlu olarak B[a]A'nın arıtılmadan ya da kısmi arıtılarak sistemi terk ettiğini göstermiştir. Bunun yanında aktif çamurda gerçekleştirilen B[a]A ölçümleri ise çamurda ciddi bir B[a]A birikimin olduğunu göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezlerini Destekleme Projesi ve İstanbul Bü-

yükşehir Belediyesi Projem İstanbul tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Albert, L., Juhasz, R.N., (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of Benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **45**, 57-88.
- Andrea. G., Loredana, S., Francesco, P., Raffaele, C., Giuseppe, B., (2005). Sequencing batch reactor performance treating PAH contaminated lagoon sediments, *Journal of Hazardous Materials*, **B119**, 159-166.
- Anuradha, M.D., (2005). Biodegradability of select polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures, *Master Thesis*, Texas A&M University, USA.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations, *Marine Environmental Research*, **47**, 17-47.
- Beun, J.J., Paletta, F., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (2000). Stoichiometry and kinetics of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing activated sludge cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, **67**, 4, 379-389.
- Chang, B.V., Shiung, L.C., Yuan, S.Y., (2002). Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil, *Chemosphere*, **48**, 717-724.
- Cerniglia, C. E., (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, **3**, 351-368.
- Fairey J.L., Loehr, R.C., (2003). Total and volatile polyaromatic hydrocarbon losses during aerobic slurry phase biotreatment, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 182-189.
- Greenberg, A., Darack, F., Harkov, R., Lioy, P., Daisey, J., (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a 2-year period, *Atmospheric Environment*, **19**, 1325-1339.
- Humphries, L.F., (2006). Effects of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure on three life stages of freshwater mussels (Bivalvia: Unionidae), *Master Thesis*, Raleigh, NC, USA.
- Howsam, M., Jones, K.C., (1998). Sources of PAHs in the environment in Neilson, A.H., eds, *Anthropogenic compounds. PAHs and related compounds*, Springer, Berlin, Germany.
- International Standard, ISO 6060, (1989). Water quality. Determination of the chemical oxygen demand.
- International Standard, ISO 8192, (1995). Water quality. Test for the inhibition of oxygen consumption by activated sludge.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Tidridge, P., Waterhouse, K.S., Johnston, A.E., (1989a). Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: Long-term changes in profile distribution, *Environmental Pollution*, **56**, 337-351.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Furlong, E.T., Giger, W., Hites, R.A., Schaffner, C., Johnston, A.E., (1989b). Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century, *Environmental Science and Technology*, **23**, 95-101.
- Kanaly, R.A., Harayama, S., (2000). Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal of Bacteriology*, **182**, 2059-2067.
- Katipoglu, T., (2007). Evaluation of acclimation and inhibitory impact of 2,6-Dibenzoic acid on the biodegradation of peptone under aerobic conditions, *Master Thesis*, İTÜ, İstanbul.
- Lv, Z., Yao, Y., Lv, Z., Min, H., (2008). Effect of tetrahydrofuran on enzyme activities in activated sludge, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **70**, 259-265.
- Lundstedt, S., (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes, Sweden, 64, ISBN 91-7305-452-6.
- Manoli, E., Samara, C., (1996). Waste waters and sewage sludge: Extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection, *Chromatographia*, **43**, 3/4, 135-142.
- Miege, C., Dugay, J., Hennion, M.C., (2003). Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, **995**, 87-97.
- N'Guessan, A.L., Levitt, J.S., Nyman, M.C., (2004). Remediation of Benzo(a)pyrene in contaminated sediments using peroxy-acid, *Chemosphere*, **55**, 1413-1420.
- Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., (2007). A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination, *Analytica Chimica Acta*, **605**, 102-109.

Schmidt-Bleek, F., Haberland, W., (1980). The yardstick concept for the hazard evaluation of substances, *Ecotoxicology Environmental Safety*, **4**, 455.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1998).

U.S. Department of Health and Human Services, (1995). Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological*

Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, p. 1-487. US Government Printing Office, USA.

USEPA, (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089, July 1993.

<http://msds.chem.ox.ac.uk/glossary/xenobiotic.html>, 2010.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Xenobiotic>, 2010

Mikrobiyel yakıt hücresinde *Shewanella putrefaciens* tarafından organik atıklardan elektrik üretimi

Sevil AKTAN^{*1}, Emine UBAY ÇOKGÖR¹, Fahrettin GÜCİN².

¹İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Environmental Biotechnology Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

² Fatih Üniversitesi Biyoloji Bölümü 34500, Hadımköy, İstanbul

Özet

Mikrobiyel yakıt hücreleri (MYH) oksijensiz ortamda elektrojen mikroorganizmaları biyokatalizör olarak kullanarak organik maddelerden elde edilen kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Tipik bir MYH'si anot, katot, proton geçirgen membran ve voltaj yada akım değerlerini ölçen veri toplama cihazından oluşur. Elektrojen bakteri oksijensiz ortamda anot üzerinde biyofilm tabakası oluşturarak organik maddeleri, karbondioksit, elektron ve protona çevirir. Bu çalışmada, iki hazneli MYH ve saf kültür *Shewanella putrefaciens* kullanılmıştır. Bu saf kültür bakterisinin seçilmesindeki amaç, dış membran enzimlerini doğal olarak kullanma yeteneğinde olduğundan elektronlarını iletken bir anota verme kabiliyetine sahip olmasıdır. Böylece bakteri tarafından üretilen elektronları anot elektroduna iletecek dışarıdan kimyasal bir medyatör kullanma gerekliliği ortadan kalkmıştır. Bu çalışmada, MYH'de farklı organik maddelerden ve farklı miktarlarda çoğaltılan saf kültür *S. putrefaciens* kullanılarak açık devre voltajları ölçülmüştür. 10 mM glikoz kullanılarak 1250 mL besi maddesi içinde çoğaltılan saf kültürün santrifüjünden elde edilen devre voltajı 832 mV iken, 2500 mL saf kültür için 777 mV, 800 mL saf kültür için ise 810 mV olarak ölçülmüştür. 10 mM etanol kullanılarak 1250 mL saf kültürden 670 mV, 10 mM propiyonik asit kullanılarak 1250 mL saf kültür için ise açık devre voltajı 803mV bulunmuştur. Besi maddesi olarak 10 mM glikoz kullanıldığında 5000 Ω dış direnç ile çalıştırıldığında amper değeri 4 μ A ölçülmüştür. Güç yoğunluğu olarak 0.8 mA/m² bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mikrobiyel yakıt hücresi, elektrik üretimi, *Shewanella putrefaciens*, voltaj, güç yoğunluğu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Sevil AKTAN. sevil@fatih.edu.tr; Tel: (535) 965 03 95.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Environmental Biotechnology Programı'nda tamamlanmış olan "Effects of antibiotics and hormones on electricity generation using microbial fuel cells" adlı doktora tezinin hazırlanmıştır. Makale metni 03.16.2011 tarihinde dergiye ulaşılmış, 18.07.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Aktan, S., Çokgör, E.U., Gücin, F.; (2011) 'Mikrobiyel yakıt hücresinde *Shewanella putrefaciens* tarafından organik atıklardan elektrik üretimi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 79-87" şeklinde atıf yapılabilir.

Electricity generation from organic substrates by a microbial fuel cell using *Shewanella putrefaciens*

Extended abstract

A microbial fuel cell (MFC) is a bioreactor that converts chemical energy in the chemical bonds in organic compounds to electrical energy through catalytic reactions of microorganisms under anaerobic conditions. Typical two chambered MFC systems consist of conductive anode (such as carbon cloth or carbon paper) and cathode material (with platinum), proton exchange membrane (PEM), anolyte and catholyte, external conductive wire, and digital multimeter system and computer. In a MFC, power can be generated from the oxidation of organic matter by bacteria at the anode, with reduction of oxygen at the cathode. Anodic and cathodic chambers partitioned by a PEM. A bacterium in the anode compartment transfers electrons obtained from an electron donor (e.g. glucose, acetate) to the anode electrode. This occurs either through direct contact (nanowires) or mobile electron shuttles. During electron production protons are also produced in excess. These protons migrate through the PEM into the cathode chamber. Electrons can be also transferred to the anode by electron chemical mediator. But the toxicity and instability of synthetic mediators limit their applications in MFCs. *Shewanella putrefaciens* is bioelectrochemically active and can form a biofilm on the anode surface and transfer electrons directly (without mediator) by conductance through the membrane. When they are used, the anode acts as the final electron acceptor in the dissimilatory respiratory chain of the microbes in the biofilm. *S. putrefaciens* was grown on LB broth. For aerobic growth, cultures were shaken continuously on a cooling rotary shaker-incubator at 160 rpm at 25 °C. For anaerobic growth, approximately 1.25 liter of anaerobically prepared (in the atmosphere controlled chamber) LB broth in glass bottle was inoculated with 12.5 mL of an aerobically grown overnight culture and incubated without agitation. After 96 h of growth, the cells will be harvested under anaerobic conditions by a continuous centrifugation system at 4800 rpm at 4°C. The cell paste will be washed three times in 50mM sodium phosphate buffer containing 0.1 M NaCl. The washed cells were re-suspended in the buffer and transferred to 100 mL capacity anode compartment of the MFC on anaerobic conditions. The two chambered microbial fuel cells (TCMFC) were constructed using two glass bottles. Each bottle's volumes

were 100 mL. Each cell compartment had three ports at the top, for electrode wire, addition and sampling of solutions, and gassing. Two compartments were separated by a PEM. The anode compartment was loaded with freshly prepared bacterial suspension (suspended in 50 mM Na-phosphate buffer (pH 7.0) containing 0.1 M NaCl, vitamin, mineral solution and substrate (acetate, ethanol and propionic acid). The cathode compartment was loaded with 50 mM Na-phosphate buffer (pH 7.0) containing 0.1 M NaCl. Nitrogen and air were continuously purged through anode and cathode compartments to maintain anoxic and aerobic conditions, respectively (flow rate of nitrogen gas was approximately 15 mL per min). The microbial fuel cell was immersed in a water bath to maintain temperature (25°C). Cooler was used to supply for summer conditions and heater was used to supply for winter conditions. The air conditioner was also used to supply constant temperature.

Voltage (V, volt) or current (I, amper) was measured using a multimeter with a data acquisition system. Power density (mW/m^2) was calculated according to $P = \text{Current} * \text{Voltage} / \text{projected area of the anode}$ ($P = IV/A$.)

When the anode compartment of the microbial fuel cells were loaded with freshly prepared *S. putrefaciens*, potential development was measured under open circuit conditions. Before the fuel (carbon source) was added, open circuit voltage (OCV) approximately 100-200 mV were observed from the microbial fuel cell containing suspensions of *S. Putrefaciens*. The addition of substrate as the fuel to the cell containing *S. Putrefaciens* resulted in a rapid rise in OCV up to 780-840 mV. Maximum OCV observed 832 mV, 777 mV and 810 mV for 10 mM glucose centrifuged from anaerobic growth of 1250 mL, 2500 mL and 800 mL from pure culture, respectively. The addition of ethanol was OCV up to 670 mV and addition of propionic acid was OCV up to 803 mV.

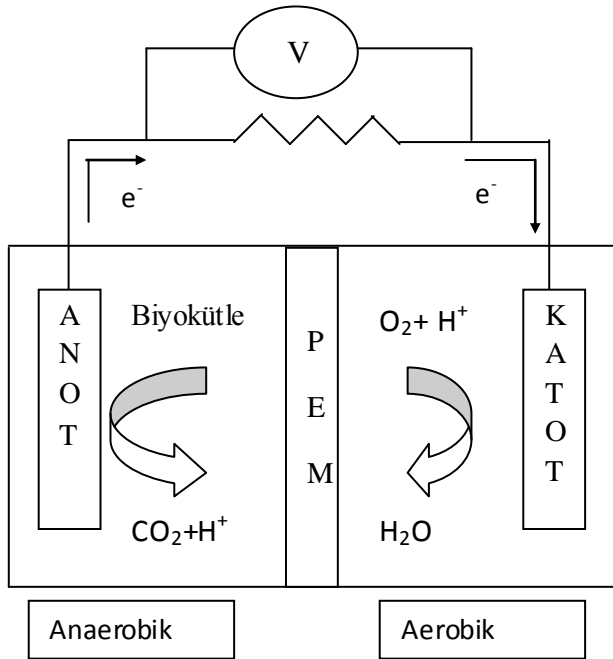
A membrane MFC inoculated with *S. putrefaciens* and the circuit was completed with a fixed load of 5000 Ω were used to determine the power generation as function of load. 10 mM glucose produced 4 μA current. Power density was $0.8 \text{ mW}/\text{m}^2$.

Keywords: Microbial fuel cell, electricity production, *Shewanella putrefaciens*, voltage, power density.

Giriş

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) oksijensiz ortamda mikroorganizmaları katalizör olarak kullanarak biyokimyasal olarak indirgenen maddelerden (organik maddeler) kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir (Logan vd., 2005). Bakteriler MYH anot haznesinde oksijensiz ortamda çok farklı organik maddeleri kullanarak karbondioksit, su ve enerjiye dönüştürmektedir. MYH'leri bu mikrobiyal enerjinin bir kısmını toplayarak elektrik enerjisine çevirmektedir.

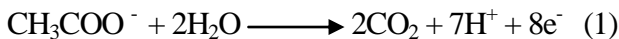
Tipik bir MYH'si anot, katot, proton geçirgen membran ve elektrik devresinden oluşur (Logan vd., 2006). Bakteri oksijensiz ortamda anot üzerinde biyofilm tabakası oluşturarak organik maddeleri (glikoz, asetat, atıksu vb.) karbondioksit, elektron ve protona çevirir (Logan vd., 2005). Katot tarafına geçen proton ise oksijenle birleşerek su oluşturur. Tipik iki hazneli MYH, şematik olarak Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. İki hazneli mikrobiyal yakıt hücresi

Örnek olarak, bakterinin asetat kullanırken tipik anot ve katot reaksiyonları;

Anodik reaksiyon:



Katodik reaksiyon:



olarak ifade edilmektedir. Bu reaksiyonlara göre tüm sistemdeki MYH dış devreden geçen elektronlar sayesinde elektrik üretebilmektedir (Du vd., 2007).

Bazı bakteriler doğal elektron alıcılarını değiştirerek elektronlarını çözünmeyen bir madde üzerine (mesela metal anot üzerine) verme kabiliyetine sahiptirler. Bu işi yapılarında bulunan nanoteller ile, dış membran enzimleri (Kim vd., 1999; Chaudhuri ve Lovley, 2003) ile ya da dışarıdan ilave edilen kimyasal medyatörler (Rabaey ve Verstraete, 2005) ile gerçekleştirirler. Bu çalışmada, dış membran enzimlerini doğal olarak kullanan mikroorganizmaların bir çeşidi (*Shewanella putrefaciens*) kullanılmıştır, böylece elektrik üretilirken medyatör kullanarak ekstra bir kirlilik oluşması engellenmiştir.

Elektrik üretimini gözlemleyebilmek için anot iletken bir tel (platin, paslanmaz çelik vb.) ile katoda bağlanır ve üzerine bir direnç yerleştirilerek devre tamamlanır. Anot üzerine mikroorganizmalar tarafından transfer edilen elektronlar böylece katoda hareket edebilecek hale gelir. Oksijensiz ortamda organik maddenin degradasyonu sonucu oluşan protonlar ise proton geçirgen membrandan seçilerek katot tarafına geçer ve protonlar katot ortamındaki oksijenle birleşerek su oluşturur. Katotta oksijenin yeterli derecede indirgenebilmesi için doğadaki en iyi katalizör metal olan platin kullanılması tercih edilir. Fakat araştırmacılar platinin çok pahalı olmasından ötürü alternatif metalleri katalizör olarak kullanmak için çalışmalar yapmaktadır.

Bu çalışmada, saf kültür olarak kullanılan *Shewanella putrefaciens* önce optimum koşullarda aerobik olarak çoğaltılmıştır. Daha sonra bakterilerin çoğalması durağan faza geçmeden oksijensiz olarak büyütülmek üzere anaerobik gaz haznesine alınmıştır. Oksijensiz olarak büyütülen saf kültür santrifüjlenerek iki hazneli MYH'nin anot kompartımanına transfer edilmiştir. Substrat olarak çeşitli organik maddeler (glikoz, etanol, propiyonik asit) kullanılarak

zamana karşı açık devre potansiyel değ erleri alınmıştır.

Sistemin ne kadar güç ürettiğini bulabilmek için anot ve katodu birleştiren metal tel üzerine dış direnç bağlanmış ve ölçüm yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatürde aynı saf kültürle çalış an araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Materyal ve yöntem

S. putrefaciens (ATCC 8071)'in çoğ altılması için LB (MILLER) sıvı besi maddesi kullanılmıştır. Aerobik büyüme için bakteriler, ısıtmalı-soğ utmalı-çalkalamalı inkübatörde 160 rpm'de ve 25°C'de çoğ altılmıştır (Sartorius Certomat IS). Bakterileri 45 saat boyunca çoğ altarak zamana karşı optik yoğunluğu 660 nm'de ölçülmüştür. Bakterilerin 40 saat boyunca canlılık durumlarının belirlenmesi için, farklı saatlerde 100 mL LB sıvı besi maddesinde inkübatörde büyüyen bakterilerden belirli zaman aralıklarında numune alınıp, 10⁻¹'den 10⁻⁸'e seyrelme yapılarak dökme plak tekniği ile LB katı besi maddesi bulunan petri kutularına ekim yapılmıştır. Ekim yapılan petri kutuları 25°C'de 36 saat inkübe edilmiştir.

19 saat aerobik olarak çoğ altılan 12.5 mL saf kültür bakterileri oksijensiz (azot ile beslenen) ve dış ortamdan izole edilmiş özel bir hücrede (Controlled Atmospheric Chamber, Plas By Labs, USA) 1250 mL LB (MILLER) sıvı besi maddesinde 96 saat boyunca çalkalama yapılmadan inkübe edilmiştir. Oksijensiz büyütülen bakteriler, oksijene maruz kalmaması için özel hücreden çıkartılmadan 50 mL'lik falkon tüplerine transfer edilip kapakları kapatılmıştır. Falkon tüpleri 4800 rpm'de ve 4°C'de soğ utmalı olarak santrifüj edilmiştir (Heraeus Biofuge 22R). Santrifüj edilen falkonların üst fazı atılmış, dipteki bakteri çökeleği 0.1 M NaCl içeren 50 mM sodyum fosfat tampon (pH 7.0) ile oksijensiz koşullarda 3 defa yıkanmıştır. 1250 mL içinde çoğ altılan saf kültürün tamamı MYH'nin anot haznesine transfer edilmiştir. Deneylerde ayrıca, ayrı setler olarak 800 mL, 2500 mL besi maddesinde çoğ altılan saf kültürlerin de anot haznesine transferi sağ lanarak sonuçlar kaydedilmiştir.

İki hazneli MYH'si 100 mL kapasiteli iki cam şişeden yaptırılmıştır. Anot ve katot elektrot malzemesi olarak 1 cm × 1 cm boyutlarında 0.1 mm kalınlığında platin levhalar kullanılmıştır. Anot ve katot haznelerinin birbirine bağlanması için 1 cm iç çapında cam borular ile birleştirilmiştir. Araya proton geçirgen membran (PEM) (Nafion 117, Dupont Co., ABD) yerleştirilmiş ve özel klipsle birbirine kenetlenerek dış ortama sıvı çıkışı engellenmiştir. Anot ve katot haznesinin her biri kapaklı olup her iki kapağın üzerinde 3 ayrı delik açtırılmıştır. Bunlar anot haznesi için kullanılan kapakta azot gazı girişini ve çıkışını sağ layan iki delikle beraber bir de dış devreyi tamamlayan (katoda bağlanan) telin giriş yaptığı deliklerdir. Benzer yapı katot haznesi kapağı için de geçerli olup burada da oksijen giriş-çıkışı ve anoda dış devreyle bağlanan tel için sistem tasarlanmıştır. Anot haznesi azot gazı (basınçlı azot tüpü ve çift kademeli vana ile), katot haznesi ise oksijen (akvaryum pompası kullanılarak) ile beslenmiştir. Anot haznesine substrat ilavesi gaz çıkış deliğini kullanarak şırınga vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. İki hazneli MYH sistemi 25°C'de sabit sıcaklıkta tutulmak üzere su banyosuna yerleştirilmiştir. 25°C sıcaklığı sağ lamak üzere, yaz koşulları için soğ utucu (Julabo FT 200), kış koşulları için de ısıtıcı (Julabo heater) kullanılmıştır.

Substrat olarak 10 mM glikoz, 10 mM etanol ve 10 mM propiyonik asit kullanılmıştır. Mineral solüsyon olarak PBBM besi maddesi kullanılmıştır. PBBM sıvı besi maddesi; 0.9 g/L NaCl, 0.2 g/L MgSO₄.6H₂O, 0.1 g/L CaCl₂.2H₂O, 1 g/L NH₄Cl, 10 mL/L mineral solüsyon içermektedir. Mineral çözelti ise; 12.8 g/L nitrilotriasetik asit, 0.1 g FeSO₄.7H₂O, 0.1 g/L MnCl₂.4H₂O, 0.17 g/L CoCl₂.6H₂O, 0.1 g/L CaCl₂.2H₂O, 0.1 g/L ZnCl₂, 0.02 g/L CuCl₂.2H₂O, 0.01 g/L H₃BO₃, 0.01 g/L Na₂Mo₄.2H₂O, 1 g/L NaCl, 0.017g/L Na₂SeO₃; 0.026 g/L NiSO₄.6H₂O ve 0.02 g/L SnCl₂ (bütün kimyasal maddeler Merck firmasından satın alınmıştır). Otoklavlanmış her bir litre PBBM besi maddesine 10 mL fosfat tampon çözeltisi ve 10 mL vitamin solüsyon ilave edilmiştir. Vitamin solüsyon ise 0.002 g/L biotin, 0.002 folik asit, 0.01 g/L B6 (pyridoxine) HCl, 0.005 g/L

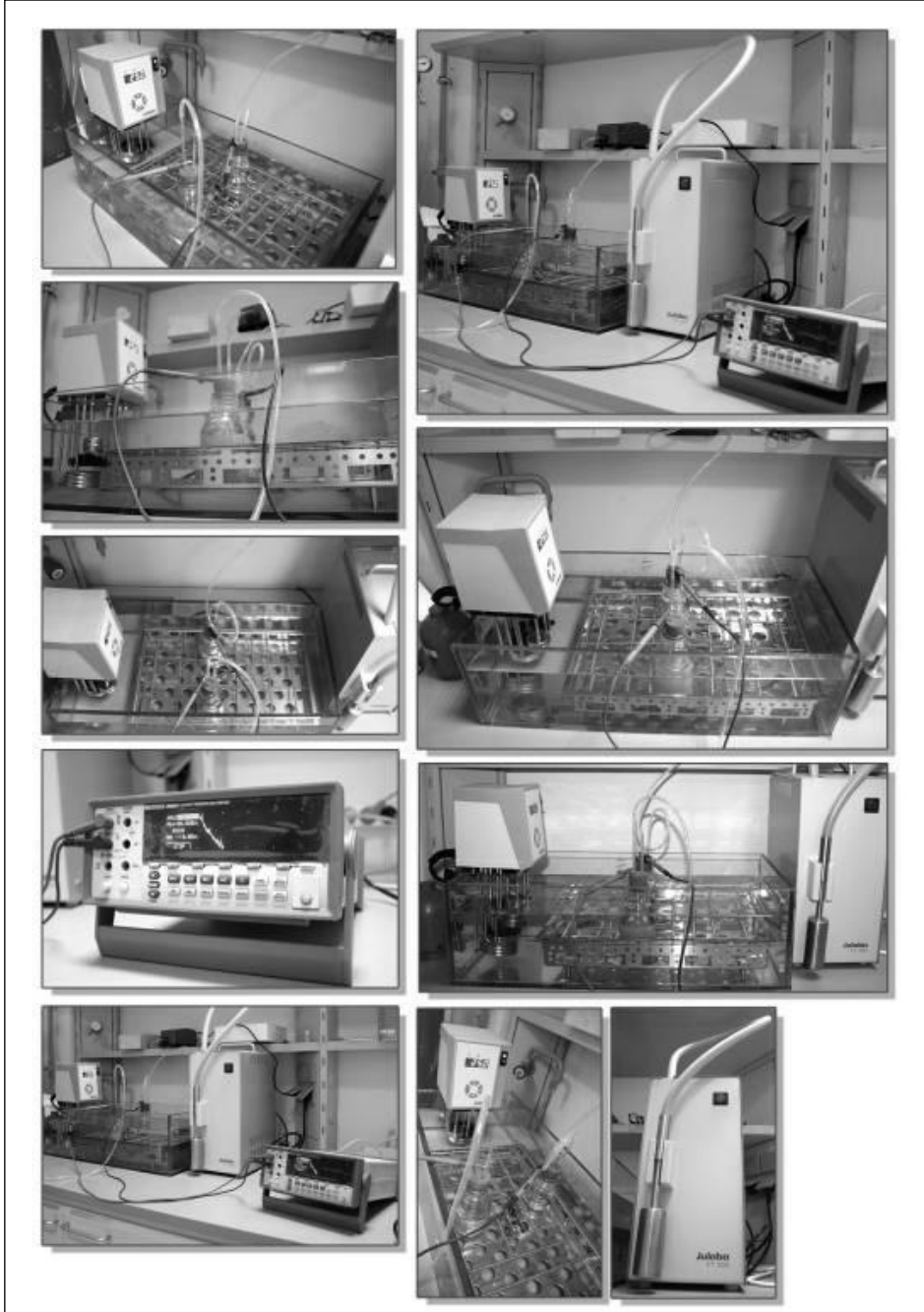
B1 (triamin) HCl, 0.005 g/L B2 (riboflavin), 0.001 g/L B12 kristalize kullanılarak hazırlanmıştır. Bütün solüsyonlar kullanımdan önce buzdolabında 4°C'de saklanmıştır (Anaerobic Microbiology, 1991).

MYH'de elde edilen elektriği ölçmek için veri toplama sistemi (Fluke 8846A) kullanılmış ve 15 dakika aralıklarla ortalama voltaj değerleri kaydedilmiş ve bu veriler Fluke firmasına ait bir

yazılımla bilgisayara aktarılmıştır. Güç (P) yoğunluğunu hesap edebilmek için;

$$P = I \times V / A \quad (3)$$

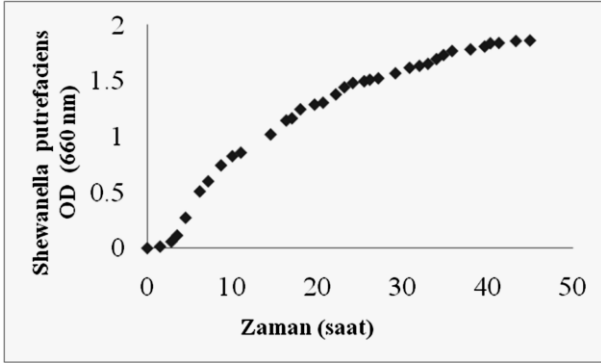
formülü kullanılmıştır. Burada I ile akım, V ile voltaj ve A ile de anot yüzey alanı ifade edilmiştir. 5000 Ω dış direnç kullanılarak akım değeri ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan deney sistemi Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. İki hazneli mikrobiyal yakıt hücresi

Deneysel çalışma sonuçları

Aerobik olarak çoğ altılan *Shewanella putrefaciens*'in zamana karşı optik yoğunluk grafiğ i 660 nm'de çizilmiştir. Bu verilere göre 40 saatten sonra bakterinin çoğ alma hızı azalarak durağ an faza geçmiştir. Ş ekil 3'te grafik görülmektedir.



Ş ekil 3. *S. putrefaciens* optik yoğunluk-zaman grafiğ i

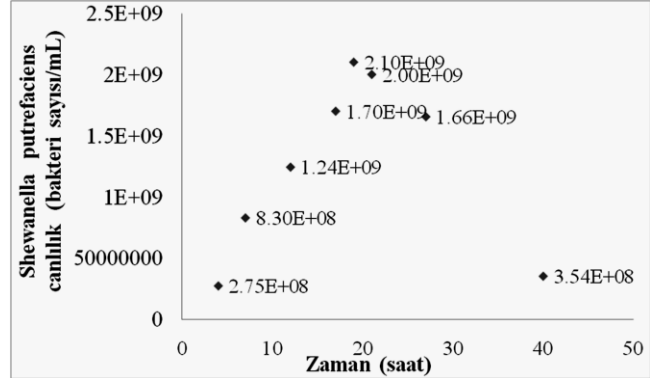
Bakterilerin çoğ alması devam ederken canlılık deneylerinde 19. saatte maksimum çoğ alma düzeyine ulaştığı, bu saatten sonra canlılıklarında düşüş olduğ u tespit edildiğ inden, oksijensiz ortama transfer edilmeden önce her deney seti için 19 saat boyunca çoğ alması beklenmiştir. Ş ekil 4'te zamana karşı saf kültür *S. Putrefaciens*'in sayısı (adet/mL) görülmektedir. Moser ve diğ erleri (1996)'nin yaptıkları çalışmada aynı bakterinin 20 saatten sonra maksimum düzeye ulaştığı nı belirtmişlerdir.

Orijinal olarak 100 mL LB besi maddesine 4 mL daha önceden büyütülmüş ve buzdolabında saklanmış bakteri kültürü aş ılanarak deneyler yapılmıştır. Aş ılama miktarının canlılık üzerine etkisini anlamak için iki katı (8 mL) bakteri kültürü kullanıldığı ndaki sonuçlar Ş ekil 5'te görülmektedir.

Deneylerden elde edilen sonuçlara göre fazla miktarda aş ılamanın mikroorganizmaların canlılığı üzerine ters orantılı bir etki yaptığı tespit edilmiştir.

19 saat boyunca aerobik, sonrasında 96 saat anaerobik olarak büyütülen saf kültür MYH anot haznesine transfer edildikten sonra farklı substratlarla denemeler yapılmıştır. Denemelere

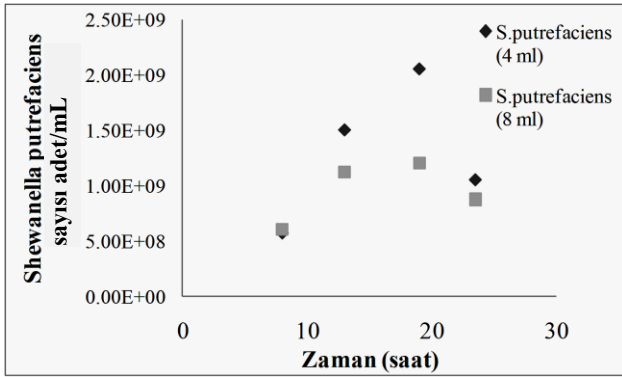
glikoz ile baş lanmıştır. 10 mM glikoz, mineral ve vitamin solüsyon karış ımı saf kültür üzerine ilave edilmiş ve elektrik ölçümü açık devre voltajı olarak alınmıştır. 1250 mL saf kültürün santrifüj edilmesinden sonra elde edilen bakteri tortusu ile alınan sonuçlar grafiğ e iş lenmiş ve Ş ekil 6'da gösterilmiştir. Sisteme substrat konulmadan önce 100 ila 200 mV seviyesinde seyreden açık devre voltajı, substrat konulduktan kısa zaman sonra yükselerek substrat çeş idine göre 780-840 mV'lara yükseldiğ i gözlenmiştir. Bu grafiğ e göre maksimum açık devre voltaj değ eri 832 mV olup sistem yaklaşık 14 saat boyunca izlenmiştir. Daha sonra 2500 mL saf kültürden elde edilen bakteri tortusu ile 10 mM glikozun değ erleri kayıt altına alınmıştır. Ş ekil 7'ye göre maksimum açık devre potansiyeli 777 mV bulunmuş ve sistem yaklaşık 60 saat boyunca izlenmiştir. Yaklaş ık 80 saat takip edilen 800 mL saf kültürün santrifüj edilmesi ve sisteme eklenmesiyle elde edilen maksimum değ er ise 810 mV (Ş ekil 8) olarak kaydedilmiştir. Sonuçlardan anlaş ılacağı üzere açık devre potansiyelleri glikoz için yaklaşık 780-840 mV aralığı nda değ iş mektedir.



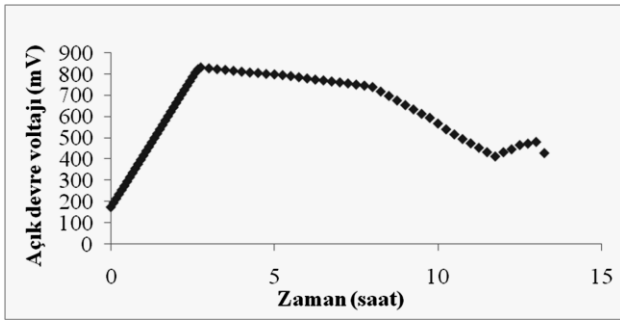
Ş ekil 4. Zaman *S. putrefaciens* canlılık sayısı (adet/mL) grafiğ i

Bunların dışında farklı substrat olarak 10 mM etanol ve 1250 mL'den transfer edilen saf kültür ile yaklaşık 80 saatlik veri kaydedilerek elde edilen grafik Ş ekil 9'da gösterilmiş ve maksimum açık devre voltajı 670 mV bulunmuştur. Aynı konsantrasyonda propiyonik asit için yaklaşık 70 saat süren ölçümde ise 803 mV olarak maksimum voltaj kayıt altına alınmıştır (Ş ekil 10). Propiyonik asit ile alınan ölçümde diğ erle-

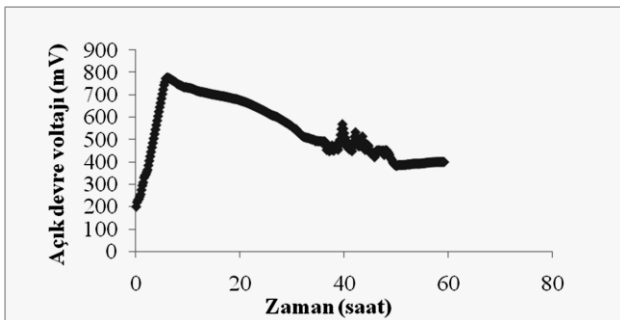
rinden farklı olarak düzenli bir voltaj düşümü izlenmemiştir.



Şekil 5. Aşılama kültürü miktarının canlılık üzerine etkisi



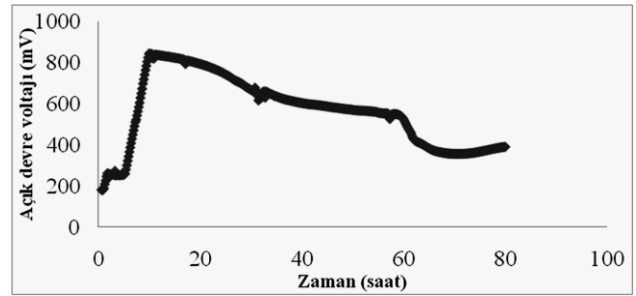
Şekil 6. *S. putrefaciens* (1250 mL'den) ile 10 mM glikozdan elektrik üretimi



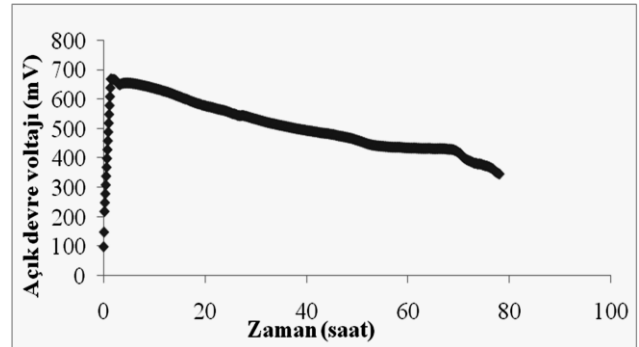
Şekil 7. *S. Putrefaciens* (2500 mL'den) ile 10 mM glikozdan elektrik üretimi

Açık devre voltajları ölçülen bu sistemlerden 10 mM glikoz ve 1250 mL saf kültür ile beslenen MYH'ne 5000 Ω dış direnç bağlanarak akım ölçülmüş ve akımın 4 μ A olduğu bulunmuştur. Ohm yasasına göre Voltaj, $V=IR$ formülü ile, Güç (P) ise $P=IV$ formülü ile hesaplandığından $P=I^2 \cdot R_{dış}=(4 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (5 \cdot 10^3)=0.08 \mu$ W bulun-

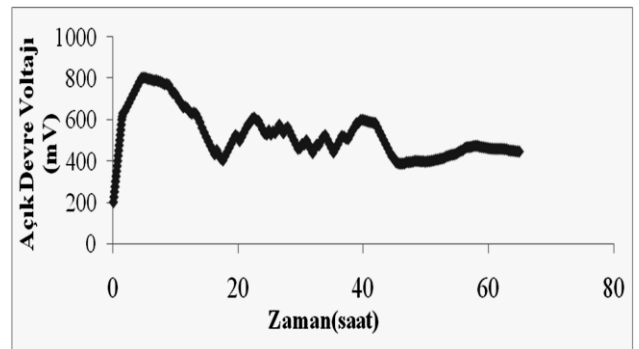
muştur. Bu değer 1 cm eninde ve 1 cm boyunda platin anot elektrot için hesaplandığından cm^2 başına güç yoğunluğu $P=0.8 \mu$ W/ cm^2 ya da metrekare başına $0.8 mW/m^2$ olarak ifade edilmiştir. Kim ve diğerleri (2002), *Shewanella putrefaciens*'in farklı suşlarında yaptıkları araştırmada *Shewanella putrefaciens* IR-1 için maksimum akım yoğunluğunu 40 μ A (dokuma grafit anot kullanarak), mutant suş olan *Shewanella putrefaciens* SR-21 için ise 31 μ A (grafit keçe anot kullanarak) bulmuşlardır.



Şekil 8. *S. Putrefaciens* (800 mL'den) ile 10 mM glikozdan elektrik üretimi



Şekil 9. *S. putrefaciens* (1250 mL'den) ile 10 mM etanolden elektrik üretimi



Şekil 10. *S. putrefaciens* (1250 mL'den) ile 10 mM propiyonik asitten elektrik üretimi

Saf kültür kullanan araştırmacıların sonuçlarına göre; Bond ve Lovley (2003), *Geobacter sulfur-reducens* ve asetat kullanarak güç yoğunluğunu 13 mW/m², Chaudhuri ve Lovley (2003), *Rhodofera ferrireducens* ve glikoz kullanarak 8 mW/m² (düz grafit anot), 17 mW/m² (dokuma grafit anot) ve 33 mW/m² (köpük grafit anot) bulmuşlardır. Başka bir çalışmada (Choi vd., 2003), *Proteus vulgaris*, glikoz ve camsı karbon anot kullanarak güç yoğunluğunu 85 mW/m² bulunmuştur. Görüldüğü üzere deney koşullarının, kullanılan MYH tiplerinin, anot ve katot malzemesinin, kullanılan substratın farklılığı nedeniyle güç yoğunlukları farklılık arz etmektedir.

Shewanella putrefaciens bakterilerinin metabolik aktivitesi sonucu oluşan elektronlarını hücre dışı bir metale verme kabiliyetine genetik olarak sahip olması çalışmamızda seçmemizin sebebi olmakla beraber, elektrik üretme kapasitesinin çok düşük olması bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada elde edilen bulgular literatür ile paralellik göstermiştir.

Sonuçlar

İki hazneli MYH ve saf kültür *Shewanella putrefaciens* kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada farklı organik maddeler kullanılarak açık devre potansiyel değerleri kaydedilmiştir. 1250 mL, 2500 mL ve 800 mL oksijensiz olarak çoğaltılan saf kültürün santrifüj edilmesi ile 10 mM glikoz için sırasıyla 832 mV, 777 mV ve 810 mV açık devre potansiyelleri bulunmuş olup bu değerler 10 mM etanol için 670 mV ve propiyonik asit için ise 803 mV olarak kaydedilmiştir. 10 mM glikoz ve 1250 mL saf kültürden çalışılırken 5000 Ω dış direnç takıldığında akım 4 µA ölçülmüştür. Ohm yasasına göre kullanılan anot yüzeyi başına oluşan güç yoğunluğu hesaplanmış ve P=0.8 mW/m² olarak bulunmuştur. Kim ve diğ erleri (2001) çalışmalarında aynı saf kültürün farklı suşlarında yaptıkları çalışmalarda dokuma grafit anot kullanarak akım değerini 31 µA, güç yoğunluğunu 0.19 mW/m², grafit keçe anot kullanarak akım değerini 40 µA değerinde ve güç yoğunluğunu da P=0.6 mW/m² bulmuşlardır.

Bakterinin substratı kullanarak metabolik aktivitesi sonucu oluşan elektronlarını hücre dışı bir metale verme kabiliyetine genetik olarak sahip olması sebebiyle kimyasal bir medyatör kullanma gereğinin ortadan kalkması açısından avantaj sağlarken, elektrik üretme kapasitesinin düşük olması sebebiyle gelecekte karışık kültür bakterileri ile çalışmanın devam edilmesi daha faydalı olacağı kanaatine varılmıştır.

Teşekkürler

Bu çalışmada destekleyici kuruluş Devlet Planlama Teşkilatına, İTÜ'ye ve FÜ'ne, elektrotları temin eden Prof. Dr. Ali Ata'ya (GYTE), projenin fikir mimarı Dr. Ayşe İnci İşli'ye, ve yardımcılarından dolayı Ümran Ceylan ile Işıl Uluşoy'a teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Levett, P.N., (1991), Anaerobic Microbiology A Practical Approach, Oxford University Press.
- Bond, D.R. and Lovley, D.R., (2003). Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Applied Environmental Microbiology*, **69**, 1548-1555.
- Chaudhuri, S.K., Lovley, D.R., (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells, *Natural Biotechnology*, **21**, 1229-1232.
- Choi, Y., Jung, E., Kim, S., Jung, S., (2003). Membrane fluidity sensing microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*, **59**, 121-127.
- Du, Z., Li, H., Gu, T., (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, **25**, 464-482.
- Kim, B.H., Kim, H.J., Hyun, M.S., Park, D.H., (1999). Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Journal of Microbiol Biotechnology*, **9**, 127-131.
- Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H., (2002). A mediatorless microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Enzyme Microbial Technology*, **30**, 145-152.
- Logan, B.E., Murano, C., Scott, K., Gray, N.D., Head, I.M., (2005). Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell, *Water Research*, **39**, 942-952.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., (2006). Microbial fuel

- cells: Methodology and technology, *Environmental Science and Technology*, **40**, 5181-5192.
- Logan, B.E., Regan, J.M., (2006). Microbial challenges and fuel cell applications, *Environmental Science and Technology*, **40**, 17, 5172-5180.
- Moser, D., Nealson, K.H., (1996). Growth of the facultative anaerobe shewanellaputrefaciens by elemental sulfur reduction, *Applied and Environmental Microbiology*, **62**, 6, 2100-2105.
- Rabaey, K., Verstraete, W., (2005). Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation, *Trends in Biotechnology*, **23**, 6, 291-298.