

Ozon ve fotokatalitik oksidasyonun doğal organik maddelerin üçdeğerli katyonlar ile etkileşimi üzerine etkileri

Miray BEKBÖLET*, Sibel ŞEN KAVURMACI

Boğazici Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, 34342, Bebek, İstanbul, Türkiye

Özet

Doğal organik maddenin (DOM) ana alt grubunu oluşturan hümik asitler (HA), temel olarak heterojen ve polidispers makromoleküllerden oluşmaktadır. Bu maddelerin özellikle dezenfeksiyon yan ürünü oluşturma gibi bazı olumsuz özellikler göstermeleri, içme suyu arıtımında karşılaşılan en önemli problem olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, humik maddelere ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve bu iki oksidasyon sisteminin arka arkaya uygulanmasıyla geliştirilen ardışık oksidasyon sistemi uygulanmış, ardından da üç değerlikli katyonlarla (Al(III) ve Fe(III)) kompleks oluşturma kapasiteleri değerlendirilmiştir. Oksidasyon sistemlerinin uygulanmasının humik asitlerin kompleks oluşturma verimlilikleri üzerine olan etkileri, UV görünür bölge parametrelerine (UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆) ve ÇOK (çözünmüş organik karbon) içeriklerine göre normalize edilmiş Al(III) ve Fe(III) dozları şeklinde değerlendirilmiştir. Ham HA için her iki parametrede de 0.23 ve 0.93 gibi yüksek Al(III)/ÇOK ve Fe(III)/ÇOK oranlarına ulaşılmıştır. Bu dozlar, Al(III) için %95 UV₂₅₄, %98 Renk₄₃₆ ve Fe(III) için %94 UV₂₅₄, %94 Renk₄₃₆ giderim verimliliği sağlamıştır. Al(III) ve Fe(III) kullanarak fotokatalitik reaksiyona sokulmuş hümik asit için elde edilen giderim verimlilikleri, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik asit çözeltilerinden daha yüksektir. Ham HA için olduğu gibi, ardışık oksidasyon sistemi için de ön oksidasyon uygulanmış formlara bağlı olarak, Fe(III)/ÇOK ve Al(III)/ÇOK oranlarında çok önemli değişimler elde edilmiştir. Ardışık olarak oksitlenmiş hümik asit numunesi için Al(III)/ÇOK aralığı 0.13 – 0.38 bulunmuş ve bu dozlar %27 - %64 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderimleri sağlamıştır. En düşük organik madde giderim verimliliği, başlangıçtaki hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ cinsinden her iki üçdeğerli katyon içinde, ardışık olarak oksitlenmiş hümik asitte gözlemlenmiştir. Ham ve oksitlenmiş HA'nın moleküler boyut dağıtım profillerinin etkisi de belirlenmiş ve parametrelerle açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hümik asit, ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon, üçdeğerli katyonlar.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Miray BEKBÖLET. bekbolet@boun.edu.tr; Tel: (212) 359 70 12.

Makale metni 06.01.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Bekbolet, M., Şen Kavurmacı, S., (2011) 'Ozon ve fotokatalitik oksidasyonun doğal organik maddelerin üçdeğerli katyonlar ile etkileşimi üzerine etkileri', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 3-12" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

The effect of ozonation and photocatalytic oxidation on the trivalent cation complexation properties of natural organic matter

Extended abstract

Comprising of a continuum of simple organic molecules to highly polymeric complex organic compounds, natural organic matter (NOM) is introduced to aquatic environment from both allochthonous and autochthonous sources. Humic acids (HA) which constitute the major subgroup of natural organic matter (NOM) are mainly composed of heterogeneous and polydisperse macromolecules. The main significant concern related to the presence of humic material in drinking water reservoirs is its reactivity with oxidants during water treatment. Oxidative treatment of NOM is mainly achieved by the application of ozone as a pre- and/or post treatment agent to aid in other unit operations. Ozone attacks high molecular weight organic molecules, cleaving aromatic units and unsaturated double (Rekhow et al., 1986). Heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as a semiconductor is one of the advanced oxidation processes that could be applied to drinking waters (Uyguner and Bekbolet, 2007). The degradation of the substrates proceeds through a free-radical mechanism utilizing reactive oxygen species (ROS) generated through the adsorption of light ($E \geq E_{bg} = 3.2$ eV). The main advantage of photocatalysis is the non-selective oxidation mechanism which is even capable of reaching to the total mineralization of the organic compounds. Application of a sequential oxidation system composed of ozonation followed by photocatalysis would also bring further substantial effects on the humic structure. Selective and nonselective oxidation mechanisms could result in a certain degree of mineralization bringing about a recalcitrant DOC (Dissolved organic carbon) fraction. For sequential oxidation, 50% reduction in $Color_{436}$ was obtained by applying ozone and the preozonated humic acid solutions were then oxidized photocatalytically.

Humic substances could bind to metal ions such as aluminum and iron through chelation between the carboxylic/phenolic groups of humic fractions and the central cation (Manahan, 2004). Upon addition of trivalent cations (Fe(III) and/or Al(III)), humic acid macromolecules undergo shrinkage and contraction leading to aggregate formation via intramo-

lecular and intermolecular attractive forces. Considering the reactivities of the humic moieties towards the common trivalent cations during physico-chemical treatment of drinking water, different pre-oxidation conditions could exhibit various changes in humic acid structure leading to diverse reactivities towards the trivalent cations.

The aim of this study was to evaluate the effects of the oxidative pre-treatment schemes applied by ozonation, TiO_2 (Degussa P-25) mediated photocatalysis and sequential oxidation using ozonation followed by TiO_2 mediated photocatalysis on the complexation efficiencies of humic acids with trivalent cations. The induced alterations in pre-oxidized humic acid solutions were assessed in relation to the changes in the UV-vis spectroscopic properties (UV_{254} and $Color_{436}$) and DOC (Dissolved organic carbon). First order rate constants for the photocatalytic oxidation were 1.88×10^{-2} and $1.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ based on $Color_{436}$ and UV_{254} , respectively, under the specified experimental conditions (Bekbolet et al., 1998; Bekbolet et al., 2002). Jar tests were performed using appropriate concentrations of trivalent cations (alum, Al(III) and ferric chloride, Fe(III)) that were added to raw and treated humic acid solutions (pH=5.5).

Sequential oxidation effect was found to be significantly different than both of the pre-oxidation systems for both of the trivalent cations. Higher Al(III)/DOC and Fe(III)/DOC ratios were attained for raw HA as 0.225 and 0.933 for both of the parameters. At this loading conditions 95% UV_{254} and 98% $Color_{436}$ removals for Al(III) application and 94% removal for both of UV_{254} and $Color_{436}$ was attained for Fe(III) application. However, Al(III)/DOC range was determined as 0.13 - 0.38 mg/mg presenting removal efficiencies as 27% - 64% for UV_{254} and 34% - 74% for $Color_{436}$ for sequentially oxidized humic acid sample respectively. In addition, for sequentially oxidized humic acid sample, 22% - 78% for UV_{254} and 33% - 80% for $Color_{436}$ removal efficiencies were determined upon application of 1.30 - 2.59 mg/mg Fe(III)/DOC respectively. The reasons for these changes were attributed to the alterations in the molecular structure of humic acid due to ozonation and photocatalysis.

Keywords: Humic acid, ozonation, photocatalytic oxidation, trivalent cations.

Giriş

Çözünmüş organik maddeler (ÇOM); basit organik maddeler ve yüksek polimerik yapıda kompleks organik maddeler bütününden oluşan kaynaklardan su ortamına katılırlar. (ör: hümik maddeler.) Humik maddeler doğal olarak suda bulunan organik maddelerin %50'sini veya daha fazlasını oluştururlar. Canlıların veya yaprakların mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu içme suyu kaynaklarına karışan bu maddelerin %40-80'i suda çözünmüş formda bulunurlar. Molekül yapıları çok kompleks olan humik maddelerin bir kısmını humik (HA) ve fulvik asitler (FA) oluşturur (Thurman, 1986). Humik maddelerin temel fonksiyonel grupları molekül yapısına göre azalan sırayla karboksilik, fenolik ve alkolik hidroksil, kinin ve ketonik karboksilik ve de fenolik hidroksil grupları şeklinde karakterize edilmiştir. Hümik asitler, su ortamında elektrostatik ağırlık taşıyan polielektrolitik özellikler gösterdikleri için, makroiyon gibi davranış gösterirler. Doğal su şartlarında, çoğunlukla karboksilik grupların ve kısmen de fenolik grupların ayrışmaları nedeni ile baskın yük negatif olmaktadır (Rook, 1977; Leenheer ve Croué, 2003).

İçme suyu rezervuarlarında bulunan hümik maddenin varlığına yönelik gözlenen problem, suyun arıtılması sürecindeki reaktiviteleridir. Özellikle klorlama sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen bileşikler oluşturmaları (Rook, 1974) nedeniyle içme suyunda karşılaşılan en büyük problemlerden biri olarak tanımlanmaktadır. Humik asitlerin biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Ozon oksidasyonu, ozon/ H_2O_2 , TiO_2/UV , $TiO_2/UV/H_2O_2$ (Wang ve Hsien, 2000) ileri oksidasyon arıtma yöntemlerinin yanısıra biyofiltrasyon. (Melin ve Odegaard, 1999), adsorpsiyon, membran ayırma prosesleri de (Thorsen, 1999) humik asitlerin içme sularından uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler olarak literatürde yer almaktadır.

Alüminyum sülfat ve demir klorür koagülantları doğal organik maddeleri (DOM) iki genel mekanizma ile giderebilmektedir. Birinci mekanizmada DOM, alüminyum ve demir hidroksit flokları üzerinde adsorbe edilir. Hümik asit makromolekülleri üzerine üçdeğerli katyonların

eklenmesiyle (Fe(III) ve/veya Al(III)), intramoleküler ve intermoleküler çekimsel güçler vasıtasıyla flok oluşumu gerçekleşir. Etkili destabilizasyon mekanizması, yük nötralizasyonu ve fonksiyonel grup bağlanmaları ile açıklanabilir. İkinci mekanizma da ise çözünmeyen kompleksler oluşturularak, flokların su ortamından uzaklaştırılması sağlanır (USEPA, 1998, Amirtharaj, 1990). Genel net etki ise koagülasyon olarak da açıklanabilir.

Doğal organik maddenin (DOM) ozon oksidasyonu ile oksidatif arıtılması temelde, ozonun diğer arıtma ünitelerinde ön ve/veya son arıtma ajanı olarak uygulanmasıyla elde edilir. Ozon, aromatik birimler ile doymamış çift bağlar ile reaksiyona girerek, yüksek moleküler ağırlıklı organik moleküllerin oksidasyonunu sağlar. Böylece organik maddenin moleküler boyut dağılımı, UV absorbanı (254 nm ve/veya 280 nm) ve emisyon floresansı değerleri azalır (Rekhow vd., 1986). Ayrıca nötr pH ortamında (doğal koşullarda) hem doğrudan ozon oksidasyonu hem de kısmen dolaylı ($HO\cdot$ radikallerinin formasyonu ile) oksidasyon oluşabilir (Staehelin ve Hoigné, 1985). Ozon ile oksidasyon moleküler seçiciliğe ve bozunma hızlarına bağlı olarak, inorganik ve organik maddeleri oksidasyon düzeylerine göre oksitlemekte ve nadiren tam mineralizasyon sağlanmaktadır (Hung, 1994).

Yarı iletken olan titanyum dioksit (TiO_2) ile gerçekleştirilen heterojen fotokataliz, içme sularına uygulanabilecek gelişmiş oksidasyon süreçlerinden biridir (Uyguner ve Bekbolet, 2007). TiO_2/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji ($h\nu$) ile TiO_2 yüzeyinde elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyinde çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalini ($HO\cdot$) oluşturulmasına ve bu yüzeyde adsorplanmış maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesi prensibine dayanmaktadır. Substratların degradasyonu ışığın absorblanması ile üretilen ($E \geq E_{bg}=3,2$ eV) reaktif oksijen türlerini (ROS) kullanan serbest radikallerin mekanizması ile ilerler. Fotokatalizin başlıca avantajı, organik bileşenlerin toplam mineralizasyonuna dahi ulaşabilen selektif olmayan oksidasyon mekanizması sayesinde. Ayrıca ozon ve fotokatalitik oksidasyon sistemlerinin arka arkaya

uygulanmasıyla geliştirilen ardışık oksidasyon sisteminin uygulanması hümik yapıda önemli ölçüde etkili olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, üçdeğerli katyonların, (örneğin Al(III) ve Fe(III)), ozon, fotokatalitik ve ardışık oksidasyon sistemlerinin uygulanmasıyla elde edilmiş olan ham, ozonlanmış, fotokatalitik ve ardışık oksitlenmiş hümik asitlerle olan reaktivitesinin araştırılmasıdır.

Materyal ve metot

Stok çözelti (1000 mg/L), hümik asit sodyum tuzunun (Aldrich, AHA) damıtılmış/deiyonize su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu stok çözülden damıtılmış/deiyonize suyla yapılan uygun seyreltmeler yoluyla da hümik asit çözeltileri (20-50 mg/L) hazırlanmıştır. Sırasıyla 436 nm ve 254 nm'deki absorbans ölçümleri tarafından belirlenmiş olduğu üzere $Renk_{436}$ (m^{-1}) ve UV_{254} (m^{-1}) olarak tanımlanan UV görünür bölge spektroskopik parametrelerinin değerlendirilmesi için Perkin Elmer Lambda 35 UV görünür bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak Titanium Dioksit Degussa P-25 (kristal büyüklüğü: 20-30 nm, BET yüzeyi alanı: 55 ± 15 m²/g, kristal yapısı: %70 anataz ve %30 rutile, ortalama toplam partikül çapı: gözenekli değil) kullanılmıştır. Fotokataliz deneylerinde 0.25 mg/mL TiO₂ kullanılmıştır. ÇOK içerikleri, Teledyne-Tekmar Apollo 900 yanma tipi TOC analizörü kullanılarak belirlenmiştir.

Al(III) ve Fe(III) çözeltileri (%10), sırasıyla Al₂(SO₄)₃.18H₂O ve FeCl₃.6H₂O kristalleri kullanılarak hazırlanmıştır. Üçdeğerli katyon dozajları, Al(III) ve Fe(III) için sırasıyla, 10-50 mg/L ve 40-80 mg/L arasındadır.

Ozon oksidasyonu deneyleri seramik bir difüzörle donatılmış olan kesikli silindirik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. 3.5 mg O₃/mg C oranındaki uygulamalı ozon dozajı tanıtılıp, laboratuvar ölçeği ozon jeneratörü (PCI GL-1) kullanılmıştır. Belirtilen deney koşulları altında, 6.5 dakikalık temas süresinde %50 $Renk_{436}$ giderimi sağlanmış ve bu temas süresi içerisinde elde edilen UV_{254} giderimi yaklaşık olarak %35'dir (Kerc vd., 2003).

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri daha önceden belirtilmiş olan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bekbolet vd., 1998; 2002). UVA ışık kaynağı olarak kullanılan 125 W'lık siyah ışıklı florasan lamba 320-440 nm'lik spektruma sahip olup 365 nm'de maksimum emisyon göstermekte ve bu emisyon değerinde $I_0 = 2.84 \times 10^{-6}$ E/dk.'lık ışık yoğunluğu sağlamaktadır. Belirtilen deney koşulları altında 50 mg/L hümik asitin fotokatalitik oksidasyonuna dair elde edilen birinci derece hız sabiti değerleri $Renk_{436}$ ve UV_{254} için sırasıyla 1.88×10^{-2} dk.⁻¹ ve 1.39×10^{-2} dk.⁻¹ olarak elde edilmiştir (Bekbolet vd., 2002).

Hümik asitlerin ardışık oksidasyonu, ozonlama ve fotokatalizden oluşan bileşik bir sistem içerisinde incelenmiştir. Ozonlama, hümik asit çözeltilerinin kısmi oksidasyonu için fotokataliz öncesinde bir ön oksidasyon adımı olarak kullanılmış, sonrasında daha önceki bölümde belirtildiği üzere, oksitlenmiş olan bu hümik asit çözeltileri fotokatalitik yöntemle tekrar oksitlenmiştir (Bekbolet vd., 1998; Kerc vd., 2004).

Jar testi deneyleri

Jar test deneyleri, ham ve oksitlenmiş hümik asit çözeltilerine eklenmiş olan üçdeğerli katyonların belirli konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (pH=5.5). 120 devir/dk.'da 2 dakikalık hızlı bir karıştırma, sonrasında 30 devir/dk.'da 20 dakikalık bir yavaş karıştırma uygulanmış ve ardından 60 dakika çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. UV_{254} ve $Renk_{436}$ ölçümleri öncesinde, çözeltiler 0.45 µm membran filterlerden süzülerek berrak supernatantlar elde edilmiştir.

Deneyisel sonuçlar

Üçdeğerli katyonlar (Al(III) ve Fe(III)) ile oksitlenmiş ve ham hümik asit karışımlarının ilişkileri yapısal ve biçimsel özelliklerine göre değişim göstermektedir. Öncelikle bu oksidasyon sistemlerinin hümik asit üzerine olan etkileri UV görünür bölge spektroskopik özellikleri ve ÇOK'daki değişikliklere göre normalize edilerek belirlenmiş ve Tablo 1'de gösterilmiştir.

Belirtildiği şekilde oksitlenen hümik asit numunelerini elde etmek için, indirgenmiş UV görünür

Tablo 1. Ham ve oksitlenmiş hümik asit numunelerinin özellikleri

| | ÇOK mg/L | UV ₂₅₄ m ⁻¹ | Renk ₄₃₆ m ⁻¹ | SUVA L/m.mg | SReA L/m.mg |
|--------------------------|---------------------|--------------------------------------|--|----------------|----------------|
| Hümik Asit | | | | | |
| 20 mg/L-50 mg/L | 7.22-18 | 45.9-118 | 11.0-23.8 | 6.36-6.56 | 1.52-1.32 |
| Aritma şekli | Hümik asit: 50 mg/L | | | | |
| Ozon oksidasyonu | 12.1 | 81 | 12.7 | 6.69 | 1.05 |
| Fotokatalitik oksidasyon | 13.1 | 91 | 11.9 | 6.95 | 0.908 |
| Ardışık oksidasyon | 6.48 | 52 | 6.26 | 8.02 | 0.966 |

bölge parametrelerine ve ÇOK içeriklerine göre, ham hümik asit çözeltilisine ozonlama ve fotokataliz uygulanmıştır. Spesifik UV absorbansı (SUVA) ve spesifik renk (SReA), ÇOK değerlerine göre normalize edilmiş, UV₂₅₄'ü ve Renk₄₃₆'yü göstermektedir. SUVA'nın hümik maddelerin aromatik yapısıyla orantılı olduğu bilinmekte ve aynı zamanda SUVA DOM'un reaktivitesini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Archer ve Singer, 2006). Deneysel bulgulara göre, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ ve ÇOK giderim verimlerinin oksidasyon yöntemlerine göre farklılık göstermelerine rağmen, SUVA değerlerinde bir miktar artış sağlanmış ise de SReA değerleri değişmemiştir.

Ham hümik asit ve Al(III)-Fe(III) reaksiyon sistemi

pH'a bağlı olarak kısmi anyonik özellikler gösteren hümik asit (karboksilik gruplar için pK_a =3-5 ve fenolik gruplar için pK_a =8-10), üçdeğerli katyonlara yönelik güçlü bir eğilim göstermektedir. Üçdeğerli katyonların reaktivitesi, numunelerdeki organik madde içeriğine bağlı olarak, UV görünür bölge parametreleri cinsinden Şekil 1a-b ve 2a-b'de gösterilmiştir.

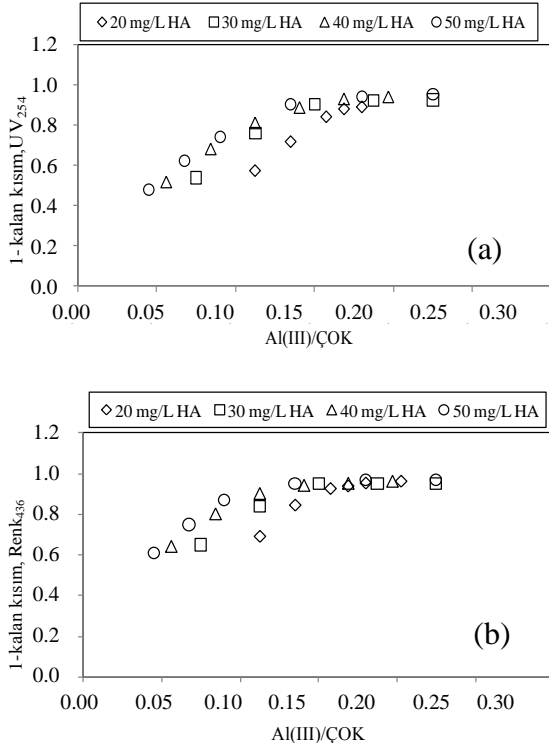
Hümik asit çözeltilisine artımlı olarak Al(III) eklenmesinin etkisi, her iki parametre için de başlangıçtaki HA'in organik karbon içeriğine bağlı olarak uyumludur. Üçdeğerli katyonlarla UV absorbe eden merkezler renk oluşturan merkezlerle yaklaşık olarak aynı reaktiviteyi göstermişlerdir. %48 ve %60 UV₂₅₄ ile %61 ve %69 Renk₄₃₆ giderimine ulaşmak için gerekli Al(III)/ÇOK değerleri 0.05 ve 0.11 olarak belirlenmiştir.

Bununla beraber, %89-95 UV₂₅₄ ve %95-97 Renk₄₃₆ gibi daha yüksek giderim şartlarına ulaşmak için gerekli dozaj 0.18 Al(III)/ ÇOK'dur. Sis-

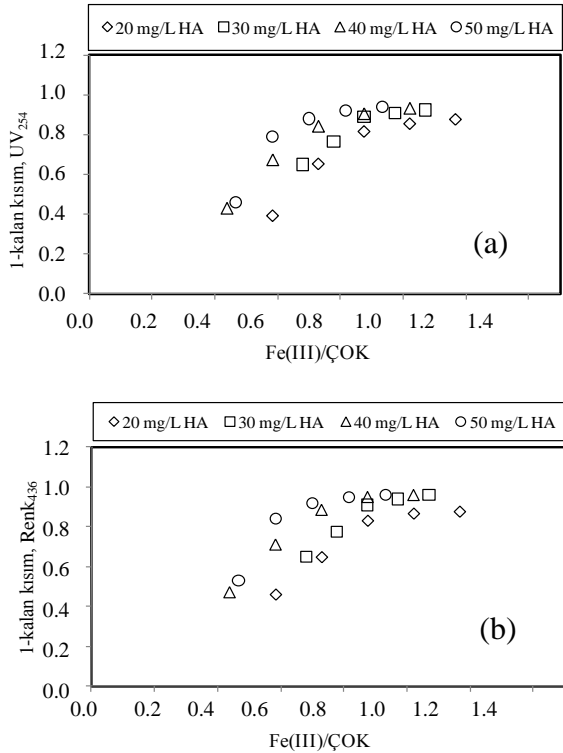
temin bütününde elde edilen giderim verimi, hümik asit konsantrasyonunun başlangıç değerinden bağımsız olarak, 0.15 Al(III)/ÇOK dozunda elde edilen sabit giderim verimine ulaşana kadar düzenli bir artış göstermiştir.

Düşük Al(III) dozajlarında, hidrolize edilmiş Al türleri pH 6 değerinde, seçici olarak karboksilik gruplara bağlanabilmektedirler. (Kazpard vd., 2006). Al türleri hümik asit fonksiyonel grupları ile moleküller arası mikro-ortamların oluşturulmasına katkıda bulunmakta ve böylece daha yüksek giderim oranları elde edilmesini sağlamaktadır.

Gözlemlenen Fe(III) dozajlarının düşük hümik asit konsantrasyonlarında birbirlerinden farklı olduğu bulunmuştur (Şekil 2a-b). Ham HA için ulaşılan UV₂₅₄ giderim verimliliği 0.47 ve 0.93'lük Fe(III)/DOC dozajları için %45 ve %94'tür. Aynı dozlar için elde edilen Renk₄₃₆ giderim verimliliği ise %48 ve %94'tür. Artan giderim verimleri eğilimi, 0.93 Fe(III)/ÇOK için %85 UV₂₅₄ ve %87 Renk₄₃₆, 1.02 Fe(III)/ÇOK için %94 UV₂₅₄ ve %96 Renk₄₃₆ giderim verimlerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, yüksek dozajlar söz konusu olduğunda, esnek hümik ağıın sarmal bir biçime doğru yeniden yapılanmasının eşlik ettiği bir nötralizasyon/kompleksleşme karsızlık mekanizması hakim olabilmektedir (Siélichi vd., 2008). Genel olarak, operasyonel parametrelere bağlı olarak, Al(III) veya Fe(III) kullanımıyla organik karbon gideriminin verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi için kesin bir kural ortaya konamamaktadır. Ayrıca hümik asitler, kaynağa bağlı olup türlerine göre farklı yapısal değişiklikler gösterdiğinden literatürde de farklı sonuçların bildirildiği anlaşılmaktadır (Siélichi vd., 2008; Jung vd., 2005; Kazpard vd., 2006).



Şekil 1. Al(III) ile hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri (HA: Hümkik asit)



Şekil 2. Fe(III) ile hümkik asitlerin UV_{254} (a) ve $Renk_{436}$ (b) değerlerine göre giderim profilleri (HA: Hümkik asit)

Ozon oksidasyonunun hümkik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

O_3 'ün elektrofilik reaksiyonu doğrudan, yoğun aromatik iskeletteki olefinik yapılar ve alkolik fonksiyonel gruplar gibi hümkik maddedeki electron yüklü fonksiyonel gruplara yöneliktir. O_3 ve $HO\cdot$ radikalleri ($E^0=2.80$ V) ile model bileşenlerin reaksiyonlarındaki hız sabitleri, kimyasal yapıya (örneğin; olefinik yapıya) ve fonksiyonel grup içeriğine (ör: R-OH, R-COOH, R-NH₂) bağlıdır (Singer, 1990). Alkil grupların varlığı yavaşlatma etkisi gösterebilir ve aril gruplar da hem teşvik eden hem de inhibite eden etkiler gösterebilirler. Oksidasyondan en çabuk etkilenen merkezler, tercihen tek karbon, karbon karbon bağları ve karbon hidrojen bağları ile devam eden ikili ve üçlü bağlardır (Hoigné, 1998; von Gunten, 2003).

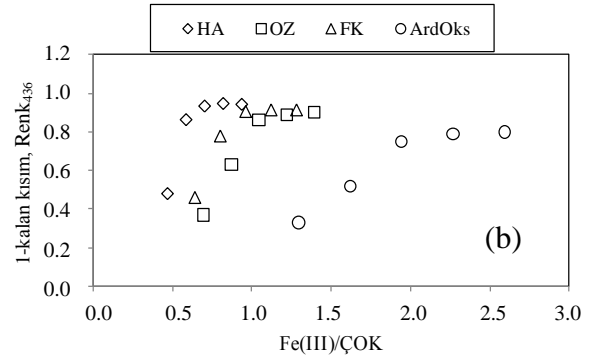
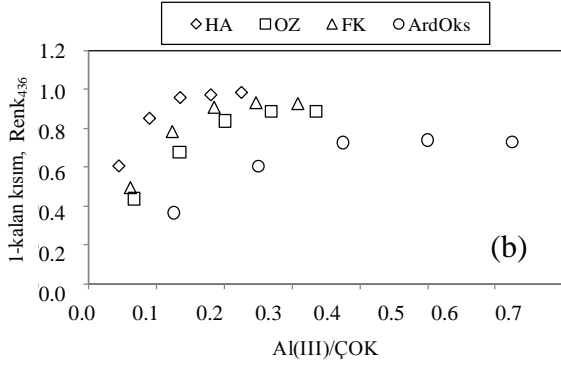
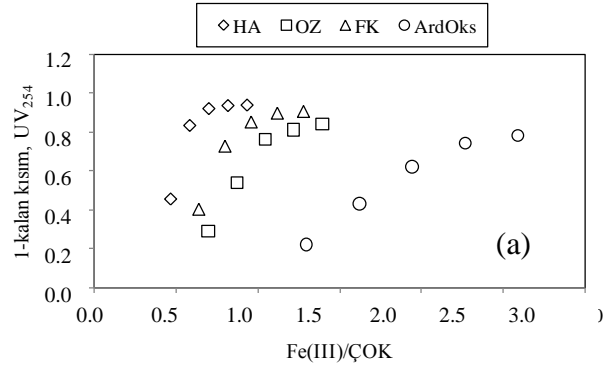
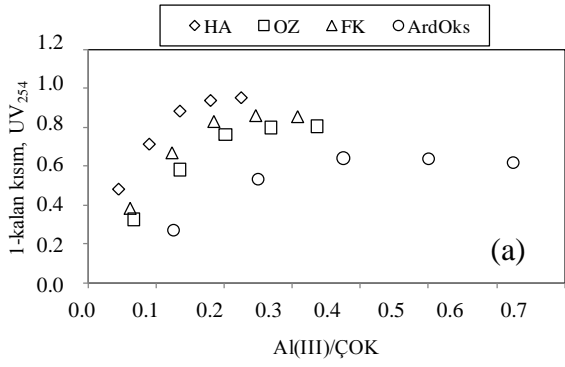
Hümkik asitlerin çeşitli kimyasal özellikler (HA_i ; HA_1 , HA_2 , $HA_3...$) gösteren genel oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki örnekle gösterilmiştir (Reaksiyon 1). Reaksiyon sonucu oluşan oksitlenmiş hümkik fonksiyonel grupları ve radikal hümkik kasyonları bir sonraki reaksiyonların oluşmasını sağlamaktadırlar.



Ozon oksidasyonu uygulanmış HA için, 0.067-0.27 aralığındaki Al(III)/ÇOK dozajlarında sırasıyla %33 - %80 UV_{254} ve %44 - %89 $Renk_{436}$ giderimleri sağlanmıştır. Ayrıca, 0.697 - 1.39 arasındaki Fe(III)/DOC dozajlarında %29 - %84 UV_{254} ve %37 - %90 $Renk_{436}$ giderim verimleri elde edilmiştir.

Ham HA için moleküler boyut dağılımları UV görünür bölge parametrelerinde görüldüğü üzere, büyük molekül boyutundan düşük molekül boyutuna doğru azalan bir eğilim göstermektedir. Ozon oksidasyonu, oldukça düşük 3-10 kDA fraksiyonu (%3) haricinde karşılaştırmalı olarak düzenli bir moleküler boyut dağılımı göstermiş, fotokatalitik ve ardışık oksidasyon da <3kDA fraksiyonunda belirgin bir artışa neden olmuştur (Kerc vd., 2004).

Oksitlenmiş hümkik asitlerin Al(III) ve Fe(III) ile etkileşimi karşılaştırmalı olarak Şekil 3a-b ve 4a-b'de sunulmuştur.



Şekil 3. Al(III) ile ham ve oksitlenmiş hümik asitlerin UV₂₅₄ (a) ve Renk₄₃₆ (b) değerlerine göre giderim profilleri

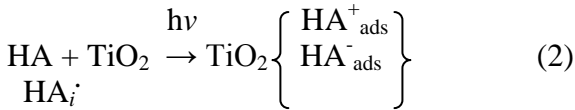
(HA: Hümik asit, Oz: Ozon oksidasyonu, FK: Fotokatalitik oksidasyon, ArdOks: Ardişik Oksidasyon)

Şekil 4. Fe(III) ile ham ve oksitlenmiş hümik asitlerin UV₂₅₄ (a) ve Renk₄₃₆ (b) değerlerine göre giderim profilleri

(HA: Hümik asit, Oz: Ozon oksidasyonu, FK: Fotokatalitik oksidasyon, ArdOks: Ardişik oksidasyon)

Fotokatalitik oksidasyonun hümik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

Fotokatalitik oksidasyon mekanizması, TiO₂ yüzey odaklı tepkimeler dizininin takip ettiği ışık enerjisinin absorpsiyonu ile başlatılacaktır (e_{CB}^- , h_{VB}^+).



Oluşturulan redoks çifti ile hümik fonksiyonel grupların doğrudan yüzey tepkimeleri oksitlenmiş veya indirgenmiş HA olarak görülecektir.

HA fonksiyonel gruplarının HO[•] radikalleriyle oksidasyonu nedeniyle oluşan karbon merkezli radikallerin O₂ ile tepkimeye girerek süperoksit radikallerin oluşumuna neden olması dolayısıyla zincirleme radikal reaksiyonlar şeklinde açıklanabilmektedir.

Fotokatalizdeki en önemli adım, su ortamında birlikte bulunan oksidize olmuş ve olmamış hümik fraksiyonların adsorpsiyonudur. Etkin parametreler, pH'a bağımlı TiO₂ yüzey özelliklerinin (pH_{ZPC}=6.3) yanısıra, oksitlenmiş ve yüksek derecede hidrosillenmiş hümik fonksiyonel gruplarının deprotonasyon kapasitesidir (Uyguner ve Bekbolet, 2007).

Fotokatalitik olarak oksitlenen hümik asitlerin 0.06 – 0.25 aralığındaki Al(III)/ÇOK dozajları için %38 - %86 UV₂₅₄ ve %50 - %93 Renk₄₃₆ giderimlerine ulaşılmıştır. Bu örneklerle 0.639 – 1.28 aralığındaki Fe(III)/DOC dozajları ile sırasıyla %40 - %90 UV₂₅₄ ve %46 - %92 Renk₄₃₆ giderim verimleri elde edilmiştir.

Hümik asitlerin yüksek moleküler boyut fraksiyonu içeriği, hümik kısımların fotokataliz sırasında TiO₂ üzerine adsorplanması sırasında sterik etki yapmasına neden olmaktadır. Bunun

yanı sıra, hümik asitlerin seçici yada seçici olmayan oksidasyon yöntemleri ile oksitlenmesi, daha düşük moleküler ağırlık fraksiyonların oluşumuna yol açabilmektedir. Al(III)/Fe(III) talepleriyle, yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonların öncelikle giderilmesi sağlanmaktadır. Hümik asitlerin oksitlenmesine bağımlı olarak azalan moleküler boyut dağılım fraksiyonları mevcut organik birimlerin Al(III)/Fe(III) gereksinimini arttırmıştır. Al(III) ve Fe(III) kullanarak fotokatalik olarak reaksiyona sokulmuş hümik asit için elde edilen giderim verimlilikleri, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik asit çözeltilerinden daha yüksektir.

Ardışık oksidasyonun hümik asitlerin Al(III)-Fe(III) ile reaksiyonları üzerine etkileri

Fotokataliz öncesinde ozonlama uygulanması sonucu, kısmen oksitlenmiş hümik moleküllerini kapsayan bir karma reaksiyon matriksinin oluşmasına neden olmaktadır. Hümik maddenin, oksitleyici maddelere göre çeşitli reaktiviteler gösteren farklı organik fonksiyonel grupların bir bileşkesi olduğu düşünüldüğünde, nihai kompleks karışımın ardışık oksidasyon sistemi tarafından oksitlenmiş karmaşık hümik fraksiyonların bir bileşkesi olacağı düşünülmektedir.

Buna göre, ardışık oksidize edilmiş hümik asit numunesi için Al(III)/ÇOK aralığı 0.13 – 0.38 bulunmuş ve bu dozlar %27 - %64 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderimlerini sağlamaktadır. Bu hümik asit numuneleri için kullanılan Fe(III)/ÇOK aralığı ise 1.30 – 2.59'dir ve bu aralıkta %22 - %78 UV₂₅₄ ve %34 - %74 Renk₄₃₆ giderim verimleri elde edilmiştir. En düşük organik madde giderim verimliliği, başlangıçtaki hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak, UV₂₅₄ ve Renk₄₃₆ cinsinden her iki üçdeğerli katyon için, ardışık olarak oksitlenmiş hümik asitte gözlemlenmiştir.

Hümik asitlere uygulanan ön-oksidasyon adımlarının etkileri, organik madde içeriğinin giderimi açısından değerlendirilebileceği gibi, moleküler boyut dağılım özelliklerinde meydana getirdiği yapısal ve şekilsel değişikliklerle de değerlendirilebilir (Uyguner ve Bekbölet, 2007; Espinoza vd., 2009). Örneklerin tümünde tespit

edilen moleküler boyut dağılım profilleri >30kDa'dan <3kDa'ya kadar farklılık göstermektedir (Kerc vd., 2003).

Ardışık oksidasyon sisteminde, ozon oksidasyonu uygulanmış hümik fraksiyondan oluşan substrat, <3kDa fraksiyonuna doğru şiddetli bir değişikliğe neden olabilecek farklı bir adsorpsiyon durumu oluşturabilmektedir. Ham HA için olduğu gibi, ardışık oksidasyon sistemi için de ön oksidasyon uygulanmış formlara bağlı olarak, Fe(III)/ÇOK ve Al(III)/ÇOK oranlarında çok önemli değişimler elde edilmiştir. Ardışık oksitlenmiş hümik fraksiyonların bileşimi, çoğunlukla yüksek oranda hidroksile edilmiş hümik kısımlardan oluşmaktadır. Reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olarak, oluşan grupların deprotonasyonu üçdeğerli katyonlar için yeni reaksiyon merkezleri yaratabilir, bununla birlikte, azaltılmış ÇOK içerikleri, düşük giderim verimliliğine götürebilecek ters etkiler ortaya koyabilmektedir.

Üretilmiş reaktif oksijen türlerinin (HO·/HO₂·) olası reaktivitesi, hümik asit molekülünün hidroksilasyon, dekarboksilasyon ve depolimerizasyon yollarıyla yapısal değişime uğramasına neden olabilmekte ve bu durum, daha az hidrofobik, emici ve aromatik fraksiyonlar üretebilmektedir. Moleküler boyut dağılımında gözlenen, fonksiyonel gruplardaki, hidrofobisite ve yük yoğunluklarındaki olası değişiklikler, elde edilen giderim verimliliklerinin azalmasında etkili olabilecek en önemli faktörler olarak açıklanmışlardır (Espinoza vd., 2009; Chiang, vd. 2002).

Uygulanan oksidasyon yöntemleri nedeniyle çeşitli moleküler boyut fraksiyonlarında hümik asit örnekleri oluşmakta ve bu örneklerin üçdeğerli katyonlarla etkileşim mekanizmaları değişiklik göstermektedir. Bu oksidasyon mekanizmalarına bağlı olarak beklenen yapısal değişiklikler, Fe(III) veya Al(III) kompleksleşme kapasitelerinde de benzer eğilimlere yol açan farklı reaktivitelere yol açabilmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, ham ve oksidasyona uğramış hümik asidin Al(III)/Fe(III) ile etkileşimleri

araştırılmıştır. Oksidasyon sislemleri ozon oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve fotokataliz öncesinde ozonlama uygulanan ardışık oksidasyon yöntemleri olarak uygulanmıştır. Hümik asit giderim verimliliği uygulanan sisteme bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebepleri, ozonlama ve fotokataliz nedeniyle hümik asidin moleküler yapısındaki değişikliklerdir. Ardışık oksidasyon uygulanmış humik asit örneklerinin, ozon ve fotokatalitik oksidasyon sistemlerinin tek tek kullanıldığı örneklere göre üçdeğerli katyonlarla etkileşiminin oldukça farklı olduğu bulunmuştur. Uygulanan farklı oksidasyon mekanizmalarına bağlı olarak, beklenen oksidize hümik yapı, Al(III)/Fe(III) kompleksleşme tepkimelerine yönelik olarak oldukça benzer etkiler göstermiştir. Büyük oranda düşük moleküler ağırlık fraksiyonlarından (%82 <3kDa fraksiyon) oluşan ardışık oksidasyon uygulanmış hümik asit, açıkça daha düşük Al(III)/ÇOK gereksinimleri göstermiştir, ancak diğer humik asit örneklerine göre daha düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca aynı giderim verimine ulaşmak için ardışık oksidasyon uygulanmış hümik asitlerin Fe(III)/ÇOK gereksinimi Al(III)/ÇOK değerine göre oldukça yüksektir.

Semboller

DOM: Doğal organik maddeler

ÇOM: Çözünmüş organik maddeler

ÇOK: Çözünmüş organik karbon

HA: Hümik asit

FA: Fulvik asit

Teşekkür

Yazarlar, Boğaziçi Üniversitesi Araştırma Fonuna Proje No: 08Y101D sağlanan finansal destek için teşekkür ederler.

Kaynaklar

Amirtharaj, A., (1990). *Coagulation processes. Destabilization, mixing, and flocculation* in Pottius, F.W., eds, AWWA, *Water Quality & Treatment*, 6th edition, McGraw-Hill, New York.

Archer, A.D. ve Singer, P.C., (2006). Impact of SUVA and enhance coagulation on the removal of total organic halide precursors, *Journal of American Water Work Association*, , **98**, 97-107.

Bekbolet, M., Boyacıoğlu, Z. ve Özkaraoğlu, B., (1998). The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters, *Water Science and Technology*, **38**, 155-162.

Bekbolet, M., Suphandag, S.A. ve Uyguner, C.S., (2002). An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **148**, 121-128.

Chiang, P.C., Chang, E.E. ve Liang, C.H., (2002). NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere*, **46**, 929-936.

Espinoza, L.A.T. ve Haseborg, E.T., (2009). Investigation of the photocatalytic degradation of brown water natural organic matter by size exclusion chromatography, *Applied Catalysis B: Environmental*, **87**, 56-62.

Hoigné, J., (1998). Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes in Hubrec J., eds, *The Handbook of Environmental Chemistry Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer, 83-141, Berlin.

Hung, Y.S., (1994). Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process. A case study of acid red 1 and acid yellow 23, *Chemosphere*, **29**, 2597-2607.

Jung, A.-V., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B.S. ve Bersillon, J.-L., (2005). Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt : An electron energy loss spectroscopy investigation, *Water Research*, **39**, 3849-3862.

Kazpard, V., Lartiges, B.S., Frochot, C., d'Espinose de la Caillerie, J.B., Viriot, M.L., Portal, J.M., Görner, T. ve Bersillon, J.L., (2006). Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with Al₁₃ polycations, *Water Research*, **40**, 1964-1974.

Kerç, A. ve Bekbölet, M., (2003). Effect of partial oxidation by ozonation on the photocatalytic degradation of humic acids, *International Journal of Photoenergy*, **5**, 75-80.

Kerç, A., Bekbölet, M. ve Saatçı, A.M., (2004). Effects of oxidative treatment techniques on molecular size distribution of humic acids, *Water Science and Technology*, **49**, 7-12.

Leenheer, J.A. ve Croué, J.P., (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, **37**, 18-26.

Manahan, S.E., (2004). *Environmental chemistry*, Lewis Publishers, MI, USA.

- Melin, E.S. ve Odegaard, H., (1999). Biofiltration on ozonated humic water in expanded clay aggregate filters, *Water Science and Technology*, **40**, 165-172.
- Rekhow, D.A., Singer, P.C. ve Trusell, R.R., (1986). *Ozone as a coagulant aid in Annual AWWA Conference Proc.*; AWWA, Colorado, USA.
- Rook, J.J., (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment Examination*, **23**, 234-243.
- Rook, J.J., (1977). Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environmental Science and Technology*, **11**, 478-482.
- Siéliéchi, J.M., Lartiges, B.S., Kayem, G.J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d’Espinose de la Caillerie, J.B., Barrès, O., Kamga, R., Levitz, P. ve Michot, L.J., (2008). Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment, *Water Research*, **42**, 2111-2123.
- Singer, P.C., (1990). Assessing ozonation research needs in water treatment, *Journal of American Water Work Association*, **82**, 78-88.
- Staehelin, J. ve Hoigné, J., (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science and Technology*, **19**, 1206-1213.
- Thorsen, T., (1999). Membrane filtration of humic substances-state of the art, *Water Science and Technology*, **40**, 105-112.
- Thurman, E.M., (1986). *Organic geochemistry of natural waters*, Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers.
- USEPA, (1998). *National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfection by-products: Final Rule*, 40 CFR part 9, 141, 142.
- Uyguner, C.S. ve Bekbolet, M., (2007). *A review on the photocatalytic degradation of humic substances* in Nikolau, A., Selcuk, H. ve Rizzo, L., eds, *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water Systems* NOVA Science Publishers Inc., 419-446, NY.
- von Gunten, U., (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, **37**, 1443-1467.
- Wang, G. ve Hesien, S., (2000). Hong C. Destruction of HA in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Research*, **34**, 3882-3887.

Atıksu arıtımında membran biyoreaktörler

Levent GÜREL, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR*

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 55139,Kurupelit, Atakum, Samsun

Özet

Membran proseslerin biyolojik arıtımla birleştirilmesi sonucu ortaya çıkan arıtım teknolojileri membran biyoreaktörler (MBR) olarak tanımlanmakta olup, günümüzde bir çok çalışma bu proseslerin verimliliği ve optimum kullanım koşulları üzerine odaklanmıştır. Konvansiyonel arıtım metotlarının bir takım dezavantajlarını ortadan kaldıran bu sistemler geleceğin arıtım teknolojileri arasında önemli bir yere sahip olacaktır. Membran biyoreaktörler hem araştırma hem de ticari uygulamalarda hızlı bir ilerleme kaydetmektedir. Bu arıtım prosesi konvansiyonel biyolojik arıtım prosesleri ile karşılaştırıldığında daha düşük biyolojik parçalanabilirliğe sahip olan atıklar için yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimliliğine sahiptir. Bunun yanı sıra bu sistemler konvansiyonel sistemlerden çok daha az yer kaplarlar. Bu durum özellikle tesis için yeterli alanın bulunmadığı veya arazi maliyetlerinin oldukça yüksek olduğu yerlerde bu arıtım prosesinin uygulanmasını olanaklı kılmaktadır. Membran biyoreaktörler üzerine literatürde yapılmış olan birçok çalışma mevcuttur. Membran sistemlerinde toz aktif karbon kullanımı ile yüksek verimler elde edilmiştir. Çeşitli arıtım çalışmalarında atıksuların KOİ giderim değerlerinde %80 ile 98 arasında değişen verimlere ulaşılmıştır. Giderim verimi çalışmalarının yanı sıra biyokinetik katsayıların belirlenmesi amacıyla da literatürde çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Ayrıca membran kirlenmesi MBR sistemlerinin en büyük problemlerinden biri olup bu konu üzerine yapılan çalışmalara da bu makalede yer verilmiştir. Bu çalışmada membran biyoreaktör sistemleri genel olarak incelenecek ve bu sistemlerle ilgili yapılmış olan farklı çalışmalara yer verilecektir.

Anahtar Kelimeler: Membran biyoreaktör, atıksu arıtımı, biyolojik arıtım.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hanife BÜYÜKGÜNGÖR. hbuyukg@omu.edu.tr; Tel: (362) 312 19 19 dahili: 1220. Makale metni 01.02.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 17.03.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir. Bu makaleye "Gürel, L., Büyükgüngör, H., (2011) 'Atıksu arıtımında membran biyoreaktörler', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 13-23" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Membrane bioreactors in the treatment of wastewater

Extended abstract

Biological systems are the processes designed for removal of dissolved and suspended organic substances from wastewater. A membrane bioreactor system (MBR) is the combination of a biological aeration basin (suspended growth reactor) and a membrane filtration unit.

In this study membrane bioreactor systems are investigated generally, and the research studies concerning MBR systems are given.

MBR systems have several advantages when compared with conventional activated sludge processes. The characteristics of the sludge formed in MBRs may be different from those of conventional activated sludge. While only biomass capable of forming flocs big enough to be settled in the sedimentation units can exist in the CAS process, MBR sludge may contain even single bacteria. Especially in side-stream modules where the sludge is subject to high shear forces, the existence of single bacteria is possible and the microbial floc size is reduced. Bulking sludge, as may occur in the activated sludge process, cannot affect the quality of the MBR effluent and is no problem in MBR units. The MBR technology allows the aeration tank to be operated at higher mixed liquor suspended solids (MLSS) concentrations. While in the conventional activated sludge (CAS) process the MLSS concentration is typically limited to 3–5 g MLSS/L by the sludge sedimentation properties, membranes overcome these limitations. The area required for the installation of MBR systems are less than conventional activated sludge processes. This is very important where the area costs are too high or there is no enough spaces for the installation of treatment plants.

In MBR systems a membrane filtration unit is used for removal of suspended solids in the aeration basin from effluent. MBRs have two main configurations: submerged or immersed and external or side-stream. There are also two modes of hydraulic operation: pumped and airlift. In an submerged MBR, the membrane module is submerged into the aeration tank and the permeate is withdrawn from the effluent side. The pressure across the membrane can be applied by suction through the membrane or by pressurizing the bioreactor. This process requires no circulation pumps thereby making it an energy saving system. Additionally, most of the submerged

MBRs operate at sludge ages in excess of 40 days and, consequently, the operational parameters of submerged MBR would be different from those of conventional biological wastewater systems. In the case of external membrane bioreactor systems, the membrane is independent of the bioreactor. Feed solution enters the bioreactor and contacts with biomass. Mixture formed is then pumped around a recirculation loop which contains a membrane filter. Permeate is removed from the membrane and retentate containing activated sludge returned to aeration basin. The power consumption is much lower in submerged membrane modules when compared with external modules. In submerged type there is no circulation pump and the transmembrane pressure of system is lower than external type. Submerged systems are also more compact.

Membrane fouling is one of the important disadvantages of membrane bioreactor systems. Fouling is the decline in the membrane permeability. Typically, transmembrane (TMP) pressure should be increased for obtaining stable flux values. Membrane fouling reduces the efficiency of membrane system by increasing TMP value. Consequently, this situation is increased operating and maintenance costs of membrane bioreactor process. Techniques of membrane fouling control can be categorized into four groups. In the first group the modification of membrane module design by optimizing hollow fibers or flat sheets packing density, the location of aerators, the orientation of fibers and diameters of fibers takes place. In the second, reduction of cake formation on membrane surfaces by controlling the filtration process below the critical flux, by air sparging in the vicinity of membranes, and by operating in intermittent mode exists. The third group is the improvement of the filtration characteristics of the mixed liquor by adding powdered activated carbon (PAC). The fourth and the last is the removal of the fouling material after its formation by back-washing, by back-pulsing and by chemical cleaning. In the light of the scientific research studies, the fouling problems in these systems will be decreased to a minimum.

The other disadvantage of MBR is the high operating and membrane costs. However, the membrane costs were decreased since this technique was firstly applied to wastewaters. Nowadays, the operating costs are higher than conventional methods, but this will not be a disadvantage when the strict discharge standards will become effective.

Keywords: Membrane bioreactors, wastewater treatment, biological treatment.

Giriş

Biyolojik arıtımın temel amacı, atıksuda bulunan substratların karışık mikrobik kültür tarafından bir besi kaynağı olarak kullanılmasını sağlamaktır. Substrat terimi atıksuda bulunabilecek organik maddeleri, nütrientleri (besi maddelerini) ve diğer maddeleri belirtmektedir. Yaygın biyolojik arıtım prosesleri, aerobik, anaerobik ve biyolojik nütrient giderim prosesleri şeklinde sınıflanmaktadır. Aktif çamur prosesinde, mikroorganizmalar tamamıyla substratlarla birlikte karıştırılırlar ve böylece büyür ve organik maddeleri stabilize ederler (Al-Malack, 2006). Havalandırma tankındaki askıda katı maddeler iyi kalitede bir çıkış suyu elde etmek için sudan başarılı bir şekilde ayrılmak zorundadır. Bu amaçla, son çıkış suyundan biyokütle nin ayrılması için genellikle yerçekimi ile çöktürme işlemi kullanılır. Çamurun fiziksel özellikleri ve sedimentasyon prosesinin konfigürasyonu ve işletilmesi önemli bir etkiye sahiptir (Ünlü vd., 2005). Özellikle çamur süspansiyonunda aşırı ipliksi bakterilerin üremesi sonucu sedimentasyon ve yoğunlaştırma süreci başarısızlığa uğrayabilmektedir. Bu durum çamurun ipliksi bakteriler nedeniyle şişmesi ile ortaya çıkar (Meng vd., 2006a). Var olan atıksu arıtma tesisleri, katı yasal düzenlemelere uyum sağlayabilmek için işletme performanslarını geliştirmek ve daha yüksek kalitede çıkış suyu sağlamak zorundadırlar. Endüstriyel tesislerden gelen atıksuların biyolojik arıtımında bir takım zorluklar göze çarpmaktadır. Bunlar, biyolojik katıların verimsiz bir şekilde ayrılması ve büyük hacimli biyolojik çamurların oluşması şeklinde örneklenebilir. Biyolojik flokülasyon berrak ve çökelme karakteri iyi bir çıkış suyu elde etmek için gereklidir. Biyolojik flokülasyon, organik ve inorganik kolloidlerin olduğu kadar hücrelerin de kararlı bir biyolojik flok yapısı oluşturmak suretiyle dış hücresel biyopolimerler ile yakın bir şekilde birbirine bağlanması sonucu oluşan aslında bir toplanma sürecidir. Biyoflokülasyon mekanizması arıtma süreci esnasında yaratılan potansiyel dış karışıklıklara karşı yüksek derecede hassas bir mekanizmadır. Bu karışıklıklar, sıcaklık, pH veya organik yükleme hızındaki ani değişimler gibi fiziksel veya kimyasal bir yapıya sahip olabilir. Aktif çamur sis-

temleri fenolik bileşik karışımı ile şok bir şekilde yüklendiğinde, fenolik bileşiklerin ve diğer birçok aromatik yapıdaki organik bileşiğin biyoflokülasyon sürecini başarısızlığa uğrattığı bildirilmiştir. Giriş suyunda mevcut olabilen bazı kimyasal bileşiklere karşı biyoprosesin yüksek hassasiyeti, çıkış suyunda yüksek bulanıklığın, yüksek konsantrasyonlarda askıda katı madde konsantrasyonlarının görülmesine neden olacaktır ve böylelikle biyoreaktör içindeki aktif biyokütle miktarı azalacak ve arıtım süreci başarısızlıkla sonuçlanacaktır. Biyoprosesin en kritik ve zor basamaklarından bir tanesi biyolojik katı maddelerin ve çıkış suyunun ayrılmasıdır (Galil ve Levinsky, 2007).

Yukarıda bahsedilenlere ilave olarak, konvansiyonel biyolojik arıtım prosesleri başka dezavantajlara da sahiptirler. Bunlar arasında; büyük alan gereksinimi, koku ve diğer emisyon problemleri yüzünden atıksuyun nüfusun olmadığı alanlara taşınma gereksinimi sayılabilir. Bu nedenle, bazı çalışmalar daha küçük ve hızlı çalışan atıksu arıtma sistemlerini geliştirme üzerine yürütülmektedir (Yıldız vd., 2005).

Son zamanlarda, membran biyoreaktör teknolojileri su arıtımında, atıksu arıtımında ve su ıslahında artan bir popülerlik kazanmıştır (Tsai vd., 2005). Membran biyoreaktörler (MBR) atıksuların ikincil arıtımı için konvansiyonel aktif çamur proseslerine karşı bir alternatiftir. Bu sistemler klasik aktif çamur prosesleriyle karşılaştırıldığında su kalitesi, güvenilirlik ve daha az yer kaplama gibi avantajlara sahiptir (Lesage vd., 2008).

Membran biyoreaktör teknolojisi

Membran biyoreaktör (MBR) arıtım sistemleri biyolojik arıtım metotlarından biri olan aktif çamur sürecini membran ayırma süreciyle birleştiren sistemlerdir (DeCarolis Jr. ve Adham, 2007). Reaktör, konvansiyonel bir aktif çamur sürecine benzer şekilde işletilmekte olup, bu arıtma tekniğinde son çöktürme tankına ve kum filtrasyonu gibi üçüncül arıtma işlemlerine gerek duyulmamaktadır. MBR süreci hidrolik ve çamur alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasını olanaklı kılmaktadır. Böylece tüm ça-

mur MBR içinde tutulabilmekte ve çamur yaşının yeterince uzun olması sağlanabilmektedir. Bu sistemlerde, arıtılmış çıkış suyu kalitesinin reaktör içerisindeki biyokütlenin çökebilme özelliklerinden etkilenmesi de olanaksız hale gelmektedir (Song vd., 2008). Ayrıca biyolojik arıtımın biyokütle kaybından ve şişmeden dolayı başarısızlıkla sonuçlanması da bu sistemlerde söz konusu olmamaktadır (Kim vd., 2008). MBR'de kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) üzerine kurulan madde dengesi giriş suyu KOİ'sinin yaklaşık olarak %90'ının karbondioksit oksitlendiğini ve reaktördeki askıda katı madde konsantrasyonunun çamur atılmaksızın neredeyse sabit kaldığını göstermektedir (He vd., 2006).

Membran biyoreaktör sistemlerinin avantaj ve dezavantajları

Membran biyoreaktör sisteminin avantajları arasında; organik madde gideriminde yüksek verimliliğe sahip olması, geliştirilmiş besi maddesi giderim stabilitesi, arıtımı zor olan atıklara uygulanabilmesi, düşük çamur üretimi, çıkış suyunun yüksek kalitede dezenfeksiyonu, yüksek yükleme hızı, daha az kirlenmiş çamur oluşumu ve reaktör için ihtiyaç duyulan alanın küçük olması sayılabilir (Çınar vd., 2006).

Bunun yanı sıra, membran sistemlerinin bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. MBR sistemlerinin uygulanmasına özgü kısıtlamalar, tesislerin ilk yatırım maliyetleriyle ve değişken maliyetleriyle (elektrik tüketimi ve membranların işletme süresi gibi) ilişkilidir. Bu durum bu teknolojinin özellikle büyük miktarlardaki atıkların arıtımı için uygulanması hususunda bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer taraftan, MBR'nin kullanımı, çok daha katı deşarj kurları söz konusu olduğunda veya suyun ıslah edilmesi gerektiğinde daha yerinde olacaktır (Artiga vd., 2005). Özellikle bu teknoloji membran ve membran prosesi maliyetlerinin düşmeye devam ettiği sürece daha da uygun maliyetli bir hal alacaktır (Judd, 2008).

Membran biyoreaktörlerde kullanılan membran modülleri

Membran biyoreaktörlerde ya mikrofiltrasyon amaçlı (gözenek boyutu 0.05-5 µm arasında) ya

da ultrafiltrasyon amaçlı (gözenek boyutu 0.005-0.1 µm arasında) membranlar kullanım alanı bulmaktadır (Hasar vd., 2004).

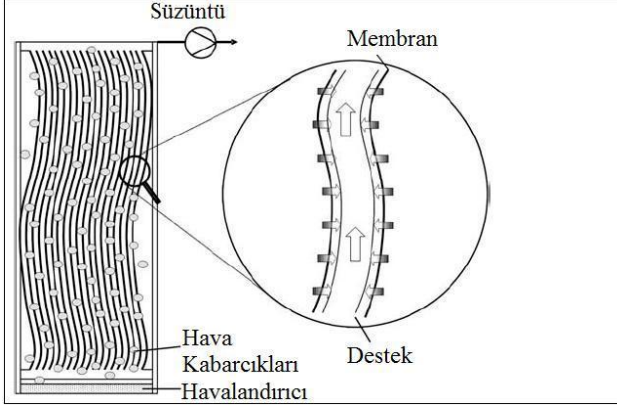
Biyokütle ayrımı için membran modülleri birtakım özelliklere sahip olmalıdır. Çamurun birikebileceği ölü bölgeler bulunmamalı, kütle transferini artırmak ve kirlenmeyi azaltmak için besleme kısmında yüksek miktarda türbülans olmalı, mekanik, kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalı, düşük basınç düşüşleri ortaya koymalı (50-250 mbar arasında düşük transmembran basıncı), yüksek paketleme yoğunluğuna sahip olmalı (modülün birim m³ hacmi başına düşen birim m² membran alanı), kurulması ve membranın yenilenmesi kolay olmalı, modüller olmalı ve ileri ekipman ile modifiye edilebilmeli, temizliği kolay olmalı, arıtılmış suyun birim hacmi başına enerji gereksinimi düşük olmalıdır.

Hiçbir konfigürasyon yukarıda sıralanan tüm gereksinimleri karşılayamamakla birlikte atıksu arıtım uygulamalarında üç tip modül kullanım alanı bulmuştur. Bunlar, boşluklu fiber modülleri, düzlemsel modüller (plaka ve çerçeve modülleri gibi) ve tüp şeklindeki modüllerdir.

Boşluklu fiberlerin çapı birkaç yüz mikrometreden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Modüller ya yatay bir şekilde ya da dikey bir şekilde kurulur. Bu modüller yüksek bir paketleme yoğunluğu sunar ve biyokütle içinde batık haldedirler. Kirlenme kontrolü çoğunlukla membran modülünün altına yerleştirilen havalandırıcılar ile sağlanır. Sıklıkla kaba kabarcıklı havalandırma membran yüzeyindeki temizleme işleminde rol oynar, fakat aynı zamanda ince kabarcıklı havalandırıcılar da kullanılmaktadır. Boşluklu fiber modülünün şematik bir gösterimi Şekil 1'de gösterilmektedir. Membran işletimi, periyodik gevşetme ve geri yıkama gibi membran yüzeyinde biriken kirlenme tabakasını yüzeyden uzaklaştırma işlemlerini de içerebilir.

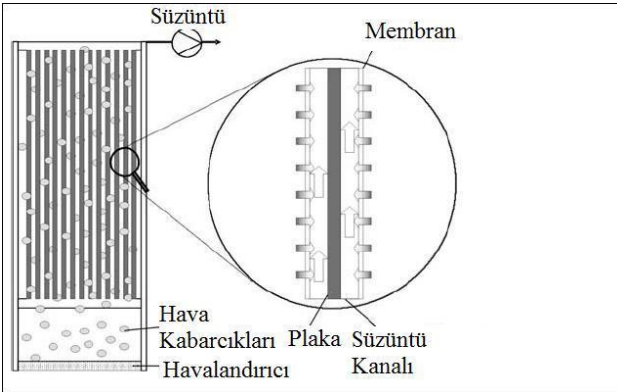
Plaka-ve-çerçeve membran modüllerinde, düzlemsel membranlar paralel bir şekilde düzenlenir ve bir plaka ile desteklenir. Modüllerdeki düz membranların farklı uygulamaları arasında;

batık dikey bir şekilde düzenlenmiş dikdörtgen plakalar, batık dönen plaka modülleri ve havalandırma tankının dışında yer alan düz membranlar sayılabilir.



Şekil 1. Bir boşluklu fiber membran modülünün şematik gösterimi

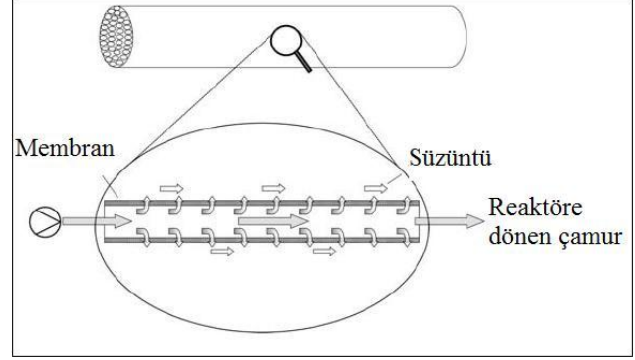
Batık modüllerdeki kirlenmenin kontrolü kaba kabarcıklı havalandırma ile elde edilir. (Dış) dikey modüller yan akış modunda işletilir. Birçok sistem periyodik olarak gevşetilir; bazıları ise geri darbeye maruz bırakılır (çok düşük basınçta). Şematik bir gösterim Şekil 2’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Dikey bir şekilde düzenlenmiş batık plaka membran modülünün şematik gösterimi

Tüp şeklindeki modülün şematik bir gösterimi ise Şekil 3’te verilmektedir. Ticari olarak mevcut olan tüp şeklindeki modüller çoğunlukla yan akış modunda işletilir. Tüp şeklindeki modüller 6 m’ye kadar olan uzunluklara sahiptirler. Bu yan akışlı modüller 1-4 m/s’lik akış hızlarında işletilirler. Düzenleme dikey veya yatay olabilir. Bazı sistemler kirlenme kontrolü için ilave ha-

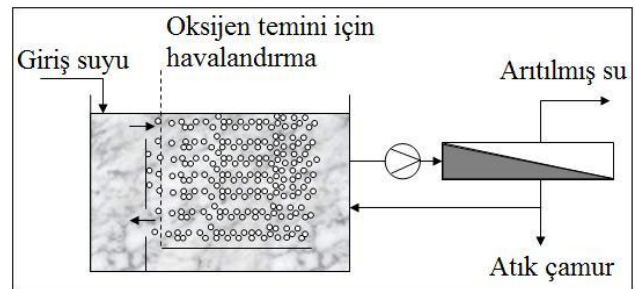
valandırma ile işletilir. Tüp şeklindeki modüller membran yüzeyinde daha doğrudan hidrodinamik kontrol sağlarlar. Batık modüller ile karşılaştırıldığında, yüzey alanı başına düşen akı yüksektir, fakat, yüksek spesifik enerji ihtiyacına (kW.saat/m^3) sahiptirler (Cornel ve Krause, 2008).



Şekil 3. Tüp şeklindeki bir membran modülünün (yan-akış modülü) şematik gösterimi

MBR konfigürasyonları

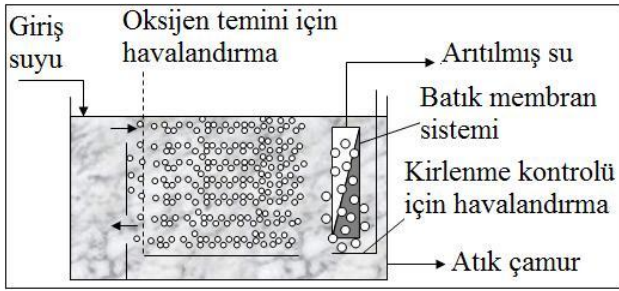
MBR işleminde genellikle iki tip membran konfigürasyonu kullanılmaktadır. Bunlar harici (yan akışlı) ve batık tiplerdir. Harici MBR prosesinde membran havalandırma havuzunun dışında yer almaktadır. Bu sistem MBR’nin ilk jenerasyonudur. Bu tip reaktörlere ait şematik bir gösterim Şekil 4’te yer almaktadır. Harici MBR’de, karışık sıvı askıda katı maddeleri membran modülüne pompalanır.



Şekil 4. Harici MBR sistemi

Bu sistemde tipik olarak tüp şeklindeki membranlar kullanılır. Kirlenme, türbülanslı bir çarpaz akış meydana getiren 1-4 m/s aralığındaki iyi tanımlanmış akış hızları ile kontrol edilir. Şekil 5’te ise batık MBR sistemine ait bir şematik görünüm yer almaktadır. Bu tipte memb-

ranlar karışık sıvıya batıktır, ve süzöntü mekanik olarak veya yerçekimi etkisiyle meydana gelen akış ile emilir.

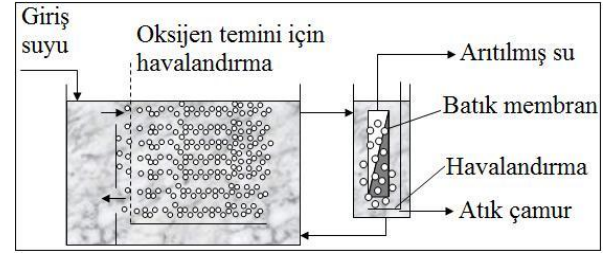


Şekil 5. Batık MBR sistemi (havalandırma tankı içerisinde)

Batık MBR sistemlerinde boşluklu fiber membranlar ve düz levha şeklindeki membranlar kullanılmaktadır (Lesjean vd., 2004). Karışık sıvının kirlenme potansiyelinden dolayı, membranlar kirlenme kontrolü gerektirirler. Batık sistemlerde, bu kontrol işlemi membran yüzeyinde çapraz akış meydana getiren kaba kabarcıklı havalandırma kullanılmak suretiyle membran yüzeyinin hava ile temizlenmesi ile sağlanır. Batık MBR prosesleri için işletme koşulları Tablo 1’de verilmektedir. Şekil 6’da ise batık tipin farklı bir uygulaması görülmektedir. Bu dizaynda, sabit bir çamur konsantrasyonu elde etmek için aktif çamur sürekli olarak geri devrettirmek zorundadır (Cornel ve Krause, 2008).

Tablo 1. Batık membranlar için işletme şartları

| Parametre | Değer |
|--|---------|
| Akı, L/m ² saat | 15-35 |
| Transmembran basıncı, kPa | 20 |
| Biyokütle konsantrasyonu, g MLSS/L | 5-25 |
| Katı madde alıkonma süresi, gün | >20 |
| Çamur üretimi, kg AKM / kg KOİ.gün | <0.25 |
| Hidrolik alıkonma süresi (HAS), saat | 1-9 |
| F/M, kg KOİ / kg MLSS.gün | <0.2 |
| Hacimsel yükleme, kg KOİ/m ³ .gün | ≤20 |
| Hava akış hızı, modül başına Nm ³ /saat | 8-12 |
| İşletme sıcaklığı, °C | 10-35 |
| İşletme pH’ı | ~7-7.5 |
| Geri yıkama sıklığı, dakika | 5-16 |
| Geri yıkama süresi, saniye | 15-30 |
| Filtrasyonda enerji tüketimi, kW.saat/m ³ | 0.2-0.4 |
| Membranın havalandırması, % | 80-90 |
| Süzöntü ekstraksiyonu için pompaj, % | 10-20 |



Şekil 6. Batık membran sistemi (harici bir filtrasyon tankında)

Membran kirlenmesi

MBR prosesinin, kirleticileri etkili bir şekilde gidermesine ve yüksek veya şok yüklemelere karşı dirençli olmasına karşın, membranın kirlenmesi halen kaçınılmaz bir engeldir. Kirlenmenin meydana gelmesi membran performansını iki şekilde etkilemektedir. Bunlardan ilki, membran yüzeyi üzerinde bir tabakanın oluşması sonucu süzöntü akışına karşı ek bir direnç meydana gelmesidir. İkincisi ise, membran gözeneklerinin tam veya kısmen tıkanması sonucu etkin gözenek boyutu dağılımının değişmesidir. MBR’deki aktif çamurun özellikleri, membranın kirlenmesinde ana faktörlerden birisidir. MBR içindeki çamur ortamı, karışık sıvı şeklindedir ve i) geniş aralıktaki canlı mikroorganizmaların oluşturduğu biyolojik floklar, ii) çözünebilir ve koloidal bileşikler içeren üst faz (süpernatant) olarak iki ana kısma ayrılır. Her elementin membran kirlenmesini etkileyen kendi fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri bulunmaktadır (Guo vd., 2008).

Yukarıda da bahsedildiği üzere membran kirlenmesi biyolojik besleme çözültisinin kompleks yapısından dolayı kaçınılmazdır. Fakat bu kirlenme sistem uygun hidrolik koşullar altında işletildiği takdirde en aza indirilebilir. Kritik akı kavramı (kirlenmenin olmadığı akı) kirlenmeyi karakterize etmek için bir parametre olarak ortaya çıkmıştır. Membran kritik akının altında işletildiği zaman, uygun bir temizleme sistemi ile kombine edilmiş bir membranı uzun bir süre partikül birikmesi olmaksızın veya çok az miktarda birikmenin gözlenmesiyle işletmek mümkün olmaktadır (Zhou vd., 2008).

Batık boşluklu fiber membran proseslerde, gözenekli membran içinden süzöntünün geçirilmesini sağlamak için fiberin lümen kısmına negatif

basınç uygulanmaktadır. Bu esnada, membranın dış yüzeyini temizlemesi için modülün taban kısmından hava verilmektedir. Süzüntü fiber lümenine akarken bir miktar iç basınç düşüşü meydana gelecektir. İç ve dış basınç arasındaki farktan elde edilen transmembran basıncı, çıkışta en yüksek, akışın başlangıç noktasında ise en düşük değerde olacaktır. Bu yüzden, süzüntü çıkış noktasındaki yerel akı en yüksek değerindedir, bunun sonucu olarak ta en hızlı kirlenme bu bölgede gerçekleşecektir.

Süzüntünün çıkış yaptığı nokta yüksek akı altında bir kez kirlendiğinde, sabit akışı sağlayabilmek için kirlenmiş olan tabakanın çevresine çok daha fazla miktarda su geçiş yapacak ve bu zincir reaksiyon membran kirlenmesinin fiberlerin diğer uçlarına da yayılmasıyla sonuçlanacaktır. Bu nedenle, fiberin lümen kısmındaki eksenel basınç düşüşü, fiberler boyunca eşit olmayan filtrasyon işlemi ile hızlanmış membran kirlenmesinin önlenmesi için minimize edilmelidir (Yoon vd., 2004).

MBR'lerde membran kirlenmesini kontrol etmek için kullanılan teknikler aşağıda verilmektedir:

Boşluklu (hollow) fiberlerin veya düz levhaların paketleme sıklığını, havalandırıcıların yerlerini, fiberlerin uyumunu ve fiberlerin çaplarını optimize ederek membran modül dizaynının modifikasyonu- Boşluklu fiber membranlar için, daha ince fiberli, düşük paketleme sıklığına sahip ve fiberlerin düşey oryantasyonuyla oluşturulmuş modüllerin membran kirlenmesini kontrol etmede daha iyi oldukları düşünülmektedir. Yapılan filtrasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlarına göre, süzüntü akışının hızı artan membran gözenek boyutu veya porozitesi ile daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. Daha büyük gözenek boyutuna sahip olan mikrofiltrasyon membranları ultrafiltrasyon membranlarından daha yüksek başlangıç kirlenmelerine maruz kalmaktadırlar.

Filtrasyon prosesini kritik akının altında tutarak, membranların çevresine hava püskürterek, ve membranı aralıklı düzende işleterek membran yüzeyleri üzerinde kek oluşumunun azaltılması- Tüm membran ayırma proseslerinde membran kirlenmesi artan akıyla birlikte artış

gösterdiğinden, işletme akısı kritik akı değerinden daha düşük olmak zorundadır. İşletme akısı kritik akı değerinin altında olduğu zaman membran yüzeyinde partiküllerin birikimi etkili bir şekilde engellenebilir. Bununla birlikte, fizikokimyasal çözünmüş madde-membran materyali etkileşimleri yüzünden, MBR'ler kritik akı değerinin altında işletilse bile, membran permeabilitesi zamanla azalacaktır. Bu durumda MBR sisteminin kararlı bir şekilde işletilmesini sağlamak amacıyla diğer önleyici metotlar göz önüne alınmalıdır.

Membran yüzeyine yapılan hava püskürtme işlemi bu metotlardan birisi olup, hava kabarcıklarıyla membran yüzeyinde oluşmakta olan kek tabakası kesme gerilimi yaratılarak yüzeyden uzaklaştırılır ve böylelikle bu tabaka daha yoğun hale gelmeden sorun çözülmüş olur. Ayrıca, hava ile temizleme işleminin etkinliği kesintili emme işlemi ile daha da iyi bir duruma getirilebilir. Transmembran emme basıncının yokluğunda, tersinmez bir şekilde membran yüzeyine yapışmayan kirleticiler, konsantrasyon gradyanı yüzünden membran yüzeyinden etrafa difüze olabilir. Aralıklı işletme, membran üretkenliğini düşürdüğü için, büyük ölçekli tesislerden ziyade yüksek kirlenme potansiyeline sahip olan atıksuları arıtan küçük ölçekli MBR'lerde ekonomik açıdan daha iyi uygulanabilmektedir.

Toz aktif karbon (TAK) ekleyerek karışık sızının filtrasyon özelliklerini geliştirmek- TAK biyokütle kek direncini azaltmada ve toplam partikül dağılımını daha büyük bir boyutla değiştirmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Buna ilaveten, TAK membran yüzeylerinden kek tabakasını gidermede temizleme etkisine sahip olabilmektedir.

Geri yıkayarak, geriye darbe yaparak ve kimyasal temizleme yaparak kirletme materyalini oluşumunun ardından uzaklaştırmak- Geri yıkama koloidal partikülleri ve hücre artıklarını membran gözeneklerinden karışık sıvı içerisine atarak ve membran yüzeyinden çamur kekini uzaklaştırarak membran modüllerinin performansını geliştirmede etkili bir yoldur. Spesifik MBR sistemlerinde, geri yıkama sıklığı ve akısı, işletme ve çevresel şartlara bağlıdır. Genellikle, geri yı-

kama, her 30-60 dakikada bir 5-30 saniye boyunca filtrasyon yönünü değiştirmeyi kapsamaktadır. Geri yıkamadan farklı olarak geriye yapılan darbe birkaç dakikalık filtrasyonun ardından yüksek sıklıkta (her iki saniyede bir) geri yıkamayı kapsamaktadır. Geriye yapılan darbenin bir dezavantajı, yüksek basınca dirençli membranların kullanımını gerekli kılmasıdır.

Kimyasal temizleme hem membran permeabilitesini geri kazanmak için hem de temizleme işleminin sıklığını azaltmak için geniş çapta kullanılmaktadır (Yang vd., 2006). Kimyasal temizleme organik tortuların giderimi için sodyum hipoklorit ve sodyum hidroksit kullanılarak, kireç ve diğer inorganik tortuları gidermek için ise asidik çözeltiler (nitrik, sülfürik ve hidroklorik asitler gibi kuvvetli asitler ve sitrik asit gibi zayıf asitler) kullanılarak gerçekleştirilir. Temizleme işleminde membran temizleme çözeltisi içerisine sokulur veya geri yıkama suyuna temizleme çözeltisi eklenir ve membran bu çözeltiyle geri yıkama işlemine tabi tutulur. Pek çok MBR prosesinde kimyasal temizleme bakım işlemi haftalık olarak 30-60 dakikalık sürelerde gerçekleştirilir. Geri kazanma amacıyla yapılan temizleme işlemi ise filtrasyonun daha fazla sürdürülemeyeceği koşullarda yapılmakta olup, bu durumla yılda bir veya iki kez karşılaşılır. Mevcut temizlik metotlarıyla uzaklaştırılamayan tortular kurtarılamaz kirlenme olarak tanımlanmaktadır. Bu kirlenme yıllar boyunca sürdürülen işletim sonucu büyür ve sonuç olarak membran ömrünü belirler. (Radjenovic vd., 2008) Günümüzde, temizleme stratejileri hakkındaki çalışmalarda klorlu ürünlerin kullanımının önlenmesi ve membrana zarar verebilecek oksitleyici kimyasal maddelerin kullanımının azaltılması incelenmektedir. Kimyasal içerikleri bilinmeyen bazı ticari temizlik maddeleri dahi önerilmektedir. Burada önemli olan kimyasal kullanımının azaltılması ve alternatif olarak çevreye karşı daha az zararlı olan kimyasalların kullanımınıdır (Cornel ve Krause, 2008).

Membran biyoreaktörler için uygulama örnekleri

Membran biyoreaktörler üzerine literatürde yer alan birçok deneysel çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genellikle membran performansının

değerlendirilmesini, membran kirlenmesinin incelenmesini ve membran üzerine yapılmış olan kinetik araştırmaları kapsamaktadır.

MBR performans değerlendirmesi üzerine yürütülmüş bir çalışmada batık membran biyoreaktörler kullanılmış ve performansın artırılması amacı ile bu reaktörlere TAK ilave edilmiştir. Çalışmalar sonucunda TAK ilave edilmiş olan sistemin normal membran biyoreaktör sisteminde daha yüksek performans gösterdiği bulunmuştur. Toz aktif karbon ilavesi membran kirlenmesini azaltmış ve daha düşük transmembran basınçlarının elde edilmesini sağlamıştır. Bu modifiye sistemle yaklaşık %96 çözünmüş organik karbon ve %95 KOİ giderimi sağlanmıştır (Guo vd., 2008).

Yapılmış olan bir başka çalışmada evsel atıksuların batık MBR sistemi ile arıtılması incelenmiştir. Deneyler sırasında reaktördeki karışık sıvı askıda katı madde konsantrasyonu 18 ile 20 g/L arasında değişmiştir. Arıtım sonunda %95 KOİ ve %82 toplam azot giderimi kaydedilmiştir (Rosenberger vd., 2002).

Membran kirlenmesini azaltmak için yürütülen bir araştırmada kirlenme kontrolü için kimyasal koagülanlar kullanılmıştır. Demir klorür, alum ve organik polimer ilavesi transmembran basınçının artışını en aza indirmiştir (Fan vd., 2007).

Membran kirlenmesi ile ilgili bir başka çalışmada alum ve demir klorürün etkileri araştırılmıştır. Tanka alum eklenmesinin membran kirlenmesini azaltmasıyla birlikte fosfor giderimi üzerine de pozitif bir etki sağladığı görülmüştür. Yaptıkları partikül boyutu analizlerinde alum eklenmesi sonucu daha büyük partiküllerin oluşması ile membran kirlenmesinin en aza indirildiği doğrulanmıştır. Demir klorürün de özgül direncin azaltılmasında etkili olduğu görülmüş ancak bu madde aluma kıyasla ortam pH'sını daha fazla düşürmüştür (Song vd., 2008).

Aktif çamur özelliklerinin membran kirlenmesi üzerine etkilerini araştırmak üzere yapılan bir çalışmada membran kirlenmesinin askıda katı madde konsantrasyonu ile üssel bir ilişkiye sahip olduğu, askıda katı madde konsantrasyonu

artıkça çok daha fazla membran kirleticisinin reaktörde yer alacağı, çamur partikül boyutunun membran permeabilitesi üzerinde büyük etkiye sahip olduğu, toplam dış hücresel polimerik maddelerin membran permeabilitesi üzerinde en güçlü etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Meng vd., 2006b).

Manser ve diğerleri (2005), membran biyoreaktörlerle nitrifikasyon kinetiklerini incelemiştir. Yapmış oldukları deneylerde MBR sistemlerinde küçük flok boyutlarının oluşmasından dolayı difüzyon direncinin ihmal edilebileceğini bulmuşlardır (Manser vd., 2005).

Biokinetik katsayıların belirlenmesi amacıyla Al Malack (2006) tarafından batık membran bioreaktörler kullanılarak çalışmalar yürütülmüştür. Deney sonuçlarına göre dönüşüm oranı (Y), ölüm katsayısı (k_d), maksimum özgül büyüme hızı (μ_m) ve doymuş sabiti (K_s) sırasıyla 0.487-0.583 mg/mg, 0.151-0.0261 gün⁻¹, 1.28-6.46 gün⁻¹ ve 289-2933 mg KOİ/L arasında yer almaktadır. Ayrıca arıtım çalışmaları sonucunda da % 80 ile % 98 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir (Al-Malack, 2006).

Membran biyoreaktörlerle ilgili yapılmış olan diğer çalışmalardan bazıları Tablo 2'de özetlenmektedir.

Sonuçlar

Membran biyoreaktörler arıtım teknolojileri arasında önemli bir potansiyele sahip olan sistemlerdir. Bu teknoloji, özellikle evsel atıksuların ve endüstriyel atıksuların arıtımında konvansiyonel aktif çamur proseslerine kıyasla sahip olduğu büyük avantajlarla ön plana çıkmaktadır. MBR sistemleri organik maddeleri, patojen mikroorganizmaları ve besi maddelerini atıksulardan çok yüksek verimlerle uzaklaştırabilmektedir. Günümüzde bu teknolojiyi kullanan arıtım sistemlerinin sayısı gün geçtikçe artış göstermektedir. Küçük yerleşim yerlerinin ve fabrikaların atıksularının arıtılmasında avantajlı olan bu sistemlerin uygulanması karşısındaki en büyük engellerden biri membranın maliyeti ve ortaya çıkan işletimsel kirlenme problemleridir. Yürütülen bilimsel çalışmalar ışığında zamanla membran biyoreaktörlerdeki kirlenme problemlerinin en aza indirilmesi mümkün olacaktır. Özellikle membran biyoreaktörlerde kullanılan çeşitli koagülan ve aktif karbon gibi maddelerle bu problem bir nebze olsun çözülmeye çalışılmaktadır. Bir diğer sorun ise membranın maliyeti ve işletme maliyetleridir. Ancak bu teknoloji uygulanmaya başladığından bu yana membran fiyatlarının düştüğü de bir gerçektir. İşletme maliyetleri ise konvansiyonel sistemlerden daha yüksek olabilir ancak özellikle katı deşarj standartlarının var olduğu bir süreçte bu bir dezavantaj olmaktan çıkacaktır.

Tablo 2. Membran biyoreaktörlerle ilgili bazı çalışmalar

Tablo 2. Membran biyoreaktörlerle ilgili bazı çalışmalar

| Çalışmanın Konusu | Kirleticiler ve giderim verimleri (%) | Referans |
|---|--|----------------------------|
| Biyolojik besi maddesi giderimi | KOİ: 93 N: 67.4 P: 94.1 | Yuan vd., 2008 |
| Kirlenmiş ham atıksu arıtımı | NH ₃ : 89.4 TOK: 28.6 ÇOK: 21.5 | Tian vd., 2009 |
| Domuz ahır atıksularının arıtımı | KOİ: 96.0 BOİ: 93.2 NH ₃ -N: 97.0 | Kornboonraksa ve Lee, 2009 |
| Banyo atıksularının arıtımı | LAS: >99 NH ₄ ⁺ -N: >99 TN: >90 | Xia vd., 2008 |
| Evsel atıksuların arıtılması | KOİ: 95 TN: >82 | Rosenberger vd., 2002 |
| Oksidasyon hendeklerinde performans değerlendirilmesi | NH ₃ : 100 KOİ: 91.6 BOİ: 97 | Tiranuntakul vd., 2005 |
| Gıda işleme atıksularının arıtımı | KOİ: 94 NH ₄ ⁺ -N: 91 TN: 74 | Wang vd., 2005 |
| Mikroaerobik MBR ile evsel atıksu arıtımı | KOİ: >93 TN: 87 | Chu vd., 2006 |
| Tuvalet atıksularının arıtımı ve yeniden kullanımı | KOİ: 90 BOİ: 99 NH ₄ -N: 95 R: 80 B: 99.7 | Fan vd., 2006 |
| MBR üzerine çamur yaşının etkisi ve metallerin giderimi | Ag, Cd, Sn: >99 Cu: 89 Hg: >90 As: 37 | Innocenti vd., 2002 |

LAS: Lineer alkil benzen sülfonat, TN: Toplam azot, ÇOK: Çözünmüş organik karbon, TOK: Toplam organik karbon, B: Bulanıklık, R: Renk

Kaynaklar

- Al-Malack, M., (2006). Determination of biokinetic coefficients of an immersed membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, **271**, 47-58.
- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M. ve Mendez, R., (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, **179**, 161-169.
- Chu, L., Zhang, X., Yang, F. ve Li, X., (2006). Treatment of domestic wastewater by using a microaerobic membrane bioreactor, *Desalination*, **189**, 181-192.
- Cornel, P. ve Krause, S., (2008). *Membrane bioreactors for wastewater treatment* in Li, N.N., eds, *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley&Sons, Inc, 217-238, USA.
- Çınar, Ö., Hasar, H. ve Kinacı, C., (2006). Modeling of submerged membrane bioreactor treating cheese whey wastewater by artificial neural network, *Journal of Biotechnology*, **123**, 204-209.
- DeCarolis Jr., J.F. ve Adham, S., (2007). Performance investigation of membrane bioreactor systems during municipal wastewater reclamation, *Water Environment Research*, **79**, 2536-2550.
- Fan, F., Zhou, H. ve Husain, H., (2007). Use of chemical coagulants to control fouling potential for wastewater membrane bioreactor processes, *Water Environment Research*, **79**, 952-957.
- Fan, Y., Li, G., Wu, L., Yang, W., Dong, C., Xu, H. ve Fan, W., (2006). Treatment and reuse of toilet wastewater by an airlift external circulation membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, **41**, 1364-1370.
- Galil, N.I. ve Levinsky, Y., (2007). Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: Case studies, *Desalination*, **202**, 411-417.
- Guo, W., Vigneswaran, S., Ngo, H-H., Xing, W. ve Goteti, P., (2008). Comparison of the performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) and submerged membrane adsorption bioreactor (SMABR), *Bioresource Technology*, **99**, 1012-1017.
- Hasar, H., Kinacı, C. ve Ünlü, A., (2004). Production of non-biodegradable compounds based on biomass activity in a submerged ultrafiltration hollow fibre membrane bioreactor treating raw whey, *Process Biochemistry*, **39**, 1631-1638.
- He, S-b., Xue, G. ve Wang, B-z., (2006). Activated sludge ozonation to reduce sludge production in membrane bioreactor (MBR), *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 406-411.
- Innocenti, L., Bolzonella, D., Pavan, P. ve Cecchi, F., (2002). Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor: influence on nutrient and metals removal, *Desalination*, **146**, 467-474.
- Judd, S., (2008). The status of membrane bioreactor technology, *Trends in Biotechnology*, **26**, 109-116.
- Kim, H.S., Choung, Y-K., Ahn, S. ve Oh, H.S., (2008). Enhancing nitrogen removal of piggery wastewater by membrane bioreactor combined with nitrification reactor, *Desalination*, **223**, 194-204.
- Kornboonraksa, T. ve Lee, S.H., (2009). Factors affecting the performance of membrane bioreactor for piggery wastewater treatment, *Bioresource Technology*, **100**, 2926-2932.
- Lesage, N., Sperandio, M. ve Cabassud, C., (2008). Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 303-307.
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Schrotter, J-C. ve Recherche, A., (2004). Membrane-aided biological wastewater treatment –An overview of applied systems, *Membrane Technology*, **8**, 5-10.
- Manser, R., Gujer, W. ve Siegrist, H., (2005). Consequences of mass transfer effects on the kinetics of nitrifiers, *Water Research*, **39**, 4633-4642.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Li, Y., Xiao, J. ve Zhang, X., (2006a). Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, **272**, 161-168.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y. ve Zhang, X., (2006b). Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors, *Separation and Purification Technology*, **51**, 1, 95-103.
- Radjenovic, J., Matosic, M., Mijatovic, I., Petrovic, M. ve Barcelo, D., (2008). *Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology* in Barcelo, D., Petrovic, M., eds *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Removal Technologies (The Handbook of Environmental Chemistry)*, Springer, 37-101, Germany.
- Rosenberger, S., Krüger, U., Witzig, R., Manz, W., Szwedzyk, U. ve Kraume, M., (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater, *Water Research*, **36**, 413-420.
- Song, K-G., Kim, Y. ve Ahn, K-H., (2008). Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, **221**, 467-474.

- Tian, J-Y., Liang, H., Nan, J., Yang, Y-L., You, S-J. ve Li, G-B., (2009). Submerged membrane bioreactor (sMBR) for the treatment of contaminated raw water, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 296-305.
- Tiranuntakul, M., Jegatheesan, V., Schneider, P.A. ve Fracchia, H.L., (2005). Performance of an oxidation ditch retrofitted with a membrane bioreactor during the start-up, *Desalination*, **183**, 417-424.
- Tsai, H.H., Ravindran, V. ve Pirbazari, M., (2005). Model for predicting the performance of membrane bioadsorber reactor process in water treatment applications, *Chemical Engineering Science*, **60**, 5620-5636.
- Ünlü, A., Hasar, H., Kınacı, C., Çakmakçı, M. ve Koçer, N.N., (2005). Real role of an ultrafiltration hollow-fiber membrane module in a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, **181**, 185-191.
- Wang, Y., Huang, X. ve Yuan, Q., (2005). Nitrogen and carbon removals from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, **40**, 1733-1739.
- Xia, S., Guo, J. ve Wang, R., (2008). Performance of a pilot-scale submerged membrane bioreactor (MBR) in treating bathing wastewater, *Biore-source Technology*, **99**, 6834-6843.
- Yang, W., Cicek, N. ve Ilg, J., (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America, *Journal of Membrane Science*, **270**, 201-211.
- Yildiz, E., Keskinler, B., Pekdemir, T., Akay, G. ve Nuhoglu, A., (2005). High strength wastewater treatment in a jet loop membrane bioreactor: kinetics and performance evaluation, *Chemical Engineering Science*, **60**, 1103-1116.
- Yoon, S.H., Kim, H-S. ve Yeom, I-T., (2004). Optimization model of submerged hollow fiber membrane modules, *Journal of Membrane Science*, **234**, 147-156.
- Yuan, L-M., Zhang, C-Y., Zhang, Y-Q., Ding, Y. ve Xi, D-L., (2008). Biological nutrient removal using an alternating of anoxic and anaerobic membrane bioreactor (AAAM) process, *Desalination*, **221**, 566-575.
- Zhou, Y., Xu, Z-L., Li, X-R. ve Bao, W-X., (2008). Study on membrane fouling behavior during synthetic refractory wastewater treatment using SMBR with hollow fiber module, *Environmental Engineering Science*, **25**, 5, 703-711.

Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı

Ayla UYSAL^{1*}, Y. Dilşad YILMAZEL², Göksel N. DEMİRER²

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

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

Özet

Bu çalışmada, kentsel nitelikli anaerobik çürütülmüş çamurdan strüvit formunda nütrient geri kazanımı potansiyeli araştırılmıştır. Çürütülmüş çamurun katı fazından fosforun geri kazanımı için, katı faza fosfor çözündürme prosesinin uygulanması gerekmektedir. Çalışmada, çürütülmüş çamur katı fazına asidik koşullarda fosfor çözündürme prosesi uygulanması ile mevcut fosfor ortofosfata dönüştürülmüştür. Asidik koşullarda çözündürme prosesi ile oldukça yüksek nütrient içeriğine sahip (1085±4.95 mg/L NH₃-N ve 840±21.21 mg/L PO₄-P) fosforca zengin sıvı fazı elde edilmiştir. Asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84'ü çözündürülmüştür. Fosfor çözündürme prosesinin strüvit çöktürmesi için başlangıç adımı olarak kullanılabilceği görülmüştür. Strüvit çöktürmesi testlerinde, Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. pH 8.5'da, Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda PO₄-P ve NH₃-N giderim verimleri %99.84 ve 40.19 olarak elde edilmiştir. Bu durumda, strüvit çöktürmesi ile PO₄-P'nin büyük bir kısmının NH₄-N'nin ise belirli bir kısmının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması sonucu fosforun yanı sıra serbest kalan metal iyonları, strüvit çöktürmesi sonucunda metal fosfatlar olarak çöktürülmüştür. Çalışmada, asidik çözündürme sonrası sıvı fazda mevcut bulunan Ca, Al, Fe ve Zn metallerinin yüksek konsantrasyonlarından dolayı, giderilen PO₄-P'nin tamamı magnezyum amonyum fosfat olarak strüvit formunda giderilmemiştir. Bu durum strüvit katı fazında yapılan XRD analizi ile desteklenmiştir. XRD analizi sonucu, strüvite ek olarak diğer metal bileşiklerinin de mevcut olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fosfor çözündürülmesi, çürütülmüş çamur, nütrient geri kazanımı, strüvit çöktürmesi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayla UYSAL. auysal@mmf.sdu.edu.tr; Tel: (246) 211 12 80.

Makale metni 13.06.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 17.03.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Uysal, A., Yılmazel, Y.D., Demirer, G.N., (2011) 'Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 25-32" şeklinde atıf yapılabilir.

Nutrient recovery from anaerobically digested sewage sludge by struvite precipitation

Extended abstract

The recovery of nutrients from the anaerobically digested waste stream is a potential source of revenue. There is an increasing awareness of limited natural resources and importance is given to the sustainable treatment activities; that is why control over the sources of N and P shifted from removal to recovery. This can be explained by the dependency of modern agriculture on P derived from phosphate rock. Phosphorus is an essential nutrient for all forms of life. Phosphorus consumption in the world in year 2006 was around 142 million tons of phosphate rock concentrate, which is annihilating economically extractable phosphate rocks. Therefore, the reliance on phosphate rocks should be stopped and sustainable ways to use phosphorus should be researched. A sustainable way to use phosphorus can be recovery of phosphorus from digested sewage sludge since almost all the removed phosphorus accumulates in treatment sludge in a conventional wastewater treatment plant whether phosphorus in wastewater is removed by biological phosphorus removal or by chemical phosphorus removal. Since mineral fertilizers account for approximately 80% of phosphates used worldwide, it would be beneficiary to recover phosphorus from digested sludge as a fertilizer. On the other hand, as a basic building block of plant protein; nitrogen is an essential element for agriculture and there is a growing demand for the nitrogenous fertilizer in the world. One of the most popular nutrient recovery applications in this sense is converting nutrients from digested sludge into magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite). Struvite is a slow releasing fertilizer.

Nutrient recovery from anaerobically digested sewage sludge is a viable option because digested sewage sludge is rich in nutrients. Moreover, most of the studies in literature focused on the removal/recovery of the readily available nutrients in the anaerobic digester effluents and little attempt were given on the extraction of the nutrients present in the solid phase of the anaerobic digester effluents. Therefore, this study focused on the removal and recovery of nutrients as struvite from solid phase effluents of a full-scale sewage sludge anaerobic digester. Nutrient recovery from the solid phase was achieved by the adoption of a novel phosphorus dissolution pro-

cess. The recovery of nitrogen and phosphorus can only be done by using the dissolved fraction, but most of the nutrients are located in solid form. For this purpose, the solid phase was subjected to phosphorus dissolution process, thereby obtaining phosphorus-enriched liquid phase. The use of acidic phosphorus dissolution process was applicable to the solid phase of the full-scale sewage sludge anaerobic digester and can be used as a preliminary step of struvite precipitation experiments to obtain a nutrient rich solution.

The dissolution of phosphorus from digested sludge consists of the following steps: Dissolution of the sludge using acids and separation of the phosphorus-enriched liquid phase from the remaining solid phase. The use of acidic phosphorus dissolution process led to the transformation of available phosphates into the orthophosphate. In this study the phosphorus-enriched liquid phase with considerably high concentrations of nutrients (1085 ± 4.95 mg/L of $\text{NH}_3\text{-N}$ and 840 ± 21.21 mg/L of $\text{PO}_4\text{-P}$) was obtained. More than 80% phosphorus dissolution can be achieved at pH 2.0. In addition to the increase of orthophosphate concentration, acidic dissolution resulted in the release of the metals which were normally integrated in organic complex molecules into the liquid phase. Metals can be incorporated into the crystal lattice or sorbed to the surface of struvite. The phosphorus-enriched liquid phase was analyzed for the metals and heavy metals. In the struvite precipitation experiments conducted with the phosphorus-enriched liquid phase, the effects of molar concentration ratio of Mg:N:P and molar concentration ratio of Mg:P were investigated, separately. In the experiments conducted with the phosphorus-enriched liquid phase of digested sewage sludge by the addition of external phosphorus and magnesium, high recovery efficiencies (>99.7%) of $\text{PO}_4\text{-P}$ and partial recovery of (up to 40%) $\text{NH}_3\text{-N}$ was observed. Whereas in the experiments conducted by the addition of only magnesium, almost complete recovery (99.9%) of $\text{PO}_4\text{-P}$ and partial recovery of (only 5%) $\text{NH}_3\text{-N}$ was attained. The obtained results of the experiments indicated that struvite precipitation process can be used to recover $\text{PO}_4\text{-P}$ only or both $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$. The results from XRD analysis for the struvite precipitate collected from the reactor containing phosphorus-enriched solution indicated a struvite formation.

Keywords: Phosphorus dissolution, digested sewage sludge, nutrient recovery, struvite precipitation.

Giriş

Arıtma çamurlarında bulunan azot ve fosforun ekonomik değerlerinden dolayı, bu maddelerin geri kazanılması gittikçe önem kazanmaktadır. Endüstriyel kullanım amaçlı ekonomik değeri olan nütrientlerin geri kazanımı için en yaygın uygulanan yöntem kimyasal çöktürmedir. Nütrientlerin, magnezyum amonyum fosfat (strüvit) katı fazı olarak çöktürülerek giderim ve geri kazanımı olasıdır.

Arıtma çamurlarının stabilizasyonu genellikle anaerobik çürütülme ile gerçekleştirilmektedir. Çamurun anaerobik olarak çürütülmesi sonucu oluşan yüksek Mg^{2+} , NH_4^+ ve PO_4^{3-} konsantrasyonları, strüvit oluşumu için önemli bir potansiyele sahiptir (Speece, 1996). Anaerobik çürütme ve çürütme sonrası proseslerinin ekipman yüzeyleri ve boru iç yüzeylerinde strüvit birikimi, boru ve reaktörlerin kullanılabilir hacimlerini azalttığından dolayı atıksu arıtma tesislerinde sorunlara yol açabilmektedir (Mohajit vd., 1989; Ohlinger vd., 1998; Doyle vd., 2000). Diğer yandan, araştırmalar kompozisyonu ve düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolayı strüvit mineralinin yüksek kalitede bir gübre olduğunu kanıtlamıştır (Goto, 2001). Oluşan çökeltinin ticari değeri yüksek olan gübre olarak değerlendirilmesi hem proses maliyetini düşürmekte, hem de doğal kaynakların korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

Strüvit çöktürmesi, anaerobik çürütülmüş çamurdan nütrientlerin giderimi ve geri kazanımı için uygun bir yaklaşımdır. Bununla beraber, literatürde strüvit çöktürmesi ile nütrient gideriminin araştırıldığı çalışmaların çoğu anaerobik çamur çürütücü çıkış suyunda yapılmıştır (Uysal vd., 2010; Pastor vd., 2008; Britton vd., 2005; Jaffer vd., 2002; Münch ve Barr, 2001). Anaerobik çürütülmüş çamurun katı fazında mevcut nütrientlerin strüvit çöktürmesi ile giderimi ve geri kazanımı ile ilgili ise literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Weidener vd., 2005; Güney vd., 2008). Bu sebeple, bu çalışmada anaerobik çürütülmüş çamurun katı fazında strüvit çöktürmesi ile nütrient giderimi ve geri kazanımı araştırılmıştır.

Anaerobik çürütülmüş çamurdan nütrientlerin geri kazanımı için uygulanan prosedür aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır:

- Toplam fosforun, asidik ortamda çözündürülmesi ile fosfor yönünden zengin suyun elde edilmesi
- Fosforca zengin sıvı fazın kaba filtreden süzülme ile ayrılması
- Fosforca zengin sıvı fazdaki nütrientlerin strüvit formunda çöktürülmesi ve oluşan çökeltinin ayrılması

Materyal ve yöntem

Fosfor çözündürme prosesi

Çürütülmüş çamurdaki fosforun çözündürülmesi %37'lik HCl asit kullanılarak, pH'ın 2'ye getirilmesi ile yapılmıştır. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması esnasında numune Heidolp marka MR Hei-Mix L model manyetik karıştırıcısında 250 rpm hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. pH ayarı yapıldıktan sonra, numune 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Asidik çözündürme işlemi sonrasında, fosforca zengin sıvı fazın ayrılması için santrifüj işlemi ya da kaba filtreden süzme işlemi uygulanmaktadır (Weidener vd., 2005; Güney vd., 2008). Çalışmada 2 saat sonunda numune kaba filtreden süzümüştür. Ayrılan fosforca zengin sıvı fazın karakterizasyonu belirlenmiştir.

Strüvit çöktürmesi

Fosforca zengin sıvı fazda strüvit çöktürmesi deneyleri 150 mL örnek hacminde, manyetik karıştırıcıda 250 rpm hızda sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmiştir. Behere alınan örnek, homojenize olması için yaklaşık 15 dakika karıştırılmış ve başlangıç pH değeri, Hanna Instruments marka HI 8314 membran model pH metre ile ölçümüştür. Magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfor kaynağı olarak %85'lik H_3PO_4 kullanılmıştır. Strüvit oluşumu için eklenmesi gereken magnezyum ve fosfor (%21.25'lik H_3PO_4) kaynakları, hesaplanan miktarlarında eklenmiş ve örneğin pH değeri sürekli olarak izlenmiştir. pH değeri sabitlendikten ve eklenen kimyasalların çözünmesinden sonra, örneğin pH değeri %20'lik ve %5'lik NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen seviyeye getirilmiş ve pH'ın ayarlanan seviyede kalması sağlanmıştır

(Uludag-Demirer, 2008). Strüvit oluş um deneyi sonrasında pH seviyesinin yaklaşık 30 dakika boyunca de ğ işmedi ğ i gözlemlenirken sonra, karış tırma iş lemi sonlandırılmış ve reaksiyon sonucu oluş an katı maddelerin çökelti oluş turmaları için 1 saat beklenilmiştir. Daha sonra beher içeri ğ i kaba filtreden süzölmüştür. Kaba filtre üzerinde kalan katı madde, 35 °C sıcaklıkta bir gün boyunca bekletilmiş ve daha sonrasında tartılarak, analiz için saklanmıştır. Toplanan süzöntüde gerekli ölçümler (NH₃-N, ve PO₄-P) hemen yapılmıştır. PO₄-P ve metal/a ğ ır metal analizleri öncesi 0.45 µm membran filtreden süzme iş lemi gerçekleştirilmiştir.

Metot

Toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM) ve amonyak azotu (NH₃-N) (standart kodu:4500-NH₃ C) analizleri Standart Metotlar kullanılarak yapılmıştır (APHA, 2005). PO₄-P analizi kolorimetrik olarak, Aqualytic marka PC Multi Director model mikrofotometre cihazı ile yapılmıştır. PO₄-P analizi 0.45 µm membran filtreden süzölen örneklerde gerçekleştirilmiştir. Potasyum (K) ve sodyum (Na) analizleri Standart Metot izlenerek Jenway marka PFP7 model Alev Fotometresi cihazı ile yapılmıştır. Alüminyum (Al), arsenik (As), civa (Hg), kalsiyum (Ca), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), nikel (Ni), kurş un (Pb), çinko (Zn) analizleri Standart Metotlar izlenerek Perkin Elmer marka AAnalyst 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Strüvit çöktürmesi deneyleri sonucu oluş an katı faz kurutulduktan sonra, bileş im SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araş tırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda, Philips marka X Pert Pro MPD model X-Iş ını Difraktometresi cihazında yapılan X-ış ını difraksiyon (XRD) analizi ile belirlenmiştir. Datalar 0.05° basamak aralığında 5-75° iki theta aralığı üzerinden toplanmıştır.

Deneysel çalış ma sonuç ları

Anaerobik çürütölmüş ç amurun karakterizasyonu

Anaerobik çürütölmüş ç amur, Ankara Büyükşehir Belediyesi Merkezi Atıks u Arıtma Tesisi'nin

anaerobik ç amur çürütücü çıkış ından temin edilmiştir. Strüvit çöktürmesi deneyleri öncesinde anaerobik ç amur çürütücü çıkış ı, sıvı-katı faz ayırımını gerçekleştirebilmek için 4000 rpm'de 15 dakika süresince Hettich marka Rotofix 32 A model santrifüj cihazı ile santrifüj iş lemine tabi tutulmuştur. Santrifüj iş lemi ile ayrılan katı fazın karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir. Katı-sıvı ayırma prosesi sonrasında elde edilen katı fazın, toplam katı madde içeri ğ i %5'tir (Tablo 1).

Tablo 1. Katı fazın karakteristi ğ i

| Parametre | Katı faz |
|-------------|-------------|
| TKM (%) | 5 |
| TUKM (%) | 2.4 |
| TP (mg P/L) | 1002.1±46.2 |
| pH | 7.4 |

Tablo 1'den görölece ğ i üzere katı faz, fosfor yönünden oldukça zengin bir içeri ğ e sahiptir. Bununla beraber, fosforun geri kazanımı sadece çözönmüş fraksiyonları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla, katı faza fosfor çözdürme prosesi uygulanması gerekli olmaktadır. Muller ve diğ erleri (2004), ç amur hücrelerinin düşük veya ortam sıcaklığ ında asidik veya alkali arıtma ile çözdürölebilece ğ ini belirtmiş lerdir. Weideler ve diğ erleri (2005)'nin yaptıkları çalış mada, asidik ve alkali çözdürme farklı arıtma ç amuru için karşılaştırılmış ve asidik çözdürmenin verimliliğ inin alkali çözdürmeden daha yüksek oldu ğ u belirtilmiştir. Bu nedenle, bu çalış mada fosforun çözdürölmesi için asidik koşullarda çözdürme prosesi uygulanmıştır. Uygulanan asidik fosfor çözdürme prosesi, mevcut fosforun ortofosfata dönüş ömüne neden olmaktadır. Bu durum, hücre duvarlarının parçalanmasına ve mikrobiyal hücrelerin mineralizasyonuna dayandırılabilir. Benzer sonuç lar çeş itli çalış malarda da belirtilmiştir (Neyens vd., 2003; Weideler vd., 2005). Uygulanan fosfor çözdürme prosesi sonrası, süzölme ile ayrılan fosforca zengin sıvı fazında ortofosfat konsantrasyonu 840.00±21.21 mg P/L olarak elde edilmiştir (Tablo 2). Bu durumda asidik çözdürme prosesinin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84'ü çözdür-

dürülmüştür. Güney ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2008), pH 1.8-1.9 aralığında iken %90'dan fazla fosfor çözündürülerek sıvı faza geçişinin gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Asidik koşullarda çözündürme uygulaması ortofosfat konsantrasyonu artışına ilave olarak, normalde organik kompleks moleküllerine birleşik olan metallerin serbest kalmasına sebep olmaktadır (Neyens vd., 2003). Metaller strüvitin yüzeyine tutunabildiğinden (Ronteltalp vd., 2007), strüvit testlerinin uygulanacağı suların metal ve ağır metallerin konsantrasyonunu bilinmesi önemlidir. Bu sebeple, fosforca zengin sıvı fazın metal ve ağır metal içeriği analiz edilmiştir. Tablo 2'de fosforca zengin sıvı fazında mevcut metallerin konsantrasyonu görülmektedir.

Tablo 2. Fosforca zengin sıvı fazın karakterizasyon sonuçları (pH=2)

| Parametre | Konsantrasyon (mg/L) |
|--------------------|----------------------|
| PO ₄ -P | 840±21.2 |
| NH ₃ -N | 1085±5 |
| Ca | 2705.2±336 |
| K | 137.13±2.1 |
| Na | 280.24±0.6 |
| Mg | 247.7±8.3 |
| Al | 73.8±0.32 |
| Fe | 491.4±17 |
| Mn | 16.96±0.08 |
| As | 0.002±0.0003 |
| Hg | < 0.003 |
| Cd | 0.15±0.005 |
| Co | < 0.03 |
| Cr | 23.88±0.6 |
| Cu | < 0.01 |
| Ni | 1.7±0.1 |
| Pb | 1.44±0.01 |
| Zn | 109.5±2 |

Fosforca zengin sıvı fazda strüvit çöktürmesi

Fosforca zengin sıvı fazda mevcut Mg, NH₃-N ve PO₄-P mol oranları Tablo 3'te verilmiştir. Çözündürme sonrası strüvit oluşumunda gerekli iyonların molar oranı 1:7.6:2.7 (Mg:N:P) olarak elde edilmiştir.

Strüvit çöktürmesi üzerine Mg:N:P molar oranı ve Mg:P molar oranının etkisi incelenmiştir. Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının kalan PO₄-P ve NH₃-N konsantrasyonları ile, giriş değerleri-

ne göre PO₄-P ve NH₃-N giderim verimleri üzerine olan etkisi Tablo 4'de verilmiştir. Mg:N:P molar oranında, Mg molar oranı 1'den 2'ye artırıldığında, NH₃-N giderim verimi %11.9'dan, %26.7'ye yükselmiştir. Magnezyum molar oranı artışının kalan PO₄-P konsantrasyonu üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı Tablo 4'te görülmektedir. Mg:N:P molar oranı 2:1:1 durumunda pH'ın etkisi incelendiğinde, pH 9.0'da kalan PO₄-P konsantrasyonu 1.05 mg/L, NH₃-N giderim verimi %15.8 olmuştur. Artan P kaynağının etkisi Mg:N:P molar oranı 2:1:1.3 olduğu durumda incelendiğinde, NH₃-N giderim verimi %40.2 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçtan, amonyak giderimi üzerine artan magnezyum konsantrasyonuna göre ortofosfat konsantrasyonu artışının daha etkili olduğu görülmektedir. Bazı şartlar altında, NH₃-N giderim verimini magnezyuma göre eklenen ortofosfat konsantrasyonunun daha fazla etkilediği Ryu ve diğerlerinin (2008) yaptıkları çalışmada da vurgulanmıştır. Mg:P molar oranında, magnezyum molar oranı 1'den 1.5'a artırıldığında NH₄-N giderim veriminde belirgin bir değişiklik görülmemiş ve sadece %5.5 olarak düşük bir giderim verimi elde edilmiştir. Uygulanan bütün farklı molar oranlarında %99'un üzerinde PO₄-P giderim verimi elde edilmiştir (Tablo 4). Asidik koşullarda çözündürme uygulaması ortofosfat konsantrasyonu artışına ilave olarak, normalde organik kompleks moleküllerine birleşik olan metallerin serbest kalmasına sebep olmaktadır (Neyens vd., 2003). Serbest kalan metal iyonları, strüvit çöktürmesi için pH ayarı yapılırken pH 4'ün üzerinde metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir (Jaffer vd., 2002; Weideler vd., 2005). Bu sebeple, çalışmamızda asitlendirme sonrası suda mevcut bulunan Ca, Al, Fe ve Zn metallerinin yüksek konsantrasyonlarından dolayı (Tablo 2), giderilen PO₄-P'in tamamının magnezyum amonyum fosfat formunda çöktürülemediği düşünülmektedir.

Tablo 3. Fosforca zengin sıvı fazında Mg:N:P molar oranları

| Parametre | mmol (mM) |
|--------------------|-----------|
| NH ₃ -N | 77.46 |
| PO ₄ -P | 27.12 |
| Mg | 10.19 |
| Mg:N:P | 1:7.6:2.7 |

Tablo 4. Farklı Mg:N:P ve Mg:P molar oranlarının kalan PO₄-P ve NH₃-N konsantrasyonu ile PO₄-P ve NH₃-N giderim verimleri üzerine etkisi

| pH | Molar oranı | Kalan PO ₄ -P konsantrasyonu (mg/L) | PO ₄ -P giderim verimi (%) | Kalan NH ₃ -N konsantrasyonu (mg/L) | NH ₃ -N giderim verimi (%) |
|-----|----------------|--|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 8.5 | Mg:N:P 1:1:1 | 2.25±0.21 | 99.7 | 959 | 11.9 |
| 8.5 | Mg:N:P 1.5:1.1 | 1.13±0.028 | 99.9 | 961 | 20.9 |
| 8.5 | Mg:N:P 2:1:1 | 1.163±0.053 | 99.9 | 798 | 26.7 |
| 9.0 | Mg:N:P 2:1:1 | 1.05±0.042 | 99.9 | 917 | 15.8 |
| 8.5 | Mg:N:P 2:1:1.3 | 1.32±0.042 | 99.8 | 651 | 40.2 |
| 8.5 | Mg:P 1:1 | 0.151±0.002 | 99.9 | 1036 | 4.8 |
| 8.5 | Mg:P 1.5:1 | 0.257±0.018 | 99.9 | 1029 | 5.5 |

pH 8.5’da Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda strüvit çöktürmesi sonrası çıkış suyunda ölçülen metal/ağır metal konsantrasyon değerleri Tablo 5’te verilmiştir. Mg:N:P molar oranının ayarlanmasından sonra eklenen miktarına göre, magnezyum giderim verimi %75.1 olarak elde edilmiştir. Uygulanan bu molar oranında Al, As, Cd, Cr, Pb ve Zn konsantrasyonları ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Tablo 5). Asidik çözündürme sonucu toplam fosforun yanı sıra serbest kalan metal ve ağır metal iyonları, strüvit oluşumu için pH’ın ayarlanması ile mevcut fosfor ile reaksiyona girerek, pH 4.0’ün üstünde metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir (Jaffer vd., 2002; Weidener vd., 2005). Bu sebeple strüvit oluşumu öncesindeki suda mevcut ana metal konsantrasyon değerlerinin (Tablo 2), strüvit oluşumu sonrasında azaldığı görülmektedir (Tablo 5). Bu durum, magnezyum amonyum fosfat formundaki mevcut fosfor konsantrasyonunun azalmasına sebep olmaktadır (Güney vd., 2008).

Yukarıda da açıklandığı üzere, asitlendirme ile serbest kalan metallere dolaylı (Tablo 2) mevcut bulunan ortofosfatın metal fosfatlar olarak çöktürülmesi olasıdır. Bu durumu yapılan XRD analizi doğrulamaktadır. pH 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda kuru strüvit katı fazında yapılan XRD analizi sonucunda (Şekil 1), strüvit oluşumu yanında demir bileşiklerinin de olduğu görülmüştür.

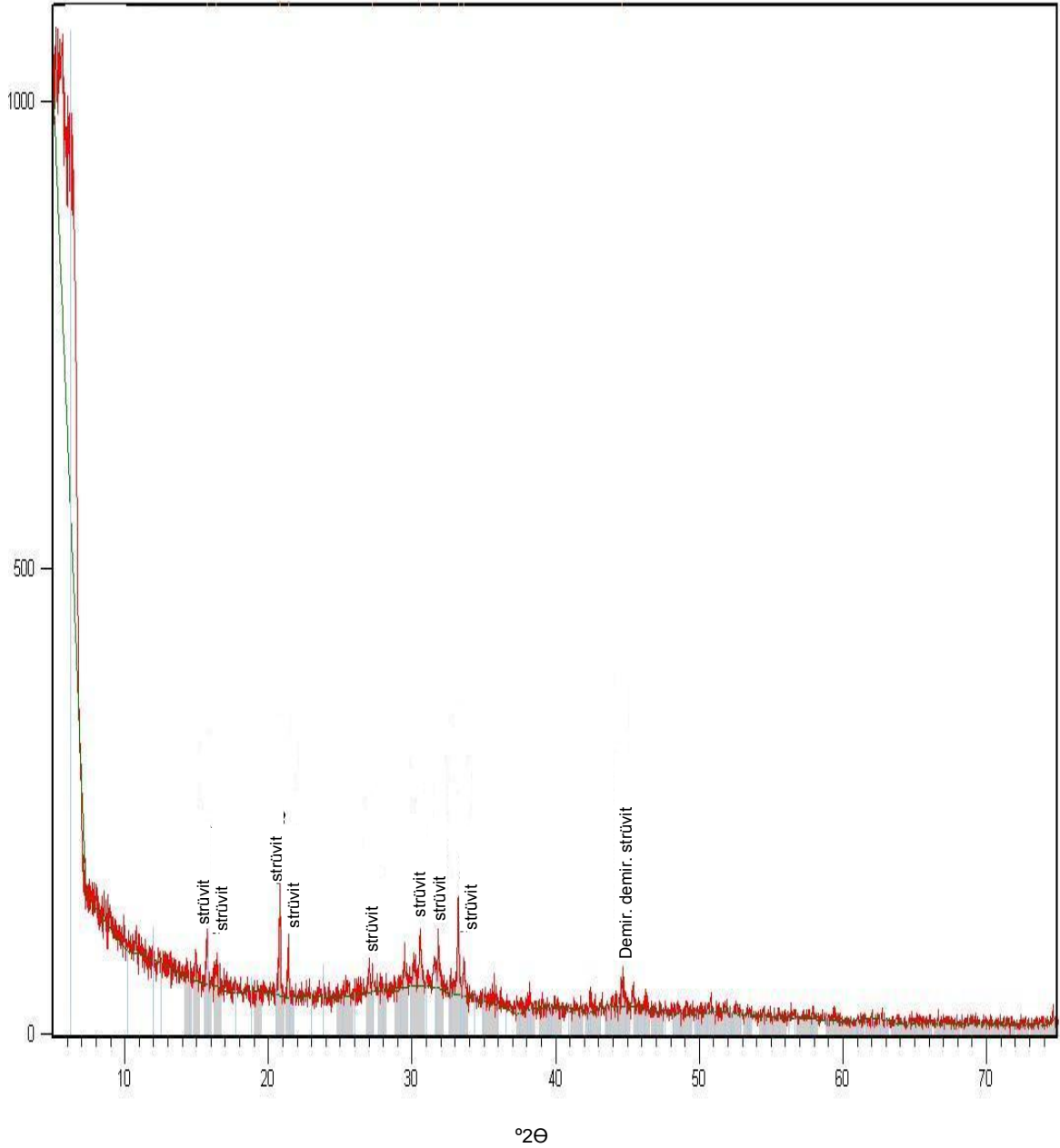
Tablo 5. Strüvit çökelmesi sonrası sudaki metal/ağır metal konsantrasyon değerleri (Mg:N:P molar oranı 2:1:1, pH=8.5)

| Parametre | Konsantrasyon (mg/L) |
|-----------|----------------------|
| Ca | 1396.60±215.2 |
| K | 115.70±8.8 |
| Na | 8272.20±913.3 |
| Mg | 937±26.2 |
| Al | < 0.1 |
| Fe | 1.77±0.03 |
| Mn | 0.572±0.004 |
| As | < 0.001 |
| Cd | < 0.002 |
| Cr | < 0.02 |
| Ni | 0.511±0.02 |
| Pb | < 0.05 |
| Zn | < 0.005 |

Sonuçlar

Çalışmada anaerobik çürütülmüş çamurdan strüvit formunda nütrient geri kazanımı potansiyeli araştırılmıştır. Çürütülmüş çamurun katı fazından nütrient geri kazanımı için, asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile katı fazdaki toplam fosforun yaklaşık %84’ü çözümlenmiştir. pH’ın 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1 olduğu durumda, NH₃-N giderim verimi %26.7, Mg giderim verimi %75.13 ve kalan PO₄-P konsantrasyonu 1.163±0.053 mg/L olarak elde edilmiştir. pH’ın 8.5 ve Mg:N:P molar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda, NH₃-N giderim

Şiddet



Şekil 1. Kuru strüvit katı fazında XRD analizi (Mg:N:P molar oranı 2:1:1.3, pH 8.5)

verimi %40.2 ve kalan PO₄-P konsantrasyonu 1.32±0.042 mg/L olarak elde edilmiştir. Amonyak giderimi üzerine artan magnezyum konsantrasyonuna göre ortofosfat konsantrasyonu artışının daha etkili olduğu görülmüştür.

Asidik çözündürme prosesinin uygulanması ile toplam fosfor yanında metaller de çözünmüştür. Asitlendirme sonucu çözünen metallerden dolayı, mevcut bulunan ortofosfat metal fosfatlar olarak çöktürülmektedir. pH 8.5 ve Mg:N:P mo-

lar oranının 2:1:1.3 olduğu durumda kuru strüvit katı fazında yapılan XRD analizi sonucu, strüvit oluşumu yanında demir bileşiklerinin de mevcut olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma 107Y231 numaralı proje ile TÜBİTAK ile Alman Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF) arasındaki işbirliği çerçevesinde "Intensified Cooperation-IntenC" programı kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- APHA, AWWA, WEF, (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., Washington, DC.
- Britton, A., Koch, F.A., Mavinic, D.S., Adnan, A., Oldham, W.K. ve Udala, B., (2005). Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant, *Journal of Environmental Engineering Science*, **4**, 265-277.
- Doyle, J.D., Philp, R., Churchley, J. ve Parsons, S.A., (2000). Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors, *Process Safety Environmental Protection*, **78**, 480-488.
- Goto, I., (2001). *Fertiliser value of recovered struvite*, Scope Newsletter, No. 42, Centre Européen d'Etudes sur les Polyphosphates (CEEP), Brüssel.
- Güney, K., Weideler, A. ve Krampe, J., (2008). Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation, *Water Research*, **42**, 4692-4698.
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. ve Parsons, S.A., (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Research*, **36**, 1834-1842.
- Mohajit, X., Bhattarai, K.K., Taiganides, E.P. ve Yap, B.C., (1989). Struvite deposits in pipes and aerators, *Biological Wastes*, **30**, 133-147.
- Muller, J.A., Winter, A. ve Stunkmann, G., (2004). Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 97-104.
- Münch, E.V. ve Barr, K., (2001). Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Research*, **35**, 151-159.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemas, M. ve De Heyder, B., (2003). Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 1-3, 275-293.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. ve Schroeder, E.D., (1998). Predicting struvite formation in digestion, *Water Resources*, **32**, 12, 3607-3614.
- Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A. ve Seco, A., (2008). Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants, *Bioresource Technology*, **99**, 4817-4824.
- Ronteltap, M., Mauer, M. ve Gujer, W., (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine, *Water Research*, **41**, 9, 1859-1868.
- Ryu, H.D., Kim, D. ve Lee, S.I., (2008). Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 163-169.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Nashville, TN: Archae Press.
- Uludag-Demirer, S., (2008). A study on nutrient removal from municipal wastewater by struvite formation using Taguchi's design of experiments, *Environmental Engineering Science*, **25**, 1, 1-10.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D. ve Demirer, G.N., (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 248-254.
- Weideler, A., Brechtel, K., Maier, W., Krampe, J. ve Rott, U., (2005). Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP, IWA/WISA Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment. 9-12 August, Johannesburg, South Africa.

Yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı: Proses optimizasyonu ve toksisite analizi

İdil ARSLAN-ALATON^{*1}, Tuğba ÖLMEZ-HANCI¹, Özlem KARAHAN¹, İlke PALA¹, Derin ORHON²

¹ İTÜ İnşaat Fakültesi, ÇevreMühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

² Türkiye Bilimler Akademisi, Piyade Sokak No. 27, 06550 Çankaya, Ankara

Özet

Bu çalışma kapsamında, ülkemizde ve dünyada ticari olarak önem taşıyan tekstil ve kimya başta olmak üzere pek çok endüstride yoğun olarak kullanılan ve çevrede yarattıkları olumsuz etkilerden dolayı önem taşıyan noniyonik (nonil fenol etoksilat), anyonik (dioktil sülfosuksinat) ve katyonik (kuaterner amonyum etoksilat) türü yüzey aktif maddelerin (YAM) Foto-Fenton ve H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Yapılan ön arıtılabilirlik deneyleri sonucunda, incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin yüzey aktif maddelerin arıtımı için uygun ve etkin olduğu saptanmıştır. Yüzey aktif maddelerin fotokimyasal arıtımı için seçilen H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak ana madde, KOİ ve TOK giderimleri açısından modellenip, optimize edilmiştir. H₂O₂/UV-C prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında giriş KOİ değerinin, reaksiyon süresinin ve H₂O₂ konsantrasyonunun (proses bağımsız değişkenleri) ana madde, KOİ ve TOK giderim verimleri (proses çıktıları/bağımlı değişkenleri) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneysel tasarım çalışmaları sonucunda proses çıktılarını bağımsız değişkenler cinsinden tanımlayan ikinci dereceden eşitlikler türetilip geçerlilikleri istatistiksel araçlar kullanılarak sorgulanmıştır. Yüzey aktif maddelerin H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile yeterli hassasiyetle modellenilebildiği sonucuna varılmıştır. Farklı giriş KOİ değerleri için optimize edilen reaksiyon koşullarında yürütülen fotokimyasal oksidasyon deney sonuçlarının model çıktıları ile uyum gösterdiği gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise yüzey aktif maddelerin ve fotokimyasal oksidasyon ürünlerinin toksisiteleri aktif çamur inhibisyon testi ile belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçları ışığında YAM içeren çözeltilerin heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma ile çok yüksek oranda azaltıldığı ve oksidasyon süresi boyunca oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerin toksik etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler, H₂O₂/UV-C arıtımı, cevap yüzey yöntemi, optimizasyon, aktif çamur inhibisyonu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İdil ARSLAN-ALATON. arslanid@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 37 86.

Bu makale İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen “Tekstil endüstrisinde kullanılan anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon ve biyolojik aktif çamur prosesleri ile entegre arıtımı” başlıklı araştırma projesinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.02.2011 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 17.03.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye “Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Karahan, Ö., Pala, İ., Orhon, D., (2011) ‘Yüzey aktif maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı: Proses optimizasyonu ve toksisite analizi’, İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 69-80” şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Treatment of surfactants by advanced oxidation processes: Process optimization and toxicity analysis

Extended abstract

Surfactants are widely used in household detergents, personal care products, paints, inks, polymers, pesticide formulations, pharmaceuticals, mining, oil recovery, pulp and paper, tannery and textile industries. Due to their amphiphilic characteristics, surfactants tend to sorb and hence accumulate onto sludge and soil sediments thus imparting serious ecotoxicological risks in the environment. As a consequence, more effective and at the same time economically feasible treatment processes have to be applied to alleviate the chronic problem of surfactant accumulation in the aquatic ecosystems.

Among different alternative treatment options, in particular chemical and photochemical advanced oxidation processes (AOPs) have proven to be good candidates for the destructive treatment of surfactants. Response surface methodology (RSM) is a collection of statistical and mathematical techniques that are employed for the development, improvement and optimization of certain processes in which a response of interest is affected by several process variables and the objective is to optimize this response. RSM offers several advantages over classical experimental optimization methods in which a "one process variable at a time" approach. RSM provides more information from a relatively little number of experiments as compared with conventional optimization procedures, which is less expensive and time consuming. In particular, in more complex treatment systems such as photochemical advanced oxidation processes, interactive and synergistic effects are quite common making these applications ideal candidates for RSM.

Considering the above mentioned facts, the present experimental study aimed at investigating the photochemical oxidation of commercially important anionic (a dioctyl sulfosuccinate), cationic (a quaternary ammonium ethoxylate) and nonionic (a nonyl phenol ethoxylate derivative) surfactant types. RSM-Central composite design (CCD) was used to analyze, model and optimize surfactant (parent compound, PC) and organic carbon (COD, TOC) removals during photochemical treatment. Two different experimental and statistical design matrices were developed for the assessment of both surfactants (parent compound) and their organic carbon

content removals on the basis of treatment time. Process optimization was based on two photochemical treatment targets; (i) partial oxidation (for COD, TOC removals) to achieve complete parent pollutant abatement and (ii) full treatment for complete oxidation (mineralization) of aqueous surfactant solutions. The established polynomial regression models were validated by running separate experiments under photochemical oxidation conditions being previously optimized for different initial CODs. In the last stage of the study, separate experiments were run at the same local optima to examine the inhibitory effect of photochemical treatment of aqueous surfactant solutions on the oxygen uptake rate of activated sludge microorganisms.

In the preliminary baseline experiments, rapid degradation of all studied textile surfactant solutions accompanied with high COD and TOC removals was observed. Surfactant abatements were complete within 15-20 min photochemical treatment, whereas over 90% COD and TOC removals could be achieved after prolonged oxidation periods for an initial surfactant COD of 450 mg/L and an initial pH of 10.5. The efficiency of the H₂O₂/UV-C process was appreciably influenced by all selected process outputs in the following decreasing order; photochemical treatment time (positive effect) > initial COD content of the surfactant formulation (negative effect) > initially added H₂O₂ concentration (positive effect, except for parent compound removals, that required low concentrations compared to organic carbon abatements). Analysis of variance revealed that the established factorial design models were statistically significant and described parent compound, COD and TOC removals at satisfactory levels. The highest correlation coefficients were obtained for TOC removals (surfactant mineralization rates). The established response surface models could be used to precisely optimize specific photochemical treatment targets for full and partial (pre-) treatment of different types of surfactants. The experimental design models were also capable of predicting advanced oxidation efficiencies at different photochemical treatment durations and varying initial CODs of the aqueous surfactant solutions. Activated sludge inhibition experiments conducted with heterotrophic biomass indicated that during the application of H₂O₂/UV-C treatment under optimized reaction conditions, no toxic oxidation products were formed.

Keywords: Anionic, cationic and nonionic surfactants, H₂O₂/UV-C treatment, response surface methodology, optimization, activated sludge inhibition.

Giriş

Yüzey aktif maddeler (YAM), sentetik deterjanlar başta olmak üzere, gerek evsel temizlik maddesi formunda gerekse endüstriyel faaliyetlerde çeşitli amaçlarla yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Aktif çamur arıtma sistemlerinde ve deşarj edildikleri alıcı ortam sularında biyolojik olarak kısmen ve/veya yavaş olarak ayrılan YAM, amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler (Ahel ve Giger, 1993). Alıcı ortamda biriken YAM, özellikle alkil fenol etoksilatların anaerobik ayrışma ürünlerinin sucül ekosistemlerde endokrin bozucu ve biyotoksik etkilere neden oldukları gözlenmiştir (Pei-Jen vd., 2007). Örneğin tekstil endüstrisi ön hazırlama (ağartma, pişirme, karsarlama, yıkama) işlemlerinde anyonik, katyonik ve noniyonik özellikteki YAM, çeşitli dispergator, ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit formülasyonlarında kullanılmakta ve tekstil endüstrisi atksularına önemli derecede organik kirlilik yükü getirmektedirler (Liowska-Bizukoje vd., 2005). YAM arasında özellikle katyonik yapıda olanlarının, ayrıca noniyonik YAM'in (örneğin oktil ve nonil etoksilatlar) ve bunların anoksik ayrışma ürünleri (örneğin oktil ve nonil fenoller) daha inert ve toksik özellik gösterebildikleri bilinmektedir (Lara-Martin vd., 2007). Son yıllarda, zor ayrılan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin genellikle oda sıcaklığında başta hidroksil radikali (HO^\bullet) olmak üzere oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (≈ 3 eV) serbest radikallerle reaksiyonuna dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile ilgili araştırmalar öne çıkmaktadır (Glaze vd., 1987; EPA, 1998). İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise oksidasyon son ürünlerine (CO_2 ve H_2O) kadar okside (mineralize) edilebilmektedir. YAM'in fizikokimyasal yapıları ve kirletici olarak özellikleri dikkate alındığında, fotokimyasal (örneğin $H_2O_2/UV-C$) ve fotokatalitik (örneğin Foto-Fenton) İOP'i, bu tür kirleticilerin gideriminde potansiyel arıtma alternatifleri olarak karşımıza çıkmaktadır. $H_2O_2/UV-C$ prosesinde H_2O_2 ile 280 nm'den daha düşük dalga

boyuna sahip (kısa) UV ışığında doğrudan fotoliz ile HO^\bullet radikali oluşturulmaktadır (Andreozzi, 1999). Foto-Fenton prosesi, ışıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonlarından ibarettir. Gerek UV ışınması gerekse görünür ışık (450 nm'ye kadar) veya ikisinin kombinasyonunun kullanılması durumunda Fenton reaksiyonunun hızı ve verimi oldukça artmaktadır (Sarasa vd., 1998; Safarzadeh-Amiri vd., 1997; EPA, 1998). İOP'nin çok hızlı, seçici olmayan zincir reaksiyonlarıyla gerçekleşmesi nedeniyle, endüstriyel kirleticilerin gideriminde uygulanması konusunda önemli bir risk ise, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrılan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma ihtimalidir (Rivas vd., 2008). Son yıllarda YAM ile yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, İOP uygulamaları sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerinin toksisiteyi azalırken genellikle biyolojik ayrışabilirliklerinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir (Poole vd., 2004).

Kirleticilerin gideriminde kullanılan arıtma proseslerinin modellenmesi ve optimizasyonu, söz konusu proseslerin ekonomik ve teknik olarak verimli şekilde çalıştırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel optimizasyon çalışmaları, prosese etki eden değişkenler arasındaki etkileşimi tam anlamıyla ifade edememekle birlikte optimum işletim koşullarının belirlenmesi için çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirmektedir. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), son yıllarda endüstriyel atksuların ve spesifik kirleticilerin arıtımının optimizasyonunda kullanılan ve proses parametrelerinin tekil ve ikili/çoklu etkilerinin değerlendirilmesinde yararlanılan istatistiksel bir araçtır (Körbahtı, 2007; Montgomery, 2009). CYY ile deneysel olarak elde edilen çıktılar, en uygun koşullarla en yüksek sistem veriminin elde edileceği sistem koşullarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. CYY'nin en yaygın olarak uygulanan bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) ile ikinci dereceden eşitlikler oluşturulmaktadır. MKD, esnekliği, geniş bir fonksiyon ve form aralığına sahip olması nedeniyle gerçekçi bir cevap yüzeyi tahmininde başarılı sonuçlar vermekte ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmaktadır (Montgomery, 2009).

Yukarıda sözü edilen bilgiler ve hususlar dikkate alınarak bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde tekstil ön hazırlama (ağartma, pişirme, yıkama, merserizasyon, vb.) işlemlerinde oldukça fazla tüketilen üç adet (anyonik, katyonik ve noniyonik) YAM'ın İOP ile arıtılabilirliklerinin CYY-MKD aracıyla ile modellenmesi ve optimizasyonu, seçilen endüstriyel kirleticilerin ve oluşan ileri oksidasyon ayrışma ürünlerinin respirometrik yöntemlerle heterotrofik biyoküt-leyi inhibe edici (toksik) etkilerinin araştırılması ve değerlendirilmesidir.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Tekstil endüstrisinde ön hazırlama işlemlerinde, sırası ile ıslatıcı, iyon tutucu ve biyosit olarak kullanılan noniyonik YAM için nonil fenol etoksilat (NFEÖ); anyonik YAM için dioktil sülfosüksinat (DOS); katyonik YAM için kuaterner amonyum etoksilat (KAE), model kirleticiler olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda Fluka marka konsantre H₂O₂ çözeltisi (ağırlıkça %35) kullanılmıştır. Foto-Fenton reaktantını oluşturmak amacıyla H₂O₂'e ek olarak saatlik olarak hazırlanan sulu demir sülfat (Fe-SO₄.6H₂O) çözeltisi (ağırlıkça %10'luk) kullanılmış, numunelerin pH'sı ise farklı molaritelere sahip sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidrokset (NaOH) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Reaksiyona girmeyerek ortamda kalan ve KOİ parametresi ölçümüne pozitif girişim yapan H₂O₂'nin parçalanması amacıyla katalaz enzimi (kaynağı: *Micrococcus lysedicticus*, 200181 AU/mL) kullanılmıştır.

=+

Deneylerin yürütülüşü

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri 1900 mL hacimde silindirik, paslanmaz çelik materyalden üretilmiş fotoreaktörde (uzunluk: 95 cm, çap: 6 cm) gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı fotoreaktörün merkezine, kuarz cam kılıfın içerisine yerleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı 40 W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı I₀ = 1.6025×10⁻⁵ einstein L⁻¹s⁻¹ ve etkin uzaklığı d = 4.31 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd.,

1990). H₂O₂/UV-C deneylerinde hazırlanan sentetik YAM numunelerinin pH'sı NaOH kullanılarak pH=10.5'a ayarlanmıştır. Daha sonra çalışılacak konsantrasyonlarda H₂O₂ eklenen sentetik YAM numuneleri, fotoreaktöre sirküle ettirilerek lamba açılmış, H₂O₂/UV-C reaksiyonu başlatılmıştır. Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV-C) ileri oksidasyon deneylerinde ise öncelikle pH'sı 2.9-3.0 değerine ayarlanan YAM numunelerine 0.25 ve 0.5 mM konsantrasyonlarında olacak şekilde sulu Fe(II) çözeltisi eklenmiş ve daha sonra H₂O₂ (30 mM) ilave edilmesi ile birlikte lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Proses verimlerinin izlenmesi amacıyla, belirli zaman aralıkları ile alınan numunelerde H₂O₂, pH, KOİ, TOK ve ana madde ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel tasarım

YAM'ların modellenmesi ve optimizasyonunda CYY uygulamalarından MKD kullanılmıştır. MKD ile modellemeler, ikinci dereceden eşitlik ile ifade edilmektedir. Deneysel verilerin değerlendirilmesi için kullanılan ikinci dereceden eşitlik (ikinci dereceden regresyon modeli), aşağıdaki gibi gösterilebilir (Montgomery, 2009);

$$Y=b_0+\sum b_i X_i+\sum b_{ii} X_i^2+\sum b_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Bu denklemde "Y", elde edilen çıktıyı (cevabı), "X_i" ve "X_j" ise prosese etki eden bağımsız faktörleri, b₀ sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} birinci derece lineer katsayıları ve b_{ij}, ikinci derece etkileşim katsayılarını göstermektedir. Proses bağımsız değişkenleri ve elde edilen çıktılar arasındaki ilişkinin doğruluğu ise varyans analizi (ANOVA, Analysis of Variance) yardımıyla istatistiksel olarak Design Expert® 7.1.6 programı tarafından incelenmektedir. Fotokimyasal ön arıtılabilirlik deneyleriyle YAM arıtımı için en uygun oksidasyon prosesinin belirlenmesi ve deneysel tasarımda çalışılacak bağımsız değişkenlerin aralıklarının ve değerlerinin seçimi yapılmıştır. Tablo 1'de ön arıtılabilirlik deneyleriyle belirlenen ve H₂O₂/UV-C prosesi için önemli olan giriş KOİ değerleri, reaksiyon süresi ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu (proses bağımsız değişkenleri) aralıkları sunulmuştur. Giriş KOİ değeri bağımsız değişkeninin çalışma

Tablo 1. Farklı YAM için seçilen proses bağımsız değişken aralıkları

| YAM türü | Reaksiyon süreleri (dk.) | | Diğer reaksiyon koşulları | |
|----------|--|--|----------------------------|--|
| | KOİ-TOK giderimi için belirlenen aralık* | Ana madde giderimi için belirlenen aralık* | Giriş KOİ değerleri (mg/L) | Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonları (mM) |
| NFEO | 20-100 | 2-18 | 300-900 | 15-75 |
| DOS | 20-100 | 2-18 | 300-900 | 15-75 |
| KAE | 20-100 | 10-30** | 300-900 | 15-75 |

* Ana madde giderim hızı, KOİ-TOK giderim hızından daha yüksek olduğundan ana madde giderimi için belirlenen en fazla 30 dakika yeterli görülmüştür.

** KAE, diğer seçilen YAM'lara oranla daha yavaş giderim hızı olduğundan daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

aralıklarının belirlenmesinde, tekstil ön hazırlama (ağartma, pişirme, yıkama, merserizasyon, vb.) işlemlerinde tüketilen YAM miktarları ve bunların organik yüke katkısı da göz önünde bulundurulmuştur. Proses çıktıları olarak % ana madde (YAM), KOİ ve TOK giderim verimleri seçilmiştir.

Aktif çamur inhibisyonu deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneyleri için, laboratuvar ölçekli 2000 mL'lik doldur-boşalt tipi reaktörler kullanılmıştır. Aşı çamuru Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisinden temin edilmiştir. Tüm reaktörler 480 mg/L KOİ içerecek şekilde ISO 8192 (2007) test protokolüne göre hazırlanmış sentetik evsel atıksu çözeltisi ile beslenmiştir. UAKM ve tek organik karbon kaynağı olarak kabul edilen evsel atıksu KOİ'si tüm deneylerde sırası ile 1500 mg/L ve 480 mg/L'ye ayarlanmıştır. CYY ile oluşturulan regresyon modellerinin belirlediği optimum koşullarda yapılan fotokimyasal deneylere maruz kalmış numunelerin (arıtılmış YAM çözeltisi + sentetik evsel atıksu karışımı), aklime edilmiş heterotrof biyokütlenin farklı inkübasyon süreleri (15-180 dk) boyunca oksijen tüketim hızları (OTH; mg L⁻¹ sa⁻¹) bulunmuştur. OTH değerlerindeki inhibisyon değerleri (I_{OTH}; %) tüm numuneler için aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$I_{OTH}(\%) = \left[\frac{(R_A - R_S)}{R_S} \right] \times 100 \quad (2)$$

Formülde R_A farklı zamanlarda fotokimyasal olarak arıtılmış numunenin 15 dakikalık inkü-

basyon süresindeki OTH değeri ve R_S şahit numunesinin (sadece sentetik evsel atıksu içeren) OTH değeridir.

Analitik prosedürler

Anyonik ve noniyonik YAM ölçümleri, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC; Agilent 1100 series, USA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DOS ölçümlerinde, C8 kolonu ve florasan dedektör (FLD; λ_{ex} = 225 nm, λ_{em} = 295 nm) kullanılmıştır. Kromatografik koşullar: mobil faz 3 mM NaCl/asetonitril (80/20, v/v), kolon sıcaklığı 25° C'de akış hızı 1.5 mL/dk ve enjeksiyon hacmi 50 µL olarak belirlenmiştir. NFEO ölçümleri ise yine HPLC cihazında ters fazlı C-18 kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için Diode-Array dedektörü (DAD), maksimum absorbansın sağlandığı 280 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Mobil faz karışımı olarak ise 80/20 (v/v) metanol/su kullanılmış, akış hızı 1.1 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 25°C, enjeksiyon hacmi 50 µL olarak seçilmiştir. YAM HPLC'de ölçüm limitleri DOS ve NFEO için sırasıyla 1.5 ve 5.0 mg/L'dir. KAE ise DBAS (Disulphine Blue Active Substances) Kolori-metrik Metodu ile ölçülmüştür (HMSO, 1981). DBAS yöntemi ile katyonik YAM ölçüm limiti 0.1 mg/L olarak verilmektedir (HMSO, 1981). KOİ kapalı reflaks titrimetrik yöntemine göre tayin edilmiştir (ISO 6060, 1986). TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{PCN} model organik karbon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bakiye H₂O₂ ölçümleri, mobilat katalizörlü iyodimetrik yöntemi ile yapılmıştır (Official Methods of Analysis, 1980).

Deneyler esnasında pH Thermo Orion 520 model pH metre ile takip edilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Ön arıtılabilirlik deneyleri

Çalışmanın bu aşamasında gerek YAM için en uygun fotokimyasal arıtma prosesinin seçimi gerekse CYY-MKD aracıyla seçilen fotokimyasal arıtım prosesinin modellenmesi için en uygun bağımsız değişken aralıklarının belirlenmesi amacıyla bir seri ön arıtılabilirlik deneyleri yürütülmüştür. Bu amaç çerçevesinde H₂O₂/UV-C prosesi için en uygun reaksiyon pH'sının ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla pH 3.0 ve 10.5 değerlerinde ve 0-80 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton prosesinin YAM arıtımındaki performansı ise, pH 3.0'te 30 mM H₂O₂ ve iki farklı Fe²⁺ konsantrasyonunda (0.25 ve 0.5 mM) ve gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde, çalışılan tüm deneysel koşullarda, ana madde reaksiyonun en başında, KOİ ve TOK parametrelerinin tamamen (%100 oranında) giderimi de makul süreler ve H₂O₂ konsantrasyonları dahilinde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, seçilen YAM'ların UV (200-350 nm) dalga boylarındaki absorpsiyonlarının H₂O₂'in UV-C ışığını etkin bir şekilde absorplamasını engellememesine bağlanmaktadır. Foto-Fenton prosesi ile, başka bir deyişle mevcut fotokimyasal arıtım prosesine Fe²⁺ iyonları ilavesi ile, tüm parametreler bazında giderim verimlerinde ve kinetiklerinde çok önemli derecede bir iyileşme görülmemiştir. Ön arıtılabilirlik deneysel çalışması ışığında, YAM içeren tekstil elyaf hazırlama işlemlerinden kaynaklanan atıksularının doğal pH'larını (10-11 aralığında) da dikkate alarak YAM'ların ileri oksidasyonu için H₂O₂/UV-C prosesi yeterli ve uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinin modellenmesi ve istatistiksel analizi

Tablo 1'de verilen H₂O₂/UV-C oksidasyon prosesi bağımsız değişkenleri ve aralıkları için CYY tarafından belirlenen deney setlerine uygun olarak yürütülen modelleme çalışmalarından elde edilen ikinci dereceden regresyon mo-

delleri Tablo 2'de kodlanmış değerler olarak verilmektedir. Kodlanmış değişkenler cinsinden verilen denklemlerde bağımsız değişkenlerin önlerindeki katsayılar bu değişkenlerin proses üzerine etkileri hakkında fikir vermektedir. Katsayıların mutlak değerlerinin büyüklüğü, gösterdikleri etkinin kuvvetini belirtirken, katsayı önündeki "+ ve -" işaretleri ise etkinin pozitif ya da negatif olduğunu ifade etmektedir. Tablo 2 incelendiğinde, ana madde ve organik karbon içeriğinin (KOİ, TOK) giderimini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin *reaksiyon süresi* olduğu, bunu artan *giriş KOİ* değerinin takip ettiğini, fakat ilişkinin söz konusu parametre için negatif olduğu görülmektedir. Arıtım performansının *başlangıç H₂O₂ konsantrasyonundan* ise diğer parametrelere nazaran daha az etkilendiği elde edilen katsayılar ışığında söylenebilmektedir. Genel olarak, çalışılan tüm YAM için proses bağımsız değişkenlerinin, ana madde (YAM) den ziyade organik karbon (özellikle TOK) giderimi üzerinde etkili olduğu bulunmuştur.

Önerilen modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacıyla varyans analizinden (ANOVA) faydalanılmıştır (Tablo 3). P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdir. P>F değerleri 0.05'ten küçük ise, modelin anlamlı olduğunu, 0.1 değerinden büyük olması ise anlamsız olduğunu belirtmektedir (Körbahtı, 2007). Elde edilen sonuçlar ışığında tüm YAM için model tahminlerinin ana madde ve organik karbon giderimlerini modellemede son derece anlamlı olduğu söylenebilmektedir. Yeterli hassasiyet değeri modelin ikinci dereceden eşitliklerle deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif edebilmesi için kullanılmakta ve dörtten büyük olması istenmektedir (Körbahtı, 2007). Çalışma kapsamında elde edilen yeterli hassasiyet değerleri tüm YAM için model denklemlerinin deneysel sonuçların tahmininde oldukça hassas olduğuna işaret etmektedir. Regresyon katsayısı (R²), bağımlı değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren ve bir değerine yakınlığı ile tahminlerin doğruluğunu sınanan bir ölçümdür (Jianfeng vd., 2007; Aleboyeh vd., 2008). Elde edilen R² değerleri tüm YAM için elde edilen modellerin % ana madde, KOİ ve TOK giderimlerini yansıtmada başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. % Ana madde, KOİ ve TOK giderimleri için kodlanmış değerler elde edilen ikinci dereceden regresyon modelleri
($-2 \leq X_i \leq 2$)

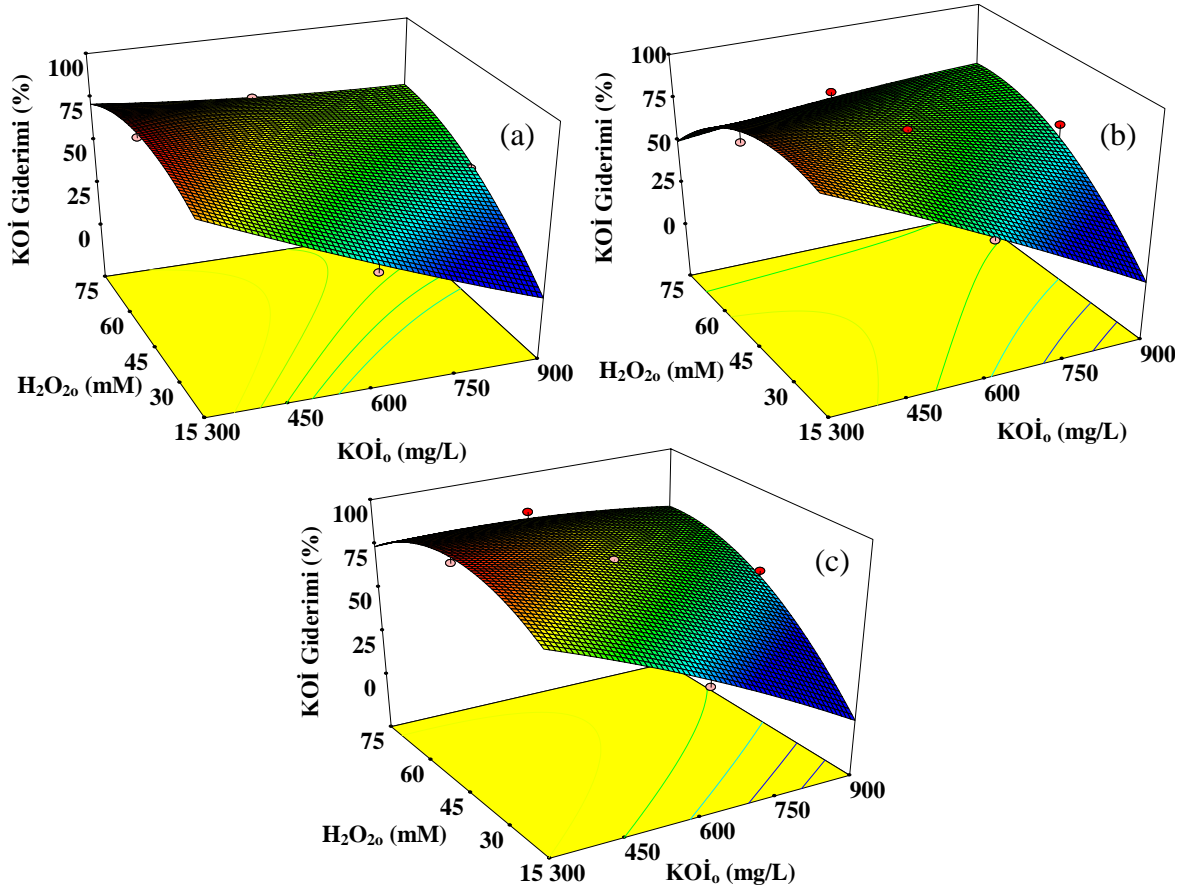
| YAM Türü | İkinci Dereceden Regresyon Modelleri |
|-------------|--|
| NFEO | Ana madde (%) = $81.19 + 21.37 \times X_1 - 11.88 \times X_2 - 1.75 \times X_3 + 2.0 \times X_1 \times X_3 - 0.5 \times X_1 \times X_2 - 10^2 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.25 \times (X_2)^2 - 0.63 \times (X_3)^2$ COD (%) = $63.50 + 12.44 \times X_1 - 10.44 \times X_2 + 6.69 \times X_3 - 4.37 \times X_1 \times X_2 + 0.12 \times X_1 \times X_3 + 3.38 \times X_2 \times X_3 - 1.50 \times (X_1)^2 + 0.50 \times (X_2)^2 - 3.12 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $42.50 + 16.56 \times X_1 - 10.69 \times X_2 + 4.69 \times X_3 - 9.99 \times X_1 \times X_2 + 1.12 \times X_1 \times X_3 + 5.13 \times X_2 \times X_3 + 1.50 \times (X_1)^2 + 1.75 \times (X_2)^2 - 4.12 \times (X_3)^2$ |
| DOS | Ana madde (%) = $79.25 + 16.81 \times X_1 + 0.94 \times X_2 - 7.56 \times X_3 - 0.62 \times X_1 \times X_2 - 1.37 \times X_1 \times X_3 + 7.63 \times X_2 \times X_3 - 7.50 \times (X_1)^2 - 1.87 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2$ COD (%) = $72.31 + 14.25 \times X_1 - 9.38 \times X_2 + 2.75 \times X_3 - 1.75 \times X_1 \times X_2 + 6.50 \times X_2 \times X_3 - 1.00 \times X_1 \times X_3 - 3.37 \times (X_1)^2 - 0.50 \times (X_2)^2 - 4.50 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $64.56 + 23.12 \times X_1 - 10.50 \times X_2 + 4.13 \times X_3 + 10^3 \times X_1 \times X_2 - 0.75 \times X_1 \times X_3 + 3.75 \times X_2 \times X_3 - 2.12 \times (X_1)^2 - 0.87 \times (X_2)^2 - 7.12 \times (X_3)^2$ |
| KAE | Ana madde (%) = $90.81 + 5.51 \times X_1 - 2.91 \times X_2 - 3.86 \times X_3 + 1.41 \times X_1 \times X_2 - 0.14 \times X_2 \times X_3 + 1.64 \times X_1 \times X_3 - 1.36 \times (X_1)^2 - 0.96 \times (X_2)^2 - 1.25 \times (X_3)^2$ COD (%) = $77.90 + 14.11 \times X_1 - 10.88 \times X_2 + 7.67 \times X_3 - 1.04 \times X_1 \times X_2 + 4.59 \times X_2 \times X_3 + 2.74 \times X_1 \times X_3 - 3.22 \times (X_1)^2 - 0.86 \times (X_2)^2 - 4.70 \times (X_3)^2$ TOC (%) = $69.53 + 19.30 \times X_1 - 12.26 \times X_2 + 7.89 \times X_3 - 2.85 \times X_1 \times X_2 + 4.93 \times X_2 \times X_3 + 4.52 \times X_1 \times X_3 - 2.55 \times (X_1)^2 - 0.59 \times (X_2)^2 - 6.47 \times (X_3)^2$ |

Cevap yüzey modellerinin yorumlanması

Çalışma kapsamında incelenen YAM'in H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminin yorumlanması amacıyla, ikinci dereceden regresyon modellerine dayanan üç boyutlu cevap yüzeyleri oluşturulabilmektedir. Prosesi etkileyen bağımsız değişkenler (reaksiyon süresi (X₁-t_r), giriş KOİ değeri (X₂-KOİ₀), H₂O₂ konsantrasyonu (X₃-H₂O₂) ve proses çıktıları (Y₁-% NFEO, Y₂-% KOİ, Y₃-% TOK Giderimleri) arasındaki ilişki, bir bağımsız değişkenin sabit tutulması ve diğer bağımsız değişkenlerin deneysel aralıklar içerisinde değişim göstermeleriyle incelenmektedir. Sabit reaksiyon süresinde, giriş KOİ değeri ile H₂O₂ konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkisini gösteren üç boyutlu cevap yüzey grafikleri NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) için Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü üzere, artan giriş KOİ değeri ile % KOİ giderim verimleri düşmektedir. 300 mg/L giriş KOİ değerinde NFEO, DOS ve KAE için sırası ile %86, %89 ve %96 olarak elde edilen KOİ giderimleri giriş KOİ'nin 900 mg/L'ye yükseltilmesi ile %45, %51 ve %52 değerlerine gerilemiştir (t_r = 60 dk, H₂O₂₀ = 45 mM). Giriş KOİ değerine benzer şekilde bağımsız değişkenlerden H₂O₂ konsantrasyonunun da % KOİ giderimi üzerine etkisi oldukça fazladır. Sabit bir reaksiyon süresinde (t_r=60 dk), yüksek kirletici konsantrasyonlarına (yüksek giriş KOİ değerleri) yaklaşıldıkça, kirleticinin ileri oksidasyonu için daha fazla oksidan (HO[•]) gerekeceğinden, H₂O₂ konsantrasyonunun artışı prosesin % KOİ giderimini pozitif yönde etkilemektedir. Bununla birlikte, düşük giriş KOİ değerlerinde, H₂O₂'in % KOİ giderimine pozitif etkisinin sınırlandığı görülmektedir. Bu aşamada, H₂O₂ konsantrasyonunun bir değere kadar artırılması % KOİ giderimini olumlu etkilerken, bu değerden (optimum H₂O₂₀ konsantrasyonu) daha fazla artırılması söz konusu giderim verimini düşürmektedir. Bu verim kaybının nedeni, ortamdaki aşırı H₂O₂'nin HO[•] radikali ile reaksiyona girerek HO₂[•] radikali oluşturması (Denklem 6) başka bir deyiş ile aşırı H₂O₂'nin HO[•] radikali tutma ve YAM ile HO[•] radikali için rekabet etme özelliği göstermesi ve giderim verimini düşürmesi olarak açıklanabilir (Buxton ve Greenstock, 1988);

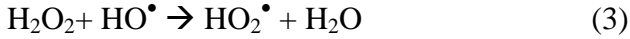
Tablo 3. YAM'ların H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda % ana madde, KOİ ve TOK giderimleri için elde edilen ikinci derece regresyon modellerine ait varyans analizi sonuçları

| Ana madde giderimi (%) | YAM türü | | |
|-------------------------|----------|--------|----------|
| | NFEO | DOS | KAE |
| R ² | 0.9838 | 0.8612 | 0.8883 |
| F-değeri | 40.58 | 4.14 | 5.30 |
| Yeterli Hassasiyet | 22.53 | 7.94 | 7.04 |
| P > F | 0.0001 | 0.0490 | 0.0276 |
| KOİ giderimi (%) | | | |
| R ² | 0.9486 | 0.9488 | 0.9751 |
| F-değeri | 12.29 | 12.34 | 26.08 |
| Yeterli Hassasiyet | 10.64 | 11.35 | 15.46 |
| P > F | 0.0032 | 0.0031 | 0.0004 |
| TOK giderimi (%) | | | |
| R ² | 0.9695 | 0.9631 | 0.9844 |
| F-değeri | 21.16 | 17.42 | 42.16 |
| Yeterli Hassasiyet | 12.71 | 13.56 | 19.40 |
| P > F | 0.0007 | 0.0012 | < 0.0001 |



Şekil 1. NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) model kirleticilerinin H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda giriş KOİ değeri ve H₂O₂ konsantrasyonunun % KOİ giderimi üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzey grafikleri

(DeneySEL koşullar: $t_r = 60$ dk; $pH_o = 10.5$)



DOS model kirleticisi için, 450 mg/L giriş KOİ değerinde en yüksek KOİ giderimi, 45 mM H₂O₂ konsantrasyonunda yaklaşık % 80 olarak elde edilirken, 75 mM H₂O₂ konsantrasyonunda KOİ giderimi %60'tan az olmaktadır. Benzer şekilde NFE0 ve KAE model kirleticileri için 450 mg/L ve aşağısındaki KOİ değerleri için optimum H₂O₂ konsantrasyonu 50 mM olarak bulunmaktadır (t_r=60 dk).

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinin optimizasyonu ve validasyon çalışmaları

Optimizasyon çalışmalarında, YAM'in ve KOİ ve TOK olarak ölçülen organik içeriklerinin i) kısmen ve ii) tamamen oksidasyonu (proses ekonomisi gözetmeksizin, en yüksek oranda oksidasyonu) hedeflenmiştir. Kısmen oksidasyon (KO) seçeneğinde, öncelikli hedef olarak yönetmelikte öngörülen alıcı ortam atıksu deşarj standartlarının (KOİ esas alındığı için 200 mg/L'nin) altına inilmesi seçilirken (SKKY, 2004), tamamen oksidasyon (TO) seçeneğinde ise KOİ ve TOK olarak ölçülen organik madde'nin tamamen oksidasyonu (mineralizasyonu) hedeflenmiştir. KO hedefi dikkate alındığında, hedefin sağlandığından emin olmak ve en kötü koşulları (arıtım sisteminin yeterli performansta çalışmaması durumu) da hesaba katmak adına, kısmen/oksidatif arıtma sonrası KOİ değerini 180 mg/L civarına (<200 mg/L) karşı gelen bir giderim verimi hedeflenmiştir. KO ve TO hedefli lokal optimizasyonlar KOİ₀ (X₂) parametresi esas alınarak yapılmıştır. Bu kapsamda, çalışılan tüm YAM model kirleticileri için TO hedefi için, KOİ₀ = 300 ve 450 mg/L, KO hedefi için ise KOİ₀ = 450, 600, 750 ve 900 mg/L değerleri için optimize edilmiştir.

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile YAM arıtımında ana madde ve organik karbon (KOİ, TOK) giderimlerinin optimizasyonu için seçilen hedefler doğrultusunda program tarafından belirlenen optimum koşullar ve bu optimum koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar ile modelin öngördüğü tahminler Tablo 4'te sunulmuştur. Optimum reaksiyon süresi için hesaplanan

model tahminleri ve deneysel olarak elde edilen giderim verimleri birbirine oldukça yakın olup, bu durum çalışılan tüm YAM model kirleticileri için oluşturulan model denklemlerinin ana madde ve organik karbon giderimlerini modellemede başarılı olduğunu göstermektedir.

Aktif çamur inhibisyonu testi

Daha önce belirtildiği gibi, arıtılması hedeflenen kirleticilerden daha toksik ve/veya zor ayrışan oksidasyon ara ürünlerinin oluşma riski İOP uygulamalarında dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır (Rivas vd., 2008). H₂O₂/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtılmış YAM çözeltilerinde reaksiyon boyunca oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerinin heterotrof biyokütleye toksik etkilerinin belirlenmesi amacı ile aktif çamur inhibisyon deneyleri yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda farklı giriş KOİ değerlerine sahip sulu NFE0, DOS ve KAE çözeltileri, TO ve KO hedefleri için belirlenen optimum reaksiyon koşullarında H₂O₂/UV-C deneylerine tabi tutulmuş ve arıtılan numunelerde aktif çamur inhibisyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de örnek olması için 450 mg/L giriş KOİ değerlerine sahip NFE0 (a), DOS (b) ve KAE (c) sulu çözeltilerinde KO hedefi için belirlenmiş optimum koşullarda yürütülen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen, ana madde, KOİ, TOK (mg/L) ve İ_{OTH} (%) değerlerindeki değişimler verilmektedir. Aktif çamur inhibisyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde YAM içeren çözeltilerin heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokimyasal arıtma ile azaltıldığı hatta yok edildiği ve oksidasyon süresi boyunca oluşan ara ürünlerin de toksik etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

Değerlendirme ve öneriler

Çalışma kapsamında incelenen tüm YAM'lar için %100 ana madde giderimi 15-30 dakika sonunda, %90'ı aşan KOİ ve TOK giderimleri ise 100 dakikadan sonra elde edilmiştir. CYY kullanılarak yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarında, ana madde, KOİ ve TOK giderim verimlerini tanımlamak üzere oluşturulan ikinci derece eşitliklerden, arıtma prosesini en fazla etkileyen bağımsız değişkenin reaksiyon

Tablo 4. YAM'ların H₂O₂/UV-C prosesi optimum koşullarında arıtımında modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen ana madde, KOİ ve TOK giderimleri (%)

| YAM türü | | | KOİ giderimi (%) | | TOK giderimi (%) | | Ana madde giderimi (%) | |
|----------|---------------------|-------------------------------------|------------------|----------|------------------|----------|------------------------|----------|
| NFEO | t _r (dk) | H ₂ O ₂₀ (mM) | Model | Deneysel | Model | Deneysel | Model | Deneysel |
| 300- TO | 66 | 40.4 | 92 | 90 ± 9 | 82 | 80 ± 8.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - TO | 92 | 41.0 | 95 | 90 ± 9 | 99 | 96 ± 4.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - KO | 50 | 30.0 | 60 | 56 ± 5.6 | 40 | 44 ± 4.4 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 600 - KO | 71 | 45.0 | 70 | 68 ± 6.8 | 54 | 53 ± 5.3 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 750 - KO | 80 | 60.0 | 66 | 67 ± 6.7 | 50 | 56 ± 5.6 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 900 - KO | 80 | 60.0 | 56 | 61 ± 6.1 | 39 | 41 ± 4.1 | 100 | 95 ± 5.0 |

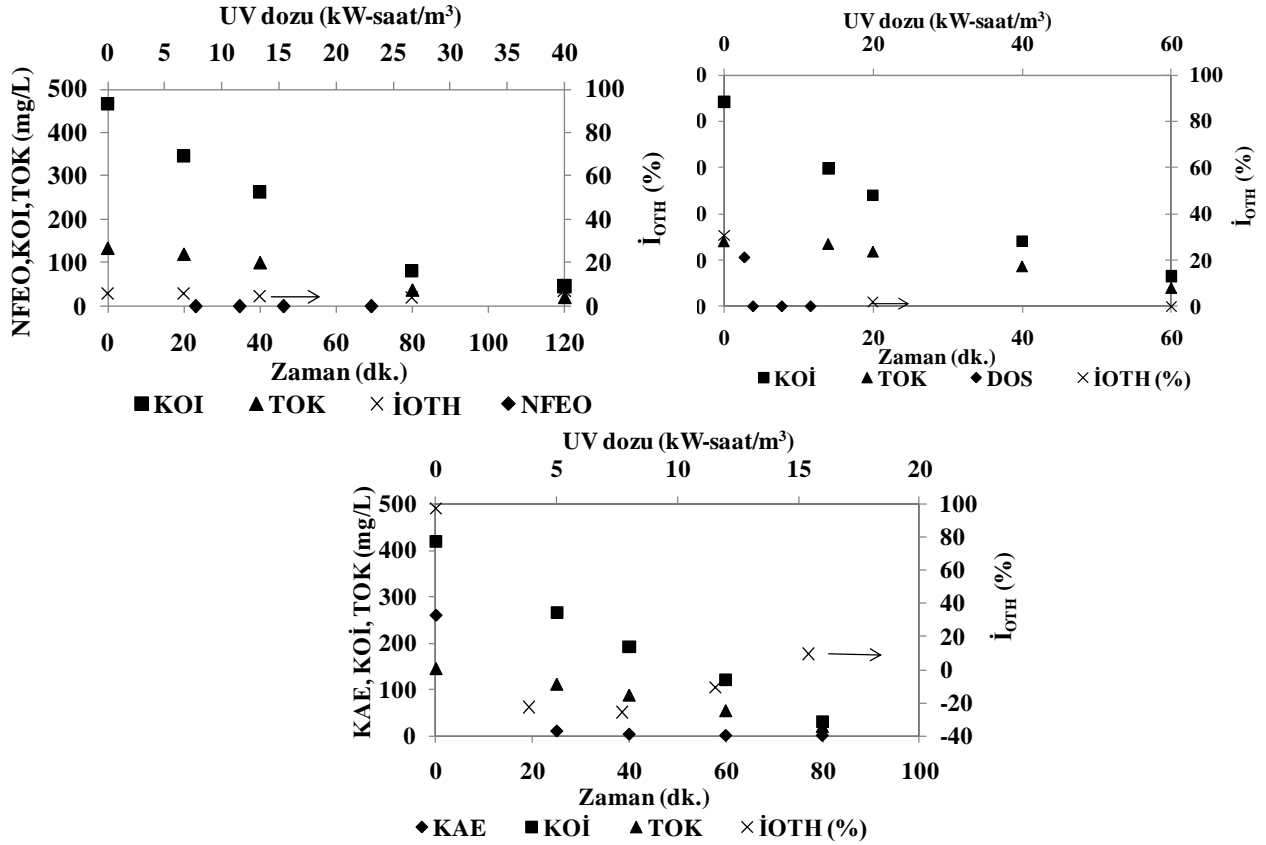
| YAM türü | | | KOİ giderimi (%) | | TOK giderimi (%) | | Ana madde giderimi (%) | |
|----------|---------------------|-------------------------------------|------------------|----------|------------------|----------|------------------------|----------|
| DOS | t _r (dk) | H ₂ O ₂₀ (mM) | Model | Deneysel | Model | Deneysel | Model | Deneysel |
| 300- TO | 74 | 35.3 | 100 | 95 ± 5.0 | 98 | 99 ± 1.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - TO | 80 | 41.7 | 61 | 68 ± 6.8 | 43 | 39 ± 3.9 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - KO | 40 | 32.8 | 95 | 90 ± 9.0 | 96 | 95 ± 5.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 600 - KO | 62 | 34.9 | 70 | 70 ± 7.0 | 61 | 63 ± 6.3 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 750 - KO | 80 | 58.8 | 75 | 86 ± 8.6 | 75 | 82 ± 8.2 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 900 - KO | 80 | 60.0 | 69 | 80 ± 8.0 | 64 | 73 ± 7.3 | 100 | 95 ± 5.0 |

| YAM türü | | | KOİ giderimi (%) | | TOK giderimi (%) | | Ana madde giderimi (%) | |
|----------|---------------------|-------------------------------------|------------------|----------|------------------|----------|------------------------|----------|
| KAE | t _r (dk) | H ₂ O ₂₀ (mM) | Model | Deneysel | Model | Deneysel | Model | Deneysel |
| 300- TO | 67 | 37.4 | 96 | 95 ± 5.0 | 99 | 95 ± 5.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - TO | 75 | 45.2 | 98 | 96 ± 4.0 | 97 | 93 ± 7.0 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 450 - KO | 40 | 30.0 | 64 | 57 ± 5.7 | 52 | 39 ± 3.9 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 600 - KO | 60 | 34.3 | 70 | 71 ± 7.1 | 61 | 58 ± 5.8 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 750 - KO | 70 | 50.0 | 76 | 84 ± 8.4 | 69 | 73 ± 7.3 | 100 | 95 ± 5.0 |
| 900 - KO | 90 | 60.0 | 80 | 92 ± 8.0 | 75 | 88 ± 8.8 | 100 | 95 ± 5.0 |

süresi olduğu anlaşılmıştır. Bunun dışında, bağımsız değişkenlerden giriş KOİ değerinin proses verimini olumsuz yönde etkilediği, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun ise proses verimi üzerine olumlu etkisinin olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte bağımsız değişkenlerin verim üzerine etkilerinin kuvvetinin YAM türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Varyans analiz sonuçları, CYY-MKD ile YAM'ın fotokimyasal ileri oksidasyonu için oluşturulan modellerin ana madde, KOİ ve TOK giderimlerini yansıtmada özellikle NFEO için oldukça başarılı olduğunu göstermiştir. Arıtılmış YAM numuneleri üzerinde yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri sonucundan YAM'ın heterotrofik biyokütle üzerindeki inhibisyon etkilerinin fotokim-

yasal arıtma sırasında ana madde giderimine paralel olarak azaldığı hatta tamamen giderildiği, ileri oksidasyon ara ve/veya son ürünlerinde herhangi bir toksik etki oluşturmadığı bulunmuştur.

İncelenen YAM'ın H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle arıtımı sonuçlarına bakılarak tek başına fotokimyasal arıtmayla, tam mineralizasyonun yanı sıra, sadece alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtma yapılmasının da mümkün sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte ekonomik koşullar göz önüne alındığında kısmen oksidasyon optimizasyon hedefinin uygulama açısından daha uygun olabileceği söylenebilmektedir.



Şekil 2. 450 mg/L giriş KOİ ve 10.5 başlangıç pH değerinde $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtılmış NFEO (a), DOS (b) ve KAE (c) için fotokimyasal arıtım sürelerine karşı mg/L ana madde (YAM), KOİ, TOK giderim verimleri ve % I_{OTH} değerleri (Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonları : NFEO = 30.8 mM; DOS = 32.8 mM; KAE = 30 mM)

Teşekkür

Yazarlar, deneysel çalışmalarda yer alan bursiyerler Gökçe Türel, Betül Hande Gürsoy, Aslı Akın, Zeynep Kartal, Gülcan Başar ve ERASMUS öğrencisi Andrej Melihen'e teşekkür ederler. Bu proje İTÜ Araştırma Fonu Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (İTÜ BAP, Proje No: 33435) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK, Proje No: 108Y051) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Ahel, M. and Giger, W., (1993). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyoxethylates between water and organic solvents, *Chemosphere*, **26**, 1471-1478.
Aleboye, A., Daneshvar, N. and Kasiri, M.B., (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with

response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., (1988). Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.

EPA, (1998). *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*, Office of Research and Development, Washington D.C.

Glaze, D.G., Frost, J.D. Jr., Zoghbi, H.Y. and Percy, A.K., (1987). Rett's syndrome: Characterization of respiratory patterns and sleep, *Annals of Neurology*, **21**, 377-382.

HMSO, (1981). Analysis of surfactants in waters, wastewaters and sludges, *Methods for the exami-*

- nation of waters and associated materials, Her Majesty's Stationery Office, London.
- ISO 6060, (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand, International Standardization Organization (ISO), Geneva.
- ISO 8192, (2007). Water quality-test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, International Standardization Organization (ISO), Geneva.
- Jianfeng, F., Yaqian, Z. and Quili, W., (2007). Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 499-505.
- Körbahtı, B.K., (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Lara-Martin, P.A., Gomez-Parra, A., Köchling, T., Sanz, J.L., Amils, R. and Gonzales-Mazo, E., (2007). Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments, *Environmental Science and Technology*, **41**, 3573-3579.
- Liwarska-Bizukojc, E. and Bizukojc, M., (2005). Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs, *Process Biochemistry*, **40**, 2067-2072.
- Montgomery, D.C., (2009). *Design and analysis of experiments*, 7th ed., John Wiley&Sons, New York.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P. and Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux : Mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene, *Water Research*, **24**, 157-168.
- Official Methods of Analysis, (1980). Association of Official Analytical Chemistry, Washington D.C.
- Pei-Jen, C., Erik, J.R., Seth, W.K., David, E.H. and Karl, G.L., (2007). Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation, *Science of the Total Environment*, **376**, 18-26.
- Poole, A.J., (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, **38**, 3461-3463.
- Rivas, F.J., Carbajo, M., Beltran, F., Gimeno, O. and Frades, J., (2008). Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 407-414.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. ve Cater, S.R., (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, **31**, 787-798.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A. and Ovelleiro, J.L., (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, **32**, 2721-2727.

Ayrık evsel atıksuyun membran biyoreaktörde ayrışma mekanizmaları

Selda MURAT HOCAOĞLU*, Derin ORHON

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

Özet

Bu çalışmada, ayrık evsel atıksuların membran biyoreaktörde (MBR) arıtılma mekanizmaları araştırılmıştır. Çalışma, siyah ve gri atıksuların beslendiği pilot ölçekli iki ayrı batık MBR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyolojik arıtmanın kirlenici boyutu üstüne etkisinin incelenmesi ve membranların verimli süzme boyut aralığının belirlenmesi amacıyla, atıksu ve aktif çamur örnekleri üstünde, KOİ için boyut dağılım analizi gerçekleştirilmiştir. Aktif çamur örnekleri üstünde gerçekleştirilen kirlenici boyut dağılım analizi sonuçları ile membran süzütüsünün konsantrasyonu karşılaştırılarak membranın verimli süzme boyutu tahmin edilmiştir. Buna göre, bu çalışmada kullanılan membranlar mikrofiltrasyon sınıfında ve 400 nm gözenek açıklığına sahip olmasına karşın, MBR içinde membran yüzeyinde biyofilm oluşması ve ikinci bir bariyer görevi görmesi sebebiyle verimli süzme boyutunun yaklaşık 8 nm değerine düştüğü ve ultrafiltrasyon sınıfında yer aldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla membranın sadece biyokütle ile su fazının ayrılmasını sağlamakla kalmadığı, büyük molekül ağırlığına sahip ayrıştırılamayan çözünmüş organik maddelerin de reaktör içinde tutulmasını sağladığı belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle, çözünmüş kalıcı KOİ'nin MBR'larda akibetinin araştırılması için atıksu, MBR içinden alınan aktif çamur numunesi süzütüsü ve membran süzütüsü arasında kararlı denge için kütle dengesi eşitliği kurulmuştur. Kütle dengesi eşitlikleri sonucunda, konvansiyonel sistemde ayrıştırılamayan bir kısım çözünmüş kalıcı KOİ'nin MBR'larda ayrıştığı belirlenmiştir. Her iki MBR'da da çözünmüş kalıcı KOİ'nin ayrışma verimi, reaktör içinde tutulan fraksiyon değerlendirildiğinde %95, çözünmüş kalıcı KOİ'nin tamamı dikkate alındığında ise %50 civarında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Membran biyoreaktör, gri su, siyah su, çözünmüş kalıcı organik madde.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Selda MURAT HOCAOĞLU. selda.murat@mam.gov.tr ; Tel: (262) 677 29 41.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Environmental Biotechnology Programı'nda tamamlanmış olan "Mechanisms and modelling of segregated household wastewater treatment by membrane bioreactor" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.05.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 10.06.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Murat Hocaoglu, S.M., Orhon, D., (2011) 'Ayrık evsel atıksuyun membran biyoreaktörde ayrışma mekanizmaları', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 35-44" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Mechanisms of segregated household wastewater treatment by Membrane Bioreactor

Extended abstract

Worldwide, one in five persons does not have access to safe drinking water, whereas half of the world's population does not have access to sufficient sanitation (WHO, 2000). In addition, stress on water resources increases because of pollution, ineffective water use, increasing water demand and droughts.

In the current conventional wastewater management, end of pipe, approach all types of wastewater are mixed, transported in a sewer system, and treated in a wastewater treatment plant. However, the sewer systems usually do not end up with an appropriate treatment plant. As a result, uncontrolled wastewater discharges cause serious problems in the receiving environment. Recently, "decentralised sanitation and re-use" (DESAR), which is a logical on-site source separation and reuse based approach, was proposed as an alternative to current "end of pipe" approach. On household level, two main sources of wastewater are recognized which are grey and black water.

In this framework, treatment by MBR may be a promising alternative for small scale systems with the high hygienic standard effluent quality, reduced reactor volume, smaller footprint and operation easiness due to reduced net sludge production at high sludge ages. Two pilot-scales submerged MBRs were constructed for grey and black water treatment equipped with plate and frame type membrane modules.

In the first part of this study, detailed characteristics of grey and black water in terms of aerobic biodegradability related kinetic and stoichiometric model parameters, which are missing in the literature, were determined based on batch experimental study and respirometric tests. Assessment of biodegradable COD fractions and kinetic and stoichiometric constants were done by model fitting of the OUR data (Insel et al., 2003). The OUR data was analyzed according to endogenous decay modified ASMI (Orhon and Artan, 1994). For the case of black water as the large fraction likely to cover a wide range of compounds with different biodegradation pattern, dual hydrolysis rate is assigned. For the case of grey water, a single hydrolysis rate is sufficient to explain the hydrolysis. The results of aerobic biodegradability characterization showed that the kinetic and stoichiometric coefficients of grey and black water were

in accordance with the previously reported values for domestic wastewater. Compared with black water, hydrolysis rate of grey water was found to be lower, which is attributed to the slowly biodegradable detergents, soaps and cleaning agents heavily found in grey water. The combined wastewater followed the kinetics of black water.

Wastewater characterization usually includes, a single filtration size (450 nm), which conventionally differentiates soluble and particulate COD components. In this study, size information of pollutants has been explored in a much wider range between 2nm to 11 μm for a better understanding of feed water characteristics. Furthermore, size distribution study was also performed on the reactor bulk liquids of the MBRs mainly for better understanding of membrane separation and the fate of soluble non-biodegradable organics in MBRs.

It is found that due to biofilm formation, serving as an additional separation barrier on the surface of the membranes, the effective filtration size is in the range of ultrafiltration, around 5-14 nm, although the membrane itself is in the size range of microfiltration with the 400 nm pore size.

In conventional activated sludge systems, HRT controls the retention time of soluble COD, which is the filtrate of 450 nm filter. On the other hand, in MBRs this statement is not true anymore. Membrane separation decides the residence time of pollutants depending on the effective filtration range of the membrane and size of pollutants.

As a result of size distribution analysis of bulk liquid, it is found that the retained soluble residual organics, which are accepted as non-biodegradable in conventional activated sludge systems, are slowly biodegraded, around 50% and 95% for overall soluble residual organics and the retained fraction in the reactor bulk liquid respectively. Similar results were obtained for both of the MBRs.

According to the findings of this study, it can be concluded that the difference between MBRs and conventional activated sludge systems is not just a physical separation by a membrane.

Furthermore, better understanding of fate of soluble organics in MBRs will be a step for better understanding of membrane fouling mechanisms.

Keywords: Membran Bioreactors, grey water, black water, DESAR, soluble residual organics.

Giriş

Dünya üzerindeki her beş insandan birisi sağlıklı içme suyuna, dünya nüfusunun yarısı ise sağlıklı sanitasyon sistemine sahip değildir. Bunun yanında, kirlenme, verimsiz kullanım, artan su ihtiyacı ve kuraklıklar kısıtlı su kaynakları üstündeki baskıları giderek arttırmaktadır (WHO, UNICEF, 2000).

Mevcut konvansiyonel atıksu yönetimi olan “boru ucu sonu” yaklaşımında tüm atıksu kaynakları, arıtma tesisi ile sonlanan bir kanalizasyon hattında toplanmakta ve arıtılan su çoğunlukla alıcı su ortamına deşarj edilmektedir. Bu yaklaşımda endüstriyel deşarjlarla gelen ağır metaller, arıtılmış suda bulunan besi maddelerinin yeniden kullanımını kısıtlamaktadır (Werner vd., 2003; Otterpohl, 2003). Bunun yanında, bina içinde mevcut su yönetimi değerlendirildiğinde, içme suyu kalitesine sahip suların tuvalet atıklarını taşımak amacıyla sifon suyu olarak kullanıldığı görülmektedir. Kısıtlı su kaynaklarının sürdürülebilirliği dikkate alındığında, açıktır ki mevcut su ve atıksu yönetimi alışkanlıklarının ihtiyaçlar ve kısıtlamalar doğrultusunda yeniden düzenlenmesine ihtiyaç vardır. Bu çerçevede son yıllarda, yerinde kaynak ayırımı ve yeniden kullanım esasına dayanan ve ekolojik evsel atıksu yönetimi presibini benimseyen DESAR (merkezi olmayan evsel atıksu yönetimi) yaklaşımı gündeme gelmiştir (Wilderer, 2001). Atıksuların geri kazanımı, aynı zamanda iklim değişiminin neden olacağı su sıkıntısı sorununa karşı bir çözüm alternatifi olarak da görülmektedir. DESAR yaklaşımına göre evsel atıksular, kirlilik ve yeniden kullanılabilirlik potansiyellerine göre farklı akımlar olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda Otterpohl ve diğerleri (1997, 1999) evsel atıksuları gri ve siyah olmak üzere iki akım olarak değerlendirmektedir. Gri su genellikle duş, banyo, lavobo, çamaşır ve bulaşık sularını içermekte (Otterpohl vd., 1999; Nolde, 1999, Jefferson vd., 1999; Eriksson vd., 2002; Ottoson ve Stenström, 2003), geri kalan tuvalet suları ise siyah su olarak tanımlanmaktadır.

Gri suların arıtımı için fiziksel proseslerden, biyolojik sistemlere kadar geniş bir yelpazede ça-

lışmalar yapılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar biyolojik arıtma dışında hiç bir arıtma yönteminin yeniden kullanım için tatmin edici kalitede su sağlayamadığını göstermiştir (Fangyue vd., 2009). Siyah suyun arıtımı konusunda yürütülen çalışmalar, anaerobik sistemler üstüne yoğunlaşmıştır. Çalışma sonuçları anaerobik arıtmanın tek başına yeterli olmadığını göstermiştir (Roelvelde vd., 2006; Loustarinen vd., 2007; Loustarinen ve Rintala, 2005; Loustarinen vd., 2006). Bu çerçevede, membran biyoreaktörler, hem gri suların hem de siyah suların arıtımı için önemli bir alternatif olabilirler. Gri ve siyah suların arıtımı için biyolojik arıtma gerekli görülmesine karşın, biyolojik arıtmanın tasarımı ve optimizasyonu için gereken biyolojik ayrışabilirlik özelliği, KOİ fraksiyonları, kinetik ve stokiyometrik parametreler ile ilgili literatürde kısıtlı sayıda çalışma vardır (Dixon vd., 1999b).

Membran Biyoreaktörler, aktif çamur sistemi ile membran teknolojisinin kombinasyonudur (Judd, 2006). MBR’ların en büyük avantajlarından birisi özellikle hijyenik parametreler açısından yüksek kalitede arıtılmış su elde edilebilmesidir. Bunun yanında, MBR sistemlerinde, biyokütle ayırımının çökeltme veriminden bağımsız olması sayesinde arıtılmış su kalitesinde süreklilik sağlandığı görülmektedir. Bu nedenle, özellikle arıtılmış suların yeniden kullanımı değerlendirildiğinde MBR sistemleri ilgi çekmektedir. MBR’ların hacim ihtiyacının konvansiyonel aktif çamur sistemlerine göre daha az olması, küçük hacimlerde yüksek çamur yaşlarında işletilebilmeleri ve bu sayede daha az biyolojik çamur oluşturulması, özellikle küçük ölçekli sistemler için avantaj olarak görülmektedir. MBR’lar bu yönleri dolayısıyla DESAR yaklaşımı için uygun bir arıtım yöntemi olabilirler.

MBR ve konvansiyonel sistemleri karşılaştırdığımızda temel farklılıklar şu şekilde özetlenebilir; i) yüksek çamur yaşı ve yüksek biyokütle konsantrasyonu ii) membran ayırımı. Bu işletme koşulları düşük oksijen transfer verimine (Günder, 2001), substrat ve oksijenin flok içine difüzyonun limitli olmasına ve bir kısım çözülmüş (<450 nm) ve kolloidal ayrışamayan organik maddenin reaktör içinde daha uzun süreler

tutulmasına sebep olmaktadır. Bu farklılıklar dikkate alındığında MBR'larda kalıcı organiklerin ayrışma mekanizmalarındaki farkların araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu çalışmada kalıcı KOİ'nin MBR'daki akibeti incelenmiştir.

Materyal ve yöntem

Evsel atıksu akımlarının ayrılması

Bu çalışmada kullanılan siyah ve gri su TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi kampüsünde yer alan 2 lojman binasından toplam 28 daireden 2 ayrı hat kullanılarak toplanmıştır. 28 dairenin 17'si lojman, 11'i ise misafirhanedir. Siyah ve gri atıksular 6 ve 3 mm ızgaralardan geçirilerek ayrı rögarlarda toplanmış, çökelmelere engel olmak için pompa ile karışım sağlanmıştır.

Analitik yöntemler

KOİ fraksiyonlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. KOİ fraksiyonlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler

| Parametre | Yöntem |
|--|--|
| KOİ Fraksiyonları | |
| Toplam KOİ, C_T | Analiz |
| Çözünmüş KOİ, S_T | Süzüntünün analizi (450nm) |
| Partiküler KOİ, X_T | Kütle dengesi (S_T-X_T) |
| Biyolojik ayrışabilir KOİ, C_S | Deneysel-kesikli reaktör, kütle dengesi (C_T-C_I), |
| Kolay ayrışabilen KOİ, (S_S) | Respirometre |
| Hızlı hidroliz olabilen KOİ, (S_H) | Respirometre |
| Yavaş hidroliz olabilen KOİ, X_S | Respirometre, kütle dengesi |
| Inert KOİ, C_I | Deneysel, kütle dengesi |
| Çözünmüş inert KOİ, S_I | Deneysel-kesikli reaktörler |
| Partiküler inert KOİ, X_I | Deneysel-kesikli reaktörler |

Respirometrik testler ManothermRA-1000 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma süresince oksijenin kısıtlı olmaması için havalandırma sürekli olarak sağlanmıştır. Oksijen Tüketim Hızı (OTH) verisi kaydedilmiştir. Nitrifikasyona engel olmak için reaktöre nitrifikasyon inhibitörü (Formula 2533TM, Hach Company) eklenmiştir. Aşı çamuru MBR'dan alınmıştır. Respirometrik testler, temsil edici olması

açısından MBR'lardaki F/M oranına yakın şartlarda gerçekleştirilmiştir. OTH verisi, içsel so-lunum teorisine göre modifiye edilmiş aktif çamur modeli ASM1 (Orhon ve Artan, 1994) kullanılarak analiz edilmiş modelleme çalışmasında AQUASIM simülasyon program kullanılmıştır (Reichert vd., 1998). Kinetik ve stokiometrik model parametreleri Insel ve diğerleri (2003)'e göre belirlenmiştir. Siyah suyun önemli miktarda partiküler organik madde içermesi ve bu organik maddelerin farklı ayrışma hızlarını temsil etmesi açısından iki aşamalı hidroliz seçilmiştir.

Inert KOİ fraksiyonları Orhon ve diğerleri (1994) yöntemine göre belirlenmiştir. Her bir atıksu için iki adet kesikli reaktör kurulmuş ve reaktörlerden birisi ham atıksu, diğeri ise süzölmüş atıksu ile beslenmiştir (<450 nm). Reaktörlerde biyokütle konsantrasyonu 40 mgUAKM/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm organik maddenin ve biyokütlenin ayrışması için reaktörler yaklaşık 45 gün süreyle havalandırılmış ve bu süre boyunca toplam ve süzöntü KOİ değerleri izlenmiştir.

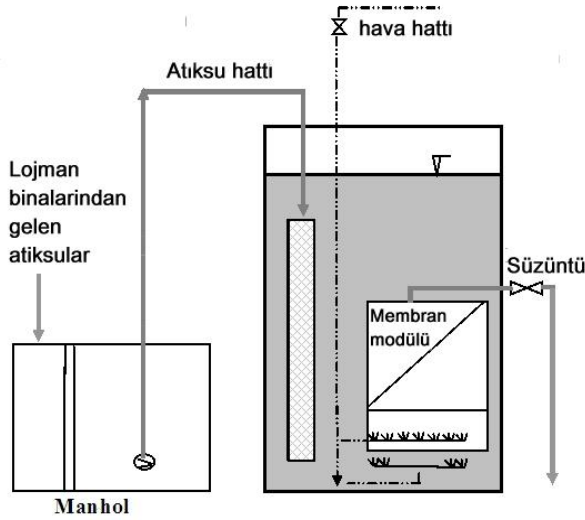
Tüm konvansiyonel parametrelerin analizleri Standart Yöntemler'e (APHA, 2005) göre yapılmıştır.

Membran biyoreaktör düzeneği

Bu çalışma, pilot ölçekli iki adet MBR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerin verimli hacmi 630 L'dir. Pilot reaktörler batık düz tabaka membran modülü (KUBOTA) içermektedir. Membran malzemesi klorlu polietilen, nominal membran gözenek çapı 400 nm, her bir reaktör için toplam membran alanı 5 m²'dir. Pilot MBR'lar Ardışık Kesikli Reaktörlerdekine benzer şekilde kesikli çalıştırılmış, besleme ve reaksiyon düzeni PLC ile kontrol edilmiştir. Sistemin şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.

Molekül ağırlığı dağılımı seri filtrasyon ve ultrafiltrasyon çalışması

Atıksu ve MBR çamurlarından alınan numunelerde ardışık filtrasyon ve ultrafiltrasyon yapılmıştır. Ultrafiltrasyon için Amicon tam karışım hücresi (Model 8400; volume of 400 mL, Beverly MA, USA) kullanılmıştır. Süzme pozitif basınç altında azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Membran biyoreaktör düzeneğinin şematik gösterimi

Atıksuda boyut dağılımı 2 nm ile 11 µm aralığında gerçekleştirilmiş, reaktörden alınan çamur numunesinde ise süzme 450 nm filtre ile başlamıştır. 450 nm filtre hem biyokütle ayırımı (çözünmüş ve partiküler), işaret etmesi hem de reaktörde bulunan membran gözenek çapına (400 nm) yakın olması nedeniyle önemlidir. Çalışmada nominal moleküler kütle ayırma sınırı (MWCO) 100, 30, 10, 5, 3 ve 1 kDa olan ultrafiltrasyon membranları (Millipore UF filtre, Ultracel PL serisi) kullanılmıştır.

Bulgular ve tartışma

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Konvansiyonel parametreler için gri ve siyah su karakterizasyonu, standart sapma değerleri ve

karşılaştırma için literatürde yer alan değerlerle birlikte Tablo 2’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde her iki atıksu karakterinin de literatürde yer alan tipik değer aralığında yer aldığı görülmektedir. Gri su karışık evsel atıksuyun hacim olarak önemli bir kısmına karşılık gelmesine karşın, kirlilik olarak seyreltik özellik göstermektedir. Özellikle gri suyun azot konsantrasyonu, siyah suyla karşılaştırıldığında çok düşüktür. Siyah suyun konsantrasyonu sifon hacmine ve kullanılan su miktarına bağlı olarak önemli oranlarda değişiklik göstermektedir. (Palmquist vd., 2005).

KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi

Respometre çalışması ile elde edilen Oksijen Tüketim Hızı (OTH) profilleri ve model kalibrasyonu Şekil 2’de gösterilmiştir. Siyah suyun organik madde içeriğinin önemli bir kısmı partikülerdir. Geniş bir yelpazede seyreden organik maddenin farklı ayrışma hızlarını karakterize edebilmesi için, siyah suyun OTH profilinin modellenmesinde iki aşamalı hidroliz uygulanmıştır. Gri suda ise, deneysel veri ve modelin uyum sağlaması için tek aşamalı hidroliz yeterli olmuştur.

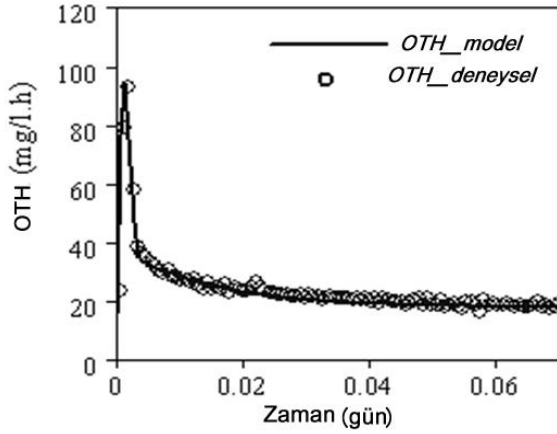
İnert KOİ fraksiyonları, kesikli reaktörlerde toplam ve süzüntü KOİ ile ilave edilen biyokütle- nin tamamen ayrışmasına kadar izlenmesi ve Orhon ve diğerleri (1994)’de verilen yöntem- e göre hesaplanması sonucunda bulunmuştur.

KOİ fraksiyonları yüzde olarak Tablo 3’te, model parametreleri ise Tablo 4’te verilmiştir.

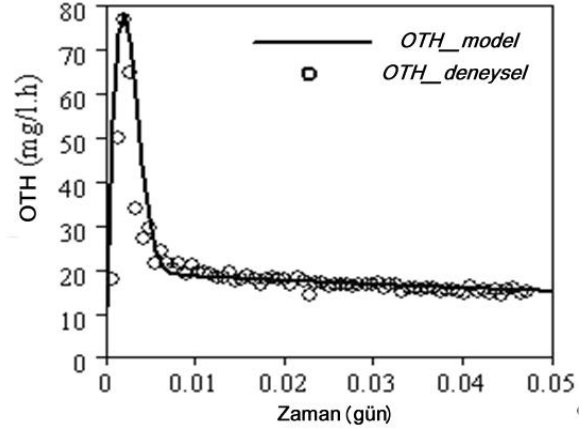
Tablo 2. Gri ve siyah su karakterizasyonu

| Parametre | Siyah su | Gri su | Palmquist vd., 2005 | Henze ve Ledin, 2001 | |
|---------------------------------------|--------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | ortalama/±sd | ortalama/±sd | | Siyah su | Gri su |
| | Bu çalışma | | | | |
| pH | 8.0 / 0.3 | 7.2/0.3 | 8.87-9.08 | - | - |
| T.KOİ, mg/L | 1040 /390 | 310/80 | 806-3138 | 900-1500 | 200-700 |
| BOİ ₅ , mg/L | 340/150 | 120/30 | 410-1400* | 300-600 | 100-400 |
| TKN, mg/L | 180 /30 | 7/3.5 | 130-180** | 100-300** | 8-30** |
| NH ₄ ⁺ -N, mg/L | 150/15 | 1.6/1.4 | - | - | - |
| TP, mg/L | 25/9 | 8/3 | 21-58 | 20-40 | 2-7 |
| AKM, mg/L | 550/320 | 60/30 | 920-4320 | - | - |

*BOİ₇, **TN, sd: standart sapma



a) ham siyah su



b) ham gri su

Şekil 2. Siyah ve gri su için OTH eğrileri ve model sonucu

Tablo 3. Siyah ve gri su KOİ fraksiyonları, %

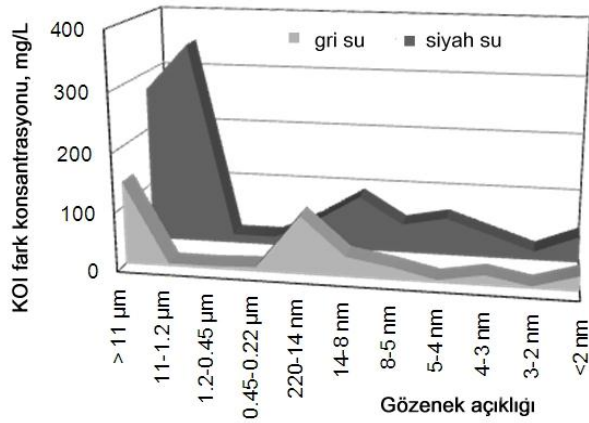
| | Atıksu KOİ fraksiyonları (%) | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| | C_S/C_T | S_T/C_T | S_I/C_T | S_S/C_T | X_{S1}/C_T | X_{S2}/C_T | X_I/C_T |
| Siyah su | 95.1 | 31.6 | 3.7 | 14.7 | 29.7 | 50.7 | 1.1 |
| Gri su | 93.5 | 76.4 | 5.0 | 29.3 | - | 64.2 | 1.5 |
| Evsel atıksu (Sarıoğlu vd., 2009) | 86.0* | 32.9 | 3.9 | 36.9 | - | 49 | 10 |

*TKOİ: 679 mg/L

Tablo 4. Siyah ve gri su model parametreleri

| Model Parametreleri | Siyah su | Gri su | Orhon ve Okutman, 2003 | Henze vd., 2000 |
|--|------------|--------|------------------------|--------------------|
| | Bu çalışma | | Evsel atıksu | Evsel atıksu, ASM1 |
| Heterotrofik biyokütlenin maksimum çoğalma hızı, μ_{Hmaks} , 1/gün | 4 | 3.8 | 3.5 | 6.0 |
| Heterotrofik biyokütle için substrat yarı doyumluk sabiti, K_S , mgKOİ/L | 4 | 7 | 6 | 20 |
| Hızlı ayrışabilir substratın maksimum spesifik hidroliz hızı, k_h , 1/gün | 2.8 | 1.1 | 3.8 | 3 |
| Hızlı ayrışabilir substratın hidrolizi için yarı doyumluk sabiti, K_X , gKOİ/gKOİ | 0.03 | 0.03 | 0.2 | 0.03 |
| Yavaş ayrışabilir substratın maksimum spesifik hidroliz hızı, k_{hx} , 1/gün | 1.1 | - | 1.9 | - |
| Yavaş ayrışabilir substratın hidrolizi için yarı doyumluk sabiti, K_{XX} , gKOİ/gKOİ | 0.1 | - | 0.18 | - |
| Heterotrofik biyokütle için ölüm hızı, b_H , 1/gün | 0.18 | 0.18 | 0.2 | 0.62 |
| Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H , gKOİ/gKOİ | 0.67 | 0.67 | 0.67 | 0.67 |

Model kalibrasyonu neticesinde elde edilen kinetik ve stokiometrik katsayılar ASM1’de verilen değerlerle uyum göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan modelin içsel solunum teorisi esasına dayanması sebebiyle, içsel solunum hızı ASM1’e göre farklı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, karışık evsel atıksularla daha önceki yıllarda yapılmış Orhon ve Okutman (2003) çalışması sonuçları ile de uyumludur. Genel olarak çalışılan gri ve siyah suyun biyolojik ayrışabilirlik özelliklerinin karışık evsel atıksuyla benzerlik gösterdiği ve akım ayrımının proses kinetiği açısından önemli bir fark oluşturmadığı belirlenmiştir. Akımlar arasındaki farkın siyah suda partiküler organiklerin, gri suda ise çözülmüş organiklerin toplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında gri suda nispeten düşük hidroliz hızı belirlenmiştir. Bu sonuç yavaş ayrışan deterjan ve sabunların bulunması ile açıklanabilir. Her iki atıksu için de heterotrofik biyokütlenin maksimum çoğalma hızı, ASM1’le karşılaştırıldığında biraz düşük bulunmuştur. Bu sonucun, ayrık atıksuların toplandığı lojman binasının yaklaşık üçte birinin misafirhane olması ve yoğun temizlik maddesi kullanımı ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir.



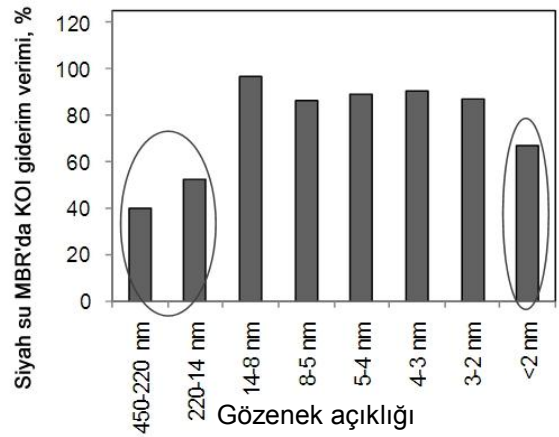
Şekil 3. Siyah ve gri su KOİ profilinin kirlenici boyutuna göre dağılımı

Boyut dağılımı çalışması sonuçları

Membran biyoreaktörlerde membrandan, fiziksel olarak ancak membranın verimli süzme aralığından daha küçük boyuttaki kirleniciler geçebilmekte, daha büyük boyutta kirleniciler ise reaktörde tutulmaktadır. Bu sebeple atıksuyun fiziksel karakterizasyonu ve organik kirlenicilerin

boyut dağılımı önem kazanmaktadır. Çalışma kapsamında, biyolojik arıtmanın atıksudaki organik kirlenicilerin boyut dağılımına etkisinin belirlenebilmesi, MBR’da organik kirlenicilerin tutulma özelliklerinin incelenmesi ve ayrışma mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için organik kirlenicilerin boyut dağılımı analizi gerçekleştirilmiştir. Filtreden geçen kısımda ölçülen değerler o filtre boyutundan küçük tüm KOİ değerlerini içermektedir. İki filtre arasındaki değerin bulunabilmesi için filtre süzüntü sularında ölçülen değerlerin farkı alınmıştır. Gri ve siyah suyun KOİ dağılımında göze çarpan en belirgin fark partiküler KOİ fraksiyonunda görülmektedir. Siyah suda 1.2 µm ve 11 µm aralığındaki partiküler KOİ toplamın %35’ni oluştururken, bu değer gri su için sadece % 1.4’tür. Siyah su toplamda % 63 partiküler (>450 nm) ve % 5 ise 2 nm’den küçük KOİ içermektedir. Gri suda ise partiküler fraksiyon %41 civarındadır. Gri suda 14-220 nm arasında %27 ile belirgin bir fraksiyon daha görülmektedir. Şekil 3, siyah ve gri suda KOİ parametresi için boyut dağılımını göstermektedir.

Siyah su için kirlenici boyut dağılımına bağlı olarak giderim verimi Şekil 4’te yüzde olarak verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde, 14 ile 450 nm arasında kirlenicilerin giderim veriminin ortalamayla karşılaştırıldığında düşük olduğu görülmektedir. Benzeri şekilde 2 nm’den küçük kirleniciler için de KOİ giderim verimi düşük bulunmuştur.



Şekil 4. Biyolojik arıtma ve membran ayrımının siyah su KOİ boyut dağılımı üstündeki etkisi

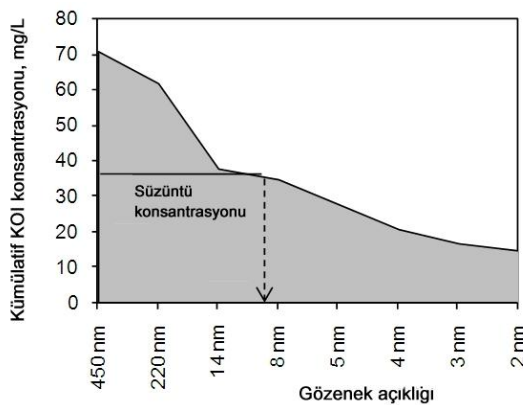
Siyah ve gri su MBR'larının içinden alınmış çamurlarda gerçekleştirilen kümülatif boyut dağılımı Şekil 5'te verilmiştir. Membran çıkışında (süzüntü) ölçülen KOİ değerlerinin karşılık geldiği membran gözenek çapı yine şekil üstünde işaretlenmiştir. MBR'larda kullanılan membranın gözenek açıklığı 400 nm olmasına karşın, 450 nm'den küçük KOİ'nin yaklaşık %50'sinin membrandan geçtiği görülmüştür. Şekil 5 incelendiğinde, KOİ parametresi için her iki reaktörde de membranın verimli süzme aralığının yaklaşık 8 nm civarında olduğu görülmektedir. Bu fark, membran yüzeyinde biyofilm oluşumu ve biyofilmin membran yüzeyinde daha küçük boyutlu kirleticileri tutabilen ikinci bir membran görevi görmesi ile açıklanmıştır. Batık membran biyoreaktörlerde membran yüzeyinde biyofilm oluşumu Lee ve diğerleri (2001), Lee ve diğerleri (2003), Ng ve diğerleri (2006) tarafından da raporlanmış ve oluşan kek tabakasının membran tıkanmasında önemli bir etken olduğu belirtilmiştir. Ancak biyofilm oluşumunun biyolojik arıtma üstündeki etkisi ile ilgili daha önce herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir.

Membran biyoreaktörde membranın verimli süzme boyutunun gerçekte sahip olduğu gözenek açıklığından küçük olması, biyolojik olarak parçalanmamış çözünmüş organik kirleticilerin membranın verimli süzme boyutundan küçük boyutlu olanların membrandan geçerken büyük olanların reaktör içinde tutulmasına sebep olur. Bu da kalıcı KOİ'nin boyutuna bağlı olarak re-

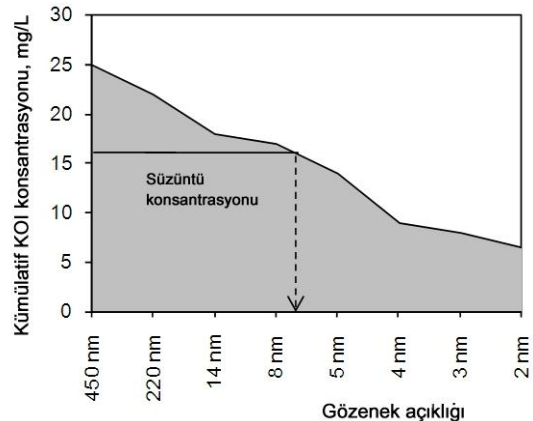
aktörde kalış süresini önemli oranda etkileyecektir.

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde çözünmüş maddelerin sistemde kalış süresi hidrolik bekletme süresi (HBS) ile kontrol edilir, partiküler maddelerin sistemde kalış süresi ise çamur yaşına (ÇY) bağlıdır. Dolayısıyla çözünmüş KOİ'nin (<450 nm) sistemde kalış süresi de HBS kadardır. Ancak membran biyoreaktörler için çözünmüş KOİ'nin sistemde kalış süresi için bu durum geçerli değildir. MBR'larda çözünmüş KOİ'nin reaktörde kalış süresi kirleticinin boyut dağılımı ile membranın verimli süzme boyutuna göre değişiklik gösterecektir. Örneğin bu çalışmada kullanılan membranların verimli süzme boyutunun 8 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Her iki MBR'da da bu boyuttan daha küçük biyolojik olarak parçalanmayan kirleticiler membrandan geçeceği için reaktörde kalış süreleri HBS kadar olacaktır. Ancak membranın verimli süzme boyutundan daha büyük olan biyolojik olarak parçalanmayan kirleticiler reaktörde ÇY/HBS süresince tutulabilecektir. Bu bağlamda reaktörde bir kısım kirleticiler birikecektir (Shin ve Kang, 2003; Kang vd., 2006).

Bu çerçevede kalıcı KOİ'nin MBR'daki akibetinin belirlenebilmesi için atıksuda bulunan inert KOİ ve çözünmüş mikrobiyal ürünler için kararlı denge kütle dengesi eşitlikleri kurulmuştur.



a) siyah su



b) gri su

Şekil 5. Siyah su MBR çamurunda kümülatif KOİ profili

Atıksuda bulunan inert KOİ için kütle dengesi eşitliği;

$$Q \times S_{I1} - Q \times S_{Ie} - P_{SI} = 0$$

S_{Ie} = membran efektif süzme aralığından daha küçük çözünmüş inert KOİ, bu çalışma için <8 nm

Çamur ile atılan;

$$P_{SI} = \frac{V \times S_{I \text{ bulk}}}{\theta_x}$$

P_{SI} eşitlikte yerine yazarsak reaktör içinde S_I ;

$$S_{IB} = (S_{I1} - S_{Ie}) \times \frac{\theta_x}{\theta_h}$$

θ_x = çamur yaşı, gün

θ_h = hidrolik bekletme süresi, gün

Benzeri eşitlikleri çözünmüş mikrobiyal ürünler için de yazar, reaktör içinde aktif çamur süzütüsü her iki parametreyi de içerdiği için toplarsak söz konusu eşitlik;

$$S_{IB} + S_{MPB} = ((S_{I1} + S_{MPG}) - (S_{Ie} + S_{MPE})) \times \frac{\theta_x}{\theta_h}$$

halini alır.

Buna göre MBR içinden alınan çamurun süzütüsünde (450 nm filtre altı) için KOİ değerinin hesaplanması mümkündür.

Siyah su MBR'da 20 gün çamur yaşı için aktif çamur süzütü KOİ'sini hesaplırsak;

$$S_{IB} + S_{MPB} = (70 - 31) \times \frac{20}{0.875} \cong 891 \text{ mg/L}$$

olarak bulunur. Ancak reaktör içinde 450 nm filtreden elde edilen süzütüde ölçülen KOİ değeri sadece 71 mg/L'dir. Benzeri yaklaşımla gri su MBR'ı için hesap yaparsak reaktör içinde beklenen konsantrasyon 343 mg/L olarak bulunur. Ancak reaktör içinde 450 nm filtreden elde

edilen süzütüde ölçülen KOİ değeri sadece 35 mg/L'dir. Aradaki fark uzun bekletme süreleri sebebiyle biyolojik parçalanma ile açıklanmıştır. Bu çerçevede MBR'larda, konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde biyolojik olarak parçalanamayan bir kısım çözünmüş kalıcı KOİ reaktörde uzun kalış süresi sayesinde parçalanmaktadırlar. Bu çalışma sonuçları göstermiştir ki membran biyoreaktörler, biyolojik ayrışma mekanizmaları açısından aktif çamur sisteminden farklılıklar göstermektedir. Bu bağlamda, MBR'ları biyokütlenin fiziksel olarak ayrıldığı aktif çamur sistemleri olarak nitelemenin eksik yorumlamaya sebep olacağı düşünülmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar daha önce hiç dikkat çekilmemiş bir noktaya, MBR ve konvansiyonel aktif çamur sistemlerinin organik maddenin ayrışması açısından farklarına işaret etmiştir. Elde edilen temel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Batık membran biyoreaktörlerde membranın verimli süzme boyutu membran yüzeyinde oluşan biyofilm dolayısıyla membranın gerçekte sahip olduğu gözenek çapından çok daha küçüktür. Bu çalışmada kullanılan membranın nominal gözenek açıklığı 400 nm olmasına karşın, KOİ parametresi için membranın verimli süzme aralığı 8 nm civarında bulunmuştur.
- Membran biyoreaktörlerde, membranın verimli süzme boyutundan daha büyük boyut-taki çözünmüş ayrışamayan kirleticilerin sistemde kalış süresi çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresi oranı kadar olabilmektedir.
- Reaktörde uzun tutulma dolayısıyla konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde ayrışmayan bir kısım çözünmüş kalıcı KOİ MBR'larda kısmen ayrışmaktadır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, kalıcı KOİ'nin ve bununla ilişkili olarak zenobiyotiklerin MBR'larda ayrışma mekanizmalarının anlaşılması açısından son derece önemlidir. Elde edilen sonuçlar MBR'larda modelleme çalışmalarını bir adım ileriye taşıyacaktır. Bunun yanında, bu çalışma sonuçlarının, membran tı-

kanması çalışmalarına da katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., Washington D.C.
- Henze, M. and Ledin, A., (2001). Types, characteristics and quantities of classic, combined wastewaters, in Lens, P., Zeeman, G., Lettinga, G., eds, *Decentralised Sanitation and Reuse*, IWA Publishing, UK, 57–72.
- Insel, G., Orhon, D. and Vanrolleghem, P.A., (2003). Identification and modelling of aerobic hydrolysis mechanism-application of optimal experimental design, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 437-445.
- Kang, S., Lee, W., Chae, S. and Shin, H., (2006). Positive roles of biofilm during the operation of membrane bioreactor for water reuse, *Desalination*, **202**, 129-134.
- Lee, J., Ahn, W.-Y. and Lee, C.-H., (2001). Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor, *Water Research*, **35**, 10, 2435-2445.
- Lee, W., Kang, S. and Shin, H., (2003). Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science*, **216**, 1-2, 217-227.
- Ng, H.Y., Tan, T.W. and Ong, S.L., (2006). Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environmental Science and Technology*, **40**, 8, 2706-2713.
- Orhon, D. and Okutman, D., (2003). Respirometric assessment of residual organic matter for domestic sewage, *Enzyme and Microbial Technology*, **32**, 560-566.
- Otterpohl, K., Grottker, M. and Lange, J., (1997). Sustainable water and waste management in urban areas, *Water Science and Technology*, **35**, 9, 1211-133.
- Ubay Çokgör, E., Sözen, S., Orhon, D. and Henze, M., (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour-I, Assesment of readily biodegradable substrate, *Water Research*, **32**, 2, 461-475.
- Orhon, D., Artan, N. and Ates, E., (1994). A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **61**, 73-80.
- Sarioglu, M., Insel, G., Artan, N. and Orhon, D., (2009). Effect of biomass concentration on the performance and modeling of nitrogen removal for membrane bioreactors, *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, **44**, 733-743.

Azot kısıtlı atıksulardan biyoplastik üretimi için yeni bir aktif çamur prosesi

Bertan BAŞAK*, **Orhan İNCE**

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

Özet

Bu çalışmada, biyolojik olarak tümüyle ayrışabilir nitelikte poliestерler oldukları için biyoplastik olarak bilinen malzemenin hammaddesi olarak kullanılan polihidroksialkanoatların (PHA), karışık mikrobiyal kültürler tarafından, farklı işletme koşullarındaki üretimleri karşılaştırılmıştır. Biyokütle zenginleştirmek amacıyla aerobik dinamik besleme (ADB) koşullarında üç ardışık kesikli reaktör (AKR) işletilmiş ve AKR çevrimi süresince azot varlığının popülasyon dinamiklerine ve seçilen biyokütlenin depolama yeteneğine etkisi araştırılmıştır. Reaktörlerden biri ilk defa bu çalışmada önerilen ve gecikmiş azot besleme (GAB) olarak adlandırılan bir yöntemle beslenmiştir. Azot ve karbonun bir arada bulunmalarının engellendiği bu prosesten alınan biyokütle ile gerçekleştirilen kesikli deneylerde, elde edilen spesifik polimer depolama hızı, substratın polimere dönüşüm oranı, depolanan polimer miktarı ve biyokütlenin polimer içeriğinin genellikle daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Her bir AKR'deki bakteriyel çeşitlilikte gözlenen değişim farklılık gösterse de β -proteobacteria'nın Rhodocyclaceae ailesine bağlı türler, özellikle de Zoogloae her üç reaktörde de sürekli baskın olmuştur. AKR'lerden alınan biyokütle tarafından depolanan polimer konsantrasyonu, artan substrat yüklemesine bağlı olarak artmıştır. Azotsuz olarak gerçekleştirilen deneylerde artan substrat yüklemeleri spesifik polimer depolama hızında artışa yol açarken, azotla gerçekleştirilen deneylerde bu durum depolama hızında düşüşe yol açmıştır. Substratın polimere dönüşüm oranı her üç biyokütle için de artan substrat yüklemesine bağlı olarak düşmüştür. AKR işletimi sırasında ve bu reaktörden alınan çamur ile gerçekleştirilen deneyler sırasında uygulanan koşullar arasındaki uyumun polimer depolamasına olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir. Substrat türü ile depolanan polimerin yapısı arasında sıkı bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur, polihidroksialkanoatlar (PHA), biyoplastik, aerobik dinamik besleme (ADB), gecikmiş azot besleme (GAB).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Bertan BAŞAK. bertanbasak@gmail.com; Tel: (533) 215 45 43.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Comperative evaluation of microbial diversity and PHA storage ability of activated sludge under different operating conditions" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 18.05.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 10.06.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir. Bu makaleye "Başak, B., İnce, O., (2011) 'Azot kısıtlı atıksulardan biyoplastik üretimi için yeni bir aktif çamur prosesi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 45-54" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

A novel activated sludge process for production of bioplastic from nitrogen deficient wastewaters

Extended abstract

Polyhydroxyalkanoates (PHAs), which are biologically-derived and completely biodegradable polyesters, represents a potentially sustainable substitution to synthetic polymers known as plastics. Currently, high production and recovery costs are the main limitations for the bulk production of bioplastics. PHA production processes based on mixed microbial cultures, such as activated sludge systems, are being investigated as a possible technology to decrease production costs. In activated sludge systems no sterilization is required and bacteria can adapt quite well to the complex and cheap substrates, such as wastewaters. To understand the impact of different enrichment strategies on PHA production, and population dynamics is an obligation because selection of organisms with high storage ability is one of the most critical factors effecting on development of a competitive process for PHA production based on mixed cultures.

In this study, two sequencing batch reactors (SBR) were operated under aerobic dynamic feeding (ADF) conditions for biomass enrichment in order to investigate the effect of nitrogen (N) availability during a SBR cycle, on PHA accumulation ability of selected biomass. In one of the reactors nitrogen was depleted completely together with carbon source at the end of feast phase. The second SBR was operated with delayed nitrogen feeding (DNF) strategy which was proposed in this study. In this feeding regime synthetic wastewater without nitrogen was fed to the SBR and nitrogen source was fed to the reactor following substrate depletion to hinder being substrate and ammonia simultaneously in the reactor.

Changes in polymer storage ability of two biomasses were determined in terms of specific polymer storage rate, yield of polymer on substrate consumed, amount of polymer accumulated, and biomass polymer content. Polymer storage ability of biomasses enriched under ADF conditions were considerably higher when compared to those obtained for inoculum sludge. Substrate was accumulated mainly in the form of Polyhydroxybutyrate (PHB) because acetate was supplied as sole carbon source.

Experimental data showed that, throughout biomass enrichment, nitrogen restraint during substrate uptake stimulated polymer accumulation. Accordingly, polymer content of biomass enriched under dynamic conditions with DNF and also polymer yield and polymer uptake rate obtained for this biomass was higher. Amounts of PHAs accumulated were 199.5 and 234.9 mg/L on COD basis during cycles of SBRs operated without and with DNF respectively. Accordingly, yields of polymers on substrate consumed were 0.61 and 0.71 Cmmol PHA/Cmmol HAc for SBRs operated without and with DNF respectively. Specific polymer storage rate of biomass enriched under DNF conditions increased to 0.283 Cmmol PHA/Cmmol X.h, whereas that of biomass enriched under ADF conditions increased to 0.383 Cmmol PHA/Cmmol X.h.

Two batch experiments were conducted by using two different biomasses and applying a substrate loading of 0.4 g COD S/g COD X, which was four times of applied during SBR operation. Results obtained from batch experiments showed that concentrations of polymer accumulated by both sludges increased directly with substrate loading and higher polymer accumulation obtained for the biomass enriched under delayed nitrogen feeding conditions. Sludge polymer content (41.2% on COD basis) obtained for the biomass enriched under these conditions was also higher than that obtained for biomass enriched under ADF conditions. Yield of polymer on substrate consumed decreased with substrate loading for both sludges. Substrate was accumulated mainly in the form of hydroxybutyrate (HB) because acetate was supplied as sole carbon source.

Restriction of nitrogen availability during substrate uptake improved polymer storage ability of biomass. Among two different enrichment strategies, DNF process, which was proposed first time in this study, was found to be more effective. If this process optimized and combined with other strategies, such as pulsewise feeding control, it can be a stronger alternative to industrial production of PHAs achieved by pure cultures. Ammonia deficient organic wastes can be used as a cheap carbon source in this process for PHA production after a fermentation process.

Keywords: Activated sludge, polyhydroxyalkanoates (PHA), bioplastic, Aerobic Dynamic Feeding (ADF), Delayed Nitrogen Feeding (DNF).

Giriş

Biyolojik olarak üretilen ve biyolojik olarak tümüyle ayrışabilir nitelikte poliestерler olan polihidroksialkanoatlar (PHA) daha sürdürülebilir olduklarından, plastik dediğimiz sentetik polimerlerin yerini almaya adaydırlar. Biyoplastiklerin yaygın olarak üretilmelerinin önündeki en büyük engel yüksek üretim maliyetleridir (Lee, 1996; Fritz vd., 1998; Reddy vd., 2003). Aktif çamur gibi karışık mikrobiyal kültürlerle dayalı sistemler sterilizasyon gerektirmemeleri ve bakterilerin atıksu gibi karışık ve ucuz besinlere kolayca uyum sağlamaları nedeni ile bu sistemlere dayalı PHA üretimi düşük maliyetli bir olasılık olarak belirlemekte ve bu konudaki araştırmalar sürmektedir (Dias vd., 2006).

Yüksek depolama özelliğine sahip mikroorganizmaların seçilmesi, rekabet şansı yüksek bir PHA üretim sisteminin geliştirilmesi açısından hayati olduğundan, farklı zenginleştirme stratejilerinin PHA üretimine etkisinin anlaşılması bir zorunluluktur.

PHA, önemli bir karbon ve enerji depo maddesi olduğundan, aktif çamurda karşılaşılan pek çok mikroorganizmada bulunmakta ve özellikle elektron vericisi ve alıcısının birlikte bulunmadığı durumlarda önemli roller üstlenmektedir (Sato vd., 1998). Karbonlu substratın fazla miktarda bulunduğu ve ardından kısıtlı olduğu ardışık zaman dilimleri içeren aktif çamur sistemlerinin PHA depolama yeteneği yüksek bir biyokütlenin seçilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Aerobik dinamik besleme (ADB) ya da bolluk/kıtlık diye adlandırılan bu proseste, biyokütle aşırı substrat ile karşılaştığında PHA'nın depolanması ve büyüme birlikte gerçekleşmekte, mevcut substrat tükendiğinde de depolanan polimer, karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Majone vd., 1996).

Depolamanın gerçekleşmesi, substrat üzerinde büyümenin içsel ya da dışsal faktörler ile engellenmesine bağlıdır. İçsel faktörlerden büyüme için gerekli olan RNA ve enzimlerin, dışsal faktörlerden de oksijen ya da büyüme için gerekli olan besinlerin yeterli miktarda olup olmadığı anlaşılmaktadır. Uzun süren kıtlık periyodu, bü-

yüme için gerekli olan RNA ve enzimlerin miktarlarının azalmasına yol açmaktadır. Depolama için gerekli olan enzim miktarı, büyüme için gerekli olandan daha düşük olduğundan, kıtlığı takip eden bolluk periyodunda alınan substrat başlangıçta büyüme için değil depolama için kullanılmaktadır (Daiger, ve Grady, 1982). Görelilik olarak kısa bolluk ve uzun kıtlık evrelerini de içeren bir ardışık kesikli reaktör (AKR) işlemi, depolama yeteneği yüksek mikroorganizmaların seçilmesine yol açmaktadır.

İçsel faktörlerin denetlenmesi üzerine kurulu olan ve Serafim ve diğerleri (2004) tarafından optimize edilen ADB prosesi şimdiye kadar karışık kültürler kullanılarak PHA üretilmesi için geliştirilen en etkili prosestir. Ayrıca bu proseste zenginleştirilen biyokütle ile yapılan kesikli deneyler atıksuyun azot içeriğinin kısıtlanmasının, daha yüksek bir polimer içeriğine ve dönüşüm oranına yol açtığını göstermiştir. Punrattanasin ve diğerleri (2006)'de en yüksek dönüşüm oranını, azot ve fosforun kısıtlı olduğu gerçekleştirdikleri kesikli deneylerde elde etmelerine rağmen bu şartlarda biyokütle zenginleştirme konusunda başarılı olamamışlardır.

İlk defa bu çalışmada önerilen ve ADB prosesi- nin bir modifikasyonu olan gecikmiş azot besleme (GAB) prosesi, substrat üzerinde büyümenin engellenmesi için içsel ve dışsal faktörlerin birlikte uygulanmasını hedeflemektedir. Reaktörde azot ve karbonun birlikte bulunmadığı bu sistemde uzun bir kıtlık evresinin ardından reaktöre azot içermeyen bir atıksu beslenmekte ve azot çözeltisi, mevcut karbon kaynağı tüketildikten sonra reaktöre verilmektedir. Bu çalışmada, biyokütle iki AKR'de sentetik olarak hazırlanmış azot kısıtlı bir numuneyle (KOİ/N/P: 100/2/2) yaklaşık 80 gün süresince zenginleştirilmiştir Reaktörlerden birinde (ADB), azot diğer bileşenlerle birlikte sisteme beslenirken, diğer reaktörde (GAB) gerekli olan azot miktarı diğer bileşenlerden ayrı olarak ve onlardan bir saat sonra reaktöre ilave edilmiştir. Her iki reaktörden alınan çamurla yapılan kesikli deneyler ile önerilen prosesin ADB ile karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Materyal ve yöntem

Laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörler, atık kağıttan, kağıt ve karton üreten bir tesisin (Halkalı Kağıt Karton Sanayi ve Tic. A.Ş.), arıtma tesisinden alınan bir aktif çamur ile aşılanmıştır. AKR çevrimi 5 saat reaksiyon, 30 dakika çökeltme ve 30 dakika boşaltma fazlarından oluşmaktadır. Reaktörlerin çalışma hacmi 3 L olup, çevrim sonundaki 1.5 L'lik üst faz boşaltılmakta ve bu hacim taze sentetik atıksu ile doldurulmaktadır. Doldurma işlemi 3 dakika sürmektedir. Reaktörler doldurma boşaltma pompaları, havalandırma pompaları ve karıştırıcılar ile donatılmış olup, mevcut ekipman otomatik olarak kontrol edilmiştir. Çalışma, sıcaklığı kontrol edilen bir laboratuvarında ($20\pm 2^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiş ve çalışma sırasında reaktörlerin pH'ı kontrol edilmemiştir. Reaktörler, çamur yaşı 8 gün olacak şekilde çalıştırılmış ve nitrifikasyon thiourea kullanılarak engellenmiştir. Her iki reaktör de giriş KOİ konsantrasyonu 300 mg/L olan ve KOİ/N/P oranı 100/2/2 olan sentetik olarak hazırlanmış numuneyle beslenmiştir. Karbon kaynağı olarak sodyum asetat kullanılmış olup numune karakteri Tablo 1'de gösterilmiştir. Reaktörlerden birinde (ADB), azot diğer bileşenlerle birlikte sisteme beslenirken, diğer reaktörde (GAB) gerekli olan azot miktarı diğer bileşenlerden ayrı olarak ve onlardan bir saat sonra reaktöre ilave edilmiştir.

Tablo 1. Reaktörlere beslenen sentetik atıksuyun karakteri

| Bileşen | Birim | Konsantrasyon |
|--------------------|--------|---------------|
| KOİ | mg/L | 300 |
| NH ₃ -N | mg N/L | 6 |
| P | mg/L | 6 |
| Mg | mg/L | 4.44 |
| Ca | mg/L | 2.16 |
| Fe | mg/L | 0.6 |
| Zn | mg/L | 0.55 |
| Mn | mg/L | 0.4 |

Gerçekleştirilen iki kesikli deneyde farklı AKR'lerden alınan biyokütleler, azot içermeyen sentetik olarak hazırlanmış bir numune ile beslenmiştir. Azot dışındaki parametreler AKR işletimi sırasında beslenenin dört katı olacak şekilde ayarlanmıştır.

PHA ölçümü için alınan biyokütle örnekleri, 2 damla formaldehit içeren 10 mL'lik santrifüj tüplerine alınmış, santrifüj edildikten sonra fosfat tamponu ile yıkanmıştır. İkinci santrifüj sonrasında elde edilen topak liyofilize edilmiştir. Ekstraksiyon, hidroliz ve esterleştirme işlemleri Beun ve diğerleri (2000) tarafından belirtildiği şekilde, hidroklorik asit, 1-propanol ve diklore-tan karışımı kullanılarak 100°C 'de gerçekleştirilmiştir. Serbest asitleri gidermek için yapılan distile su ile yıkamanın ardından, çözelti santrifüj edilerek fazların ayrılması sağlanmış ve organik faz gaz kromatograf (Agilent 6980N) ile analiz edilmiştir.

AKR işletimi sırasında periyodik olarak alınan numunelerde KOİ, NH₃-N, AKM, UAKM ve pH ölçülmüştür. Bunlara ilave olarak kesikli deneyler sırasında alınan numunelerde asetat konsantrasyonu da belirlenmiştir. KOİ ve NH₃-N için alınan numuneler 0.45 µm şırınga filtreden süzöldükten sonra analiz edilmişler, asetat miktarının tayin edildiği numuneler önce 0.22 µm şırınga filtreden süzölmüş ve asetat tayini bu numuneler üzerinde Agilent 6980N marka gaz kromatograf kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOİ, AKM ve UAKM analizleri Standart Metodlar'da belirtildiği gibi yapılmıştır (APHA, 2005). NH₃-N konsantrasyonu Neslerizasyon işleminin ardından spektrofotometre ile belirlenmiştir (Greenberg vd., 1992).

Toplam PHA konsantrasyonu, ölçülen hidroksi-bütirat, hidroksivalerat ve hidroksimetilvalerat konsantrasyonlarının KOİ cinsinden ifade edilip toplanması ile elde edilmiştir.

DeneySEL çalışMA sonUçları

İşletim süresince AKR performansı

Her iki AKR'nin de ilk hafta %90'ın üzerinde olan KOİ giderim verimleri biraz daha artarak %95'in üzerine çıkmıştır ve operasyon süresince bu değerin üzerinde kalmıştır. ADB prosesinde daha yüksek bir substrat alım hızı elde edilmiş ve beslenen KOİ'nin neredeyse tamamının ilk 15 dakika içerisinde tüketildiği gözlenmiştir. Dolayısıyla ilk 15 dakika bolluk, takip eden 275 dakika da kıtlık fazı olarak düşünülmüştür. GAB prosesinde reaktöre beslenen KOİ'nin neredeyse tamamı ilk 30 dakika içerisinde tüke-

tilmiştir fakat bu proseste karbon ve azot birlikte bulunmadıklarından tam bir bolluk fazından bahsetmek mümkün değildir.

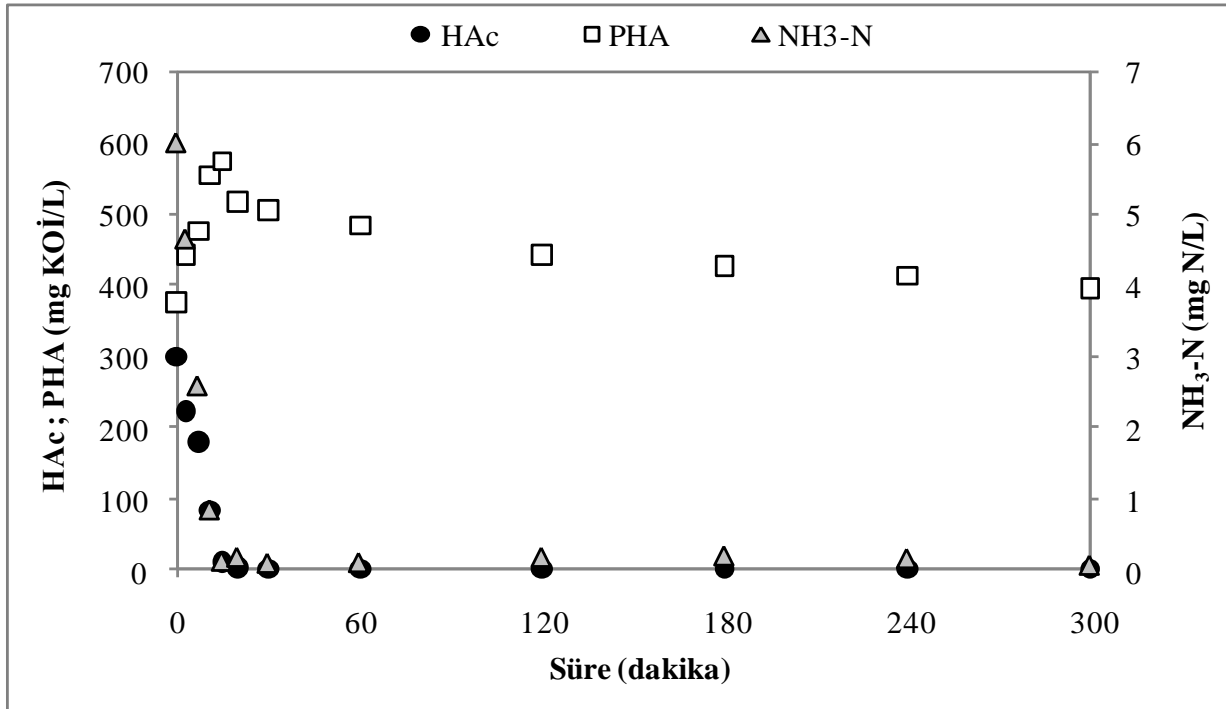
ADB reaktöründe 40 gün içerisinde 2310 mg/L'ye ulaşan UAKM konsantrasyonu operasyonun geri kalan kısmında neredeyse değişmemiştir. GAB reaktörü için tespit edilen UAKM konsantrasyonu ise 2560 mg/L'dir.

ADB reaktöründe operasyonun başında tamamı 2 saat içerisinde tüketilen azotun, zamanla alım hızı yükselmiş ve yaklaşık 1 ay içerisinde beslenen azotu tamamı asetat gibi ilk 15 dakika içerisinde tüketilir hale gelmiştir. GAB reaktörüne, asetattan 1 saat sonra beslenen azotun tüketim hızındaki artış daha yavaş olmuştur. Beslenen azotun tamamının aynı çevrim içerisinde tüketilmesi 1 haftalık bir işletim süresinin ardından gerçekleşmiştir. Yaklaşık 45 gün içerisinde de, beslenen azotun neredeyse tamamı ilk 15 dakika içerisinde tüketilmeye başlanmıştır.

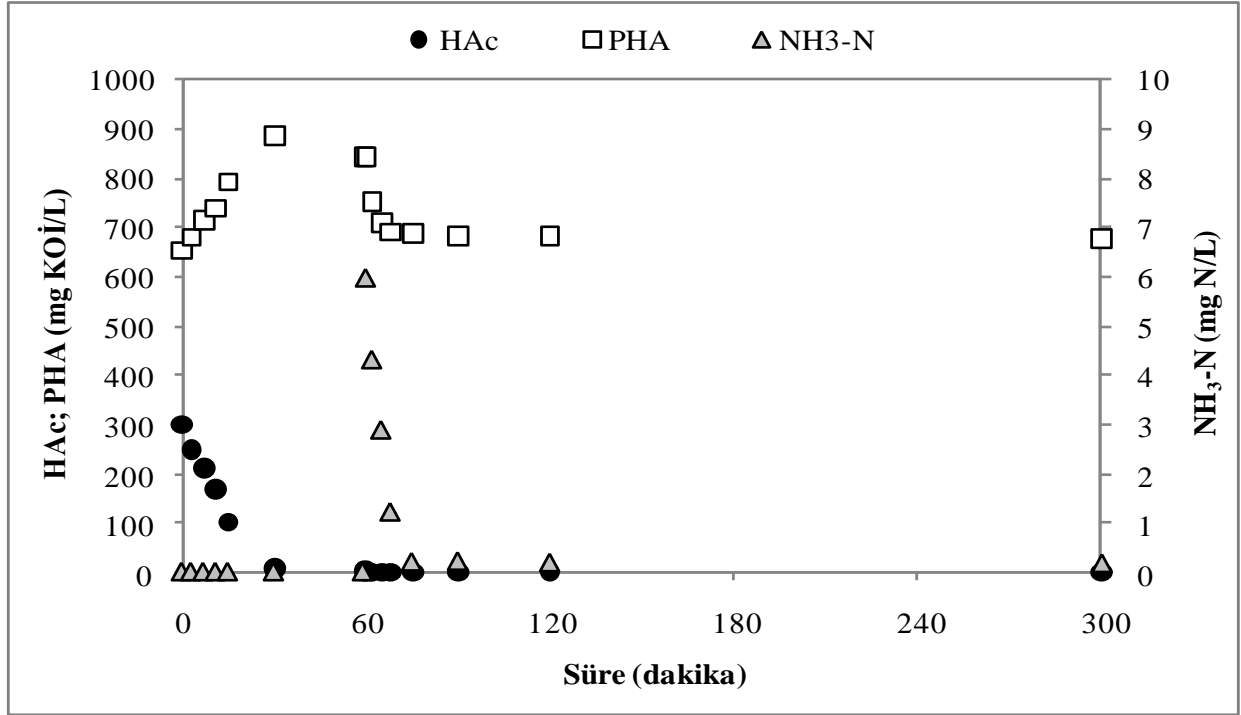
ADB ve GAB koşullarında işletilen reaktörlerin bir çevrimleri sırasında KOİ, PHA ve NH_3-N konsantrasyonlarında gözlenen değişimler sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir.

AKR işletimi süresince PHA depolama performansı

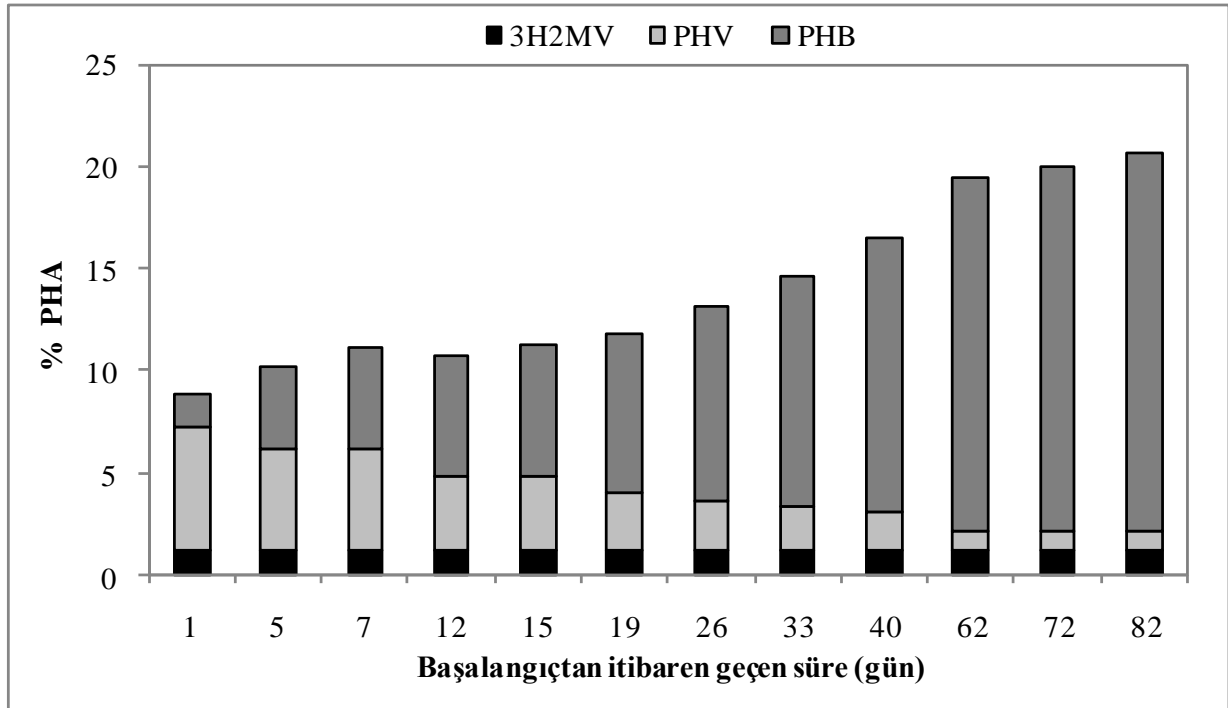
ADB reaktöründe aşı çamuru olarak kullanılan biyokütlenin içerdiği polimer fraksiyonları arasında, PHV %5.7 ile en önemli kısmı oluşturmaktadır. PHB ve 3H2MV fraksiyonları sırasıyla biyokütlenin %1.2'si ve %1.3'ü kadardır. AKR operasyonu boyunca çamurun 3H2MV içeriği değişmemiş, PHV içeriği ise yavaşça %0.9'a düşmüştür. Substrat olarak asetat kullanılmasına bağlı olarak, biyokütlenin PHB içeriği sürekli artmış ve 82 gün sonunda %18.6'ya ulaşmıştır. ADB reaktörünün işletimi sırasında çamurun içerdiği polimer fraksiyonlarındaki değişimler Şekil 3'te gösterilmiştir. Bir çevrim süresince depolanan polimer konsantrasyonunun ADB reaktörünün işletimi sırasında 58.6 mg KOİ/L den 185.5 mg KOİ/L ye yükseldiği gözlenmiştir. ADB reaktörü için hesaplanan, q_s , spesifik asetat alım hızı (Cmmol HAc/Cmmol X.h), q_p , spesifik polimer depolama hızı (Cmmol PHA/Cmmol X.h), $Y_{P/S}$, substratın polimere dönüşüm oranı (Cmmol PHA/Cmmol HAc) ve ΔPHA , bir çevrim süresince depolanan polimer miktarındaki (mg KOİ/L) gelişim Tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. ADB reaktöründe asetata, PHA ve NH_3-N konsantrasyonlarındaki gözlenen değişimler



Şekil 2. GAB reaktöründe asetate, PHA ve NH₃-N konsantrasyonlarında gözlenen değişimler



Şekil 3. ADB reaktörünün işletimi sırasında çamurun içerdiği polimer fraksiyonlarındaki değişimler

GAB reaktörüne aşılana çamurun içerdiği polimer, biyokütlenin %5.2'si olup, bunun yaklaşık yarısını PHB oluşturmaktadır. PHV ve

3H2MV fraksiyonları sırasıyla biyokütlenin %1.8'i ve %1.5'i kadardır. AKR operasyonu boyunca çamurun PHV ve 3H2MV içeriklerinde

neredeysi bir değişiklik olmamıştır. Substrat olarak asetat kullanılmasına bağlı olarak, biyokütlenin PHB içeriği sürekli artmış ve 80 gün sonunda %2.6'dan %25.7'ye ulaşmıştır. Şekil 4'te GAB reaktörünün işletimi sırasında çamurun içerdiği polimer fraksiyonlarındaki değişimler gösterilmiştir. ADB reaktörünün işletimi sırasında, bir çevrimde depolanan polimer konsantrasyonunun 68.9 mg KOİ/L den 257.4 mg KOİ/L ye yükseldiği gözlenmiştir. GAB reaktörü için elde edilen, q_s , spesifik asetat alım hızı (Cmmol HAc/Cmmol X.h), q_p , spesifik polimer depolama hızı (Cmmol PHA/Cmmol X.h), $Y_{P/S}$, substratın polimere dönüşüm oranı (Cmmol PHA/Cmmol Hac) ve Δ PHA, bir çevrim süresince depolanan polimer miktarındaki (mg KOİ/L) gelişim Tablo 3'te gösterilmiştir.

Kesikli deneyler

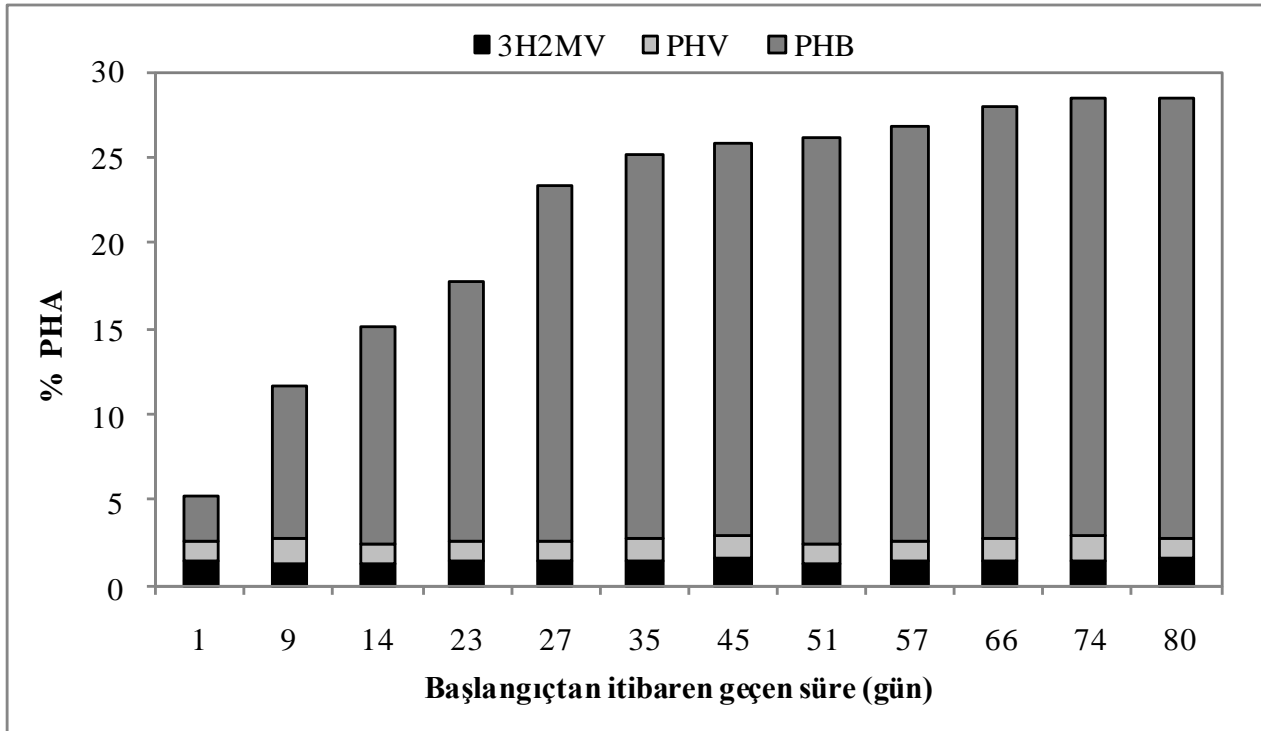
ADB reaktöründen alınan aktif çamurla gerçekleştirilen kesikli deneyde biyokütlenin polimer içeriğinin %13.6'dan %31.3'e yükseldiği tespit edilmiştir. Beslenen 1200 mg KOİ/L asetatın 90 dakikada tüketildiği deneyde, reaktördeki PHA konsantrasyonu 434.3 mg KOİ/L den 998.3 mg

KOİ/L ye yükselmiştir. Asetatın polimere dönüşüm oranının 0.43 olarak hesaplandığı deneyde spesifik asetat alım ve spesifik polimer depolama hızları da sırasıyla 0.34 Cmmol HAc/Cmmol X.h ve 0.16 Cmmol PHA/Cmmol X.h olarak tespit edilmiştir.

Tablo 2. ADB reaktörünün işletimi sırasında çamurun polimer depolama performansındaki değişimler

| Geçen süre* (gün) | - q_s | q_p | $Y_{P/S}$ | Δ PHA |
|----------------------|---------|-------|-----------|--------------|
| 5 | 0.08 | 0.01 | 0.22 | 58.7 |
| 7 | 0.09 | 0.02 | 0.26 | 82.00 |
| 12 | 0.15 | 0.04 | 0.31 | 100.0 |
| 15 | 0.18 | 0.06 | 0.35 | 112.6 |
| 19 | 0.22 | 0.09 | 0.38 | 119.3 |
| 26 | 0.31 | 0.14 | 0.42 | 132.9 |
| 33 | 0.32 | 0.14 | 0.45 | 144.1 |
| 40 | 0.50 | 0.23 | 0.48 | 155.9 |
| 62 | 0.48 | 0.26 | 0.56 | 179.4 |
| 72 | 0.49 | 0.29 | 0.58 | 186.2 |
| 82 | 0.49 | 0.28 | 0.58 | 185.5 |

*Başlangıçtan itibaren



Şekil 4. GAB reaktörünün işletimi sırasında çamurun içerdiği polimer fraksiyonlarındaki değişimler

Tablo 3. GAB reaktörünün işletimi sırasında çamurun polimer depolama performansındaki değişimler

| Geçen süre* (gün) | -q _s | q _P | Y _{P/S} | Δ PHA |
|----------------------|-----------------|----------------|------------------|-------|
| 9 | 0.12 | 0.03 | 0.27 | 85.6 |
| 14 | 0.27 | 0.08 | 0.27 | 87.8 |
| 23 | 0.32 | 0.10 | 0.32 | 106.9 |
| 27 | 0.33 | 0.13 | 0.39 | 127.7 |
| 35 | 0.37 | 0.16 | 0.42 | 138.5 |
| 45 | 0.38 | 0.20 | 0.50 | 163.6 |
| 51 | 0.39 | 0.23 | 0.58 | 191.3 |
| 57 | 0.39 | 0.23 | 0.57 | 187.8 |
| 66 | 0.40 | 0.22 | 0.63 | 207.4 |
| 74 | 0.40 | 0.25 | 0.68 | 225.0 |
| 80 | 0.41 | 0.26 | 0.68 | 224.8 |

*Başlangıçtan itibaren

GAB reaktöründen alınan çamurla gerçekleştirilen kesikli deneyde beslenen 1200 mg KOİ/L asetat 120 dakikada tüketilmiş ve reaktördeki PHA konsantrasyonunun 734.8 mg KOİ/L den 1388.9 mg KOİ/L ye yükseldiği gözlenmiştir. Asetatın tükendiği noktada biyokütlenin polimer içeriğinin %41.2 olduğu tespit edilmiştir. Asetatın polimere dönüşüm oranı 0.48 olarak, spesifik asetat alım ve spesifik polimer depolama hızları da sırasıyla 0.5 Cmmol HAc/ Cmmol X.h ve 0.19 Cmmol PHA/ Cmmol X.h olarak hesaplanmıştır. Her iki AKR'den alınan çamurla yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. Farklı AKR'lerden alınan çamurlarla yapılan kesikli deneylerin karşılaştırılması

| AKR | PHA içeriği (%) | Δ PHA | -q _s | q _P | Y _{P/S} |
|-----|-----------------|-------|-----------------|----------------|------------------|
| ADB | 31.3 | 564.0 | 0.339 | 0.160 | 0.43 |
| GAB | 41.2 | 654.1 | 0.506 | 0.193 | 0.48 |

Tablo 4'teki sonuçlardan da açıkça anlaşılacağı üzere her iki deney de bütünüyle aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, deneyde kullanılan çamurun şartlandırıldığı reaktörün işletme koşullarının çamurun polimer depolamasına katkısı büyüktür. GAB reaktöründe üretilen biyokütlenin depoladığı polimer miktarı, asetat alım hızı, polimer depolama hızı, ve asetatı polimere dönüştürme oranı ADB reaktöründe üretilen biyokütlenin kilerden fark edilir derecede yüksektir.

Literatürde, karışık kültürlerle yapılan deneylerde belirtilen en yüksek dönüşüm oranı 0.83 olup; Serafim ve diğerleri (2004) tarafından elde edilmiştir. Serafim ve diğerleri (2004), azot kısıtlı bir atıksu ile şartlandırılan bir biyokütle kullanarak ve farklı C/N oranlarıyla gerçekleştirdikleri kesikli deneylerin sonunda azot konsantrasyonunun polimer dönüşüm oranını ters yönde etkilediğini saptamışlar ve en yüksek dönüşüm oranını azotsuz atıksu ile gerçekleştirdikleri deneyde elde etmişlerdir. Lemos ve diğerleri (2006)'nin bulguları da Serafim ve diğerleri (2004)'ni destekler niteliktedir. Buna karşın, Dionisi ve diğerleri (2005) çamur zenginleştirme sırasında AKR'deki azot konsantrasyonunu kontrol etmemişler ve kesikli deneyler sırasında reaktördeki azot konsantrasyonunun polimer depolanmasına bir etkisinin olmadığını tespit etmişlerdir.

Literatür verileri ve bu çalışmanın bulguları; AKR işletimi ve kesikli deneyler sırasında mikroorganizmaların maruz kaldıkları şartlar arasındaki benzerliğin, polimer depolamaya etki eden önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada en yüksek dönüşüm oranı, azotsuz atıksu ile gerçekleştirilen kesikli deneylerde elde edilmiştir. İşletme şartları azotsuz gerçekleştirilen kesikli deneylerdeki en çok benzeyen biyokütle zenginleştirme yöntemi GAB prosesidir. Eğer biyokütle azotun kontrol edildiği şartlarda üretilmişse, kesikli deneyler sırasında azotu kısıtlamak, biyokütlenin polimer depolanmasına olumlu etki eden bir faktör olmaktadır.

Literatürde aynı AKR'den alınan çamurla değişik kesikli deneyler gerçekleştirilmiş olmasına

rağmen, çamur zenginleştirme koşullarının polimer depolama üzerine etkisini araştırmak üzere, farklı AKR'lerden alınan çamurlarla yapılan kesikli deneylere rastlanmamaktadır. Yüksek depolama özelliğine sahip mikroorganizmaların seçilmesi, rekabet şansı yüksek bir PHA üretim sisteminin geliştirilmesi açısından hayati olduğundan, farklı zenginleştirme stratejilerinin PHA üretimine etkisinin anlaşılması bir zorunluluktur. GAB, sadece içsel faktörlerin değil, dışsal faktörlerin de çamur zenginleştirme sırasında uygulanabildiği bir proses olup, artırılmak için azot ilavesi gerektiren atıksulara kolayca uygulanabilecek bir prosestir. Eğer bu proses optimize edilirse ve çözünmüş oksijen kontrollü besleme gibi yöntemlerle kombine edilirse, saf kültürler kullanılarak gerçekleştirilen endüstriyel PHA üretimi karşısında güçlü bir alternatif olabilir.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Çalışma, aktif çamurun PHA depolama yeteneğinin, dinamik bir beslemeyle işletilen AKR'lerde geliştirilebileceğini göstermiştir.
- Dinamik şartlarda zenginleştirilen biyokütle, daha yüksek organik yüklemelere maruz bırakıldığında daha fazla polimer depolayabilmiştir.
- Azot ve karbonun birlikte bulunmasına izin verilmeyen bir reaktör işletimi, substrat üzerinde büyümeyi engelleyerek, substratın daha büyük bir kısmının depolama için kullanılmasına neden olmuştur.
- İlk defa bu çalışmada önerilen bir proses olan GAB, dinamik şartlarda beslenen AKR işletimi sırasında uygulanan azot kontrolünü ileri bir noktaya taşıyarak depolamaya etki eden içsel ve dışsal faktörlerin birlikte uygulanmasına olanak vermiştir.
- Özellikle, azot kısıtlı kuvvetli organik atıksuların PHA üretilmesinde kullanımına imkan sağlayabilecek bir proses olan GAB, optimize edildiği takdirde saf kültürlerle gerçekleştirilen PHA üretimi karşısında güçlü bir alternatif olabilir ve üretim maliyetlerini düşürerek biyoplastiğin daha yaygın kullanılmasına neden olabilir.

Kaynaklar

- APHA, AWWA, WPCF., (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st Ed., Washington D.C.
- Beun, J.J., Paletta, F., Van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J., (2000). Stoichiometry and kinetics of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, **67**, 4, 379-389.
- Daiger, G.T. and Grady, P.L., (1982). The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory, *Water Research* **16**, 365-382.
- Dias, J.M.L., Lemos, P.C., Serafim, L.S., Oliveira, C., Eiroa, M., Albuquerque, M.G.E., Ramos, A.M., Oliveira, R. and Reis, M.A.M., (2006). Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by mixed aerobic cultures: from the substrate to the final product, *Macromolecular Bioscience*, **6**, 885-906.
- Dionisi, D., Beccari M., Di Gregorio, S., Majone, M., Papini, M.P. and Vallini, G., (2005) Storage of biodegradable polymers by an enriched microbial community in a sequencing batch reactor operated at high organic load rate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**, 1306-1318.
- Fritz, H.G., Seidenstucker, T., Bolz, U., Juza, M., Schroeter, J. and Enders, H.J., (1998). *Production of thermoplastics and fibres based on mainly biological material* in Meester, K.H.P., eds, *Production of poly(3-hydroxyalkanoates) from waste streams*, Delft, Todelft Press.
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton A.D., (1992). Standard Methods for the examination of water and wastewater, Washington DC. American Public Health Association.
- Lee, S.Y., (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates, *Biotechnology and Bioengineering*, **49**, 1-14.
- Lemos, P.C., Serafim, L.S. and Reis, M.A.M., (2006). Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding, *Journal of Biotechnology* **122**, 226-238.
- Majone, M., Massanisso, P., Carucci, A., Lindrea, K. and Tandoi, V., (1996). Influence of storage on kinetic selection to control aerobic filamentous bulking, *Water Science and Technology*, **34**, 223-232.
- Punrattanasin, W., Randall, A.A. and Randall, C.W., (2006). Aerobic production of activated sludge polyhydroxyalkanoates from nutrient deficient wastewaters, *Water Science and Technology*, **54**, 8, 1-8.

- Reddy, C.S.K., Gai Rashmi, R. and Kalia, V.C., (2003). Polyhydroxyalkanoates: An overview, *Bioresource Technology*, **87**, 137-146.
- Satoh, H., Iwamoto, Y., Mino, T. and Matsuo, T., (1998). Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic, *Water Science and Technology*, **38**, 2, 103-109.
- Serafim, L.S., Lemos, P.C., Oliveira, R. and Reis, M.A.M., (2004). Optimization of Polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions, *Biotechnology and Bioengineering*, **87**, 2, 145-160.

Anoksik deniz sedimentlerinde besi maddesi takviyesi ile geliştirilmiş petrol hidrokarbonlarının biyoyıslahı

Mustafa KOLUKIRIK*, Orhan İNCE

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

Özet

Marmara Denizi petrol hidrokarbonlarıyla yoğun bir şekilde kirlenmektedir. Bu kronik kirliliğin giderilmesi için sürdürülebilir, az insan müdahalesi gerektiren ve ekonomik bir ıslah stratejisi geliştirilmesi şarttır. Eğer Marmara Denizi sedimentlerinde anaerobik hidrokarbon ayrıştırıcı mikroorganizmalar aktif bir şekilde bulunuyorsa ve aktivitelerini arttırmanın bir yolu bulunabilirse, kirliliğin giderilmesi için en iyi yöntem anaerobik koşullarda biyoyıslah uygulanmasıdır. Anoksik koşulların hâkim olduğu, petrol hidrokarbonlarıyla aşırı şekilde kirlenmiş olan Haliç Körfezi sediment süzüntü sularında mevcut N ve P seviyeleri mikrobiyal çoğalmayı destekleyecek seviyelerin çok altındadır. Nutrient takviyesi ile sedimentlerin mikrobiyal aktivitelerinin arttırılabilirliğini sınamak için anaerobik koşullar altında hidrokarbon ayrışım mikrokozmosları kurulmuştur. Mikrokozmoslardaki nutrient seviyelerinin doğal seviyelerden başlanarak giderek arttırılması, hidrokarbon ayrıştırma aktivitesinde $\sim 9 \times$ artışla sonuçlanmıştır. Sedimentlerin doğal hidrokarbon içeriklerinin tümü bu şekilde giderilebilmiştir. Sedimentler bir çok farklı aromatik (18 farklı 1-5 halka aromatikler) ve alifatik (n -C₉₋₃₁ alkanlar ve asiklik isoprenoidler) hidrokarbonları ayrıştırabilmiştir. Mikrokozmoslarda metanojenesis ve dissimilatif sülfat indirgenmesi prosesleri hidrokarbonların ayrıştırmasında rol almıştır. Sonuç olarak, bu çalışma Haliç Körfezi'ndeki yoğun ve kronik kirliliğin, sediment organizmalarının aktivitelerinin nutrient takviyesi ile arttırılması yoluyla giderilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın çıktıları, daha az maliyet ve insan müdahalesi gerektiren biyoyıslah uygulamalarının dünya çapında uygulanmaya başlanmasına öncülük edecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Petrol hidrokarbonları, deniz kirliliği, biyoyıslah, Haliç Körfezi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa KOLUKIRIK. kolukirikm@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 72 55.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Biyoteknolojisi Programı'nda tamamlanmış olan "Anoksik Marmara Denizi sedimentlerinde besi maddesi takviyesi ile geliştirilmiş petrol hidrokarbonlarının biyoyıslahı" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 24.02.2011 tarihinde dergiye ulaşılmış, 10.06.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Kolukirik, M., İnce, O., (2011) 'Anoksik deniz sedimentlerinde besi maddesi takviyesi ile geliştirilmiş petrol hidrokarbonlarının biyoyıslahı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 1, 55-65" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Nutrient enhanced bioremediation of petroleum hydrocarbons in anoxic marine sediments

Extended abstract

Anoxic Halic Bay sediments have been extremely polluted with petroleum hydrocarbons, and N and P are limited in the sediment porewaters for biological activity. These raised the question that hydrocarbon degradation activity of Halic Bay sediments can be increased by N-P amendment under anaerobic conditions to overcome the pollution. In this study, anaerobic hydrocarbon degradation microcosms were set up to increase activity of Halic Bay sediments by gradually decreasing the natural TOC/N/P ratio of the sediment porewaters to the unlimited nutrient conditions.

Microcosms were set up in an anaerobic cabinet with a regulated atmosphere of nitrogen. Each microcosm was fed with a defined substrate mix consisting of 31 different hydrocarbon types. Two control microcosms were included: (1) hydrocarbon mix was not added to determine the extent of anaerobic degradation on natural hydrocarbon content of the sediments; (2) NaN_3 treatment was applied to suppress microbial activity.

The anaerobic microcosms were incubated for 224 days. Decreasing the natural TOC/N/P ratio of the sediment porewater (1000/5/1) to 1000/40/6 resulted in $\sim 9\times$ increase in gas production ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) and hydrocarbon removal. Addition of external hydrocarbons to the microcosms was also resulted in $\sim 2\times$ higher gas production and hydrocarbon removal. A high proportion (92 %) of aromatic hydrocarbons and all n-alkanes were removed from the microcosms under unlimited nutrient supply conditions without external hydrocarbon addition.

The sediment microorganisms degraded wide range of aliphatic (n-C₉₋₃₁ alkanes and acyclic isoprenoids) and aromatic (18 different 1-5 ring aromatics) hydrocarbons. The anaerobic degradation hierarchy of hydrocarbons was as follows: the most easily degradable n-alkanes, followed by more resistant branched acyclic and monocyclic hydrocarbons, the most resistant polycyclic steroidal and triterpenoidal hydrocarbons, and aromatic hydrocarbons.

Monitoring functional gene and transcript abundances revealed that methanogenesis and dissimilatory sulfate reduction took place simultaneously during the first 126 days, afterwards, only the syntrophic methanogenic consortium was active. Microbial activity and abundance were very high and related to the C removal all through the incubation period. Archaea abundance increases were $\sim 1.5\times$ higher than those of Bacteria. 74 and 67 % of the total C removal occurred between the days 126 and 168 during which period microbial activity levels increased 6-8 \times . Overall microbiological results implied that C removal in this period can be attributable to activities of syntrophic consortium of fermentative bacteria and methanogens.

In this study, we obtained anaerobic hydrocarbon degradation rates (700 ug/gSediment.L.day) as fast as enrichment cultures' rates. Although the obtained rates were comparable to the aerobic ones, they are still much lower than the aerobic hydrocarbon degradation rates. On the other hand, an aerobic bioremediation strategy is unfeasible for Halic Bay since oxygen penetration into the anoxic sediments is poor and oxygen mass transfer enhancement by mechanical means is inappropriate for the inaccessible sediments. Under these conditions anaerobic hydrocarbon degradation is the only alternative.

In summary, we have obtained three lines of evidence for demonstrating anaerobic bioremediation feasibility of petroleum HC pollution in Halic Bay sediments: (1) the anaerobic hydrocarbon degrading microbiota was highly abundant in the sediments; (2) anaerobic hydrocarbon degradation was taking place in the sediments; (3) the sediments were able to degrade wide range of hydrocarbons under anaerobic conditions; (4) high anaerobic hydrocarbon degradation rates were achieved via biostimulation of the sediments through nutrient amendment.

We are now making the preliminary preparations to carry out a field-scale bioremediation trial to remove the accumulated hydrocarbons from the subsurface of Halic Bay through biostimulation of the sediments. Success of this trial will certainly lead to less human intervened and more economical field-scale bioremediation applications for over polluted anoxic marine environments worldwide.

Keywords: Petroleum hydrocarbons, marine pollution, bioremediation, Halic Bay.

Giriş

Mikrobiyal aktivitesi yüksek, anaerobik bir sediment tabakasına sahip Haliç Körfezi petrol hidrokarbonlarıyla uzun yıllardır yoğun ve kronik bir şekilde kirletilmektedir (İnce vd., 2006). 8 km uzunluğundaki ve 2.6 milyon m²'lik bir su yüzeyine sahip körfez Marmara Denizi ile İstanbul Boğaz'ının kesiştiği yerde bulunmaktadır. En derin bölgesi 60 m olmakla birlikte, yoğun kirlilikten kalınlaşan sedimentsyon sebebiyle bazı bölgelerde bu derinlik 2-3 m'ye kadar düşebilmektedir.

İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) ve Büyükşehir Belediyesi (İBB) tarafından körfezdeki kirliliğin giderilmesi için "Haliç'i Temizleme Projesi" 80'li yılların başında başlatılmıştır. $\sim 5 \times 10^6$ m³ 'lük dip çamuru dipten kazınmış, daha sonra su kolonu havalandırılmıştır. Su kalitesi kısa sürede düzelmesine rağmen, kronik kirliliğin önüne geçilememesi nedeniyle Haliç Körfezi'ndeki su kalitesi son 20 yıllık süreç içerisinde tekrar kötüleşmiştir.

Haliç Körfezi'ndeki kronik kirliliğin ekosistem üzerindeki olumsuz etkilerinin önüne geçilebilir bir ıslah stratejisi geliştirilmesi şarttır. Eğer dip sedimentlerinde petrol hidrokarbonlarını ayrıştırabilecek organizmalar bulunuyorsa ve bu organizmaların aktivitelerini yükseltebilmenin bir yolu varsa, biyoslah bu amaç için en uygun alternatiftir (Head ve Swannel, 1999). Bu teoriyi test etmek için başlatılan bir TÜBİTAK projesinin (105Y307) ilk aşamasında Haliç Körfezi sedimentlerinin mikrobiyolojik ve fizikokimyasal karakteristiklerinin 2 sene süresince izlenmesi sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir: (1) toplam petrol hidrokarbon (TPH) seviyeleri (11000-18000 ppm) aşırı derecede kirlenmiş deniz ortamlarıyla aynı seviyededir; (2) mikrobiyal hücre içerikleri diğer deniz ortamlarının dip sedimentleriyle karşılaştırıldığında çok yüksek seviyelerdedir; (3) sedimentlerde metanajenler ve anaerobik hidrokarbon ayrıştırıcılar baskın halde bulunmaktadır; ve (4) sediment süzüntü sularındaki N ve P seviyeleri biyolojik aktiviteyi destekleyebilecek düzeylerin çok altındadır. Bu göstergeler sedimentlerin anaerobik

hidrokarbon ayrıştırma aktivitelerinin N ve P takviyesi ile arttırılabileceğine dair ipuçları vermiştir. Bu çalışmada, bu teoriyi test etmek amacıyla anaerobik koşullar altında, Haliç sedimentleri kullanılarak, çeşitli N ve P takviyesi koşullarında hidrokarbon ayrıştırma mikrokozmosları kurulmuştur. Mikrokozmosların hidrokarbon, nutrient ve mikrobiyal hücre içerikleri, mikrokozmoslardaki gaz üretimi ve mikrobiyal aktivite inkübasyon süresince izlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Mikrokozmos kurulumu

Mikrokozmoslar 120 mL hacmindeki (100 mL ıslak hacim, 20 mL hava boşluğu) serum şişelerine kurulmuştur. Mikrokozmoslar oksijen sensörünün adapte edildiği, içerisinde regüle edilen bir azot gazı atmosferinin oluşturulduğu (%100 N₂) bir anaerobik kabin içerisinde kurulmuş ve inkübe edilmişlerdir. Mikrokozmoslar içerisinde N, P, vitamin ve iz mineralleri bulunan, Widdel ve Bak (1992) tarafından tanımlanmış karbonat-tamponlu anaerobik besi yeri kullanılarak hazırlanmıştır.

Mikrokozmoslara aşırı çamuru olarak 10g sediment, sübstrat olarak da 200 mg petrol hidrokarbonları eklemiştir. Anaerobik koşullar inorganik elektron alıcılarının besi yerine eklenmesiyle ve/veya uzaklaştırılması ile sağlanmıştır.

Kontrol amaçlı 2 mikrokozmos seti daha kurulmuştur: (1) Sedimentlerin doğal hidrokarbon içeriklerinin anaerobik ayrışımını test etmek için dışardan hidrokarbon eklenmemiş mikrokozmoslar (2) aşırı çamurunun ve besi yerinin steril edildiği, fiziksel ve kimyasal proseslerin hidrokarbon kompozisyonu üzerindeki etkisini görmek amacıyla kurulmuş mikrokozmoslar.

Toplam organik karbon (TOK)/N/P oranı doğal koşulları yansıtan $\sim 1000/5/1$ oranından, sınırsız nutrient takviyesini yansıtan 1000/40/6 oranına kadar yükseltilmiştir. Sınırsız nutrient takviyesi koşulları belirlenirken aşağıdaki kabuller yapılmıştır: (1) maksimum biyokütle dönüşüm oranı 0.2 g Hücre/g Hidrokarbon giderilen şeklidir; (2) logaritmik artış fazındaki dip deniz or-

ganizmasının C/N/P oranı 100/20/3'tür (Vrede vd., 2002).

Değişik N ve P takviye koşulları, kontrol mikrokozmosları ve mikrokozmos setlerinin kısaltılmış isimleri Tablo 1'de verilmiştir. Mikrokozmoslar üçlü replikalar halinde hazırlanmıştır. Herbir koşuldan 5 farklı set hazırlanmıştır. Bunun nedeni 5 farklı numune alma eylemi gerçekleştirilecek olmasıdır. Numune alma zamanları mikrokozmoslardaki gaz üretim verilerine göre belirlenmiştir.

2 haftada bir 10 mL hacminde gaz numunesi alınmış, alınan gazın yerine aynı hacimde azot gazı eklenmiştir. Gaz numunelerinin CH₄ ve CO₂ içerikleri INCOS 2300 data değerlendirme sistemine sahip Finnigan Model 4000 GC-MS (Finnigan-MAT, İngiltere) ile tespit edilmiştir.

Kimyasal analizler

Sedimentlerin pH'ı HI 99121 toprak pH test kiti PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ ve SO₄²⁻ analizleri Dionex İyon Kromatografi (Bannockburn, IL, A.B.D.) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin toplam karbon (TK), toplam organik karbon (TOK), toplam azot (TN) ve toplam sülfür (TS) içerikleri Carlo Erba Model 1108 CHN analizör kullanılarak kuru yakma yöntemine göre yapılmıştır (Polat ve Tugrul, 1995). Sedimentlerin toplam fosfor (TP) içerikleri ise rutin ortofosfat yöntemi kullanılarak kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Sedimentlerde mevcut TPH kantitatif hızlandırılmış çözücü özütleme (ASE) ile elde edilmiş ve miktarı tespit edilmiştir. TPH fraksiyonları kantitatif ince tabaka kromatografisi ile belirlenmiştir. Alifatik hidrokarbon fraksiyonları INCOS 2300 data değerlendirme sistemine sahip Finnigan Model 4000 GC-MS (Finnigan-MAT, İngiltere) ile tespit edilmiştir. Poliario-

matik hidrokarbon (PAH) fraksiyonları ise floresan saptayıcı Hewlett-Packard 1046A HPLC kullanılarak tespit edilmiştir.

DNA izolasyonu ve cDNA sentezi

Genomik DNA (gDNA) FastDNA Spin Kit for Soil (Qbiogene, İngiltere) kullanılarak, toplam RNA ChargeSwitch® Total RNA Cell Kit (Invitrogen, Almanya) kullanılarak, üreticinin talimatlarına göre izole edilmiştir. İzole edilen RNA'lar DNA'ya (cDNA) "SuperScript® First-Strand Synthesis System for RT-PCR (Invitrogen, Almanya) kullanılarak dönüştürülmüştür.

Gerçek zamanlı polimeraz zincir reaksiyonu (Q-PCR)

Kullanılan primerler, hedef genler ve organizma grupları ve spesifik bağlanma sıcaklıkları Tablo 2'de verilmiştir. Q-PCR için Roche Light Cycler 2.0 cihazı kullanılmıştır. PCR 10 s 95°C, 5 s primerlere özgül bağlanma sıcaklığında ve 10 s 72°C koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar 1 U FastStart Taq Polymerase (Roche), her bir primerden 1 pmol, 0,2 mM dNTP, 2 mM MgCl₂ ve 1 µl SYBR-Green (1:50.000; Molecular Probes, Hollanda) içeren 20 µl'lik hacimlerde gerçekleştirilmiştir. Her reaksiyon sonunda erime eğrisi analizi uygulanarak PCR çoğalmalarının spesifikliği test edilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları

Korelasyon analizi

İstatiksel olarak önemli korelasyonlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Sülfat indirgeyici bakteri çoğunluğu ve aktivitesi dışındaki bütün parametreler ve gaz üretimi arasındaki korelasyon katsayıları yüksektir. Bu nedenle sadece gaz üretimi verileri tartışılırken bütün koşullar göz önüne alınmış, diğer parametrelerin sadece kısıtsız nutrient (UL) koşullarındaki sonuçları tartışılmıştır.

Tablo 1. Deney koşulları ve mikrokozmos isim kısaltmaları

| TOC/N/P→ | 1000/40/6 | 1000/5/6 | 1000/20/6 | 1000/40/1 | 1000/40/3 | 1000/5/1 |
|------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Hidrokarbon eklenmiş | HC(+)-UL | HC(+)-NL1 | HC(+)-NL2 | HC(+)-PL1 | HC(+)-PL2 | HC(+)-L |
| Hidrokarbon eklenmemiş | HC(-)-UL | HC(-)-NL1 | HC(-)-NL2 | HC(-)-PL1 | HC(-)-PL2 | HC(-)-L |
| Steril edilmiş | HC(+)-S-UL | HC(+)-S-NL1 | HC(+)-S-NL2 | HC(+)-S-PL1 | HC(+)-S-PL2 | HC(+)-S-L |

Tablo 2. Q-PCR primer setleri

| Primer | Hedef Gen | Hedef organizma | Referanslar |
|-----------|-----------|-----------------------|--------------------------|
| Bac519f | 16S rRNA | Bakteri | Ruppel vd., 2006 |
| Bac907r | 16S rRNA | Bakteri | Ruppel vd., 2006 |
| Arc349f | 16S rRNA | Arke | Takai ve Horikoshi, 2000 |
| Arc806r | 16S rRNA | Arke | Takai ve Horikoshi, 2000 |
| mcrA1f | mcrA | Metanojen | Colwell vd., 2008 |
| mcrA1r | mcrA | Metanojen | Colwell vd., 2008 |
| DSRp2060F | dsrB | Sülfat indirgeyiciler | Geets vd., 2006 |
| DSR4R | dsrB | Sülfat indirgeyiciler | Geets vd., 2006 |

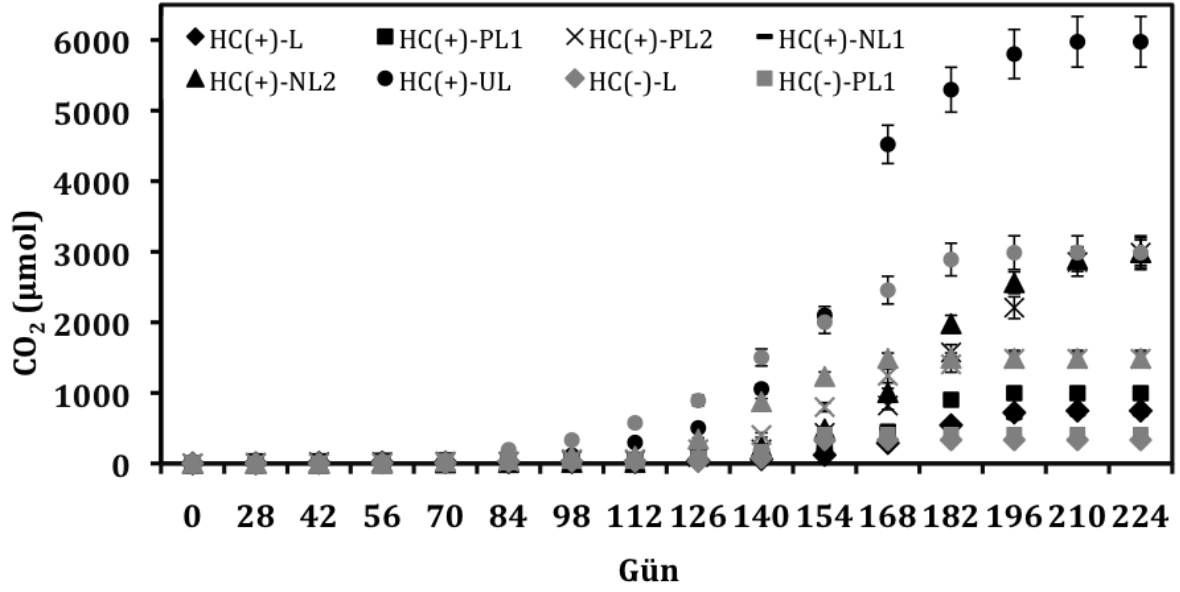
Tablo 3. Ölçülen parametreler ve metan üretimi arasındaki istatistiksel olarak önemli Pearson product-moment korelasyon katsayıları (r) ($p < 0.05$ ve $n=24$)

| | | CH ₄ üretimi HC(+) | CH ₄ üretimi HC(-) |
|-----------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Giderim | TOK | 0.98 | 0.99 |
| | HC | 0.97 | 0.96 |
| | N | 0.95 | 0.96 |
| | P | 0.95 | 0.95 |
| CO ₂ | | 1 | 1 |
| Üretim | assA | 0.84 | 0.82 |
| | bssA | 0.87 | 0.85 |
| | Arke-rRNA | 0.9 | 0.89 |
| | Bakteri-rRNA | 0.91 | 0.89 |
| | mcrA | 0.9 | 0.87 |
| | assA | 0.87 | 0.88 |
| | bssA | 0.9 | 0.86 |
| Transkript | Arke-rRNA | 0.94 | 0.89 |
| | Bakteri-rRNA | 0.94 | 0.92 |
| | mcrA | 0.93 | 0.87 |
| | Alifatik HC % | -0.64 | -0.83 |
| | Aromatik HC % | 0.64 | 0.83 |

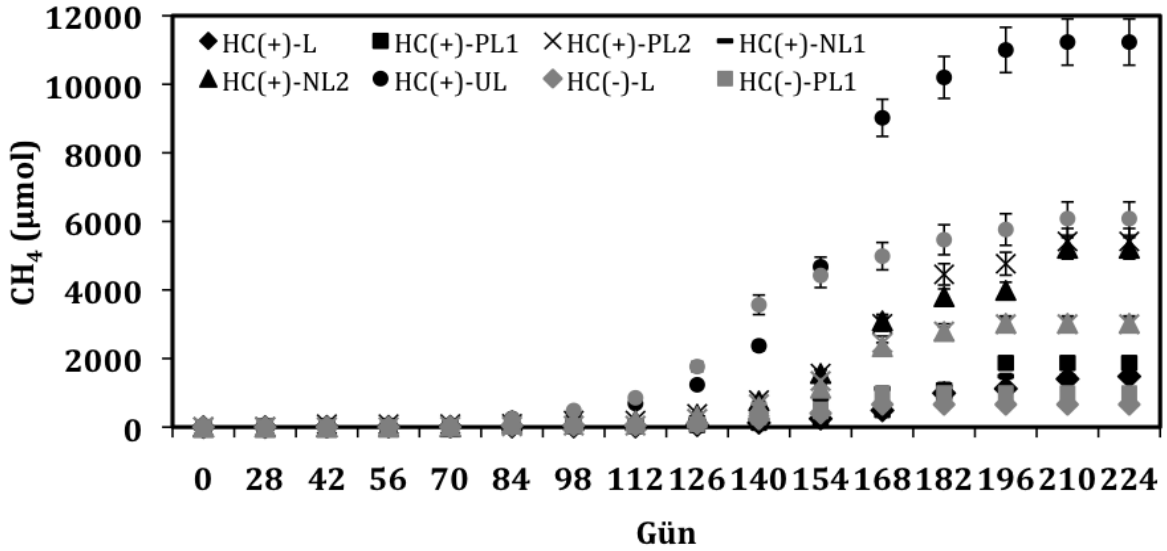
CO₂ ve CH₄ Üretimi

Kümülatif gaz üretim verileri Şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir. Steril kontrollerdeki CO₂ ve CH₄ üretimi 21 µmol'dan düşük olduğu için gösterilmemiştir. HC(+) ve HC(-) mikrokozmoslardaki CO₂ ve CH₄ üretimlerinin steril kontrollerden çok daha yüksek çıkması, mikrokozmoslardaki aktivitenin biyolojik olduğunun göstergesidir.

Şekillerden de görüldüğü üzere, daha yüksek N ve P takviyesi daha yüksek gaz üretimine yol açmıştır. HC(+) ve HC(-) L/PL1/PL2/NL1/NL2/UL mikrokozmoslardaki gaz üretim oranları sırasıyla ~ 1/1.3/3.7/1/3.5/7.6 ve ~ 1/1.5/4.5/1/4.6/9.2 şeklindedir. Bu sonuçlar nutrient takviyesi ile Haliç sedimentlerinin mikrobiyal aktivitesinin yaklaşık 9 kat arttırılabileceğini göstermiştir.



Şekil 1. Kümülatif CO₂ üretimi



Şekil 2. Kümülatif CH₄ üretimi

C dengesi

C dengesi Şekil 3 ve Denklem 1’de gösterilmiştir. Hücre sayıları μmol cinsinden C’a çevrilirken bir bakteri hücresinin ağırlığı 1 pg ve moleküler formülü $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ olarak kabul edilmiştir (Madigan 2009).

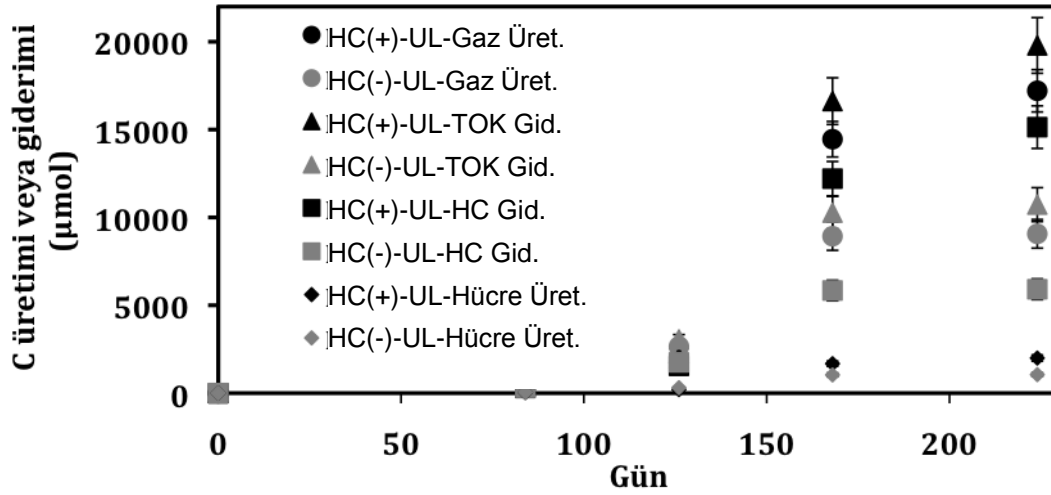
Başlangıçtaki TOK’nun HC(+)-UL ve HC(-)-UL mikrokozmoslarda sırasıyla %51 ve %57’si giderilmiştir. Bu sırasıyla %56 ve %97 hidrokarbon giderim verimlerine denk gelmektedir.

N ve P Giderimi

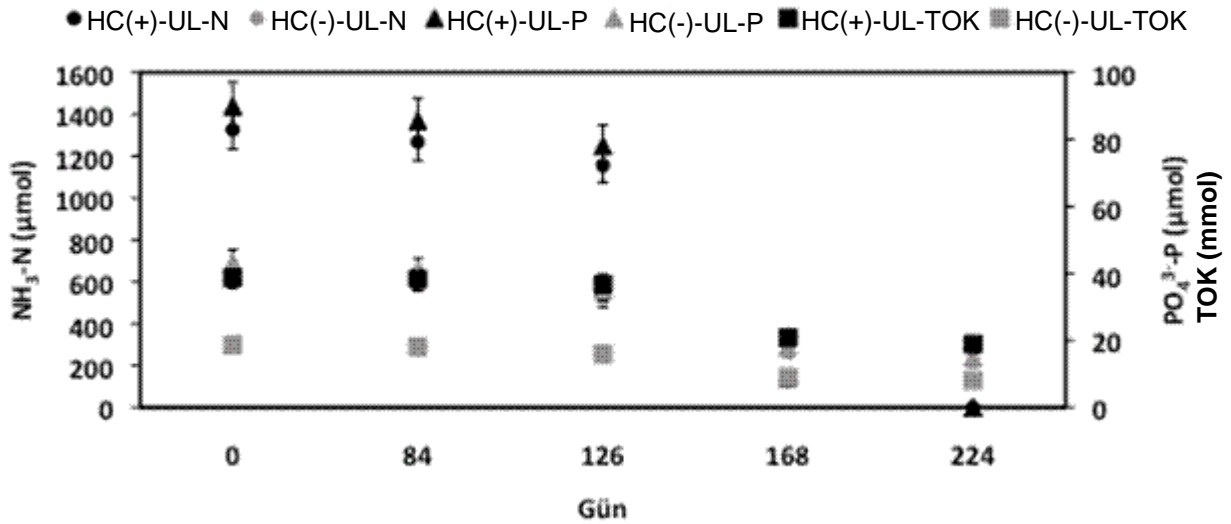
TOK, N ve P içeriklerinin değişimi Şekil 4’te verilmektedir. TOK/N/P HC(+)-UL ve HC(+)-UL mikrokozmoslarda sırasıyla 1000/78/12 ve 1000/47/7 oranlarında giderilmiştir. Bu durum HC(+) mikrokozmoslarda tüm TOK tüketilmeden N ve P’nin tümüyle tüketilmesine ve aktivitenin durmasına, HC(-) mikrokozmoslarda ise, dışarıdan karbon kaynağı eklenmediği için, tüm N ve P tüketilmeden biyolojik olarak ayrıştırılabilir TOK’un tümüyle tüketilmesiyle sonuçlanmıştır.

$$\text{TOK (Hidrokarbon)} + \text{TOK (Hidrokarbon olmayan)} \rightarrow \text{Hücre-TOK} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \quad (1)$$

| | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| HC(+) | %77 | %23 | %10 | %57 | %30 |
| HC(-) | %55 | %45 | %10 | %58 | %27 |



Şekil 3. C dengesi



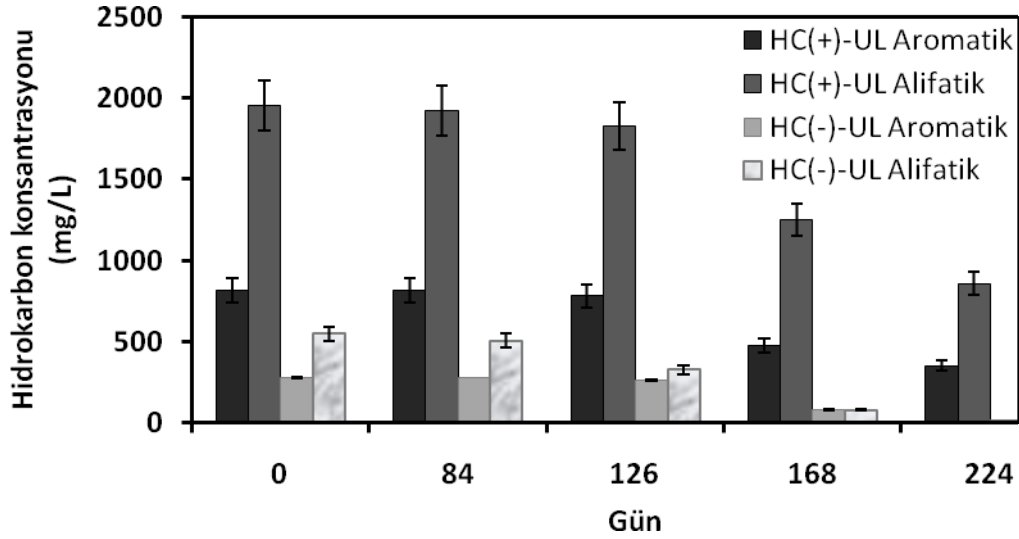
Şekil 4. TOK, N ve P içeriklerinin değişimi

Petrol hidrokarbonlarının bileşenlerinin değişimi

Aromatik ve alifatik hidrokarbon fraksiyonlarının değişimi Şekil 5'te verilmektedir. HC(+) mikrokozmoslarda Aromatik ve alifatiklerin sırasıyla %55 ve %57'si giderilmiştir. HC(-) mikrokozmoslarda ise, sedimentin doğal alifatik hidrokarbon içeriğinin tümü, aromatik hidrokarbon içeriğinin ise %92'si giderilmiştir.

Mikrokozmoslarda tespit edilen hidrokarbon tipleri Tablo 3'te verilmektedir. Tablo 4'te ayrı-

ca tespit edilen hidrokarbon tiplerinin mikrobiyal ayrıştırılması hakkında literatürde daha önce elde edilen bilgiler de özetlenmiştir. Haliç sedimentleri çok geniş bir spektrumda hidrokarbon tiplerini ayrıştırabilmektedir: bu çalışmada tespit edilen hidrokarbon tiplerinin tümünün metanojenik koşullarda mikrobiyal ayrışımı gerçekleşmiştir. Ayrışma hiyerarşisi şu şekildedir: ilk önce kısa zincirli n-alkanlar, daha sonra uzun zincirli n-alkanlar, sonra asiklik isoprenoidler, kısa zincirli aromatikler (BTEX) ve en son poliaromatik hidrokarbonlar (PAH). Tablo 4'ten



Şekil 5. Alifatik ve aromatik hidrokarbon konsantrasyonlarının değişimi

Tablo 4. Mikrokozmoslarda mikrobiyal ayrışımaya uğrayan hidrokarbon tipleri (Hidrokarbonlar hakkında daha önce literatürde mevcut, nitrat indirgeyici (N), sülfat indirgeyici (SR) ve metanojenik (M) koşullarda ayrışımalarına dair bilgi de özetlenmiştir. Daha önce belirtilen koşulda ayrışımaya uğradığı gösterilen hidrokarbonlar "+", deniz sedimentleri tarafından ayrışımaya uğradığı gösterilenler ise "Mar" olarak işaretlenmiştir)

| Hidrokarbon | NR | SR | M |
|-------------------------------|------|------|------|
| n-C ₉₋₂₀ Alkanlar | + | + | +Mar |
| n-C ₂₀₋₃₁ Alkanlar | | | +Mar |
| Fitan and Pristan | +Mar | +Mar | +Mar |
| Benzen | +Mar | +Mar | +Mar |
| Toluen | +Mar | +Mar | +Mar |
| Etilbenzen | +Mar | +Mar | +Mar |
| m-Xylene | +Mar | +Mar | +Mar |
| p-Xylene | +Mar | +Mar | +Mar |
| Naftalin | +Mar | +Mar | +Mar |
| Asenaftalin | | | |
| Asenaftin | +Mar | +Mar | + |
| Hidrokarbon | NR | SR | M |
| Floren | +Mar | +Mar | + |
| Fenantren | +Mar | +Mar | +Mar |
| Antraken | + | +Mar | + |
| Floranten | +Mar | +Mar | + |
| Pirin | + | +Mar | + |
| Benz(a)Antraken | | +Mar | + |
| Krisen | | +Mar | + |
| Benzo(k)loranten | | +Mar | + |
| Benzo(a)Piren | | +Mar | + |
| DiBenz(a,h)Antraken | | | + |
| Benzo(g,h,i)Perilin | | | |

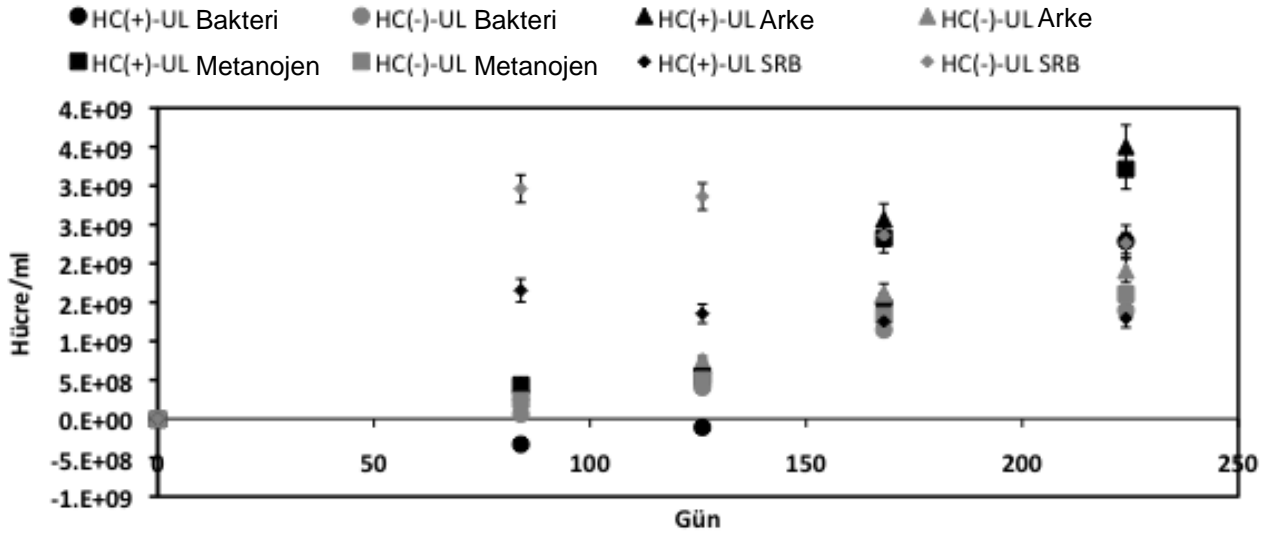
de görüldüğü gibi, tespit edilen hidrokarbonlardan bir kısmının mikrobiyolojik olarak ayrıştırılabildiği ilk defa bu çalışmada gösterilmiştir.

Mikrobiyal hücre sayısı ve aktivitesindeki değişimler

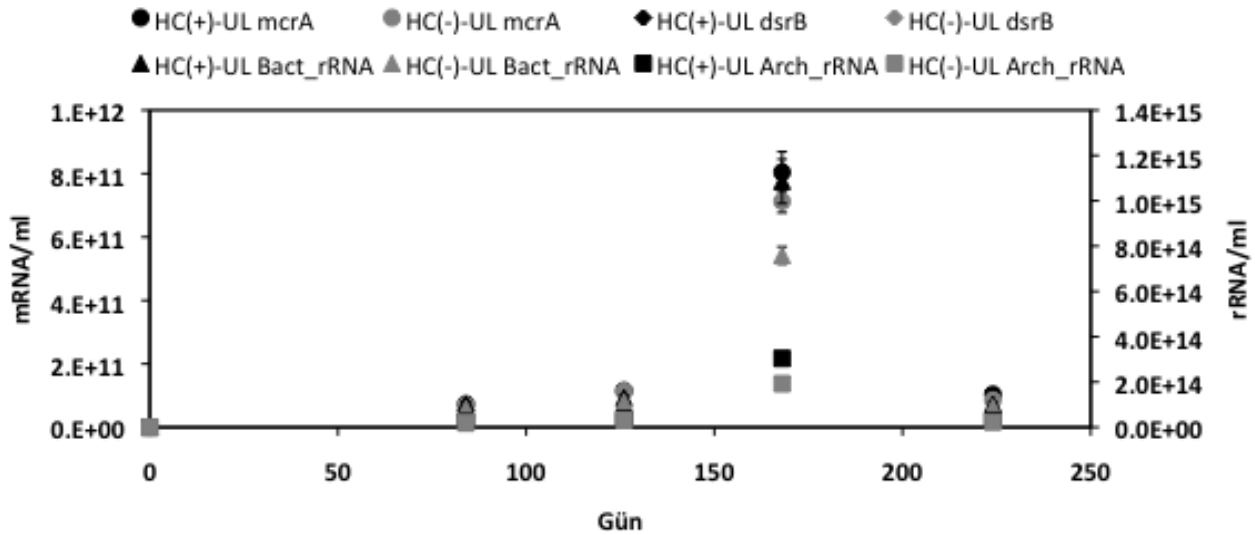
Başlangıçtaki hücre seviyelerine göre hesaplanmış diferansiyel hücre ve aktivite miktar değişimleri Şekil 6 ve 7'de gösterilmektedir. Başlangıçtaki 120-127 $\mu\text{mol SO}_4$ 126. günden önce tümüyle tüketildiği için, 84. günden sonra sülfat indirgeyici bakteri (SRB) aktivitesi gözlemlenmemiştir. Başlangıç seviyesi $\sim 30 \mu\text{M}$ olan nitrat ise başlangıç numunesi dışında hiçbir numunede gözlemlenmediği için nitrat indirgeyici bakterilerin miktar ve aktivitesi izlenmemiştir. Metanojenler ise inkübasyon süresince hem miktar hem de aktivite açısından yüksek seviyelerde bulunmaktadır. Bu durum, mikrokozmoslardaki karbon gideriminin fermentasyon bakterileri ve metanojenlerin oluşturduğu sentrofik topluluk tarafından gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Anaerobik biyoslahın Haliç sedimentlerine uygulanabilirliği

Deniz sedimentlerinden anaerobik koşullarda elde edilen hidrokarbon ayrıştırma hızları Tablo 5'te verilmektedir. Görüldüğü üzere, bu çalışmada elde edilen hızlar zenginleştirilmiş kültürlerden elde edilen hızlarla yarışır seviyede bulunmakla beraber, halen aerobik ayrışım hızlarından çok daha düşük seviyelerdedir. Fakat



Şekil 6. Hücre miktar değişimleri



Şekil 7. Hücre aktivite değişimleri

kronik kirliliğin yaşandığı Haliç sedimentlerine sürekli oksijen transferi hem fiziksel hem de ekonomik olarak imkansız olduğu için tek alternatif anaerobik hidrokarbon degradasyonuna dayanan bir biyoyıslah stratejisi geliştirilmesidir. Bu strateji ile aerobik koşullarda uygulanacak bir ıslah çalışmasından çok daha uzun sürelerde sonuç alınacaktır, fakat sadece sedimentlere N ve P takviyesine dayandırılışı için uzun süre çok az bir maliyetle uygulanabilme olanağı vardır. Bu nedenle Haliç körfezinde yaşanan kronik kirliliğe uzun vadede çözüm getirebileceğini ipuçları bu çalışmayla elde edilmiştir.

Şu anda T.C.Denizcilik Müsteşarlığı, İSKİ ve İBB'nin de katılımıyla, bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Haliç Körfezi dip sedimentlerine N ve P takviyesi ile körfezde petrol hidrokarbonlarından kaynaklanan kirliliğin ıslahına dair yapılacak olan gerçek ölçekli bir uygulama çalışmasının hazırlıklarını yapmaktayız. Bu gerçek ölçekli çalışma başarıyla sonuçlanırsa dünya çapında, deniz ortamlarında petrol hidrokarbonları nedeniyle yaşanan kirliliğin giderilmesinde kullanılabilir, ekonomik ve az insan müdahalesi gerektiren bir biyoyıslah stratejisi geliştirilmiş olacaktır.

Tablo 5. Deniz sedimentlerinden anaerobik/anoksik koşullarda elde edilen hidrokarbon ayrıştırma hızları

| Aşı çamuru | Sübatrat | e ⁻ -alıcı eklenmesi | Giderim Hızı - ug/g Sediment.L.gün | Referans |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| SRB zenginleştirilmiş kültürü | n-alkanlar | Sülfat | 0.6 | Kniemeyer vd., 2007 |
| SRB zenginleştirilmiş kültürü | Fenantrin | Sülfat | 1.4 | Davidova vd., 2007 |
| Sediment | Ham petrol | - | 7 | Miralles vd. 2007 |
| Sediment | PAH | Sülfat | 48 | Rothermich vd., 2002 |
| Sediment | n-alkanlar | - | 60 | Jones vd., 2008 |
| Sediment | PAH | - | 228 | Kim vd., 2008 |
| SRB Enrichment | Naftalin | Sülfat | 880 | Musat vd., 2009 |
| Sediment | n-alkanlar, PAH ve BTEX | - | 700 | Bu çalışma |
| Sediment | Ham petrol | Oksijen | 1970 | Syakti vd., 2006 |
| Sediment | Ham petrol | Oksijen | 4285 | Roling vd., 2002 |

Sonuçlar

Haliç sedimentlerinin anaerobik koşullarda biyoislahının mümkün olduğunu gösteren sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Sedimentlerde hidrokarbon ayrıştırma kapasitesine sahip mikroorganizmalar yüksek miktarda ve aktivitede bulunmaktadır.
- Sedimentlerde mevcut bu mikrobiyal aktivite N ve P takviyesi ile yaklaşık 9× artırılabilir.
- Besi maddesi takviyesi ile iyileştirilen hidrokarbon ayrışım hızları, sedimentlere anaerobik koşullarda biyoislahın uygulanabilmesine olanak verecek kadar yüksektir.

Kaynaklar

- Colwell, F.S., Boyd, S., Delwiche, M.E., Reed, D.W., Phelps, T.J. ve Newby, D.T., (2008). Estimates of biogenic methane production rates in deep marine sediments at hydrate ridge, Cascadia Margin, *Applied and Environmental Microbiology*, **74**, 3444-3452.
- Davidova, I.A., Gieg, L.M., Duncan, K.E. ve Suflita, J.M. (2007). Anaerobic phenanthrene mineralization by a carboxylating sulfate-reducing bacterial enrichment, *ISME Journal* doi: 10.1038/ismej.2007.48.
- Geets, J., Borremans, B., Diels, L., Springael, D., Vangronsveld, J., van der Lelie, D. ve Vanbroekhoven, K., (2006). dsrB gene-based DGGE for community and diversity surveys of sulfate-

reducing Bacteria, *Journal of Microbiological Methods*, **66**, 194-205.

- Ince, O., Akarsubasi, A.T., Sayi, N., Eyice, O., Ovez, S. ve Ince, B.K., (2006). Analysis of anaerobic microbial diversity in Haliç (marine inlet) sediment by molecular tools, *Advances in Molecular Medicine*, **2**, 71-77.
- Jones, D.M., Head, I.M., Gray, N.D., Adams, J.J., Rowan A.K., Aitken, C.M., Bennett, B., Huang, H., Brown, A., Bowler, B.F., Oldenburg, T., Erdmann, M. ve Larter, S.R., (2008). Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs, *Nature*, **45**, 176-80.
- Kim, M., Bae, S.S., Seol, M., Lee, J.H. ve Oh, Y.S., (2008). Monitoring nutrient impact on bacterial community composition during bioremediation of anoxic PAH-contaminated sediment, *Journal of Microbiology*, **46**, 615-23.
- Kniemeyer, O., Musat, F., Sievert, S.M., Knittel K., Wilkes, H. ve Blumenberg, M., (2007). Anaerobic oxidation of short-chain hydrocarbons by novel marine sulphate-reducing bacteria, *Nature*, **449**, 898-901.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Dunlap, P.V. ve Clark, D.P., (2009). *Brock biology of microorganisms*, 12th edition, Pearson Benjamin-Cummings Press, San Francisco.
- Miralles, G., Grossi, V., Acquaviva, M., Duran, R., Bertrand, J.C. ve Cuny, P., (2007). Alkane biodegradation and dynamics of phylogenetic subgroups of sulfate-reducing bacteria in an anoxic

- coastal marine sediment artificially contaminated with oil, *Chemosphere*, **68**, 1327-1334.
- Musat, F., Galushko, A.S., Jacob, J., Widdel, F., Kube, M., Reinhardt, R., Wilkes, H., Schink, B. ve Rabus, R., (2008). Anaerobic degradation of naphthalene and 2-methylnaphthalene by strains of marine sulfate-reducing bacteria, *Environmental Microbiology*, **11**, 209-219.
- Rothermich, M.M., Hayes, L.A. ve Lovley, D.R., (2002). Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbour sediment, *Environmental Science and Technology*, **36**, 4811-4817.
- Röling, W.F.M., Milner, M.G., Jones, D.M., Lee, K., Daniel, F., Swannell, R.J.P. ve Head, I.M. (2002) Robust hydrocarbon degradation and dynamics of bacterial communities during nutrient-enhanced oil spill bioremediation, *Applied and Environmental Microbiology*, **68**, 5537-5548.
- Ruppel, S., Rühlmann, J. ve Merbach, W., (2006). Quantification and localization of Bacteria in plant tissues using quantitative real-time PCR and online emission fingerprinting, *Plant Soil*, **286**, 21-35.
- Syakti, A.D., Mazzella, N., Nerini, D., Guiliano, M., Bertrand, J.C. ve Doumenq, P., (2006). Phospholipid fatty acids of a marine sedimentary microbial community in a laboratory microcosm: Responses to petroleum hydrocarbon contamination, *Organic Geochemistry*, **37**, 1617-1628.
- Takai, K. ve Horikoshi, K., (2000). Rapid detection and quantification of members of the Archaeal community by quantitative PCR using fluorogenic probes, *Applied and Environmental Microbiology*, **66**, 5066-5072.
- Vrede, K., Heldal, M., Norland, S. ve Bratbak, G., (2002). Elemental composition (C, N, P) and cell volume of exponentially growing and nutrient-limited bacterioplankton, *Applied and Environmental Microbiology*, **68**, 2965-2971.
- Widdel, F. ve Bak, W., (1992). *The Prokaryotes*, 2nd edition, Springer, New York.