

## **AZOT SANAYİİ ATIKSULARINDAN AZOT GİDERİMİ VE EKONOMİK ANALİZİ**

Funda DİVRİKLİOĞLU<sup>1</sup>, M. Ercengiz YILDIRIM<sup>2</sup>

**ÖZET:** Azot içeren atıksular bazı çevre sorunlarına neden olduklarından arıtılmadan alıcı sulara boşaltılmamalıdır. Bu çalışmada azot sanayisi atıksularında azot gideriminde amonyakın havayla sıyırılması ve onu izleyen denitrifikasyon kademesinin uygulandığı sistemde kullanılan madde, ve enerji maliyetleri hesaplanmıştır. Buna alternatif olacak nitrifikasyon ve denitrifikasyon basamaklarından oluşan azot giderim yönteminin de yaklaşık işletme maliyeti hesaplanarak her iki sistem ekonomik açıdan değerlendirilmiştir. Nitrifikasyon-denitrifikasyon basamaklarından oluşan azot giderim yönteminin azot uzaklaştırmada daha ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Amonyak, nitrat, havayla sıyırma, nitrifikasyon, denitrifikasyon

## **NITROGEN REMOVAL FROM NITROGEN INDUSTRY WASTEWATERS AND ITS ECONOMICAL ANALYSIS**

**ABSTRACT:** Nitrogen containing wastewaters should not be discharged without treatment into receiving waters since they can cause some environmental problems. In this article, material and energy cost estimates of air stripping followed by denitrification for nitrogen removal from nitrogen industry wastewaters has been studied. As an alternative, approximate operating cost of nitrogen removal for nitrification-denitrification method has also been calculated, and two methods have been economically evaluated. Nitrification of ammonia followed by denitrification method has been found more economical than the other method.

**KEY WORDS:** Ammonia, nitrate, air stripping, nitrification, denitrification

<sup>1</sup> Funda DİVRİKLİOĞLU, Anadolu Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Seramik Müh. Bölümü, Yumşemre Kampüsü, Eskişehir, Tel:3350580/3641

<sup>2</sup> M. Ercengiz YILDIRIM, Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Bölümü, Meselik Kampüsü 26480 Eskişehir, Tel: 239 28 40

## ***I. GİRİŞ***

Sudan azotlu bileşenlerin uzaklaştırılması atıksu arıtımında önemli bir yer tutmaktadır. Azot atıksularda; organik azot, amonyak azotu, nitrit azotu ve nitrat azotu şeklinde bulunabilir. Bu azot bileşenleri içerisinde kontrol edilmesi bakımından en zor olanları ise nitrat azotu ve amonyak azotudur.

Eskişehir için önemli bir yere sahip olan Porsuk çayı özellikle son yıllarda bu azot bileşenlerinin yarattığı sorunlarla karşı karşıya kalmıştır. TÜGSAS Kütahya Azot Sanayii, gübre üretiminden kaynaklanan azotlu atıksularını gerekli arıtımı tam yapmadan Porsuk çayına deşarj etmekte ve nehir kirlenmektedir. Diğer taraftan bu sudan yararlanma projeleri de geliştirilmektedir.

Bu tür endüstrilerden kaynaklanan kirliliği önlemenin en iyi yolu deşarj kriterlerini SKKY'nin belirlediği değerlerin altında tutmaktır. Bunun için bu atıksulara çeşitli süreçler uygulanabilir. Bu süreçlerin seçiminde ise başta maliyet olmak üzere arıtımın verimliliği ve uygulamadaki pratiklik göz önüne alınması gereken en önemli faktörlerdir.

## ***II. ATIKSULARDA AMONYAK VE GİDERİLMESİ***

Başta kokhane, gübre üretimi, kağıt gibi endüstrilerden ve tarımdan kaynaklandığı bilinen amonyağın sularda yüksek derişimlerde bulunması, klorun dezenfektan etkisinde azalmaya yol açtığı gibi; alıcı sularda oksijeni kullanarak nitratlaşmasıyla sudaki oksijen içeriğinde de azalmaya neden olduğu ve balıklar için de toksik etki yaptığı bilinmektedir[1]. Bu yüzden amonyağın uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

Amonyağın endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması için uygulanan işlemler; ya amonyağın geri kazanılması (yüksek derişimlerde amonyak kaybı istenmediği için) ya da ortamdaki amonyak azotunun moleküler azota dönüştürülmesi temeline dayalıdır. Atıksudan amonyak azotu gidermek için kullanılan süreçler Tablo 1'de verilmektedir.

Bu süreçler içerisinde dünyada üzerinde pek çok çalışmalar yapılan ve en yaygın uygulanan yöntemlerden ikisi amonyak sıyırma ve nitrifikasyon-denitrifikasyondur. Bunların yanında özellikle kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi, elektrodiyaliz ve ters ozmoz süreçleri üzerinde de çalışmalar yapılmakta, bunların da kullanımları yaygınlaştırılmaktadır.[2].

Tablo 1. Endüstriyel Atıksulardan Amonyak Uzaklaştırma Süreçleri[1]

Dönüştürme Süreçleri	Geri Kazanım Süreçleri	
Nitrifikasyon- Denitrifikasyon	Sıvı membran süreci	İyon değişimi
Kırılma noktası klorlaması (aşırı klorlama)	Amonyanın sıyırılması ve asitle yıkama	Elektrodiyaliz
Amonyanın sıyırılması ve yakılması	Adsorpsiyon	Ters ozmoz
Magnezyum amonyum fosfat çöktürülmesi		Ekstraksiyon

### II.1.Amonyanın Havayla Sıyırılması

Suyun havayla temasına dayanan havayla sıyırma prosesi, sudan havaya uçucu bileşenlerin transferini amaçlayan bir proses olup, bu prosesle %60-95 amonyak giderim verimi sağlamak mümkündür. Amonyak sıyırma işlemi aşağıdaki adımlardan oluşur:

- Suyun pH'ının 10,8-11,5 aralığına kadar kireç ilavesi ile yükseltilmesi,
- Sıyırma kulesinde su damlacıklarının oluşturulması,
- Kule içerisinde büyük miktarlarda havanın sirküle edilerek hava-su temasının sağlanması[3].

Amonyak sıyırma işlemi dolgulu kuleler, sprey kuleleri, bekletmeli havuzlar, dağıtılmış havalandırılmalı sistemler gibi farklı birimlerde yapılabilir. Fakat günümüze kadar en yaygın kullanılanları dolgulu kolonlar olmuştur. Dolgulu kolonlarda amonyak sıyırmanın en önemli dezavantajı sudaki çözünen kalsiyum bileşiklerinin kuleye verilen havadaki CO<sub>2</sub> ile tepkimeye girerek kalsiyum karbonatın sıcaklıktaki düşüşle dolgu maddelerinde çökmesidir[4].Uygulanmasının basit olması ve az yer kaplayan bir sistem olmasına rağmen bu yöntemin çok soğuk iklimli bölgelerde kullanımı zorlaşmaktadır.

### II.2. Nitrifikasyon

Nitrifikasyon, amonyanın özel şartlar altında nitratlaştırıcı mikroorganizmalar yardımı ile nitrate yükseltgenmesidir. Amonyayı nitrite yükseltgeyen beş grup ve nitriti nitrate

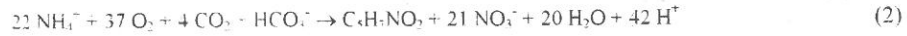
yükseltgeyen iki grup mikroorganizma vardır. Ancak bunlar içerisinde en sık rastlanılan türleri amonyağı nitrite yükseltgeyen nitrosonomas'lar ve nitriti nitrate yükseltgeyen nitrobakter'lerdir[5].

Enerji tepkimesi:



şeklindedir[3].

Hem laboratuvar çalışmalarının hem de kuramsal hesaplamaların sonucuna dayanarak amonyum iyonunun nitrate ototrofik dönüşümü için önerilen toplam tepkime:



şeklindedir[3].

Yaklaşık her mg  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 'unun  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 'una yükseltgenebilmesi için 4,33 mg  $\text{O}_2$ 'e ihtiyaç vardır[6]. Tepkime eşitliğine göre nitrifikasyon sonucu hidrojen iyonları açığa çıkacak ve böylece sudaki bazlık tüketilecek, dolayısıyla da pH azalacaktır. Her mg yükseltgenen amonyak azotu başına 6,0-7,4 mg baz gerektiği bilinmektedir[7,8].

Tam bir nitrifikasyonun olabilmesi için pH ve sıcaklık gibi çevresel faktörler de önemlidir. Şimdiye kadar yapılan araştırmalar nitrifikasyon için en uygun pH aralığının 7-9, sıcaklığın 15°C'nin üzerinde olması gerektiğini göstermiştir[5].

### **III. ATIKSULARDA NİTRAT VE GİDERİLMESİ**

Nitrat; azotun son yükseltgenme ürünü olduğundan organik maddelerin sularda ayrışmaya maruz kaldığını göstermesi bakımından önemlidir. Bu nedenle atıksularda nitratın giderilmesi zorunludur.

#### **III. 1. Çevresel Nitrat Kaynakları ve Etkileri**

Bitkiler için besi maddesi (nutrient) kapsamına giren nitratın neden olduğu en önemli çevre sorunu ötrofikasyon (bataklıklaşma)'dır. Ötrofikasyon; göllerin su hayatını besleyecek elementlerle zenginleşerek kalitesinin bozulmasıdır. Ötrofikasyon sulardaki besin zinciriyle ilgilidir. Alg yosunları gelişmeleri ve üremeleri için  $\text{CO}_2$ , inorganik azot ve fosfor elementlerine muhtaçtırlar. Bu bitkiler zooplankton denilen mikroskopik hayvanların besinlerini teşkil ederler. Küçük balıklar zooplanktonlarla, büyük balıklar ise

küçük balıklarla beslenirler. Sularda bulunan azot ve fosfor elementleri ne kadar fazla ise; sulardaki besin zincirleri de o kadar gelişmiş ve fazla üretken durumdadır. Bitkisel üretim ve besin zincirlerinin normal dengesi besi elementlerinin miktarına bağlıdır ve onlarla sınırlıdır. Bu maddelerin normalden fazla olması dengeyi bozar ve zooplankton tarafından tüketilmesi kolay olmayan mavi-yeşil alglerin, aniden çok fazla üremesine yol açar. Bu nedenle su bulanık bir hal alır. Çürüyen algler çökelerek çözünmüş oksijenin azalmasına yol açarlar ve suda yaşayan canlılar bu elverişsiz şartlar altında daha fazla yaşayamazlar[9]. 20-30 yıl öncesinde balık avlamanın mümkün olduğu Porsuk çayı bugün ötrofik hale gelmiş ve az sayıda da olsa canlı balık görmek zorlaşmıştır.

Dünyada içme sularında bulunan nitratın insan sağlığı üzerindeki etkileri yıllar boyunca araştırma konusu olmuştur. Çin'in bir bölgesinde 4,4-497,2 mg/L arasında değişen derişimlerde nitrat içeren 178 ayrı kaynaktan su içen insanlarda sindirim sistemi kanserlerinin oluşmasında, nitratın önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır[10]. Song ve Xu[11] tarafından yapılan bir çalışmada Çin'de içme suyu ile alınan nitratla sindirim sistemi kanserleri ve diğer hastalıkların oluşumu arasında yakın bir ilişki bulunduğu öne sürülmektedir.

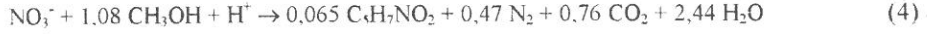
Ancak A.B.D.'de yapılan bir çalışmada 0,5-1,0 mg/L arasında nitrat azotu içeren suları içen insanlarda sindirim sistemi kanserlerinde artan bir risk bulunmadığı saptanmıştır[12]. Yine Fransa'da yapılan bir çalışmada sularla alınan nitrat derişiminin artmasının çeşitli kanser risklerini artırmadığı sonucuna varılmıştır[13]. Almanya'da Wettig[14], İspanya'da Sanz Anquela[15] ve İngiltere'de[16,17] yapılan çalışmalarda ise su ile alınan nitratla sindirim sistemi kanserleri arasında belirgin bir ilişki olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tüm bu nedenlerle amonyak nitrata yükselttiği zaman atıksularda nitratın da giderilmesi gereklidir. Nitrat giderimi üzerinde araştırmalar sürdürülmekte ve uygulanan yöntemlerin başında da denitrifikasyon gelmektedir.

Denitrifikasyon; azot bileşenlerinin nitrata yükseltgenmesiyle oluşan ya da atıksuda önceden bulunan nitratın oksijensiz şartlarda azot gazına dönüştürülmesidir. Bu proseste nitratı indirgemek için bir karbon kaynağına ihtiyaç vardır. Karbon kaynağı olarak metanol kullanıldığında enerji tepkimesi;



şeklindedir[3]. Toplam sentez tepkimesi ise;



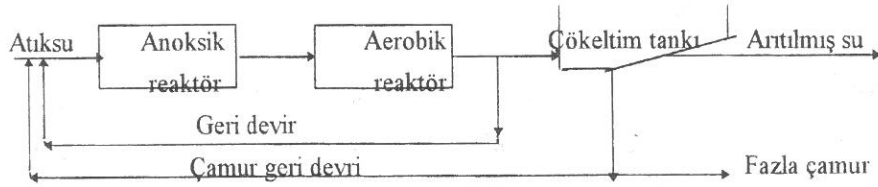
şeklindedir[3].

### III.2. Birleşik Nitrifikasyon-Denitrifikasyon ile Nitrat Giderimi

Nitrifikasyonun yapıldığı süreçlerde denitrifikasyona da ihtiyaç vardır ve birleşik nitrifikasyon-denitrifikasyonun uygulanmasıyla da atıksu arıtımında %70-95 toplam azot giderim etkinliğine ulaşılabilir [2].

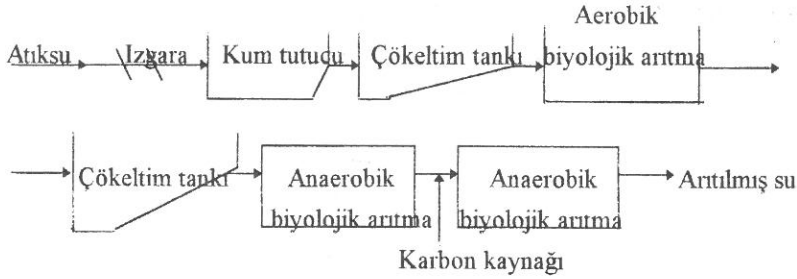
Nitrifikasyon-denitrifikasyon için en yaygın kullanılan proses aktif çamur prosesidir. Bu iki birim birarada kullanılacağı zaman göz önüne alınması gereken en önemli parametre karbon kaynağı ve dolayısıyla birimlerin sıralanış biçimidir.

Eğer atıksu organik madde içeriyorsa ön denitrifikasyon stratejisi kullanılır. Bu stratejide atıksu önce anoksik koşullara maruz kalacağı için organik maddelerin giderimi nitrat solunumu ile gerçekleşir. Daha iyi bir verim sağlanması düşünüldüğünde ise aerobik reaktörden anoksik reaktöre bir iç geri devir yapılır( Şekil 1)[18].



Şekil 1. Ön denitrifikasyon stratejisi[18]

Atıksuların karbon içeriği azotu düşük bir seviyeye düşüremezse geniş ön denitrifikasyon birimleri kullanılır ya da denitrifikasyon adımına dışarıdan metanol ya da asetik asit gibi düşük molekül ağırlıklı bir karbon kaynağının eklenmesini gerektiren son denitrifikasyon stratejisi uygulanır(Şekil 2)[18,19].



Şekil 2. Son denitrifikasyon stratejisi[18]

#### IV. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

##### IV.1. Amonyak Sıyırma Üzerine Yapılan Bir Çalışma

Obaid-ur-Rehman ve Beg[4] yaptıkları çalışmada suyun dakikada yaklaşık  $0,037 \text{ m}^3$ 'lük maksimum arıtma kapasitesi ve yıkayıcıdan geçen dakikada  $14,2 \text{ m}^3$ 'lük maksimum hava akış hızı kapasiteli bir pilot ölçekli testeste üç farklı vana açıklığında ( $40, 50, 60^\circ$ ) çalışmışlar, tüm kütle transferi katsayısı ve amonyak giderim yüzdesi terimlerinin her ikisini de pH, basınç düşüşü, hidrolik yükleme, gaz-sıvı oranı, gaz ve sıvı yüklemesi ve kelebek vana açıklığı gibi değişik işletme parametrelerine karşı inceleyerek, sistemde su-gaz akış hızı oranındaki büyük değişimlere uyum sağlayarak normal işletme şartlarında %80'in üzerinde amonyak giderim etkinliğini sağlamışlardır.

##### IV.2. Nitrifikasyon Üzerine Yapılan Bir Çalışma

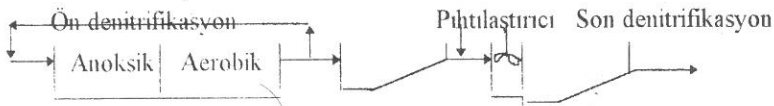
Azimi ve Horan[20] nitrifikasyon verimini hem tam karıştırmalı, hem de piston akışlı reaktörlerde yaptıkları çalışmalarda inceleyerek verimin piston akışlı sistemlerde tam karıştırmalıdan daha iyi olduğunu gözlemişlerdir. Diğer koşullar aynı olduğunda piston akışlı ve tam karıştırmalı reaktörlerde nitrifikasyon verimindeki farklılığın karışık sıvıda bulunan nitratlaştırıcı mikroorganizmaların sayısı ve tipine bağlı olmadığını, bu iki tip reaktördeki verim farklılıklarının ancak iki reaktörün hidrolik karakteristikleri sonucunda ortaya çıkan derişim etkilerinden ileri gelebileceğini ileri sürmüşlerdir. Tam karıştırmalı reaktörün her yerinde aynı substrat derişimi olduğu halde piston akışlı reaktörde reaktör boyunca belirgin bir derişim değişimi bulunmaktadır.

### IV.3. Nitrifikasyon-Denitrifikasyon Üzerine Yapılan Çalışmalar

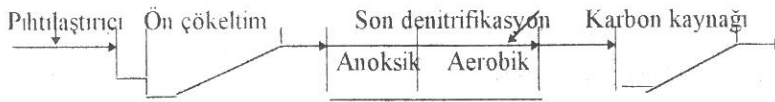
Nitrifikasyon-denitrifikasyon üzerine önemli çalışmaların yapıldığı yerlerin başında gelen İskandinavya'da azot bileşiklerinin giderilmesi için çok verimli ve etkili proseslerin biraraya getirilmesi düşünülmüştür. Birleşik İskandinavya projesi olarak adlandırılan HYPRO azot bileşikleri için arıtım proseslerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Araştırmacılar biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon, çamur hidrolizi, ön çökeltme proseslerini kullanarak azot ve fosfor giderimini aynı tesiste yapmayı denemişlerdir.

Pek çok arıtım tesisi Şekil 3'te görülen üç temel strateji ile çalıştırılmaktadır. Birincisinde KOI/N oranının büyük tutulmasıyla ön arıtım gereksinimi en aza indirilir. İkincisinde amaç ön arıtım sırasında kimyasal çökeltmeyle en fazla organik madde giderilmesidir. Böylece büyük bir biyolojik kademe ihtiyacı azalır, aynı zamanda fosfor da giderilir, fakat son denitrifikasyon basamağında dış karbon kaynağı eklenir. Üçüncüsünde ise ön denitrifikasyon basamağında biyolojik fosfor ve azot giderimi gerçekleşir. Bu stratejide genellikle aktif çamur sistemi seçilmesine rağmen, ilk iki stratejide biyofilm sistemi tercih edilir.

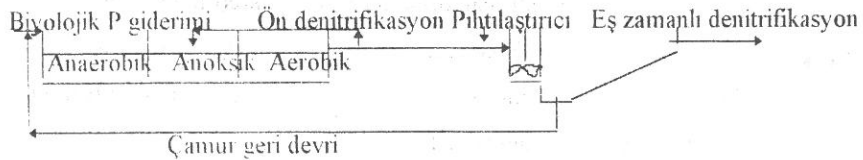
#### 1. Ön denitrifikasyon-son çökeltim



#### 2. Son denitrifikasyon ve ön çökeltim



#### 3. Son denitrifikasyon, biyolojik fosfor giderimi ve eş zamanlı çökeltim



Şekil 3. Alternatif ön denitrifikasyon ve son denitrifikasyon stratejileri [19]



Isaac ve arkadaşları[21] bir pilot tesiste yaptıkları çalışmada azot giderim tesisleri için nitrifikasyon ve denitrifikasyonun meydana geldiği iki basamağın yani aerobik ve anoksik bölmelerin sıralanış biçimini ele almışlardır. Burada kontrol değişkeninin denitrifikasyon basamağına ilave edilen dış karbon kaynağı olduğunu saptayarak, bu değişkenin pik azot yüklemelerindeki karbon gereksinimini karşıladığını söylemişlerdir.

Zhao ve arkadaşları[22] yukarıda değinilen sistemin kontrolü üzerine yaptıkları çalışmada aerobik ve anoksik bölümleri karşılıklı değiştirerek havalandırma ve faz sürelerinin kontrolüyle aerobik ve anoksik kalış sürelerini ayarlamışlardır. Döngü sürelerinin kontrolü; azot giderim etkinliğinin en yüksek değere ulaşmasına ve nitrat birikiminin tamamen giderilmesi ya da azaltılmasına yol açar.

Zhao ve arkadaşlarının[23] bu prosesin kontrolü için yaptıkları diğer bir çalışmada sistemin günlük, haftalık ve sezonluk değişimlerde prosesin etkinliğini bozmayacak şekilde ayarlanmasını hedef almıştır. Böylece proses şartları değiştiğinde en uygun koşulları sürdürmesi için döngü süresini otomatik olarak ayarlayan iki kontrol stratejisi geliştirilmiştir. İlki, orantılı-integral-türev(PID) adıyla bilinen geri beslemeli kontrol algoritmasıdır. İkinci algoritma, tahmin kontrolünü temel alan modeli(MBPC) içerir ve oldukça basit proses modeli kullanılarak geliştirilmiştir. Bu iki algoritma toplam çıkan akıştaki azot derişimi temel alındığında, hemen hemen aynı sonucu çıkarmıştır.

Wang ve arkadaşları[24] tarafından yapılan bir çalışmada; nitrifikasyon-denitrifikasyona geri döngünün etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada suya batmış olarak çalıştırılan biyofilm düzeneği kullanılmıştır. Aerobik kolon çıkışında  $NH_4^+-N$  giderimi geri döngü oranının artışıyla artmıştır. Ayrıca  $NO_2^- -N$  derişimi geri döngü oranı  $n=0$  ve  $n=0,5$ 'te aerobik kolon çıkışında yüksek olduğu halde  $n>0,5$  olduğunda azalmaktadır. Nitrat azotu ise  $n=2$  olana dek artmaktadır. Bu olay aerobik sistemde düşük geri döngü oranlarında nitrit bakterileri, yüksek geri döngü oranlarında ise nitrat bakterilerinin baskın olduğunu göstermektedir.

## ***V.AMONYAĞIN HAVAYLA SIYRILMASI - DENİTRİFİKASYON, NİTRİFİKASYON - DENİTRİFİKASYON SÜREÇLERİNİN İŞLETME MALİYETİ ANALİZLERİNE BİR YAKLAŞIM***

Bir arıtım tesisinin kurulması için düşük maliyet en aranan parametredir. Arıtım tesisi kurulurken hem ilk yatırım, hem de işletme maliyeti hesaplamaları yapılır. Her iki maliyete de bakıp bir karşılaştırma yaparak o fabrika için en uygun arıtımı sağlayacak arıtım tesisi kurulur.

TÜGSAŞ Kütahya Azot Sanayii atıksularının arıtılabileceği amonyağın havayla sıyırılması-denitrifikasyon ve nitrifikasyon-denitrifikasyon süreçlerinin işletme maliyetleri hesaplanıp karşılaştırma yapılmıştır. Bu süreçlerde birçok donanım için işletme maliyeti hesabı yapılabilir ama burada her ikisi için de birbirinden farklılık gösterecek en etkin donanımlar üzerinden(amonyak sıyırma amonyağı sıyırma için gerekli havayı pompalayacak kompresör maliyeti, nitrifikasyonda yine amonyağı nitrata yükseltmeyecek havayı basacak kompresör maliyeti, denitrifikasyonda ise nitratı indirmek için gerekli metanol maliyeti) hesaplamalar yapılarak karşılaştırma yapılmıştır.

Denitrifikasyonda karbon kaynağı, bakterilerin beslenebilmesi için kullanılır. Literatürde bakteriler için karbon kaynağı olarak genellikle metanol önerilmektedir. Bakteriyolojik faaliyetlerde karbonun metanolden sağlanabilmesi daha kolay olmaktadır. Metanol yerine başka karbon kaynakları da kullanılabilir. Örneğin melas gibi endüstriyel yan ürünler uygun olabilir; ancak karbon kaynağı olarak bu tür maddelerin kullanılması ayrı bir araştırma konusu olabilir.

Kütahya Azot Sanayisi atıksu kanalından alınan suyun 1993 yılı ilk dört ayı analiz sonuçlarının ortalama değerleri(Tablo 2) temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

### ***V.1.Amonyakın Havayla Sıyırılması-Denitrifikasyon Süreci İşletme Maliyet Analizi***

a) Amonyakın havayla sıyırılması maliyeti:

Amonyak sıyırma sürecinde 25 mm çaplı raschig halkalı dolgulu kolon seçilmiştir. Kullanılan dolgu malzemesi için  $a_c/F^3=565'$  dir[25]. Buna göre bu atıksu için 1,95 m çaplı 3 m<sup>2</sup>'lik kesit alanlı dolgulu kolon kullanılmalıdır[2].

Amonyak sıyırma için gerekli teorik hava:

Tablo 2. TÜGSAŞ Kütahya Azot Sanayisi atıksu analiz değerleri ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin (SKKY) belirlediği sınır değerler[2]

	KOI (mg/L)	AKM (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	pH	Debi (m <sup>3</sup> /gün )
Ortalama	52,5	237,5	199,0	289,8	6,29	11 820
SKKY	150	100	50	50	6-9	-----

Temel=1 saniye

Atıksu yoğunluğu yaklaşık 1 000 g/L alındığından 1 L atıksu=1 000g=1 kg'dir.

$$\text{Su miktarı}=1\ 000\ \frac{\text{g}}{\text{L}} - \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_{\text{ort}}}{\text{MA}_N} \cdot \text{MA}_{\text{NH}_4} - \frac{[\text{NO}_3^- - \text{N}]_{\text{ort}}}{\text{MA}_N} \cdot \text{MA}_{\text{NO}_3} - \text{AKM}$$

$$=1\ 000 - (0,2898/14)18 - (0,199/14)62 - 0,2375 = 998,5\ \text{g/L}$$

$$\text{Atıksu debisi}=(998,5\ \text{g/L})(136,8\ \text{L/s})=136\ 595\ \text{g/s}$$

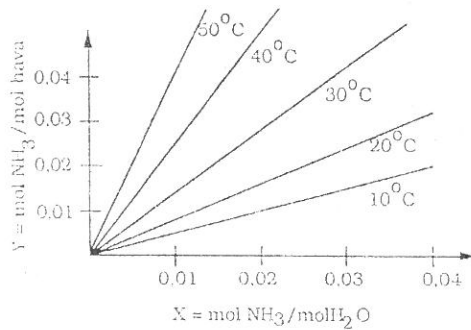
$$\text{mol su}=(136\ 595\ \text{g/s})/(18\ \text{g/mol})=7\ 589\ \text{mol/s}$$

$$\text{NH}_3\ \text{miktarı}=(0,2898\ \text{g/L})(136,8\ \text{L/s})/14\ \text{g/mol}(17\ \text{g/mol})=48,1\ \text{g/s}$$

$$\text{mol NH}_3=(48\ \text{g/s})/(17\ \text{g/mol})=2,82\ \text{mol/s}$$

$$X = \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol H}_2\text{O}} = \frac{2,82\ \text{mol NH}_3}{7\ 589\ \text{mol H}_2\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol H}_2\text{O}}$$

Kütahya soğuk bir iklime sahip olduğu için ortalama sıcaklık 10°C almırsa;



Şekil 4. Amonyak-su-hava sistemi için farklı sıcaklıklarda denge eğrileri[2]

Şekil 4'ten regresyonla  $Y = 0,5X$  denkliği elde edilebilir.

Buna göre  $Y = 1,85 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{NH}_3$ /mol  $\text{H}_2\text{O}$  değeri hesaplanabilir

$$\frac{X}{Y} = \frac{G}{L} \Rightarrow G = \frac{X \cdot L}{Y}$$

$$Q = (136\,595 \text{ g/s}) / (18 \text{ g/mol}) = 7\,589 \text{ mol H}_2\text{O/s} \Rightarrow$$

$$G = \frac{3,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol H}_2\text{O}} \cdot 7\,589 \text{ mol H}_2\text{O/s}}{1,85 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol hava}}} = 15\,178 \text{ mol hava/s}$$

$$W = (29 \text{ g/mol}) (15\,178 \text{ mol hava/s}) = 440\,162 \text{ g/s} = 440,162 \text{ kg/s}$$

Amonyak sıyırmak için dolgulu kolona havayı basacak kompresör gücü ise şöyle bulunur.

Bernoulli eşitliğine göre kompresör gücü için denklem

$$\frac{P_b - P_a}{\rho} = W_k$$

Kompresör için giriş basıncı 1 atm (101 326 Pa = 101,326 kPa), çıkış basıncı 1,5 atm

(151 989 Pa = 151,989 kPa) alınırsa;

hava için ortalama 1,25 atm'de (126 657 Pa = 126,657 kPa)

$$\rho = PM/RT = (1,25)(29)/(0,082)(283) = 1,56 \text{ kg/m}^3$$

$$P_b - P_a = 0,5 \text{ atm} = 50\,663 \text{ Pa} = 50,663 \text{ kPa}$$

Sanayiye verilen 1 kW'lık elektrik = 3 225 TL (TEK, 1 Ağustos 1995)

$$W_k = \frac{50\,663 \text{ N/m}^2}{1,56 \text{ kg/m}^3} = 32\,476 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

440,162 kg/s'lik hava için kompresör gücü

$$W_k = (32\,476 \text{ m}^2/\text{s}^2) (440,162 \text{ kg/s}) = 1,43 \cdot 10^7 \text{ W} = 14\,294 \text{ kW} = 14,294 \text{ MW}$$

Kompresörün %70 verimle çalıştığı varsayılırsa;

$$\%70 \text{ verimli kompresör gücü} = 14\,294 / 0,70 = 20\,420 \text{ kW} = 490\,080 \text{ kW/gün} = 490 \text{ MW/gün}$$

Günlük kompresör maliyeti  $= (490\,080 \text{ kW/gün})(3\,225 \text{ TL/kW}) = 1,58 \cdot 10^9 \text{ TL/gün}$

b) Amonyakın Havayla Sıyırılmasını İzleyen Denitrifikasyon Maliyeti;

Denklem (3)'teki enerji tepkimesine göre gerekli metanol miktarı;

$$(199 \text{ mg/L}) \cdot (5) \cdot (32 \text{ g/mol}) / (6) \cdot (14 \text{ g/mol}) = 379 \text{ mg/L} = 0,379 \text{ kg/m}^3$$

Günde  $11\,820 \text{ m}^3$ 'lük atıksu için gerekli metanol miktarı =

$$(0,379 \text{ kg/m}^3)(11\,820 \text{ m}^3/\text{gün}) = 4\,479,8 \text{ kg/gün}$$

1 kg teknik metanol = 60 000 TL  $\Rightarrow$  (1 Ağustos 1995 itibariyle)

Günlük metanol kullanımı maliyeti  $= (60\,000 \text{ TL/kg})(4\,479,8 \text{ kg/gün}) = 268\,788\,000 \text{ TL/gün}$

## V.2. Nitrifikasyon-Denitrifikasyon Sürecinin İşletme Maliyeti

a) Nitrifikasyon Ünitesi İşletme Maliyeti

Nitrifikasyon basamağında sürekli akışlı tam karıştırmalı bir reaktörde askıda gelişen mikroorganizmalarla tasarım yapılarak  $289,8 \text{ mg/L}$ 'lik  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  derişimi bu basamak çıkışında  $0,2 \text{ mg/L}$ 'ye kadar düşürülebilir. Bu şartlarda nitratlaştırıcı organizmaların verilen şartlar altında en büyük gelişme hızı:  $0,44 \text{ gün}^{-1}$ , tasarım hücre kalış süresi:  $6,4 \text{ gün}$ , gerekli havalandırma tankı hacmi ise  $4\,728 \text{ m}^3$ 'tür[2].

Nitrifikasyon basamağında gerekli  $\text{O}_2$  miktarı günlük kilogram cinsinden;

$$\text{O}_2 = 4,57 Q (\text{N}_0 - \text{N}) \quad (5)$$

denklemleri ile bulunabilir[3].

Burada  $\text{N}_0 =$  Girişteki  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  derişimi

$\text{N} =$  Aerobik tank çıkışındaki  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  derişimi

$Q =$  Atıksu debisi

$$\text{O}_2 = (4,57)(11\,820 \text{ m}^3/\text{gün})((289,8 - 0,2) \text{ mg/L}) \cdot (10^{-3}) = 15\,643 \text{ kg/gün}$$

$$\text{Gerekli hava miktarı} = 15\,643 / 0,21 = 74\,490 \text{ kg/gün} = 0,862 \text{ kg/s}$$

1 kg hava için gerekli kompresör gücü V.1 basamağında  $32\,476 \text{ m}^2/\text{s}^2$  bulunduğundan

$0,862 \text{ kg/s}$ 'lik hava için gerekli kompresör gücü:

$$W_k = (32\,476 \text{ m}^2/\text{s}^2)(0,862 \text{ kg/s}) = 27\,994 \text{ W}$$

$\%70$  verimli kompresör gücü= $27\ 994/0,70=39,99$  kW

Günlük kompresör gücü (39,99 kW)(24)=959,8 kW/gün

Günlük kompresör maliyeti=(959,8 kW/gün)(3 225 TL/1 kWh) = 3 095 335 TL/gün

b) Nitrifikasyon Basamağını İzleyen Denitrifikasyon Ünitesinin İşletme Maliyeti

Denitrifikasyon için gerekli tasarım hücre kalış süresi: 8 gün, substrat kullanım hızı: 0,82 gün<sup>-1</sup> olduğunda, gerekli anaerobik tankı hacmi de 9 573 m<sup>3</sup> olarak bulunabilir[2].

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N'unun NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N'una dönüşen miktarı=(289,8-0,2)mg/L=289,6 mg/L'dir.

Arıtım tesisine giren NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N=199 mg/L

Aerobik tank çıkışındaki toplam NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N=488,6 mg/L

Denklem (3)'e göre nitrat azotunu indirgeyebilmek için anaerobik tanka ilave edilmesi gereken metanol miktarı=(488,6 mg/L)((5)(32 g/mol)/(6)(14 g/mol))=930 mg/L

Günde atıksuya verilmesi gereken metanol miktarı= (9,3.10<sup>-4</sup> kg/L)(1 000 L/1 m<sup>3</sup>)

(11 820 m<sup>3</sup>/gün) = 10 993 kg/gün

Günlük metanol kullanımı maliyeti = (60 000 TL/kg )(10 993 kg/gün)= 659 580 000 TL/gün

Hesaplamalardan görüldüğü gibi nitrifikasyon-denitrifikasyon sisteminin işletme maliyeti, amonyağın havayla sıyırılması-denitrifikasyon işletme maliyetinden, oldukça düşüktür.

## **VI. SONUÇ VE ÖNERİLER**

Kütahya Azot Sanayii atıksuları nitrat ve amonyak azotu bakımından zengin olup, bu sular özellikle son yıllarda Eskişehir ilini kirlilik olarak tehdit etmektedir.

Nitrat ve amonyak azotu içeren atıksuların arıtılmasında uygulanan birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım süreçleri bulunmaktadır. Ama günümüze kadar en yaygın kullanılan ve üzerinde çalışılan amonyağın havayla sıyırılması, nitrifikasyon-denitrifikasyon süreçleri olmuştur.

Bu nedenle bu fabrika için bu iki arıtım süreci ele alarak, işletilmesi esnasında en büyük maliyeti getirecek kompresör ve metanol maliyeti üzerinden bir işletme maliyeti hesaplanmış ve karşılaştırma yapılmıştır. Bu temele göre böyle bir fabrikanın atıksuyu için

nitrikasyon-denitrikasyon süreci işletme maliyeti, amonyağın havayla sıyırılması-denitrikasyon maliyetinden oldukça düşük bulunmuştur.

Nitrikasyon-denitrikasyonda maliyetin önemli bir kısmı denitrikasyondaki nitrat yüklemesinin fazla oluşundan ileri gelmektedir.

Eğer bu fabrikanın atıksuları organik madde içerseydi, son denitrikasyon stratejisi uygulanarak dış karbon kaynağı gereksinimi minimumda tutulabilirdi.

Kütahya Azot Sanayisi atıksuları gibi organik madde içermeyen atıksular ise evsel atıksular ile karıştırılarak kurulacak arıtım tesisi tasarımı ona göre yapılabilir.

Tablo 3. Amonyagın havayla sıyırılması-denitrikasyon, nitrikasyon-denitrikasyon süreçlerinin işletme maliyetleri

	Amonyagın havayla sıyırılması - denitrikasyon	Nitrikasyon- denitrikasyon
Günlük kompresör işletme maliyeti(TL)	1 580 508 000	3 095 355
Günlük metanol maliyeti(TL)	268 788 000	659 580 000
Günlük toplam maliyet(TL)	1 849 296 000	662 675 355

Böyle bir fabrikanın arıtım tesisinin kurulması düşünülüyor ise, ilk yatırım maliyetleri, amortisman hesaplamaları ve işletme maliyeti hesaplamaları yapılarak karşılaştırılmalı ve en uygun süreç seçilmelidir. Önce bir pilot tesiste çalışma tavsiye edilir. Olumlu sonuçlar alındıktan sonra asıl arıtım tesisi kurulabilir.

### **KAYNAKLAR**

[1] R. Marr and M. Koncar, "Rückgewinnung von Ammoniak aus Industrieabwasser", *Chem.-Ing.-Tech.*, no. 62, pp. 178-182, 1990.

- [2] F. Divriklioğlu, "Azotlu Atıksuların Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 117 s., 1994.
- [3] G. Tchobanoglous(Ed.), "Wastewater Engineering ,Treatment, Disposal, Reuse", *Tata McGraw-Hill*, New Delhi, 920 p., 1979.
- [4] S. Obaid-ur-Rehman and S. Beg, "Ammonia removal by air stripping from origin to present state of technology", *J. Environ. Sci. Health*, no.25, vol.4, pp.343-365, 1990.
- [5] H.O. Timur, "Yüksek konsantrasyonlarda amonyak içeren atıksuların döner diskler ile nitrifikasyonu", İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s. 1985.
- [6] C.T. Wezernak and J.J. Gannon, "Oxygen-nitrogen relationships in autotrophic nitrification", *Applied Microbiology*, no.15, vol. 5, pp. 1211-1215, 1967.
- [7] D.F. Osborn, "Operating experiences with double filtration in Johannesburg", *Institute of Sewage Purification*, vol.3, pp. 272-281, 1965.
- [8] G.A. Horskotte and D.G. Niles, "Full-scale testing of a water reclamation system", *Journal WPCF*, no. 46, vol.1, pp. 181-197, 1974.
- [9] Y. Muslu, "Su temini ve Çevre Sağlığı", İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, no. 1314, vol.3, 744 s., 1985.
- [10] G. Xu, P. Song and P.I.Red, "The relationship between gastric muscosal changes and nitrate intake via drinking water in a high risk population for gastric cancer in Moping Country", *China, Eur J. Cancer Prev.*, no.1, vol.6, pp. 437-443, 1992.
- [11] P.J. Song and G.P. Xu, "Study on relationship between occurrence of intragastric lesions and drinking water and nitrate intake via water in the inhabitants from a high risk area for stomach cancer", *Chung Hua Yu Fang I Hsueh Tsa China*, no. 25, vol. 4, pp. 211-213, 1991.
- [12] J.J. Rademacher, T.B. Young and M.S. Kanarek. "Gastric cancer mortality and nitrate levels in Wiskonsin drinking water", *Arch. Environ Health*, no. 47, vol. 4, pp. 92-94, 1992.
- [13] H. Leclerc, P. Vincent and P. Vandevenne, "Nitrates in the drinking water and cancer", *Ann. Gastroenterol Hepatol(Paris)*, no. 27, vol. 7, pp. 326-332, 1991.



- [14] K. Wettig, K.R. Schulz, J. Scheibe, I. Broschinski, W. Diener, S. Stalle, H.E. Klimpel and P.M. Thu, "Results of clinical and epidemiologic studies of the nitrate problem", *Z. Gesamte Hyg.*, no. 35, vol. 12, pp. 741-743, 1989.
- [15] J.M. Sanz Anquela, M.L. Munoz Gonzalez, J.M. Ruiz Lisa, L. Rodriguez Manzanilla and J. Alfaro Torres, "Correlation of the risk of gastric cancer in the province of Soria and nitrate content of drinking water", *Rev. Esp. Enferm. Apar. Dig.*, no. 75, vol. 6, pp. 561-565.
- [16] D. Forman, "Are nitrates a significant risk factor in human cancer?", *Cancer Surv.*, no. 8, vol. 2, pp. 443-458, 1989.
- [17] S.A. Beresford, "Is nitrate in the drinking water associated with the risk of cancer in the Urban U.K.", *Int. J. Epidemiol.*, no. 14, vol. 1, pp. 57-63, 1985.
- [18] M. Henze, "Nutrient removal from wastewater", *New World Water*, pp. 114-117, 1995.
- [19] H. Odegaard, "Cutting nitrogen in a cold climate", *Water Quality International*, no. 1, pp. 32-33, 1993.
- [20] A.A. Azimi and N.J. Horan, "The influence of reactor mixing characteristics on the rate of nitrification in the activated sludge process", *Water Res.*, no. 25, vol. 4, pp. 419-423, 1991.
- [21] S.H. Isaacs, M. Henze, H. Soeberg and M. Kümmel, "External carbon source addition as a means to control on activated sludge nutrient removal process", *Water Res.*, no. 28, vol. 3, pp. 511-520, 1994.
- [22] H. Zhao, S.H. Isaacs, H. Soeberg and M. Kümmel, "A novel control strategy for improved nitrogen removal in an alternating activated sludge process-Part I. Process analysis", *Water Res.*, no. 28, vol. 3, pp. 521-534, 1994.
- [23] H. Zhao, S.H. Isaacs, H. Soeberg and M. Kümmel, "A novel control strategy for improved nitrogen removal in an alternating activated sludge process-Part II. Control development", *Water Res.*, no. 28, vol. 3, pp. 521-534, 1994.

- [24] B. Wang, G. Li, Q. Yang and R. Liu, "Nitrogen removal by a submerged biofilm process with fibrous carriers", *Water Sci. Tech.*, no. 26, vol. 9-11, pp. 2039-2042, 1992.
- [25] J.T. Banchem and W.L. Badger (çeviren : İ.Çataltaş), *Kimya Mühendisliğine Giriş* 1, İstanbul, 512 s., 1975.