

Aritma çamuru miktarının azaltılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan ön işlemler

Ayşe FİLİBELİ*, Gülbin ERDEN KAYNAK

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

Özet

Atıksu arıtma tesislerinde, arıtma işlemleri sonucunda oluşan arıtma çamurlarının anaerobik yöntemlerle stabilizasyonu; atık bünyesindeki organik madde içeriği ve patojen mikroorganizma konsantrasyonunun azaltılması amacıyla günümüzde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Anaerobik çürüme uygulamasının derecesine bağlı olarak çok faydalı bir son ürün olan ve temiz enerji kaynağı olarak nitelenen biyogaz eldesi mümkün olmaktadır. Anaerobik çürüme prosesinin oldukça yavaş bir süreç olması ve çürüme sonrasında organik maddelerin tümüyle parçalanamaması nedeniyle tam stabilizasyonun sağlanamaması ve elde edilen biyogaz miktarının az olması araştırmacıları anaerobik çürümeyi hızlandıracak ve stabilizasyon derecesini artırmayı sağlayacak yeni yöntemler geliştirmeye yöneltmiş ve çamur ön arıtımı amacıyla kullanılan bir yöntem olarak çamur dezentegrasyonu geliştirilmiştir. Dezentegrasyon işleminde, çamura uygulanan gerilmeler sayesinde çamur flok yapısı bozulmakta, mikroorganizma hücre duvarları parçalanmakta, hücre içeriğindeki organik çamur bileşenleri sıvı faza geçmektedir. Dezentegrasyon sonucunda, çamur katılarının organik madde içeriği en aza inmekte, dolayısıyla daha düşük miktarda ve daha stabil bir çamur eldesi mümkün olmaktadır. Organik maddenin yüksek derecede parçalanması klasik anaerobik çürüme işlemine göre daha fazla biyogaz üretimine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada anaerobik arıtma öncesinde çamura bir ön arıtma işlemi olarak uygulanan dezentegrasyon işleminin mekanizması ve amaçları özetlendikten sonra dezentegrasyon yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çamur, anaerobik çürüme, dezentegrasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayşe FİLİBELİ. ayse.filibeli@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 17.
Makale metni 08.09.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 15.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Pre-treatment processes applied to decrease quantity and to improve dewatering properties of treatment plant sludge

Extended abstract

The main by-product of municipal wastewater treatment of waste activated sludge (WAS) has been increasing worldwide as a result of an increase in the amount of wastewater being treated. Treatment and disposal of excess sludge in a biological wastewater treatment system has enormously high cost which has been estimated to be 50–60% of the total expense of wastewater treatment plant (Egemen et al., 2001). Anaerobic digestion is a common process for stabilization of treatment plant sludges. Compared with other processes, its advantages are less energy required, a better stabilized product, and usable gas. Anaerobic digestion process is achieved through several stages: hydrolysis, acidogenesis, methanogenesis. For waste activated sludge degradation, the rate-limiting stage is the hydrolysis. Biogas considered as the clean energy source is produced in the anaerobic digestion process depending on the stabilization degree. Anaerobic digestion is a slow process, which results in a long residence time and the requirement of a large tank volume. In order to improve hydrolysis and anaerobic digestion performance disintegration was developed as the pre-treatment process of sludge to accelerate the anaerobic digestion and to increase degree of stabilization (Bougrier et al., 2005). Disintegration process results in an improvement of velocity and degree of degradation. To increase of stabilization degree of sludge with disintegration process provides less sludge production, more stable sludge and more biogas production comparing the classical anaerobic digestion. Sewage sludge disintegration can be defined as the destruction of sludge by external forces. The forces can be of physical, chemical or biological nature. As a result of the disintegration process is numerous changes of sludge properties (Müller et al., 2004). Disintegration cause disruption of microbial cells in the sludge, thereby destroying the cell walls (Vranitzky et al., 2005). The destruction of floc structure and disruption of cells results in the release of organic sludge components into the liquid phase. These components exist in a dissolved phase, e.g. components of intracellular water, or can be liquefied. Particle size or colloidal

components may still be present within the solution because they cannot be separated from the liquid phase. Their minute particle size and only a slight difference in density of particle and surrounding water are the cause. But components are easily biodegradable on the other hand. Since they are already liquefied or offer a large surface in comparison their volume, the hydrolyzing process is simple. Released carbon compounds after disintegration are easily accessible and can be digested much faster in later biological process than sludge in a particular phase. The results are shorter degradation times and higher degrees of degradation during the aerobic and anaerobic stabilization. Besides, these compounds can further be used for carbon limited process steps within the wastewater treatment such as denitrification or the biologically enhanced phosphorus elimination. After disintegration, the liquid phase has to be cleaned from the released nitrogen and phosphorus compounds before leaving the treatment plant. If this happens by returning the water into the WAS-process, additional capacities have to be taken into account. Disintegration within the sludge pre-treatment has advantages in combination with selective recycling processes due to the increased nitrogen and phosphorus concentrations (Müller et al., 2004).

In recent years, for the purpose of waste activated sludge (WAS) minimization and more biogas production than classical anaerobic digestion, several disintegration methods have been investigated. The methods can be classified as following topics;

- Chemical disintegration (Ozone treatment, Alkaline treatment, Fenton process etc.)
- Mechanical disintegration (Stirred ball-mill, High-pressure homogenizer, Ultrasonic Homogenizers, Lysatcentrifuge, Jet Smash Technique, The High Performance Pulse Technique etc.)
- Thermal disintegration
- Biological disintegration (High temperature sludge stabilization with thermophilic bacteria, Enzymatic lysis)

In this study, the mechanisms and objectives of disintegration process was summarized and then disintegration methods were evaluated.

Keywords: Sludge, anaerobic digestion, disintegration.

Giriş

Aritma işlemleri sonucunda oluşan çamurun biyolojik arıtma sistemlerinde arıtımı ve bertaraf edilmesi yaklaşık olarak toplam atıksu arıtma maliyetinin yarısını oluşturmaktadır (Yasui ve Shibata, 1994). Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin minimize edilmesi ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Anaerobik çürüme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Bu proses moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik çürüme işlemi; hidroliz, fermentasyon ve metanlaşma olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır ve anaerobik çürüme işleminde organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak son adımda CO₂ ve CH₄'e dönüşmektedir (Filibeli, 1998). Anaerobik çürüme işleminin en önemli avantajı çamurun stabilize edilerek organik madde içeriğinin azaltılması ve biyokatı adı verilen çevreye zararsız ve kolaylıkla susuzlaştırılabilen bir maddeye dönüştürülmesidir. Anaerobik çürüme işleminin diğer bir avantajı ise anaerobik çürümenin son ürünü olan biyogazın bünyesindeki metanın enerji elde etmek amacıyla kullanılabilmesidir. Anaerobik çürüme işleminde hidroliz aşaması çamurun tipine bağlı olarak organik maddenin parçalanma hızını belirleyen aşama olup; bu aşama literatürde "hız sınırlayıcı adım (rate-limiting step)" olarak tanımlanmaktadır (Eastman ve Ferguson, 1981). Tipik bir anaerobik çürüme işleminde reaktörde alıkonma süresi 20 gün ya da daha fazla olmaktadır ve organik maddelerin parçalanma derecesi %25 ile %60 arasında değişmektedir (Nickel vd., 1999). Yukarıda bahsedilen bu durum dikkate alındığında klasik anaerobik çürüme işleminin dezavantajı; biyolojik çamurun hidrolizi için uzun bir süreç gerekmesi, dolayısıyla büyük çürütücü tank hacimlerine ihtiyaç duyulması ve organik maddenin yüksek derecede parçalanmasının sağlanamamasıdır.

Anaerobik çürüme öncesinde ön arıtma olarak dezentegrasyon işlemi uygulandığında; anaerobik çürüme prosesinde hız sınırlayıcı aşama olarak ifade edilen hidroliz reaksiyonu hızlandırılmakta; dolayısıyla anaerobik çürüme tankındaki

bekleme süresi ve çürütücü tank hacmi gereksinimi azalmaktadır.

Dezentegrasyon prosesi

Aritma çamuru dezentegrasyonu, dış gerilmeler uygulanarak arıtma çamuru yapısının deforme edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik kuvvetler uygulanarak dezentegrasyon gerçekleştirilebilmektedir. Dezentegrasyon işlemi çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir (Müller vd., 2004). Bu işlem uygulandığında, çamur flok yapısı bozulmakta ve mikrobiyal hücre duvarları tahrip edilmektedir. Hücre duvarının parçalanması ile hücre duvarı tarafından korunan maddeler sıvı faza geçmekte, çözünür forma dönüşmektedir (Vranitzky vd., 2005).

Dezentegrasyon işlemi, çamur çürüme işlemi ile karıştırılmakla birlikte, mekanizması itibariyle sadece organik maddenin indirgenmesi işlemi kapsayan çürüme işleminden oldukça farklı ve daha ileri bir arıtma tekniğidir.

Dezentegrasyon süresince çamura uygulanan kuvvetlerin etkisiyle çamurdaki partikül boyutunda önemli ve ani bir düşüş meydana gelmektedir. Partikül boyutundaki bu değişimin başlıca nedeni çamur içindeki flok yapının bozulmasıdır. Dezentegrasyon mekanizmasının diğer bir aşaması olan hücre parçalanmasının partikül boyutu üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. Çünkü dezentegrasyon nedeniyle parçalanmış hücre duvarı boyutu ile parçalanmamış hücre boyutları arasındaki partikül boyutu farkı, partikül boyutu analizörü ile tanımlanamayacak kadar küçüktür. Partikül boyutundaki azalma genellikle partikül hacmindeki azalma ile ilişkili olarak artan yüzey alanı sebebiyle çamur içindeki katıların daha kolay hidroliz olmasını sağlamaktadır (Müller vd., 2004).

Etkin bir dezentegrasyon sonucunda çamur bünyesindeki organik maddelerin büyük bir kısmı sıvı faza geçmekte, sıvı faza geçemeyen katı çamur partikülleri ise büyük oranda inorganik maddeleri içermekte ve bu sebeple dezentegrasyon uygulanmış arıtma çamurları

susuzlaştırma sonrasında daha yüksek katı madde içeriklerine ulaşmaktadırlar (Müller, 2003).

Dezentegrasyon sonrasında sıvı faz, hücre içi bileşenleri olan aminoasit, nükleik asit ve yağ asitleri gibi çözülmüş organik bileşikler ve çözünebilen formdaki diğer organik bileşenleri içermektedir. Sıvı faz karbon, azot ve fosfor bileşikleri açısından oldukça zengindir. Karbon bileşikler daha sonraki biyolojik proseslerde kolaylıkla parçalanabildiklerinden bu bileşikler atıksu arıtımında denitrifikasyon veya ileri biyolojik fosfor giderimi proseslerinde karbon kaynağı olarak kullanılabilir (Müller vd., 2004; Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005). Dezentegre edilen çamurların anaerobik çürümesi, organik maddenin ileri derecede parçalanması sebebiyle yüksek dereceli bir stabilizasyona imkan sağlamakta ve bu şekilde atık çamur miktarı klasik anaerobik çürüme işlemi ile karşılaştırıldığında % 30 - 40 oranında azaltılabilmektedir. Diğer yandan, dezentegrasyon tekniği olarak oksidasyon prosesleri kullanıldığında, katı fazda bulunan hücre parçaları (biyokatırlar) anaerobik çürüme sırasında kalıcı KOİ (zor parçalanmış organik yapılar)'nin oksitlenerek BOİ'ye dönüşümünde iyi bir besin kaynağı olabilmektedir. Kalıcı KOİ'nin BOİ'ye dönüşmesi anaerobik çürüme işleminde daha çok biyogaz üretimine dolayısıyla daha fazla enerji elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005).

Dezentegrasyon işlemi ile köpük problemi olan ve/veya şişkin çamurlarda iplikli yapıyı parçalamak (bozmak) mümkün olmakta ve dolayısıyla çamurun çökelebilen özellikleri geliştirilmektedir. Dezentegrasyon işlemi ile çamur yapısında meydana gelen değişimlerden biri de çamurun viskozitesinin azalmasıdır. Çamurun viskozitesindeki azalma çamurun karıştırma ve pompaj işlemlerinin kolaylaştırılması açısından oldukça önemlidir (<http://www.jomueller.de/english/indexengl.html>, 2005).

Son yıllarda çamurun ileri derecede stabilizasyonuna, dolayısıyla atık çamur miktarının en aza indirilmesi ve daha fazla biyogaz üretiminin sağlanmasına yönelik olarak pek çok dezenteg-

rasyon metodu araştırılmaktadır. Dezentegrasyon metotlarını kimyasal, mekanik, termal ve biyolojik metotlar olmak üzere dört ana başlık altında toplamak mümkündür.

Çamurun dezentegrasyon işlemi sonrasında indirgenbilirlik özelliğini değerlendirmek amacıyla dezentegrasyon derecesi (DD) parametresi kullanılmaktadır. Bu parametre Bağın (1) kullanılarak % olarak hesaplanmaktadır.

$$DD = [(KOİ_1 - KOİ_2) / (KOİ_3 - KOİ_2)] \cdot 100 \quad (1)$$

Burada;

KOİ₁: dezentegrasyon sonrasında çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonu,

KOİ₂: ham çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonu,

KOİ₃: kimyasal dezentegrasyon sonrasında çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonu, olarak tanımlanmaktadır.

Kimyasal dezentegrasyon NaOH ilavesi sonrasında çamurun 10 dakika süreyle 90 °C'de işlem görmesidir. Çamur sıvısı (centrate) ise çamurun 4 °C'de 20 dakika süre ile 15 000 dev/dk hızda santrifüjlenmesi ile elde edilmektedir (Müller, 2000a).

Kimyasal dezentegrasyon

Ozon arıtımı

Oksijenin allotropik formu olan ozon (O₃) oksijenin elektriksel güçle ateşlenmesiyle oluşan kararsız bir gazdır. Ozon yüksek yoğunluklarda mavi renge ve yüksek oksitleme kapasitesine sahip oldukça toksik bir maddedir. Yüksek voltaj altında yaratılan elektriksel alan, serbest halde bulunan elektronların kinetik enerjisini artırır ve birbiri ardına gelen çarpışmalar yaratarak oksijenin parçalanmasına ve ozon moleküllerinin oluşmasına neden olur. Ozon molekülleri sadece kısmen kararlıdır ve katalizörlerin ve oksitlenen substratların yokluğunda birkaç gün içerisinde oksijene dönüşmektedir (Gottschalk vd., 2000).

Ozon oksidasyonu, doğrudan ozon reaksiyonları ile ve dolaylı olarak OH radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerin reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Pratikte doğrudan ve dolaylı oksidasyon

reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi bazı faktörlere bağlı olarak bir çeşit reaksiyon daha baskın olarak gerçekleşmektedir. ·OH radikallerinin ozon oksidasyonundaki rolünün belirlenmesine yönelik olarak Rc değeri kullanılmaktadır. Bu değer ozonun ·OH radikallerine oranı olarak ifade edilmektedir.

Bakteriler genel olarak polisakaritlerle çevrilmiş olan bir hücre duvarı, bir stoplazmik membran ve genetik bilgileri taşıyan kromozomu bulduran stoplazmadan oluşmaktadır. Hücre sıvısı nötral pH seviyelerinde olup; yüksek konsantrasyonda bikarbonat iyonları içermektedir. Bu koşullarda ozonun radikal hareketi hücre içerisinde inhibe edilmektedir. Diğer yandan, stoplazmik membran içeriğindeki çok sayıda proteinden dolayı ozon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için bir alan sağlamaktadır. Kalıntı ozon bu membranı geçtiğinde, stoplazma ve kromozom ozon reaksiyonları için tercih edilen alan olacağından ve nükleik asitler ozon tarafından parçalanarak ozon dezentegrasyonu gerçekleşmektedir. Bu mekanizma *Esheria coli* bakterisi üzerinde yapılan birçok çalışma sonucunda ifade edilmiştir. Ozon dezentegrasyonu ile deaktive olmuş biyokatılar biyolojik parçalanma için çok iyi bir besin kaynağı olmaktadır. Bu biyokatıların anaerobik çürümeye kullanılması çürüme verimini (daha fazla biyogaz eldesi, daha stabil çamur oluşumu) artırmaktadır (Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005).

Organik madde parçalanma oranı klasik anaerobik çürüme işleminde ortalama % 45 iken 0.06 g O₃/g katı madde ozon dozu kullanılarak yapılan dezentegrasyon ile ortalama % 65 olmakta, aynı zamanda biyogaz oluşumu da klasik sisteme oranla %30-40 artış göstermektedir (Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005).

Weemaes ve diğerleri (2000) yaptıkları bir çalışmada anaerobik çürüme öncesinde ön arıtma prosesi olarak 0,1 g O₃/g KOİ ozon dozu kullanmış ve bu uygulama sonrasında çözünabilir KOİ değeri ham çamura oranla % 29 ± 6 oranında artmıştır. Ham çamurun anaerobik çürütülmesi ile elde edilen metan üretim verimi %

33-41 iken ozonla ön arıtım sonrasında anaerobik çürütücüye verilen çamurların metan üretim verimi % 45-51 olarak belirlenmiştir.

Bazik ortamda çamur dezentegrasyonu

Bazik ortam koşulları, hidrolizin gelişmesine ve yağ, hidrokarbon ve proteinlerin alifatik asitler, polisakaritler ve aminoasitler gibi daha küçük ve çözünebilir maddelere dönüşümüne olanak sağlamaktadır (Everett, 1973). Bazik ön arıtma sistemlerinin kullanıldığı çalışmalarda NaOH'ın kirece göre daha yüksek bir çözünürlük verimine sahip olduğu belirlenmiştir (Rajan vd., 1989).

Atık aktif çamura uygulanan NaOH konsantrasyonu ve çamurun askıda katı madde yüzdesindeki artış çamurda çözünabilir KOİ değerinde artışa neden olmaktadır (Chang vd., 2002). Bilindiği gibi çözünabilir KOİ artışı çamurun dezentegrasyon derecesinin bir göstergesidir.

Bazik ortam koşullarında NaOH ile yapılan atık aktif çamurun çürütülmesinde, başlangıç hidroliz hızlarının yüksek olduğu, ancak ikinci hidroliz kademesinde NaOH'ın katı madde içeriğindeki KOİ'nin hidrolizinde çok etkili olmadığı saptanmıştır (Lin vd., 1995; Huang ve Wei-Shiang, 1995; Yoshio vd., 1997).

Ray ve arkadaşları (1990) farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak ön arıtılmış atık aktif çamur örneklerini farklı alıkonma süreleriyle işletilen tek kademeli yüksek hızlı anaerobik çürütücüye vererek 35 °C sıcaklıkta yürüttükleri çalışmada, NaOH ile ön arıtma işleminin bazik ortamda arıtmaya tabi tutulmayan çamura oranla organik madde indirgenmesini ortalama % 25-35, gaz üretimini ise ortalama % 29-112 aralığında artırdığını ifade etmişlerdir.

Fenton prosesi

Fenton prosesi, hidrojen peroksitin oksitleyici etkisi ve demir (II) tuzunun katalizörlüğünde gerçekleşen bir ileri oksidasyon prosesidir. Atıksu arıtımında kullanımı oldukça yaygın olan bu prosesin son yıllarda çamur arıtımı amacıyla kullanımı da gündeme gelmiştir. Bu prosesin kullanımı ile arıtma çamurlarının su verme özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir (Neyens

vd., 2003; Büyükkamacı, 2004; Dewil vd., 2005). Bunun yanı sıra laboratuvar ölçeğinde yapılan bir çalışmada fenton prosesi kentsel nitelikli bir arıtma çamuruna uygulanmış artan hidrojen peroksit dozuna bağlı olarak sıvı fazda KOİ, azot, fosfor değerlerinin arttığı, fenton prosesinin çamur dezentegrasyon derecesini artırdığı ve çamurun anaerobik çürümesi öncesinde bir ön arıtma işlemi olarak kullanıldığında stabilizasyonun derecesini artıracığı belirlenmiştir (Erden ve Filibeli, 2006).

Mekanik dezentegrasyon Karıştırıcı bilyeli değirmenler

Karıştırıcı bilyeli değirmenler, yaklaşık 1 m³ hacminde, içerisi tamamıyla öğütücü bilye ile dolu olan düşey veya yatay monte edilen silindirik veya konik bir değirmenden ve bu değirmen içine monte edilen bir karıştırıcıdan oluşmaktadır. Bilyeler genelde 0,2–0,3 mm çapındaki taş malzemedir. Karıştırıcı değirmen içerisinde rotasyon sağlamaktadır. Mikroorganizma dezentegrasyonu rotasyon sırasında bilyeler birbirine çarparken oluşan kayma ve basınç gerilmelerinin etkisiyle olmaktadır (Müller, 2000b).

Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi

Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi, çok kademeli bir yüksek basınç pompası ve bir homojenizasyon valfinden oluşmaktadır. Yüksek basınç pompası, 300 m/s hızındaki valf ile çamura güç uygulamakta ve çamur partikülleri içerisinde kavitasyon baloncukları oluşmaktadır. Bu baloncuklar sıcaklık ve basınç artışına neden olmakta ve çamur dezentegrasyonu için gerekli koşulları yaratmaktadır. Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesinde mikroorganizma dezentegrasyonu ani basınç salınımının yarattığı kavitasyon nedeniyle olmaktadır (Müller, 2000b). Bu proses ile anaerobik çürüme işleminde oluşan metan gazı miktarının %30 oranında artırılacağı ve mineralize çamur miktarının % 23 oranında azaltılabileceği deneysel olarak belirlenmiştir (Onyeche, 2003).

Ultrasonik homojenizasyon ünitesi

Ultrasonik homojenizasyon ünitesi, 20 ile 40 kHz aralığında yüksek voltaj sağlayan bir jeneratör, piezoelektrik materyal olarak kullanılan

ve elektriksel gücü mekanik güce çeviren bir seramik kristal ve gücü sıvıya transfer eden bir probtan oluşmaktadır. Ultrasonik işlem ile çamur flok yapısı bozulmakta ve çözünebilir karbonhidratlar ve organik maddeler açığa çıkmaktadır (King ve Forster., 1990, Thiem vd., 1997, Wang vd., 1999). Anaerobik çürüme işlemi öncesinde çamura ultrasonik arıtma işlemi uygulandığında hem mezofilik (Chiu vd., 1997) hem de termofilik koşullarda (Forster vd., 2000) yapılan anaerobik çürüme işleminde biyogaz oluşumu artmaktadır. Ultrasonik işlem sıvı fazda kabarcık oluşumuna sebep olmaktadır. Bu kabarcıklar belirli (kritik) bir büyüklüğe ulaştıklarında sönerek sıvı-gaz ara yüzeyinde bölgesel bir sıcaklık artışına ve yüksek basınca, sıvı fazda ise türbülansa ve kayma kuvvetlerine neden olmaktadır. Bu olağan dışı bölgesel koşullar radikal oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Bougrier vd., 2005).

Ultrasonik arıtma kullanılarak yapılan çamur dezentegrasyonunda etkili olan dört yol

1. hidromekanik kayma kuvvetleri,
2. ultrasonik radyasyon altında üretilen $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{N}$, $\cdot\text{O}$ radikallerinin oksitleyici etkisi,
3. çamur içinde yer alan hidrofobik maddelerin termal ayrışması,
4. ultrasonik çamur dezentegrasyonu süresince meydana gelen sıcaklık artışı

olarak verilmektedir (Wang vd., 2005).

Yukarıda verilen etkiler göz önüne alınarak ultrasonik arıtımı, radikallerin kullanıldığı kimyasal reaksiyonlar, piroliz, yanma ve kayma kuvvetlerinin oluşturduğu bir birleşim olarak ifade etmek mümkündür. Dezentegrasyonun gerçekleşmesinde ilk iki etki çok önemli rol oynamaktadır. Ultrasonik radikallerin etkisi incelendiğinde oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali miktarı diğer radikallere oranla çok daha fazla olduğundan dezentegrasyon işlemi büyük ölçüde $\cdot\text{OH}$ radikalinin oksitleyici etkisiyle gerçekleşmektedir (Wang vd., 2005). Ultrasonik arıtma sırasında sıcaklığın artması ile stoplazmik membrandaki yağ çözülerek membran üzerinde küçük delikler oluşturmaktadır. Hücre içi maddelerin bu deliklerden bırakılması ile dezentegrasyon gerçek-

leşmektedir. Ancak çamurda sıcaklık artış hızı oldukça düşüktür. Atık aktif çamur içerisinde hidrofobik madde miktarının az olması sebebiyle bu yolla gerçekleşen dezentegrasyon da ihmal edilebilecek düzeydedir. Sisteme verilen enerji, ultrasonik frekans ve giriş çamurunun özellikleri (pH, katı madde içeriği vb) ultrasonik arıtma mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerdir. Hücre dezentegrasyonu, sisteme verilen enerji miktarı ile orantılıdır (Lehne vd., 2001). Sisteme verilen enerji artırıldığında dezentegrasyonun derecesi de artmaktadır. Yüksek frekans uygulaması radikaller tarafından oksidasyon sağlarken, düşük frekanslar basınç dalgalarına benzer mekanik ve fiziksel bir etki yaratmaktadır (Gonze vd., 1999).

Zhang ve diğerlerinin (2006) yaptıkları çalışmada 30 dakika süreyle 0,5 W/mL güç ve 25 kHz frekansta uygulanan ultrasonik işlemin çamur floklarını % 30,1 oranında dezentegre ettiğini, katı madde kütlesini %23,9 oranında azalttığını ve çamurdaki canlı aktivitesini %95,5 oranında düşürdüğünü ifade etmiştir. Tiehm ve diğerleri, (2001) çamur dezentegrasyonu amacıyla 3.6 kW, 31 kHz şiddetindeki ultrasonik enerjiyi 64 saniye süreyle uygulamanın çamur içindeki organik maddeleri açığa çıkardığını ve anaerobik çürüme zamanını 22 günden 8 güne indirdiğini ifade etmişlerdir.

Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı

Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı, bir santrifüj yoğunlaştırıcı ve yoğun çamur deşarj noktasına yerleştirilen bir dezentegrasyon ünitesinden oluşmaktadır. Santrifüj eksenine entegre edilen özel parçalayıcılar olan *lysate halkaları* ile hücre dezentegrasyonu gerçekleşmektedir. Bu yolla çamurun öğütülmesi değil, hücre yapısının parçalanması sağlanmaktadır. Dezentegrasyon için ilave enerji gereksinimi az olmakta ancak buna bağlı olarak oldukça düşük dezentegrasyon derecelerine ulaşılmaktadır (Winter, 2002). M. Dohányos (2004) tam ölçekli bir lysate santrifüj yoğunlaştırıcı ile yaptığı çalışmada, dezentegrasyon düzeneği monte edilmiş olan santrifüj kullanımıyla özgül biyogaz üretiminin büyük ölçekli bir arıtma tesisinde % 7,5, orta ölçekli bir arıtma tesisinde ise % 26 oranında arttığını

ifade etmiştir. Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı kullanımıyla, gerekli enerji maliyeti, bertaraf maliyeti ve santrifüjün çalışma periyodu göz önünde bulundurulduğunda 100.000 tasarım nüfusuna sahip bir arıtma tesisi için 40.000 Euro/yıl tasarruf sağlayabilmektedir (Otte-Witte vd., 2000).

Mekanik jet tekniği

Mekanik jet tekniği, çözünmüş hava flotasyonu işlemine benzer şekilde çalışmaktadır. Bu yöntemde çamur 50×10^5 Pa (509858,1 kg/m²) ile basınçlandırılır ve ardından basıncın kaldırılmasını sağlayan bir ağızdan hızla (30–100 m/s) çıkarak bir plakaya çarpıp ve parçalanmaktadır (Müller, 2000b).

Yüksek performanslı elektrik akımı tekniği

Yüksek performanslı elektrik akımı tekniği, bir elektro-hidrolik teknik olup, bu işlemde çamura 10 milisaniyeden daha küçük periyotlarda megawatt aralığında elektrik akımı verilmekte ve bu akım katı ve sıvı ortamlarda şok dalgalar oluşturarak hücre dezentegrasyonu gerçekleşmektedir (Müller, 2000b).

Termal dezentegrasyon

Termal işlemde belirli bir katı madde içeriğine kadar kurutulmuş olan arıtma çamuru 130–175 °C sıcaklıkta hidrolize edilmektedir. 170 °C'de yapılan tam ölçekli bir çalışma, hidrolize edilmiş çamurun anaerobik çürütücüye verilmesi ile çamur çürüme derecesinin klasik çürüme işlemine göre %80 oranında arttığını göstermiştir (Kepp ve Solheim, 2001). Termal işlemde çamura verilen enerji genellikle bir ısı değiştirici tarafından veya çamura buhar uygulamasıyla temin edilmektedir. Arıtma tesisinde üretilmiş olan ısı bu amaçla kullanıldığında enerji maliyeti önemli ölçüde düşmektedir (Müller, 2000b). Cambi ve Krepro prosesleri çamurun termal dezentegrasyonu amacıyla kullanılan patentli proseslerdir. Arıtma çamurunun termal dezentegrasyonu sonucunda anaerobik çürümesi ile stabilizasyon derecesinin artmasının yanı sıra çamurun su verme özelliklerini geliştirmesi ve çamurun köpük oluşturma eğilimini azaltması gibi avantajları bulunmaktadır (Barjenbruch ve Kopplow, 2003).

Biyolojik dezentegrasyon Termofilik bakterilerin kullanımıyla gerçekleştirilen yüksek sıcaklıkta çamur stabilizasyonu

Ototermal termofilik aerobik çürüme işlemi (ATAD) bir biyolojik stabilizasyon yöntemidir ve Jewell tarafından bu şekilde isimlendirilmiştir (Jewell ve Kabrick, 1978). Kentsel arıtma çamurlarının ve konsantre organik atıkların stabilizasyonu ve dezenfeksiyonu için kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonda organik madde içeren atıklar havalandırıldıklarında metabolik oksidasyon sırasında çevreye ısı verilmektedir. Sistemde mevcut olan termofilik bakterilerin yüksek reaksiyon hızları biyolojik olarak indirgenebilir konsantre organik atıkların indirgenmesini kolaylaştırmaktadır. Sistem, ilave bir ısı temini olmaksızın 35–70°C arasındaki termofilik sıcaklıklarda işletilen, tek veya çok kademeli aerobik çürütücülerden oluşmaktadır. Organik madde içeriği yüksek olan arıtma çamurları, çeşitli endüstriyel atıklar ve hayvansal atıklar; tam karışım, ısı kayıpları önlenecek şekilde iyi izole edilmiş ve biyokimyasal oksidasyon için yeterli miktarda hava sağlanan bir reaktörde aerobik olarak çürütüldüklerinde, biyolojik indirgenebilir katıların oksidasyonu sırasında açığa çıkan ısı, sistem sıcaklığını termofilik seviyelere çıkarmak için yeterli olmaktadır. Sistemdeki yüksek işletme sıcaklıklarına bağlı olarak organik madde indirgenmesinin yanısıra, atığın içerdiği patojenik organizmalar da giderilerek tam bir dezenfeksiyon sağlanmaktadır. Sistemin diğer avantajları ise yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızlarındaki artışa bağlı olarak reaktör hacmi ve maliyetin düşük olması, biyokatı beslemesi için bir ön arıtma gerekmemesi, sistemin işletim kolaylığı ve enerji gereksinimlerinin diğer aerobik arıtma sistemlerine göre az olması (≤ 7 kWh/kg KM) şeklinde sıralanabilmektedir (Kelly, 1999; AbuOrf vd., 2001; Kelly ve Donal, 2003).

ATAD prosesinin dezavantajları ise, oksijen gereksiniminden kaynaklanan yüksek maliyet, köpük oluşumu, koku oluşumu, çamurdaki düşük çökebilme özellikleri nedeniyle susuzlaştırma işleminde şartlandırıcı madde gereksinimindeki artış olarak verilmektedir (Lapara ve Alleman, 1998).

Enzim kullanımı

Organik maddelerin yapısında bulunan proteinler ve polimerik karbonhidratlar hücreler tarafından doğrudan bünyelerine alınmamaktadır. Bu nedenle mikroorganizmalar, büyük molekül yapılarını kırmak; şekerler, aminoasitler ve yağ asitleri gibi daha küçük molekül yapılarına çözmek amacıyla selülaz, proteaz ve lipaz gibi hidroliz enzimleri salgılamaktadır. Enzimatik dezentegrasyon işleminde hücre duvarı bileşenleri enzimlerin katalizörlüğünde parçalanmaktadır. Bu işlem ortam sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşebildiği gibi dışarıdan enzim ilavesi de yapılabilmektedir. Enzimlerin hücre içi sıvısına uygulanabilmesi ile, bu işlemin mekanik dezentegrasyon işlemi ile birlikte kullanıldığında dezentegrasyon derecesini artırmaktadır (Goel vd., 1998; Lai vd., 2001). Enzim kullanımı, hücre dezentegrasyonunda çok etkili bir yöntem olmakla birlikte pahalı ve yeterli araştırmanın yapılmadığı bir işlemdir. Bu konuda yapılan çalışmalardan birinde polimerik maddelerin bakteriyel hidrolizinin aktif çamurun çözünme yeteneğine etkisi araştırılmış ve bu ön arıtma uygulamasıyla katı kısımdaki uçucu katı madde miktarının düşerken çözünmüş KOİ değerinin arttığı belirlenmiştir (Del Borghi vd., 1999).

Sonuçlar ve öneriler

Arıtma çamuru miktarının kaynağında azaltılması ve bunun yanında anaerobik çürüme verimindeki artışa bağlı olarak metan gazı miktarında artış ile daha fazla enerji sağlanması ve çevreye zarar vermeyen kokusuz, stabil bir çamur oluşumu gibi avantajlar göz önüne alındığında çamur dezentegrasyon işlemlerinin arıtma tesislerinde gün geçtikçe yaygın bir kullanım alanına sahip olacağı düşünülmektedir. Dezentegrasyon işleminin uygulanabilirliğinde en önemli hususlar ilk yatırım maliyeti, enerji tüketimine ve kimyasal madde tüketimine bağlı olarak oluşan işletme maliyeti ve sistemin verimidir. Dezentegrasyon yöntemleri, enerji gereksimleri açısından karşılaştırıldığında, mekanik yöntemler olan lysate santrifüj yoğunlaştırıcı ve karıştırıcı bilyeli değirmenlerin en az enerji gerektiren sistemler olduğu; ultrasonik homojenizasyon ünitesinin ise en çok enerji gerektiren sistemler olduğu belirtilmektedir. Buna karşılık, lysate sant-

rifüj yoğunlaştırıcısının en düşük dezentegrasyon verimine sahip olduğu ifade edilmektedir (Müller, 2000b). Karıştırıcı bilyeli değirmenler ve ozon arıtımı nispeten düşük enerji gereksinimi ile yüksek dezentegrasyon derecesine ulaşabilmektedir. Dezentegrasyon yöntemleri, anaerobik çürütücüdeki bir işletme parametresi olan köpük oluşumu açısından karşılaştırıldığında, termal dezentegrasyonun biyolojik ve mekanik dezentegrasyon yöntemlerine oranla köpük önlemede daha etkili olduğu bilinmekte olup bu karşılaştırma kimyasal yöntemler açısından henüz ele alınmamıştır (Barjenbruch ve Kopplow, 2003).

Aritma çamurları için en uygun dezentegrasyon metodunun belirlenmesine yönelik olarak laboratuvar ölçeğinin yanı sıra gerçek bir tesiste işletmede karşılaşılabilecek sorunların belirlenmesi amacıyla tam ölçekli çalışmalar gerekmektedir.

Kaynaklar

- Abu-Orf, M.M., Griffin, P., Dentel, S.K., (2001). Chemical and physical pretreatment of ATAD biosolids for dewatering. *Water Science and Technology*, **44**, 10, 309-314.
- Barjenbruch, M., Kopplow, O., (2003). Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge, *Advances in Environmental Research*, **7**, 715-720.
- Bougrier, C., Carrère, H., Delgenes, J. P., (2005). Solubilisation of waste-activated sludge by Ultrasonic treatment, *Chemical Engineering Journal*, **106**, 163-169.
- Büyükkamacı, N. (2004). Biological sludge conditioning by Fenton's reagent, *Process Biochemistry*, **39**, 1503-1506.
- Chang C., Ying-Shih Ma, Lo, C., (2002). Application of oxidation-reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis, *Chemical Engineering Journal*, **90**, 273-281.
- Chiu, Y. C., Chang, C. N., Lin, J. G., (1997). Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, **36**, 11, 155 - 162.
- Del Borghi, A., Converti, A., Pallazi, E., Del Borghi, M., (1999). Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste, *Bioprocess Eng.*, **20**, 553-560.
- Dewil, R., Baeyen, J., Neyens, E., (2005). Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **B117**, 161-170.
- Dohányos, M., Zábranská, J., Kutil, J., Jeníček, P., (2004). Improvement of anaerobic digestion of sludge, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 89-96.
- Eastman, J.A., Ferguson, J.F., (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *JWPCF* **53**, 3, 352-366.
- Egemen, E., Corpening, J., Nirmalakhandan, N., (2001). Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation, *Water Science and Technology*, **44**, 2-3, 445-52.
- Erden K. G., Filibeli, A., (2006). Aritma çamuru dezentegrasyonu, İTÜ 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 7- 9 Haziran 2006, İstanbul.
- Everett, J. G., (1973). Recent developments in heat treatments, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **50**, 1, 73-75.
- Filibeli, A., (1998). Aritma çamurlarının işlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları No:225, ISBN 975-441-117-4.
- Forster, C. F., Fernandez, N., Chacin, E., (2000). The use of ultrasound to enhance the thermophilic digestion of waste activated sludge, *Environmental Technol.*, **21**, 357 - 362.
- Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T., (1998). Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor, *Water Research*, **32**, 7, 2081-2088.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y.; Boldo, P.; Bernis, A., (1999). Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity, *Chemical Engineering journal*, **73**, 93-100.
- Gottschalk, C., Libra, j. A., Saube, A., (2000). Ozonation of water and wastewater, Wiley-VCH, Weinheim.
- Huang, W. S., (1995). The solubility and digestion property of applying ultrasound and alkaline to waste activated sludge (WAS). Master Thesis, Graduate Institute of Environmental Science, Tunghai University, Taichung, Taiwan, ROC.
- Jewell W.J., Kabrick M., (1978). Autoheated aerobic thermophilic digestion with air aeration, 51st Annual Water Pollution Control federation Conference, Anaheim, California.
- Kelly G.H., (1999). Comparing North American biosolids treatment of thermophilic aerobic digestion, thermal-chemical and heat drying technologies, Proceeding of the 4 th. European Biosolids and Organic Residuals Conference, Wakefield, UK.
- Kelly, H.G., Donal S. M., (2003). Autothermal thermophilic aerobic digestion research applica-

- tion and operational experience, WEFTEC 2003 Workshop W104, Thermophilic Digestion, Los Angeles, CA., October 11, 2003.
- Kepp, U., Solheim, O. E., (2001). Meeting increased demands on sludge quality – experience with full scale plant for thermal disintegration, 9th World Congress Anaerobic Digestion 2001, September 2-6, 2001, Antwerpen, Belgium.
- King, R. O., Forster, C. F., (1990). Effects of sonication on activated sludge, *Enzyme Microb. Technol.*, **12**, 109–115.
- Lai, T.E., Nopharatana, A., Pullammanappallil, P.C., Clarke, W.P., (2001). Cellulolytic activity in leachate during leach-bed anaerobic digestion of municipal solid waste, *Biores. Technol.*, **80**, 205–210.
- Lapara, T. M., Alleman, J. E., (1998). Thermophilic aerobic biological wastewater treatment, *Water Research*, **33**, 4, 895-908.
- Lehne, G., Müller, A. J., Schwedes, J., (2001). Mechanical disintegration of sewage sludge, *Water Science & Technology* **43**, 1, 19-26.
- Lin, J. G., Chang, C. N., (1995). Solubilization kinetics of waste activated sludge with chemical pretreatment. Proceeding 5th IAWQ Asian Regional Conference On Water Quality And Pollution Control, 660-665.
- Müller J. A., (2003). Conditioning, thickening and dewatering of mechanically disintegrated excess sludge. *Separation Science and Technology*, **38**, 4, 889-902.
- Müller J. A., Winter A., Strükmann G., (2004). Investigation and assessment of sludge pretreatment processes, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 97-104.
- Müller, J. A., (2000a). Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment, *Water Science Technology*, **41**, 8, 123–130.
- Müller, J. A., (2000b). Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge, *Water Science Technology*, **42**, 9, 167–174.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De Heyder, B., (2003). Pilot scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **B9**, 8, 91-106.
- Nickel, K., Tiehm, A., Neis, U., (Eds.) (1999). Ultrasound in environmental engineering, TUHH Reports on Sanitary Engineering, 25, 205-216.
- Onyeche, I. T., (2003). Advanced anaerobic digestion of sludge through high pressure homogenisation, *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, **29**, 1, 56-61.
- Otte-Witte, R., Wunsch, M., Hodder, M., (2000). Sludge disintegration by Lysate thickening centrifuge, 5th Biosolids Conference, Wakefield, UK.
- Rajan, R. V., Lin, J.-G. & Ray, B. T., (1989). Low-level chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization, *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**, 1678–1683.
- Ray, B. T., Rajan, R. V. & Lin, J.-G., (1990). Low-level alkaline solubilization for enhanced anaerobic digestion, *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, **62**, 81-87.
- Vranitzky, R., Lahnsteiner, J., (2005). Sewage sludge disintegration using ozone – A method of enhancing the anaerobic stabilization of sewage sludge, VA TECH WABAH, R&D Process Engineering, Siemensstrasse 89, A-1211 Vienna, Austria.
- Tiehm, A., Nickel, K., Neis U., (1997). The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, *Water Science and Technology*, **36**, 11, 121–128.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., Neis U., (2001). Ultrasonic waste Activated Sludge Disintegration for Improving Anaerobic Stabilization, *J. Water Res.*, **35**, 8 123 - 130.
- Wang, F., Wang, Y., Ji, M., (2005). Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration., *Journal of Hazardous Materials*, **B123**, 145–150.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kokimoto, K., Ogawa, H. I., Kato, Y., (1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment, *Bioresource Technol.*, **68**, 309 – 313.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoons, F., Huysmans, A., Verstraete, W., (2000). Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, **42**, 9, 175–178.
- Winter, A., (2002). Minimisation of costs by using disintegration at a full-scale anaerobic digestion plant, *Water Science and Technology*, **46**, 4-5, 405-412.
- Yasui H., Shibata M., (1994). An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process. *Water Science and Technology*, **30**, 9, 11-20.
- Yoshio S., Tetruso F., Hidenari Y., Masahide S., (1997). An activated sludge process without excess sludge production. *Water Science and Technology*, **36**, 11, 163–170.
- Zhang, P., Zhang, G., Wang, W., (2006). Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation, *Bioresource Technology*, In Press, Corrected Prof.

<http://www.jomueller.de/english/indexengl.html>, (05.01.2005)

4-Klorofenolün aktif çamurda kometabolik ayrışması üzerine biyosurfaktan etkisi

Ayla UYSAL^{*1}, Ayşen TÜRKMAN²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Batı Kampüsü, Isparta

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tinaztepe Kampüsü, Buca, İzmir

Özet

Bazı kimyasal endüstri atıksularında bulunan klorlu fenolik bileşikler organizmalar üzerinde önemli toksik etkilere neden olurlar ve sıklıkla biyolojik ayrışmaya karşı direnç göstermektedirler. Kometabolizma son zamanlarda klorlu solventler gibi ayrışmaya direnç gösteren bileşiklerin biyolojik arıtımında önemli bir teknik olarak belirmiştir. Kometabolizma ile biyolojik ayrışmada hücre büyümesi için uygun bir büyüme maddesine ihtiyaç duyulmaktadır. Biyosurfaktanlar su ve toprak ortamında ayrışmaya karşı direnç gösteren kirleticilerin giderimini artırabilmektedir. Bu çalışmada büyüme maddesi olarak glikoz kullanan aklime edilmiş karışık kültür ile 4-Klorofenol'ün (4-KF) ayrışması üzerine biyosurfaktanın etkisi, çamur yaşı 10 gün ve hidrolik bekletme süresi 17 saat olarak sabit tutulması ile aktif çamur reaktörü kullanılarak incelenmiştir. Biyosurfaktan olarak JBR 425 rhamnolipid, kritik misel konsantrasyonunda (15 mg/l) kullanılmıştır. Biyosurfaktanın eklendiği reaktör (test reaktörü) ile, eklenmediği kontrol reaktörü aynı 4-KF ve KOİ yükleme hızlarında paralel olarak çalıştırılmıştır. 4-KF konsantrasyonu 40-250 mg/l aralığında uygulandığı zaman, kontrol ve test reaktöründe 4-KF giderim verimleri %97.1-91.1 ve %98-96.5 aralığında olmuştur. Bu 4-KF konsantrasyon aralığında, 4-KF giderim verimindeki azalma biyokütlenin 4-KF'e adaptasyonundan dolayı önemsizdir. 4-KF konsantrasyonu 350-450 mg/l aralığında uygulandığı zaman, kontrol reaktöründe arıtma verimi %80-76.64 aralığında iken, test reaktöründe %86.5-84.6 aralığında olmuştur. Test reaktöründe biyosurfaktan glikoza ilave olarak biyokütle üretiminde kullanıldığından dolayı biyokütle konsantrasyonu kontrol reaktörüne göre daha yüksek olmuştur. Biyosurfaktan mevcudiyeti 4-KF'ün biyokütle üzerine olan toksisitesini azalttığından 4-KF'ün ayrışma hızı artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur, biyokütle, biyosurfaktan, 4-klorofenol, toksisite.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayla UYSAL. auysal@mmf.sdu.edu.trf; Tel: (246) 211 16 97.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 17.10.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 19.10.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of biosurfactant on cometabolic degradation of 4-chlorophenol in activated sludge

Extended abstract

Chlorophenols are introduced to the environment through man-made activities, such as waste incineration, uncontrolled use of wood preservatives, pesticides, fungicides and herbicides as well as bleaching of pulp with chlorine. Chlorophenols discharge into the environment is of great concern because of their toxicity and suspected carcinogenicity. Hence, the removal of phenol and chlorinated organic compounds from wastewater is necessary task to conserve the water quality of natural water recourses. Different physical, chemical and biological methods such as activated carbon adsorption, chemical oxidation and aerobic/anaerobic biological degradation were used for removal of chlorophenols from wastewater. Adsorption and ion exchange methods were usually used to concentrate the chlorophenols on the solid phase, which require further treatment by chemical or biological oxidation for complete mineralization. Chemical oxidation methods are fast, but expensive and also may result in formation of undesirable by products. Despite the recalcitrant nature of chlorophenols, there are still some efforts toward their biological treatment with specialized culture conditions, because of economical reasons and a low possibility of byproduct formation. Aerobes are more efficient at degrading toxic compounds because they grow faster than anaerobes and usually achieve complete mineralization of toxic organic compounds, rather than transformation, as in the case of anaerobic treatment. However, it has been reported that chlorinated solvents generally cannot serve as a single carbon and energy source for microbial growth, but rather must be biodegraded by cometabolism. The nongrowth substrate, then, can only be transformed in the presence of a growth substrate, a phenomenon called cometabolism. For biological degradation of toxic compounds degraded through cometabolic pathways, a suitable growth substrate, which serves as sources of carbon and energy to support cell growth, is required. It is quite common that an organic compound is chosen as a growth substrate because it can support cell growth of the cometabolizing bacterium naturally. Numerous studies have focused on the biodegradation of 4-CP under aerobic conditions in fed-batch reactors, in sequencing batch reactor and in special culture. Limited number of studies was reported on biological treatment of 4-CP using activated sludge by continuous operations.

When practical application of engineering systems are considered, however, the fate and effect of 4-CP in continuously operated systems with a mixed culture gains importance. Surfactants can either be chemically synthesized (synthetic) or microbially produced (biosurfactants). Biosurfactants are usually classified based on their biochemical nature and the microbial species producing them. For specific applications, biological surfactants have advantages over synthetic surfactants due to their structural diversity, biodegradability, and effectiveness at extreme temperatures, pH and salinity. Biosurfactant applications in the environmental industries are promising due to their biodegradability, low toxicity and effectiveness in enhancing biodegradation and solubilization of low solubility compounds. A number of researchers indicated surfactant enhancement in microbial degradation of organic contaminants. However, there are no studies in literature on enhanced biodegradation of 4-chlorophenol using a biosurfactant in an activated sludge bioreactor. In this study, the effect of biosurfactant on degradation of 4-Chlorophenol (4-CP) by acclimated mixed culture using glucose as a growth substrate was investigated by an activated sludge reactor. JBR 425 rhamnolipid was used as biosurfactant. Test reactor with added biosurfactant and control reactor (without biosurfactant) were used in parallel tests. The results of this study show that 4-CP degradation can be enhanced in the presence of biosurfactant by cells grown on glucose as the growth substrate. When the 4-CP concentration was applied between 40-250 mg/l, 4-CP removal efficiencies ranged between 97.1-91.1% and 98-96.5% in the control and test reactor. In this range of 4-CP concentrations, the decrease in 4-CP removal efficiency was not significant in both of the reactors because of the biomass adaptation to 4-CP. When the 4-CP concentration was applied between 350-450 mg/l, while 4-CP removal efficiency ranged between 80-76.64% in the control reactor, it ranged between 86.5-84.6% in the test reactor, respectively. Addition of biosurfactant in the test reactor would increase the COD removal capacity in the presence of 4-CP. The presence of biosurfactant may have attenuated the toxicity of 4-CP on biomass, and consequently enhanced the biodegradation rate of 4-CP and COD. As a result of using glucose as the growth substrate, competitive inhibition with 4-CP can be avoided. Moreover, the use of glucose would not result in additional environmental pollution as opposed to using phenol.

Keywords: Activated sludge, biomass, biosurfactant, 4-chlorophenol, toxicity.

Giriş

Biyolojik ayrışmaya karşı direnç gösteren ve toksik özelliklere sahip klorofenollü bileşikler arasında, monoklorofenoller (2-klorofenol, 3-klorofenol ve 4-klorofenol) başlıca tekstil endüstrisi boyarmaddelerinin ara ürünü olarak, poliklorofenollerin üretiminde ve kömürden kükürt ve azot bileşiklerinin ekstraksiyonunda kullanılmaktadırlar (Pandiyan vd., 2002; Takeuchi, vd., 2000; Annachhatre ve Gheewala, 1996).

4-klorofenol (4-KF), atıksuların klorlanması, kağıt hamurunun klorla beyazlatılması ve 2,4-diklorofenoksiasetik asit gibi fenoksi herbisitlerin bozunması sırasında oluşmaktadır (Pritchard vd., 1987). 4-KF aynı zamanda pentaklorofenol gibi oldukça yüksek klorlu fenollerin anaerobik ayrışma ürünüdür (Madsen ve Aamand, 1992; Woods vd., 1989). Literatürde yer alan çalışmalarda 4-KF'ün aktif çamur reaktöründe saf kültür kullanılarak 10 mg/l den 350 mg/l ye kadar olan geniş bir konsantrasyon aralığında aerobik bakteriler ile ayrıştırılabildiği belirlenmiştir (Puhakka ve Melin, 1996; Ellis vd., 1996; Elvang vd., 2001).

Biyolojik arıtma klorofenollerin güç ayrışabilir yapılarına rağmen, ekonomik nedenler ve yan ürün oluşumunun düşük olmasından dolayı, diğer arıtma yöntemlerine göre daha cazip bir alternatiftir (Wang vd., 2000). Bununla beraber, klorlu bileşikler genellikle mikrobiyal büyüme için karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmadığından, kometabolizma ile biyolojik olarak ayrışabilirlik tercih edilmektedir. Kometabolizma aracılığıyla toksik bileşiklerin biyolojik olarak ayrışabilmeleri için, hücre büyümesinde karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılacak, uygun bir büyüme maddesine ihtiyaç olmaktadır (Wang ve Loh, 1999). 4-KF ayrışabilir bir madde olmakla beraber, daha kolay biyolojik olarak ayrıştırılabilen bir substrat varlığında ayrışma hızı artmaktadır. Bu çalışmada, 4-KF'ün ayrışmasında büyüme maddesi olarak glikoz seçilmiştir.

Surfaktanlar kimyasal olarak ya da mikrobiyolojik olarak üretilebilmektedir. Kimyasal yöntemlerle üretilen surfaktanlar sentetik surfaktanlar, mikrobiyolojik olarak birçok farklı mik-

roorganizma tarafından çoğunlukla oksijenli ortam koşullarında üretilenler ise mikrobiyal surfaktanlar (biyosurfaktanlar) olarak isimlendirilmektedir. Bu tür biyolojik temelli surfaktanların avantajları, biyolojik olarak doğayla uyumluluk içermeleri ve sentetik surfaktanlara göre toksisitelerinin düşük olmasıdır. Belirli hidrokarbon kirleticilerinin mikrobiyal ayrışmasının biyosurfaktanların eşzamanlı üretimi ile kolaylaştığı belirlenmiştir (Thangamani ve Shreve, 1994).

Biyosurfaktan mevcudiyetinde biyolojik prosesler, biyosurfaktan, organik bileşik ve mikroorganizma arasındaki etkileşimden dolayı etkilenmektedir. Biyosurfaktanlar hidrokarbon metabolizmasında farklı roller oynayabilmektedir. Hidrokarbon bileşiğinin biyosurfaktan miselleri içine alınmasıyla, mikroorganizmalar tarafından alımı kolaylaşmaktadır (Miller ve Bartha, 1989).

Daha önce yapılmış olan çalışmalarda, başlıca PAH'ların (çoklu zincirli aromatik hidrokarbonların) ayrışması üzerine surfaktanların etkileri araştırılmıştır. Ancak, klorlu fenoller de surfaktan destekli ayrışma için iyi bir adaydır (Cort vd., 2002).

Zhang ve arkadaşları (1998), aerobik reaktör sisteminde yaptıkları çalışmada klorlu hidrokarbon bileşiklerini içeren atıksuya surfaktan eklenmesi ile biyolojik ayrışmanın hızlandığını ve aynı zamanda surfaktan karbon kaynağı olarak kullanıldığından mikrobiyal büyümenin de arttığını saptamışlardır. Diehl ve Borazjani (1998), kesikli aerobik reaktörde yaptıkları çalışmada Span 80 ve Tergitol surfaktanlarına göre Brij 35'de pentaklorofenol (PKF) ayrışmasının daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Cort ve arkadaşları kesikli olarak yaptıkları çalışmada (2002), TNP 10 noniyonik surfaktanının yüksek konsantrasyonlardaki PKF (pentaklorofenolün) biyolojik ayrışma hızını artırdığını saptamışlardır.

Yapılan çalışmalardan da görüleceği üzere, çok sayıda araştırmacı, organik kirleticilerin mikrobiyal ayrışmasının surfaktan kullanımı ile arttığını belirtmişlerdir. Bununla beraber, literatürde aktif çamur biyoreaktöründe biyosurfaktan

kullanımının klorofenollerin biyolojik ayrışması üzerine etkilerinin incelendiği az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; 4-KF giderimini artırmak için aerobik reaktör sistemindeki 4-KF'ü ayrıştıran karışık kültüre biyosurfaktan eklenmesinin sistem performansı üzerindeki etkisini araştırmaktır.

Materyal ve metot

Aerobik reaktör modeli

Laboratuar koşullarında kurulan model reaktör sistemi Şekil 1'de gösterilmektedir. Paslanmaz çelikten yapılmış tam karışimli aerobik reaktör deneysel çalışmada kullanılmıştır. Aerobik reaktörün hacmi 8.75 litre ve çökeltme ünitesinin hacmi 1.15 litredir. Atıksu girişi, besleme pompası ile reaktörün üstünden sürekli olarak yapılmıştır. Aerobik reaktör hava pompası ile havalandırılmıştır. Çamur yaşı her gün aerobik reaktörden aktif çamurun belirli hacminin atılması ile 10 gün olarak ayarlanmıştır.

Mikroorganizma

Aerobik reaktörde karışık kültür kullanılmıştır. Aşı çamuru İzmir Pakmaya Endüstrisi arıtma tesisinin aerobik ünitesinden elde edilmiştir.

Sentetik atıksu

Çalışma boyunca kullanılan sentetik atıksu bileşimi, karbon kaynağı olarak glikoz, azot kaynağı olarak üre, fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 ,

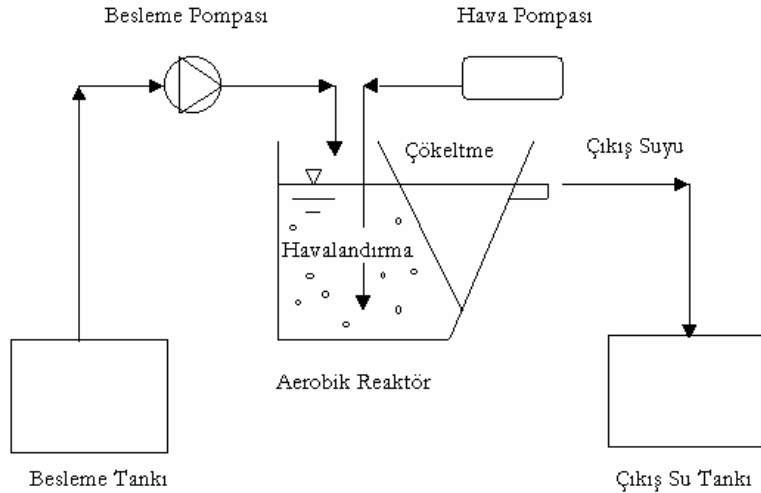
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , FeCl_3 ve çeşitli konsantrasyonlarda (0-450 mg/l) 4-KF'den oluşmuştur. Deneysel çalışma boyunca azot ve fosfor konsantrasyonları C/N/P=100/10/2 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Analitik yöntemler

Numuneler, sıvı ortamdan mikroorganizmaları gidermek için 6000 rpm'de 25 dakika santrifüjlenmiştir. Üst sıvıda KOİ ve 4-KF analizleri Standart Metotlara göre yapılmıştır. KOİ ölçümleri kapalı reflux kolorimetrik yöntemi ile yapılmıştır (APHA, 1992). 4-KF ölçümünde, 4-aminoantipirin kolorimetrik tekniği kullanılmıştır (APHA, 1992). Askıda katı madde ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile Standart Metotlara (APHA-AWWA, 1992) göre yapılmıştır.

İşletme koşulları

Başlangıç aşamasında aerobik reaktör yoğun bir aktif çamur kültürü elde etmek amacıyla kesikli düzende glikoz ile beslenmiştir. Yoğun kültür elde edildikten sonra sürekli düzende işletilen sisteme geçilmiştir. Hidrolik bekleme süresi 75 günlük işletim periyodu boyunca 17 saat olarak sabit tutulmuştur. Çamur yaşı her gün aerobik reaktörden belirli miktarda çamurun atılması ile 10 gün olarak ayarlanmıştır. İşletim boyunca aerobik reaktördeki pH 7.2 ile 7.8 aralığında değişmiştir. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 3 mg/l civarında muhafaza edilmiştir.



Şekil 1. Kullanılan tam karışimli aktif çamur reaktör model sistemi

Karışık kültür, başlangıçta 4-KF'ün yokluğunda reaktör performansını belirleyebilmek için sadece glikoz ile beslenmiş, daha sonra yavaş yavaş 4-KF'e aklime edilmiştir. Kontrol reaktöründe besleme suyu, biyosurfaktanın 4-KF giderimindeki etkisini belirleyebilmek için biyosurfaktan içermemektedir. Kontrol reaktörü ile paralel çalıştırılan test reaktörü giriş besleme suyu biyosurfaktan içermektedir.

4-KF yükleme hızı 4-KF konsantrasyonunun ayarlanması ile değiştirilmiştir. Giriş 4-KF konsantrasyonu işletim boyunca 0, 5, 40, 100, 150, 250, 350 ve 450 mg/l olacak şekilde kademeli olarak artırılmıştır. 4-KF konsantrasyonu 250 mg/l'ye artırılıncaya kadar KOİ konsantrasyonu 500 mg/l olarak sabit tutulmuştur. 4-KF konsantrasyonu 350 ile 450 mg/l konsantrasyonlarında uygulandığı zaman KOİ konsantrasyonu 850 mg/l olarak sabit tutulmuştur.

DeneySEL ÇALIŞMA

Sonuçlar ve değerlendirme

4-KF arıtım verimlerinin karşılaştırılması- Reaktörler işletmeye alma periyodunda 18 gün boyunca giriş KOİ konsantrasyonu 500 mg/l olacak şekilde sadece glikoz ile beslenmiş, bu periyot sonunda kontrol reaktöründe %81.4, test reaktöründe ise %81.5 KOİ arıtım verimi elde edilmiştir. Bu periyottan sonra reaktörler 5 mg/l 4-KF dozlamasına başlanmıştır. 10 günlük 4-KF aklimasyon periyodu sonunda, kontrol reaktöründe %98.4 ve test reaktöründe %98.9 4-KF giderimi elde edilmiştir.

4-KF aklimasyon periyodundan sonra, reaktörler 40-450 mg/l aralığındaki 4-KF konsantrasyonlarında işletilmişlerdir. Bu 4-KF konsantrasyon aralığında test reaktöründe 15 mg/l biyosurfaktan konsantrasyonu (kritik misel konsantrasyonu) uygulanmıştır.

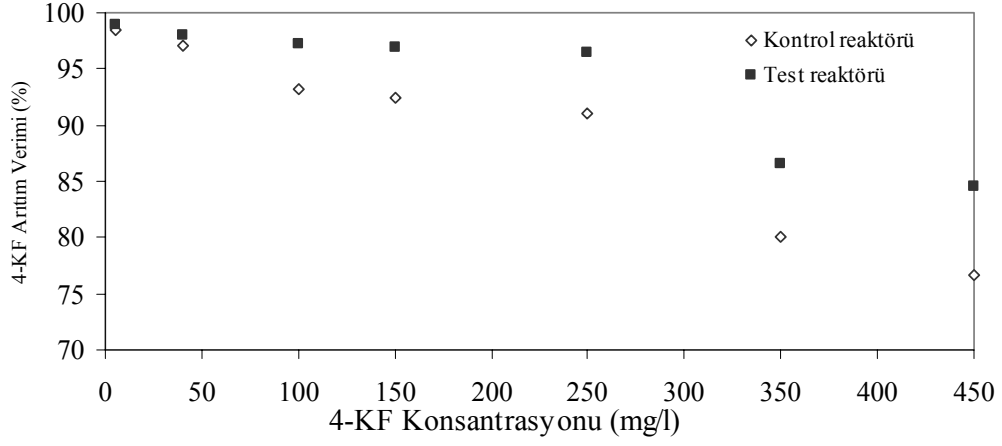
Şekil 2 biyosurfaktan uygulaması ile kontrol ve test reaktöründe 4-KF giderim verimlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekil 2'den görüldüğü üzere, 40 mg/l 4-KF işletimi sonunda, 4-KF giderim verimleri kontrol reaktöründe %97.1 ve test reaktöründe %98 olmuştur.

4-KF konsantrasyonu 40 mg/l'den 100 mg/l'ye yükseltildiği zaman 4-KF giderim verimi kontrol reaktöründe %93.2'ye düşmüştür. Test reaktöründe, 100 mg/l 4-KF konsantrasyonu giderim verimini olumsuz olarak etkilememiştir (%97.2). 4-KF konsantrasyonu 150 mg/l ve 250 mg/l'ye artırıldığında, kontrol reaktöründe 4-KF giderim verimi %92.4-91.1 aralığında ve test reaktöründe %96.9-96.5 aralığında olmuştur. Bu 4-KF konsantrasyon aralığında, biyokütlenin 4-KF'ne adaptasyonundan dolayı 4-KF giderim verimindeki azalma önemsizdir.

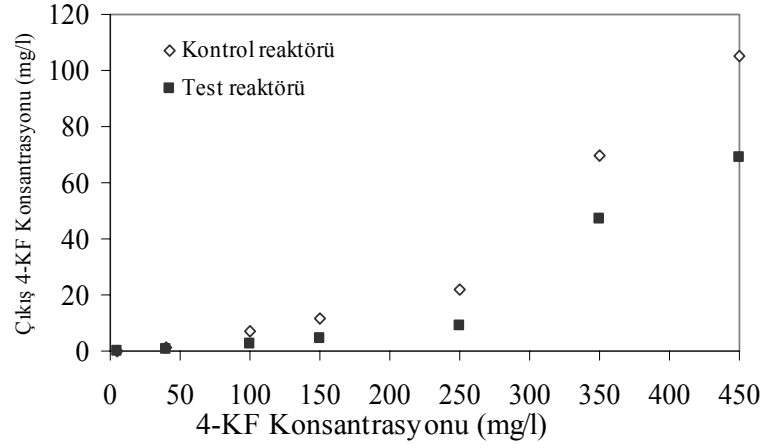
4-KF konsantrasyonunun 250 mg/l'den 350 mg/l'ye yükseltilmesi kontrol reaktöründe %80 ve test reaktöründe %86.5 olan 4-KF giderim verimleri ile önemli bir azalmaya neden olmuştur. İşletimin son fazında, 450 mg/l gibi yüksek 4-KF konsantrasyonu uygulandığı zaman, 4-KF giderim verimi kontrol reaktöründe %76.7 ve test reaktöründe %84.6'ya düşmüştür. Test reaktöründe, 4-KF'ün daha fazla ayrışması glikoz, 4-KF ve biyosurfaktan arasındaki kometabolizma sonucu olmuş olabilir. Biyosurfaktan mevcudiyeti 4-KF'ün biyolojik ayrışmasını olumlu yönde etkilemiştir.

Şekil 3'ten görüldüğü üzere, giriş 4-KF konsantrasyon artışı özellikle kontrol reaktöründe çıkış konsantrasyonlarının artışına neden olmuştur. Giriş 4-KF konsantrasyonu 40 mg/l ile 250 mg/l arasında uygulandığı zaman kontrol reaktöründeki çıkış 4-KF konsantrasyonları 1.16 mg/l ile 22.25 mg/l arasında olmuştur. Test reaktöründe, çıkış 4-KF konsantrasyonu kontrol reaktörüne göre daha yavaş bir şekilde artarak 0.80 mg/l ile 8.75 mg/l aralığında kalmıştır. 4-KF konsantrasyonu 350-450 mg/l arasında uygulandığı zaman, kontrol reaktöründe çıkış 4-KF konsantrasyonu 70-105 mg/l arasında iken, test reaktöründe 47-69 mg/l arasında ölçülmüştür.

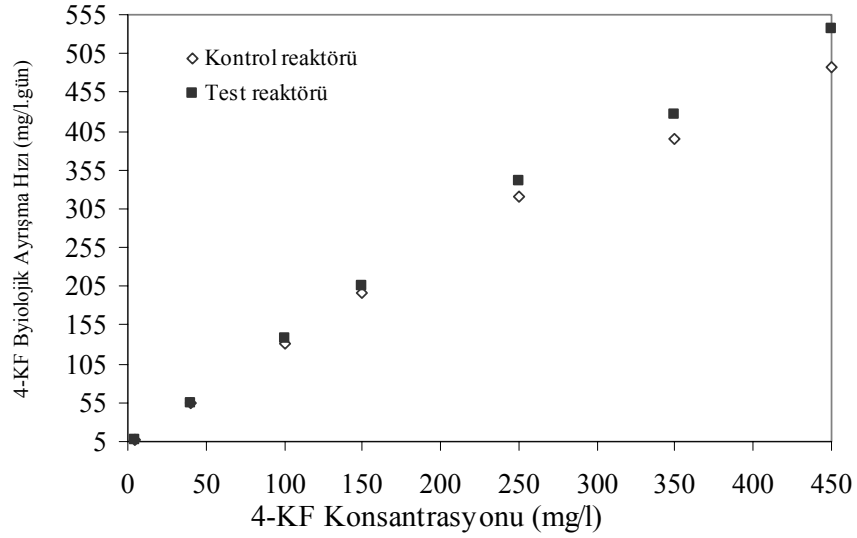
4-KF biyolojik ayrışma hızı üzerine 4-KF konsantrasyonunun etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. Reaktörlerdeki 4-KF giderim verimleri giriş 4-KF konsantrasyonunun artması ile azalmasına rağmen, 4-KF giderim hızı giriş konsantrasyon artışı ile artmaktadır. 4-KF konsantrasyonu 0 dan 450 mg/l'ye yükseltildiği zaman, 4-KF'nin



Şekil 2. 4-KF arıtım verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 3. Çıkış 4-KF konsantrasyonlarının karşılaştırılması

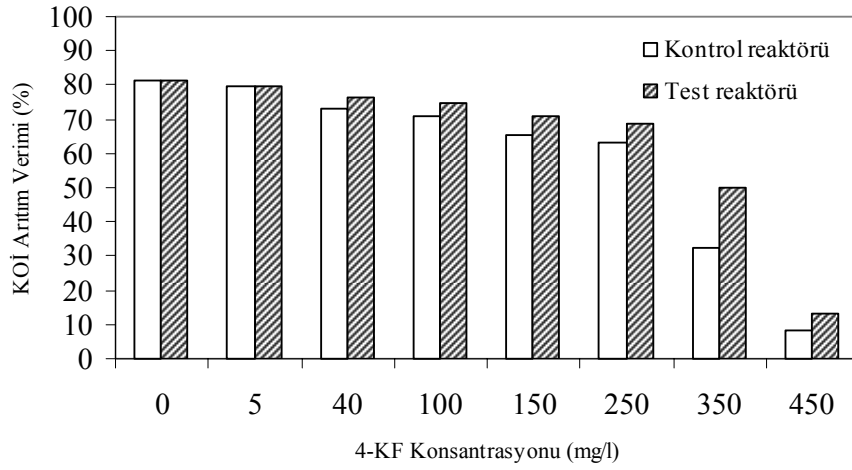


Şekil 4. 4-KF biyolojik ayrışma hızlarının karşılaştırılması

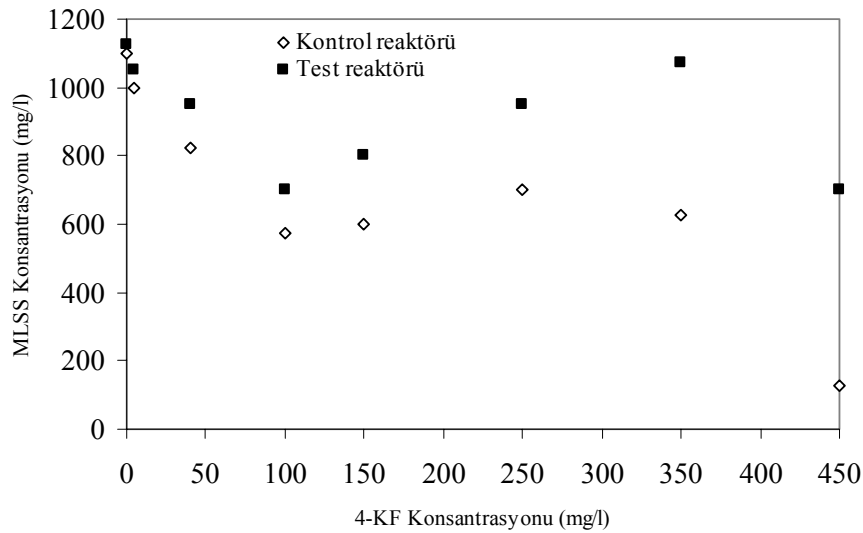
biyolojik ayrışma hızı kontrol reaktöründe 6.95 mg/l.gün'den 487.27 mg/l.gün'e artarken, test reaktöründe 6.98 mg/l.gün'den 537.46 mg/l.gün'e yükselmiştir.

KOİ arıtım verimleri üzerine giriş 4-KF konsantrasyonu etkisinin karşılaştırılması-Şekil 5, kontrol ve test reaktöründe 4-KF konsantrasyonuna karşılık KOİ arıtım verimlerini göstermektedir. 4-KF konsantrasyonu zamanla artarken KOİ arıtım verimleri reaktörlerde azalmıştır. 4-KF konsantrasyonu 40 mg/l ile 250 mg/l arasında uygulandığı zaman, KOİ arıtım verimleri kontrol reaktöründe %73 ile %63 aralığında ve test reaktöründe %76 ile %69 aralığında değişmiştir.

4-KF konsantrasyonu 250 mg/l'den 350 mg/l'ye artırıldığı zaman reaktörlerde KOİ giderim verimleri belirgin bir şekilde azalma tespit edilmiştir. Kontrol reaktöründe, KOİ giderim verimi %63'den %32'ye test reaktöründe ise %69'dan %50'ye düşmüştür. 4-KF konsantrasyonu 350 mg/l'den 450 mg/l'ye artırıldığı zaman KOİ arıtım verimleri biyokütle üzerine 4-KF'ün inhibe edici etkisinden dolayı kontrol ve test reaktöründe %8.2 ve %13.4'e azalmıştır.



Şekil 5. KOİ arıtım verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 6. MLSS konsantrasyonlarının karşılaştırılması

MLSS konsantrasyonu üzerine giriş 4-KF konsantrasyonu etkisinin karşılaştırılması-Şekil 6'da kontrol ve test reaktöründe giriş 4-KF konsantrasyonuna karşılık MLSS konsantrasyonlarındaki değişim gösterilmektedir. İşletmeye alma periyodundan sonra, MLSS konsantrasyonu kontrol reaktöründe 1100 mg/l ve test reaktöründe 1125 mg/l olarak ölçülmüştür. 4-KF konsantrasyonu 5-150 mg/l arasında uygulandığında, biyokütle konsantrasyonu kontrol reaktöründe 1000 mg/l'den 600 mg/l'ye, test reaktöründe 1050 mg/l'den 800 mg/l'ye düşmüştür. 4-KF 250 mg/l'ye artırıldığında, kontrol reaktöründe biyokütle üretimi 700 mg/l, 350 mg/l'ye artırıldığında biyokütle üretimi test reaktöründe 1075 mg/l'ye yükselmiştir. Daha yüksek 4-KF konsantrasyonları 250 ve 450 mg/l arasında uygulandığı zaman, kontrol reaktöründe belirgin bir biyokütle azalması gözlenmiştir. Diğer taraftan, 450 mg/l 4-KF konsantrasyonunda test reaktöründe bir miktar biyokütle kaybı gözlenmiştir

Sonuç

Bu çalışmada, aktif çamur reaktöründe biyosurfaktan eklenmesinin karışık kültür ile 4-KF'ün biyolojik ayrışması üzerine olan potansiyel etkileri belirlenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, 4-KF'ün glikoz mevcudiyetinde kometabolik ayrışmasının biyosurfaktan eklenmesi ile artabileceğini ve aynı zamanda biyosurfaktanın mikroorganizmalar üzerine toksik etkisinin olmadığını da göstermiştir. Biyosurfaktan ile ayrışmanın artırılması çeşitli mekanizmalar ile mümkün olabilmektedir. Biyosurfaktan ile ayrışmanın artması, 4-KF glikoz ve biyosurfaktan arasındaki kometabolizma sonucu olmuş olabilir. Biyosurfaktan karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığından, biyosurfaktan mikrobiyal büyümeyi artırmıştır (Vardar-Sukan ve Kosaric, 2000). Test reaktöründeki biyokütle konsantrasyonu kontrol reaktöründeki konsantrasyondan daha yüksektir. Vardar-Sukan ve Kosaric (2000) biyosurfaktanların endüstriyel atıksuların toksisitesinin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanıldığını belirtmişlerdir. Biyosurfaktan mevcudiyeti 4-KF'ün toksisitesini azaltmış ve sonuç

olarak 4-KF'ün biyolojik ayrışması artmıştır. Yüksek 4-KF konsantrasyonları biyokütle üzerine toksik etki yaptığından dolayı, hem glikoz hem de 4-KF'ün oksidasyonu azalmıştır.

Kaynaklar

- Annachhatre, A.P., Gheewala, S.H. (1996). Biodegradation of chlorinated phenolic compounds, *Biotechnology Advances*, **14**, 1, 35-36.
- APHA (American Public Health Association) (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th Edn. APHA, Washington, DC.
- Cort, T.L., Song, M. ve Bielefeldt, A.R. (2002). Nonionic surfactant effects on pentachlorophenol biodegradation, *Water Research*, **36**, 1253-1261.
- Diehl, S.V., Borazjani, A. (1998). Enhanced biodegradation of organic wood-preservative contaminated wastewater by commercial surfactants, Technical Completion Report, Water Resources Research Institute Mississippi State University, Mississippi State, Mississippi.
- Ellis, T.G., Smets, B.F., Magbanua Jr., B.S., Grady Jr., C.P.L. (1996). Changes in measured biodegradation kinetics during the long-term operation of completely mixed activated sludge (CMAS) bioreactors, *Water Science and Technology*, **34**, 5/6, 35-42.
- Elvang, A.M., Westerberg, K., Jernberg, C. ve Jansson, J.K. (2001). Use of green fluorescent protein and luciferase biomarkers to monitor survival and activity of *Arthrobacter Chlorophenolicus* A₆ cells during biodegradation of 4-chlorophenol in soil, *Environmental Microbiology*, **3**, 32-42.
- Madsen, T., Aamand, J. (1992). Anaerobic transformation and toxicity of trichlorophenols in a stable enrichment culture, *Applied and Environmental Microbiology*, **58**, 557-561.
- Miller, R.M., Bartha, R. (1989). Evidence from liposome encapsulation for transport-limited microbial metabolism of solid alkanes, *Applied and Environmental Microbiology*, **55**, 269-274.
- Pandiyan, T., Martinez, O., Martinez, J.O., Amezcua, G.B. and Martinez-Carrillo, M.A. (2002). Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **146**, 149-155.
- Pritchard, P.H., O'Neill, E.J., Spain, C.M. ve Ahearn, D.J. (1987). Physical and biological parameters that determine the fate of p-chlorophenol in laboratory test systems, *Applied and Environmental Microbiology*, **53**, 1833-1838.

- Puhakka, J.A., Melin, E.S. (1996). Bioremediation of chlorinated phenols, In: Crawford, R.L., Crawford, D.L. (Eds.), *Bioremediation: Principles and applications*. Cambridge University press, UK, 254-299.
- Takeuchi, R., Suwa, Y., Yamagishi, T. ve Yonezawa, Y. (2000). Anaerobic transformation of chlorophenols in methanogenic sludge unexposed to chlorophenols, *Chemosphere*, **41**, 1457-1462.
- Thangamani, S., Shreve, G.S. (1994). Effect of anionic biosurfactant on hexadecane partitioning in multiphase systems, *Environmental Science and Technology*, **28**, 12, 1994-2000.
- Vardar-Sukan, F., Kosaric, N. (2000). Biosurfactants, *Encyclopedia of Microbiology*, Volume 1, Second Edition.
- Wang, S.J., Loh, K.C. (1999). Facilitation of cometabolic degradation of 4-chlorophenol using glucose as an added growth substrate, *Biodegradation*, **10**, 261-269.
- Wang, C.C., Lee, C.M. ve Kuan, C.H. (2000). Removal of 2,4-dichlorophenol by suspended and immobilized *Bacillus Insolitus*, *Chemosphere*, **41**, 447-452.
- Woods, S.L., Ferguson, J.F. ve Benjamin, M.M. (1989). Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment, *Environmental Science and Technology*, **23**, 62-68.
- Zhang, C., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., Roy, D. (1998). Nutrient and surfactant enhancement for the biodegradation of chlorinated hydrocarbons in the wastewater from a Louisiana superfund Site, *Journal of Hazardous Materials*, **62**, 41-58.

Mısır işleme endüstrisinde kirlilik profili ve atık azaltımı yaklaşımı

M. Evren ERŞAHİN^{*1}, B. Hande TEZER, İzzet ÖZTÜRK¹, Cem BİLGE²

¹İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

²CARGILL, Karapınar Mevkii, Orhangazi, Bursa

Özet

Bu çalışmada Marmara Bölgesi'nde faaliyet gösteren büyük bir mısır işleme endüstrisi için kirlenme profili oluşturularak, çeşitli atık azaltım önerileri getirilmiştir. Bu amaçla söz konusu tesiste oluşan atıksu kaynak ve miktarları ile atıksu dışındaki atıkların tür, miktar ve özellikleri incelenmiştir. Tesiste üretim sürekli olup, ıslak öğütme ve rafineri olmak üzere iki temel proses mevcuttur. Tesisin üretim kademesindeki her bir işlem esnasında oluşan kirlilik konsantrasyonu belirlenerek kirlilik profili oluşturulmuştur. Endüstrinin biyolojik ve kimyasal kısımdan oluşan üç kademeli ileri atıksu arıtma tesisinin verimi ile deşarj suyunun kalitesi incelenerek ulusal ve uluslararası deşarj standartlarıyla kıyaslanmıştır. Kirlenme profilinin oluşturulmasında 2004-2005 dönemine ait bir yıllık kompozit numune bazlı analiz sonuçları dikkate alınmıştır. Kirlenme profili için KOİ yükü, deşarj suyunun değerlendirilmesinde ise KOİ, amonyak, nitrat, toplam fosfor ve askıda katı madde parametreleri incelenmiştir. Tesis için oluşturulan kirlenme profili incelendiğinde birim ürün başına oluşan atıksu miktarının rafineri prosesinde literatürle uyumlu olduğu; ıslak öğütme prosesinde ise literatür değerinin üstünde olduğu görülmüştür. Birim ürün başına KOİ yükleri incelendiğinde ise tesis değerlerinin literatür değerinin altında kaldığı görülmüştür. Atıksu oluşumu ve kirlilik açısından en önemli payı ıslak öğütme prosesinde yer alan evaporatör kondanse suyu oluşturmaktadır. İşletmenin arıtma tesisi performansına bakıldığında ise çıkış suyu değerlerinin ilgili ulusal ve uluslararası yönetmelik limitlerini rahatlıkla sağladığı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık azaltımı, ileri atıksu arıtımı, kirlenme profili, mısır işleme endüstrisi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa Evren ERŞAHİN. ersahin@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 87.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 12.09.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 19.10.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Pollution profile and waste minimization study for a corn processing industry

Extended abstract

Products such as starch, gluten, glucose, dextrin, fructose etc. can be obtained from corn processing. Corn based glucose products are key ingredients in the growing international markets. As the intermediate products, the vegetable oil is bought by catering factories, protein and whole-wheat are bought by the farmers for animal feed, and fructose obtained from the starch is bought by food processing industries for sweetening and beverage. Effluent from corn milling industry is known as high strength wastewater due to its high protein and starch content. Wastewater from corn wet mill industries has high COD's (chemical oxygen demand) mainly of soluble and biodegradable character, with an initial inert COD content of less than 15%. This character has promoted the application of biological processes as appropriate treatment technology. Anaerobic and/or aerobic biological treatment systems have been used to treat these types of effluents.

In this paper, a pollution profile study for a corn processing industry located in Marmara Region as 21 ha was performed and some waste minimization approaches were proposed. For this purpose, the sources and the quantities of wastewater and other types of wastes generated in the industry were investigated. Around 264000 tons of corn are processed and 997000 tons of water are used annually in the investigated industry. The mean specific water usage can be calculated as about 3.8 m³/t-corn including regeneration and washing waters. The studied industry has a three-stage advanced wastewater treatment plant (WWTP) including anaerobic expanded granular sludge bed reactor (EGSB), intermittently aerated single sludge activated sludge system for biological nitrogen (N) removal and chemical post treatment unit for phosphorus (P) removal. Simultaneous C and N removal is achieved by the aerobic treatment stage. Chemical P removal has been performed by using FeCl₃ as the coagulant in the third stage. The final effluents from the WWTP are discharging to a nearby creek.

The related corn processing plant has two main production steps including wet mill and starch slurry production. In the wet mill process, corn germ, fiber, gluten and starch slurry are produced from corn by steeping. The starch slurry is further processed to

produce glucose, fructose and dextrin in the starch slurry derivatives units.

Efficiency of the existing three stage advanced wastewater treatment plant and the quality of effluents from the WWTP were investigated and compared with national and international discharge standards. One year data set (2004-2005) was considered to generate the pollution profile. All analytical measurements have been carried out by APHA standard methods at the wastewater laboratory of the industry. Control analyses have also been performed by Environmental Engineering Department of Istanbul Technical University on monthly basis. COD parameter for the pollution profile and parameters including COD, ammonium, nitrate, total phosphorus, suspended solids and pH were considered for the evaluation of effluents from the WWTP. The identified three wastewater sources from the wet mill process and seven wastewater sources from refinery process were characterized and the pollution profile was generated. The pollution profile have shown that the amount of wastewater generated per ton of raw material in the refinery process is consistent with the related literature, however in wet milling process the corresponding value is above the literature figure. The COD loading values are also in agreement with the previous works. According to pollution profile, wastewater generation and pollutant loads as COD are mainly originated from evaporator vapor condensate. The efforts should be on the way to minimize the pollution loading and wastewater generation of this process. Some advices were given for this purpose in the study. For example, recycled cooling water from evaporator may be treated by mechanically instead chemical treatment to reduce energy and water consumptions in the plant.

The quality of the final effluent meets the discharge limits of Aquatic Products and Water Pollution Control Regulations of Turkey and European Union (EU) Urban Wastewater Directive for Sensitive Regions. The whole WWTP has been operated very successfully and it is one of the best plants in this sector. The biosolids from the WWTP is planning to produce compost by mixing the residual corn wastes by applying windrow composting.

Keywords: Advanced wastewater treatment, corn processing industry, pollution profile, waste minimization.

Giriş

Mısır işleme proseslerinde esas olarak mısır parçalanarak, çeşitli bileşenlerine ayrılmakta ve bu bileşenler yiyecek endüstrisi ve diğer endüstrilerde kullanılmak amacıyla uygun hale getirilmektedir (Anderson ve Watson, 1982).

Bu çalışmada incelenen mısır işleme tesisinde, mısır işlenerek gıda sektöründe kullanılan ara ürünler elde edilmektedir. Söz konusu tesiste işlenen mısırın tamamı değerlendirilmektedir. İşlenen mısırdan mısırozü, protein, kepek ve nişasta üretilmektedir. Bu ürünlerden kepek ile mısır proteini (gluten) yem üreticilerine, mısır özü yemeklik yağ fabrikalarına, nişasta sütü, fruktoz ve dekstroz (tatlandırıcı) ise gıda sektörüne verilmektedir.

Tesiste yılda 264000 ton mısır işlenmekte ve yılda ortalama 997000 ton su kullanılmaktadır. Verilere göre tesisteki ortalama birim su kullanımını $3.8 \text{ m}^3/\text{ton}$ mısır'dır. Tesiste 3 kademeli ileri atıksu arıtma tesisi mevcuttur. Arıtma tesisi başlıca; anaerobik genleşmiş granüler çamur yataklı reaktör, azot giderimi için kesikli havalandırılmalı aktif çamur sistemi ve fosfor giderimi için kimyasal son arıtma ünitelerini içermektedir. Fosfor giderimi için 3. kademede koagülan olarak FeCl_3 kullanılmaktadır. Arıtma tesisi çıkış suyu Avrupa Birliği Hassas Bölgeler Yönetmeliği (EEC, 1991) limitini sağlamaktadır.

Üretim bilgileri

İncelenen tesis, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY, 2004) belirtilen sınıflandırmaya göre Gıda Sanayi kategorisinin Şeker Üretimi ve Benzerleri altkategorisine (Ek A, Tablo 5.11a) girmektedir.

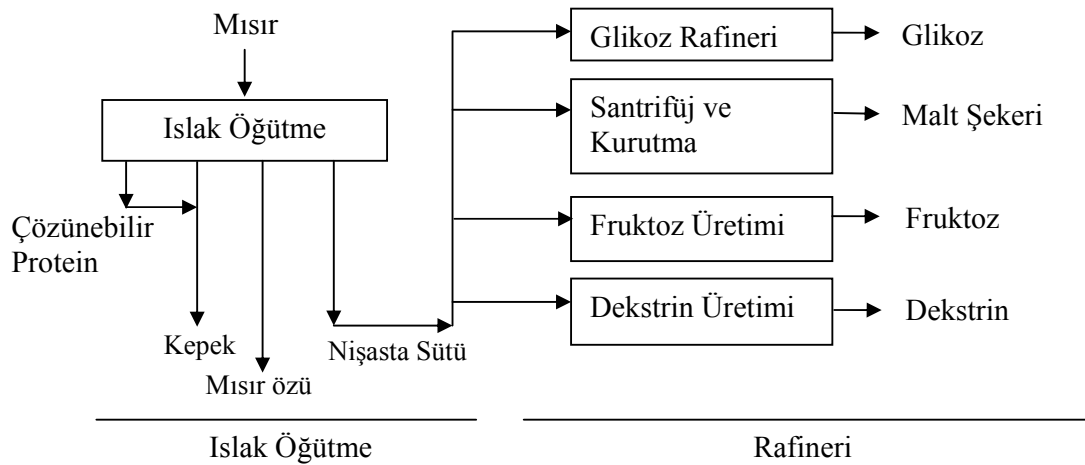
Tesiste üretim sürekli olup, ıslak öğütme (wet mill) ve rafineri olmak üzere (Şekil 1) iki temel proses mevcuttur (Erşahin, 2005).

Islak öğütme prosesi

Islak öğütme, mümkün olduğunca saf nişasta sütü ve yan ürünler elde etmek için mısırın, ters akışlı olarak sisteme verilen proses suyu yardımı ile bileşenlerine ayrılmasıdır. Öğütme tanklarında yumuşatılan mısır, kırma değirmenleri vasıtasıyla öğütülerek, mısırın içerisinde bulunan mısır özü, kepek, nişasta ve proteinin (gluten) birbirlerinden ayrılması sağlanmakta ve mısırın yumuşatılması (masarasyon) sırasında masarasyon suyu oluşmaktadır (Öztürk vd., 2005).

Rafineri prosesi

Rafineri prosesinde süt kıvamındaki nişastanın molekülleri arasındaki bağlar, sıcaklık ve katalizörler yardımıyla parçalanarak fruktoz ve dekstroz elde edilmektedir (Öztürk vd., 2005).



Şekil 1. Mısır işleme tesisinin üretim akış şeması

Rafineri prosesinde ilk olarak, ıslak öğütme kademesinde elde edilen nişasta sütü karıştırma tankına pompalanarak kostik (NaOH), kireç sütü ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve alfaamilaz enzimi (AA) ile su buharı ilave edilmektedir.

Yüksek buhar basıncıyla nişasta moleküllerinin parçalandığı mekanik parçalama tankından geçen ürün sakkarifikasyon ünitesine gelmektedir. Daha sonra ürün, önceki işlemler esnasında kullanılan enzimlerin inaktive edilmesi ve bu işlemler esnasında oluşan ve safsızlık oluşturan yabancı maddelerin giderilmesi için saflaştırma tankına iletilmektedir. Dekstroz demineralizasyon tankında ürün içindeki istenmeyen maddeler, iyon değişimi yoluyla hidrojen iyonları ile yer değiştirmekte ve adsorbsiyon sonucu uzaklaştırılarak dekstrin üretilmektedir. Sonraki aşama olan izomerizasyon ünitesinde ise dekstroz monosakkaritleri fruktoz monosakkaritlerine dönüştürülmektedir. Bu işlemin ardından prosep aşamasında fruktoz diğer şekerlerden ayrılmaktadır. Prosep çıkışı ürün şeker karıştırma tankında, evaporasyondan çıkan ve % 70-72 toplam katı madde oranına sahip ürün ile karıştırılmakta ve depolanmaktadır.

Atıksu kaynak ve miktarları

Tesisin ıslak öğütme kademesinde yılda yaklaşık 700000 ton, rafineri prosesinde ise 134000 ton su kullanılmaktadır.

Islak öğütme prosesi göz önüne alındığında 3 kaynaktan atıksu oluştuğu görülmektedir. Bu kaynaklar; masarasyon sonrası evaporatörde oluşan kondanse atıksuyu, evaporatör yıkama suyu ve öğütücü yer yıkama sularıdır. Mısır özü ve kepek üretimi esnasındaki yıkama ve kurutma işlemleri gibi faaliyetler sonucunda oluşan kullanılmış sular ise sistem içinde geri döngü ile (genellikle masarasyon tankında yumuşatma amacıyla) yeniden kullanılmaktadır. Öğütme sırasında kullanılan su zengin çözünür protein içermesinden dolayı daha sonra evaporatörlerde konsantrasyonu artırılarak, kepeğe protein katkısı sağlayacak şekilde ilave edilmektedir.

Islak öğütme prosesinde yer alan ve atıksu oluşumu açısından önemli olan kaynaklar ve oluşan atıksu miktarları Tablo 1’de verilmektedir.

Rafineri prosesinde ıslak öğütmeye göre daha fazla atıksu kaynağı bulunmaktadır. Konversiyon, döner tambur filtrasyonu, karbon fırın, Dx ve Fx demineralizasyon rejenerasyon ve yer yıkama ile dolun olmak üzere 7 farklı noktadan atıksu oluşmaktadır. Rafineri prosesi için atıksu kaynak ve miktarları Tablo 2’de verilmektedir.

Tablo 1. Islak öğütme kademesi atıksu kaynak ve miktarları

Kaynak	Atıksu miktarı	
	(m ³ /gün)	(m ³ /ton mısır)
Evaporatör kondanse suyu	400	0.40
Evaporatör yıkama suyu	168	0.168
Öğütücü yıkama suları	72	0.072
Toplam	640	0.64

Tablo 2. Rafineri kademesi atıksu kaynak ve miktarları

Kaynak	Atıksu miktarı	
	(m ³ /gün)	(m ³ /ton mısır)
Konversiyon	168	0.28
Döner tambur filtrasyonu	48	0.08
Karbon Fırın	216	0.36
Dx demineralizasyon rejenerasyon suyu	144	0.24
Fx demineralizasyon rejenerasyon suyu	72	0.12
Fx 55 filtrasyon suyu	72	0.12
Dolum ve diğer yıkama suları	84	0.14
Toplam	804	1.34

Atıksu arıtma tesisine ıslak öğütme ve rafineri proseslerinde oluşan atıksuların dışında, yardımcı ünitelerden gelen atıksular ile yemekhane atıksuları da verilmektedir. Yardımcı üniteler olarak adlandırılan birimler; kazan ve soğutma kulesidir. Vakum pompalarının atıksuları prosesle temas etmediğinden bu bölüme dahil edilmiştir. Tablo 3’te proses dışı oluşan atık suların kaynak ve miktarları yer almaktadır.

Evsel atıksu tesisteki sosyal binalardan kaynaklanmaktadır. Tesiste toplam 130 kişi çalışmaktadır. Kişi başına su tüketimi 50 L/gün esas alınarak, tesiste oluşan toplam evsel nitelikli atıksu miktarı 6.5 m³/gün hesaplanmıştır.

Tablo 3. Proses dışı atıksu kaynak ve miktarları

Kaynak	Atıksu miktarı (m ³ /gün)
Kazan blöf suları	
Yumuşatıcı	1.92
Ters osmoz	264
Kazan	14.4
Soğutma kulesi	46
Vakum pompaları	
Islak öğütme	120
Rafineri	48
Evsel atıksu	6.5

Atıksu karakterizasyonu

Mısır işleme üretim tesislerinde oluşan atıksular yüksek oranda protein ve nişasta içerdiğinden organik kirlilik yükü yüksek (kuvvetli) atıksular olarak nitelendirilmektedir (Övez vd., 2001).

Ayrışabilir organik madde yüzdesi yüksek olan (% 80-85) bu atıksularda istenilen atıksu kalitesi, biyolojik arıtma ve/veya kimyasal arıtma uygulanarak sağlanabilmektedir. Bu amaçla hem anaerobik hem de aerobik arıtma teknolojileri uygulanabilmektedir (Blanchard, 1992; Howgrave-Graham vd., 1994).

Bu çalışmada incelenen tesisin ıslak öğütme, rafineri ve diğer ünitelerinden gelen atıksuyun karakterizasyonu Tablo 4'te, KOİ bazlı kirlenme profili ise Tablo 5'te verilmektedir. Kirletici yüklerin belirlenmesinde; endüstrinin su kullanımına göre öncelikleri incelenmiş, atıksu oluşumu ve kirletici özellikleri bakımından önemli olan prosesler için değerlendirme yapılmıştır. Atık yüklerinin hesabına esas olacak kirletici parametreler tesisten alınan bilgiler ve literatür araştırması sonucunda belirlenmiştir. Yapılan analizler Standart Metotlar'a (APHA, 1998) göre tesisin atıksu laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kontrol analizleri ise aylık olarak İTÜ

Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Tesise ait atıksu karakterizasyonu

Kaynak	Parametreler		
	KOİ (mg/L)	TKN (mg/L)	pH
Islak Öğütme			
Evaporatör Kondanse Suyu	5200	4	3.5-4
Evaporatör Yıkama Suyu	2340	200	3.5-4
Öğütücü Yıkama Suyu	2480	200	6.5-7
Rafineri			
Konversiyon	500	12	3.5-4.5
Döner Tambur Filtrasyonu	1000	-	-
Aktif Karbon Geri Kazanma Suyu	1750	4	6-7
Dx Deminer. Rej. Suyu	2250	205	3.5-4
Fx Deminer. Rej. Suyu	2250	44	3.5-4
Fx 55 Filtrasyon Suyu	2300	15	8
Dolum ve diğ. yıkama suyu	3000	7	5
Diğer			
Yumuşatıcı	30	4	8
Kazan			
Ters Osmoz	50	5	7.5
Kazan	80	10	11
Vakum			
Öğütücü	500	5	7
Pomp.			
Rafineri	500	9	7
Soğutma Kulesi	150	4	8
Evsel Atıksu	250	20	-

Literatür ile karşılaştırma

Literatürde mısır işleme endüstrisi için verilen değerler Tablo 6'da yer almaktadır. Tablo 6'dan görüldüğü gibi incelenen mısır işleme tesisi ıslak öğütme prosesinde oluşan atıksu miktarı 0.64 m³/ton mısır iken, literatür değeri 0.475 m³/ton mısır'dır.

Tablo 5'ten de görüldüğü üzere, ıslak öğütme kademesinde en önemli atıksu kaynağı evaporatör kondense suyudur. Bu üniteden kaynaklanan hem kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonu hem de atıksu miktarı, evaporatör ve yer yıkama sularının değerlerine nazaran çok yüksektir. Dolayısıyla bu üniteye atıksu oluşumunun minimize edilmesi gerekmektedir.

Tablo 5. Kirlenme profili

Kaynak	Atıksu Oluşumu			KOİ	
	m ³ /gün	m ³ /ton-mısır	mg/L	kg/gün	kg/ton-mısır
<i>Islak Öğütme</i>					
Evaporatör Kondanse Suyu	400	0.400	5200	2080	2.08
Evaporatör Yıkama Suyu	168	0.168	2340	393	0.39
Öğütücü Yıkama Suyu	72	0.072	2480	179	0.18
Toplam	640	0.64	4140	2652	2.65
	m ³ /gün	m ³ /ton-fruktoz	mg/L	kg/gün	kg/ton-ürün
<i>Rafineri</i>					
Konversiyon	168	0.28	500	84	0.14
Döner Tambur Filtrasyonu	46	0.08	1000	48	0.08
Aktif Karbon Geri Kaz. Suyu	216	0.36	1750	378	0.63
Dx Demin. Rej. Suyu	144	0.24	2250	324	0.54
Fx Demin. Rej. Suyu	72	0.12	2250	162	0.27
Fx 55 Filtrasyon Suyu	72	0.12	2300	166	0.28
Dolum ve diğer yıkama suları	84	0.14	3000	252	0.42
Toplam	804	1.34	1755	1411	2.35
Genel Toplam	1444	1.98	2810	4060	

Tablo 6. İncelenen tesisin atıksu oluşum ve KOİ değerlerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Parametre	Atıksu Kaynağı	Birim	Tesis Değeri	Literatür Değeri*
<i>Atıksu miktarı</i>	Islak Öğütme	m ³ /ton-mısır	0.64	0.475
	Rafineri	m ³ /ton-ürün	1.34	1.75
<i>KOİ yükü</i>	Islak Öğütme	kg/ton mısır	2.62	3.36
	Rafineri	kg/ton-ürün	2.35	8.75
<i>Toplam KOİ</i>	Islak Öğütme & Rafineri	mg/L	2810	4850

*Övez vd., 2001.

Rafineri prosesinde ise ürün başına oluşan atıksu miktarı literatürde verilen değerlerin altında kalmıştır. Literatür değeri 1.75 m³/ton ürün iken incelenen tesisin rafineri prosesi için bu değer 1.34 m³/ton ürün'dür. Rafineri prosesinde atıksu oluşumu açısından öne çıkan diğer kaynaklar; aktif karbon geri kazanma suyu, konversiyon atıksuyu ve Dx demineralizasyon atıksuyudur.

Ürün başına oluşan atıksuyun kirlenme profilini KOİ açısından incelendiğinde, incelenen tesisin rafineri kaynaklı atıksu KOİ değeri literatür değerinin oldukça altında kalmaktadır.

Islak öğütme prosesinde de KOİ konsantrasyonu literatür değerinin altında kalmaktadır. Bu süreçte de yine kirlilik açısından en önemli payı evaporatör kondense suyu oluşturmaktadır. Çünkü hem bu üniteden kaynaklanan KOİ konsantrasyonu 5200 mg/L hem de oluşan atıksu

miktarı 400 m³/gün olup diğer kaynaklardan oldukça yüksek değerdedir.

Tablo 6'da verilen toplam KOİ konsantrasyonları için bir karşılaştırma yapıldığında tesisin KOİ değerinin literatür değerinden düşük olduğu görülmektedir. Tablo 5'ten de görüldüğü üzere tesisin genelinde KOİ konsantrasyonunun en yüksek olduğu kaynaklar evaporatör kondense suyu ve rafineri prosesinde dolum ile yer yıkama sularıdır. Bu sebepten dolayı yer yıkama sularından kaynaklanan yüksek KOİ konsantrasyonunu ve bunun sonucu ürün kaybının önüne geçmek gerekmektedir.

Diğer atıklar

Tesiste üretim sonucu, atıksu oluşumunun yanı sıra katı atıklar ve arıtma çamurları da oluşmaktadır. Oluşan bu atıkların büyük kısmı düzenli depolama alanına ve geri dönüşüm tesisle-

rine, çok az bir miktarı ise yakma tesisine gönderilmektedir. Tablo 7’de bu atıkların türlerine göre yıllık oluşum miktarları ve uzaklaştırma/geri kazanma yöntemleri toplu halde görülmektedir.

Tablo 7. Tesiste oluşan diğer atıkların tür, miktar ve uzaklaştırma yöntemleri

Uzaklaştırma/ Geri Kazanma Yöntemi	Atık Türü	Toplam Yıllık Atık Miktarları (ton)
Düzenli Depolama Tesisi	Evsel katı atıklar	114
	Proses atıkları	308
	Prekot çamuru	155
	Mısır koçanları	125
	AAT çamuru	850
Atık İşleme Sektörü	Metaller	21.26
	Karton kutular	0.4
	Plastik kaplar	1.8
	IBC *	3.15
	Bigbag *	4.75
	Tahta paletler	11.35
	İşlenmiş çamur	54
Atık yağlar	2.526	
Yakma Tesisi	Yağlı bezler	1.1

* IBC: 1 m³’lük plastik kafesli bidonlar
Bigbag: 1 m³’lük torba ya da çuval

Mısır işleme endüstrisinde kirlilik önleme ve kontrol

İncelenen tesisteki başlıca kirlilik önleme uygulamaları;

- hava nemini kontrol edip, izleyerek yenilebilir materyallerde çürüme oluşumunu önlemek,
- daha iyi üretim kontrolü ile ürün kayıplarını azaltmak,
- temiz bir çalışma yeri, ürün geri kazanımı ve hava emisyonlarının kontrolü için toz tutucular kullanmak,
- temizleme kimyasallarını ve su kullanımını optimize etmek,
- soğutma sularını üretim hattında geri döndürmek suretiyle proses içinde yeniden kullanılmak,
- sürekli örnekleme ve önemli üretim parametrelerini ölçmek, bu sayede üretim kayıplarını tanımlamak ve azaltmak,

ana başlıklarında odaklanmaktadır. Buna göre incelenen tesiste atık azaltılmasına yönelik olarak aşağıdaki yaklaşımlar öngörülmektedir:

- Dekstroz prosesinde kullanılan katyon değiştirici reçineler, reçine rejenerasyon suyunun oluştuğu ürünleri tutmak amacıyla tuzlu (brine) bir çözelti ile işleme tabi tutularak, istenmeyen bir ürün olan jips oluşumunu önlemek.
- Karbonhidrat içeren iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyon sularının atıksu arıtma tesisine gönderilmesi yerine yakında bulunan hayvan çiftliklerine verilmesidir.
- Temizleme işlemi bittikten sonra açık bırakılan hortumlar önemli oranda su kaybına neden olduğundan, aç-kapa musluk düzenlenmesi ile toplam su tüketiminin azaltılması ve böylece çıkış hidrolik yükünün minimize edilmesidir.
- Başlangıç kuru temizleme işlemi öncesi, yüzey temizlemek için yüksek basınçlı, düşük hacimli su jeti veya sprey kullanımı ile zemin yıkamalarda su tüketiminin azaltılmasıdır.
- Kimyasal solvent yerine biyolojik olarak parçalanabilen ürünlerin kullanılmasıdır.
- Arıtma çamurlarının stabilize edildikten sonra, yan ürünle karıştırılıp satılmasıdır.
- Islak öğütme ve rafineri yer yıkama sularının proses içindeki çeşitli kademelerde geri devirli olarak kullanılması ve ızgaralarla kaba partiküllerin tutularak hayvan yemine katılmasıdır.
- Mısırın, ozon ile masarasyon işlemine tabi tutulmasıyla işlemde tehlikeli madde sınıfına giren sülfür kullanımı azaltılacak veya tamamen ortadan kaldırılacaktır. Bunun sonucunda da mısırdan elde edilecek ürünler daha güvenli şartlarda üretilmiş, çalışma koşulları ve çevre kalitesi iyileştirilmiş olacaktır (Ruan vd, 2003).
- Evaporatör/kondansatörlerde kullanılan geri devirli soğutma sularının arıtımının kimyasal yöntemler yerine mekanik arıtma ile yapılmasıyla daha az enerji harcanacak ve su kullanımı azaltılmış olacaktır. Dolayısıyla daha az atıksu oluşur ve suyu yumuşatmak için kullanılan kimyasallar ile tuza gerek kalmayacaktır (MNTAP, 2001).

Arıtma performansının incelenmesi

İncelenen mısır işleme tesisinden çıkan arıtılmış sular dereye deşarj edilmektedir. Tesisin, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) Gıda Sanayi kategorisinin Şeker Üretimi ve Benzeri faaliyetler (Ek A, Tablo 5.11a) için verilen limitleri ve Su Ürünleri Yönetmeliği (SÜY) nutrient (azot ve fosfor) limitlerini sağlaması öngörülmektedir.

Türkiye'de endüstriyel atıksuların atıksu deşarjlarını düzenleyen esas mevzuat Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'dir. Ancak incelenen mısır işleme tesisinde olduğu gibi, alıcı ortamın su ürünleri üretimi yapılan akarsu, göl, koy veya körfez alanı olması halinde Su Ürünleri Yönetmeliği deşarj limitlerinin de sağlanması istenebilmektedir. Bu yönetmelikte, endüstriler için herhangi bir sektör ayırımı gözetmeksizin SKKY'de bulunmayan nutrient (N, P) limitlerinin de sağlanması öngörülmektedir. Ayrıca ülkemizin AB uyum sürecinde olduğu göz önünde tutulursa incelenen tesis için "AB Hassas Bölgeler Yönetmeliği"ndeki limitlerin de dikkate alınması uygun olacaktır. Bu yönetmeliğe göre nüfusun 10000-100000 arası olduğu yerleşim yerlerinde toplam azot (TN) ve toplam fosfor (TP) için deşarj standartı değerleri sırasıyla 15 mg/L ve 2 mg/L'dir. Nüfusun 100000'den büyük olduğu yerleşim yerlerinde ise TN ve TP için bu değerler sırasıyla 10 mg/L ve 1 mg/L'dir. Sözü edilen standartlardaki değerler ile birlikte tesisin arıtma tesisi çıkış suyu değerleri Tablo 8'de özetlenmektedir.

Tablo 8'den de görüldüğü üzere ortalama değerler de tesisin çıkış atıksuyundaki bütün parametreler ulusal ve uluslararası yönetmeliklerde belirtilen limitleri sağlamaktadır.

Su Ürünleri Yönetmeliği'nde öngörülen azot limitleri ise AB Hassas Bölgeler Yönetmeliği için öngörülen sınırların oldukça altındadır. Yönetmelikte belirtilen sınır değer ancak, nutrient giderimli biyolojik arıtmaya ilave 3. kademe kimyasal arıtma + (filtrasyon) prosesinin uygulanması halinde sağlanabilmektedir.

Tablo 8. Türk ve AB Yönetmeliklerindeki deşarj standartları ve incelenen tesisin atıksu arıtma tesisi ortalama çıkış suyu değerleri

Parametre	SKKY (2004)	SÜY (1995)	AB Hassas Bölgeler Yönet.	Tesis Ortalama Çıkış Değerleri
BOİ ₅	-	75	25	-
KOİ	450	255	125	60
AKM	80	200	60	35
NH ₃ -N	-	0.2	-	3.8
NO ₃ -N	-	5	-	1.3
TN	-	1	15	5.8
TP	-	-	10	0.5
			2	
pH	-	5-9	-	6.9

* pH dışındaki tüm birimler mg/L'dir.

Sonuçlar ve değerlendirme

Bu çalışmada bir mısır işleme tesisinde üretim bazında inceleme yapılarak, proseslerdeki su kullanımı ve atıksu oluşumu zaman ve üretim bazında ifade edilmiştir. Bununla beraber tesisin kirlenme profili oluşturulmuş ve çeşitli atık azaltım önerileri getirilmiştir.

Kirlilik profilinden elde edilen değerler literatürde mevcut değerlerle kıyaslanarak, kirlilik yükü ve atıksu oluşum miktarı açısından tesisin durumu karşılaştırmalı olarak ortaya konmuştur. Tesiste oluşan atıksu dışındaki atıkların tür, miktar ve özellikleri incelenmiştir. Son olarak tesisin arıtma sonucu oluşan çıkış suyunun kalitesi belirlenerek ilgili deşarj standartları ile kıyaslanmıştır. Bu bağlamda elde edilen bilgiler, incelenen konularda mısır işleme endüstrisi ile ilgili sınırlı literatür bilgisi bulunduğundan, bu anlamda da katkı sağlayacaktır.

Tesis için oluşturulan kirlenme profili incelendiğinde birim ürün başına oluşan atıksu miktarının rafineri prosesinde literatürle uyumlu olduğu; fakat ıslak öğütme prosesinde literatür değerinin üstünde olduğu görülmüştür. Islak öğütme prosesinde en önemli atıksu kaynağını evaporatör kondanse suyu oluşturduğu, dolayısıyla bu üniteye atıksu oluşumunun azaltılması gerektiği belirlenmiştir.

Birim ürün başına KOİ yükleri incelendiğinde ise tesis değerlerinin literatür değerinin altında kaldığı görülmüştür. Burada yine kirlilik açısından en önemli payı evaporatör kondanse suyu oluşturmaktadır. İncelenen tesiste üretim proseslerinden oluşan toplam KOİ konsantrasyonu 2800 mg/L civarında olup, bu değer literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tesisin atıksu arıtma tesisi deşarj değerlerine bakıldığında (2004-2005 yılı) deşarj edilen arıtılmış atıksuda ortalama olarak KOİ 60 mg/lt, amonyak 4 mg/L, nitrat 1.5 mg/L, toplam fosfor 0.5 mg/L ve AKM konsantrasyonu 35 mg/L seviyelerinde olup, bu değerlerin maksimum seviyede dahi Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ve AB Hassas Bölgeler Yönetmeliği'ni rahatça sağladığı görülmektedir.

Kaynaklar

- Anderson, R. A., and Watson, S. A., (1982). *Handbook of processing and utilization in agriculture*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- APHA, (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Blanchard, P. H., (1992). *Technology of corn wet milling*, Elsevier, USA.
- Erşahin, M. E., (2005). Mısır İşlemesi Atıksularının Anaerobik Arıtımına ADM1 Modelinin Uygulanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- EU 91/271/EEC, (1991). Council directive of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment, *EU Directive*.
- Howgrave-Graham, A. R., Isherwood, H. I. and Wallis, F. M., (1994). Evaluation of two upflow anaerobic digesters purifying industrial wastewaters high in organic matter, *Water Science and Technology*, **29**, 9, 225-229.
- MNTAP. (2003). 15 seconds of fame: reducing water and chemical use helps Pillsbury keep its cool, Technical Report, University of Minnesota, USA.
- Övez, S., Eremektar, G., Germirli, F. G., Orhon, D., (2001). Pollution profile of a wet mill, *Fresenius Environmental Bulletin*, **10**, 6, 539-544.
- Öztürk, İ., Erşahin, M. E., Tezer, B. H., (2005). Cargill Orhangazi Mısır İşleme Fabrikası'nda atık yönetimi, kirlilik profili, Teknik Rapor, İTÜ Geliştirme Vakfı İktisadi İşletmesi, İTÜ Çevre Müh. Bölümü, İstanbul.
- Ruan, R., Wilcke, W., Fulcher, R. G., Chen, P., Lin, X., Lei, H., Deng, S. (2003). An ozone aided corn steeping process, Technical Report, University of Minnesota, USA.
- SKKY, (2004). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, No:25687, Tarih:31.12.2004.
- SÜY, (1995). T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Su Ürünleri Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, No:22223, Tarih:10.03.1995.

Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi adsorpsiyonu

Esra TARLAN^{*1}, Vildan ÖNEN², Zehra YILMAZ¹

¹Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü, 42075 Kampüs/Konya

²Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, 42075 Kampüs/Konya

Özet

Bu çalışma, çeşitli endüstriyel faaliyetlerden ve madencilik çalışmalarından açığa çıkan $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi içeren atıklardan, bu kompleksin giderilebilmesi için daha bol bulunabilen materyallerle ve kolay uygulanabilir bir yöntem arayışı çerçevesinde yapılmıştır. Çalışmada, Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait sepiyolit minerali ile Manisa-Gördes yöresine ait zeolit minerali kullanılarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin gideriminde en başarılı uygulamanın tesbitine çalışılmıştır. Ham mineralin yanısıra asit aktivasyonun kompleksin adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Konsantrasyon, tane boyutu ve bekleme süresi deneysel değişkenler olarak belirlenmiş ve bu faktörlerinin adsorpsiyon performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Yürütülen deneysel çalışma sonucunda mineralin, kompleksi tek bir iyon halinde değil de bileşimini oluşturan Zn^{2+} ve CN^- iyonları halinde ayrı ayrı adsorpladığı belirlenmiştir. Asit aktivasyon minerallerin fiziksel ve kimyasal yapısında değişime sebep olmakla birlikte bu değişimin komplekslerin gideriminde dikkate değer bir etkisi olmamıştır. Ham ve asit aktif zeolitte ulaşılan maksimum Zn^{2+} tutma kapasiteleri sırasıyla 4.6 mek/g ve 2.4 mek/g iken aynı koşullardaki sepiyolitte sırasıyla 1.4 mek/g ve 1.5 mek/g olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, CN^- tutma kapasiteleri ham ve asit aktif zeolitte sırasıyla 11.5 mek/g ve 1.1 mek/g ve aynı koşullardaki sepiyolitte sırasıyla 23.1 mek/g ve 15.4 mek/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonda etkin izoterm metal için Freundlich, CN^- için ağırlıklı olarak Langmuir olarak belirlenmiştir. Tane boyutunun sistem performansı üzerine dikkate değer bir etkisi olmamakla birlikte +0.106-0.300 mm önerilen tane boyutudur.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, sepiyolit, çinko-siyanür $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi, adsorpsiyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Esra TARLAN. etarlan@selcuk.edu.tr; Tel: (332) 223 20 91.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 12.09.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 06.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Adsorption of zinc-cyanide complex $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ onto raw and acid-activated clays

Extended abstract

Metal-cyanide complexes are environmentally important anions including metal and cyanide ions together in their structure. Whether in their complex form or after their degradation into metal and cyanide in the structure, their removal is considerably important, especially considering high quantities of wastes of industries like mineral processing, electroplating etc. which include high quantities of various weak and strong metal-cyanide complexes. Studies on anion removal with sepiolite and zeolite are very limited in the literature, and none about adsorption of cyanide and its compounds onto these minerals. This study was conducted to propose a method for the removal of zinc-cyanide $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ complex from aqueous solutions. The purpose was to remove the complex by using cheap, achievable minerals, sepiolite from Eskişehir-Sivrihisar (Turkey) region, and zeolite from Manisa-Gördes (Turkey) region. XRD patterns showed that, structure of zeolite was hydrated sodium, potassium, calcium alumina silicate and 85-98 % clinoptilolite; structure of sepiolite was magnesium silicate hydroxy hydrate. The main purpose was to determine the effectiveness of these minerals on $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ adsorption. Mineral samples were crashed, grinded and sieved to different sizes, and three of these were used in the study: -0.106 mm, +0.106-0.300 mm and +0.300-0.600 mm. In batch systems, 0.05 g sepiolite or zeolite minerals were added into the synthetic $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ solutions of different initial concentrations. Besides raw form, sepiolite and zeolite minerals were utilized also in acid-activated form. For activation, HNO_3 of various normalities were applied in 70 °C, and so, several acid activated zeolite and sepiolite samples were obtained. Reactors of 100 ml liquid volume and 0.05 g mineral were operated in the shaker until equilibrium and change of concentration against time was followed. Preliminary trials indicated that 4 hours was sufficient to achieve equilibrium. Sepiolite and zeolite can adsorb $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ to varying extent. CN can be adsorbed in higher performance (19 to 92 %) than Zn (18 to 38 %), which is the first indication of removal of the complex after separation into its ions. Acid activation causes certain structural changes onto mineral surface properties but these were not effective in improving the performance of the mineral for both sepiolite and zeolite. Raw minerals showed

slightly better performances than acid activated minerals. Although surface area increases with decreasing particle size, particle size has no considerable effect on adsorption in the studied particle size range. Therefore, it was difficult to specify any mineral condition which best adsorbs $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. For isotherm and capacity calculations, one of the conditions which best characterized the achieved removal results was selected and further isotherm studies were performed in these conditions. The selected particle size for isotherm studies was +0.106-0.300 mm, which is the average of the studied range. The reason was simply economy of obtaining larger particle size than -0.106 mm. Adsorption of $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ onto zeolite and sepiolite was modelled with single-layer-two parameter isotherm models Freundlich, Langmuir and Temkin. Isotherm studies indicated that Zn^{2+} uptake can be interpreted by means of Freundlich equation while CN⁻ removal data fits Langmuir isotherm better. Having different isotherms in two ions is the second indication of separate ions removal instead of the whole complex. anion. Zn^{2+} adsorption is characterised by Freundlich isotherm which represents physical adsorption whose energy changes logarithmically. Maximum Zn^{2+} adsorption capacities were 4.6 meq/g for raw zeolite, 2.4 meq/g for acid-activated zeolite while they were 1.4 meq/g and 1.5 meq/g for raw and acid-activated sepiolite, respectively. Whereas CN⁻ adsorption was interpreted by means of Langmuir isotherm, a two parameter adsorption which represents a single layer chemical bonding occurring on the mineral surface sites, with uniform energy. CN⁻ removal capacities were higher for most minerals as compared to Zn^{2+} ion such that, they were 11.5 meq/g for raw zeolite, 1.1 meq/g for acid-activated zeolite, 23.1 meq/g for raw sepiolite and 15.4 meq/g for acid-activated sepiolite. Here the effect of acid-activation can be seen more clearly. It did not improve adsorption, instead, acid activation decreased adsorption performance since acid changes chemical adsorption sites. These calculated capacities were high enough as compared to known adsorbents. $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ is a weak acid dissociable complex and dissociates easily in aqueous systems. It was removed from the system after dissociation into its components with different adsorption performances of each. All studies were performed in approximately neutral pH (7-8) which makes this application more favorable in field applications.

Keywords: Zeolite, Sepiolite, Zinc-cyanide complex $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, Adsorption.

Giriş

Silikat yapıli kil minerallerinden zeolit ve sepiyolitler hem yüksek yüzey alanına sahip olmaları, hem de dış yüzeylerindeki negatif yüzey yükleri sebebiyle, özellikle metaller gibi katyonların değıştirilmesi ve/veya adsorpsiyonu amacıyla yaygın olarak kullanılan doğal malzemelerdir (Brigatti vd., 2000; Brigatti vd., 1999). Doğal olarak gözenekli bir yapıya sahip oldukları bilinen killer asit, baz ve tuz gibi kimyasal maddeler ile işlenerek yada ısıl işleme tabi tutularak daha da gözenekli hale getirilebilmektedirler. Alkali ve toprak alkali elementlerin sulu mağnezyum silikatları olan zeolitler ile içerisinde zeolitik su ve diğere molekülleri barındırabilecek boyutta kanallar içeren sepiyolitler sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerine bağılı olarak adsorplama, katalitik tepkime ve iyon değıştirme işlemlerinde kullanılabilirler (Yücel, 1987).

Siyanür çok sayıda kimyasal ile bileşik oluşması ve toksik özelliğı ile önemli bir potansiyel kirlilik parametresidir. Atıksulardan siyanür gideriminde en önemli nokta siyanürün bozunmasıdır. Bunun için halen uygulanmakta olan üç temel yöntem doğal bozundurma, kimyasal bozundurma ve biyolojik bozundurmadır. Geniş yer kaplaması, gelen atıktaki siyanürün farklı formlarda olması, herbir formun farklı kararlılıktaki (stabilitedeki) komplekslerden oluşması, kimyasal ve/veya biyolojik arıtımın uygulama zorluğu ve yüksek işletme maliyetleri bu sistemlerin dezavantajları arasında yer almaktadır (Ou ve Zaidi, 1995).

Metal-siyanür komplekslerinin yapısında bulunan metal katyonları da CN^- anyonları da çevresel açıdan aynı ölçüde sorun teşkil etmektedir. Bu sebeple siyanür komplekslerinin bulunduğu ortamlar için hem metal katyonlarının hem de siyanür anyonlarının birlikte veya ayrı ayrı giderilmesi önem taşımaktadır. İçinde siyanür komplekslerini en fazla taşıyan atık grubu olan madencilik ve mineral endüstrisi atıkları ile elektrokimya endüstrisi atıklarının miktarlarının yüksek oluşu da düşünülürse, bu atıklar için ekonomik ve verimli yöntemlerin bulunması daha da önem kazanmaktadır. Literatürde doğal sepiyolit ve zeolit anyon ilgileri üzerine yapı-

lan çalışmalar oldukça azdır (Vujakovic vd., 2000) ve siyanür üzerine ise hemen hemen hiç bulunmamaktadır.

Siyanürlü bileşiklerin arıtımında daha ucuz ve uygulaması daha kolay olan alternatif yöntem arayışlarına katkı sağlamak amacıyla yapılan bu çalışmada silikat yapıdaki zeolit ve sepiyoliti ham ve asit aktif formda kullanarak $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksini oluşturan katyon ve anyonların giderimi incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Mineralin temini ve özelliklerinin belirlenmesi işlemleri

Çalışmada kullanılan zeolit Enli Madencilik A.Ş. açık işletme sahasından temin edilen Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit mineralidir. Sepiyolit ise Doğu Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir ve Eskişehir-Sivrihisar yöresine aittir. Mineral örnekleri laboratuvar koşullarında önce çeneli kırıcı ile kırılmış ve bilyalı değirmen ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elenerek -0.106 , $+0.106-0.300$ ve $+0.300-0.600$ mm boyutta olanlar bu çalışma kapsamında kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Minerallerin XRD (X-ray Diffraction) paterni Shimadzu XRD-6000 model X ışını difraktometre cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak çekilmiştir. Çekilen paternlerin ve datanın değerdirmesi JCPDS (1993) kaynağından yararlanarak yapılmıştır. Bu değerdirmeye ve Enli Madencilik A.Ş.'nden elde edilen bilgilere göre çalışılan zeolit minerali $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot 24H_2O$: hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum alümina silikat yapısındadır. Mineralojik yapısında klinoptilolit (%85-98), feldspat (%0-5), montmorillonit (%0-5) ve diğere bazı iz mineraller (%0-5) bulunmaktadır, %70.9 SiO_2 , %12.4 Al_2O_3 , %1.21 Fe_2O_3 , %4.46 K_2O , %0.83 MgO , %0.28 Na_2O , %2.54 CaO , %0.089 TiO_2 , <%0.01 MnO ve %0.02 P_2O_5 içermektedir. Aynı değerdirmeye sepiyolit minerali için de yapılmış ve mineralin $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$: magnezyum silikat hidroksit hidrat yapısında olduğu belirlenmiştir. Bu sepiyolit mineralojik yapısında sepiyolit yanında dolomit ($Ca, MgCO_3$) ve kalsit ($CaCO_3$) mineralleri de bulunmakta ve sepiyolit %51.93 SiO_2 , %22.51

MgO, %16 Al₂O₃, %0.08 TiO₂, %0.12 Na₂O, %0.34 K₂O, %0.76 Fe₂O₃, %7.17 CaO ve %15.4 uçucu madde içermektedir.

Aktivasyon işlemleri

Deneyisel çalışmalarda ham kil mineralinin yanısıra asit aktivasyon işlemine tabi tutulmuş zeolit ve sepiyolit numuneleri ile de çalışılmıştır. Numuneler, %65'lik HNO₃ ile hazırlanan 0.5, 0.75, 1, 1.25 N'lik çözeltilerle %10 katı oranında süspansiyon oluşturulup, bir mekanik karıştırıcı ile 70°C de 6 saat karıştırılarak aktiflendikten sonra pH değerleri yaklaşık 5.5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Son yıkama işlemini takiben numuneler Whatmann 42 filtre kağıdından süzülerek etüvde 60°C'de kurutulmuştur.

Kesikli sistemde zeolit ve sepiyolitle metal-siyanür komplekslerinin tutulması

Kesikli sistem denemeleri cam erlenlerde 100 ml numune içerisinde 0.05 g mineral konarak hazırlanan reaktör sistemlerinde, [Zn(CN)₄]²⁻ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. [Zn(CN)₄]²⁻ 1 g/100 ml konsantrasyonunda stok çözelti halinde hazırlanmış, istenilen oranda seyreltme yapılarak kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri kontrol edilen erlenler çalkalayıcıya yerleştirilmiş, 220 rpm hızda çalkalanmaya başlanmıştır. Deneme amaçlı yapılan ilk birkaç set deneyde 10 saate kadar çalkalama işlemine devam edilerek sistemin 4 saatte dengeye ulaştığı tespit edilmiş ve diğer denemelerde çalkalayıcıdaki erlenlerden bu süre boyunca değişen zaman aralıklarında örnek alınmıştır. Alınan örneklerde hem metal hem de siyanür analizleri yapılmıştır. Aynı uygulama hem zeolit hem de sepiyolitin -0.106, +0.106-0.300 ve +0.300-0.600 mm tane boyutlarının bütün ham ve asit aktif örnekleri için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Bunların yanısıra adsorpsiyon izotermlerini çıkarabilmek amacıyla, deneysel çalışmaların son kısmında farklı başlangıç [Zn(CN)₄]²⁻ konsantrasyonlarındaki erlenlerde aynı denemeler yapılmıştır.

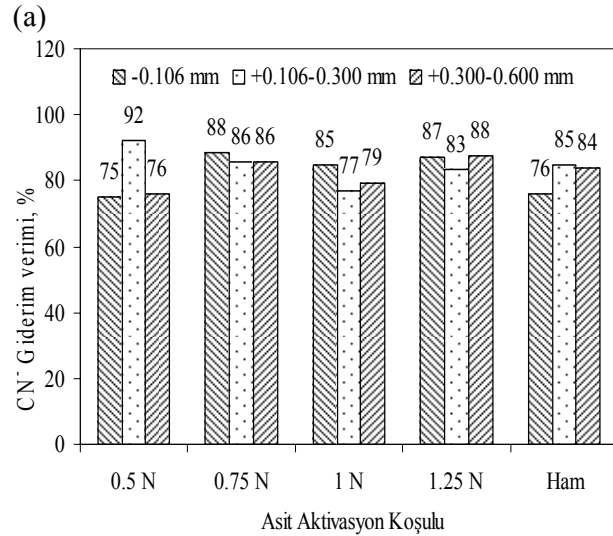
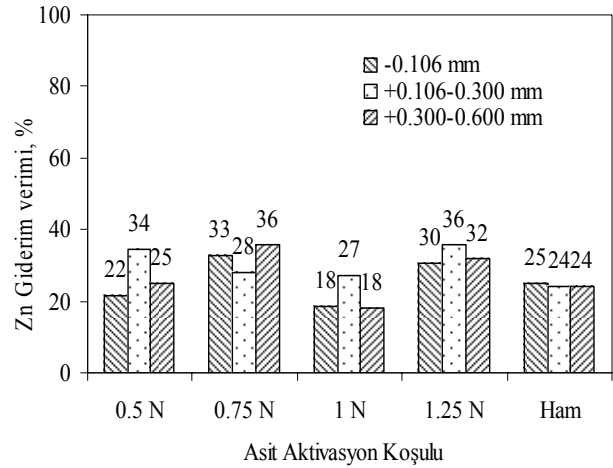
Analitik yöntemler

Çalışmada Zn²⁺ analizleri Standard Metodlar, (1998)'da yer alan 3500-Zn F. Zincon Metodu-na, CN⁻ analizleri ise 4500-CN⁻ D. Titrimetrik

Metoda uygun olarak yapılmıştır. pH ölçümlerinde ise Selecta-pH-2001 model pH metre kullanılmıştır.

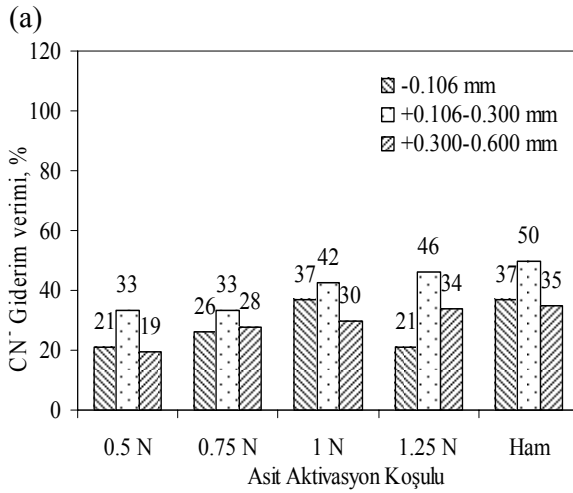
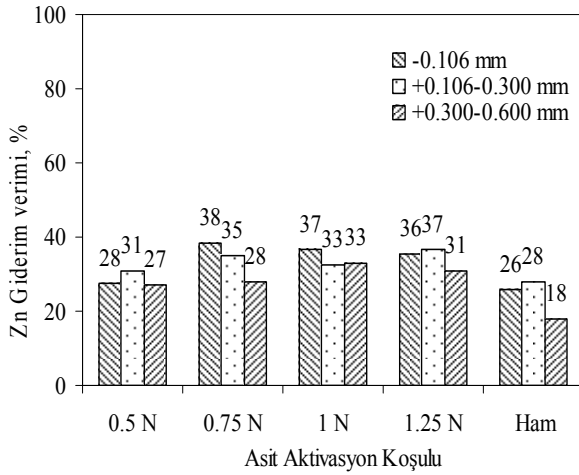
Bulgular ve değerlendirme

HNO₃ ile aktive edilmiş ve edilmemiş zeolit ile yürütülen denemelerden elde edilen Zn²⁺ ve CN⁻ giderme verimleri Şekil 1'de bir arada görülmektedir. Zn²⁺ tutmada genel olarak 0.75 N aktivasyonun daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 1a). CN⁻ gideriminde ise asit aktivasyonun ham zeolite kıyasla belirgin bir üstünlüğü olmadığı gözlenmiştir (Şekil 1b). Bu durumda ham zeolitin ekonomik açıdan da düşünülmüş 0.75 N aktivasyona kıyasla daha önerilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.



(a) Zn²⁺ ve (b) CN⁻ giderim verimlerinin kıyaslanması

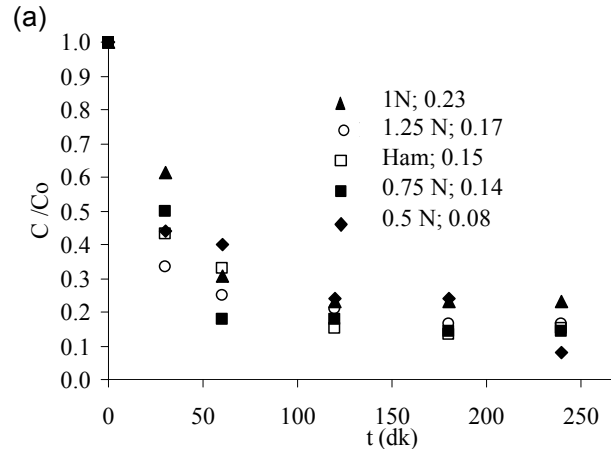
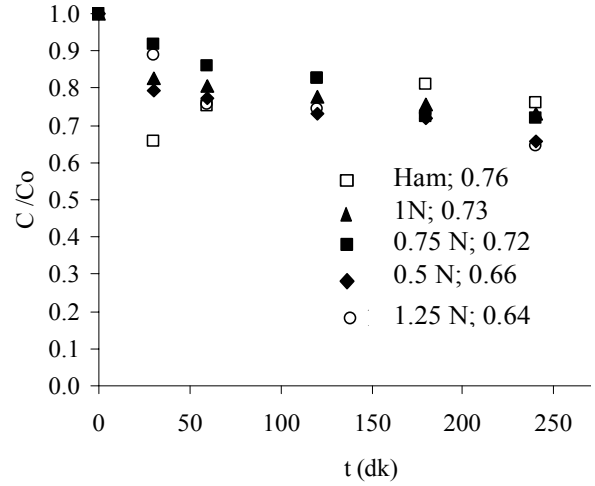
Sepiyolitle elde edilen Zn^{2+} ve CN^- nihai verimleri Şekil 2’de birarada görülmektedir. Şekil 2a’dan takip edilebileceği gibi, en düşükten 1.25 N’e kadar performansta büyük salınımlar olmamamakla birlikte 0.5 N’in diğerlerine göre daha başarısız olduğu gözlenmiştir. Bu durumda 0.75 N aktivasyon en uygunu olarak önerilebilmektedir. Şekil 2b’de görüldüğü gibi, CN^- gideriminde genel olarak aktivasyon normalitesi arttıkça verim de artmaktadır. Ancak bu verimler hem % 50’nin altında kalmakta hem de ham sepiyolit’e göre bir üstünlük sağlamamaktadır.



(a) Şekil 2. Farklı koşullarda sepiyolitin: (a) Zn^{2+} ve (b) CN^- giderim verimlerinin kıyaslanması

Tane boyutu yer yer etkili gibi görülmekle birlikte ulaşılan toplam verim aralığı gözönüne alındığında bu etkiler dikkate değer değildir. Bu nedenle, +0.106-0.300 mm tane boyutu esas alınarak bu tane boyutunda yapılan denemelerin

sonucunda farklı asit aktivasyon koşullarında minerallerin tutabildiği Zn^{2+} ve CN^- miktarlarının zamanla değişimi burada sunulmuştur. Şekil 3’te, +0.106-0.300 mm tane boyutlu zeolitin farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği Zn^{2+} ve CN^- miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. Bütün koşullarda logaritmik bir azalma gözlenirken CN^- daha başarılı tutulmuştur.



(a) Şekil 3. +0.106 -0.300 mm tane boyutlu zeolitin farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği Zn^{2+} ve CN^- miktarlarının zamanla değişimi (a) Zn^{2+} (b) CN^-

Şekil 3 a ve b’de görüldüğü gibi, Zn^{2+} ve CN^- gideriminde bütün zeolit koşulları paralel azalma profilleri göstermiştir. Ancak ilk 60 dakikadaki hızlı azalmanın ardından yavaşlayarak 120 dakikada dengeye ve nihai giderim değerlerine ulaşma CN^- için gerçekleşirken Zn^{2+} için

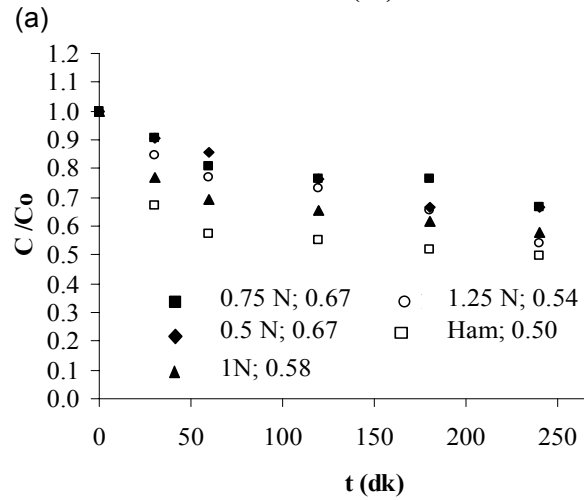
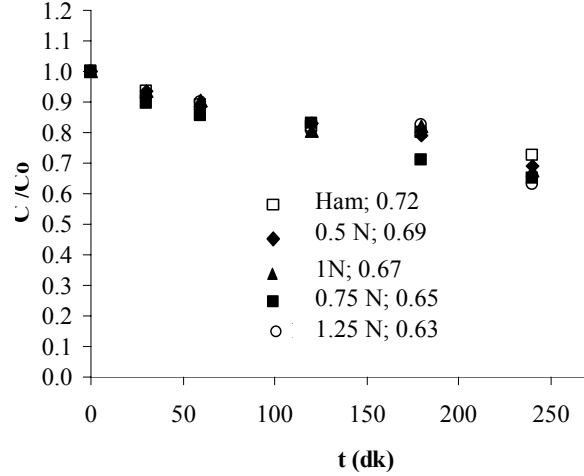
60 dakikadan sonra yavaşlayan azalma 180 dakika kadar sürmüştür ve dengeye 180 dakikada ulaşılmıştır. +0.106-0.300 mm tane boyutunda Zn^{2+} giderimi 1 N aktivasyon numunelerinde diğerlerine kıyasla daha az verimlidir, en düşük ve en yüksek asit koşullarında aktivasyonun nispeten daha başarılı olduğu gözlenmiştir (Şekil 3 a). Bu tane boyutunda CN^- gideriminde de en başarısız aktivasyon koşulu 1 N, en başarılı aktivasyon koşulu 0.5 N olarak bulunmuştur (Şekil 3 b). Şekil 3’de herbir mineral koşulu için ulaşılan nihai giderim oranları sayısal olarak gösterilmiştir. Buna göre Zn^{2+} giderim verimi aralığı %24-36, CN^- verim aralığı ise %77-92 olarak bulunmuştur.

+0.106-0.300 mm tane boyutu için asit aktif sepiyolit ile yapılan denemelerin sonuçları da Şekil 4’de görülmektedir. Sepiyolit’te %28-37 arasında Zn giderimi sağlanırken, %33-58 arasında CN^- giderimine ulaşılmıştır (Şekil 4 a ve b).

Asit aktivasyon koşulları kıyaslandığında en yüksek ve en düşük normalitede aktive edilen sepiyolitlerin her iki iyon için de diğerlerine kıyasla daha başarılı olduğu gözlenmektedir (Şekil 4).

Değerlendirme sonucunda bütün mineraller ve koşullar için standart bir “en iyi” seçimi yapmanın güç olduğu görülmekle birlikte özellikle adsorpsiyon izoterm çalışmalarının yapılabilmesi için herbir koşul için giderimi temsil edecek bir tane boyutu ve aktivasyon koşulu seçilmiştir. Mümkün olduğunca ekonomik ve uygulanabilir nitelikte tane boyutunun ve aktivasyon normalitesinin seçilmesine çalışılmıştır. Buna göre ham mineralin +0.106-0.300 mm, asit aktif mineralin de +0.106-0.300 mm ve 0.75 N koşullarında olan örnekleri üzerinde izoterm çalışması yapılmıştır.

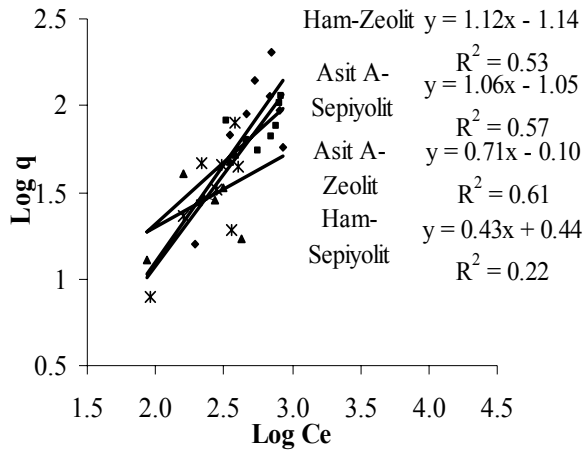
Zeolit ve sepiyolit üzerine $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin öncelikle tek tabakalı adsorpsiyonu ele alınmış ve iki parametrelili temel adsorpsiyon eşitliklerinden Freundlich, Langmuir ve Tempkin izotermine uygunlukları incelenmiştir.



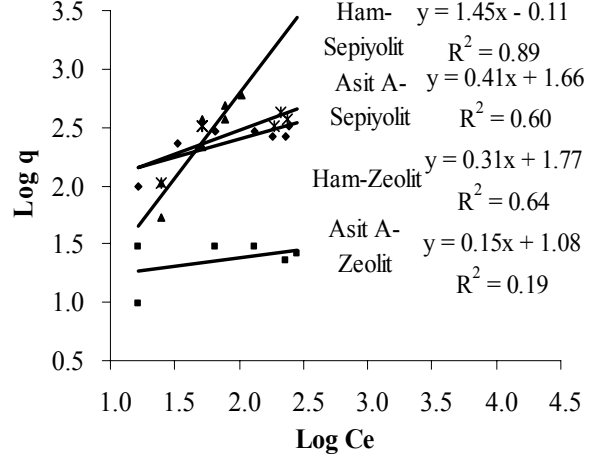
(a) Şekil 4. +0.106 -0.300 mm tane boyutlu sepiyolit'in farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği Zn^{2+} ve CN^- miktarlarının zamanla değişimi (a) Zn^{2+} (b) CN^-

Şekil 5’te çalışılan tüm koşullar için elde edilen Freundlich, Langmuir ve Tempkin izotermi Zn^{2+} ve CN^- için ayrı ayrı verilmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, Zn^{2+} gideriminde her iki mineralin bütün koşulları fiziksel adsorpsiyonu temsil eden ve adsorpsiyon enerjisinin logaritmik olarak değişimini ifade eden Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir. CN^- gideriminde ise durum farklıdır. Ham sepiyolit dışındakiler Langmuir izotermine uyarak giderimin daha çok tek tabakada uniform enerjide ve kimyasal bağlanma şeklinde olduğunu göstermiştir. Zn^{2+} ’ye ait izoterm grafiklerinde (Şekil 5, a, c ve e), R^2 değerlerinin çok yüksek olmadığı dikkat çekmektedir.

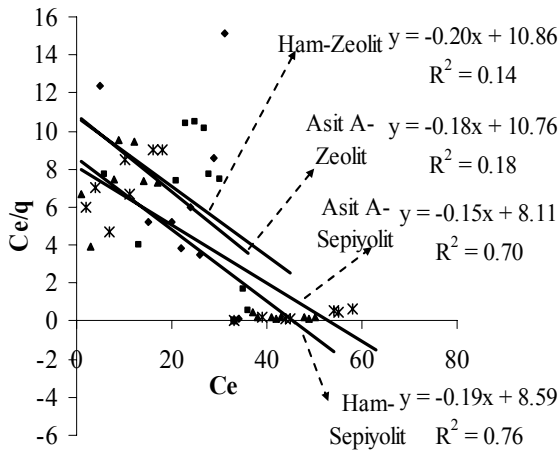
Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi adsorpsiyonu



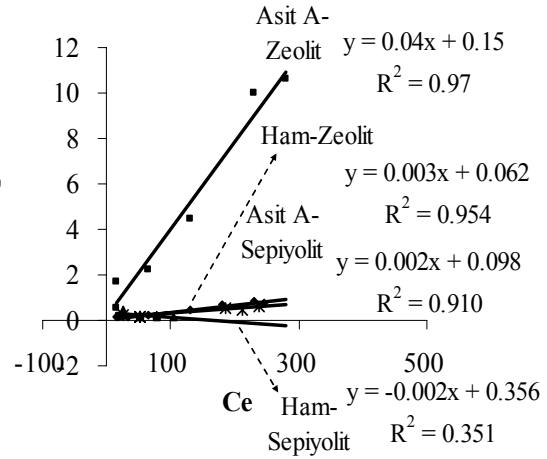
(a)



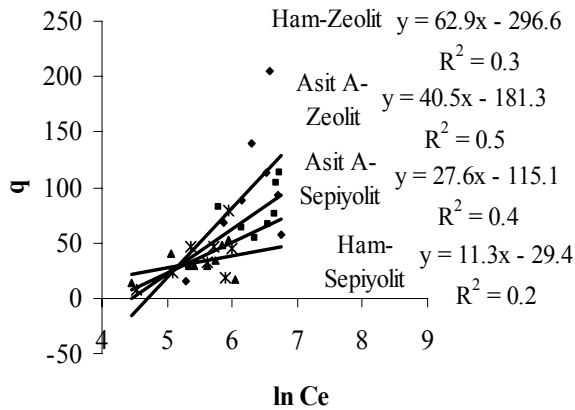
(b)



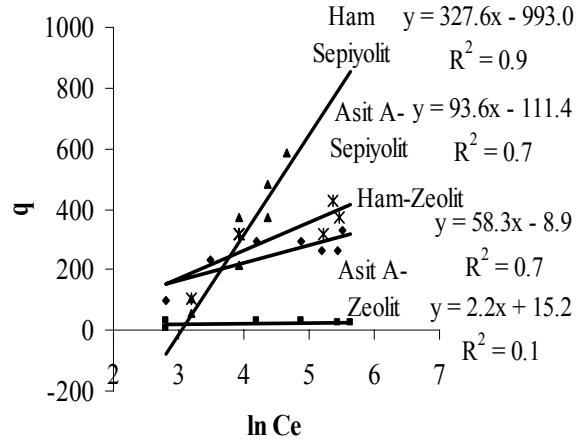
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5. Çalışılan bütün koşullar için izoterm grafikleri ve hesaplamaları (a) Zn^{2+} için Freundlich izotermi, (b) CN için Freundlich izotermi, (c) Zn^{2+} için Langmuir izotermi, (d) CN için Langmuir izotermi, (e) Zn^{2+} için Tempkin izotermi, (f) CN için Tempkin izotermi

Bu durum Zn^{2+} gideriminde ulaşılan verim değerlerinin çok yüksek olmayışı ile de uyum içerisinde.

Tablo 1’de $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksinin adsorpsiyonunda zeolit ve sepiyolit’in başarı açısından kıyaslanabilmesi amacıyla, elde edilen sonuçlar toplu halde sunulmaktadır. Tablo’da herbir mineralin ham ve asit aktif haliyle $[Zn(CN)_4]^{2-}$ tutmasında etkin olduğu belirlenen izoterm; izoterm bulgularından hesaplanan kapasite sabitleri; Şekil 3 ve Şekil 4’te verilen ve herbir koşulda ulaşılan giderim verim aralıkları verilmektedir. Bunların yanısıra, izoterm hesaplamalarından elde edilen kapasite sabiti değerlerinin, etkin izotermilerin farklı oluşu sebebiyle, mineralleri kıyaslama açısından sağlıklı olmayacağı düşüncesiyle minerallerin deneysel olarak ulaşılan maksimum kapasite değerleri mek/g biriminden hesaplanarak, Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1’deki verim aralıklarının yakın olması tane boyutunun ve/veya farklı aktivasyon koşulunun etkisinin azlığını göstermektedir. Aralık büyüdükçe bu etki de büyümektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi her iki mineralin de Zn^{2+} tutma verimleri birbiriyle hemen hemen aynıdır. Ham zeolitte ulaşılan verim asit aktif zeolitte ulaşılan aralık değerinin içinde, ortalama seviyededir. Sepiyolitte ise durum biraz farklıdır. Ham sepiyolit asit aktif sepiyolitten daha az başarılıdır. Ham zeolitle aktive edilmiş zeolit arasında önemli bir performans farkı bulunmamaktadır.

Sepiyolitte de benzer durum söz konusu olup, bütün mineral koşullarında ulaşılan verim aynı aralıktadır.

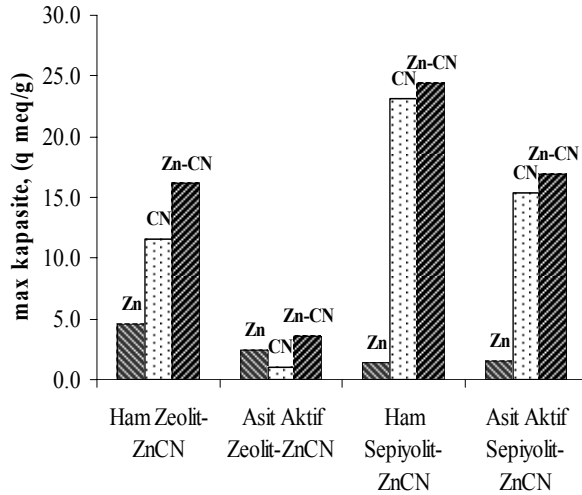
Tablo 1’den de görüldüğü üzere, verim değerleri kapasite bulgularıyla paralel değildir (Tablo 1). Verimler herbir reaktörün kendi koşullarında başlangıç konsantrasyonuna bağlı iken kapasiteler herbir mineralin birim kütlesinde tutulabilen madde miktarını temsil etmektedir. Burada verim değerleri daha genel bir yaklaşımla performans değerlendirmesi şeklinde düşünülmektedir. Eğer her iki iyonda da aynı oranda giderim gözlenebilmiş olsaydı, kompleksin bütün olarak tutulabildiği ihtimali üzerinde daha detaylı durulacaktı. Ancak hem her iki iyonun gideriminde etkin olan izotermilerin farklılaşması, hem de herbir reaktörde ulaşılan sonuç verimlerinin Zn^{2+} ve CN^- için birbirinden farklı olması bu iki iyonun ayrı ayrı giderildiği sonucunu desteklemektedir.

Tablo 1’den deneysel olarak ulaşılan maksimum kapasite değerlerine bakıldığında zeolit Zn^{2+} tutmada daha başarılıdır. Buna karşılık, CN^- ’de ise ham ve asit aktif sepiyolitin zeolite göre daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ulaşılan maksimum kapasitelerin hem değişik mineral koşullarında nasıl farklılık gösterdiğini gözlemek, hem de $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksini oluşturan bileşenlerin toplam giderimini birarada vererek karşılaştırmanın daha net görülebilmesi açısından Şekil 6 oluşturulmuştur.

Tablo 1. $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksi için zeolit – sepiyolit başarı kıyaslaması

	Ham				Asit Aktif			
	Etkin izoterm	İzoterm Kapasite Sabiti	Giderim Verimi, %	Maksimum Kapasite, mek/g	Etkin izoterm	İzoterm Kapasite Sabiti	Giderim Verimi, %	Maksimum Kapasite, mek/g
Zn^{2+} için								
Zeolit	Freundlich	29.5	24-25	4.6	Freundlich	5.13	18-36	2.4
Sepiyolit	Freundlich	5.37	18-28	1.4	Freundlich	11.48	27-38	1.5
CN^- için								
Zeolit	Langmuir	333	76-85	11.5	Langmuir	23.3	75-92	1.1
Sepiyolit	Freund-Temp	28.2	35-50	23.1	Langmuir	500	19-46	15.4

Şekil 6 incelendiğinde, kompleksi oluşturan bileşenlerin toplam gideriminde ham sepiyolit'in belirgin farkla daha yüksek kapasiteye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ancak bu giderimin hemen hemen tamamına yakını CN^- tutma kapasitesinden ileri gelmektedir. Zn^{2+} ve CN^- ayrı ayrı düşünüldüğünde en yüksek Zn^{2+} tutma kapasitesi ham zeolite, CN^- tutma kapasitesi ise ham sepiyolite aittir. Zn^{2+} için çalışılan hiçbir mineralin çok yüksek bir kapasiteye ulaşmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık CN^- için asit aktif zeolit haricindekilerin daha yüksek kapasiteye ulaşması, sistemde adsorpsiyon sırasında minerallerin CN^- için daha seçici davrandıklarını ve bu sebeple de aslında oldukça başarılı katyon gidericiler olarak bilinen bu killerin, iki iyon biraradayken, önceliği Zn^{2+} iyonuna sağlayamadıkları sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6. Minerallerin maksimum kapasite kıyaslamaları.

Sonuçlar

- Bu çalışmadan elde edilen bulgular kil minerallerinden zeolit ve sepiyolit'in zayıf bir metal-siyanür kompleksi olan $[Zn(CN)_4]^{2-}$ adsorpsiyonunda kullanılabildiğini göstermiştir.
- Kompleksün bir bütün olarak değil de yapısındaki Zn^{2+} ve CN^- iyonlarının ayrı ayrı ve farklı mekanizmalar ile tutulduğu gözlenmiştir. Zeolit ve sepiyolit mineralleri kompleksi oluşturan katyon ve anyonlara karşı seçicilik göstermişlerdir.

- Minerallerin başarıları birbirleriyle kıyaslandığında kompleksteki Zn^{2+} gideriminde her iki mineralin etkinliğinin birbirine yakın ve düşük olduğu gözlenmiştir. Maksimum kapasite değerleri kıyaslandığında ise Zn^{2+} 'de ham zeolitin (4.6 meq/g), CN^- 'de ise ham sepiyolit (23.1 meq/g) daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.
- Asit aktivasyonun bu çalışma koşullarında kompleksün gideriminde önemli bir etkisi olmamıştır.
- Metalde tek başına yüksek bir verim sağlanmasa da çabuk ayrışabilme özelliği olan kompleksten açığa çıkan CN^- iyonunun tutulmasında yüksek başarı elde edilmesi ve bunun da özellikle nötral pH değerinde gerçekleşmesi umut vericidir.
- Tane boyutunun sistem performansı üzerine dikkate değer bir etkisi olmamakla birlikte +0.106-0.300 mm önerilen tane boyutudur
- Zn^{2+} gideriminde her iki mineralin bütün koşulları fiziksel adsorpsiyonu temsil eden Freundlich izotermine uymaktadır. CN^- gideriminde ise, ham sepiyolit dışındakiler Langmuir izotermine uyarak giderimin daha çok tek tabakada uniform enerjide ve kimyasal bağlanma şeklinde olduğunu göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından, ÇAYDAG 103Y026 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P., Gardinali, C., Medici, L., Poppi, L., (1999). Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **77**, 163-168.
- Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., (2000). Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite, *Applied Clay Science*, **16**, 45-57.
- JCPDS, (1993). Mineral powder diffraction file database: joint committee on powder diffraction standards, Swarthmore, Pa, 781.
- Ou, B. and Zaidi, A., (1995). Cyanide-dispelling the myths – Natural degradation, *Mining Environmental Management*, June 1995, 5-7.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 1998.

Vujakovic, A.D., Tomasevic-Canovic, M.R., Dakovic, A.S., Dondur V.T., (2000). The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and di-

hydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite, *Applied Clay Science*, 17, 265–277.

Yücel, H., (1987). Zeolitler ve Uygulama Alanları, *III. Ulusal Kil Sempozyumu*, 391-402.

Çapraz akışlı filtrasyon kullanan aktif çamur sistemleri ile tuzlu atıksulardan azot giderimi

Gülsüm Emel ZENGİN^{1*}, Takao YAMAGISHI², Nazik ARTAN¹, Derin ORHON¹

¹İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

²National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japonya

Özet

Gaz rezervlerinden sondajlama işlemi ile çıkarılan ham doğal gaz, çeşitli hidrokarbonlar (etan, propan, butan, pentan), su buharı, H₂S, CO₂, helyum, azot gibi bileşenleri içermektedir. Ham doğal gazın bu bileşenlerden arındırılarak saf metanın elde edilmesi işlemi sonucunda yüksek konsantrasyonda amonyum azotu ve tuzluluk içeren atıksu oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında, doğal gazın üretimi sonucunda oluşan atıksuda, tuzluluğun nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, çalışmada, laboratuvar ölçekli sürekli beslenen çapraz akış filtrasyonlu aktif çamur prosesi kullanılmıştır. Özellikle son yıllarda, membran biyoreaktörlerin nutrient gideriminde kullanılması ile ilgili çalışmalar ve uygulamalar gün geçtikçe artmaktadır. Membran biyoreaktörler, düşük hidrolik bekletme sürelerinde ve uzun çamur yaşlarında, aktif çamur sistemlerinde sıkça rastlanan biyokütle yıkanması problemine neden olmadan işletilebilmektedir. Yüksek yükleme potansiyeline sahip olması, sistemden atılacak atık çamurun minimum olması, kabarma problemi olmadan yüksek verimde işletilebilmesi başlıca avantajlarıdır. Bu çalışmada aşırı tuzlu atıksudan, çapraz akışlı filtrasyon kullanan aktif çamur sistemleri ile toplam azotun yüksek verimde giderilebileceği gösterilmiştir. Membran biyoreaktörlerin uzun çamur yaşlarında ve yüksek biyokütle konsantrasyonlarında işletilebilmesi sayesinde aktif çamur, aşırı tuzlu atıksuya alıştırılarak halofilik (tuz seven) mikroorganizmalar ortamda baskın hale gelebilmiştir. Bunun sonucunda da tuzluluğun azot giderme verimi üzerine olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir. Çalışma kapsamında, toplam azot giderimi için optimum koşullar, çevrim içi analizler ve kesikli deneylerle belirlenerek toplam azot giderimi % 95 verimle sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çapraz akışlı filtrasyon, denitrifikasyon, nitrifikasyon, tuzluluk.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gülsüm Emel ZENGİN. gzengin@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 19.10.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Nitrogen removal in saline wastewater by an activated sludge process with cross-flow filtration

Extended abstract

Natural gas production is generally based on the purification of methane from hydrocarbons (ethane, propane, butane, pentane), H_2S , CO_2 , helium and nitrogen after drilling from the gas well reservoirs and during the purification process of raw natural gas, wastewater containing high concentration of ammonium nitrogen and salinity is generated. The objective of this study was to investigate the effect of salinity on the nitrification and denitrification processes. Within this context the optimum conditions were determined for complete nitrogen removal in saline wastewater by an activated sludge process with cross-flow filtration.

In recent years, membrane bioreactors have been widely used for nutrient removal. Biomass separation membrane bioreactors can be operated at low hydraulic retention times and long sludge ages without the problem of biomass washout, which is very common in activated sludge systems. They enable complete solids removal from effluent, have a capability of high loading, produce low/zero sludge, effectively can be operated without sludge bulking problem.

In this study, a bench scale continuous feeding activated sludge process with cross-flow filtration was used. Polysulfon ultra-filter with nominal molecular weight cut-off value of 200000 Da and filtration area of 35 cm² was used for biomass separation and nitrification-denitrification was performed with intermittent aeration in the reactor vessel. The gas well wastewater containing 3% NaCl similar to marine water and 200 mg/l NH_4-N was seeded with activated sludge provided from a fish processing plant. The operational conditions of the reactor was set up as 6 hours intermittent cycle, 3 hours of anoxic and 3 hours of aeration with 10 minutes of feeding at the beginning of the anoxic period and the effluent was withdrawn during the aeration period and the system was run with NH_4-N loading rate of 0.1 g/l-day, and methanol loading rate of 0.19 g/l-day in the starting phase. Nitrification and denitrification performance in highly saline wastewater was determined by carrying out batch tests.

Nitrification rate was gradually increased from 94 mg N/l.day to 370 mg N/l.day and stable nitrification was obtained up to 70th day of the study. The performance of the reactor on the 50th day was studied and it was observed that nitrate concentration during nitrification period increased to a stable value within 90 minutes therefore the intermittent cycle was decreased to 4 hours; 2 hours anoxic and 2 hours aeration, which lead to an increase in flow and in nitrogen loading rate to 750 ml/day and 0.15 g/l.day respectively. In the first phase of this study, methanol was added in theoretical value of stoichiometric equation of denitrification but it was observed that this value was not enough for complete denitrification. Thus addition of methanol was increased to 1.5 times of its theoretical value. The batch denitrification tests showed that methanol as an external carbon source worked efficiently whereas denitrification performance of the original activated sludge was not good with methanol. Nitrogen removal efficiency increased from 53% to 90% and denitrification rate increased from 22 mg/l.day to 254 mg/l.day on the 37th day and reached to 414 mg/l.day on the 57th day of the study due to the addition of methanol. So it was concluded that halophilic (salt-loving) microorganisms became dominant within the acclimation to saline environment. Batch nitrification tests also proved the acclimation of the activated sludge to highly saline wastewater, as the nitrification rates were better than that of the activated sludge in low salinity wastewater. In literature, it was emphasized that denitrifiers possessed a higher tolerance capability and better adaptation to high salinity when it is compared with the nitrifiers which was also observed in this study that nitrification process was more sensitive to salinity than denitrification. In the last phase of this study, the nitrogen load was increased from 0.1 to 0.15 g/l.day and the sludge was removed daily with a sludge age of 40 days. It was observed that in this period the mixed liquor concentrations became stable with a higher ratio of VSS/SS and the removal efficiency of total nitrogen reached to 95%.

Consequently, it was demonstrated that the complete nitrogen removal in highly saline wastewater can be accomplished with cross-flow filtration due to the capability of operating at high nitrogen loading and longer sludge ages.

Keywords: Cross-flow filtration, denitrification, nitrification, salinity..

Giriş

Azot gideren sistemlerde, arıtma teknolojilerinin giderme verimi üzerine etkisi bilinmektedir. Özellikle son yıllarda, membran biyoreaktörlerin nutrient gideriminde kullanılması ile ilgili çalışmalar ve uygulamalar artmıştır. Membran biyoreaktörler, düşük hidrolik bekletme sürelerinde ve uzun çamur yaşlarında, aktif çamur sistemlerinde sıkça rastlanan biyokütle yıkanması probleminin neden olmadan işletilebilmektedir. Yüksek yükleme potansiyeline sahip olması, sistemden atılacak atık çamurun minimum olması, kabarma problemi olmadan yüksek verimde işletilebilmesi başlıca avantajlarıdır. Membran biyoreaktörler düşük hidrolik bekletme sürelerinde ve düşük çamur yükleme hızlarında işletilebilmesi nedeniyle daha az çamur üretmektedir (Stephenson vd., 2000). Membran biyoreaktörlerin aktif çamur proseslerine göre önemli avantajlarından biri, evsel atıksuda 25000 mg/l, bazı endüstriyel atıksularda ise 80000 mg/l'ye kadar yüksek biyokütle konsantrasyonlarında dolayısıyla düşük reaktör hacimlerinde çalışabilme özelliğidir. Membran biyoreaktörlerle azot giderimi ile ilgili çalışmalarda, 5 ile 72 gün arasındaki çamur yaşlarında ve 0.05 ile 0.66 kg/BOİ-gün arasındaki organik yüklemelerde nitrifikasyonun gerçekleştiği ve çamur yaşının 10 günden 50 güne artırılması ile amonyak gideriminin %80'den %90'lara yükseltildiği rapor edilmiştir (Stephenson vd., 2000) Denitrifikasyon prosesinde ise denitrifikasyon hızının BOİ yüklemesine bağlı olduğu, 0.438 g/l-gün değerinden düşük yüklemelerde denitrifikasyonun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir (Suwa vd., 1992).

Azot giderimini etkileyen bir diğer önemli etken ise tuzluluktur. Ancak tuzluluğun etkisi çok iyi bilinmemektedir. Intrasungkha (1999), yüksek tuzluluk içeren deniz ürünleri endüstrisi arıtma tesisinden alınan atıksuda, laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörler kullanarak nutrient giderimi üzerine çalışmıştır. Tuzluluğun etkisini belirlemek amacıyla sistem başlangıçta düşük tuzlulukta işletilmiş, tuzluluk oranı kademeli olarak artırılmıştır. Araştırma sonucunda tuzluluk oranı düşük durumda (%0.3-%2 NaCl) yüksek verimde nutrient giderimi gözlemlenmiş ancak

tuzluluk oranı %5 NaCl'e yükselince verim belirgin şekilde azalmıştır. Hamoda (1995) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada, yüksek tuzluluğa alıştırmış biyokütle ile işletilen karbon gideren aktif çamur tesisinde, uzun çamur yaşına bağlı olarak halofilik (tuz seven) mikroorganizmaların ortamda baskın hale geldiği ve bunun sonucunda verimin tuzluluktan etkilenmediği belirlenmiştir. Panswad (1999), yüksek tuzluluğa alıştırmamış biyokütle ile karbon ve azot gideren aktif çamur prosesinde tuzluluğun sırasıyla 0'dan 30 g/l NaCl değerine artırıldığında, karbon giderim veriminin %97'den %60'a, azot giderim veriminin %88'den %68'e düştüğünü, yüksek tuzluluğa alıştırmış biyokütle ile karbon ve azot gideren aktif çamur prosesinde tuzluluğun sırasıyla 5'den 30 g/l NaCl değerine artırıldığında ise, karbon giderim veriminin %90'dan %71'e, azot giderim veriminin %85'den %70'e düştüğünü rapor etmiştir.

Gaz rezervlerinden sondajlama işlemi ile çıkarılan ham doğal gaz, çeşitli hidrokarbonlar (etan, propan, butan, pentan), su buharı, H₂S, CO₂, helyum, azot gibi bileşenler içermektedir. Saf metanın elde edilebilmesi için ham doğal gazın bu bileşenlerden arındırılması gerekmektedir ve bu saflaştırılma işlemi sonucunda yüksek konsantrasyonda amonyum azotu ve tuzluluk içeren atıksu oluşmaktadır. Çalışma kapsamında, doğal gazın üretimi sonucunda oluşan atıksuda, tuzluluğun nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, çapraz akışlı filtrasyon kullanan aktif çamur sistemi ile tuzlu atıksulardan azot giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli sürekli düzende beslenen çapraz akış filtrasyonlu aktif çamur prosesi kullanılmıştır. Şekil 1'de çalışmada kullanılan reaktör düzeni gösterilmiştir. Otomatik pH ve çözünmüş oksijen kontrolörü olan 1 l'lik reaktör düzeneğinde membranla biyokütle ayırımı, moleküler ağırlık kesim boyutu 20000 Da, filtrasyon alanı 38.5 cm² olan polisülfondan ultrafiltrasyon membranı (Toyo Roshi, Japonya) kullanılarak sağlanmıştır. Re-

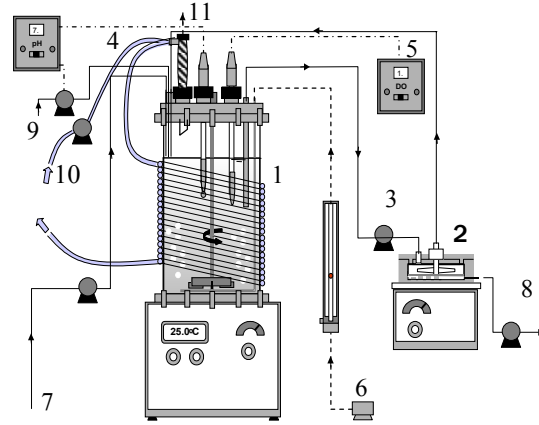
aktör, su ürünleri endüstrisi arıtma tesisinden alınan aktif çamur ile aşılanmış. Reaktöre beslenen atıksu karakteri Tablo 1’de verilmiştir. Reaktörde, aralıklı havalandırma ile nitrifikasyon ve denitrifikasyonun gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Başlangıç koşullarında sistem, 3 saat karıştırma (ilk 10 dakikası besleme), 3 saat havalandırma olmak üzere 6 saatlik çevrimlerde çalıştırılmıştır. Sistem performansını izlemek için günlük $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve TOK analizleri yapılmıştır. $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ ölçümleri için yüksek performanslı sıvı kromatograf (Agilent 1100, Japonya), $\text{NH}_4\text{-N}$ ölçümü için katyonik iyon kromatograf (HIC6A, Shimadzu Corporation, Japonya), TOK analizi için TOK analizörü (TOC-500, Shimadzu Corporation, Japonya) ve oluşan N_2O ölçümü için gaz kromatograf (HP 5890A GC, Hewlett Packard Corporation, ABD) kullanılmıştır. Anyonik kromatografi yönteminde detektör iletkenlik olduğu için yüksek klorür konsantrasyonlarının girişimi söz konusu olduğundan aşırı tuzlu atıksuda $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ analizi için yöntem modifiye edilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatograf’ta UV absorpsiyon detektörü, anyonik iyon kromatografi kolonu ve 1.2 ml/dak akış hızında 15 mM NaCl içeren taşıyıcı faz kullanılmıştır.

Tablo 1. Atıksu karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon (mg/l)
$\text{NH}_4\text{-N}$	200
TOK	55
Na	11577
Cl	21135
K	336
SO_4	2554
NO_2	*
NO_3	*
PO_5	*

*ölçüm değerlerinin altında

Aşırı tuzlu ortamdaki nitrifikasyon ve denitrifikasyon performanslarını değerlendirmek ve optimum koşulları belirlemek için kesikli deneyler yürütülmüştür.



Şekil 1. Çapraz akışlı filtrasyonun şematik diyagramı

1. mekanik karıştırıcı reaktör; 2. ultrafiltreli sıvı-katı ayırma düzeni; 3. çamur devri pompası; 4. pH kontrolörü; 5. ÇO sensörü; 6. havalandırma pompası; 7. giriş; 8. ultrafiltre düzeneğinden süzülerek deşarj edilen çıkış suyu için emme pompası; 9. pH kontrolü için kullanılan tampon çözelti hattı; 10. su soğutucu hattı; 11. çıkış gazı toplayıcısı

Kesikli nitrifikasyon testi

Aşırı tuzlu ortamdaki nitrifikasyon performansı, zamana göre kararlı hale geldikten sonra alınan aktif çamur numunesi kullanılarak belirlenmiştir. Tam karışımdan alınan 7540 mg UAKM/l konsantrasyonundaki 87.5 ml numune 10000 rpm’de santrifüj edilip 97.5 ml’ye yüksek tuzluluğu temsil etmek üzere reaktör çıkışından alınan üst faz ile, düşük tuzluluğu temsil etmek üzere ise evsel atıksu aktif çamurunun üst fazı ($0.45 \mu\text{m}$ ’den süzölmüş) ile seyreltilmiş ve 2.5 ml amonyum çözeltisi (25 mg/l) eklenerek 100 ml’ye tamamlanmıştır. Atıksu karakterleri Tablo 2’de verilmiştir. Sistemin pH’sı 6.8 ve ÇO değerleri ise 1-2 mg/l O_2 değerleri arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistem sürekli olarak havalandırılmış ve 2 saat süresince her 15 dakikada bir $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve TOK analizleri için numune alınmıştır.

Kesikli denitrifikasyon testi

Denitrifikasyon performansını belirlemek için yürütülen kesikli deneyde, tam karışımdan alınan 7540 mg UAKM/l değerine denk 17.5 ml numune 10000 rpm’de santrifüj edilip 18.5

ml'ye yüksek tuzluluk örneği için reaktör çıkış suyu ile, düşük tuzluluk örneği için ise 0.45 µm'den süzölmüş evsel aktif çamur süzöntüsü ile seyreltilerek serum şişelerine aktarılmıştır. 1 ml metanol çözeltisi ve şahit numune için 1 ml musluk suyu ve en son olarak 0.5 ml nitrit ve nitrat çözeltileri (1000 ppm) ilave edilerek 20 ml'ye tamamlanmıştır. Hava payı saf azot gazı ile giderilerek şişe mühürlenmiştir. Sistem 200 rpm'de karıştırılarak 2 saat süresince her 15 dakikada numune alınmıştır. En etkili karbon kaynağını belirlemek üzere, glikoz, metanol, asetat çözeltilerinden ve şahit deneyi için musluk suyundan 1 ml alınarak tam karışımdan alınmış 17.5 ml numune, 1 ml reaktör çıkışından alınan süzöntü ve 0.5 ml 1000 ppm'lik nitrit-nitrat çözeltileri 60 ml'lik serum şişesine aktararak azot gazı ilavesi ile şişeler mühürlenmiştir. Sistem 2 saat süresince 200 rpm'de karıştırılarak her 15 dakikada numune alımı gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Yüksek ve düşük tuzluluktaki atıksuların karakterizasyonu

Parametre	Birim	Reaktör çıkışı	Evsel Atıksu Aktif Çamurunun Üst Fazı	Deniz suyu
Na	mg/l	11014	1728	10500
Cl	mg/l	19564	3272	19000
Na/Cl	-	0.564	0.528	0.553

Deneyel çalışma sonuçları

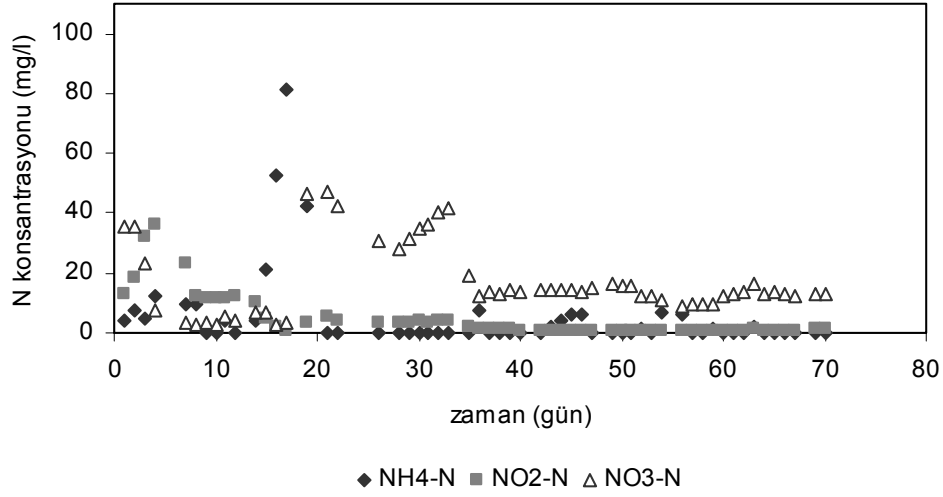
Çalışma kapsamında, ham doğal gazın saflaştırılması işlemi sonucunda oluşan ve yüksek konsantrasyonda amonyum azotu ve tuzluluk içeren atıksuda, tuzluluğun nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine etkisi araştırılmıştır. Reaktör, su ürünleri endüstrisi arıtma tesisinden alınan aktif çamur ile aşılansarak biyokütlenin tuzlu atıksuya aklimasyon süresi hızlandırılmıştır. Şekil 2'de sistem performansını izlemek amacıyla yürütölen günlük analiz sonuçları gösterilmiştir. Reaktör performansında, başlangıçtaki 34 günlük alışma evresinde, aklimasyona bağılı olarak salınımlar gözlemlenmiştir. Reaktör kararlı hale geldikten sonra nitrifikasyon hızı 94 mg N/l-gün değerinden 370 mg/l-gün değerine yükselmiştir.

Reaktörün 50'inci işletme gününde çevrim içi performansını belirlemek için yürütölen kesikli deneyde, 6 saatlik çevrim süresince reaktörden her 15 dakikada alınan numunelerde ölçölen parametrelerdeki zamana bağılı değışimler Şekil 3'de gösterilmiştir. Nitrifikasyon fazında, nitrat konsantrasyonunun 90 dakika içinde kararlı hale geldiğı belirlenmiştir. Bunun sonucunda çevrim süresi 6 saatten 4 saate (2 saat anoksik, 2 saat havalandırma) düşürölererek debi 750 ml/gün ve azot yükü 0.15g/l-gün değerlerine yükseltilmiştir.

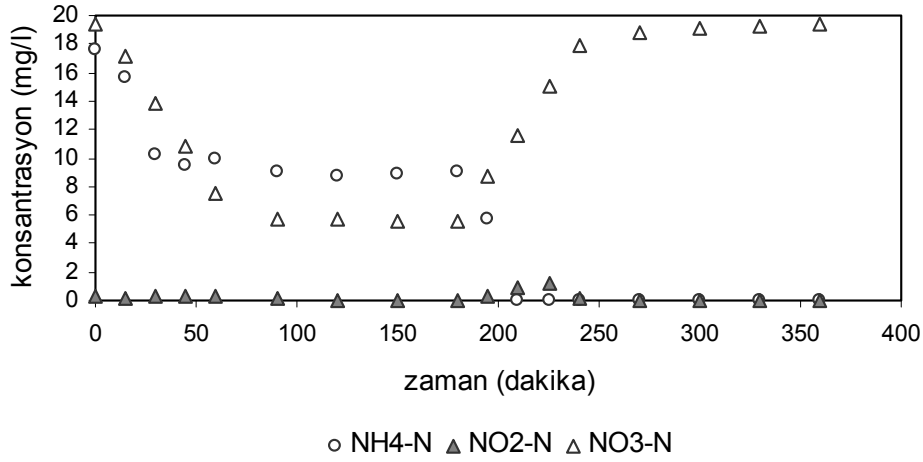
Reaktörün başlangıç koşullarında, aktif çamur sistemden atılmamıştır. Ancak biyokütlenin atıksuya aklimasyonu sağlandıktan sonra sistem performansını iyileştirmek amacıyla 55'inci günde çamur yaşı 40 güne karşılık gelecek şekilde sistemden fazla çamur atılmıştır. Bunun sonucunda sistem başlangıçta 6000 mg/l UAKM, 0.81 UAKM/AKM oranı ve 0.1 g/l-gün azot yükü değerlerinde işletilirken, 55'inci günden sonra reaktör, 4000 mg/l UAKM, 0.83 UAKM/AKM oranı ve 0.15 g/l-gün azot yükü değerlerinde kararlı hale gelmiştir.

Su ürünleri endüstrisi arıtma tesisinden alınan aktif çamur reaktöre beslenmeden önce kesikli denitrifikasyon deneyi yürütölmüştür. Deney sonucunda, karbon kaynağı olarak asetatın metanole göre denitrifikasyon hızının daha yüksek olduğı saptanmıştır. Ancak maliyetinin daha düşük olması nedeniyle reaktöre başlangıç fazında, 0.19 g/l-gün metanol ilavesi yapılmıştır. Aktif çamurun aşırı tuzlu ortama aklime edilmesinden sonraki değışiklikleri incelemek, özellikle metanol ve asetatın organik karbon kaynağı olarak denitrifikasyon prosesinde performansını test etmek amacıyla kesikli denitrifikasyon testi yürütölmüştür.

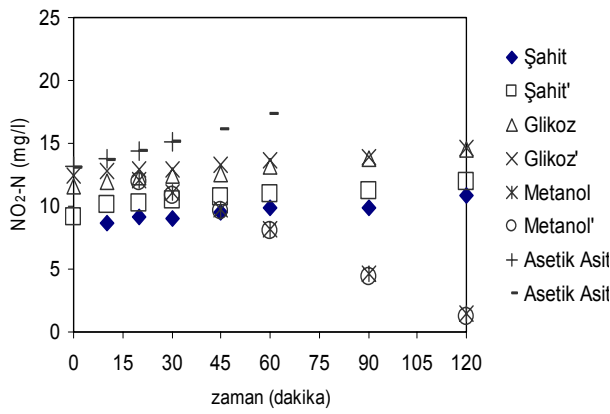
Şekil 4, 29'uncu günde yürütölen kesikli deney sonuçlarını göstermektedir. Karbon kaynağı olarak metanolun ve asetatın kullanıldığı setlerde denitrifikasyon hızlarının daha yüksek olduğı tespit edilmiştir (Şekil 4). Şahit numune ile yürütölen deney sonucunda karbon kaynağı ilavesinin gerekliliğı ve glüközün ise etkili olmadığı görölmüştür. Karbon kaynağı olarak asetata göre



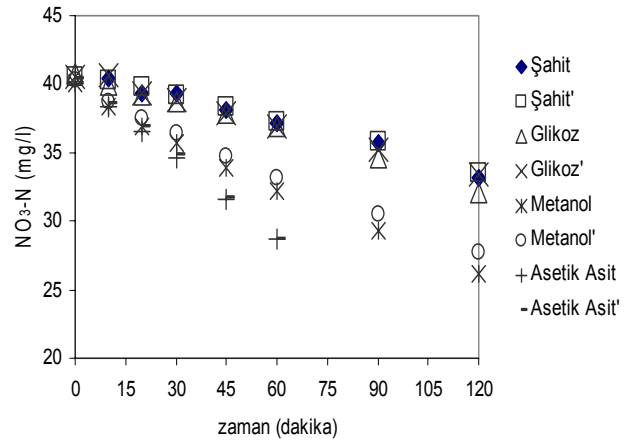
Şekil 2. Reaktörün azot giderme performansı



Şekil 3. 50'inci gündeki çevrim içi performansı



Şekil 4a. Kesikli denitrifikasyon deneyi



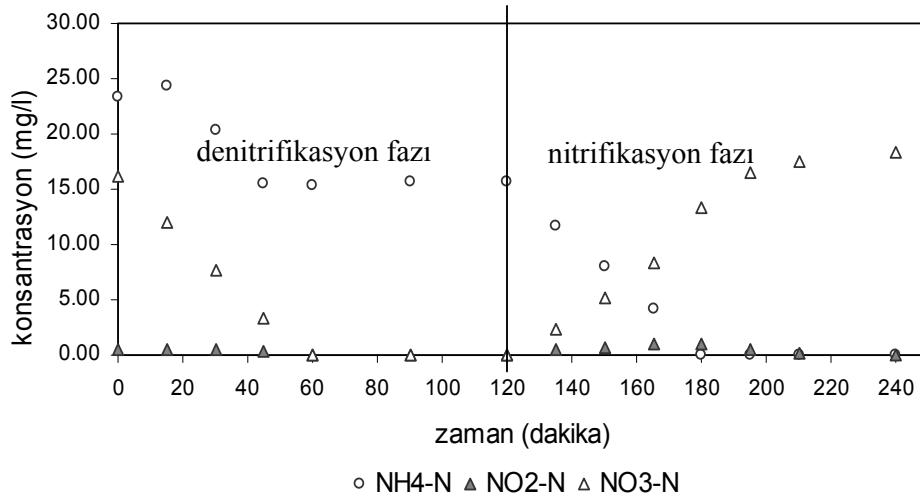
Şekil 4b. Kesikli denitrifikasyon deneyi

maliyetinin düşük olması nedeniyle metanol kullanılmasına karar verilmiştir. Bununla birlikte hesaplanan teorik değer yeterli olmadığından metanol ilavesi 1.5 kat artırılmıştır. Bu artış sonucunda azot giderme verimi %53'den %90'a, denitrifikasyon hızı 37'inci günde 22 mg/l-gün'den 254 mg/l-gün'e, 57'inci günde ise 414 mg/l-gün'e yükselmiştir.

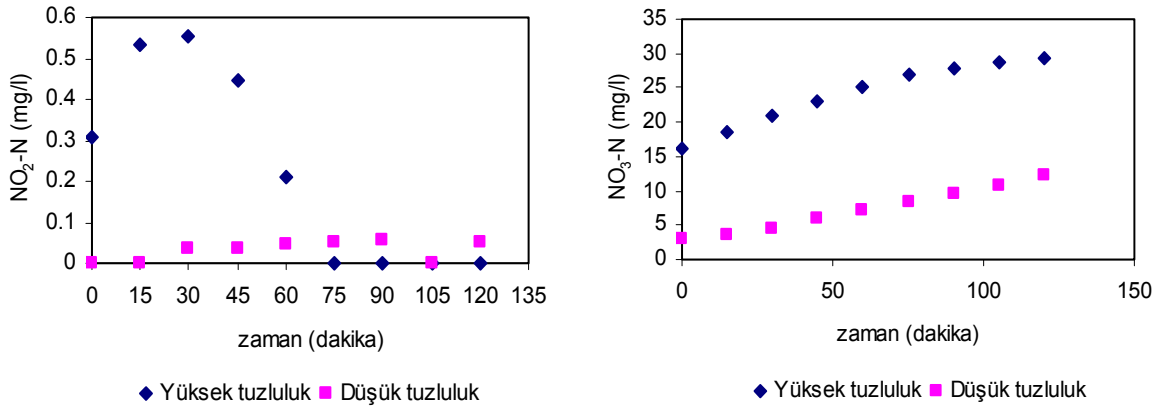
Reaktörün 57'inci işletme gününde, çevrim içi performansını değerlendirmek amacıyla 4 saatlik çevrim süresinde yürütülen kesikli deney sonuçları Şekil 5'de gösterilmiştir. Deney sonucunda fazla çamurun atılması, metanol ilavesinin ve azot yüklemesinin artması ile nitrifikasyon denitrifikasyon proseslerinin iyileşerek %95 verimle toplam azot gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.

Tuzluluğun etkisi

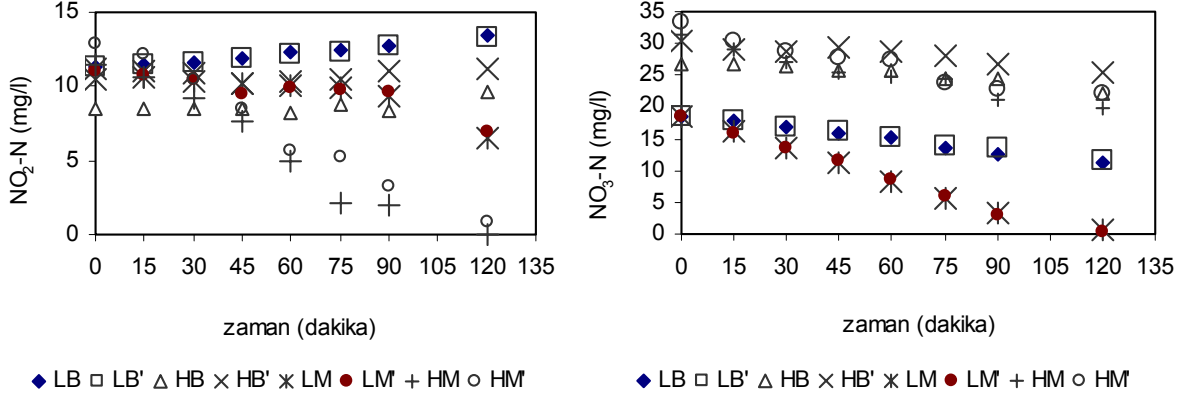
Aktif çamur üzerine tuzluluğun etkisi kesikli denitrifikasyon ve nitrifikasyon deneyleri ile test edilmiştir. Şekil 6'da, tuzluluğun nitrifikasyon üzerine etkisi, Şekil 7'de ise denitrifikasyon üzerine etkisi gösterilmiştir. Yüksek tuzluluk örneği için reaktör çıkışı, düşük tuzluluk örneği için evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamurun süzüntü fazı kullanıldığından giriş nitrit ve nitrat konsantrasyonları her iki set için farklıdır. Şekillerden de görüleceği gibi, nitrifikasyon hızı yüksek tuzluluk örneğinde daha yüksek ölçülmüştür. Dolayısıyla literatürdeki çalışmaların aksine, biyokütle için aşırı tuzlu ortama alıştırmış olması sonucunda tuzluluğun olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir.



Şekil 5. 57'inci gündeki çevrim içi performansı



Şekil 6. Tuzluluğun nitrifikasyon performansı üzerine etkisi



Şekil 7. Tuzluluğun denitrifikasyon performansı üzerine etkisi

Tablo 5. Denitrifikasyon performansı

Numune	Denitrifikasyon hızı	Denitrifikasyon hızı
	NO ₃ →NO ₂	NO ₃ →N ₂
Düşük tuzluluk-şahit (LB)	-0.0622	-0.0449
Yüksek tuzluluk-şahit (HB)	-0.0371	-0.0320
Düşük tuzluluk-metanol (LM)	-0.1566	-0.1864
Yüksek tuzluluk-metanol (HM)	-0.0949	-0.2017

Denitrifikasyon performansını değerlendirmek için her iki yüksek tuzluluk ve düşük tuzluluk örnekleri için metanol ve şahit deneyleri yürütülmüştür (Şekil 7). Deney sonuçları, yüksek tuzluluk içeren atıksuda karbon kaynağı olarak metanol kullanıldığında denitrifikasyon hızının düşük tuzluluğa göre çok daha yüksek olduğunu göstermiştir (Tablo 5).

Sonuçlar

Bu çalışma sonucunda çapraz akışlı filtrasyon ile aşırı tuzlu atıksuda toplam azotun yüksek verimde giderilebileceği gösterilmiştir. Membran biyoreaktörlerin uzun çamur yaşlarında ve yüksek biyokütle konsantrasyonlarında işletilebilmesi sayesinde aktif çamur, aşırı tuzlu atıksuya alıştıırılarak halofilik (tuz seven) mikroorganizmalar ortamda baskın hale gelebilmiştir ve tuzluluğun azot giderme verimi üzerine olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir.

Kesikli denitrifikasyon deneyleri sonucunda asetat ve metanolun karbon kaynağı olarak kullanılması sonucunda denitrifikasyon hızlarının daha

yüksek olduğu gözlemlenmiş, ancak maliyetinin daha düşük olması nedeniyle metanol kullanımına karar verilmiştir. Kesikli nitrifikasyon deneyi sonucunda da biyokütlenin aşırı tuzlu ortama alıştıırılmış olması sonucunda tuzluluğun olumsuz etkisi gözlemlenmemiştir. Literatürdeki çalışmalara benzer olarak denitrifikasyon prosesinde rol oynayan bakterilerin nitrifikasyonda rol alanlara göre daha yüksek toleransa sahip olduğu ve nitrifikasyon bakterilerinin tuzluluğa karşı çok daha hassas olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, toplam azot giderimi için optimum koşullar, çevrim içi analizler ve kesikli deneylerle belirlenerek toplam azot giderimi %95 verimle sağlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Japan International Cooperation Agency (JICA) desteği ile “National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ecological Control and Microbiology Group, Tsukuba”da gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- Hamoda M. F. and Al-Attar M. S. (1995) Effects of high sodium chloride concentrations on activated sludge treatment, *Water Science and Technology*, **31**, 9, 61-72.
- Intrasungkha N., Keller J., Blackall L. (1999) Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater, *Water Science and Technology*, **39**, 6, 183-190.
- Orhon, D, Artan, N. (1994) Modelling of Activated Sludge Systems, Lancaster, PA, Technomic Publishing Co. Inc., 589.
- Panswad T. and Anan C. (1999) Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds, *Water Research*, **33**, 5, 1165-1172.
- Panswad T. ve Anan C. (1999) Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater, *Bioresource Technology*, **70**, 237-243.
- Sakairi M. A. C., Yasuda K., Matsumura M. (1996) Nitrogen removal in seawater using nitrifying and denitrifying bacteria immobilized in porous cellulose carrier, *Water Science and Technology*, **34**, 7-8, 267-274.
- Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, London, IWA Publishing.
- Suwa Y., Yamagishi T., Urushigawa Y., Hirai M. (1989) Simultaneous organic carbon removal – nitrification by an activated sludge process with cross-flow filtration, *Journal of fermentation and bioengineering*, **67**, 2, 119-125.
- Suwa Y., Suzuki T., Toyohara H., Yamagishi T., Urushigawa Y. (1992) Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross-flow filtration, *Water Research*, **26**, 9, 1149-1157.
- Yamagishi T., Leite J., Ueda S., Yamaguchi F., Suwa Y. (2001) Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration, *Water Research*, **35**, 13, 3089-3096.

Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme

Murat EYVAZ^{*1}, Mahmut BAYRAMOĞLU², Mehmet KOBYA¹

¹Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, 41400, Kocaeli

²Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gebze, 41400, Kocaeli

Özet

Bu çalışmada, bir tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon (EC) ile arıtılmasının sonuçları ortaya konmuştur. Demir ve alüminyum elektrotlar, monopolar paralel, monopolar seri ve bipolar seri bağlantı şekli ile kullanılmıştır. Arıtma verimliliğinin ölçülmesinde KOİ ve türbidite giderimleri dikkate alınmıştır. KOİ gideriminde, her iki elektrot materyalinde asidik ortam daha uygun olup; demir elektrot için, Bipolar Seri (BP-S) bağlantı şekli etkili olurken, alüminyum elektrotlarda ise her üç bağlantı şekli için birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Türbidite gideriminde; optimum pH'nın elektrot materyaline bağlı olduğu, alüminyum elektrotlar için asidik ortamın, demir elektrotlar için ise nötral ortamın daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, yüksek akım yoğunluklarının yüksek KOİ ve türbidite giderme verimleri sağladığı görülmüştür. Düşük akım yoğunluğunda (30 A.m^{-2}) demir elektrotlarda sadece Monopolar Paralel (MP-P) sistemden verim alınmıştır. Alüminyum elektrotlarda ise; KOİ giderimi bağlantı şekline göre değişirken, türbidite giderimi bağlantı şekline göre bağımsızdır. Diğer yandan, EC prosesi alüminyum elektrotlarla daha hızlı ilerlediğinden; her üç bağlantı için de 5 dakikalık bir süre etkili olurken, demir elektrotlarda ise; seri bağlantı sistemleriyle en az 10 dakikalık bir işlem süresine ihtiyaç duyulmakta, MP-P bağlantı şekli ise daha fazla işlem süresi gerektirmektedir. Ekonomik analizde, bir tekstil fabrikasının $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{gün}^{-1}$ debide atıksuyunun EC ile arıtılmasının işletme giderleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada EC prosesinin, kimyasal koagülasyona göre daha az materyal tüketen ve daha az çamur üreten, daha hızlı ve daha ekonomik bir proses olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ekonomik analiz, elektrokoagülasyon, elektrot malzemesi, KOİ, tekstil atıksuları, türbidite.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Murat EYVAZ. meyvaz@gyte.edu.tr; Tel: (262) 605 32 43.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 02.11.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 06.12.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation: technical and economic evaluation

Extended abstract

Electrocoagulation (EC) is an effective method for wastewater treatment. This paper presents the results of the treatment of a textile wastewater by EC process. Two electrode materials, aluminium and iron, were connected in three modes namely, monopolar-parallel (MP-P), monopolar-serial (MP-S), and bipolar-serial (BP-S). In MP-P mode; anodes and cathodes are in parallel connection, the current is divided between all the electrodes in relation to the resistance of the individual cells. Hence, a lower potential difference is required in parallel connection, when compared with serial connections. In MP-S configuration; each pair of sacrificial electrodes is internally connected with each other, because the cell voltages sum up, a higher potential difference is required for a given current. Otherwise, in BP-S connection; there is no electrical connection between inner electrodes, only the outer electrodes are connected to the power supply. Outer electrodes are monopolar and inner ones are bipolar. This connection mode has simple setup with and has less maintenance cost during operation.

The effects of wastewater pH, current density and operating time are presented separately for two sacrificial electrode materials, Fe and Al, and three electrode connection modes mentioned above. COD and turbidity removals were selected as performance criteria. The following conclusions may be drawn from the experimental results; acidic medium is preferable for a high COD removal for both electrode materials; iron electrode performs clearly better with BP-S mode, while the performance of aluminium is not strongly dependent on connection mode. For a high turbidity removal, the optimum pH depends on the electrode material; aluminium electrode connected in BP-S mode performs better in acidic medium, while the poor filterability of the flocs dictates pH 7 to be more suitable for the iron electrode connected in MP-S mode. High current density is generally favorable for high COD and turbidity removals in the case of iron; at low current density, MP-P mode performs better, while at high current densities, the three modes perform equally well. In the aluminium case, the effect is more pronounced on COD removal and it depends strongly on the connection mode, but it has nearly a negligible

effect on the turbidity removal which also unaffected by the connection mode. In the case of aluminium, steady removal efficiencies are reached within 5 min for all three systems, while for iron electrode, serial connection systems, BP-S and MP-S reach steady values in 10 min, while MP-P needs longer operating time.

For a complete technical analysis, it is worth to compare EC with conventional chemical coagulation, in regard with removal efficiencies and various important aspects. For this purpose, jar-tests were performed at laboratory scale in order to determine the adequate coagulant dosage. After choosing the best amount, same experiments have been performed to determine optimum pH value for each coagulant. Experimental conditions, removal efficiencies and some other pertinent data of electrocoagulation and chemical coagulation process variations are shown in text. At first sight, it is clearly seen that EC is faster, consumes less material and produces less sludge than chemical coagulation for similar COD and turbidity removal levels. The process using aluminium electrodes connected in MP-S mode seems to be the best choice. Meanwhile, an economic analysis is, of course, needed for a final selection. In economic analysis; the total operation cost was calculated using various experimental dataset such as; energy consumption, sacrificial electrode material, chemicals and sludge amounts per m^3 of wastewater for a textile plant with $1000 m^3 \cdot day^{-1}$ of wastewater. Iron is preferred as a low cost one for electrocoagulation. On the other hand, $FeCl_3$ is the preferable salt in view of its techno-economic performance for CC. Finally, when EC and CC are compared both technically and economically, the following results may be drawn; the COD removal performance of CC is 10% higher than EC, the turbidity removal is nearly the same, but in 60% longer retention time. With the same initial pH, the final pH is 7.9 in EC, but 2.9 in CC. The final acidic and chloride bearing medium is an important drawback of CC, causing severe corrosion problems which may necessitate high-cost building materials. From this point, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ may be used despite of its higher operating cost. High coagulant consumption in CC means high chloride concentration in the effluent. Finally, and more importantly, the operating cost of CC is 3.2 times as high as the operating cost of EC.

Keywords: COD, economic analysis, electrocoagulation, electrode material, textile wastewaters, turbidity.

Giriş

Son yıllarda, çevresel önemi ve ekonomik verimi nedeniyle elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal arıtma metotları dikkat çekmektedir (Cameselle vd., 2005; Chen, 2004; Mollah vd., 2001). EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır. Alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözülmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır. Birçok avantajından dolayı EC prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Tekstil atıksuları genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikleri ile kirli atıksular arasında yer almaktadır (Lin ve Chen, 1997). Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sektörün atıksularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir (O'Neill vd., 1999). Bu amaçla, adsorbsiyon, biyolojik arıtım, oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon gibi konvensiyonel metotlar kullanılmaktadır (Jia vd., 1999). Ancak adsorbsiyon prosesinde adsorban rejenerasyonunun zorluğu (Daneshvar vd., 2004), kimyasal koagülasyonda kimyasal ilavesi sonucu istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesiyle ekstra kirlilik ve fazla çamur oluşumu (Lin ve Chen, 1997), biyolojik arıtımda bazı boyarmaddelerin mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkilerinden dolayı başka metotlar geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, bu metotlar genellikle pahalı ve tekstil atıksularının bileşenlerinin çok çeşitli olmasından dolayı etkisiz kalmaktadır (Vlyssides vd., 1999). Pek çok çalışma tekstil atıksularının arıtımında KOİ, türbidite ve çözülmüş katı maddelerin EC prosesi ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir (Bayramoglu vd., 2004; Daneshvar vd., 2004; Kobya vd., 2003; Can vd., 2003; Lin ve Chen, 1997).

EC ünitesinin geliştirilmesi ve optimizasyonu için; pH gibi atıksuya ait karakteristikler, akım yoğunluğu ve uygulama süresi gibi proses de-

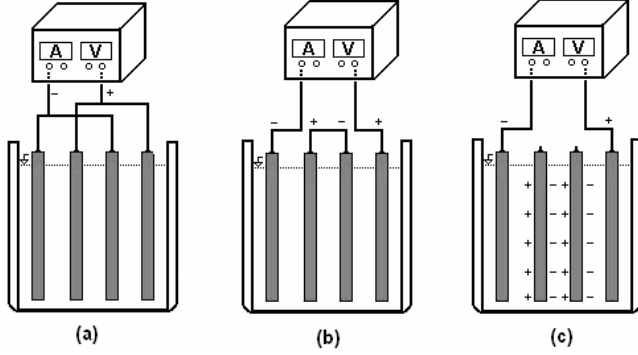
ğişkenleri ve elektrot materyalinin tipi ile bağlantı şekli gibi proses konfigürasyonlarının ayrıntılı bir şekilde göz önüne alınması gerekmektedir. Bu çalışmada elektrot materyali ve bağlantı şeklinin etkisi de dikkate alınarak tekstil atıksularının EC ile arıtılmasının KOİ ve türbidite giderme verimi üzerine etkileri ortaya konmuştur. Bu amaçla, konvensiyonel kimyasal koagülasyonla da karşılaştırma yapılarak en yüksek kirletici giderimlerinin meydana geldiği ve ekonomik verilerin de aynı zamanda minimum olduğu şartlar bulunarak hem teknik hem de ekonomik yönden EC prosesinin analizi gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma

Çalışmada kullanılan tekstil atıksuyu Gebze'de bulunan ve günde 1000 m³ atıksu açığa çıkaran bir tekstil fabrikasının birkaç çeşit boyarmadde çözeltileri içeren bir çıkış tankından alınmıştır. Atıksu karakteri; KOİ: 2031 g.m⁻³, TAKM: 102 g.m⁻³, iletkenlik: 2310 µScm⁻¹, türbidite: 671 NTU şeklindedir. Atıksu, çalışmalardan önce kaba filtreden geçirilerek (Whatman 541, 25 µm gözenek çaplı) büyük boyuttaki askıda katı maddelerin giderimi sağlanmıştır.

Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Termostatlı elektrokoagülatör 120 mm × 110 mm × 110 mm boyutlarında Plexiglas malzemeden yapılmış olup, magnetik karıştırıcı ile 250 rpm hızında karıştırma yapılmıştır. EC reaktörü içerisinde her bir konfigürasyonda yer alacak olan 4 adet elektrot kullanılmıştır. Demir ve alüminyum elektrotların (anot ve katot) her biri 45 mm × 53 mm × 3 mm boyutlarında olup toplam efektif alan 143 cm²'dir ve elektrotlar arasındaki mesafe 20 mm olarak ayarlanmıştır. Elektrotlar, bir dijital güç kaynağına bağlanmıştır ve galvanostatik modda kullanılmıştır (Topward 6306D; 30 V, 6A). Deney düzeneğinde Şekil 1'de gösterilen bağlantı şekilleri kullanılmıştır. MP-P sisteminde güç kaynağının (+) ve (-) uçları elektrotlara sırasıyla bağlanmıştır. Bu sistemde her bir elektrot anot ve katot olarak davranmaktadır. MP-S sisteminde sadece dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanırken, iç elektrotlar ise bir iletken vasıta-

sıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Her bir elektrot anot ya da katot olarak görev yapmaktadır. BP-S sisteminde ise dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanmış olup, iç elektrotların güç kaynağı ile ya da kendi aralarında bir bağlantıları yoktur. Bu sistemde sadece dıştaki elektrotlar anot ve katot olarak görev yaparken, içteki elektrotların bir yüzeyi (+) yüke sahip iken, bir yüzeyi de (-) yüke sahiptir.



Şekil 1. (a) MP-P sistemi, (b) MP-S sistemi, (c) BP-S sistemi

Tüm deneyler 20 °C sabit sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde elektrolitik hücreye 750 ml tekstil atıksuyu eklenmiştir. İstenilen akım yoğunluğuna karşılık gelen akım ayarlandıktan sonra koagülasyon işlemine başlanmıştır. Elektrokoagülasyon işleminden sonra çözeltili filtre edilmiş ve analiz edilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katı madde (TAKM) ve türbidite analizleri Standart Metotlara (APHA, 1992) göre yapılmıştır. Analizlerde Shimadzu Model UV-160 çift ışınli spektrofotometre kullanılmıştır. AZ 8601 model pH metre ile pH ölçülmüş ve iletkenlik ölçümünde ise Lutron CD-4303 model kondüktivite metre kullanılmıştır.

Teknik açıdan değerlendirme

Başlangıç pH'sının etkisini belirlemek için 30 A.m⁻² akım yoğunluğu ve 15 dakika reaksiyon süresi sabit şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Demir elektrotlarla EC prosesinde pH değişimini en çok elektrot bağlantı şekilleri etkilemiştir. Alüminyum elektrotlarda ise özellikle

bazik şartlarda EC'nin pH üzerinde tamponlama kapasitesi olduğu görülmüştür.

KOİ giderim etkisinin pH değişimine kuvvetle bağlılığı Şekil 2'den görülmektedir. Demir elektrot ile asidik ortamda, bağlantı şekilleri birbirlerinden oldukça farklı giderme verimleri elde edilmiş ve BP-S sistemi pH 5'te yaklaşık %70 performansı ile en yüksek KOİ giderimini sağlamıştır. Demir elektrotlar kullanılması durumunda yüksek pH değerlerinde çalışıldığında ise, bütün elektrot bağlantı şekillerinde giderme verimlerinin düştüğü görülmüş ve MP-S sistemi diğerlerinden daha iyi bir performans sergilemiştir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında ise bağlantı şekillerinin arıtma verimine etkisi üzerinde fazla fark gözlenmemiştir. pH 5'te MP-S sistemi %63 KOİ giderimi ile maksimum performansı gösterirken; pH 10 değerinde ise bu değer %20 lere düşmüştür. Şekil 3 pH değişim-türbidite giderimi ilişkisini göstermekte olup, yürütülen bu denemelerde pH artışı ile türbidite gideriminde bir düşüş meydana gelmiştir. Demir elektrotlarda en iyi sonuç pH 6-7 değerlerinde çalışıldığında %90'a varan giderme verimiyle MP-S sistemine aittir.

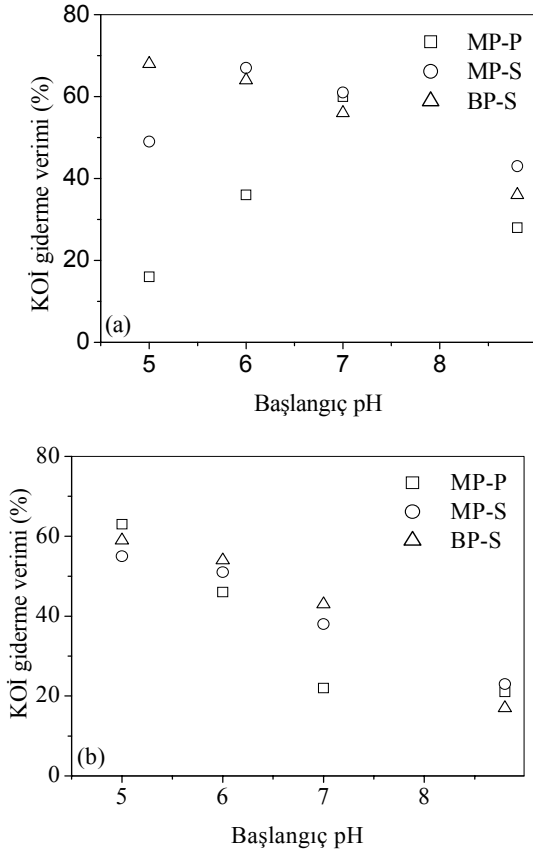
Düşük pH'da proses koloidal hidroksit floklarından dolayı atıksuyun türbiditesinde artış gözlenmiştir. Daha yoğun gözenekli bir filtre kâğıdı (Whatman 934-AH Glass Microfibre Filters, 1.5 µm gözenek çaplı) ile süzme yapıldığında ise pH 6 değerinde pH 7'deki kadar etkili giderim sağlanmış (giderim verimi Şekil 3'te siyah noktalar ile gösterilmiştir); pH 5'te ise etkin bir giderim elde edilmemiştir. Alüminyum elektrotlarda demirden farklı bir eğilim gözlemlenmektedir. Asidik ortam pH 5'te alüminyumun BP-S sistemiyle %90'ın üzerinde türbidite giderdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, alüminyum elektrot kullanılması durumunda denenen her üç bağlantı şeklinde de maksimum KOİ ve türbidite giderimleri pH 5 de elde edilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen bu sonuçlara göre söz konusu tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında optimum pH'nın 5 olduğu Şekil 2b'den de görülmektedir. Demir elektrotlar kullanılması du-

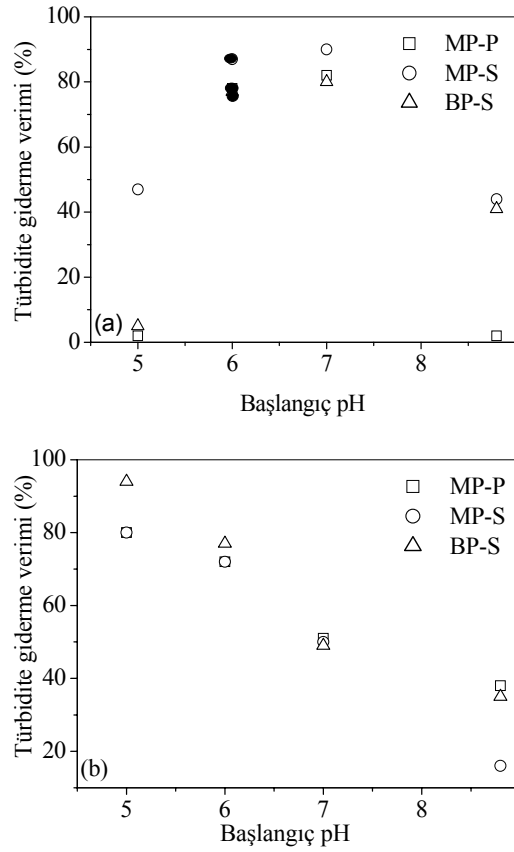
rumunda maksimum KOİ giderim verimlerinin elde edildiği pH değerleri BP-S bağlantı şekli için pH 5; MP-S için ise pH 6 ve MP-P için de pH 7 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla demir elektrot kullanılması durumunda KOİ giderme verimlerinin elektrotların bağlanma şekline etkilendiği ve her bir bağlantı şekli için optimum pH'nın değişim gösterdiği sonucuna varılmaktadır. Bunun ile birlikte KOİ ve türbidite giderimleri için topluca bir değerlendirme yapıldığında demir elektrot açısından BP-S bağlantısı dışındaki diğer bağlantı şekilleri için optimum pH 7 olarak kabul edilebilmektedir.

Türbidite gideriminde ise pH 5'in alüminyum için uygun olduğu göz önüne alınırsa bu pH değerinin alüminyum elektrot için optimum olduğu söylenebilir. Demir elektrotlarda ise pH 7 değeri daha uygundur.

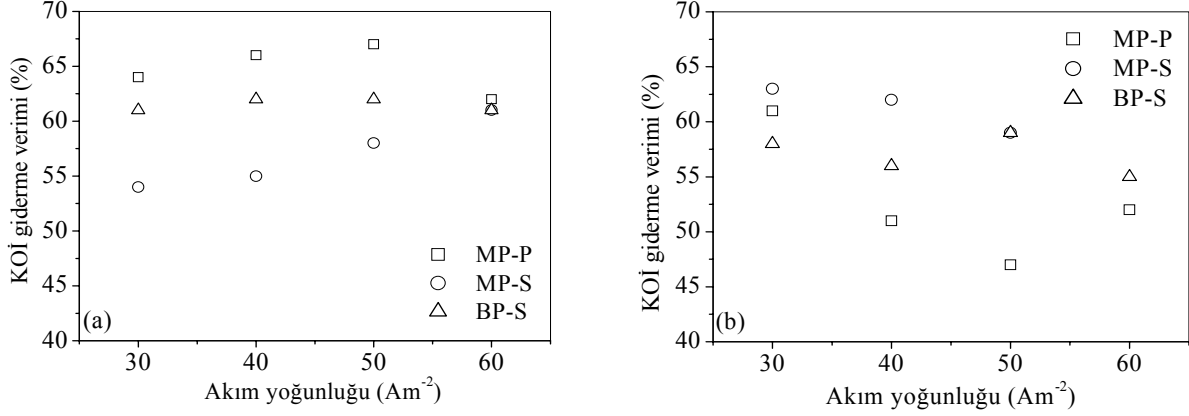
Şekil 4'te akım yoğunluğu değişiminin KOİ giderme verimi üzerine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen denemeler, demir elektrotlar için sabit pH, 7'de ve alüminyum elektrotlar için de sabit pH, 5'te ve 15 dakikalık deney süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğundaki değişim özellikle MP-P ve MP-S sistemleri için arıtma verimini çok etkilememiştir. MP-S sistemi için 50 A.m⁻² akım yoğunluğunda KOİ giderimi % 67'dir. Alüminyum elektrotların ise akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi MP-S sisteminde tespit edilmiştir. EC'nin ekonomik bir proses olması için düşük akım yoğunluğu tercih edilmelidir. Alüminyum elektrot kullanarak 30 A.m⁻² değerinde MP-S sisteminde maksimum % 63'lük KOİ gideriminin bu açıdan ekonomik olduğu söylenebilmektedir. Demir elektrotlarla



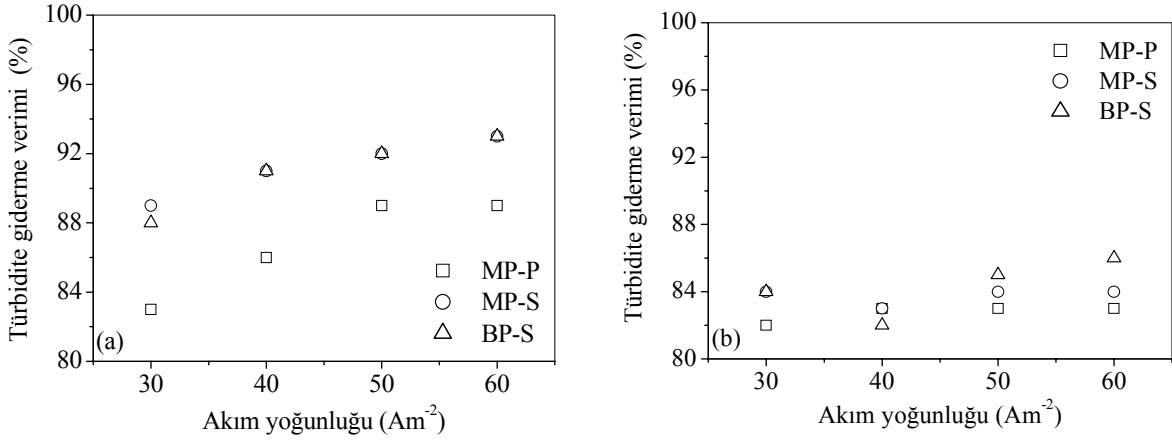
Şekil 2. KOİ giderme verimine pH'nın etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi



Şekil 3. Türbidite giderme verimine pH'nın etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi



Şekil 4. KOİ giderme verimine akım yoğunluğunun etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi



Şekil 5. Türbidite giderme verimine akım yoğunluğunun etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi

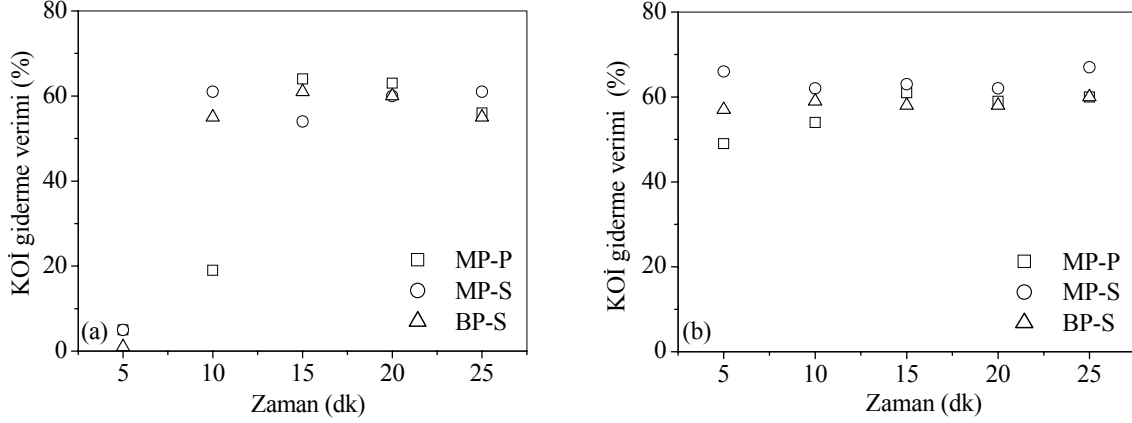
50 Am⁻² akım yoğunluğu değerinde MP-S ve BP-S sistemleri %92 KOİ giderimi sağlarken, MP-P sistemi %89'luk bir performans göstermiştir.

Alüminyum elektrotlarda, akım yoğunluğunun türbidite giderimi üzerinde hemen hemen bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

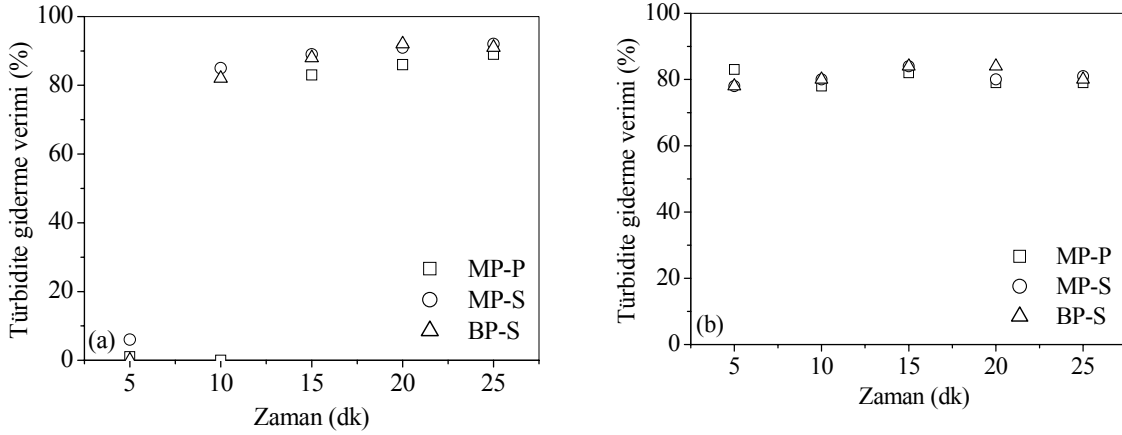
Demir elektrotların kullanıldığı MP-P sisteminde 50 A.m⁻² ve 15 dakikalık deney şartlarında %67 KOİ ve %89 türbidite giderimi gerçekleşmiştir. 30 A.m⁻² kullanıldığında ise %65 KOİ ve %83 türbidite giderimi elde edilmiş olup, maliyet için bu akım yoğunluğu tercih edilebilir. Diğer yandan alüminyum elektrotların kullanıldığı

MP-S sistemi için 30 A.m⁻² akım yoğunluğunda %63 KOİ ve %84 türbidite giderimi belirlenmiştir.

Sürenin sistem verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler her bir elektrot için 30 A.m⁻², demir elektrotlar için pH 7 ve alüminyum elektrotlar için ise pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, KOİ ve türbidite giderimi için sırasıyla Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir. Demir elektrot kullanılması durumunda KOİ giderim değerleri % 54-64 aralığında değişim göstermektedir. Şekil 6 (a) ve 7 (a)'dan da açıkça görüldüğü gibi 5 dakikalık deney süresi hem KOİ hem de türbidite giderimi için yetersiz kalmaktadır. En az 15 dakikalık bir işlem süresinde



Şekil 6. KOİ giderme verimine zamanın etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi



Şekil 7. Türbidite giderme verimine zamanın etkisi: (a) Demir elektrotların etkisi, (b) Alüminyum elektrotların etkisi

ancak giderim değerleri kararlı bir noktaya ulaşmış bu noktadan sonra fazla değişkenlik göstermemiştir.

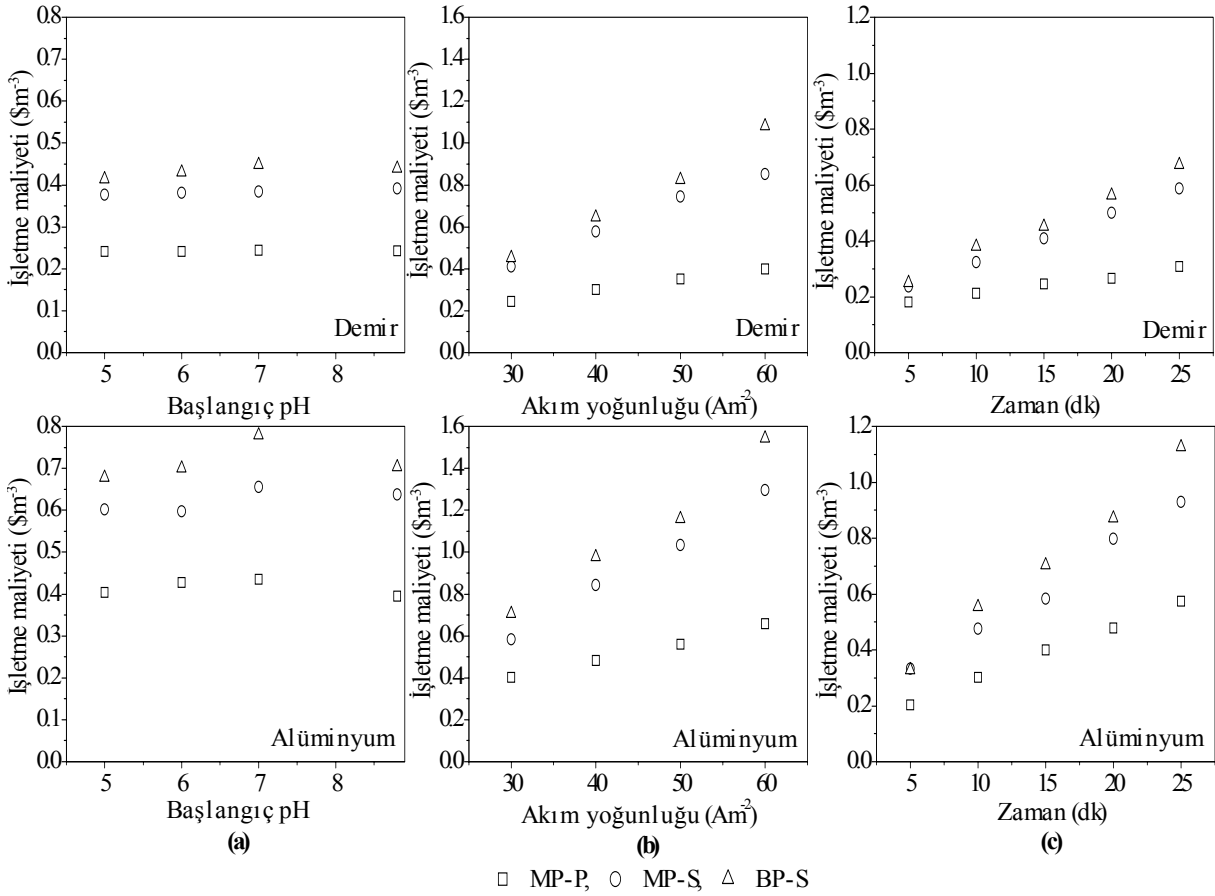
Alüminyum elektrotlarda her üç sistem için de 5 dakikalık işlem süresinin yaklaşık olarak kararlı giderim değerlerine ulaşmak için yeterli olduğu görülmüştür. MP-S sistemi % 65 KOİ ve % 78 türbidite giderimiyle en yüksek performansı göstermiştir.

EC prosesinin bütünüyle bir teknik analizini yapabilmek için konvensiyonel kimyasal koagülasyon (CC) prosesiyle karşılaştırmak yararlı olacaktır. Bu amaçla laboratuvar ölçekli bir jar-test çalışması yapılarak yeterli koagülant doza

belirlenmiştir. Uygun dozaj belirlendikten sonra aynı deneyler, her bir koagülant için optimum pH'ı saptamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. EC ve CC proseslerine ait ekonomik faktörler Tablo 1'de; deney şartları, giderim verimleri ve ilgili veriler Tablo 2'de; ekonomik ve teknik değerlendirme ise Tablo 3'te bir arada verilmiştir. Tablo 3'ten açıkça görülebileceği gibi EC prosesinin daha hızlı sonuca ulaşan, daha az materyal tüketen ve daha az çamur oluşumuna sebep olan; CC ile aynı KOİ ve türbidite giderme verimlerinde pH'da daha az değişim sağlayan bir proses olduğu anlaşılmaktadır. Teknik olarak bakıldığında alüminyum elektrotların kullanıldığı MP-S sistemi en iyi seçim olarak gözükmektedir.

Tablo 1. Proses maliyeti hesabında kullanılan ekonomik faktörler

Madde	Açıklamalar	Maliyet
Elektrik güç kaynağı (\$)	75kVA, 380 (440) V DC, frekans 50 (60)Hz	10000
EC tankı (\$)	40 \$.m ⁻³ havuz, V _{tank} =50x(bekleme süresi)	500
Bakım/onarım (\$.m ⁻³)		0.01
Elektrik donanım (\$/kWh)		0.06
İşçilik ücreti (\$.m ⁻³)	8 saat vardiya ile 2 işçi, aylık 26 gün çalışma	0.06
Çamur taşıma ve uzaklaştırma (\$.kg ⁻¹)		0.01
Materyaller ve kimyasal maliyeti		
Fe elektrot (\$.kg ⁻¹)		1.8
Al elektrot (\$.kg ⁻¹)		0.3
Kimyasallar (\$.m ⁻³)		0.025
FeCl ₃ 6H ₂ O (\$.kg ⁻¹)		0.34
Fe ₂ (SO ₄) ₃ 7H ₂ O (\$.kg ⁻¹)		0.4
AlCl ₃ 6H ₂ O (\$.kg ⁻¹)		0.8
Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O (\$.kg ⁻¹)		0.4



Şekil 8. Toplam işletme maliyetleri

Tablo 2. EC ile CC arasında teknik karşılaştırma

Proses	Elektrokoagülasyon (EC)*		Kimyasal Koagülasyon (CC)				
	Elektrot/Koagülan	Fe elektrot	Al elektrot	FeCl ₃ 6H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 7H ₂ O	AlCl ₃ 6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O
Harcanan elektrot ya da koagülan tüketimi							
kg.m ⁻³ atıksu		0.163	0.058	1.500	1.500	1.000	1.500
kg/kg KOİ		0.126	0.048	1.761	1.586	0.828	1.896
Zaman** (dk)		15	5	25	25	25	25
Başlangıç pH		7.0	5.0	7.0	7.0	6.0	6.0
Son pH		7.9	5.7	2.9	3.1	4.1	4.1
KOİ giderimi (%)		65	65	71	68	68	59
Türbidite giderimi (%)		83	78	87	63	89	90

* Bağlantı şekli : Fe elektrot: MP-P, Al elektrot: MP-S, Akım yoğunluğu: 30 A.m⁻²

**Zaman : Kimyasal koagülasyon 5 dakikalık hızlı karıştırma (250 rpm) ve 20 dakikalık yavaş karıştırma (50 rpm) sürelerinden oluşmaktadır.

Tablo 3. EC ve CC prosesleri arasında teknik ve ekonomik verim üzerine karşılaştırma

Proses ¹	Elektrokoagülasyon (EC)		Kimyasal Koagülasyon (CC)				
	Materyal	Fe elektrot	Al elektrot	FeCl ₃ 6H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 7H ₂ O	AlCl ₃ 6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O
Deney Şartları ²		AY =30 A.m ⁻² MP-P sistemi	AY =30 A.m ⁻² MP-P sistemi	KD = 1500 mg.l ⁻¹	KD = 1500 mg.l ⁻¹	KD = 1000 mg.l ⁻¹	KD = 1500 mg.l ⁻¹
Zaman ³ (dak)		15	15	25	25	25	25
Başlangıç pH		7.0	5.0	7.0	7.0	6.0	6.0
Son pH		7.9	6.3	2.9	3.1	4.1	4.1
KOİ giderimi (%)		64	63	71	68	68	59
Türbidite giderimi(%)		83	80	87	63	89	90
Koagülan tüketimi ⁴ (kg/kg KOİ)		0.126	0.096	1.761	1.586	0.828	1.896
Proses maliyeti (\$.m ⁻³) ⁵		0.245	0.404	0.868	0.945	1.159	0.947

¹Her prosese ait bütün veriler teknik ve ekonomik verim açısından maksimum performansın gösterildiği optimum deney şartlarına göre verilmiştir.

²Tabloda AY, akım yoğunluğunu; KD ise koagülan dozajını temsil etmektedir.

³Zaman olarak kimyasal koagülasyon 5 dakikalık hızlı karıştırma (250 rpm) ve 20 dakikalık yavaş karıştırma (50 rpm) sürelerinden oluşmaktadır.

⁴Kimyasal koagülasyon için koagülan tüketimleri salt tüketim olarak belirtilmiştir, elektrokoagülasyon için de çözünen elektrot miktarları dikkate alınmıştır.

⁵Ekonomik değerlendirmede kullanılan maliyet verileri, 2005 yılının son çeyreği dikkate alınarak hesaplamalara katılmıştır.

Ekonomik açıdan değerlendirme

Ekonomik analiz yuruteden deneysel çalışma işığında belirlenen optimum koşullar altında yapılmıştır. Diğer bir deyiş ile ekonomik analiz, bu çalışmada incelenen tım, elektrot bağlantı Şekilleri için 15 dakika ve 30 A.m⁻² akım yoğunluğunda, demir ve alıminyum elektrotlar kullanılması durumunda sırasıyla pH 7 ve pH 5’de yuruteden deneylerden elde edilen veriler için gerçekleştirilmiştir. İşletme maliyetinin hesaplanmasında kullanılan veriler Tablo 1’de verilmiştir. Şekil 8 toplam işletme maliyetlerini gostermektedir. Her iki elektrot materyali için de genel olarak elektrot ve enerji tuketimleri ile çamur oluşumuna pH’nın onemli bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak MP-P sisteminin çoğunlukla her u parametre ve her iki elektrot için de en az tuketim ve oluşum değerleri gosterdiği açıktır. Akım yoğunluğu arttika elektrot ve enerji tuketimi ile çamur oluşumu artmaktadır. Her iki elektrot materyali de birbirine yakın değerler sergilerken; MP-P sistemi daha dışuk rakamlar gostererek birbirine yakın sonuçlar veren diğer iki sistemden ayrılmaktadır. Deney sonuçları, en fazla elektrot materyali ile en fazla enerji tuketen ve en fazla çamur oluşumuna sebep olan sistemin BP-S olduğunu gostermektedir. Zamanın artmasıyla iki elektrot materyali ve u sistem de akım yoğunluğu etkisine benzer Şekilde; elektrot enerji tuketimleri ve çamur oluşumları için artan bir eğilim sergilemektedir. Zamanın etkisinin elektrot materyalinden bağımsız olduğu slylenebilirken, bağlantı Şekline kuvvetle bağlı olduğu açıkça gorumektedir.

Sonuçlar

Yukarıdaki değerlendirmeler işığında; her iki elektrot materyali için de KOİ gideriminde asidik ortamın daha uygun olduğu sonucuna varılmaktadır. Yuksek turbidite giderim verimi elde etmek için; optimum pH’nın belirlenmesi elektrot materyaline bağlıdır. Demir elektrotlar için yuksek KOİ ve turbidite giderim verimlerinde yuksek akım yoğunluğu daha onemlidir. Alıminyum elektrot materyalinde, akım yoğunluğunun KOİ giderimi uzerine onemli etkisi olduğu gorumektedir. Elektrot bağlantı Şekli KOİ gideriminde etkili iken; turbidite gideriminde ihmal edilebilir duzeydedir. Alıminyum elektrot materyalinde 5 dakikalık bir işlem suresi her u

sistem için de uygun gozukmektedir. Demir elektrotlarda ise seri bağlantı sistemleri için 10 dakika yeterli olurken MP-P sistemi daha uzun sureye ihtiyaç duymaktadır.

Teşekkur

Bu alışma, TUBITAK tarafından ÇAYDAG – 104Y267 no’lu proje olarak desteklenmiş olup, verilen destek için teşekkur ederiz.

Kaynaklar

- APHA (American Public Health Association) (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn, Washington, DC.
- Bayramoglu, M., Kobyay, M., Can, O.T. ve Sozbir, M., (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Separation and Purification Technology*, **37**, 117–125.
- Cameselle, C., Pazos, M. ve Sanromán, M. A., (2005). Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up, *Chemosphere*, **60**, 1080–1086.
- Can, O. T., Bayramoglu, M. ve Kobyay, M., (2003). Decolorization of Reactive Dye Solutions By Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **42**, 3391–3396.
- Chen, G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11–41.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A. ve Kasiri, M. B., (2004). Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 55–62.
- Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W. ve Wang, Z., (1999). Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Water Research*, **33**, 881–884.
- Kobyay, M., Can, O. T. ve Bayramoglu, M., (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **B110**, 163–178.
- Lin, S. H. ve Chen, M. L., (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, *Water Research*, **31**, 868–876.
- Murugananthan, M., Bhaskar, R. G. ve Prabhakar, S. (2004). Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 69–75.

- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocks, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)–science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29–41.
- O’neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M. ve Delée W. (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **74**, 1009–1018.
- Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A. ve Papaioannou D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of Hazardous Materials*, **B70**, 41 – 52.

Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi

Tuğba ÖLMEZ*, Işık KABDAŞLI, Olcay TÜNEY

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

Özet

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL ile boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve anılan iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve Procion Navy HEXL ile birlikte bulunmaları durumunda oksidasyon karakterindeki değişimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %72 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve rengin tamamına yakını giderilmiştir. EDTMPA ve EDTA'nın ortamda tekil olarak bulunmaları durumunda 90 dakikalık ozonlama sonunda, EDTMPA ve EDTA için sırasıyla 2.81 ve 3.32 mg O₃/mg giderilen KOİ ozon tüketim oranında, % 80 ve % 43 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Boyar madde ve iyon tutucuların ortamda tekil ve birlikte bulunmaları durumunda organik maddenin ozon ile oksidasyonun görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Elde edilen KOİ giderim hızları EDTMPA'nın (0.0291 1/dak) EDTA ya (0.0258 1/dak) nazaran daha hızlı okside olduğunu göstermiştir. Yüksek pH'da boyar maddenin ortamda EDTA ile birlikte bulunması durumunda 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 78 lik KOİ giderimi 2.88 mg O₃/mg giderilen KOİ ozon tüketim oranında gerçekleşmiştir. Ortamda boyar madde ve EDTMPA'nın beraber bulunması durumunda ise bu değerler sırası ile % 90 ve 2.40 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. İyon tutucunun boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonu engellenmediği ancak bu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süreyi uzattığı tespit edilmiştir. Aminopolikarboksilat yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin renk giderim hızını, fosfonik asit yapısına sahip iyon tutuculara nazaran daha fazla yavaşlattığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boya banyoları yardımcı kimyasalları, EDTA, EDTMPA, reaktif boya banyoları, renk ve organik madde giderimi, tekstil endüstrisi, yüksek pH'da ozon ile oksidasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ. tolmez@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 14.11.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 15.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of chelating agents on reactive dyebaths color removal with high pH ozone oxidation

Extended abstract

Color is one of the characteristic parameters of textile industry wastewaters. Although there are several physical-chemical methods applied for color removal such as adsorption, membrane processes and chemical oxidation, chemical oxidation has become the method of choice due to its high efficiency and ease of operation. Ozone is one of the most effective oxidant used for this purpose. Ozone oxidation of textile industry wastewaters, spent and simulated dye baths has been a focus of investigations (Davis et al., 1982; Grau, 1991; Carrière et al., 1993; Namboodri et al., 1994a,b). Mechanism and kinetics of ozonation of synthetic dye solutions were also extensively studied (Snider and Porter, 1974; Perkins et al., 1980; Teramoto et al., 1981; Perkins et al., 1995). Actual dye baths involve the use of several assisting chemicals in addition to dyes. Basic chemicals used in reactive dyeing are NaCl, Na₂CO₃ and sequestering agents. NaCl is used to facilitate diffusion of the dye to the fiber. Na₂CO₃ mostly has a dual purpose: it helps the fixing of the dye and increasing and buffering the pH. Sequestering agents are chelate forming ligands that bind the metal ions such as Cu²⁺, Fe²⁺, and prevent their interference with dye. Kabdaşlı et al. (2002) studied the effect of assisting chemicals in the dye bath on ozonation of dyestuffs. They found out that sequestering agents exerted a significant effect on the ozone oxidation of the dye by reducing the reaction rate and increasing the amount of ozone being used, while NaCl and Na₂CO₃ had negligible effect on color removal. Commonly used conventional sequestering agents such as NTA (nitrilo triacetic acid) and EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid) contain aminopolycarboxylate groups. Recently a new generation sequestering agents that are based on phosphonic acid derivatives has been introduced. The advantage of these compounds in addition to their capability of strongly binding the metal ions, is their stability at high temperatures employed in reactive dyeing.

The study aimed to assess several aspects of oxidation dye bath assisting chemical, by ozonation emphasizing their effect on decolorization at high pH. In the first stage of experiments dyestuff and chelating agents were separately oxidized by ozone at high pH. In the second stage, oxidation of the combination of dyestuff and chelating agent was carried out.

The dyestuff used in the experiments was Procion brand Navy HEXL that involved the bifunctional group bis(amino chlorotriazine) and have been frequently used for dyeing cellulosic fibers. The chelating agents selected were, EDTA which has been used commonly as a conventional sequestering agent and a new generation sequestering agents EDTMPA (ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid) which has been actually used in textile dyeing and had a similar structure to EDTA. EDTA and EDTMPA concentrations were selected considering the actual concentrations used in the reactive dye baths. Oxidation experiments were conducted at pH 10.5 which was also reflected the actual pH of the spent dye bath.

Oxidation of the Procion Navy HEXL was relatively fast providing over 50 % color removal in 3 minutes and reaching almost complete removal in 10 minutes. COD removal efficiency was 72% at the end of the 15 minute reaction time. At the end of the experiment a specific ozone consumption of 0.8 mg O₃ /mg COD removed was determined. The evaluation of the single dye ozonation results showed that pseudo-first order kinetic expression was applicable with respect to the COD.

80 % and 43 % COD removal efficiencies were obtained in 90 minutes by the ozonation of 2.293 mM EDTMPA and EDTA solutions respectively. The ozone utilization ratios were of 2.8132 mg O₃/mg COD removed for EDTMPA and 3.32 mg O₃/mg COD removed for EDTA at the end of the oxidation period. The evaluation of the results showed that pseudo-first order kinetic was also applicable for the oxidation of selected chelating agents with respect to COD. The rate constants were 0.0291 and 0.0258 1/min for EDTMPA and EDTA respectively. As can be seen from the results it can be concluded that EDTMPA could oxidize more rapidly than EDTA.

Results of ozone oxidation of combination of the dye and chelating agents at pH 10.5 showed that when they were existed together oxidation rate of both reduced. The same degree of color removal (below 100 Pt-Co) was obtained in 30 minutes for EDTMPA and 60 minutes for EDTA versus 10 minutes when dye existed singly. COD removal characteristics of the systems were also modified when the dye and chelating agents existed in combination as well as pseudo-first order reaction rates.

Keywords: Color and organic matter removal, dye bath additive, EDTA, EDTMPA, high pH ozonation, reactive dye baths, textile industry.

Giriş

Tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından Türkiye'nin ve dünyanın önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde, kullanılan hammaddeler, prosesler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler açısından çok karmaşık ve değişken bir yapı sergilemektedir. (EPA, 1997; EPA, 1998). Tekstil endüstrisinde gerek oluşum miktarı gerekse içerdiği kirlenmeler bakımından önem taşıyan atıksuların büyük bir çoğunluğu boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Boyama işlemleri sonucu oluşan atıksuların en karakteristik kirlenici parametrelerinden biri renk olup; bu tür atıksularda çözünmüş ve koloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı söz konusu işlemlerde kullanılan boyar maddelerdir. Yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boyama işlemlerinden kaynaklanan atıksuların arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında boyar maddelerin arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde kimyasal çöktürme, oksidasyon, elektrokoagülasyon gibi fizikokimyasal arıtma metotları kullanılmaktadır. Bunun ile birlikte çözünmüş formdaki rengin gideriminde diğer yöntemler ile etkin renk giderimi sağlanamadığından yüksek giderme verimlerinin elde edilmesi nedeniyle kimyasal oksidasyon uygulamalarına başvurulmaktadır. Bunlardan, ozon ile oksidasyon tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi toplam atıksularında ve boya banyoları atıksularında ozon ile renk giderim prosesinin uygulanması üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Carrière vd., 1993; Davis vd., 1982; Namboodri vd., 1994a, b; Tünay vd., 1996; Grau, 1991). Benzer olarak tekstil boyar maddelerin ozon ile oksidasyon mekanizmalarının tayini ve reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi konusunda da literatürde birçok araştırmaya rastlanmaktadır (Teramoto vd., 1981; Snider vd., 1974; Perkins vd., 1980).

Tekstil endüstrisinde boyama işleminin veriminin artırılması amacıyla boya banyolarında farklı fonksiyonlara sahip çeşitli yardımcı kim-

yasal maddeler kullanılmaktadır. Bu yardımcı kimyasal maddeler NaCl, Na₂CO₃ ve iyon tutucu olarak sıralanabilmektedir. NaCl ortamın iyonik gücünü artırarak boyar maddenin kumaşa difüzyonunu kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Na₂CO₃ ise hem boyar maddenin kumaş üzerine daha iyi sabitlenmesi hem de reaktif boyama için gerekli yüksek pH değerlerine ulaşılabilmesi amaçlarına hizmet etmektedir. İyon tutucular ise boyama kalitesine olumsuz etki eden Ca²⁺ ve Fe²⁺ gibi iyonların bu girişimini engellemek amacıyla kullanılmaktadır.

Kabdaşlı ve diğerleri (2002) reaktif boyar maddede içeren boya banyoları üzerinde yürüttükleri bir çalışmada uygulamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin ozon ile renk giderim mekanizması üzerine etkileri araştırmışlardır. Bu çalışmada, NaCl ve Na₂CO₃ kullanımının ozon ile renk gideriminde proses verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı buna karşılık iyon tutucu olarak kullanılan kimyasalın mevcudiyetinin gerek kullanılan ozon miktarını gerekse oksidasyon süresini artırdığı rapor edilmiştir.

Tekstil endüstrisi boya banyolarında kullanılan iyon tutucular genel olarak Ca²⁺ ve Fe²⁺ gibi iyonlarla yüksek stabilitede kompleks oluşturabilen, organik yapıya sahip maddelerdir. Bunlardan aminopolikarboksilat yapısına sahip NTA (nitrilo triasetik asit) ve EDTA (etilen-diamin tetraasetik asit) boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise fosfonik asit kökenli iyon tutucuların kullanımında bir artış gözlenmektedir. Özellikle reaktif boyar maddeler ile boyama uygulamalarında yüksek sıcaklıklara çıkılması zorunluluğu ve aminopolikarboksilat tipi iyon tutucuların yüksek sıcaklıklarda yapılarının bozulması, fosfonik asit türevi iyon tutucuların kullanımını gerekli kılmaktadır. Kullanımına sık rastlanan fosfonik asitler yapısal olarak, iyi bilinen EDTA ve NTA gibi aminopolikarboksilatlarla benzerlik göstermektedir. Fosfonik asitlerde aminopolikarboksilatlarda bulunan -CH₂-COOH kökleri yerine C-PO(OH)₂ grubu bulunmaktadır.

Ölmez ve diğerleri (2004) iyon tutucu olarak EDTA ve EDTMPA'nın Procion Navy HEXL

boyar maddesini içeren bir boyama banyosundan düşük pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Düşük pH'da yürütülen bu çalışmada iyon tutucunun boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonunu, diğer bir değişle renk giderimini engellenmediğini ancak söz konusu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süreyi uzattığını saptamışlardır. Yürütülen bu deneysel çalışmada fosfonik asit yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan kimyasal maddelerin renk giderim hızını, aminopolikarboksilat yapısına sahip iyon tutuculara nazaran yavaşlattığı rapor edilmiştir.

Bu araştırmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL ile boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve anılan iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve Procion Navy HEXL ile birlikte bulunmaları durumunda oksidasyon karakterindeki değişimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Materyal ve metot

Deneysel yaklaşım

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan kimyasallardan, aminopolikarboksillara örnek teşkil etmesi bakımından EDTA (etilendiamin tetra asetik asit), fosfonik asitlere örnek teşkil etmesi ve EDTA ile benzer yapıda olması nedeni ile EDTMPA (etilendiamin tetra metilen fosfonik asit) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın kimyasal yapıları Şekil 1'de görülmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan boyar madde ise bifonksiyonel grup olarak bis(aminoklorotriazin) içeren ve reaktif boya banyolarında kullanımına sık rastlanan Procion Navy HEXL olarak seçilmiştir. Procion Navy HEXL selüloz veya selüloz içeren iplik veya kumaş boyamasında granüler toz olarak kullanılan bir boyar maddedir.

Bu çalışmada gerçek koşulları yansıtmak amaçlandığından, oksidasyon uygulamaları banyo

uygulama pH'sına yakın bir değer olan pH 10.5 civarında yürütülmüştür.

Materyal ve metot

Ozon konsantrasyonunun kısıtlayıcı olmaması ve oksidasyon reaksiyonlarının en yüksek performansının belirlenebilmesi amacıyla deneysel çalışma 60 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilmiştir. Spesifik ozon tüketim oranları giderilen KOİ başına kullanılan ozon olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde yürütülmüştür. Sentetik numunelere ilave edilen EDTA ve EDTMPA konsantrasyonlarının seçimleri boyama prosesinde kullanılan gerçek miktarlar göz önünde tutularak yapılmıştır. Renk ve KOİ gideriminin yeterli duyarlılık ile incelenebilmesi boyar madde konsantrasyonu ise 200 mg/l olarak seçilmiştir. Yapılan değerlendirmeler doğrultusunda, bu çalışmada, 100 Pt-Co birimi renk, görsel açıdan renksiz olarak nitelendirilen alt değer olarak kabul edilmiştir.

Ozon kaynağı olarak PCI Model GL-1 marka, hava ile beslenen ve 20 SCFH'e kadar (9.44 l/dk) hava debisi ayarlanabilen, 15 PSIG hava basıncında (1.056 kg/cm²) bir jeneratör kullanılmıştır. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon borular kullanılarak yürütülmüştür. Deneysel çalışmada 120 cm yüksekliğinde ve 4.5 cm iç çapında cam bir reaktör kullanılmıştır. Oksidasyon esnasında kullanılmadan çıkan ozon, reaktörü takip eden içinde %2'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı 250 ml hacmindeki, gaz yıkama şişeleri içinde absorblanarak tutulmuştur. Deneysel çalışmalar 1 litre numune hacminde yürütülmüştür. Renk ölçümleri, 0.45 µm membran filtreden süzölmüş numuneler üzerinde, HACHK-Dr-B model renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Yöntemlere uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik safliktadır.



Şekil 1. EDTA ve EDTMPA'nın kimyasal yapıları

Deneyel çalışma sonuçları

Procion Navy HEXL kullanılarak hazırlanan sentetik boya numunesi üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon deneyel çalışma sonuçları Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1 den de görüldüğü üzere 0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış numunede 10 dakika ozon ile oksidasyon sonunda renk 2700 Pt-Co Renk Biriminden 50 Pt-Co Renk Birimine düşürülmüş ve % 98 renk giderme verimi sağlanmıştır. Aynı süre sonunda KOİ de ise ancak % 49'luk bir giderim elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin 10 dakikadan 15 dakikaya artırılması bu zaman periyodunda rengin tamamına yakın kısmının giderilmiş olması nedeniyle sisteme beslenen ozonun organik maddenin ayrışmasında kullanılmasına imkan tanımıştır. Dolayısıyla 15 dakika ozon ile oksidasyon sonucunda KOİ 48 mg/l'ye düşürülmüş ve giderme veriminde ilave

% 23'lük bir artış saptanmıştır. 15 dakikalık ozon ile oksidasyon sonrasında spesifik ozon tüketim oranı 0.80 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak ölçülmüştür.

Organik maddelerin tekil ve/veya beraber olarak ortamda bulunmaları durumunda reaksiyon mekanizması ve kinetiğinde meydana gelecek değişimlerin belirlenmesi amacıyla EDTA ve EDTMPA'nın tekil olarak ve boyar madde ile birlikte sentetik olarak hazırlanmış numuneleri, yüksek pH'da, ozon ile oksidasyon uygulamalarına tabi tutulmuştur. Bu denemelerde oksidasyon reaksiyonlarının yüksek pH'larda yürütülebilmesi için sistemde tampon oluşturmak amacı ile Na₂CO₃ kullanılmıştır. 2.293*10⁻³ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yüksek pH'da gerçekleştirilen ozon ile oksidasyon uygulamaları sonuçları Tablo 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Procion Navy HEXL (0.2 g/l) ozon ile oksidasyon sonuçları

Birim	Süre (dakika)								
	0	0.5	1	2	3	5	10	15	
pH	-	6.39	4.49	4.23	3.79	3.55	3.30	3.06	2.97
KOİ	mg/l	174	-	174	-	155	124	89	48
Renk	Pt-Co Birim	2700	2600	2500	1950	1200	290	50	25

Tablo 2. EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile oksidasyon sonuçları

Zaman (dakika)	EDTA (2.293*10 ⁻³ M)			EDTMPA (2.293*10 ⁻³ M)		
	pH	KOİ (mg/l)	KOİ Giderim (%)	pH	KOİ (mg/l)	KOİ Giderim (%)
0	10.75	612	-	10.57	596	-
1	10.73	-	-	10.54	578	3
3	10.71	-	-	10.53	540	9
5	10.69	612	-	10.49	503	16
10	10.61	574	6	10.42	447	25
15	10.51	527	14	10.34	336	44
30	10.25	348	43	10.16	117	80
60	10.02	160	74	10.02	84	86
90	9.97	122	80	9.98	47	92

Tablo 2’den de görüldüğü üzere EDTA’nın ozon ile yüksek pH’da oksidasyonunda ilk 5 dakikada KOİ de herhangi bir değişim saptanmamış ve 30 dakika süre sonunda ise % 40 civarında sınırlı bir KOİ giderimi elde edilmiştir. EDTA ile aynı konsantrasyonda hazırlanan EDTMPA numunesi üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon deneğinde, reaksiyonun başlangıcından itibaren ilk 30 dakika içerisinde artan süre ile KOİ’de belirgin bir azalma meydana gelmiştir. 30 dakika ozon ile oksidasyon sonunda KOİ 596 mg/l’den 117 mg/l’ye düşürülmüş ve % 80 KOİ giderme verimi sağlanmıştır. 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda her iki numune için ulaşılan KOİ verimlerinden hareket ile EDTMPA’nın EDTA’ya nazaran daha hızlı (kolay) parçalandığı söylenebilmektedir. 90 dakikalık ozon ile oksidasyon sonucunda EDTA içeren numunede % 80’lik KOİ giderimi için 1627 mg O₃/l ozon kullanılmıştır. Aynı süre sonunda EDTMPA içeren numunede ise % 92’lik KOİ giderimi için 1542 mg O₃/l ozon harcanmıştır. EDTA ve EDTMPA içeren numuneler için spesifik ozon tüketim kullanım oranı sırasıyla 3.32 ve 2.81 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler Ölmez ve diğerleri (2004) tarafından aynı iyon tutucu konsantrasyonlarında pH 3’te yürütülen ozon oksidasyonu uygulamalarında ölçülen spesifik ozon kullanım oranlarından (EDTA: 3.01 ve EDTMPA: 1.73 mg O₃/mg giderilen KOİ) daha büyüktür. Bu değişim ozonun yüksek pH’da bozunması ile açıklanabilmektedir.

0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi ile

beraber $2.293 \cdot 10^{-3}$ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yüksek pH’da yürütülen ozon ile oksidasyon deney sonuçları Tablo 3’te verilmiştir.

Yüksek pH’da boyar maddenin ortamda EDTA ile birlikte bulunması durumunda 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 78’lik KOİ giderimi 2.88 mg O₃/mg giderilen KOİ spesifik ozon tüketim oranında gerçekleşmiştir. Ortamda EDTMPA bulunması durumunda bu değerler sırası ile % 90 ve 2.40 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. Her iki durum için de, ortamda EDTA ve EDTMPA’nın tekil olarak bulunması haline göre yüksek pH oksidasyonunda daha düşük KOİ giderim verimleri ve spesifik ozon tüketim oranları elde edilmiştir. Ölmez ve diğerleri (2004) tarafından aynı boyar madde ve iyon tutucu konsantrasyonlarında pH 3’te yürütülen ozonlama deneylerinde ölçülen spesifik ozon tüketim oranları Procion Navy HEXL ve EDTA için 1.79 mg O₃/mg giderilen KOİ ve Procion Navy HEXL ve EDTMPA için ise 1.30 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. Söz konusu spesifik ozon tüketim oranlarında 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Procion Navy HEXL ve EDTA ve Procion Navy HEXL ve EDTMPA için KOİ giderim verimleri sırasıyla % 71 ve % 68 olarak rapor edilmiştir (Ölmez vd., 2004). İki çalışmadan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında yüksek pH’da ozon oksidasyonunda düşük pH uygulamasına nazaran daha yüksek ozon tüketiminin olduğu söylenebilmektedir.

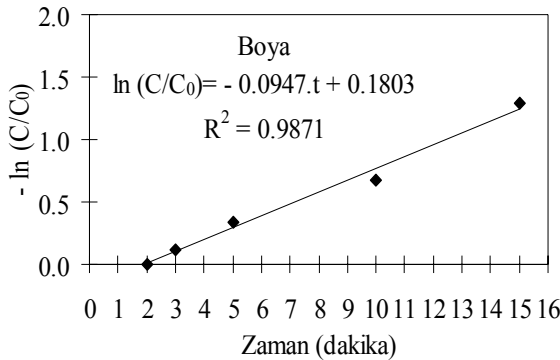
Tablo 3. Procion Navy HEXL ile beraber EDTA ve EDTMPA’nın ozon ile oksidasyonu

Zaman (dakika)	Procion Navy HEXL ve EDTA			Procion Navy HEXL ve EDTMPA		
	pH	KOİ (mg/l)	Renk (Pt-Co Birimi)	pH	KOİ (mg/L)	Renk (Pt-Co Birimi)
Ham	10.77	753	2750	10.55	764	2750
1	10.75	-	2500	10.54	746	2750
3	10.72	753	2250	10.51	718	2250
5	10.69	734	1900	10.47	662	2100
10	10.61	706	1300	10.38	550	1250
15	10.52	631	850	10.28	447	600
30	10.27	452	150	10.07	252	60
60	10.00	198	40	9.92	112	10
90	9.96	169	0	9.87	75	0

15 dakika oksidasyon süresi sonunda boyar madde ve EDTA içeren numunenin rengi 850 Pt-Co Renk Birimi boyar madde ve EDTMPA içeren numunenin rengi ise 600 Pt-Co Renk Birimi olarak ölçülmüştür. 30 dakika sonunda ise renk sırasıyla 150 ve 60 Pt-Co Renk Birimine düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile ilk 10 dakikadan sonra EDTA'nın parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonunu geciktirici yönde rol oynadığı söylenebilmektedir. Ancak reaksiyonun ilk 10 dakikasında bunun aksi bir durum gözlenmektedir. Diğer bir ifade ile ilk 10 dakika zaman diliminde EDTA bulunan ortamda renk giderimi EDTMPA'ya göre nispeten daha hızlı gerçekleşmektedir.

Kinetik değerlendirme

0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış numunenin yüksek pH'da ozon ile oksidasyon uygulamasında KOİ gideriminin birinci derece reaksiyon (pseudo-first order) kinetiğine uyum sağladığı Şekil 2'den görülmektedir. Bu davranış organik maddelerin ozon ile oksidasyonu için literatürde önerilmiş olan kinetik yaklaşımlara uyum göstermektedir (Hoigné ve Bader, 1976). Ancak, söz konusu davranış ozon kütle iletiminin sınırlayıcı olmadığı haller için geçerlidir.



Şekil 2. Boyar madde için kinetik değerlendirme

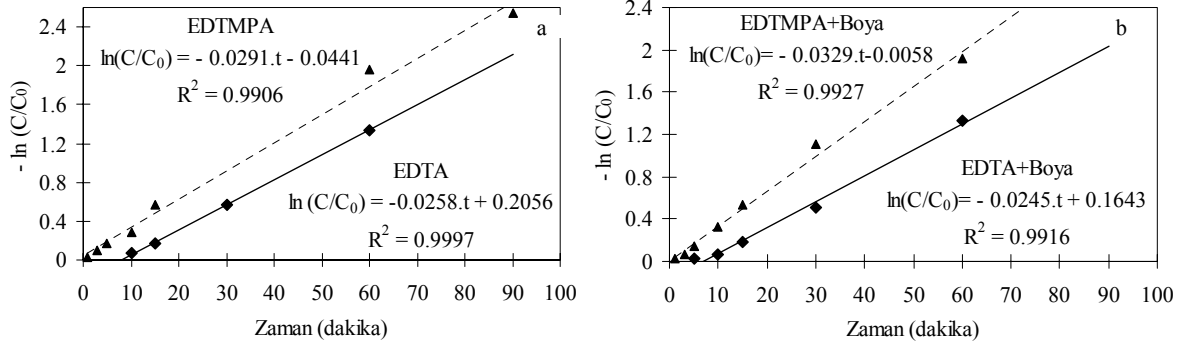
İyon tutucuların tek başına (EDTA ve EDTMPA) ve boyar madde ile birlikte bulunmaları durumunda yüksek pH'da ozon ile oksidasyonunda reaksiyonun ilerleyen dakikalarındaki KOİ gideriminin de birinci derece re-

aksiyon kinetiği ile temsil edilebileceği Şekil 3'ten görülmektedir. Ancak bu reaksiyonlar için kinetik değerlendirme yapılar iken reaktöre ozon beslemesi itibarı ile ozon kütle iletiminin hız kısıtlayıcı olabildiği sürelerin de dikkate alınması gerekmektedir. Bu çerçevede kinetik değerlendirme yapıldığında ozon iletiminin sınırlayıcı olduğu durumu temsil eden sıfırıncı derece kinetiğinin reaksiyonun ilk aşamaları için geçerli olabildiği tespit edilmiştir. Bunun ile birlikte bu zaman dilimindeki sapmalar birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum yaklaşımını önemli mertebede etkilememektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama prosesinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın ozon ile renk ve organik madde giderim verimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Selüloz veya selüloz içeren iplik veya kumaş boyamasında yaygın olarak kullanılan Procion Navy HEXL boyar maddesi ve iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve birlikte bulunmaları durumunda ozon ile oksidasyon karakterindeki değişimleri kinetik açıdan da değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL, ortamda tek başına bulunduğu ozon ile oksidasyon uygulaması ile 10 dakikalık bir sürede 50 Pt-Co renk birimine %98 renk giderim verimi ile ulaşılabilir. 15 dakikalık ozon ile oksidasyon sonrasında 0.80 mg O₃/mg giderilen KOİ spesifik ozon tüketim oranda KOİ de % 72'lik bir giderim elde edilmiştir. Bu deneysel çalışma sonuçlarından KOİ gideriminin görünen birinci derece reaksiyon (pseudo-first order) kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir.
- ❖ 2.293*10⁻³ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yürütülen yüksek pH'da ozon ile oksidasyon uygulamalarında 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ulaşılan KOİ verimlerinden hareket ile EDTMPA'nın EDTA'ya nazaran daha hızlı



Şekil 3. İyon tutucuların tek başına (a) ve boyar madde ile birlikte (b) bulunması halleri için kinetik değerlendirme (▲ EDTMPA; ◆ EDTA)

(kolay) parçalandığı söylenebilmektedir. Gerçek EDTA gerekse EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile oksidasyonunda KOİ giderimleri birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağlamaktadır. Toplam oksidasyon süresindeki KOİ giderim hızları karşılaştırıldığında, EDTMPA'nın (0.0291 1/dak) EDTA'ya (0.0258 1/dak) nazaran daha hızlı okside olduğu söylenebilmektedir

- ❖ Boyar maddenin iyon tutucu ile birlikte bulunması durumunda kromofor grubunun oksidasyonu, diğer bir değişle renk giderimini engellenmemekle birlikte bu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süre uzamaktadır. Aminopolikarboksilat yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin renk giderim hızını, fosfonik asit yapısına sahip iyon tutuculara nazaran daha fazla yavaşlattığı yürütülen deneysel çalışma sonuçları ışığında söylenebilmektedir.

Literatürde oldukça çok sayıda yer alan sadece boyar maddeler kullanılarak yürütülen oksidasyon çalışmaları, gerçek atıksular üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon uygulamalarının gerek proses verimi gerekse maliyet açısından değerlendirilmesine imkan tanımamaktadır. Gerçek atıksularda bu uygulamanın daha etkin kullanımı, oksidasyon mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi ve kullanılan iyon tutucunun türünün değiştirilmesi veya modifikasyonu ile sağlanacaktır.

Kaynaklar

- Carrière, J., Jones, P. ve Broadbent, A. D. (1993). Decolorization of textile dye solutions, *Ozone Science and Engineering*, **15**, 189-200.
- USEPA, (1997). *Profile of the Textile Industry*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Compliance Sector Notebook Project, EPA/310-R-97-009.
- USEPA, (1998). *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC 20460, EPA/625/R-981004.
- Davis, G.M., Koon, J.H. ve Adams, C.E. (1982). Treatment of two textile dye house wastewaters, Proc. 37th Industrial Waste Conference, 981-997, Purdue University, West Lafayette, Ind.
- Grau, P. (1991). Textile industry wastewaters treatment, *Water Science and Technology*, **24**, 97-103.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T. ve Tünay, O. (2002). Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation, *Water Science and Technology*, **45**, 12, 261-270.
- Namboodri, C. G., Perkins, W. S. ve Walsh, W. K. (1994a). Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part I. *American Dyestuff Reporter*, March, 18-22.
- Namboodri, C. G., Perkins, W. S. ve Walsh, W. K. (1994b). Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part II. *American Dyestuff Reporter*, April, 17-26.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O. (2004). Ozon Oksidasyonu ile Renk Gideriminde İyon Tutucuların Etkisi. 9. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*

- Sempozyumu*, 397-404, 2-4 Haziran 2004, İstanbul. Türkiye.
- Perkins, W. S., Judkins, J. F. ve Perry, W. D. (1980). Renovation of dye bath water by chlorination or ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 8, 27/182-32/187.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E. ve Nambodri, C.G. (1995). A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, **28**, 1, 31-37.
- Snider, E. H. ve Porter, J. J. (1974). Ozone destruction of selected dyes in wastewater. *American Dyestuff Reporter*, August, 36-48.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998)*. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Teramoto, M., Imamura, S., Yatagai, N., Nishikawa, Y. ve Teranishi, H. (1981). Kinetics of the self-decomposition ozone and the ozonation of cyanide ion and dyes aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **14**, 5, 383-388.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996). Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **34**, 11, 9-16.

Türkiye’de havzalar arası su transferi için bir karar destek sistemi önerisi

Nusret KARAKAYA*, İ. Ethem GÖNENÇ

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

Özet

Mevcut su kaynaklarının endüstriyel, tarımsal ve kentsel su ihtiyacını karşılayamaması, su kaynaklarının restorasyonu, kuraklık, mevcut su temin sisteminin performansının ve esnekliğinin artırılması, enerji üretimi vb. gerekçeler ile Türkiye dahil birçok ülkede su transfer projeleri hayata geçirilmiştir. Havza içerisinde diğer doğal kaynaklarla birlikte bir bütünü oluşturan su kaynaklarının yapay yollarla bir bölgeden bir başka bölgeye transfer edilmesi, dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi ve analiz edilmesi gereken çevresel, sosyal ve ekonomik sorunları da beraberinde getirmektedir. Su kaynaklarının planlanması ve yönetiminde mevcut kurumsal yapı nedeniyle ciddi sıkıntılar yaşayan Türkiye'nin havzalar arası su transferi ile ilgili, karar vericilere yardımcı olabilecek, bilimsel verilerle desteklenmiş bir "karar destek sistemine" ivedilikle ihtiyacı vardır. Bu nedenle su ihtiyacının karşılanması için başka bir havzadan su transfer edilmesi seçeneğinin bilimsel verilerin ışığında irdelenebilmesi amacıyla bu çalışmada; güvenilir, basit ve Türkiye'nin mevcut kısıtlı veri birikimine uygun, konuyu sadece çevresel boyutu ile alan bir karar destek sistemi önerilmiştir. Önerilen karar destek sistemi, bir örnek olmak üzere Büyük Melen Su Transfer Projesi için uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Havzalar arası su transferi, çevresel ve sosyoekonomik etkiler, karar destek sistemi.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nusret KARAKAYA. nusretk@corlu.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Havzalar arası su transferine sistematik bir yaklaşım" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 30.06.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 21.08.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

A decision support system proposal for interbasin water transfer in Turkey

Extended abstract

Achieving sustainable management of water resources is a conscious social decision that provides long-term durability of a watershed regarding ecological and economical means. The limited capacity of the world's water resources as an important natural capital (NC) cannot meet the growing demands of the socio-economic system (SES) without setting a strategy of sustainable management. One of the simplest solutions of the problem that is applied in many countries is water transfer from a rich water resource to another. Interbasin transfer of water can simply be described as the transfer of water artificially from one basin to another through a pipeline or a canal. Interbasin water transfers are a common component of many regional water systems. It has been in use for a long time all over the world. At present, a great number of various water transfer systems operate or are under construction for urban drinking water supply, irrigation, industry and environmental rehabilitation. Although it is clear enough that an underlying premise to this decision is the recognition of the interdependence between NC and SES that directly or indirectly influences the ecosystem, this important link is not taken into consideration in Turkey during decision making process with the goal of developing a long-term integrated plan for sustainable management of both watersheds.

In this study, a reliable and simple decision support system was developed to help decision makers about interbasin water transfer. The first stage of the support system is the investigation of alternatives water resources. Reuse of urban waste water, desalination, rainwater harvesting and water demand management should be evaluated as a water resources and then transfer decision should be made. This subject is the main topic of water resources management that it was not evaluated within the context of this study. In the second stage the transfer decision is evaluated in details. After this stage it is possible to produce knowledge for decision makers about interbasin transfer is possible or not, and if it is, what would be the amount of water transferred, types of transfer (permanent transfer, contingent transfer). The decision support system was developed following

three basic principles: First, the area of delivery must face a substantial deficit in meeting present or projected future water demands after consideration is given to alternative water supply sources and all reasonable measures for reducing water demand. Second, it will be provided that there will not be any substantially degradation of environmental quality in the donor basin. There will not be any destruction in habitat of living organisms that is under protected and economically valuable. Third, transfer will be possible, when the future development of the donor basin must not be substantially constrained by water scarcity. However consideration to transfer that constraints future development of donor basin may be appropriate if the receiving basin compensates the donor basin productivity losses. It is aimed that the support system should be appropriate to Turkey's condition and must be reliable, simple and admitting of rapid assessment.

Furthermore, the developed decision support system was implemented to Büyük Melen Water Transfer Project (Water transfer from Büyük Melen River to Istanbul) as an example. As a result of developed decision support system, to prevent degradation of ecosystem quality in the downstream of the diversion point of Büyük Melen River flow rate should be $18 \text{ m}^3/\text{s}$ at least. It is planned that the amount of the transferred water will be $8.50 \text{ m}^3/\text{s}$ at the first stage. For this reason the amount of transferred water must be $3.40 \text{ m}^3/\text{s}$ and $4.84 \text{ m}^3/\text{s}$ in July and October respectively, and this result indicates that water must not be transferred in August and September from the river. In the last stage of the projects the amount of transferred water should be as follows to prevent degradation of aquatic ecosystem: $34.74 \text{ m}^3/\text{s}$ in May, $13.40 \text{ m}^3/\text{s}$ in June, $3.40 \text{ m}^3/\text{s}$ in July, $4.84 \text{ m}^3/\text{s}$ in October transferred and no transfer in August and September. In this condition the average flow rate of transfer is $32 \text{ m}^3/\text{s}$. It is planned that the amount of the transferred water will be $37.50 \text{ m}^3/\text{s}$ at the last stage. This planned flow rate is bigger than flow rate which is calculated with the developed support system. As a result Büyük Melen River ecosystem will be affected if the proposed action plan is not considered.

Keywords: Interbasin water transfer, ecosystem quality, decision support system.

Giriş

Havzalar arası su transferi; bir boru hattı veya kanalla herhangi bir havzadan bir başka havzaya suyun yapay yollarla taşınması/iletilmesi olarak tanımlanabilir. Ayrıca gemi ile bir adaya taşınan veya başka yerlerde satılmak amacıyla şişelenen su da bir transfer problemi olarak ele alınabilir. Gereksinim duyulan yerde ve/veya havza içinde mevcut su kaynaklarının endüstriyel, tarımsal ve kentsel su ihtiyacını karşılayamaması, su kaynaklarının restorasyonu, kuraklık, mevcut su temin sisteminin performansını ve esnekliğini artırmak, enerji üretimi vb. gerekçeler ile Güney Afrika, İspanya, Almanya, ABD, Çin, Japonya, İran, Libya, Türkiye ve daha birçok ülkede su transfer projeleri hayata geçirilmiştir (Summary, 1999).

Havza içerisinde diğer doğal kaynaklarla birlikte bir bütünü oluşturan su kaynaklarının yapay yollarla bir bölgeden bir başka bölgeye transfer edilmesi, dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi ve analiz edilmesi gereken çevresel, sosyal ve ekonomik sorunları da beraberinde getirmektedir. Transfer uygulamaları ile ortaya çıkan en önemli problemlerden birisi sucul canlıların yaşam alanlarının tahrip olmasıdır. Su transferi uygulamaları nedeniyle suyun alındığı havzada sosyoekonomik sistem de etkilenmektedir. Transfer uygulamaları ile su genellikle kırsal alanlardan kentsel alanlara taşınmaktadır. Söz konusu su transferi sonucunda ekonomisi sulu tarıma, balıkçılık ve rekreatif alanların varlığı nedeniyle turizm gelirlerine dayanan kırsal alanlarda ürün veriminde azalma, balıkçılık faaliyetlerinin sona ermesi, turizm gelirlerinde azalma vb. nedenlerle ciddi ekonomik problemler yaşanabilmektedir. Su transferi uygulamalarının günümüzde yarattığı sorunlardan bir diğeri ise su hakları dolayısıyla su kaynaklarının paylaşımı sorunudur. Özellikle transfer uygulamaları ile birlikte suyun transfer edildiği havzada çeşitli nedenlerle meydana gelebilecek ekonomik kayıplar bu konuda tartışmayı kaçınılmaz kılmaktadır. Uluslararası sular söz konusu olduğunda konu daha da karmaşık bir hal almakta ve herkesin üzerinde uzlaşabileceği çözümlerin geliştirilmesi daha da zorlaşmaktadır. Su kaynaklarının yönetimi ile ilgili açık ve anlaşılır politika

ve stratejilerin su transferini de içerecek şekilde geliştirilmemiş olması su transferine alternatif olabilecek kentsel atık suların geri kazanılarak yeniden kullanılması, desalinizasyon, yağmur suyu hasadı ve talep yönetimi gibi çözümlerin detaylı bir şekilde incelenmemesine de neden olabilmektedir. Ayrıca planlama hataları nedeniyle ciddi ekonomik kayıplar da meydana gelmektedir (Summary, 1999).

Su kaynaklarının planlanması ve yönetiminde mevcut kurumsal yapı nedeniyle ciddi sıkıntılar yaşayan Türkiye'nin büyük ölçekli su transfer projelerinin yaratacağı çevresel, ekonomik ve sosyal sorunlara çözüm bulabilmesi için konuyla ilgili sistematik bilgi üretmesi ve politika belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca bu konuda herhangi bir kriter de yasalarımızda tanımlanmamıştır. Dolayısıyla ülkemizin, su transferi ile ilgili karar vericilere yardımcı olabilecek, bilimsel verilerle desteklenmiş bir "karar destek sistemine" ivedilikle gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle bu çalışma söz konusu ivedi gereksinimi karşılayacak bir öncü çalışma olarak ele alınmalıdır.

Türkiye için önerilen karar destek sisteminin genel yapısı

Türkiye için önerilen/geliştirilen karar destek sistemi aşağıdaki temel ilkeler doğrultusunda geliştirilmiştir:

1. Alternatif su kaynaklarının değerlendirilmesine ve talebin azaltılması için alınan önlemlere rağmen bir bölge hala su sıkıntısı çekiyorsa veya çekecekse su transfer edilecektir.
2. Su transferi nedeni ile suyu veren havzada çevre/ekosistem kalitesinde önemli bir bozulmanın olmaması sağlanacaktır.
3. Koruma altında bulunan veya ekonomik değeri olan canlıların yaşama alanları tahrip edilmeyecektir.
4. Suyun alındığı havzanın ekonomik gelişimi için su gelecekte önemli bir sıkıntı teşkil etmeyecekse transfer gerçekleştirilecektir.

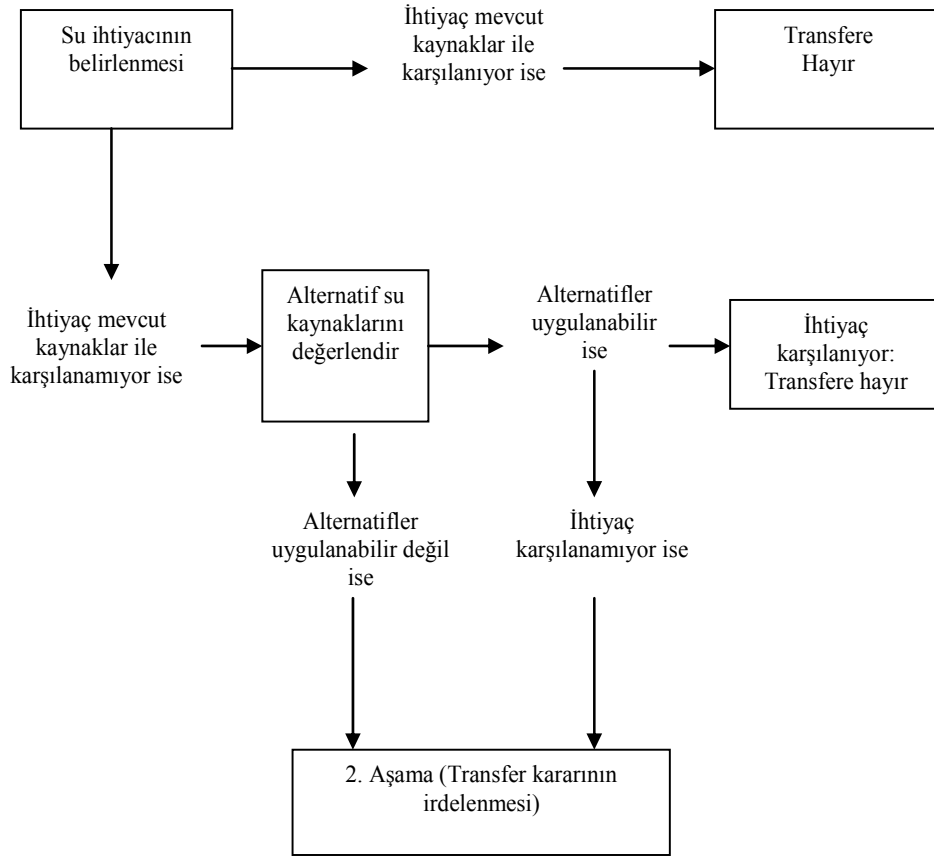
Bununla birlikte suyun alındığı havzada gelecekte söz konusu olacak ekonomik kayıplar karşılanırsa su transferi gerçekleştirilecektir.

Bu çalışma kapsamında önerilen destek sisteminin:

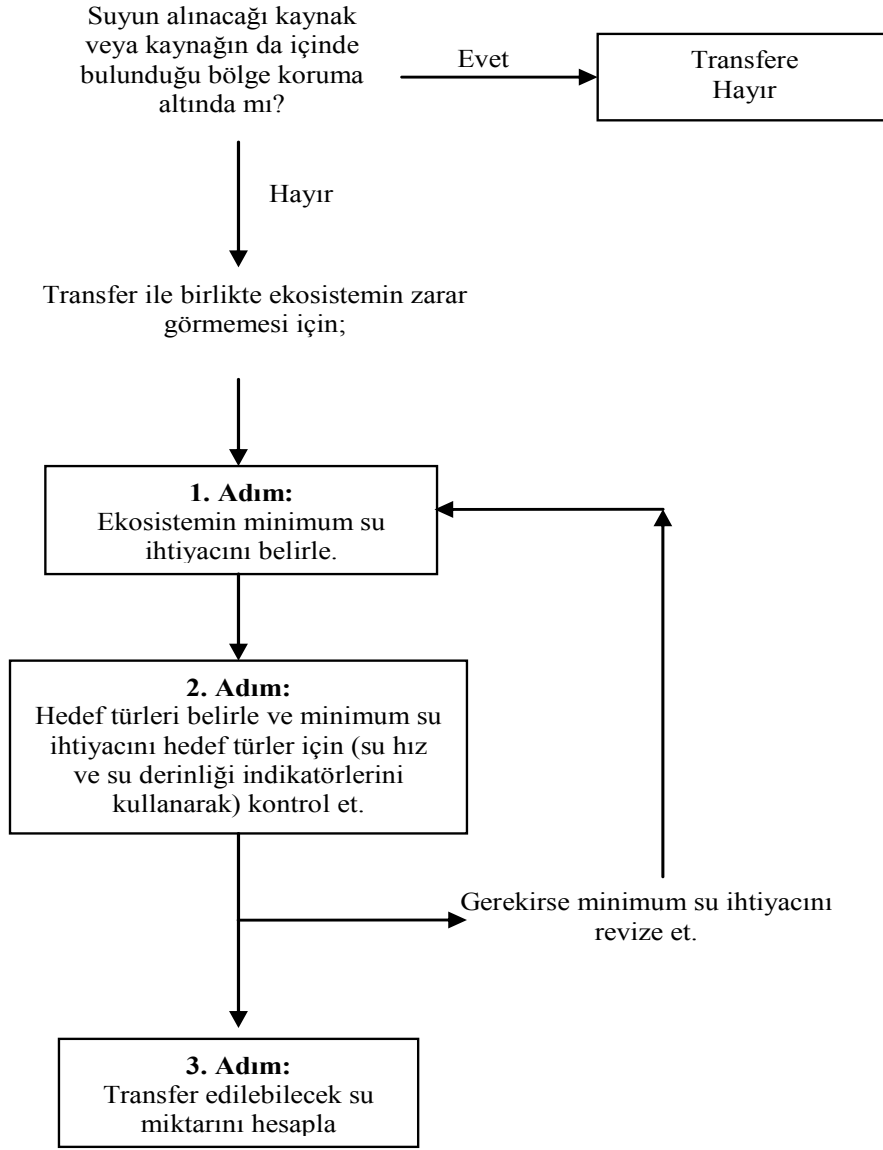
- Türkiye'nin veri birikimine uygun olması,
- hızlı bir değerlendirme yapmaya olanak vermesi,
- kompleks olmayan basit bir yaklaşım içermesi,
- güvenilir olması

özelliklerini taşıması hedeflenmiştir. Yukarıda sıralanan ilkeler doğrultusunda iki aşamalı bir

destek sistemi önerilmiştir: Birinci aşama; su ihtiyacın karşılanması için alternatif su kaynaklarının irdelendiği aşamadır. Kentsel atık suların geri kazanılarak yeniden kullanılması, desalinizasyon, yağmur suyu hasadı ve talep yönetimi gibi alternatifler detaylı bir şekilde bu aşamada incelenmeli ve "transfer" kararı bundan sonra verilmelidir (Bkz. Şekil 1a). Bu konu su kaynakları yönetiminin temel konusu olup, bu çalışmada incelenmemiştir. İkinci aşama; "transfer" kararının değerlendirildiği aşamadır. Bu aşamada yapılacak çalışmalar transferin yine de yapılıp yapılmayacağı, transfer yapılacak ise ne kadar suyun transfer edilebileceği, transferin biçimi (geçici transfer, sürekli transfer) vb. konular hakkında kararların verilmesine yardımcı olmaktadır. Bu aşamada yapılacak çalışmalar şematik olarak Şekil 1b' de gösterilmiş ve gerekli açıklamalar aşağıdaki bölümlerde yapılmıştır.



Şekil 1a. Havzalar arası su transferi için birinci aşama karar verme süreci



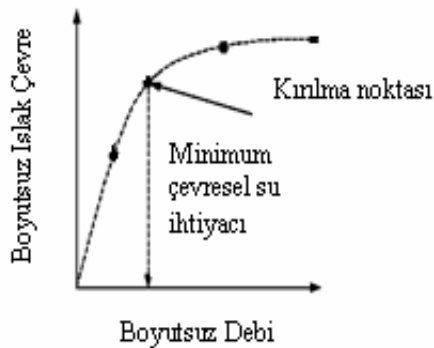
Şekil 1b. Havzalar arası su transferi için ikinci aşama karar verme süreci

Çevresel/ekosistem su ihtiyacının ıslak çevre metoduyla belirlenmesi

Herhangi bir nehir ekosisteminin ihtiyaç duyduğu su miktarı literatürde “çevresel/ekosistem su ihtiyacı” olarak tanımlanmakta ve bu ihtiyaç çeşitli metotlarla hesaplanabilmektedir. Çevresel/ekosistem su ihtiyacının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar 1970’li yıllar da başlamıştır. Basit metotlardan bilimsel temelleri iyi geliştirilmiş ve yaygın kullanım alanı bulmuş daha karmaşık metotlara doğru bir gelişme yaşanmıştır.

Genellikle ekonomik açıdan değeri olan (balıkçılık faaliyeti) akarsularda çevresel/ekosistem su ihtiyacının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve bu nedenle balıkların yaşamları için gerekli olan su miktarı tüm nehir ekosisteminin ihtiyacı olarak tanımlanmıştır. Ancak son yıllarda diğer canlı gruplarını (omurgasızlar, su kuşları vb.), ekosistemin yapısını (su kanalının formu, bitki örtüsü ve taşkın alanları), nütrient dinamiğini ve birincil üretimi de dikkate alan yeni metotlar geliştirilmiştir (Davis ve Hijri, 2003).

Islak Çevre Metodu'nda; nehir yatağının genişleyerek su hızının ve su derinliğinin azaldığı kritik kesitlerde ıslak çevre (akarsu yatağının suyla temas halindeki çevresi) ile debi arasındaki ilişkiden yararlanır. Bu amaçla boyutsuz debi ve boyutsuz ıslak çevre büyüklükleri söz konusu kesite ait eşel enkesit parametrelerinden yararlanılarak hesaplanır ve bu iki parametre Şekil 2'de gösterildiği gibi grafiğe aktarılır. Grafiğin kırılma noktasına karşılık gelen boyutsuz debi değerinden yararlanılarak hesaplanan debi, minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacı olarak tanımlanır. Kırılma noktasından önce debide meydana gelen küçük değişimler ıslak çevrede dolaşımı ile sucul canlıların yaşam alanlarında büyük değişimlere neden olmaktadır. Kırılma noktasından sonra ise debide meydana gelen büyük değişimler ıslak çevrede çok az değişime (ihmal edilebilir) neden olmaktadır. Bu yaklaşımda kritik kesitte ekosistem için yeterli yaşam alanı sağlanabiliyor ise nehrin diğer bölümlerinde de ekosistem için uygun koşulların sağlanabildiği varsayılır. Bu nedenle ekosistemin sürekliliği için, en az kırılma noktasına karşılık gelen debi sistemde bulunmalıdır. Kırılma noktası boyutsuz ıslak çevre-debi eğrisinin eğiminin bire eşit olduğu nokta olarak tanımlanmaktadır. Islak çevre ile debi arasında matematiksel bir ilişki kurulduktan sonra kırılma noktası çok kolay bir biçimde belirlenmektedir.



Şekil 2. Islak çevre-debi ilişkisi

Bu metotta ıslak çevre, canlıların yaşam alanını temsil eden önemli bir gösterge olarak kabul edilmektedir. Islak Çevre Metodu'nun çok kapsamlı bir alan çalışmasını gerektirmemesi, kullanımının kolay olması ve hızlı bir hesaplama

yapmaya olanak sağlaması gibi avantajları vardır. Metot kapsamında hidrolik modelleme teknikleri de kullanılabilir. Bununla birlikte metot ile sadece minimum çevresel su ihtiyacı hesaplanabilmektedir. Bu nedenle nehirde su çekilmesi durumunda ekosistemin nasıl etkileneyeceği ve bu etkinin şiddeti ve büyüklüğü belirlenmemektedir (Marotz ve Muhlfield, 2000; AMEC, 2003; Parker ve Armstrong, 2004; Reinfelds vd., 2004; King vd., 1999).

Diğer metotlar ile çevresel/ekosistem su ihtiyacının hesaplanması

Islak çevre yöntemi dışında kullanımı kolay olan Tennant Metodu ve ABF Metodu ile de hesaplamalar yapılabilir. Ancak bu metotların güvenilirlikleri oldukça azdır. Tennant Metodu'nda Tablo 1'de verilen yüzdeler kullanılarak Ekim-Mart (su yılının ilk yarısı) ve Nisan-Eylül (su yılının ikinci yarısı) dönemleri için bir nehir sisteminde bulunması gereken su miktarı farklı ekosistem kalite sınıfları için hesaplanabilmektedir (King vd., 1999; Davis ve Hijri, 2003).

Tablo 1. Tennant metodu'nda farklı kalite sınıfları için kullanılan yüzdeler (Davis ve Hijri, 2003)

Ekosistem için Kalite Sınıfı	Ekim-Mart Döneminde Önerilen (Aylık Ortalama Akımların %)	Nisan-Eylül Döneminde Önerilen (Aylık Ortalama Akımların %)
Mükemmel	60-100	60-100
Çok İyi	40	60
İyi	30	50
Orta	20	40
Vasat	10	30
Kötü	10	10
Çok Kötü	0-10	0-10

ABF Metodu'nda (Aquatic Base Flow Metodu) ise önce aylık ortalama debi değerleri bulunur. Daha sonra aylık ortalama debisi minimum olan ay belirlenir. Bu aya ait aylık ortalama debi ABF Metodu'na göre minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacı olarak tanımlanır. Bu yöntemde balıkların yumurtlama ve kuluçka devri süresince ilave suya ihtiyaç duymayacakları varsayılmaktadır (King vd., 1999).

Hesaplanan çevresel/ekosistem su ihtiyacının hedef türler için kontrolü

Islak çevre metodu ile hesaplanan minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacının, hedef türlerin su ihtiyacını karşılayıp karşılayamayacağı bu aşamada kontrol edilmelidir. Yapılan araştırmalar sucul canlıların su hızı ve su derinliği konusunda seçici davrandıklarını göstermektedir (Lamouroux, 1999). Bu nedenle kontrol parametresi olarak su hız ve su derinliği seçilmiştir. Bu kontrolün yapılabilmesi için ilk olarak hedef türler belirlenmelidir. Hedef türlerin belirlenebilmesi için ise ilk önce su transferinin yapılacağı nehir/dere/çay ekosisteminde bulunan canlı türleri tespit edilmelidir. Bu amaçla literatürden yararlanılabilir. Eğer herhangi bir bilgi yok ise türlerin tespiti için gerekli arazi/izleme çalışmaları yapılmalıdır. Daha sonra minimum su ihtiyacının doğrulanmasında kullanılacak hedef türler aşağıda verilen üç kritere göre seçilmelidir:

- **Koruma altında olan canlı türleri:** Türkiye'nin de Bakanlar Kurulu kararı ile taraf olduğu "Avrupa'nın Yaban Hayatı ve Yaşama Ortamlarını Koruma Sözleşmesi" nin ekleri bu amaçla kullanılabilir.
- **Ekonomik değeri olan canlı türleri:** Bölge ekonomisine doğrudan katkıda bulunan türler de hedef tür olarak seçilebilir. Türkiye tatlı sularında bulunan ve ekonomik değeri olan belli başlı canlı türleri arasında Aynalı Sazan (*Cyprinus carpio*), Turna Balığı (*Esox lucius*), Yayın Balığı (*Silurus glanis*), Sudak (*Stizostedion lucioperca*), Yılan Balığı (*Anguilla anguilla*), Alabalık türleri (*Salmo trutta*, *Salmo trutta macrostigma*, *Salmo trutta abanticus* vd.), Kefal (*Mugil cephalus*), Kerevit (*Mytilus gallaprovincialis*), Kara Salyangozu (*Helix pomatia*) ve Kurbağa (*Rana dibunda*) yer almaktadır.
- **Nehirde su transferinin yapılacağı yer:** Akarsuyun kaynağı ile denize döküldüğü yer arasında son derece farklı fiziksel koşullar vardır. Bu farklı fiziksel koşullar nedeniyle akarsuların membasından mansabına doğru gidildikçe farklı türlere rastlanmaktadır. Bu nedenle transfer uygulamalarında su alma

noktasının konumu transferden etkilenebilecek canlı gruplarını da belirlemektedir.

Hedef türler seçildikten sonra bunlar için uygun su hızı ve su derinliği belirlenmelidir. Hidrobiyologlar tarafından çeşitli türler için bu konuda çok sayıda çalışma yapılmış ve yayımlanmıştır. Eğer bu konuda herhangi bir bilgiye ulaşılamaz ise arazi çalışmaları ile hedef türler için söz konusu bilgiler üretilmelidir. Bu bilgilerin üretilmesi oldukça uzun bir arazi çalışmasını gerektirmektedir. Ayrıca bu çalışmaların maliyeti oldukça yüksektir. Yine seçilen hedef tür ile ilgili herhangi bir literatür bilgisine ulaşılamaz ise hidrobiyologlar ile bu konuda bir çalıştay düzenlenerek kullanılabilir veriler üretilebilir.

Daha sonra Islak Çevre Metodu ile hesaplanan debiye karşılık gelen su hızı ve su derinliği o kesite ait anahtar eğrisinden yararlanılarak hesaplanmalıdır. Elde edilen sonuçlar hedef türlerin gereksinimleri ile karşılaştırılmalıdır.

Minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacının revizyonu

Islak Çevre Metodu ile belirlenen minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacı yukarıda açıklanan yaklaşımlar çerçevesinde irdelenerek ele alınan nehir sistemi için artırılmak sureti ile revize edilebilir. Söz konusu düzeltme, ele alınan nehir sisteminde belirlenen hedef türler için su hızı ve su derinliği kriterlerini sağlayacak şekilde yapılmalıdır.

Transfer edilebilecek su miktarının hesaplanması

Önerilen sistemin son aşaması transfer edilebilecek su miktarının hesaplanmasıdır. Türkiye'de akarsular genellikle kar ve yağmur suyu ile beslenmekte ve akarsuların debisi yağışlı mevsimlerde yüksek olmaktadır. Buna karşılık yazın birçok akarsuyun debisi oldukça azalmakta veya akarsu tamamen kurumaktadır. Bu nedenle özellikle yaz aylarında ekosistem için kritik durumların oluşmasını önleyebilmek için transfer edilebilecek su miktarı her ay için ayrı ayrı hesaplanmalıdır.

Örnek uygulama: Büyük Melen Su Transfer Projesi

Büyük Melen Su Transfer Projesi ile ilk aşamada Büyük Melen Çayı'ndan yılda 268 milyon m³, üçüncü aşama sonunda ise yılda 1 milyar 190 milyon m³ suyun İstanbul'a transfer edilmesi planlanmaktadır. Toplam uzunluğu 185 km'yi bulan bir iletim hattı ile şehre yılda 268 milyon m³ ilave su sağlayacak olan Büyük Melen sisteminin birinci aşaması ile yaklaşık 2.75 milyon ek bir nüfusun içme ve kullanma suyu ihtiyacı karşılanmış olacaktır. Projenin toplam maliyeti 1 milyar 181 milyon dolardır.

Büyük Melen Çayı'nın da içinde yer aldığı Efteni Havzası güneyde ve batıda Sakarya Nehri Havzası ile sınırlanmış olup, kuzeyde Karadeniz, doğuda Yedigöller'e kadar uzanmaktadır. Türkiye'nin en verimli ovalarından Düzce Ovası ile Bolu Dağı orman alanları havza içerisinde yer almaktadır. Havza alanı yaklaşık 2300 km² dir. Havzada kış ve bahar ayları ılıman ve yağışlı geçerken yaz mevsimi genellikle sıcak ve kurak geçmektedir. Bölge halkı tarımın yanında hayvancılıkla da uğraşmaktadır. Havza içinde orman alanlarının varlığı nedeni ile orman ürünleri işleyen fabrika ve işkolları çok gelişmiştir. Ayrıca Düzce ilindeki organize sanayi bölgesinde çeşitli sanayi kolları faaliyet göstermektedir. Çalışma alanının konumu Şekil 3'te gösterilmiştir (Karakaya, 2000).

Büyük Melen Çayı'nın çevresel/ekosistem su ihtiyacının belirlenmesi

Islak Çevre Yöntemi ile minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacının belirlenmesi amacı ile Büyük Melen Çayı üzerinde Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİE) ve Devlet Su İşleri'ne (DSİ) ait izleme istasyonları incelemiş ve EİE' ye ait 1340 nolu izleme istasyonunun gerekli hesaplamalar için kullanılmasına karar verilmiştir. Söz konusu istasyon planlanan su alma noktasının membasında yer almaktadır. Bu istasyona ait eşel enkesit parametreleri (Bkz. Tablo 2) ve yine aynı istasyonda 1981–2000 yılları arasında gözlemlenen aylık ortalama akımlar (Bkz. Tablo 3) EİE'den temin edilmiştir.



Şekil 3. Çalışma alanı

Tablo 2. EİE'nin 1340 nolu istasyonuna ait eşel enkesit parametreleri

Q (m ³ /s)	Eşel Seviye (m)	Alan (m ²)	Islak Çevre (m)	Ortalama Derinlik (m)
2.550	0.50	28.31	42.72	0.750
15.30	1.00	48.77	49.17	1.143
62.00	1.50	70.84	53.54	1.558
123.00	2.00	94.80	61.28	1.835
195.00	2.50	121.67	66.80	2.187
270.00	3.00	154.07	77.72	2.281
350.00	3.50	188.21	80.68	2.739
435.00	4.00	222.77	83.12	3.205

Tablo 2'de listelenen verilerden yararlanılarak ıslak çevre ve debi değerleri boyutsuz hale getirilmiş ve sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir. Bu amaçla Tablo 2'de debi kolonunda verilen değerler o kolondaki maksimum debi değerine (435 m³/s), ıslak çevre kolonunda verilen değerler ise o kolondaki maksimum ıslak çevre değerine (83.12 m) bölünmüştür. Tablo 4'de verilen boyutsuz debi ile boyutsuz ıslak çevre arasındaki ilişki Şekil 4'te gösterilmiştir.

Tablo 3. 1981–2000 yılları arasında EİE'nin 1340 nolu istasyonunda gözlemlenen aylık ortalama akımlar

Aylar	Maksimum Debi (m ³ /s)	Ortalama Debi (m ³ /s)	Minimum Debi (m ³ /s)
Ocak	126.00	67.41	28.90
Şubat	139.00	80.55	39.20
Mart	182.00	93.19	47.40
Nisan	204.00	94.39	18.80
Mayıs	164.00	52.74	15.90
Haziran	105.00	31.40	10.70
Temmuz	61.90	21.77	5.57
Ağustos	48.20	14.63	5.00
Eylül	32.80	13.89	5.06
Ekim	64.60	23.20	8.56
Kasım	102.00	37.36	10.70
Aralık	111.00	63.42	13.10

Tablo 4. Boyutsuz ıslak çevre ve boyutsuz debi değerleri

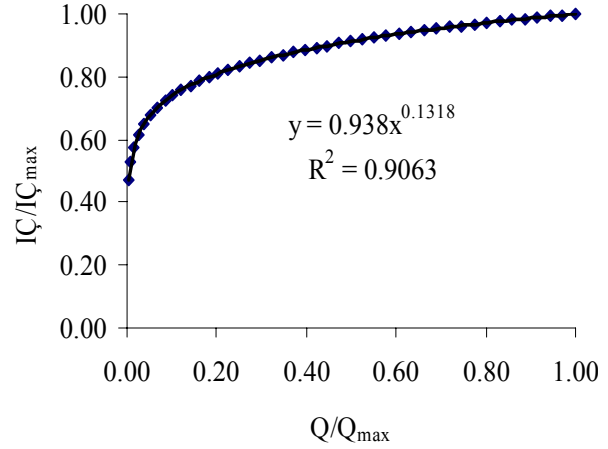
Boyutsuz Debi (Q/Q _{max})	Q (m ³ /s)	Islak Çevre (m)	Boyutsuz Islak Çevre (İÇ/İÇ _{max})
0.01	2.55	42.72	0.51
0.04	15.30	49.17	0.59
0.14	62.00	53.54	0.64
0.28	123.00	61.28	0.74
0.45	195.00	66.80	0.80
0.62	270.00	77.72	0.94
0.80	350.00	80.68	0.97
1.00	435.00	83.12	1.00

Boyutsuz debi ile boyutsuz ıslak çevre arasındaki matematiksel ilişki

$$\frac{İÇ}{İÇ_{\max}} = 0.938 \left(\frac{Q}{Q_{\max}} \right)^{0.1318} \quad (1)$$

olarak elde edilmiştir. (1) denkleminin boyutsuz debi değerine göre birinci türevinin 1'e eşitlenmesi ile kırılma noktasına karşılık gelen boyutsuz debi değeri (Q/Q_{max}) 0.09 olarak bulunmuştur. Q_{max}=204 m³/s oluşu için (Bkz. Tablo 3); Q_e ≅ 18 m³/s olarak hesaplanmıştır. Bu debi is-

lak Çevre Metoduna göre ekosistemin ihtiyaç duyduğu minimum su debisidir.



Şekil 4. Islak çevre-debi arasındaki ilişki

Hedef türler

Büyük Melen Çayı'nda; ekonomik değeri, koruma statüsü ve nehirde su alınacak nokta dik-kate alınarak Noktalı İncibalığı (*Alburnoides bipunctatus*), Tatlısu Kefali (*Leuciscus cephalus*), Kolyoz Balığı (*Chalcalburnus chalcoides*), Pullu Sazan (*Cyprinus carpio*), Saçaklı Siraz (*Capoeta capoeta*), Bıyıklı Balık (*Barbus plebejus*), Turna Balığı (*Esox Lucius*), Yayın Balığı (*Silurus Glanis*) ve Kefal Balığı (*Mugil cephalus*) hedef tür olarak seçilmiştir. Hedef türlerin tercih ettiği yaşam alanlarına ilişkin bilgiler Tablo 5'te verilmiştir.

Hesaplanan minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacın hedef türler için irdelenmesi

Islak Çevre Metodu ile hesaplanan debiye karşılık gelen su hız ve su derinliği anahtar eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu amaç ile Tablo 2'de verilen ve EİE'nin 1340 nolu istasyonuna ait eşel enkesit parametreleri kullanılmış ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Söz konusu en kesitte su derinliği ve debi arasındaki ilişki Şekil 5'de verilmiştir. Su hızı ve debi arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacı ile Tablo 2'de verilen alan ve debi değerlerinden yararlanılmıştır. Su hızının hesaplanması için:

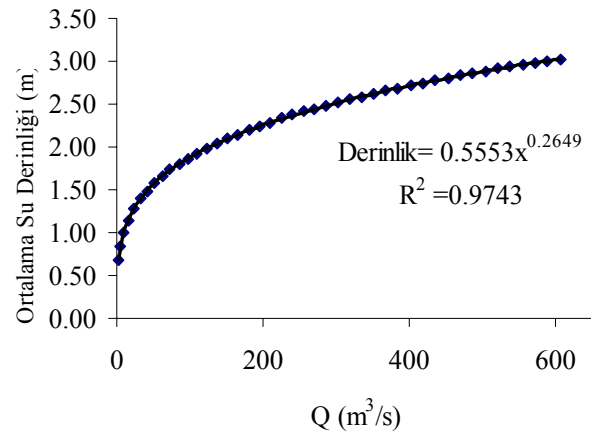
$$Q = A \cdot V \quad (2)$$

Tablo 5. Hedef türlerin habitat gereksinimi

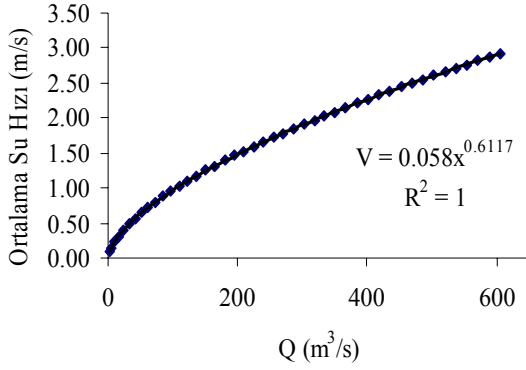
Bilimsel Adı	Ortam	Tercih Ettiği Su Hızı (m/s)	Tercih Ettiği Su Derinliği (m)	Kaynak
<i>Alburnoides bipunctatus</i> (Noktalı İncibalıği)	Taşlık ve çakıllı zeminleri tercih eder. Zaman zaman akıntıya karşı yüzerek yaşar. Yumurtalarını suların hareketli olduğu bölgelerdeki çakıllar üzerine bırakır.	0.05–0.2	0.4–0.8	Geliday vd., 1999; Lamouroux vd., 1999
<i>Leuciscus cephalus</i> (Tatlısu Kefali)	Yumurtalarını genellikle çakıllı bölgelere bırakır.	<0.05	0.4–0.8	Geliday vd., 1999; Lamouroux vd., 1999
<i>Chalcalburnus chalcoides</i> (Kolyoz Balığı)	Yumurtalarını hızlı akan akarsuların zeminlerindeki taş ve çakılların üzerine bırakır.	Veri yok	Veri yok	Geliday vd., 1999
<i>Cyprinus carpio</i> (Pullu Sazan)	Su hızının düşük olduğu yerleri tercih eder. Yumurtalarını zemini bitki ile kaplı oldukça sakin ve sığ su ortamlarına bırakır.	<0.2	<0.5	Geliday vd., 1999; Edwards ve Twomey, 1982
<i>Capoeta capoeta</i> (Saçaklı Siraz)	Veri yok	Veri yok	Veri yok	-
<i>Barbus plebejus</i> (Bıyıklı Balık)	Su hızının yüksek olduğu yerleri ve kumlu zeminlerini tercih eder.	Veri yok	Veri yok	Geliday vd., 1999
<i>Esox lucius</i> (Turna Balığı)	Akarsuların Abramis zonunda yaşar. Su hızının düşük olduğu sazlık ve otluk bölgeleri tercih eder.	<0.05	>0.8	Geliday vd., 1999; Inskip, 1982; Lamouroux vd., 1999
<i>Silurus glanis</i> (Yayın Balığı)	Akarsuların Abramis zonunda yaşar. Yavaş akan suların çamurlu zeminlerini tercih eder.	Veri yok	Veri yok	Geliday vd., 1999
<i>Mugil cephalus</i> (Kefal Balığı)	Üreme ortamları olarak genellikle fazla derin olmayan temiz suları tercih eder.	Veri yok	Veri yok	Geliday vd., 1999

bağıntısı kullanılmıştır. Burada, Q; su debisini (m^3/s), A; enkesit alanını (m^2), V; su hızını (m/s) göstermektedir. Hesaplanan su hızı ile debi arasındaki ilişki Şekil 6'da verilmiştir. Ortalama su derinliği-debi, ortalama su hızı-debi arasındaki matematiksel ilişkiden yararlanılarak Islak Çevre Metodu ile hesaplanan çevresel/ekosistem su ihtiyacına karşılık gelen debi için ($18 m^3/s$) su derinliği ve su hızı sırası ile 1.20 m ve 0.34 m/s olarak hesaplanmıştır.

EİE'nin 1340 nolu istasyonuna ait kesitte maksimum, minimum, ortalama ve Islak Çevre Metoduna göre hesaplanan debi için su derinliği ve su hızı Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 5. Ortalama su derinliği-debi arasındaki ilişki



Şekil 6. Ortalama su hızı-debi arasındaki ilişki

Tablo 6. Maksimum, minimum, ortalama ve ıslak çevre metoduna göre hesaplanan debi için su derinliği ve su hızı

	Q (m ³ /s)	Su hızı (m/s)	Su derinliği (m)
Maksimum	204	1.50	2.27
Ortalama	50	0.64	1.57
Minimum	5	0.16	0.85
Ekosistem su ihtiyacı	18	0.34	1.20

Minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacının revizyonu

Büyük Melen sisteminde bulunan ve hedef tür olarak belirlenen türlerin tamamı su hızı düşük, sığ suları yaşam alanı olarak tercih ettiği söylenebilir (Bkz. Tablo 5). Bu nedenle Islak Çevre Metodu ile hesaplanan debi söz konusu hedef türlerin yaşam alanlarının (su hızı ve su derinliği için) tahrip olmasını önleyecek miktardadır. Minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacında herhangi bir revizyon bu nedenle yapılmamıştır.

Transfer edilebilecek su miktarı

Büyük Melen Çayı'ndan sucul ekosistemi tahrip etmeden transfer edilebilecek su miktarı Tablo 7'de verilmiştir.

Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan hesaplamalar ve incelemeler ekosistem kalitesinin bozulmaması için su alma noktasının mansabında Büyük Melen Çayı su debisinin minimum 18 m³/s olması gerektiğini göstermektedir. Büyük Melen Projesi ile ilk aşamada ortalama 8.50 m³/s suyun transfer edilmesi plan-

lanmıştır. Bu nedenle Temmuz ayında 3.40 m³/s, Ekim ayında 4.84 m³/s su çekilmesi, Ağustos ve Eylül aylarında ise sistemden kesinlikle su çekilmemesi şartı ile projenin ilk aşamasının hidrobiyolojik parametreler açısından önemli bir etki yapmayacağı sonucuna varılabilmektedir. Projenin son aşamasında Mayıs ayında 34.74 m³/s, Haziran ayında 13.40 m³/s, Temmuz ayında 3.40 m³/s, Ekim ayında 4.84 m³/s su çekilmesi, Ağustos ve Eylül aylarında ise sistemden kesinlikle su çekilmemesi şartı ile projenin son aşamasının hidrobiyolojik parametreler açısından önemli bir etki yapmayacağı sonucuna varılabilir. Bu şartlar altında Büyük Melen Çayı'nda transfer edilebilecek su miktarı ortalama 32 m³/s olmaktadır. Proje tamamlandığında transfer edilecek su miktarının yaklaşık 37.50 m³/s olması öngörülmektedir. Bu su miktarı, bu sistemde ekosistem kalitesinde önemli bir değişiklik yapmadan transfer edilebilecek su miktarından oldukça fazladır. Bu şartların yerine getirilmemesi durumunda proje tamamlandığında Büyük Melen Çayı ekosistemi önerilen karar destek sistemine göre zarar görecekler. Büyük Melen Çayı'nda sadece tek bir en kesit kullanılarak Islak Çevre Metodu ile minimum çevresel/ekosistem su ihtiyacı belirlenmiştir. Bu kesit planlanan su alma noktasının membasında yer almaktadır. Bu nedenle söz konusu su alma noktasının mansabında bir kesitte daha hesaplamalar yapılmalıdır.

Tablo 7. Büyük Melen Çayı'nda transfer edilebilecek su miktarı

Aylar	Ortalama Debi (m ³ /s)	Transfer Edilebilecek Su Miktarı* (m ³ /s)
Ocak	67.41	49.41
Şubat	80.55	62.55
Mart	93.19	75.19
Nisan	94.39	76.39
Mayıs	52.74	34.74
Haziran	31.40	13.40
Temmuz	21.77	3.400
Ağustos	14.63	-
Eylül	13.89	-
Ekim	23.20	4.840
Kasım	37.36	19.36
Aralık	63.42	45.42

*Transfer edilebilecek su miktarı aylık ortalama debiden minimum ekosistem/çevresel su ihtiyacının (18 m³/sn) çıkarılması ile bulunmuştur.

Bu çalışmada konunun çevresel boyutu sadece hidrobiyolojik parametreler açısından ele alınmıştır. Özellikle su kalitesi, su miktarı kadar sucul canlılar için önemli bir parametredir. Çevresel/ekosistem su ihtiyacının temin edilmesi şartı ile transferin gerçekleştirilmesi durumunda su alma noktasının mansabında su kalitesinin mevcut kirletici yükler altında nasıl değişeceği mutlaka araştırılmalıdır. Bu nedenle önerilen destek sisteminin su kalite yönetimi ile bütünleştirilmesine ihtiyaç vardır. Konunun ekonomik ve sosyal boyutu ile de ele alınarak araştırılması gerekmektedir. Özellikle suyun alındığı havzada suyun ekonomik değerini ortaya çıkartarak transfer uygulaması ile meydana gelebilecek doğrudan veya dolaylı ekonomik kayıpların belirlenebilmesi için yöntemlerin araştırılması ve geliştirilmesi karar vericiler için yararlı olacaktır.

Kaynaklar

- AMEC Earth and Environment Limited, (2003). Wetted perimeter assessment Shoal Harbour River, Shoal Harbour, Clarenville Newfoundland, NF, TF05205.
- Edwards, E., A., Twomey, K., (1982). Habitat suitability index model: common carp, U.S. Fish and Wildlife Service, FWS/OBS-82/10.12.
- Davis, R., Hijri, R., (2003). Water resources and environment technical note c1, environmental flows: concepts and methods, The World Bank, Washington.
- Geliday, R., Balık, S., (1988). Türkiye tatlısu balıkları, Ege Üniversitesi Fen. Fak. Yayınları, No:97, İzmir.
- Inskip, P., D., (1982). Habitat suitability index model: northern pike, U.S. Fish and Wildlife Service, FWS/OBS-82/10.17.
- Karakaya, N., (2000). Efteni havzasında su kalitesi yönetimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- King, J., Tharme, R.,E., Brown, C., (1999). Definition and implementation of instream flows, Final Report, World Commission on Dams.
- Lamouroux, N., Capra, H., Pouilly, M., Souchon, Y., (1999). Fish habitat preferences in large streams of southern France, *Freshwater Biology*, 42, 673–687.
- Marotz, B., Muhlfield C., (2000). Evaluation of minimum flow requirements in the South Fork Flathead river downstream of Hungry Horse dam, Montana, 19–19–3, Bonneville Power Administration.
- Parker, G., W., Armstrong, D., S., (2004). Comparison of methods for determining streamflow requirements for aquatic habitat protection at selected sites on the assabet and Charles rivers, Eastern Massachusetts, 2000–02, USGS, Scientific Investigations Report 2004–5092.
- Reinfelds I., Haeusler, T., Brooks, A., J., Williams, S., (2004). Refinement of the wetted perimeter breakpoint method for setting cease-top-pump limits or minimum environmental flows, *River Research and Applications*, 20, 671–685.
- Summary Statement of Interbasin Water Transfer, (1999). *Interbasin Water Transfers, Proceedings of the International Workshop*, Paris, April 25–27.

Deri endüstrisi atıksuyu için biyolojik arıtma sırasında ozonlamanın optimizasyonu

Serdar DOĞRUEL*, Fatoş GERMİRLİ BABUNA

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

Özet

Bu çalışmada, biyolojik arıtma sırasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesi araştırılmıştır. OTH profillerinin elde edilmesine dayalı respirometrik ölçümler yardımıyla – çalışmaya konu edilen fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş – deri endüstrisi atıksuyu numunesindeki (A Numunesi'ndeki) KOİ bileşenleri belirlenmiştir. Respirometrik analizler aracılığıyla biyolojik arıtma sırasındaki reaksiyon sürelerine bağlı olarak B, C ve D numuneleri tanımlanmıştır. Ozonlama deneyleri başlangıç anı (A Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle giderildiği an (B Numunesi), başlangıçtaki yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği an (C Numunesi), geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı an (D Numunesi) için yürütülmüştür. Ozonlama deneyleri sonucunda, farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak değişik arıtma verimleri elde edilmiştir. Kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından ozonlama prosesinin (ara ozonlama prosesinin) uygulanması, tüm numuneler içerisinde mg/l cinsinden KOİ giderimi bazında en iyi sonuçları vermiştir. Ön ve son ozonlama prosesleriyle karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından 40 mg/dak'lık optimum ozon akısında uygulanan ozonlama prosesi, biyolojik arıtmaya söz konusu prosesin entegrasyonu açısından en uygun seçenek olarak belirmiştir. KOİ fraksiyonları arasındaki dönüşüm mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunu daha iyi algılayabilmek için ozon ile kimyasal oksidasyon prosesine tabi tutulmuş numunelerde respirometrik analizlerin de yapılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Biyolojik arıtma, deri endüstrisi atıksuyu, KOİ fraksiyonasyonu, ozonlama, respirometrik ölçümler.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Serdar DOĞRUEL. sdogruel@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu ve atık aktif çamur üzerinde ozonlamanın etkisi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 18.10.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 13.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Optimization of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater

Extended abstract

Industrial wastewaters contain various organic compounds each in a different oxidation state. Due to this varying organic content, every industrial effluent has a unique fingerprint in terms of COD fractions. Biological processes are usually prescribed for treating the industrial effluents with considerably high COD content, mainly composed of soluble biodegradable fraction, as they have economic advantages over chemical oxidation. Some industrial effluents, i.e. tannery wastewaters on the other hand, may contain considerable amounts of biorefractory organics; so that applying biological treatment alone may not yield adequate COD removal efficiencies to meet the discharge standards. Such cases necessitate the usage of an advanced chemical oxidation method i.e. ozonation along with biological treatment. In a combined biological and ozone treatment, pre-ozonation is executed to enhance the biodegradability by producing more oxidized and soluble organic compounds. Post-ozonation, alternatively, is used as a complementary treatment step to achieve additional reductions in terms of organic matter and to provide a polishing effect on the biological treatment effluent. Ozone can also be applied within biotreatment as an in-mid treatment step where easily biodegradable COD can be removed by the first biological treatment and the inert COD is converted to biodegradable forms by the following ozonation process to ease the further biological treatment.

In a combined treatment scheme comprising biological treatment and chemical oxidation with ozone, the assessment of the optimum location of ozonation depends on the treatment efficiency, appropriateness and economical feasibility analysis of the integrated system. Thus, the objective of this study is to investigate the suitability of ozone application before / within / after biological treatment. In this framework, a chemically settled tannery effluent characterized by a large amount of organic matter with different biodegradability is selected as a strong wastewater that requires an additional treatment step before /within / after biological oxidation. The investigated sample taken from the tannery wastewater treatment plant located in Rehau, Germany, is subjected to ozonation experiments in order to choose the optimal treatment scheme for ozonation within biological treatment.

Conventional characterization performed on the chemical settling effluent reflects a strong wastewater character with a total COD content of 2020 mg/l, almost entirely soluble in nature. Respirometric evaluation of chemically pre-treated wastewater sample indicates that 46% of the total COD is rapidly hydrolysable COD. The slowly hydrolysable COD component amounts only to 3% of the total COD since the chemical treatment almost completely removes the particulate organic matter. Consequently, the total COD includes a total biodegradable COD fraction of 81%, while the remaining 19% is classified as initial inert COD portion which only composes of soluble compounds. The required reaction periods to obtain different COD fractions are also determined from OUR profiles. After respirometric measurements, the chemical settling effluent (Sample A) and the biologically treated wastewater (Sample D, containing only soluble inert COD portion as the remaining soluble fraction) are subjected to ozonation experiments. Ozonation is also conducted on two different phases in biological treatment; namely in a phase where the readily biodegradable COD is completely depleted (Sample B), and in another point where the rapidly hydrolysable COD is at half of its initial concentration (Sample C). In order to obtain the samples of B, C and D, a lab-scale fill and draw reactor operated at an F/M ratio of 0.2 g COD / g VSS, fed with Sample A, is used. During the course of ozonation studies, the sequence of biological treatment and ozonation depicts different COD removal efficiencies, as the performance of ozonation step is strongly dependent on the extent of biological oxidation. A value of 40 mg O₃/min is determined as the optimum ozone flow-rate because the total COD reduction of biologically pre-treated samples cannot be significantly improved beyond that level. Total COD abatement rate constants of biologically pre-treated samples are by far bigger than those obtained for pre-ozonation process. Compared to pre- and post-ozonation processes, the best integrated process is the application of ozone at a stage of biological treatment where readily biodegradable substrate is entirely consumed; as this treatment scheme leads to the highest decreases in COD concentrations among other integration alternatives. Respirometric evaluation of the ozonated wastewater samples is recommended to highlight the conversions between COD components.

Keywords: Biological treatment, tannery wastewater, COD fractionation, ozonation, respirometry.

Giriş

Biyolojik prosesler, birbirinden oldukça farklı organik madde türü içeren evsel veya endüstriyel atıksular için uygulanan en yaygın arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle günümüz çevre biyoteknoloji anlayışı uyarınca, atıksuların biyolojik arıtılabilirlik bazlı karakterizasyonu giderek artan bir biçimde önem kazanmaktadır. Yüksek miktarda organik madde içeriğiyle karakterize edilen endüstriyel atıksuların arıtımında, daha düşük maliyetli olmaları nedeniyle biyolojik prosesler diğer proseslere tercih edilmektedir (Marco vd., 1997). Biyolojik prosesler, yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeni konsantrasyonunun toplam çözünmüş KOİ konsantrasyonu içerisindeki payı yüksek ve organik madde içeriği açısından kuvvetli bir atıksu örneği olan deri endüstrisi atıksuyundan organik madde giderimi için de en uygun arıtma alternatifi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, biyolojik olarak zor ayrışabilen ya da hiç ayrışamayan birtakım refrakter organik bileşikler içeren deri endüstrisi atıksuları için biyolojik arıtmanın tek başına yetersiz kaldığı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu noktadan hareketle, son yıllarda deri endüstri atıksuları için biyolojik arıtım fiziko-kimyasal arıtma ile birlikte uygulanmaktadır. Biyolojik arıtmanın biyokimyasal bir oksidasyon prosesi olduğu göz önünde tutulacak olursa, özellikle oksidasyona dayalı kimyasal arıtmanın biyolojik arıtımı destekleyici olabilmesi için kimyasal arıtmanın atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmaları kapsamında uygun bir konumda biyolojik arıtma sistemine dahil edilmesi gereği ortaya çıkmaktadır.

Son on yıllık zaman diliminde, biyorekalsitran özellik gösteren atıksular için kimyasal ve biyolojik oksidasyonun birbiri peşi sıra uygulanabilirliği hakkında literatürde yüzden fazla çalışma bulunmaktadır (Ollis, 2001). Oksidasyon prosesi, çoğunlukla biyolojik ayrışabilirliği iyileştirmek için bir ön arıtma adımı olarak ya da kalıntı KOİ'nin giderilmesi için bir son arıtma adımı olarak uygulanmaktadır. Biyolojik oksidasyon öncesinde kimyasal oksidasyon uygulaması (ön ozonlama prosesi), biyorekalsitran özellik gösteren veya hücrenin için-

deki enzimler tarafından bütünüyle biyolojik olarak ayrıştırılmayan organik maddeleri daha küçük, başlangıca oranla daha fazla çözünmüş ve biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir ara ürünlere dönüştürmektedir. Ön ozonlama adımı sonucunda mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici ve / veya toksik özellik gösteren atıksudaki organik bileşikler parçalanmakta ve genellikle de başlangıca oranla toksisitesi daha düşük ürünler oluşmaktadır (Ollis, 2001). Biyolojik oksidasyon sonrasında kimyasal oksidasyon prosesi (son ozonlama prosesi), biyolojik arıtmadan sonra bir son arıtma adımı olarak ilave KOİ giderimi amacı doğrultusunda kullanılmaktadır (Hostachy vd., 1993; Hausler vd., 1995). Biyolojik arıtmaya kimyasal oksidasyon prosesinin entegrasyonu, ön ve son ozonlama proseslerinin yanısıra biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon (ara ozonlama prosesi) şeklinde de uygulanabilmektedir (Jochimsen ve Jekel, 1997; Jochimsen vd., 1997). Ara ozonlama prosesi, atıksuda bulunan kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin oksidasyona uğramasına ve dolayısıyla da ozonun atıksudaki biyolojik olarak ayrışabilir nitelikli organik maddelerle tepkimeye girmesine izin vermemekte; bir yandan da yavaş ayrışan çözünmüş organik maddelerin ve/veya çözünmüş inert organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğini iyileştirerek söz konusu organik maddeleri kolay ayrışabilen organik maddelere dönüştürmektedir (Collivignarelli vd., 1998).

Bu çalışmada, oksidasyona dayalı kimyasal arıtmanın biyolojik arıtımı destekleyici olabilmesi için kimyasal oksidasyon uygulamasının atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmaları kapsamında uygun bir konumda biyolojik arıtma sistemine dahil edilmesi; diğer bir deyişle kimyasal ve biyolojik oksidasyon sistemlerinin birbiri ardı sıra uygulanması durumunda ozon ile kimyasal oksidasyon için optimum ozonlama noktasının saptanması araştırılmıştır. Bu bağlamda, yürütülecek olan çalışma aracılığıyla atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmalarının paralel olarak işletilecek kesikli aktif çamur reaktörleri yardımıyla simüle edilmesi; deneysel verilerin ışığında biyolojik arıtma öncesinde, içinde ve sonrasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Materyal ve yöntem

İncelenen atıksu arıtma tesisi

Deneysel çalışmalar, Almanya'nın Rehau kentinde bulunan Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan atıksu numunesi (A Numunesi) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Südleder Firması'nda günde 3000'den fazla ham deri işlenmektedir. 270 kişinin çalışmakta olduğu bu tesis tam kapasite üretime geçtiğinde, atıksu debisinin yaklaşık olarak 3000 m³/gün'e ulaşması planlanmaktadır. Südleder Firması'nda uygulanan üretim proseslerinden kaynaklanan atıksular, atıksu yükü ve kalitesindeki dalgalanmalara karşı yüksek esneklik gösteren arıtma ünitesinde fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmaktadır. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyu ise, Hof / Saale Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'ne deşarj edilmektedir.

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu kapsamındaki tüm analizler DIN'de (Deutsches Institut für Normung e.V., 1997) belirtildiği şekilde, Macherey-Nagel Nanocolor® küvet testleri aracılığıyla Nanocolor® Vario 1 marka termoblok ve Nanocolor® 400 D marka fotometre kullanılarak yapılmıştır. Schleicher & Schuell NL17 marka 0.45 µm gözenek çapındaki membran filtre aracılığıyla süzölmüş numuneler elde edilmiştir; söz konusu filtreden süzölen numuneler, çözönmüş form olarak tanımlanmıştır. AKM ve UAKM bazında ölçölen partiköler bileşenler için yaklaşık 2 µm gözenek çapındaki Schleicher & Schuell 589/3 Rundfilter Blauband marka filtre kullanılmıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu

Bilgisayar bağlantılı Mettler Toledo InPro® 6800 marka dijital çözönmüş oksijen sensörü kullanılarak yapılan respirometrik deneyler kapsamında, süzölmemiş ve çözönmüş (0.45 µm gözenek çapındaki membran filtreden süzölmüş) A Numunesi üzerinde OTH (Oksijen Tüketim Hızı) ölçömleri yürütölmüştür. Çözönmüş A Numunesi'nden türetilen OTH profili aracılığıyla aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.

- Ekama ve diğerleri (1986) tarafından önerilen yöntem uyarınca, belirgin ve ani azalmanın

gözlemlendiği zaman dilimine kadar elde edilen alandan kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}) bileşenin konsantrasyonu bulunmuştur.

- Kullanılan biyokötenin içsel solunum seviyesinden başlayıp biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen ikinci içsel solunum seviyesine ulaşılana kadar gözlemlenen OTH ölçümü sonucunda, altta kalan alandan atıksudaki çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu hesaplanmıştır. Çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu ile kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}) konsantrasyonu arasındaki farktan da yavaş ayrışan çözönmüş KOİ (S_{H0}) bileşenin konsantrasyonu belirlenmiştir.

- 0.45 µm gözenek çapındaki membran filtreden süzölmüş atıksuda ölçölen organik madde miktarı, sadece çözönmüş bileşenlerden oluşmaktadır. Bu kabulden hareketle,

$$S_I = S_{T0} - (S_{S0} + S_{H0}) \quad (1)$$

bağıntısı oluşturularak çözönmüş inert KOİ (S_I) bileşenin içeriği hesaplanabilmiştir.

Süzölmemiş atıksu numunesinden (A Numunesi'nden) türetilen OTH profili aracılığıyla da aşağıda sıralanan KOİ bileşenleri saptanmıştır (Orhon ve Okutman, 2003).

- Ölçüm yapılan biyokötenin içsel solunum seviyesinden başlayıp tekrar içsel solunum seviyesine gelinceye değin gözlemlenen OTH ölçümü sonucunda, altta kalan alandan atıksudaki toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu hesaplanmıştır. A Numunesi'nde ölçölen toplam ayrışabilen organik madde (C_{S0}) miktarı sırasıyla kolay ayrışabilen KOİ (S_{S0}), yavaş ayrışan çözönmüş KOİ (S_{H0}) ve yavaş ayrışan partiköler KOİ (X_{S0}) bileşenlerini içermektedir. Bu yaklaşımdan hareketle Bağıntı (2) oluşturularak toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu ile çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu arasındaki fark

hesaplanabilmiş ve yavaş ayrışan partiküler organik madde (X_{S0}) bileşeninin konsantrasyonu elde edilebilmiştir.

$$X_{S0} = C_{S0} - (S_{S0} + S_{H0}) \quad (2)$$

- Toplam KOİ (C_{T0}) konsantrasyonu ile toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu arasındaki fark, toplam inert organik madde (C_I) olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımdan yola çıkılarak toplam inert organik madde (C_I) konsantrasyonundan çözülmüş inert KOİ (S_I) konsantrasyonunun çıkartılmasıyla partiküler inert KOİ (X_I) içeriği Bağintı (3) kullanılarak belirlenmiştir.

$$X_I = C_I - S_I \quad (3)$$

Respirometrik analizlerden türetilen OTH ölçüm sonuçları, aynı zamanda kolay ayrışabilen organik madde (S_{S0}) ve yavaş ayrışan çözülmüş organik madde (S_{H0}) bileşenlerinin tüketilmesi için gereksinim duyulan zaman diliminin saptanması amacıyla da kullanılmıştır. Respirometrik ölçümler aracılığıyla zamana bağlı olarak dört farklı numune tanımlanmıştır. Söz konusu dört numuneden A Numunesi Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş ve biyolojik arıtma uygulanmamış atıksu numunesini temsil etmiş, B Numunesi kolay ayrışabilen KOİ (S_{S0}) bileşeninin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen numuneyi belirtmiş, C Numunesi atıksuyun başlangıçtaki yavaş ayrışan çözülmüş organik madde (S_{H0}) içeriğinin yarıldığı zaman dilimine denk düşen numuneyi ifade etmiş ve son olarak D Numunesi de geriye sadece çözülmüş inert KOİ (S_I) bileşeninin kaldığı biyolojik arıtmanın son adımını simgelemiştir.

B, C ve D numunelerini elde etmek için 0.2 g KOİ / g UAKM'lik F/M oranında işletilen ve A Numunesi ile beslenen laboratuvar ölçekli doldur-boşalt türü reaktörler kullanılmıştır. Kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle giderildiği an, kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle ve yavaş ayrışan çözülmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği an, geriye sadece çözülmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı an için gereken

zaman dilimleri göz önünde bulundurularak 30 dakikalık çöktürme işleminin ardından üst fazlar (B, C ve D numuneleri) toplanmıştır. Söz konusu numuneler, olası bir biyolojik ayrışmayı önlemek amacıyla toplanır toplanmaz ozonlama uygulamasına tabi tutulmuştur.

Ozonlama deneyleri

Ozonlama deneylerinde, saf oksijenden ozon üretimi WEDECO Ozon-Anlage SWO 100 marka ozon jeneratörü aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 12 litre hacmindeki reaktöre 8 litre atıksu numunesi konarak 0.5 bar basıncında yürütülmüştür. Ozon difüzyonu, yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmıştır. Bu yöntem uyarınca ozon gazı, difüzör yardımıyla reaktör tabanına iletilmiştir. Boy-yükseklik-derinlik ölçütleri sırasıyla 800 x 800 x 300 mm olan, maksimum 1.1 kW gücünde ve yaklaşık 65 kg ağırlığındaki ozon jeneratörünün ozon üretimi 50~100 g/saat aralığında değişim göstermektedir.

Deneyel çalışma sonuçları

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan A Numunesi üzerinde yürütülen konvansiyonel atıksu karakterizasyonu sonuçları, Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	---	9.74
Alkalinite	mg CaCO ₃ /l	600
Toplam KOİ	mg/l	2020
Çözülmüş KOİ	mg/l	1960
AKM	mg/l	85
UAKM	mg/l	55
TÇM	mg/l	13120
Klorür	mg/l	6150
Toplam Fosfor	mg P/l	5.0
Çözülmüş Fosfor	mg P/l	4.3
Toplam TKN	mg N/l	142
Çözülmüş TKN	mg N/l	128
NH ₃ -N	mg N/l	118

Tablo 1'deki veriler, Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş numunenin (A Numunesi'nin) 2020 mg/l'lik toplam KOİ

içeriğiyle kuvvetli bir atıksu numunesi olduğunu gözler önüne sermiştir. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyundaki (A Numunesi'ndeki) 0.97'lik çözülmüş KOİ / toplam KOİ oranı ve %65'i uçucu askıda katı madde içeriğine karşılık gelen 85 mg/l'lik AKM konsantrasyonu, Südleder Firması'ndaki üretim proseslerinden kaynaklanan atıksulara fiziko-kimyasal ön arıtmanın uygulanması sonucunda proses atıksularındaki partiküler organik maddenin neredeyse tümüyle giderildiğini ortaya koymuştur. Yüksek TKN ve NH₃-N içeriğinin yanısıra biyolojik arıtım açısından oldukça düşük fosfor konsantrasyonu, deri endüstrisi atıksuyu numunesinin diğer tipik karakteristikleri arasında yer almıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu

Respirometrede yapılan tüm OTH ölçümleri, F/M oranı 0.2 g KOİ / g UAKM olarak ayarlanan 2 litre hacmindeki aerobik kesikli reaktörlerden alınan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörler, doldur-boşalt türü reaktörlerde atıksuya aklime edilmiş çamurla beslenmiş ve çamur yaşı 10 gün olacak şekilde işletilmiştir. Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H, literatürde ifade edilen veriler uyarınca 0.64 g KOİ / g biyokütle KOİ olarak kabul edilmiştir (Orhon vd., 1999a; Orhon vd., 1999b). Toplam ve çözülmüş A Numunesi'ne dair respirometrik ölçümleri içeren OTH profilleri, Şekil 1'de gösterilmiştir.

0.45 µm membran filtreden süzölmüş A Numunesi üzerinde yürütölen respirometrik deneyler sırasında – kullanılan biyokütlenin içsel solunum seviyesinden başlayıp biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen ikinci içsel solunum seviyesine ulaşılana kadar gözlemlenen – OTH ölçümü sonucu altta kalan alandan atıksudaki çözülmüş biyolojik ayrışabilir KOİ konsantrasyonu (S_{S0} + S_{H0}) hesaplanmıştır. Ekama ve diğerleri (1986) tarafından kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin saptanmasında kullanılan yöntem uyarınca, belirgin ve ani azalmanın gözlemlendiği zaman dilimine kadar elde edilen alandan kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin konsantrasyonu bulunmuştur. Çözülmüş biyolojik ayrışabilir KOİ konsantras-

yonu ile kolay ayrışabilir KOİ bileşeni arasındaki farktan da yavaş ayrışan çözülmüş organik madde bileşeni hesaplanmıştır. Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan atıksu numunesi (A Numunesi) üzerinde yürütölen arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu deneylerinde; kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}), yavaş ayrışan çözülmüş KOİ (S_{H0}) ve yavaş ayrışan partiküler KOİ (X_{S0}) bileşenlerinin toplam KOİ (C_{T0}) içerisindeki oranlarının sırasıyla %32, %46 ve %3 olduğu belirlenmiştir. Bütünüyle çözülmüş yapıdaki toplam inert KOİ madde içeriğinin toplam organik madde konsantrasyonu içerisindeki payı ise %19 olarak bulunmuştur.

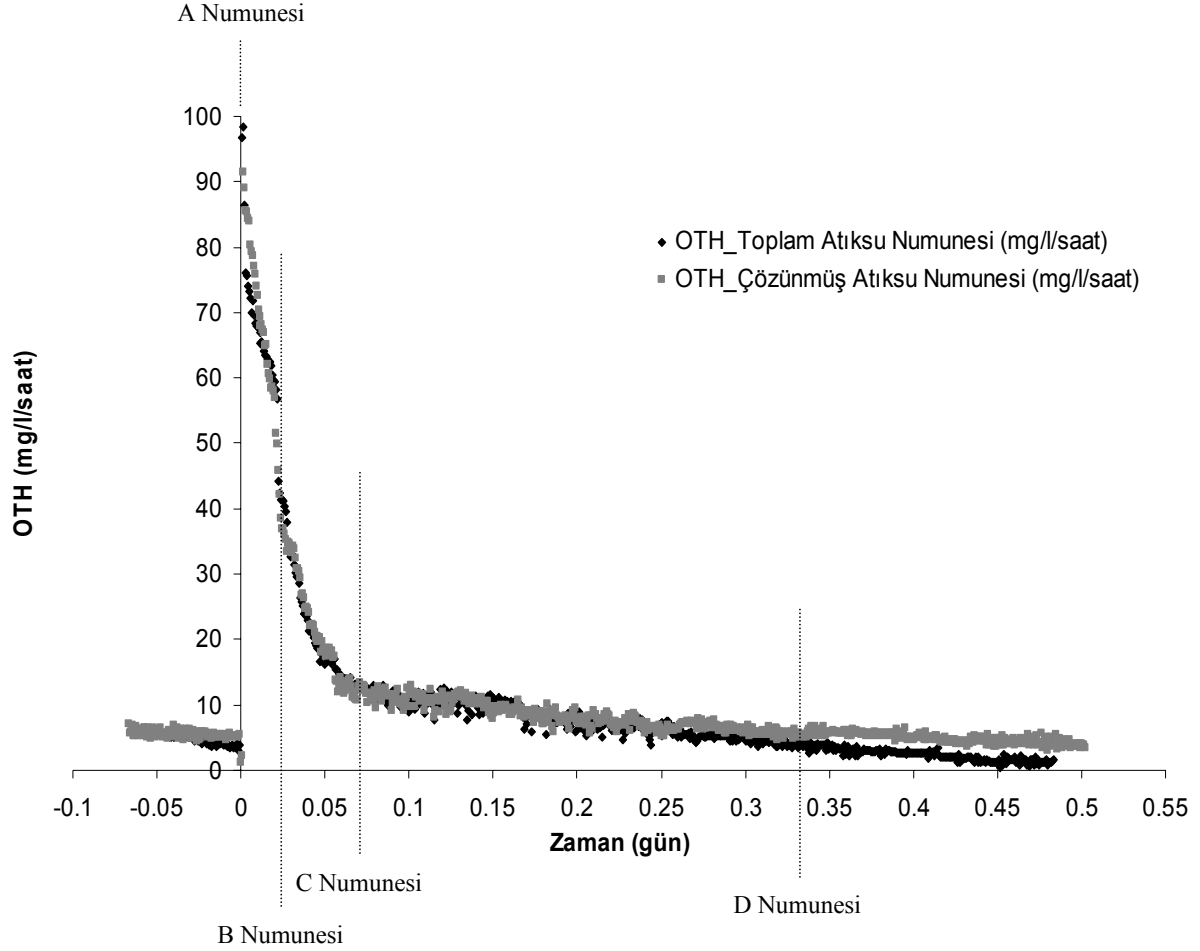
Şekil 1'de sunulan respirometrik veriler uyarınca; kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin tümüyle giderilmesi, bir başka deyişle B Numunesi'nin elde edilmesi için 31 dakikalık bir süreye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Başlangıçtaki yavaş ayrışan çözülmüş KOİ bileşeninin yarısını ve çözülmüş inert KOİ bileşenini içeren C Numunesi'nin oluşturulması için 100 dakikaya, bünyesinde sadece çözülmüş inert KOİ bileşenini bulunduran D Numunesi'nin hazırlanması için de 483 dakikaya gereksinim duyulmuştur.

A Numunesi laboratuvar ölçekli doldur-boşalt tipi reaktörlere beslenmeden önce numunenin pH değeri, 1 l hacmindeki atıksu örneği için 6.75 ml 1 N H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 7.50'ye indirilmiştir. Respirometrik ölçümler sonucunda, OTH profilleri aracılığıyla saptanan zaman dilimleri göz önünde bulundurularak 30 dakikalık çöktürme işleminin ardından üst fazlar (B, C ve D numuneleri) toplanmıştır. Ozonlama deneylerine başlamadan önce oluşturulan her bir atıksu numunesi için konvansiyonel atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Söz konusu numunelerin konvansiyonel atıksu karakterizasyonu, Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'deki konvansiyonel atıksu karakterizasyonu verileri, biyolojik arıtma prosesine dair reaksiyon süresinin artırılmasının çözülmüş KOİ / toplam KOİ oranında bir değişikliğe yol açmadığını ve söz konusu oranın 0.97 değerinde sabitlendiğini ortaya koymuştur. Çözülmüş

KOİ / toplam KOİ oranının sabit bir seyir izlemesine ve UAKM konsantrasyonunun azalmasına paralel olarak biyolojik reaksiyon süresi uzadıkça partiküler KOİ / UAKM oranının

azaldığı saptanmıştır. Bu gözlem, biyokimyasal prosesler sırasında gerçekleşen hidroliz ve solubilizasyon mekanizmalarına dayalı olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 1. OTH profilleri

Tablo 2. Respirometrik ölçümler sonucunda elde edilen numunelerin konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Numune	Reaksiyon Süresi (dak)	pH	Toplam KOİ (mg/l)	Çözünmüş KOİ (mg/l)	Çözünmüş/Toplam KOİ	UAKM (mg/l)	UAKM/AKM	Partiküler KOİ/UAKM
A	0	9.74	2020	1960	0.97	55	0.65	1.09
B	31	7.52	1370	1330	0.97	40	0.57	1.00
C	100	7.72	910	885	0.97	35	0.58	0.71
D	483	7.55	455	440	0.97	25	0.50	0.60

Ozonlama deneyleri

Ozonlama deneyleri başlangıç anı (A Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşenin tümüyle giderildiği an (B Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşenin tümüyle ve yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşenin yarı yarıya giderildiği an (C Numunesi), geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşenin kaldığı an (D Numunesi) için yürütülmüştür. Ozonlama deneylerinde, artan ozon besleme süresinin (5, 10, 15 ve 30 dakika) ve artan ozon akısının (20, 40, 60, 80, 100 mg O₃/dak) KOİ giderimi üzerindeki etkileri saptanmıştır.

Biyolojik oksidasyon öncesinde kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle başlangıç anındaki ön ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla A Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 3'te derlenmiştir. Tablo 3'ten de görülebileceği gibi 20-100 mg/dak aralığında uygulanan ozon akıları için ozon besleme süresinin 5 dakikadan 30 dakikaya artırılması – konsantrasyon bazında 85-620 mg/l'lik KOİ düşüşüne karşılık gelen –

%4-31 arasında değişen oranlarda KOİ giderimi sağlamıştır. Tablo 3'teki veriler, ozon akısının 80 mg/dak değerine kadar yükseltilmesinin KOİ giderme veriminde belirgin bir iyileşme sağladığını; ozon akısının 80 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılmasının ise A Numunesi için toplam KOİ gideriminde ilave bir iyileşme sağlamadığını ortaya koymuştur. Partiküler KOİ konsantrasyonu ise, ozon besleme süresinden ve ozon akısından pek fazla etkilenmeyerek 40-60 mg/l aralığında sabit bir seyir izlemiştir. Elde edilen bulgular, gözlemlenen sınırlı KOİ giderimine rağmen, 20 mg/dak'lık akıda kullanılan ozon oranının diğer ozon akılarında kullanılan ozon oranlarına göre daha yüksek olduğunu gözler önüne sermiştir. Ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, 15 dakikadan büyük ozon besleme sürelerinde kullanılan ozon oranının belirgin bir biçimde düşmesine neden olmuştur. Tablo 3'teki veriler, ozon akısının artırılmasının beklenildiği üzere KOİ giderim hız sabitini ($k_{KOİ}$) iyileştirdiğini; ozon besleme süresinin ise KOİ giderim hız sabiti ve kullanılan ozon oranı ile ters orantılı olduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 3. A Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	87	92	9.77	1935	4	1880	0.0086	1.02
	10	167	88	9.75	1885	7	1830	0.0069	1.24
	15	245	86	9.77	1855	8	1805	0.0057	1.48
	30	449	79	9.78	1775	12	1725	0.0043	1.83
40	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	178	90	9.86	1890	6	1830	0.0133	1.37
	10	333	84	9.79	1825	10	1775	0.0102	1.71
	15	475	80	9.88	1780	12	1735	0.0084	1.98
	30	774	65	9.92	1665	18	1620	0.0064	2.18
60	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	263	88	9.76	1850	8	1800	0.0176	1.54
	10	473	79	9.75	1750	13	1705	0.0143	1.75
	15	652	73	9.77	1690	16	1645	0.0119	1.98
	30	937	52	9.77	1530	24	1490	0.0093	1.91
80	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	334	84	9.84	1815	10	1765	0.0214	1.63
	10	591	74	9.86	1695	16	1655	0.0175	1.82
	15	789	66	9.89	1620	20	1580	0.0147	1.97
	30	1012	42	9.78	1430	29	1390	0.0115	1.72
100	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	408	82	9.82	1805	11	1760	0.0225	1.90
	10	687	69	9.93	1680	17	1635	0.0184	2.02
	15	877	59	9.96	1600	21	1560	0.0155	2.09
	30	1072	36	10.02	1400	31	1360	0.0122	1.73

Biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketildiği andaki ara ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla B Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 4'te derlenmiştir. Tablo 4'te sunulan veriler, B Numunesi'nin ozonlanması prosesinin 40 mg/dak'lık ozon akısına kadar KOİ giderimini iyileştirdiğini; daha büyük ozon akılarında ise KOİ gideriminde belirgin bir değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular, KOİ giderim oranının işletme koşullarına bağlı olarak %20-44 aralığında yer aldığını gözler önüne sermiştir. A Numunesi'nde gerçekleştirilen ozonlama prosesi (ön ozonlama prosesi) uygulaması ile karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından uygulanan ozonlama prosesinin A Numunesi'nde bulunan kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin oksidasyona uğramasına ve dolayısıyla da ozonun atıksudaki bi-

yolojik olarak ayrışabilir nitelikli organik maddelerle tepkimeye girerek biyolojik arıtma ile rekabet edici şekilde kullanılmasına izin vermediği, bir yandan da yavaş ayrışan organik maddelerin ve / veya çözünmüş inert organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğini iyileştirerek söz konusu organik maddeleri kolay ayrışabilen organik maddelere dönüştürdüğü sonucuna varılmıştır. Biyolojik arıtma sırasındaki ozonlama uygulaması (ara ozonlama prosesi), diğer bir deyişle B Numunesi'nin ozon ile kimyasal oksidasyonu yüksek KOİ giderimi sağlamanın yanısıra yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin parçalanmasına bağlı olarak büyük bir olasılıkla biyolojik açıdan daha ayrışabilir bir numune yaratmıştır.

Biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle ve yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği andaki ara ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini

Tablo 4. B Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	51	54	7.53	1090	20	1060	0.0457	0.18
	10	99	52	7.54	1060	23	1030	0.0257	0.32
	15	142	50	7.55	1035	24	1010	0.0187	0.42
	30	259	46	7.57	980	28	955	0.0112	0.66
40	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	100	50	7.54	980	28	950	0.0670	0.26
	10	187	47	7.55	960	30	930	0.0356	0.46
	15	262	44	7.58	930	32	900	0.0258	0.59
	30	438	37	7.59	860	37	835	0.0155	0.86
60	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	146	49	7.60	970	29	940	0.0691	0.37
	10	264	44	7.58	935	32	905	0.0382	0.61
	15	358	40	7.65	890	35	860	0.0288	0.75
	30	533	30	7.68	815	41	790	0.0173	0.96
80	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	187	47	7.53	955	30	925	0.0722	0.45
	10	327	41	7.57	920	33	890	0.0398	0.73
	15	428	36	7.56	875	36	850	0.0299	0.87
	30	603	25	7.54	795	42	775	0.0181	1.05
100	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	224	45	7.64	935	32	910	0.0764	0.51
	10	386	39	7.58	895	35	870	0.0426	0.81
	15	476	32	7.56	850	38	830	0.0318	0.92
	30	646	22	7.66	770	44	750	0.0192	1.08

saptamak amacıyla C Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 5'te derlenmiştir. C Numunesi'ne dair ozon ile kimyasal oksidasyon uygulaması, B Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneyi sırasında elde edilen bulgulara benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, atıksuyun başlangıçtaki yavaş ayrılan çözünmüş organik madde içeriğinin yarıldığı zaman dilimine denk düşen numuneyi ifade etmekte olan C Numunesi için KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme meydana getirmemiştir. 40 mg/dak'lık ozon akısında yürütülen ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasında ozon besleme süresinin 5 dakikadan 30 dakikaya çıkartılması, KOİ gideriminin %25'ten %38'e yükselmesiyle sonuçlanmıştır. KOİ giderme verimi, numunenin KOİ kompozisyonuna ve numunedeki organik bileşikler ile ozon arasındaki reaksiyon hızına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Biyolojik arıtma öncesinde ve içinde farklı oksidasyon ürünleri oluşumuna bağlı olarak ara ozonlama prosesle-

rinde ön ozonlama prosesinden değişik arıtma verimleri elde edilmiştir.

Biyolojik oksidasyon sonrasında kimyasal oksidasyon prosesi uygulamasının, diğer bir deyişle geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı andaki son ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla D Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 6'da derlenmiştir. Tablo 6'dan da görülebileceği gibi ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasına tabi tutulmuş D Numunesi'nde yürütülen KOİ ölçümleri, geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı biyolojik arıtmanın son adımını simgelemekte olan numunede gerçekleştirilen ozonlama prosesinin %20-49 arasında değişen KOİ giderme verimleri sağladığını ortaya koymuştur. Ozon kullanım oranı %16-48 aralığında yer alan son ozonlama prosesi, ozonlama prosesinin daha konsantre çözünmüş inert KOİ bileşeni içeren atıksu örneği üzerinde uygulanması gerekçesiyle çözünmüş inert KOİ

Tablo 5. C Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	k_{koi} (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	49	52	7.75	730	20	710	0.0441	0.27
	10	89	47	7.74	690	24	670	0.0277	0.40
	15	130	46	7.73	665	27	650	0.0209	0.53
	30	237	42	7.73	625	31	610	0.0125	0.83
40	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	96	48	7.82	680	25	665	0.0583	0.42
	10	167	42	7.88	645	29	630	0.0344	0.63
	15	236	40	7.75	610	33	595	0.0267	0.79
	30	396	33	7.77	560	38	550	0.0162	1.13
60	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	139	47	7.85	665	27	650	0.0627	0.57
	10	242	40	7.93	620	32	605	0.0384	0.83
	15	334	37	7.76	580	36	565	0.0300	1.01
	30	465	26	7.79	525	42	515	0.0183	1.21
80	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	180	45	7.73	645	29	630	0.0688	0.68
	10	296	37	7.75	605	34	590	0.0408	0.97
	15	395	33	7.74	560	38	550	0.0324	1.13
	30	496	21	7.73	505	45	500	0.0196	1.22
100	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	220	44	7.76	635	30	620	0.0720	0.80
	10	349	35	7.73	590	35	580	0.0433	1.09
	15	444	30	7.78	545	40	535	0.0342	1.22
	30	527	18	7.74	485	47	480	0.0210	1.24

giderimini çok daha verimli hale getirmiştir. Diğer bir deyişle biyolojik arıtmadan sonra bir son arıtma adımı olarak ilave KOİ giderimi amacı doğrultusunda D Numunesi'ne ozon ile kimyasal oksidasyon uygulanmasının, ozonun çözünmüş inert KOİ bileşenini giderme ve/veya çözünmüş inert organik maddeyi ayrışabilir forma dönüştürme konusunda daha amaca yönelik ve daha etkin bir şekilde kullanımına olanak tanıyacağı izlenimi edinilmiştir.

Deneysel veriler, ara ve son ozonlama prosesi uygulamalarında ozonlama prosesinin 40 mg/dak'lık ozon akısına kadar KOİ giderimini iyileştirdiğini; daha büyük ozon akılarında ise KOİ gideriminde belirgin bir değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Ön ozonlama prosesi olarak da isimlendirilebilen A Numunesi'nin ozonlanması prosesinde ise, ozon akısının 80 mg/dak değerine kadar yükseltilmesi KOİ giderme veriminde belirgin bir iyileşme sağlanmış ve ozon akısının 80 mg/dak'dan daha büyük

değerlere çıkartılması A Numunesi için toplam KOİ gideriminde ilave bir iyileşme sağlamıştır. Aynı zamanda ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, 15 dakikayı geçen ozon besleme süreleri için kullanılan ozon oranında belirgin bir biçimde düşüşe yol açmıştır. Tüm bu verilerin ışığında, 40 mg/dak'lık ozon akısı, söz konusu atıksu numunesi için optimum ozon akısı olarak kabul edilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'na ilişkin atıksu numunesi üzerinde yürütülen ozonlama deneylerinde, biyolojik arıtma öncesinde / içinde / sonrasında farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak değişik arıtma verimleri elde edilmiştir.

Tablo 6. D Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	45	48	7.72	365	20	355	0.0441	0.50
	10	82	43	7.79	340	25	330	0.0291	0.71
	15	119	42	7.74	320	30	310	0.0235	0.88
	30	220	39	7.71	300	34	295	0.0139	1.42
40	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	87	44	7.64	345	24	335	0.0554	0.79
	10	155	39	7.67	325	29	315	0.0336	1.19
	15	226	38	7.71	300	34	290	0.0278	1.46
	30	364	31	7.61	275	40	270	0.0168	2.02
60	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	128	43	7.69	340	25	335	0.0583	1.12
	10	214	36	7.67	310	32	305	0.0384	1.48
	15	306	34	7.77	285	37	280	0.0312	1.80
	30	441	25	7.70	255	44	250	0.0193	2.21
80	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	168	42	7.66	330	27	325	0.0642	1.35
	10	274	34	7.69	300	34	295	0.0417	1.76
	15	371	31	7.74	270	41	265	0.0348	2.01
	30	474	20	7.68	240	47	240	0.0213	2.20
100	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	203	41	7.69	325	29	320	0.0673	1.56
	10	320	32	7.67	290	36	285	0.0450	1.94
	15	417	28	7.71	260	43	260	0.0373	2.14
	30	467	16	7.62	230	49	230	0.0227	2.08

- Biyolojik olarak arıtılmış numunelerdeki KOİ giderim hız sabitlerinin, ön ozonlama prosesinde gözlemlenen KOİ giderim hız sabitlerine oranla daha büyük olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte ozon akısının yükseltilmesinin KOİ giderim hız sabitini iyileştirdiği, ozon besleme süresinin ise KOİ giderim hız sabiti ve kullanılan ozon oranı ile ters orantılı olduğu belirlenmiştir.
- Kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından ozonlama uygulaması, tüm numuneler içerisinde – uygulanan beş ozon akısı ve dört ozon besleme süresi için de – mg/l cinsinden KOİ giderimi bazında en iyi sonuçları vermiştir. Ön ve son ozonlama prosesi olarak nitelendirilen biyolojik oksidasyon öncesinde ve sonrasında kimyasal oksidasyon uygulamalarıyla karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından uygulanan ozonlama prosesi, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketildiği andaki ara ozonlama prosesi biyolojik arıtmaya ozonlama prosesinin entegrasyonu açısından en uygun seçenek olarak belirlemiştir. Kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketilmesi sonrasında, 40 mg/dak'lık optimum ozon akısında yürütülen uygulama aracılığıyla düşük ozon besleme sürelerinde yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Bu prosedürün yavaş ayrışan çözünmüş organik maddenin ve/veya çözünmüş inert organik maddenin biyolojik açıdan daha kolay ayrışabilen organik maddeye dönüşmesini sağlayarak biyolojik ayrışabilirliği iyileştirdiği görüşüne varılmıştır.
- KOİ fraksiyonları arasındaki dönüşüm mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunu daha iyi algılayabilmek için ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasına tabi tutulmuş numunelerde respirometrik analizlerin de yürütülmesi önerilmektedir.

Kaynaklar

Collivignarelli, C., Avezzu, F. ve Bertanza, G., (1998). Wet oxidation and other oxidation processes in leachate treatment, *International*

- Training Seminar, Management and Treatment of MSW Landfill Leachate*, Cagliari.
- DIN, (1997). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, *Deutsches Institut für Normung e.V.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.v.R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, **18**, 6, 91-114.
- Hausler, R., Desjardins, M.A. ve Drouin, D., (1995). Utilization of ozone, hydrogen peroxide and their combination in the treatment of leachate, *Proceedings*, 12th IOA World Congress, **2**, 477-488, Lille.
- Hostachy, J.C., Lachenal, D., Coste, C. ve Richard, Y., (1993). Ozonation of bleaching effluents in order to reduce AOX, COD, BOD, acute toxicity and chlorophenols derivatives, *Proceedings*, 11th Ozone World Congress, S10:13-23, San Francisco, CA.
- Jochimsen, J.C. ve Jekel, M.R., (1997). Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, **35**, 4, 337-345.
- Jochimsen, J.C., Schenk, H., Jekel, M.R. ve Hegemann, W., (1997). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, **36**, 2-3, 209-216.
- Marco, A., Esplugas, S. ve Saum, G., (1997). How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Research*, **35**, 4, 321-327.
- Ollis, D.F., (2001). On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewaters, *Water Science and Technology*, **44**, 5, 117-123.
- Orhon, D., Ateş Genceli, E. ve Ubay Çokgör, E., (1999a). Characterization and modeling of activated sludge for tannery wastewater, *Water Environment Research*, **71**, 1, 50-63.
- Orhon, D., Sözen, S., Ubay Çokgör, E. ve Ateş Genceli, E., (1999b). The effect of chemical settling on the kinetics and desing of activated sludge for tannery wastewaters, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 355-362.
- Orhon, D. ve Okutman, D., (2003). Respirometric assessment of residual organic matter for domestic sewage, *Enzyme and Microbial Technology*, **32**, 5, 560-566.

Çoklu substrat sistemlerinde bentazonun ozon oksidasyonu ile giderim mekanizmasının incelenmesi

Tuğba ÖLMEZ*, Olcay TÜNAY, Detlef BAHNEMANN**

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

Özet

Zor ayrışabilir organik maddelerin sulara ve atık sulara gerek miktar gerek çeşit olarak giderek yükselen düzeylerde bulunması ve buna bağlı olarak artan ileri arıtma ihtiyacı, kimyasal oksidasyon proseslerinin kullanımını gerekli kılmaktadır. Ozon, oksidasyon proseslerinde kullanımına en sık rastlanan oksidanlardan biridir. Uygulamada ozon reaksiyonları, organik madde içeren sulu çözeltilerden, ozon gazının geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Organik maddelerin ortamda beraber bulunması durumunda oksidasyon kinetiğinin belirlenmesi ve ozon proseslerinin değerlendirilmesinde karmaşık olması nedeni ile güçlükler yaşanmaktadır. Bu bağlamda, pratikteki uygulamaların daha doğru değerlendirilebilmesi için "çoklu substrat oksidasyonu"nun karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır. Bentazon, büyük yapraklı bitkilerde yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. Bu maddenin distile su içinde, kararlılık koşullarda, bozunumu 120 gün sonunda dahi görülmemektedir. Fenol ve fenolik maddeler toksisiteyi, ayrışmaya dirençli yapıları ve sudaki yüksek stabiliteyi nedeni ile büyük önem taşımaktadır. Bu neden ile fenol ve fenolik maddeler oksidasyon proseslerinin incelenmesinde, genellikle örnek madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmanın amacı, kabarcıklı kolon reaktörlerinde, asidik koşullarda, bentazonun tek başına veya fenol ile birlikte bulunması durumunda, moleküler ozon ile oksidasyon reaksiyon mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda sentetik olarak hazırlanmış numunelerde bentazon ve fenol giderimi, ara ürün oluşumu ve giderimi, TOK giderim mekanizması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonları izlenmiştir. 3.0 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilen tekil bentazon ozonlama deneysel çalışmalarından elde edilen görünürlük 1. derece kinetik katsayıları 0.044-0.0953 1/dak olarak hesaplanmış, bentazonun fenol ile beraber bulunması durumunda ise bu katsayılar 0.0450-0.0253 1/dak olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ara ürün oluşumu, bentazon, çoklu substrat oksidasyon sistemleri, fenol, giderim kinetiği.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ. tolmez@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

**Detlef BAHNEMANN: Technical Chemistry Institute, TCI-Hannover, Callin str. 3, 30167 Hannover, Germany.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Evaluation of the mechanism of multiple substrate removal by ozone oxidation" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.10.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 09.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of the ozonation kinetics of bentazone in multiple substrate oxidation systems

Extended abstract

Increasing amount and number of resistant organics present in water and wastewaters and the increasing demand for advanced treatment have resulted in increasing use of chemical treatment processes. Chemical oxidation is the most effective process for the removal of organic pollutants present in water. Ozone is a very powerful oxidizing agent, which is able to participate in numerous reactions with organic and inorganic compounds. The role of ozonation and its related oxidation processes in the removal of organic compounds have been studied by different researchers. However, most of these studies have been conducted on systems that include single compound and also paid little attention to the influence of intermediates formed during the oxidation reactions on mechanism and chemical kinetics. In natural waters and wastewaters organic compounds cannot be found alone in the medium. Therefore for a better understanding the ozone oxidation process the removal pattern and kinetic evaluations of organics compounds should be analyzed as they exist alone and together within the aqueous medium. For this purpose phenol and bentazone was selected as model compounds to carry out the analysis mentioned above. Bentazone formulations are used as post-emergence herbicides for the control of broad-leaved weeds and Cyperaceae in a range of crops. Bentazone is not degraded after 120 days in either distilled water or WHO Standard Hard Water (FAO, 1991). Thus, bentazone was chosen as a model compound because it is commonly used as herbicide all over the world. Phenol and phenolic substances are abundantly present in wastewaters from agro-industries. Phenol is also considered to be an intermediate product in the oxidation pathway of higher molecular weight aromatic hydrocarbons. Thus it is usually taken as a model compound for treatment systems.

In this respect, this study was devoted to analyze the ozone oxidation process for multiple substrate removal systems. The main objective of this study was to investigate the mechanism and kinetics of oxidation reactions of bentazone with molecular ozone when it exists individually or together with phenol in the aqueous medium under acidic conditions and in bubble column reactors. The parameters monitored were, organic compound removal, intermediate formation and removal, dissolved ozone concentration in the solution for an accurate evaluation of the ki-

netic behavior and the process of multiple substrate oxidation systems.

Cis, cis-muconic acid and phenol were the intermediates monitored during the ozone oxidation of bentazone. For single bentazone oxidation experiments with initial concentrations of 25-100 mg/l, the peak concentration of phenol was ranged between 1.21-5.70 mg/l while the peak values of cis, cis-muconic acid formed for all experiments were less than 1 mg/l. The peak dissolved ozone concentrations were ranged between 7.64 and 9.75 mg/l for experiments with initial bentazone concentrations of 50-100 mg/l. In single substrate oxidation systems of organic compounds, overall removal has found to fit first-order model with respect to the organic compound concentration. Kinetic constants of single ozonation of bentazone have been found to range between 0.044-0.095 1/min at 3.0 mg/min ozone dosage.

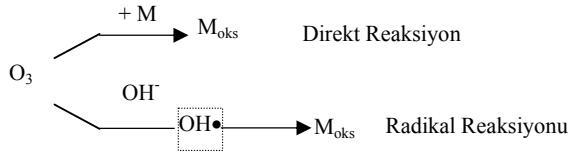
The kinetics and reaction pattern of bentazone in the multiple substrate oxidation systems were determined to be different from those of bentazone presents alone in the aqueous medium. This variation was considered to be due to the modification of reaction patterns by the interaction between the bentazone and phenol during their oxidation reactions, formation and oxidation of intermediates, as well as ozone transport limitations. In the mixture experiments a steady removal pattern was observed for both bentazone and phenol for all concentrations. Cis, cis-muconic acid was found to be the most important formed intermediate during the mixture oxidation experiments. The peak concentrations of cis, cis-muconic acid formed during the multiple substrate oxidation experiments increased with increasing initial phenol and bentazone concentrations. The peak concentration of cis, cis-muconic acid was ranged between 2.9-9.21 mg/l. The effect of dissolved ozone concentration in the mixture experiments was considered insignificant since it followed a close variation with those of single oxidation systems.

The evaluation of the results showed that first-order model was also applicable for the oxidation of mixtures. However, the rate constant of bentazone was found always lower than those obtained for single oxidation kinetics. These changes in the rate constants were related to the accumulation of intermediates, particularly cis, cis-muconic acid.

Keywords: Bentazone, intermediate formation, multiple substrate oxidation systems, phenol, removal kinetics.

Giriş

Ozon, inorganik ve organik maddeleri aşağıda verilen iki yol ile oksitlemektedir (Hoigné ve Bader, 1976, 1977a, 1977b, 1978): i) moleküler ozon ile direkt reaksiyonlar, ii) ozonun bozunması yolu ile oluşan radikal türler üzerinden reaksiyonlar. Şekil 1'de temel ozon oksidasyonu mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1. Ozon reaktivitesi (Langlais vd., 1991)

Ozon naftalen, antrasin ve hirosilli aromatikler gibi birçok poliaromatik hidrokarbonun, oksidasyonunda verimli olarak kullanılmaktadır. (Hoigné ve Bader, 1983). Ozon ile oksidasyon, moleküler seçiciliğe ve bozunma hızlarına bağlı olarak inorganik ve organik maddeleri oksidasyon düzeylerine bağlı olarak oksitlemekte ve nadiren tam mineralizasyon sağlanmaktadır (Hung, 1994). Bununla beraber organik maddelerin, kısmi oksidasyon ile biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir, daha az dirençli ve daha az inhibisyona yol açan maddelere dönüşümü amaçlanmaktadır.

Bentazonun ozon ile oksidasyonunun incelenmesi bu çalışmadaki amaca ilave olarak azot ve sülfür içeren heterosiklik maddelerin ozon ile oksidasyon mekanizmalarının ve karakteristiklerinin aydınlanmasında yardımcı olacaktır. Bu inceleme, azotlu ve sülfürlü pestisit ve herbisitlerin arıtımı ve su kirliliğinin önlenmesi konusunda yeni değerlendirilmelerin yapılmasına da fırsat verecektir.

Fenol ve fenolik maddeler endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan kirleticilerdendir. Aynı zamanda doğal organik maddeler de fenolik gruplar içermektedir. Fenolik maddeler, toksisiteleri, ayrışmaya dirençli yapıları ve sudaki yüksek stabiliteleri nedeni ile büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda yüksek moleküler ağırlığa sahip aromatik hidrokarbonların oksidasyon mekanizması sırasında oluşabilecek ara ürünlerden biri de fenol olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm bu hu-

suslar dikkate alındığında oksidasyon proseslerinin incelenmesinde, ve arıtma tekniklerinin geliştirilmesi ve giderim verimlerinin artırılması için yapılan araştırmalarda fenol örnek madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışma çerçevesinde yukarıda açıklanan nedenlerle fenol, çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde model bileşik olarak ele alınmıştır.

Asidik koşullarda organik maddelerin ozon ile oksidasyonu direkt ozon reaksiyonları ile ifade edilmektedir. (Hoigné ve Bader, 1976). Uygulamada ozon reaksiyonları, organik madde içeren sulu çözeltilerden, ozon gazının geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ozon direkt reaksiyonlarının kinetiği organik maddeye ve ozona göre birinci derece olarak kabul edilmektedir (Hoigné ve Bader, 1976; Beltran vd., 1994; Wu ve Wang, 2001). Ozon gazı beslemesinin sürekli yapılması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonunun yüksek seviyelerde bulunması durumunda, oksidasyon kinetiği;

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_d' C_A \quad (1)$$

görünür birinci derece hız denklemi ile ifade edilmektedir. Burada k_d' görünür birinci derece hız sabitini, C_A ise organik madde konsantrasyonunu göstermektedir.

Bu çalışmada çoklu substrat giderim sistemlerinde ozon oksidasyon prosesinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmanın amacı, kabarcıklı kolon reaktörlerde, asidik koşullarda, organik maddelerin tek başına veya beraber bulunmaları durumunda, moleküler ozon ile oksidasyon reaksiyonlarının mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesidir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin karakteristiklerinin ve kinetik davranışlarının değerlendirilebilmesi için organik madde giderimi, ara ürün oluşum ve giderimi, ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde belirlenen organik madde reaksiyon mekanizmaları ve giderim kinetikleri, organik maddelerin ortamda tekil olarak bulunmaları durumu ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmektedir.

Materyal ve metot

Deneysel yaklaşım

Çalışmanın amacına uygun olarak ve yukarıda sözü edilen esaslar göz önünde tutularak deneysel program planlanmıştır. Deneysel çalışma i) tekil bentazon oksidasyon deneyleri ii) bentazon ve fenol karışımı ile oksidasyon deneyleri olmak üzere iki aşamada planlanmıştır

Deneysel çalışmanın ilk aşaması 25-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarına sahip sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür. İkinci aşamada çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin daha iyi mukayese edilebilmesi ve değerlendirilebilmesi için, karışım numunelerinde kullanılan bentazon konsantrasyonları tekil numunelerdekine uyumlu olarak seçilmiş ve çoklu substrat oksidasyon karakterinin daha iyi analiz edilebilmesi için fenolün de karışımda yer aldığı uygun kombinasyonlar hazırlanmış ve karışım oksidasyon deneyleri bu kombinasyonlar üzerinde yürütülmüştür. Makale içerisinde tekil bentazon oksidasyon deneyleri B, karışım oksidasyon deneyleri M notasyonları ile gösterilmiştir. Karışım oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları ve literatür verileri ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan giriş bentazon, fenol konsantrasyonları ve uygulanan ozon dozları Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Giriş bentazon ve fenol konsantrasyonları ve uygulanan ozon dozları

	Giriş Konsantrasyonu (mg/l)		Ozon Dozu (mg/min)
	Bentazon	Fenol	
B-1	25	0	3.8
B-2	50	0	3.3
B-3	75	0	3.9
B-4	100	0	4.3
M-1	75	75	3.4
M-3	50	50	4.0
M-5	25	75	3.4
M-6	25	50	3.8

Bu çalışma çerçevesince ozon kaynağı olarak Erwin Sander Elektroapparatebau marka Labor-Ozonisator 301.7 model, hava ile beslenen bir

jeneratör kullanılmıştır. Oksidasyon deneysel çalışmalarında reaktöre giren ve kullanılmadan çıkan ozon Potasyum İyodat metodu kullanılarak ölçülmüştür (Standard Methods, 1998). Reaksiyon sonrasında kullanılmadan çıkan ozon, reaktörü takip eden içinde % 2 lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan seri bağlı 3 adet 250 ml hacmindeki, gaz yıkama şişeleri içinde absorblanarak tutulmuştur. Sıvı fazdaki çözülmüş ozon ölçümleri İndigo Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bader ve Hoigné, 1981).

Oksidasyon deneysel çalışmaları, sabit oda sıcaklığında ve ozonun sürekli olarak beslendiği yarı-kesikli cam reaktörde yürütülmüştür. Ozon oksidasyonu deneysel çalışmalarında, ozon gazı giriş, çıkışı ve numune alımı için açıklıkları bulunan cam bir reaktör kullanılmıştır. Ozon-hava karışımı reaktörün altına yerleştirilmiş gözenekli cam difüzör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon ve paslanmaz çelik borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar 1 litre numune hacminde yürütülmüştür. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde bentazon, ara ürünler ve çözülmüş ozon konsantrasyonu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Yöntemlere uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998).

Materyal ve metot

Bentazon aktif materyali, BASF Corp. Kimya Bölümü’nün ürettiği Basagran Herbisit zirai kimyasal maddesinden süblimasyon yolu ile ekstrakte edilmiştir. Bentazon aktif materyalinin saflığı erime noktası tayini ve kütle spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Deneysel çalışmalarda $\geq 99.5\%$ saflığa sahip fenol kimyasalı kullanılmıştır (Fluka). Bentazon ve ara ürün konsantrasyonları, ECOM SPOL. S R.O. LCP4100 model pompa ve ECOM SPOL. S R.O. LCD2084 UV model detektöre sahip HPLC kullanılarak izlenmiştir. HPLC ölçümlerinde ters faz olarak, C-18, 5µm çaplı silis partiküllerinden oluşan Inertsil ODS2 kolonu kullanılmıştır. Sırası ile 250×4.6 mm ve 40×4.6mm ebatlarına sahip kolon ve koruyucu

kolon deneysel çalışmalar için seçilmiştir. HPLC ölçümlerinde, 60/40 (hacim/hacim) oranında Asetonitril/ Distile Su ve 0.1 % fosforik asit bileşenlerini içeren mobil faz kullanılmıştır. Mobil faz debisi 1.7 ml/dak olarak seçilmiştir. HPLC ölçümlerinde kullanılan H₃PO₄ ve asetonitrile MERCK kimya firmasından sağlanmıştır. HPLC kalibrasyon çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yolu ile hazırlanmıştır. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Ozon ile oksidasyon deneysel çalışmalarının tamamı pH 3.0'de yürütülmüştür.

Deneysel sonuçlar

Tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları

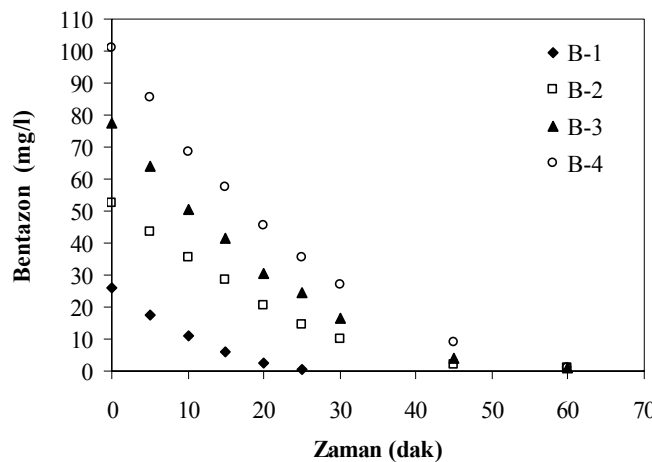
25-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip sentetik numuneler üzerinde yürütülen tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları Şekil 1'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 25 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip sentetik numunede bentazonunun tamamı 25 dakika içerisinde giderilmiştir. 50, 75 ve 100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında %50 giderim ilk 20 dakikada elde edilirken bentazonun tamamının giderimi için 60 dakikaya ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuçlardan da görüldüğü üzere bentazonun ozon oksidasyonu ile giderimi kısa süreler içinde sağlanabilmektedir.

Bu deneysel çalışma sonuçları, literatürde karşılaşılan azot içeren, heterosiklik yapıya sahip organik maddeler üzerinde yürütülen ozonlama

deneysel çalışmaları ile uyum göstermektedir. Andreozzi vd. (1992) ozon oksidasyonu ile kuinolin giderimini incelemiş, 775 mg/l giriş konsantrasyonunda ve pH 1.8'de kuinolin tamamının giderimi için 125 dakikaya ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir.

Yürütülen deneysel çalışmalar sırasında belirli zaman aralıklarında alınan örnekler üzerinde gerçekleştirilen HPLC ölçümleri, bentazonun oksidasyonu sırasında oluşan en önemli ara ürünlerden ikisinin fenol ve cis, cis-mukonik asit olduğunu göstermiştir. 25-100 mg/l bentazon giriş konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde ozon oksidasyonu sırasında oluşan fenol ve cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, fenol ve cis, cis-mukonik asit, bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında oluşan önemli ara ürünlerden ikisidir ve bentazonun giderim mekanizmasının incelenmesinde ve kinetik değerlendirilmede, oluşum ve giderim karakteristikleri dikkatle incelenmelidir.

Şekil 2a'dan da görüldüğü üzere B-1 deneysel setinde fenol pik değerine 10 dakikada ulaşmış ve 1.27 mg/l değerini almıştır. 50-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında, artan giriş konsantrasyonu ile artan fenol pik değerleri elde edilmiştir. Fenol pik değerlerine bu konsantrasyonlarda 20-30 dakika arasında ulaşılmıştır. 50, 75 ve 100 mg/l giriş bentazone oksidasyon deneylerinde ulaşılan pik fenol değerleri sırası ile 0.86, 3.90 ve 5.70 mg/l olarak ölçülmüştür.



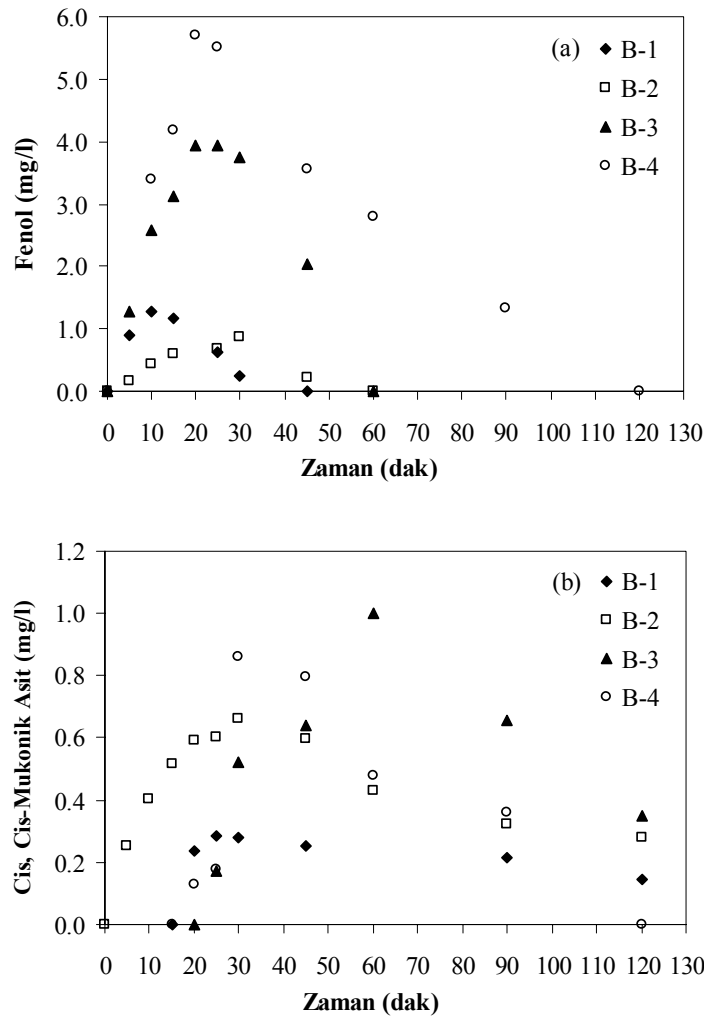
Şekil 1. Farklı giriş konsantrasyonlarındaki bentazonun ozon oksidasyonu ile giderimi

Şekilden de görüldüğü üzere ara ürün olarak oluşan fenolün giderimi için gerekli süre artan giriş bentazon konsantrasyonu ile artmaktadır.

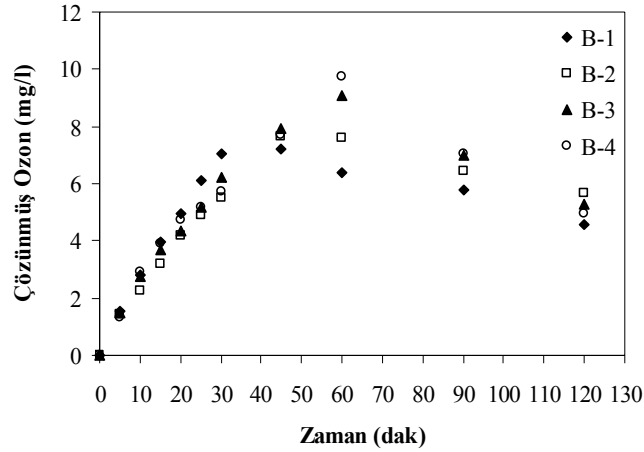
Bentazon tekil oksidasyon deneyleri sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 25-100 mg/l giriş konsantrasyonlarında sırası ile 0.28, 0.66, 0.99 ve 0.86 mg/l olarak elde edilmiştir. 50 mg/l giriş bentazon konsantrasyonu üzerinde yürütülen deneysel çalışma dışında cis, cis-mukonik asit oluşumu 10 dakika sonrasında başlamıştır. Pik konsantrasyonuna 30-60 dakikalar arasında ulaşan cis, cis-mukonik asit, ileri ozonlama ile tüm tekil oksidasyon deneylerinde giderilmeye başlanmıştır.

Tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmaları sırasında çözelti içinde bulunan çözünmüş ozon konsantrasyon profilleri Şekil 3'te verilmektedir. 25 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip tekil oksidasyon deneysel çalışmasında çözünmüş ozon pik konsantrasyonu 45 dakikada elde edilmiştir. Bu oksidasyon süresinde bentazon tamamen giderilmiştir, ozonlamanın sürdürülmesi ile çözünmüş ozon konsantrasyonunda cis, cis-mukonik asit ve tanımlanamayan ara ürünlerin oksidasyonu neticesinde azalma görülmüştür.

Şekil 3'den de görüldüğü üzere B-2, B-3 ve B-4 deneysel çalışma setlerinde çözünmüş ozon konsantrasyonu bentazonun tamamen giderildiği oksidasyon sürelerinde elde edilmiştir.



Şekil 2. Bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında oluşan fenol(a) ve cis, cis-mukonik asit (b) konsantrasyon profilleri



Şekil 3. Bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyon profilleri

Çözülmüş ozonun pik konsantrasyona ulaştığı süreler sırası ile B-2 için 45 dak, B-3 ve B-4 için 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde çözülmüş ozon pik konsantrasyonları B-2 için 7.64, B-3 ve B-4 için sırası ile 9.08 ve 9.75 mg/l olarak ölçülmüştür. Tüm tekil bentazon oksidasyon deney setlerinde çözülmüş ozon konsantrasyonu ozonlamanın sürdürülmesi ile azalmaya başlamıştır. Çözülmüş ozon konsantrasyonundaki bu azalma oluşan ara ürünlerin ve yavaş okside olan son ürünlerin oksidasyonu ile izah edilmektedir.

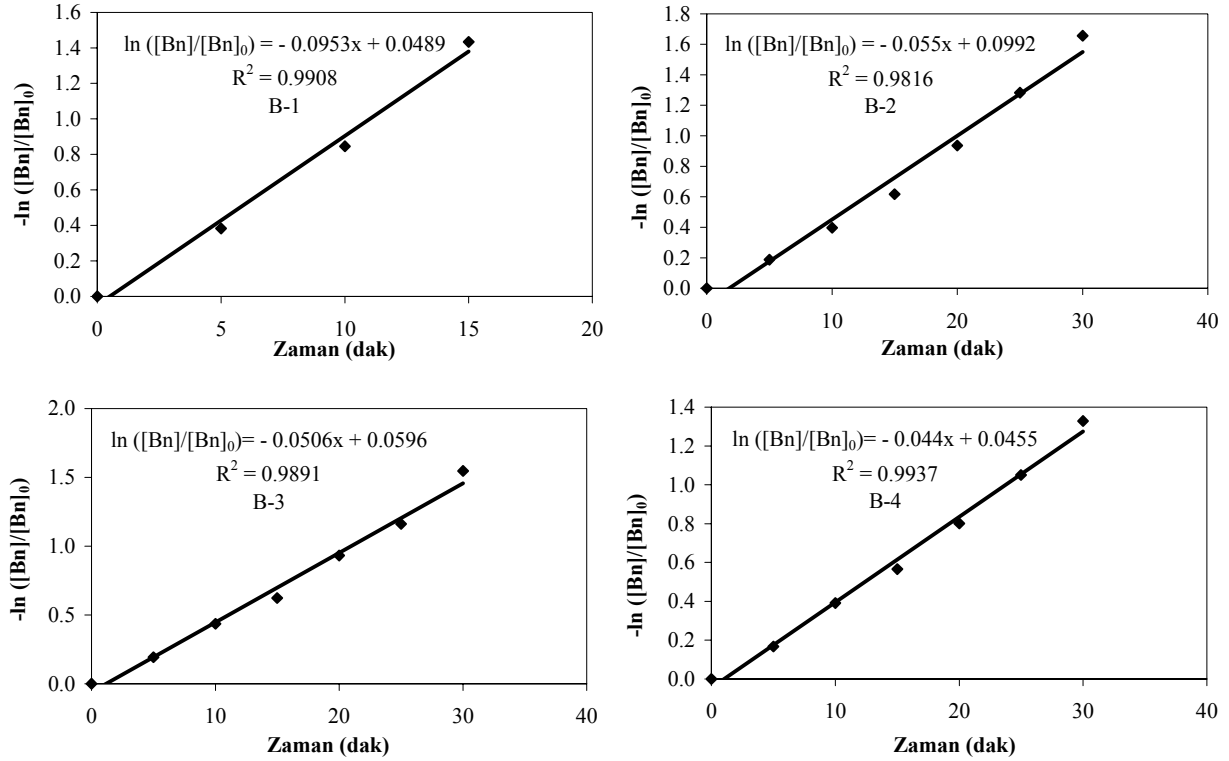
Çözülmüş ozon konsantrasyonları bentazon tekil oksidasyon deneylerinde artan giriş bentazon konsantrasyonları ile yükselmiştir. Reaktör içindeki çözülmüş ozon seviyesinin değişimi, organik maddelerin kütle transfer karakteristiği üzerindeki etkileri göz önüne alındığında anlamlı bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda tüm deney setleri için çözülmüş ozon konsantrasyonu ilk 10 dakika içinde 2.0 mg/l değerine ulaşmakta ve tüm reaksiyon süresi boyunca bu değer üzerinde kalmaktadır. Çözülmüş ozon profilinden görüldüğü üzere tüm reaksiyon süresi boyunca çözülmüş ozon açısından bir kısıtlamanın olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan modelleme yaklaşımının başlangıç noktası, substrat dönüşümü için mekanizmanın tanımlanmasında, genel bir substrat giderim modelinin, sistem değişkenlerinin belirlenmiş aralıklarında kullanımının araştırılmasıdır. Bu çalışmada kullanılan model, organik madde konsantrasyonuna göre görünür 1. derece kinetik ifa-

desi ile benzerdir. Bu ifade bir kinetik açıklamayı belirtmekle birlikte, bu çalışmada uygulanan sistem için genel bir substrat dönüşüm modelinin tanımlanmasında kullanılmıştır. 3.0 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilen tekil bentazon ozonlama deneysel çalışmalarından elde edilen giderim kinetikleri Şekil 4'de verilmektedir.

Şekil 4'den de görüldüğü üzere giderim kinetiği B-1 deney setinde ilk 15 dakikalık ve diğer setlerde ilk 30 dakikalık zaman dilimi için değerlendirilmiştir. Şekil 1'de verildiği üzere bu dakikalar sonrasında ortamda kalan bentazon konsantrasyonu tüm tekil oksidasyon deneyleri için 10 mg/l değeri altına düşmektedir. Bu değer altındaki konsantrasyonlarda kinetik değerlendirmenin uygun sonuçlar vermediği görülmüştür.

Ortamda tek bir maddenin bulunduğu sistemlerde bentazon oksidasyonunun çalışmada kullanılan giderim modeli ile uyum sağlandığı gözlenmiştir. B-2 ve B-3 deney setlerinde hesaplanan giderim hız katsayıları birbirine yakın bulunmakla birlikte oluşan fenol konsantrasyonları birbirinden oldukça farklıdır. Bu iki deney seti için elde edilen ozon profilleri de birbirinden farklılık göstermektedir. B-4 deney seti için elde edilen katsayının bu değerlerden düşük olması bentazon oksidasyonu sırasında oluşan fenol ara ürününün etkisinden kaynaklandığı söylenebilmektedir. Çünkü B-3 ve B-4 deney setlerinde ölçülen çözülmüş ozon profilleri birbirine yakınlık göstermektedir. Tüm bu sonuçlar ışığında artan fenol oluşumunun giderim hızını azalttığı, çözülmüş ozon konsantrasyonunun ise artırdığı söylenebilmektedir.



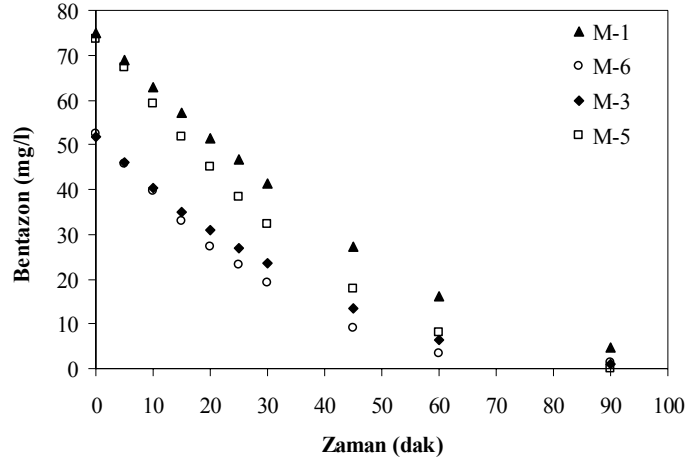
Şekil 4. Tekil bentazon oksidasyon deneylerinde elde edilen görünür birinci derece reaksiyon ifadeleri

Karışım oksidasyon deneysel çalışma sonuçları
Bentazonun fenol ile beraber karışım halinde bulunduğu oksidasyon deneysel çalışma sonuçları Şekil 5’de verilmektedir. Şekil 5’den de görüldüğü üzere çalışılan tüm deney setlerinde bentazon için kararlı bir giderim gözlenmiştir. Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon oksidasyonu fenol oksidasyonuna paralel olarak gerçekleşmektedir. Tekil bentazon ve karışım oksidasyon deney setlerinde elde edilen bentazon konsantrasyonları karşılaştırılması çoklu oksidasyon sistemlerinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Karışım deney setlerinde kullanılan bentazon konsantrasyonlarına eşdeğer konsantrasyonlarda yürütülen tekil oksidasyon deneylerinde bentazonun tamamen giderimi daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Bu süreler tekil bentazon oksidasyon deney setlerinde 25 ve 60 dakika bulunurken karışım oksidasyon deney setlerinde 90 dakikaya kadar uzamaktadır.

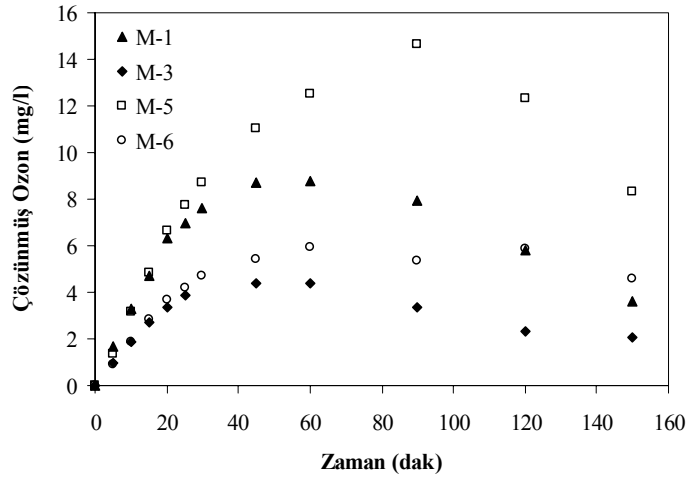
Karışım oksidasyon deney setlerinde elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri Şekil 6’da verilmektedir. Şekil 6’dan da görüldüğü

üzere tüm karışım oksidasyon deney setlerinde ilk 10 dakika sonrasında reaktör içindeki çözülmüş ozon konsantrasyonları 2 mg/l değerine ulaşmış ve tüm reaksiyon süresi boyunca bu değer üstünde kalmıştır. Bentazon ve fenolün karışım halinde bulunduğu deney setlerinde ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyonları tekil oksidasyon deneylerinde karşılaşılan konsantrasyonlardan yüksek veya aynı seviyede değerler olarak bulunmuştur. Karşılaşılan bu çözülmüş ozon profilleri nedeni ile bentazon gideriminin karışım deney setlerinde, tekil oksidasyon deneyleri ile aynı düzeyde veya daha hızlı gerçekleşmesi beklenmelidir, fakat giderim hızında bir yavaşlamaya sebep olmaması gerekmektedir.

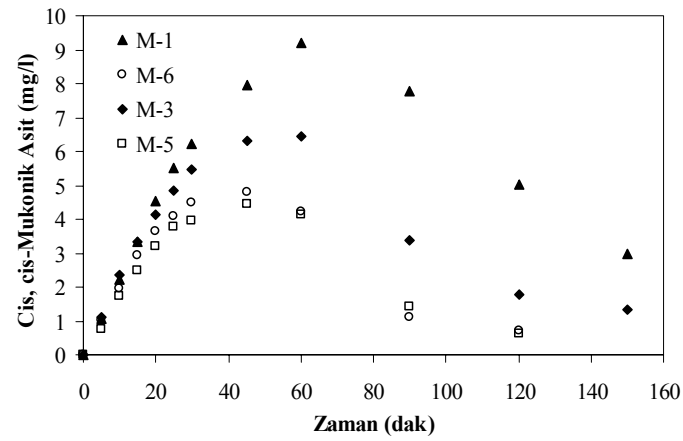
Karışım oksidasyon deneyleri sırasında elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri Şekil 7’de verilmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere bentazonun fenol ile beraber bulunduğu karışım deneylerinde karşılaşılan cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri, tekil bentazon oksidasyon deneylerinde elde edilen değerlerden oldukça yüksektir.



Şekil 5. Ozon oksidasyonu ile karışım deneylerinde elde edilen bentazon giderimleri



Şekil 6. Karışım oksidasyon deneyleri sırasında ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyon profilleri



Şekil 7. Karışım oksidasyon deneyleri sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri

Fenolün ozon ile oksidasyonu sırasında cis, cis-mukonik asit oluşumu birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve düşük pH'larda oluşan ara ürünler içerisinde mukonik asidin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu rapor edilmiştir. Tekil bentazon oksidasyon deneylerinde oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 1 mg/l altında kalmaktadır. Bu çalışma kapsamında yürütülen karışım deneylerinde söz konusu pik değerler M-1 için 9.21, M-3 için 6.45, M-5 için 4.45 ve M-6 için 4.82 mg/l olarak ölçülmüştür. Artan fenol konsantrasyonu ile karışım oksidasyon deneyleri sırasında ölçülen pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları da artmaktadır.

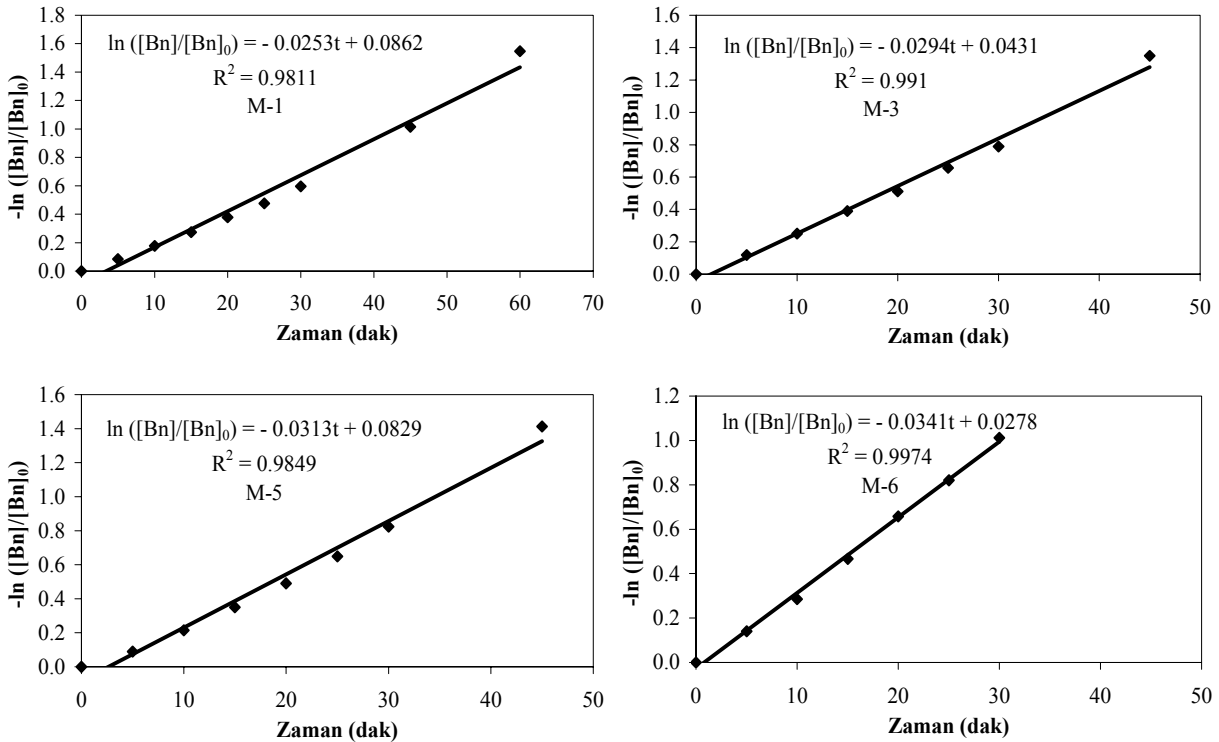
Değerlendirilen deneysel sonuçlar, tekil oksidasyon sistemlerinde kullanılan giderim modelinin, karışımların giderim kinetiği için de uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bentazonun fenol ile birlikte karışım halinde bulunması durumları için elde edilen giderim hızı ifadeleri Şekil 8'de verilmektedir.

Tablo 2'de hem tekil hem karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında elde edilen giderim hızı

sabitleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Tabloda aynı zamanda cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları değerlendirmeye yardımcı olması amacıyla verilmiştir.

75 mg/l giriş bentazon konsantrasyonunda yürütülen tekil oksidasyon deneysel çalışmasında bulunan giderim hızı sabiti 0.0506 1/dak iken aynı giriş bentazon konsantrasyonuna sahip karışım deneyinde elde edilen hız sabiti 0.0253 1/dak olarak hesaplanmıştır. Tekil 75 mg/l bentazon oksidasyon deneysel çalışmasında ulaşılan pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 1 mg/l değerinin altında bulunmuştur.

M-1 deney setinde ise elde edilen pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 9.21 mg/l değeriyle oldukça yüksek bir seviyededir. Pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonunun çok yüksek değerler alması ve oksidasyon süresi boyunca 2 mg/l değerinin üstünde ortamda bulunması, bentazon giderim hızlarını yavaşlatma etkisi göstermektedir.



Şekil 4. Karışım oksidasyon deneylerinde elde edilen görünür birinci derece reaksiyon ifadeleri

50 mg/l giriş bentazon ve fenol konsantrasyonuna sahip karışım oksidasyon deneyinde giderim hızı katsayısı 0.0294 1/dak olarak bulunmaktadır. Hesaplanan bu hız katsayısının değeri yukarıdaki açıklamalara uyum sağlamaktadır. Tekil 50 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip oksidasyon deney seti için hesaplanan hız katsayısı 0.0550 1/dak olarak karşımıza çıkmaktadır. Bulunan bu değer M-1 için hesaplanan değerden yüksektir ve bu durum her iki deneysel çalışma sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları ile uyumludur. M-3 karışım deney setinde oluşan pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 6.45 mg/l değeri ile M-1 deney setinde oluşan miktardan düşüktür. Elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları arasındaki fark, hız katsayılarında ki değişimi açıklamaktadır.

Benzer şekilde diğer karışım oksidasyon deneylerinde elde edilen hız sabitleri, tekil oksidasyon kinetik hesaplamalarından elde edilen değerlerden daha düşüktür. Hız sabitlerindeki bu değişimler, ara ürünlerin birikimine özellikle cis, cis-mukonik aside bağlı olduğu söylenebilir.

Tablo 2. Giderim modeli hız sabitleri

	Cis, cis-Mukonik Asit Pik Konsantrasyonu (mg/l)	Hız sabiti
Tekil Bentazon Deneyleri		
B-1a	0.28	0.0953
B-2	0.66	0.0550
B-3	0.99	0.0506
B-4	0.86	0.0440
Karışım Deneyleri		
M-1	9.21	0.0253
M-3	6.45	0.0294
M-5	4.45	0.0313
M-6	4.82	0.0341

Sonuçlar

Bu çalışmada, kabarcıklı kolon reaktörlerde, asidik koşullarda, organik maddelerin tek başına veya beraber bulunmaları durumunda, moleküller ozon ile oksidasyon reaksiyonlarının mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin karakteristik-

lerinin ve kinetik davranışlarının değerlendirilebilmesi için organik madde giderimi, ara ürün oluşum ve giderimi, TOK giderim mekanizması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde belirlenen organik madde reaksiyon mekanizmaları ve kinetikleri, organik maddelerin ortamda tekil olarak bulunmaları durumuna göre farklılık göstermiştir. Bu farklılıklara, organik maddelerin oksidasyonu sırasında birbirleri ile etkileşimlerine bağlı olarak reaksiyon mekanizmasının değişimi, ara ürünlerin oluşum ve oksidasyonu ve aynı zamanda ozonun taşınımının kısıtlanmasının sebep olmaktadır. Bu çalışma çerçevesince elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ 100 mg/l konsantrasyona kadar incelenen tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında, bentazonun tamamen giderimi 60 dakika gibi kısa bir reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir.
- ❖ Bentazon oksidasyonu sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit ve fenol reaksiyon süresi boyunca izlenmiştir. Tekil bentazon oksidasyonu sırasında oluşan pik fenol konsantrasyonları 1.21-5.70 mg/l değerleri arasındadır. Tüm tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 1 mg/l değerinin altındadır.
- ❖ Tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında çözünmüş ozon konsantrasyonları artan giriş bentazon konsantrasyonu ile artmıştır. Pik çözünmüş ozon konsantrasyonları 50-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında 7.64-9.75 mg/l değerleri arasındadır. Reaksiyon süresi boyunca pik ozon değerlerine ulaşıldıktan sonra çözünmüş ozon konsantrasyonları ozonlamanın sürdürülmesi ile ara ürünleri ve yavaş okside olan son ürünlerin oksidasyonu ve aynı zamanda ozon taşınım veriminin azalması nedeni ile düşmüştür.
- ❖ Karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında çalışılan tüm konsantrasyonlar için hem bentazon hem fenol için karlı bir giderim gözlenmiştir.
- ❖ Bentazon giderim hızı, karışım oksidasyon deneylerinde belirgin şekilde azalmıştır. Artan giriş fenol konsantrasyonu ile bentazonun

tamamen giderimi için gerekli sürenin arttığı gözlenmiştir.

- ❖ Karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında elde edilen cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları artan giriş fenol ve bentazon konsantrasyonu ile artmaktadır. Çalışılan tüm karışımlarda cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonu 4.45-9.21 mg/l değerleri arasında değişmektedir.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon giderim hızındaki azalma fenol ve cis, cis-mukonik asit konsantrasyonlarının tekil bentazon oksidasyon deneylerinde gözlenenenden yüksek olması ve buna bağlı olarak bu maddelerin bentazon ile simültane oksidasyonuna bağlanmaktadır.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde çözünmüş ozon konsantrasyonu tüm reaksiyon süresi boyunca 2 mg/l değerinin üstünde kalmıştır. Pik çözünmüş ozon konsantrasyonları incelenen karışım oksidasyon deneylerinde 4.39-14.65 mg/l değerleri arasında değişmektedir.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde ve tekil bentazon oksidasyon deneylerinde giderim kinetiğinin ifadesi için kullanılan model, organik madde konsantrasyonuna göre görünür 1. derece kinetiği ile benzerdir. Bu ifade bir kinetik açıklamayı belirtmekle birlikte, bu çalışmada uygulanan sistem için genel bir substrat dönüşüm modelinin tanımlanmasında kullanılmıştır. Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon için hesaplanan giderim hızı sabitleri, tekil oksidasyon kinetik hesaplamalarından elde edilen değerlerden daha düşüktür. Giderim hızı sabitlerindeki bu değişimler, ara ürünlerin birikimine özellikle cis, cis-mukonik aside bağlıdır. Çalışılan karışım deneylerinde hız sabitlerindeki düşüş %50 oranlarındaki değişimle önemli bir farkı göstermektedir. Karışım oksidasyon deneylerinde hesaplanan giderim hızı sabitleri 0.0253-

0.0341 1/dak değerleri arasında değişim göstermiştir.

Kaynaklar

- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V. ve Damore, M.G., (1992). Quinoline ozonation in aqueous solution, *Water Research*, **26**, 639-643.
- APHA, (1989). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Bader, H. ve Hoigné, J., (1981). Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Research*, **15**, 449-456.
- Beltrán, F.J., Garcia-Araya, J.F. ve Acedo B., (1994). Advanced oxidation of atrazine in water-I. ozonation, *Water Research*, **28**, 2095-2100.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1977a). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, Proc. 3rd IOA Congress, Paris, France.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1977b). Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water, IOA Symp., Toronto, Canada.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1978). Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Water Technology*, **10**, 657.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1983). Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part I. Non-Dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 173-183.
- Hung Y. S., (1994). Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process. A case study of acid red 1 and acid yellow 23, *Chemosphere*, **29**, 2597-2607.
- Wu J., Rudy K. ve Spark J. (2000). Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*, **4**, 339-346.

İçme suyu kaynaklarındaki doğal organik maddelerin zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi ile giderilmesi

Vedat UYAK*, İsmail TORÖZ

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

Özet

İçme suyunda klorlama işlemi süresince, klor doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi insan sağlığına zararlı olduğu belirtilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) meydana getirir. Zenginleştirilmiş koagülasyon metodu, sudaki organik maddeyi gidererek içme suyundaki DYÜ oluşumunu azaltan bir arıtma tekniğidir. Bilimsel olarak, organik maddenin koagülasyonla giderilmesi, sudaki DOM'un konsantrasyonuna, DOM'un kimyasal yapısına ve bileşimine, koagülant türüne, koagülant dozuna ve koagülasyon pH'ına bağlıdır. Günümüzde, içme suyu arıtma tesislerinin en önemli problemlerinden biri sudaki DOM'u minimize etme konusunda güçlüklerle karşılaşmalarıdır. Alüminyum sülfat ve demir klorür DOM'u iki genel mekanizma ile giderebilmektedirler. Birinci mekanizmada DOM alüminyum ve demir hidroksit flokları üzerinde adsorbe edilir. İkinci mekanizmada ise çözünmez kompleksler oluşturularak, flokların su ortamından uzaklaştırılması sağlanır. Humik ve fulvik asitler alüminyum hidroksit veya demir hidroksit çökeltisinin oluşumundan önce, çoğu pH şartlarında çok güçlü kuvvetli ligant gibi davranan demir ve alüminyum katyonik türleri ile öncelikle kompleks oluşturmaktadırlar. Bu adsorbsiyon işlemi katılar ile birlikte çözünebilir kompleksleri de içerir. İkinci mekanizma, metal komplekslerinin oluşumu için ligant görevi yapan DOM'un asiditesinden etkilenmektedir. Bu çalışmanın amacı İstanbul'un en önemli yüzeysel su kaynaklarından biri olan Büyükçekmece Gölü suyunda zenginleştirilmiş koagülasyon ile jar testi deneyleri gerçekleştirerek, zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinin ÇOK, UV₂₅₄, ve THM oluşum potansiyeli (THMOP) arıtma verimi belirlemeye çalışmaktır.

Anahtar Kelimeler: Doğal organik maddeler, dezenfeksiyon yan ürünleri, zenginleştirilmiş koagülasyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Vedat UYAK. uyakv@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 87.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "İstanbul içme suyu kaynaklarında dezenfeksiyon yan ürünleri öncü bileşiklerinin zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi ile giderilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 10.07.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 20.09.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Removal of natural organic matter from water sources by enhanced coagulation method

Extended abstract

The disinfection of water with chlorine results in formation of disinfection by-products (DBP), such as trihalomethanes (THM) and haloacetic acids (HAA). It has been shown that natural organic matter (NOM) is a likely precursor material for THM and HAA formation. Among DBP found in chlorinated water, THM and HAA have been the focus of particular attention because they are considered potentially carcinogenic. Concerns about health risks associated with DBP have prompted several industrialized countries to establish maximum acceptable levels for THM and HAA concentrations in drinking water. In the United States (US), more stringent DBP regulations have been promulgated, placing limits on THM and HAA. The US Environmental Protection Agency (USEPA) drinking water limits for THM and HAA is 80 µg/L, and 60 µg/L, respectively. Recently most of the European countries regulated THM in their water at the level of 100 µg/L. Further, there has been a 150 µg/L THM limit Turkish Drinking Water Regulation since 2005.

Aluminum or iron coagulation may remove NOM by two general mechanisms. The first one is adsorption onto aluminum hydroxide [Al(OH)₃] or iron hydroxide [Fe(OH)₃] floc, and the second mechanism is formation of insoluble complexes in a manner analogous to charge neutralization. Generally, the former mechanism is more dominant at a higher coagulant dosages and higher pH values; whereas the later mechanism is relatively more dominant at lower dosages and lower pH conditions. Enhanced coagulation (EC) efficiently removes DBP precursors from source water. The term of EC refers to the modification of the coagulation process to achieve greater DBP precursors treatment. Reduction in the concentration of organic precursors prior to the application of disinfectant could be expected to result in a decrease in DBP formation. The objectives of this study were to evaluate the effect of alum and ferric chloride coagulation dosages on DBP precursors removal. Thus, DOC, ultraviolet absorbance at 254 nm (UV₂₅₄), and the associated reductions in THM formation potential (THMFP) removal in Büyükçekmece water were investigated. The coagulant dosages were ranged from 20 to 160 mg/L,

when treating Büyükçekmece water. It has been found that, at similar coagulant dosages, ferric chloride consistently outperformed alum in terms of DOC removal from raw water. As both coagulants dosages increased further, the reduction in DOC also increased gradually. It was concluded that ferric chloride has the maximum DOC removal capacity of 58% at the dosage of 120 mg/L while 120 mg/L alum treatment resulted in an overall DOC removal 48%. The overall fraction of NOM amenable to coagulation by ferric chloride is greater than for alum. Although other studies show a greater affinity of a fraction of NOM for ferric hydroxide than for aluminum hydroxide, in our study alum flocs adsorbed more DOC substances than ferric flocs. On the other hand, since ferric chloride produces more hydroxide flocs than alum, the overall DOC removal efficiency is found to be high for ferric than alum. UV₂₅₄ is instrumental in identifying the aromatic content of water. Ferric reduced the UV₂₅₄ level to 0.028 cm⁻¹ with the dosage of 120 mg/L, while, 100 mg/L alum coagulation of UV₂₅₄ resulted in an absorbance level of 0.050 cm⁻¹. The percent removal of UV₂₅₄ with ferric chloride and alum was about 79, 62%, respectively. As observed in all the cases, at similar coagulant dosages, ferric chloride consistently outperformed alum for UV₂₅₄ removal. In this study, the UV₂₅₄ material was generally removed to a greater extent than DOC. These results are consistent with literature findings suggesting that aromatic materials are removed more effectively by chemical coagulation than other NOM fractions. The THMFP tests were used to evaluate one aspect of THM formation resulting from precursor removal by EC. Reduction in THMFP is attributed to removal of THM precursors. Thus, the trends in THMFP reduction as a function of ferric chloride and alum dosage are similar to those observed with DOC. It was found that ferric chloride was found to be more effective than alum in terms of THMFP removals. The maximum THMFP removal with ferric chloride coagulation was 71 percent for 120 mg/L ferric chloride dosage, and 50 percent for 120 mg/L alum dosages, respectively. Thus, EC appears to be an effective treatment technique for THMFP removal from Büyükçekmece water in this study. The results showed that at similar coagulant dosages, expresses as dry weight of coagulant, ferric chloride consistently outperformed alum in terms of DOC, UV₂₅₄ and THMFP removals.

Keywords: Natural organic matters, disinfection by-products, enhanced coagulation.

Giriş

İçme suyunun klor ile dezenfeksiyonu trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna neden olmaktadır (Rook, 1974, Crozes vd., 1995, Krasner ve Amy, 1995). Dolayısıyla, sudaki doğal organik maddeler (DOM), THM ve HAA oluşumu için olası bir öncü bileşik görevi üstlenmektedir. Klorlanmış içme suyu içinde oluşan DYÜ arasında THM ve HAA'ler 1970'lerden beri en fazla çalışılan ve kanserojen yapabileme özelliği açısından en şüpheli görülen DYÜ türleridir (Crozes vd., 1995, Vrijenhoek vd., 1998). Bazı hayvanlar üzerinde yapılan epidemiolojik çalışmalar, bu bileşiklerin insanlarda kalın bağırsak kanseri, mide kanseri, lenf kanseri gibi hastalıklara yol açtığı sonucunu ortaya çıkartmaktadır (Crozes vd., 1995, Krasner ve Amy, 1995). Bundan dolayı, bu bileşikler yoluyla içme suyu oluşacak sağlık risklerini azaltmak için, gelişmiş ülkelerde özellikle Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde bu iki bileşik için "maksimum kabul edilebilir seviye" diye adlandırılan bazı limitler oluşturulmuştur. ABD'de, Çevre Koruma Ajansı (EPA), THM ve HAA için 80 µg/L ve 60 µg/L limiti getirmiştir (USEPA, 1998). AB ülkelerinde sadece THM için 100 µg/L limiti içme suyu yönetmeliklerinde yerini almıştır (EECD, 1998). Öte yandan AB'ye üye olma noktasındaki ülkemizde, Şubat 2005'te yürürlüğe giren yönetmelikle THM limiti 150 µg/L olarak belirlenmiştir (ITASY, 2005).

Alüminyum sülfat ve demir klorür koagülanları doğal organik maddeleri (DOM) iki genel mekanizma ile giderebilmektedir. Birinci mekanizmada DOM, alüminyum ve demir hidroksit flokları üzerinde adsorbe edilir. İkinci mekanizmada ise çözünmeyen kompleksler oluşturularak, flokların su ortamından uzaklaştırılması sağlanır (USEPA, 1998, Amirtharaj, 1990). Genellikle, hümik ve fülvik asitler, çoğu pH şartlarında kuvvetli ligand görevi üstlenen demir ve alüminyum katyonik türleri ile kompleks oluştururlar. Daha sonra, adsorbsiyon işlemi vasıtasıyla bu kompleksler katı forma dönüştürülür ve ardından çökeltme işlemi ile bu katı formlar sudan uzaklaştırılır.

Zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi, teknik terminolojide DYÜ öncü bileşikler olarak adlandırılan çözünmüş organik karbon (ÇOK), UV₂₅₄ ve THM oluşum potansiyelinin (THMOP) verimli bir şekilde su kaynağından giderilmesini sağlar (Krasner ve Amy, 1995). Bu yeni yöntemin konvansiyonel koagülasyon prosesinden farkı suya yüksek dozajlarda koagülan ekleyerek yüksek miktarda hidroksit floklarının oluşumunu sağlamaktır. Yani başka bir deyişle, koagülasyon işleminde koagülan dozajında yapılan artışlara verilen addır. İçme suyu klorlama işleminden önce organik öncü bileşiklerin giderilmesi, DYÜ oluşum miktarını doğal olarak azaltmaktadır. Bu çalışmanın amacı, alüminyum sülfat ve demir klorür koagülanları kullanılarak Büyükçekmece su kaynağında DYÜ öncü bileşiklerini temsil eden ÇOK, UV₂₅₄ ve THMOP parametrelerinin artılabileme verimlerinin Jar Testi deneyleri ile belirlenmesidir.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada ele alınan su kaynağı Büyükçekmece deltasında yer alan Büyükçekmece Gölü'dür. Tablo 1'de bu çalışmada kullanılan su numunesine ait kalite parametreleri yer almaktadır. Jar Testi deneyleri sırasında ham su direkt gölden temin edilmiş ve herhangi bir ön arıtma işlemine tabi tutulmamıştır. Ham su numunesi toplandıktan sonra aynı gün içerisinde laboratuvara ulaştırılmış ve oluşması muhtemel biyolojik aktiviteleri engellemek amacıyla karanlıkta ve soğutucuda +4°C'de muhafaza edilmiştir. Jar Testi deneyleri Bird&Phipps marka 6 pedallı Jar Testi aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Jar testlerinde kullanılan beherler 1 litre kapasitelidir. Koagülasyon sırasında beherlere 20 ile 160 mg/L arasında 20 mg/L'lik artışlarda alüminyum sülfat (Al₂(SO₄)₃) ve demir klorür (FeCl₃) eklenmiştir. Jar Testinin karıştırma şartları 2 dakika boyunca 150 rpm'de hızlı karıştırma ve 30 dakika boyunca 30 rpm'de yavaş karıştırma koşullarından oluşmaktadır. Koagülasyondan işleminin ardından beherlerde bulunan su numuneleri 60 dakika boyunca çökeltme işlemine tabi tutulmuş ve ardından üst faz 0.45 µm membran filtreden süzülerek ÇOK UV₂₅₄ ve THMOP çalışmalarını gerçekleştirmek üzere kullanılmıştır.

ÇOK ölçümleri, Standart Metot'larda belirtilen 3510 B nolu Yanma Infrared metoduna göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). ÇOK analizleri otomatik bir numune alıcı ile donatılmış Shimadzu TOC-5000 cihazı ile yapılmıştır. Numuneler platinyum oksit katalizörü ile kaplı bir ısıtılmış reaksiyon çemberine enjekte edilmiştir. Ardından numunedeki tüm organik karbon CO₂ gazına dönüştürülmüş ve bu inorganik gaz nondispersif infrared analizörü ile ölçülmüş ve ppm olarak kaydedilmiştir.

UV₂₅₄ absorbans ölçümleri 254 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu 1601 marka bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek safsızlıklar 0.45 µm membran filtreden süzme işlemi sayesinde elimine edilmiştir. Cihaz ultra saf su kullanılarak sıfırlanmış ve ardından ölçüm hücresi 2 kez numune ile yıkanmış ve daha sonra numune ile ağzına kadar içinde hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur. Bu işlemin ardından 254 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

THMOP testi Standart Metotlarda tanımlanan 5710 B nolu ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Bu testin amacı, su kaynağının oluşturabileceği maksimum THM miktarını belirlemektir. Bu kapsamda, su numunelerine 2.5 ml fosfat tampon çözeltisi eklenerek pH'ları 7'ye ayarlanmıştır. Bu işlemin ardından numuneye eklenecek klor miktarı 4 saatlik bir test sonucu belirlenmiş ve ardından hesaplanan klor miktarı numuneye eklenerek, bu numuneler +25 °C'de 7 gün inkubasyona bırakılmıştır. Klorlama reaksiyonları 125 ml'lik teflon kapaklı viallerde gerçekleştirilmiştir. 7 günlük periyodun sonunda numunelerdeki bakiye klor miktarı ölçülerek, numuneler THM ölçümü yapılmak üzere buzdolabına konmuştur.

THM ölçümleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Hewlett Packard marka gaz kromatograf cihazında EPA 551 yöntemine göre gerçekleştirilmiştir (USEPA, 1990). Su fazındaki THM bileşikleri pentan solventi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve ardından 2 ml'lik viallere aktarılmıştır. Bu vialer cihazın oto analizör kısmına yerleştirilmiş ve ar-

dından gaz kromatografa enjekte edilmesi için cihaz kumanda edilmiştir. Kumanda işlemi Chemstation yazılım programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm süresi toplam 38 dakika olarak kaydedilmiştir. Cihazda detektör olarak mikro elektron yakalayıcı detektör kullanılmış ve numuneler kapiler kolonda (DB-5, 30m*0.32mm I.D.*0.30µm) helyum gazı ile taşınmıştır. Bu metodun minimum tayin limiti 0.1 µg/L'dir.

Tablo 1. Büyükçekmece Gölü ham su kalite parametreleri

Parametre	Birim	Değer
Sıcaklık	°C	14.5
pH	-	8.0
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	130
Bulanıklık	NTU	2.3
ÇOK	mg/L	4.22
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.131
SUVA	L/mg*m	3.10
THMOP	µg/L	255

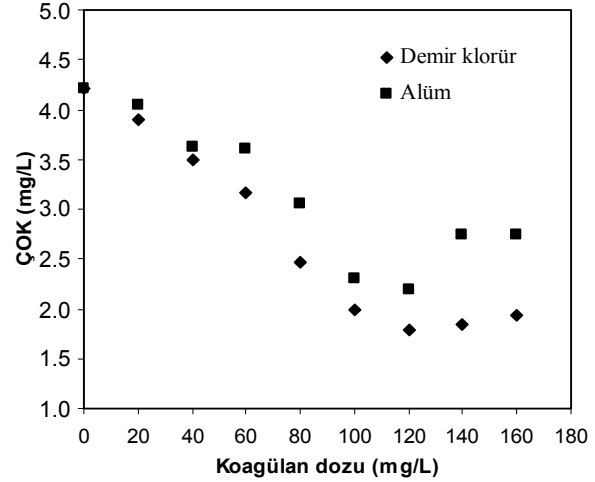
Deneyel çalışma sonuçları

Koagülan dozajının ÇOK giderimi üzerindeki etkisi

Büyükçekmece su kaynağında yapılan Jar Testi deneyleri sonucu elde edilen veriler alümin ve demir klorür koagülanlarının organik öncü bileşikleri arıtabilme verimi açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 1'de 20-160 mg/L koagülan dozaj aralığında, demir klorür ve alümin ÇOK giderme performansı gösterilmektedir. Aynı koagülan dozajlarında, demir klorürün alüminden daha fazla ÇOK giderdiği belirlenmiştir (Şekil 1). Demir klorürün maksimum ÇOK giderme yüzdesi 120 mg/L dozajda % 58 olurken, alümin 120 mg/L dozajda % 48 ÇOK giderebilmiştir. Bu sonuçlar, koagülasyonla giderilebilen DOM fraksiyonlarının demir klorürle alümine nazaran daha etkin bir şekilde giderildiğini göstermiştir. Diğer yandan, literatürde bu fraksiyonların alüminyum hidroksit floklarından ziyade, demir hidroksit floklarına daha fazla ilgi gösterdiği belirtilmiş ve bu iki koagülan arasındaki ÇOK giderme veriminin hidroksit floklarının adsorplama kapasitelerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Fakat bu çalışmada literatürde belirtilen-

lerin tersine, Büyükçekmece suyunda alüminyum hidroksit floklarının demir hidroksit floklarından % 16 daha fazla miktarda ÇOK adsorpladığı tespit edilmiştir. Diğer yandan, demir klorür koagülanı alüme nazaran daha fazla alkalinite tükettiğinden ve dolayısıyla daha fazla miktarda hidroksit floğu oluşturduğundan dolayı, demir klorürle yapılan koagülasyon çalışması alümden daha fazla miktarda ÇOK giderimine sebep olmuştur. Crozes ve arkadaşları demir hidroksit flokları üzerinde, alüminyum hidroksit floklarına nazaran daha fazla aktif uç bulunduğunu ve demir hidroksit floklarının alüminyum hidroksit floklarına göre ortalama 2 kat daha fazla pozitif yük taşıdığını göstermişlerdir (Crozes vd., 1995, Krasner ve Amy, 1995). 1 mg demir klorür 0.55 mg/L CaCO₃ alkalinite tüketirken, 1 mg alüm 0.45 mg/L CaCO₃ alkalinite tüketmektedir (Ebeling vd, 2003). Crozes ve arkadaşları aynı dozajlarda demir klorürün suda alümden 2 kat daha fazla miktarda hidroksit oluşturduğunu belirtmişlerdir (Crozes vd., 1995). Sonuç olarak, aynı koagülan dozajlarında, elde edilen pH değeri demir klorür için daha düşüktür. Literatürde de belirtildiği gibi, düşük pH değerleri humik maddelerin protonlaşmasını ve koagülan türlerinin pozitif yüklerini artırmaktadır (Edwards ve Benjamin, 1997). Bu iki olayda suyun koagülan ihtiyacını azaltmakta ve organik yapıların koagülan hidroksitleri üzerinde adsorpsiyonunu sağlamaktadır. Öte yandan, demir klorür çözeltisi içindeki yüksek miktardaki aktif metal konsantrasyonu ve yüksek moleküler ağırlığa sahip demirden dolayı, aynı koagülan dozajlarında, demir klorür alüme göre suda daha fazla hidroksit floğu oluşturmaktadır (Bottero, 1989). Sonuç olarak, demir klorür koagülanının Büyükçekmece suyunda zenginleştirilmiş koagülasyon uygulaması için en uygun koagülan olduğu deneysel verilerle belirlenmiştir. Demir klorür, düşük miktarda çamur oluşumu, düşük pH değerlerine kolay inebilme kabiliyeti ve yüksek miktarda DOM giderebilme özelliğinden dolayı su arıtımında büyük avantajlar sağlamaktadır. Zenginleştirilmiş koagülasyon uygulamasının öncelikli hedefi yeteri miktarda ÇOK giderimi yaparak, oksidasyon ve dezenfeksiyon işlemlerinde gerekli klor miktarının kullanılabilmesine olanak sağlamak ve içme su-

yu şebekesinde oluşacak THM miktarlarını minimize etmektir.



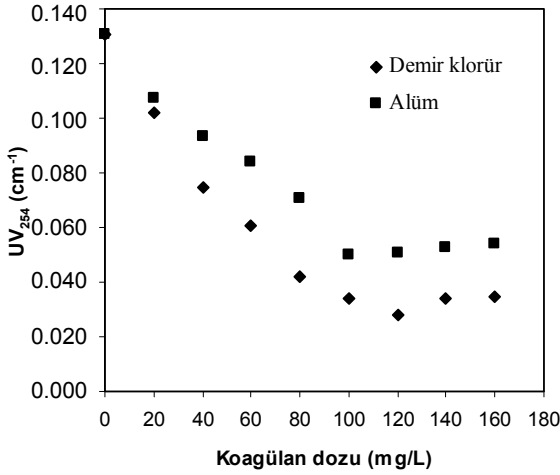
Şekil 1. Demir klorür ve alüminyum sülfat ile ÇOK giderimi

Koagülan dozajının UV₂₅₄ giderimi üzerindeki etkisi

UV₂₅₄ absorbans değeri suyun aromatik içeriğini tanımlanmasında kullanılan bir parametredir. Şekil 2 farklı dozajlardaki demir klorür ve alüm koagülasyonunda elde edilen UV₂₅₄ seviyelerini göstermektedir. Demir klorür 120 mg/L dozaj ile UV₂₅₄ seviyesini 0.028 cm⁻¹'e düşürürken, 100 mg/L'lik alüm koagülasyonu aromatik maddelerin UV₂₅₄ absorbans miktarını 0.050cm⁻¹'ye indirmiştir. Jar Testi çalışmalarında elde edilen maksimum UV₂₅₄ arıtma verimi 120 mg/L demir klorür ve 100 mg/L alüm için sırasıyla %79 ve %62'dir. ÇOK giderimine benzer olarak, UV₂₅₄ gideriminin aynı koagülan dozlarında, demir klorür ile alüme göre daha fazla giderildiği tespit edilmiştir (Şekil 2). Bu çalışmada UV₂₅₄ oluşturan yapılar ÇOK'u oluşturan yapılara göre daha fazla miktarda giderilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'te sırasıyla demir klorür ve alüm koagülasyonu ile elde edilen ÇOK ve UV₂₅₄ arıtma verimleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 3 ve Şekil 4'te görüldüğü gibi, UV₂₅₄'ün giderim miktarı ÇOK'un giderim miktarından daha fazladır. Bu sonuçlar aromatik maddelerin koagülasyon prosesinde diğer DOM fraksiyonlarına nazaran daha etkin şekilde giderildiğini

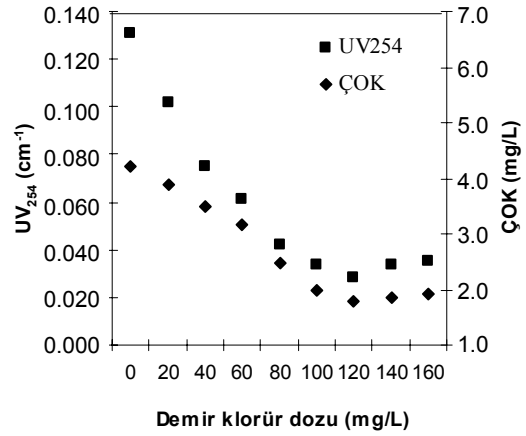
göstermektedir (Edwards ve Benjamin, 1997, Crosby, 1983). Aromatik maddeler THM oluşumunu artıran organik yapılar olduğu için, içme suyu arıtma tesisinde etkin bir şekilde giderilmeleri gerekmektedir.



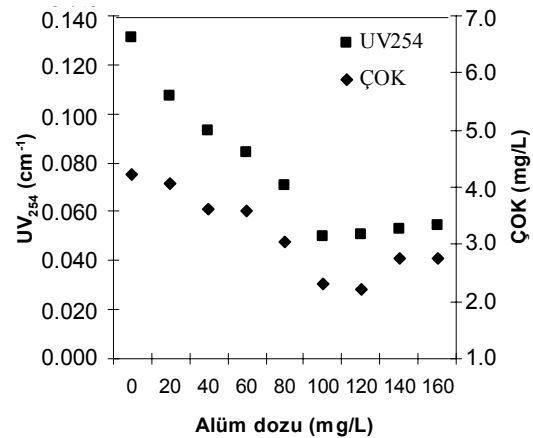
Şekil 2. Demir klorür ve alüminyum sülfat ile UV₂₅₄ giderimi

Koagülan dozajının THMOP giderimi üzerindeki etkisi

THMOP testi zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi ile giderimi yapılan DYÜ öncü bileşiklerinin arıtma veriminin belirlenmesine kullanılan bir parametredir. Şekil 5'te zenginleştirilmiş koagülasyon uygulaması ile elde edilen THMOP arıtma verimleri gösterilmektedir. THMOP miktarındaki azalma THM öncü bileşiklerinin gideriminin bir göstergesidir. Demir klorür ve alüm koagülasyonunun bir fonksiyonu olarak, THMOP miktarındaki azalma eğilimi, ÇOK için elde edilen arıtma verimi ile benzerlik göstermektedir. Şekil 5 demir klorür ve alüm koagülanları ile elde edilen THMOP miktarındaki azalma eğrisini göstermektedir. Jar Testi sonuçları THMOP gideriminde demir klorürün alümden daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışmada elde edilen maksimum THMOP giderimi 120 mg/L'lik demir klorür için % 71 ve 120 mg/L'lik alüm için % 50'dir. Bu sonuçlar, zenginleştirilmiş koagülasyon metodunun Büyükçekmece göl suyundan THMOP arıtımında çok etkin bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3. Demir klorür koagülasyonunda ÇOK ve UV₂₅₄ giderim performansının karşılaştırılması

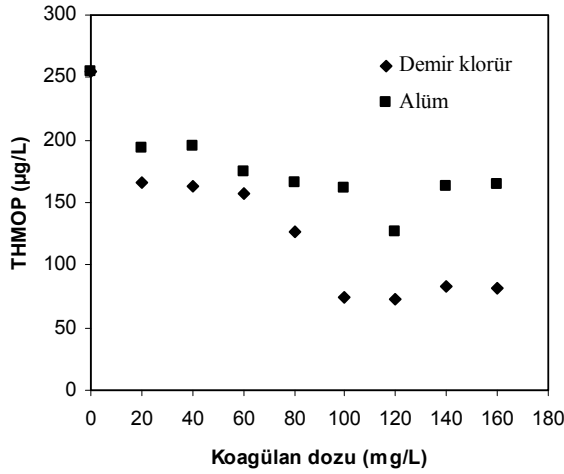


Şekil 4. Alüminyum sülfat koagülasyonunda ÇOK ve UV₂₅₄ giderim performansının karşılaştırılması

Diğer yandan, demir klorür ve alüm ile yapılan Jar Testi deneylerinde, THMOP arıtma veriminin ÇOK arıtma veriminden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, yüksek miktarda THMOP arıtma verimi direkt olarak ÇOK arıtma verimi ile ilgilidir. THMOP'nin demir klorür ile alüme göre daha fazla miktarda giderilmesinin en temel nedeni, DOM fraksiyonlarının alüminyum hidroksit komplekslerine nazaran, demir hidroksit komplekslerine daha fazla miktarda ilgi göstermesinden kaynaklanmaktadır (Bottero, 1989).

Sonuçlar

Bu çalışmada, İstanbul'un önemli içme suyu kaynaklarından biri olan Büyükçekmece suyunda



Şekil 5. Demir klorür ve alüminyum sülfat ile THMOP giderimi

bir seri Jar Testi deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde zenginleştirilmiş kagülasyon metodu kullanılarak, ham sudan DYÜ öncü bileşiklerini temsil eden ÇOK, UV₂₅₄ ve THMOP parametrelerinin arıtılabilirliği araştırılmıştır. Koagulan olarak demir klorür ve alüminyum sülfat kullanılmıştır. Zenginleştirilmiş koagülasyon arıtma tekniğinin amacı sudaki ÇOK miktarını azaltarak, içme suyu şebekesindeki THM konsantrasyonu kontrol etmek ve azaltmaktır. Jar Testi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi ile Büyükçekmece göl suyundan etkin bir şekilde DYÜ öncü bileşiklerinin giderildiğini göstermiştir. Deneysel çalışma sonuçları, aynı koagulan dozlarında, demir klorürün alüminyum sülfata göre daha fazla miktarda ÇOK, UV₂₅₄ ve THMOP giderdiğini işaret etmiştir. 120 mg/L demir klorür ile ÇOK, UV₂₅₄ ve THMOP giderimi sırasıyla % 58, 79 ve 71 civarında olurken, 120 mg/L alüm koagulanı ÇOK, UV₂₅₄ ve THMOP'yi sırasıyla % 48, 62 ve 50 oranında gidermiştir. Bu çalışmada UV₂₅₄ ve THMOP genelde ÇOK'dan daha yüksek miktarda giderilmiştir.

Semboller

DOM	:Doğal organik madde
THM	:Trihalometan
HAA	:Haloasetik asit
DYÜ	:Dezenfeksiyon yan ürünleri
ÇOK	:Çözünmüş organik karbon

UV ₂₅₄	:Ultraviyole absorbans
THMOP	:THM oluşum potansiyeli
ABD	:Amerika Birleşik Devletleri
AB	:Avrupa Birliği
EPA	:ABD Çevre Koruma Ajansı

Kaynaklar

- Amirtharaj, A., (1990). Coagulation processes. Destabilization, mixing, and flocculation, In: *AWWA, Water Quality & Treatment* 6th ed., Pontious, F.W. (ed.), McGraw-Hill, New York.
- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Bottero, J.Y., (1989). Aluminum and iron (III) chemistry, *Advances In Chemical Series*, 219-425.
- Crosby, S.A., (1983). Surface areas and porosities of Fe (III) and Fe (II) derived oxyhydroxides, *Environmental Science and Technology*, 17, 12, 709.
- Crozes, G., White, P., ve Marshall, M., (1995). Enhanced coagulation: it's effect on NOM removal and chemical costs. *Journal of American Water Works Association*, **87**, 78-89.
- Ebeling, J.M., Philip, L.S., Sarah, R.O., ve Steven, T.S., (2003). Evaluation of chemical coagulation/flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquatic Engineering*, **29**, 23-42.
- Edwards, M. ve Benjamin, M.M., (1997). Predicting DOC removal during enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **89**, 78- 95.
- EECD (European Economic Community Directive), (1997). Amended proposal for a council directive concerning the quality of water intended for human consumption-common position, In: *Proceedings of the Council of the European Union*, Directive 80/778/EEC, Com (97) 228 final 95/0010 SYN, Brussels.
- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği (İTASY), (2005). *T.C. Sağlık Bakanlığı*, Resmi Gazete, No: 25730, Ankara.
- Krasner, S.W., ve Amy, G., (1995). Jar-test evaluations of enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **87**, 93-107.
- Rook, J., (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural water, *Journal of American Water Works Association*, **23**, 234-240.
- USEPA, (1990). Determination of chlorination disinfection by-products and chlorinated solvents in

- drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection, *Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development*, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- USEPA, (1998). National primary drinking water regulations: *Disinfectants and Disinfection By-products*: Final Rule, 40 CFR part 9. 141 and 142.
- Vrijenhoek, E.M., Childress, A.M., Elimelech, M., Tanaka, T.S., ve Beuhler, M.D., (1998). Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **90**, 139-150.

Biyolojik aşırı fosfor gideren aerobik granüler biyokütlenin mikrobiyolojik özellikleri

Ebru DÜLEKGÜRGEN*, Nazik ARTAN

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

Özet

Tam-ölçekli konvansiyonel bir biyolojik arıtma tesisinden alınan floküler biyokütle ile başlatılan laboratuvar-ölçekli ardışık kesikli reaktörde, anaerobik/aerobik işletme ve fosfor ile besleme sonucu biyolojik aşırı fosfor giderimi (BAFG) elde edilmiştir. Çökeltme süresinin kısaltılması (15 dak), ilk hacmin düşürülmesi (V_0 1.8 L), hacimsel karbon yüklemesinin yükseltilmesi (1.41 kg KOI/m³.gün) ve havalandırma kaynaklı kesme kuvvetinin artırılması (0.19 cm/s) ile, fosfor depolayan organizmalar (PAO) gibi yavaş-büyüyen organizmaların varlığı ile iyileşeceği öngörülen aerobik granülasyon süreci desteklenmiştir. Üstün çökeltme özelliklerine (ÇHI < 40-50 mL/g) sahip aerobik granüler BAFG biyokütlesi ile kararlı halde %92 karbon, %99 fosfor ve %78 azot giderimi elde edilmiştir. Sistemin biyokimyasal performansının izlenmesine paralel olarak, aerobik granüler BAFG biyokütlesinin mikrobiyolojik değerlendirmesi için morfolojik ve ekofizyolojik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Hücre-içi poli-P (poli-fosfor) ve PHB (poli-hidroksi-bütirat) depolarının görsel tespiti için uygulanan Neisser ve Sudan Black B boyamaları sonucu, biyokütlenin morfolojik ve ekofizyolojik açılardan çeşitlilik gösterdiği saptanmıştır. Sistemde baskın tür, tanımlanmış morfolojileri ve ekofizyolojileri ile çubuksu PAO'lardır. Bunların yanı sıra, morfolojik olarak glikojen depolayan organizmalara (GAO) benzeyen ancak ekofizyolojik özellikler açısından GAO-fenotipine uymayan tetrad/sarcina-benzeri hücreler (TFO) belirlenmiştir. Ayrıca, diplo-kokkoidlere, yoğun kokoid topluluklara, az miktarda filamentlere ve çeşitli protozalara rastlanmıştır. Mikroskopik gözlemler niteliksel olmakla birlikte, sistemin biyokimyasal dönüşüm süreçleri bağlamındaki niceliksel performansı ile örtüşmektedir. Burada mikrobiyolojik özellikleri özetlenen aerobik granüler BAFG biyokütlesinin, mühendislik uygulamaları bağlamındaki üstün özellikleri nedeniyle, bu uygulamanın biyolojik atıksu arıtımında yeni ve gelecek vaadeden bir seçenek olacağı öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Biyolojik aşırı fosfor giderimi, aerobik granüler biyokütle, morfoloji, ekofizyoloji.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ebru DÜLEKGÜRGEN. edulekgurgen@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı kapsamında tamamlanmış olan "Hydraulic- and/or metabolic-selection pressures influenced aerobic granulation and its application in Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR)" başlıklı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.09.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 19.10.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Microbiological features of aerobic granular EBPR biomass

Extended abstract

A lab-scale sequencing batch reactor (SBR) was inoculated with a floccular biomass obtained from a conventional full-scale biological wastewater treatment plant. Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) was obtained through application of a sequential anaerobic/aerobic operational mode together with the metabolic selection strategies of anaerobic feeding (with acetate as sole C-source) and supply of phosphate. The first strategy was applied to maintain absolute elimination of the feast period, where direct and fast growth on acetate was possible together with simultaneous C-storage; the former promoting growth and dominance of fast-growers having a negative impact on aerobic granulation. The merit of the anaerobic-feeding strategy was the possibility of directing the entire flux of externally available C-source to anaerobic C-storage mechanism, thus selecting the micro-organisms with the metabolic capability of taking up the acetate under anaerobic conditions, converting it to intracellular C-storage products (i.e., PHB: poly-hydroxybutyrate), and then growing slowly on these storage materials at the aerobic phase; the metabolic processes described for the PAO (Phosphate Accumulating Organisms) and GAO (Glycogen Accumulating Organisms) phenotypes. The second strategy was applied to promote dominance of the PAOs in the system.

Aerobic granulation process, suggested to be enhanced by the presence and dominance of slowly-growing microorganisms (like PAOs), was supported via lowering operationally determined settling time and initial reactor volume (T_S decreased from 30 to 15 min and V_0 decreased from 2.9 to 1.8 L), increasing volumetric COD load (from 0.24 to 1.41 kg/m³.d), and slightly increasing the shear rate due to aeration ($v_{S,air}$ increased from 0.14 to 0.19 cm/s). Monitoring the long-term steady state system performance in terms of biochemical conversion processes indicated that it was possible to secure high carbon, nitrogen and phosphorus removal efficiencies (92% COD removal, 99% EBPR, 78% overall N-removal) with the aerobic granular biomass upholding superior settling properties (SVI < 40-50 mL/g).

Parallel to the evaluations with regard to biochemical system performance, morphological and eco-

physiological examinations via conventional microscopy and chemical staining techniques were also executed to determine the microbiological features of the aerobic granular EBPR biomass, and to help confirm and interpret system performance with respect to presence of different microbial groups. Application of Neisser's and Sudan Black B stains to the biomass samples for visualization of intracellular volutin poly-P (poly-phosphate) granules and lipophilic PHB inclusions, respectively, revealed a microbial community rich in terms of morphological and eco-physiological traits. The dominant phenotype in the system was the PAOs with their conventional rod-shaped morphology and typical EBPR-physiology of being strongly poly-P(-) and strongly PHB(+) at the end of anaerobic phase, whereas being mostly poly-P(+) and partly PHB(-) at the end of the aerobic-period. In addition to the PAOs, tetrad/sarcina-like cells resembling the GAOs in terms of morphological features were also of significance. However, phenotypic properties of these microorganisms were not in line with those of the GAO-phenotype. Thus, the tetrad/sarcina-like cells, which were PHB(-) both at the end of the anaerobic- and aerobic-phases, were named as "TFOs" (Tetrad Forming organisms), a term for morphological differentiation, rather than "GAOs", a term related with functional properties. The PAOs and the TFOs co-existed with some other morphotypes like diplococci-shaped cells, staphylococci-like clustered populations, and a few filaments with an abundance of 0-1 in accordance with subjective-scoring. Presence of some fixed protozoa like *Vorticella campanula* and *Carchesium* spp., typical for activated sludge systems, was also recorded. Despite the microscopic observations were qualitative, they correlated well with the quantitative biochemical performance data.

Finally and from an engineering stand-point, operational flexibility of the SBR configuration, superior settling properties of granular biomass thus possibility of working with smaller reaction volumes or with shorter reaction times, and possibility of decreasing aeration related costs due to presence of an anaerobic phase, together demarcate the Aerobic Granular EBPR Technology as a promising biological wastewater treatment alternative enabling to decrease capital and operational costs while securing desired removal efficiencies.

Keywords: Enhanced Biological Phosphorus Removal, aerobic granular biomass, morphology, eco-physiology.

Giriş

Gerçekleştirilen pek çok çalışma sayesinde Biyolojik Aşırı Fosfor Giderimi (BAFG)'nin mikrobiyolojik ve biyokimyasal temellerinin çoğu belirlenmiştir. Ancak BAFG'ı tanımlayan biyokimyasal dönüşüm süreçlerinin hücre-içi depo maddelerinin mikrobiyal çevrimlerine dayalı olması, değerlendirmeleri zorlaştırmaktadır. Bu karmaşık yapı, BAFG sistemlerinde bulunan farklı mikrobiyal topluluklar arasındaki ilişkilerin (örneğin karbon kaynağı ya da elektron alıcısı için yarışma) ve bu ilişkilerin BAFG performansı üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi konusunda da öne çıkmakta, dolayısıyla mikrobiyolojik ve biyokimyasal çalışmaların sürdürülmesini zorunlu kılmaktadır (Mino vd., 1998; Crocetti vd., 2000).

İleri moleküler teknikler, BAFG sistemlerindeki mikroorganizmaların filogenetik kimliklerinin kesin olarak belirlenmesini olanaklı kılmakta ve BAFG performansına katkıda bulunan mikroorganizmaların saptanmasına yardımcı olmaktadır. Örneğin, Crocetti ve arkadaşları (2000) tarafından gerçekleştirilen ve ileri moleküler tekniklerin uygulandığı çalışma ile fosfor-depolayan organizma (PAO) adayları olarak, filogenetik açıdan birbirine ve *Rhodocyclus spp.*'ye yakın üç bakteriyel grup, "*Candidatus Accumulibacter phosphatis*" filogenetik kimliği altında toplanmış ve bunlara yönelik geliştirilen oligonükleotid problemler sayesinde, BAFG sistemlerindeki bazı PAO adaylarının varlıklarının ve miktarlarının belirlenmesi olanaklı hale gelmiştir.

Ancak mikroorganizmaların fosfor ya da glikojen-depolayan organizmalar (sırasıyla PAO ve GAO) olarak sınıflandırılması, filogenetik kategorizasyondan çok fonksiyonel bir sınıflandırmadır. Bu bağlamda, fenotipik kimlik büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla, BAFG sistemlerinin doğru ve tam olarak değerlendirilebilmesi için mikrobiyal kimlik ve çeşitliliğin saptanması amacıyla ileri moleküler tekniklerin kullanılacağı çalışmaların yanısıra, morfolojik ve ekofizyolojik özelliklerin belirlenmesine yönelik konvansiyonel mikrobiyolojik çalışmalar ve sistem performansının saptanmasına yönelik

biyokimyasal çalışmalar eş zamanlı olarak yürütülmeli, elde edilen bulgular birbiriyle ilişkilendirilebilmelidir.

Yüksek arıtma performansının yanısıra, sistemdeki biyokütlenin çökeltme özelliğinin iyi olması, böylece biyokütlenin arıtılmış sudan kabul edilebilir bir süre içerisinde ayrılarak sistemden uzaklaştırılabilmesi, genel sistem performansı açısından son derece önemlidir. Çökeltme kapasitesi, mühendislik uygulamaları açısından biyokütlenin bekletildiği hacimleri ya da bekletme sürelerini belirlemede, başka bir deyişle arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme giderlerini doğrudan etkilemektedir. Bu bağlamda, üstün çökeltme özelliklerine sahip olan ve sistemde yoğun halde ve yüksek miktarda biyokütle tutulmasını sağlayarak yüksek kirletici yüklerinde çalışabilmeyi olanaklı kılan anaerobik granüler biyokütle ile arıtma, 1970'lerin sonlarından itibaren tüm dünyada pek çok tam ölçekli arıtma tesisinde uygulanmaktadır. (Tay vd., 2004). Son on yıl içerisinde de aerobik ya da anoksik/aerobik işletilen ve karbon ve/veya azot gideren laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörlerde (AKR) aerobik granüler çamur elde edilmiştir (Liu ve Tay, 2002; Liu vd., 2005). Ancak, biyolojik aşırı fosfor gideren AKR'lerde aerobik granüler çamur eldesi ile ilgili çalışmalar son derece sınırlı sayıdadır (Dulekgurgen vd., 2003; de Kreuk ve van Loosdrecht, 2004).

Bu bağlamda, aerobik granüler BAFG biyokütle sistemleri ile ilgili literatürdeki ilk çalışmalardan biri olan çalışmanın (Dulekgurgen vd., 2003) devamı niteliğinde gerçekleştirilen ve aerobik granüler BAFG biyokütlesinin mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesine yönelik yürütülen çalışmanın sonuçları bu makalede özetlenmiştir. Ardışık anaerobik/aerobik modda işletilen laboratuvar ölçekli AKR'de elde edilen ve PAO'larca zenginleştirilmiş aerobik granüler BAFG biyokütlesinin morfolojik ve ekofizyolojik özellikleri konvansiyonel mikroskopi ve kimyasal boyama teknikleriyle belirlenmiş ve bu sonuçlar sistemin biyokimyasal performansı ile ilişkilendirilmiştir.

Materyal ve yöntemler

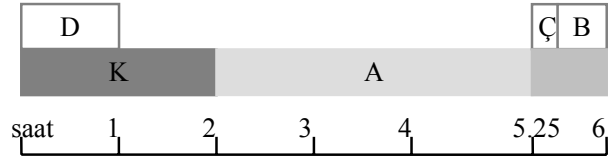
Reaktör işletimi

AKR-tipi laboratuvar ölçekli biyolojik reaktör, İstanbul-Ayazağa'da bulunan, karbon gideren, konvansiyonel havalandırmalı biyolojik bir atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan floklüler yapılı ve karışık kültür biyokütle ile çalıştırılmaya başlatılmıştır. İnokülasyon biyokütlesi, tekil karbon kaynağı olarak asetata ve göreceli olarak yüksek fosfor yüküne alıştırmış ve elde edilen karışık kültür biyokütle, yüksek fosfor yükü sayesinde PAO'larca zenginleştirilmiştir. Sistemde oluşmaya başlayan üstün çökme özellikli aerobik granüler biyokütlenin oluşumunu hızlandırmak ve artırmak amacıyla, çökme süresi (T_S) ve ilk hacim (V_0) düşürülmüş (sırasıyla 30'dan 15 dak.'ya ve 2.9'dan 1.8 L'ye), hacimsel karbon yüklemesi ($KOİ_{yük}$) ve havalandırma kaynaklı kesme kuvveti (V_{KHava}) artırılmıştır (sırasıyla 0.24'ten 1.41 kg $KOİ/m^3 \cdot g$ 'a ve 0.14'ten 0.19 cm/s'ye).

Reaktörün iç çapı 14 cm'dir ve bu çalışmada sunulan bulguların elde edildiği çalışma periyodunda, çalışma yüksekliği 26 cm (yükseklik/çap=1.9) ve çalışma hacmi (V_W) 4 L'dir. Reaktör, günde 6 saatlik 4 çevrim planı ile işletilmiştir. AKR'nin bir çevrimindeki ardışık fazlarının şematik gösterimi Şekil 1'de görülmektedir. Tüm mekanik teçhizat (peristaltik pompa, karıştırıcı, solenoid vana, hava kompresörü, vb.) mekanik ya da dijital zamanlayıcılarla kontrol edilmiş, çalışma boyunca pH 7 ± 0.5 değerinde sabit tutulmuştur.

Reaktörün ilk hacmi (V_0) 1.8 L, doldurma hacmi (V_F) 2.2 L, değişim oranı (V_F/V_T) %55, ve hidrolik bekletme süresi (HRT) 10.9 saattir. Reaktörden günlük olarak çamur atılması ile çamur yaşı (SRT) 11.4 gün'de, etkin çamur yaşı (SRT_e) 10 gün'de tutulmuştur. Sentetik atıksu, 642 mg $KOİ/L$ eşdeğeri sodyum asetat, 20 mg PO_4-P/L eşdeğeri KH_2PO_4 ve K_2HPO_4 ile 40 mg NH_4-N/L eşdeğeri NH_4Cl içecek şekilde hazırlanmış ve eser elementler çözeltisi ile (K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , vb.) desteklenmiştir. Sisteme uygulanan karbon:fosfor (C:P) oranı 32.1 mg $KOİ/mg PO_4-P$ 'dir.

Fazlar: ■ Anaerobik ■ Aerobik ■ Durgun



Şekil 1. AKR'nin çevrimsel işletim şeması: D; doldurma, K; mekanik karıştırma (anaerobik); A; havalandırma; Ç; çökme, B; boşaltma

Örnekleme ve ölçümler

AKR'nin BAFG performansını belirlemek amacıyla yapılan çevrim-içi deneyleri için, bir çevrim süresince reaktörden alınan tam karışım örnekleri, 1.2-1.6 μm ortalama gözenek çaplı konvansiyonel filtrelerden (Millipore AP40, cam elyaf filtre) süzöldükten sonra $KOİ$, NH_4-N , $Nox-N$ ($NO_2^-+NO_3^-$), PO_4-P ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütle ile ilişkili parametreler olan AKM, UAKM, ve χHI 'nin (çamur hacim indeksi; mL/g) belirlenmesi için havalandırma fazının sonunda tam karışımdan örnekleme gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, biyokütlenin toplam fosfor içeriği sülfirik asit-nitrik asit parçalamasını takiben kalay klorür yöntemi ile belirlenmiştir. $KOİ$ parametresi hariç, tüm parametrelerin ölçümü APHA'nın *Standard Methods* (APHA vd., 1998) protokollerine göre yapılmıştır. $KOİ$ ölçümleri ise kapalı reflüks, ISO 6060'a (International Organization for Standardization, 1986) protokolleri uyarınca gerçekleştirilmiştir.

Mikrobiyolojik analizler

Biyokütlenin makro-yapısı- Genel biyokütle dokusunun ve mikrobiyal topluluktaki morfolojik çeşitliliğin değerlendirilmesi amacıyla reaktörden alınan örnekler konvansiyonel ışık mikroskopisi ile incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan ve SPOT RX diagnostik kamera (CCD camera, ICD-803P, Ikegami, Japan) ile donatılı ve bilgisayar bağlantılı Olympus BX60 model ışık mikroskopu (Olympus Optical Co. Ltd., Japan) ile elde edilen görüntüler önce SPOT Advanced Software, daha sonra da Adobe Photoshop yazılımları ile işlenmiştir. Sistemde elde edilen aerobik granüler BAFG biyokütlesinin boyut dağı-

lim analizi, elde edilen mikrografların ImagePro Plus V4.0 (Media Cybernetics) görüntü analiz yazılım programı ile işlenmesi sonucu gerçekleştirilmiştir.

Poli-P ve PHB tespiti için Neisser ve Sudan Black B boyaması- Zenginleştirilmiş biyokütle, BAFG mekanizmasını karakterize eden fenotipik parametreler açısından incelenmiştir. Bu amaçla, çevrimin belirli noktalarından alınan biyokütle numunelerine poli-P ve PHB boyaması uygulanmıştır. Poli-P granüllerine tam spesifik olmamakla birlikte, hücre-içi metakromatik volütün fosfor granüllerinin boyanması için yaygın olarak kullanılan Neisser boyaması uygulanmıştır. Bu yöntemde, metilen mavisi ve kristal viyole çözeltileri pozitif-boyama, bismark brown çözeltileri ise negatif-boyama için kullanılmıştır. Lipofilik hücre-içi depo maddelerinin (örn. PHB) izlenmesi için ise örnekler önce Sudan Black B ile (pozitif boyama), ardından da Safranin O ile (negatif boyama) boyanmıştır (Jenkins vd., 1993).

Deneysel bulgular ve tartışma

Sistem performansı

Kararlı halde çalışan aerobik granüler biyokütlenin BAFG açısından davranışlarını karakterize etmek amacıyla gerçekleştirilen çevrim içi deneyleri sonucunda sistemin karbon ve fosfor giderim verimlerinin sırasıyla %92 ve %99 olduğu saptanmıştır. Sistemin çevrim içi KOİ ve PO₄-P profilleri tipik BAFG profilleridir ve PAO-fenotipini yansıtmaktadır (Şekil 2). Anaerobik karıştırma sonunda sıvı fazdaki PO₄-P değerinin 136 mg/L'ye kadar çıktığı ve bu devreyi izleyen aerobik fazın ilk 90 dakikasında salınan fosforun hemen hemen tamamının biyokütle tarafından depolandığı gözlenmiştir (Şekil 2). Biyokütlenin toplam fosfor içeriği 131 mg PO₄-P/g AKM olarak kaydedilmiştir (Tablo 1). Şekil 2'deki KOİ profilinden de görüldüğü gibi, 1 saatlik anaerobik besleme devresinin bitmesini takiben, sıvı fazdaki asetat anaerobik koşullar altında hızla tüketilmiş ve izleyen aerobik faz boyunca KOİ profili 20-30 mg/L civarında sabit kalmıştır. Sistemde saptanan nitrifikasyon ve denitrifikasyon verimleri sırasıyla %75 ve %100, toplam azot giderim verimi %78 olarak belirlenmiştir. Nitrifikasyon sonucu aerobik

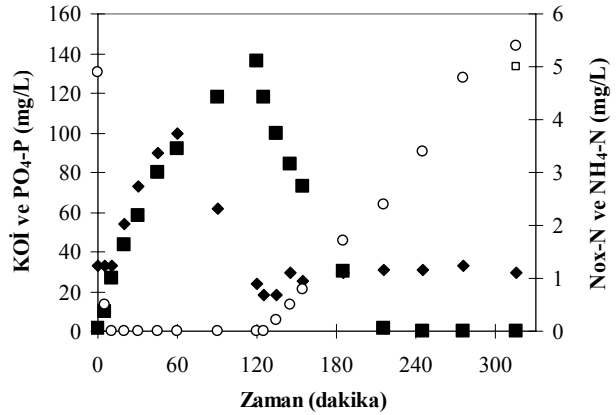
fazda üretilen Nox-N'nun tamamı, takibeden çevrimin ilk dakikalarında ve bir miktar asetatın da kullanımı sonucu denitrifikasyon ile tüketilmektedir. Bunlara ek olarak, 45 mL/g olarak belirlenen ÇHİ değeri, aerobik granüler BAFG biyokütlesinin üstün çökeltme özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Kararlı-hal aerobik granüler BAFG biyokütlesi çevrim-içi deney koşulları

Giriş Atıksuyu ^a	İşletim	Biyokütle
KOİ(mg/L)	642 V ₀ (L)	1.8 AKM(mg/L)
TP(mg/L)	20 V _F (L)	2.2 UAKM(mg/L)
NH ₄ (mg/L)	40 V ₀ /V _F	0.82 UAKM/AKM
	SRT(g)	11.4 ÇHİ(mL/g)
	Ts(d)	15 P içeriği ^b
		45
		113

^aÖlçülen: 544 mg KOİ/L, 20.8 mg PO₄-P/L, 40 mg NH₄-N/L.

^bBiyokütlenin toplam fosfor içeriği; mg PO₄-P/g AKM.



Şekil 2. Kararlı-hal aerobik granüler BAFG biyokütlesi çevrim-içi profilleri: PO₄-P (■), KOİ (◆), NH₄-N (□), ve Nox-N (○)

Biyokütlenin genel yapısı

15 dakika sonunda çökelen biyokütlenin, çökelmiş çamur yatağının büyük bir kısmına karşılık gelen ve gözle ayırt edilebilir büyüklükteki biyokütle agregaların yer aldığı yoğun alt tabaka ile çökeltme özelliği iyi olan floküler biyokütleden meydana gelen ince üst tabaka olmak üzere iki tabakadan oluştuğu gözlenmiştir. Literatürde, 400-500 mm'den büyük floklar "iri flok" olarak (Jenkins vd., 1993; Liss vd. 2002), 1-3.3 mm çaplı biyokütle agregaları ise

“granül” olarak tanımlanmaktadır (Beun vd., 1999). Aerobik sistemlerde yürütülen bazı çalışmalarda çapı 4.5-7 mm’ye kadar varan granüller rapor edilmektedir (Morgenroth vd., 1997; Etterer ve Wilderer, 2001). Bu çalışmada elde edilen ve mevcut biyokütlenin çoğunu oluşturan aerobik granüllerin ortalama çapı ise 2.5-3 mm olarak saptanmıştır.

Elde edilen granüller, çıplak gözle ayırt edilebilir, koyu renkli, yoğun, küresel ya da oval şekilli parçacıklardır. Daha küçük ve az yoğunlukta olan ve floklarla çevrelenmiş amorf şekilli agregalara da rastlanmıştır. Bu agregaların, 2.5-3 mm ortalama çaplı olgun granülleri oluşturan peletler ya da genç granül adayları olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda, aerobik granülasyonun dinamik bir süreç olduğu, granüllerin belirli bir fiziksel büyüme döngüsü izlediği, başlangıçta küçük olan granüllerin zamanla çaplarının büyüdüğü ve belirli bir değere (örn. 5-8 mm) ulaştıktan sonra iri granüllerin küçük granüllere parçalandıkları ve granül çapının yeniden artmaya başladığı saptanmıştır.

Granüllere ve floklara ek olarak aktif çamur sistemlerinde sıkça görülen tipik ökaryalara da rastlanmıştır. Granüllerin dış tabakalarında, *Vorticella campanula* ve *Carhesium spp.* gibi sabit protozoalar mevcuttur. Düşük miktardaki rotiferlerin yanısıra, yine az miktarda filamentli bakterilere rastlanmıştır. Filamentli bakterilerin subjektif puanlanma yöntemi (Jenkins vd., 1993) ile belirlenen miktarları 0-1 aralığındadır.

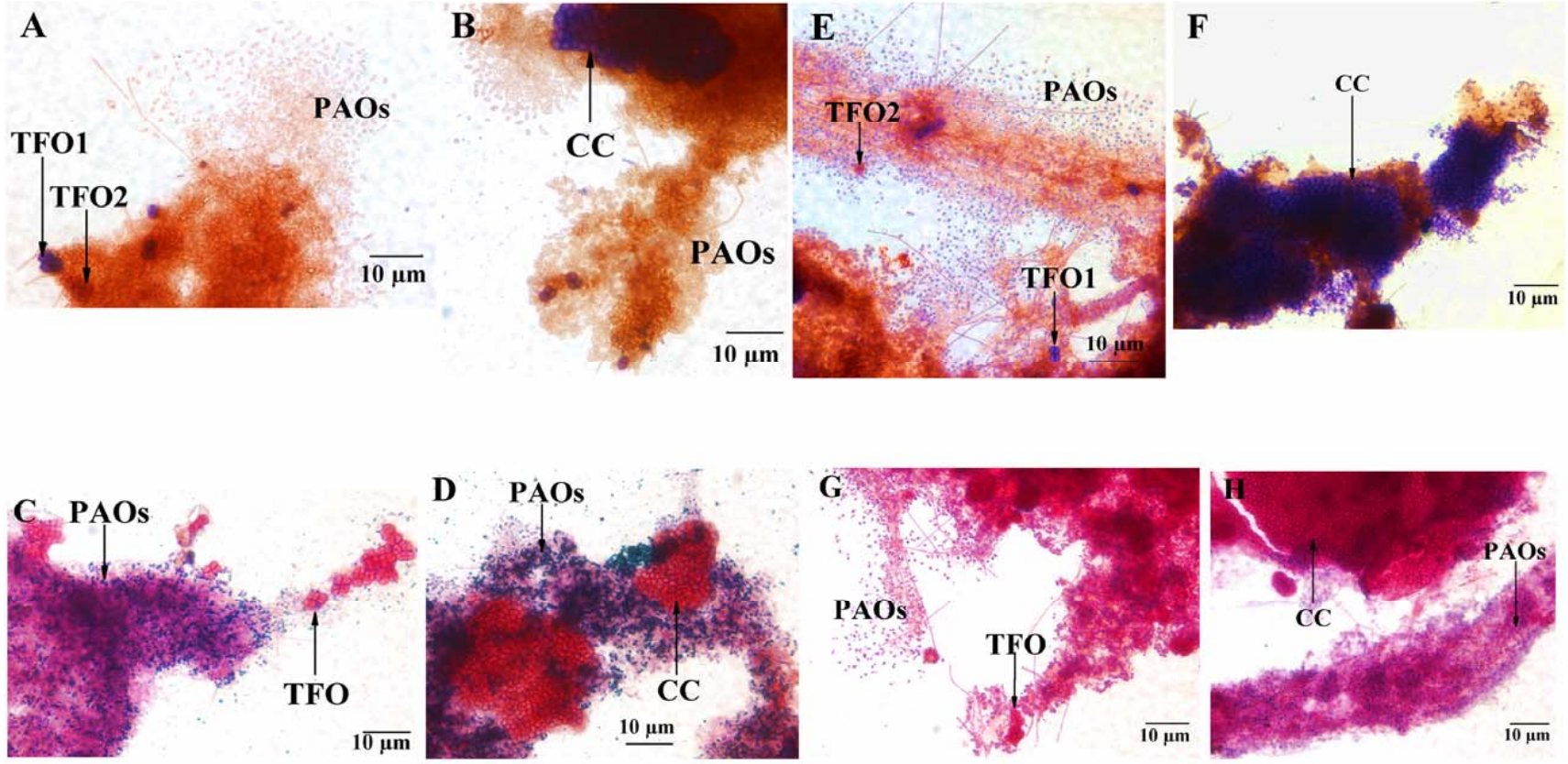
Morfolojik ve fenotipik çeşitlilik

Poli-P tesbiti için yapılan Neisser ve PHB’lerin gözlenmesi için uygulanan Sudan Black B boyamalarının sonuçları Şekil 3’te verilmiştir. Asetata alışmış olan ve uzun süredir tam-BAFG verimi sergileyen aerobik granüler biyokütle, morfolojik olarak oldukça zengin bir görünüm sergilemektedir. Literatürdeki bazı güncel çalışmalarda da PAO’larca zenginleştirilmiş BAFG biyokütlelerinde, konvansiyonel çubuksu ve kokoid PAO’ların yanısıra, özellikle dikkat çekici miktarda tetrad-benzeri bakterilerin gözleendiği belirtilmektedir (Liu, 1995; Mino vd., 1998; Bond vd., 1999; Crocetti vd., 2000;

Griffiths vd., 2002). Bu çalışmaların pek çoğunda tetrad-benzeri bakterilerin PAO’larla yarışan GAO’lar olduğu savunulmaktadır.

Şekil 3’te de görüldüğü gibi, bu çalışmada temel olarak 5 morfortip saptanmıştır. İncelenen örneklerde baskın morfortip, 1-2 µm çaplı çubuksu hücrelerdir. Bunların yanında az sayıda ve 20-40 µm uzunluğunda bazı düz filamentlere de rastlanmıştır. Tetra- ya da sarsina-benzeri hücrelerin/hücre topluluklarının varlığı da oldukça dikkat çekicidir. Sözkonusu tetradların ortalama çapları 3.5-4 µm olup; benzer hücreler için literatürde verilen ölçülere uymaktadır (Brock vd., 1994). Bir başka ilginç morfolojik grup ise yoğun ve oldukça büyük kokoid-topluluklardır. Bu topluluklar stafilokok morfolojisini andırmakta ve esasen 1.3-1.8 µm çaplı tekil kokların biraraya gelmesiyle oluşmaktadır (Şekil 3). Kokoid toplulukların oldukça yoğun olmaları nedeniyle bunların tekil kok hücre toplulukları mı, yoksa tetra/sarsina-benzeri hücre agregaları mı oldukları net olarak anlaşılmamaktadır. Buna rağmen, sözkonusu yoğun hücre topluluklarının poli-P ve PHB boyamalarına verdikleri reaksiyonlar genel olarak tetradlarinkine benzer olduğundan (bazı tetradlar hariç), bu hücrelerin ekofizyolojik değerlendirilmelerinde belirsizlik yaşanmamıştır. Yukarıda sayılan morfolojik hücre tiplerine ek olarak bazı ender durumlarda diplo-kok hücrelere de rastlanmıştır.

Şekil 3; panel A ve B’de gözlenen çubuksu hücrelerin tümü anaerobik devre sonunda poli-P negatif [P(-)] reaksiyon vermişlerdir. Bunun anlamı, BAFG sistemlerinde baskın olan PAO-fenotipinden bekleneceği üzere anaerobik devre sonunda hücre-içi poli-P depolarının tükenmiş olmasıdır. Aynı örnekleme zamanında alınan ve PHB-boyası ile boyanan örneklerdeki çubuksu hücreler de tamamen pozitif bir cevap [PHB(+)] verdiğiinden hücre-içi PHB depolarının dolu olduğu yargısına varmak mümkündür (Şekil 3; panel C ve D). Takip eden aerobik devre sonunda alınan örneklerdeki çubuksu-hücreler tamamen olmasa da çoğunlukla Neisser(+)'dir ve bu da poli-P depolarının maksimum kapasitenin



Şekil 3. Aerobik granüler BAFG-biyokütlesinin mikrobiyolojik özellikleri: Panel [A] - [D]: Anaerobik devre sonu örnekleme. Panel [E] - [H]: Aerobik devre sonu örnekleme. Panel [A], [B], [E], ve [F]'deki numuneler poli-P granüllerinin belirlenmesi için Neisser boyası ile boyanmıştır (koyu lacivert-mor hücreler poli-P[+] ve kahverengi hücreler poli-P[-]). Panel [C], [D], [G], ve [H]'deki numuneler hücre-içi lipofilik PHB depolarının saptanabilmesi için Sudan Black B ile boyanmıştır (mavi-siyah hücreler PHB[+] ve pembe hücreler PHB[-]). Sonuçlar ve yorumları Tablo 2'de özetlenmiştir.

altında bir dolulukta olduğunu göstermektedir (Şekil 3; panel E). Buna bağlı olarak bu hücrelerin aerobik devre süresince PHB depolarının tamamını da kullanmadıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3; panel G ve H). Bu çubuksuların gerek morfolojileri gerekse poli-P ve PHB boyamalarına verdikleri yanıtlar, literatürde PAO-fenotipi için önerilen özelliklerle örtüşmektedir (Mino vd., 1998; Bond vd., 1999; Mino, 2000; Levantesi vd., 2002). Sistemde %99'luk fosfor ve %92'lik karbon gideriminin sağlanmasına karşılık, çubuksu-PAO'larının hücre-içi poli-P depolarının kısmen dolu olması ve bu hücrelerin PHB havuzlarını tamamen kullanamamış olmaları, sistemin bu devrede fosfor kısıtlı olarak işletilmesine bağlanmıştır (KOİ:P oranı 32:1). Şekil 3'te mikrografları görülen boyama sonuçları Tablo 2'de özetlenmiştir. Sonuçların sunumunda, hücre-içi depoların göreceli miktarlarına işaret etmek üzere kesinlikle pozitif yanıtlar için (+++), ortalama yanıtlar için (++-), zayıf yanıtlar için (--+) ve kesinlikle negatif yanıtlar için (--) gibi basit bir derecelendirme sistemi kullanılmıştır (Tablo 2).

Gözlemlenen tetra/sarsina-benzeri hücrelerin şekilleri, literatürde tanımlanan/önerilen GAO-morfolojisini andırmaktadır. Çoğu tetrad, hem anaerobik hem de aerobik devre sonunda alınan numunelerde Neisser(+) çıkmıştır (Şekil 3; panel A, B, ve E). Ancak bu bulguların, sözkonusu hücrelerin BAFG ile ilgili olarak poli-P depolama yetenekleri olduğunun kanıtı olarak algılanmaması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni, bu tetradların hücre içlerinde değil, sadece hücre duvarlarında Neisser(+) reaksiyon vermiş olmalarıdır. Sitoplazma yerine hücre duvarında Neisser(+) reaksiyon veren ve bazı çalışmalarda "GAO" olarak tanımlanan tetrad yapıda hücrelerin varlığı literatürde de rapor edilmiştir (Liu, 1995; Liu vd., 1996; Mino vd., 1998; Bond vd., 1999; Crocetti vd., 2000; Griffiths vd., 2002).

Üzerinde en çok çalışılmış PAO türü olan *Acinetobacter* suşlarından bazılarının farklı yapılarında poli-P depolarının olduğu, ve bazı alt-suşların bi-fazik poli-P dağılımı gösterdikleri bilinmektedir (Florentz vd., 1984; Streichan vd., 1990). Bu suşların poli-P depolarının büyük bir

kısmı sitoplazmada ve poli-P granülü halinde iken, küçük ancak yadsınamayacak bir kısmı ise genelde Gram(-) olan bu bakterilerin dış membran ile ilişkili olarak, ya da dış ile iç membran arasındaki periplazmada bulunmakta ve hücrelerin boyanması durumunda oldukça koyu renkte bir zarf görünümü oluşturmaktadır (Florentz vd., 1984). Florentz ve diğerleri, ³¹P-NMR ve TEM teknikleriyle, sitoplazmik poli-P'nin (metakromatik volütün granül), anaerobik ortamda hücre içinden dış ortama salındığını ancak periplazmik poli-P'nin (yoğun hücre zarfı) hiçbir değişikliğe uğramadığını saptamıştır (Florentz vd., 1984). Sonuçlar, membran duvarı ilişkili poli-P tabakalarının, hücre içinde sitoplazmada bulunan ve BAFG mekanizmasında doğrudan enerji havuzu olarak kullanılan poli-P volütün granüllerinden farklı olduklarını göstermiştir. Bu bağlamda, membran ilişkili poli-P tabakalarının, BAFG'ı karakterize eden anaerobik fosfor salımı ve aerobik fosfor alımı süreçlerinde rol oynamadığı sonucuna varılmıştır.

Yukarıdaki açıklamalar doğrultusunda, bu çalışmada çoğu tetrad/sarsina-benzeri hücreden elde edilen ve hücre duvarı ilişkili Neisser(+) sonuçlar, söz konusu hücrelerin BAFG mekanizmasının fosfor bütçesine katılımlarının göstergesi olarak değil, hücre membranları ile ilişkili yoğun poli-P tabakalarına sahip olduklarının göstergesi olarak kabul edilmiştir.

Daha önce belirtildiği üzere tetra/sarsina benzeri hücreler morfolojik olarak GAO'lara benzemektedir. Buna karşılık ve sistem yüksek KOİ yükü ile çalıştırıldığı halde, tüm tetradlar hem anaerobik hem de aerobik devreler sonunda kesinlikle PHB(-) yanıt vermiştir (Şekil 3; panel C ve G). Bu nedenle, sözkonusu tetradların GAO-morfolojisine uyduğu, ancak bu hücrelerin ekofizyolojik özelliklerinin, özellikle anaerobik PHB depolaması konusunda GAO-fenotipiyle örtüşmediği sonucuna varılmıştır.

Gerek bu çalışmada elde edilen sonuçlar, gerekse literatürde GAO morfolojisi ve fenotipi ile ilgili bazı çalışmalarda önerilen çıkarımların birbiriyle çelişiyor olması, BAFG sistemlerinde gözlenen tetrad/sarsina benzeri hücrelerin

Tablo 2. Aerobik granülerBAFG-biyokütlesinin morfolojik ve fenotipik özellikleri

Şekil 3	Morfoloji	Anaerobik Sonu		Aerobik Sonu		Fenotipik Özellikler	Kısa
Panel	Çubuksu hücreler	P(---)	PHB(+++)	P(++-)	PHB(--+)	<ul style="list-style-type: none"> •PAO-morfolojisi ile uyumlu •PAO-fenotipi ile uyumlu •Fosfor-kısıtlı işletme 	PAO
		A, B	C	E	G, H		
Panel	^a Tetrad/sarsina-benzeri hücreler (çoğunluk)	zP(+++)	PHB(---)	zP(++-)	PHB(---)	<ul style="list-style-type: none"> •GAO-morfolojisi ile uyumlu •Hücre duvarında Neisser(+) •Her koşulda PHB(-) •GAO-fenotipi ile uyumsuz 	TFO1
		A, B	C	E	G		
Panel	^b Tetrad/sarsina-benzeri hücreler (az)	zP(---)		zP(---)		<ul style="list-style-type: none"> •Diğer TFO'lardan farklı olarak tamamen Neisser(-) 	TFO2
		A		E			
Panel	^a Kokoid-topluluklar	zP(+++)	PHB(---)	zP(++-)	PHB(---)	<ul style="list-style-type: none"> •Hücre duvarında Neisser(+) •Her koşulda PHB(-) •GAO-fenotipi ile uyumsuz 	CC
		B	D	F	G, H		

^aTetra/sarsina-benzeri hücreler ve kokoid-yumaklar sadece hücre duvarları civarında kuvvetli olarak Neisser(+) yanıt vermiştir (hücreleri çevreleyen koyu renkli zarf benzeri yapılarlar). Bu morfolojilerin Neisser boyama sonuçları zP(++-) olarak kısaltılmıştır. ^bTFO2'yi TFO1'den ayırmak için benzer bir kısaltma, zP(---), kullanılmıştır.

ekofizyolojik açıdan GAO olarak davranıp davranmadıklarını belirleyebilmek için, sadece tek bir faz sonundan değil, hem anaerobik hem de aerobik fazlardan örnekleme yapılmasının ve gerçekleştirilecek geniş kapsamlı boyama ve morfolojik incelemelere ek olarak incelenen sistemlerin işletme koşullarıyla birlikte biyokimyasal dönüşüm süreçleri açısından performanslarının da göz önünde bulundurulmasının gerekliliğine işaret etmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında gözlemlenen tetrad/sarsina-benzeri organizmaların “GAO” olarak adlandırılması uygun bulunmamış, buna karşılık bu morfolojik tip, Tsai ve Liu'nun ardından (Tsai ve Liu, 2001) TFO (Tetra Forming Organisms) olarak isimlendirilmiştir. Fonksiyonel bir sınıflandırmaya işaret “GAO” teriminden farklı olarak, “TFO” terimi morfolojik tanımlamaya/ayırt etmeye yöneliktir.

TFO morfolojisinin çoğunluğuna aykırı olarak kesinlikle Neisser(-) reaksiyon veren bazı

TFO'lara da rastlanmıştır (Şekil 3; panel A ve E). Bu iki grubu ayırdedebilmek amacıyla, hücre duvarlarında kuvvetle boyanan tetradlar TFO1 ve negatif reaksiyon verenler ise TFO2 olarak adlandırılmıştır (Tablo 2). Morfolojileri aynı olan bu iki grup organizmaların hücre duvarlarının kompozisyonunun farklı olduğu düşünülmektedir.

Kokoid-topakların boyama sonuçları TFO'larına (TFO1) benzerdir. Bunlar gerek anaerobik-gerekse aerobik-devre sonlarında sadece hücre duvarlarında Neisser(+)'dir (Şekil 3; panel B ve F). Benzer şekilde yoğun topakları oluşturan kokoidler her devrede kesinlikle PHB(-)'dir (Şekil 3, panel D ve H).

Sonuçlar

PAO'larca zenginleştirilmiş aerobik granüler biyokütlenin uzun süreli kararlı hal işletimi ardından incelenmesi sonucu hem morfolojik hem de ekofizyolojik açılarından çeşitlilik gösterdiği

saptanmıştır. Bu yargı, BAFG sistemleri bağlamında literatürde rapor edilen sonuçlarla uyumludur.

Sistemdeki baskın tür tanımlanmış morfolojileri ve ekofizyolojileri ile çubuksu PAO'lardır. Bu çalışmada gözlemlenen TFO'ların morfolojisi, GAO morfolojisi ile örtüşmekle birlikte, bunların anaerobik devre sonundaki PHB boyamasına verdikleri kesin olumsuz yanıtlar, bu morfotipin fonksiyonel anlamda GAO oldukları savının sorgulanması gerektiğine işaret etmektedir.

Literatürde anaerobik granüler biyokütle ve karbon ya da azot gideren aerobik granüler biyokütle performansları ile ilgili çok sayıda çalışmalar bulunmakla birlikte, ardışık anaerobik-aerobik modda işletilen BAFG sistemlerinde aerobik granülasyon konusunda yayınlanan çalışmalar son derece sınırlı sayıdadır. Bu çalışmada sunulan sonuçlar, AKR tipi reaktörlerde hem tam BAFG performansı ile çalışmanın, hem de son derece üstün çökeltme özelliklerine sahip aerobik granüler biyokütle elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

Mühendislik uygulamaları açısından, AKR tipi reaktörlerin sunduğu işletme kolaylıkları (çökeltme süresinin, ilk hacim ya da doldurma hacminin değiştirilebilmesi, anaerobik ya da aerobik reaksiyon sürelerinin uzatılıp kısaltılabilemesi, BAFG prosesi için gereken ardışık anaerobik-aerobik fazların aynı hacimde farklı zamanlarda uygulanabilmesi, vb.), granüler biyokütlenin üstün çökeltme özellikleri (düşük çökeltme süresi, biyokütlenin kompakt yapısı nedeniyle V_0 hacminin düşürülebilmesi, yüksek biyokütle tutma kapasitesi sayesinde günlük yüklemelerin artırılabilmesi, vb.) ile BAFG mekanizmasının gereği olan anaerobik faz sayesinde sistemin toplam havalandırma ihtiyacının düşürülmesi gibi özellikler birleştirildiğinde "aerobik granüler BAFG teknolojisi", gerek istenilen sistem veriminin elde edilmesi gerekse ilk yatırım ve işletme giderlerinin düşürülmesi açısından gelecek vaadeden bir biyolojik atıksu arıtma alternatifi olarak öne çıkmaktadır.

Kaynaklar

- APHA, AWWA, WEF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edn., Washington D.C., USA.
- Beun, J.J., Hendriks, A., van Loosdrecht, M.C.M., Morgenroth, E., Wilderer, P.A. ve Heijnen, J.J., (1999). Aerobic granulation in a sequencing batch reactor, *Water Research*, **33**, 10, 2283-2290.
- Bond, P.L., Erhart, R., Wagner, M., Keller, J. ve Blackall, L.L., (1999). Identification of some of the major groups of bacteria in efficient and nonefficient biological phosphorus removal activated sludge systems, *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 9, 4077-4084.
- Brock, T.D., Madigan, M.T., Martinko, J.M., ve Parker, J., (1994). *Biology of Microorganisms*, 7th edn., Prentice-Hall Inc., NJ, USA.
- Crocetti, G.R., Hugenholtz, P., Bond, P.L., Schuler, A., Keller, J., Jenkins, D. ve Blackall, L.L., (2000). Identification of polyphosphate-accumulating organisms and design of 16S rRNA-directed probes for their detection and quantitation, *Applied and Environmental Microbiology*, **66**, 3, 1175-1182.
- de Kreuk, M.K. ve van Loosdrecht, M.C.M., (2004). Selection of slow growing organisms as a means for improving aerobic granular sludge stability, *Water Science And Technology*, **49**, 11-12, 9-17.
- Dulekgürge, E., Ovez, S., Artan, N., Orhon, D. (2003). Enhanced biological phosphate removal by granular sludge in a sequencing batch reactor, *Biotechnology Letters*, **25**, 687-693.
- Etterer, T. and Wilderer, P.A., (2001). Generation and properties of aerobic granular sludge, *Water Science and Technology*, **43**, 3, 19-26.
- Florentz M., Granger P. ve Hartemann P., (1984). Use of ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy to study phosphorus metabolism of microorganisms from wastewaters, *Applied and Environmental Microbiology*, **47**, 3, 519-525.
- Griffiths, P.C.; Stratton, H.M; Seviour, R.J. (2002). Environmental factors contributing to the "G Bacteria" population in full-scale EBPR plants, *Water Science and Technology*, **46**, 4-5, 185-192.
- International Organization for Standardization (1986). In: Technical Committee ISO/TC 147, eds. *International Standard ISO 6060: Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand, Reference No. ISO 6060-1986(E)*, 1st edn. Switzerland: ISO.

- Jenkins, D., Richard, M.G., Daigger, G.T. (1993). *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*, 2nd edn., Lewis Publishers Inc., Michigan, USA.
- Levantesi, C., Serafim, L.S., Crocetti, G.R., Lemos, P.C., Rossetti, S., Blackall, L.L., Reis, M.A.M., ve Tandoi, V., (2002). Analysis of the microbial community structure and function of a laboratory scale enhanced biological phosphorus removal reactor, *Environmental Microbiology*, **4**, 559-569.
- Liu, W.T. (1995). *Function, Dynamics, and Diversity of Microbial Population in Anaerobic Aerobic Activated Sludge Processes for Biological Phosphate Removal*. Ph.D. dissertation, University of Tokyo, Japan.
- Liu, W.T., Mino, T., Matsuo, T., Nakamura, K., (1996). Glycogen accumulating population and its anaerobic substrate uptake in anaerobic-aerobic activated sludge without biological phosphorus removal, *Water Research*, **30**, 75-82.
- Liu, Y. ve Tay, J.-H., (2002). The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge, *Water Research*, **36**, 7, 1653-1665.
- Liu, Y., Wang, Z.-W. ve Tay, J.-H., (2005). A unified theory for upscaling aerobic granular sludge sequencing batch reactors, *Biotechnology Advances*, **23**, 5, 335-344.
- Liss, S.N.; Liao, B.Q.; Droppo, I.G; Allen, D.G.; Leppard, G.G. (2002). Effect of solids retention time on floc structure, *Water Science and Technology*, **46**, 1-2, 431-438.
- Mino T., van Loosdrecht M.C.M. ve Heijnen J.J., (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process, *Water Research*, **32**, 11, 3193-3207.
- Mino, T. (2000). Microbial selection of polyphosphate-accumulating bacteria in activated sludge wastewater treatment processes for enhanced biological phosphate removal, *Biochemistry (Moscow)*, **65**, 405-413.
- Morgenroth, E., Sherden, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., Wilderer, P.A., (1997). Rapid communication: Aerobic granulation in a sequencing batch reactor, *Water Research*, **31**: 3191-3194.
- Streichan, M., Golecki, J. R. ve Schon, G., (1990). Polyphosphate-accumulating bacteria from sewage plants with different processes for biological phosphorus removal, *FEMS Microbiology Ecology*, **73**, 113-124.
- Tay, J.H., Liu, Q.S. ve Liu, Y., (2004). The effect of upflow air velocity on the structure of aerobic granules cultivated in a sequencing batch reactor, *Water Science and Technology*, **49**, 11-12, 35-40.
- Tsai, C.S. ve Liu, W.T., (2002). Phylogenetic and physiological diversity of tetrad-forming organisms in deteriorated biological phosphorus removal systems, *Water Science Technology*, **46**: 179-184.

Fe (II) konsantrasyonunun filtre yük kaybı ve çıkış suyu kalitesine etkisi

Mehmet ÇAKMAKCI*, Cumali KINACI

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

Özet

Bu çalışmanın amacı sulardaki Fe(II) konsantrasyonunun filtre yük kaybı ve çıkış suyu kalitesine etkisini deneysel olarak incelemektir. Çalışma laboratuvar ölçekli iç çapı 30 mm ve yüksekliği 1000 mm olan pleksiglassdan imal edilmiş silindirik filtre kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolonlara 0.50-0.59 mm çapları arasında ve 40 cm yüksekliğinde silisli kum doldurulmuştur. Çalışmada musluk suyu, dört farklı Fe (II) konsantrasyonu (0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mg/L) ve iki farklı yükleme hızı (5.6, 11.20 m³/m².saat) kullanılmıştır. Ham suyun alkalinite değeri, ani pH değişimlerine karşı 150 mg/L CaCO₃ değerine ayarlanmıştır. Alkalinite ayarlamasında sodyum karbonat ve pH düşürmede karbondioksit kullanılmıştır. Filtre çıkış suyunda su kalitesini temsilen bulanıklık değeri ve filtrenin demir giderim verimini belirlemek için çıkış suyunda toplam demir(TFe) ölçülmüştür. Filtrede oluşan yük kayıpları ve filtre yatağı boyunca yük kaybı değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak, 2.5 ve 5.0 mg/L gibi yüksek TFe konsantrasyonlarında yük kaybının 0.5 ve 1.0 mg/L'ye göre çok daha hızlı meydana geldiği ve tıkanmanın tüm filtre yatağı boyunca değil yoğun bir şekilde filtrenin üst kısmında olduğu, 0.5 ve 1.0 mg/L gibi düşük TFe konsantrasyonlarının yük kaybı oluşumunu çok az etkilediği, filtre çıkışında TFe'nin standart değerinin (0.2 mg/L) altında kalması açısından 2.5 ve 5.0 mg/L TFe konsantrasyonlarında 5.60 m/saat ve daha düşük filtre hızlarının uygulanmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Filtrasyon, demir (II) oksidasyonu, yük kaybı, demir giderimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mehmet ÇAKMAKCI. cakmakci@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 85.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Sulardaki Fe(II) konsantrasyonu ile filtre yük kayıpları arasındaki ilişkinin araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 03.07.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 31.07.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of Fe (II) concentration on filter headloss and effluent water quality

Extended abstract

The aim of this study is to determine the effect of Fe(II) concentration on filter headloss and effluent water quality. In the scope of the study, a plexiglas cylindrical columns having inner diameter of 30 mm and height of 1000 mm were employed in laboratory scale studies. These filter columns were filled with silica sands having 0.59 mm equivalent diameter, 2.64 g/cm³ density and shape factor of 0.80. It was ensured that the ratio between inner diameter of filter column and diameter of sand was greater than 50. Settling velocity of silica sand was calculated as 8.07 cm/s by column settling experiment results. The porosity of the sand was determined in the experimental study as 0.36.

Filter columns were fed by a 100 L-tank. The oxygen required for the oxidation process was provided by a fine bubble diffuser set on the bottom of the tank. In this study, tap water having 2.5-3.5 mg/L of total organic carbon, 9.5-11 mg/L of dissolved oxygen and temperature of 15-16 °C was used. Alkalinity value of 90-110 mg CaCO₃/L of tap water was adjusted to 150 mg CaCO₃/L with sodium carbonate (Na₂CO₃). Increased pH value was decreased to 7.0 injecting carbon dioxide. To ensure Fe(II) concentration, desired ferrous ammonium sulfate (FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) was added to water. Nitric acid (HNO₃) was used to preserve iron samples for metal analysis. Perkin Elmer 2100 DV Induced Coupled Plasma Optical Emission (ICP-OES) was used for iron measurement. Cations and anions of tap water were measured by using DIONEX ICS-1500 Ion Chromatograph (IC).

Experimental studies were carried out at four different Fe(II) concentrations (0.5, 1.0, 2.5 and 5.0 mg/L) and two different filter velocities (5.60 and 11.20 m/h). Turbidity and total iron concentration were measured at the influent and effluent of the filter. 0.81, 1.2, 7.0 and 15.0 NTU of turbidity in the filter influent were obtained by oxidation of Fe(II) in the feed tank. Turbidity in the filter effluent for 2.5 mg/L of iron concentration was increased for first 150 minutes and then decreased. It is thought that this was due to longer ripening period of the filter for 2.5 mg/L of iron concentration. On the other hand, it was observed that low filter velocities had to

be applied for high iron concentrations and turbidity removal efficiency was not changed importantly in the high filtration velocities in the course of time. Total iron concentrations in the filter effluent were apparently decreased by the increasing filtration period. Although filter headloss was increased linearly at all iron concentrations, it was apparently high for 5.0 mg/L of iron concentration according to other concentrations (0.5, 1.0 and 2.5 mg/L). Headloss changes among filter bed height were investigated and it was noted that headloss curves among filter bed were very different. While headloss curves among filter bed height were parabolic for low filter velocities, they were in the shape of two linear curves at 90 minutes and longer for high filter velocities. While headloss was decreasing to 35 cm deep from top of the filter bed linearly, it was suddenly changed its direction following more step linearly. It was observed that headloss was increased by elevated filter velocities.

The results obtained in this study can be summarized as follows:

In the case of 0.5 and 1.0 mg/L total iron concentrations and a porosity of 0.36, iron removal can be achieved by rapid sand filters (5-15 m/h) ensuring water quality standards described in TSS-266 (TSS-266, 1997)

In the higher total iron concentrations such as 2.5 and 5.0 mg/L, headloss occurrence was more rapid than for 0.5 and 1.0 mg/L and clogging happened in top layers of the filter rather than among all the filter height.

It was observed that low concentrations of total iron such as 0.5 and 1.0 mg/L did not affect filter headloss occurrence.

It was determined that filter velocities lower than 5.60 m/h were more appropriate for 2.5 and 5.0 mg/L total iron concentrations to ensure filter effluent quality and TSS-266 standard.

Turbidity removal efficiency was affected by Fe(II) concentration rather than filter velocities.

Maximum filter operation time was calculated according to net headloss occurrence rate, filter velocity and raw water iron concentration using experimental results. It was found that the ratio between velocities 11.20 and 5.60 m/s was 0.5 for maximum operating times.

Keywords: Filtration, ferrous oxidation, filter headloss, iron removal.

Giriş

Günümüzde dünyada 1.5-2.0 milyar insan içme su kaynağı olarak yeraltı sularını kullanmaktadır (Sampat, 2000). Yeryüzünde en çok bulunan dördüncü element olan demir daha çok yeraltı sularında problem teşkil etmektedir (Sharma, 2002a). Bununla birlikte, göllerde tabakalaşma olması, su kütlelerin bulunduğu alanlarda anoksik bölgelerin oluşması, çürümüş hayvansal ve bitkisel artıkların suya temasıyla yüzeysel sular da bünyesinde demir bulundurulabilmektedir. Örnek olarak, İstanbul'da Ömerli ve Alibeyköy Barajlarında tabakalaşma sonucu mevsimsel değişimlerin olduğu dönemlerde demir ve mangan problemi ile karşılaşılmalıdır. Belirli konsantrasyonlara kadar demirin suda bulunması insan sağlığı açısından bir problem teşkil etmemekle birlikte bu parametrenin estetik açıdan suda bulunması istenmemektedir.

Sharma vd. (1999), Sharma vd. (2001), Sharma vd. (2002a ve 2002b), Sallanko vd. (2004) tarafından iki değerlikli demirin adsorpsiyonla giderimi araştırılmıştır. Mouchet (1992), Thremblay (1997), Katsoyiannis ve Zouboulis (2004), Sharma vd. (2005), demirin biyolojik olarak giderimi üzerinde çalışmışlardır. Demirin oksidasyonunu müteakip kum filtresi ile giderim üzerinde Ghosh vd. (1967), Yu (1983), Carlson vd. (1997) tarafından çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu çalışmalarda hangi porozite değerinde çalışıldığı ve porozitenin toplam demir (TFe) giderme verimi ve yük kaybına etkisi belirtilmemiştir.

Özellikle mevsimsel değişimler sonucu demir problemi yaşayan bölgelerde oksidasyonunu takiben kum filtreleri kullanılmaktadır. Bu filtrelerde genellikle demir gideriminde problemler yaşanmaktadır (Andersson ve Johansson, 2002).

İyon halinde olan iki değerlikli demir renksiz olup; bulanıklığa neden olmamaktadır. Fakat oksitlenerek üç değerlikli forma dönüşen demir, konsantrasyona bağlı olarak suya sarımsı-kahverengi koyu kırmızıya kadar renk verebilmektedir. Dolayısıyla oksitlenen demir, renk oluşumuna ve bulanıklığa neden olmakta ve ayrıca suyun tadını bozmaktadır.

Fe(II)'nin oksidasyonu için potasyum permanganat, klor, klor dioksit, ozon, hidrojen peroksit ve oksijen kullanılmaktadır. Carlson ve diğerleri (1997), Cleasby (1975) ile Ellis ve diğerleri (2000) yaptıkları çalışmalarda en büyük demir çapının oksijen ile oksidasyon neticesinde elde edildiğini ve demir partikülleri çapının 0.2 µm ile 50.0 µm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Weiner ve Matthews (2003)'e göre partikül çapı 1.0 µm ve üzerinde ise filtrasyonda etkili giderim mekanizması süzme, çökeltme ve tutulmadır. Sonuç olarak hava ile oksidasyon neticesinde oluşan partiküller Weiner ve Matthews (2003) tarafından belirtilen mekanizmalarla giderilmektedir.

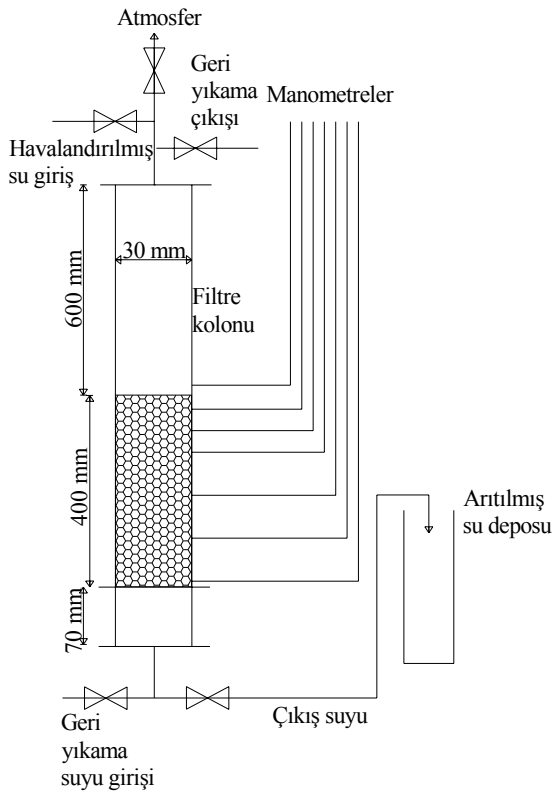
İki ya da daha fazla demir partikülünün bir araya gelmesiyle oluşan demir floklarının doğal olarak çapları 1.0 µm'den büyüktür (Weiner ve Matthews, 2003). Demir konsantrasyonu arttıkça oksidasyon neticesinde doğal olarak oluşan demir partikül miktarı da artmaktadır. Partikül miktarının artması yumak artışına sebep olmaktadır. Oksidasyon havalandırma vasıtasıyla yapıldığından oluşan demir yumakları sarsıntı ve ani pH değişimlerine karşı dayanıklı olup ve ayrıca geniş bir alana yayılan bu yumakların filtreden geçip gitme ihtimali azdır (Lytle vd. 2004). Böylece oluşan demir yumakları kırılmadan havalandırma ünitesinden filtre yüzeyine kadar ulaşabilmektedir. Demir konsantrasyonunun azalması partikül ve yumak miktarının düşmesine sebep olmaktadır. Bu durum birim debi başına filtre yüzeyine ulaşan demir yumak ve partikül miktarı azalmasına yol açmaktadır.

Bu çalışmada, literatürde üzerinde yeterince durulmayan ve günümüzde su şebekelerinde hâlâ bir problem olmaya devam eden Fe(II)'nin oksidasyonu müteakip kum filtresi ile giderilmesinin yük kaybına ve çıkış suyu kalitesine etkisi araştırılmıştır. Özellikle yüksek demir konsantrasyonlarında TS-266'daki (TS-266, 1997) 0.2 mg/L'lik demir standardının sağlanma koşulları ve yük kaybı oluşum hızı üzerinde durulmuştur. Ayrıca farklı koşullar için filtre yatağı boyunca yük kaybı eğrileri belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Deneysel sistemi

Deneysel çalışmada 30 mm iç çaplı pleksiglasdan yapılmış 1000 mm yüksekliğinde filtre kolonları kullanılmıştır. Filtre malzemesinin yüksekliği 400 mm'dir. Deneysel çalışmada kullanılan düzenek Şekil 1'de görülmektedir. Filtre malzemesi olarak İSKİ Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi'nden temin edilen 0.5931 mm eşdeğer çapa sahip silisli kum kullanılmıştır. Kolon çapı (D) ile kullanılan kum çapı (d) arasındaki oran $D/d \geq 50$ şartını sağlayacak şekilde seçilmiştir ($300/0.5931 \geq 50$). ((Darby ve Lawler 1990; Lang vd. 1993; Veerapaneni, 1999).



Şekil 1. Deneysel çalışma düzeneği

Su kalitesi

Musluk suyu 100 litrelik silindirik depolama tankına doldurulmuştur. Deneysel çalışmada kullanılan musluk suyunun karakteri Tablo 1'de verilmiştir. Bu sudaki alkalinitenin 150 mg CaCO₃/L değerine yükseltilmesi için hamsuya alkalinite eşdeğeri kadar Na₂CO₃ ilave edilmiştir. Alkalinite ayarlaması pH'ın yükselmesine neden olduğundan

oksidasyona başlamak için pH 7 değerine gelene dek ortama karbondioksit verilmiştir.

Tablo 1. Musluk suyunun karakteri

Parametre	Konsantrasyonu
Sodyum (mg/L)	21.24
NH ₄ (mg N/L)	0.32
Potasyum (mg/L)	3.25
Magnezyum (mg/L)	8.00
Kalsiyum (mg/L)	54.42
Florür (mg/L)	0.09
Klorür (mg/L)	26.23
Nitrat (mg N/L)	0.46
Sülfat (mg/L)	35.32
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	90-110
TOK (mg/L)	2.5-3.5
pH	7.2-7.4
ÇO (mg/L)	9.5-11.0
Sıcaklık (°C)	15.0-16.0

Kimyasallar

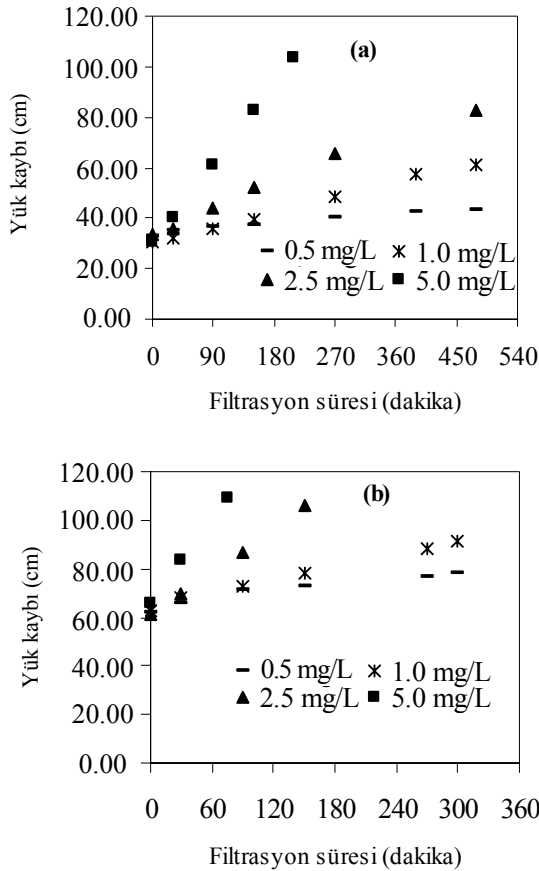
Demir (II) kaynağı olarak Tablo 1'de karakteri verilen musluk suyuna demir amonyum sülfat hegzahidrat (FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O) ilave edilmiştir. Tanktan ve filtre çıkışlarından alınan demir ihtiva eden numunelerde mevcut partiküllerin çözünmesi için nitrik asit, alkalinite ayarı için ise sodyum karbonat, pH'ı 7'ye düşürmek için de karbondioksit kullanılmıştır. Demir (II) oksidasyonu için oksijen, difüzörle havalandırma suretiyle sağlanmıştır.

Analizler

Toplam demir konsantrasyonu İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi'nde bulunan Perkin Elmer marka 2100 DV Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) kullanılarak ölçülmüştür. Anyon ve katyon ölçümü İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan DIONEX ICS-1500 marka iyon kromatografi ile gerçekleştirilmiştir. Yük kaybı belirlenmesinde 0.6 mm iç çaplı cam piyezometre boruları kullanılmıştır. Bu-

Yük kaybı

Bulanıklık parametresi gibi yük kaybı da filtre performansını belirlemek üzere izlenen bir parametredir. 5.60 ve 11.20 m/saat filtre hızlarında, toplam demir konsantrasyonlarına göre oluşan yük kayıpları Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Filtre çıkışında ölçülen toplam demir konsantrasyonu, (a) 5.60 m/saat filtre hızı, (b) 11.20 m/saat filtre hızı

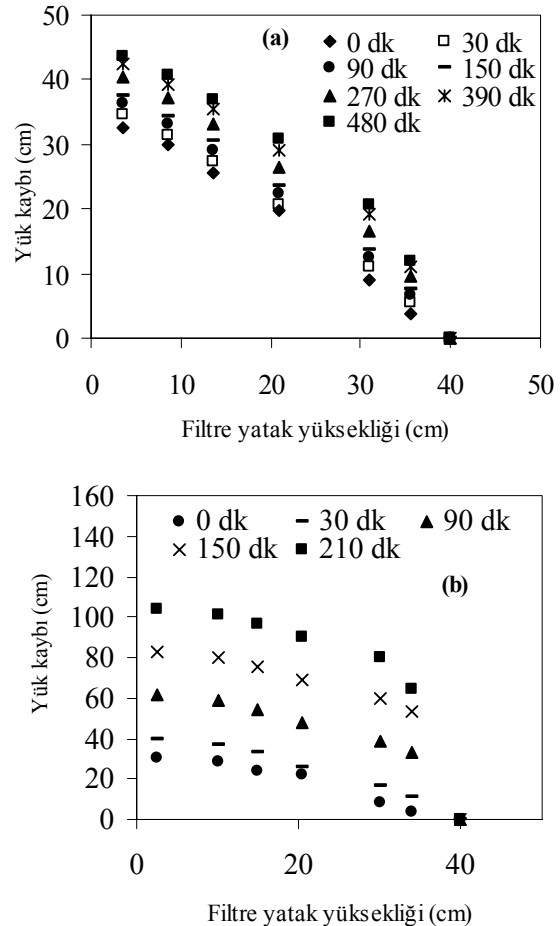
Şekil 4 incelendiğinde artan demir konsantrasyonlarında filtrede oluşan yük kayıplarında artış meydana geldiği sonucuna varılmaktadır. Diğer taraftan yük kaybının filtrasyon süresine göre doğrusal olarak değiştiği görülmektedir.

Filtre yatağı boyunca yük kaybı gelişimi

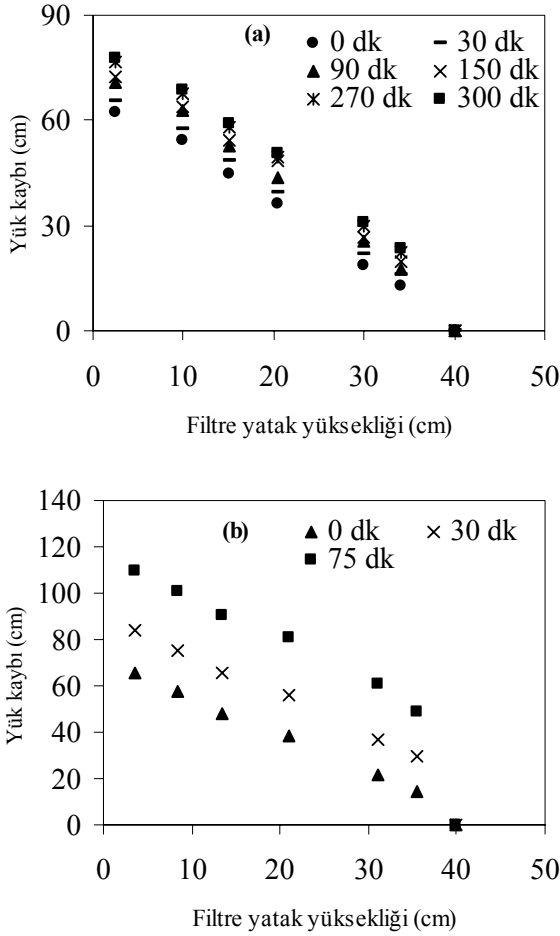
Kirleticilerin filtrede zamanla ne kadar ilerlediklerini filtre yatağında farklı noktalara yerleştirilen manometreler vasatıyla yük kaybı ölçerek belirlemek mümkündür. 0.5 mg/L ve 5.0 mg/L toplam

demir konsantrasyonlarında filtre yatağı boyunca yük kaybı gelişim eğrileri filtrasyon süresine bağlı olarak 5.6 m/saat ve 11.20 m/saat filtre hızları için sırasıyla Şekil 5 ve 6'da grafik olarak gösterilmektedir..

Yatak boyunca yük kaybı değişim eğrileri düşük filtre hızlarında içbükey parabolik iken yüksek filtre hızlarında 90'ncı dakika ve daha yüksek filtrasyon süreleri için iki lineer kısımdan oluşmaktadır. Yüksek filtre hızlarında filtre yatağının üst kısmından 35 cm derinliğe kadar yük kaybı doğrusal olarak azalırken 35 cm civarında aniden kırılmakta ve daha dik bir doğrusal çizgiyi izleyerek filtreyi terk etmektedir. Yüksek filtre hızlarında ise filtrasyon süresi artıkça yük kaybı daha fazla artmaktadır.



Şekil 5. Filtre yatağı boyunca yük kaybı geliştirme eğrileri (a) 5.60 m/saat filtre hızı ve 0.5 mg Fe(II)/L, (b) 5.60 m/saat filtre hızı ve 5.0 mg Fe(II)/L



Şekil 6. Filtre yatağı boyunca yük kaybı geliştirme eğrileri (a) 11.20 m/saat filtre hızı ve 0.5 mg Fe(II)/L, (b) 11.20 m/saat filtre hızı ve 5.0 mg Fe(II)/L

Değerlendirme

0.5 ve 1.0 mg/L toplam demir konsantrasyonlarında düşük ve yüksek filtre hızlarında filtre çıkış bulanıklık değerleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır (Şekil 2). Özellikle 5.0 mg/L konsantrasyonu 5.60 m/saat filtre hızında bulanıklık zamanla azalırken, 11.20 m/saat filtre hızında 75 dakika süresince bulanıklık değerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Her iki filtre hızında da 2.5 ve 5.0 mg/L konsantrasyonlarında bulanıklık giderme verimi % 90'nın üzerinde iken 0.5 ve 1.0 mg/L konsantrasyonlarında %70 ve üzerinde olmuştur. Dolayısıyla verimde filtre hızından çok hamsu Fe(II) konsantrasyonunun etkili olduğunu söylemek mümkündür.

Filtre çıkışında ölçülen toplam demir konsantrasyonları her iki filtre hızında da zamanla azalmıştır (Şekil 3). Filtrede demirin tutulması filtre boşluk oranını düşürmekte ve böylece çalışma süresi ilerledikçe filtreden geçen demir miktarında düşüş olmaktadır. Her iki filtre hızında filtre besleme suyunda bulunan toplam demir konsantrasyonu 2.5 ve 5.0 mg/L iken, ilk 30 dakika içerisinde filtreden geçen toplam demir konsantrasyonu içme suyu standardı olan 0.2 mg/L'den (TSS266) yüksektir. 5.60 m/saat filtre hızında ilk 30 dakikadan sonra tüm konsantrasyonlarda filtre çıkışı toplam demir konsantrasyonu 0.2 mg/L'nin altına düşmüştür. 0.5 ve 1.0 mg/L konsantrasyonlarında ise her iki filtre hızında da tüm çalışma süresince çıkıştaki toplam demir konsantrasyonu 0.2 mg/L'nin altında kalmıştır.

Toplam demir giderme verimleri tüm demir konsantrasyonlarında % 80'nin üstündedir. 5.0 mg/L toplam demir konsantrasyonunda ve 5.60 m/saat filtre hızında yürütülen deneyin 210'uncu dakikasında filtre çıkışında ölçülen toplam demir konsantrasyonu 0.2µg/L'den daha düşüktür.

Bu sonuçlara göre 0.5 ve 1.0 mg/L toplam demir konsantrasyonu ve 0.36 porozite olması durumunda hızlı kum filtreleri (5-15 m/saat) ile standartları sağlayacak şekilde Fe (II) giderilebilmektedir.

Temiz filtre yük kaybı 5.60 m/saat filtre hızında 30-32 cm iken 11.20 m/saat filtre hızında 60-66 cm değerine yükselmiştir. Net yük kaybı, herhangi bir andaki yük kaybı ile temiz filtre yük kaybı farkının alınması ile bulunmaktadır. Net yük kaybının çalışma süresine bölünmesi ile net yük kaybı oluşum hızı bulunmaktadır. Böylece filtre hızı ve demir konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla filtrede oluşacak yük kaybı miktarını bulmak mümkün olmaktadır.

5.60 filtre hızı ve 5.0 mg/L toplam demir konsantrasyonunda net yük kaybı 210'uncu dakikada 72.90 cm olmuştur. 0.5, 1.0 ve 2.5 mg/L toplam demir konsantrasyonlarında ise 480 dakika çalışma sonucunda net yük kaybı sırasıyla 10.90, 30.80 ve 49.60 cm olarak ölçülmüştür. 5.60 m/saat filtre

hızında 0.5, 1.0, 2.5 ve 5.0 mg/L toplam demir konsantrasyonları için net yük kaybı oluşum hızları sırasıyla 0.023, 0.064, 0.103 ve 0.347 cm/dakika olarak hesaplanmıştır. 11.20 filtre hızında 5.0 mg/L'de 75 dakika sonunda 43,40 cm ve 2.5 mg/L'de 150 dakika sonunda 45,50 cm net yük kaybı oluşmuştur. 0.5 ve 1.0 mg/L toplam demir konsantrasyonlarında da 300 dakika sonunda sırasıyla 15,80 ve 28,70 cm net yük kaybı meydana gelmiştir. 11.20 m/saat için 0.5, 1.0, 2.5 ve 5.0 mg/L toplam demir konsantrasyonları için net yük kaybı oluşum hızları sırasıyla 0.053, 0.096, 0.303 ve 0.579 cm/dakika olarak belirlenmiştir. Verilen bu sonuçlar birbiri ile karşılaştırıldığında 11.20 m/saat filtre hızında net yük kaybı oluşum hızının 5.60 m/saat'e göre yaklaşık iki kat daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.

Net yük kaybı oluşum hızlarından hareketle filtrelerin maksimum yük kaybına ulaşması için gerekli süre hesaplanabilmektedir. Maksimum yük kaybı olarak American Water Works Association'ın kabul ettiği 2.4 m değeri kabul edilerek ilgili konsantrasyonlarda maksimum çalışma süreleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Net yük kaybı oluşum hızlarına göre maksimum çalışma süreleri

	Demir Kons. mg/L	Temiz Filtre Yük Kaybı cm	Maksimum Çalışma Süresi saat
5.60 m/saat	0.5	32.7	150.20
	1.0	30.30	54.60
	2.5	33.20	33.46
	5.0	30.8	10.04
11.20 m/saat	0.5	62.10	55.94
	1.0	62.50	30.84
	2.5	60.90	9.85
	5.0	65.90	5.01

5.60 ile 11.20 m/saat hızlarında üretilecek temiz su miktarları hızların oranı nispetinde, yani 1/2 olmuştur. 5.0 mg/L TFe konsantrasyonunda maksimum çalışma süreleri 5.60 m/saat hızında 10.04 saat ve 11.20 m/saat hızında ise 5.01 saat olarak hesaplanmıştır. Maksimum çalışma süreleri de hızlar oranında (1/2) mertebesindedir. Yani iki filtre hızında da aynı miktar su arıtılabilmektedir.

Su kaliteleri açısından değerlendirildiğinde 5.60 m/saat hızında ilk 30 dakikadan sonra filtre çıkışı TFe konsantrasyonu içme suyu standardının ve bulanıklık değeri ise 1 NTU'nun altına düşmektedir. 11.20 saat hızında 75 dakika sonunda TFe konsantrasyonu 0.2 mg/L'nin ve bulanıklık değeri de 1.0 NTU'nun üzerinde kalmaktadır. Görüldüğü gibi su kalitesi açısından yüksek hamsu Fe(II) konsantrasyonu için düşük filtre hızı uygulanması gerekmektedir.

5.60 m/saat filtre hızı ve 5.0 mg/L TFe konsantrasyonunda ilk 30 dakika sonunda filtre çıkışında TFe konsantrasyonunun 0.2 mg/L'den yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3). Bu hızda bile ilk 30 dakika içerisinde TS-266 standardı sağlanamamıştır. Bununla birlikte, yük kaybı oluşumunun yavaş ve 30 dakikadan sonra TFe konsantrasyonunun 0.2 mg/L'den düşük olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5 a-b'ye göre filtre yatağı boyunca çok belirgin bir yük kaybı oluşumu söz konusu değildir. Buna mukabil Şekil 6 a-b'de filtre yatağı boyunca yük kaybının çok belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir.

Şekil 5'ten 5.0 mg/L TFe konsantrasyonunda ve 11.20 m/saat filtre hızında demir yumaklarının, 0.36 porozite değerinde bile tüm yatak boyunca ilerlemediği ve filtrenin üst kısmında yoğun bir birikimin olduğu görülmektedir.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 0.5 ve 1.0 mg/L TFe konsantrasyonu ve 0.36 porozite olması durumunda demir giderimi hızlı kum filtreleri (5-15 m/saat) ile TSS-266 (TS-266, 1997) standartlarını sağlayacak şekilde gerçekleştirilebilmektedir.
- 2.5 ve 5.0 mg/L gibi yüksek TFe konsantrasyonlarında yük kaybı oluşumu 0.5 ve 1.0 mg/L'ye göre daha yüksektir ve tıkanma tüm filtre yatağı boyunca değil yoğun bir şekilde filtrenin üst kısmında meydana gelmektedir.
- 0.5 ve 1.0 gibi düşük TFe konsantrasyonlarının yük kaybı oluşumuna çok belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

- Filtre çıkış suyu kalitesi ve TSS-266 Toplam Demir standardının sağlanması açısından 2.5 ve 5.0 mg/L TFe konsantrasyonlarında 5.60 m/saat'ten daha düşük filtre hızlarının kullanılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.
- Bulanıklık giderim veriminde filtre hızından çok Fe(II) konsantrasyonu etkilidir.
- Deney sonuçları kullanılarak önce net yük kaybı oluşum hızları, daha sonra filtre hızı ve hamsu demir konsantrasyonlarına göre maksimum filtre çalışma süresi hesaplanmıştır. 5.60 m/saat ve 11.20 m/saat hızları için hem maksimum çalışma süreleri hem de su üretim miktarları arasındaki oran ½ olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma İTÜ BAP 30734 No.lu projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Andersson, J., ve Johansson, H., (2002). Iron removal from groundwater in Rakai District, Uganda, *Master's Thesis*, Division of Sanitary Engineering, Lulea University of Technology, Uganda.
- Carlson, K.H., Knocke, W.R., Gertig, K.R., (1997). Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation, *Journal of American Water Works Association*, **89**, 4, 162-171.
- Cleasby J.L., (1975). Iron and -manganese removal - Case study, *Journal of American Water Works Association*, **67**, 3, 147-149.
- Darby J.L., ve lawler, D.F., (1990). Ripening in depth filtration - effect of particle-size on removal and head loss, *Environmental Science & Technology*, **24**, 7, 1069-1079.
- Ellis, D., Bouchard, C., Lantagne, G., (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, **130**, 3, 255-264.
- Ghosh, M.M., O'Connar, J.T. ve Engelbrecht, R.S., (1967). Removal of iron from ground water by filtration, *Journal of American Water Works Association*, **59**, 7, 878-896.
- Katsoyiannis, I. A., ve Zouboulis, A. I., (2004). Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization, *Water Research*, **38**, 1922-1932.
- Lang, J.S., Giron, J.J., Hansen, A.T., Trussell, R.R., ve Hodges, E., (1993). Investigating filter performance as a function of the ratio of filter size to

- media size, *Journal of American Water Works Association*, **85**, 10, 122-130.
- Lytle, D.A., Magnuson, M.L., Snoeyink, V.L., (2004). Effect of oxidants on the properties of Fe(III) particles and suspensions formed from the oxidation of Fe(II), *Journal of American Water Works Association*, **96**, 8, 112-124.
- Mouchet, P., (1992). From conventional to biological removal of iron and manganese in France, *Journal of American Water Works Association*, **84**, 4, 158-167.
- Sallanko, J., Lakso, E., Lehmikangas, M., (2004). Effect of adsorption on filtration results of groundwater, *Water Science and Technology: Water Supply*, **4**, 5-6, 157-163.
- Sampat, P., (2000). Groundwater shock, *World Watch*, **January/February**, 10-22.
- Sharma, S.K., Greetham, M.R. ve Schippers, J.C., (1999). Adsorption of iron(II) onto filter media, *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **48**, 3, 84-91.
- Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M. and Schippers, J.C., (2001). Comparison of physico-chemical iron removal mechanisms in filters, *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **50**, 4, 187-198.
- Sharma, S.K., Petrusovski, B. ve Schippers, J.C., (2002a). Characterisation of coated sand from iron removal plants, *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**, 2, 247-257.
- Sharma, S.K., Petrusovski, B., Jonoski, A., Ijpelaar, G.F., ve Schippers, J.C., (2002b). Decision support system for optimisation of iron removal from groundwater, *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**, 5-6, 257-263.
- Sharma SK, Petrusovski B, Schippers J.C., (2005). Biological iron removal from groundwater: a review, *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **54**, 4, 239-247.
- Tremblay, M.V., (1997). Biological and physico-chemical removal of iron from potable waters. *Graduate Thesis*, McGill University, Montreal, Canada.
- TS-266, (1997). Sular-İçme ve kullanma suları, *Türk Standartları Enstitüsü*, ICS 13.060.20
- Veerapaneni, S., (1996). Formation and morphology of colloidal deposits in porous media, *PhD Thesis*, Rice University, Houston-Texas-ABD.
- Weiner, R.F ve Matthews, R., (2003). *Environmental engineering*, Fourth Edition Butterworth-Heinemann Elsevier Science (USA).
- Yu, M.J., (1983). Design parameters for filter capacity, *PhD Thesis*, Civil Engineering Department, Sanitary Engineering Major of IOWA State University, USA.