

ECOSAN: Ekolojik evsel atıksu yönetimi

Bilsen BELER BAYKAL*, Ayşe D. ALLAR

İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü 34469 Ayazağa, İstanbul

Özet

Son yıllarda gündeme gelen ve ekolojik evsel atıksu yönetimini benimseyen ECOSAN (Ecological Sanitation) yaklaşımına göre evsel atıksu bir kirletici değil yeniden değerlendirilerek kullanılabilir bir kaynaktır. Bu yaklaşımda ayrıca, kaynakta kontrol ve nütrient döngülerinin tamamlanması gibi konular ön plana çıkmaktadır. Buna göre, evsel atıksuların kaynağında fraksiyonlara ayrılarak toplanması ve her bir fraksiyonun özelliklerine uygun olan bir dizi işlemde geçirilerek tekrar kullanımda değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu çerçevede, sarı su (yellow water), kahverengi su (brown water) ve gri su (grey water) şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır. Tuvalet haricindeki suların oluşan ve en çok organik madde yönünden zengin olan gri su, bu fraksiyonlardan en az kirletici özelliğe sahiptir ve bu akımın gerekli arıtmadan sonra sulama ve yeraltı suyu beslemesi gibi yollarla su döngüsüne geri verilmesi önerilmektedir. Kaynakta ayrılarak toplanmış insan idrarından oluşan ve evsel atıksuların içindeki azotun % 90'a yakın bir kısmı ile fosfor ve potasyumun da yaklaşık yarısını içeren sarı suyun tarımda gübre olarak kullanımı, organik madde, potasyum ve patojenik mikroorganizma yönünden zengin olan ve esasen ayrı toplanmış insan dışkılarından oluşan kahverengi sudan ise bir dizi işlemde sonra biyogaz üretiminde ya da toprak şartlandırıcısı olarak yararlanılması öngörülmektedir. Kavramsal çalışmaların Almanya ve İsveç'te, uygulamaların ise Asya ve Afrika ülkelerinde daha yaygın olduğu izlenen ECOSAN'la ilgili olarak ülkemizde de çalışmalar başlatılmıştır. Bir arıtma teknolojisi değil evsel atıksu yönetim yaklaşımı olan ECOSAN, hem altyapı hem de arıtma / işleme yönünden konvansiyonel yaklaşıma göre önemli farklılıklar göstermektedir. 2000'li yılların konsepti olan ECOSAN gerek araştırma gerek uygulama açısından çok açık bir alan sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: ECOSAN, ekolojik evsel atıksu yönetimi, altyapı ve arıtma, evsel atıksu fraksiyonları, geri kazanım ve tekrar kullanım, kaynaktan ayırma.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Bilsen BELER BAYKAL. bbaykal@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 60.
Makale metni 04.12.2007 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 03.01.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

A new domestic wastewater management concept: Ecological Sanitation ECOSAN

Extended abstract

The emerging sanitation and wastewater management concept of the recent years Ecological Sanitation (ECOSAN) claims that domestic wastewater is not a waste to be discarded but a source to be re-valorated. Within that context, various domestic wastewater fractions are separated at their source of origin, collected, stored and processed as necessary as different streams. Basically three fractions are defined: grey water, yellow water and brown water. A very important advocacy of ECOSAN is the closing of material loops, especially those for the nutrients.

Grey water which is all but toilet wastewater, constitutes about three fourths of conventional domestic wastewater and is the fraction which is the weakest among the three in terms of pollution potential. As such, its final reuse in the water cycle is suggested. The use of processed grey water as irrigational water or as a source for groundwater recharge is recommended after treatment mainly to provide organic matter removal in various biological treatment systems.

Yellow water consists of source separated urine at its origin. This fraction is rich in terms of nutrients and contains nearly 90 % of the nitrogen and over 50 % each of phosphorus and potassium in domestic wastewater. As such, its use in agriculture as fertilizer is recommended after storage for hygienic reasons. Storage periods of up to six months are recommended for the complete destruction of pathogens. During storage characteristics of urine change significantly, especially in terms of the form of nitrogen, as urea is converted into ammonium, and in terms of salinity.

Work undertaken in the field of processing and reuse of yellow water has mainly concentrated on the direct application of urine onto agricultural fields. The results from such efforts have given results comparable to synthetic fertilizers from the point of view of crop production; however the need for further research regarding the possible fate of pharmaceuticals and hormones from urine together with the issue on salinity has also been brought to attention. A group of work, although more limited in number,

has also been presented in the literature directed towards the indirect use of urine for agricultural purposes, for example upon processing with the natural zeolite clinoptilolite or struvite precipitation.

Brown water on the other hand is mainly separately collected human feces at its origin. This stream contains the majority of pathogenic microorganisms, nearly half of each of organic matter and potassium in domestic wastewater. The use of brown water for biogas production upon anaerobic digestion or as soil conditioner after composting is suggested.

Clearly, the practice of ECOSAN at the large scale as a new means of domestic wastewater management necessitates the installation and construction of relevant infrastructure which will be considerably different from their conventional counterparts, like toilets which can separate yellow and brown water fractions, and processing units together with storage facilities.

Guidelines and limits regarding the reuse of domestic wastewater fractions are extremely limited at this time, and the existing ones given by the World Health Organization are directed towards the deactivation of pathogenic microorganisms and the routes of application of the urine onto agricultural fields. Setting of limits and guidelines in terms of concentrations of constituents is a very significant issue which is yet to be handled.

The majority of the work devoted to the subject matter in terms of conceptual research seems to be generated mostly in Germany and Sweden, while the majority of practical applications are conducted mostly in Asian and African countries. Although limited in number, ECOSAN related research is also on the way in Turkey as well, and most of those efforts are directed towards alternatives devoted to the indirect use of urine in agriculture together with alternatives related to the treatment of grey water.

ECOSAN seems to be one of the developing concepts of the future and ECOSAN related research is one of the open areas in environmental engineering, as well as in terms of practice and practical applications.

Keywords: *ECOSAN (Ecological Sanitation), domestic wastewater management, infrastructure and treatment, domestic wastewater fractions, recovery and reuse, source separation.*

Giriş

Son yılların önemli gündem maddelerinden birini oluşturan ve öncelikli konuları / kavramları arasında yer alan sürdürülebilirlik kavramı, çevre kirliliğinin kontrol altına alınması yanında doğal kaynakların kontrollü kullanımı ve geri kazanım / yeniden kullanım konularını da ön plana çıkarmıştır.

Bu çerçevede son yıllarda gündeme gelen yeni bir kavram, ekolojik evsel atıksu yönetimini benimseyen ECOSAN (Ecological Sanitation) yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre evsel atıksu bir kirletici değil yeniden değerlendirilerek kullanılacak bir kaynaktır. Buna göre, evsel atıksuların fraksiyonlara ayrılarak toplanması ve her bir fraksiyonun özelliklerine uygun olan bir dizi işlemde geçirilerek tekrar kullanımda değerlendirilmesi fikri ortaya atılmaktadır. Bu çerçevede, sarı su (yellow water), kahverengi su (brown water) ve gri su (grey water) şeklinde fraksiyonlar tanımlanmaktadır. Kaynakta kontrole dayalı bir yaklaşım olan ECOSAN yaklaşımı ile sürdürülebilirlik açısından önemli bir alternatif sunulmaktadır.

ECOSAN yaklaşımının kullanımı, kuşkusuz farklı bir evsel atıksu toplama sistemi / düzeneği zorunluluğunu beraberinde getirmesinin yanı sıra, konvansiyonel evsel atıksu arıtma tesis şemalarının tekrar gözden geçirilmesini de gerektirmektedir. Geri kazanım / tekrar kullanım çerçevesinde de yeni bir açılım sunan ECOSAN gerek araştırma gerekse uygulama konusunda yeni alanlara işaret etmektedir.

ECOSAN kapsamında tanımlanan fraksiyonlardan esasen kaynağında ayrı toplanmış insan idrarından oluşan sarı su, nütrient açısından çok zengin olup evsel atıksularda bulunan nütrientlerin en önemli kaynağıdır. Bu özelliğinden ötürü sarı suyun tarımda ya da peyzaj / yeşil alanlarda gübre amaçlı kullanımı önerilmektedir. Bu konuda şimdiye kadar yapılan araştırma ve uygulamaların büyük çoğunluğu idrarın bitkilere doğrudan uygulanması şeklinde olmuştur.

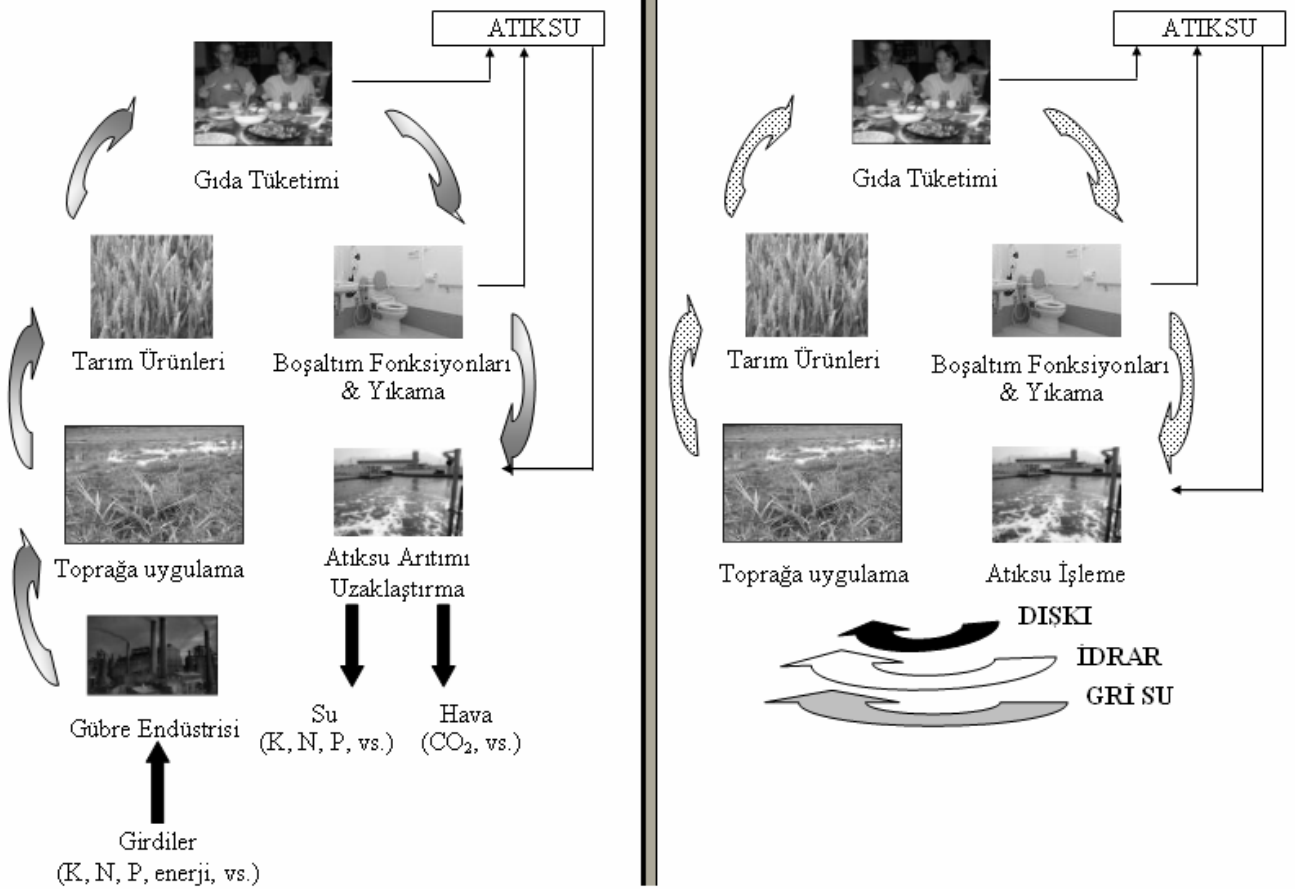
Bu makalede, ECOSAN yaklaşımının genel çerçevesi itibarıyla tanıtımı, evsel atıksuların

kaynağında ayrılarak toplanması ve idrarın gübre amaçlı kullanımı ağırlıklı değerlendirilmesi yanında, ülkemizde ECOSAN ile ilgili yapılan çalışma örneklerinin genel çerçevesi ile sunulması amaçlanmaktadır. Bu şekilde gerek araştırmacılar gerekse uygulamacılar için yeni bir bakış açısı oluşturulması hedeflenmektedir.

ECOSAN yaklaşımı

2000'li yıllarda gündeme gelen ECOSAN yeni bir arıtma teknolojisinden çok yeni bir yönetim yaklaşımı şeklindedir. Buna göre evsel atıksular uzaklaştırılması gereken bir atık değil, değerlendirilmesi gereken bir kaynak olarak görülmektedir. Bu kaynağın en etkin şekilde değerlendirilebilmesi için, içerik olarak birbirinden farklı özellikler gösteren evsel atıksu fraksiyonlarının kaynağında akımlara ayrılarak toplanması, bunu takiben de her akımın özelliklerine uygun işlemlerden geçirilerek değerlendirilmesi önerilmektedir (Werner vd., 2003; Beler Baykal, 2006).

ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, nütrient döngüleri başta olmak üzere evsel atıksuyun içinde bulunan madde döngülerinin, tamamlanarak kapanmasının sağlanmasıdır (Jönsson, 2003; Otterpohl vd., 2003). Şekil 1, konvansiyonel atıksu arıtımındaki madde akışı ve tamamlanmayan madde döngüleri ile ECOSAN yaklaşımı tarafından önerilen madde akışı ile kapanan madde döngülerini karşılaştırmalı olarak sunmaktadır. Konvansiyonel sistemlerde atıksuyun içindeki maddeler oksidasyon prosesleri ile çeşitli son ürünlere dönüştürülerek organik karbon CO₂ olarak gaz fazına aktarılırken, azot, fosfor, potasyum gibi gübre değerine sahip maddeler, doğrudan toprağa döndürülerek besin zincirine geri çevrilmek yerine çeşitli alıcı ortamlara verilmektedir. Buna karşın ECOSAN yaklaşımında, özellikle gübre değerine sahip maddelerin doğrudan doğruya tarımda kullanılarak gerek bunlar için yapılan arıtma gerekse gübre üretimi için yapılan işlemler ve bunlarla ilgili harcamaların ortadan kalkması yanında bu şekilde gerçekleştirilebilecek enerji tasarrufu gündeme getirilmektedir.



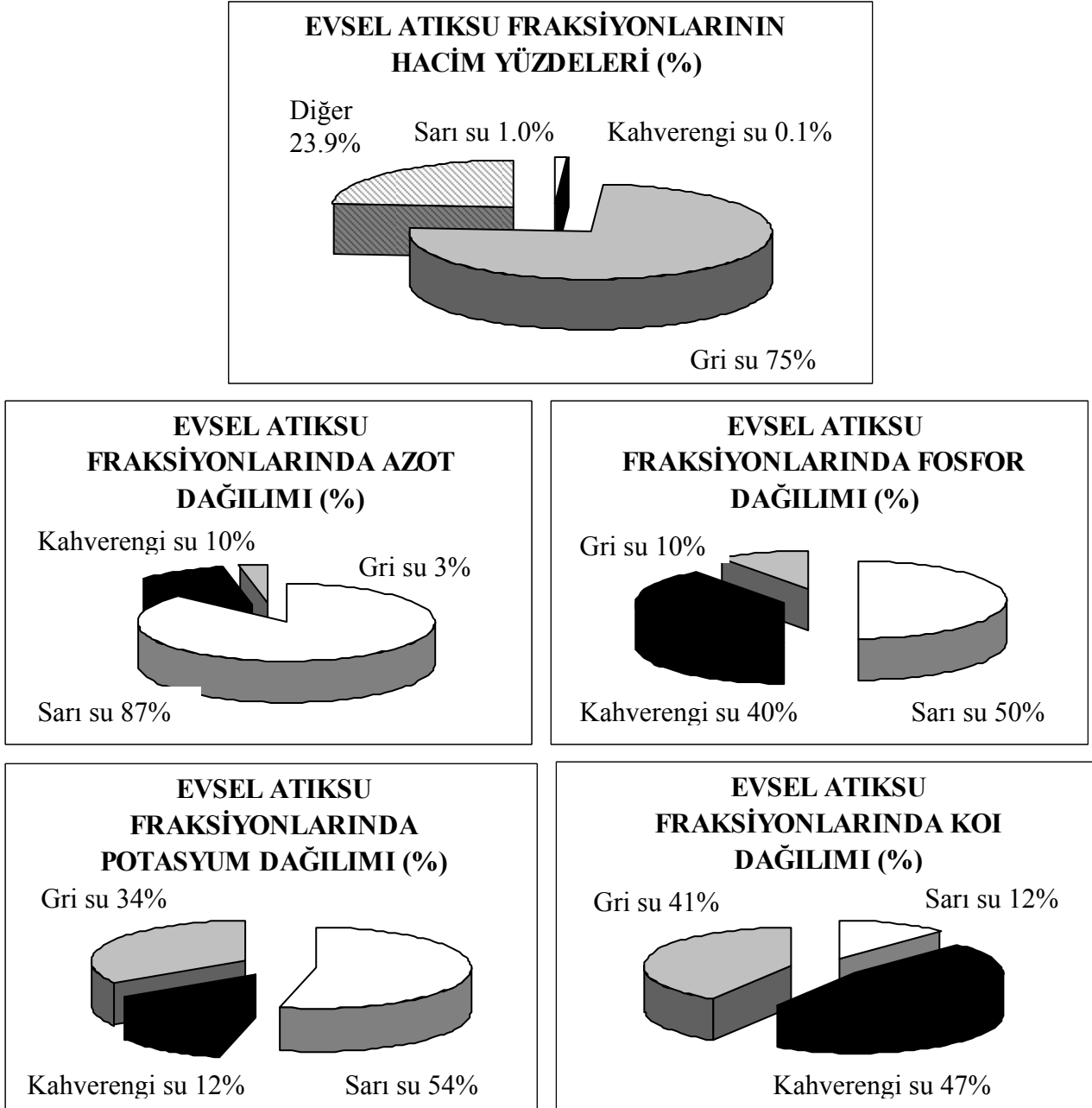
Şekil 1. Konvansiyonel atıksu arıtma sistemleri ve ECOSAN yaklaşımında madde döngüleri

ECOSAN yaklaşımında farklı akımların ayrılması çerçevesinde başlıca üç fraksiyon tanımlanmaktadır: gri su, sarı su ve kahverengi su. Otterpohl ve diğerleri (2003)'e dayanılarak hazırlanan her bir akımın bünyesinde bulunan bileşenler Şekil 2'de, Werner ve diğerleri (2003)'e dayanılarak hazırlanan akımların özellikleri ise Şekil 3'de gösterilmektedir.

Gri su tuvalet sularının dışında kalan tüm atıksuları içermektedir. Evsel atıksu fraksiyonlarının içinde kirlilik yönünden en düşük seviyede bulunan ve en az kirletici içeren akım gri sudur. Pratik olarak tuvalet sularının haricindeki tüm evsel atıksu akımlarını kapsayan bu akımın başlıca kaynakları, mutfak atıksuları, banyo, lavabo ve çeşitli yıkama sularıdır. %75'lik pay ile hacimsel olarak evsel atıksuyun en büyük yüzdesini oluşturan gri suda patojen bulunma olasılığı düşük olup, bu fraksiyon nütrientler açısından da fazlaca zengin değildir. Gri su en çok organik

madde açısından zengin olup, bu grup kirleticinin giderilmesini takiben su çevrimine geri verilerek değerlendirilmesi öngörülmektedir. Bu çerçevede sulama suyu ve yeraltı suyu beslemesi öncelikle önerilen kullanımlar arasındadır. Gri su akımının organik maddeden arıtılması bağlamında da çeşitli biyolojik karbon giderim sistemleri yanında yapay sulak alanlar önemli bir yer tutmaktadır.

Esasen ayrı toplanmış idrardan oluşan sarı su hacimsel olarak evsel atıksuyun %1'den daha az bir bölümünü oluşturmaya karşın, nütrientlerin çok büyük bir bölümünü bünyesinde barındırmaktadır. Evsel atıksu içindeki azotun % 90'a yaklaşan bölümü ile fosfor ve potasyumun yarısından fazlası bu fraksiyonda bulunmaktadır. Sarı su organik madde yönünden üç fraksiyonun en zayıfıdır ve tamamen steril olmamasına karşın, önemli miktarda patojenik mikroorganizmalar içermemektedir.

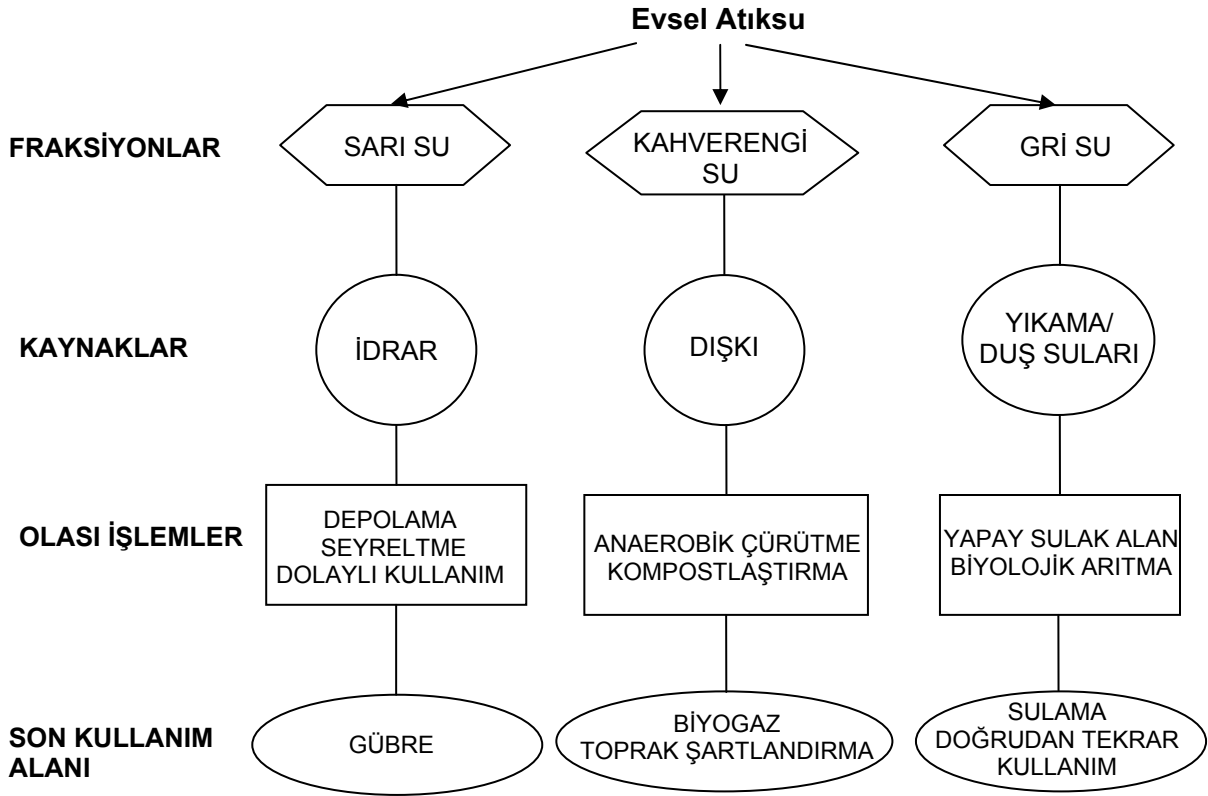


Şekil 2. Evsel atıksu bileşenleri (Belser Baykal, 2006)

Yüksek miktardaki nütrient içeriğinden dolayı sarı suyun tarımsal alanlarda ya da peyzaj / yeşil alanlarda gübre amaçlı kullanımı ve özellikle hijyenik güvenlik amaçlı olarak uygulamadan önce toplanan idrarın depolanması önerilmektedir (Höglund, 2001; WHO, 2006). Literatürde genellikle sarı suyun, bazen seyreltmenin ardından, doğrudan kullanımının baskın olmasına rağmen (Jönsson, 2003; Simons ve Clemens, 2003; Vinneras vd., 2003; Pinsem vd., 2004), idrarın işlendikten sonra dolaylı kullanımlarının

da araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Bayram, 2005; Belser Baykal, 2003, 2007; Belser Baykal vd., 2004, 2005, 2007; Belser Baykal ve Bayram, 2005; Ganrot, 2005; Kabdaşlı vd., 2006; Lind vd., 2000).

Kahverengi su, sifon sularından ayrılması halinde hacimsel olarak % 0.1 gibi evsel atıksuyun çok küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu akım bir miktar azot ve potasyum içermesine karşılık özellikle organik madde ve fosfor açısından



Şekil 3. Evsel atıksu fraksiyonları (Belér Baykal, 2006)

zengin olarak bu iki bileşenin yarısına yakın kısmını içermektedir. Öte yandan, evsel atıksulardaki patojenik mikroorganizmaların tamamına yakın bir bölümü kahverengi suda bulunmaktadır. Bu fraksiyonun ya anaerobik proseslerle biyogaz kaynağı ya da kompostlaştırma sonunda toprak şartlandırıcısı olarak kullanımı önerilmektedir.

ECOSAN altyapısı

ECOSAN yaklaşımının büyük ölçekte hayata geçirilebilmesi kuşkusuz bu yaklaşıma uygun bir altyapının oluşturulabilmesine bağlıdır. Bu durumda gerek bina içi tesisat, gerek çevresel altyapı, gerek arıtma tesisleri tasarımı gibi uygulamaya dönük konularda konvansiyonel sistemlere göre farklılık gösteren sistemlere ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu bağlamda ilk olarak farklı akımları ayırabilen tuvaletler, tesisatla ilgili borulama sistemleri, her akım için ayrı toplama ve gerektiğinde, özellikle sarı ve kahverengi su için, depolama düzeneklerinin hazırlanması / yerleştirilmesi /

inşası birinci dereceden önem taşımaktadır. Tuvalet sistemleri ile ilgili olarak sulu ve susuz çalışan çeşitli seçenekler mevcuttur. Şekil 4'te idrarı diğer tuvalet atıklarından ayıran tuvaletlerle (urine diverting toilets) susuz çalışan pisuvarlara (waterless urinals) birer örnek sunulmaktadır. Bu tip tuvalet düzenekleri halen ticari olarak üretilmektedir.

Farklı tuvalet sistemlerine ilave olarak, konvansiyonel sistemlerdeki tek borulama hattı yerine, Şekil 5'de basitçe sunulduğu şekilde gri suyu, sarı suyu ve kahverengi suyu ayrı ayrı toplayıp iletebilecek boru tesisatına ve her bir akımı ayrı ayrı toplayarak gereğinde depolayacak tanklara ihtiyaç bulunmaktadır.

ECOSAN yaklaşımı uyarınca evsel atıksu fraksiyonlarının kaynakta ayrılarak toplanmasının konvansiyonel evsel atıksu arıtma sistem şemaları açısından da önemli sonuçları bulunmaktadır. Bu konuda özellikle konvansiyonel sistemlerdeki nütrient giderim birimlerinin gözden geçirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Örnek

olarak sadece idrarın ayrı toplanması halinde bile, evsel atıksu içindeki azotun % 90'a yaklaşan bir bölümünün sarı su ile uzaklaştırılacağı noktasından hareketle, evsel atıksu sistemlerinde azot giderimi gereksiniminin ortadan kalkacağı ve azot giderim şemalarının gözden geçirilmesi gereği görülmektedir. Benzer bir irdelemenin fosfor için de yapılması anlamlıdır.



İdrar ayıran tuvaletler
(urine diverting toilets)

Susuz pisuvar
(waterless urinal)

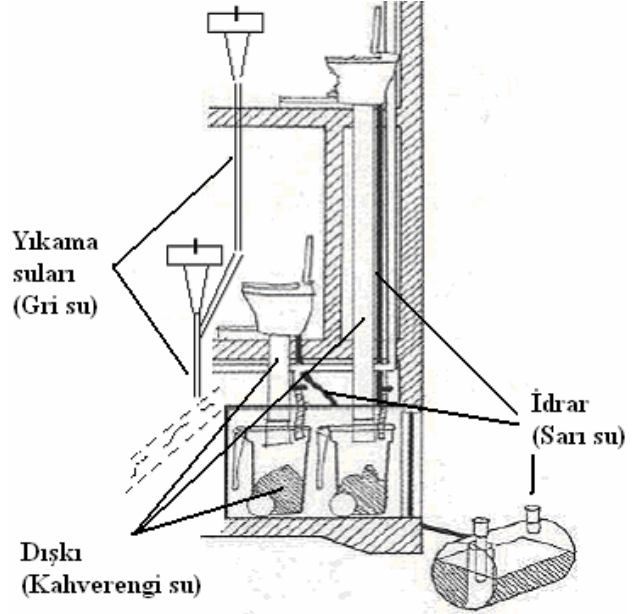
Şekil 4. ECOSAN tuvaletleri (Werner, 2006)

Kaynakta ayrılmış atıksu fraksiyonlarının değerlendirilmesine bir örnek: Sarı suyun gübre amaçlı kullanımı

Kaynağında ayrı toplanmış insan idrarından oluşan sarı suyun, evsel atıksulardaki nütrientlerin büyük bir kısmını içermesi nedeniyle tarımda gübre olarak kullanımı önerilmektedir. Bu çerçevede yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu doğrudan uygulama şeklinde olmuş ve çeşitli çalışmalarda toprağa doğrudan uygulanan idrardan gübreleme fonksiyonu açısından olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Jönsson, 2003; Vinneras vd., 2003; Pinsem vd., 2004). Ayrı toplanmış insan idrarı ve sentetik gübre ile alınan sonuçlar karşılaştırıldığında benzer sonuçlara ulaşıldığı bildirilmiştir (Simons ve Clemens, 2003).

Doğrudan yapılan uygulamada ürün açısından alınan çok olumlu sonuçlara rağmen olumsuzluğa neden olabilecek bazı noktalara da dikkat çekilmiştir. Özellikle sınırlı miktarda da olsa patojenik mikroorganizmaların zararsız hale getirilmesi için toprağa yapılacak doğrudan uygulamadan önce aylar mertebesinde depolama

gereği belirtilmiş, tüm patojenlerin patojenik etkilerinin giderilmesi için altı aya kadar varan bekletme sürelerinin gereğine işaret edilmiştir (Höglund, 2001; WHO, 2006). Ayrıca idrarın içerdiği ilaç kalıntıları ile hormonlar konusunda araştırma gereği ortaya konmuştur (Jansen ve Koldby, 2003; Mes ve Zeeman, 2003).



Şekil 5. Evsel atıksu fraksiyonlarının ayrı akımlar halinde toplanması (Werner (2006)'dan yararlanılarak hazırlanmıştır)

Bahse konu depolama sırasında, yeni toplanmış idrara göre, özellikle ürenin hidroliz nedeniyle amonyuma dönüşmesine bağlı olarak, azot formlarının değiştiği ve yeni toplanmış idrarda zaten yüksek olan tuzluluğun daha da yükseldiği izlenmiştir. Bu nedenle doğrudan kullanımda idrarın yüksek oranda içerdiği tuzluluğun tarımsal kullanım açısından değerlendirilmesinin önemine dikkat çekilmiştir (Bayram, 2005; Beler Baykal ve Bayram, 2005, 2007; Beler Baykal vd., 2005, 2007; Beler Baykal, 2007). Tuzlulukla ilgili olarak yapılan bu tespit, Pinsem ve diğerleri (2004) tarafından rapor edilen % 30'dan az seyreltilen idrarla gübrelenen numunelerdeki olumsuzluğun nedenini açıklamaktadır.

ECOSAN yaklaşımı ile elde edilen atıksu fraksiyonlarının tekrar kullanımı ile ilgili kısıtlar Dünya Sağlık Teşkilatı tarafından çok yeni çıkarılmış olan rehber değerlerle sınırlıdır (WHO,

2006). Örneğin idrarla ilgili verilen rehber değerler, esasen patojenik mikroorganizmaların deaktivasyonuna ve idrarın toprağa verilmesi sırasında yapılacak uygulamaya yöneliktir. Bu çerçevede konsantrasyon bazında standart ve rehber değerlerin oluşturulması birinci dereceden önem taşımaktadır.

İdrarın tarımda kullanımının olumlu sonuçlarından sürdürülebilirlik adına yararlanılırken olumsuzlukların giderilmesi açısından idrarın işlendikten sonra dolaylı yollarla toprağa uygulanmasının daha uygun sonuçlara yol açacağı düşünülmektedir. Bu çerçevede daha az sayıda çalışma bulunmakta ve bu konu gerek araştırma gerekse uygulama açısından önemli bir alan oluşturmaktadır. Mevcut çalışmaların önemli bir kısmı çeşitli adsorpsiyon / iyon değişimi yöntemleri ve struvit çöktürmesi ile idrardaki gübre etkin maddelerin geri kazanıldıktan sonra tarımda kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır (Belir Baykal, 2006, 2007; Belir Baykal vd., 2004, 2005, 2007; Belir Baykal ve Bayram, 2005; Ganrot, 2005; Kabdaşlı vd., 2006; Lind vd., 2000).

ECOSAN çalışmalarına genel bakış ve Türkiye'den örnekler

Çoğunluğu 2000'li yıllarda gerçekleştirilen önemli sayıda ECOSAN'a yönelik uluslararası bilimsel toplantıda ve tuvalet forumlarında tartışılan bildirimlerle, ilgili diğer literatür dikkate alındığında, dünya genelinde, bir evsel atıksu yönetim yaklaşımı olarak ECOSAN'la ilgili yapılan kavramsal çalışmaların öncülüğünü ağırlıklı olarak Almanya ve İsveç'te gerçekleştirilen çalışmaların oluşturduğu (Ganrot, 2005; Höglund, 2001; Jönsson, 2003; Lind vd., 2000; Otterpohl vd., 2003; Vinneras vd., 2003; Werner vd., 2003), uygulamaların ise sıhhi altyapıya uzun yıllar önce kavuşmuş Avrupa ülkelerinden daha yaygın olarak bu imkanları kısıtlı olan Hindistan ve Afrika ülkelerinde gerçekleştirildiği görülmektedir. (Calvert, 2003, 2005; Danso vd., 2003; Sridhar vd., 2003; Wafler, 2005).

Ülkemizdeki duruma bakıldığında ise ECOSAN kavramı son derece yeni ve yaygın olarak ta-

nınmayan bir yaklaşım olarak görülmektedir. Türkiye'de konu ile ilgili çalışmalar irdelendiğinde, İstanbul Teknik Üniversitesinde sürdürülmekte olan araştırmaların yanında TÜBİTAK MAM'daki uygulamaya ve araştırmaya yönelik çabalar dikkat çekmektedir. Bu bağlamda İstanbul Teknik Üniversitesinde sarı su ağırlıklı olarak çalışılırken, TÜBİTAK MAM'da ECOSAN yaklaşımının da dahil edildiği ZERO-M projesi çalışmaları yanında, lojman ve hizmet binalarında idrar ayırımına olanak tanıyan tuvalet ve toplama tesisatı uygulamalarıyla gri su arıtım alternatifleri ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmektedir.

İstanbul Teknik Üniversitesinde yürütülen araştırmaların önemli bir bölümü idrardan tarımda dolaylı yollarla gübre amaçlı yararlanmaya yönelik olarak gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda idrarın doğrudan tarımsal alanlarda uygulanması yerine işleminden geçirildikten sonra idrardaki gübre etkin bileşenlerin geri kazanılarak tarımda kullanımını hedefleyen çalışmalar yapılmaktadır. Bu çerçevede idrardaki nütrientlerin doğal bir zeolit olan klinoptilolit üzerinde toplanmasıyla oluşan ürünün bitkilere uygulanması (Bayram, 2005; Belir Baykal, 2006, 2007; Belir Baykal vd., 2004, 2005, 2007; Belir Baykal ve Bayram, 2005) ve struvit çöktürmesi yolu ile gübre etkin maddelerin geri kazanılması (Kabdaşlı vd., 2006; Tünay vd., 2006) çalışmalarından olumlu sonuçlar ve yüksek geri kazanım oranları elde edilmiştir. Bahse konu çalışmalarla ayrıca sarı suyun değerlendirilmesinde çok önemli bir yere sahip olan depolama süresinde gözlenen değişimler, üre hidrolizi ve tuzluluk konuları ile bunları etkileyen faktörlere yönelik önemli sonuçlara ulaşılmıştır.

TÜBİTAK MAM Kimya ve Çevre Enstitüsü tarafından yürütülen, ECOSAN yaklaşımının da dahil edildiği ZERO-M projesi kapsamında, sıfır deşarj içeren belediyelere yönelik sürdürülebilir kalkınma konsepti üzerinde çalışılmaktadır (TÜBİTAK, 2007; Regelsberger vd., 2007). TÜBİTAK MAM Gebze yerleşkesinin lojman ve hizmet binalarının belli noktalarında evsel atıksuyun çeşitli fraksiyonlarını ayırarak toplayabilen tesisatın yerleştirilmesi ile Türkiye'de

uygulamaya yönelik bir ilk örnek oluşturulmuştur. Aynı kurumda gri su arıtımı ile ilgili çeşitli alternatifler değerlendirilmekte ve özellikle yapay sulak alanlar ve membran biyoreaktörler ağırlıklı olmak üzere döner disk, ardışık kesikli reaktör, yukarı akışlı çamur yatağı gibi çeşitli biyolojik sistemler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır (Atasoy vd., 2007).

Sonuç ve öneriler

2000'li yılların önde gelen kavramlarından sürdürülebilirlik kavramı ile yakından ilişkili olan ekolojik evsel atıksu yönetimi ECOSAN önümüzdeki yılların önemli çevre mühendisliği konuları içinde yer almaya aday yeni bir yaklaşımdır. ECOSAN yaklaşımının önemli öngörülerini evsel atıksuyun bir atık değil değerlendirilmesi gereken bir kaynak olduğu ve nütrient döngülerinin tamamlanmasına yönelik gerekliliktir. Bu çerçevede konvansiyonel evsel atıksu sistemlerinde gerek toplama / iletim / taşıma, gerekse arıtım sistemlerine alternatif olarak evsel atıksuyu fraksiyonlarına ayıracak toplama / depolama / taşıma sistemleri ile bu akımları değerlendirecek işleme / arıtma yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bu amaçla gerek araştırma gerek uygulama alanında geniş yelpazede çok açık bir alan bulunmaktadır. Bugün için evsel atıksu altyapısı mevcut ve düzgün çalışan yerlerde, örneğin büyük kentlerde, varolan sistemlerin tamamen değiştirilip ECOSAN yaklaşımının kullanılmasını beklemek gerçekçi görünmese de, sınırları sürekli genişleyen bu tip kentlerde kurulacak yeni yerleşimlerde ve özellikle de henüz atıksu altyapısı olmayan küçük yerleşimlerle kırsal alanlarda öncelikli olarak uygulanmasının teşvik edilebileceği düşünülmektedir. Bu çerçevede uygulamaya yönelik standartlar ve rehber değerler dahil ECOSAN yaklaşımının çeşitli boyutları ile araştırılarak geliştirilmesi birinci dereceden önem taşımaktadır.

Kaynaklar

Atasoy, E., Murat, S., Baban, A. ve Tırıs, M., (2007). Membrane bioreactor treatment of segregated household wastewater for reuse, *Clean*, **35**, 5, 465-472.

- Bayram, S., (2005). İdrarın gübre olarak değerlendirilmesinde klinoptilolit ile iyon değişiminin yeri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Belers Baykal, B., (2003). Ion exchange with clinoptilolite: a potential alternative for ammonia recovery from wastewater, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 535-538, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Belers Baykal, B., (2006). Atıksu yönetiminde yeni bir yaklaşım: ECOSAN ve ayrı toplanmış insan idrarının tarımda kullanımı, *Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu ÇEVKOS 2006*, 11-12 Mayıs, Gebze, Kocaeli.
- Belers Baykal, B., (2007). ECOSAN as a recycling/recovery/reuse approach and a suggestion for the processing of separately collected urine for agricultural use, *International Conference on Environment: Survival and Sustainability*, 19-24 Şubat, Lefkoşa, K.K.T.C.
- Belers Baykal, B., Allar, A. D. ve Bozkır, E. D., (2007). ECOSAN yaklaşımı, kaynakta ayrılmış idrarın tarımda uygulanması ve halkın kabulü üzerine bir ön çalışma, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji*, 24-27 Ekim, İzmir.
- Belers Baykal, B., Balkanay, C. ve Bayram, S., (2005). A preliminary investigation for the indirect use of human urine for agricultural purposes, *1st IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference*, 10-15 Temmuz, Singapur.
- Belers Baykal, B. ve Bayram, S., (2005). An appraisal of the use of human urine in agriculture, *IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India*, Conference Documentation, 138-144, 25-26 Kasım, Bombay, Hindistan.
- Belers Baykal, B. ve Bayram, S., (2007). An investigation of the changes in the characteristics of source separated urine during storage, *Small-Wat07*, 11-15 Kasım, Sevilla, İspanya.
- Belers Baykal, B., Bayram, S., Akkaymak, E. ve Çınar, S., (2004). Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse, *Water Science and Technology*, **50**(6), 149-156.
- Calvert, P., (2003). Bringing ecosan to South Asia, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 323-330, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Calvert, P., (2005). Examples of urban ecosan in India-Urine diverting toilets and reuse, *IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India*, Conference Documentation, 6-9, 25-26 Kasım, Bombay, Hindistan.

- Danso, G., Drechsel, P. ve Gyiele, L., (2003). Urban household perception of urine-excreta and solid waste source separation in urban areas of Ghana, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 191-196, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Ganrot Z., (2005). Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture, *Doktora Tezi*, Göteborg Üniversitesi Çevre Bilimi ve Koruması Bölümü, İsveç.
- Höglund, C., (2001). Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source separated urine, *Doktora Tezi*, Royal Institute of Technology, Biyoteknoloji Bölümü, İsveç.
- Jansen, J. ve Koldby, E., (2003). Problems and potentials for urine separation in a small village with a wastewater treatment plant operated with extended nutrient removal, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 381-388, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Jönsson, H., (2003). The role of ECOSAN in achieving sustainable nutrient cycles, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 35-40, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., İşlek, Ç., Erdinç, E., Hüskalear, S. ve Tatlı, M. B., (2006). Nitrogen recovery by urea hydrolysis and struvite precipitation from anthropogenic urine, *Water Science and Technology*, **53**, 12, 305-312.
- Lind, B. B., Ban, Z. ve Byden, S., (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Biosource Technology*, **73**, 69-174.
- Mes, T. ve Zeeman, G., (2003). Fate of estrogens in wastewater treatment systems for decentralized sanitation and re-use concepts, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 425-429, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Otterpohl, R., Braun, U. ve Oldenburg, M., (2003). Innovative technologies for decentralized water-wastewater and biowaste management in urban and peri-urban areas, *Water Science and Technology*, **48**, 11, 23-31.
- Pinsem, W., Sathreanranon, K. ve Petpudpong, K., (2004). Human urine as plant fertilizer: trial on pot basil, *International IWA Conference on Wastewater Treatment for Nutrient Removal and Reuse*, 174-178, 26-29 Ocak, Bangkok, Tayland.
- Regelsberger, M., Baban, A., Bouselmi, L., Shafy, H. A. ve El Hamouri, B., (2007). Zer0-M, sustainable concepts towards a zero outflow municipality, *Desalination*, **215**, 64-72.
- Simons, J. ve Clemens, J., (2003). The use of separated human urine as mineral fertilizer, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 595-600, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Sridhar, M. K. C., Odusan, S., Coker, A. O., Akinjogbin, I. O. ve Adeoye, G. O., (2003). Urine harvesting through institutional participation: a Nigerian experiment, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 829-834, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, (2007). Kimya ve Çevre Enstitüsü Zer0-M-Sürdürülebilir kalkınma için atıksu yönetimi kurs notları.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Topçuoğlu, S. ve Tatlı, M. B., (2006). Urea hydrolysis in anthropogenic nutrient solution, *Fresenius Environmental Bulletin*, **15**, 8a, 715-719.
- Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon, E. ve Stintzing, A. R., (2003). Tentative guidelines for agricultural use of urine and faeces, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 101-108, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Wafler, M., (2005). Current state of ecosan pilot projects in India supported by GTZ and Secon International, *IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India*, Conference Documentation, 265-280, 25-26 Kasım, Bombay, Hindistan.
- Werner, C., Fall, P. A., Schlick, J. ve Mang, H. P., (2003). Reasons for and principles of Ecological Sanitation, *IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation*, 23-30, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya.
- Werner, C., (2006). ECOSAN Project at the GTZ headquarters at main office building, *4th World Water Forum Mexico City*, 16-22 Mart, Meksika.
- WHO Guidelines, (2006). Excreta and greywater use in agriculture, *The Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*, **IV**, İsviçre.

Arıtma çamuru flok ayrıştırma mekanizmalarının çamur su verme özellikleri üzerine etkisi: Enzimlerle arıtım yöntemi

Azize AYOL*

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

Özet

Çamur stabilizasyonu, organik madde içeriğinin azaltılması, patojen organizmaların giderilmesi ve koku potansiyelinin azaltılması amacıyla çamura uygulanan birim işlemlerdendir. En yaygın kullanılan biyolojik stabilizasyon yöntemleri, anaerobik çürütme ve aerobik çürütmedir. Bu yöntemler, bir çok avantajlara sahip olmakla birlikte, stabilizasyon sonrasında elde edilen çamur zayıf su verme özelliklerine sahiptir. Bu da mekanik su alma işlemleri sırasında daha fazla şartlandırıcı kimyasal madde tüketimi ve çamur kekinde düşük katı madde içeriği ile birlikte daha yüksek işletme ve bertaraf etme maliyetlerine neden olur. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının suyunu güç vermesindeki biyolojik nedenler üzerine son dönemde yapılan birçok araştırma mevcuttur. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, azalan enzim aktivitesinin sonucu olarak, katı madde indirgenme hızlarındaki düşüş ve flok yapısındaki farklılaşma çamurun su verme özelliklerini zayıflatmaktadır. Çamurların su verme özelliklerinden sorumlu olan çamur bünyesindeki protein, polisakkaritler gibi hücre dışı polimerik bileşenler; aerobik veya anaerobik ortamda hidrolizi gerçekleştirecek olan enzimlerin aktivitesindeki azalmayla birlikte bozunamayıp, ortamda birikmeye başlamaktadır. Aerobik çürüme işlemi polisakkarit miktarında gözlenen artış; anaerobik çürüme işlemi ise hem protein hem de polisakkarit bozunmasındaki azalmaya rağmen bunların meretebe olarak aerobik çürüme işlemi değerlerinden daha yüksek olması, azalan enzim aktivitesinin en önemli göstergesidir. Bu makale kapsamında, arıtma çamurlarının enzimlerle arıtımı, enzimatik arıtımın flok ayrıştırma mekanizmaları ve oluşan çamur miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği araştırmaların sonuçları verilmektedir. Ayrıca enzimlerin çamurların su verme özelliklerini nasıl etkilediği konusu irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çamur miktarının azaltımı, çürük çamur, enzimatik arıtma, flok ayrıştırma mekanizmaları, hücre dışı polimerik bileşenler (EPS), su verme özellikleri.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Azize AYOL. azize.ayol@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 40.

Makale metni 31.07.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 18.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The effects of Floc Disintegration Mechanisms on Sludge Dewatering Properties: Enzymatic Treatment of Sludges

Extended abstract

Sludge stabilization process is one of the most important processes in sludge management, providing effective pathogen destruction, reduction of volatile solids and odor potential. Among different stabilization methods, biological stabilization –anaerobic and aerobic digestion- processes are more commonly used. Although the processes have many advantages, they may lead to poorer dewatering characteristics, which mean higher chemical requirements in sludge conditioning, lower quality of final processed biosolids, and higher operation and disposal costs.

There have been many researches on the biological causes of strong water retention in wastewater sludges, particularly in waste activated sludges. Evidence from many researchers (Goodwin and Forester, 1985; Novak et al., 2003; Houghton and Stephensen, 2002) establishes that Extracellular Polymeric Substances (EPS), play a significant role in this regard. The EPS constituents act as a network that confines extracellular enzymes exhibiting hydrolytic activity. It was scientifically evidenced that both the concentration of hydrolytic enzymes, and the contact between these enzymes and their substrates, are very important particularly in the anaerobic digestion of complex particulate substrates (Jain et al., 1992). During both anaerobic and aerobic digestion, enzyme activity declines. It was reported that for aerobic digestion, the loss of the enzyme activity explains why polysaccharide accumulates in aerobic digestion process; for anaerobic conditions, the enzymatic activity for both protein and polysaccharide degradation decline, but remained higher than aerobic digestion.

Sludge minimization strategies are receiving great attention recently to solve the sludge related problems in wastewater treatment plants which response lower investment and operational costs, and higher efficiency in the subsequent treatment processes. Thermal treatment, acidic or alkali chemical treatment, freeze-thawing, mechanical disintegration using ultrasonic devices, advanced oxidation processes like ozonation, and biological hydrolysis with enzymatic treatment are the mostly applied methods

that have been introduced for sludge minimization purpose (Ayol et al. 2007).

Although many strategies on sludge minimization have been reported in previous research studies (Wei et al. 2003, Liu and Tay 2001, Chu et al. 2001), biological hydrolysis using hydrolytic enzymes in stabilization units appears to be an effective and cost reducing process since it is at present on the chain of the sludge treatment.

The term ‘disintegration’ is widely used in sludge minimization studies. Principally, it can be described as the destruction of sludge structure by external –physical, chemical, and biological- forces (Müller et al. 2004). Disintegration for biological processes incorporates the mechanisms:

- cell lysis transforming cell content into the medium,*
- breakdown of extracellular polymeric substances (EPS) in the sludge flocculated matrix, and*
- the biodegradation of the end products by microbial metabolism.*

Preliminary researches on biological sludge disintegration (Wawrzynczyk et al., 2003, Ayol, 2005) showed that the enzyme additions to the sludges enhanced the solubilization of the particulate organic matters in the sludge. Ayol et al. (2007) have reported that the enzymatic sludge disintegration improved the performance of the aerobic and anaerobic pilot-scale digesters. The anaerobic digestion of the enzyme added reactor sludge resulted in a significant increase of methane production, and the EPS degradation compared to control reactor sludge. Previous research results indicated that if the hydrolysis of the complex organic structures in sludge with the hydrolytic enzymes like glucosidases, lipases, and proteases can be managed, it would be a great advantage for the efficient sludge minimization during biological sludge stabilization (Novak et al. 2003, Ayol, 2005.a).

This paper reviews the enzymatic treatment of sludges and the effects of the treatment on floc disintegration mechanisms and sludge minimization. In addition to this, some research results on the role of enzymatic treatment on sludge dewatering properties were discussed.

Keywords: *Sludge minimization, digested sludge, enzymatic treatment, floc disintegration mechanisms, Extracellular Polymeric Substances (EPS), and dewatering properties.*

Giriş

Atıksu arıtma tesislerinin çeşitli kademelerinde farklı özelliklere sahip önemli miktarlarda arıtma çamuru oluşmaktadır. Arıtma çamurlarının işlenmesi, çevre sağlığı kriterleriyle uyumlu bir şekilde çevreye en az zarar verecek şekilde bertaraf edilmesi, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de üzerinde önemle durulan bir konudur. Arıtma çamurlarına, nihai bertaraf edilme öncesi uygulanan yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma gibi birim işlemlerin dışında son dönemde çamur yönetiminde çamur miktarının azaltılması-minimizasyona yönelik yeni yöntemler tanıtılmaktadır. Bu yöntemler, mevcut ünitelerin verimlerini arttırdığı gibi, çamur miktarında önemli oranda azalma sağlamaktadır.

Genel adıyla çamur dezentegrasyonu olarak da tanımlanan bu yöntemlerin esası; farklı bileşenlerden oluşan arıtma çamuru floklarının yapısının dışsal etkilerle –fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler- bozunarak, flok bileşenlerinin ayrıştırılması ve içeriğinin çamur sıvı fazına geçirilmesidir (Müller vd., 2000; Müller vd., 2004). Bu bağlamda, makalenin bütününde ‘dezentegrasyon’ terimi yerine ‘flok ayrıştırma’ ifadesi kullanılmaktadır.

Flok ayrıştırma mekanizmaları esas olarak, üç ana prosesi içermektedir (Ayol vd., 2007):

-hücre parçalanması: hücre duvarının parçalanarak, hücre içeriğinin çamur sıvısı ortamına geçirilmesi,

-hücre dışı polimerik bileşenlerin (EPS) bozunması: çamur flok matriksi içinde bulunan protein gibi EPS fraksiyonlarının, amino asit gibi daha küçük yapı taşlarına dönüşmesi,

-mikrobiyal bozunma ürünlerinin biyolojik olarak bozunması.

Flok ayrıştırma yöntemleri, çamurlara stabilizasyon öncesi, stabilizasyon derecesini arttırmak, biyolojik stabilizasyonun hız sınırlayıcı adımı olarak bilinen, yavaş hidroliz olma süresini azaltmak ve eğer biyolojik yöntem olarak anaerobik çürüme prosesi uygulanıyorsa, çürü-

tücünden elde edilen biyogaz miktarını arttırmak gibi bir çok olumlu etkilere neden olmaktadır. Bu işlemler bir ön arıtım işlemi olarak uygulanabildiği gibi, çamur arıtma proseslerinin içinde proses sırasında da başarılı bir şekilde uygulanabilir.

Flok ayrıştırma yöntemleri olarak uygulamada ve literatürde yer alan başlıca yöntemler; termal arıtma-ısı işlem, asidik veya alkali kimyasal arıtma, dondurma-çözme şartlandırması, ultrasonik cihazlarla yapılan mekanik işlemler, ozonlama gibi ileri oksidasyon prosesleri, ve enzimlerle arıtmadır (Ayol vd., 2007; Müller vd., 2004; Wei vd., 2003; Liu ve Tay, 2001; Chu vd., 2001).

Arıtma çamurlarının yönetiminde, önemli birim işlemlerden olan biyolojik çamur stabilizasyonu yöntemleri, stabilizasyon sırasında çamurların biyolojik yapısındaki değişimler nedeniyle bünyesindeki suyu daha güç vermesine neden olmaktadır. Bu da stabilizasyonu takip eden şartlandırma ve susuzlaştırma ünitelerinin verimlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, stabilizasyon sırasında, su verme özelliklerinden sorumlu olan çamur bünyesindeki protein, polisakkaritler gibi hücre dışı polimerik bileşenlerin miktarındaki artış, ortamda hidrolizi gerçekleştirecek olan enzimlerin aktivitelerindeki azalmayla açıklanabilmektedir.

Bu makale kapsamında, biyolojik olarak stabilize edilen arıtma çamurlarının su verme özelliklerindeki yapısal değişimler ve flok bileşenleri dikkate alınarak, enzimatik arıtımın flok ayrıştırma mekanizmaları ve oluşan çamur miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği araştırmaların sonuçları verilmektedir. Ayrıca, enzimlerle ilgili genel bilgiler verilmiş, arıtma işlemi sırasında etkin olan hidrolitik enzimlerin hücre dışı polimerik bileşenler üzerindeki etkileri tartışılarak, bu enzimlerin çamurların su verme özelliklerini nasıl etkilediği konusu irdelenmiştir.

Çamur flok bileşenleri

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan biyolojik çamur flokları, kompleks yapıda agregalar-

dır. Flok, kolloidal materyal, mikroorganizmalar, hücre dışı polimerik bileşenler-polisakkaritler, proteinler, humik maddeler-, inorganik partiküller, katyonlar ve büyük miktarda su içermektedir (Li ve Ganczarzyk, 1990; Mikkelsen, 1999). Çamur floklarının içine yerleşerek bir ağ oluşturan hücre dışı polimerik bileşenler, çamurların zor su verme özelliğinden sorumludur (Dursun vd., 2004). Flok ayrıştırma yöntemleri uygulanarak, çamurda yapısal değişimler oluşturarak, bu bileşenlerin çamur sıvı fazına geçirilmesi, bunun biyolojik ayrışmayı arttırması sonucunda da çamurların su verme özelliklerinin geliştirmesi önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir (Ayol 2005b; Ayol ve Dentel, 2005).

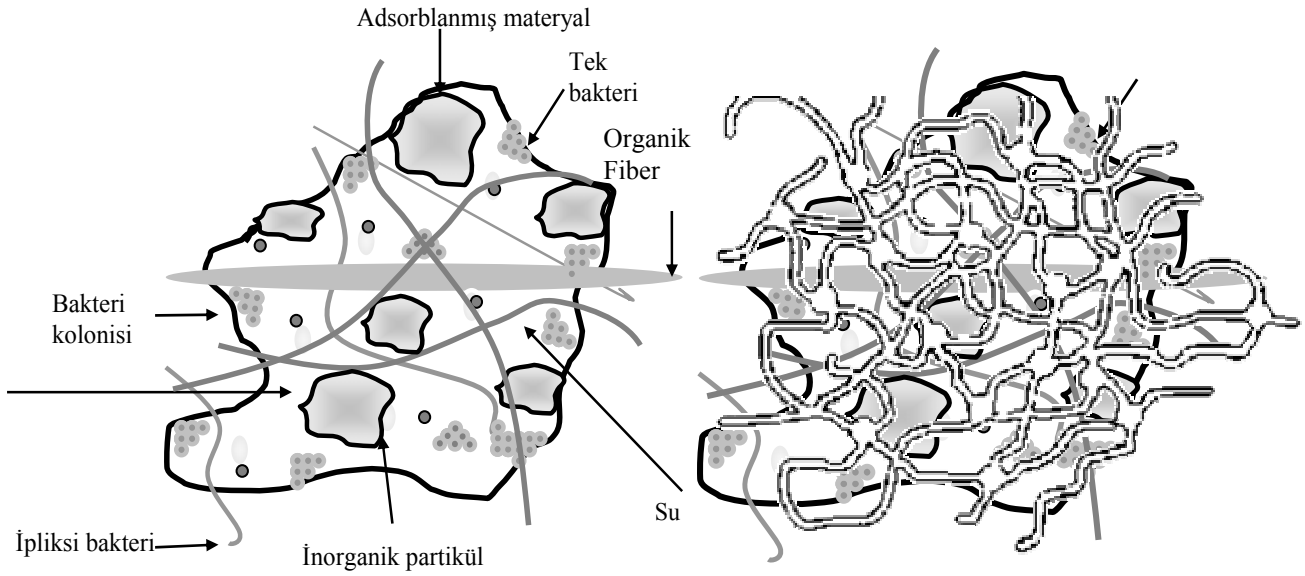
Uzun süren laboratuvar araştırmaları ile, biyolojik çamurları simüle eden sentetik çamur reçeteleri hazırlanarak, zamanla ve tesisten tesise farklılık gösteren biyolojik çamurların su verme

özellikleri üzerine yapılan araştırmalar halen devam etmektedir (Dursun ve Dentel, 2007; Baudez vd., 2007; Dursun vd., 2004; Ormeci ve Vesilind, 2000; Sanin ve Vesilind, 1996). Mekanik, kimyasal, termal, biyolojik flok ayrıştırma yöntemlerinden biri uygulanarak karmaşık flok yapısının değişimi ve açığa çıkan flok bileşenleri Şekil 1’de şematize edilmektedir.

Enzimler

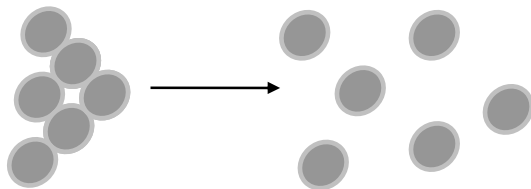
Enzimler kimyasal reaksiyonları katalize eden proteinlerdir (Bailey ve Ollis, 1986) ve substrat diye adlandırılan besi maddelerinin bu reaksiyonlarda, farklı moleküllere-ürünlere dönüştürülmesini sağlarlar.

Enzimin aktif kısmına bağlanan besi maddesi (substrat), enzim-substrat bileşiklerini oluşturur ve enzimin aktif kısmı çok az da olsa değişmek-

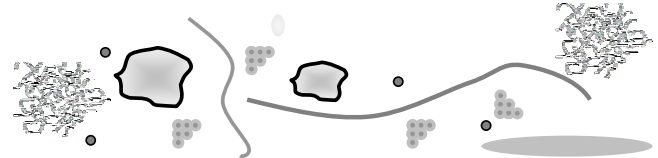


(a) Çamur flok bileşenleri (Dursun vd. 2004)

(b) EPS içeren çamur floku



(c) Bir araya gelmiş flokların ayrılması



(d) Ayrıştırılmış flok bileşenleri

Şekil 1. Çamur flok bileşenleri ve işlem gördükten sonra ayrıştırılmış flok bileşenleri

tedir. Reaksiyon sonucu oluşan enzim-ürün komplekslerinden ürün, enzimin bağlandığı aktif kısmından ayrılır ve reaksiyon tamamlanır. Literatürde bu enzim-substrat ilişkilerini açıklayan iki model sunulmaktadır: anahtar-kilit modeli ve boşluk doldurma modeli. Bu modellerden en çok kullanılanı anahtar-kilit modelidir (Bailey, Ollis, 1986; Whiteley ve Lee, 2006).

Enzimler Uluslararası Biyokimyacılar Birliği Enzim Komisyonu tarafından fonksiyonel olarak altı grupta sınıflandırılmıştır (Enzymes of the International Union of Biochemistry Reports, 1961, 1992). Buna göre her bir enzim ait olduğu sınıfı, substrata bağlanmasını, fonksiyonel grubunu ve gerçek molekülünü gösteren dört rakamla ifade edilir. Enzimlere ait sınıflamalarda ana sınıflar, **Oksido-reduktaz:** Dehidrojenaz, reduktaz, azo reduktaz, nitrat reduktaz, sülfür reduktaz, peroksidaz; **Transferaz:** Transfer alkil grup, transfer nukleotid fosforil grup; **Hidroliz:** Glukosidaze, lipaz, proteaz, fosfotaz; **Ligaz:** **Lisaz** gibi fonksiyonlarına göre alt sınıflara ayrılırlar. Bu konuda daha detaylı bilgi Enzim Komisyonu Raporu (1992) ve Whiteley ve Lee (2006) çalışmasından elde edilebilir. Ana enzim sınıflarından hidrolitik ve selülitik enzimler ilaç, tekstil, gıda, atık arıtımı gibi bir çok sahada kullanılmaktadır.

Arıtım teknolojileri gibi Çevre Mühendisliği uygulamalarında en çok kullanım alanı bulan enzim sınıfı hidrolitik enzimlerdir. Ayol ve diğerleri (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, biyolojik olarak parçalanabilen partikül halindeki organik materyallerin bozunmasında, kompleks organik yapıların hidrolizinin, önemli oranda proteaz, glukosidaz, lipaz gibi hidrolitik enzimlere bağlı olduğu belirtilmiştir.

Aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım proseslerinde enzimler, aktif çamur sistemlerinde toksik etkinin giderilmesinde (detoksifikasyon), herhangi bir kirleticinin çevreye daha az zararlı forma dönüştürülmesi ve özel bazı mikroorganizmalar veya kimyasallar kullanılarak kirlenmiş çevresel alanların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Whiteley ve Lee, 2006).

Hücre dışı polimerik bileşenler

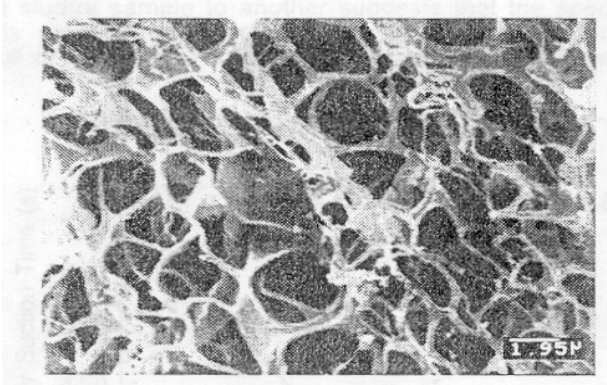
Goodwin and Forster (1985) tarafından yapılan çalışmadan başlayarak, atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının özellikle atık aktif çamurun suyunu kolaylıkla vermemesindeki biyolojik nedenler üzerine yapılmış bir çok çalışma mevcuttur.

Biyolojik çamurların içerdiği hücre dışı (ekstrasellular) polimerik bileşenlerin (örn. Proteinler, polisakkraitler, humik maddeler) (EPS), bu çamurların suyunu vermesini zorlaştırdığı ve önemli bir rol oynadığı bir çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Ayol vd., 2007). Stabilizasyon işlemini gerçekleştiren bakteriler genellikle, flokleştirilmiş EPS yapısının içinde yer alır. Genel olarak, EPS bileşenleri hücre-sınır olarak tanımlanabilir; diğer bir deyişle seyrelme veya yıkanma ile bunların gideriminin önlenmesi; negatif yüklü ve hidrofilik olmaları (hücre materyalin koagülasyonunun kapalı devre eşleşmesi); +2 ve +3 yüklü katyonlarla bağlanabilme yeteneklerinin olması (daha uzun süreli bağlanmalarla flokülasyona izin vermeleri) gibi özellikleri vardır.

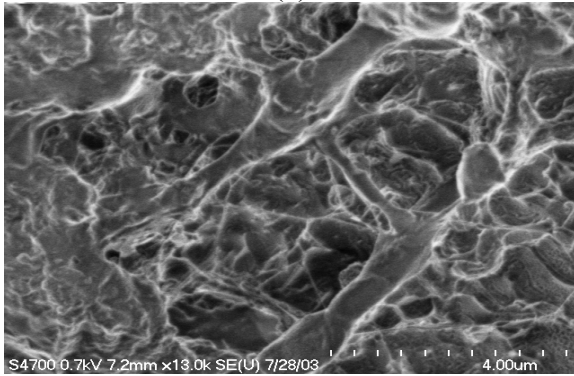
Atıksu arıtma tesislerinde oluşan biyolojik çamurların klasik tanımı; *rijit ve küresel taneciklerden oluşan katı ve sıvı olmak üzere iki faz* şeklinde yapılmaktadır. Gerçekte çamur yapısı bu basit tanımın çok ötesinde, hidrofilik polimerik materyallerden oluşan bir katı matriksi içinde hapsolmuş sıvıyı da içine alan jelimsi bir yapı göstermektedir. Arıtma çamurlarının jelimsi yapısını tanımlayan reometrik analizler, elektron mikroskobu görüntülerinin kullanılması gibi yöntemler çamurun jel yapısını kanıtlamıştır (Poxon 1996, Ayol 2005.a, Dursun ve Dentel 2005, Dursun ve Dentel 2007). Çamurun jel yapısını gösteren cryo-stage SEM (elektron mikroskobu) ile alınmış olan sodyum aljinat, anaerobik çürük çamur ve polimer şartlandırması uygulanmış aktif çamura ait görüntüler Şekil 2'de verilmektedir.

Arıtma çamuru yapısının irdelenmesinde, yeni bir model olarak uygulanan jel model yaklaşımı, çamurların su verme özellikleri ve şartlandırıcı dozunun belirlenmesinde önemli rol oynamak-

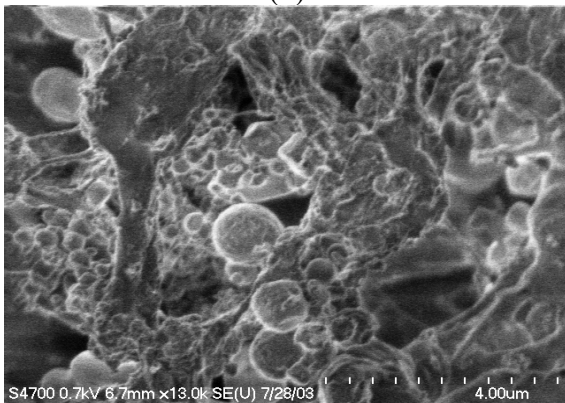
tadır. Başarılı bir çamur şartlandırma işlemi, çamurdaki katı partiküllerin daha çok bir araya getirilmesini değil, jel yapıyı kırarak çamur yapısı içinde hapsolan suyun açığa çıkarılmasını sağlamaktır. Bu etkiyi arttırıcı en iyi yöntem ise partikül-partikül birleşmelerini arttırmak yerine, şartlandırıcı maddelerin jel yapının içine daha iyi penetre olmasını sağlayacak şekilde çamura kayma gerilmesi uygulanmasıdır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. (a) 1% sodyum aljinat- algden elde edilmiş jelatin polisakkarit (Poxon, 1996), (b) anaerobik çürük çamur, (c) polimerle şartlandırılmış aktif çamur (Ayol 2005a)

Enzimlerle çamurun jel yapısının kırılarak, açığa çıkan çamur sıvısına karışan hücre dışı polimerik bileşenlerin biyolojik bozunması, bazı toksik maddelerin indirgenmesi, yararlı son ürün elde edilmesi mümkün görülmektedir. Mikkelsen ve Keiding (2002) EPS'in çamur floklarının stabilitesinde pozitif bir etkisinin olduğunu ve yüksek EPS konsantrasyonlarında çamur kekinde daha düşük katı madde oranı elde edildiğini belirtmişlerdir. Araştırmalarında, düşük EPS içerikli çamurların daha iyi su verme özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Biyolojik çamurlara inorganik katyonlar veya polimerik katyonik flokülant maddeler ilave edilerek, kimyasal şartlandırma işlemi uygulandığında; oluşan flokların içerisinde Şekil 2'de de gösterildiği gibi jelimsi bir yapının içinde oldukça önemli miktarda su kalmaktadır. Bu jelimsi yapı, biyolojik çamurların susuzlaştırılmasını zorlaştırmakta, sonuç olarak da elde edilen çamur kekinde düşük katı madde konsantrasyonlarına neden olmaktadır. Diğer bir olumsuz etki de şartlandırma işleminde kullanılan kimyasal madde tüketiminin fazla olmasına yol açmasıdır. Hatta zaman zaman fazla kimyasal kullanımının bile çamur kekinde istenen katı madde limitlerini sağlamaya yeterli olmadığı bilinmektedir.

Çamur arıtımında enzimlerin etkisi

Hidrolytik enzimlerin konsantrasyonları ve bu enzimlerin substratlarla oluşturdukları yapıların özellikle anaerobik çürüme prosesinde ne kadar önemli olduğu bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Ancak, EPS bileşenleri hidrolytik aktivite gösteren hücre dışı enzimleri, bir ağ yapısı ile sınırlandırmaktadır. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, enzim aktivitesinin azaldığı ve aerobik çürüme işlemine polisakkaritlerin artmasında glukozidaze aktivitesinin düşmesinin etken olduğu; anaerobik çürüme işlemine ise düşen enzim aktivitelerine bağlı olarak hem protein hem de polisakkarit bozunmasının olmadığı hatta bunların mertebe olarak aerobik çürüme işlemine değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Novak vd., 2003; Ayol, 2005a). Çamurların içeriğindeki EPS'in rolünün engellenmesi için bir metodun geliştirilmesi, çamur-

ların su verme özelliklerinin artırılmasında oldukça büyük bir avantaj olacağı öngörülmektedir (Ayol, 2007; Ayol, 2005b).

Çamurlara yoğun bir mekanik karıştırma işleminin uygulanması gibi fiziksel metotlar, EPS' in bu olumsuz etkilerini kırmak için denenmiş olmakla beraber, bu işlemle anaerobik çürütme işleminde oldukça az miktarda polimerik bileşenin bozunduğu belirlenmiştir. Oksidasyon gibi kimyasal metotlara bakıldığında ise, bu metotlarda değişmez bir şekilde oldukça yüksek miktarlarda çözünmüş organik maddenin açığa çıktığı görülmüştür. Bu durum da özellikle çürütücü üst sıvısı gibi yan akımların arıtma tesisi girişine geri döndürülmesi halinde, ikincil arıtma proseslerine ilave organik yük getireceğinden kesinlikle istenmemektedir.

Thomas ve diğerleri (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, enzimatik arıtımın arıtma çamurlarının su verme özelliklerini geliştirdiği rapor edilmiştir. Enzimatik arıtım, sadece EPS bileşenleriyle ilgilendiğinden ve bunun da ötesinde enzimin katalitik rolü nedeniyle göreceli olarak, düşük dozlarda bile etkin olmasıyla oldukça uygun bir seçenek olarak görünmektedir. EPS'in bozunması (degradasyonu) uygun bir enzimin ya da enzim karışımından oluşan uygun bir yapının seçimiyle kontrol edilebilir. Thomas ve diğerlerinin (1993) çalışmasında, Kapiler Emme Süresi (KES) testleri sonuçlarında çok önemli gelişmeler gözlemlenmektedir.

Sarkar ve diğerleri (2003) tarafından Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisine (US-Patent Office) yapılan ve halen değerlendirme aşamasında olan bir başvuruda, araştırmacılar bazı selülotik enzimler ve oksidant maddeler yardımıyla çamurların su verme özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir.

Enzimatik arıtımın çamurların su verme özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda (Ayol, 2005a; Ayol ve Dentel 2005) enzimatik arıtımın biyolojik çamurların su verme özelliklerini arttırdığı yönündeki hipotezin doğru olup olmadığı belirlenmeye çalışılmış ve sadece KES analizinin su verme özelliklerini değerlendirmeye

de yeterli olmadığı vurgulanmıştır. Kullanılan enzim formülasyonu karışım halinde olup, proteaz, lipaz ve diğer hidrolitik enzimleri içermektedir. Bu çalışmalarda, katı madde içeriği sırasıyla %3.2 ve %2.6 olan anaerobik çürük çamur örnekleri iki farklı kentsel atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Alınan örnekler, hem enzim ilavesi olmadan hem de farklı konsantrasyonlarda enzim ilavesi yapılarak 35 °C'de 16 saat inkübe edilmiştir. Inkübe edilen örnekler, farklı hacimlerdeki Percol 757 katyonik polielektrolit çözeltisi ile şartlandırılarak, gerçek ölçekte işletilen bantlı filtre pres ünitelerini simüle eden, laboratuvar ölçekli "Crown Press" adı verilen üniteye susuzlaştırılmıştır. Sonuç olarak, enzim ilavesinin çamurların susuzlaştırılmasında oldukça pozitif etkilerinin bulunduğu belirtilmiştir. Örneğin, enzim ilavesi olmaksızın 500 mg/L polimer ilavesi yapılması halinde susuzlaştırılan çamur kekinin katı madde içeriği %24 iken, aynı örneğe 20 mg/L enzim ilavesi yapılarak 500 mg/L polimer ile şartlandırılarak susuzlaştırıldığında bu değer %42 olarak bulunmuştur. Enzim ilavelerinin EPS bozunmasında etkili olarak bu bileşenleri önemli miktarlarda azalttığı da rapor edilmiştir.

La Cour Jansen ve diğerleri (2004) ve Wawrzynczyk ve diğerleri (2003) tarafından yapılan laboratuvar ve küçük ölçekli pilot reaktör denemelerinde, enzimlerle ön arıtım uygulanmış kentsel arıtma çamuru örneklerindeki partikül haldeki organik madde içeriğinin enzim ilave edilmemiş örneklere göre daha çabuk ve etkin olarak hidrolize olduğu belirtilmiştir. Aynı araştırmacılar, enzimlerle ön arıtıma uğramış çamurların anaerobik olarak çürütülmesinde yine hiç enzim ilave edilmemiş çamurlarinkine göre daha fazla metan üretiminin olduğunu bildirmişlerdir.

Barjenbruch ve Kopplow (2003)'un çalışmasında, çamur floklarının ayrıştırılması amacıyla uygulanan ön arıtma işlemlerinde, çamurun karbon içeriğinin mikrobiyal aktivilere bağlı olarak daha hızlı ve çabuk dönüştürüldüğü ifade edilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar, termal, enzimlerle veya mekanik yöntemlerle flok ayrıştırma mekanizmaları uygulanmış çamurların

anaerobik olarak çürütülmesi üzerine yaptıkları çalışmada, termal işlemin enzim uygulanan çamura göre çürütücüdeki köpük kontrolünde ve biyogaz üretiminde %20 kadar daha verimli olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte enzim uygulaması dışındaki diğer yöntemlerin ilave ilk yatırım maliyetleri getirdiği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Whiteley ve diğerleri (2003) tarafından yapılan bir araştırmada, lipaz enzim aktivitesinin çamurun partikül haldeki organik madde içeriği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Enzim aktivitesini arttırmak amacıyla çamura ses dalgaları uygulanmış ve anaerobik reaktörlerdeki çamurun içerdiği enzimlerin, üst sıvıya geçmesi sağlanmıştır. pH 6.5-8.0 aralığında ve sıcaklık 50–60°C aralığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Lipaz enzimi metanojenik reaktörlerde bu optimum değerlerde bir kararlılık gösterirken, sülfür indirgeme koşullarında çok daha az bir kararlılık göstermiştir. Sülfür ve sülfid lipaz aktivitesini artırıcı yönde hareket ederken, sülfat reaktörlerdeki aktiviteyi azaltıcı yönde etki oluşturmuştur. Çalışmada, partikül haldeki organik yapı içinde hapsolan enzimlerin açığa çıkmasıyla, çamurdaki polimerik materyallerin hidrolizinin artırılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir.

Ayol ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada, kentsel arıtma çamurları üzerinde kullanılan glukozidaz enzimlerinin etkileri, pilot ölçekte işletilen anaerobik ve aerobik reaktörlerde araştırılmıştır. Bu çalışmada, bu enzimlerin anaerobik reaktörlerde su verme özelliklerinin geliştirilmesi, EPS'in biyolojik olarak bozunmasının arttırılması, biyogaz üretiminin arttırılması gibi pek çok olumlu etkisi olduğu bulunmuştur. Buna karşılık kontrol reaktörü bulgularıyla karşılaştırıldığında aerobik reaktörlerde su verme özellikleri üzerine farklı sonuçların olmadığı gözlenmiştir. Araştırma, bu enzimler dışındaki hidrolitik ve selülotik enzimler ve bunların karışımlarıyla devam etmektedir.

Sonuçlar

Günümüzde tüm dünyada olduğu gibi ülkemiz ve Avrupa ülkelerinde yenilenebilir enerji kay-

naklarından enerji üretiminin arttırılması ve atık azaltımı esasları üzerine, çamurların biyolojik olarak bozunmasının arttırılması iyi bir strateji olarak yerini almıştır. Bu bağlamda çamurların enzimlerle arıtımı, çamurun katı kısmının azaltılması, çamurların anaerobik olarak çürütülmesinde daha fazla miktarda ve metan içeriği yüksek biyogaz eldesi, çamur su verme özelliklerinin iyileştirilmesi, çamurların susuzlaştırılmasında daha az kimyasal şartlandırıcı tüketiminin sağlanması ve daha az enerji sarfiyatı, elde edilen yüksek kaliteli son ürün ve arıtma tesislerindeki yan akımların yükünün azaltılması gibi sayılabilecek daha pek çok nedenden dolayı üzerinde önemle durulması gereken bir yöntem olarak değerlendirilmelidir. Etkin bir flok ayırıştırma ve şartlandırma stratejisi olarak enzimlerle çamur arıtımı konusunda detaylı araştırmalar yapılmalıdır.

Bu makale kapsamında, arıtma çamurlarının enzimlerle arıtımının flok ayırıştırma mekanizmaları ve çamur miktarının azaltılması üzerine olan etkileri belirtilerek enzimlerin çamurların su verme özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı bazı önemli bilimsel araştırmaların sonuçları derlenerek sunulmuştur.

Kaynaklar

- Ayol A., Filibeli A., Sir D., Kuzyaka E. (2007). Aerobic and anaerobic bioprocessing of activated sludge: Floc disintegration by enzymes. *Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities*, 755-764, Antalya.
- Ayol, A. (2005.a). Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-I: Performance evaluations, *Process Biochemistry*, **40**, 7, 2427–2434.
- Ayol, A., Dentel, S.K., (2005). Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-II: Filterability and Drainability Simulations, *Process Biochemistry*, **40**, 7, 2435–2442.
- Ayol, A., (2005b). Arıtma çamurlarının su verme özelliklerinin geliştirilmesinde yeni bir uygulama: enzimlerle arıtma proje önerisi, TÜBİTAK 104Y375 Nolu proje 1. Gelişme Raporu.
- Bailey, J.E. ve Ollis, D.F., (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*, 2nd edition, McGraw Hill.

- Barjenbruch M., Kopplow O., (2003). Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge, *Advances in Environmental Research*, **7**, 715–720.
- Baudez J.C., Ginisty P., Peuchot C., Spinosa L. (2007). The preparation of synthetic sludge for lab testing. Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities, 469-477, Antalya.
- Chu C.P., Chu C.P., Chang B.V., Liao G.S., Jean D.S., Lee D.J. (2001). Observation on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research*, **35**, 4, 1038–46.
- Dursun, D., Ayol, A., Dentel, S.K., (2004). Physical characteristics of a waste activated sludge: Conditioning responses and correlations with a synthetic surrogate, *Water Science and Technology*, **50**, 9, 129-136.
- Dursun D., Dentel S.K. (2007). The importance of structural and gel fractions in determining shear sensitivity of sludge. Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities, 721-730, Antalya.
- Dursun D., Dentel S.K. (2005). Sludge as a gel like material. I. Ulusal Aritma Çamurları Sempozyumu-AÇS2005 Bildiriler Kitabı, 77-86, İzmir .
- Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry*. Oxford: Pergamon Press; 1961.
- Enzyme Nomenclature*. Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology. New York: Academic Press; 1992.
- Goodwin JAS, Forster CF. (1985). A further examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristics, *Water Research*, **19**, 4, 527–33.
- Houghton, J.I. and Stephenson, T. (2002). Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability. *Water Research*, **36**, 3620-3628.
- Jain, S., Lala, A.K., Bhatia, S.K., and Kudchadker, A.P., (1992) Modeling of hydrolysis controlled anaerobic digestion, *J Chem Tech Biotechnol*, **53**, 337-344.
- La Cour Jansen, J., Davidsson, A., Dey, E. S., Norrlöw, O. (2004). Enzyme-assisted sludge minimization, In Chemical Water and Wastewater Treatment VIII, Gothenburg Symposium, 345-353, Orlando, FL, United States.
- Li D-H, Ganczarczyk J. (1990). Structure of activated sludge flocs, *Biotechnol Bioeng* **35**, 1, 57–65
- Liu Y., Tay J.H. (2001). Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process, *Biotechnol. Adv.*, **19**, 2, 97–107.
- Mikkelsen, L.H. (1999). A physical chemical approach to the floc strength concept-with dewatering implications, *Ph.D. Dissertation*, Aalborg University, Denmark.
- Mikkelsen LH, Keiding K. (2002). Physicochemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering, *Water Research*, **36**, 2451–2462.
- Müller, J. A. (2000). Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment, *Water Science Technology*, **41**, 8, 123–130.
- Muller J.A, Winter A., Strükmann G. (2004). Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 97-104.
- Novak JT, Sadler ME, Murthy SN. (2003) Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids, *Water Research*, **37**, 3136–44.
- Ormeci, B., Vesilind P.A. (2000). Development of an improved synthetic sludge: A possible surrogate for studying activated sludge dewatering characteristics, *Water Research*, **34**, 1069-1078.
- Poxon, T.L. (1996). Structure and dewaterability in anaerobically digested sludge. In Proceedings of the Water Environment Federation WEFTEC, Residuals and Biosolid Management Collection Systems, Dallas, Texas, 2, 167-178.
- Sanin F.D., Vesilind P.A. (1996). Synthetic sludge: A physical/chemical model in understanding bioflocculation, *Water Environment Research*, **68**, 927-933.
- Sarkar, J., Shah, J., Ramesh, M., (2003). Method of dewatering sludge using enzymes, US- Patent Application.
- Speece RE., (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Nashville Tennessee, USA: Archae Press.
- Thomas, L., Jungschaffer, G., ve Sprossler, B. (1993). Improved sludge dewatering by enzymatic treatment, *Water Science and Technology*, **28**, 1, 189-192.
- Wawrzynczyk, J., Dey, E. S., Norrlöw, O., Jansen, J. I. C. (2003). Alternative method for sludge reduction using commercial enzymes, In 8th CIWEM/Aqua Enviro European Biosolids and Organic Residuals Conference (P. Lowe and J. A.

- Hudson, eds.), 1-5. Aqua Enviro Technology Transfer, Wakefield, West Yorkshire, UK.
- Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., Fan Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment, *Water Research*, **37**, 4453–4467.
- Whiteley C.G., Lee D.J. (2006). Enzyme technology and biological remediation, *Enzyme and Microbial Technology*, **38**, 291–316.
- Whiteley, C.G., Burgess, J.E., Melamane, X., Pletschke B., Rose P.D., (2003). The enzymology of sludge solubilisation utilizing sulphate-reducing systems: the properties of lipases, *Water Research*, **37**, 289–296.

Arıtma çamurlarında fosfor salınmasını etkileyen parametrelerin Box-Wilson deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmesi

Nazlı BALDAN PAKDİL^{*}, Ayşe FİLİBELİ

DEÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İZMİR

Özet

Son yıllarda, fosfor doğal rezervlerinin hızla tükenmesi nedeniyle birçok endüstriyel sektör için ana ham madde kaynağı olan fosforun atıksu ve arıtma çamurlarından geri kazanılmasına yönelik yapılan araştırmalar önem kazanmıştır. Arıtma çamuru ve çamur küllerinden fosfor geri kazanımı için; çamur bünyesinden salınması ve sıvı ortama alınan salınmış fosforun geri kazanılması olarak iki aşamalı yöntem izlenmektedir. Atıksu ve arıtma çamuru bünyesinden fosforun salınması amacıyla çeşitli kimyasal ve ısıl işlemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, arıtma çamuru bünyesinde bağlı olan fosforun salınması için asidik işlem uygulanmış; bu amaçla inorganik bir asit olan nitrik asit ve organik bir asit olan oksalik asit kullanılmıştır. Fosfor salınması üzerinde karıştırma sıcaklığı, karıştırma zamanı ve asidin konsantrasyon değeri gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi için Box-Wilson deneysel tasarım metodu uygulanarak salınan fosfor miktarı için hesaplanan değerler ile deneysel olarak ölçülmüş değerler arasında uyum olduğu belirlenmiştir. R^2 değeri nitrik asit için 0.995, oksalik asit için 0.853 olarak bulunmuştur. Değerlendirme sonuçlarına göre; fosfor salınmasında nitrik asitin oksalik aside göre daha etkili bir kimyasal olduğu belirlenmiştir. Nitrik asitle yapılan çalışmalarda, konsantrasyon ve karıştırma zamanına göre sıcaklığın fosfor salınması miktarını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Oksalik asitle yapılan çalışmalarda nitrik asitle yapılan çalışmalarda olduğu gibi sıcaklığın daha etkili bir parametre olduğu gözlenmiştir. En yüksek fosfor salınım miktarı, nitrik asitle çalışıldığında 100°C karıştırma sıcaklığı, 4 M konsantrasyonda ve 97.5 dakika karıştırma süresi kullanılarak; oksalik asitle yapılan çalışmalarda ise 100°C karıştırma sıcaklığında, 2 M konsantrasyonda ve 97.5 dakika karıştırma süresi ile elde edilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Fosfor salınması, nitrik asit, oksalik asit, Box-Wilson deneysel tasarım metodu.*

^{*}Yazışmaların yapılacağı yazar: Nazlı BALDAN PAKDİL. nazli.baldan@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 40.
Makale metni 31.07.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 18.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Evaluation of parameters which effect phosphorus release by using Box-Wilson experimental design method

Extended abstract

The usual forms of phosphorus found in aqueous solutions include the orthophosphate, polyphosphate, and organic phosphate (Metcalf & Eddy, 1991). Wastewater discharges of nitrogen and phosphorus to the environment are undesirable because these nutrients accelerate eutrophication (Lee et al., 2003). Therefore, various phosphorus removal technologies have been developed like chemical precipitation, biological phosphorus removal, ion exchange (Morse et al., 1998). Steen (1998) has pointed out that the annual global production of phosphate is around some 40 million tones of P_2O_5 , derived from roughly 140 million tons of rock concentrate by the year 1998. In addition, World fertilizer use would reach 60-70 million t/a of phosphates by 2050. It is concluded that global phosphate resources extend, for all intents and purposes, well into the future, but that depletion of current economically exploitable reserves can be estimated at somewhere from 60 to 130 years (Steen, 1998).

Phosphorus recovery from sewage sludge and sludge ash are applied at two steps. These are phosphorus release from sludge and recovery of released phosphorus from phosphorus-enriched liquid phase. In this study, nitric acid (inorganic acid) and oxalic acid (organic acid) were utilized in order to release the phosphorus fixed in the sewage sludge. The effects of parameters which determine the efficiency of mixture temperature, mixing time and acid concentration on the phosphorus release were investigated. For the analysis of the results, Box-Wilson Experimental Design Method has been used.

Sludge samples taken from belt press stages of Çiğli municipal wastewater treatment plant were dried at 103°C in oven. Chemical composition of dried sludge was determined using X-ray diffraction analysis (XRD-Rigaku). Dried sludge samples were leached with nitric acid and oxalic acid, by applying different concentrations, various mixture temperatures, and various mixing times which were adjusted to desired levels specified by the Box-Wilson Experimental Design Method. Magnetic stirrer/hot plate and electronic temperature controller with stainless steel temperature sensor were used for the leaching process. Leachate solution with different concentrations was added to the dried sludge sam-

ples and mixed for various time periods at 300 rpm. Ratio of dried sludge (g)/ solution volume (ml) was chosen as 1/50. The concentration of phosphate in the leachate was analyzed using Stannous Chloride Method; 4500-P D according to Standard Methods (APHA, 2005). All leaching stages are repeated twice for each experimental step.

Box-Wilson Experimental Design Method was used to determine the effects of parameters, such as mixture temperature (X_1) solution concentration (X_2) and mixing time (X_3) on phosphorus release from dried sludge. Solution concentration varied between 0.1- 4 M for nitric acid and 0.1-2 M for oxalic acid. In addition, mixing time was between 15-180 min and mixture temperature was in the range at 20°C and 100°C . The experiments consisted of six axial (A), eight factorial (F) and one centre (C) points. The centre point was repeated three times.

The amount of phosphorus release was described by using response function. Statistica 5.0 software program was used to determine, the response function coefficients. The predicted values of phosphorus release amount were in accordance with the observed values. It was found that R-squared values are 0.995, and 0.853 for nitric acid, oxalic acid respectively.

Results were evaluated in terms of the effects of concentration-mixing time, temperature-mixing time, and concentration-temperature on phosphorus release from the sludge. The analysis results have shown that nitric acid is more efficient as compared to oxalic acid. In experiments carried out with nitric acid, it has been observed that the increase in nitric acid concentration and mixing time do not significantly affect phosphorus release, while an increase in mixing temperature effects considerably. Experiments conducted using oxalic acid have shown that increasing mixing temperature results increasing phosphorus release, whereas concentration increase and mixing time have no significant effect. The best phosphate release amounts were accomplished, at 4 M concentration, 100°C mixture temperature, and 97.5 min mixing time for nitric acid. In experiments with oxalic acids, the best phosphate release amounts were accomplished at 2 M concentration, 100°C mixture temperature, and 97.5 min mixing time.

Keywords: Phosphorus release, nitric acid, oxalic acid, Box-Wilson Experimental Design Method.

Giriş

Fosfor, ziraat sektörü başta olmak üzere birçok endüstrinin ana ham madde kaynağıdır. Dünyada fosfat kayası rezervleri kullanılarak elde edilen fosforun %80'i gübre sanayinde kullanılmaktadır. İkinci en büyük kullanım sahası ise %12'lik pay ile deterjan sanayidir (Weidener vd., 2005).

Ziraat sektöründe gübrelerin denetimsiz ve gereğinden fazla kullanılması nedeniyle yeraltı su kaynaklarına sızan ve kullanılmış suların hiçbir arıtma işleminden geçirilmeden göl, deniz, akarsu gibi alıcı ortamlara doğrudan verilmesi ile alıcı ortamlarda ötrifikasyon olayının meydana gelmesini tetikleyen ana besi elementlerinden biri fosfordur. Fosforun alıcı ortama verilebilmesi için sağlanması gereken alıcı ortam standartları sınırlandırdıkça, fosfor giderimi için uygulanan kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemlerinin yüksek verimine bağlı olarak daha fazla miktarlarda fosfor arıtma çamurlarına aktarılmıştır (Brett vd., 1997, Jaffer vd., 2002).

Fosfor hammadde gereksinimi hızlı bir şekilde artmasına karşın fosfor rezervlerinin de azalmasıyla gelecek 100 yıl içerisinde fosfor temini önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır (Berg vd., 2005; Steen, 1998). Fosfor hammadde kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı atıksulardan, arıtma çamurlarından ve arıtma çamurlarının yakıldığı yakma tesisi baca küllerinden fosfor geri kazanımı üzerine yapılan araştırmalar da son yıllarda önem kazanmıştır (Schaum vd., 2005). Atıksuya uygulanan arıtma teknolojisine göre gelen fosforun %40-95'i arıtma çamuruna aktarılır. Bu nedenle arıtma çamurları önemli fosfor hammadde kaynakları arasında sayılabilir (Berg vd., 2005, Saktaywin vd., 2005). Ayrıca arıtma çamurlarının stabilizasyonu amacıyla kullanılan anaerobik çürütücülerin süpernatant olarak isimlendirilen üst suyunun yüksek konsantrasyonda fosfor içermesi nedeni ile geri kazanım işlemi için önemli bir kaynaktır. (Tchobanoglous vd., 1991).

Arıtma çamuru ve çamur küllerinden fosforun geri kazanımı; önce fosforun salınması sonra da geri kazanılması olarak iki aşamada gerçekleştirilir. Atıksu ve arıtma çamuru bünyesinden fos-

forun salınması amacıyla asit ve bazlar ile kimyasal işlem, ısıl işlem ve bu işlemlerin kombinasyonları uygulanmaktadır (Weidener vd., 2005). Atıksu veya çamur bünyesinden salınan fosforun geri kazanılması amacı ile kristalizasyon, iyon değiştirme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Brett vd., 1997).

Birçok fosfor geri kazanım prosesinde arıtma çamuru külünden fosfor salınması için sülfürik asit (Takahashi vd., 2001, Schaum vd., 2005; Hultman, 2001), hidroklorik asit (Montag vd., 2007) gibi çeşitli asit türleri kullanılmaktadır. Stark vd (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, kurutulmuş çamurdan fosfor salınması için HCl (Hidroklorik asit) ve NaOH (Sodyum hidroklorit) kullanılmıştır. Çalışmada HCl ile yapılan deneyde fosforun sıvıya verimli şekilde salınabildiği ve 0-1 M konsantrasyon artışının önemli şekilde verimi değiştirmedeği belirlenmiştir.

Fosfor salınması için sadece inorganik asitler değil organik asitler de kullanılmıştır. Literatürde verilen bu çalışmalara ilave olarak, çeşitli inorganik asitler ve organik asitlerle, farklı çamur türleri kullanılarak yürütülen bir çalışma sonucunda nitrik asit ve oksalik asidin diğer asit türlerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir (Pakdil ve Filibeli, 2007).

Bu çalışmada inorganik asit olan *nitrik asit* ile organik asit olan *oksalik asit*, kurutulmuş arıtma çamurunun bünyesindeki fosforun salınması amacıyla kullanılmış ve bu salınmayı etkileyebileceği düşünülen karıştırma sıcaklığı, karıştırma süresi ve asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkinlikleri araştırılmıştır.

Elde edilen deneysel verilerin değerlendirilmesi için Box-Wilson deneysel tasarım metodu (Box vd., 1978) kullanılmıştır.

Materyal ve yöntem

Deneysel çalışmada kullanılan arıtma çamuru örnekleri; ileri biyolojik arıtma kademelerinden oluşan İzmir Çiğli Kentsel Atıksu Arıtma Tesisinin bant filtre ünitesinden alınmıştır. Çamur kekinin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla X-Ray dağılıma (diffraction) analizi (XRD-Rigaku) yapılmıştır.

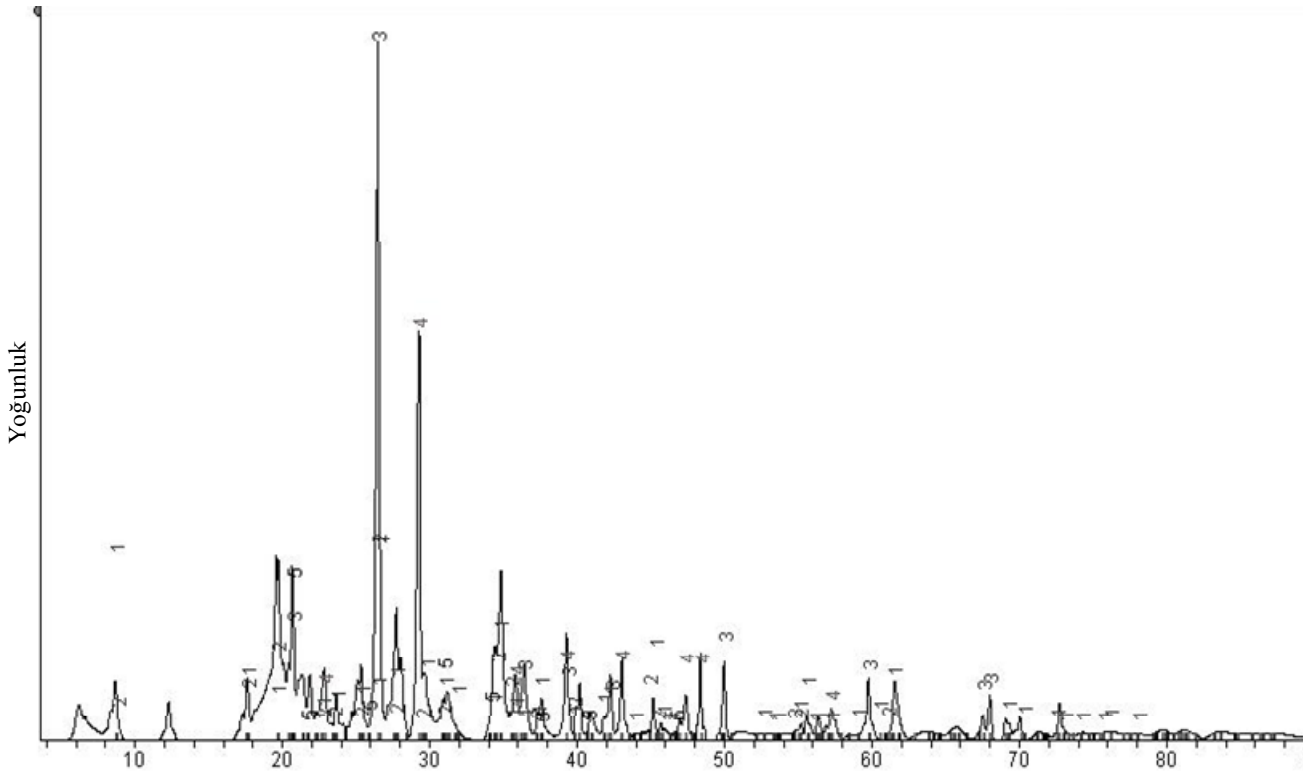
Şekil 1'den de görüldüğü gibi pek çok elementi barındıran çamur numunesi içerisinde fosfor, P_2O_5 (fosfor pentaoksit) şeklinde bulunmaktadır. Çamur keki örnekleri $103^\circ C$ etüvde kurutulduktan sonra öğütülerek 30-mesh ASTM (600 μm) eleği ile elenmiştir. Kurutulmuş ve öğütülmüş çamur örnekleri nitrik asit ve oksalik asit kullanılarak Box-Wilson deneysel tasarım metotuna göre belirlenen asit konsantrasyonları, karıştırma sıcaklıkları ve karıştırma sürelerinde karıştırıldıktan sonra sıvıya geçen fosfor konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu işlem için magnetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph- MR 3001 K) ve paslanmaz çelikten imal edilmiş olan sıcaklık sensörü (Heidolph-EKT-3001) kullanılmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan asit çözeltilerine kurutulmuş çamur örnekleri ilave edilerek 300 devir/dakikalık hızda önceden belirlenen karıştırma sürelerinde karıştırılmıştır. Kuru-

tulmuş çamur (gr) /çözelti hacmi (mL) oranı 1/50 olarak seçilmiştir. Daha sonra 0.45 μm gözenek çapına sahip olan şırınga filtrelerden (Schleicher and Schuell) geçirilerek filtrattaki fosfat konsantrasyonu standart metodlara (Stannous Chloride Method; 4500-P D) göre belirlenmiştir (APHA, 2005). Deneysel hataları en aza indirmek amacıyla her deney etabı iki kere tekrarlanmış, bulunan değerlerin ortalaması alınarak Box-Wilson deneysel tasarım metodu kullanılmıştır.

Box-Wilson deneysel tasarım metodu

Box-Wilson deneysel tasarım metodu, karıştırma sıcaklığı (X_1), çözelti konsantrasyonu (X_2) ve karıştırma sıcaklığı (X_3) parametrelerinin kurutulmuş çamurdan fosfor salınımı üzerindeki etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonu nitrik asit için 0.1–4 M ve oksalik asit için 0.1–2 M arasında seçilmiştir. Karıştırma sıcaklığı 20-100 $^\circ C$ ve karıştırma süresi 15-



- (1) Muskovit (muscovite) $2M1-KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
- (2) Potasyum mika $KAl_3Si_3O_{11}$
- (3) Kuvars SiO_2
- (4) Kalsit $CaCO_3$
- (5) Fosfor oksit P_2O_5

Şekil 1. Kurutulmuş çamurun kimyasal kompozisyonu

180 dakika olarak uygulanmıştır. Çalışma süresince sıcaklık kontrolü $\pm 2^{\circ}\text{C}$ hassaslığında elektronik sıcaklık probu ile sağlanmıştır. Nitrik ve oksalik asit için Box-Wilson deneysel tasarım metodu bağımsız değişken noktaları Tablo 1’de verilmiştir. Deney noktaları, 6 tane aksiyal (A), sekiz tane faktöriyel (F) ve bir merkez noktadan (C) oluşmaktadır. Merkez nokta deneyleri 3 kez tekrarlanmıştır.

Tablo 1. Box-Wilson deneysel tasarımı için bağımsız değişken noktaları

	Sıcaklık (°C)	Nitrik asit kons. (M)	Oksalik asit kons. (M)	Zaman (dk.)
A1*	100	2.05	1.05	97.5
A2*	20	2.05	1.05	97.5
A3*	60	4	2	97.5
A4*	60	0.1	0.1	97.5
A5*	60	2.05	1.05	180
A6*	60	2.05	1.05	15
F1#	83	3.2	1.6	145
F2#	83	3.2	1.6	50
F3#	83	0.9	0.5	145
F4#	83	0.9	0.5	50
F5#	37	3.2	1.6	145
F6#	37	0.9	0.5	145
F7#	37	3.2	1.6	50
F8#	37	0.9	0.5	50
C ^a	60	2.05	1.05	97.5

*Aksiyal deney noktaları, #Faktöriyel deney noktaları,
^aMerkez nokta

Fosfor salınım miktarının hesabı için aşağıda verilen cevap fonksiyonu kullanılmıştır:

$$Y_p = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Burada; Y_p tahmin edilen cevap fonksiyonunu (fosfor salınma miktarı), b_0 sabit, b_1, b_2, b_3 lineer katsayıları, b_{12}, b_{23}, b_{13} etkileşim katsayılarını, b_{11}, b_{22}, b_{33} değişkenlerin kare (square) katsayılarını göstermektedir.

DeneySEL çalışMA sonuçları

Yukarıda verilen cevap fonksiyonu katsayıları Statistica 5.0 bilgisayar programı kullanılarak

hesaplanmıştır (Tablo 2). Belirlenen katsayılar kullanılarak cevap fonksiyonu ile nitrik asit ve oksalik asit için fosfor salınım değerleri hesaplanmıştır. Her iki asit için deneysel olarak ölçülmüş değerler ve bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan değerler mg PO₄-P/gr Katı Madde olarak Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Nitrik asit ve oksalik asit için cevap fonksiyonu katsayıları

Katsayılar	Nitrik Asit Y_p	Oksalik Asit Y_p
b_0	-1.723081	7.698404
b_1	-0.027996	-0.212260
b_2	2.463290	-4.478831
b_3	0.096032	0.014818
b_{12}	0.000591	0.037549
b_{13}	-0.000106	0.000589
b_{23}	-0.011270	-0.008612
b_{11}	0.001389	0.001602
b_{22}	-0.128437	1.755940
b_{33}	-0.000237	-0.000188

Tablo 3 Nitrik asit ve oksalik asit için deneysel olarak belirlenen ve bilgisayar programı kullanılarak hesaplanan fosfor salınım değerleri

Nitrik Asit		Oksalik Asit	
Y_p mgP/gr KM	Y_p mgP/gr KM	Y_p mgP/gr KM	Y_p mgP/gr KM
Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
19.23	17.82	11.03	8.20
6.95	7.45	1.65	2.04
12.72	11.63	3.95	4.73
8.07	8.22	6.80	3.55
12.02	10.47	3.10	1.66
6.48	7.13	1.90	0.91
12.38	14.68	6.32	6.73
14.47	14.21	4.38	5.46
13.70	13.87	2.52	5.55
10.13	10.94	1.42	3.38
9.05	8.92	1.08	0.96
7.23	8.17	0.92	1.67
7.48	7.99	3.45	2.26
6.40	4.78	0.65	2.08
10.27	10.39	2.56	2.56

Nitrik asit için $R^2=0.995$, Oksalik asit için $R^2=0.853$

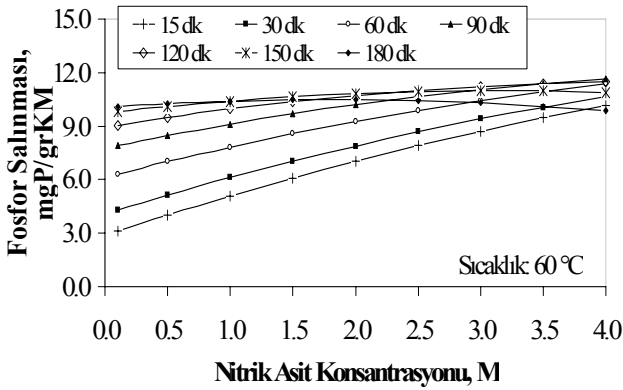
Fosfor salınım miktarı için hesaplanan değerler ile deneysel olarak ölçülmüş değerler arasında

uyum olduğu belirlenmiştir. R^2 değeri nitrik asit için 0.995, oksalik asit için 0.853 olarak bulunmuştur.

Kurutulmuş çamurdan fosforun salınması için nitrik asit ve oksalik asit uygulamaları ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması amacıyla, fosfor salınımı üzerinde konsantrasyon-karıştırma süresinin etkisi, sıcaklık-karıştırma süresinin etkisi ve konsantrasyon-sıcaklığın etkisi ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Fosfor salınması üzerinde konsantrasyon ve karıştırma süresinin etkisi

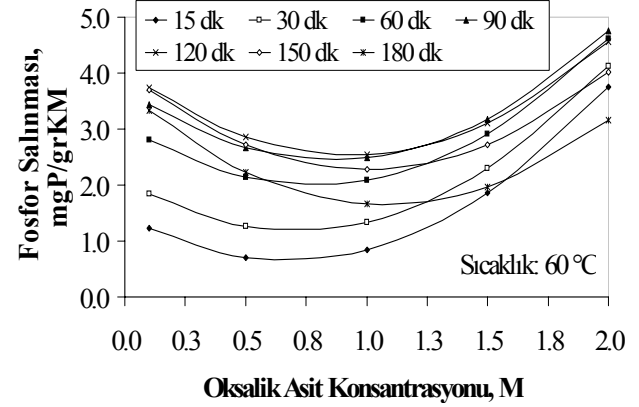
Fosfor salınması 60°C sabit sıcaklıkta nitrik asit konsantrasyonu ve karıştırma süresinin artışı ile artmıştır (Şekil 2). Bununla beraber 120 dakikadan sonra kademeli olarak azaldığı gözlenmiştir. En yüksek salınma değeri (11mgP/grKM) 4M nitrik asit konsantrasyonunda belirlenmiştir. Düşük nitrik asit konsantrasyonlarında karıştırma süresinin artması ile fosfor salınması artarken yüksek konsantrasyonlarda fosfor salınmasının uygulama süresi ile çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Örneğin 0.1 M konsantrasyon değerinde 15. dakikada 3.12 mgP/grKM, 180. dakikada 10.09 mgP/gr KM salındığı belirlenmiştir. Oysa 4 M nitrik asit konsantrasyon değerinde 15. dakikada 10.15 mgP/grKM, 180. dakikada 9.87 mgP/gr KM salındığı gözlenmiştir.



Şekil 2. Nitrik asit konsantrasyonu ile farklı karıştırma sürelerinde fosfor salınmasının değişimi

60°C'de farklı karıştırma sürelerinde oksalik asitle fosfor salınmasının değişimi Şekil 3'de verilmiştir. Karıştırma süresi ve oksalik asit konsantrasyonu ile fosfor salınması arasında

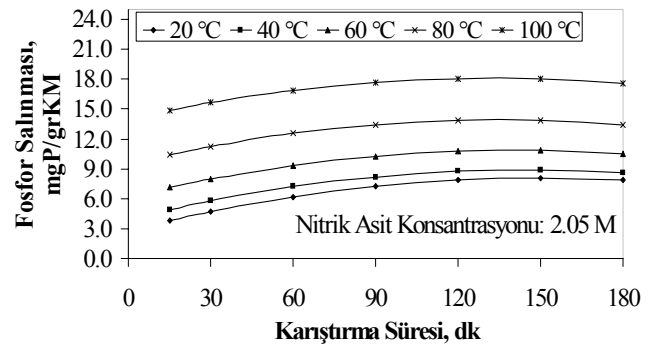
düzenli bir ilişki gözlenmemiştir. Tüm karıştırma sürelerinde 1M oksalik asit konsantrasyonuna kadar fosfor salınması azalırken 1M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda artmıştır. Oksalik asitin nitrik aside göre fosfor salınmasında etkili olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3. Oksalik asit konsantrasyonu ile farklı karıştırma sürelerinde fosfor salınmasının değişimi

Fosfor salınması üzerinde sıcaklık ve karıştırma süresinin etkisi

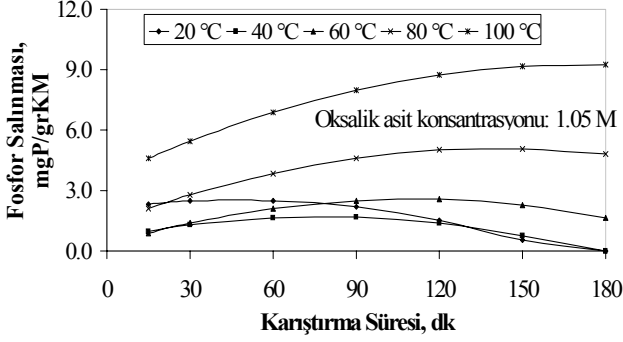
Box-Wilson deneysel tasarım metodunun nitrik asit konsantrasyonu için merkez nokta olarak hesaplanan 2.05 M konsantrasyonda sabit tutulduğunda karıştırma sıcaklığı artışı ile önemli şekilde fosfor salınması artmıştır. Karıştırma süresinin de az miktarda etkili olduğu görülmüştür. Fosfor salınmasının 100°C'de en yüksek değere 18mgP/grKM ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Sabit nitrik asit konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarla fosfor salınmasının değişimi

Oksalik asit konsantrasyonu 1.05 M sabit tutulduğunda fosfor salınması karıştırma sıcaklığının

artışıyla arttığı ancak nitrik asit kadar düzenli bir artış göstermediği belirlenmiştir (Şekil 5). Nitrik asit kullanılarak yapılan deneylerde, karıştırma süresine göre sıcaklık artışının daha fazla fosfor salınmasına yol açtığı gözlemlenmiştir.

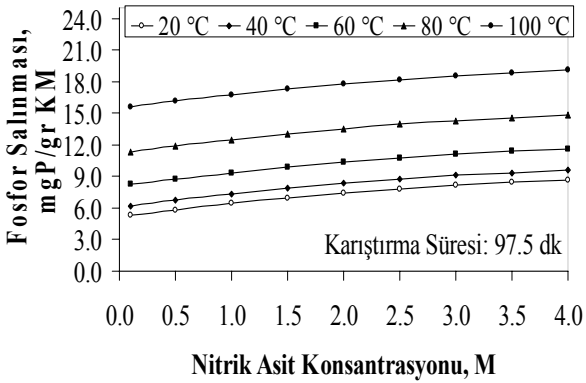


Şekil 5. Sabit oksalik asit konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarla fosfor salınmasının değişimi

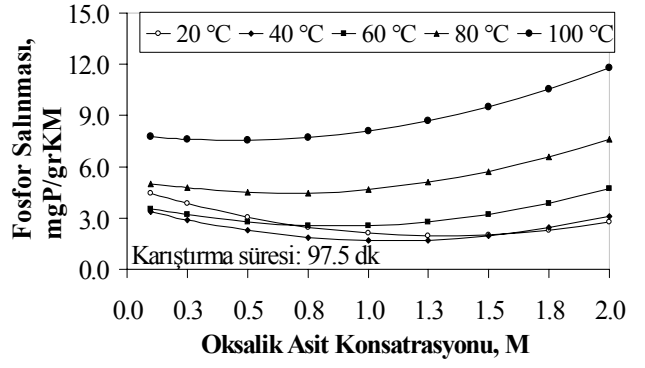
Fosfor salınması üzerinde sıcaklık ve asit konsantrasyonun etkisi

Sabit karıştırma süresinde, karıştırma sıcaklığı ve nitrik asit konsantrasyonu artışının, fosforun daha fazla salınmasına yol açtığı belirlenmiştir. Her 20°C sıcaklık artışıyla fosfor salınması kademeli olarak artmıştır (Şekil 6).

Şekil 7'de karıştırma sıcaklığının artışıyla fosfor salınmasının arttığı gözlenmiştir. İlave olarak oksalik asit konsantrasyonunun artışı ile fosfor salınması önemli derecede artmadığı gözlenmiştir. Örneğin 100°C'de 0.1 M konsantrasyonda 7.8 mgP/gr KM fosfor salınırken, 2M konsantrasyonda sadece 11.8 mgP/gr KM fosfor salınması gözlenmiştir.



Şekil 6. Nitrik asit konsantrasyonu ile farklı sıcaklıklarında fosfor salınmasının değişimi



Şekil 7. Oksalik asit konsantrasyonu ile farklı sıcaklıklarında fosfor salınmasının değişimi

Sonuçlar

DeneySEL çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Nitrik asit ile oksalik asidin fosfor salınması üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla kullanılan Box-Wilson deneysel tasarım metodu ile hesaplanan fosfor salınım miktarı değerleri ile deneysel olarak ölçülmüş değerler arasında uyum olduğu belirlenmiştir (Nitrik asit için $R^2=0.995$, Oksalik asit için $R^2=0.853$).
- 60°C sıcaklık sabit tutulduğunda düşük nitrik asit konsantrasyonlarında karıştırma süresinin artması ile fosfor salınması artarken yüksek konsantrasyonlarda fosfor salınmasının süre ile çok fazla değişmediği gözlenmiştir. 60°C'de farklı karıştırma sürelerinde oksalik asitle fosfor salınmasının değişimi incelendiğinde karıştırma süresi ve oksalik asit konsantrasyonu ile fosfor salınması arasında düzenli bir ilişki gözlenmemiştir.
- 2.05 M konsantrasyonda ise karıştırma sıcaklığı artışı ile önemli şekilde fosfor salınması artmıştır. Bu durumda karıştırma süresinin de az miktarda etkili olduğu görülmüştür. Oksalik asit konsantrasyonu 1.05 M sabit tutulduğunda fosfor salınması karıştırma sıcaklığının artışıyla arttığı ancak nitrik asit kadar düzenli bir artış göstermediği belirlenmiştir.
- Karıştırma süresi sabit tutulduğunda hem nitrik asit hem de oksalik asit ile yapılan deneylerde sıcaklığın artışı ile

fosfor salınması miktarının arttığı belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Hızlı Destek Projesi-105Y376) ve Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (SDU-BAP 798D03) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- American Public Health Association (APHA), (2005). Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater (19th ed.) Washington.
- Berg, U., Schaum, C., (2005). Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Sludge Ashes– Applications in Germany and Northern Europe, *Proceeding of First National Sludge Symposium NSS-2005*, İzmir, ISBN 975-441-221-9, 87-98.
- Brett S, Guy J, Morse JK and Lester JN, (1997). Phosphorus Removal and Recovery Technologies, *Selper Publications*, 142.
- Box, G., Hunter, W., ve Hunter, J., (1978) *Statistics for experiments*, Wiley, New York.
- Hultman, B. (2001) Phosphorus recovery from sewage sludges: research and experiences in Nordic countries. SCOPE 41 Newsletter (CEEP Publication), 29-33
- Jaffer Y, Clark TA, Pearce P, ve Parsons SA, (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Research*, **36**, 1834-1842
- Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman, B., (2003). Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, **51**, 265-271.
- Montag, D., Gethke, K., ve Pinnekamp, J., (2007). Different approaches for prospective sludge management incorporating phosphorus recovery, *Proceeding of Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities*, 28-30 March, Antalya, Türkiye.
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science Total Environment*, **212**, 69-81.
- Pakdil, N.B., Filibeli, A., (2007). Effects of organic and inorganic acids on phosphorus release from municipal sludge, *Proceeding of Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities*, 28-30 March, Antalya, TURKEY.
- Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, Soyama T ve Weerapakkaron J, (2005). Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Water Research*, **39**: 902–910.
- Schaum, C., Cornel, P., Jardin, N., (2005) Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash. *Proceeding of IWA – WISA Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*. Sandton Convention Centre, Johannesburg, South Africa, 9-12 August.
- Stark, K., Plaza, E., Hultman, B., (2006). Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base, *Chemosphere*, **62**, 827–832.
- Steen, I., (1998). Phosphorus availability in the 21st century: management of a non-renewable resource, *Phosphorus Potassium*, **217**, 25–31.
- Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichiooka, T., Hatyakawa, S., Miyajiri, H., (2001). Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, **44**, 23-29.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, Metcalf&Eddy, Third Edition, McGraw-Hill International Editions, <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/pfile11.htm>, (2005).
- Weideler, A., Brechtel, K., Maier, W, Krampe, J., and Rott, U. (2005). Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP. *Proceeding of IWA-WISA Johannesburg*.

Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağın rejenerasyonu

Özgür ÖZDEMİR*, Mustafa TURAN

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

Özet

Bu çalışmada, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından zeolit ile adsorpsiyon uygulamasıyla renk giderimi araştırılmıştır. Doğal zeolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için zeolit yüzeyi, tipik kuarterner amin yüzey aktif madde hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Deneyler temel olarak modifikasyon, renk giderimi ve rejenerasyon olmak üzere üç ana kademedен oluşan toplam beş aşamada tamamlanmıştır. Kolondaki zeolit yatağın modifiye edilmesini takiben, tekstil atıksuyundan renk giderilmesi çalışılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra doymuş yatağın rejenerasyonu yapılmıştır. Rejenerasyonun etkinliğinin belirlenmesi amacıyla, zeolit yatak yeniden modifiye edilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon prosesinde kırılma eğrileri değişik HTAB konsantrasyonları için C/C_0 – süre ve BV (birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı) olarak çizilmiştir. Renk gideriminde ise atıksuyun pik adsorpsiyon değeri spektrofotometrede tespit edilmiş ve renk giderimi renk şiddeti olarak değerlendirilerek atıksulardan renk giderim kapasitesi, herhangi bir andaki absorbans değerinin başlangıç absorbans değerine oranı (bağıl renk şiddeti) olarak ifade edilmiştir. Modifikasyon, renk giderim ve rejenerasyon çalışmaları, 25 cm sabit yatak yüksekliğinde, 0.5–1 mm boyut aralığındaki 150 g zeolit ile 1 g/L HTAB konsantrasyonunda, 0.025 L/dk HTAB ve atıksu debilerinde yapılmıştır. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesinin, atıksu debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azaldığı görülmüştür. 100 BV' lik bir çalışma süresi verimli kabul edilerek 1 g/L HTAB modifikasyonu sonrası 0.025 L/dk atıksu debisi için renk giderimi başarılı olmuştur. Rejenerasyon çalışması pH 12 ve 60 °C'da gerçekleştirilmiştir. Doğal ve rejenere edilen zeolit için kırılma noktaları sırasıyla 930 ve 390 dakikada 132 BV ile 55 BV olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, modifikasyon, rejenerasyon, renk giderimi, tekstil atıksuyu, zeolit.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özgür ÖZDEMİR. ozguro@kaski.gov.tr; Tel: 0 (352) 337 09 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Modifiye edilmiş zeolit yataklı kolon reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk giderilmesinin araştırılması " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 12.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.07.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Color removal from textile wastewater in modified fixed bed zeolite column reactor and regeneration of zeolite bed.

Extended abstract

Textile industries consume large amounts of water and chemicals for dyeing processes and also dye wastewaters usually consist of a number of contaminants including acids, bases, dissolved solids, toxic compounds, and color. Reactive dyes are extensively used in textile dyeing processes, but about 20 to 40 % of these dyes remain in the effluents. The reactive (water-soluble) dyes cannot be easily removed by chemical coagulation/ flocculation because they strongly resist to biodegradation in an aerobic environment. Removal of reactive dyes from textile wastewater is considered as an important application of the adsorption process using low-cost adsorbents such as fly ash, chitosan, natural minerals against expensive adsorbents like activated carbon and polymer resins. The presence of 50 billion tons of natural zeolites of high quality, mainly those of clinoptilolite in Turkey, created an impetus for the utilization of clinoptilolite in wastewater treatment as a low cost adsorption material.

In this study, color removal from real textile wastewater, which contains reactive dyes in a fixed bed column reactor, was investigated. In the studies, zeolites from Manisa-Gördes Region was used as a low cost adsorption material. Adsorption of reactive dyes from the wastewater collected from a textile industry dye bath house effluent was researched using natural zeolite. The aim of this study was to investigate zeolites applicability to textile effluents for the removal of color, which contains reactive dyes in the fixed bed reactor and regenerability.

The reactive dyes have negative sulfonate groups, which are repelled by the negatively charged zeolite surface. This induces a relatively low adsorption capacity for natural zeolite. For this reason, in order to increase the adsorption capacity, the surface of zeolite was modified with a typical quaternary amine surfactant hexadecyl trimethylammonium bromide (HTAB). In this respect, adsorption studies were carried out using modified zeolite in the fixed bed reactor and color removal performance of real textile wastewater was investigated. A series of tests were conducted by three stages as modification, color removal and regeneration. Each run consisted of modifying zeolite with HTAB in the column fol-

lowed by removal of color from the real textile wastewater in the modified zeolite bed. Afterwards regeneration of modified zeolite column loaded with color was studied. At the end, in order to see the effect of regeneration on color removal, zeolite column once more modified. Finally, the real textile wastewater was given to modified zeolite column.

Breakthrough curves for modification process were constructed under different conditions by plotting normalized effluent concentrations (C/C_0) versus time (minute) or bed volumes (BV). Modification, color removal and regeneration studies were conducted by 1g/L HTAB concentrations a constant HTAB feeding flowrate of 0.025 l/min. and at a constant bed height of 25 cm (150 g of zeolite). Dimension of zeolite was 0.5-1 mm. and wastewater feeding flowrate was 0.025 l/min. Samples were taken every 30 minutes and analyzed using a visible spectrophotometer in 448 nm. In modification process, HTAB solution was pumped to the bottom of the column on the contrary of color removal process. In color removal studies, at a C/C_0 value of 0.1, the bed volume (BV) reached approximately 132 after 930 minutes running period in the modified fixed bed column. Empty bed contact time (EBCT) found to be 7 min. The results were successful for color removal as above the 100 BV at a C/C_0 value of 0.1 was accepted. Regeneration studies were performed at the condition of 60 °C at pH 12. The regeneration solution prepared as 10.5 l with 30 g/L NaCl solution and 3 g/L NaOH. The regeneration solution was pumped to the top of the bed using a pump that maintained both mixing and expansion of the bed. Thus, the flow in the bed accelerated, the desorption of color from clinoptilolite particles.

In second modification after regeneration process, the zeolite column was needed less HTAB quantity comparing the first one. In color removal studies after regeneration process at a C/C_0 value of 0.1, BV reached approximately 55 after a 390 min. running period. Experimental results indicated that modification of zeolite column with the flowrate of 0.025 l/min and 1 g/l HTAB dosage was successful for color removal. The modified column showed a good performance by comparing the regenerated column for the color removal from the real textile wastewater. As a result, the information obtained from the present research will be applied to remove color from the textile industry effluents.

Keywords: Adsorption, color removal, modification, regeneration, textile wastewater, zeolite.

Giriş

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOİ, toplam çözülmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir. Ayrıca elyaftan ekstrakte olan doğal kirleticiler ve elyafın işlenmesinde kullanılan kimyasal maddeleri de içermektedir. Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözülmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır. Boyaların bir kısmı bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyona sebep olabilmektedir (Asfour vd., 1985; Armağan vd., 2003a).

Tekstil endüstrisi atıksularında son işlemler ve kumaş boyama proseslerinden kaynaklanan büyük miktarda boyarmadde bulunmaktadır. Boyamada ayrışmaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boyahane atıksuları da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir ve çok zor ayrışabilmektedir. Bu boyarmaddelerden reaktif boyaların kullanımı giderek artmaktadır. Reaktif boyarmaddeler çözülmüş formda olup kimyasal koagülasyon/ flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi konvansiyonel metotlarla giderilmeleri kolay değildir (Chern ve Huang, 1998; Al-Degs vd., 2000; Yoo vd., 2001). Boyama prosesinde kullanılan reaktif boyalar % 20 ila 40 nispetinde çıkış suyuna karışmaktadır (William ve Leonard, 1997; Wu vd. 1998).

Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Kabdaşlı ve diğerleri (2002) reaktif boyarmadde içeren boya banyoları üzerinde yürüttükleri bir çalışmada uygulamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin ozon ile renk giderim mekanizması üzerine etkileri araştırmışlardır. Membran prosesler ile tekstil atıksularından renk giderilmesine yönelik araştırmalar da yaygın olarak yapılmıştır (Buckley, 1992; Koyuncu vd., 2003). Oksidasyon metotları arasında, UV/Ozon ve UV/H₂O₂ arıtmaları, atıksulardan renk ve organik karbonun tam olarak giderilmesinde etkin teknolojiler olarak görülmektedir (Huang ve Shu, 1995; Alaton vd., 2002; İnce vd., 2002; Gültekin ve İnce, 2004).

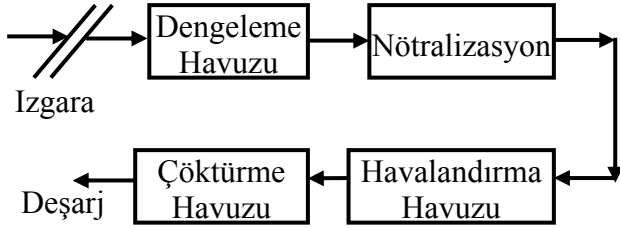
Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon, atıksulardan renk giderim için uygulanan en etkili tekniklerden birisidir. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde en iyi adsorban olarak kullanılmıştır (McKay, 1981; Blum vd. 1993; Meshko vd. 2001; Aktaş ve Çeçen, 2007). Tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon ile renk gideriminde aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu işlem pahalı bir uygulamadır ve rejenerasyona ihtiyaç duymaktadır. (McKay, 1982, 1984; Gupta vd., 1998). Bu nedenle birçok araştırmacı, montmorillonite ve sepiyolit /metil yeşili (Rytwo vd., 2000), doğal zeolit/ bazik boya (Meshko vd. 2001), turba (McKay, 1984), jift (Haimur ve Sayed, 1997), nano ölçekli modifiye silika (Wu vd., 1997), diyatoma silikası (Al-Qodah, 1998), zeolit ve sepiyolit (Armağan vd., 2003a, b, c; Benkli vd., 2005; Fakı vd., 2005a, b) gibi daha ekonomik adsorban ile çalışmalar yapmıştır.

Bu çalışmada, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından adsorpsiyon işlemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı bir tekstil endüstrisi boyahane çıkışından alınan atıksudan, doğal minerallerden zeolit kullanılarak adsorpsiyonla renk giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye zeolit kullanılan sabit yataklı kolon reaktörde yürütülmüştür. Deneyler temel olarak modifikasyon, renk giderimi ve rejenerasyon olmak üzere üç ana kademedan oluşan toplam beş aşamada tamamlanmıştır. Kolondaki zeolit HTAB ile modifiye edilmesini takiben, modifiye zeolit yatakta tekstil atıksuyundan renk giderimi çalışılmıştır. Ardından renkli atıksuya doygun yatağın rejenerasyonu yapılmıştır.

Materyal ve metod

Deneylerde, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın bir kullanım alanı bulunan reaktif boyarmaddelerin bir karışımını içeren gerçek

tekstil atıksuyu kullanılmış olup, atıksu numunesi Kayseri’de faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinden alınmıştır. Son yıllarda reaktif boyarmadde kullanımı artan endüstride, reaktif boyaların kullanımı, kullanılan tüm boyalar içerisinde % 95 seviyesindedir. İncelenen tesiste her birinin hacmi 500 ton olan 5 adet boyama teknesi kullanılmakta ve her birisinde ihtiyaca göre ayrı ayrı boyama yapılabilmektedir. Boya teknesinde boyama işlemine tabi tutulan kumaş, daha sonra durulanmaktadır. Durulama esnasında ortaya çıkan atıksu, boya banyosundakine göre daha seyreltik olmasına rağmen yüksek renkliliğe sahiptir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde Tablo 10.1 Tekstil Sanayi (Açık El-yaf, İplik Üretimi ve Terbiye)’e tabi olan tekstil endüstrisinin atıksularını alıcı ortam standartlarına indirmek üzere inşaa edilmiş biyolojik atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Arıtma tesisi akım şeması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Numune alınan tekstil endüstrisi arıtma tesisi akım şeması

Kimyasallar

Deneylerde bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB (hegzadesil trimetil amonyum bromür, $C_{19}H_{42}BrN$) klinoptilolitin yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilen HTAB, yüzde 99’luk saflık derecesine sahip olup, moleküler ağırlığı 364.46 g’dır. Katyonik yüzey aktif maddesi olan HTAB’ın analizleri volumetrik bir yöntem olan iki fazlı titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Çelik, 1982; Ersoy, 2000).

Zeolit kolonun modifikasyonu çalışmalarında HTAB analizlerinin yapılabilmesi için muhtelif kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasallar Tablo 1’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan numunenin alındığı gün, boyama işleminde kullanılan kimyasallar (Tablo 2) ve boyaların (Tablo 3) miktarlarının listesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 1. HTAB analizi deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Kimyasal Formülü	Mol Ağırlığı, g/mol
Sodyum dodesil sülfat	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	288.38
Dimidyum Bromür	$C_{20}H_{18}BrN_3$	380.30
Disülfün Mavisi	$C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$	1159.45
Etanol	C_2H_5OH	46
Sülfürik Asit	H_2SO_4	98.08
Kloroform	$CHCl_3$	119.38

Tablo 2. Tekstil endüstrisinden numunenin alındığı gün boyama işleminde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Miktarı (kg)
Na_2SO_4	650
NaCl	850
Na_2CO_3	1500
NaOH	250
CH_3COOH	350
H_2O_2	220
$Na_2S_2O_4$	45
İyon tutucu	90
Deterjan	80
Islatıcı	125

Tablo 3. Tekstil endüstrisinden numunenin alındığı gün boyama işleminde 10 kg üzerinde kullanılan boyalar

Boyarmadde	Miktarı (kg)
Everzol Orange 3R	11
Everzol Red F2B	15
Everzol Black GR	166
Everzol Black HC	77
Remazol Black N150	82
Evercion Yellow HE4R	15
Evercion Red HE7B	22
Evercion Navy HER	26
Evercion Navy ESL	32

Deneylerde kullanılan klinoptilolit zeoliti Manisa Gördes yöresinden temin edilmiş olup; kimyasal analizi Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Gördes zeolitinin kimyasal analizi

Bileşenler	Zeolit İçeriği (% ağırlık)
Safılık	92–96
SiO ₂	70.5
CaO	2.90
K ₂ O	1.75
Al ₂ O ₃	13.5
MgO	1.2
TiO	0.05
P ₂ O ₅	0.05
Fe ₂ O ₃	1.10
Na ₂ O	0.40
H ₂ O	4.00
Diğer	4.55

Kolon rejenerasyon deneylerinde NaCl (Merck) ve NaOH (Emboy Kimya) kullanılmıştır.

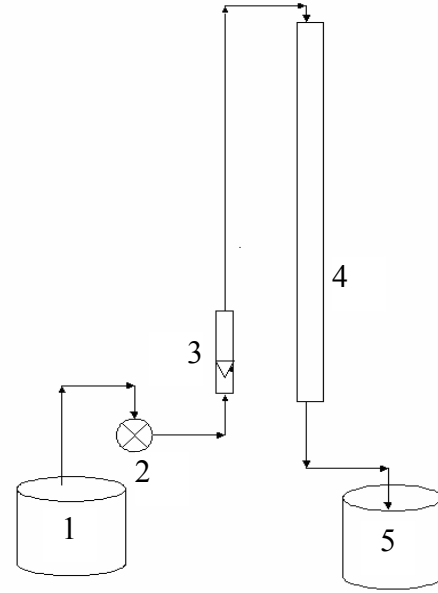
Analizler

Adsorpsiyon deneylerinde, tekstil atıksuyu ve arıtılmış atıksu numuneleri P-Selectra Marka spektrofotometre ile absorpsiyon değerleri okunarak analiz edilmiştir. Tekstil atıksuyundan renk giderimi, bağıl renk şiddeti (C/C₀) olarak değerlendirilmiştir. Zeolit yüzeyine adsorplanan madde miktarının tespitinde, önce deneylerde kullanılacak reaktif boyarmadde içeren atıksuyun maksimum dalga boyu spektrofotometrede belirlenmiştir. Bu belirleme 350–700 dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Maksimum dalga boyu 448 nm olarak belirlenmiş ve ölçümler bu absorpsiyon değerinde yürütülmüştür.

Deney sistemi

Laboratuvar ölçekli deney düzeneği, sabit yatak kolonu (Pleksiglas, yüksekliği 1 m, iç çapı 30 mm, dış çapı 40 mm), HTAB çözeltisi veya atıksu tankları (çözelti besleme tankı), peristaltik pompa (Seko PRI model), kontrol vanaları (1/4’lük) ve atıksu numunesi toplama tankından oluşmaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan klinoptilolit (zeolit) tane boyutu –1 + 0.5 mm (35 – 18 mesh) arasında tutulmuştur. Sürekli sistem zeolit yataklı sabit kolonda gerçekleşti-

rilen adsorpsiyon çalışmalarına ait deney düzeneği Şekil 2’de verilmiştir.



1. HTAB veya gerçek tekstil atıksuyu besleme tankı, 2. Peristaltik pompa, 3. Akımölçer, 4. Sabit yataklı zeolit kolon, 5. Arıtılmış numune toplama tankı.

Şekil 2. Deney düzeneği

Deney serisi temel olarak kolondaki zeolit HTAB ile modifiye edilmesini takiben, zeolit yataktan renk giderilmesi ve zeolit yatağın rejenerasyonunu içermektedir. Ardından rejenerasyon edilmiş zeolit yatak yeniden modifiye edilmiş ve bu işlemi takiben renk giderme verimine de bakılmıştır.

Peristaltik pompa vasıtasıyla besleme tankından alınan HTAB çözeltisi kolona üstten verilerek zeolit yatak modifiye edilmiştir. Ardından atıksu verilerek renk giderimi test edilmiştir. Kolon içinde yukarıdan aşağıya doğru gerçekleşen bu akış sırasında atıksu içindeki renk zeolit yatak tarafından adsorplanmaktadır. Sonrasında hazırlanan rejenerasyon çözeltisi ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde atıksu sıcaklığı sabit tutulmak suretiyle kolona verilmiştir. Toplam çalışma süresi boyunca çeşitli periyotlarda çıkış numuneleri alınarak spektrofotometrede 448 nm dalga boyunda okumalar yapılmıştır.

Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinden elde edilen neticelerden, reaktif boyarmaddelerin doğal zeolit ile sınırlı bir adsorpsiyon kapasitesine

sahip olması sebebiyle doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi HTAB ile modifiye edilmiştir. Modifiye klinoptilolit üzerine boya adsorpsiyonu, boyanın yapısında bulunan negatif yüklü sülfonat gruplarının, modifiye klinoptilolit yüzeyindeki pozitif yüklü amin grupları ile elektrostatik etkileşimiyle gerçekleşmektedir (Armağan vd. 2003b).

HTAB ile modifiye edilen zeolit yüzeyinin verimliliği zeolit yatakta renk giderimi ile test edilmiş, bunun için kırılma (breakthrough) eğrileri normalize edilmiş (bağıl) renk şiddetine (C/C_0) karşı süre ve/veya BV olarak çizilerek değerlendirilmiştir. Zeolit yatak için arıtmanın performansı C/C_0 değerinin 0.1'in altında kaldığı arıtma süresinde birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV) ile değerlendirilmektedir. Diğer taraftan C/C_0 değeri 1'e yaklaştığında işlem durdurularak, ya zeolit yatak rejenere edilmekte veya yeni zeolit ile değiştirilmektedir. Daha sonra adsorpsiyon işlemi tekrar başlatılır. Birim yatak hacmi başına arıtılan atıksu miktarı (BV),

$$BV = \frac{V_F}{V_R} = \frac{Q \times t}{V_R} \quad (1)$$

olarak ifade edilmektedir. Birim zamandaki (saatteki) BV değeri ise,

$$\frac{BV}{h} = \frac{Q}{V_R} \quad (2)$$

olur. Boş yatak temas süresi (EBCT),

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (3)$$

eşitliği ile bulunur. Adsorpsiyon süresi (t) ise,

$$t = \frac{V_F}{Q} = BV \times EBCT \quad (4)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada; V_F adsorpsiyon işlemi sırasında kolondan geçen toplam su hacmini (m^3), V_R zeolit sabit yatak hacmini

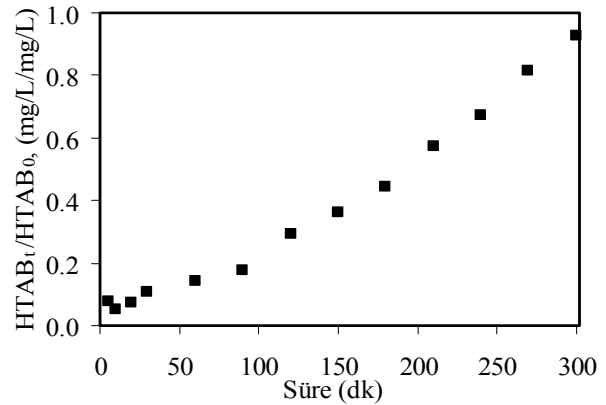
(m^3), C_0 atıksu giriş renk şiddetini (cm^{-1}), C atıksu çıkış renk şiddetini (cm^{-1}), EBCT boş yatak temas süresini (dakika), Q HTAB/atıksu debisini (m^3/s) temsil etmektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

Modifikasyon

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, zeolit yatağın modifikasyonu yapılmıştır. Sabit yataklı zeolit kolonda HTAB konsantrasyonunun renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Test edilen HTAB konsantrasyon serisi içinde 1 g/L HTAB dozajının gerçek tekstil atıksuyundan renk gideriminde en iyi performansı gösterdiği tespit edilmiştir (Özdemir vd., 2006).

Modifikasyon işleminde HTAB konsantrasyonu 1 g/L olarak alınmıştır. 25 cm yatak yüksekliği ve 150 g sabit ağırlıktaki (0.5–1 mm) zeolit, 0.025 L/dk HTAB besleme debisi ile modifiye edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 3'de görülmektedir. HTAB modifikasyonunda toplam 8.5 L HTAB çözeltisi ile kolon beslenmiştir. Modifikasyon işleminde, boş yatak temas süresi (EBCT) 7 dk olarak bulunmuştur. Zeolit yatak yaklaşık 300 dakikada doygunluğa ulaşmıştır.

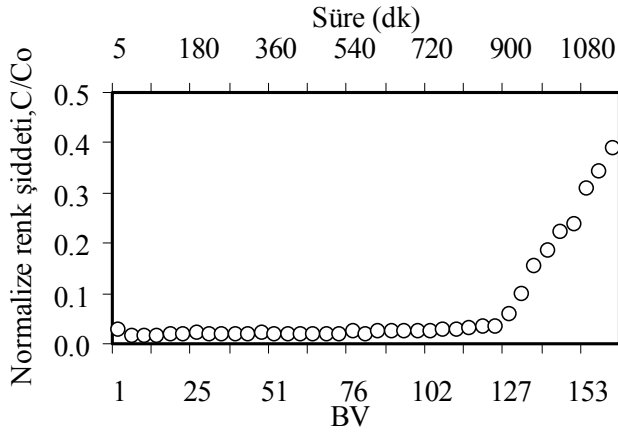


Şekil 3. Zeolit kolonda HTAB ile modifikasyon

Şekil 3'de görüldüğü üzere, zeolit yatağın boya giderimi öncesinde modifikasyon çalışmasında, HTAB 30 uncu dakikadan sonra zeolit yatağı terk etmeye başlamış ve yaklaşık 300 üncü dakikada C/C_0 1 seviyelerine ulaşmıştır.

Renk giderimi

Modifikasyon işleminin ardından gerçek tekstil atıksuyu 0.025 L/dk debi ile zeolit kolona üstten beslenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4’de verilmiştir. Atıksu numunesinin Co absorbans değeri 0.802 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Renk giderimi çalışmasında kolona beslenen atıksu için EBCT 7 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Modifiye zeolit kolonda renk giderimi

Şekil 4’e göre kırılma noktası 132 BV değerine 930 üçüncü dakikada ulaşılmıştır.

Rejenerasyon

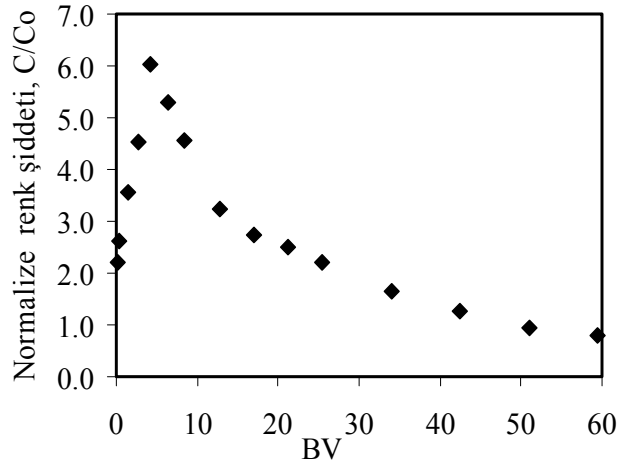
pH’sı 12’ye 3 g/L NaOH kullanılarak getirilmiş 30 g/L NaCl içeren toplam 10.5 L rejenerasyon çözeltisi 60°C ’ye ısıtılarak kolona beslenmiştir. Bu çözelti, kolona manyetik karıştırıcılı ısıtıcının üzerinde C/Co değeri 0.1’in altına düşene kadar 0.025 L/dk debi ile üstten beslenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5’de verilmiştir. Rejenerasyon işleminde EBCT 7 dk olarak bulunmuştur.

Şekil 5’deki rejenerasyon eğrisinde, zeolit bünyesinden çözeltiliye geçen renk miktarının ilk yarım saat sonunda 4.2 BV değerlerinde C/Co olarak 6.0 seviyelerine yaklaştığı; 12.7 BV (90 dakika) civarına keskin bir düşüş yaptığı ve devamında giderek azaldığı 59.4 BV (420 dakikada) sonlandığı görülmektedir.

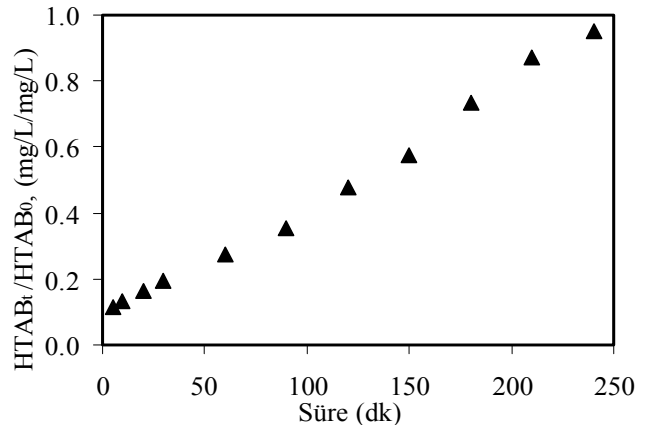
Rejenerasyon sonrası modifikasyon

Rejenerasyon işleminden sonra zeolit yatak tekrar kullanılmıştır. Bu aşamada, rejenere edilmiş zeolit yatak yine 1 g/L HTAB dozajıyla 0.025

L/dk besleme debisi ile modifiye edilmiştir. Yeni HTAB modifikasyonunda kolona 5.5 L HTAB beslenmiştir. İlgili grafik Şekil 6’da görülmektedir.



Şekil 5. Modifiye zeolit kolonda rejenerasyon



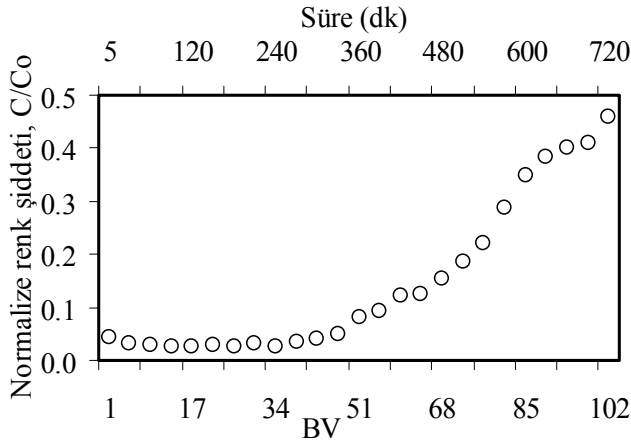
Şekil 6. Rejenere edilmiş zeolit kolonda modifikasyon

Şekil 6’da grafiği verilen rejenerasyon sonrası modifikasyon çalışmasında zeolit yatağın daha kısa sürede doyumluğa ulaştığı görülmektedir. HTAB ilk 30 dakikadan sonra zeolit yatağı terk etmekte ve yaklaşık 240’ıncı dakikada C/Co 1 değerine yaklaşmaktadır. Bunda ilk modifikasyonun etkisi vardır.

Rejenerasyon sonrası renk giderimi

Rejenerasyon sonrasındaki zeolit kolonun yeniden modifikasyonunun ardından, rejenere edilmiş zeolitin renk giderme veriminin belirlenmesi amacıyla renkli atıksu numunesi yeniden 0.025 L/dk

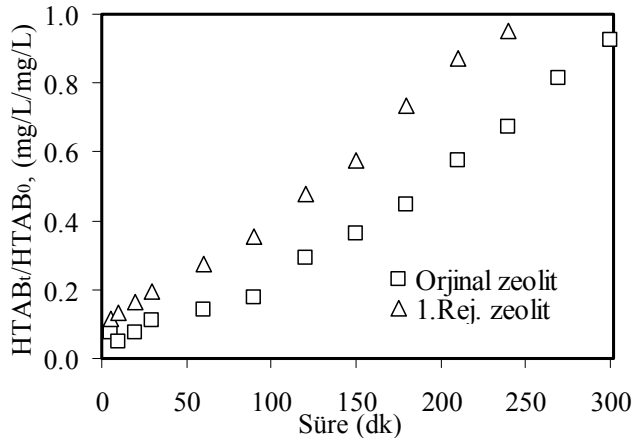
debi ile kolona üstten beslenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Rejenere edilmiş modifiye zeolit kolonda renk giderimi

Şekil 7’deki rejenerasyon sonrası renk giderim çalışmasında kırılma noktası olan 55 BV’ye 390 dakikada ulaşıldığı görülmektedir. 100 BV altında kaldığı için renk giderim veriminin çok etkin olmadığı söylenebilmektedir.

Şekil 8’de orijinal ve rejenere edilmiş zeolitin HTAB modifikasyonları karşılaştırılmıştır.

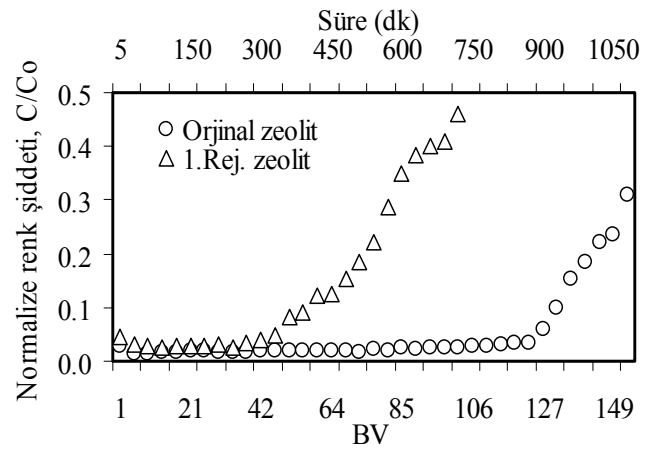


Şekil 8. Rejenerasyon öncesi ve sonrasında zeolit kolonda modifikasyon işleminde HTAB kırılma eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 8’den de görüldüğü gibi, zeolitin rejenerasyondan önceki ve sonraki HTAB modifikasyonlarında aynı şekilde kolonu terk etmelerine rağmen aralarında zaman farkı oluşmaktadır. Rejenerasyondan önceki HTAB modifikasyo-

nunda HTAB 30 uncu dakikadan sonra kolonu terk ederken C/Co değerine 300 üncü dakikada ulaşılmaktadır. Rejenerasyondan sonraki HTAB modifikasyonunda ise HTAB 20 inci dakikadan sonra kolonu terk ederken C/Co değerine 240 ıncı dakika civarında erişilmektedir. Deney sonuçlarından rejenerasyon işleminden sonraki HTAB modifikasyonunda HTAB’ın kolonu daha çabuk terk ettiği görülmektedir.

Şekil 9’da rejenerasyon öncesi ve sonrası renk giderim verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 9. Rejenere edilmiş modifiye zeolit kolonda renk giderimi

pH 12 ve 60°C sıcaklıktaki rejenerasyon şartlarında 3 g/L NaOH ve 30 g/L NaCl çözeltisi ile rejenere edilen zeolitin, rejenerasyondan önceki ve sonraki kırılma noktaları Şekil 9’dan da görüldüğü gibi sırasıyla 132 BV ile 55 BV olarak 930 uncu ve 390 ıncı dakikada gerçekleşmiştir. Yukarıdaki sonuçlardan hiç rejenere edilmemiş orijinal zeolit ile rejenere edilen zeolitin boya giderim performansı kıyaslandığında orijinal zeolitin çok daha iyi olduğu görülmektedir.

Sonuçlar ve değerlendirme

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Zeolitin (klinoptilolit) adsorpsiyon kapasitesi, atıksu besleme debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azalmaktadır. Kırılma noktasında birim yatak hacmi başına geçen atıksu miktarı (BV=VF/VR) yaklaşık 100 BV’

lik bir çalışma süresi verimli kabul edilerek 1 g/L ile HTAB modifikasyon sonrası 0.025 L/dk atıksu besleme debisi için renk gideriminin başarılı olduğu görülmektedir.

- Modifikasyon çalışmalarında, zeolit yatağın ikinci defa modifikasyonunda daha az HTAB harcanmıştır. Bu durum rejenerasyon çalışmasında bir kısım HTAB'ın zeolit yatağa sökülmeden kaldığını göstermektedir.
- Renk giderim veriminde modifiye orjinal zeolit, rejenerasyon sonunda yeniden modifiye edilmiş zeolitten daha iyi performans göstermiştir.

Teşekkür

Çalışmalarımıza desteklerinden dolayı TÜBİTAK (105Y288 ÇAYDAG) ve İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. ve Ahmad, M. N., (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, **34**, 3,927-935.
- Al-Qodah, Z., (1998). Adsorption of methylene blue with diatomite, *Journal of Engineering Technology*, **17**, 9,129-137.
- Aktaş, Ö. ve Çecen, F., (2007). Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 769-777.
- Alaton, I. A., Balcıoğlu, I.A. ve Bahnemann, D. W., (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Research*, **36**, 5, 1143-1154.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M. ve Çelik, M.S., (2003)a, The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 7, 725-732.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M. ve Çelik, M.S., (2003)b. Clay mineral batch process for color removal of textile wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **38**, 10, 2251-2258.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., ve Çelik, M.S., (2003)c. Adsorption of negatively- charged azo dyes onto surfactant – modified sepiolite,

Journal of Environmental Engineering ASCE, **129**, 8, 709-715.

- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A. ve El-Guendi, M. S., (1985). Color removal from textile effluents using hardwood saw dust as an adsorbent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **35**, A,28-35.
- Benkli Y.E., Can M.F., Turan M. ve Çelik M.S., (2005). Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed bed reactors, *Water Research*, **39**, 2-3, 487-493.
- Blum, D. J. W., Suffet, I.H., Duguet, J. P., (1993). Estimating the activated carbon adsorption of organic chemicals in water, *Crit. Rev., Environmental Science & Technology*, **23**, 121-136.
- Buckley C.A., (1992). Membrane technology for the treatment of dye house effluents, *Water Science And Technology*, **25**, 203 - 9.
- Chern, J.M. ve Huang, S.N., (1998). Study of nonlinear wave propagation theory. 1.dye adsorption by activated carbon, *Industrial Chemical Research*, **37**, 253-257.
- Çelik, M. S., (1982). Precipitation/redissolution/ reprecipitation phenomenon in sulfonate– inorganics systems, *Ph.D. Thesis*, Columbia University, USA.
- Ersoy, B., (2000). Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Fakı, A., Çınar M., Turan, M., (2005)a. Sabit yataklı zeolit kolonda reaktif boyaların adsorpsiyon yoluyla giderilmesi: malzemenin etkisi”, *12. Ulusal Kil Sempozyumu*, 669-681, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye.
- Fakı, A., Turan, M., Çelik, M.S., (2005)b. Zeolit kolon reaktörde sulu çözeltilerden Everzol Yellow 3RS H/C boyarmaddesinin adsorpsiyonu, *VI. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye. 459-468.
- Gupta, V.K., Sharma, S., Yadav, I.S. ve Mohan, D., (1998). Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitro phenol from wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **71**, 180-186.
- Gültekin, I. ve İnce, N. H., (2004). Degradation of reactive azo dyes by UV/H₂O₂: Impact of radical scavengers, *Journal of Environmental Science and Health-A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **39**, 4, 1069-1081.

- Haimur, N. ve Sayed, S., (1997). The adsorption kinetics of methylene blue dye on jift, *Dirsat, Natural and Engineering Sciences*, **24**, 2, 215-224.
- Huang, C.R. ve Shu, H.Y., (1995). The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Material*, **41**, 47-64.
- İnce, N. H., Hasan, D. A., Ustun, B. ve Tezcanlı, G., (2002). Combinative dye bath treatment with activated carbon and UV/H₂O₂: a case study on Everzol Black-GSP (R), *Water Science and Technology*, **46**, 4-5, 51-58.
- 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.
- Koyuncu, I., Topacik D. ve Yuksel, E., (2003). Comparative evaluation of the results for the synthetic and actual reactive dye bath effluent treatment by nanofiltration membranes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **38**, **10**, 2209-2218.
- McKay, G., (1981). Design models for adsorption system in wastewater treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **31**, 717-772.
- McKay, G., (1982). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I:equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **34**, A, 294-310.
- McKay, G., (1984). Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from solutions using activated carbon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **32**, 759-731.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. ve Rodrigues, A.E., (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Research*, **35**, 14, 3357-3366.
- Özdemir, Ö., Turan, M., Fakı, A., Çelik, M.S., Karadağ, D., (2006). Sabit yataklı zeolit kolonda gerçek tekstil atıksularından renk giderilmesi, *10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İTÜ, İstanbul, Türkiye, 191-199.
- Rytwo G., Nir, S., Crepsin M. ve Margulies L., (2000). Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 12-19.
- William, A.R. ve Leonard, T.F., (1997). Water and salt reuse in the dye house, *Textile Chemist and Colorist*, **29**, 4, 10-19.
- Wu, G., Kaliadima, A., Her, Y. ve Matijevec, E., (1997). Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 193-222.
- Wu, J., Eitman, M. A. ve Law, S. E., (1998). Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **12**, 3, 272-27.
- Yoo, E. S., Libra, J. ve Adrian, L., (2001). Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in Anaerobic Mixed Culture, *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 9, 844-84.

İçmesuyu dağıtım sistemlerinde Coğrafi Bilgi Sistemi tabanlı su kalitesi yönetimi – İstanbul örneği

Deniz AYDIN*, Lütfi AKÇA

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

Özet

Günümüzde kesintisiz ve sağlıklı içmesuyu temini ile toplam su kalitesi yönetimi öncelikli bir mühendislik uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. İçmesuyu kalitesi yönetimi için içmesuyu kaynağından tüketicilerin musluğuna kadar bütün süreçlerin bir bütün halinde ele alınması gerekmektedir. Tüm süreçleri yerinde ve bileşenleri ile birlikte izleyebilmek konumsal çalışmayı da beraberinde getirmektedir. Su kalitesi ile ilgili üretilen kararların bilimsel, gerektiğinde yasal olarak savunulabilen, kamuoyu incelemesine açık, iyi belgelenmiş ve kaliteli verilere dayanması büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple Coğrafi Bilgi Sistemi(CBS) tabanlı bir karar destek sistemi oluşturularak "Su Kalitesi İzleme Bilgi Sistemi" tasarlanmıştır. "İçmesuyu Kalitesi Yönetim Ana Planı" çerçevesinde oluşturulan Coğrafi Bilgi Sistemi tabanlı izleme sistemi ile sorgulama, bilgiye ulaşma, şebeke analizi, eğilim analizleri, karar-üretme, modelleme, tematik(konulu) harita üretimi, senaryo üretimi ve yönetimi gibi çalışmalar için oldukça güçlü ve fonksiyonel bir yapı oluşturulmuştur. Ortaya konulan genel sistemin uygulaması, İstanbul içmesuyu sistemi ele alınarak yapılmıştır. Su kalitesi ölçümlerinin sürekli olarak yapıldığı arıtma tesisleri çıkışı, depo giriş ve çıkışları ile şebekede belirlenen kritik noktaların izlenmesi amacıyla bir coğrafi bilgi sistemi tasarlanmış, bu sistemin karar destek aracı olarak kullanılması ve yapılan analizler sonucu işletmenin iyileştirilmesi için içmesuyu havzasının kontrolü ve korunması, arıtma tesislerinin optimizasyonu, ana isale hatlarının periyodik temizliği ve deşarji, depoların periyodik dezenfeksiyonu ve dış etkilere karşı korunması, dağıtım şebekesinde boru sonu ve ölü noktaların azaltılması, şebekelerdeki kritik noktalardan periyodik deşarjların yapılması, içmesuyu sisteminde çalışanların ve kamuoyunun bilinçlendirilmesi/bilgilendirilmesi gibi alınabilecek önlemler ve öneriler ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Coğrafi bilgi sistemi, İstanbul içmesuyu dağıtım sistemi, su kalitesi yönetimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Deniz AYDIN. daydin@iski.gov.tr; Tel: (212) 312 34 22.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "İçmesuyu dağıtım sistemlerinde CBS tabanlı su kalitesi yönetimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 20.07.2007 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 05.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Geographical Information System based water quality management in drinking water distribution systems

Extended abstract

Nowadays, continuous, healthy water supply and total water quality management have emerged as an important issue in engineering applications.

Monitoring of all processes and their components at site requires studies on spatial base. Therefore, in this study, a Geographical Information System (GIS) based system was developed to construct the proposed Drinking Water Quality Monitoring Information System in this study for İstanbul.

Establishing regular monitoring the quality of drinking water and effective reporting mechanisms to provide a relevant and timely information as well as to promote confidence in the water supply and its management are prior targets of the proposed system. The major purpose of this study was to monitor, evaluate and control the water quality in drinking water distribution system by utilizing GIS. Further in the study, a different approach is provided for water quality management. Thus, an efficient and dynamic management strategy is aimed to comply with drinking water standards.

Drinking water quality monitoring is a wide-ranging assessment of the quality of water in the distribution system till it is supplied to the consumer. It includes the regular sampling and testing performed for assessing compliance with guideline values and, where applicable, compliance with regulatory requirements and/or agreed levels of service.

The four main components of designed drinking water quality management system consist of Planning, Implementation, Efficient Monitoring and control and Continuous improvement steps. In this study a powerful and functional platform was projected for query, network and trend analyses, decision support, modelling, thematic re-symbolization, scenario production and management with GIS technology within the framework of "The Main Drinking Water Quality Management Plan" Application of this developed system was performed within İstanbul drinking water system. A Geographical Information System in order to monitor the water quality at influent and effluent of water treatment plants, water service reservoirs and selected critical points in the distribution system, a was designed.

In this study, variations of water quality of water treatment plants, service reservoirs and distribution systems are evaluated individually. Moreover some inspections are made for each component of drinking water system according to charts based on measurement results.

Besides, spatial variation of water quality is put forth by evaluating the timely data of water treatment plants, tanks and critical points in networks together.

Some important decisions were derived from the developed system and the results of analyses are;

- Control and efficiency of treatment processes, design of equipments, utilization of chemicals and monitoring procedure.
- Development of new techniques related to repairment, rehabilitation, renewal of transmission lines, review of speed and quality of repairment / maintenance operations, management of water pressures in transmission lines, instrumentation and monitoring of the main water system,
- Maintenance, repairment and cleanliness of water service reservoirs periodically, preventing human and animal, bird, vermin access to reservoir areas.
- Water storage for emergency, providing required contact time for disinfection, reduction of dead points and pipe ends, contamination control at cross connections in the water distribution system,

Decisions about drinking water quality should be based on available data and documents, such that the decisions are scientifically, and where necessary, legally defensible and able to withstand public scrutiny. Ready and easy accessible data is as important as making decision which has to be based on analysing the system data. Geographical Information Systems provide very powerful and efficient study platform to users in these terms.

As a result, this study aims to put forth the benefits of a proposed Geographical Information System based decision support system which contributes to drinking water quality management.

Keywords: Geographical information system, İstanbul water distribution system, water quality management.

Giriş

Yerleşimler için yeterli miktarda su teminiyle birlikte suyun kalitesi de büyük önem taşımaktadır. İçmesuyu olarak kullanılan suyun, insan sağlığı açısından bazı zararlı mikrobiyolojik ve kimyasal maddeleri içermemesi, su kalite standartlarını sağlaması gerekmektedir. Toplum sağlığı açısından “içilebilir” güvenlikte suyun önemi büyüktür.

İçmesuyunda potansiyel olarak mikrobiyolojik, organik, inorganik, kimyasal ve radyoaktif kirlenici türleri bulunabileceği gibi dezenfektanlar ve dezenfeksiyon yan ürünleri de kirlenmeye neden olabilmektedir.

İçmesuyu dağıtım şebekelerinde su kalitesi yönetiminin içmesuyu sistemi bütünlüğü içinde değerlendirilmesi gerekmektedir. Şebekede karşılaşılan herhangi bir kirlilik bizzat içmesuyu dağıtım sisteminden kaynaklanabileceği gibi, su kaynağından başlayarak, arıtma tesisi, depo, terfi merkezi gibi sistem bileşenlerinden herhangi birinden de meydana gelebilmektedir. Özellikle su kaynağının seçimi, uygulanacak arıtma prosesleri ve dezenfeksiyon uygulaması dağıtım şebekelerindeki su kalitesini belirleyici nitelikte olabilmektedir. Bu nedenle içmesuyu kalitesi yönetimi, bütünsel yaklaşımla ele alınması gerekli bir konudur.

Dağıtım şebekeleri içmesuyunu arıtma tesisinden alıp; tüketicilere ulaştırırlar. Dağıtım şebekelerinin tasarımı ve boyutlandırılması topografya, yerleşim ve nüfus gibi faktörlere bağlıdır. Asıl amaç kullanıcılara kirlenmeye maruz kalmadan kesintisiz ve yeterli miktarda suyu ulaştırmaktır.

Dağıtım şebekeleri özellikle su kesilmesi ve basınç düşmesi durumunda oluşan ters basınçlar sebebiyle kirlenmeye açık hale gelmektedir. Son yıllarda içmesuyu dağıtım sistemlerinin verimli işletilmesi ve yönetimi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır (Cortes vd., 1997; Ulanicki vd., 2000; Engelhardt vd., 2000; Moreno vd., 2003).

Suyun bakteriyolojik kalitesi de dağıtım esnasında bozulabilmektedir. Eğer su herhangi bir

kirlenme sonucu önemli miktarda çözünmüş organik madde veya amonyak içeriyorsa şebekede bulunması gereken bakiye dezenfektan miktarları sağlanamamaktadır. Ayrıca su ana boruları yeterli sıklıkta temizlenip boşaltılmıyorsa zararlı bakteri ve diğer organizmaların üremesi söz konusu olmaktadır. Su 0.25 mg/L'den fazla çözünmüş organik karbon içeriyorsa ve sıcaklığı 20°C'yi aşıyorsa, *Aeromonas* ve diğer zararlı bakterilerin çoğalmasını önlemek için serbest bakiye klor konsantrasyonunun 0.25 mg/L olması gerekmektedir (WHO, 1993). Bazı mikroorganizmalar bakiye klor bulunan ortamlarda dahi büyümelerini sürdürebilmektedir. Dağıtım şebekelerinde mikrobiyolojik çoğalmadan kaynaklanan problemleri önlemek için, oldukça düşük seviyede organik bileşenler ve amonyak içeren, biyolojik açıdan kararlı su üretilmelidir.

Dağıtım borularındaki tamir çalışmaları da kirlenmeye sebep olabilmektedir. Yersel basınç düşmesi kirlenmiş suların ters sifonlanmasına sebep olabilmektedir. İçmesuyu sistemini oluşturan arıtma tesisi, depo, terfi merkezi, borular, vanalar gibi bileşenlere ait malzemelerin kısmi çözünebilirliği korozyon olarak karşımıza çıkabilmektedir. Korozyon yapısal arızalara, kaçaklara, kapasite kaybına ve su kalitesinin kimyasal ve mikrobiyolojik açıdan bozulmasına sebebiyet verebilmektedir.

Borularda ve bağlantı elemanlarında meydana gelen iç korozyon, kadmiyum, bakır, demir, kurşun ve çinko gibi insan sağlığına zararlı olacak elementleri açığa çıkararak su kalitesini bozucu yönde etki gösterebilmektedir (WHO, 1993).

İçmesuyu Kalitesi Yönetimi, kullanıcılara sürekli ve sağlıklı bir şekilde su temin etmek amacıyla su kalitesinin izlenmesi, değerlendirilmesi ve kontrol önlemlerinin belirlenmesinde kullanılan organizasyonel yapı, prosesler ve kaynakların bütünü olarak tarif edilebilmektedir. İçmesuyu temini ve dağıtım sisteminde kirlilik oluşturan kaynaklar, taşınım mekanizmaları ve bunların kontrol stratejileri su kalitesi yönetiminin teknik boyutunu oluşturmaktadır (Gauthier vd., 2000; Odeh vd., 2002).

İçmesuyu kalitesi yönetimi, temiz su kaynaklarına kirlilik deşarjının kontrolü, suyun standartlara uygun şekilde arıtımı, içmesuyu sisteminin kalifiye elemanlar tarafından işletilmesi, su dağıtım sisteminin fonksiyonunu uygun şekilde yerine getirmesi ve kamuoyunun su kalitesi hakkında şeffaf ve sürekli bir şekilde bilgilendirilmesi gibi hususları içeren ve tüm bu hususların eş zamanlı olarak uygulanmasını içeren bir organizasyon olarak ele alınabilmektedir (Nadebaum vd., 2003).

Bu çalışma kapsamında, su kalitesi yönetiminde Coğrafi Bilgi Sistemi tabanlı karar destek sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen sistemin uygulamasının İstanbul içmesuyu sistemi üzerinde yapılması kararlaştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle coğrafi bilgi sistemi vasıtasıyla içmesuyu sistemi üzerinde çeşitli noktalardan alınan numunelerle yapılan su kalitesi ölçümlerinin konumsal (spatial) hassasiyeti olan haritalar üzerinde, veritabanı bağlantısı olan “akıllı nokta” şeklinde depolanması amaçlanmıştır. İkinci aşamada ise sorgulama, analiz ve sunum araçlarının geliştirilmesi planlanmıştır.

Su kalitesi yönetim sistemine genel yaklaşım

Su Kalitesi Yönetiminde ideal tasarım, içmesuyu kaynağından musluğa kadar bütün süreçlerin dikkatle izlenmesi (monitoring) ile yapılabilmektedir. Tüm süreçleri izleyebilmek konumsal çalışmayı da beraberinde getirmekte ve sistemin Coğrafi Bilgi Sistemi tabanlı olarak oluşturulmasını gerektirmektedir. Su Kalitesi Yönetim Sisteminin ana omurgasını “Su Kalitesi Yönetimi Ana Planı” oluştururken, CBS tabanlı “Su Kalitesi İzleme Bilgi Sistemi” de bu ana planın merkezinde yer almaktadır.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen sistem; Bilgisayar Destekli Tasarım(CAD), CBS ve GeoWEB ortamlarının birlikte çalışabileceği oldukça esnek ve fonksiyonel şekilde tasarlanmıştır. Sistemin ana felsefesi “Bir kez üret, her yerde, her zaman kullan” şeklinde özetlenebilen optimizasyon düşüncesidir. Oluşturulan sistem kurumsal bir çözümü hedeflemektedir. Bu ne-

denle diğer modeller ve modüllerle tam entegrasyon sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

Grafik verilerin veritabanı bağlantılarının yapılabilmesi için CAD tabanlı bir CBS yazılımı seçilmiştir. Bu arada içmesuyu sisteminin kural tabanlı olarak harita ortamına aktarılabilirdiği bir CBS yazılımı da sisteme dahil edilmiştir.

Kullanıcıların üretilen bilgi ve analizlere hızlı erişimi ve kullanım kolaylığı açısından konumsal tabanlı çalışabilen GeoWEB ortamı da sisteme dahil edilmiştir.

Günümüzde hidrolik ve su kalitesi modellemeleri ile simülasyonlarını kolaylıkla yapabilen yazılım teknolojileri mevcuttur. Ancak geliştirilen sistemde bu yazılım teknolojileri aktif olarak kullanılmamaktadır. Bu teknolojiler geldiği noktada itibarı ile CAD ve CBS teknolojilerini içermekte, dolayısıyla çok daha sade fakat güçlü bir yapı sunmaktadır. Tasarlanan sistemin bu teknolojiye açık (bilgi alışverişi olan) olmasına özellikle dikkat edilmiştir.

Sistem tasarlanırken kurum veya kuruluşun donanım ve yazılım kaynakları altyapısı göz önüne alınmalı, fayda/maliyet analizi yapılarak en uygun sistem tercih edilmelidir. İstenilen küçük ve az kullanıcı sistemlerde kurumun imkanlarına göre gerektiğinde veritabanı olarak spreadsheet (MS Excel), grafik ortam olarak herhangi bir CAD yazılımı kullanılarak sistem tasarımı yapılabilmektedir. Ancak büyük ve çok kullanıcı sistemlerde, diğer sistemlerle (Yönetim Bilgi Sistemi) tam otomasyon da söz konusu olduğundan daha gelişmiş tasarımlar gerekli olmaktadır.

Sistem tasarımında kullanıcı sayısının fazlalığı yayınlama ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Sistemin tüm ilgili kullanıcılara belirli yetkilerle açılması önem taşımaktadır. Burada hızlı erişim ve kolay kullanım dikkat edilecek hususlardır. Ana sunucular olarak Dosya Tabanlı Sunucu (File Server) ve Web Sunucusu seçilmiştir. Yönetim Bilgi Sistemi sunucuları da CBS sunucuları ile birlikte çalışan ve su kalitesi ölçüm verileri ve adres bilgilerinin tutulduğu ortam

olarak sistem tasarımında yer almaktadır. Kullanıcıların CAD/CBS ve GeoWeb ortamlarından sisteme ulaşmaları ve sistem üzerinde çalışmaları tasarlanmıştır.

Kısıtlı analizler ve çıkış almanın yeterli olduğu kullanıcılar için GeoWeb ortamı yeterli olurken, detaylı analizler ve diğer modüllerle entegrasyon isteyen kullanıcıların CAD/CBS ortamını kullanması uygun olacaktır. Sistem yöneticileri sistem altyapısı, güvenlik ve ihtiyaç durumuna göre kullanıcılara bilgilere erişim çözümü önermektedir.

Tasarlanan sistemin temel amacı, tanımlanan sisteme tüm “giriş”leri (su kalitesi verileri, konum ve zaman bilgileri gibi) coğrafi bilgi sistemi platformunda belirli işlemlere ve analizlere tabi tutarak anlamlı “sonuç”lar elde etmektir.

Materyal ve yöntem

İstanbul içmesuyu kalitesi yönetim sistemi

İçmesuyu kalitesi yönetiminde temel yaklaşım, su kaynağından musluğa kadar tüm süreçlerin planlanması, bu planlar uygulamaya konulduktan sonra süreçlerin izlenmesi, kontrol edilmesi ve sürekli iyileştirmelerin yapılmasıdır. Bu çalışmada önerilen sistemin uygulaması olarak, İstanbul içmesuyu sisteminde CBS tabanlı bir su kalitesi yönetim sistemi ortaya konulmaktadır. Bu amaçla İstanbul örneğinde etkin izleme ve denetimi esas alan sistemin genel çerçevesini oluşturacak Su Kalitesi Yönetimi Ana Planı'nın adımları Tablo 1'de verilmektedir.

İstanbul içmesuyu izleme bilgi sistemi

İçmesuyu Sistem analizi çalışmalarını takiben, bir Coğrafi Bilgi Sistemi uygulaması olan “Su Kalitesi İzleme Bilgi Sistemi” tasarımına geçilmiştir. Kullanılacak bilgi sistemi teknolojisi olarak, konumsal bir bilgi sistemi olan CBS seçilmiştir. CBS; Veritabanı, Grafik ortam (CAD) ve Web olmak üzere başlıca üç teknolojiye dayanmakta olup, bu sistemin oluşturulmasında veritabanı, grafik ortam ve yayınlama tasarımları bir bütün halinde CBS teknolojisi altında yapılmıştır.

Veritabanı tasarımı

İçmesuyu gölleri, arıtma tesisleri, depolar ve şebekede düzenli olarak ölçümler yapılmakta ve

bu bilgilerin bir veritabanında tablolar halinde depolanması gerekmektedir. Bu da bir veritabanı tasarımını beraberinde getirmektedir.

Tablo 1. İstanbul içmesuyu kalitesi yönetimi ana planı

Plan Adımları	Açıklama
1. Toplam Kalite Yönetimi Çalışmaları	Yapılan tüm çalışmaların standartlara uygunluğu test edilecektir.
2. İşletme Prosedürlerinin Detaylı Tarifi	Açık, kolay anlaşılır işletme prosedürleri hazırlanacaktır.
3. Mekansal İzleme ve Bilgi Yönetimi	Arıtma tesisleri çıkışı ve şebekede belirli noktalardan otomatik veya manuel olarak alınan numunelerle CBS tabanlı olarak denetim altında tutulacaktır.
4. Eğitim ve Sertifikasyon Çalışmaları	Düzenli periyotlarla eğitim ve sertifikasyon çalışmaları yapılacaktır.
5. Afet ve Acil Durum Planları	Acil durum senaryoları ve alınacak tedbirler açık ve net bir şekilde yazılı hale getirilecektir.
6. Araştırma-Geliştirme	İçmesuyu sisteminin işletilmesi ile ilgili yeni teknik, ekipman ve teknolojilerin yakından takibi yapılacak ve kuruma kazandırılacaktır.
7. Kamuoyunun Eğitimi/ Bilgilendirilmesi	Kamuoyu kitle iletişim araçları kullanılarak bilgilendirilecek ve bilinçlendirilecektir.
8. Sistemin Denetlenmesi ve Sürekli İyileştirme	Sistem üzerinde yapılacak geliştirmeler ortaya konulacaktır.

Grafik ortam tasarımı

Grafik ortamın (harita altlıklarının) tasarımında CAD yazılımı olarak MicroStation V8, CBS

yazılımı olarak MS Geographics, veritabanı olarak MS Access ve Oracle10g yazılımları kullanılmaktadır.

Sistemde İstanbul'un tamamına ait yaklaşık 1/1000'lik fotogrametrik halihazır harita, 1/5000'lik ortofoto harita ve uydu görüntüsü yer almaktadır. Bunların yanısıra tüm içmesuyu isale ve dağıtım hatları arşiv paftalarından vektörize edilerek, ülke koordinat sistemi (UTM) koordinatlarına dönüştürülmüş ve BentleyWater yazılımı ile network bütünlüğü olan, database bağlantılı bilgi haline getirilmiştir. Bu çalışma ile içmesuyu şebekesinin tamamı L/M/H servis bölgelerine ayrılmış ve düğüm noktalarında zemin kotu bilgisi mevcut durumdadır. Bu harita altlıkları sayesinde konum hassasiyeti oldukça yüksek bir çalışma düzlemi oluşturulmuştur. MS Geographics CAD/CBS yazılımı ile su kalitesi ölçümü yapılan arıtma tesisi, depo ve şebeke üzerindeki kritik noktaların konumları, 1/1000 fotogrametrik harita, ortofoto haritalar, sayısal içmesuyu hatları tabakalar halinde üst üste çakıştırılarak ve sözel adres bilgileri de kullanılarak tespit edilmiş ve her birine ayrı (unique) bir numara verilerek grafik ortamda işaretlenmiştir.

Grafik ortamda belirlenen noktalarla, veritabanında bu noktalara karşılık gelen satırlar (adres, tarih ve su kalitesi ölçüm bilgileri) otomatik olarak eşleştirilmektedir. Böylelikle harita üzerindeki her bir kritik nokta, sözel bilgisi de olan "akıllı nokta" haline getirilmiştir.

Yayınlama ortamı tasarımı

Su Kalitesi İzleme Bilgi GeoWeb ve CAD/CBS tabanlı iki ayrı platformla kullanıcılara ulaştırılabilmektedir. Her iki platformun birbirlerine göre üstün ve zayıf tarafları bulunmaktadır.

Yetkili kullanıcıların ana sunucudaki (server) su kalite bilgilerine kolaylıkla ulaşabilmesi için oluşturulan WEB sayfası, arka planda yapılan işlemleri perdeleyerek kullanıcıya sade ve kolay kullanılabilir bir arayüz şeklinde sunulmaktadır. Bu uygulamalarda HTML ve Java Script programlama dili ile kullanılmıştır. Veritabanında kritik noktalarla ilgili olarak adres, tarih ve

su kalitesi parametreleri ölçüm sonuçları yer almaktadır.

CAD/CBS ortamında kullanıcılara GeoWeb ortamından farklı bir çalışma platformu sunulmaktadır. Her türlü çizim (2d-3d), proje geliştirme imkanı ile diğer projelerle entegre bir şekilde çalışma kolaylığı sağlanmaktadır.

Tablosal olarak veritabanında tutulan bilgilerin harita destekli görsel analiz aracı haline getirilmesinde ana CAD yazılımı olarak MicroStation V8, CBS yazılımı olarak MS Geographics yayınlama yazılımı olarak Bentley GeoWeb Publisher kullanılmaktadır.

Karar destek aracı olarak su kalitesi izleme bilgi sistemi

İçmesuyu kalitesi ölçüm çalışmaları, konumsal bir bilgi sistemi bünyesinde toplanarak düzenli, konumsal karşılığı olan bir bilgi arşivi oluşturulmaktadır. Böylelikle sadece sözel bilgilere dayalı analizler yerine, coğrafi karşılığı olan bilgilerle son derece güçlü ve görsel analizler yapılabilmektedir.

Su kalitesi ölçümleri CBS ortamında sorgulanabilmekte (grafikten sözele, sözelden grafiğe), network, topoloji analizleri ile tematik harita üretimi yapılabilmektedir.

İçmesuyu bilgi sistemi kapsamında içmesuyu hatları, üstyapı tesisleri (su arıtma tesisi, terfi merkezi, depo) ve su kalitesi ölçüm noktaları birlikte görüntülenebilmektedir. Böylelikle kaynak bazında birçok analiz yapabilme imkanı sağlanmaktadır. Örneğin, bir depodan beslenen bölgede, toplam koliform ve serbest klor miktarının mesafe ve zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini izleyebilmek mümkün olmaktadır. Su kalitesi parametrelerinin değişimi tematik harita ve grafik desteği ile daha görsel hale getirilmektedir.

İçmesuyu şebekesi ile ilgili analiz ve değerlendirmeler

İçmesuyu sisteminden bahsedildiğinde su kaynağı (göller, baraj, yer altı suları vb.), arıtma tesisleri, isale hatları, depo ve terfi merkezleri,

dağıtım şebekesi ve kullanıcılardan oluşan bir bütün anlaşılmaktadır. Yapılan her bir analizde, analiz sonuçlarına göre bir “Tespit” yapılmakta, bu tespite göre “Karar” üretilmektedir. İçmesuyu sisteminin işletilmesinde bilgiye dayalı kararlar üretilmesinin, işletme problemlerinin çözülmesinde büyük önem taşıdığı görülmektedir.

Şekil 1’deki analiz sonuçlarına göre yapılan *tespit* aşağıdadır:

Aralık 2000 - Eylül 2005 arasında beş yıllık periyotta Ort (T.Koliform) = 94.6, Ort(S.Klor) = 84.6 olduğu görülmektedir.

Şebekede standartlara uygun bakiye klorla rastlanmasına rağmen, mikrobiyolojik kirliliğin önlenemediği görülmektedir (Mart 2005).

Bu analizle ilgili içmesuyu kalitesinin yönetiminde destek aracı olarak *üretilen karar* ise aşağıdadır:

Şebekedeki su kalitesi performansının T.Koliform parametresine göre standardı en az %95 sağlama hedefine uyduğu söylenebilmektedir. Şebekede yüksek bakiye klor oranlarında dahi koliform bakteriye rastlanmasının sebebi boru sonu deşarjlarının düzenli yapılmaması ve sistemin izole (boru kırıkları, şube yolu tamiri, su kesintisi vb.) bir sistem olmamasıdır.

İçmesuyu şebekesinde boru sonu-bakteriyel kirlilik ilişkisinin analizi

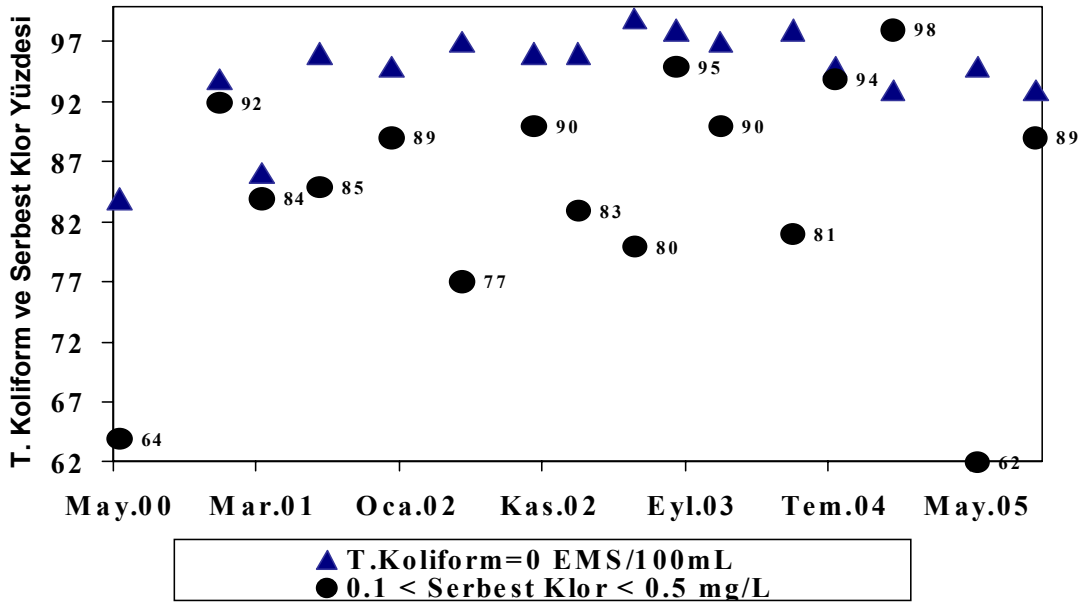
İçmesuyu şebekelerinde boru sonu, kritik nokta ve ölü alanlarda hız azalmasından dolayı çökeltme işlemi artmaktadır. Bu durum boru sonu-bakteriyel kirlilik ilişkisinin incelenmesini önemli hale getirmektedir (Şekil 2).

Şekil 2’deki analiz sonuçlarına göre yapılan *tespit* aşağıdadır:

İçmesuyu şebekelerinde tüm şebekeden alınan numunelerle boru sonu sayısı farklı ilçelerde karşılaştırıldığında mikrobiyolojik kirlenmenin arttığı görülmektedir.

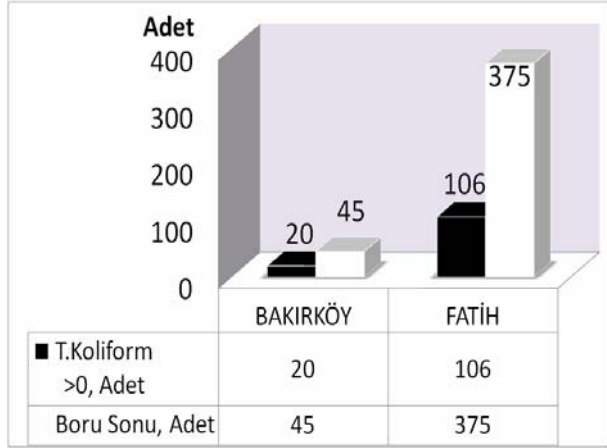
Bu analizle ilgili içmesuyu kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılmak üzere *üretilen karar* ise aşağıdadır:

Tüm şebekeden alınan numunelerle bölgedeki boru sonu sayıları karşılaştırıldığında mikrobiyolojik kirliliğin arttığı görülmektedir. Boru sonlarında ve şebekede oluşan ölü noktalarda hızın azalması sebebiyle çökelmeler meydana gelmektedir. Ayrıca su kesintisinden sonra boru çeperlerinde bulunan biyofilm tabakaları da kısmen parçalanarak bu kritik noktalarda birikmektedir. Boru sonlarında oluşan bu birikintiler arttıkça, suyun ters yönde hareketi ile şebekeye



Şekil 1. İçmesuyu şebekesinde standartları sağlayan t.koliform ve serbest klor ölçüm yüzdelerinin yıllara göre değişimi

ve kullanıcının musluğuna ulaşmaktadır. Bu sebeple mevcut boru sonlarının periyodik olarak (3 ayda 1 saat gibi) deşarj edilmesi ile bu birikimler sudan uzaklaştırılacak, su kalitesinde önemli iyileştirmeler sağlanacaktır. Mevcut boru sonu sayısının azaltılması yönünde çalışmalar yapılması önem taşımaktadır. Su kesilmelerinden sonra boru sonlarından deşarj yapılması da su kalitesini olumlu yönde iyileştirecektir.



Şekil 2. Boru sonu sayısı ile standardı sağlama-yan t.koliform sayılarının karşılaştırması

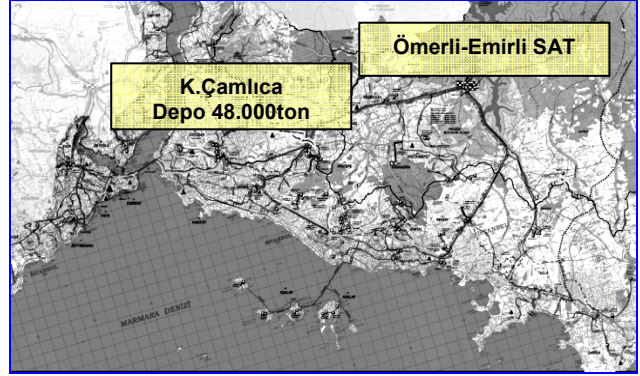
Su kalitesi parametrelerinin konumsal değişiminin incelenmesi

İçmesuyu arıtma tesisi, depo çıkışı ve bu depodan ilçenin su kalitesinin en kritik olduğu (muhtemelen en kirli) noktalardan düzenli olarak yılın farklı aylarında alınan su numuneleri ile yapılan ölçüm sonuçlarına göre konumsal değişim grafikleri elde edilebilmektedir.

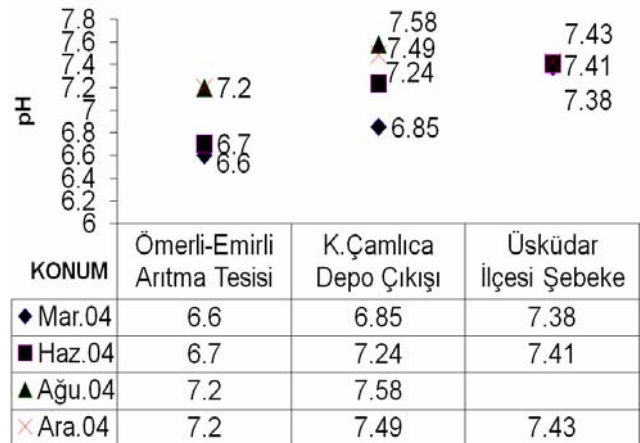
Üsküdar ilçesini besleyen K.Çamlıca deposu ve bu depoyu besleyen Ömerli-Emirli Su Arıtma tesislerinin haritada gösterimi Şekil 3'te verilmiştir. Bu tesislerden alınan numune sonuçları baz alınarak oluşturulan pH, bulanıklık ve bakiye klor parametrelerinin konumsal değişimi Şekil 4-6'de görülmektedir. Arıtma ve depo çıkışlarında yapılan ölçüm sonuçlarına göre koliform bakteriye rastlanmadığından bu parametre için grafik çizilmemiştir.

Şekil 4'teki pH parametresi analiz sonuçlarına göre yapılan *tespit* aşağıdadır:

pH değerlerinin TSE 266 (6.5-9.2) standartlarını sağladığı söylenebilmektedir. Arıtma tesisinden şebekeye kadar pH değerinde bir yükselme olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Ömerli su arıtma tesisi, K. Çamlıca isale deposu ve Üsküdar ilçesinin harita üzerinde gösterimi



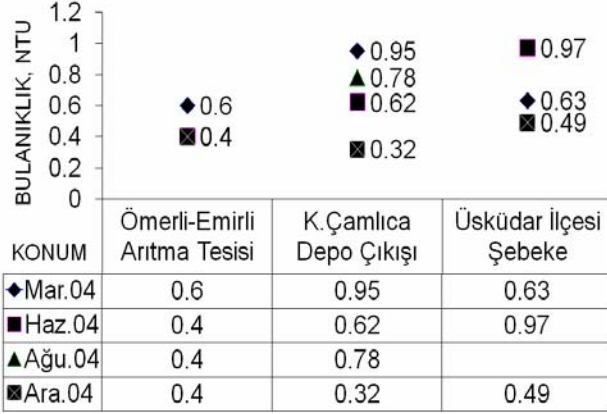
Şekil 4. Ömerli içmesuyu sisteminde pH parametresinin yıl içinde konumsal değişimi

Bu analizle ilgili içmesuyu kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılmak üzere *üretilen karar* ise aşağıdadır:

pH değerleri büyük oranda ham su karakteri ile doğru orantılıdır. Şebekede boru içerisindeki suda zamana bağlı kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar pH değerinin yükselmesine sebep olmaktadır.

Şekil 5'deki bulanıklık parametresi analiz sonuçlarına göre yapılan *tespit* aşağıdadır:

Tüm içmesuyu sisteminde bulanıklık değerleri standartların oldukça altındadır. Arıtma çıkışından depoya ve şebekeye gidişte suyun bulanıklık değerlerinde genel bir artış olmasına rağmen, düzgün bir değişim gözlenmemektedir.



Şekil 5. Ömerli içmesuyu sisteminde bulanıklık parametresinin yıl içinde konumsal değişimi

Bu analizle ilgili içmesuyu kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılmak üzere üretilen karar ise aşağıdadır:

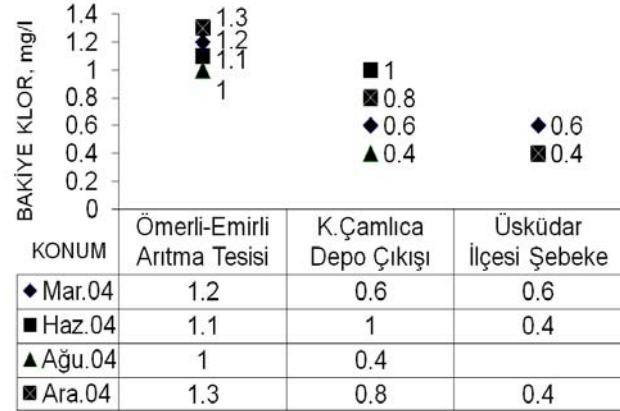
Bulanıklık ölçümleri arıtma tesisi çıkışlarında yerinde yapılırken, depo ve şebekeden alınan numunelerde ölçümler yerinde gerçekleştirilmektedir. Bu sebeple ölçümler yerinde yapılarak, taşıma esnasında sonuçların doğruluğunu etkileyecek etkiler devre dışı bırakılmalıdır. Bulanıklığın yüksek olması durumunda, arıtma ve dağıtım tesislerindeki hidrolik ve diğer su kalitesi parametrelerinin değişimi ve işletme problemleri dikkate alınarak değerlendirme yapılmalıdır.

Şekil 6'daki bakiye klor parametresi analiz sonuçlarına göre yapılan *tespit* aşağıdadır:

Arıtma tesisi çıkışlarında ve depolarda bakiye klor miktarları standart değerlerin (0.1-0.5 mg/L) üzerindedir. Şebekede bakiye klor miktarlarının azaldığı görülmektedir.

Bu analizle ilgili içmesuyu kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılmak üzere üretilen karar ise aşağıdadır:

Arıtma ve depolardaki bakiye klor miktarlarının yüksekliği şebeke suyundaki standartları sağlamak içindir. Şebekede standartların sağlandığı görülmektedir. Su yaşı arttıkça bakiye klor miktarı da azalmaktadır. Serbest klor miktarındaki azalmanın bir diğer sebebi sıcaklığa bağlı olarak klorun buharlaşmasıdır. Ayrıca verilen miktarlar itibariyle THM oluşumu da kontrol altında tutulmaktadır.



Şekil 6. Ömerli içmesuyu sisteminde bakiye klor parametresinin yıl içinde konumsal değişimi

Sonuçlar

Tasarlanan içmesuyu kalitesi yönetim sisteminin dört ana unsurunu "Planlama, Uygulama, Etkin İzleme ve Kontrol, Sürekli İyileştirme" oluşturmaktadır. Geliştirilen sistem ile yapılan analiz ve değerlendirme sonuçlarına göre özet olarak,

- içmesuyu havzasının kontrolü ve korunması,
- arıtma tesislerinin optimizasyonu,
- ana isale hatlarının periyodik temizliği ve deşarjı,
- depoların periyodik dezenfeksiyonu ve dış etkilere karşı korunması,
- dağıtım şebekesinde boru sonu ve ölü noktaların azaltılması,
- şebekelerdeki kritik noktalardan periyodik deşarjların yapılması,
- içmesuyu sisteminde çalışanların ve kamuoyunun bilinçlendirilmesi ve bilgilendirilmesi, yapılması gerekli olan temel çalışmalardır.

İçmesuyu kalitesi ile ilgili üretilen kararların bilimsel, gerektiğinde yasal olarak savunulabi-

len, kamuoyu incelemesine açık, iyi belgelendirilmiş ve kaliteli verilere dayanması büyük önem taşımaktadır. Karar üretilirken mutlaka verilere dayalı analizler yapılması büyük önem taşırken, verilerin de karar üretiminde kullanılmaya her an hazır olması diğer önemli bir husustur. Coğrafi Bilgi Sistemleri bu anlamda çok güçlü ve kullanışlı bir çalışma platformu sunmaktadır.

Kaynaklar

- Cortes, F. I. A., and Ochoa-Alejo, L.H., (1997). Evaluation of Water Losses in Distribution Networks, *J. Water Resources Planning and Management*, **123**, 5, 284-291.
- Engelhardt, M. O., Skipworth, P. J., Savic, D. A., Saul, A. J. and Walters, G. A., (2000). Rehabilitation strategies for water distribution networks: a literature review with a UK perspective, *Urban Water*, **2**, 2, 153-170.
- Gauthier, V., Besner, M.C., Barbeau, B., Millette, R. and Prévost, M., (2000). Storage tank management to improve drinking water quality: case study, *J. Water Resources Planning and Management*, **126**, 4, 221-228.
- Moreno, L.M., (2003). Assesment of water loss and pipe failures in water distribution system using GIS technology, *Master of Science in Civil Engineering Thesis*, The University of Texas, Arlington.
- Nadebaum, P., Chapman, M., Ortisi, S. ve Baker, A., (2003). Application of quality management systems for drinking water quality, *Water Supply*, **3**, 1-2, 359-364.
- Odeh, K., Fotoohi, F., Kora, R., (2002). Master Plan for Water Supply network, *Proceedings, Specialised Conference Management of Productivity at Water Utilities*, International Water Association, 31-34, Praha.
- Ulanicki, B., Bounds, P. L. M., Rance, J. P. and Reynolds L., (2000). Open and closed loop pressure control for leakage reduction, *Urban Water*, **2**, 2, 105-114.
- WHO, (1993). *Guidelines for drinking-water quality*, 131-143, Geneva.

Pilot ölçekli membran biyoreaktörde uzun dönemli eşzamanlı nitrifikasyon-denitrifikasyon performansının modellenmesi

Murat SARIOĞLU*, **Derin ORHON**

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

Özet

Membran biyoreaktörlerin nütrient giderim kapasitesi son yıllarda bu sistemlerdeki karbon gideriminden daha çok dikkat çekmiştir. Membran biyoreaktörlerde toplam azot giderimi için konvansiyonel olarak bilinen proseslerin yanında eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon (SNdN) gelecekte en çok araştırma gerektiren prosestir. SNdN'in tüm etkisini ve esaslarını tanımlamak amacıyla pilot bir membran biyoreaktör teşkil edilmiştir. Bu çalışma, membran biyoreaktör sistemlerinin azot gideriminde etkili olan ana mekanizmalarının ve özellikle SNdN'in etkisinin değerlendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu kapsamda yeni bir matematik model geliştirilerek model sonuçlarının ölçülen değerlerle uyumluluğu üzerinden kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Önerilen bu matematik modelde ilk olarak membran biyoreaktörler esas olarak biyokütlenin tamamının sistem içinde tutulduğu ve geri devrettirildiği ve bu sayede yüksek biyokütle konsantrasyonlarının sağlandığı askıda çalışan bir aktif çamur prosesi olarak tanımlanmıştır. Bu kapsamda, AÇMI (Aktif Çamur Modeli 1) baz olmak üzere içsel solunum fazı yaklaşımına dönüştürülmüş yeni bir aktif çamur modeli geliştirilerek ölçüm sonuçlarının dinamik olarak modellenmesi ve kalibrasyonu yapılmıştır. Yüksek biyokütle konsantrasyonlarında difüzyonun sistem performansı ve denitrifikasyon üzerine olan önemli etkisi ortamdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyonu kontrol eden anahtar fonksiyonları sayesinde başarı ile açıklanabilmiştir. Geliştirilen model sonuçları, ölçülen sonuçlar ile oldukça yüksek bir uyumluluk göstermiştir. Bu uyum da modelin güvenilirliğini teyit etmiştir. Membran tank içinde oksijenin flok içine olan difüzyon limitasyonu, anahtar fonksiyonlarında yer alan yarı doygunluk sabitlerine spesifik değerlerin verilmesiyle açıklanabilmiştir. Söz konusu yarı doygunluk sabitleri $K_{OH}=1$ mg/L, $K_{OA}=1.25$ mg/L, $K_{NH}=2$ mg/L ve $K_{NO}=2$ mg/L olmak üzere önceki aktif çamur modellerine göre oldukça yüksek değerler olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon, difüzyon limitasyonu, azot giderimi, çözülmüş oksijen, oksijen yarı doygunluk sabiti, membran biyoreaktör.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Murat SARIOĞLU. murats@massaritma.com; Tel: (262) 751 22 10.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında membran biyoreaktör ile karbon ve nütrient giderimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 30.11.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Modelling of longterm simultaneous nitrification and denitrification performance of a pilot scale membrane bioreactor

Extended abstract

Membrane bioreactors (MBR) are simply described as a membrane filtration process where the activated sludge flocs are filtered through a porous medium with a cutoff size of 0.1-0.4 μ m. Complete retention of sludge is maintained within the system whereas suspended solids are usually not detectable on the permeate side. Membranes are either submerged within the activated sludge reactor or configured externally in a separate tank. Membrane bioreactors provide superb treatment efficiency in terms of organic and nutrient removal. Although the organic removal efficiency of membrane bioreactors is very well known; nitrogen removal and especially simultaneous nitrification and denitrification capacity of membrane bioreactors still remains to be explored. Simultaneous nitrification and denitrification (SNdN) brings the advantage of high nitrogen removal efficiencies due to increased denitrification potential. A better understanding of the biological reactions occurring in a membrane bioreactor will provide an optimized design and energy consumption which in turn will promote the faster commercialization of the membrane bioreactors. This study focuses on two initiatives and objectives: i. to identify the true potential of membrane bioreactors for nitrogen removal with simultaneous nitrification and denitrification thereby deriving the denitrification potential of the system with respect to available carbon and dissolved oxygen (for longterm conditions) ii. to minimize and to avoid irreversible fouling to a maximum time extent by implementing a different operational mode from the ones conducted in previous studies. For the above mentioned objectives, a pilot scale membrane bioreactor based on microfiltration technology was setup at a domestic sewage treatment plant. The plant was fed with municipal wastewater. Flatsheet membranes with a cutoff size of 0.4 μ m were used. Total membrane area was 8 m² and the operating flux was constant at 0.5 m³/m²-day. The membrane module was supplied from Kubota Inc., Japan. The system setup for nitrogen removal was based on predenitrification. Coarse bubble aeration was used to supply oxygen for the microorganisms to carry out the biological reactions where it also simultaneously provided the necessary

scouring effect on the membrane surface. System was biologically modelled for all runs using BioWin 2.2 software from Envirosim Associates Ltd. whilst physical modelling was done by GPS-X from Hydromantis Inc. Physical-chemical methods were used to determine the influent readily biodegradable COD(S_s) and the influent inert COD(S_i). The modified model characterized the measured effluent COD efficiently. The effluent total COD only consisted of inert soluble fraction (S_i) and inert soluble microbial products (S_{SMP}). Under low dissolved oxygen (DO), the system yielded high and stable nitrogen removal performance in spite of oscillating COD/TKN ratio in the influent. Considering that the average influent TKN and ammonia concentrations were 45-60 mgN/L and 30-45 mgN/L respectively, the level of denitrification in the MBR tank which is oxic was observed to be approximately 20-30 mg/L. The level of denitrification is related to the denitrification potential, N_{DP} within the MBR reactor which is solely dependant on available COD. However in membrane bioreactors, it can be stated that the level of dissolved oxygen inside the MBR also plays an important role in defining denitrification potential.

The level of SNdN occurring in the membrane bioreactor suggests that this level of diffusion limitation is so high that it is even causing the anoxic fraction of biomass inside the floc to be dominant during high DO levels. It can be concluded that during high DO levels, this fraction of biomass shifts from being anoxic to aerobic decreasing the level of SNdN. The oxygen diffusion limitation from the bulk liquid into the flocs can be explained by assigning specific values to half saturation constants in the corresponding switching functions namely $K_{OH}=1$ mg/L, $K_{OA}=1.25$ mg/L, $K_{NH}=2$ mg/L and $K_{NO}=2$ mg/L which are much higher than the values adopted to previous models. It can be concluded that the factors and parameters triggering SNdN in MBR can be listed as i.dissolved oxygen concentration, ii. floc size, iii. MLSS concentration of the bulk liquid which the latter two severely affects diffusion limitation of oxygen from the bulk liquid into the floc. The SNdN was also very sensitive to the η_D factor which governed the degree of denitrification occurring during anoxic decay.

Keywords: simultaneous nitrification and denitrification, diffusion limitation, nitrogen removal, dissolved oxygen, oxygen half saturation constant, membrane bioreactor.

Giriş

Evsel atıksu arıtımında kullanılan membran biyoreaktör içindeki mekanizmaların daha iyi anlaşılabilmesi için çok çeşitli modeller önerilmiştir. Önerilen biyolojik modeller, membran biyoreaktördeki yüksek biyokütle konsantrasyonunda gerçekleşen nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bunun ötesinde, membran biyoreaktörlerin eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon kapasitesi de henüz tam açıklanabilmiş değildir. Dinamik modelleme ile kalibre edilmiş modellerin membran biyoreaktörler için adapte edilip uygulanması ileride önem verilmesi gereken bir husustur.

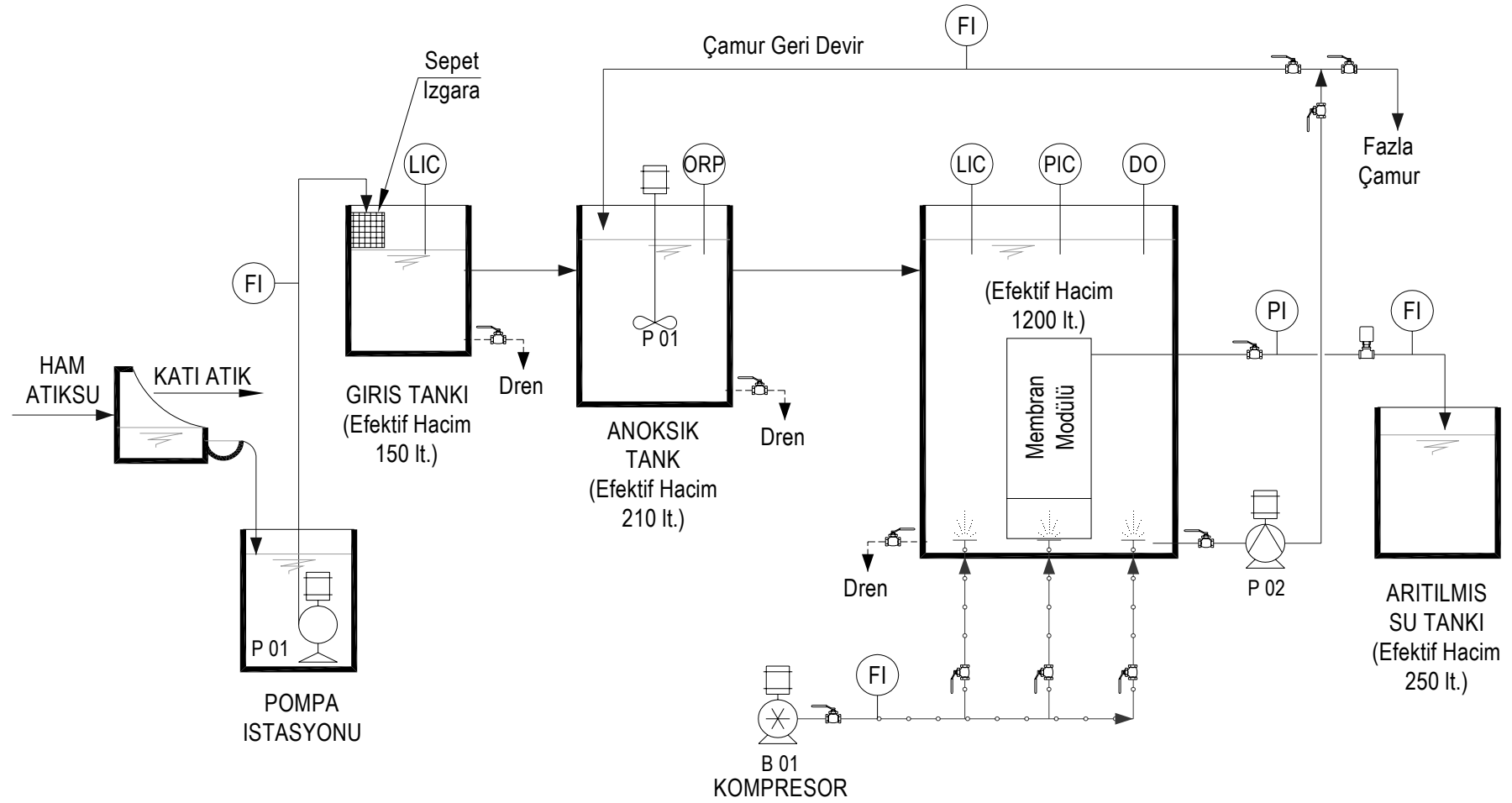
Lu vd. (2000) çözünmüş mikrobiyel ürün formasyon (SMP) kavramını aktif çamur modeli No.1' e (Henze vd., 1987) adapte ederek; aralıklı olarak havalandırılan membran biyoreaktör için bir model geliştirmiştir. Bu model çözünmüş mikrobiyel ürün formasyonu açısından model sonuçları ve ölçülen değerler için iyi bir uyum gösterse de sistemde oluşan eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonu açıklamakta yetersiz kalmıştır. Model sıvı ortamdaki çözünmüş oksijenin değişimine karşı bir hassasiyet veya bağlılık göstermemiştir. Lu vd. (2003) ise yine çözünmüş mikrobiyel ürün formasyon sürecini Aktif Çamur Modeli No.3'e (Gujer vd., 1999) adapte edip yeni bir model geliştirmiştir. Bu modellerden, çözünmüş mikrobiyel ürünlerin (SMP) ihmal edilemeyeceği; 12 saat bekleme süresi ve 10 gün çamur yaşına sahip bir sistemde SMP'nin çıkıştaki toplam KOİ'nin %15'ini oluşturduğu saptanmıştır. Cho vd. (2003) çözünmüş mikrobiyel ürün formasyonunun membran tıkanması üzerine olan etkisini, Aktif Çamur Modeli No.1 ve membran rezistans modelini birleştirerek incelemiştir. Aktif Çamur Model No.1, SMP'nin tıkanma üzerine olan etkisini göstermek amacıyla modifiye edilmiştir. SMP oluşumu biyolojik kinetik parametreler ile yakından ilişkilendirilmiş ve membran biyoreaktörlerdeki tıkanmanın toplam askıda katı madde, çamur yaşı ve F/M oranı dışındaki başka biyolojik parametreler ile kontrol edilmemesi vurgulanmıştır. Wintgens vd. (2003),

Aktif Çamur Modeli No.3'ü kullanarak iplikli mikrofiltasyon ünitesinin kullanıldığı membran biyoreaktör için entegre bir model geliştirmiştir.

Semmens ve Shanahan (2005), membran biyoreaktörler için aerobik heterotroflar, nitrifikasyon ve denitrifikasyon bakterileri ile asetik metanojenlerin yer aldığı çok bakteriyel kültürlü bir biyofilm modeli geliştirmiştir. Modelin en çarpıcı özelliği, sıvı ortamda hiçbir biyokütle büyümesi ve sübstrat giderimini dikkate alınarak tüm biyolojik reaksiyonların biyofilm üzerinde olduğunu kabul etmesidir. Membran yüzeyi üzerinde her ne kadar kalın bir film/kek tabakası oluşsa da tüm reaksiyonların burada olduğunu kabul ederek sıvı ortamdaki tüm reaksiyon ve giderimleri ihmal etmek rasyonel bir yaklaşım değildir. Bu biyofilm modelinin en önemli özelliği difüzyon katsayılarına karşı oldukça duyarlı olmasıdır.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada mikrofiltasyona dayalı çalışan, 0.4µm gözenek açıklığına sahip, düz membran plakaların kullanıldığı pilot ölçekli membran biyoreaktör sistemi bir evsel atıksu arıtma tesisi girişinde kurulmuştur. Membran modülleri Japonya, Kubota firmasından temin edilmiştir. Sistem kurulumu önde denitrifikasyonlu azot giderimine yönelik olarak tasarlanmış ve bu konfigürasyon membran tankı muhteviyatının giriş debisinin maksimum 6 katı oranında anoksik tanka geri devrettirilmesine imkan vermektedir (Şekil 1). Tesisin kapasitesi maksimum 6m³/gün olmasına rağmen çalışmada giriş debisi günlük ortalama ve sabit 4m³/gün olarak tespit edilmiştir. Toplam membran alanı 8m² ve işletme akışı sabit 0.5m³/m²-gün (20.8 L/m²-h) olarak belirlenmiştir. Oksijen ve redoks potansiyeli hem anoksik hem de membran tankında sürekli olarak izlenmiştir. Biyolojik reaksiyonlar için ihtiyaç olan oksijen, kaba habbecikli havalandırma sistemi ile sağlanmıştır. Söz konusu havalandırma sistemi aynı zamanda membran yüzeyindeki kek film tabakasının temizlenmesi için gerekli olan havanın temininde de kullanılmıştır.



Şekil 1. Pilot membran biyoreaktör proses akım şeması

Katı maddelerin pilot tesise gidişini engellemek amacıyla 1 mm gözenek açıklıklı ince ızgaralar kullanılmıştır. Araştırma süresince geçerli olan işletme parametreler Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışma işletme parametreleri

Parametre	Birim	Değeri
Giriş Debisi	m ³ /gün	4
Geri Devir Debisi	m ³ /gün	12
Hidrolik Bekletme Süresi	saat	8.4
Çamur Yaşı	gün	38
Akı	L/m ² -s	20.8
Hidrolik Geçirgenlik	L/m ² -s-bar	182-410
Fazla Çamur Debisi	L/gün	36
AKM	mg/L	13000-16000
UAKM	mg/L	9100-12200
Sıcaklık	°C	2-28
Fazla Çamur	kg/gün	0.528

Deneysel çalışmada KOİ dışındaki tüm giriş ve çıkış numuneleri 0.45µm membran filtre kağıdından süzülmüştür. KOİ ölçümleri ise hem 0.45µm membran, hem de 1.2µm cam elyafı filtre kağıtlarından süzölmüş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. KOİ, NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N ölçümleri Merck marka SQ Nova 60 model geniş bantlı spektrofotometre kullanılarak yürütölmüştür. KOİ karakterizasyonu için gerekli olan BOİ analizleri, WTW marka Oxitop model ölçüm kitleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan tüm analizler Standart Metodlara (APHA, AWWA ve WEF, 1998) uygun olarak yürütölmüştür. Oksijen ölçümleri Endress+Hauser marka COM223 model oksijenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran biyoreaktör sistemler için Aktif Çamur Modeli No.1 üzerinden revize edilerek önerilen ve biyolojik reaksiyonlar için geçerli olan kinetik model, BioWin 2.2 (Envirosim Associates, 2003) yazılımı kullanılarak çalıştırılıp kalibrasyonu yapılmıştır.

jenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran biyoreaktör sistemler için Aktif Çamur Modeli No.1 üzerinden revize edilerek önerilen ve biyolojik reaksiyonlar için geçerli olan kinetik model, BioWin 2.2 (Envirosim Associates, 2003) yazılımı kullanılarak çalıştırılıp kalibrasyonu yapılmıştır.

Atıksu karakterizasyonu

Ham atıksudaki kolay ayrışabilir KOİ (S_S) ve inert KOİ (S_I) bileşenlerinin belirlenmesinde fiziko-kimyasal yöntemler uygulanmıştır (Tablo 2). Bu yöntemin uygulanabilmesi için ham atıksudaki toplam KOİ’nin biyolojik ayrışabilir kısmı (S_S+X_S), BOİ₅ analiz sonuçları sayesinde tespit edilmiş ve atıksu karakterizasyonu yapılabilmıştır. (Roeleveld ve van Loosdrecht, 2002). Giriş atıksuyuna ait karakterizasyon Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 2. Fiziko-kimyasal yöntemler ile KOİ karakterizasyonu için kullanılan formüller

$$\begin{aligned}
 S_I &= KOI_{\text{çıkış, çözünmüş}} (0.45\mu\text{m}) \\
 S_S &= KOI_{\text{giriş, çözünmüş}} - S_I \\
 X_S &= BOI - S_S \\
 X_I &= KOI_{\text{giriş, toplam}} - S_I - S_S - X_S \\
 X_H &= 0, X_A = 0 \text{ (Kabul)}
 \end{aligned}$$

Modelin geliştirilmesi

Bu çalışmada geliştirilen yeni model için Aktif Çamur Modeli No.1 (AÇM1) (Henze vd, 1987) baz alınmıştır. Ölüm-yenilenme mekanizması esasına dayalı AÇM1, UAKM konsantrasyonundaki toplam azalmanın bir içsel ölüm

Tablo 3. Giriş atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Minimum	Maksimum	Ortalama	%70 Persentil	%90 Persentil
KOİ	mg/L	101	1204	392	459	564
AKM	mg/L	53	780	176	192	263
UAKM	mg/L	40	639	145	158	210
TKN	mg/L	15	173	55	55	77
NH ₄ -N	mg/L	12	138	44	44	65

katsayısı (b_H) ile tarif edildiği içsel solunum modeline göre yeniden düzenlenmiştir (Orhon ve Artan, 1994). İçsel solunum yaklaşımında azalan UAKM, f_{EX} fraksiyonu ile tanımlı partiküler inert organik maddeye (X_P) dönüşmektedir. Membran biyoreaktörlerde bakterilerin, ölüm prosesi sırasında nitratı elektron alıcısı olarak normalden çok daha fazla tükettiği ve bu tüketimin reaktör içinde azalan çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile arttığı savı mekanistik olarak söylenebilmektedir. Bu mekanizmanın proses açısından tarifi, AÇM1 modeline bir elektron alıcısına (S_{NO}) bağlı olarak çalışan heterotrofların ve ototrofların anoksik ölümü diye tanımlanan iki yeni proses eklenmesi ile yapılmıştır. Çözünmüş inert madde (S_{SMP}) oluşumu da AÇM1 proses matrisine ayrıca eklenmiştir (Orhon vd., 1992). Membran biyoreaktör için geliştirilen ve önerilen proses matrisi Tablo 4’de verilmiştir.

Deneysel ve modelleme çalışma sonuçları

Genel sistem performansı

Katı madde kütle dengesi

Partiküler bileşenler dinamik olarak değişken giriş koşulları için kararlı dengeye ulaşmış ve geliştirilen model de bu değişken giriş koşullarına hassas bir şekilde cevap vermiştir. Sistemdeki değişken giriş koşullarından dolayı çalışma süresince belli aralıklarla değişik kararlı denge seviyeleri oluşmuştur. Sistemin ilk işletmeye alınmasından sonraki 40 gün boyunca fazla çamur atılmış ve daha sonra 84. güne kadar çamur uzaklaştırması yapılmamıştır. 84. günden sonra ise sistemin 38 gün çamur yaşı ile çalışmasını sağlayacak şekilde tesisden düzenli ve sürekli olarak çamur atılmış ve bu sayede kararlı dengede AKM konsantrasyonu 13000-16000 mg/L aralığında oluşmuştur. Sistem kararlı dengeye 118. günde ulaşmıştır. Membran biyoreaktör için adapte edilen dinamik model sonuçları analiz sonuçları ile yüksek bir uyumluluk göstermiştir (Şekil 2).

Organik madde giderimi

Geliştirilen yeni model, ölçülen çıkış KOİ’sini verimli bir şekilde karakterize edebilmiştir. KOİ

açısından ortalama organik madde giderim verimi % 95 olup maksimum % 99 seviyesine ulaşılmıştır. Çıkış BOİ₅’i çalışma boyunca ölçülemeyecek kadar düşük seviyelere düşmüştür. Çıkışta KOİ, çözünmüş inert fraksiyon (S_I) ve çözünmüş inert mikrobiyel ürün fraksiyonlarından (S_{SMP}) oluşmuştur. S_{SMP} fraksiyonu çıkışta 10 mg/L’nin altında kalırken kolay ayrışabilir KOİ’nin (S_S) tamamı sistem içinde tüketilmiştir (Şekil 3). Sistemin çalıştırılmaya başlandığı ilk zamanlarda ölçülen ve hesaplanan çıkış KOİ değerlerindeki uyumsuzluk o dönemde çamur atılmaması ve buna bağlı olarak biyokütle konsantrasyonu ve S_{SMP} ’nin artması ile izah edilebilmektedir.

Oksijen tüketimi

Reaktör içindeki çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu, sisteme beslenen havanın ayarlanması ile set edilmiştir. Ancak membran yüzeyindeki kek tabakasının hava ile sürekli temizlenmesini sağlamak amacıyla minimum 8m³/saat hava beslemesi yapılmıştır. Pilot tesisin SNdN performansını ölçmek amacıyla çözünmüş oksijen konsantrasyonu 50. ile 100. günler arasında özellikle 0.3 – 0.5 mg/L gibi düşük bir konsantrasyon aralığında tutulmuştur.

Membran biyoreaktör içindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu sisteme beslenen hava ile reaktördeki oksijen tüketim hızı’nın (OTH) farkıdır. Hem dinamik model içinde hem de yazılım içinde yer alan oksijen transfer modeli ile beslenen havaya karşı hesaplanan oksijen değerlerinin ölçülen değerler ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Bu da reaktör içindeki OTH’nin de aynı zamanda doğruluğunu göstermektedir. İlk dönemlerde ölçülen ve hesaplanan ÇO arasındaki uyumsuzluk ilk işletmeye alma dönemindeki dengesizlikler ile ilişkilendirilmiştir.

Azot giderimi

Çalışma süresince ham atıksudaki KOİ/TKN oranı 5-20 aralığında değişmiştir. Düşük ÇO konsantrasyonlarında (50.-100. gün arası) sistem, yine düşük KOİ/TKN oranlarına rağmen oldukça yüksek ve kararlı bir azot giderim performansı sergilemiştir. Tesis düşük ÇO set

Tablo 4. Membran biyoreaktör için adapte edilmiş yeni proses matrisi

j	Değişken	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	Proses	S _I	S _S	X _I	X _S	X _H	X _A	X _P	S _O	S _{NO}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	S _{SMP}	S _{ALK}	
1	Heterotrofların aerobik büyümesi		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$							$-\frac{i_{XB}}{14}$
2	Heterotrofların anoksik büyümesi		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$							$\frac{1-Y_H}{14.2,86Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$
3	Ototrofların aerobik büyümesi							1	$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$						$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{Y_A}$
4	Heterotrofların aerobik ölümü					-1		f _{EX}	$-(1-f_{EX}-f_{ES})$				i _{XB} -f _{EX} i _{XP}	f _{ES}		
5	Ototrofların aerobik ölümü							-1	f _{EX}	$-(1-f_{EX}-f_{ES})$			i _{XB} -f _{EX} i _{XP}	f _{ES}		
6	Heterotrofların anoksik ölümü					-1		f _{EX}	$-\frac{1-f_{EX}-f_{ES}}{2.86}$					f _{ES}		
7	Ototrofların anoksik ölümü							-1	f _{EX}	$-\frac{1-f_{EX}-f_{ES}}{2.86}$				f _{ES}		
8	Çözünmüş organik azotun amonifikasyonu										1	-1				$\frac{1}{14}$
9	Tutulmuş organiklerin hidrolizi		1		-1											
10	Tutulmuş organik azotun hidrolizi											1	-1			

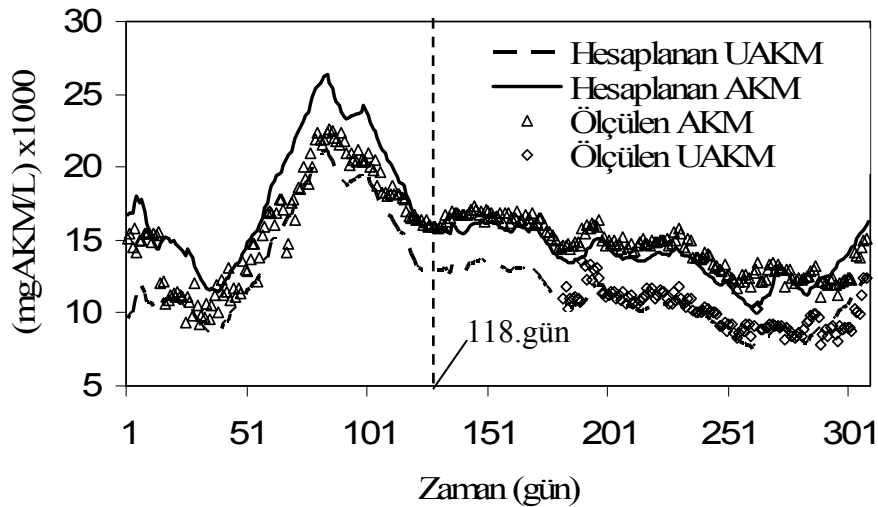
Kinetik Parametreler : m_H, K_S, b_H, m_A, K_{NH}, b_A, K_{NO}, k_h, k_X, K_{NH}, K_{ALK}, K_{OA}, K_{OH}, k_a

Stokiyometrik Parametreler : Y_H, Y_A, h_g, h_D, h_h, i_{XB}, i_{XP}, f_{EX}, f_{ES}

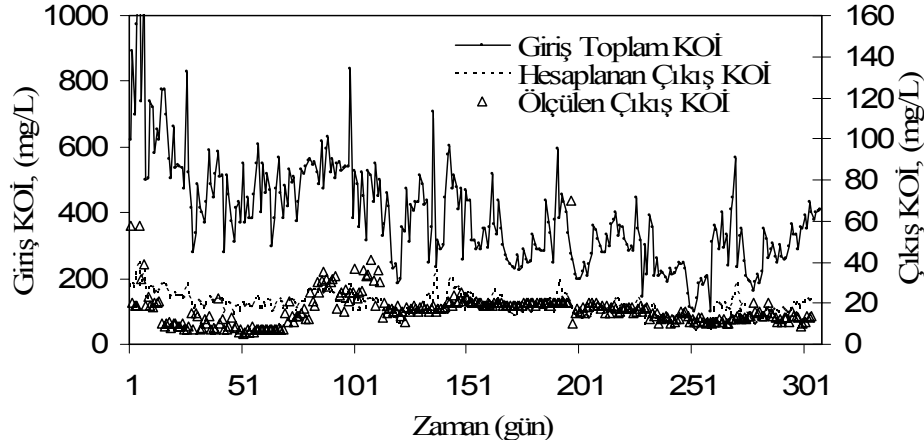
Tablo 4 .Membran biyoreaktör için adapte edilmiş yeni proses matrisi-devam

j	Değişken Proses	Proses Hızı, ρ_j , $ML^{-3}T^{-1}$
1	Heterotrofların aerobik büyümesi	$\hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_H$
2	Heterotrofların anoksik büyümesi	$\eta_g \hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_H$
3	Ototrofların aerobik büyümesi	$\hat{\mu}_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$
4	Heterotrofların aerobik ölümü	$b_H \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_H$
5	Ototrofların aerobik ölümü	$b_A \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$
6	Heterotrofların anoksik ölümü	$\eta_D b_H \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_H$
7	Ototrofların anoksik ölümü	$\eta_D b_A \left(\frac{K_{OA}}{K_{OA} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_A$
8	Çözünmüş organik azotun amonifikasyonu	$k_a S_{ND} X_H$
9	Tutulmuş organiklerin hidrolizi	$k_h \frac{X_S}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_H$
10	Tutulmuş organik azotun hidrolizi	$\rho_T \left(\frac{X_{ND}}{X_S} \right)$

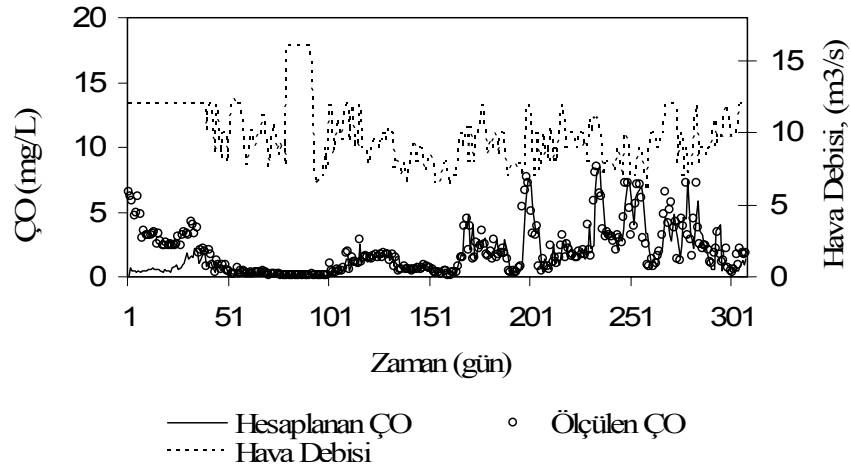
Kinetik Parametreler : $m_H, K_S, b_H, m_A, K_{NH}, b_A, K_{NO}, k_h, k_X, K_{NH}, K_{ALK}, K_{OA}, K_{OH}, k_a$
 Stokiyometrik Parametreler : $Y_H, Y_A, h_g, h_D, h_h, i_{XB}, i_{XP}, f_{EX}, f_{ES}$



Şekil 2. Membran biyoreaktörde ölçülen ve modellenen AKM ve UAKM konsantrasyonları



Şekil 3. Giriş KOİ ve ölçülen/hesaplanan çıkış KOİ konsantrasyon profilleri



Şekil 4. Hava Debisi, Ölçülen ve Hesaplanan ÇO konsantrasyon profilleri

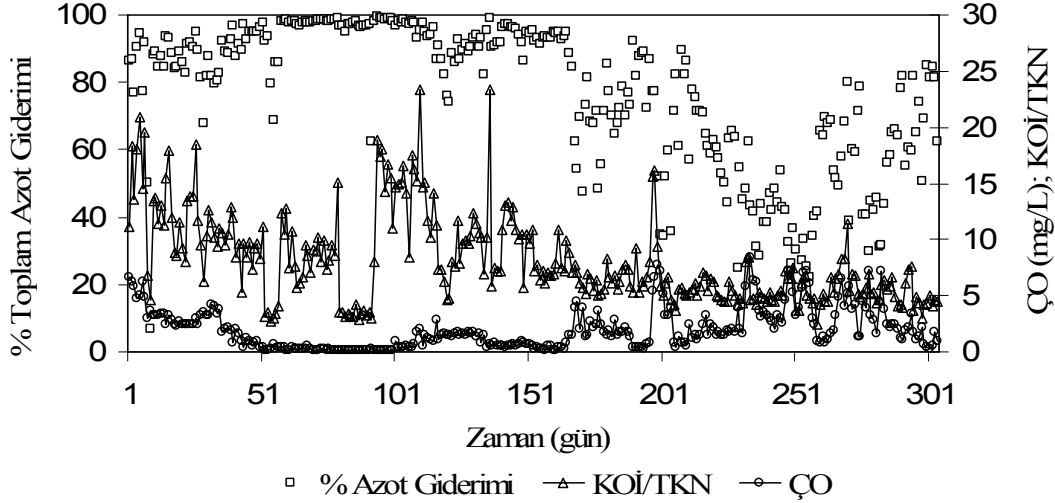
değerlerinde azot giderimini tam olarak yapabildiği görülmüştür. Çözünmüş oksijen konsantrasyonundaki artışın sistem performansı üzerinde toplam azot giderimi açısından olumsuz bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. ÇO'nun 0.3 mg/L'den 1.8 mg/L'ye yükselmesi toplam azot gideriminin % 99'dan % 60-70 seviyelerine inmesine neden olmuştur. Şekil 5'den de görüldüğü gibi KOİ/TKN oranının toplam azot giderimi üzerindeki etkisi yüksek ÇO seviyelerinde daha net görülebilmektedir.

Giriş TKN ve S_{NH} değerlerinin 45-60 mgN/L aralığında olduğu düşünülürse aerobik olan membran tankında indirgenen nitrat konsantrasyonu yaklaşık 20-30 mgN/L civarında olmaktadır ki bu da MBR tankı içinde yaklaşık %50-60 nitrat giderim verimine tekabül etmektedir.

Konvansiyonel sistemlerde, nitrat giderim verimini direkt olarak anoksik hacim fraksiyonu (V_D/V_T) ve kullanılabilir karbon miktarı ile belirlenen denitrifikasyon potansiyeli (N_{DP}) belirlemektedir. Ancak membran biyoreaktör sistemlerinde sıvı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun denitrifikasyon potansiyeli üzerinde oldukça belirgin bir etkisi olduğu söylenebilmektedir.

MBR performansının modellenmesi

MBR sistemlerinde, sıvı ortamdaki yüksek biyokütle konsantrasyonunun ve çok değişik popülasyon dinamiğinin, flokların büyüklük dağılımında etkili olduğu ve MBR'da özellikle 50-110 μ m aralığında büyük flokların olduğu bilinmekte ve buna bağlı olarak flokların içindeki belirgin bir anoksik kütle fraksiyonu sıvı



Şekil 5. ÇO ve KOİ/TKN oranına bağlı Toplam Azot Giderim Verimi

ortamdan flokların içine oksijen difüzyonunu kısıtlamaktadır (Pochana ve Keller, 1999). Çalışma süresince gözlemlenen SNdN'in boyutu bu anoksik kütle fraksiyonun yüksek ÇO değerlerinde bile baskın olduğunu göstermektedir. Uzun süreli yüksek ÇO konstrasyonlarında flok içindeki bu anoksik kütle fraksiyonun aerobik kütleye dönüşerek SNdN performansını düşürdüğü söylenebilmektedir. Sıvı ortamdan flok içine olan oksijen difüzyon kısıtlaması, anahtar fonksiyonlarındaki ototrof ve heterotrofların oksijen yarı doyumluk sabitlerine modelleme sonucu kalibre edilen yeni değerlerin; $K_{OH}=1$ mg/lt, $K_{OA}=1.25$ mg/lt, $K_{NH}=2$ mg/lt ve $K_{NO}=2$ mg/lt atanmasıyla açıklanabilmektedir. Kalibre edilen bu değerler konvansiyonel sistemler için kullanılan değerlerden (Henze vd., 1987; Henze vd., 1995) oldukça yüksektir. Sistem 0.5 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlarda tam nitrifikasyon gerçekleştirmiş; 0.3 mg/L'ye kadar olan değerlerde ise kısmi nitrifikasyon gözlemlenmiştir. Tablo 5'de bu çalışmada MBR için kalibre edilmiş yarı doyumluk sabitleri klasik aktif çamur modelleri ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

MBR sistemlerinde SNdN'i etkileyen faktörler; i.) çözülmüş oksijen konsantrasyonu, ii.) MLSS konsantrasyonu, iii.) flok büyüklüğü olarak sıralanabilmektedir. Bu son iki faktör oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine difüzyonunda çok etkilidir. Reaktör içindeki yüksek biyokütle konsantrasyonu çamur yaşı ile doğrudan ilişkilidir

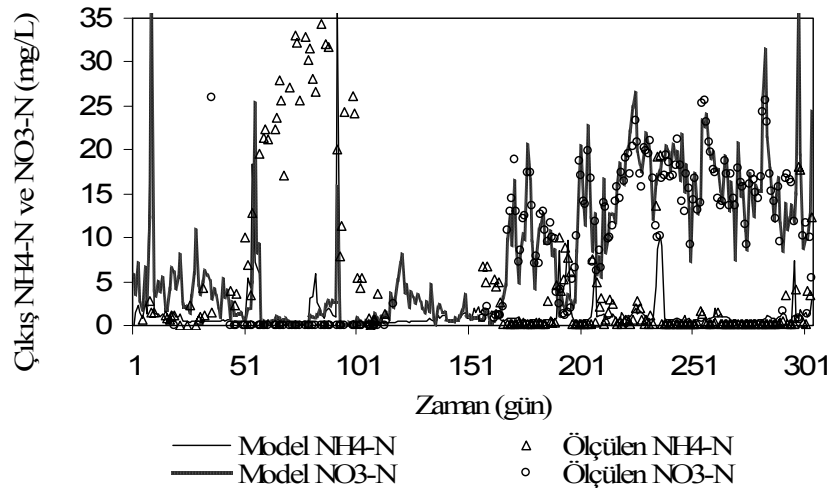
ki, flok morfolojisi ve kültürünün konvansiyonel sistemlerden farklılık arz etmesinde ve dolayısıyla simültane nitrifikasyon ve denitrifikasyonun beklenenden çok fazla olmasında çamur yaşının önemli bir etkisi vardır. Şekil 6'da modellenen ve ölçülen amonyum azotu ve nitrat azotu değerleri birlikte verilmektedir. Tablo 5'den de görüldüğü gibi MBR için bu çalışmada bulunmuş yarı doyumluk sabitleri daha önce klasik aktif çamur sistemleri için konvansiyonel modellerde kullanılanlardan oldukça büyüktür ki bu MBR'daki kütle transfer limitasyonunu göstermektedir. MBR sistemleri için bu çalışmada adapte edilen yeni model ile ilgili kalibre edilen tüm kinetik ve stokiyometrik katsayılar Tablo 6'da verilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmada AÇM1 modeli baz alınarak evsel atıksu arıtımı için çalıştırılan bir pilot membran bioreaktör sistemindeki biyolojik proseslerin ve mekanizmaların tümüyle anlaşılabilmesi için yeni bir model başarı ile adapte edilmiştir. Model uzun dönemli dinamik olarak kalibre edilmiş ve ölçüm sonuçları ile model sonuçları başarılı bir şekilde örtüşmüştür. Simülasyon ve analiz sonuçları, incelendiğinde membran bioreaktör sistemlerindeki proseslerin daha iyi anlaşılabilmesinde; substrat ve oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine olan difüzyon kısıtlamasının bir anahtar olduğunu vurgulamakta fayda vardır. Membran bioreaktörlerde küçük ve orta büyüklükteki

Tablo 5.MBR için kalibre edilmiş oksijen yarı doyunluk sabitleri

Yarı Doyunluk Sabiti	Birim	MBR	ASM		
			ASM1	ASM2(d)	ASM3
K_{OH}	mgO ₂ /L	1.0	0.2	0.2	0.2
K_{OA}	mgO ₂ /L	1.25	0.4	0.5	0.5
K_{NH}	mgN/ L	2.0	1.0	1.0	1.0
K_{NO}	mgN/ L	2.0	0.5	0.5	0.5



Şekil 6. Modellenen ve Ölçülen amonyum azotu (S_{NH}) ve nitrat azotu (S_{NO}) konsantrasyon profilleri

flok yapısına sahip yüksek biyokütle konsantrasyonu, oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine difüzyonunu azaltmakta ve böylece flok içerisindeki anoksik kütle fraksiyonunu artırarak eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonu baskın bir proses olarak ortaya çıkarmaktadır. Membran biyoreaktörde olan eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonun derecesi sıvı ortamdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Şöyle ki, 0.3-0.6 mg/L aralığındaki çözünmüş oksijen konsantrasyonları, SNdN'i kayda değer bir şekilde artırarak membran tankı içinde 30 mg/L'ye varan konsantrasyonlarda nitrat indirgenmesini sağlayabilirken, 1.5-3.5 mg/L aralığındaki çözünmüş oksijen değerlerinde yine SNdN gözlemlenmekte ancak nitrat indirgenmesi 10-20 mg/L düzeylerinde kalmaktadır. Membran biyoreaktörlerde 1.5-2.5 mg/L sıvı ortam ÇO konsantrasyonlarında 10-15 mg/L nitrat azotunun oksik olan membran tankı içinde eşzamanlı olarak indirge-

neceği sonuç olarak söylenebilmektedir. Denitrifikasyon stokiyometrisi ışığı altında mekanistik olarak AÇM1 matrisine eklenen heterotrof ve ototrofların anoksik ölüm süreçleri, eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonda çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu da yine MBR sistemlerinin ağırlıklı olarak ölüm süreçli bir proses olduğunu doğrulamaktadır. Sıvı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşen nitrifikasyon ve denitrifikasyon arasında bir denge söz konusudur. Bu denge kontrol edildiği takdirde 0.3-0.8 mg/L çözünmüş oksijen konsantrasyon aralığında ve V_D/V_T (anoksik hacim fraksiyonu) oranı 0.10 gibi düşük değerli MBR sistemlerinde 15 mg/L çıkış toplam azot limitinin sağlanabileceği sonucu net bir şekilde söylenebilmektedir. MBR sistemleri çıkışta istenen azot limitine bağlı olarak çok düşük azot hacim fraksiyonlu ve hatta hiç anoksik hacim teşkil edilmeden dizayn edilip çalıştırılabilmektedir. Bu şekilde dizayn

Tablo 6 .Membran biyoreaktör prosesi için geliştirilen modelde kalibre edilen parametreler ve değerleri

Model Parametresi	Birim	AÇMI (Henze vd., 1987)		Bu Çalışma	
		Parametre (20°C)	Arrenhius θ	Parametre (20°C)	Arrenhius θ
Stokiyometrik					
Heterotrofik Dönüşüm Oranı, Y_H	ghücreKOİ gKOİ ⁻¹	0.67	-	0.66	-
Ototrofik Dönüşüm Oranı, Y_A	ghücreKOİ gN ⁻¹	0.24	-	0.24	-
Biyokütlenin inert katı madde oluşturma fraksiyonu, f_p (f_{EX})	-	0.08	-	0.20	-
Biyokütlenin inert çözünmüş mikrobiyel madde oluşturma fraksiyonu, f_{ES}	-	-	-	0.05	-
Biyokütlerdeki birim KOİ kütlesi içindeki birim azot kütlesi, i_{XB}	gN gKOİ ⁻¹ biyokütle	0.086	-	0.086	-
İçsel solunum fazındaki biyokütlerdeki birim KOİ kütlesi içindeki birim azot kütlesi, i_{XE}	gN gKOİ ⁻¹ içsel solunum biyokütlesinde	0.06	-	0.06	-
Kinetik					
Heterotrofik biyokütlenin maksimum büyüme hızı, μ_{Hmax}	gün ⁻¹	6	1.029	6	1.103
Heterotrofik biyokütle için yarı doyunluk sabiti, K_S	g m ⁻³	20	-	20	
Heterotrofik biyokütle için ölüm hızı, b_H	gün ⁻¹	0.62	1.029	0.24	1.119
Ototrofik biyokütlenin maksimum büyüme hızı, μ_{Amax}	gün ⁻¹	0.80	1.072	1	1.123
Ototrofik biyokütle için ölüm hızı, b_A	gün ⁻¹	0.05-0.15	1.029	0.06	1.119
Heterotroflar için anoksik düzeltme faktörü, η_g	boyutsuz	0.80	-	0.80	
Anoksik ortamda hidroliz için düzeltme faktörü, η_h	boyutsuz	0.40	-	0.6	
Anoksik ortamda ölüm için düzeltme faktörü, η_D	boyutsuz	-	-	0.90	
Maksimum spesifik hidroliz hızı, K_h	gX _S (ghücre KOİ-gün) ⁻¹	3	1.050	3	1.116
Yavaş ayrışabilir substratın hidrolizi için yarı doyunluk sabiti, K_X	gX _S ghücre KOİ ⁻¹	0.03	1.029	0.03	1.116
Amonifikasyon hızı, k_a	m ³ KOİ (g .gün) ⁻¹	0.08	1.050	0.08	1.071

edilecek membran biyoreaktör sistemlerinde bazı tank, enstrüman ve ekipmanların kullanılmasına gerek kalmayacağı için, bu sistemler ekonomik açıdan daha avantajlı olacak ve konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile daha iyi rekabet edebilir hale gelebilecektir. Anoksik tank olmadan tasarlanacak ve işletilecek membran biyoreaktör sistemlerinde çıkış toplam azot limitlerinin sağlanabilmesi için tavsiye edilen biyokütle konsantrasyon aralığı 15000 ile 20000 mg/L arasındadır. Bu aralığın tanımlanmasında iki önemli faktör, i.) biyokütle konsantrasyonunun ve dolayısıyla çamur yaşının nitrifikasyonu kütle transfer kısıtlaması sonucu inhibe etmeyeceği ve yeterli amonyak oksidasyonu sağlayabileceği değerler, ii.) biyokütle konsantrasyonunun ve dolayısıyla çamur yaşının kütle transfer kısıtlaması ile ve denitrifikasyon için bir anoksik tank olmadan gelişmiş simültane nitrifikasyon ve denitrifikasyonu tetikleyeceği değerler olarak ön plana çıkmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel & Teknik Araştırma Kurumu – TEYDEB’in yardımıyla ve İstanbul Teknik Üniversitesinin teknik katkılarıyla, MASS Arıtma Sistemleri A.Ş.’nin yürüttüğü geniş kapsamlı AR-GE projesinin (Proje No: TEYDEB:3030146) bir parçasıdır.

Kaynaklar

Abw, V., (1999). Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer Bundesgesetzblatt.
APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed., Washington D.C.
Cho, J., Ahn, K.-H., Seo, Y., Lee, Y., (2003). Modification of ASM No.1 for a submerged membrane bioreactor system: including the effects of soluble microbial products on membrane fouling, *Water Science and Technology*, **47**, 12, 177-181.

Gujer, W., Henze, M., Mino, M., Loosdrecht, M., (1999). Activated Sludge Model No.3, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 183-193.
Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C. ve Marais, G.v.R., (1995). Activated Sludge Model No.2, *IAWQ Scientific and Technical Report No.3*, London, UK.
Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.v.R. ve Matsuo, T., (1987). A general model for single sludge wastewater treatment systems, *Water Research*, **21**, 5, 505-515.
Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T., Fukagawa, M., (2000). A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products, *Water Research*, **35**, 8, 2038-2048.
Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi., (2002). Model prediction of membrane bioreactor process with the concept of soluble microbial product, *Water Science and Technology*, **46**, 11-12, 63-70.
Orhon, D., Artan, N., Buyukmurat, S. and Gorgun, E., (1992). The effect of residual COD on the biological treatability of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **26**, 3-4, 815-825.
Orhon, D. ve Artan, N., (1994). *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publ. Co.Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA.
Pochana, K. ve Keller, J., (1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND), *Water Science and Technology*, **39**, 6, 61-68.
Roeleveld, P.J. ve Van Loosdrecht, M.C.M., (2002). Experience with guidelines for wastewater characterization in The Netherlands, *Water Science and Technology*, **45**, 6, 77-87.
Semmens, M.J. ve Shanahan, J., (2005). *Membrane Technology: Pilot Studies of Membrane Aerated Bioreactors, Final Report*, Water Environment Research Foundation, Virginia, USA.
Wintgens, t., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K., Engelhardt, N., (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, **216**, 55.