

## BİR KAĞIT FABRİKASI ATIKSUYUNUN ADSORPSİYON VE AKTİF ÇAMUR YÖNTEMLERİYLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Yalçın ÖZDEMİR<sup>1</sup>, Neşe ÖZTÜRK<sup>2</sup>, M.Ercengiz YILDIRIM<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bir kağıt fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon ve aktif çamur yöntemleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. İşletmede koagülasyon-flokülasyon yöntemine dayalı bir atıksu arıtım tesisi bulunmaktadır; ancak KOİ ve BOİ<sub>5</sub> değerlerini Türk Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin öngördüğü sınırların altına düşüremediğinden önce toz aktif karbonla doğrudan adsorpsiyon denemeleri yapıldı. KOİ değerinde gerekli düşüşler sağlanamadığı için, alüminyum sülfatla pıhtılaştırma-yumaklaştırmayı izleyen adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Bu da yeterli olmadı. Son olarak aktif çamur yöntemi uygulandı. Atıksu çok kirli olmadığı zaman (KOİ<600 mg/l) aktif çamur yönteminin tek başına yeterli olduğu, fakat çok kirli atıksular için bunun ardından alüminyum sülfatla bir pıhtılaştırma-yumaklaştırma basamağının gerekli olduğu saptandı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Kağıt fabrikası atıksuyu, adsorpsiyon, aktif çamur yöntemi

## TREATABILITY STUDIES OF A PAPER MILL WASTEWATER BY THE ADSORPTION AND ACTIVATED SLUDGE METHODS

**ABSTRACT:** The treatability of a paper mill wastewater by adsorption and activated sludge methods was investigated. Although a wastewater treatment facility, which works with coagulation-flocculation method, exists at this paper mill, it does not work satisfactorily to reduce COD and BOD<sub>5</sub> under the allowable values of the Turkish Water Pollution Control Regulation. First, adsorption with powdered activated carbon experiments were done. Since the required reduction of COD could not be achieved, coagulation-flocculation with alum followed by adsorption experiments were conducted. This was also not satisfactory. Finally, activated sludge method was applied. It was found that when the wastewater is not heavily polluted (COD<600 mg/l) activated sludge treatment is sufficient alone, but for heavily polluted samples it must be followed by an alum coagulation-flocculation step.

**KEYWORDS:** Paper mill wastewater, adsorption, activated sludge method

<sup>1</sup> Yalçın ÖZDEMİR, (Yrd. Doç. Dr.), Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Meşelik Kampüsü 26480 ESKİŞEHİR.

<sup>2</sup> Neşe ÖZTÜRK, (Arş. Gör.), Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Meşelik Kampüsü 26480 ESKİŞEHİR.

<sup>3</sup> M.Ercengiz YILDIRIM (Prof. Dr.), Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Meşelik Kampüsü 26480 ESKİŞEHİR.

## I. GİRİŞ

Çevre sorunlarının en önemlilerinden biri olan su kirlenmesi, ancak gerek evsel atıksuların gerekse endüstriyel atıksuların hiç değilse yönetmeliklerin [1,2] öngördüğü ölçülerde arıtılmasıyla en aza indirilebilir. Kağıt fabrikaları en çok su kullanan endüstrilerdendir ve dolayısıyla büyük hacimlerde ve oldukça kirli atıksu deşarjları söz konusu olmaktadır. Saf selülozdan çıkarak çeşitli kağıtlar üreten bir işletmenin atıksuyunda ince selüloz lifleri, killer, titanyum dioksit, kalsiyum karbonat gibi kaplama mineralleri, çözünen nişasta, reçineler gibi organik maddeler bulunabilmektedir [3]. BOİ değeri olarak baskı kağıdı üretiminde 10-25 kg/ton kağıt ve temizlik kağıdı üretiminde 5-15 kg/ton kağıt arasında değerler tipiktir.

Kağıt fabrikaları atıksularının biyokimyasal yöntemlerle arıtımı genellikle yaygın ve ekonomik bir yöntemdir[3].

Bilecik ilinin Bozüyük ilçesinde bulunan bir kağıt fabrikası saf selülozdan yola çıkarak çeşitli kağıtlar üretmektedir. Pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemine dayalı bir atıksu arıtım tesisi çalışır durumda da özellikle kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) parametreleri derişim temeline göre verilen sınırları sürekli olarak aşmaktadır[4,5,6]. Arıtım tesisinin iyi çalıştırılmadığı varsayılarak, aynı prensiple yapılan arıtılabilirlik çalışmalarından da hedeflenen sonuç elde edilemediğinden [4, 5, 6] başka arıtım yöntemlerini denemek gerekli olmuştur. Bu nedenle bu çalışmada adsorpsiyon ve aktif çamurla biyokimyasal arıtım yöntemleriyle arıtılabilirlik çalışmaları amaçlanmıştır.

Adsorpsiyon ileri arıtım yöntemlerindedir. İyi adsorbanlar genellikle pahalı olduğundan ve rejenerasyon işlemleri güç ve yüksek maliyette yapılabildiğinden, çok sık başvurulanan bir yöntem olmamakla birlikte, özellikle zehirli ya da biyokimyasal bozunmaya dirençli çözünmüş organik maddeleri gidermede ilk akla gelen yöntemlerdendir.

Kimyasal madde kullanımıyla pıhtılaştırmanın istenen sonucu vermemesi suda çözünmüş organik maddelerin varlığını düşündürdüğünden adsorpsiyon yöntemi denenmiştir. Adsorpsiyonla arıtılabilirlik deney sonuçlarının izoterm halinde verilmesi alışlagelmiştir. En çok kullanılan izoterm Freundlich ve Langmuir tipi izoterm olmakla birlikte özellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyonda Şekil 1'de topluca verilen çok çeşitli tiplerde izotermle karşılaşabilmektedir[7].

S tipi izotermle özellikle çözücünün kuvvetle adsorplandığı, adsorplanan katmanlar arasında çekimin fazla olduğu, adsorplanan moleküllerin tek fonksiyonlu olduğu durumlarda rastlanır.

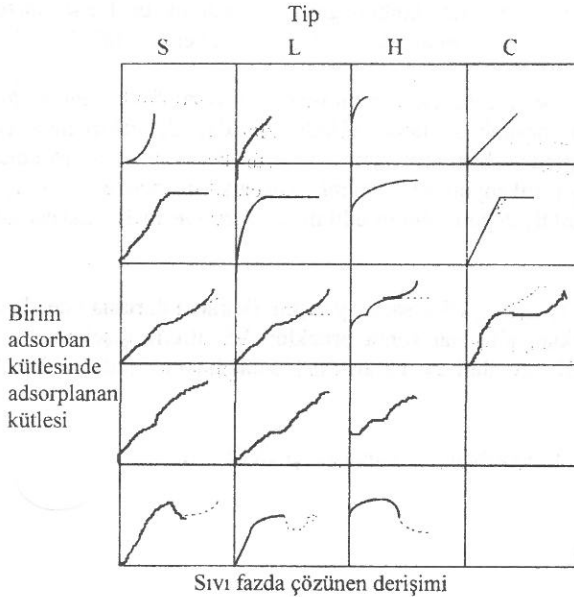
L (Langmuir) tipi izotermle yüzeydeki aktif merkezlere çözücünün fazla ilgi duymadığı durumlarda rastlanır ve S tipinin aksine moleküllerin ana eksenleri katı yüzeyine paraleldir.

H tipi izotermle adsorplananla adsorban arasında kuvvetli bir çekim olduğu durumlarda rastlanır. Kimyasal adsorpsiyon için özellikle tipiktir.

C tipi izotermle adsorplanan, çözelti ile adsorban arasında eşit dağılıma eğilimindedir ve bu izotermle özellikle tekstil liflerinde gözlenir [7].

Adsorpsiyonla arıtımda en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Toz halinde kullanılan aktif karbon rejenere edilmez. Kolonlarda iri tanecikli (granül) yapıda kullanılan aktif karbon ise ısı ile işleme rejenere edilerek yeniden kullanılır. Her rejenerasyon işleminde %10 kadar kütle kaybı olur ve aktiflik te ilk değerinden daha düşüktür.

Aktif çamur yöntemi, su içinde askıda bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur) tarafından atıksudaki organik maddelerin oksijen varlığında parçalandığı biyokimyasal bir arıtım sürecidir. Ortamda yeterli elementel oksijenin, mikroorganizmanın, organik maddenin, azot ve fosforun bulunması gereklidir. Havalandırma tankında kalış süresi ve sıcaklık arıtım verimine etki eden diğer iki parametredir. Yöntem az yer kaplaması, şok yüklemelere oldukça dayanabilmesi, kolay denetlenebilmesi bakımlarından yaygın kullanım alanı bulmuştur[8].



Şekil 1. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermelerin sınıflandırılması [5].

## II. DENEY YÖNTEMLERİ

Fazlaca kompozit ham atıksu örnekleri alınarak laboratuvara getirildi ve buzdolabında korunarak, standart yöntemlerde verilen maksimum bekleme süreleri aşılmadan analiz edilerek arıtılabilirlik deneylerinde kullanıldı [9]. Bu işletmenin atıksuyu için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin öngördüğü sınır değerler çökebilir katı madde hacmi (ÇKM<sub>H</sub>), KOİ ve BOİ<sub>5</sub> içindir [1]. Ham atıksu örneklerinde bunların hepsi tayin edildi. Tayinler standart yöntemlere göre gerçekleştirildi [9,10,11,12]. pH değerleri Elektro-mag-820 pH metresi ile ÇKM<sub>H</sub> Imhoff konisi ile ölçüldü. BOİ<sub>5</sub> tayinleri Elektro-mag marka inkübatör ve Chemitrix 300 marka çözünmüş oksijenmetre kullanılarak yapıldı.

Arıtılabilirlik çalışmalarında önce adsorpsiyon yöntemi denendi. Adsorban olarak özellikleri Tablo 1'de verilen bitkisel kökenli toz aktif karbon ve Seyitömer (Kütahya) linyit kömürü cürufu (Sünerbank Eskişehir Basma Fabrikası buhar kazanından alınmış ve havanda dövülerek toz haline getirilmiştir) kullanıldı.

Yedi adet 300 ml'lik erlene 0,1 mg duyarlıkla tartılmış farklı niceliklerde adsorbanlar ve üzerlerine 200'er ml atıksu örnekleri konuldu. Bir erlene de adsorban konulmadan 200 ml atıksu konuldu. Oda sıcaklığında ağzı kapalı erlenler 2 saat çalkalanarak bekletildikten sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Adsorpsiyon ve süzme işlemi sonucunda ÇKM<sub>H</sub> ve AKM değerleri sıfıra inmektedir. Bu nedenle pH ve KOİ tayinleri yapılarak arıtım derecesini belirlemede temel özellik olarak KOİ seçilmiştir.

Aktif çamur yöntemiyle biyokimyasal arıtım deneyleri başka bir çalışma için kurulmuş ve denenmiş bir sistemde gerçekleştirildi [13]. Atıksu dipten 15 cm yukarıda musluğu olan bir bidona konulup havalandırma tankına beslendiğinden ön çökeltimin yapılmış olduğu varsayılabilir. Atıksu besleme hızı 1,3 l/st olarak ayarlandığında havalandırma tankında kalış süresi 5,2 saat olmakta ve böylece sistem klasik bir aktif çamur sistemi olarak çalışmaktadır. Havalandırma tankına bir evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur konuldu. Çamur geri dönüşü bir peristaltik pompa (Multifix marka) ile sağlandı. Bir deneme süresinde (yaklaşık bir gün) fazla çamur oluşmadığından çökeltme tankının altından alınan çamurun tamamı havalandırma tankına geri döndürülmüştür. Deney düzeneği ve çalışma koşulları Özdemir tarafından yapılan çalışmalarda ayrıntılı olarak verilmiştir[5].

Endüstriyel nitelikli bu atıksuda biyokimyasal arıtım için gerekli olan azot ve fosfor bulunmadığından  $BOI_5/N/P$  oranları 100/5/1 olacak şekilde hesaplı miktarda  $NH_4Cl$  ve  $NaH_2PO_4$  tuzları ilave edildi.  $BOI_5$  değeri 5 günden önce saptanamadığından, ham atıksuyun arıtımdan önce beş gün beklemeyle atıksuyun özellikleri değişeceğinden ham atıksuyun  $KOI$  tayini yapılmış ve önceden alınmış olan örneklerin  $KOI$  ve  $BOI_5$  verilerine göre  $BOI_5$  değeri tahmin edilmiştir. Azot ve fosfor ilavesi tahmin edilen  $BOI_5$  değerine göre yapılmıştır.

Selek tarafından yapılan çalışmalarda [13] sistemin 5-6 saatte yatışkın (kararlı) duruma (steady state) eriştiği saptandığından deneye başlandıktan altı saat sonra örnekler 2,5 litrelik şişelere alınmaya başlandı. Bu örneklerde pH,  $KOI$  ve  $BOI_5$  tayinleri ayrıca artırılmış sular bulanık olduğundan AKM tayini de yapıldı.

Bir deneme de havalandırma tankına toz aktif karbon konularak gerçekleştirildi.

### III. DENEYSEL BULGULAR

Artılabilirlik çalışmalarında kullanılan adsorbanların belirlenmiş olan bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Kızdırma kaybı  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş cürufun fırında  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmesiyle, yoğunluklar piknometre kullanılarak, özgül yüzey alanları ve ortalama tanecik çapları elek analizleri sonucunda belirlenmiştir [14,15].

Tanıtilan işletmeden iki kez 24 saatlik, bir kez iki saatlik kompozit ham atıksu örneği alındı. Fabrikadan arıtım tesisine ham atıksuyu getiren boru tümüyle beton zemin altında gömülü olduğundan ham atıksu debisi ölçülemedi. Kompozit örnekler eşit zaman aralıklarıyla eşit hacimlerde alınan anlık örnekler karıştırılarak oluşturuldu. Bunların analizleri Tablo 2'de yönetmeliklerdeki sınır değerlerle birlikte verilmiştir. Örneklerin  $BOI_5$  değerleri,  $KOI$  değerlerine göre beklenen ölçüde yüksek değildir. Bunun nedeni atıksuda kimyasal olarak yükseltgenebilen fakat (mikroorganizmalar tarafından) biyokimyasal olarak parçalanması zor olan organik maddelerin bulunması ya da ortamda mikroorganizma faaliyetlerini yavaşlatan zehirli maddelerin bulunmasıdır. Çoğu zaman örneklerin  $H_2S$  kokulu oluşu ikinci düşüncüyü desteklemektedir.  $H_2S$  suda bulunan sülfat iyonlarının, anaerobik koşulların oluştuğu yerlerde indirgenmesinden oluşmaktadır.

Tablo 1. Adsorbanların Bazı Özellikleri

Adsorban Cinsi	$105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Kurutulduktan Sonra $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Kızdırma Kaybı (%)	Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	Özgül Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	Ortalama Tanecik Çapı (m)
Toz Aktif Karbon	-	1411,8	121,97	$6,10 \cdot 10^{-5}$
Linyit Cürufu	17,8	1935,0	14,80	$3,66 \cdot 10^{-4}$

Tablo 2. Kağıt Fabrikası Ham Atıksu Özellikleri ve Sınır Değerler

Parametre (Birimi)	Kompozit Örnek Cinsi ve Alınış Tarihi			SKKY(1)	SÜKS(2)
	24 saatlik 1-2.2.1990	2 Saatlik 27.2.1990	24 Saatlik 12-13.3.1990		
pH	7,30	6,10	7,40	-	5-9
AKM (mg/l)	248	71	691	-	200,0
ÇKMH (mg/l)	65	1,5	60	0,5	-
KOİ (mg/l)	598	305	1704	100,0	170,0
BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	108	37	145	40,0	50,0

Tablo 2'de özellikleri verilen ham atıksularla yürütülen arıtılabilirlik deneylerinde hedef tüm özelliklerin sınır değerlerin altına düşürülmesidir. Aksi takdirde atıksu deşarj izni alınmaz.

Doğrudan doğruya 1-2.2.1990 tarihli 24 saatlik kompozit ham atıksu örneği ile aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde elde edilen bulgular Tablo 3'te verilmiş bulunmaktadır. Burada "m" ile bir deneyde alınan adsorban niceliği (mg), "x" ile bir deneyde giderilen KOİ niceliği (mg) gösterilmektedir. x/m oranı ise birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde niceliğini gösteren, adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir parametredir. KOİ'de % arıtım değerleri ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{KOİ'de \% arıtım} = \frac{\text{Ham Atıksuyun KOİ Değeri} - \text{Arıtılmış suyun KOİ değeri}}{\text{Ham Atıksuyun KOİ Değeri}} \cdot 100$$

Tablo 3. Aktif Karbonla 1-2.2.1990 Tarihli Ham Atıksuyun Arıtım Sonuçları (Arıtılmış Sular Çok Berrak ve AKM sıfırdır.)

Adsorban Niceliği (g/l)	Arıtımdan Sonraki Özellikler			KOİ'de % Arıtım	x/m (mg/g)	log(x/m)	(KOİ)/(x/m) (g)
	pH	KOİ (mg/l)	log KOİ				
0,00	7,00	250	-	58	-	-	-
0,50	6,80	205	2,31	66	786	2,90	0,261
1,00	6,80	174	2,24	71	424	2,63	0,410
2,00	7,00	159	2,20	73	220	2,34	0,723
3,00	7,00	138	2,14	77	153	2,18	0,902
4,00	6,90	131	2,12	78	117	2,07	1,12
7,00	6,90	121	2,08	80	68	1,83	1,78
10,00	7,00	119	2,08	80	48	1,68	2,48

Adsorban olan aktif karbon apolar, çözücü olan su polar olduğu için Langmuir tipi bir izoterm beklendiğinden; KOİ'ye karşı (KOİ)/(x/m) değerleri grafiğe geçirilmiş ancak doğrusal bir değişim elde edilememiştir (bkz. Şekil 2). Daha sonra Şekil 3'te, arıtımdan sonraki KOİ değerlerine karşı (x/m) değerleri grafiğe alınarak Şekil 1'deki izotermelerden hangisine yaklaşıldığı araştırılmıştır. Son olarak Şekil 4'te Freundlich tipi izotermeler için uygun olan log KOİ-log(x/m) grafiği çizilmiş ve doğrusal değişim elde edilmiştir. Doğrusal regresyonla elde edilen denklem aşağıdadır. Regresyon katsayısı r=0,985 bulunduğundan doğrusal bir değişim vardır denilebilir.

$$\log(\text{KOİ}) = -8,383 + 4,899 \log(x/m) \quad (1)$$

Tablo 3'te görülebileceği gibi arıtımdan sonra (adsorpsiyon-süzme) KOİ değerleri sınır değer olan 100 mg/l'ye yaklaşmakla birlikte 10 g/l gibi yüksek adsorban nicelikleri için dahi sınırın altına inemediğinden, kimyasal maddelerle pıhtılaştırma-yumaklaştırma işleminden sonra adsorpsiyonun uygulanması düşünüldü. Yine 1-2.2.1990 tarihli örnek 100 mg/l Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O ile standart pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemiyle [6-16] arıtıldıktan sonra duru kısımdan alınan örnekte KOİ=258 mg/l ve pH=6,00 ölçüldü. Bu örnekle adsorpsiyon deneyleri yineleni; ancak bu kez özellikleri Tablo 1'de verilen cürufıyla da çalışıldı. Cüruf, aktif karbona göre daha az aktif [14] ve çok

daha ucuz olduğundan iki katı dozlarda çalışıldı. Sayısal deney bulguları Tablo 4 ve 5'te verilmiş bulunmaktadır. Bunlar yardımıyla da Şekil 2, 3 ve 4'teki ilgili grafikler çizilmiştir.

Doğrudan aktif karbonla adsorpsiyon bulguları için yapıldığı gibi, pıhtılaştırmadan sonra aktif karbonla adsorpsiyon bulguları için de Tablo 4'teki veriler yardımıyla doğrusal regresyon yapılmış ve korelasyon katsayısı  $r=0,721$ , doğru denklemi

$$\log(KOİ) = -4,713 + 2,991 \log(x/m) \quad (2)$$

şeklinde elde edilmiştir. Noktalar dağınık olduğundan kesin olarak doğrusal değişim vardır demek güçtür.

Pıhtılaştırmadan sonra cüruflla adsorpsiyon bulguları içinde Tablo 5'teki veriler yardımıyla (ilk veri çok saptığından regresyon dışında tutuldu) doğrusal regresyon yapıldığında korelasyon katsayısı  $r=0,564$  ve doğru denklemi

$$\log(KOİ) = -3,778 + 1,917 \log(x/m) \quad (3)$$

şeklinde elde edilmiştir. Çok sapan bir noktanın da regresyon dışında tutulduğu anımsandığında doğrusal ilişki olmadığı söylenebilir.

Tablo 4. Pıhtılaştırma-Yumaklaştırmadan Sonra Aktif Karbonla Arıtım Sonuçları

Adsorbant Niceliği (g/l)	Arıtımdan Sonraki Özellikler			KOİ'de Adsorpsiyon % Arıtım	x/m (mg/g)	log(x/m)	(KOİ)/(x/m) (g)
	pH	KOİ (mg/l)	log KOİ				
0,00	6,00	258	-	-	-	-	-
0,50	6,50	178	2,25	31	160	2,20	1,11
1,00	6,80	180	2,26	30	78	1,89	2,31
2,00	6,70	118	2,07	54	70	1,85	1,69
3,00	6,70	118	2,07	54	47	1,67	2,51
4,00	6,80	129	2,11	50	32	1,51	4,03
7,00	6,80	118	2,07	54	20	1,30	5,90
10,00	6,60	118	2,07	54	14	1,15	8,43

Tablo 5. Pıhtılaştırma-Yumaklaştırmadan Sonra Cüruflla Arıtım Sonuçları

Adsorbant Niceliği (g/l)	Arıtımdan Sonraki Özellikler			KOİ'de Adsorpsiyon % Arıtım	x/m (mg/g)	log(x/m)	(KOİ)/(x/m) (g)
	pH	KOİ (mg/l)	log KOİ				
0,00	6,00	258	-	-	-	-	-
1,00	6,00	190	2,28	26	68	1,83	2,79
2,00	6,00	243	2,39	6	8	0,90	30,4
4,00	6,00	239	2,38	7	5	0,70	47,8
6,00	6,30	222	2,35	14	6	0,78	37,0
8,00	6,40	210	2,32	19	6	0,78	35,0
14,00	6,50	216	2,33	16	3	0,48	72,0
20,00	6,50	186	2,27	28	4	0,60	46,5

Aktif çamur yöntemiyle biyokimyasal arıtım, deney yöntemleri bölümünde anlatılan şekilde, ilk kez 27.1.1990 tarihli iki saatlik kompozit örneğe (bkz. Tablo 2) uygulandı. Ortalama hava debisi

$60 \pm 3$  l/saat, atıksu besleme hızı  $1,3 \pm 0,2$  l/saat dolaylarında tutuldu. Deney boyunca havalandırma kabında zaman zaman ölçülen pH değeri  $7,10 \pm 0,20$  ve çözülmüş oksijen  $7 \pm 0,3$  mg/l dolaylarında saptandı. Örnekler bulanık olduğundan KOİ yanısıra BOİ<sub>5</sub> ve AKM parametreleri de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir.

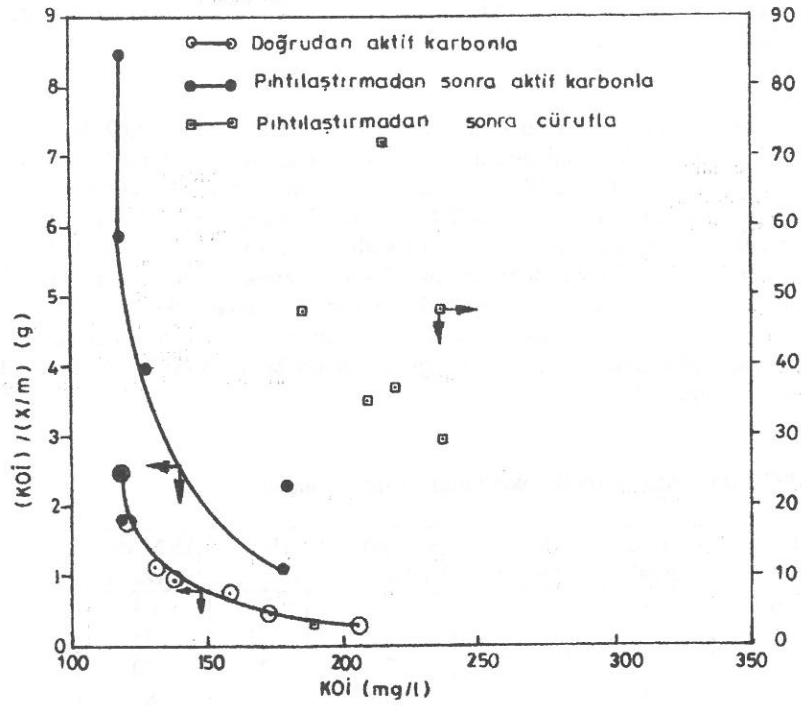
Bu deneyde kullanılan atıksu iki saatlik bir kompozit örnek olduğundan ve Tablo 2'deki ilk 24 saatlik kompozit örneğe göre daha az kirli olduğundan, biyokimyasal arıtım deneyinin 24 saatlik kompozit örnekle yinelenmesi kararlaştırıldı. 12-13.3.1990 tarihli bu örnek Tablo 2'den görülebileceği gibi üç örneğin içinde en kirli olanıdır. Bu nedenle tümüyle bir önceki deneye benzer koşullarda aktif çamur yöntemiyle arıtım deneyine başlandı; ancak ilk iki örnek alındıktan sonra bunların KOİ değerleri tayin edilip sınırların üstünde olduğu belirlendiğinden (bkz. Tablo 7 örnek 1,2) havalandırma tankına 50 g toz aktif karbon atıldı. Çökeltme tankı boşaltıldı ve örnek almaya çökeltme tankından taşma başladıktan sonra devam edildi. Bu şekilde elde edilen sonuçlar örneklerin analiz sonuçları Tablo 7'de verilmiş bulunmaktadır (bkz. örnek 3, 4, 5). pH değerleri deney boyunca 6,90 değerinde sabit kaldı. Örnekler bulanık görünümde idi.

Tablo 6. 27.2.1990 Tarihli Atıksuyun Biyokimyasal Arıtım Sonuçları

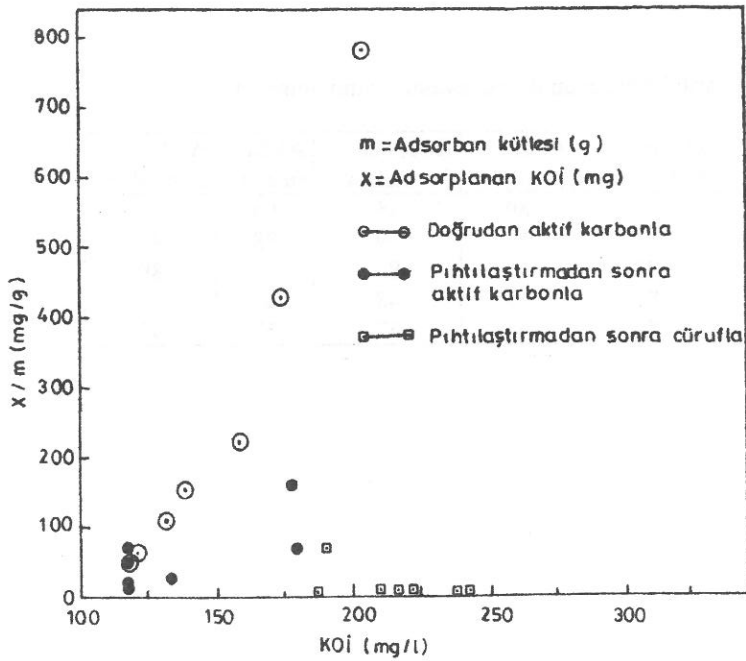
Örnek Numarası	KOİ (mg/l)	KOİ'nda % Azalma	BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	BOİ <sub>5</sub> 'nda % Azalma	AKM (mg/l)	AKM'de % Azalma
1	65	79	24	35	26	63
2	84	72	26	30	32	55
3	71	77	27	27	21	70
4	71	77	20	46	11	84
5	61	80	22	41	16	77
Ortalama	70	77	24	35	21	70

Tablo 7. 12-13.3.1990 Tarihli Atıksuyun Biyokimyasal Arıtım Sonuçları

Örnek Numarası	KOİ (mg/l)	KOİ'nda % Azalma	BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	BOİ <sub>5</sub> 'nda % Azalma	AKM (mg/l)	AKM'de % Azalma
1	538	68	80	45	248	64
2	278	84	59	59	88	87
3	160	91	25	83	74	89
4	327	81	76	48	-	-
5	190	89	63	57	62	91

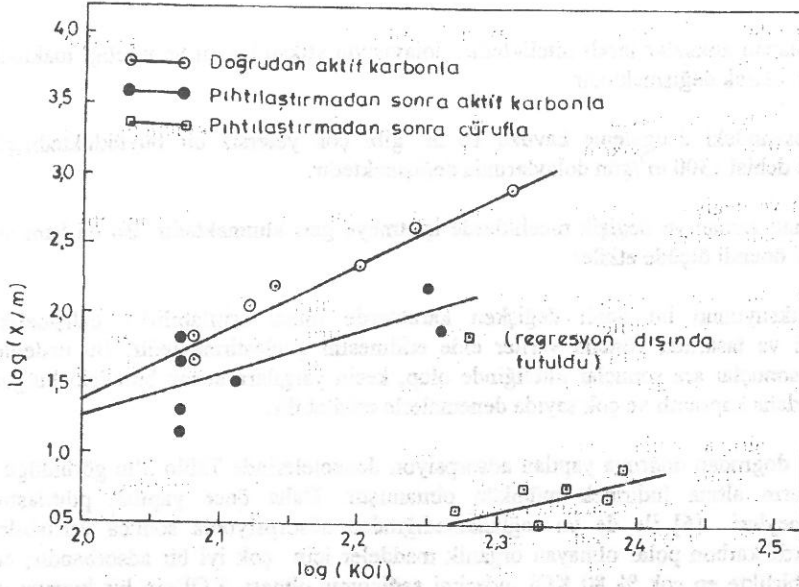


Şekil 2. KOİ'ye karşı (KOİ)/(x/m) grafikleri.



Şekil 3. KOİ'ye karşı (x/m) grafikleri





Şekil 4. Log (KOİ)'ye karşı log (x/m) grafikleri.

KOİ değerleri sınırn oldukça üstünde olduğundan Tablo 7'deki 3, 4 ve 5 numaralı arıtılmış örnekler, pH'larında değişiklik yapılmadan, karıştırılıp bunlara  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ve kireçle pıhtılaştırma-yumaklaştırma standart yöntemi uygulandı[16]. Durultma işlemi sonucu sular çok berraktı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Biyokimyasal Arıtmadan Sonra Alüminyum Sülfat ve Kireçle Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma Deneyleri Bulguları

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Dozu (mg/l)	CaO Dozu (mg/l)	pH	KOİ (mg/l)	KOİ'de Toplam % Azalma
100	50	7,00	25	99
200	50	7,00	30	98
500	70	5,00	46	97
1000	100	5,50	29	98
1500	150	5,00	38	98
2000	300	5,70	23	99

#### IV. BULGULARIN TARTIŞILMASI

Tablo 2'de verilmiş olan ham atıksu özellikleri incelendiğinde son derece değişken karakterde bir atıksuyla çalışıldığı anlaşılabilir. 27.2.1990 tarihli örnek iki saatlik kompozit olduğundan o kısa zaman aralığındaki istisnai bir durumu gösterebilir. Ancak 1-2.2.1990 ve 12-13.3.1990 tarihli 24 saatlik kompozit iki örnek de çok farklı karakterler taşımaktadır.; örneğin birinin KOİ değeri diğerinin üç katına yakındır. Bu değişkenliğin nedenleri şunlar olabilir:

1) İşletmede iki kağıt makinası vardır ve bunlardan bazen biri bazen de ikisi birden çalışmaktadır. Kağıt makinelerinden birinde temizlik kağıdı, diğerinde baskı kağıdı üretilmektedir ve bu iki

makineden kaynaklanan atıksular farklı niteliktedir; dolayısıyla atıksu hacmi ve niteliği makinelerin çalışmalarına bağlı olarak değişmektedir.

2)Atıksu arıtım tesisindeki dengeleme havuzu  $16 \text{ m}^3$  gibi çok yetersiz bir büyüklüktedir;çünkü atıksuyun ortalama debisi  $1300 \text{ m}^3/\text{gün}$  dolaylarında değişmektedir.

3)Arıtılmış su zaman zaman ve değişik niceliklerde işletmeye geri alınmaktadır. Bu da ham atıksu nicelik ve niteliğini önemli ölçüde etkiler.

Bu işletmenin atıksuyunun bu denli değişken karakterde oluşu arıtılabilirlik çalışmalarında değerlendirilmesini ve tasarıma yönelik veriler elde edilmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle bu çalışmada varılan sonuçlar ara sonuçlar niteliğinde olup, kesin yargılara ancak buradaki bulguların ışığında yapılacak daha kapsamlı ve çok sayıda denemelerle erişilebilir.

Toz aktif karbonla doğrudan doğruya yapılan adsorpsiyon denemelerinde Tablo 3'te görüldüğü gibi KOİ değerini sınırın altına indirmek mümkün olmamıştır. Daha önce yapılan pıhtılaştırma-yumaklaştırma deneyleri [6] ile de bu sağlanamadığından adsorpsiyonla sonuca varılabileceği düşünülmüştür. Aktif karbon polar olmayan organik maddeler için çok iyi bir adsorbandır; ancak burada süzme ile birlikte en çok % 80 KOİ giderimi sağlanmış olması, KOİ'nin bir kısmını polar organik maddelerin (şekerler vb.) oluşturduğunu düşündürmektedir. Sülfürler gibi bazı inorganik maddeler de bundan sorumlu olabilir.

Sıvı çözeltilerden adsorpsiyonla daha çok Langmuir tipi bir izoterm beklendiğinden Şekil 2'de KOİ'ye karşı  $(\text{KOİ})/(x/m)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. Noktaların tümü için geçerli bir doğru çizilemediğinden (küçük ve büyük derişimler için farklı eğimli doğrular çizilebilirse de nokta sayısı azdır.) Langmuir tipi bir izoterm elde edilemediği söylenebilir.

Şekil 1'deki izotermelerden hangisine yakın bir değişim olduğunu anlayabilmek için KOİ'ye karşı  $(x/m)$  değerleri Şekil 3'te grafiğe geçirilmiştir. S ya da C tipine benzer bir değişim gözlenmektedir. Adsorplananın adsorbanla çözelti arasında eşit dağılımı olduğu söylenebilirse de, KOİ'nin çok sayıda maddenin ortaklaşa bir etkisi olduğu düşünülürse saf maddeler için olduğu gibi düzgün değişimler elde edilememesi doğaldır.

Adsorpsiyon-süzme işlemi gerekli ölçüde KOİ giderimi sağlayamadığından, önce pıhtılaştırma-yumaklaştırma işlemi sonra adsorpsiyon-süzme işlemi uygulanmasının daha etkin olabileceği düşünülmüştür. Adsorban olarak yine önce aktif karbon kullanılmış; ancak çok ucuz ve tekstil atıksuyu için etkin bulunmuş olan cüruf da denenmiştir[14]. Tablo 4 ve 5'in birlikte incelenmesi aktif karbonla KOİ değerinin sınır olan  $100 \text{ mg/l}$ 'ye çok yaklaşmasına karşın altına inmediği, cürufun ise bu atıksuda pek etkin olmadığı anlaşılabilir. Şekil 2, 3 ve 4'te çizilen izotermelerde de düzgün değişimler gözlenmemektedir. Özellikle cüruf için noktaların dağınık oluşu cürufun yalnızca bir adsorban olarak değil çözünen bileşenler (NaO, CaO gibi) içermesi nedeniyle aynı zamanda pıhtılaştırıcı olarak da davranmasıyla açıklanabilir.

Aynı tarihli ham atıksuyla doğrudan ve pıhtılaştırmadan sonra yapılan adsorpsiyon işlemlerinin bulguları (bkz. Tablo 3 ve 4) karşılaştırıldığında adsorpsiyondan önce pıhtılaştırma işleminin uygulanmasının getireceği maliyetin yanında önemli bir katkı sağlamadığı anlaşılabilir.

Tablo 6'da verilmiş olan biyokimyasal arıtım bulguları, KOİ başta olmak üzere Tablo 2'de verilmiş olan tüm parametrelerin sınırların altında olduğunu göstermektedir. Ancak bu önceki deneylerde çalışılan ham atıksudan daha temiz bir atıksuyla elde edilmiş bir sonuçtur. Çok daha kirli bir suyla aynı sonuçlar elde edilemeyebilir. Nitekim Tablo 7'dekine benzer bir deneyin sonuçları incelendiğinde KOİ'nin sınırın bir hayli üstünde olduğu görülmektedir. Çünkü diğer koşullar aynı olsa da ham atıksu çok daha kirli karakterdedir. KOİ'de önceki deneyden daha yüksek % arıtmalar sağlansa da ham atıksuyun KOİ'si çok yüksek olunca arıtılmış suyun KOİ değeri sınırın üstünde kalmaktadır.

Zaman zaman başvuru olan havalandırma tankına toz aktif karbon atılması arıtım verimini oldukça artırmışsa da hedefe erişmek için yeterli olmamıştır.

Toz aktif karbon takviyeli biyokimyasal arıtmadan alınan Tablo 7'deki 3, 4 ve 5 nolu örneklerin karışımına uygulanan pıhtılaştırma-yumaklaştırma işlemleri bulgularının incelenmesiyle (Tablo 8) 100mg  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ve 50 mg/l CaO gibi düşük kimyasal madde dozları için bile KOİ değerinin 25mg/l'nin (BOİ<sub>5</sub> değeri doğal olarak daha düşük) altına düştüğü anlaşılabılır. Böylece çok kirli bir suyla bile sınırların çok altında özellikte arıtılmış su elde edilebilmiştir.

## V. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atıksuyu ile çalışılmış olan işletmede bulunan atıksu arıtım tesisinin dayandığı pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemi ile parametrelerin derişim temeline dayalı sınırların altına düşürülemeyeceği anlaşılmış bulunmaktadır. Ancak, birim üretim başına yükler (örneğin, bir ton kağıt üretimi başına kg olarak KOİ yükü) cinsinden parametre sınır değerleri aşılmamaktadır[1, 6]. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde her iki türden sınır değerinin de sağlanması gerekli görülmüştür; ancak özellikle birim üretim başına daha az su kullanan ve kısmen de olsa arıtılmış suyu yeniden kullanan işletmelerde derişim temeline dayalı sınırların sağlanması daha güç görünmektedir. SKKY'deki sınır değerlerin eski teknolojilere göre belirlendiği görüşündeyiz; bu nedenle yeni teknolojiler göz önüne alınarak değişiklik yapılması uygun olabilir. Bir başka alternatif de sınır değerlerden birinin (derişim ya da yük temellerine göre) sağlanmasının yeterli olabileceğinin kabul edilmesi olabilir ki bu daha gerçekçi görünmektedir.

Mevcut arıtım tesisinde adsorpsiyon-süzme temeline dayalı değişiklikler kolayca yapılabilir; ancak yapılan denemelerin ışığında derişim temeline dayalı sınırların bu yolla da sağlanamayacağı anlaşılmıştır. Yöntem de oldukça pahalıdır; çünkü kullanımı düşünülen toz aktif karbon pahalı olup rejenere edilmesi de söz konusu değildir.

Arıtım tesisinde önemli değişiklikler gerektirse de en uygun seçenek temel olarak biyokimyasal arıtımın seçilmesidir. Burada aktif çamur yöntemi önerilmektedir. Her şeyden önce gerekli hacmi çok iyi hesaplanmış bir dengeleme havuzu yapılması zorunludur. Aksi taktirde hiç bir arıtım yöntemi sağlıklı ve kararlı çalıştırılmaz. Dengeleme havuzu hacmi 1000 m<sup>3</sup> dolayında olabilir. Bu çok büyük maliyet getirmekle birlikte zorunludur.

Aktif çamurla arıtım tesisi sonunda, gerektiğinde (çok kirli ham atıksu girişleri olduğunda ya da ünite çeşitli nedenlerle etkin şekilde çalıştırılmadığında) devreye sokulacak bir pıhtılaştırma-yumaklaştırma birimi de bulunmalıdır. Bu birimde alüminyum sülfat ve kireç kullanılması tavsiye edilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bir kağıt fabrikası atıksuyunun karakterize edilmesi ve pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi konulu çalışma ve onun devamı niteliğinde olan bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde değerli katkıları ve gösterdikleri kolaylıklar nedeniyle atıksuyu ile çalışılan işletmenin ilgililerine teşekkür ederiz.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AKM	Askıda katı madde (mg/l)
BOD <sub>5</sub>	Five days biochemical oxygen demand (mg/l)
BOİ <sub>5</sub>	Beş günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)
C	Şekil 1'de izoterm tipi
COD	Chemical oxygen demand (mg/l)
ÇKMH	Çökebilir katı madde hacmi (ml/l)
H	Şekil 1'de izoterm tipi

KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)
L	Şekil 1'de izoterm tipi
l	Litre
m	Adsorban kütlesi (g)
N	Azot derişimi (mg/l)
P	Fosfor derişimi (mg/l)
pH	Hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
S	Şekil 1'de izoterm tipi
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SÜKS	Su Ürünleri Kanunu Sirküleri
x	Adsorplanan kütlesi (mg/l)

## KAYNAKLAR

- [1] Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı: 19919, 13-73, 4 Eylül 1988.
- [2] Resmi Gazete, Su Ürünleri Avcılığını Düzenleyen 1991-1992 Av Dönemine Ait 25 Numaralı Sirküleri, Sayı: 20800, 10-33, 28 Şubat 1991.
- [3] Billings, R.M., De Haas, G.G., Pollution Control in the Pulp and Paper Industry, *Chapter 18, Industrial Pollution Control Handbook* (Ed. Lund, H.F.), McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.
- [4] Uyan, N., *Bozüyük Yöresindeki Fabrikaların Atıksularının Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Arıtım Olanaklarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 sayfa, 1989.
- [5] Özdemir, Y., *Bir Kağıt Fabrikası Endüstriyel Atıksuyunun Arıtılabilirliğinin deneysel Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 107 sayfa, 1990.
- [6] Uyan, N., Özdemir, Y., Yıldırım, M.E., "Bir kağıt Fabrikası Atıksuyunun Karakterize Edilmesi ve Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", *Anadolu Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, C VIII, S:2, s 75-95, 1992.
- [7] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 371 pp., 1967.
- [8] Muslu, Y., *Su Temini ve Çevre Sağlığı*, Cilt III, İstanbul Teknik Üniversitesi, Matbaası, Gümüşsuyu, 792 sayfa, 1985.
- [9] Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Numune Alma ve Analiz Metodları Teblięi, Sayı 20748, 2-20, 7 Ocak 1991.
- [10] Türk Standartları Enstitüsü, TS 2789, Suyun Analiz Metodları-Kimyasal Oksijen Gereksinimi Miktarının Tayini, 3 sayfa, Nisan 1977.
- [11] Türk Standartları Enstitüsü, TS 4957, Suyun Analiz Metodları -n Gün Sonra Biyokimyasal Oksijen İhtiyacının (BOI<sub>n</sub>) Tayini-Seyrelme ve Aşılama Metodu, 7 sayfa, Kasım 1986.
- [12] APHA, AWWA, WPCF, *Standart Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 16 th Ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1268 pp, 1985.
- [13] Selek, A., *Eskişehir Evsel ve Endüstriyel Atıksularının Aktif Çamur Yöntemi ile Birlikte Arıtılabilirliği*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 172 sayfa, 1988.
- [14] Doęan, A., *Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 sayfa, 1989.
- [15] Özdamar, T., Çalımlı, A., Saraç, Y., Şenelt, A., Yıldırım, E., Berber, R., Yeniova, H., ve Erol, M., *Birim İşlemler Laboratuvar Notu*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 174 sayfa, 1978.
- [16] Türk Standartları Enstitüsü, TS 3660, Suyun Analiz Metodları Flokülasyon-Koagülasyon Deneyi, 7 sayfa, Eylül 1981.