

# Endüstriyel atıksuların KOİ bileşenleri ve biyolojik arıtılabilirlikleri: Tekstil ve bira endüstrisi örnekleri

Agne KARLIKANOVAİTE, Özlem KARAHAN\*, Ebru DÜLEKGÜRGEN

*İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul*

## Özet

*Biyolojik atıksu arıtma proseslerinin tasarımında önem arz eden unsurların başında atıksu kompozisyonu ve özellikle organik madde içeriği gelmektedir. Bu çalışma kapsamında, konvansiyonel atıksu karakterizasyonunun ötesinde atıksulardaki organiklerin biyobozunurluk davranışlarının karşılaştırılabilir olarak irdelenmesi hedeflenmiş ve bu bağlamda kendilerine ait atıksu arıtma tesisleri bulunan bir tekstil ve bir bira endüstrisinden kaynaklanan atıksular ele alınmıştır. Sözkonusu endüstrilerden alınan anlık atıksu örneklerinin konvansiyonel karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, ayrıca yürütülen respirometrik analizler ile bu endüstriyel atıksulara maruz bırakılan heterotrofik biyokütlelerin oksijen tüketim hız profilleri ve paralelinde atıksularda kalan süzölmüş KOİ profilleri çıkarılmıştır. Deneysel verilerden elde edilen dönüşüm oranları ( $Y_H$ ) tekstil ve bira endüstrisi atıksuları için sırasıyla 0.66 ve 0.69 gKOİ/gKOİ'dir. Her iki atıksu için de toplam yavaş ayrışabilen KOİ ( $X_S^*$ ) oranının aynı mertebede (%87-88) ve bu fraksiyon içindeki yavaş ayrışabilen çözünmüş KOİ bileşenlerinin ( $S_H$ ) birbirine yakın seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Ancak, respirometrik deneyler sonucunda elde edilen oksijen tüketim hızı (OTH) profilleri incelendiğinde, tekstil ve bira endüstrisi atıksularının yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşenlerinin ( $S_H$ ) hidrolizlerinin birbirlerinden süreç ve süre olarak oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. Yavaş ayrışabilen organik maddelerin hidrolizi için gerekli olan süre, biyolojik arıtma birimlerinin hidrolitik bekleme sürelerine etkiyen bir parametre olması itibarıyla önem arz etmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada gerçekleştirilenlere benzer biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarının endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin uygun tasarımını ve verimli işletimini destekleyici çalışmalar olduğu sonucuna varılmaktadır.*

**Anahtar Kelimeler:** Arıtılabilirlik, endüstriyel atıksu, KOİ bileşenleri, oksijen tüketim hızı, respirometre, yavaş ayrışan KOİ bileşeni.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özlem KARAHAN. ozlem.karahan@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 6545.

Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur.

Makale metni 12.03.2012 tarihinde dergiye ulaşmış, 10.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Karlikanovaite, A., Karahan, Ö., Dülekgürgen, E., (2012) 'Endüstriyel atıksuların KOİ bileşenleri ve biyolojik arıtılabilirlikleri: Tekstil ve bira endüstrisi örnekleri', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 3-10" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

## COD fractions and biodegradability of industrial wastewaters: textile and brewery industry examples

### Extended abstract

Effluent discharge limits are getting more stringent every day. In order to design appropriate wastewater treatment systems to cope up with the stringent effluent limits, it is necessary to investigate the wastewater characteristics. For industries like agro-industries, in addition to the organic pollutant load, composition of the organic pollutants is also particularly important for the appropriate design of wastewater treatment plants. In other words, it is important to investigate the biodegradable and inert organic fractions and the rates of biodegradation of different COD fractions.

This study was conducted to investigate and compare the COD fractions and biodegradability of those fractions present in textile and brewery industry wastewaters. Respirometric tests were conducted in order to determine COD fractions and the stoichiometric and kinetic coefficients of biochemical processes occurring in the biodegradation mechanism. Oxygen uptake rate (OUR) measurements conducted together with COD analysis enabled determine readily biodegradable COD ( $S_S$ ), soluble inert COD fraction ( $S_I$ ), rapidly hydrolysable COD ( $S_H$ ), slowly hydrolysable COD ( $X_S$ ) and particulate inert COD fraction ( $X_I$ ).

The evaluation performed on a grab sample of the textile wastewater showed that the heterotrophic yield  $Y_H$  was 0.66 gCOD/gCOD and the total biodegradable fraction consisted of 97% of the total COD of the wastewater. Readily biodegradable COD fraction ( $S_S$ ) was estimated as 10% of the total COD and the rapidly hydrolysable COD fraction ( $S_H$ ) was found as 69%, whereas slowly hydrolysable COD fraction ( $X_S$ ) was determined as 19%. The inert fractions, namely  $S_I$  and  $X_I$  constituted only 2% and 1%, respectively.

Similar evaluation for the brewery wastewater grab sample showed that the heterotrophic yield  $Y_H$  was 0.69 gCOD/gCOD and the total biodegradable fraction consisted of 96% of the total COD. . The readily biodegradable COD fraction ( $S_S$ ) was determined as the 9% of the total COD, readily hydrolysable fraction ( $S_H$ ) consisted of 78% and the slowly hydrolysable portion ( $X_S$ ) was determined as 9% of the total COD.

The experimental results showed that those two agro-industry wastewaters had similar characteristics in terms of the biodegradable portion of the organic matter: total biodegradable fraction was 97% for textile wastewater and that of brewery wastewater was 96%. Those two wastewater samples also had similar fractions of readily biodegradable COD ( $S_S$ ): textile wastewater 10% and brewery wastewater 9%. However, the textile wastewater had a rapidly hydrolysable COD ( $S_H$ ) of 69% whereas  $S_H$  fraction present in the brewery wastewater sample was 78%.

Respirometric tests revealed that the nature of the slowly biodegradable fractions of those two effluents and the time required for complete degradation of those soluble slowly biodegradable components were also different: OUR profile obtained with the textile wastewater had a second plateau for a short period of 2 hours. This shows that a portion of the rapidly hydrolysable COD fraction ( $S_H$ ) was hydrolyzed quickly, yet there was still a second portion - although soluble- that underwent a slower hydrolysis. However, OUR profile obtained with the brewery wastewater presented a completely different form. After the first peak observed for degradation of the  $S_S$ , the second plateau was monitored as a single line fragment whose trend increased stepwise. This shows that the  $S_H$  of the brewery wastewater was composed of a single portion that hydrolyzed very rapidly.

This difference in wastewater characteristics plays an important role in the design and operation of wastewater treatment plants. The presence and the rate of degradation of both rapidly and slowly hydrolysable COD compounds would be an important factor for the selection of hydraulic retention times and sludge retention time of activated sludge systems, since these retention times are the key parameters that determine the effluent concentrations and thus the plant performance. Hence, design and operation strategies based solely on the total COD parameter may not be enough to reach the stringent discharge limits and wastewater biodegradability studies, similar to those presented in this study, will be helpful in achieving appropriate and efficient design and operation of industrial wastewater treatment plants.

**Keywords:** biodegradability, COD fractions, industrial wastewater, oxygen utilization rate, respirometry, slowly biodegradable COD fraction.

## **Giriş**

Endüstriyel atıksuların arıtılması konusunda dikkat edilmesi gereken konular, her endüstriyel sektöre ve hatta her tesise özel atıksu karakterine sahip bu atıksuların arıtılabilmesi için en uygun teknolojilerin ve akım şemalarının seçimi, tasarlanması ve işletilmesidir. Özellikle alıcı ortama deşarj eden endüstriyel tesislerde tasarlanacak olan arıtma tesislerinin doğru boyutlandırılması, yakın gelecekte havza bazında belirlenen su kalitesi hedeflerine göre daha da sıkılaşması muhtemel alıcı ortama deşarj standartlarının sağlanabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda, özellikle biyolojik arıtma proseslerinin uygulandığı tarıma dayalı endüstrilere ait atıksu arıtma tesislerinin tasarımında, atıksuların içerdiği toplam organik madde yükünün belirlenmesinin yanı sıra bu organik madde içeriğinin kompozisyonunun, başka bir deyişle KOİ bileşenlerinin belirlenmesinin temel tasarım verileri arasında ele alınmasında büyük yarar vardır. Hedeflenen arıtma performanslarına ulaşılabilmesi için, atıksularda bulunan KOİ'nin ne kadarının kolay ayrışabilir ve ne kadarının yavaş ayrışabilir özellikte olduğunun belirlenmesine ek olarak, bu atıksulara ait biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilerek biyolojik olarak ayrıştırılmayacak olan inert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi ve ayrışabilen bileşenlerin biyobozunurluk davranışlarının ve ayrışma hızlarının saptanması önem arz etmektedir (Wentzel vd. 1999; Hu vd. 2002; Dulekgurgen vd., 2006; Karahan vd, 2009).

Bu tür tasarım bazlı atıksu karakterizasyonu çalışmalarına örnek teşkil etmesi bakımından bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisi ve bira endüstrisi atıksularının KOİ bileşenleri ve biyolojik arıtılabilirlikleri incelenmiştir. Yürütülen çalışmada su kullanımı yüksek tarıma dayalı endüstriyel sektörlerden olan tekstil ve bira endüstrisi atıksularının biyolojik olarak ayrışabilen KOİ fraksiyonlarına ilişkin detaylı respirometrik deneyler gerçekleştirilmiştir.

## **Materyal ve yöntem**

### **Konvansiyonel atıksu analizleri**

Çalışmada konvansiyonel biyolojik atıksu arıtma tesisi olan bir tekstil fabrikasından ve benzer

şekilde biyolojik atıksu arıtma tesisi mevcut bir bira endüstrisinden alınan anlık atıksu örneklerinde konvansiyonel atıksu karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (APHA vd., 2005; International Organization for Standardization, 1989). Kullanılan hammaddelerin, uygulanan üretim süreçlerin, tüketilen su miktarlarının ve eklenen yardımcı maddelerin atıksu kompozisyonunu doğrudan etkilemesi itibarıyla ve seçilen endüstrilerin bu unsurlar açısından birbirinden oldukça farklı olması nedeniyle, konvansiyonel parametrelere ek olarak her iki atıksuya özgü parametreler de ölçülmüştür.

### **KOİ bileşenlerine ait analizler**

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonuna ek olarak, atıksulardaki organik madde içeriğinin göstergesi olan KOİ'nin biyobozunurluk ve mikrobiyal kinetikler bağlamındaki kompozisyonu-bileşenleri ( $S_s$ , çözülmüş-hızlı ayrışabilen;  $S_H$ , çözülmüş-yavaş ayrışabilen,  $X_S$ , askıda/partiküler-yavaş ayrışabilen; vb.) genel arıtım performansı açısından büyük önem arz edeceğinden, çalışmada değerlendirmeye alınan atıksulardaki KOİ bileşenleri ve bazı kinetik/stoikiometrik büyüklükler gerçekleştirilen respirometrik deneylerle belirlenmiştir.

### **Respirometrik analizler**

Atıksuların KOİ bileşenlerinin belirlenmesi için seçilen respirometrik deneysel yöntemde aerobik aktif çamur reaktörleri kullanılmıştır. Deneyler, seçilen belirli F/M (besin/mikroorganizma) oranlarında (biyokütle yüklemesi) yürütülmüş ve OTH (oksijen tüketim hızı) ölçümleri sırasında reaktör içinde en az 6.0-7.0 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonu olması sağlanmıştır. Ölçümler sırasınca ototrofik çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketimini engellemek amacıyla Formula 2533TM (Hach Company) nitrifikasyon inhibitörü ilave edilmiştir.

Respirometrik deneyler, sudaki çözülmüş oksijen konsantrasyonunu sürekli olarak ölçen ve kaydeden respirometre ünitesinin (Applitek Ra-Combo) havalandırma hücresine aktif çamur ( $V=2000$  mL) eklenmesi ile başlatılmıştır. Beslenmeksizin havalandırılmaya başlanan biyokütlenin içsel solunuma, yani sabit solunum koşul-

larına gelmesi sağlandıktan sonra (birinci bH platosunun gözlenmesi), havalandırılmakta olan biyokütlenin üzerine hacmi ve toplam KOİ değ eri bilinen atıksu eklenmiş ve Oksijen Tüketim Hızı (OTH) verileri iç sel solunum seviyesine kadar (ikinci bH platosunun gözlenmesi) toplanmıştır.

Çalışmada kullanılan respirometre ünitesinin görüntüsü Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Respirometre ünitesinin görüntüsü

OTH verileri kullanılarak modelleme yaklaşımıyla atıksudaki kolay ayrışan organik madde ( $S_S$ ); ve yavaş ayrışan organik madde ( $X_S$ ) konsantrasyonları Ekama vd (1984) tarafından tanımlanan yöntem kullanılarak belirlenebilmektedir. Atıksuyun toplam KOİ’si hem çözülmüş hem de partiküler ayrışabilir ve inert KOİ bileşenlerinin toplamından oluşmaktadır. Süzölmüş KOİ’si ise ayrışabilir ve inert bileşenlerin çözülmüş kısımlarından teşekkül etmektedir. Bu noktadan hareketle süzölmüş KOİ ölçümlerine dayanarak yapılan kütle dengesi ile hesaplanan kolay ayrışan KOİ bileşeni ( $S_S$ ) ve çözülmüş inert KOİ bileşeni ( $S_I$ ) değerlerinin süzölmüş KOİ ( $S_T$ ) değerinden çıkarılması sonucu yavaş ayrışan KOİ’nin çözülmüş fraksiyonu ( $S_H$ ) belirlenebilmektedir. Yavaş ayrışan KOİ’nin partiküler fraksiyonu ( $X_S$ ) ise toplam yavaş ayrışabilir KOİ’den ( $X_S^*$ ) çözülmüş yavaş ayrışan KOİ fraksiyonunun ( $S_H$ ) çıkarılması sonucu hesaplanmaktadır. Partiküler KOİ’nin geri kalanı ise

partiküler inert fraksiyon ( $X_I$ ) olarak belirlenmiştir.

## Deneysel çalışma sonuçları

### Tekstil endüstrisi atıksuyu

Bu çalışmada irdelenen tekstil endüstrisi atıksu numunesi, ağırlıklı olarak pamuklu ve az miktarda pamuklu-sentetik tekstil üretimi yapan bir işletmeden alınmıştır. Fabrikaya ait atıksu arıtma tesisi tasarım debisi  $10000 \text{ m}^3/\text{gün}$ ’dür. Arıtma tesisinin konvansiyonel biyolojik arıtma birimi  $5000 \text{ m}^3/\text{gün}$ ’lük debiye göre inşaa edilmiş paralel 2 hattan oluşmakta olup tasarım KOİ’si  $1200 \text{ mg/L}$ ’dir. Üretim süreçlerinin doğasından (boya banyoları, vb.) kaynaklanan yüksek tuz konsantrasyonları nedeniyle bu atıksuyun iletkenliği  $6500-7000 \text{ mikroSi}$  gibi yüksek bir mertebede seyretmektedir. Aşağıda Tablo 1’de konvansiyonel ve spesifik atıksu karakterizasyon sonuçları verilen anlık atıksu örneği, biyolojik arıtma havalandırma havuzu girişi öncesindeki dengeleme havuzu çıkışından alınmıştır.

Tablo 1. Tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	7.52
AKM	mg/L	200
UAKM	mg/L	165
TÇM (Toplam Çözülmüş Madde)	mg/L	5020
Toplam KOİ	mg/L	1020
Çözülmüş KOİ (450 nm’den süzölmüş)	mg/L	820
Çözülmüş KOİ/Toplam KOİ	-	%80
Toplam Fosfor (TP)	mg/L	2.7
Orto-fosfat ( $\text{PO}_4\text{-P}$ )	mg/L	2.4
TKN	mg/L	15
Amonyak ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )	mg/L	10
Klorür (Cl)	mg/L	2000
Renk $\lambda = 436 \text{ nm}$	OD	0.037
$\lambda = 525 \text{ nm}$	OD	0.043
$\lambda = 620 \text{ nm}$	OD	0.048

Tekstil atıksuyu için gerçekleştirilecek respirometrik çalışmalarda biyokütle olarak kullanılmak üzere, tekstil atıksuyu numunesinin alındığı

tesiste bulunan konvansiyonel askıda çoğalan biyolojik arıtma tesisin 2. çökeltim tankı çamur geri devir hattından aktif çamur alınmıştır. Laboratuvar koşullarında 1 gün beslenmeden havalandırılan floküler çamurdan 1 L alınarak respirometrenin havalandırma hücresine konulmuştur. Respirometreye aktarılan biyokütlenin AKM ve UAKM değerleri sırasıyla 4135 mg/L, 2845 mg/L'dir (UAKM/AKM= %69). Respirometreye aktarılan biyokütle önce beslenmeksizin bir süre havalandırılmış (birinci b<sub>H</sub> platosu), ardından üzerine gerekli makro ve mikro nütrientler, nitrifikasyon inhibitörü ve 1 L tekstil atıksuyu eklenmiştir. Toplam 2.4 L'lik çalışma hacmine sahip reaktörde 12 saat boyunca (ikinci b<sub>H</sub> platosuna dek) oksijen konsantrasyonunda gerçekleşen değişimler kaydedilmiştir. Elde edilen veriler ile zamana karşı çizilen OTH grafiği Şekil 2'de görülmektedir. Atıksuyunun KOİ bileşenlerinin hesabında kullanılacak heterotrofik dönüşüm oranı (Y<sub>H</sub>) parametresinin belirlenmesi için, respirometrik ölçümler sırasında süzölmüş KOİ numuneleri de alınmıştır. Bu ölçümler sonucu elde edilen KOİ profili de yine Şekil 2'de yer almaktadır.

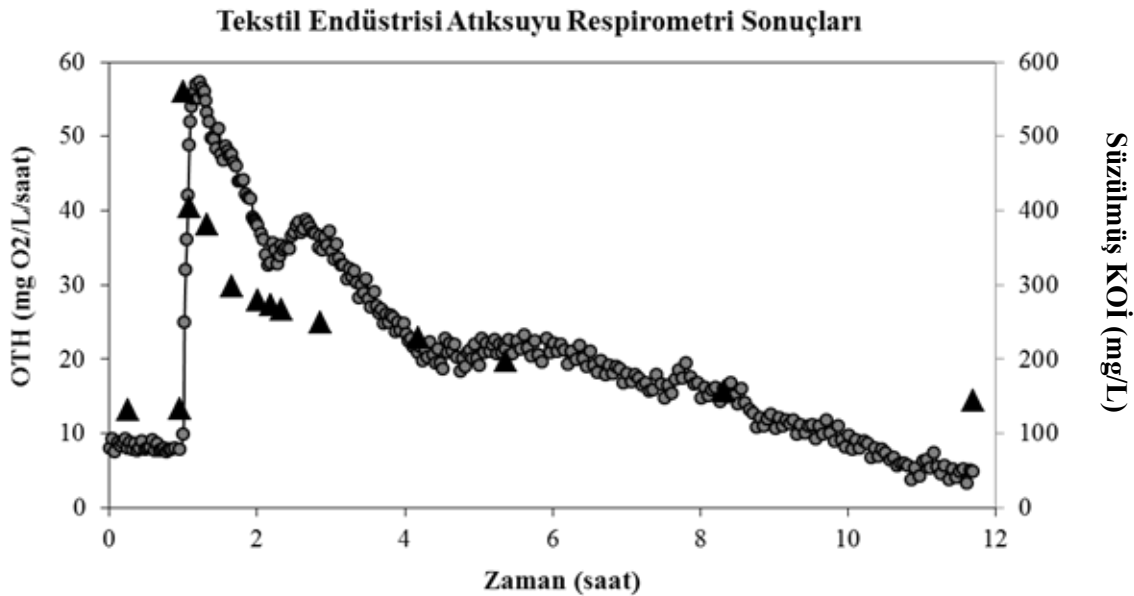
Respirometrik deney sonuçları itibarıyla deney sırasında içsel solunum için harcanan oksijen dışında, toplam net oksijen tüketiminin 141.3 mg/L olduğu hesaplanmıştır. OTH değerleri kullanılarak 14.4 mg/L oksijenin kolay ayrışan

KOİ (S<sub>S</sub>) fraksiyonunun tüketilmesinde, geriye kalan 126.9 mg/L oksijenin ise yavaş ayrışan KOİ fraksiyonunun tüketilmesinde harcandığı belirlenmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde deney boyunca toplam 416 mg/L KOİ tüketildiği saptanmış ve bu durumda dönüşüm oranı Y<sub>H</sub>, 0.66 gKOİ/gKOİ olarak belirlenmiştir. Bu dönüşüm oranı kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu belirlenen tekstil atıksuyu KOİ bileşenleri Tablo 2'de görülmektedir. Tabloda X<sub>S</sub>\* sembolü ile gösterilen KOİ fraksiyonu, çözönmüş (S<sub>H</sub>) ve partiküler bileşenlerin (X<sub>S</sub>) toplamı olmak üzere toplam yavaş ayrışabilir KOİ'yi temsil etmektedir.

### Bira endüstrisi atıksuyu

Bira endüstrisine ait biyolojik atıksu arıtma tesisi girişinden alınan anlık numune için elde edilen atıksu karakterizasyon sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Örneklenen tesisin atıksuyuna ait temsil edici toplam KOİ değeri 5000 mg/L civarında seyretmektedir. Bu bağlamda, bu çalışma kapsamında alınmış olan anlık numune, örneklenen tesisin ortalama atıksu karakterini yansıtmamakla birlikte, kısa süreli pik organik madde yüküne karşılık gelme olasılığı nedeniyle organik madde bileşenlerinin biyobozunurluk davranışlarının ve hızlarının irdelenmesinin hedeflendiği bu çalışma için uygun bir örnek teşkil etmiştir.



Şekil 2. Tekstil endüstrisi atıksuyu ile elde edilen OTH ve süzölmüş KOİ profilleri

Tablo 2. Tekstil endüstrisi atıksuyu KOİ bileşenleri (toplam KOİ: 1020 mg/L)

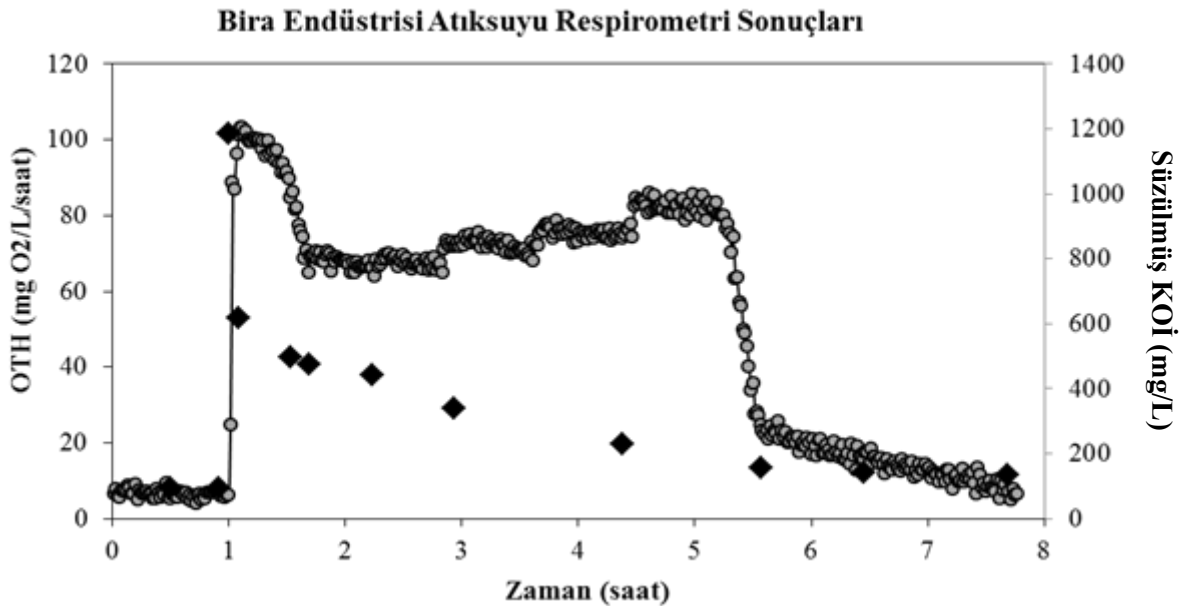
KOİ Bileşeni	Değer (mg/L)	Oranı
Kolay ayrışabilir KOİ	$S_s$ 102	%10
Toplam yavaş ayrışabilir KOİ	$X_s^*$ 896	%88
Yavaş ayrışan çözülmüş KOİ	$S_H$ 702	%69
Yavaş ayrışan partiküler KOİ	$X_s$ 194	%19
Çözülmüş inert KOİ	$S_I$ 16	%2
Partiküler inert KOİ	$X_I$ 6	%1

Tablo 3. Bira endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	5.32
AKM	mg/L	855
UAKM	mg/L	555
Toplam KOİ	mg/L	21806
Çözülmüş KOİ (450 nm'den süzölmüş)	mg/L	19286
Çözülmüş KOİ/Toplam KOİ	-	%88
Toplam Fosfor (TP)	mg/L	49
Orto-fosfat (PO <sub>4</sub> -P)	mg/L	37
TKN	mg/L	73
Amonyak (NH <sub>4</sub> -N)	mg/L	22

Bira endüstrisi atıksuyu için gerçekleştirilen respirometrik çalışmalarda kullanılan biyokütle lab-ölçekli bir AKR'den alınmıştır. Söz konusu lab-ölçekli sistem 10 günlük çamur yaşında işlenen ve evsel atıksuyu temsilen pepton karışımı ile beslenen bir sistemdir. Pepton karışımına aklime ve 2215 mg/L AKM ile 1285 mg/L UAKM konsantrasyonuna sahip floküler aktif çamurdan 1 L alınarak respirometre ünitesinin havalandırma hücresine aktarılmıştır. Önce beslenmesiz havalandırılan (birinci b<sub>H</sub> platosu) biyokütle üzerine gerekli makro ve mikro nütrientler, nitrifikasyon inhibitörü ve 100 mL bira endüstrisi atıksuyu eklenmiş ve 8 saat boyunca (ikinci b<sub>H</sub> platosu görülene dek) havalandırılan toplam 2 L'lik reaksiyon hacminde gerçekleşen oksijen konsantrasyonu değişimleri kaydedilmiştir. Elde edilen veriler ile zamana karşı çizilen OTH grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

Respirometrik deneyden elde edilen OTH profili değerlendirildiğinde deney sırasında içsel solunum için harcanan oksijen dışında, toplam net oksijen tüketiminin 329.3 mg/L olduğu hesaplanmıştır. Birinci b<sub>H</sub> platosunun hemen ardından gözlenen ve kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin 60 dakikadan az bir sürede tüketildiği ilk yüksek ve dar kamburun altında kalan net alan kullanılarak yapılan hesaplama sonucu kolay



Şekil 3. Bira endüstrisi atıksuyu ile elde edilen OTH ve süzölmüş KOİ profilleri

ayrışan KOİ ( $S_S$ ) fraksiyonunun tüketilmesi için 31.1 mg/L oksijen kullanıldığı belirlenmiştir. Geriye kalan 298.2 mg/L'lik oksijenin ise, ilk yüksek kambura oranla daha düşük seviyelerde seyreden ve çok kademeli kamburların oluşturduğu ve uzun zamana yayılan profilin temsil ettiği kısım itibariyle yavaş ayrışan KOİ fraksiyonunun tüketilmesi sırasında harcandığı hesaplanmıştır.

Bira endüstrisi atıksuyunun KOİ bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılacak heterotrofik dönüşüm oranı ( $Y_H$ ) parametresinin belirlenmesi için, respirometrik ölçümler sırasında süzölmüş KOİ numuneleri de alınmıştır. Bu ölçümler sonucu elde edilen KOİ profili, OTH profili ile birlikte Şekil 3'te yer almaktadır.

Bu sonuçlara göre deney boyunca tüketilen toplam süzölmüş KOİ konsantrasyonu 1050 mg/L'dir. Burdan hareketle belirlenen dönüşüm oranı  $Y_H$ , 0.69 g KOİ/gKOİ'dir.

Bu dönüşüm oranının kullanıldığı hesaplamalardan elde edilen bira endüstrisi atıksuyu KOİ bileşenleri Tablo 4'te verilmiştir. Çözünmüş ( $S_H$ ) ve partiküler ( $X_S$ ) yavaş ayrışabilir KOİ fraksiyonlarının bileşimi, toplam yavaş ayrışabilir KOİ'yi ( $X_S^*$ ) oluşturmaktadır.

Tablo 4. Bira endüstrisi atıksuyu KOİ bileşenleri (toplam KOİ: 21,806 mg/L)

KOİ Bileşeni		Değer (mg/L)	Oranı
Kolay ayrışabilir KOİ	$S_S$	1987	%9
Toplam yavaş ayrışabilir KOİ	$X_S^*$	19019	%87
Yavaş ayrışan çözünmüş KOİ	$S_H$	16913	%78
Yavaş ayrışan partiküler KOİ	$X_S$	2106	%9
Çözünmüş inert KOİ	$S_I$	386	%2
Partiküler inert KOİ	$X_I$	414	%2

## Değerlendirme ve sonuçlar

### Hızlı ayrışabilir çözünmüş KOİ bileşeni ( $S_S$ )

Bu çalışma kapsamında yürütülen konvansiyonel atıksu karakterizasyonu ile respirometrik analizler temelli KOİ fraksiyonasyonu çalışma-

larından elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, tekstil atıksuyunun %10, bira endüstrisi atıksuyunun %9 oranında kolay ayrışabilir KOİ ( $S_S$ ) içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

### Yavaş ayrışabilir partiküler KOİ bileşeni ( $X_S$ )

Karakterizasyonu gerçekleştirilen endüstriyel atıksuların yavaş ayrışan partiküler KOİ fraksiyonları ( $X_S$ ) karşılaştırıldığında, tekstil atıksuyunun %19, bira endüstrisi atıksuyunun ise %9 oranında yavaş ayrışan partiküler KOİ ( $X_S$ ) içerdiği tespit edilmiştir.

### Yavaş ayrışabilir çözünmüş KOİ bileşeni ( $S_H$ )

Endüstriyel atıksular yavaş ayrışan çözünmüş KOİ fraksiyonları ( $S_H$ ) bakımından karşılaştırıldıklarında ise, tekstil atıksuyunun %69, bira endüstrisi atıksuyunun ise %78 oranında  $S_H$  barındırdığı görülmüştür.

Tekstil atıksuyu ile elde edilen OTH profili incelendiğinde, gözlenen ikinci kamburun 2 saat gibi nispeten dar bir zaman aralığına sıkışmış olması,  $S_H$  bileşeninin bir bölümünün hızlı bir şekilde hidroliz olduğunu, ancak daha yavaş hızlarla hidroliz edilmesi gereken yine çözünmüş formda yavaş ayrışan başka bir KOİ fraksiyonunun da mevcut olduğunu göstermektedir.

Bira endüstrisi atıksuyu ile yürütülen respirometrik deney sonucu elde edilen OTH profilinde ise hızlı ayrışan KOİ bileşeninin ( $S_S$ ) tüketimine karşılık gelen ilk yüksek ve dar pikin ardından, tek ve uzun süren, üstelik de OTH hızının kademeli olarak giderek arttığı formda ikinci bir plato gözlenmesi, çözünmüş formdaki yavaş ayrışan KOİ fraksiyonunun tamamının oldukça hızlı bir şekilde hidroliz olduğunu göstermektedir.

Söz konusu biyobozunurluk davranışları ve hidroliz hızları değerlendirildiğinde, bu çalışmada irdelenen tekstil endüstrisi atıksuyuna benzer yapıdaki tekstil atıksularını arıtmaya yönelik biyolojik atıksu arıtma tesislerinin tasarımı ve işletilmesinde yavaş ayrışan KOİ bileşenlerinin hidrolizine ve yıkımına olanak tanıyacak uzun hidrolitik bekleme sürelerinin seçilmesinin ge-

rektiği sonucuna varılabilir. Buna mukabil, bu çalışmada irdelenen bira endüstrisi atıksuyuna benzer yapıdaki atıksuları arıtmaya yönelik tesislerde ise daha kısa hidrolik bekletme süreleri ile çalışmak olanaklı görölmektedir.

### Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 108Y313 nolu ARDEB projesi kapsamında gerççekleştirilmiştir.

### Kaynaklar

APHA, WEF, AWWA, (2005). In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., eds, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>st</sup> ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.

Dulekgurgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö., Orhon, D., (2006). Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability, *Water Research*, **40**, 2, 273-282.

Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G.V.R., (1984). Procedures for determining influent COD frac-

tions and maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, **18**, 91-114.

Hu, Z., Chandran, K., Barth, F.S., Domenico, G., (2002). Evaluation of a rapid physical-chemical method for the determination of extant soluble COD, *Water Research*, **36**, 617-624.

International Organization for Standardization, 1989. In: Technical Committee ISO/TC 147, eds, International Standard ISO 6060: Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand, second ed. 1989-10-15, Reference No. ISO 6060-1989(E), ISO, Switzerland.

Karahan, Ö., Doğruel, S., Dulekgurgen, E., Orhon, D., (2008). COD fractionation of tannery wastewaters- particle size distribution, biodegradability and modeling, *Water Research*, **42**, 4-5, 1083-1092.

Wentzel, M.C., Mbewe, A., Lakay, M.T., Ekama, G.A., (1999). Batch test for characterization of the carbonaceous materials in municipal wastewaters, *Water SA*, **25**, 3, 327-335.



# Karasuyun koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliği

**B. Hande GÜRSOY-HAKSEVENLER, İdil ARSLAN-ALATON**

*İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469 Maslak, İstanbul*

## Özet

*Zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan ve karasu olarak adlandırılan atıksular, karmaşık yapıları ve içeriklerinde bulunan yüksek miktarda organik kirletici, inorganik tuz ve yağ-gres nedeniyle konvansiyonel yöntemlerle arıtılamamaktadır. Günümüzde biyolojik aktif çamur sistemleri ile arıtmaya uygun olmayan karasuar için alternatif fizikokimyasal yöntemler araştırılmaktadır. Bu deneysel çalışmada gerçek karasu numunesinden (KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; toplam fenol=3500 mg/L) organik madde giderimi için koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında kimyasal arıtma proseslerine reaksiyon pH'sı, koagülan, oksidan ve katalizör konsantrasyonu ile akım yoğunluğu gibi bu prosesler için önemli olan işletim parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Arıtma proseslerinin performansı, KOİ, TOK ve toplam fenol kolektif parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Çalışmada ayrıca "Vibrio fischeri" fotobakterileri ile akut toksisite (inhibisyon) ve biyolojik ayrışabilirlik oranları ölçülmüştür. Uygulanan kimyasal arıtma prosesleri arasında en yüksek giderim verimleri demir klorür ile koagülasyon prosesi için elde edilmiştir. Karasuyun koagülasyon prosesi ile arıtımı sonunda %88 KOİ, %78 TOK ve %87 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. Koagülasyon prosesinden sonra en iyi arıtma verimi paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda 67 KOİ, %55 TOK ve %60 toplam fenol olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyon prosesi ile, çalışılan en yüksek demir (50 mM) ve hidrojen peroksit (100 mM) konsantrasyonlarında bile oldukça yetersiz (% 15 mertebelerinde) giderim verimi elde edilmiştir. Ancak Fenton prosesinde pH ayarı için sönmüş kireç kullanıldığında organik madde giderim verimlerinin %70'e kadar yükseldiği gözlenmiştir. Kimyasal arıtma proseslerinin karasuya uygulanması ile atıksuyun akut toksisitesinde ve biyoayrışabilirliğinde önemli bir değişiklik tespit edilememiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Karasu, kimyasal arıtma, koagülasyon, elektrokoagülasyon, Fenton prosesi, akut toksisite, biyoayrışabilirlik.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: B.Hande GÜRSOY-HAKSEVENLER. hande.gursoy@mam.gov.tr; Tel:(262) 677 34 40. Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur. Makale metni 29.02.2012 tarihinde dergiye ulaşılmış, 22.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir. Bu makaleye "Gürsoy-Haksevenler, B. H., Arslan-Alaton, İ., (2012) 'Karasuyun koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile kimyasal arıtılabilirliği', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 11-21" şeklinde atıf yapılabilir.

## Treatment of a blackwater sample by coagulation, electrocoagulation and Fenton processes

### Extended abstract

Olive Mill Wastewater (OMW) is one of the most problematic effluents mainly being generated in the Mediterranean region. Direct discharge of OMW to natural water bodies results in environmental deterioration due to its strong organic carbon content being composed of a variety of complex and bioinhibitory polyphenolic compounds. Hence, today many studies focused on the alternative physical and chemical treatability of blackwater. In these studies significant drawbacks have been reported and it was concluded that no single technology could be applied to OMW as a stand-alone treatment option. On the other hand, most of these treatment methods are energy-intensive and thus rather costly. Considering recent publications that have mainly been devoted to the treatment of synthetic OMW (aqueous solutions of polyphenols and phenolic acids), it is important to investigate the transformation and ecotoxicological behavior of real OMW during the application of treatment processes, due to the fact that the latter one is much more complex and its ecotoxicological behavior during treatment difficult to anticipate. Besides, regarding the formerly published related experimental work, it is evident that the above treatment methods have mostly been applied to synthetic wastewaters (i.e. aqueous solutions of polyphenols and phenolic acids) and not to real blackwater. Among the available treatment processes, coagulation, electrocoagulation and Fenton's reagent seem to be more promising and suitable for the treatment of OMW, since these chemical processes involve multiple removal mechanisms and could cope with high-strength, complex wastewater matrices. Considering the above mentioned facts, the present study aimed at investigating the chemical treatability as well as detoxification of OMW by coagulation, electrocoagulation using stainless steel electrodes and Fenton's reagent.

OMW was obtained from a three-phase olive mill extraction plant located in Bursa, Turkey. Coagulation experiments were carried out with  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Precipitation with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was also examined. Process dosage and pH were selected according to formerly published scientific literature. Electrocoagulation experiments were performed with stainless steel electrodes at the original OMW pH and varying current densities (10, 20 and 30

$\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Fenton experiments were conducted at the original pH (=4.3) of the OMW sample and at pH 3, that is known as the optimum pH of Fenton's reagent. Fenton's reagent was applied at different  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations in the molar range of 5-50 mM and 50-200 mM, respectively. The Fenton process was quenched by increasing the pH of the reaction solution to 7.0-7.5 with concentrated NaOH or alternatively with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

According to the experimental findings, treatment efficiencies generally increased with increasing coagulant dose in the coagulation experiments. However, a dose of 2500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  was found to be most efficient accompanied with 88% COD, 78% TOC and 87% total phenols removals, respectively. This treatment performance was followed by precipitation with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resulting in 70% COD, 53% TOC and 56% total phenols removal efficiencies at a dose of 5800 mg/L at pH 10.5. In the electrocoagulation process, increasing the current density slightly improved the obtained treatment efficiencies under the studied process conditions. At an initial current density of 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 63% COD, 53% TOC and 56% total phenols removals were achieved after 30 min treatment. For OMW treatment with the Fenton's reagent, no difference was obtained in removal efficiencies for the experiments conducted at an initial pH of 3.0 and 4.3. The removal rates changed with respect to the chemical used to quench the reaction. For each examined parameter, removal efficiencies increased from 15% to 60-65% when  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was used to cease the Fenton's reaction. This experimental observation manifests the contribution of combined coagulation and precipitation processes to the dominant removal mechanism and overall treatment performances obtained for OMW. Regarding the acute toxicity test results, the effective dilution causing 50% inhibition of the test organism, originally being 5% for the raw OMW, was found to be 9%, 5% and 1% after coagulation with  $\text{FeCl}_3$ , electrocoagulation and Fenton's reaction, respectively. The above results revealed that the toxicity of OMW did not change after chemical treatment. It could be demonstrated that coagulation and electrocoagulation processes were superior to the Fenton's reagent in treating real OMW. Besides, it could be elucidated that the dominant removal mechanism for organic carbon (COD, TOC, total phenols) was phase transfer rather than oxidation.

**Keywords:** Acute toxicity, chemical treatment, coagulation, electrocoagulation, Fenton's process, olive mill wastewater (blackwater).

## Giriş

Zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan atıksular, zeytinyağı üretiminin yoğun olarak gerçekleştirildiği, Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinde ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Zeytinyağı karasuları, üretimi açısından bölgesel ve mevsimsel (genellikle Kasım-Şubat ayları arasında) olup, 10-100 m<sup>3</sup>/gün aralığında değişen düşük debilerde oluşmaktadır. KOİ değeri 80-200 g/L arasında olan karasu, yüksek oranda şeker, lipid, polialkol, pektin içermektedir. Ayrıca yapısındaki tanninler, polifenoller ve polialkoller nedeniyle yüksek toksisiteye sahip olabilmekte, dolayısıyla biyolojik olarak arıtılabilirlikleri de zorlaşmaktadır (Mulinacci vd., 2001). Dünya çapında yapılan çalışmalar doğrultusunda karasuyun arıtımı konusunda teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir ve konvansiyonel yöntemlerle kolaylıkla entegre edilebilir bir arıtma sistemi bulunamamış ve dolayısıyla karasuyun arıtımı için uygulanamamıştır. Ayrıca zeytinyağı üretim tesislerinin sezonluk çalışması, genelde küçük ve birbirinden farklı lokasyonlarda olması biyolojik arıtma sistemlerinin uygulanmasını mümkün kılmamaktadır.

Literatürdeki deneysel çalışmalar gözden geçirildiğinde, arıtma yöntemlerinin daha çok sentetik atıksulara (polifenollere ve fenolik asitlere) uygulandığı, incelenen pek çok arıtma teknolojinin karasu içerisindeki kirleticilerin (organik karbon başta olmak üzere) gideriminde yetersiz kaldığı (Khoufi vd., 2007), ayrıca arıtma performanslarının sadece KOİ, TOK gibi kolektif çevre parametreleri ile izlendiğini ortaya çıkarmaktadır. Bu durum, zeytinyağı atıksularının etkili ve ekonomik bir şekilde arıtımı için fizikokimyasal arıtma yöntemlerinin uygulanabilirliğinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bağlamda, çalışma kapsamında gerçek karasu numunelerinde askıda ve çözünmüş halde bulunan organik bileşiklerin koagülasyon, elektrokoagülasyon ve Fenton prosesleri ile arıtımının karşılaştırmalı olarak incelenmesi hedeflenmiştir. Seçilen arıtma prosesleri, pH, koagülan dozu, oksidan dozu, akım yoğunluğu gibi bu prosesler için önemli olan işletim parametreleri bazında optimize edilmiş-

tir. Kimyasal arıtma proseslerinin performansı, KOİ, TOK ve toplam fenol (T-Fenol) parametreleri üzerinden incelenmiş, ayrıca ham ve arıtılmış karasuyun akut toksisitesi *Vibrio fischeri* fotobakterileri ile değerlendirilmiştir.

## Materyal ve yöntem

### Karasu

Bu çalışma kapsamında incelenen karasu örneği, Bursa ilinde bulunan ve sürekli ekstraksiyon yöntemine göre zeytin ve zeytinyağı üretimi yapan bir tesisten alınmıştır. Karasu numuneleri +4°C'de saklanmış ve hiçbir ön işleme (dekantasyon, filtrasyon, seyreltme vb.) tabi tutulmadan kullanılmıştır. Karasuyun çevresel karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir. Karasu örneğindeki organik içeriğin boyutsal dağılıma göre değerlendirilmesi için, karasu 1200~1600nm, 450 nm ve 220 nm gözenek çaplı filtrelerden süzülerek, KOİ, TOK ve T-Fenol içerikleri incelenmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. Karasuyun çevresel karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
Toplam KOİ	mg / L	130000-140000
Toplam TOK	mg / L	32000-35000
T-Fenol	mg / L	3300-3800
BOİ <sub>5</sub>	mg / L	40000
AKM	mg / L	46000
UAKM	mg / L	44000
Yağ-gres	mg / L	12800±1000
TP	mg / L	171.6
TKN	mg / L	800±100
İletkenlik	µS /cm	9000
Renk (395 nm)	cm <sup>-1</sup>	103
pH	-	4.3

Tablo 2. Karasuyun boyutsal dağılıma göre organik madde açısından karakterizasyonu

Partikül boyutu	KOİ	TOK	T-Fenol
	mg/L	mg/L	mg/L
Toplam	140000	35000	3500
<1600 nm	46000	16000	1600
<450 nm	45000	14200	1500
<220 nm	35000	13500	1200

### Koagülasyon deneyleri

Koagülasyon deneyleri hacimleri 100 mL olan cam beherlerde sönmüş kireç ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), demir(III)klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), demir(II)sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) ve alüminyum-sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon pH değerleri ve koagülan dozları bilimsel literatürde kullanılan değer aralıklarından seçilmiştir (Ölmez vd., 2008; Kestioglu vd., 2005).  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için pH 10.5 (doz=5800 mg/L),  $\text{FeCl}_3$  için pH=6.5-7.0, doz 2000-2500-3000 mg/L;  $\text{FeSO}_4$  için pH=7.0-7.5, doz=2000-2500-3000 mg/L ve  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  için pH=5.5-6.0, doz=2000-3000-4000 mg/L olarak seçilmiştir. Koagülan ilavesinin ardından, önce hızlı karıştırma (5 dk.), sonra yavaş karıştırma (30 dk.) yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra karasu çökmesi için bırakılmış, üst fazı üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir. Koagülasyon deneylerinde pH ayarı için  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve NaOH kullanılmıştır.

### Elektrokoagülasyon deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri için korozif kimyasallara dayanıklı cam ve polietilen malzemedan yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmıştır (uzunluk: 34.3 cm, genişlik: 12.5 cm, yükseklik: 28.3 cm). Reaktörde, altı adet paralel bağlı elektrot, reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup; tamamen çözeltiliye batmış durumdadır. Elektrokoagülasyon deneylerinde her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında  $38.5 \text{ cm}^2$  aktif yüzey alanına sahip 316 SS paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrokoagülatörde akım ve voltaj kontrolü dijital, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon çalışmalarında akım yoğunlukları daha önceki deneysel sonuçlara ve bilimsel literatür bilgilerine dayanarak 10, 20 ve  $30 \text{ mA/cm}^2$  olarak seçilmiştir (Hanafi vd., 2010). Atıksuyun orijinal pH'sında çalışılmış, atıksuyun iletkenliği yeterli olduğu için ilgili olarak dışarıdan elektrolit kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

### Fenton deneyleri

Fenton deneyleri 500 mL numune hacimlerinde gerçekleştirilmiştir. Fenton deneylerinde karasuyun kendi pH'sında (pH=4.3) ve Fenton reaktanı için en uygun pH olarak belirlenen pH 3 değerinde

de çalışılmıştır (Whan-Kang ve Hwang, 2000). Başlangıç pH'sı 3 olarak seçilen deneylerde pH ayarı için 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonun başlatılması için  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları (kaynağı:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Fluka) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ağırlıkça %35, Fluka) ilavesi yapılmıştır. Fenton deneylerinde  $\text{Fe}^{2+}$  için 5-50 mM,  $\text{H}_2\text{O}_2$  için ise 50-200 mM konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. Fenton deneyleri sonunda numunelerin pH'ları, konsantre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve NaOH ile  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün en iyi çökeltme aralığı olan 7.0-7.5 değerlerine ayarlanmıştır. Atıksuyun zor çöken yapısını dikkate alarak,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  çökmesi için bir gece beklenmiş, oluşan üst faz üzerinden giderim verimleri değerlendirilmiştir.

### Analitik yöntemler

Çalışmada kullanılan karasu numuneleri, Standart Metotlara göre (APHA-AWWA-WPCF, 1998) analiz edilmiştir. KOİ ölçümleri ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VPCN model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam fenol değerleri, Folin-Ciocalteu ayraç ile numunedeki fenol içeriğinin oluşturduğu rengin, 750 nm'de Novaspec II/Pharmacia LKB model spektrofotometrede absorbans olarak okunması ile ölçülmüştür (Box, 1983). Deneyler sırasında pH ölçümlerinde Thermo Orion 520 model pH-metre kullanılmıştır.

Akut toksisite ölçümleri, ISO 11348-3 (1998) protokolüne göre, *Vibrio fischeri* fotobakterilerinin ışık yayılım özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin akut toksisiteleri, %50 oranında inhibisyona neden olan hacimsel seyrelme oranı anlamına gelen "ES<sub>50</sub>" değeri üzerinden değerlendirilmiştir.

### Sonuçlar ve tartışma

#### Karasuyun çevresel karakterizasyonu

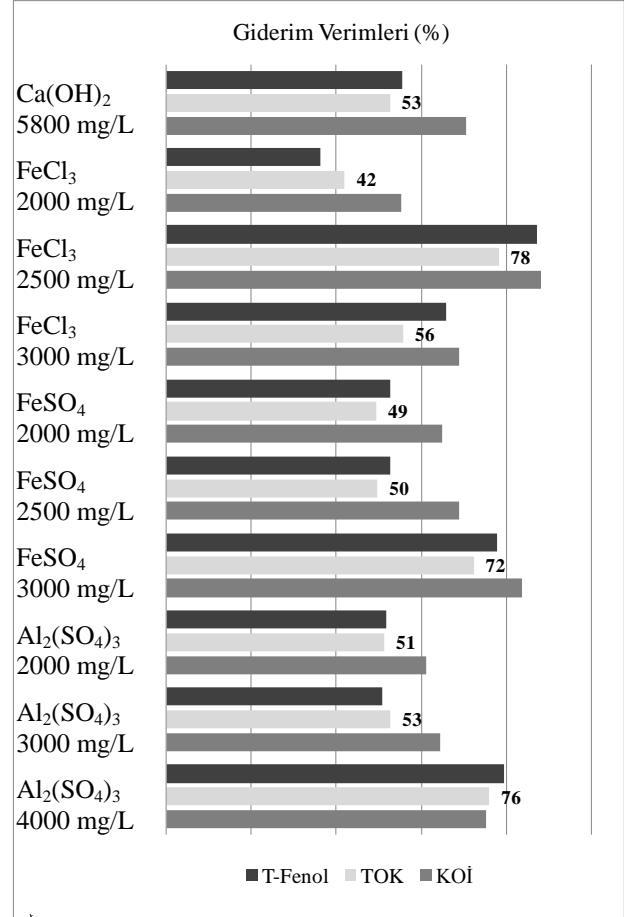
Bulunan değerler Tablo 1'de, atıksuyun boyutsal dağılıma göre karakterizasyonu Tablo 2'de verilmiştir. Türkiye'de 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Tablo 5.5.'de zeytinyağı üretiminden oluşan atıksuların yüzeysel suya deşarj kriterlerinin, pH=6-9,

KOİ=230 mg/L, yağ-gres=40 mg/L, renk=260 Pt-Co olması istenmektedir. Çalışılan atıksuyun değerleri dikkate alındığında, standartlara uymak için %99 üzerinde giderim yapılması gerekmektedir.

Bilimsel literatürde rapor edilen deneysel çalışmalar dikkate alındığında atıksu karakterinin üretim tesislerine göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan karasu örneğinde, Toplam-KOİ ve Toplam-TOK değerinin sırasıyla 40000 mg/L ve 13400 mg/L bulunmuştur. Süzülmuş (450 nm filtreden) atıksu için bu değerler KOİ için 28400, TOK için 10200 mg/L olarak elde edilmiştir. Filtrasyonda 450 nm altında kalan fazın, çözünmüş faz olduğu kabulü yapılarak, atıksuda önemli miktarda KOİ ve TOK içeren bileşiklerin çözünmüş formda olduğu görülmüştür. Aynı değerlendirme bu çalışmada kullanılan atıksu için yapıldığında, Doğruel tarafından çalışılan atıksudan farklı olarak, organik içeriği temsil eden önemli bir fraksiyonunun partiküler formda olduğu görülmektedir. Kiril ve diğerleri (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise toplam KOİ 115000 mg/L değerinde iken süzülüş KOİ 34000 mg/L olarak bulunmuştur.

### Koagülasyon deneyleri

Kullanılan koagülanların farklı dozlar ve pH'larda performansları, KOİ, TOK ve T-Fenol kolektif parametreleri açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 1'de bu karşılaştırma sonuçları yer almaktadır. Koagülasyon ile daha çok karasudaki askıda katı, kolloidal ve supra-kolloidal madde içeriğinin azalması beklenmektedir. Çalışılan konvansiyonel koagülanlar için, genel olarak artan dozaja paralel olarak organik karbon gideriminde hafif bir iyileşme gözlenmiştir. Öte yandan, FeCl<sub>3</sub> ile giderim verimleri 2500 mg/L'den yüksek dozlarda daha fazla iyileşmezken, FeSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için artan dozla birlikte gerek KOİ gerekse TOK giderimi artmaya devam etmiştir. Kullanılan koagülanlar arasından en yüksek giderim verimi 2500 mg/L FeCl<sub>3</sub> dozajında %88 KOİ, %78 TOK ve %87 T-Fenol olarak elde edilmiştir (Şekil 1).

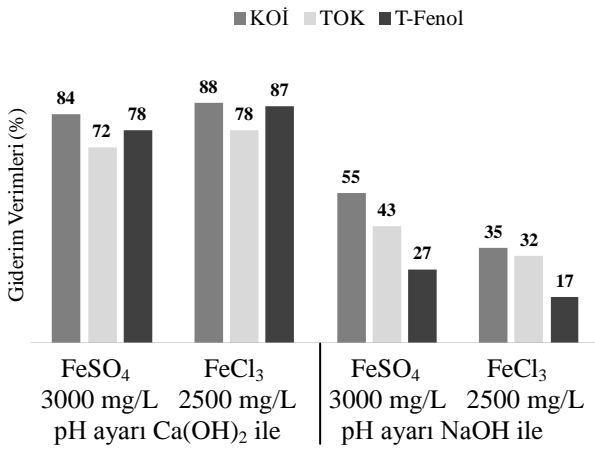


Şekil 1. Karasuyun koagülasyon prosesleri ile arıtımı (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L)

Sarika ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuyun FeCl<sub>3</sub> ile koagülasyonu incelenmiştir. pH 4.5-5.5 aralığında, 670-8300 mg/L aralığında FeCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. En iyi sonuç 670 mg/L FeCl<sub>3</sub> dozunda %21 KOİ giderimi olarak gözlenmiştir. Artan dozlarda ise KOİ giderimi azalmıştır. Bir diğer çalışmada pH 7.0'de 200-2000 mg/L aralığında FeCl<sub>3</sub> ile çalışılmış, en yüksek giderim verimleri 1000 mg/L dozu için %44 KOİ ve %33 TOK olarak elde edilmiştir (Ölmez vd., 2008). Benzer olarak, 1000-6000 mg/L FeCl<sub>3</sub> dozunda, pH 8.0 değerinde gerçekleştirilen deneylerde, en yüksek giderim 3000 mg/L dozunda elde edilmiştir (Kestioğlu vd., 2005). Asit kreaking ve koagülasyon proseslerinin ardışık olarak uygulanması ile gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada, KOİ giderimi %95 ve T-Fenol %90 olarak bulunmuştur;

asit kraking tek başına %38 KOİ ve %23 T-Fenol giderimi sağlamıştır.

Kimyasal arıtma çalışmalarında pH ayarında kullanılan sönmüş kirecin giderim verimini etkileyeceği dikkate alınarak, bunun ne ölçüde gerçekleştiğini görmek amacı ile seçilen en iyi koagülasyon koşullarında pH ayarı için NaOH kullanılmıştır. En yüksek giderimlerin elde edildiği  $\text{FeCl}_3$ -2500 mg/L ve  $\text{FeSO}_4$ -3000 mg/L koagülant ve dozlarında, pH ayarı için NaOH ve  $\text{Ca(OH)}_2$  etkisi karşılaştırılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Seçilen koagülasyon çalışmalarında, pH ayarı için kullanılan NaOH ve  $\text{Ca(OH)}_2$ 'in etkisi (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L)

Şekil 2'den de görüldüğü üzere pH ayarında kullanılan  $\text{Ca(OH)}_2$ 'in etkisi, NaOH kullanımına göre çok yüksektir ve yüksek giderim verimlerine neden olmaktadır. pH ayarında  $\text{Ca(OH)}_2$  kullanılmadığında,  $\text{FeSO}_4$ -3000mg/L ile yapılan koagülasyon deneyinde giderim verimleri KOİ için %55, TOK için %43 ve T-Fenol için %27 bulunmuştur.  $\text{FeCl}_3$ -2500 mg/L kullanılarak yapılan koagülasyon çalışmasında giderim verimleri KOİ için %35, TOK için %32 ve T-Fenol için %17 bulunmuştur. Sonuç olarak  $\text{Ca(OH)}_2$  kullanımının %30-50 oranlarında giderim verimini etkilediği görülmektedir.

Sarika ve diğerleri (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karasuya pH 11.0-12.0 değerlerinde olacak şekilde  $\text{Ca(OH)}_2$  eklenmiştir. pH değerinin 11.0'e gelmesi için eklenen  $\text{Ca(OH)}_2$  mikta-

rının 6600 mg/L olarak tespit edilip, bu dozdaki KOİ giderimi %25 olarak elde edilmiştir.  $\text{Ca(OH)}_2$  miktarı 20000 mg/L kadar dozlanmış, konsantrasyon arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kolloidlerin stabilizasyonu ile açıklanmıştır.

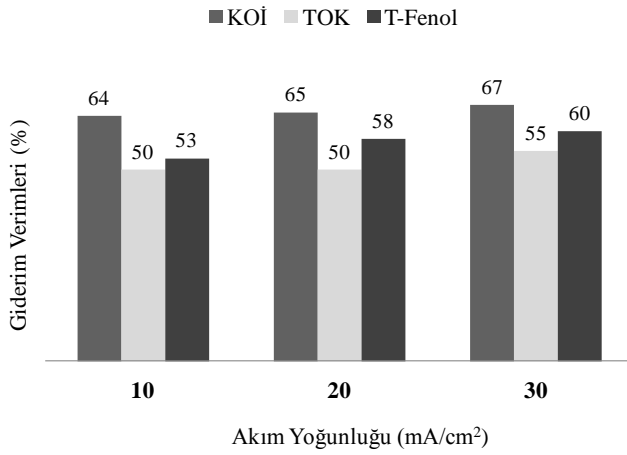
Yapılan koagülasyon çalışmaları değerlendirildiğinde, en yüksek giderim gözlenen  $\text{FeCl}_3$  (dozaj=2500 mg/L) ve  $\text{Ca(OH)}_2$  (dozaj=5800 mg/L) ile koagülasyon prosesleri, diğer kimyasal arıtma prosesleri ile karşılaştırmak üzere uygun bulunmuştur.

### Elektrokoagülasyon deneyleri

Paslanmaz çelik elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon çalışmalarında farklı akım yoğunlukları (10, 20 ve 30 mA/cm<sup>2</sup>) kullanılarak, giderimler KOİ, TOK ve T-Fenol parametreleri ile karşılaştırılmıştır. Deneyler atıksuyun orijinal pH'sında, dışarıdan elektrolit eklenmeden gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, giderim verimleri akım yoğunluğuna paralel olarak artış göstermiştir. Elde edilen giderimlerin ilk 20 dakikada çok hızlı gerçekleştiği, ardından özellikle KOİ ve TOK için neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir. Bu durumda farklı akım yoğunluklarını karşılaştırmak üzere 30. dakikada gerçekleşen giderimler Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artmasıyla giderim verimleri de yükselmektedir. En yüksek giderim verimleri 30 mA/cm<sup>2</sup>'de gözlenmiştir. Bu akım yoğunluğunda giderim verimleri KOİ için %67, T-Fenol için %60, TOK için %55 olarak bulunmuştur.

Bilimsel literatürde karasuyun elektrokoagülasyon prosesi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde; Hanafî ve diğerleri (2010) tarafından yapılan bir çalışmada filtre edilmiş ve beş kez seyreltilmiş karasu örneğinde 40 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna kadar çıkılmış, en yüksek giderim verimleri ise 25 mA/cm<sup>2</sup> değerinde elde edilmiştir. Alüminyum elektrotlar kullanarak, karasuyun kendi pH'sında ve 25 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda %80 KOİ, %77 T-Fenol ve %88 renk giderimi (reaksiyon süresi: 15 dk.) gözlenmiştir. Daha yüksek akım yoğunluklarında (38 mA/cm<sup>2</sup> gibi) giderimlerin azaldığı gözlen-

miştir. Bu durum, akım yoğunluğunun arttıkça koagülasyon prosesi yanı sıra alüminyum iyonları oluşumunun hızlanarak verimde azalmaya neden olması ile açıklanmaktadır. Bir diğer deneysel çalışmada 10-40 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, pH 4-9 aralığında, demir ve alüminyum elektrotlarla çalışılmıştır. Demir elektrotlarla çalışıldığında, 30 dakikalık reaksiyon süresinde %42 KOİ, %96 renk; alüminyum elektrotlarla çalışıldığında ise %52 KOİ ve %96 renk giderimi gözlenmiştir (İnan vd., 2004). Adhoum ve Monser (2004), alüminyum elektrotlarla 75 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve 25 dk. reaksiyon süresinde %75 KOİ, %91 T-Fenol ve %95 renk giderimi sağlamıştır.



Şekil 3. Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri (Başlangıç koşulları: KOİ=140000 mg/L; TOK=35000 mg/L; T-Fenol=3500 mg/L; t=30 dk. pH=4.3)

Mevcut çalışmalarda, bu çalışmadan farklı olarak dışarıdan elektrolit ilavesi olduğu görülmektedir. Yahiaoui ve diğerleri (2011) çalışmasında elektrokoagülasyon prosesinin ultrafiltrasyon işlemi ardından kullanmıştır. Sisteme 100-1500 mg/L aralığında NaCl eklenerek atıksuyun iletkenliği 32 mS/cm değerine ayarlanmıştır. Hanafi ve diğerleri (2010), ise iletkenliği 3.6 mS/cm olan atıksuya, 500-3000 mg/L NaCl eklemiştir

### Fenton deneyleri

*Uygun reaksiyon pH değerinin belirlenmesi:* Fenton reaktanı ile yapılan çalışmalarda farklı

başlangıç pH'ların (pH=3 ve orijinal pH) ve Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molar oranların etkileri, KOİ, TOK ve T-Fenol giderimleri açısından karşılaştırılmıştır. Uygun pH değerinin belirlenmesinde, Fenton reaksiyonu için en iyi sonuç verdiği bilinen pH3 (Whan-Kang ve Hwang, 2000) değerindeki sonuçlar, çalışılan karasuyun orijinal pH'sı olan pH=4.3 değerindeki giderim verimleri ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 50 mM:100 mM; 20 mM:100 mM ve 10 mM:100 mM Fe<sup>2+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koşullarında, toplam 240 dakikalık deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan, farklı iki pH değerinde yürütülen Fenton deneylerinde belirgin bir fark gözlenmeden KOİ için %65-75, TOK için %58-65 ve T-Fenol %65-75 oranlarında giderim elde edilmiştir. Ayrıca giderimler reaksiyonun ilk dakikalarında (10 dk.) gerçekleşip, reaksiyon boyunca neredeyse değişmeden kalmıştır. Bu sonuç, hidrojen peroksit tüketiminin reaksiyonun ilk dakikalarda tamamlanmasına bağlanabilir. Bilimsel araştırmalar incelendiğinde, benzer sonuçlar elde edilerek, Fenton prosesi için optimum olarak belirlenen pH 3 değerinde ve karasuyun orijinal pH'sında paralel sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. Deneysel çalışmaların devamında karasuyun orijinal pH'sında çalışılmasına karar verilmiştir. Örneğin, Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pH3 değerinde giderim %48 KOİ, %39 TOK ve %40 T-Fenol; orijinal pH (pH 4,6) değerinde %42 KOİ, %34 TOK ve %35 T-Fenol olarak gözlenmiştir. Fenton reaktanı kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada pH 2-7 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. pH 3 değerinde, 500 mg/L FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (1.8 mM) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15 mM) kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri sırasıyla KOİ için %21, T-Fenol için %23 bulunmuştur (Kiril-Mert vd., 2010).

*Uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi:* Fenton prosesinde başlangıçta 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ve 30 dk. olmak üzere sık aralıklarda numune alınmıştır. Farklı molar oranlarda Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonlarında ilk dakikalardan itibaren yüksek giderimler gerçekleşmiştir. Çalışılan her üç proses koşulu için reaksiyonun 5. dakikasında %70 KOİ, %60

TOK ve %80 T-Fenol giderim verimleri elde edilmiştir. Bilimsel literatürde karasuyun Fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda farklı reaksiyon süreleri kullanılmıştır. El-Gohary ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada deney süresi 120 dk. tutulmuş, bu sürede 1  $Fe^{2+}$ :50  $H_2O_2$  molar oranında %91 KOİ, %85 BOİ<sub>5</sub> ve %86 TOK giderimi gözlenmiştir. Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan başka bir araştırmada ise reaksiyon süresi 40 dk. olarak seçilmiş, 1 mM  $Fe^{2+}$ :10 mM  $H_2O_2$  koşulunda %34 KOİ, %42 TOK ve %15 T-Fenol giderimi elde edilmiştir. Başka ilgili bir çalışmada reaksiyon süresi 1-8 saat olarak seçilmiş, %80-90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Zorpas ve Costa, 2010).

Bu çalışmada Fenton prosesi için seçilen reaksiyon süresinin sonunda en yüksek giderim verimi 20mM:200mM  $Fe^{2+}$ : $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ve 1:10 molar oranında bulunmuştur. Giderim verimleri; KOİ için %77, TOK için %67 ve T-Fenol için %86 olarak elde edilmiştir.

*Ca(OH)<sub>2</sub> ve NaOH kullanılarak Fenton reaksiyonunun durdurulması:* Yapılan deneysel çalışmalar ve ilgili bilimsel literatürdeki değerlendirmeler dikkate alındığında Fenton reaksiyonu için 10 mM:100 mM  $Fe^{2+}$ : $H_2O_2$  konsantrasyonlarının (1:10 molar oranının) uygun olacağı düşünülmüş, diğer proseslerle karşılaştırmak üzere bu deneysel koşul seçilmiştir. Benzer olarak Doğruel ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada sırasıyla  $Fe^{2+}$  için 5-50 mM,  $H_2O_2$  için 20-200 mM aralıkları seçilmiş, en iyi sonuç 12 mM  $Fe^{2+}$ :120 mM  $H_2O_2$  koşullarında gerçekleştirilen Fenton reaktanı için sağlanmıştır. Başka bir çalışmada Fenton deneyleri 1.8-12.5 mM aralığında  $Fe^{2+}$ , 15-118 mM aralığında  $H_2O_2$  ile çalışılmış, 10.7 mM  $Fe^{2+}$ :100 mM  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında Fenton prosesi için en yüksek giderim verimi elde edilmiştir (Kiril-Mert vd., 2010).

Bilindiği üzere Fenton prosesinde, Fenton oksidasyonunu sonunda reaksiyonu durdurmak ve demiri ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) reaksiyon ortamından uzaklaştırmak amacı ile pH ayarı yapıldığından Fenton koagülasyonu olarak adlandırılan bir süreç

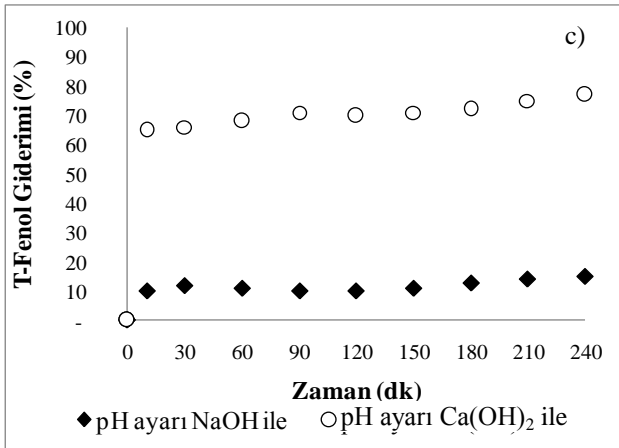
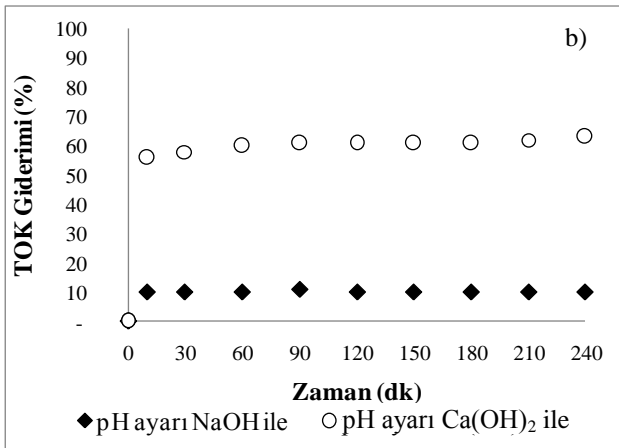
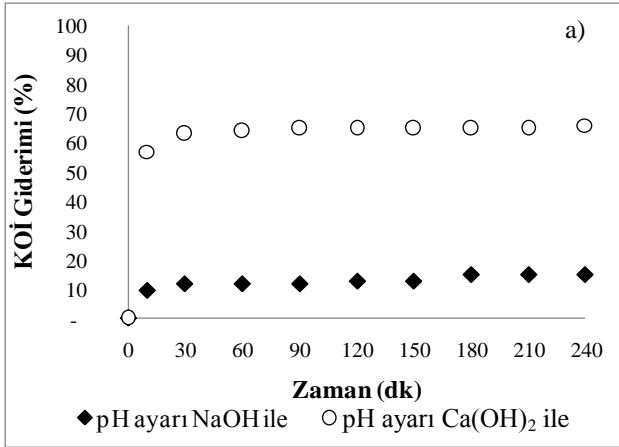
izlemekte ve ek kirletici giderimine neden olmaktadır. Bu deneysel çalışmada, pH ayarında  $Ca(OH)_2$  ve NaOH kullanımından kaynaklanan giderim verimlerinin farkı incelenmiştir. Giderimin uzun sürede nasıl değişebileceğini görmek için 10mM:100mM  $Fe^{2+}$ : $H_2O_2$ , yani 1:10 molar oranında 240 dk. reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Şekil 4'ten görüldüğü üzere, NaOH kullanılarak pH ayarı yapılan deneyde giderim verimleri sadece KOİ için %16, TOK için %12 ve T-Fenol için %12 civarlarında bulunmuştur.  $Ca(OH)_2$  kullanarak pH ayarı yapılan deneyde ise ilk dakikalardan itibaren giderimler belirgin olarak yüksek bulunmuştur. Giderim verimleri KOİ için %65, TOK için %58 ve T-Fenol için %66 olarak bulunmuştur. İki deney arasındaki verim farkı KOİ ve TOK için %40, T-Fenol için %50 üzerinde olarak görülmektedir. Benzer bilimsel araştırmalar dikkate alındığında, Fenton reaksiyonunun durdurmak ve pH değerini yükseltmek için genelde NaOH kimyasalının kullanıldığı görülmektedir (Kiril Mert vd., 2010). Ancak  $Ca(OH)_2$  ile pH ayarı yapılan çalışmalar da mevcuttur. Gohary ve diğerleri (2009), tarafından yapılan bir çalışmada reaksiyon  $Ca(OH)_2$  eklenip, pH'nın 10 değerine çıkarılması ile durdurulmuştur. Bir başka çalışmada ise yine kireç kullanılarak pH 8 değeri üzerine çıkarılmış ve reaksiyon durdurulmuştur (Zorpas ve Costa, 2010). Ancak her iki deneysel çalışmada  $Ca(OH)_2$  ile koagülasyondan kaynaklanabilecek giderim verimi üzerinde durulmamıştır.

Çalışma kapsamında karasuyun arıtımı için seçilen kimyasal proseslerin KOİ, TOK ve toplam fenol parametreleri üzerinden giderim verimleri Şekil 5'te karşılaştırılmıştır.

#### **Akut toksisitenin değerlendirilmesi**

Ham ve arıtılmış karasu örneklerinin, *Vibrio fischeri* fotobakterileri kullanılarak akut toksisite testleri, ayrıca BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranları ile biyolojik ayrışabilirliği incelenmiştir. Tablo 3'ten görüldüğü üzere, ham karasu için %5 (v/v) olan ES<sub>50</sub> değeri arıtmaya tabi tutulduktan sonra, en fazla  $FeCl_3$  ile koagülasyon prosesi sonrası %9 değerine yükselerek, az da olsa bir iyileşme göstermemiştir. Arıtma sonrası elde edilen ES<sub>50</sub> değerlerine (hacimsel olarak %1-9 aralığında

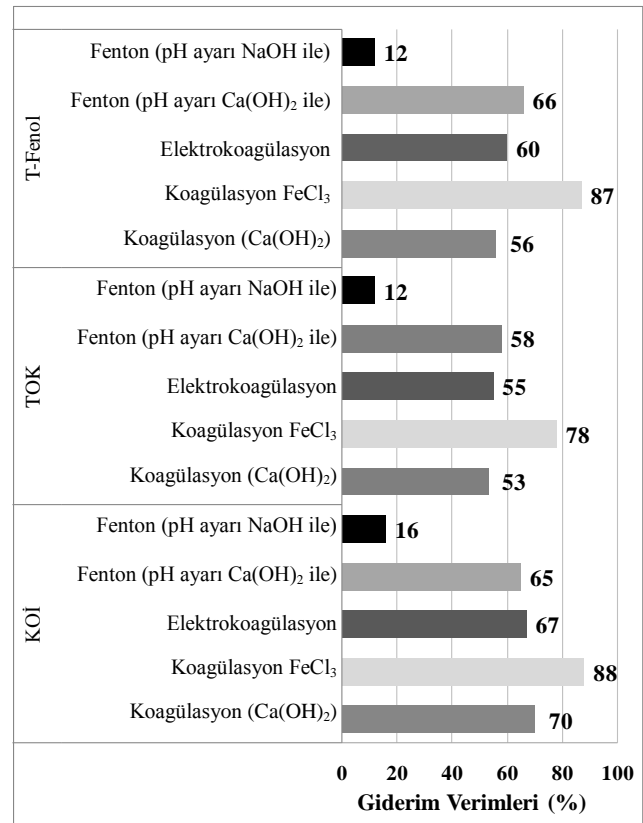




Şekil 4. Fenton reaksiyonunun  $\text{Ca(OH)}_2$  ve  $\text{NaOH}$  kullanarak durdurulmasıyla elde edilen KOİ, TOK ve T-Fenol Giderim Verimleri (Başlangıç koşulları:  $\text{KOİ}=140000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{TOK}=35000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{T-Fenol}=3500 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}=4.3$ ;  $\text{Fe}^{2+}=10 \text{ mM}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2=100 \text{ mM}$ )

olmak üzere) göre, karasu örneklerinin, gerek ham gerekse arıtma sonrasında alıcı su ortamlarında yüksek oranda inhibisyon etkisi gösterme-

si beklenmektedir. Diğer taraftan karasuyun biyolojik ayrışabilirliğini sadece kabaca ifade edebilen  $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$  oranı dikkate alındığında, bu oranın ham karasu için 0.28 olduğu, seçilen arıtma prosesleri sonrasında ise en fazla 0.33-35 değerlerine çıkabildiği gözlenmiştir. Bilimsel literatürde  $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$  oranı 0.4 değerini geçen atıksuların biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmektedir (Chamarro vd., 2001; Sarria vd., 2003). Fakat toksisite sonuçlarının,  $\text{BOI}$  sonuçları ile karşılaştırılması yanıltıcı değerlendirmelere yol açabilmektedir; nitekim parametreler farklı ekotoksikolojik etkileri temsil etmekte ve farklı organizmalarla gerçekleştirilmektedir. Deneysel sonuçlar seçilen kimyasal arıtma yöntemlerinin, karasuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin geliştirilmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Ayrıca toksisite test sonuçları ile  $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$  oranı karşılaştırıldığında, aralarında bir ilişkiden söz etmenin pek de mümkün olmadığı görülmektedir.



Şekil 5. Kimyasal arıtma proseslerinin karşılaştırılması (Başlangıç koşulları:  $\text{KOİ}=140000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{TOK}=35000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{T-Fenol}=3500 \text{ mg/L}$ )

Tablo 3. Çalışılan kimyasal arıtma proseslerinin, karasuyun akut toksisitesine (% hacimsel ES<sub>50</sub> değerleri) ve biyolojik ayrışabilirliğine (BOİ<sub>5</sub>/KOİ(-) oranına) etkileri

Arıtma Prosesi	Koşullar	ES <sub>50</sub> (%)*	BOİ <sub>5</sub> /KOİ(-)
Karasu	-	5	0.28
Koagülasyon (Ca(OH) <sub>2</sub> ile)	pH <sub>0</sub> = 11.0 Doz:5800 mg/L	7	0.34
Koagülasyon (FeCl <sub>3</sub> ile)	pH= 7.0 Doz:2500 mg/L (pH ayarı Ca(OH) <sub>2</sub> ile)	9	0.33
Elektrokoagülasyon	pH=4.3 (orijinal) A=30 mA/cm <sup>2</sup> Elektrot: Paslanmaz çelik	5	0.32
Fenton prosesi (NaOH ile reaksiyon durdurma)	pH= 4.3 (orijinal) Fe <sup>2+</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10:100 (mM:mM)	1	0.33
Fenton prosesi (Ca(OH) <sub>2</sub> ile reaksiyon durdurma)	pH=4.3 (orijinal) Fe <sup>2+</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =10:100 (mM:mM)	3	0.32

\* %50 oranında inhibisyona/akut toksik etkiye neden olan % hacimsel seyrelme oranı

## Sonuçlar

Bu deneysel çalışmada gerçek karasu numunelerin organik karbon içeriğinin farklı kimyasal arıtma prosesleri ile giderimi, bu proseslerin uygulanması sırasında akut toksisite ve biyolojik ayrışabilirlik değerlerindeki değişimler araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Seçilen kimyasal arıtma proseslerinden koagülasyon ve elektrokoagülasyon, karasu numunelerindeki askıda katı /partiküller formda bulunan organik maddenin gideriminde etkin rol oynamaktadır.
- Karasuyun yüksek organik madde içeriği ve karmaşık yapısı nedeniyle Fenton (salt oksidasyon) prosesinin organik madde gideriminde başarılı olmadığı görülmüştür.
- İncelenen kimyasal arıtma proseslerinin atıksuyun akut toksisitesinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı, atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğinin de kimyasal arıtma uygulamaları sonucunda önemli oranda değişmediği tespit edilmiştir.
- Elde edilen deneysel sonuçlar doğrultusunda karasudaki organik maddenin giderimini

sağlayan esas mekanizmanın karasuyun yapısı nedeniyle faz transferi (partiküler/askıda/kolloidal madde giderimi) olduğunu söylemek mümkündür.

## Teşekkür

Yazarlar, İTÜ Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine maddi desteği (Doktora Proje No: 36035) için teşekkür eder.

## Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from OMWW by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1281-1287.
- Box, J.D., (1983). Investigation of the folin-ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Research*, **17**, 511-525.
- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, 1047-1051.
- Doğruel, S., Ölmez-Hancı, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D., (2009). Effect of Fenton's

- oxidation on the particle size distribution of organic carbon in OMWW, *Water Research*, **43**, 3874-3983.
- El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny, A.S., (2009). integrated treatment of omw by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1536-1541.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan OMWW by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 807-812.
- ISO 11348-3, (1998). Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminescent bacteria test)-Part 3: Method using freeze-Dried bacteria, ISO, Geneva.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., (2004). OMWW treatment by means of electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **36**, 23-31.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N., (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of OME, *Process Biochemistry*, **40**, 2409-2416.
- Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., (2007). Detoxification of OMWW by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 58-67.
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Kilic, M., Kestioğlu, K., (2010). Pre-treatment studies on OME using physicochemical, Fenton and Fenton-Like oxidations processes, *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 122-128.
- Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., Vincieri, F.F., (2001). Polyphenolic content in OMWW and related olive samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 3509-3514.
- Ölmez, T., Dülekürgen, E., Arslan-Alaton, İ., Orhon, D., (2008). Zeytinyağı karasularında organik karbon giderimi ve danecik boyut dağılımı bazlı organik madde profili üzerine kimyasal arıtmanın etkisi, *İ.T.Ü. 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 11-13 Haziran 2008.
- Sarria, V., Deront, M., Péringer, P., Pulgarin, C., (2003). Degradation of biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Applied Catalysis B:Environmental*, **40**, 231-246.
- Sarika, R., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., (2005). Treatment of OME: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes, *Recent Advances in Bioremediation*, **31**, 297-304.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (2004). 24.05.2011 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.
- Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., Ghaffour, N., Pauss, A., Mameri, N., (2011). Treatment of OMWW by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactors, *Chemical Engineering and Processing*, **50**, 37-41.
- Whan-Kang, Y., Hwang, K., (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, **34**, 2786-2790.

## Aerobik ve anaerobik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı

Gül KAYKIOĞLU<sup>1</sup>, Aslı ÇOBAN<sup>2</sup>, Eyüp DEBİK<sup>3</sup>, B. Beril KAYACAN<sup>4</sup>, İsmail KOYUNCU<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 59860 Çorlu-Tekirdağ

<sup>2</sup>Bahçeşehir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34353 Beşiktaş-İstanbul

<sup>3</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34220 Esenler-İstanbul

<sup>4</sup>Tugal Çevre Teknolojileri Ltd. Şti., 34662, Koşuyolu, Üsküdar, İstanbul

<sup>5</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak-İstanbul

### Özet

Günümüzde, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel atıksulardan rengin azaltılması ve hatta atıksuların endüstriyel tesisin herhangi bir prosesinde tekrar kullanılabilmesi konusunda teşvikler yapılmakta ve bu konudaki çalışmalara ağırlık verilmektedir. Bu sebeple, fiziko-kimyasal, biyolojik metodlar ve bunların kombinasyonları gibi yeni atıksu arıtım metodları ile ilgili çalışmalara gereksinim duyulmaktadır. Bu çalışmada da, dokunmuş kumaş terbiyesi yapan bir tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların, aerobik ve anaerobik ön arıtılmasının ardından membran uygulamaları ile elde edilecek süzüntü suyunun proseste tekrar kullanım olanakları değerlendirilmiştir. 2000 yılında geliştirilen ve henüz birkaç atıksuyun arıtımında laboratuvar ve pilot ölçekte denenilen bir anaerobik reaktör olan Sabit Granül Yataklı Anaerobik Reaktör (SGYAR)'de arıtıma tabi tutulmuş olan atıksu, daha sonraki adımda Ultrafiltrasyon+Nanofiltrasyon (UF+NF) ünitelerinden oluşan bir membran sisteme verilmiştir. Bunun yanında, çalışmada kullanılan atıksuyun temin edildiği tekstil fabrikasında mevcut aerobik arıtma tesisi çıkış suyu membran uygulaması (NF30 ve NF10) sonucunda, geri kazanım olanakları uzun süreli (96 saat) çalışma sonucuna göre değerlendirilmiştir. Yapılan denemelerde, her iki atıksu için de NF 30 membranların süzüntü suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı kanaatine varılmıştır. Sonuç olarak, anaerobik arıtma sonrası membran uygulamaları sonucunda tekrar kullanıma uygun su eldesi, yüksek iletkenlik parametresi sebebiyle mümkün olmaz iken, aerobik arıtma tesisi sonrası membran uygulaması sonucunda NF30 membran kullanımı ile proseste tekrar kullanıma (koyu renkli boyama, ilk yıkama vb.) uygun süzüntü suyu elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil atıksuyu, tekrar kullanım, membran sistemler, anaerobik arıtma, aerobik arıtma.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gül KAYKIOĞLU, gkaykioglu@nku.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, 17-20 Kasım 2012 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur.

Makale metni 21.02.2012 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Kaykioğlu, G., Çoban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, İ., (2012) 'Aerobik ve anaerobik ön arıtmalı membran sistemler ile tekstil atıksularının geri kazanımı', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 23-35" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

## Reuse of textile wastewater by membrane systems with aerobic and anaerobic pre-treatment

### Extended abstract

Nowadays, reuse of industrial wastewaters, which are especially originated from textile industry is attractive in the developed and developing countries due to decrease of fresh water sources. As textile industries consume plenty of water, the quantity of effluents derived from such industries is more. Advanced treatment methods such as membrane processes are very promising. The use of a combined process employing membranes has been suggested recently to overcome the disadvantages of conventional treatment plants and promote the reuse of wastewater. In this study, reuse of textile wastewater originated from cotton textile industry is evaluated in terms of COD, color and conductivity removal with long-term experiments (96 h). Long-term experiments of aerobically and anaerobically pre-treated wastewater by NF10 and NF30 membranes have been made after UF10 membrane application. Wastewater was produced from the process in a factory that was used to create dyes for 95% cotton and 5% synthetic fibres. The domestic wastewater content of the textile wastewater flow was 1%. Sodium chloride and urea were used as fixing materials during the dyeing process. The raw textile wastewater was treated by using the aerobic treatment in factory (nitrifying aerobic sequencing batch reactor (SBR)) and laboratory-scale anaerobic reactor, namely the static granular bed reactor (SGBR), which was developed in 2000 and has been used in several laboratory and pilot plant studies. The laboratory-scale SGBR was 15 cm in diameter and 50 cm in length and had an effective volume of 3 L. Granulated anaerobic sludge was used as the seed and filling material in the anaerobic reactor. The acclimation period was set at five weeks with a synthetic solution (2000 mgO<sub>2</sub>/L) containing milk powder in the SGBR. SGBR works like an anaerobic biofilter since it involves no mixing systems and has stable granule media. The membrane system was supplied by Osmonics® Inc. and consisted of a GE Sepa™ CF2 membrane cell. NF and UF membranes were supplied from Macrodyn® Nadir as flat sheets. The concentrated stream was flowed back to feed the vessel, while the permeate stream was collected separately. A cartridge filter (10-µm pore size) was used as a pre-filter to remove coarse particulates from the wastewater prior to entering the membrane cell.

Membrane experiments were performed at constant flow (300 L/h), pressure (10 bar) and temperature (25 °C). Permeate samples were collected in each 24 h period during the long-term experiments.

According to the results of analyses, between NF10 and NF30 membranes significant difference in COD and color removal rates were not detected. However, NF30 membrane was more successful in conductivity removal rate (60-64 %) than NF10 membrane (51-53 %) for aerobically and anaerobically pre-treated textile wastewaters, respectively. Every fibre (wool, silk, cotton, polyester, etc.) has different requirements for process water quality, and, therefore, it is difficult to define a general standard for water reuse in the textile industry. Reuse facilities in the textile industry were evaluated by literatures according to the results of the analysis after membrane filtration applications of aerobically and anaerobically pre-treated textile effluents. The permeate effluents were obtained with UF10+NF30 applications for aerobically pre-treated wastewater that were acceptable for reuse facilities (COD: 218 mgO<sub>2</sub>/L, color: 30 Pt-Co and conductivity: 2350 µS/cm). However, as a result of long-term experiments, permeate effluents obtained with UF10+NF10 and UF10+NF30 applications for anaerobically pre-treated wastewater were not acceptable for reuse due to high conductivity. This situation can be explained by the presence of dissolved organic matter in anaerobically pre-treated wastewater. SGBR effluents consisting of dissolved organic matter, humic matters, polysaccharides, amino acids, proteins, fatty acids, phenols, carboxylic acids, quinine, lignin, carbohydrates, alcohol and resins must be considered. The reason for higher conductivity values for anaerobically pre-treated wastewater could be the presence of highly soluble content and too many low molecular weight of organic molecules that might be present after the anaerobic treatment.

To further validate this statement, dissolved organic matter analysis should be made on effluent samples and on the organic matter at membrane surface. The water produced after UF+NF treatment using aerobically pre-treated effluents had reasonable COD, colour and conductivity, which met the water reuse requirements for delicate processes such as dyeing with black colors.

**Keywords:** Textile wastewater, reuse, membrane systems, anaerobic treatment, aerobic treatment.

## **Giriş**

Sınırlı olan temiz su kaynaklarının aşırı tüketimi ve üretimde kullanılan bu suyun atıksu şeklinde kontrolsüz olarak alıcı ortamlara deşarjı önemli çevresel etkilere sebep olmaktadır. Bu sebeple, atıksuların deşarj edilmeden önce uygun arıtma yöntemleriyle arıtılması gerekmektedir (De Floria vd., 2005). Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri, tekstil endüstrisinden kirlilik konsantrasyonunun azaltılması ya da elimine edilmesi için kullanılmakta ve kanunların sınırladığı deşarj limitlerine uygun kalitede su deşarj edebilmektedir. Ancak, bu tip arıtmalar prosesin hiçbir basamağında suyun tekrar kullanımına izin vermemektedir. Biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyunda hala önemli miktarda kirleticiler bulunmaktadır. Bunlar, askıda katılar, KOİ, BOİ, yüksek pH ve oldukça yüksek renktir (Lopes vd., 2005; Marcucci vd., 2002; Fersi vd., 2005).

Tekstil endüstrisinde, özellikle de tekstil son işlemlerinde yıkama, ağartma, baskı, boyama gibi tekstil üretim proseslerinde yüksek kalitede su gereksinimi önemli bir faktördür. Tekstil firmaları genellikle yeterli su kaynağı bulamama sıkıntısı yaşamaktadırlar. Gelecekte, tekstil fabrikalarının birçoğu temiz su elde edebilmek için tekrar kullanımın gerekliliği ile karşılaşacaktır. Ancak geleneksel olarak kullanılan arıtma metotları ile istenilen su kalitesi elde edilememekte (Fersi vd., 2005) olup, daha ileri teknolojilerin düşük maliyetle kullanımı araştırılmaktadır.

Ülkemizde Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'ne renk parametresinin eklenmiş olması, su kıtlığı ve su maliyetinin artması, atıksuların tekrar kullanımına karşı olan ilgiyi her geçen gün daha da arttırmaktadır.

Günümüzde, yoğun renk ve kirlilik yüküne sahip tekstil atıksularının arıtılması için daha çok aktif çamur sistemleri kullanılmaktadır. Ancak aktif çamur sistemleri, çamur kabarması, aşırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı gibi olumsuzlukların dışında, atıksudaki rengin gideriminde de çok başarılı olamamaktadır. Ayrıca anaerobik arıtma sistemleri ile yapılan çalışmalara göre, tekstil atıksularından kon-

vansiyonel yöntemlerle giderilemeyen yoğun rengin, yüksek verimle giderilebildiği görülmektedir. Bu sebeple, sabit granül yataklı anaerobik reaktör (SGYAR) ile tekstil atıksularının özellikle renk ve KOİ giderimi üzerinde çalışılmıştır. SGYAR ile daha önce birkaç atıksu ile çalışılmış olmakla birlikte, gerçek ölçekte uygulaması bulunmamaktadır. Çalışmada, suların geri kazanımında kullanılan membran sistemlerin, SGYAR sisteminin ardından uygulanması ile tekstil atıksularının işletmede tekrar kullanılabilir duruma getirilmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada tekstil atıksularının arıtılması amacıyla anaerobik reaktör olarak SGYAR'ün kullanılmasının en önemli nedenleri aşağıdaki gibi sayılabilir.

- Anaerobik arıtma sistemleriyle tekstil atıksularından renk ve KOİ gideriminin başarı ile yapılabilmesi,
- Daha önce yapılan çalışmalarda, SGYAR ile yüksek organik yüke sahip atıksulardan yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiş olması,
- Karıştırma gereksinimi olmaması nedeniyle, diğer anaerobik sistemlerden daha ekonomik olabilmesi,
- Alıştırma döneminin diğer anaerobik sistemlere göre kısa olması,
- SGYAR'ün geliştirilmeye açık olması,
- SGYAR ile daha önce tekstil atıksularının arıtımı üzerine herhangi bir çalışma yapılmamış olmasıdır.

Ayrıca, atıksu temin edilen tekstil endüstrisinde mevcut bulunan aerobik arıtma tesisi çıkış suyunda da membran uygulamaları gerçekleştirilerek, hem aerobik arıtma sonrası membran uygulamalarının geri kazanım anlamındaki başarısı değerlendirilmiş, hem de anaerobik reaktörle süzöntü suyu mukayesesi gerçekleştirilmiştir.

## **Tekstil atıksularının geri kazanımında membran uygulamaları**

Gelecekte, mevcut yöntemlerin etkin bir arıtma sağlayamaması ve deşarj standartlarının giderek ağırlaşması sebebiyle ozonlama ve membran prosesleri gibi ileri arıtma yöntemlerine olan ihtiyaç daha da artacaktır. Tek başına veya bir-

likte kullanılan konvansiyonel yöntemler temel olarak deşarj standartlarını sağlamaya yönelik olarak uygulanmaktadır (Çapar vd., 2004). Ozonla kimyasal oksidasyon ya da UV-radyasyon ve ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonları da oldukça verimli bir şekilde kullanılmakta, ancak bu prosesler yüksek maliyetlere sebep olmaktadır (Bes-Pia vd., 2003). Bu sebeple membran teknolojileri, çeşitli tekstil atıksularının arıtımında gerçekçi ve fizibil bir seçenek olmaktadır (De Floria vd., 2005). Geri dönüşüm sistemi ile bazı proseslerin suyu kullanılırken, hem proses suyu ihtiyacı karşılanmakta, hem de atıksu deşarjı azalmaktadır. Membran filtrasyon sistemleri, boyalar ve diğer kimyasal maddelerin hiçbir kimyasal ya da fiziksel deformasyona uğramadan geri kazanımını da mümkün kılabilir. Böylece, endüstriyel kirlilik kontrolü ve su kaynaklarının korunması da sağlanmaktadır. Bu bağlamda, membran sistemler, hem ekonomik, hem de ekolojik yararlar sağlayabilmektedir (Baburşah vd., 2006; Lopes vd., 2005; Akbari vd., 2002).

Boyalı tekstil atıksularının membran prosesleri ile arıtılmasının konvansiyonel yöntemlerle arıtmaya göre en önemli avantajı boyanın sürekli olarak arıtılabilmesi ve konsantre edilerek atıksudan ayrılmasının mümkün olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Membran sistemler kullanılarak atıksu deşarjı %63 oranında azaltılabilmekte ve geri kazanılan su birçok proseste kullanılabilir. Geri kazanım ve tekrar kullanım yoluyla yeraltı suyu rezervlerinin daha az kullanılması da sağlanmaktadır. Bu çevresel faydalar, çoğu zaman membran sistemlerinin başlangıçtaki yüksek yatırım maliyetini telafi edecek düzeyde olmaktadır.

Tekstil atıksularının geri kazanımında membran sistemlerinin kullanımı halinde tekrar kullanım sisteminin geri ödeme periyodu için 2 yıldan daha düşük bir zaman dilimi yeterli olmaktadır (Koyuncu vd., 2004).

Bazı araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre, ultrafiltrasyon (UF), yüksek moleköl ağırlıklı ve çözünemeyen boyalar (indigo, dispers), yardımcı kimyasallar (polivinil alkol) ve su geri kazanımı için başarılı bir şekilde uygulanmakla

beraber, düşük moleköl ağırlıklı ve çözünebilen boyaların (asit, direkt, reaktif, bazik vb.) gideriminde kullanılamamaktadır. Bu nedenle UF'den elde edilen süzütünün direkt olarak tekrar kullanımı mümkün olmamakta ve bunun için de nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) ile tekrar filtrasyonu gerekmektedir (Akbari vd., 2002; Tang ve Chen, 2002; Barredo-Damas vd., 2006). RO membranlarının çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim göstermekte ve yüksek kalitede bir süzüntü eldesi sağlamaktadır. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilebilmekle beraber yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Diğer taraftan, RO kullanımında yüksek tabakalaşma problemi oluşmakta ve bu da düşük akı ile düşük ayırmaya sebep olmaktadır (Tang ve Chen, 2002).

NF membranlar, düşük moleköl ağırlıklı organik bileşiklerin (200-1000 g/mol) ve iki değerlikli tuzların (yumuşatmada etkili) ayırımını başarı ile sağlamaktadır. Ayrıca, NF membranlar negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidir. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha iyi tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membrandan geçebilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002; Koyuncu vd., 2004).

Ham tekstil atıksularının membran sistemler kullanılarak geri kazanımı halinde tıkanma problemleri, sıklıkla membran değiştirme sebebiyle maliyet artışı, enerji maliyeti, işletme güçlüğü gibi problemler oluşabilmektedir. Bu sebeple, tekstil atıksularının membran sistemlere verilmeden önce ön arıtmadan geçirilmesi uygun olmaktadır. Bu çalışmada da, hem aerobik arıtma hem de anaerobik ön arıtmanın ardından UF ve NF uygulamasının 96 saat süren etkileri ve çıkış suyu kalitesinin tekrar kullanım olanakları değerlendirilmiştir.

## **Materyal ve metot**

### **Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuyu**

Çalışmada kullanılan atıksu, dokunmuş kumaş terbiyesi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir.

İşletmede çoğunlukla reaktif boyalar olmak üzere kükürtlü boyalar ve indigo boyalar ile pamuklu kumaş boyaması yapılmaktadır. Tesiste atıksu oluşturan kaynaklar; haşılama, haşıl sökme, boyama, yıkama, merserizasyon ve kasarlama (ağartma) adımlarıdır.

Fabrikada fikse malzemesi olarak sodyum klorür (NaCl) ve üre kullanılmaktadır. Bu fabrikada oluşan evsel ve endüstriyel atıksular halen bir ardışık kesikli aerobik arıtma tesisi ile arıtılmaktadır. Atıksuyun yalnızca %1'lik bir kısmı evsel atıksulardan oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan tekstil fabrikasına ait genel özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

*Tablo 1. Çalışmada atıksuyu kullanılan tekstil endüstrisinin genel özellikleri (Kaykıoğlu vd., 2011)*

Elyaf tipi	Pamuk (%95), polyester (%5)
Boya tipi	Reaktif, indigo, kükürt
Fiksasyon maddesi	NaCl, üre
Atıksu arıtma tipi	Ardışık kesikli aerobik reaktör (AKR)
Arıtma tesisi kapasitesi	3000 m <sup>3</sup> /gün

Mevcut arıtmada 4 adet biyolojik havalandırma havuzu bulunmaktadır. Biyolojik arıtma için gerekli oksijen 4 adet aeratör aracılığıyla suya verilirken, aynı zamanda havuzda tam karışım da sağlanmaktadır. Atıksuyun içindeki organik maddeler bir dizi biyokimyasal reaksiyon sonucu aktif çamur adı verilen mikroorganizmalar topluluğu tarafından biyolojik olarak parçalandıktan sonra çöktürme fazı gerçekleştirilmektedir. Çöktürme fazını takiben arıtılmış su hava kontrollü vana aracılığıyla son noktaya deşarj edilmektedir. Sistemde oluşan biyolojik çamur ise çamur pompaları aracılığıyla çamur susuzlaştırma ünitesine verilmektedir. Biyolojik çamur öncelikle çamur yoğunlaştırma ünitesinde mekanik yoğunlaştırıcı aracılığıyla yoğunlaştırma işlemine tabi tutulmakta, daha sonra bir adet yüksek basınçlı piston pompa ile filtre prese verilip susuzlaştırılmakta ve kek haline getirilerek uzaklaştırılmaktadır. Filtrat suyu bir adet atıksu pompası ile biyolojik arıtmaya geri devrettirmektedir. Presleme işleminde ayrıca polimer dozlaması yapılmaktadır.

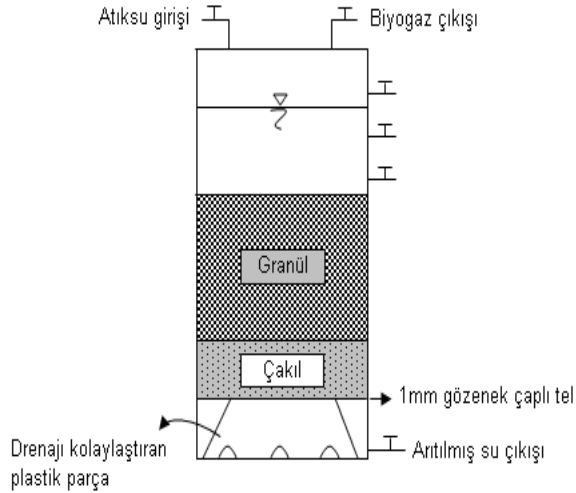
### **Sabit granül yataklı anaerobik reaktörün dizaynı ve işletilmesi**

Çalışmada kullanılan sabit granül yataklı anaerobik reaktör (SGYAR) krom çelik malzemedan silindirik olarak yapılmıştır. Atıksu reaktörün üst kısmından beslenmekte, arıtılmış su ise reaktörün alt kısmından deşarj edilmektedir. Gazın toplanması için reaktörün üst bölgesinde boşluk bırakılmış olup, oluşan gaz reaktörün üst kısmından alınmaktadır. Reaktörün aktif hacmi 3 L'dir. Gerekğinde granül deşarjı yapmak için reaktörün yan yüzeyinde üç adet ve arıtılan suyun çıkışı için alt kısımda bir adet çıkış borusu bulunmaktadır. Reaktördeki granülün kaçışını önlemek için reaktör tabanına 3 mm çaplı çakıl konulmuştur. Çakıl tabakasının alt kısmında reaktörden hem çakılların hem de granüllerin kaçışını önlemek amacıyla 1 mm gözenek çaplı elek bulunmaktadır. Yatak malzemesi olarak tamamen anaerobik granül kullanılmıştır. SGYAR'e ait şematik gösterim Şekil 1'de verilmiştir. Anaerobik granül, civardaki bir yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik (UASB) arıtma tesisinden temin edilmiştir. Reaktöre günlük olarak beslenen atıksu debisi zaman ayarlı peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Reaktör oda sıcaklığında çalıştırılmış ve meydana gelebilecek herhangi bir kaçak problemine karşı da gerekli önlemler alınmıştır.

Krom çelikten yaptırılmış olan anaerobik reaktöre besleme, 2000 mg/L KOİ eşdeğerli süt tozu çözeltisi ile hidrolik bekletme süresi 24 saat olacak şekilde başlatılmıştır. Kararlı hale gelen anaerobik reaktöre gerçek tekstil atıksuyu beslemesi yapılmıştır. Bu besleme periyodunda organik yükleme oranı 1.7 kg/m<sup>3</sup>.gün olmuştur. Anaerobik reaktöre atıksu beslemesi yapılmadan önce pH ayarlaması ve KOİ/Azot/Fosfor (C/N/P) oranı 300/5/1 olacak şekilde nütrient dengelemesi yapılmıştır. Alkalinite miktarları girişte 1000-1500 mg/L olacak şekilde tutulmaya çalışılmıştır. Reaktör çıkışından numune alınarak ve gaz ölçümleri yapılarak reaktör verimi kontrol edilmiştir.

Anaerobik reaktörün verimiyle ilgili detaylar Debik ve diğerleri (2012) çalışmasında belirtilmiştir. KOİ giderimi %74 ve renk giderimi %57 elde edilmiştir (Kaykıoğlu vd., 2011).





Şekil 1. SGYAR'ın şematik diyagramı  
(Çoban, 2009)

Ham, aerobik ve anaerobik ön arıtmaya tabi tutulmuş atıksuların karakteristikleri Tablo 2'de verilmiştir.

### Membran sisteminin kurulumu ve işletmeye alınması

Deneylerde kullanılan laboratuvar ölçekli membran tesisi OSMONICS marka membran hücresi içermektedir. Paslanmaz çelikten imal edilmiş bu tesis üç fazlı akım ile çalışan bir yüksek basınç pompasına sahiptir. Tesis, yüksek basınç pompası, ince kartuş filtre, membranın yerleştirildiği membran hücresi, membran hücre muhafazası, membran hücresine giriş ve çıkışta olmak üzere manometreler, yüksek basınç ayar

vanası, soğutma sistemi, hidrolik el pompası ve besleme tankı ünitelerinden meydana gelmektedir. Membran prosesine ait akım şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.

Membran hücresi alttan basınç uygulanarak sıkıştırılmakta ve bu şekilde, uygulanan besleme akımındaki basınca dayanıklı olması sağlanmaktadır. Membran hücre muhafazasındaki piston sistemine uygulanan basınç hidrolik el pompası ile gerçekleştirilmektedir. Tesis, besleme tankı içerisine ve membran konsantre hattı üzerine yerleştirilen iki soğutma tertibatına sahiptir. Soğutma tertibatı ile çalışılan suyun sıcaklığı oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

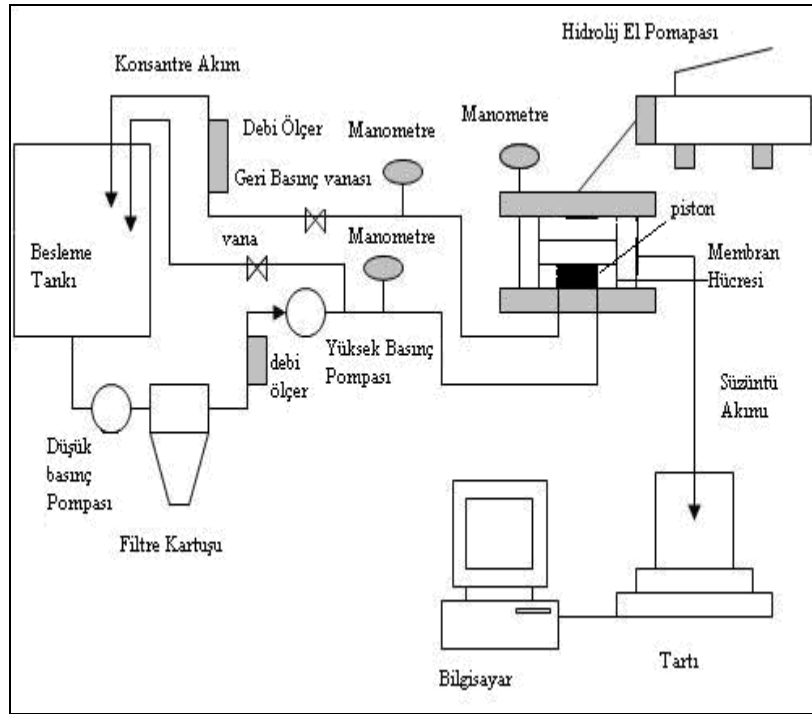
Membran tesisinde tanktaki besleme suyu ilk olarak pompa aracılığı ile kartuş filtreye gönderilmekte, kartuş filtreden geçen akım daha sonra membran hücresine girmektedir. Membran hücresinde akım konsantre akım ve süzüntü akımı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Konsantre akım besleme tankına geri devrettirilirken, süzüntü akımı akıyı belirlemek için bilgisayara bağlı bir hassas terazi üzerindeki beherde toplanmaktadır.

Deneyler, UF membranlar için 3 bar, NF membranlar için ise 10 bar basınçta gerçekleştirilmiştir.

Membranlara ait teknik özellikler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Ham, aerobik ve anaerobik ön arıtmaya tabi tutulmuş atıksuların karakteristikleri (Kaykıoğlu vd., 2011 ve Kaykıoğlu vd., 2012)

Atıksu	pH	KOİ	AKM	NH <sub>3</sub> -N	TP	Sülfat
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ham atıksu	12±1	1660±300	130±50	10±2	1.55±1	150±50
Aerobik arıtılmış atıksu	7.1±0.3	450±200	70±10	7.6±5	0.41±0.1	370±20
Anaerobik arıtılmış atıksu	7.2±0.5	440±10	130±50	13.2±3	0.5±0.3	150±100



Şekil 2. Membran prosesinin akım şeması (Kaykioğlu vd., 2011)

Tablo 3. Kullanılan membranlara ait teknik bilgiler

Membran tipi	Üretici firma	Materyal	Membran özelliği	MWCO	<sup>a</sup> M.İ.B.	<sup>b</sup> M.İ.S.
				kDa	bar	C°
NP 010 (NF 10)	Macrodyn® Nadir	Polieter sülfon	Hidrofilik	-	40	95
NP 030 (NF 30)	Macrodyn® Nadir	Dayanıklı Polieter sülfon	Hidrofilik	-	40	95
UC 010 (UF 10)	Macrodyn® Nadir	Selüloz	-	10	3	55

<sup>a</sup>Maksimum işletme basıncı, <sup>b</sup>Maksimum işletme sıcaklığı.

### Uzun süreli (96 saat) membran denemeleri

Laboratuar ölçekli anaerobik reaktör ve tam ölçekli aerobik arıtma tesisi çıkış suları NF10 ve NF30 membranları kullanılarak KOİ, renk ve iletkenlik parametreleri bazında geri kazanım imkanlarını değerlendirmek üzere uzun süreli (96 saat) deneyler yapılmıştır. Her iki NF uygulamasından önce atıksular UF10 membrandan geçirilmiştir.

### İzlenen parametreler

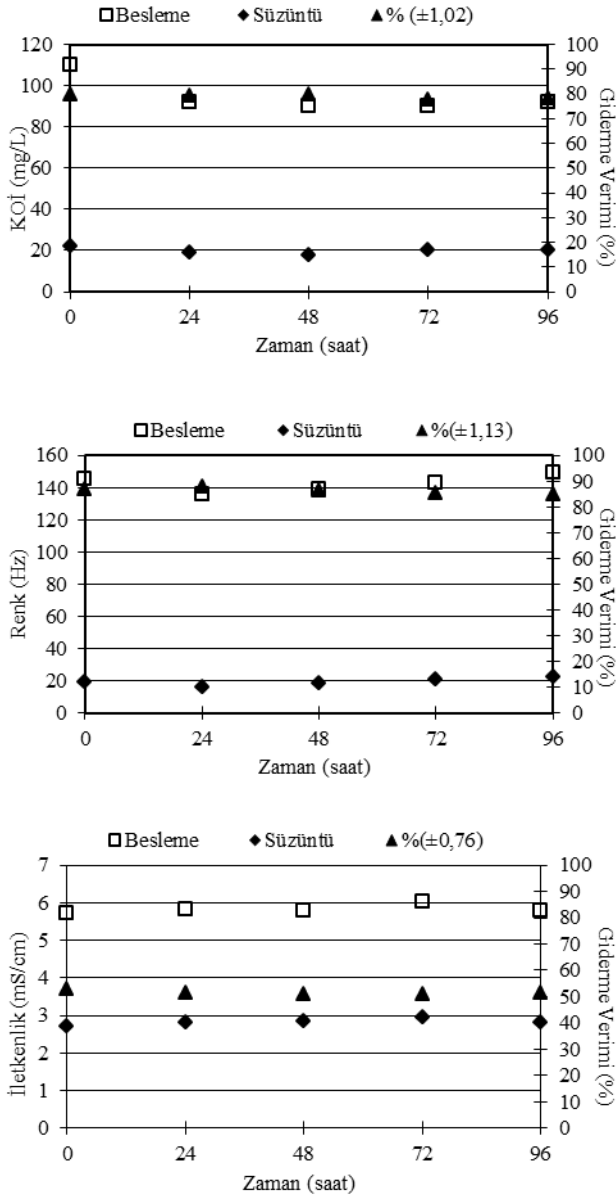
Membrana beslenen suyun ve süzüntü suyunun kalitesini belirlemek amacıyla, KOİ, iletkenlik

renk parametreleri ölçülmüştür. İletkenlik (mili-Siemens, mS) ve pH ölçümleri için (Eutech 9500) marka pH metre kullanılmıştır. Renk ölçümü Hazen (Pt-Co) biriminde fotometrik olarak Merck SQ-118 marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde standart metotlar takip edilmiştir (APHA&AWWA, 2005). Kullanılan atıksuların pH değerleri yaklaşık 7 değerinde tutulmuştur. Deneyler sabit debi (300 L/st), sabit basınçta (10 bar) ve sabit sıcaklıkta (25°C), 96 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Besleme haznesi ve süzüntüden her 24 saatte bir alınan numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir.

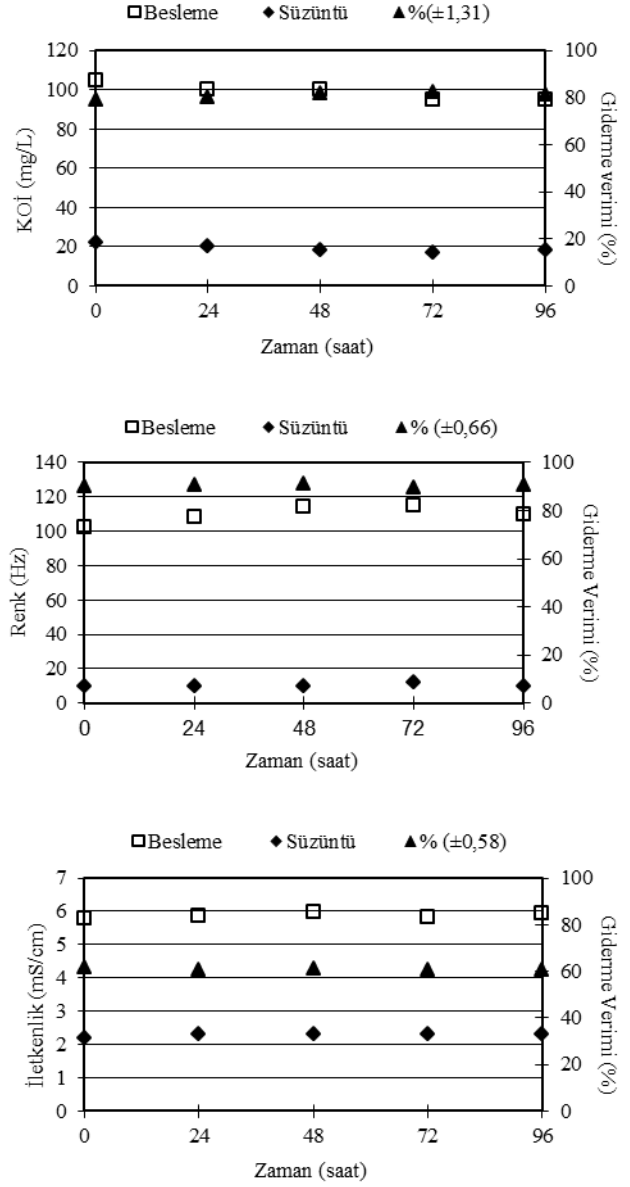
## Deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi

### Süzüntü suyunda giderme verimleri

Uzun süreli deneyler sonucunda elde edilen süzüntü sularındaki KOİ, renk ve iletkenlik parametreleri belirlenerek, giderme verimleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, her 24 saatlik zaman diliminde besleme tankı ve süzüntü suyundan numuneler alınmıştır. Alınan numunelerden elde edilen analiz sonuçları Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da gösterilmiştir.



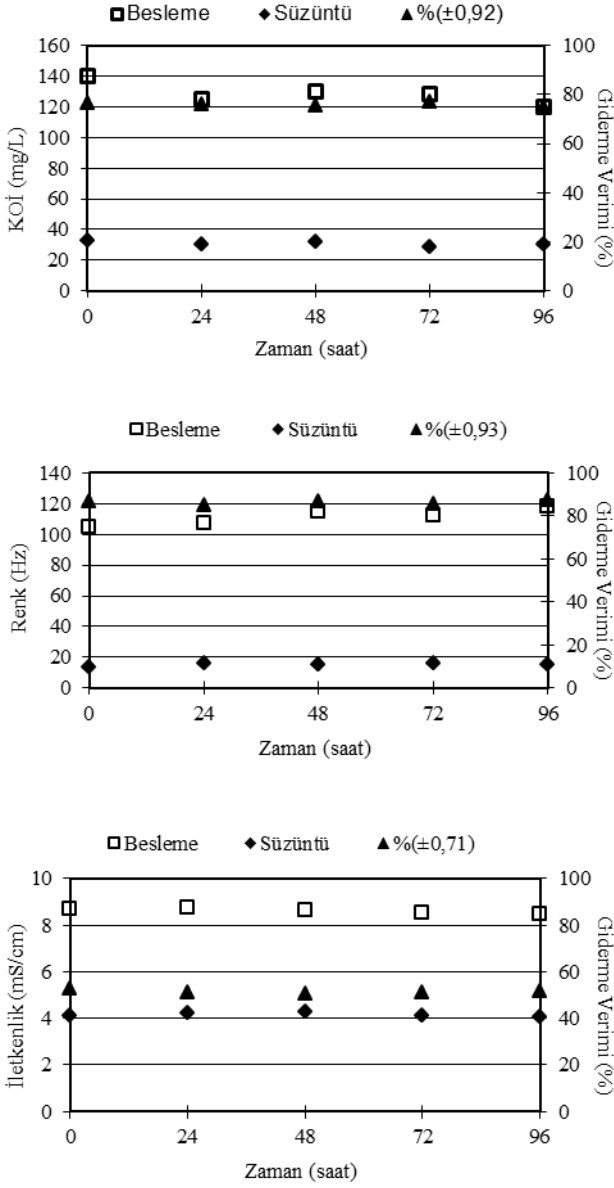
Şekil 3. Aerobik arıtma+ NF10 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi



Şekil 4. Aerobik arıtma+NF30 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Aerobik arıtma tesisi çıkış sularının, 96 saat süren NF10 membran deneyleri sürecinde her 24 saatte bir elde edilen süzüntü suyundaki giderme verimleri KOİ için, %80 ile %78 arasında (standart sapma (ss); ±1.02), renk %87 ile %85 arasında (ss; ±1.13) ve iletkenlik %53 ile %51 arasında (ss; ±0.76) değiştir. Aerobik arıtma tesisi çıkış sularının NF30 membran ile gerçekleştirilen uzun süreli deneyleri sonucunda da, %79 ile %82 arasında KOİ giderimi (ss; ±1.31), %90 ile %91 arasında renk giderimi (ss; ±0.66)

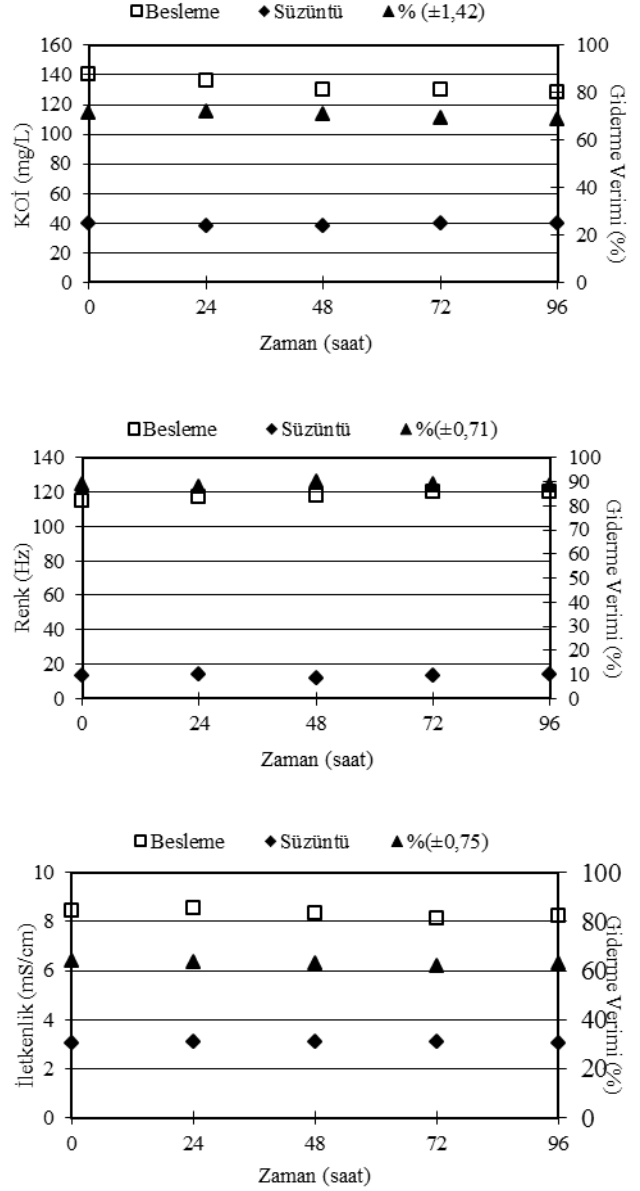
ve %62 ile %60 arasında ise iletkenlik giderimi (ss;  $\pm 0.58$ ) elde edilmiştir.



Şekil 5. SGYAR+NF10 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Laboratuvar ölçekli olarak çalıştırılan SGYAR çıkış suyunun NF10 membran ile uzun süreli denemeleri sonucunda KOİ giderme verimi %75 ile %76 arasında (ss;  $\pm 0.92$ ), renk giderme verimi %85 ile %87 arasında (ss;  $\pm 0.93$ ) ve iletkenlik giderme verimi ise %53 ile %51 aralığında (ss;  $\pm 0.71$ ) tespit edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkış suyunun NF30 ile uzun süreli deneyler sonucunda da, %72 ile %69 arasında KOİ gi-

derme verimi (ss;  $\pm 1.42$ ), %88 ile %90 arasında renk giderme verimi (ss;  $\pm 0.71$ ) ve %62 ile %64 arasında iletkenlik giderme verimi (ss;  $\pm 0.75$ ) elde edilmiştir. Giderme verimindeki zamana bağlı gerçekleşen azalmalar, standart sapmalara bağlı olarak çalışılan zaman dilimi açısından önem arz etmemektedir.



Şekil 6. SGYAR+NF30 ile elde edilen süzüntü suyu kalitesi

Besleme haznesinde ilk 24 saat içerisinde KOİ konsantrasyonu bakımından bir miktar azalma, renk konsantrasyonu bakımından da çok önemli olmayacak düzeyde artış tespit edilmiştir. Bes-

leme suyunun geri devrettirilmesi sebebiyle bu durum olağan karşılanmaktadır. İletkenlik değeri zamana bağlı olarak ciddi bir değişiklik göstermemiştir.

NF30 membran kullanılarak yapılan çalışmalarda, her iki atıksu için, renk ve iletkenlik gideriminde stnlkler göze çarpmaktadır. Bu sebeple giderme verimleri baz alındığında, NF10 ve NF30 membranların uzun süreli çalışması sonucunda, her iki atıksu için de NF 30 membranların sznt suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı sonucuna varılmıştır. Tablo 3'e göre genel olarak benzer özellikler gösteren NF membranların materyallerinin farklı olması (NF10 poliyeter-sülfon ve NF30

dayanıklı poliyeterslfon), sznt kalitesindeki değişimin nedeni olarak gösterilebilir.

#### Geri kazanım

Tekstil endüstrisinde çok çeşitli prosesler bulunması sebebiyle çok farklı kalitede sulara ihtiyaç duyulabilmektedir. Geri kazanılmaya çalışılan suların kalitelerine göre prosesleri belirlemek de bu anlamda zor olmaktadır. Literatürde de tekstil endüstrisinde kullanılan su kalitesi ile ilgili net bir bilgi bulunmamaktadır. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda tekstil endüstrisinde tekrar kullanılabilir suyun karakteristikleri Tablo 4'te özetlenmiştir. Tablo 4'e göre, genel olarak tekstil endüstrisinde kullanılabilecek suların maksimum 218 mg/L KOİ, 2350 S/cm iletkenlik ve 30 Pt-Co renk içermesi uygun görülmektedir.

Tablo 4. Literatüre göre tekstil endüstrisinde tekrar kullanılabilir suyun karakteristikleri

Kaynak	KOİ	İletkenlik	Renk	Tekrar Kullanım Kriteri
	mg/L	S/cm		
Li ve Zhao, 1999	0-160	800-2200	0-2 Lovibond	Reaktif ve asit boyama proseslerinde tekrar kullanım
Rozzi vd., 1999	30	1800	0.01 (426 nm)	Sentetik elyaf boyaması
Rozzi vd., 1999	<10	<40	Renksiz	Tekstil fabrikaları için tekrar kullanım
Goodman ve Porter, 1980 (Uzal,2007)	178-218	1650-2200	20-30 Pt-Co	%100 pamuklu kumaşın reaktif boyama prosesi için tekrar kullanım
Brik vd., 2006	<30	<1800	<1m <sup>-1</sup> (426 nm)	Tekstil endüstrisinde tekrar kullanım için genel kriterler
Gozalvez-Zafrilla vd., 2008	<20	<500	-	Tekstil endüstrisinde tekrar kullanım suyu için spesifikasyonlar
Lu vd., 2009	<50	-	-	Boyama ve baskı prosesleri için tekrar kullanım
Comodo vd., 1993	40	2.000	0.02 (426 nm)	Düşük kalitede yn boyama için tekrar kullanım
Ciardelli vd., 2001	34	35	0.002 (420 nm)	Tekstil fabrikalarının bütün prosesleri için uygun su kalite zellikleri
Marcucci vd., 2001	8-10	330-2350	-	Doğal ve sentetik iplik boyama ve açık renklilerin yıkanması için tekrar kullanım
Bes-Pia vd., 2005; 2003	100	1000	-	Ağartma prosesinde tekrar kullanım için yeterli kalite

Laboratuar ölçekli SGYAR çıkışının UF10 membran uygulamasının ardından NF10 ve NF30 membranların kullanılması ile KOİ, renk ve iletkenlik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 30 mg/L, 18 Hz, 4 ms/cm ve 40 mg/L, 15 Hz, 3 ms/cm olan süzüntü suyu elde edilmiştir. Elde edilen süzüntü suları Tablo 4'te belirtilen sınır değerler ile karşılaştırıldığında her iki membran için de iletkenlik parametresinin tekrar kullanım için yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Aerobik arıtma tesisi çıkış sularına UF10 membran uygulamasının ardından NF10 ve NF30 membranlarının kullanılması ile KOİ, renk ve iletkenlik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 20 mg/L, 20 Hz, 2.8 ms/cm ve 20 mg/L, 10 Hz, 2.3 ms/cm olan süzüntü suyu elde edilmiştir. Elde edilen süzüntü suları için KOİ ve renk parametreleri uygun bulunurken, iletkenlik parametresi yalnızca NF30 membran uygulamasında istenen seviyelere indirilebilmiştir.

### **Sonuçlar ve tartışma**

NF10 ve NF30 membran kullanılarak anaerobik (SGYAR) ve aerobik arıtma çıkışında yapılan uzun süreli çalışma sonucunda, her iki atıksu için de NF 30 membranların süzüntü suyu kalitesi bakımından uygulamada en uygun membran olacağı kanaatine varılmıştır. Ancak, anaerobik arıtma çıkışında NF30 membran iletkenlik parametresini 10 bar basınç altında uygun seviyelere indirmeyi başaramamıştır. Aerobik arıtma sonrası NF30 uygulamasıyla elde edilen süzüntü suyunun fabrikanın herhangi bir prosesinde (koyu renkli boyama, ilk yıkama vb.) kullanım için uygun olduğu belirlenmiştir.

Anaerobik arıtma çıkışında iletkenlik değerleri aerobik arıtmaya göre daha yüksek seviyelerdedir. Bu durumun, SGYAR çıkış suyundaki fazla miktardaki çözünmüş organik madde varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözünmüş organik maddeler; hümik maddeler, polisakaritler, amino asitler, proteinler, yağ asitleri, fenoller, karboksilik asitler, kinin, ligninler, karbonhidratlar, alkoller ve reçinelerden oluşmaktadır (Zularisam vd., 2006; Kaykioğlu vd., 2012). SGYAR çıkışından parçalanmış anaero-

bik granül kaçıışı da söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, aerobik arıtma sistemlerinde giderilemeyen rengin, anaerobik arıtma sistemlerinde boyar maddelerin bir kısmının aromatik aminlere dönüşmesi suretiyle giderildiği bilinmektedir (Işık ve Sponza, 2005; 2004; Manu ve Chaudhari, 2002; Kapdan ve Öztekin, 2003; Kaykioğlu vd., 2012). Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrıştırmakta, ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH) grubunun ayrılması yolu ile parçalanabilmektedir. Azo boyar maddeleri içeren atıksuların renklerinin giderilmesi amacıyla, önce azo köprüsünün parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulması ve sonrasında ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanması gerekmektedir (Işık ve Sponza, 2003; Kapdan ve Alparslan, 2004; Kaykioğlu vd., 2012). Bu nedenle, azo boyaların çoğu için ardışık anaerobik/aerobik arıtım prosesleri gerekmekte, böylece yalnız azo boyaların indirgenmesi değil, aynı zamanda onların parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu da sağlanmış olmaktadır (Santos vd., 2004). Anaerobik arıtma sistemlerinde oluşan bu aromatik aminler boyut olarak boyar maddelere oranla daha küçük olmaktadır. Dolayısıyla, aerobik arıtma sistemlerinde parçalanmayan boyar maddeler NF membranlar ile tutulabilirken, anaerobik arıtmada olduğu tahmin edilen aminler membranlar tarafından tutulamamaktadırlar. Hem parçalanmış granül kaçıışı, hem de aromatik amin oluşumu nedeniyle anaerobik arıtmanın membran denemelerinin aerobik arıtma kadar başarılı olmadığı ifade edilebilmektedir. Bu tespitin kesinlik kazanması için anaerobik ve aerobik arıtmalara ait çıkış sularında çözünmüş organik maddelerin tayin edilmesi ya da membran yüzeyindeki organik maddelerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bununla birlikte, süzüntü suyu geri devrinin mümkün olamayacağı tam ölçekli sistemleri yansıtan pilot ölçekli deneme çalışmaları yapılarak, membran sistemin verimi ve çalışma şartları detaylı olarak değerlendirilmelidir.

## Teşekkür

Bu alışma TÜBİTAK-ÇAYDAG Proje no: 107Y060 ve YTBAP proje no: 27-05-02-02 tarafından desteklenmiştir.

## Kaynaklar

- Akbari, A., Remigy, J.C., Aptel, P., (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamid-based nanofiltration membrane, *Chemical Engineering and Processing*, **41**, 601-609.
- APHA, AWWA and WPCF, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Ed., Washington, D.C.
- Baburşah, S., akmakı, M., Kınacı, C., (2006). Analysis and monitoring: costing textile effluent recovery and reuse, *Filtration & Separation*, 26-30.
- Badani, Z.B., Ait-Amar, H., Si-Salah, A., Brik, M., Fuchs, W., (2005). Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor and reuse, *Desalination*, **185**, 411-417.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Bes-Pia, A., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., (2006). Study of the UF process as pretreatment of NF membranes for textile wastewater reuse, *Desalination*, **200**, 745-747.
- Bes-Pia, A., Iborra-Clar, M.I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J.A., Cuartres-Urbe, B., Alcaina-Miranda, M.I., (2005). Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment, *Desalination*, **178**, 343-349.
- Bes-Pia, A., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I., (2003). Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry, *Desalination*, **157**, 73-80.
- Brik, M., Schoeberl, P., Chamam, B., Braun, R., Fuchs, W., (2006). Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, **41**, 8, 1751-1757.
- Bruggen, B.V., Cornellis, G., Vandecasteele, C., Devreese, I., (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry, *Desalination*, **175**, 111-119.
- Bruggen, B.V., Curcio, E., Drioli, E., (2004). Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology, *Journal of Environmental Management*, **73**, 267-274.
- Choo, K.-H., Choi, S.-J., Hwang, E.-D., (2007). Effect of coagulant types on textile wastewater rec-  
lamation in a combined coagulation/ultrafiltration system, *Desalination*, **202**, 262-270.
- Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resources Conservation and Recycling*, **31**, 189-197.
- Comodo, N., Masotti, N., Sacco, C., Tedioli, G., (1993). Wastewater treatment with ozone for industrial and agricultural reuse (in Italian), *ANDIS Biennial Conference*, Palermo (Italy), 21-23 Sept., 458-465.
- apar, G., Yetiş, ., Yılmaz, L., (2004). Halı boyama atıksularının membran prosesleri ile arıtımı, *SKKD*, **14**, 2, 9-15.
- oban, A., (2009). Tekstil atıksularının anaerobik arıtımı (renk ve KOİ giderimi), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Debik, E., Kaykioglu, G., Coban, A., Koyuncu, İ., (2010). Reuse of anaerobically and aerobically pre-treated textile wastewater by UF and NF membranes, *Desalination*, **256**, 174-180.
- Fersi, C., Gzara, L., Dhahbi, M., (2005). Treatment of textile effluents by membrane technologies, *Desalination*, **185**, 399-409.
- Florio, L., Giordano, A., Mattioli, D., (2005). Nanofiltration of low-contaminated textile rinsing effluents for on-site treatment and reuse, *Desalination*, **181**, 283-292.
- Gozálvez-Zafrilla, M., Sanz-Escribano, D., Lora-García, J., León Hidalgo, M.C., (2008). Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry, *Desalination*, **222**, 272-279.
- Işık, M., Sponza, D.T., (2004). Simle tekstil atıksuyunun anaerobik/aerobik arıtımı, *Ekoloji Dergisi*, **14**, 53, 1-8.
- Işık, M., Sponza, D.T., (2005). Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater, *Process Biochemistry*, **40**, 1189-1198.
- Kaykioğlu, G., Debik, E., (2006). Anaerobik arıtım prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4**, 59-68.
- Kaykioglu, G., Coban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, I., (2011). Mass transport coefficients of different nanofiltration membranes for biologically pre-treated textile wastewater, *Desalination*, **269**, 254-259.
- Kaykioglu, G., Coban, A., Debik, E., Kayacan, B.B., Koyuncu, I., (2012). The evaluation of fouling effects in membrane process dealing with the biologically pre-treated textile effluents, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10/5004/dwt.2012.3061.

- Kapdan, İ.K., Oztekin, R.(2003). Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition, *Enzyme and Microbial Technology*, **33**, 231-235.
- Kapdan, İ.K., Alparslan, S., (2004). Tekstil endüstri atıksularından anaerobik-aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ ve renk giderimi, *ÇEVRE 2004 I. Ulusal Çevre Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi*, 217-223.
- Kocaer, O., Alkan, U., (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 1, 47-55.
- Koyuncu, I., Topacık, D., Yuksel, E., (2004). Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, *Separation and Purification Technology*, **36**, 77-85.
- Li, X.Z., Zhao, Y.G., (1999). Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse, *Water Science and Technology*, **39**, 10-11, 249-255.
- Lopes, C.N., Petrus, J.C.C., Riella, H.G., (2005). Color and COD retention by nanofiltration membranes, *Desalination*, **172**, 77-83.
- Lu, X., Liu, L., Yang, B., Chen, J., (2009). Reuse of printing and dyeing wastewater in processes assessed by pilot-scale test using combined biological process and sub-filter technology, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 111-114.
- Marcucci, M., Ciardelli, G., Matteucci, A., Ranieri, L., Russo, M., (2002). Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes, *Desalination*, **149**, 137-143.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Caponelli, G., Ciabatti, I., Carrieri, D., Ciardelli, G., (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultra-filtration and other membrane technologies, *Desalination*, **13**, 75-82.
- Rozzi, A., Malpei, F., Bonomo, L., Bianchi, R., (1999). Textile wastewater reuse in Northern Italy (Como), *Water Science Technology*, **39**, 5, 121-128.
- Santos, A., Bisschops, I.A.E., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., (2004). Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°C) and thermophilic (55°C) treatments for decolourisation of textile wastewaters, *Chemosphere*, **55**, 1149-1157.
- Schoeberl, P., Brik, M., Braun, R., Fuchs, W., (2005). Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept, *Desalination*, **171**, 173-183.
- Tang, C., Chen, V., (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination*, **143**, 11-20.
- Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, U., (2006). Microfiltration: a pretreatment alternative for indigo dyeing textile wastewater, *Desalination*, **199**, 515-517.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review, *Desalination*, **194**, 1-3, 211-231.
- Zylla, R., Sojka-Ledakowicz, J., Stelmach, E., Ledakowicz, S., (2006). Coupling of membrane filtration with biological methods for textile wastewater treatments, *Desalination*, **198**, 316-325.



## Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi

Çiğdem Bihter YAZICI, İrem ŞEKEROĞLU, Rafet Emir DUYGAN, Ceren İMREN, Tuğba ÖLMEZ-HANCI

İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul.

### Özet

Toksik etkileri nedeni ile öncelikli kirleticiler arasında değerlendirilen fenolün persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve  $H_2O_2$ /UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile artımının incelendiği bu çalışmada her bir proses için ana madde (fenol) ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, fenol kirleticisinin arıtımı sırasında oluşan oksidasyon ara ürünleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol oksidasyonunun yüksek verimler ile gerçekleştiği söylenebilmektedir. İncelenen fotokimyasal oksidasyon prosesi ile fenol gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı belirlenmiştir. 48 mg/L (515  $\mu$ M) fenol içeren sentetik olarak hazırlanmış numunelerde başlangıç oksidan dozajının artırılması ile çalışılan her üç proseste gerek fenol giderim/ileri oksidasyon hızları gerekse mineralizasyon mertebeleri belirgin şekilde artmıştır. Persülfat/UV-C prosesi için 0-30 mM konsantrasyon aralığında, en yüksek reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve  $H_2O_2$ /UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajları ise sırası ile 20 mM (0.3821 1/dk.) ve 30 mM (0.3585 1/dk.) olarak bulunmuştur. 5 mM oksidan dozajında  $H_2O_2$ /UV-C prosesi ile %87, persülfat/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri ile sırası ile %65 ve %33'lük TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Oksidan dozajının 20 mM değerine artışı ile persülfat/UV-C (30 dk.) ve  $H_2O_2$ /UV-C (50 dk.) prosesleri ile tam mineralizasyon (%100 TOK giderimi) sağlanmıştır. PMS/UV-C prosesi ile ise %97 mertebesinde TOK giderimi elde edilmiştir. Fenol kirleticisinin, sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımında oluşan oksidasyon ara ürünleri benzokinon, hidrokinon ve katekol olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fenol, ileri oksidasyon prosesleri, persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C,  $H_2O_2$ /UV-C, oksidasyon ara ürünleri.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ-HANCI. tolmez@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 79.

Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur.

Makale metni 08.03.2012 tarihinde dergiye ulaşmış, 24.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Yazıcı, Ç.B., Şekeroğlu, İ., Duygan, R.E., İmren, C., Ölmez-Hancı, T., (2012) 'Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 37-47" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

## Phenol removal by sulfate and hydroxyl radical based photochemical advanced oxidation processes

### Extended abstract

Advanced oxidation processes (AOPs) are among the most promising chemical treatment technologies for the treatment of organic pollutants of different chemical composition. AOPs are based on the generation of very reactive free radicals which react almost indiscriminately with most organic contaminants. Among the various methods available for the generation of free radicals, photolysis of inorganic peroxides has gained considerable importance in recent years. Activation of symmetrical and unsymmetrical peroxides under UV light radiation leads to the generation of  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  as the primary oxidants, through the homolytic cleavage of the peroxide (-O-O-) bond. Since hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) are symmetrical oxidants, activation with UV radiation results in the formation of two  $\text{HO}^\bullet$  or  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , respectively. On the other hand, peroxymonosulfate ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ; PMS) is unsymmetrical around the peroxide bond, resulting in its cleavage to  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  and  $\text{HO}^\bullet$  can oxidize a variety of organic compounds, although the pollutant degradation mechanisms with these radicals can be significantly different.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  normally undergoes electron transfer reactions while  $\text{HO}^\bullet$  may also react via hydrogen-atom abstraction along with an electron-transfer process which is however less prominent in their case.

The objective of this study was to compare and explore the reaction mechanism of phenol degradation by  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based AOPs. For this purpose these radicals were generated through the activation of PS,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and PMS via UV-C light. It has been postulated that the activation of these inorganic peroxides can be selective towards one type of radicals; i.e.  $\text{HO}^\bullet$  or  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , or can resolve in a mixture of  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . The effectiveness of the studied AOPs and optimum oxidant concentrations were evaluated based on phenol and total organic carbon (TOC) removal efficiencies. Oxidation intermediates generated by  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -mediated reactions with phenol were also identified and degradation pathways were discussed.

The trends in degradation capacities of phenol at varying initial oxidant (PS,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and PMS) concen-

trations were assessed by performing experiments with 48 mg/L (515  $\mu\text{M}$ ) aqueous phenol solutions. The initial reaction pH was selected as 3.0. There was a general trend of increasing phenol degradation rates with increasing concentrations of PS,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and PMS, which could be explained by an increase in the steady-state concentration of reactive radical species ( $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) that were responsible for phenol oxidation. For phenol treatment with the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  process an acceleration effect was observed in the phenol degradation rate constants for 5-20 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaching a peak value of 0.359  $\text{min}^{-1}$  for 30 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . For the PMS/UV-C process, increasing the initial PMS concentration from 5 to 20 mM increased the phenol degradation rate constant around six-fold from 0.069 to 0.382  $\text{min}^{-1}$ . An increase beyond 30 mM PMS decreased the phenol degradation rate constant back to 0.231  $\text{min}^{-1}$ . In the case of PS/UV-C treatment, no optimum PS concentration was observed at the investigated initial PS concentration range. In the present work it could be demonstrated that for an initial PMS concentration of 20 mM, complete TOC removal was achieved after 30 min PMS/UV-C treatment of 515  $\mu\text{M}$  phenol. TOC removals were obtained as 97% (practically complete) and 84% for the PS/UV-C and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  processes, respectively, under otherwise identical reaction conditions. The decreasing order for TOC removal efficiency was found to be  $\text{PMS} > \text{PS} > \text{H}_2\text{O}_2$  for an initial oxidant concentration of 20 mM. In order to establish degradation pathways, it is important to identify / analyze oxidation products. In phenol oxidation chemistry, it has been reported that the formation of hydroquinone, catechol and benzoquinone are major intermediates. Dihydric phenols (hydroquinone and catechol) and benzoquinone were formed during  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  and PMS/UV-C treatment of phenol confirming a  $\text{HO}^\bullet$ -based oxidation pathway. In case of PS/UV-C process only benzoquinone, which is produced via hydrogen abstraction from hydroquinone, was detected by HPLC analysis. From the experimental results it could be concluded that  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based AOPs are capable of phenol removal at comparable or even at higher rates than certain  $\text{HO}^\bullet$ -based AOPs. Efforts are indeed required both on the experimental front as well as kinetic modeling before economically feasible real-scale application of  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based oxidative treatment processes.

**Keywords:** Phenol, advanced oxidation processes, persulfate/UV-C, peroxymonosulfate (PMS)/UV-C,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , oxidation intermediates.

## **Giriş**

Fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega vd., 1994) ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığına son derece zararlı olduğu bildirildiğinden tehlikeli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Fenol bileşikleri doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, solunum ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Fenol bileşiklerinin çevre açısından buldukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Dünya Sağlık Örgütü, içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevlerini; 2,4,6-triklorofenol için 200 µg/L, pentaklorofenol için 9 µg/L, 2-klorofenol için 10 µg/L ve 2,4-diklorofenol için 40 µg/L olarak belirtmiştir (Davi ve Gnudi 1999). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın Federal Kayıt Listesinde, 11 tane fenol türevi, insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiş ve maksimum kabul edilebilir konsantrasyonları, toksisite derecelerine göre 60 ila 400 µg/L arasında belirlenmiştir. (USEPA, 1984). Türkiye'de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY, 2004) atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde maksimum fenol konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirtilmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmelerine dayanan proseslerdir. Bu proseslerle, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise tamamen oksidasyon son ürünlerine mineralize (karbondioksit ve su) edilmektedir. Çeşitli heterojen ve homojen İOP'de üretilen hidroksil radikalleri (HO<sup>•</sup>), birçok organik ve inorganik kirleticiyi yüksek hızda ve miktarda oksitleyebilmekte, ancak bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi refrakter karakterdeki kirleticilerin gideri-

minde (oksidasyonunda) yetersiz kalabilmektedir. Bununla birlikte HO<sup>•</sup>'nin az seçici olma özelliği hedef kirleticinin giderim veriminin azalmasına sebep olmaktadır. HO<sup>•</sup>'ne göre uygulamada bazı üstünlükleri olan SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>'nin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Madhavan vd., 2009; Criquet vd., 2010; Rickman ve Mezyk, 2010; Mendez-Diaz vd., 2010; Lin vd., 2011). SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, HO<sup>•</sup>'yle aynı mertebelerde hız sabitleri ile organik maddeler ile reaksiyona girebilmekle birlikte radikal tüketimine sebep olan radikal tutucu olarak adlandırılan bazı inorganik maddelerle daha düşük hız sabitleri ile reaksiyon vermektedir (Liang ve Su, 2009). Bu özellikleri nedeni ile SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> bazlı İOP, ileri arıtma yöntemleri ve temiz teknolojiler arasında yer alan, daha az işletim sorunu olan, reaktör hacmi az (arıtma süresi kısa), organik madde giderim verimi daha yüksek, beraberinde diğer arıtma yöntemlerine göre daha az atık (örneğin: çamur) oluşturan İOP arasında, son yıllarda yüzeysel su ve endüstriyel atıksuların hızlı ve verimli bir şekilde arıtımında kullanımı yeni araştırılmaya başlanan prosesler arasında ön plana çıkmaktadır.

Bu deneysel çalışmada, toksik etkiye sahip olması (Cooper ve Nicell 1996; Davi ve Gnudi 1999) nedeni ile tehlikeli maddeler arasında yer alan fenol kirleticisinin etkin arıtımı için sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal İOP'nin (persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca fenol model kirleticisinin incelenen fotokimyasal İOP ile arıtımları esnasında oluşan oksidasyon ürünleri tespit edilmiş ve incelenen prosesler için fenolün birinci derece reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

## **Materyal ve yöntem**

### **Materyaller**

Deneysel çalışmada kullanılan fenol (Merck) model kirleticisi analitik saflıktadır. Fotokimyasal oksidasyon deneylerinde yüksek saflıkta (≥99.5) potasyum persülfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Sigma-Aldrich), peroksimonosülfat (PMS, 2KHSO<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ağırlık-

ça % 35'lik, Merck) kullanılmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ölçümlerinde kullanılan asetonitril (Merck) ve asetik asit (Merck) ise HPLC saflığındadır. Reaksiyon çözeltilerin pH ayarlamaları için 6 N NaOH (Fluka) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka) çözeltileri kullanılmıştır.

### **Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi**

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 verebilen bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı  $1.6025 \times 10^{-5}$  einstein/L sn ve ışık yolu 4.31 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd., 1990). Bu çalışmada sülfat radikali bazlı fotokimyasal oksidasyon deneylerinde, oksidasyon ve mineralizasyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi amacıyla 515 µM (= 48 mg/L) fenol içerecek şekilde distile su kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler kullanılmıştır. Söz konusu fenol konsantrasyonunun seçiminde reaksiyon süresi boyunca oluşan ara ürünlerin belirlenmesine imkan verecek düzeyde olması koşuluna dikkat edilmiştir. Başlangıç oksidan dozajının proses verimine etkilerinin araştırılması amacıyla 0-40 mM başlangıç persülfat, PMS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılmıştır. İncelenen prosesler için başlangıç pH değeri, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>'nin HO<sup>•</sup>'ne dönüşümünün olmadığı kabul edilen, 3.0 olarak seçilmiştir (Norman vd., 1970). Bu pH değeri, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup> bazlı fotokimyasal İOP'nin proses performanslarının karşılaştırılması açısından en uygun koşul olarak belirtilmektedir. Numuneler peristaltik pompa yardımıyla fotoreaktöre beslenmiş ve deney süresince pompa yardımı ile sirkülasyon sağlanmıştır (80 mL/dk.). UV-C lambası açılmadan önce başlangıç numunesi alınmış ve sonrasında lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Prosesin arıtma performansı deneysel çalışma süresince, belirlenen zamanlarda

alınan numunelerde pH, fenol, TOK ölçümleri ve oksidasyon ürünlerinin tayini yapılarak değerlendirilmiştir.

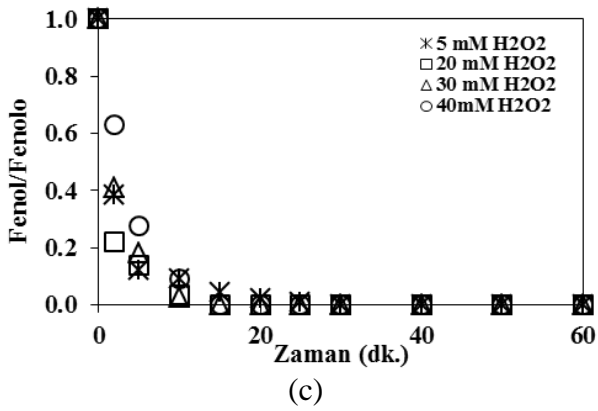
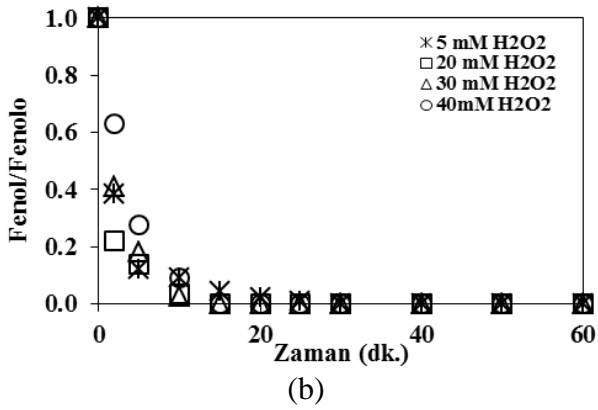
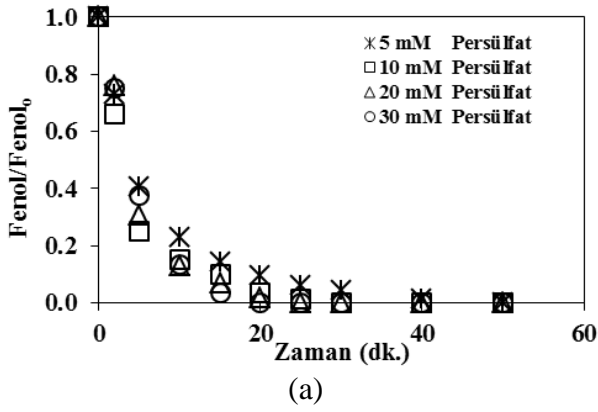
### **Analitik prosedürler**

TOK ölçümleri Shimadzu marka V<sub>PCN</sub> model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. Fenol model kirleticisi ve oksidasyon ara ürünleri ölçümleri, Agilent 1100 Series-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazında Nova-pack C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak asetik asit-asetonitril-distile su (2:20:78, v/v) kullanılmış ve akış hızı 1 mL/dk. olarak ayarlanmıştır. Konsantrasyon değişimlerini belirlemek için Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) kullanılmış ve fenol ve oksidasyon ürünleri katekol, hidrokinon ve benzokinon için sırasıyla 270, 276, 290 ve 245 nm dalga boylarında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### **Sonuçlar ve tartışma**

#### **Fenol giderimi**

Başlangıç oksidan dozajının fenol giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalar, 48 mg/L (515 µM) fenol içeren sulu çözeltilerde, başlangıç pH'sı 3.0'te 5-40 mM aralığındaki oksidan dozajlarında gerçekleştirilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi boyunca fenol konsantrasyonlarında elde edilen azalmalar normalize değerler olarak sırasıyla Şekil 1 (a), (b) ve (c)'de persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için verilmektedir. SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup> bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerine ek olarak sadece UV-C fotolizi ve sadece persülfat, PMS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Herhangi bir oksidanın reaksiyon çözeltilisine ilave edilmediği sadece UV-C fotolizi deneyinde 120 dk. reaksiyon süresi sonunda fenol konsantrasyonunda %60'lık bir azalma kaydedilmiştir. Sadece persülfat (30 mM), PMS (20 mM) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40mM) kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde ise oksidasyon süresi boyunca fenol giderimi sağlanamamıştır.



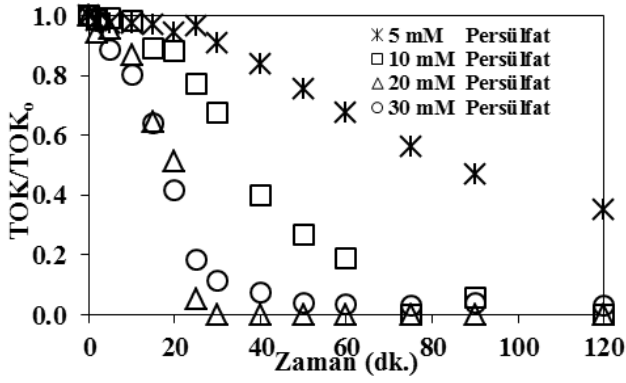
Şekil 1. Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C (a), PMS/UV-C (b) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C (c) prosesleri ile fenol giderimi üzerine etkisi (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Şekil 1(a), (b) ve (c) incelendiğinde 5 mM oksidan dozajında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile 30 dakikalık reaksiyon süresinde fenolün tamamen giderildiği persülfat/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinde fenolün tamamen giderimi için ise sırası ile 50 ve 60 dakikaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Başlangıç oksidan dozajının artırılma-

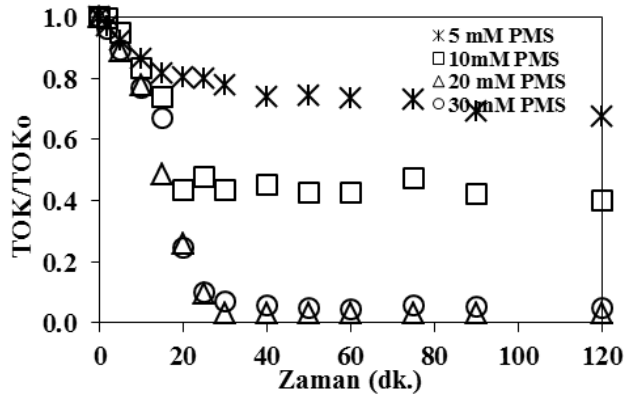
sı ile incelenen her üç proses içinde fenolün tamamen giderimi için gerekli olan reaksiyon süreleri azalmıştır. Persülfat/UV-C prosesi için %100 fenol giderimi 10 mM oksidan dozajında 30 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşirken persülfat konsantrasyonunun 20 ve 30 mM değerlerine artırılması ile bu süreler 25 ve 20 dakikaya düşmüştür. PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proseslerinde ise başlangıç oksidan dozajının artırılması ile fenol giderim verimleri belirli bir oksidan dozajına kadar artış göstermiştir (PMS/UV-C prosesi için 20 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi için 30 mM). Başlangıç PMS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 20 mM ve 30 mM değerine artırılması ile fenolün tamamen giderildiği reaksiyon süreleri PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için sırası ile 10 ve 15 dakika olarak bulunmuştur.

#### Organik madde giderimi

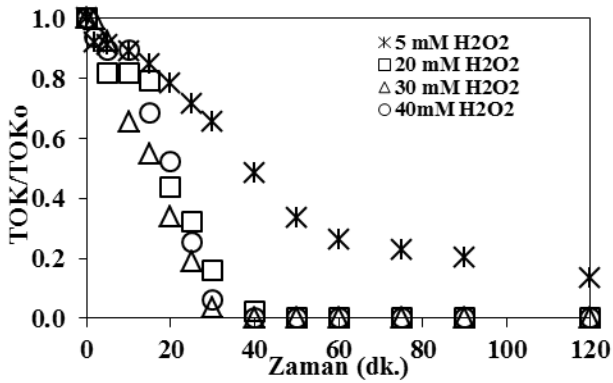
Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C proseslerinin verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda zamana bağlı elde edilen TOK giderimleri sırasıyla Şekil 2 (a)-(c)'de gösterilmiştir. Sadece UV-C fotolizi kontrol deneyinde TOK giderimi % 5 ile sınırlı kalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında sadece UV-C fotolizinin fenol oksidasyonu için verimli bir proses olduğu fakat oluşan ara ürünlerin mineralizasyonunda yetersiz kaldığı söylenebilmektedir. Reaksiyon çözeltilisine sadece oksidan ilavesi yürütülen kontrol deneylerinde ise TOK giderimi elde edilememiştir. Şekil 2'den de görüleceği üzere 5 mM başlangıç oksidan dozajı ile gerçekleştirilen deneylerde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda farklı seviyelerde TOK giderim verimleri elde edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi, elde edilen %87'lik TOK giderimi ile en verimli proses olarak belirlenmiştir. Bu prosesi sırasıyla %65 ve %33'lük TOK giderim verimleri ile persülfat/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri takip etmektedir. İncelenen her üç proses ile elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde belirli bir noktaya kadar artan oksidan dozajı ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C (a), PMS/UV-C (b) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C (c) prosesleri ile TOK giderimi üzerine etkisi

(Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Persülfat/UV-C prosesi için 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda başlangıç oksidan dozajının 10 mM'a artırılması ile 5 mM için elde edilen

%10'lük TOK giderim verimi %34 değerine yükselmiştir. Oksidan dozajının 20 mM'a artırılması ile aynı reaksiyon süresi sonunda tam mineralizasyon (%100 TOK giderimi) sağlanmıştır. Bu noktadan sonra artan oksidan dozajı ile (30 mM) TOK giderim veriminde (%89) azalma meydana gelmiştir. Benzer tablo PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için de geçerlidir. PMS/UV-C prosesi için 30 dakikalık reaksiyon süresinde 5, 10, 20 ve 30 mM başlangıç PMS konsantrasyonlarında, TOK giderim verimleri sırası ile % 22, 56, 97 ve 93 olarak elde edilmektedir. Aynı reaksiyon süresinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi için 5 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ulaşılan % 35'lik TOK giderim verimi, 20, 30 ve 40 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında sırası ile % 84, 96 ve 94 olarak bulunmuştur.

#### Kinetik değerlendirme

İncelenen her üç fotokimyasal oksidasyon prosesi ile fenol gideriminin yüksek korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) ile görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine;

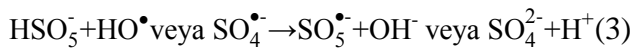
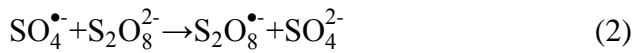
$$-\frac{d[\text{Fenol}]}{dt} = k_{\text{Fenol}}[\text{Fenol}] \quad (1)$$

uyum sağladığı görülmüştür. Burada k<sub>Fenol</sub> görünür birinci derece hız sabitini (1/dk), [Fenol] ise fenol konsantrasyonunu (mM) göstermektedir. Çalışılan her üç proses için tüm oksidan dozajlarında fenol giderimi için elde edilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi artan PMS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuyla birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (PMS = 20 mM; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 30 mM) artmaktadır. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan konsantrasyon aralığında, en yüksek reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için başlangıç oksidan dozajının 30 mM ve 40 mM değerlerine artırılması ile reaksiyon hızlarında azalma söz konusu olmuştur.

Tablo 1. Farklı başlangıç oksidan dozajlarında fenolün persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri ile oksidasyonunda elde edilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Oksidan/UV-C	Oksidan dozajı (mM)	k <sub>Fenol</sub> (1/dk.)	R <sup>2</sup>
Persülfat	5	0.1056	0.997
	10	0.1732	0.989
	20	0.2004	0.985
	30	0.2267	0.994
PMS	5	0.0691	0.976
	10	0.3270	0.997
	20	0.3821	0.997
	30	0.2307	0.999
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	0.1747	0.981
	20	0.3367	0.990
	30	0.3585	0.995
	40	0.2402	0.998

Fotokimyasal İOP'nin (persülfat/UV-C, PMS/UV-C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C) kinetiği ve verimi üzerine oksidan dozajının etkisi birçok çalışmada incelenmiştir (Ölmez-Hancı vd., 2009; İmren vd., 2010; Alaton ve Balcıoğlu, 2001; Behnadjady vd.; 2004; Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006). Başlangıç oksidan dozajının artması ile organik madde giderim verimi ve hızı yükselmekte, ancak kritik bir oksidan dozajından sonra elde edilen verim ve hız düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamda aşırı miktarda bulunan oksidanın, serbest radikalleri (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup>) tutma ve ortamdaki organik maddelerle serbest radikaller için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir. SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup> bazlı fotokimyasal İOP için, başlangıç oksidan dozajına bağlı inhibisyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Buxton vd., 1988; Fernandez vd., 2004; Criquet vd., 2009). Belirli bir oksidan dozajından sonra ortamda aşırı olarak bulunan persülfat, PMS, ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Reaksiyon 2, 3 ve 4 uyarınca SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup> ile reaksiyona girerek reaksiyon hızını düşürmektedir (Buxton vd., 1988; Fernandez vd., 2004; Criquet vd., 2009);



Persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile fenol gideriminin incelendiği bu çalışmada da PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için benzer bir durum tespit edilmiştir. Söz konusu proseslerde artan PMS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında fenol giderim hızının önce arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan konsantrasyon aralığında fenol giderim hızı artan persülfat konsantrasyonu ile artış göstermiş, fenol giderim hızının maksimum olduğu bir optimum dozaj belirlenememiştir. Bununla birlikte söz konusu proses için TOK giderim verimleri incelendiğinde başlangıç persülfat konsantrasyonunun 30 mM' a artırılması ile organik madde giderim hızının düştüğü görülmektedir.

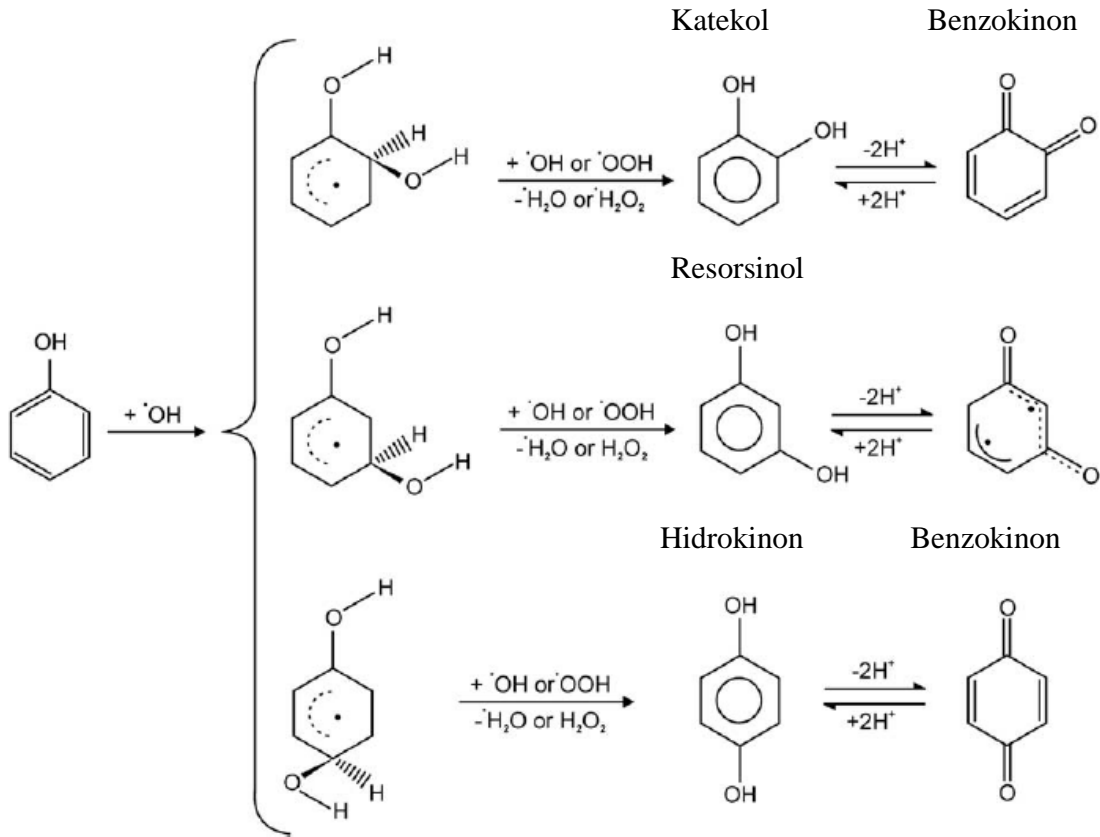
#### Oksidasyon ürünleri

Literatürde HO<sup>•</sup> bazlı İOP ile fenol arıtımında, katekol, hidrokinon benzokinon gibi aromatik ara ürünlerin ve mukonik, maleik, fumarik, oksalik ve formik asit gibi organik asitlerin oluştuğu belirtilmektedir (Mijangos vd., 2006; Yalancı vd., 2009). Oksidasyon reaksiyonunun sürdürülmesi ile oluşan bu organik asitlerin mine-

ra-lizasyonu gerçekleşmektedir. Fenolün HO<sup>•</sup> ile oksidasyonu için literatürde aromatik ara ürünlerin oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 3'te verilmiştir (Morales-Roque vd., 2009). Sülfat radikali ile fenol oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Anipsitakis vd., 2006) meydana gelen ilk oksidasyon ürünün hidroksisikloheksadienil radikali olduğu belirtilmiştir (Şekil 4). Daha sonraki aşamalarda ise hidroksisikloheksadienil radikalının hidrolizinin gerçekleşerek hidroksillenmiş radikallerin oluştuğu ve bu radikallerin çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerek katekol ve hidrokinon gibi daha stabil ara ürünlere, ve bu ürünlerin ise hidrogen uzaklaştırılması reaksiyonu ile benzokinona dönüştüğü rapor edilmiştir. Şekil 3 ve 4'ten de görüldüğü gibi fenolün gerek HO<sup>•</sup> gerekse SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ile oksidasyonu sırasında benzer aromatik ara ürünler oluşmaktadır.

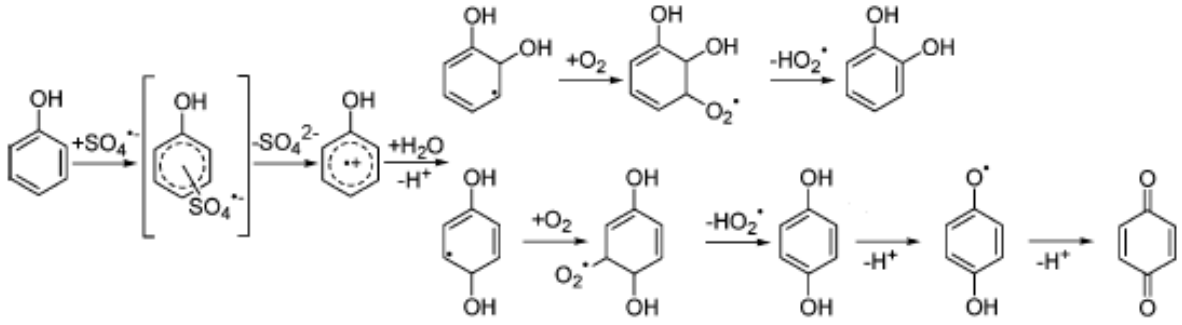
Literatürde yer alan bu bilgilerden yola çıkılarak bu deneysel çalışma kapsamında fenol model kirleticisinin oksidasyon ara ürünleri olarak ka-

tekol, hidrokinon ve benzokinon ölçümleri HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiş ve söz konusu ara ürünlerin konsantrasyon değişimleri reaksiyon süresince izlenmiştir. Oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşan birçok ara ürünün konsantrasyon profillerinin, zamanla artan, pik değerine ulaşan (reaksiyon süresi boyunca ulaşılan en yüksek konsantrasyon) ve sonrasında oksidasyonun devamı ile azalmaya başlayan bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Pik değere ulaşmak için, ara ürünlerin oluşum hızlarının oksidasyon hızlarından daha yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle, oksidasyon reaksiyonunun başlangıcından pik değere ulaşılan dek geçen süre içerisinde, ara ürünlerin birikimi gerçekleşmektedir. Fenol model kirleticisi ile yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde ölçümleri gerçekleştirilen hidrokinon, katekol ve benzokinon ara ürünlerinin pik konsantrasyonları ve oluşum süreleri, giderilmeden kalan ara ürün konsantrasyonları ve giderim süreleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. Fenolün hidroksil radikali ile oksidasyon mekanizması (Morales-Roque vd., 2009)





Şekil 4. Fenolün sülfat radikali ile oksidasyon mekanizması (Anipsitakis vd., 2006)

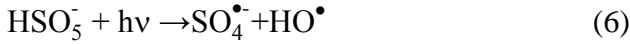
Tablo 2. Fenol model kirleticisinin persülfat/UV-C, PMS/UV-C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri ile oksidasyonunda ara ürün oluşumu (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Proses	Pik konsantrasyonu ve oluşma süresi		
	Hidrokinon	Katekol	Benzokinon
Persülfat/UV-C			
5 mM	Oluşum yok	Oluşum yok	0.1 mg/L- 15 dk.
30 mM	Oluşum yok	Oluşum yok	0.14 mg/L-15 dk.
PMS/UV-C			
5 mM	0.66 mg/L- 5 dk.	1.63 mg/L-10 dk.	3.22 mg/L- 5 dk.
30 mM	0.75 mg/L-5 dk.	7.12 mg/L-2 dk.	3.19 mg/L-2 dk.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C			
5 mM	1.5 mg/L-25 dk.	Oluşum yok	2.42 mg/L-2 dk.
30 mM	0.89 mg/L-5 dk.	11 mg/L- 2 dk.	3.10 mg/L-2 dk.

Tablo 2’de görüldüğü üzere persülfat/UV-C prosesinde çalışılan her iki başlangıç persülfat konsantrasyonunda da hidrokinon ve katekol oluşumu söz konusu olmamıştır. Benzokinon ara ürününün pik konsantrasyonu ise 15 dakikalık reaksiyon süresinde, 5 mM persülfat konsantrasyonunda 0.1 mg/L, 30 mM persülfat konsantrasyonunda ise 0.14 mg/L olarak tespit edilmiştir. PMS/UV-C prosesi ile fenol arıtımında ise her üç ara ürünün de oluşumu söz konusudur.

Pik ara ürün konsantrasyonları, artan başlangıç PMS konsantrasyonu ile artış göstermiş ve oluşma süreleri daha kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesi ile fenol gideriminde ise 5 mM başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda katekol oluşumu gözlenmezken, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 30 mM’a artırılması ile 2 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 11 mg/L mertebelerinde katekol ara ürününün oluştuğu tespit edilmiştir.

Persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri ile sülfat ve hidroksil radikallerinin oluşumları Reaksiyon 5-7’de verilmektedir. Persülfat/UV-C prosesi, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>’in UV-C radyasyonu ile doğrudan fotolizi ile Reaksiyon 5’te görüldüğü gibi SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> oluşumunu içermektedir (Criquet ve Vel Leitner, 2009; Huang vd., 2005; Anipsitakis ve Dionysiou, 2004). PMS/UV-C prosesinde ise PMS’nin UV ışığı ile aktive edilmesi ile bir SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ve HO<sup>•</sup> oluşmakta (Reaksiyon 6) ve bu iki radikalın aynı anda oluşumu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C ve persülfat/UV-C proseslerinin oksidasyon potansiyelini tek bir prostele birleştirmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004). Bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen ara ürün tayini ışığında fenol oksidasyonunda hidroksil radikalının ortamda bulunması durumunda hidrokinon, katekol ve benzokinon ara ürünlerinin oluşumunun olduğu, sadece sülfat radikalının ortamda bulunması durumunda ise benzokinon ara ürünü üzerinden oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilmektedir.



### Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada, toksik ve kanserojenik etkileri nedeni ile öncelikli kirleticiler arasında değerlendirilen fenolün persülfat/UVC, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtım potansiyelleri ana madde ve toplam organik karbon giderim verimleri ve hızları dikkate alınarak incelenmiştir. Bununla birlikte, fenol kirleticisinin arıtımı sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

- Başlangıç oksidan dozajının proses verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, fenol giderim hızları göz önünde tutulduğunda PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajı sırası ile 20 mM ve 30 mM olarak bulunmuştur. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan başlangıç oksidan aralığında bir optimum bulunmamıştır. Bununla birlikte söz konusu proses için başlangıç oksidan dozajının 30 mM'a artırılması durumunda TOK giderim verimlerinde düşüş gözlenmiştir.
- Fenolün incelenen her üç fotokimyasal oksidasyon prosesi ile ileri oksidasyonunda gideriminin; görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Persülfat/UV-C prosesi için 0-30 mM konsantrasyon aralığında, en yüksek fenol giderimi reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajlarında reaksiyon hız sabitleri sırası ile 0.3821 1/dk. (20 mM) ve 0.3585 1/dk. (30 mM) olarak hesaplanmıştır.
- Oksidasyon ara ürünlerinin tespiti için yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında, fenolün hidroksil radikali ile

oksidasyonu sırasında katekol, hidrokinon ve benzokinon ara ürünlerinin oluştuğu, sülfat radikali ile oksidasyonu sırasında ise benzo-kinon ara ürünü üzerinden oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilmektedir.

- Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin fenol oksidasyonunda gerek ana madde giderimi gerekse mineralizasyonun sağlanması için etkin olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

### Kaynaklar

- Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: A case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environment*, **54**, 155-163.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., González, M.A., (2006). Cobalt-mediated activation of peroxy-monosulphate and sulphate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions, *Environmental Science and Technology*, **40**, 1000-1007.
- Arslan-Alaton, I., Erdinç, E., (2006). Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *Water Research*, **40**, 3409-3418.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., (2004). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W., Ross, A., (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal Physical & Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- Criquet, J., Nebout, P., Vel Leitner, N.K., (2010). Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation, *Water Science and Technology*, **61**, 1221-1226.
- Criquet, J., Vel Leitner, N.K., (2009). Degradation of acetic acid with sulphate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, **77**, 194-200.

- Davi, M.L., Gnudi, F., (1999). Phenolic compounds in surface water, *Water Research*, **33**, 3213-3219.
- Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Renken, A., Kiwi, J., (2004). Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/ $\text{Co}^{2+}$  reagent in Fenton-like processes, *Applied Catalysis B: Environment*, **49**, 207-215.
- Huang, K., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation, *Chemosphere*, **61**, 551-560.
- İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., Arslan-Alaton, İ., (2010). Peroksimonosülfat (okson)/UV-C Fotokimyasal Prosesi ile Dimetil Ftalatın Giderimi., *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, **20**, 2, 39-47.
- La Grega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C., (1994). *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York.
- Liang, C., Su, H-W., (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 5558-5562.
- Lin, Y-T., Liang, C., Chen, J-H., (2011). Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*, **82**, 1168-1172.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., Ashokkumar, M., (2009). Kinetics of degradation of Acid Red 88 in the presence of  $\text{Co}^{2+}$  ion/peroxomonosulphate reagent, *Applied Catalysis A: General*, **368**, 35-39.
- Mendez-Diaz, J., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Canonica, S., von Gunten, U., (2010). Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, *Chemical Engineering Journal*, **163**, 300-306.
- Mijangos, F., Varona F., Villota, N., (2006). Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent, *Environmental Science and Technology*, **40**, 5538-5543.
- Morales-Roque, J., Carrillo-Cardenas, M., Jayanthi, N., Cruz, J., Pandiyan, T., (2009). Theoretical and experimental interpretations of phenol oxidation by hydroxyl radical, *Journal of Molecular Structure:Theochem*, **910**, 74-79.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux: Measure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene., *Water Research*, **24**, 157-168.
- Norman, R.O.C., Storey, P.M., West, P.R., (1970). Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of sulphate radical anion with organic compounds. *Journal of American Chemical Society*, 1087-1095.
- Ölmez-Hancı, T., İmren, C., Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Tünay, O., (2009).  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 620-627.
- Rickman, K.A., Mezyk, S.P., (2010). Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics in water, *Chemosphere*, **81**, 359-365.
- SKKY, (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete, 25687, 31 Aralık Cuma 2004.
- US EPA, (1984). Methods 604. Phenols in Federal Register. October 26, Part VIII, 40 cfr, Part 136, 58.
- Yalfani, M.S., Contreras, S., Medina, F., Sueiras, J.E., (2009). Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environment*, **89**, 519-526.

# Antibiyotik etken maddelerinin metanojenik aktivite üzerinde kronik etkileri

Zeynep ÇETECİOĞLU\*, Derin ORHON, Orhan İNCE

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

## Özet

Yıllık üretimi tüm dünyada yaklaşık 500 tonu bulan antibiyotikler, konvansiyonel arıtma teknolojileri ile giderime dirençli özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Antibiyotik içeren evsel ve hastane atıksuları, arıtma tesislerinde bulunan biyolojik reaktörlerde kısmi olarak ayrışarak ya da hiçbir değişime uğramadan doğrudan alıcı ortama deşarj edilmektedirler. Antibiyotik konsantrasyonları daha yüksek mertebelerde bulunan ilaç endüstrisi atıksuları ise tesislerde fiziko-kimyasal teknolojiler ile arıtılmaktadır. Miktarları her geçen gün ekosistemde artan bu ilaç etken maddeleri, doğada antibiyotiğe dirençli patojen organizmaların artışına sebep olmakta ve bu durum halk sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Bu çalışmada yüksek KOİ ve inhibitör madde içeriğiyle ön plana çıkan ilaç endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımında metanojenik aktivite üzerindeki kronik etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda dizayn edilen spesifik metanojenik aktivite testleri, çalışma kapsamında seçilen üç farklı antibiyotiğin kronik inhibisyon profillerini ortaya koymuştur. Bu çalışmada kullanılan sülfometaksazol, eritromisin ve tetrasiklin antibiyotiklerinin anaerobik deşarjının son adımı olan metanojenesis üzerindeki kronik etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. Sülfometaksazol ile beslenen sistemin çamur numunelerinde metanojenik aktivite antibiyotik konsantrasyonu ile paralel artarken, eritromisin ve tetrasiklin beslenen sistemlerde metanojenik aktivite düşmüştür. Sisteme eritromisin beslenmesi kesildiğinde metanojenik aktivite düşmeye devam etmiştir. Bu etken maddenin anaerobik sistemlerdeki kronik etkisini dönüşümsüz inhibisyon modeli ile açıklanabilmektedir. Anaerobik reaktöre tetrasiklin beslenmesi kesildikten sonra ise metanojenik aktivite artmıştır. Tetrasiklinin anaerobik sistemlerdeki kronik etkisi dönüşümlü inhibisyon modeli ile açıklanabilmektedir. Her üç antibiyotiğin etkisi homoasetojenler ve hidrogenotrofik metanojenler üzerinde asetoklastik türlere oranla daha fazla olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Antibiyotik, anaerobik arıtım, metanojenik aktivite, SMA testi.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Zeynep ÇETECİOĞLU. cetecioglu@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Biyoteknolojisi Programı'nda tamamlanmış olan "Evaluation of anaerobic biodegradability characteristics of antibiotics and toxic/inhibitory effect on mixed microbial culture" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır.

Makale metni 04.10.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 16.11.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Çetecioglu, Z., Orhon, D., İnce, O., (2012) 'Antibiyotik etken maddelerinin metanojenik aktivite üzerindeki kronik etkileri', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 51-59" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

## Chronic effects of antibiotics on methanogenic activity

### Extended abstract

*In last decades, pharmaceuticals production and consumption has been increased. Occurrence and fate of these compounds are one of the main issues because of their unknown potential risk and effect on the environment. Antibiotics are one of these compounds and approximately 500 tons of them are produced and consumed every year in the world-wide. Antibiotics are resistant to conventional biological treatment process and the wastewaters including these compounds are directly discharged to the receiving waterbodies with no or low elimination after being treated in conventionally operated domestic sewage plants. While the concentration of these materials in domestic wastewaters and surface waters are in  $\mu\text{g/l}$  level, in pharmaceutical wastewater they are in 100-1000 mg/L level. So pharmaceutical industries need to use physico-chemical treatment approaches to remove these compounds from their high-strength wastewater. The occurrence of the antibiotics in the ecosystem increases from day to day and also low concentration in the surface wastewaters cause important problems in the ecosystem, it necessitates the removal of high antibiotic amount that are found in the pharmaceutical wastewaters. However, because the chemical removals of these materials are costly, biological treatment is essential. Antibiotics are the most often discussed pharmaceuticals in last decades because of their potential role in the spread and maintenance of (multi)resistance of bacterial pathogens. There are lots of studies that have been done in Europe and North America on the detection and removal of antibiotics in the receiving environment and the treatment plant. Anaerobic treatment is one alternative for the high-strength wastewater including the inhibitory compounds such as pharmaceutical industry wastewater. In the literature, there are a few studies reported information about the anaerobic treatment of antibiotic containing wastewater. Also these reported studies have presented limited information about the system. A study including chronic inhibitory effects of these compounds on methanogenic pathway is a lack in the literature.*

*The focusing items in this study are long-term effects of the three selected antibiotics; Sulfamethoxazole-SMX, Erythromycin-ERY, Tetracycline-TET; on methanogenesis step of anaerobic systems were ex-*

*amined. Specific methanogenic activity (SMA) tests were performed to detect the chronic effects of the selected antibiotics on anaerobic biomass in terms of acetoclastic, hydrogenotrophic activity with homoacetogenesis. For this purpose, the anaerobic sludges were collected from different antibiotic feeding phases of laboratory scale anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs). SMA test were set-up by using the collected sludges. Two different set SMA tests were performed. One set was only fed by acetate to detect the chronic effects of selected antibiotics on acetoclastic methanogenesis. In the second set, acetate-butyrate-propionate mixture was used as carbon source to evaluate the chronic effects of the antibiotics on methanogenesis with homoacetogenesis.*

*According to the results, methanogenic activity of SMX fed sludge increased with respect to SMX concentration and operation period. Even acetoclastic activity of this sludge were higher than acetoclastic activity of seed sludge at the end of operation under 45-mg/L SMX fed condition. Contrary of SMX, methanogenic activities of ERY and TET fed sludges decreased while the antibiotic concentration increased within the system and inhibition effect of these antibiotics on anaerobic systems were clear. For these two systems, the bioreactors were operated after antibiotic addition was stopped. In ERY fed system, the methanogenic activity in terms of acetoclastic and hydrogenotrophic could not be recovered. ERY inhibition profile can be explained by irreversible inhibition. However, acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity were recovered in TET fed sludge after TET addition was terminated. While acetoclastic activity increased approximately 100% compared to previous phase (3 mg/L TET feeding), all methanogenic activity increased 4-fold. Inhibition type of TET can be explained by reversible inhibition. Additionally, the results indicated that methanogenesis with homoacetogenic activity was affected much more than acetoclastic methanogenesis. Bacteriostatic effects of these selected antibiotics are known and it can be speculated that bacterial species which are responsible for degradation of volatile fatty acids (VFAs) are more sensitive than methanogenic species which are members of Archaea and can survive under extreme conditions.*

**Keywords:** Antibiotic, anaerobic treatment, methanogenic activity, SMA test.

## **Giriş**

Hızla artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte tıp, hayvancılık ve tarımda tedavi ve koruma amaçlı kullanılan farmasötikler, gerek endüstriyel gerekse de evsel kaynaklı atıksular ile ekosisteme girmekte ve doğada birikerek başta insan ve hayvan sağlığı olmak üzere tüm canlılar açısından büyük bir tehlike oluşturmaktadır (Kummerer, 2004). Bu farmasötiklerden olan antibiyotiklerin yıllık kullanımı A.B.D’de 25000 ton, Avrupa’da ise 13500 tondur ve yaklaşık %70-95 kadarı dışkı ve idrar ile kısmi metabolize olarak ya da hiç metabolize edilmeden insan vücudundan atılarak kanalizasyon sistemi yoluyla evsel atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Sedlak vd., 2005; Stockholm County Council, 2005). Canlıların enzim sistemlerine yabancı olan bu maddeler, konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinde herhangi bir değişikliğe uğramadan veya düşük bir biyodegradasyon verimiyle alıcı ortama deşarj edilmektedir. Her geçen gün toprak ve su sistemlerinde biriken antibiyotikler, gerek doğada bu etken maddelere dirençli patojenlerin artışına sebep olarak gerekse de prokaryotlar üzerindeki inhibisyon etkisi sebebiyle halk sağlığı ve ekosistem açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır (Kummerer, 2004).

Literatürde bu etken maddelerin laboratuvar ölçekli biyoreaktörlerdeki ve gerçek ölçekli atıksu arıtma tesislerindeki davranışları ve giderimi üzerine yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Hartig vd., 1999; Drilla vd., 2005; Kim vd., 2005). Fakat konvansiyonel proseslerde rölatif olarak zor ayrışabilen organik kimyasalların pek çoğunun arıtılmasında alternatif bir metot olarak kullanılan anaerobik arıtma proseslerinde bu maddelerin davranışları ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır (Amin, 2006; Chelliapan vd., 2006; Gartiser vd., 2007). Özellikle bu maddelerin sürekli beslendiği atıksu arıtma sistemlerinde mikrobiyal metabolik yol izleri üzerindeki inhibisyon etkisi, özellikle anaerobik arıtmada rol alan metanojenlerin aktiviteleri ile ilgili çalışmalar henüz literatürde bulunmamaktadır. Literatürdeki çalışmalarda antibiyotik etken maddelerinin yüksek sıcaklık, yüksek amonyak konsantrasyonu varlığında asetattan dolayı olarak me-

tan üretim yol izleri üzerindeki inhibisyon etkisi gösterilmiştir (Griffin vd., 1998; Angenent vd., 2002). Fakat bu maddelerin yüksek miktarlarda bulunduğu ilaç endüstrisi ve hastane deşarjları gibi atıksuların anaerobik olarak arıtımında biyolojik sistem üzerinde nasıl bir etkiye yol açabilecekleri üstüne detaylı bir çalışma henüz bulunmamaktadır.

Spesifik metanojenik aktivite testi anaerobik çamurların potansiyel metan üretim kapasitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. SMA testi uzun süreli işletmelerde biyolojik çamurların aktivitelerindeki değişimin tespitinde kullanıldığı gibi, çamur için en uygun organik yüklemenin belirlenmesini de sağlamaktadır (Ince vd., 1995).

Önerilen bu çalışmada, insanlarda sıklıkla görülen enfeksiyonel hastalıkların tedavisinde kullanılan sülfometaksazol, eritromisin ve tetrasiklin antibiyotik etken maddelerinin aklime edilerek beslendiği laboratuvar ölçekli anaerobik ardışık kesikli reaktörlerden farklı antibiyotik rejimlerinde alınan çamur numunelerinin metanojenik aktivitelerinin değişimi yalnız asetat varlığında ve uçucu yağ asidi (UYA) karışımında incelenmiştir.

## **Materyal ve yöntem**

### **Laboratuvar ölçekli anaerobik ardışık kesikli reaktörlerin işletilmesi**

Eş zamanlı olarak 1 L aktif hacimli 3 anaerobik ardışık kesikli reaktör (AAKR) kurulmuştur ve 35°C’de 24 saatlik döngü (doldurma: 10 dk., reaksiyon: 23 s, çökeltme: 45 dk. ve boşaltma: 5 dk.) içerisinde işletilmişlerdir. Reaktörler 90 rpm hızla manyetik karıştırıcı ile karıştırılmışlardır. Reaktörlerde uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonu 5000 mg/L’de tutulmuştur. Sistem 2250 mg/L KOİ eşleniğinde sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sentetik atıksuyun kompozisyonu 1045 mg/L KOİ nişasta, 675 mg/L KOİ glikoz, 120 mg/L KOİ sodyum asetat, 165 mg/L KOİ sodyum bütirat ve 245 mg/L KOİ sodyum propiyonattır. Sentetik atıksuya iz element solüsyonu Cetecioglu ve diğerleri (2011)’de verildiği şekilde eklenmiştir. Sentetik atıksuyun pH’ı 7’ye ayarlanmış, reaktör içeri-

sinde ise pH 6.8-7.2 arasında sabitlenmiştir. Reaktörler ilk 10 gün 1.4 g/L.gün organik yükleme hızında (OYH) işletilmiş daha sonra bu hız kademeli olarak 2.25 g/L.gün'e çıkartılmış ve reaktörler kararlı hale gelene kadar işletilmiştir. 78. günden sonra her bir reaktöre 1 mg/L antibiyotik etken maddesi (sülfometaksazol-SMX, eritromisin-ERY ve tetrasiklin-TET) eklenmeye başlanmış ve işletme boyunca SMX konsantrasyonu 45 mg/L'ye, ERY ve TET konsantrasyonları ise 3 mg/L'ye kadar arttırılmışlardır. Reaktörler 50 gün çamur yaşında ve 2.8 gün hidrolik bekletme süresinde işletilmişlerdir. Reaktörlerde pH ve gaz üretimi işletme boyunca yerinde izlenmiş, kimyasal analizler ve SMA testi için temsil edici numuneler toplanmıştır.

### **Spesifik Metanojenik Aktivite (SMA) testi**

Metanojenik aktivite testi basınç dönüştürücü tekniği uygulanarak belirlenmiştir (Colleran vd., 1992). Testler basınca dayanıklı kapaklarla muhafaza edilen 120 mL'lik serum şişeleri içerisinde 100 mL'lik aktif hacimde kurulmuştur. 5-7000 mbar aralığında ölçüm yapabilen el tipi manometre (Lutron PM-9107, ABD) yardımıyla gaz üretimleri günlük takip edilmiştir. Test şişeleri laboratuvar ölçekli AAKR'lerden alınan sentetik atıksu ile birlikte farklı konsantrasyonlarda SMX, ERY ve TET'e maruz bırakılmış çamurlar ile aşılanmışlardır. Her bir test şişesine 2000 mg/L UAKM eklenmiştir. Test düzenekleri 2 farklı set olarak kurulmuştur. İlk sette yalnızca asetoklatik metanojenik aktivite ölçümü hedeflenmiş ve optimum asetat konsantrasyonunun tespiti için 1000-5000 mg/L asetat ile hiç antibiyotiğe maruz kalmamış çamur test edilmiş ve 4000 mg/L asetat konsantrasyonunda maksimum gaz üretimi tespit edilmiştir. Toplam metanojenik aktivitenin tespiti için ise asetat-propiyonat-bütirat karışımı ile 2. set kurulmuştur. Optimum UYA konsantrasyonunun bulunması için 1000-5000 mg/L her bir UYA'dan eklenen karışımlar test edilmiş ve 3000'er mg/L asetat-propiyonat-bütirat karışımında en yüksek gaz üretimi tespit edilmiştir. Test şişelerinin besiyeri OECD311 (2006) protokolüne göre hazırlanmıştır. Test şişelerin anaerobik şartlarda kurulmuş ve test süresince bu şartlar muhafaza edilmiştir. 6 günlük test süresince şişeler

35±2°C'de saklanmış ve hergün elle çalkalanmak suretiyle karıştırılmıştır.

### **Analitik metodlar**

Laboratuvar ölçekli AAKR'lerin işletilmesi sırasında KOİ, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) parametreleri izlenmiş, analizler Standart Metodlara göre yapılmıştır (American Public Health Association, APHA, 2005). Biyogazlar kompozisyonu ise gaz kromatografi (Agilent Technologies 6890N, ABD) ile belirlenmiştir.

### **Deneysel çalışma sonuçları**

#### **Laboratuvar ölçekli anaerobik ardışık kesikli reaktörlerin performansı**

Bu çalışma kapsamında işletilen 3 biyoreaktör ilk 78 gün boyunca sadece sentetik atıksu ile beslenerek aklime edilmiş ve ardından 1 mg/L SMX, ERY ve TET eklenmeye başlanmış ve antibiyotik etken maddelerin konsantrasyonları kademeli olarak arttırılmıştır. Her üç reaktörde KOİ giderim verimi antibiyotik beslemesinden önce SMX reaktörü için %96.1, ERY ve TET reaktörleri için ise %96.5 olarak belirlenmiştir. SMX reaktöründen yapılan SMA testi örneklemeleri 10 mg/L, 40 mg/L, 45 mg/L ve yine 45 mg/L besleme rejiminin son gününde gerçekleştirilmiştir. SMX reaktörünün bu dönemlerdeki KOİ giderim verimi ise sırasıyla, %96.5, %92.9, %76.2 ve %13.3 olarak bulunmuştur. ERY ve TET reaktörlerinden ise 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L antibiyotik besleme rejimlerinde ve ardından antibiyotik beslenmeyen dönemde biyolojik çamur örneği alınarak SMA testleri kurulmuştur. ERY reaktöründe bu antibiyotik rejimlerinde KOİ giderim verimi sırasıyla %96.8, %97.3, %25.2 ve %8.6 olarak bulunurken, TET reaktöründe bu değerler %96.7, %97.4, %57.7 ve %2.3 olarak değişmiştir.

#### **Spesifik Metanojenik Aktivite (SMA) testi**

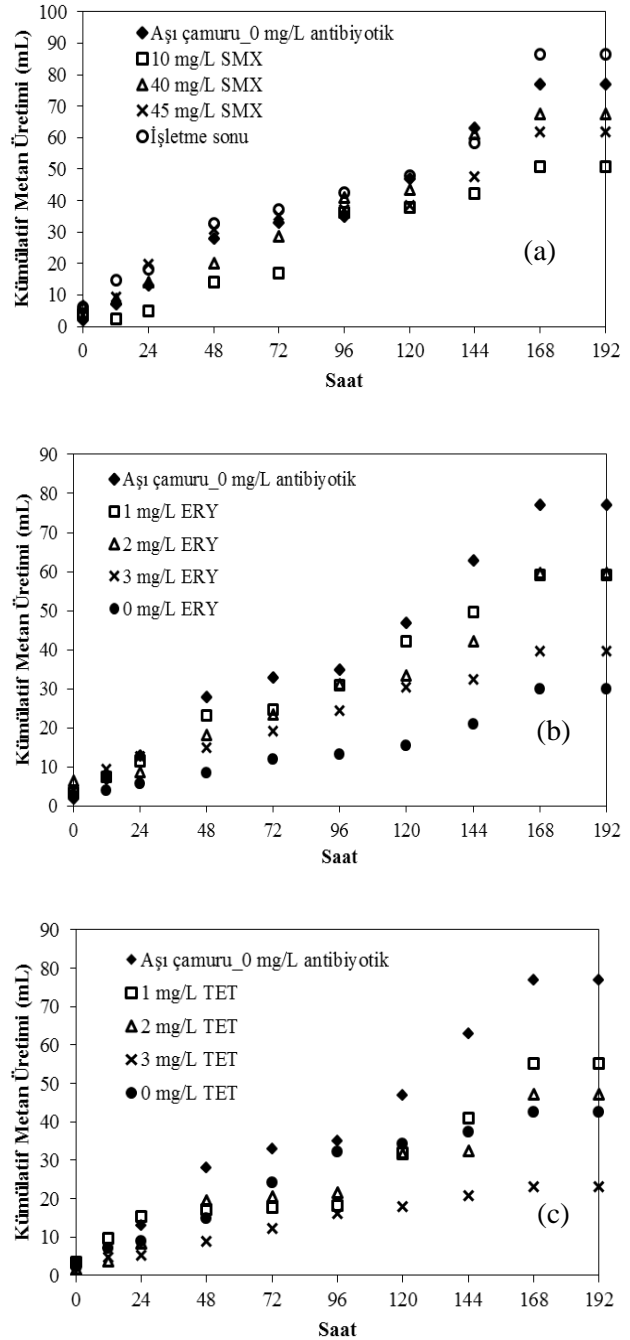
SMX, ERY ve TET ile beslenmiş reaktörlerden alınan çamur numunelerinde, bu antibiyotik etken maddelerin metanojenik aktivite üzerindeki kronik etkilerinin tespiti amacıyla SMA testleri kurulmuştur. İki farklı set olarak dizayn edilen bu testlerin ilkinde yalnızca asetoklastik aktivi-

te, ikincisinde ise asetoklastik ile hidrogenotrofik metanojenik aktivite birlikte belirlenmiştir.

**Asetat kullanımı-** Aşı çamuru ve üç reaktörden farklı antibiyotik besleme rejimlerinde alınan çamur örnekleri ile kurulan SMA testlerinden elde edilen asetoklastik kümülatif metan üretim (KMÜ) miktarları Şekil 1’de verilmiştir. Antibiyotiğe maruz kalmamış aşı çamurunun asetoklastik KMÜ değeri 6 gün sonunda 77 mL olarak bulunmuştur. SMX reaktöründe kronik testlere başlandıktan sonra ilk numune 10 mg/L SMX beslenen dönemin sonunda alınmış ve bu çamurun KMÜ değeri 51 mL olarak bulunmuştur. Reaktör içerisindeki SMX konsantrasyonu zamanla artırılırken, asetoklastik metanojenik aktivite de beklenenin tersine artmıştır. 40 mg/L SMX beslenen dönemde KMÜ değeri 68 mL iken, işletme sonunda (45 mg/L beslenen dönemin sonu) 87 mL’ye çıkmıştır. Teorik olarak tüm asetat tüketildiğinde üretilebilecek maksimum metan miktarı ise 97 mL’dir. SMX reaktöründen alınan numuneler ile kurulan test şişelerinin tümünde, deney süresinin bitiminde metan miktarı ise tüm biyogaz içerisinde %70 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre yüksek konsantrasyonlarda bile SMX’in metanojenlerin asetat tüketimi üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu durumda asetoklastik metanojenlerin SMX’e karşı bir direnci söz konusu olabilir.

Şekil 1b’de görüldüğü gibi ERY beslenen reaktörden alınan çamur numunelerinin asetoklastik KMÜ profilleri SMX ile beslenen çamurdan farklıdır. Tüm KMÜ değerleri antibiyotiğe maruz kalmamış aşı çamuruna göre düşüktür. İşletme boyunca artan ERY konsantrasyonu ile ters orantılı olarak KMÜ değerleri düşmekte ve en düşük değere işletmenin son döneminde, antibiyotik beslemesinin kesildiği periyodun sonunda ulaşılmaktadır. 1 ve 2 mg/L ERY besleme rejiminde asetoklastik aktivite değişmezken, aşı çamuruna göre düşüş göstermiştir. 3 mg/L ERY besleme rejiminde KMÜ değeri 40 mL belirlenirken, antibiyotik beslemesinin kesildiği işletmenin son döneminde bu değer 30 mL’ye düşmüştür. SMX’in farklı olarak, ERY’nin kronik etkisinin anaerobik biyokütle üzerinde dü-

şük konsantrasyonlarda başladığı ve ERY beslemesi kesilmesine rağmen, çamur aktivitesinin geri kazanılmadığı gözlemlenmiştir. ERY reaktöründe alınan çamur numunelerinden kurulan tüm SMA test şişelerinde üretilen biyogazın %70’ini metan oluşturmaktadır.



Şekil 1. Asetoklastik spesifik metanojenik aktivite (SMA) testi (a) SMX reaktör çamuru, (b) ERY reaktör çamuru ve (c) TET reaktör çamuru kümülatif metan üretimi



Bu çalışmada, ERY reaktöründen işletme sonunda alınan çamur numunesinde %40 oranında asetoklastik metanojenik aktivitede düşüş gözlemlenmiştir. Fakat literatürdeki bir başka çalışmada 200-500 mg/L ERY konsantrasyonu ile beslenen anaerobik sistemlerde bile SMA testlerinde asetik asit tüketiminin etkilenmediği rapor edilmiştir. (Amin vd., 2006).

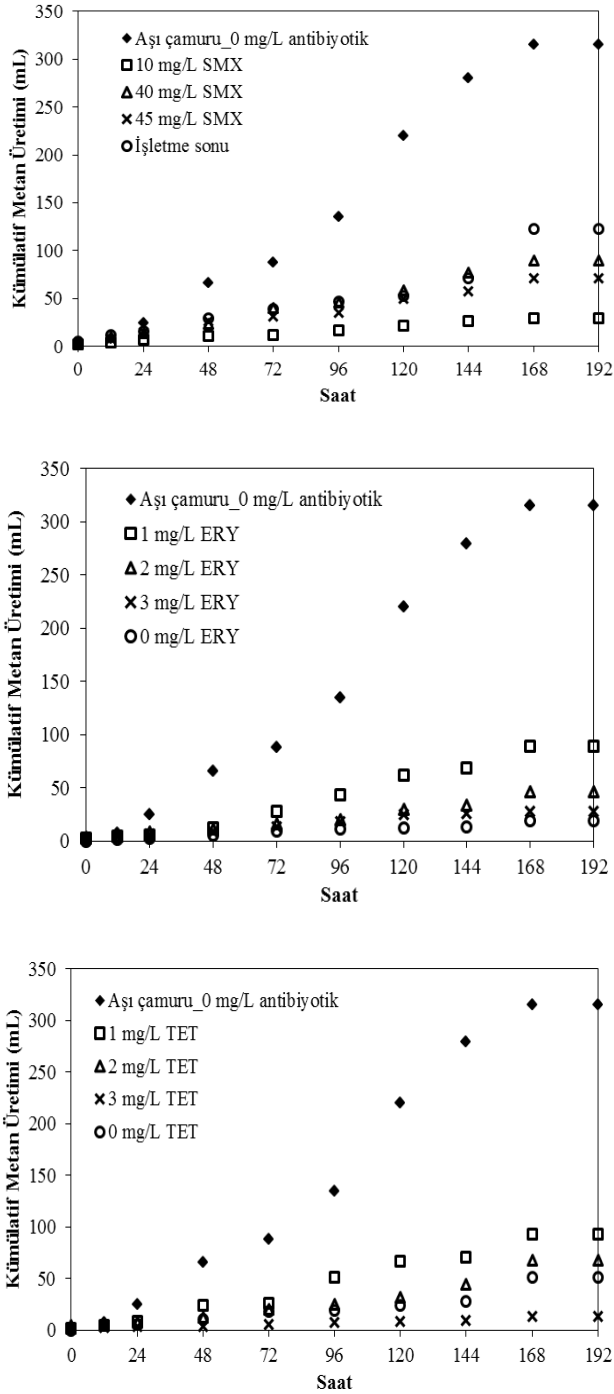
Şekil 1c’de TET reaktöründen farklı TET besleme rejimlerinde alınmış çamur numunelerinin asetoklastik KMÜ profilleri verilmiştir. 1 mg/L TET beslenen periyodun sonunda asetoklastik KMÜ değeri 55 mL olarak bulunmuştur. SMX ve ERY ile kıyaslandığında TET’in inhibisyon etkisi 1 mg/L çok daha yüksektir (%30 gaz üretimden düşüş). TET reaktörünün işletmesi boyunca alınan çamur numunelerinin asetoklastik aktivitenin kademeli olarak düştüğü gözlemlenmiştir. 3 mg/L beslemenin yapıldığı dönemin sonunda alınan çamurun KMÜ değerinde aşı çamuruna göre %58 düşüş tespit edilmiştir (23 mL). İşletmenin son döneminde laboratuvar ölçekli AAKR’ye TET beslemesi kesilmiş ve bir süre sadece sentetik atıksu ile beslenmiştir. İşletmenin sonunda alınan çamur numunesinde asetoklastik aktivitenin tekrar arttığı ve 2 mg/L TET beslenen dönemdeki aktiviteye yaklaştığı görülmüştür (43 mL). Farklı zamanlarda alınan çamur numunelerinin SMA test şişelerinde ürettikleri biyogazların metan içerikleri SMX ve ERY numunelerinin aksine TET’e maruz kalmış çamur numunelerinde değişim göstermiştir. Aşı çamurunda %70 olan metan içeriği, 1 mg/L TET konsantrasyonunda %65’e, 2 mg/L TET konsantrasyonunda %60’a ve 3 mg/L TET konsantrasyonunda ise %58’e düşmüştür. TET beslemesinin kesildiği işletmenin son döneminde alınan numunede ise metan miktarı tüm biyogaz içerisinde %63 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, TET’in asetoklastik metanojenler üzerindeki inhibisyon etkisinin dönüşümlü (reversible) olduğunu göstermiştir. Literatürde bulunan tetrasiklin grubuna ait diğer antibiyotiklerle yapılmış çalışmalarda, bu antibiyotiklerin asetoklastik metanojenler üzerindeki inhibisyon etkisi gösterilmiştir (Sanz vd., 1996; Stone vd., 2009).

*Uçucu yağ asidi (UYA) kullanımı-* Seçilmiş 3 farklı antibiyotik etken maddesinin laboratuvar ölçekli AAKR’lerin biyolojik çamurunun üzerindeki kronik inhibisyonu metanojenik (asetoklastik ve hidrogenotrofik) aktiviteleri üzerindeki etkileri ile de tespit edilmiştir. Sisteme asetatin yanı sıra propiyonat ve bütirat beslemesi yapılmış ve gaz üretimleri izlenmiştir. Elde edilen KMÜ profilleri her üç reaktörün farklı antibiyotik besleme rejimlerinde alınmış numuneler için Şekil 2’de verilmiştir.

Antibiyotik etken maddelerinden hiçbirine maruz kalmamış olan aşı çamurundan elde edilen metan üretimi 315 mL olarak bulunmuştur. Her 3 antibiyotik’in de aşı çamuru ile kıyaslandığında inhibisyon etkisi asetoklastik aktiviteye oranla çok daha fazladır. SMX ile beslenen reaktörden alınan ilk dönem çamurunun toplam metanojenik aktivitesi aşı çamuruna kıyasla %91 düşerken, asetoklastik aktivitede yalnızca %36’lık bir inhibisyon gözlemlenmiştir. SMX reaktör çamurlarının KMÜ profilleri asetoklastik KMÜ profilleri ile paralellik göstermektedir. 10 mg/L SMX beslenen dönemdeki çamurun metanojenik aktivitesi en düşük değeri verirken, işletme sonunda (45 mg/L SMX besleme rejiminin sonunda) en yüksek aktiviteye ulaşılmıştır (123 mL) ve aşı çamurunun %40’ı oranında KMÜ gözlemlenmiştir.

Sponza ve Demirden (2007) sülfonamid grubu bir başka antibiyotik olan sülfamerazin ile yaptıkları çalışmada metanojenik aktivitenin 65 mg/L sülfamerazin beslenen çamurda 2.5 kat arttığını göstermişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada 65 mg/L’den daha yüksek sülfamerazin konsantrasyonunda metanojenik aktivitede düşüş rapor edilmiştir.

Farklı zamanlarda SMX reaktöründe alınan çamur numuneleri ile kurulmuş SMA testlerinden elde edilen biyogaz kompozisyonu farklılık göstermektedir. 10 mg/L SMX ile beslenmiş çamurdan %60 metan içeren biyogaz elde edilirken, bu oran işletme sonunda %65 yükselmiştir. Asetoklastik aktivite ile kıyaslandığında elde edilen sonuçlar hidrogenotrofik metanojenlerin ve/veya homoasetojenik bakterilerin SMX’e karşı



Şekil 2. Spesifik metanojenik aktivite (SMA) testi (a) SMX reaktör çamuru, (b) ERY reaktör çamuru ve (c) TET reaktör çamuru kümülatif metan üretimi

daha duyarlı olduklarını göstermektedir. Bütirat ve propiyonat anaerobik sistemlerde metanojenler tarafından doğrudan kullanılamamaktadır. Homoasetojenik bakteriler tarafından önce asetat ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>'ye dönüştürülmekte ve metanojenlerin kullanımına hazır hale getirilmektedir-

ler (Speece, 1996). SMX'in bakterilerin folik asit üretimi üzerindeki bakteriyostatik inhibisyon etkisi (Sweetman, 2009) gözönünde bulundurulursa, bu çalışmadaki metanojenik aktivitenin düşüşü sadece hidrogenotrofik metanojenleri SMX'e karşı duyarlılığı ile açıklamak yeterli olmayacaktır. Fakat sistem uzun süreli işletmelerde kendini toparlamakta ve SMX konsantrasyonu artsa bile metanojenik aktivite hem asetik metanojenler hem de hidrogenotrofikler açısından yükselmektedir.

ERY reaktöründe farklı antibiyotik besleme rejimlerinde alınan çamur numunelerinin KMÜ profilleri Şekil 2b'de verilmiştir. 1 mg/L ERY beslenen çamurun KMÜ değeri 89 mL iken işletme boyunca bu değer düşmeye devam etmiş ve işletme sonunda, antibiyotik etken maddesi beslemesi kesilmesi rağmen 19 mL'ye düşmüştür. Bu değer aşı çamurunun KMÜ'sü ile kıyaslandığında metanojenik aktivitede %94'lük bir kayıp söz konusudur. Ayrıca SMA test şişelerinde ERY konsantrasyonu ile ters orantılı olarak metan içeriğinde bir düşüş gözlemlenmiştir. 1 mg/L ERY beslenmiş çamurun SMA test şişesinde ürettiği biyogazın metan içeriği %56 iken, 2 mg/L ERY beslenmiş çamurda %50, 3 mg/L ERY beslenmiş çamurda %49 ve ERY beslenmesinin kesildiği işletmenin son döneminde %48 olarak bulunmuştur. Asetoklastik aktivite ile kıyaslandığında elde edilen sonuçlar ERY'nin hidrogenotrofik metanojenler ve/veya bütirat ve propiyonat kullanan bakteriler üzerindeki inhibisyon etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir.

TET ile beslenmiş sistemin çamur numunelerinin KMÜ profilleri ise Şekil 2c'de verilmiştir. Aşı çamuru ile mukayese edildiğinde 1 mg/L TET ilave edilerek işletilmiş sistemin çamurun metanojenik aktivitesinde %70'lik bir düşüş gözlemlenerek 93 mL KMÜ elde edilmiştir. KMÜ değeri 2 mg/L TET beslendiği dönemde 29 mL'ye, 3 mg/L TET beslendiği dönemde ise 14 mL'ye düşmüştür. Fakat işletmenin son döneminde TET beslemesi kesilmiş ve asetik aktivitede gözlemlendiği gibi metanojenik aktivite artmış, 52 mL KMÜ elde edilmiştir. SMA test şişelerindeki metan miktarı tüm çamur numunelerinde %50 olarak tespit edilmiştir.

## Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar her üç antibiyotik etken maddesinin anaerobik sistemler üzerindeki kronik inhibisyon etkisinin birbirinden farklı olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- SMX beslenen sistemde düşük konsantrasyonlarda inhibisyon etkisi, SMX konsantrasyonu ve işletme süresi arttıkça azalmış ve metanojenik aktivite uzun süreli işletmede artmıştır. Asetoklastik aktivitede aşı çamurundan elde edilen değerden daha fazlası işletme sonunda gözlemlenirken, metanojenik aktivitede ise işletme sonunda yaklaşık %30'luk bir artış tespit edilmiştir.
- ERY ile beslenen laboratuvar ölçekli AAKR'de alınan çamur numunelerinde ERY konsantrasyonu ile ters orantılı inhibisyon etkisi hem asetoklastik aktivitede hem de metanojenik aktivitede tespit edilmiştir. İşletmenin sonunda sisteme ERY beslemesi kesilerek bir dönem daha işletilmiş ve bu periyodun sonunda alınan çamur numunesinin KMÜ değerinin ERY ile beslenen dönemdeki daha düşük olduğu görülmüştür. ERY'nin metanojenik aktivite üzerindeki etkisi dönüşümsüz (irreversible) inhibisyon ile açıklanabilir.
- TET beslenen anaerobik sistemin metanojenik aktivitesi ise tıpkı ERY beslenen sistemde olduğu gibi antibiyotik konsantrasyonu ve işletme süresi ile ters orantılı olarak düşmüş, fakat antibiyotik beslemesi kesildiğinde metanojenik aktivite tekrar artmıştır. TET'in metanojenik aktivite üzerindeki kronik etkisi ise dönüşümlü (reversible) inhibisyon ile açıklanabilir.
- Her üç antibiyotiğin homoasetojenik ve hidrogenotrofik metanojenik aktivite üzerindeki etkisinin asetoklastik metanojenik aktiviteden fazla olduğu tespit edilmiştir.

## Kaynaklar

American Public Health Association (APHA), (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21<sup>st</sup> ed., Washington, DC.

- Amin, M.M., Zilles, J. L., Greiner, J., Charbonneau, S., Raskin, L. and Morgenroth, E., (2006). Influence of the antibiotic erythromycin on anaerobic treatment of a pharmaceutical wastewater, *Environmental Science & Technology*, **40**, 3971-3977.
- Angenent, L.T., Sung, S.W. and Raskin, L., (2002). Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste, *Water Research*, **36**, 18, 4648-4654.
- Chelliapan, S., Wilby, T. and Sallis, P.J., (2006). Performance of an upflow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics, *Water Research*, **40**, 3, 507-516.
- Colleran, E., Concannon, F., Goldem, T., Geoghegan, F., Crumlish, B., Killilea, E., Henry, M. and Coates, J., (1992). Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species, *Water Science and Technology*, **25**, 31-40.
- Drillia, P., Dokianakis, S.N., Fountoulakis, M.S., Kornaros, M., Stamatelatos, K. and Lyberatos, K.G., (2005). On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole, *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 259-265.
- Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R. and Kummerer, K., (2007). Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes, *Chemosphere*, **66**, 1839-1848.
- Griffin, M.E., McMahon, K.D., Mackie, R.I. and Raskin, L., (1998). Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. *Biotechnology and Bioengineering*, **57**, 342-355.
- Hartig, C., Storm, T. and Jekel, M., (1999). Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal wastewater by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **854**, 163-173.
- Ince, O., Anderson, G.K., Kasapgil, B., (1995). Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system, *Water Resources*, **29**, 349-355.
- Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J.N., Weber, A.S. and Aga, D.S., (2005). Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the acti-

- vated sludge process, *Environmental Science & Technology*, **39**, 5816-5823.
- Kummerer, K., (2004). *Pharmaceuticals in the Environment*, eds. Kummerer, K., 2<sup>nd</sup> Ed. Springer, Verlag.
- Sanz, J.L., Rodriguez, N. and Amils, R., (1996). The action of antibiotics on the anaerobic digestion process, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **46**, 587-592.
- Sedlak, D.L., Pinkston, K. and Huang, C.H., (2005). *Occurrence survey and of pharmaceutically active compounds*, Denver, CO: Awwa Research Foundation.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press, Tennessee, USA.
- Sponza, D.T. and Demirden, P., (2007). Treatability of sulfamerazine in sequential upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) processes, *Separation and Purification Technology*, **56**, 108-117.
- Stockholm County Council, (2005). Environmentally classified pharmaceuticals, Miljöavdelningen (Department of the environment, [www. Janusinfo.se/miljoklassificering](http://www.Janusinfo.se/miljoklassificering)), Stockholm, Sweden.
- Stone, J.J., Clay, S.A. Zhu, Z., Wong, K.L., Porath, L.R., Spellman, G.M., (2009). Effect of antimicrobial compounds tylosin and chlortetracycline during batch anaerobic swine manure digestion, *Water Research*, **43**, 4740-4750.
- Sweetman, S.C. (eds.), (2009). *Martindale: The complete drug reference*, 36<sup>th</sup> Edition, Pharmaceutical Press, London, UK.