

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PAMUK ve POLYESTER BOYAMA-BASKI YAPAN BİR TEKSTİL
ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA AZOT GİDERİMİ**

Ferhat BARUT

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2015

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, Ferhat BARUT tarafından hazırlanan "Pamuk ve Polyester Boyama- Baskı Yapan Bir Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Azot Giderimi" isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç.Dr.Yalçın GÜNEŞ

İmza :

Üye : Doç.Dr. Ali Rıza DİNÇER

İmza :

Üye : Doç.Dr. Rıza ATAV

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof.Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PAMUK ve POLYESTER BOYAMA-BASKI YAPAN BİR TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDA AZOT GİDERİMİ

Ferhat BARUT

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konması aşamasında tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılığı gerek atıksuların miktarı, gerekse atıksularda bulunan kirlleticilerin tür ve konsantrasyonlarında değişkenliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Tekstil Endüstrisinde atıksu arıtma yöntemleri genellikle konvansiyonel yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Biyolojik azot giderim yöntemleri yavaş işleyen proseslerdir. Bunun sebebi, giderimden sorumlu mikroorganizmaların yavaş çoğalmasıdır. Buna ek olarak, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için ihtiyaç duyulan aerobik ve anaerobik şartların işletme kontrollerini sağlamak oldukça zordur. Bu çalışmada pamuk ve polyester boyama -baskı işlemi yapan bir tekstil fabrikasının biyolojik arıtma sistemine (Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemi) entegre olacak ve azot giderim verimini arttıracak ileri arıtma teknolojileri hususunda (ozonlama, adsorbsiyon, havalandırma) laboratuvar ortamında deneysel çalışmalar yapılmış ve bu teknolojilerin sayısal karşılaştırmaları yapılarak uygulanabilirlik açısından en verimlisi ve optimumu saptanmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Tekstil Atıksuyunda Amonyum Azotu Giderimi, Ozonlama, Adsorbsiyon, Havalandırma, Nitirifikasyon-Denitrifikasyon

2015, 113 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

**REMOVAL OF NITROGENE FROM WASTE WATER OF A FACTORY WHICH DYES-
PRINTS COTTON AND POLYESTER**

Ferhat BARUT

Namik Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Textile Industry has an important share on exposing the magnitude of industrial pollution. Used raw materials, production type, the technology that have been used and different used chemicals makes variations neither on waste water quantities nor on contaminant type and concentration be found in waste waters. There fore textile industry waste waters are needed to be purified before decharging. Usually textile industry waste water purification is done by using conventional methods. Biological dinitrification is an inert process. The reason for this is slow reproduction of microorganisms which are responsible of dinitrification. Additionally, it is really hard to supply management controls of aerobic and anaerobic conditions which are needed for nitrification and dinitrification. Inside this research experimental studies have been made in laboratory conditions about an advanced purification technology which will improve dinitrification efficiency and will be integrated to a Factory that makes cotton and polyester dyeing and printing processes and by doing analytical comparisons of these technologies it has been tried to determine the most efficient and optimum ones considering applicability.

Keywords: Amonium Nitrogen Removal for Textile Wastewater, Ozonation, Ventilation, Adsorption, Nitrification-Denitrification

2015, 113 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ÇİZELGE DİZİNİ..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vi |
| KISALTMALAR..... | viii |
| ÖNSÖZ..... | ix |
| 1. GİRİŞ | |
| 1.1 Problemin Tanımı..... | 1 |
| 1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 4 |
| 2.1 Azot Bileşiklerinin Türleri | 4 |
| 2.2 Atmosferik Azot Çevrimi | 6 |
| 2.3 Sudaki Azot Çevrimi | 10 |
| 2.4 Atıksularda Azot Giderim Yöntemleri | 13 |
| 2.4.1 Aktif çamur prosesi | 14 |
| 2.4.1.2 Asimilasyon | 16 |
| 2.4.1.3 Azot mineralizasyonu (Amonifikasyon) | 17 |
| 2.4.1.4 Nitrifikasyon..... | 17 |
| 2.4.1.5 Denitrifikasyon | 34 |
| 2.4.2 Kırılma Noktası Klorlaması | 41 |
| 2.4.3 Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi..... | 43 |
| 2.4.4 İyon Değişimi..... | 45 |
| 2.4.5 Diğer Azot Giderme Prosesleri | 46 |
| 2.5 Ozon..... | 55 |
| 2.5.1 Ozonun bozunmasına etki eden parametreler | 58 |
| 2.5.2 Ozonun inorganik bileşiklerle reaksiyonu | 60 |
| 2.5.3 Ozonun organik bileşiklerle reaksiyonu..... | 61 |
| 2.5.4 Ozon üretimi..... | 62 |
| 2.5.5 Ozonun dezavantajları..... | 64 |
| 2.5.6 Ozonun avantajları | 64 |
| 2.6 Adsorbsiyon..... | 65 |
| 2.7 Amonyak sıyırma | 75 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 78 |
| 3.1 Ozonlama ile Oksidasyon..... | 79 |
| 3.2 Aktif karbon adsorbsiyonu | 83 |
| 3.3 Havalandırma | 84 |
| 3.4 Ölçüm ve Analiz..... | 85 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI | 86 |
| 4.1 Birinci Numune | 87 |
| 4.2 İkinci Numune | 90 |
| 4.3 Üçüncü Numune..... | 94 |
| 4.4 Dördüncü Numune | 97 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER | 101 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 103 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 113 |

ÇİZELGE DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun maksimum çoğalma üzerindeki etkisi (18,8 °C’de) (Knowless v.d., 1965) | 26 |
| Çizelge 2.2. Nitrifikasyon sistemlerinin kıyaslanması (Öztürk ve diğ., 2005) | 30 |
| Çizelge 2.3. Biyofilmlili sistemler için tipik yükleme hızları (Öztürk ve diğ., 2005)..... | 31 |
| Çizelge 2.4. Çeşitli Na-Zeolit Formları Kullanılarak Sudan Amonyak Giderimi (Wang ve diğ., 2006; Yiğit, 2013) | 46 |
| Çizelge 2.5. Konvansiyonel Nitrojen Giderim Sistemleri ile ANAMMOX Teknolojisinin Farklı Bileşenlerinin Niteliksel Karşılaştırılması (Doğan ve Kırılı,2008; Yiğit, 2013)..... | 52 |
| Çizelge 2.6. Saf ozonun özellikleri (EPA, 1986) | 57 |
| Çizelge 2.7. Ozon bozunması için kinetik hız sabitleri (Sotello ve diğ., 1989; Sevimli, 2000) | 60 |
| Çizelge 2.8. WSA ve JLR reaktörlerde amonyağın hava ile sıyrılmasındaki verimlerin karşılaştırılması (Yiğit, 2013) | 76 |
| Çizelge 4.1. Atıksu numunesinin karakterizasyonu | 86 |
| Çizelge 4.2. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunenin düşük pH’ta ozonlanması..... | 87 |
| Çizelge 4.3. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunenin yüksek pH’ta ozonlanması..... | 87 |
| Çizelge 4.4. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunede adsorbsiyon çalışması..... | 88 |
| Çizelge 4.5. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunede havalandırma çalışması..... | 89 |
| Çizelge 4.6. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunenin düşük pH’ta ozonlanması..... | 91 |
| Çizelge 4.7. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunenin yüksek pH’ta ozonlanması..... | 91 |
| Çizelge 4.8. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunede adsorbsiyon çalışması..... | 92 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.9. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunede havalandırma çalışması | 93 |
| Çizelge 4.10. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunenin düşük pH'ta ozonlanması..... | 94 |
| Çizelge 4.11. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunenin yüksek pH'ta ozonlanması..... | 95 |
| Çizelge 4.12. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunede adsorbsiyon çalışması | 95 |
| Çizelge 4.13. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunede havalandırma çalışması | 96 |
| Çizelge 4.14. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda yüksek pH'ta ozonlama | 97 |
| Çizelge 4.15. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda düşük pH'ta ozonlama..... | 98 |
| Çizelge 4.16. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda adsorbsiyon çalışması..... | 98 |
| Çizelge 4.17. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda yüksek pH'ta havalandırma çalışması ... | 99 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Azot Döngüsü (Karagözoğlu, 2000) | 5 |
| Şekil 2.2. Atmosferik Azot Çevrimi (Karpuzcu, 1996; Gürbüz, 2008) | 6 |
| Şekil 2.3. Azot bileşiklerinin +5 ile -3 değerlikleri arası yaptığı bileşikler (Bayraktar, 2009) .. | 8 |
| Şekil 2.4. Sudaki Azot Çevrimi (Arceivala, 1981; Uslu, 1993) | 11 |
| Şekil 2.5. Aktif çamur prosesi akım şeması (Aybuğa, 2013) | 15 |
| Şekil 2.6. Nitrifikasyon bakterilerinden a) Çomaksı Şeklindeki Nitrobacter b) Nitrosomonas (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013) | 20 |
| Şekil 2.7. Atıksu içerisinde bulunan amonyak ve amonyum iyonunun farklı pH aralığında bulunma yüzdesi (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013) | 20 |
| Şekil 2.8. Ani nitrifikasyon sırasında bulunan protozoa türleri (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013) | 21 |
| Şekil 2.9. Tam karışimli reaktörlerde karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesleri (a) birleşik (tek çamurlu) sistem, (b) ayrık sistem (Öztürk ve diğ., 2005; Yiğit, 2013) .. | 28 |
| Şekil 2.10. Askıda çoğalan nitrifikasyon sistemlerine ait akım şemaları; a) karbon ve azotlu maddelerin aynı tankta oksitlendiği birleşik sistem, b) ayrık sistem, c) ayrık çamur stabilizasyonlu sistem; (C: karbonlu maddelerin biyolojik oksidasyonu, N: nitrifikasyon) (Yiğit, 2013) | 33 |
| Şekil 2.11. Birleşik Denitrifikasyon ve Nitrifikasyon Prosesi Akım şeması (İleri, 2000; Yiğit, 2013) | 36 |
| Şekil 2.12. Kırılma Noktası Klorlaması Eğrisi (Şengül ve Küçükgül, 1997; Yiğit, 2013) | 42 |
| Şekil 2.13. Yan Akım Üzerine MAP Rektörü Konularak Uygulanan Biyolojik Arıtım (Öztürk, 2006) | 44 |
| Şekil 2.14. Sharon süreci iş akışı (Sönmez, 2011) | 47 |
| Şekil 2.15. Canon süreci iş akışı (Sönmez, 2011) | 48 |
| Şekil 2.16. Anammox süreci iş akışı (Sönmez, 2011) | 50 |
| Şekil 2.17. Oland süreci iş akışı (Sönmez, 2011) | 52 |
| Şekil 2.18. Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler (Kang, vd., 2008; Şimşek, 2011) | 53 |
| Şekil 2.19. Ozon molekülünün rezonans yapısı | 58 |
| Şekil 2.20. Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması (Langlais ve diğ., 1991) (Sevimli, 2000) | 59 |
| Şekil 2.21. Adsorbentin tipik gözenek yapısı (Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., 1978; Özgen, 2011) | 67 |
| Şekil 2.22. Grafit kristallerinin yapısı (Orbak, 2009) | 70 |
| Şekil 2.23. Başlıca fonksiyonel gruplar (Mattson, J. S. and Mark, H. B., 1971; Orbak, 2009) .. | 73 |
| Şekil 3.1. Deney planı | 78 |
| Şekil 3.2. Deney düzeneği şematik gösterimi | 79 |
| Şekil 3.3. Ozonlama deney düzeneği | 80 |
| Şekil 3.4. Ozonlama deney düzeneği 2 | 80 |
| Şekil 3.5. Ozon çıkışının KI çözeltisi içinde tutulması | 82 |
| Şekil 3.6. Ozon çıkışının KI çözeltisi içinde tutulması 2 | 82 |
| Şekil 3.7. Aktif karbon adsorbsiyonu deney düzeneği | 83 |
| Şekil 3.8. Hava ile NH ₄ -N'u sıyırma deney düzeneği | 84 |
| Şekil 4.1. Birinci numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH ₄ -N giderim verimi | 90 |
| Şekil 4.2. İkinci numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH ₄ -N giderim verimi | 94 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.3. Üçüncü numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH ₄ -N giderim verimi | 97 |
| Şekil 4.4. Dördüncü numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH ₄ -N giderim verimi | 99 |

KISALTMALAR

| | |
|---------|---|
| KOİ | :Kimyasal oksijen ihtiyacı |
| BOİ | :Biyolojik oksijen ihtiyacı |
| TKN | :Toplam Kjeldahl azotu |
| SHARON | :Single reactor system for High Activity Ammonia Removal Over Nitrite |
| CANON | :Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite |
| OLAND | :Oxygen Limited Autotrophic Nitrification–Denitrification |
| ANAMMOX | :Anaerobik Amonyum Oksidasyonu |
| MAP | :Magnezyum amonyum fosfat |
| EPA | :Environmental Protection Agency |
| IUPAC | :International Union of Pure and Applied Chemistry |
| Å | :Angström |
| AC | :Aktif Karbon |

ÖNSÖZ

Bu çalışmamda bana inanan, güvenen, sürekli yol gösteren, benden umudunu kesmeyen ve yardımlarını esirgemeyen değerli ve saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ'e;

Çalışmaların yapılması ve imkanların sağlanması adına gerekli desteği ve ilgiyi gösteren Sezinler Boya ve Apre San.Tic. Ltd. Şti. yöneticilerine ve bu çalışmaya beni teşvik eden Genel Müdür Yardımcısı İsmail Mehmet PEKÖZ'e;

Laboratuvar çalışmaları kapsamında yardımlarını esirgemeyen Yeşil Beyaz Çevre Laboratuvarı'na;

Yoğun iş temposu ve stres altında olduğum zamanlarda bile çalışma süresince bana katlanan ve sürekli destekleri ile yanımda olan eşim Zehra BARUT'a ve canım aileme;

teşekkürlerimi sunarım.

MART 2015

Ferhat BARUT
Çevre Mühendisi

1. GİRİŞ

1.1 Problemin Tanımı

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konması aşamasında tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır.

Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılığı gerek atıksuların miktarı, gerekse atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında değişkenliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

Tekstil Endüstrisinde atıksu arıtma yöntemleri genellikle konvansiyonel yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Bu teknolojilerin uygulama ve tasarım aşamalarında da genellikle içinde bulunulan mevcut durum göz önünde bulundurulmuş ve daha çok organik karbonun giderimi baz alındığından, baskı işlemi yapan ve özellikle üre kullanan tekstil endüstrilerindeki mevcut konvansiyonel arıtmalarda, azot giderim verimi; artan üretim kapasitesi, tüketilen kimyasal ve boyarmaddelerin artması sebebi ile düşmekte ve deşarj edilen atıksudaki azot alıcı ortamlarda büyük bir sıkıntı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Alıcı ortama deşarj edilen azotlu atıksular ortamdaki oksijeni tüketmekte, canlı formu üzerine toksik etki yapmakta ve nütrient fazlalığı nedeni ile ötrofikasyona neden olmaktadır. Bu nedenle alıcı ortama deşarj edilen atıksulardaki azot bileşikleri azot çevrimindeki nihai ürüne yükseltgenmeli ve bu şekilde deşarj edilmelidir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Atıksularda azot giderimini genellikle biyolojik sistemlerde nitrifikasyon ve denitrifikasyon sağlamaktadır. Nitrifikasyon prosesi iki farklı adımda, aerobik koşullarda gerçekleşmektedir. İlk adımda amonyum nitrite yükseltgenir ve bu adımı *Nitrosamos* ya da *Nitrosospira* gibi ototrofik amonyum oksitleyici bakteriler gerçekleştirir. İkinci adımda nitrit *Nitrobacter* gibi nitrit oksitleyici bakteriler tarafından nitrata oksitlenir. Nitrifikasyonu takip eden denitrifikasyon prosesinde nitrat ya da nitrit; anoksik koşullar altında organik karbon

kaynağının varlığında denitrifikasyon bakterileri tarafından azot gazına indirgenir (Ruiz ve Ark. 2006; Güven ve Sözen 2003).

Konvansiyonel nitrifikasyon ve denitrifikasyon reaksiyonları uzun zaman ister. Nitrifikasyon reaksiyonları fazla miktarda oksijen harcayan reaksiyonlardır. Denitrifikasyon esnasında ise elektron verici olarak organik karbona gereksinim vardır (Khin ve Annachhatre 2004).

Biyolojik azot giderim yöntemleri yavaş işleyen proseslerdir. Bunun sebebi, giderimden sorumlu mikroorganizmaların yavaş çoğalmasındır. Buna ek olarak, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için ihtiyaç duyulan aerobik ve anaerobik şartların işletme kontrollerini sağlamak oldukça zordur. Nitrifikasyon proseslerinde, yeterli oksijeni sağlamak için yapılan oksijenlendirme işlemi, tesis işletim maliyetinin yaklaşık olarak %50'sini kapsamaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için azot gideriminin artırılmasına yönelik çeşitli biyoreaktörler incelenmiş fakat, yüksek konsantrasyonda azot içeren atıksulardan azotun gideriminde bu reaktörlerle de iyi sonuçlar elde edilememiştir. Bu reaktörlerin kötü performansları; düşük nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızına, tutundurulmuş bakterilerin düşük stabilitesine ve denitrifikasyon için yetersiz veya mevcut olmayan karbon kaynaklarına bağlanmıştır.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin yukarıda sayılan dezavantajlarını elemine etmek için konvansiyonel azot giderimi dışında farklı azot giderim yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

Bu amaç çerçevesinde bu çalışmada, pamuklu-polyester boyama ve baskı işlemi yapan bir tekstil fabrikasının atıksuyu analizlenerek firmanın biyolojik arıtma (Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemi) sistemine entegre olacak ve bütün sistemin Azot giderim verimini arttıracak ileri arıtma teknolojileri hususunda laboratuvar ortamında deneysel çalışmalar yapılmış ve bu teknolojilerin sayısal karşılaştırmaları yapılarak uygulanabilirlik açısından en verimli ve optimumu saptanmaya çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında kimyasal oksidasyon (Ozonlama) ve fiziko-kimyasal prosesler (adsorbsiyon, havalandırma) kullanılmıştır. Belirli periyotlarda arıtmanın giriş ve çıkışından alınan örnekler belirli kombinasyon ve zaman aralıkları ile deneysel çalışmalara tabi tutulduktan sonra analiz edilmiştir ve bulgular yorumlanmıştır.

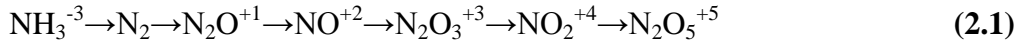
Numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda uygulanan yöntemler verimlilik açısından değerlendirilmiş ve seçilecek prosesin uygulanabilirliği aşamasında fikir edinilmesi adına çalışmalar arıtma giriş ve çıkış kısmından alınan örneklemler üzerinden yürütülmüştür.

2 KURAMSAL TEMELLER

2.1 Azot Bileşiklerinin Türleri

Azot, canlıların temel elemanları olan aminoasitler ile bunlardan oluşan protein ve peptidleri oluşturmaktadır. Bu sebeple canlı besin maddelerinin de vazgeçilmez bir bileşenidir (Türkiye'nin Çevre sorunları, 1999). Azot çeşitli oksidasyon aşamalarından oluşan bir döngü içinde yer almaktadır. Bu döngüye azot çevrimi adı verilir. Bu döngüdeki en önemli aşamalar arasında moleküler azotun bağlanması, amonyaklaşma, nitrifikasyon ve denitrifikasyon adımları yer alır.

Azot, amino asitlerle, bunlardan türeyen proteinler başta olmak üzere, amin, amid, nitro bileşikleri gibi organik maddelerin yapısına girebilen bir elementtir. İnorganik bileşikler, azot atomunun dış yörüngesindeki elektron sayısı nedeniyle -3 ile +5 arasında değişen değerliklerde azot ihtiva edebilirler. Aşağıdaki sıralamaya göre hemen hemen tümü gaz halde olan ve beşinci ile yedincisi kuvvetli asit anhidriti olan çeşitli inorganik azot bileşikleri doğada bulunur:



Sularda ve atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre nitrat azotu (NO_3^- -N), nitrit azotu (NO_2^- -N), amonyak azotu (NH_3 -N) ve organik azot (Org-N) şeklinde sıralanmaktadır. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı (N_2 -N) da azot çevriminde yer almaktadır. Azot çevriminde bulunan türler, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirlerine dönüşebilmektedir. Toplam oksitlenmiş azot, nitrat ve nitritin toplamıdır. Nitrat, azot bileşikleriyle daha önceden kirlenmemiş yüzey ve yer altı sularında eser miktarlarda bulunmaktadır. Yüzeysel sularda nitratın belirgin biçimde görülmesi, o suyun daha önceden amonyum ve organik azot içeren evsel ve endüstriyel atıksularla kirlendiğini veya o suya henüz yeni biçimde doğrudan nitrat deşarjının yapıldığını ifade eder. Doğrudan nitrat deşarjları, ya nitratlı bileşiklerin kullanıldığı yada üretildiği endüstrilere ait atıksular veya tarım alanlarında kullanılan nitratlı gübrelerin yağmur suları ile taşınmasından kaynaklanmaktadır. Yeraltı sularında nitratın görülmesinin en büyük nedeni bu sulara yağmur ve sulama suları ile nitrat gübrelerinin taşınmasıdır. Nitrit bileşiği son derece kararsız bir azot formu olup, ortamda nitrifikasyon veya denitrifikasyon reaksiyonlarının gerçekleşmekte olduğunu gösterir.

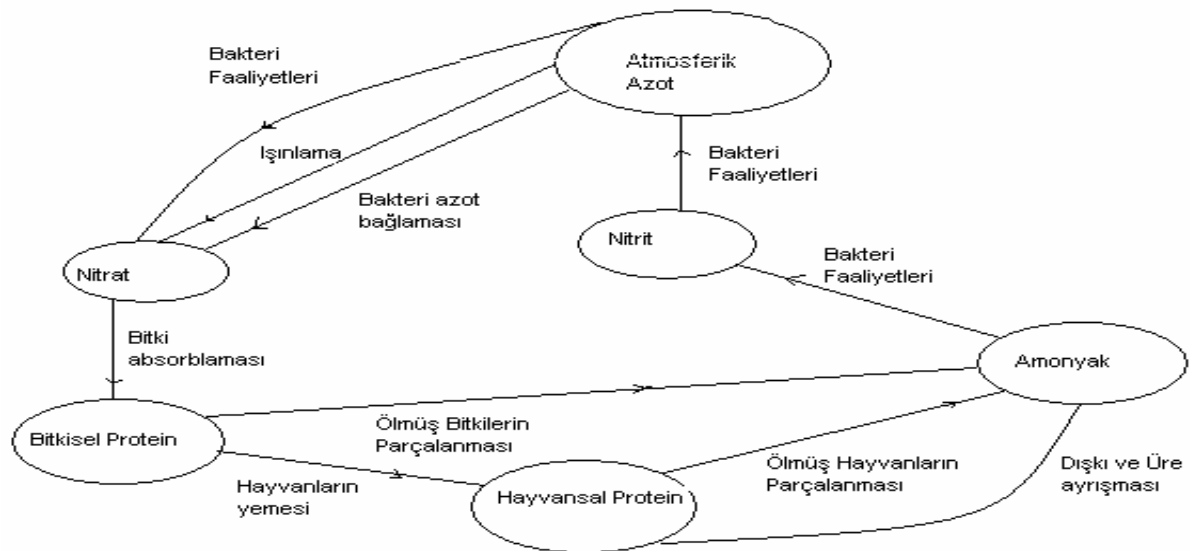
2.2 Atmosferik Azot Çevrimi

Azot, gaz formunda en çok havada (%78) bulunan aktif olmayan elementtir. Havadaki azotun ağırlıkça yüzdesi ise % 75,5'dir (Biber, 1989). Yeryüzünde bulunan başlıca azot bileşikleri NaNO_3 (güherçile) ve KNO_3 (Hint güherçilesi)'dir. Azot ahırların duvarında $\text{Ca(NO}_3)_2$ halinde bulunur. Vücudumuzda azot oranı % 3 civarındadır. Maden kömüründe de önemli miktarda azot vardır (Biber, 1989). Evsel atıksuların içeriğindeki azot bileşikleri, vücuttan atılan üre ve proteinlerden kaynaklanmaktadır ve çöktürülmüş kanalizasyon sularının azot değeri 80–120 ppm civarındadır (Şişli, 1996).

Moleküler azotun, amonyak şeklinde indirgenmesi olayı azot bağlanması olarak tanımlanmaktadır. Azot bağlanmasında iş gören enzime nitrogenaz enzimi denir. Bütün bakterilerdeki nitrogenaz sistemi oksijene karşı büyük ölçüde duyarlıdır. (Baltepe, 1987).

Atmosferdeki azotun hücre proteinine bağlanması mavi-yeşil algler ve birkaç bakteri türü tarafından yapılır. Bu bakteriler; aerob *Azotobacter*, *Nocardia*, *Nostoc*, *Anabeana*, anaerob *Clostridium* türleri, simbiyoz *Rhizobium* türleri, fakültatif *Clebsiella* ve *Achranobacter'* dir. Mikroorganizmalar tarafından bağlanan azot miktarı, endüstriyel olarak bağlanan azot miktarından daha fazladır (Topacık, 1982).

Bunlardan başka havadaki serbest azotun şimşek, yıldırım gibi atmosferik olaylarla fiziksel olarak da nitrata dönüşmesi söz konusudur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Atmosferik Azot Çevrimi (Karpuzcu, 1996; Gürbüz, 2008)

Amonyak, amonyum tuzlarının baz ile reaksiyonu sonucunda elde edilir.



Endüstriyel olarak Haber-Bosch yöntemi ile elde edilir. Bu reaksiyon 400–500 °C’de 10^2 – 10^3 atm basınç altında katalizör varlığında gerçekleşir. Reaksiyon denkleminde ki gibi gerçekleşmektedir (Biber, 1989).



Amonyak renksiz, keskin kokulu bir gazdır (KN: -33 ile -35 °C). Sıvı amonyak dielektrik sabitinin sudan küçük olması nedeniyle organik bileşikler için iyi bir çözücüdür. Fiziksel yapısı suya benzediği için kuvvetli H bağları oluşturur. Elektropozitif metallere karşı sudan daha az reaktiftir. Amonyak gazı havada yanar.



Amonyak, volkanların püskürttüğü gazlar arasında bulunmasından dolayı, volkanik bölgelerdeki akarsularda amonyum tuzlarına rastlanmaktadır. Proteinler ve üre gibi organik maddeler de bakterilerle bozularak amonyum oluşturulmaktadır. Taşkömürünün kuru kuruya damıtılmasıyla oluşan koklaşma gazında ve gaz suyunda da önemli miktarda amonyağın var olduğu günümüzde bilinmektedir.

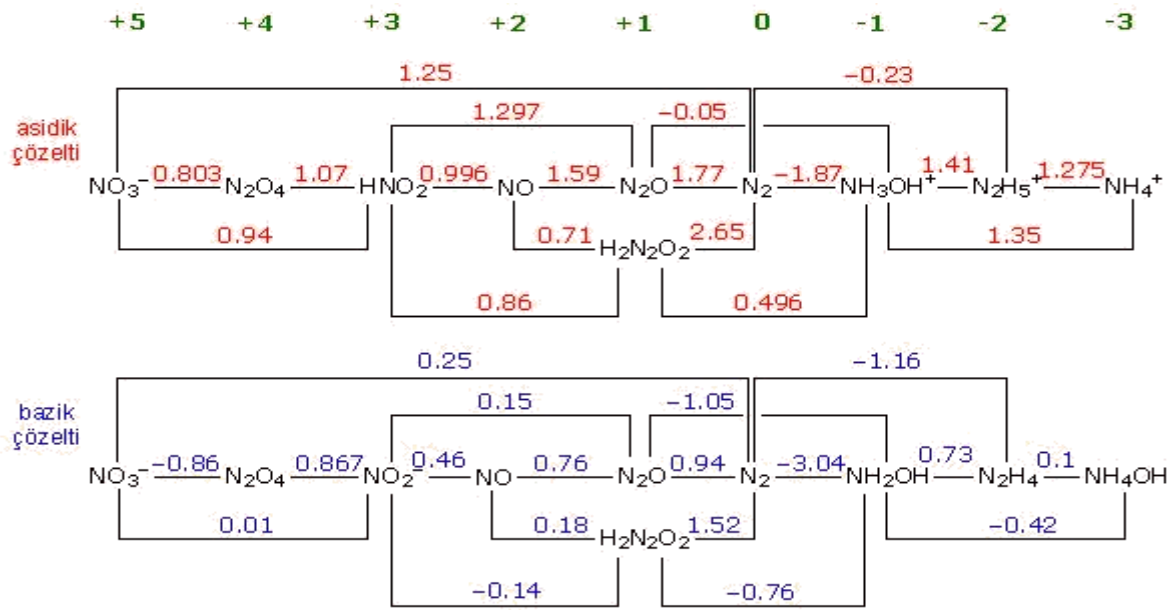


Gaz fazındaki NH_3 ve su fazında NH_4^+ yukarıdaki eşitlikte gösterildiği gibi bulunmakta, eşitlik ve fazların oluşumu, pH ve sıcaklığa bağlıdır.

Arıtma tesisi kaynaklı amonyak, çamur üst sıvısındaki amonyum miktarı, evsel nitelikli atıksu içeriğindeki derişiminin 50 katından daha fazladır ve arıtma tesisindeki toplam azotun yaklaşık olarak % 20-25’ini oluşturmaktadır. Yüksek azot derişimine sahip atıksular, nitrifikasyon uygulanan evsel nitelikli atıksuların oluşturduğu çamurların çürütülmesi esnasında çamur üst sıvısından kaynaklanmaktadır (Van Kempen, 2001).

Evsel kaynaklı amonyak, evsel atıksuların içeriğindeki azot bileşikleri, vücuttan atılan üre ve proteinlerin, biyolojik ayrıştırılması sonucu oluşmaktadır. Organik azot, biyolojik olarak serbest amonyağa (NH₃) veya amonyum iyonuna (NH₄⁺) farklı metabolik yollarla çevrilebilir. Bu iki tür birlikte amonyak azotu olarak isimlendirilir ve aşağıdaki denge eşitliğinden bulunmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2003).

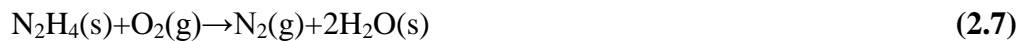
Azot bileşiklerinin +5 ile -3 değerlikleri arasında oluşturdukları bileşikler Şekil 2.3’de yer almaktadır.



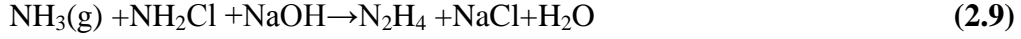
Şekil 2.3. Azot bileşiklerinin +5 ile -3 değerlikleri arası yaptığı bileşikler (Bayraktar, 2009)

Hidroksil amin, (NH₂OH) amonyaktan daha zayıf bir bazdır. Nitrat ve nitritlerin elektrolitik olarak yada SO₂ ile kontrollü şartlarda indirgenmesi ile elde edilir. Beyaz renkli karalı olmayan bir katıdır. Sulu çözeltisi veya (NH₃OH)Cl , (NH₃OH)₂SO₄ gibi tuzları indirgen olarak kullanılır.

Hidrazin, (N₂H₄) amonyaktaki bir hidrojen yerine NH₂ grubunun geçmesi sonucunda oluşur. Bifonksiyonel bazdır. Susuz N₂H₄ dumanlar oluşturan renksiz bir sıvıdır. Kaynama noktası 114 °C dir. Havada ısı vererek yanar.



Bazik sulu çözeltilerinde kuvvetli bir indirgendir. Kendisi yükseltgenerek azotu oluşturur. Amonyak çözeltisinin sodyum hipoklorit ile etkileşmesinden elde edilir.



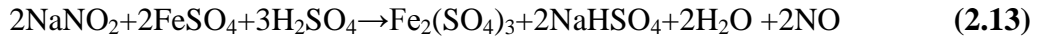
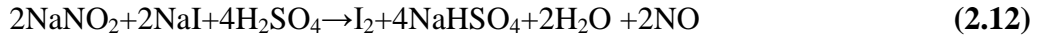
Nitroz Oksit (N₂O), amonyum nitratın ısısal bozunması sonucunda elde edilir. Reaksiyon ortamında safsızlık olarak bulunan NO, gaz karışımının demir(II) sülfat çözeltisinden geçirilmesiyle yok edilir. Oda sıcaklığında halojenlere, alkali metallere ve ozona karşı inerttir. Isıtılınca N₂ ve O₂ ye ayrışır. Anestetik olarak kullanılır.



Nitrik Oksit (NO), nitrat ve nitrit çözeltisinin, nitrik asidin indirgendiği reaksiyonlar sonucunda oluşur. Örneğin 8 N nitrik asidin indirgenmesi ile elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Suda ki (NO₂)⁻ iyonunda bulunan azotun indirgenmesi ile de elde edilir.



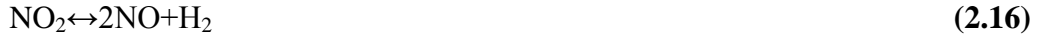
Azot dioksit (NO₂) ve Diazottetraoksit (N₂O₄), Gaz veya çözelti fazında bu iki oksit arasında şu denge vardır.



N₂O₄ renksiz ve dia manyetiktir. NO₂ ise kahverengi ve para manyetiktir. N₂O₄ ve NO₂ karışımı metal nitratlarının ısıtılması veya nitrik asidin ve nitratların indirgenmesi sonucunda elde edilir. Bu iki gaz son derece toksiktir. Metallerle hızlı bir şekilde reaksiyon verir.



NO₂ 'nin ısısal bozunması ile NO ve hidrojen gazı oluşur.



N_2O_4 çözücü olarak kullanılır. Susuz nitratların ve nitrat komplekslerin elde edilmesinde kullanılır.

Diazot Pentaoksit (N_2O_5), Kararlı olmayan renksiz kristaller halindedir. Nitrik asidin anhidritidir. Katı halde nitronyum ve nitrat iyonları $[(\text{NO}_2)^+ (\text{NO}_3)^-]$ halindedir.



Reaksiyonu sonucunda elde edilir.

2.3 Sudaki Azot Çevrimi

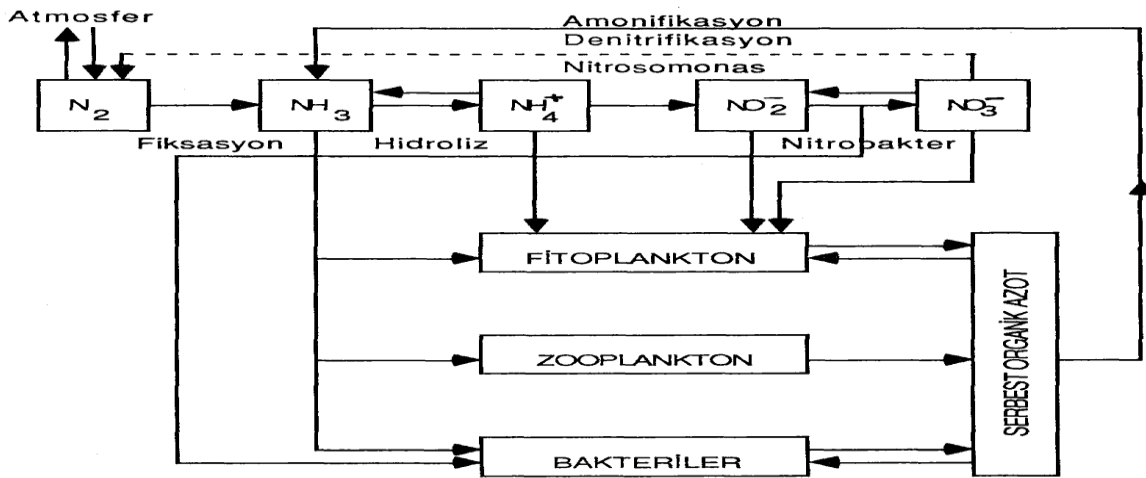
Azot gideriminde iki temel mekanizma asimilasyon ve nitrifikasyon denitrifikasyondur. Amonyumun bir kısmı organizmalar tarafından asimile edilerek hücre kütlesi ile birleşmektedir. Amonyumun büyük bir kısmı da nitrifikasyon bakterileri tarafından önce nitrite sonra da nitrate dönüştürülür. Oluşan nitrat iyonları denitrifikasyon bakterileri ile önce nitrit, sonrada azot gazına dönüştürülür (Metcalf ve Eddy, 1991).

Atıksulardan azotlu bileşiklerin gideriminde yaygın olarak klasik biyolojik yöntemler nitrifikasyon ve denitrifikasyon uygulanmaktadır. Mevcut atıksu arıtma tesisleri, genellikle karbon giderimine yönelik tasarlandığından, çamur arıtımından gelen atıksuların içeriğindeki $\text{NH}_4\text{-N}$ tesiste ciddi sorunlara neden olmaktadır. Çamur üst sıvısından arıtma tesisine %15'e ulaşan (Mulder ve diğ., 2001) fazladan azot girdisi, mevcut atıksu arıtma tesislerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu tür yüksek derişimdeki suların tesise verilmesi yerine daha küçük ve kompakt reaktörlerde arıtmanın daha uygun olduğu görülmektedir (Aslan ve Dahab, 2008). Özellikle yüksek amonyum içerikli atıksuların arıtılmasında daha ekonomik ve hızlı süreçler geliştirilmektedir. Böylece bu türlü suların arıtma tesisine olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi sağlanabilmektedir.

Yüksek azot içerikli atıksuların ekonomik ve hızlı arıtılmasında uygulanan yöntemlerden birisi biyolojik kısmi nitrifikasyondur (nitritasyon, nitrat atlatması). Nitritasyon ile son yıllarda çok daha ekonomik olduğu belirlenen $\text{NO}_2\text{-N}$ birikimiyle, biyolojik süreçte yüksek amonyum giderimi sağlanabilmektedir.

Atıksulardaki azotun %60'ı biyolojik çevrimden ve doğal taşınımından, %40'ı ise insanlar tarafından üretilen atıktan gelmektedir. Topraktaki azot bileşiklerinin kaynağı gübreler ve topraktaki bulunan organik maddelerin mineralleşmesidir. Bu bileşikler topraktan kolayca yıkanarak suya geçmekte, böylece deşarj suyu önemli miktarda azot bileşikleri içermektedir. Yoğun tarımsal faaliyetin olduğu yerlerde azotun %70'i bu kesimden, geri kalanı da atıksulardan gelmektedir (Karslıoğlu, 2004).

Sucul ortamda meydana gelen azot çevrimi Şekil 2.4'de yer almaktadır.



Şekil 2.4. Sudaki Azot Çevrimi (Arceivala, 1981; Uslu, 1993)

Organik azot; (3-) değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Organik azot konsantrasyonu, göl sularında rastlanan birkaç yüz $\mu\text{g/L}$ den kanalizasyon sularında karşılaşılan 20 mg/L ye kadar uzanan geniş bir aralıkta bulunabilmektedir.

Amonyak azotu; büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucunda meydana gelmektedir. Amonyak azotu konsantrasyonu, yüzey ve yeraltı sularında 10 $\mu\text{g/L}$ den atıksulardaki 30 mg/L ye kadar değişen aralıklarda bulunabilmektedir. Analiz yoluyla organik azot ve amonyak azotu birlikte ölçülebilmekte ve Toplam Kjeldahl Azotu (TKN-N) olarak adlandırılmaktadır.

Yüzeysel sulardan temin edilen içme sularında amonyum derişimlerinin yüksek olması halinde karşılaşılan sorunlar;

- Suların dezenfeksiyonu sırasında klor tüketimi olağanüstü derece artmakta ve kanserojen klorlu organik maddelerin ortaya çıkması,
- Dağıtım şebekelerinde bakteri büyümesine neden olmasıdır.

İçme suyu sağlamak amacı ile kullanılacak olan yüzeysel sularda amonyum derişimlerinin 0,2–1,5 g/m³ arasında olması istenmektedir. Sınır değerini sağlayabilmek için toplama havzasında bulunan arıtma tesislerinde tam nitrifikasyon yapılmalıdır.

Nitrit azotu; azotun oksidasyonu sırasında hem amonyumun nitrata oksitlenmesi hem de nitratin indirgenmesi aşamalarında ara ürün olarak oluşur. Bu tür indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları; atık arıtma sistemlerinde, su dağıtım sistemlerinde ve doğal kaynaklarda oluşur. Nitrit iyonunun varlığı ortamda aktif bir biyolojik olayın işaretidir. Çok düşük değerlerde bulunsa bile, kirlenmenin bağıladığını biyolojik olayların sürdüğünü gösterir.

Nitrat azotu; azot çevriminde azotun en yüksek yükseltgenme basamağındadır. Yüzeysel sularda çok eser miktarda nitrat bulunur, ancak yer altı sularda daha yüksek miktarlardadır. Sudaki nitratin kaynağı jeolojik olarak volkanik kayalardır. İçme sularda 5-10 mg/L bulunması halinde kirlenmeden şüphe edilmelidir. Suda amonyak ve nitrat bulunması bakteriyolojik analiz yapılması gereği için bir uyarı ölçüsüdür. Suyu aynı kaynaktan zararlı bakterilerinde gelebileceğinin bir göstergesidir. Genellikle yeraltı suyundaki nitratin suyun geçtiği jeolojik formasyonlarla bir ilgisi yoktur. Fakat çok seyrek olarak bazı yer altı sularda, suyun temas ettiği nitratlı kayaç ve minerallerden gelen nitrata da rastlanmaktadır.

İçme suları ile bünyeye giren nitratlar, bağırsak kanalında 4 - 12 saat içinde absorbe olur ve böbrekler aracılığıyla vücuttan atılırlar. Bu mekanizmanın yanı sıra vücuda giren nitratlar, tükürük bezlerinde yoğunlaşmış olabilirler. Ağızda anaerobik ortamlarda nitrite indirgenirler. Nitratların toksikolojik etkilerini,

- Primer toksisite, içme sularda nitrat derişimleri 500 g NO₃⁻ /m³ değerini aşması halinde yetişkinlerde bağırsak, sindirim ve idrar sisteminde iltihaplanmalar görülmektedir.
- Sekonder toksisite, içme sularındaki yüksek nitrat derişimleri (<50-100 mg/L) bebeklerde “methamoglobina” hastalığına neden olmaktadır. Bu ortamda nitratlar nitrite indirgenmekte ve sindirim sisteminde oluşan nitrit kandaki hemoglobin ile

reaksiyona girerek methemoglobin oluşmaktadır. Hemoglobin içerdiği Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenmekte ve böylece kan oksijen taşınım işlevini yitirmekte, bunun sonucu bebekler boğularak ölmektedir. İlerleyen yaşlarda bu etki midedeki asidin artması sonucu ortadan kalkmaktadır.

- Tersiyer toksisite, nitritlerin asit ortamında sekonder ve tersiyer aminler, alkil amonyum bazlar ve amidlerle reaksiyona girmeleri sonucunda ortaya çıkar. Bunun sonucunda nitrosaminler ve nitrosamidler oluşur. Son yıllarda yapılan araştırmalarla bu bileşiklerin (özellikle dimetil nitrosamin ve dietil nitrosamin) kuvvetli kanserojen etkileri saptanmıştır.

2.4 Atıksularda Azot Giderim Yöntemleri

Atıksulardan azot giderme yöntemleri arasında, fiziksel ve kimyasal olarak, amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi; biyolojik olarak da, nitrifikasyon-denitrifikasyon üniteleri sayılabilir.

Atıksulardan azot gideriminde, daha ekonomik olması ve arıtma verimi yüksek olması sebebiyle genellikle biyolojik yöntemler tercih edilmekle birlikte atıksuyun azot konsantrasyonu, atıksuda bulunan azot türleri ve atıksuyun diğer özellikleri göz önünde bulundurulduğunda zaman zaman fizikokimyasal arıtma teknolojileri de tercih edilebilmektedir (Öztürk, 2006).

Yüksek pH'da (pH 10 ve 11) NH_4^+ , NH_3 'e dönüştürülerek hava sıyırma ile giderilmektedir. Amonyak sıyırma basit işletme ve yüksek verimden dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca toksik maddeler biyolojik prosesleri etkilediği gibi bu prosesi etkilememektedir. Fakat amonyak sıyırma ile; sıcaklık kontrolü, nitrit ve nitrat gideriminin imkansızlığı, kuvvetli şekilde tamponlanmış çıkış sularında özellikle pH'ı ayarlama zorluğu gibi önemli problemler ortaya çıkmaktadır.

Kırılma noktası klorlaması veya süper klorlama ile amonyum azot gazına oksitlenmektedir.

Azot; seçici iyon değişimi, filtrasyon, diyaliz veya ters osmoz ile de giderilebilir (Bitton, 1999). Izgaradan geçirme ve çökeltme askıda katılara bağlı olan organik azotu giderecek fiziksel yollardır. Atıksudan azot giderimini doğrudan içeren üç temel biyolojik

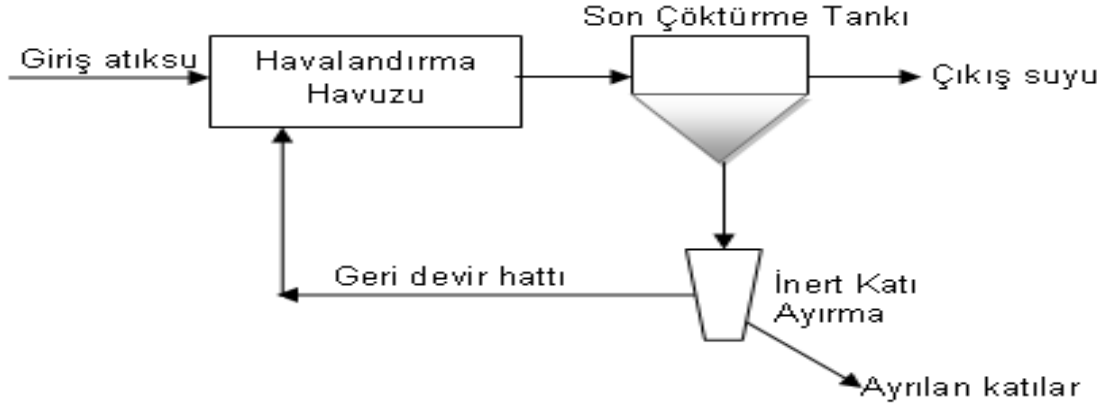
proses amonifikasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Fakat büyümeden dolayı azot asimilasyonu ve partiküler madde olarak azot giderimi de toplam azot giderimine katkıda bulunan mekanizmalardır (Helness, 2007). Azot gideriminde biyolojik proses seçilmesinin temel sebebi daha düşük maliyettir. Azot kontrolü, çıkış atıksuyunda bulunan mevcut azot kaynaklarının istenilen derişimlerde olması için amaçlanmalıdır. Bununla beraber azot gideriminin gerekliliğinin yanı sıra arıtım süreçleri için kabul edilebilir azot derişiminin sağlanması gereklidir. Atıksulardan azot gideren en uygun yöntemler biyokimyasal süreçlere dayanmaktadır.

2.4.1 Aktif çamur prosesi

Aktif çamur prosesi evsel ve endüstriyel atıksuların biyolojik olarak arıtılmasında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Genel olarak, organik maddelerin aktif mikroorganizmalar tarafından stabilize edilmesi prosesi aktif çamur prosesi olarak tanımlanmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Bir aktif çamur sistemi, ön çöktürme havuzu, biyolojik proseslerin gerçekleştiği havalandırma havuzu ve son çöktürme havuzundan oluşur. Aktif çamur sisteminde çamur yaşını sabit tutmak için son çöktürme havuzunda çökelmiş biyolojik çamurun bir kısmı havalandırma havuzuna geri devrettirilirken, bir kısmı sistemden uzaklaştırılarak çamur arıtma proseslerine gönderilir. Çözünmüş ve askıda organik maddeler havalandırma havuzunda gerçekleşen biyolojik prosesler sonucunda biokütle (yeni organizmalara) ve son ürün olarak ilgili gazlara dönüşür. Mühendislik alanındaki araştırmalar ve teknolojik gelişmeler nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor giderimi proseslerinin de geliştirilmesi suretiyle aktif çamur sistemlerinin verimlerinin artırılabilmesini sağlamıştır.

Aktif çamur prosesi, güvenilirliği, uygulama esnekliği, nitrifikasyonun uygulanabilirliği ve benzeri avantajlarından dolayı kullanılan en yaygın prosestir ancak fazla çamur oluşumu bu prosesin en önemli dezavantajıdır. Çamur yaşının kontrolü amacıyla mikroorganizmaların çoğalması sonucu yüksek miktarda üretilen çamurun arıtılması, uzaklaştırılması gerekmektedir. Çamur arıtımı çürütme, kimyasal arıtma, susuzlaştırma ve yoğunlaştırma proseslerinin birlikte kullanılması ile gerçekleşir ve yüksek maliyetlidir. Fazla çamurun arıtılması, genellikle arıtma tesisi işletme maliyetlerinin %60'ını oluştururken, ilk yatırım maliyetlerini de artırır (Horan, 1990). Aktif çamur prosesi akım şeması şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Aktif çamur prosesi akım şeması (Aybuğa, 2013)

Bu prosesler esas olarak bioflokulasyona, mikrobiyal üretilere ve mikroorganizmaların kümeleşmesine bağlıdır. Mikroorganizmaların oluşturduğu bioflokler organik maddeleri son ürünlere (CO_2 , NH_4^+ , SO_4 , ve PO_4) okside eder ve yeni biokütelerin oluşumunu sağlar. Yoğun ve geniş floklar atıksudan çöktürme tankında ayrılır (Low ve Chase, 1999).

Aktif çamur; mikroorganizmaların, hücre dışı polimer maddelerin ve katyonların matrisinde organik ve inorganik partiküllerin beraber olduğu yığındır. Hücre dışı polimerik maddeler (EPS), aktif çamur flok yapısının temel parçasıdır. Aktif çamur floklarındaki hücre dışı polimerik maddeler bakteriler ve diğer partiküller ile bir matris oluşturur. Çamur bekleme süresi aktif çamur prosesinin verimi ve aktif çamurun fiziksel ve kimyasal karakteristiğinin kontrolü üzerinde etkilidir (Chon, 2005).

Biyolojik arıtma proseslerinde azotun aktif çamurdaki akıbetleri, azot içeren bileşiklerin mikrobiyolojik indirgenmesi ve deaminasyon reaksiyonları ile azotun amonyak formunda serbest kalması, azotun mikroorganizma bünyesine alınarak uzaklaştırılması, azotun mikrobiyolojik redoks reaksiyonları ile moleküler azot formuna dönüşümü olarak ifade edilebilir.

Atıksu azot giderim prosesinde etkili olan mekanizma nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleridir. Nitrifikasyon ototrof bakterilerin amonyum iyonunu bir ara ürün olan nitrite ardından nitrate dönüşümünü sağladığı oksidasyon reaksiyonudur. Denitrifikasyon, heterotrof bakterilerin anoksik ortamda nitrate ara ürün olan nitrite ve ardından nitrite azot gazına biyolojik indirgeme reaksiyonudur (Groffman, P. M. ve Marshall, E. R., 2013; EPA,1993).

2.4.1.1 Azot bağlanması (Azot fiksasyonu)

Azot gazının çeşitli şekillerde bağlanarak kullanılabilir bileşikler haline dönüşmesi olayına fiksasyon denir. Fiksasyon sonucu elde edilen inorganik form genellikle amonyak ve nitrattır. Dünyada ki azot fiksasyonu, bazı canlılar tarafından (Rhizobium, Azotobacter, Oscillatoria, Anabeana) biyolojik süreçlerle gerçekleştirilebildiği gibi, fizikokimyasal (şimşek, yıldırım gibi etkenlerle azotun nitrata dönüşümü) ve endüstriyel süreçlerle (sentetik nitratlı gübre üretimi) de gerçekleşmektedir. Biyolojik fiksasyon yapan Rhizobium cinsi bakteriler, bazı baklagillerin kökünde simbiyotik olarak yaşamaktadır. Sucul ekosistemlerdeki biyolojik azot fiksasyonunun çok önemli bir kısmı Anabeana ve Oscillatoria cinsi mavi-yeşil algler tarafından gerçekleştirilmektedir. Toprakta ise Azotobacter ve Clostridium cinsi bakteriler önemli derecede biyolojik fiksasyonu gerçekleştiren canlılardır.

Fiksasyona uğramış olan azotun, diğer canlılar tarafından kullanılabilmesi için öncelikle bitkiler tarafından alınarak özümlemesi (organik bünyeye katılması) zorunludur. Her ne şekilde olursa olsun, fiksasyona uğrayarak toprağa ve suya karışan nitrat formundaki inorganik azot (NO_3), suda erimek suretiyle bitkiler tarafından alınabilir. Bitkiler tarafından emilen nitrat, protein ve nükleik asit gibi biyomoleküllerin üretiminde kullanılır. Böylece azot, abiyotik çevreden biyotik unsurlara geçmiş olur. Bitkilerden beslenme yoluyla tüm canlılara ulaşır. Azot, bitkiler ve hayvanlar atık ürettiklerinde ya da öldüklerinde, ayrışma ile tekrar toprağa döner. Toprakta bulunan denitrifikasyon bakterileri de nitrit ya da nitratı tekrar azot gazına dönüştürür. Böylece azot tekrar atmosfere karışır.

2.4.1.2 Asimilasyon

Heterotrofik ve ototrofik organizmalar NH_4^+ ve NO_3^- olarak asimilasyon (hücre sentezi) için kullanır. Mikroorganizmalar her ne kadar nitratı asimilasyon için kullansa da, nitratı önce amonyuma dönüştürür, daha sonra hücre sentezi (protein sentezi) için kullanırlar. Bu nedenle atıksu arıtım tesislerinde hücre sentezi için azotun kullanılması nedeniyle bir miktar azot giderimi gerçekleşmektedir.

Bitki ve alg hücreleri azotu amonyum şeklinde yapılarına katmaktadırlar. Bu nedenle NH_4^+ bazlı gübreler NO_3^- bazlı gübrelere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir (Şahinkaya, E. 2009. Çevre Mikrobiyolojisi 2 Ders Notları. Harran Üniversitesi, Sayfa: 4-5, Şanlıurfa.).

2.4.1.3 Azot mineralizasyonu (Amonifikasyon)

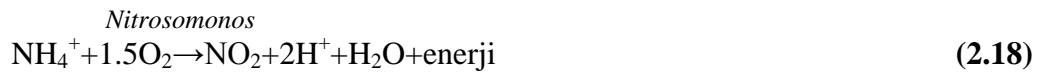
Biyolojik azot bileşiklerinin amonyağa çevrilmesine amonifikasyon denir. Amonifikasyon toprak ve sularda amonifikasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Amonifikasyonla azot döngüsüne katılan amonyak azotu tekrar nitrifikasyon ve asimilasyon için hazır duruma gelir.

2.4.1.4 Nitrifikasyon

Nitrifikasyon, amonyağın biyolojik atıksularda iki grup kemoototrofik bakteri tarafından nitrit ve nitrata yükseltildiği iki kademeli bir süreçtir. Karbon gideriminde olduğu gibi, nitrifikasyon da hem askıda büyüyen sistemlerde hem de bağlı büyüyen sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir. Biyolojik nitrifikasyon genellikle karbon giderimi ile birlikte gerçekleştirilir. Böyle sistemlerde bir havalandırma ve bir çöktürme tankı kullanılmaktadır. Çöktürme tankından alınan çamur tekrar havalandırma tankına döndürülmekte ve bu şekilde sistemin devamlılığı sağlanmaktadır. Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızları düşük olduğundan, bu tip sistemlerde çamur yaşı daha uzun tutulmakta, nitrifikasyon bakterilerinin gelişmesi sağlanmaktadır.

Birinci basamakta amonyağın nitrite dönüştürülmesinden sorumlu olan bakteri cinsleri *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrosorobrio* iken, ikinci basamakta ise nitriti nitrata dönüştüren bakteri grubu *Nitrobacter* dir. Bu iki grup aslen birbirinden çok farklı yapıdadırlar.

Amonyağın, enerji elde etmek amacıyla bakteriler tarafından nitrata dönüştürülmesi sırasıyla aşağıda verilen reaksiyonlardaki gibi olmaktadır.

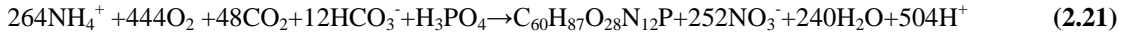


Genel reaksiyon ise şu şekildedir.



Bu oksidasyonda açığa çıkan enerji, CO₂'den elde edilen hücre materyalinin sentezinde kullanılır.

Bu tepkime şu şekilde gerçekleşmektedir.



Bu sistemde her iki tür ototrofik mikroorganizma da pH, sıcaklık, besi maddeleri - substrat ve ürün derişimleri gibi uygulama koşullarına karşı çok hassastırlar.

Bu reaksiyonlara göre 1 g amonyum azotunun nitrifikasyon yoluyla nitrate dönüşmesi için 4,57 g oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak burada bütün azotun oksitlendiği varsayılmış, hücre yapısına katılan azot dikkate alınmamıştır. Gerçekte, atıksuda bulunan azotun bir kısmı hücre yapısına katılacağından gerekli oksijen miktarı hesaplanandan daha az olacaktır. Wezernak ve Gannon (1967), yapmış oldukları ölçümler sonucunda; her iki reaksiyonda 1 g NH₄⁺ - N için toplam 4,33 g O₂ tüketildiğini bulmuşlardır. Bu değer stokiyometrik hesaplar sonucunda elde edilen değer %95'i mertebesindedir. Oksijen tüketiminde ki bu farklılığa sebep olarak, CO₂ indirgenmesinde ortaya çıkan oksijenin nitrifikasyon reaksiyonlarında kullanılması gösterilmektedir (Uslu ve Türkman, 1987).

Yine bu reaksiyonlara göre 1 mol NH₄⁺ - N'nun oksitlenmesi halinde 2 mol H⁺'nin açığa çıktığı dikkate alındığında yapılan hesaplarda 1 g N başına 7,14 g CaCO₃ alkalitesi tüketildiği görülmektedir. Ayrıca sentez reaksiyonunda NH₄⁺-N'nun azot kaynağı olarak kullanılması sonucu da alkalinite tüketimi söz konusu olmaktadır.

Toplam oksidasyon reaksiyonundan da açıkça görüleceği gibi nitrifikasyon işlemi sonucunda hidrojen iyonu açığa çıkar ve bu atıksuyun pH değerini düşürür. Şu halde, sistemde bu pH düşüşünü tamponlamaya yetecek kadar alkalinite mevcut değilse, nitrifikasyon nedeniyle, atıksuyun pH'ı düşecek ve bir süre sonra pH çok küçük değerlere ulaşacağından asit inhibisyonuna neden olacaktır. Bir nitrifikasyon sisteminde nitritin nitrate dönüşmesi, amonyağın nitrite dönüşmesinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle, sistemde nitrit birikimi olmamakta, oluşan nitritin hemen hepsi nitrate dönüştürülmektedir. Bu muhtemelen düşük S_{min} (kararlı hal biyokütlesini destekleyebilen minimum substrat konsantrasyonu) değerinden ve nitrit oksitleyicilerin nispeten yüksek substrat kullanım hızından dolayıdır (Jianlong ve Ning, 2004).

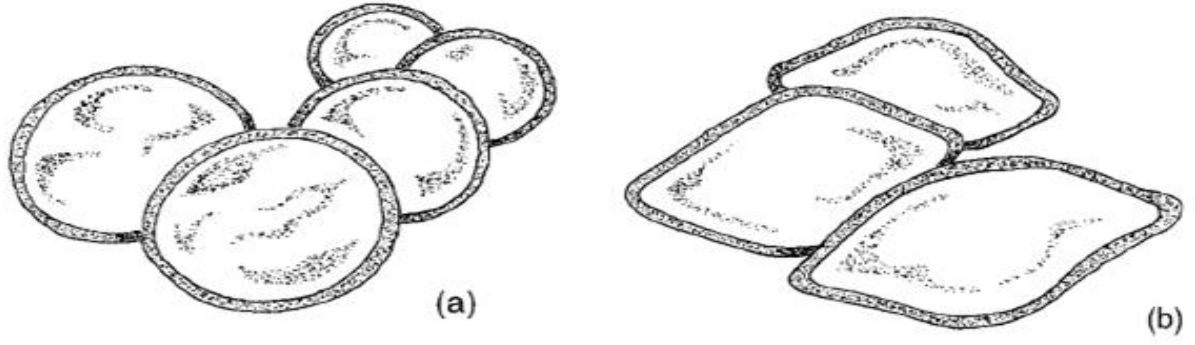
Nitrifikasyon organizmaları heterotrofik bakteriler tarafından tüketilebilen çözülmüş mikrobiyal ürünler üretmektedir. Çözülmüş mikrobiyal ürünler; hücre ısısı esnasında salıverilen, hücre membranı boyunca difüze olan, sentez süresince kaybolunan veya çeşitli amaçlarla vücuttan atılan hücresel bileşenler olup biyolojik olarak ayrışabilmektedirler. Nitrifikasyon yapan organizmaların ürettiği çözülmüş mikrobiyal ürünlerin çoğunun biyokütle ile ilişkili ürünler olduğu belirlenmiştir. Bu ürünler 2 şekilde önemlidir. Birincisi, bunlar nitrifiyerlerin yok olma prosesinin bir parçasıdır ve nitrifiyerlerin net sentezini azaltmaktadır. İkincisi, nitrifiyerlerin heterotroflar için elektron vericiyi meydana getirdiği ve heterotrofik biyokütleyi arttırdığı bir yoldur (Rittman ve McCarty, 2001).

Hem çevresel faktörlere karşı nitrifiye bakterilerin duyarlılığından dolayı hem de daha düşük büyüme hızlarından dolayı klasik atıksu arıtma tesislerinde nitrifiye bakterilerinin yeterli miktarını elde etmek ve korumak zordur. Nitrifikasyon işlemini artırmak için pek çok biyofilm esaslı prosesler geliştirilmiş ve dünyada uygulanmaktadır (Yang vd., 2004).

Amonyakın nitrite oksitlenmesi reaksiyonunda ayrıca, atıksudaki ÇO konsantrasyonu da büyük rol oynamaktadır. Oksidasyon sırasında ÇO konsantrasyonu 3-4 mg/L'ye ulaşmaya kadar, artan ÇO konsantrasyonu ile birlikte nitrifikasyon hızı artarken, bu noktadan sonra ÇO konsantrasyonunun hız üzerinde bir etkisi olmamaktadır. Nitrifikasyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, toksisite, metaller ve serbest amonyaktır. Nitrifikasyon bakterileri pH'a karşı hassas olup, pH 6,8'in altında aktiviteleri önemli oranda düşüş gösterir. Optimum nitrifikasyon hızları pH 7,0-8,0 aralığında gözlemlenmekte olup, atıksu arıtma tesislerinde pH değeri genellikle 7,0-7,2 arasında tutulmaktadır (Manav, 2006).

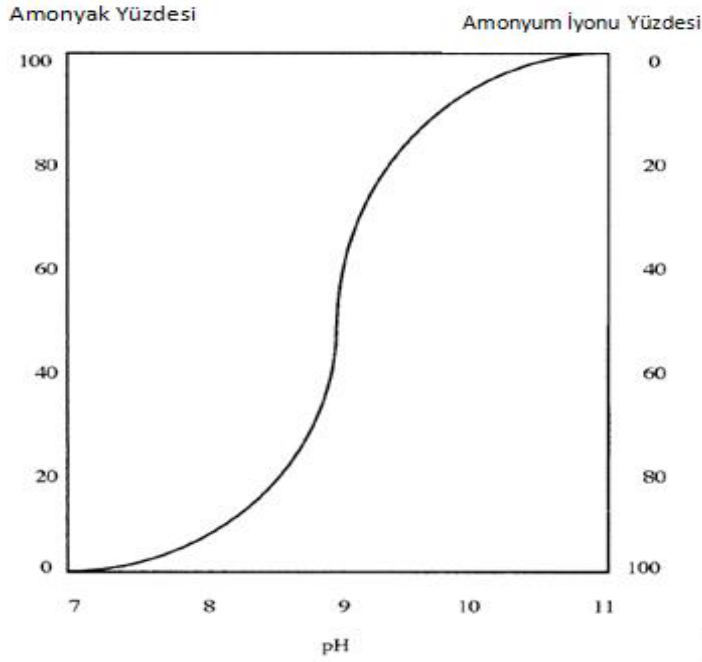
Nitrifikasyon bakterileri (Şekil 2.6), toksisiteye karşı heterotrofik bakterilerden çok daha hassastır. Heterotrofik bakterilerin kolayca tolere edebildiği çok az toksisite konsantrasyonlarında bile inhibe olabilmektedirler. Bundan dolayı atıksu arıtma tesislerinde nitrifikasyon bakterilerinin varlığı ve aktivitesi, atıksuda toksik maddelerin varlığı ile ilgili genel bir bilgi vermektedir. Toksik bileşikler arasında aminler, proteinler, taninler, fenollü bileşikler, alkoller, siyanatlar, eterler ve benzen sayılabilir. Bunlardan başka, serbest amonyak (NH_3) ve serbest nitrit asidi de (HNO_2) nitrifikasyon bakterilerini inhibe edebilmektedir (Manav, 2006).

Nitrifikasyon bakterileri, diğer organizma gruplarından yaklaşık 1.000 – 10.000 kez daha fazla nitrifikasyon yapabilme kapasitesine sahiptirler (Gerardi, 2002).



Şekil 2.6. Nitrifikasyon bakterilerinden a) Çomaksız Şeklindeki Nitrobacter b) Nitrosomonas (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013)

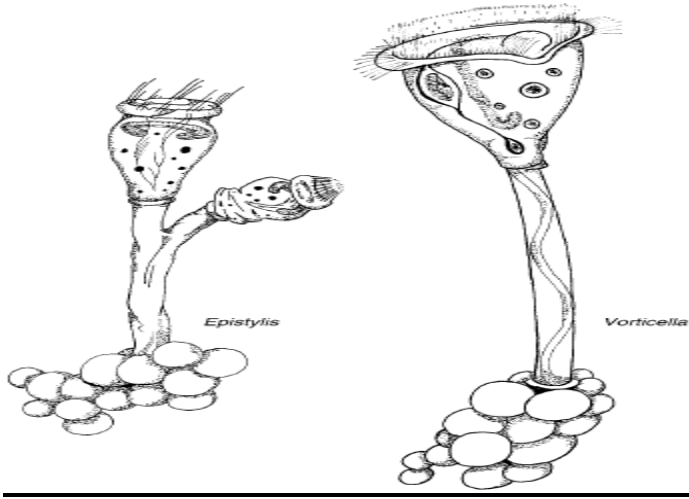
Nitrifikasyon, atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi ve planlanması açısından da önemli bir yere sahiptir. Aerobik arıtma tesislerinde, amonyum ve amonyak miktarları pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterirler. Standart bir aktif çamur arıtma tesisinde 10°C - 20°C sıcaklık ve 7 - 8,5 pH aralığında, atıksudaki azotun %95'i amonyum iyonu halinde bulunur (Şekil 2.7). Oksidasyon sırasında sudaki çözülmüş oksijen, amonyum iyonu ve nitrit iyonuna bakteri hücresi içerisinde bağlanır. Çünkü biyokimyasal reaksiyonlar hücre içinde meydana gelir (Gerardi, 2002).



Şekil 2.7. Atıksu içerisinde bulunan amonyak ve amonyum iyonunun farklı pH aralığında bulunma yüzdesi (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013)

Nitrifikasyon bakterilerinden iki tür Protozoa, ani nitrifikasyon sırasında çok sayıda bulunan türlerdir. Bunlar *Epistylis* ve *Vorticella*'dır (Şekil 2.8).

Bakteri büyüme hız sabiti $k=0,21 \text{ gün}^{-1}$ 'dir Bu sebeple atıksularda nitrifikasyon reaksiyonlarının başlangıcı oldukça geçtir (Demircioğlu ve Samsunlu, 1986)



Şekil 2.8. Ani nitrifikasyon sırasında bulunan protozoa türleri (Gerardi, 2002; Ortatepe, 2013)

Nitrifikasyon sürecinde oksidasyon hızı doğrudan organizmaların çoğalma hızı ile orantılıdır. Nitrifikasyon organizmalarının çoğalma kinetiği için kullanılan en yaygın tanım Monod ifadesidir.

$$\mu_A = \hat{\mu}_A \frac{N}{K_N + N}$$

μ_A : ototrofik organizmaların spesifik çoğalma hızı [1/gün]

$\hat{\mu}_A$: ototrofik organizmaların maksimum spesifik çoğalma hızı [1/gün]

N: hız kısıtlayıcı substrat konsantrasyonu [mg/L]

K_N : hız kısıtlayıcı substratın yarı doyumluk sabiti [mg/L]

Hız kısıtlayıcı substrat *Nitrosomonas* için amonyak azotu, *Nitrobacter* içinse nitrat azotudur.Yapılan çalışmalar *Nitrobacter* çoğalma hızının *Nitrosomonas*'a oranla daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle tüm nitrifikasyon sürecinde *Nitrosomonas*'lar tarafından

gerçekleştirilen amonyak azotunu nitrit azotuna yükseltgenmesi reaksiyonun hız kısıtlayıcı adımı olduğu düşünülerekten Monod ifadesi şu şekli almıştır.

$$\mu_A = \hat{\mu}_A \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}$$

S_{NH} : amonyak konsantrasyonu [mg/L]

K_{NH} : amonyak için yarı doyumluk sabiti [mg/L]

Nitrifikasyon kinetiğinde önemli bir mekanizma organik azotun amonyak azotuna dönüştüğü süreçtir. Organik azot suda partiküler ve çözülmüş formda bulunabilmektedir. Bu süreç ardışık olarak gerçekleşen partiküler organik azotun çözülmüş organik azota dönüştüğü hidroliz ve çözülmüş organik azotun amonyak azotuna dönüştüğü amonifikasyon adımlarından oluşmaktadır.

Nitrifikasyona etki eden faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz:

Çamur yaşı, mikroorganizmaların sistemde ortalama bekleme süresidir. Nitrifikasyon bakterilerin nispeten yüksek oksijen yarı doyum sabiti (K_o) değeri, oksijen için rekabette onları dezavantaja sokmaktadır. Yer için rekabet edildiğinde nitrifikasyon bakterilerin yavaş büyüme hızı yüksek büyüme hızına göre bir dezavantajdır. Uzun çamur yaşı sağlanarak bu iki dezavantajın üstesinden gelinebilir. Ayrıca toksik materyallerin varlığında, düşük çözülmüş oksijen konsantrasyonunda veya düşük sıcaklıkta daha büyük değerlere ihtiyaç duyulabilir (Rittman ve McCarty, 2001). Biyolojik atıksu arıtma tesislerinde çamur yaşı sistemden atılan çamur miktarı ile kontrol edilmektedir. Nitrifikasyon hızı sistemde mevcut olan nitrifikasyon bakterilerinin fraksiyonuna da bağlıdır. Nitrifikasyon hızını artırmanın temel yolu nitrifikasyon organizmaların fraksiyonunu artırmaktadır. Bu, katı bekleme süresini artıran havalandırma havuzu askıda katı madde konsantrasyonu artırılarak sağlanabilmektedir (Surampalli vd., 1997).

C/N oranı, organik madde içeren atıksular nitrifikasyon prosesini etkilemektedir. Raporlar ziyafet fazı esnasında (mesela harici organik karbon mevcudiyeti) heterotrofik solunum aktivitesinin yüksek olduğunu ve oksijen için heterotroflar ile rekabet edecek nitrifiye bakterilerinin yeteneksizliğinden dolayı nitrifikasyonun önlendiğini göstermiştir.

Oksijen rekabeti düşük olduğunda nitrifikasyon, sadece harici organik karbon tükendikten sonra yer almıştır. Anoksik/oksik proseste organik madde temel olarak anoksik kademede tüketilmekte, sonra gelen aerobik kademede nitrifiyerler ve heterotroflar arasında daha düşük rekabet meydana gelmektedir (Fu vd., 2009).

Nitrifikasyon sistemleri biyokimyasal oksijen ihtiyacı/toplam Kjeldahl azotu (BOİ/TKN) oranından üç bakımdan etkilenmektedir. Birincisi heterotrofik biyokütle sentezinin azota el koymasındır. Eğer giriş BOİ/TKN oranı yeterince büyükse, nitrifikasyon için indirgenmiş azot az bulunacak veya bulunmayacaktır. İkincisi, BOİ/TKN oranı aktif biokütle kısmının nitrifikasyon bakterilerinden ne kadar oluştuğunu belirlemektedir. Son olarak, BOİ/TKN heterotrofların ve nitrifikasyon bakterilerin oksijen ve flok veya biyofilmlerde yer için nasıl yarıştığının kontrolünde kullanılmaktadır (Rittman ve McCarty, 2001).

Düşük BOİ₅/TKN oranlarında ototrofik organizma sayıları yüksek iken, yüksek BOİ₅/TKN oranlarında ototrofik organizma sayılarının azaldığı buna karşılık heterotrofların arttığı gözlenmiştir (Sponza, 2004). Birleşik karbon oksidasyonu–nitrifikasyon proseslerinde BOİ₅/TKN oranı 5'den daha büyüktür, oysaki ayrı kademe nitrifikasyon proseslerinde oran 3'den daha düşüktür (Bitton, 1999).

pH ve Alkalinite, *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* için optimum pH 7,5 ve 8,5 arasındadır (Bitton, 1999). Amonyumun nitrite oksidasyonu amonyumun her molu için 2 mol bikarbonata gerek duymaktadır. Bu nitrifikasyon için zaruridir. Çünkü düşük alkalinite pH'da azalmaya ve reaksiyonun tamamen durmasına sebep olabilir. 6,5'ten daha düşük pH'da nitrifikasyon yer almaz (Paredes vd., 2007). Havalandırma kısmen atıksulardan karbondioksiti sıyırmakta, böylece alkalinite düşüşünü azaltmaktadır. Ancak, pH değerini azaltmamak için atıksuda yeterli alkalinite kalmalıdır (Surampalli vd., 1997). Asidik nitrit oluşumu atıksu pH'ında bir düşüş meydana getirirken ototrofik büyüme için CO₂ tüketiminden dolayı amonyum oksidasyonu boyunca atıksu alkalinitesi önemli bir şekilde artmaktadır (Kyambadde, 2005).

Ruiz vd. (2003) geniş bir pH aralığında (6,45 ve 8,95 arasında) tam nitrifikasyon elde etmişlerdir. 6,45'ten daha düşük pH'da ve 8,95 üzerinde pH'da nitrifikasyonun ani düşüşünü ve hem amonyum oksitleyen hem de nitrit oksitleyen bakterilerin tam inhibisyonunu gözlemlemişlerdir.

Nitrifikasyon sürecinde 1 mol amonyak azotunun yükseltgenmesi sonucu 2 mol H⁺ iyonu açığa çıkmakta ve 2 mol alkalinite tüketilmektedir. Bu durumda pH-alkalinite dengesi etkilenmekte, yeterli alkalinite olmaması durumunda pH kararsız hale gelerek düşük değerlere ulaşabilmektedir. Bu durumda nitrifikasyon hızının düşmesi, çamur kabarma problemi, çıkış suyunun korrozif özelliklere sahip olması gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu durum pH-Alkalinite bağıntısı ile kontrol edilebilir.

$$pH = pK_1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

$$pK_1 = 6.38 \quad (20^\circ C)$$

Aktif çamur sistemlerinde ortamda kalan alkalinitenin 100 mg CaCO₃/L seviyelerinde tutulması pH kontrolü için yeterli olmakta, pür oksijen sistemlerinde ise bu değer 150 mg CaCO₃/L olacak şekilde ayarlanması, aksi takdirde pH'nın 6,5'un altına düşme tehlikesi bulunmaktadır (Kapp, 1986).

Sıcaklık, Nitrifikasyon organizmaları mezofilik bakterilerdir. Büyüme hızının hızlıca azaldığı yaklaşık 35 - 40 °C'ye kadar artan büyüme hızına sahiptir (Helness, 2007). Aktif çamur sisteminde nitrifikasyon hızı azalan sıcaklık ile azalmaktadır. Optimum sıcaklık 25 ve 35 °C arasındadır (Surampalli vd., 1997). Düşük sıcaklıklar nitrifikasyonu düşürürken hidrolik bekleme süresi TKN gideriminde çok önemli bir faktör olmaktadır (Andreottola vd., 2000).

10-22 °C aralığında nitrifikasyon hızının sıcaklığa bağlılığı basitleştirilmiş Arrhenius denklemi ile yaklaşık olarak tanımlanabilir (Helness, 2007).

$$\gamma_{N-T2} = \gamma_{N-T1} \theta^{(T2-T1)} \quad (2.22)$$

T1, T2 : Sıcaklıklar (°C)

γ_{N-T1} : T1 sıcaklığındaki hız

γ_{N-T2} : T2 sıcaklığındaki hız

θ : Sıcaklık katsayısı

Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızı düşük sıcaklıklarda azaldığından bu durumun giderilmesi için kış sıcaklıklarının da göz önüne alınarak en düşük büyüme hızı için tasarım yapılmalıdır.

Çözünmüş oksijen, Nitrifikasyon bakterileri 100'den 400 µm'ye kadar değişen flok çaplarına sahip ve heterotrofik bakteriler içeren bir flok içinde dağılmaktadır. Oksijen, sıvıdan flok partikülleri içine yayılmakta ve flok içinde daha derindeki bakteriler daha düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarına maruz kalmaktadır. Flok içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonunu ve böylece nitrifikasyon hızını korumak için sıvıda daha yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

Nitrifikasyon sürecinde; 0,5-2,5 mg O₂/L derişimlerinde ki çözünmüş oksijenin kararlı hallerde hem askıda büyüyen sistemlerde hem de biofilm sistemlerinde kütle taşınım derecesine, difüzyonel özelliklere ve çamur yaşına bağlı olarak nitrifikasyonu gerçekleştirdiği, aynı zamanda 1 mg/L'nin üzerindeki çözünmüş oksijen derişimlerinin amonyağı nitrite okside eden mikroorganizmaların büyüme hızını sınırlamadığı, ancak pratikte 2 mg/L çözünmüş oksijenin gerekli olduğu belirtilmektedir.

Düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında nitrifikasyon hızı (<0.5 mg/L) fazlasıyla inhibe olmaktadır. *Nitrobacter*'e düşük çözünmüş oksijen inhibisyon etkisinin *Nitrosomonas*'dan daha büyük olduğu görülmüştür (Metcalf ve Eddy, 2003). Maksimum nitrifikasyon hızları 2 mg/L'den daha büyük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında meydana gelmektedir (Surampalli vd., 1997). Ruiz vd.(2003) çalışmalarında nitrifikasyonun 5,7'den 1,7 mg/L'e kadar ÇO ile etkilenmediğini gözlemlemişlerdir.

Oksijen duyarlılığını gösterebilmek için Monod ifadesi kullanılmaktadır.

$$\mu_A = \hat{\mu}_A \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_O}{S_O + K_{OA}}$$

S_O: Çözünmüş oksijen konsantrasyonu [mg/L]

K_{OA}: Oksijen yarı doyunluk sabiti [mg/L]

Küçük ölçekli tesislerde 2, 4 ve 8 mg/L oksijen konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda düşük oksijen seviyesinde nitrifikasyon hızının sadece %10 azaldığı vurgulanmaktadır. Bu durum büyük ölçekli tesislerin 2 mg/L ile işletilmesine olanak vermekte ve önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır (Painter, 1970). Maier ve Krauth (1988) nitrifikasyonda herhangi bir kısıtlamanın olamaması için 2 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonunun yeterli olduğunu, ancak yüzeysel mekanik havalandırıcıların kullanılması durumunda yüzeyde ölçülen konsantrasyonun 2,5 mg/L olması gerektiğini vurgulamaktadır. Basınçlı havalandırıcıların kullanılması halinde ise 1,5 mg/L'lik konsantrasyonun yeterli olduğu belirtilmektedir (Krauth v.d., 1986). Ayrık nitrifikasyon sistemlerinde çözülmüş oksijenin 1mg/L'nin üzerinde olması halinde sürecin oksijenden bağımsız gerçekleştiği belirtilmektedir (Wild v.d., 1971).

Çözülmüş oksijen konsantrasyonunun maksimum çoğalma üzerindeki etkisi Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Çözülmüş oksijen konsantrasyonunun maksimum çoğalma üzerindeki etkisi (18,8 °C'de) (Knowless v.d., 1965)

| S ₀ (mg/L) | Maksimum Çoğalma Hızı 1/gün | |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------|
| | <i>Nitrosomonas</i> | <i>Nitrobacter</i> |
| 8,4 | 0,7 | 0,9 |
| 7,4 | 0,7 | 1,1 |
| 3,4 | 0,7 | 0,8 |
| 2,0 | 0,7 | 0,9 |
| 1,4 | 0,6 | 0,67 |
| 0,6 | 0,5 | 0,6 |

İnhibisyon ve Toksikite, Nitrifikasyon prosesinde serbest amonyak *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* aktivitelerini inhibe edebilirken diğer mikrobiyal türleri de inhibe ettiği ifade edilmiştir. Önceki araştırmalar 10-150 mg/L serbest amonyak konsantrasyonunun hem *Nitrobacter* hem de *Nitrosomonas*'ı inhibe edeceğini göstermiştir (Yang vd., 2004). inhibisyon etkileri toplam azot yükleri konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'a bağlı olmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003). HNO₂ inhibe eden bileşendir. HNO₂ ve NO₂⁻ arasındaki denge kuvvetli şekilde pH'a bağlıdır. 0,2 mg HNO₂/L'den daha yüksek konsantrasyonları toplam nitrifikasyon prosesini inhibe etmektedir (Paredes vd., 2007).

Nitrifikasyon bakterilerinin çok yavaş büyüme hızı inhibisyonun olumsuz etkilerini büyütmede ve inhibitör kirleticilere karşı nitrifikasyon bakterilerinin hızlı büyüyen bakterilerden daha duyarlı olduğu görünmektedir (Rittman ve McCarty, 2001).

Atıksulardaki organik madde nitrifikasyon organizmalarına doğrudan toksik değildir. Organik madde ile görünen inhibisyon dolaylı olabilir ve heterotroflar tarafından O₂ azalmasından dolayı olabilir. En toksik bileşikler siyanid, thiüre, fenol, anilin ve ağır metallerdir (Bitton, 1999). Biyolojik atıksu arıtma prosesinde ağır metal toksisitesi; metallerin tipine ve konsantrasyon seviyelerine, ortamda bulunan mikroorganizmaların türlerine, hücre bekleme zamanına, giriş atıksuyunun tipine ve kuvvetine, ortamın pH'ına bağlıdır (Ong vd., 2005).

İnhibitörler arasında bilinen en belli başlı örnekler BOİ deneyinde kullanılan aliltioüre ve 2-kloro-6-(triklorometil) püridindir. Aliltioürenin 10 mg/L konsantrasyonu ve 10 dakikalık reaksiyon süresinin *Nitrosomonas* inhibisyonu için yeterli olduğu, 30 mg/L'ye kadar uygulanan konsantrasyonlarında *Nitrobacter* ve heterotrofları etkilemediği belirtilmektedir. Her iki organizma için de sodyum kloratın oldukça etkili olduğu vurgulanmaktadır (Nowak v.d., 1994).

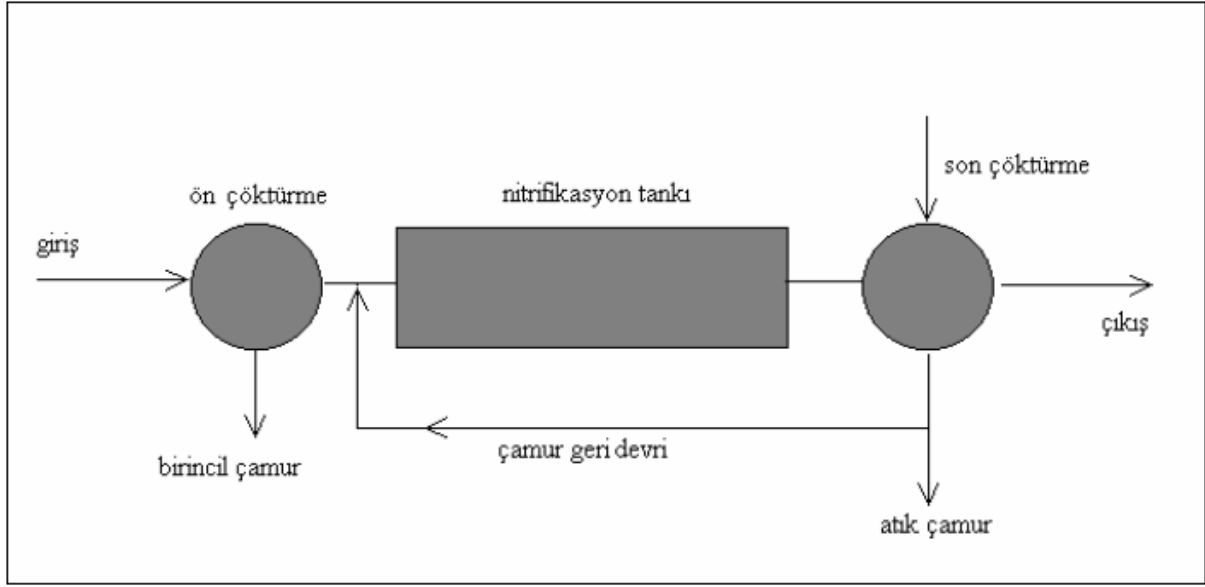
Nitrit azotunun 1400 mg/L ve 4700 mg/L konsantrasyonları *Nitrosomonas*'ların oksijen tüketimini sırasıyla %36 ve %100 inhibe etmektedir. 1400 mg/L nitrit azotu konsantrasyonu *Nitrobacter*'lerin oksijen tüketim hızını %40 düşürmektedir (Painter, 1970).

Serbest amonyakın düşük konsantrasyonları bile *Nitrobacter*'leri inhibe edebilmektedir. *Nitrobacter*'ler için 0,1-1 mg/L aralığında, *Nitrosomonas*'lar için 10-150 mg/L aralığında inhibisyon gerçekleşmektedir. HNO₂ inhibisyonu 0,22-2,8 mg/L aralığında görülmektedir (Anthonisen v.d., 1976).

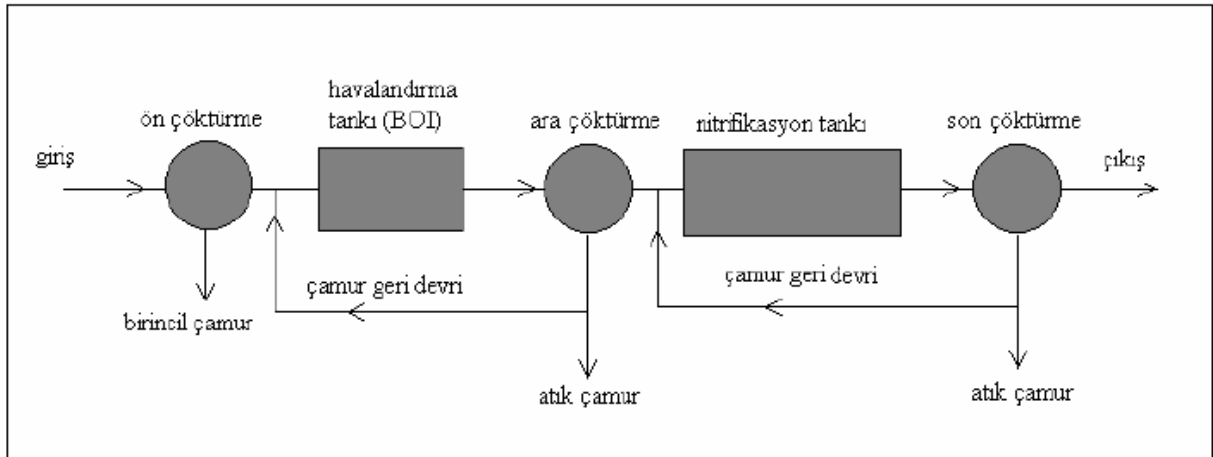
2.4.1.4.1 Nitrifikasyon proseslerinin sınıflandırılması

Nitrifikasyon prosesleri, karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon reaksiyonlarının birlikte veya ayrı meydana gelmesine bağlı olarak sınıflandırılır. Karbon oksidasyonu ve nitrifikasyonun bir reaktör içinde meydana gelmesi durumunda sisteme “birleşik (tek çamurlu) sistem” denir (Şekil 2.9.a). Ayrık (çok çamurlu) sistemde (Şekil 2.9.b) ise karbon

oksidasyonu ve nitrifikasyon farklı reaktörlerde meydana gelir ve heterotrofik ile ototrofik mikroorganizmalar bir arada bulunmaz.



(a)



(b)

Şekil 2.9. Tam karışimli reaktörlerde karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesleri (a) birleşik (tek çamurlu) sistem, (b) ayrık sistem (Öztürk ve diğ., 2005; Yiğit, 2013)

Birleşik (tek çamurlu) sistemlerde, nitrifikasyon bakterileri hemen hemen bütün biyolojik arıtma proseslerinde bulunurlar ancak sayıları oldukça azdır. Nitrifikasyon prosesi; kesikli, tam karışimli, uzun havalandırmalı veya çeşitli modifikasyonlarında gerçekleştirilebilmektedir. Nitrifikasyon prosesinin bu sistemlerde meydana gelmesi nitrifikasyon bakterilerinin büyümesiyle ve dolayısıyla gerekli çevre şartlarının nitrifikasyon bakterilerine göre ayarlanmasıyla sağlanmaktadır. Örneğin; ılıman iklim, artan nitrifikasyon hızı, artan çamur miktarı daha fazla hava gereksinimini de beraberinde getirir. Bu nedenle

mevsimsel olarak önlem alınmalıdır. Damlatmalı filtre ve dönen biyodisk sistemleri, karbon oksidasyonu ve nitrifikasyonun beraber meydana geldiği biyofilm sistemlerine örnektir. Tam karışimli sistemlerde olduğu gibi, biyofilmlili sistemlerde de nitrifikasyon için işletme şartları önemlidir. işletme parametrelerine örnek olarak organik yükleme verilebilir. Yüklemenin (F/M'in) azaltılmasıyla nitrifikasyon artacaktır.

Askıda Büyüyen Prosesler: Askıda büyüyen havalı sistemlerde karbon giderimi için geliştirilen kinetik eşitlikler nitrifikasyon proseslerine de uygulanabilmektedir.

Nitrifikasyon prosesi üzerine etki eden başlıca faktörler; amonyum ve nitrit konsantrasyonları, BOI/TKN oranı, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'dır. Kinetik yaklaşımların tam karışimli askıda büyüyen nitrifikasyon prosesine uygulanması aşağıdaki adımları içerir:

- Tam karışimdaki minimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu seçilir. Minimum değerin, nitrifikasyon hızının düşmemesi için en az 2 mg/L olması gerekmektedir.
- Okside olan 1 mgNH₄⁺/L'ye karşılık 7,14 mg CaCO₃/L alkalinite harcanır. Buna bağlı olarak proses işletme pH'ı belirlenir ve pH aralığı 7,2-9 olmalıdır.
- Nitrifikasyon bakterilerinin maksimum büyüme hızı kritik sıcaklıkta, kritik çözünmüş oksijen konsantrasyonunda ve kritik pH değerinde hesaplanır.
- Minimum çamur yaşı büyüme hızı dikkate alınarak belirlenir.
- Emniyet faktörü kullanılarak işletmede geçerli olacak çamur yaşı hesaplanır.
- Çıkış suyunda azot konsantrasyonu belirlenir.
- Birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesi kullanılması durumunda organik substrat kullanım hızı belirlenir.

Burada en önemli nokta kritik çevre koşullarındaki minimum çamur yaşını belirlemek ve uygun bir emniyet faktörünü seçmektir.

Biyofilm Prosesleri, başlıca tutunarak büyüyen biyofilm sistemleri, damlatmalı filtre ve döner biyodisklerdir. Bu sistemin nitrifikasyon verimleri organik yüklemeye bağlıdır.

Çizelge 2.2'de nitrifikasyon sistemlerinin kıyaslanmasına ilişkin veriler gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Nitrifikasyon sistemlerinin kıyaslanması (Öztürk ve diğ., 2005)

| Sistem tipi | Avantajları | Dezavantajları |
|---|--|--|
| <p><i>Birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon sistemleri:</i></p> <p>Askıda katıda büyüyen sistemler</p> | <p>Tek reaktörde amonyak ve karbon arıtımı; çıkışta düşük amonyak konsantrasyonu; yüksek BOD/TKN oranına bağlı olarak kontrol.</p> | <p>Toksik maddelere karşı hassas; işletmede orta kararlılığa sahiptir; çamur konsantrasyonu geri dönüşünün olduğu çöktürme tankı ile ilişkilidir; soğuk iklimler için daha büyük reaktör gereksinimi vardır.</p> |
| <p>Tutunarak büyüyen sistemler</p> | <p>Çamur konsantrasyonu çöktürme tankına bağlı değildir.</p> | <p>Toksik maddelere karşı hassas; işletmede orta kararlılığa sahiptir; soğuk iklimlerde işletme pratik değildir.</p> |
| <p><i>Ayrık karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon sistemleri:</i></p> <p>Askıda büyüyen sistemler</p> | <p>Pekçok toksik bileşiğe karşı dayanıklı; kararlı işletme şartları elde edilir; deşarjda düşük amonyak konsantrasyonu.</p> | <p>Düşük BOD/TKN oranında kontrol gerektirir; çamur konsantrasyonu geri dönüşünün olduğu çöktürme tankı ile ilişkilidir; daha fazla sayıda birim proses gerekir.</p> |
| <p>Tutunarak büyüyen sistemler</p> | <p>Pek çok toksik bileşiğe karşı dayanıklı; kararlı işletme şartları; çamur konsantrasyonu çöktürme tankına bağlı değildir.</p> | <p>Çıkış amonyak konsantrasyonu 1–3 mg/l'dir; daha fazla sayıda birim proses gerekir.</p> |

Damlatmalı filtrelerde taş dolgu malzemesi kullanılması durumunda, yüksek organik yüklerde biyofilm heterotrofik bakteri ağırlıklı olacağından nitrifikasyon verimi düşük olacaktır. Ancak dolgu malzemesinin plastik olması durumunda, geniş yüzey alanı elde edileceğinden bakteri tutma kapasitesi de daha fazla olacaktır. Bu nedenle, yüksek organik yüklerde bile yüksek nitrifikasyon verimlerine ulaşılabilecektir. Plastik malzeme kullanımının

diğer faydası ise daha fazla oksijen transferi sağlamasıdır. Birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon sisteminde kullanılan dolgu malzemesinin taş veya plastik kullanılması durumunda nitrifikasyon verimleri karşılaştırıldığında, plastik malzeme içeren sistemin %80 daha fazla yüzey alanı sağladığı ve sistemde %60 daha fazla amonyum oksidasyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Döner biyodisklerde amonyumun oksidasyon verimi sistemdeki yüzey alanına bağlıdır. Nitrifikasyon için gerekli yüzey alanı iki adımda belirlenebilmektedir. Birinci adımda, BOİ giderimi için gerekli yüzey alanı, ikinci adımda ise giriş amonyum konsantrasyonunu istenen seviyeye kadar arıtmak için gereken disk yüzey alanı bulunur. İki yüzey alanının toplamı birleşik karbon oksidasyonu ve nitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi için gerekli toplam alanı vermektedir.

Yükleme hızlarının prosesler üzerindeki nitrifikasyon verimlerini gösteren veriler Çizelge 2.3'te yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Biyofilmlili sistemler için tipik yükleme hızları (Öztürk ve diğ., 2005)

| Proses | Nitrifikasyon Verimi (%) | Yükleme Hızı, kg/m ³ .gün |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Damlatmalı Filtre (Taş Dolgulu) | 75-85 | 0,16-0,096 |
| | 85-95 | 0,096-0,048 |
| Biyolojik kule (Plastik Dolgulu) | 75-85 | 0,288-0,192 |
| | 85-95 | 0,192-0,096 |
| Döner biyodisk | <2 ¹ | 0,00245-0,0073 ² |

¹ çıkış amonyum konsantrasyonu

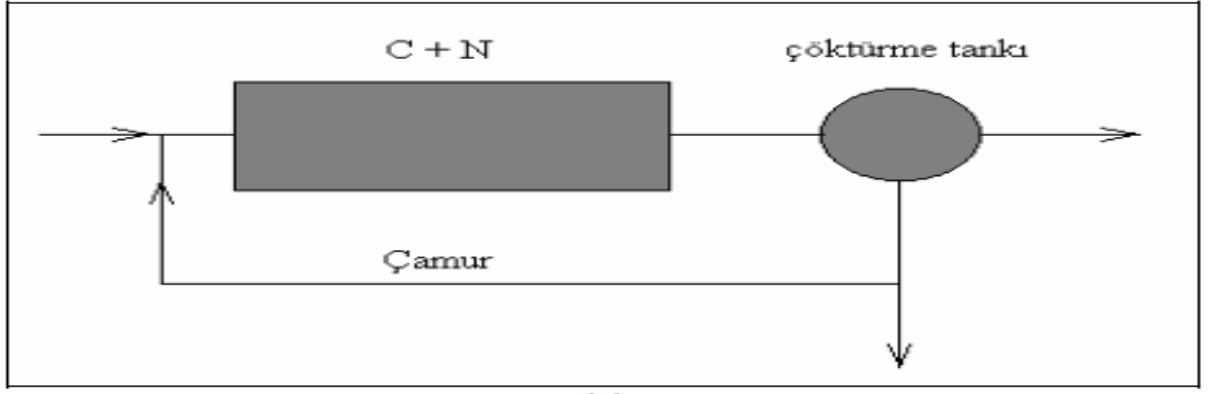
² kg/m².gün

Ayrık nitrifikasyon sistemlerinde, askıda ve yüzeyde tutunarak çoğalan sistemlerin her ikisi de ayrık veya birleşik nitrifikasyon prosesi için kullanılmaktadır. Nitrifikasyonun ayrı reaktörde olması, büyük bir proses esnekliği ve emniyeti sağlamaktadır. Karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesleri birbirlerinden bağımsız olarak işletilebilmektedir. Ayrıca, nitrifiyerler için toksik olabilecek organik bileşiklerin potansiyel etkisi de karbon oksidasyonu sırasında azaltılabilmektedir.

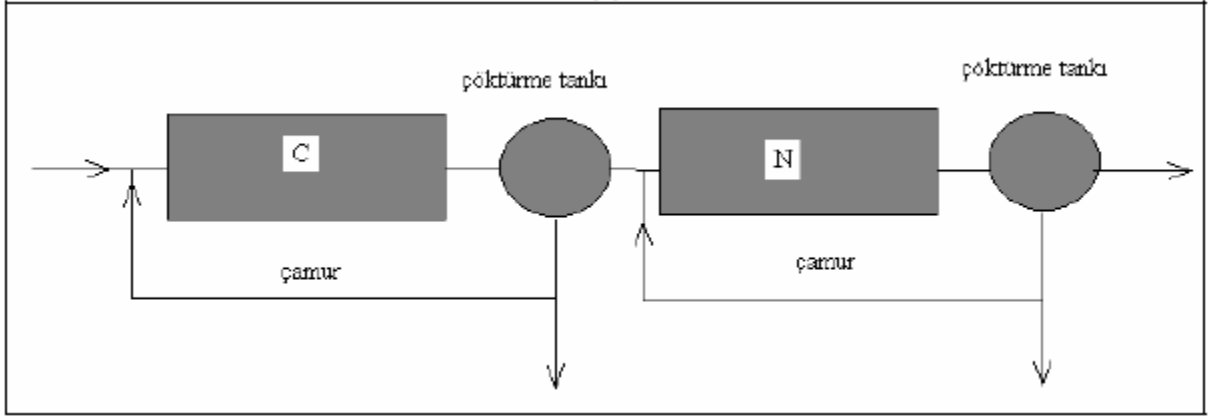
Şekil 2.10.a'da birleşik sistem gösterilmektedir. Bu sistem işletmesi kolay olduğundan tercih edilmektedir. Havalandırma tankı hacmi büyük olduğundan yük değişimlerine karşı daha dayanıklıdır ve uygulanan yüksek çamur yaşları nedeniyle, genellikle daha düşük hacimde fazla çamur tutabilmektedir. Çamurun %1-2'sini nitrifikasyon bakterileri oluşturmaktadır.

Şekil 2.10.b'de gösterilen sistemde ise, birinci tanka yüksek F/M oranında yükleme yapılabileceğinden bu tankın hacmi daha küçük yapılabilmektedir. Fakat bu durumda sistem yük değişimine karşı daha hassas bir duruma gelmektedir. Bu tip reaktörlerde daha çok çamur oluşur. Ancak, her iki tanktaki çamuru birbirlerinden ayrı tutmak için ek bir çökeltme havuzu yapılmaktadır. Bu sistemin en önemli faydası nitrifikasyon veriminin yüksek olmasıdır. Özellikle gelen atıksuda toksik madde bulunma ihtimali varsa bu sistem daha faydalı olmaktadır. Çünkü toksik bileşiklerin ilk havuzda giderilmesi veya etkisini kaybetmesi söz konusu olur. Böylece tesisin ikinci bölümünde yer alan nitrifikasyon bakterileri etkilenmemiş olur.

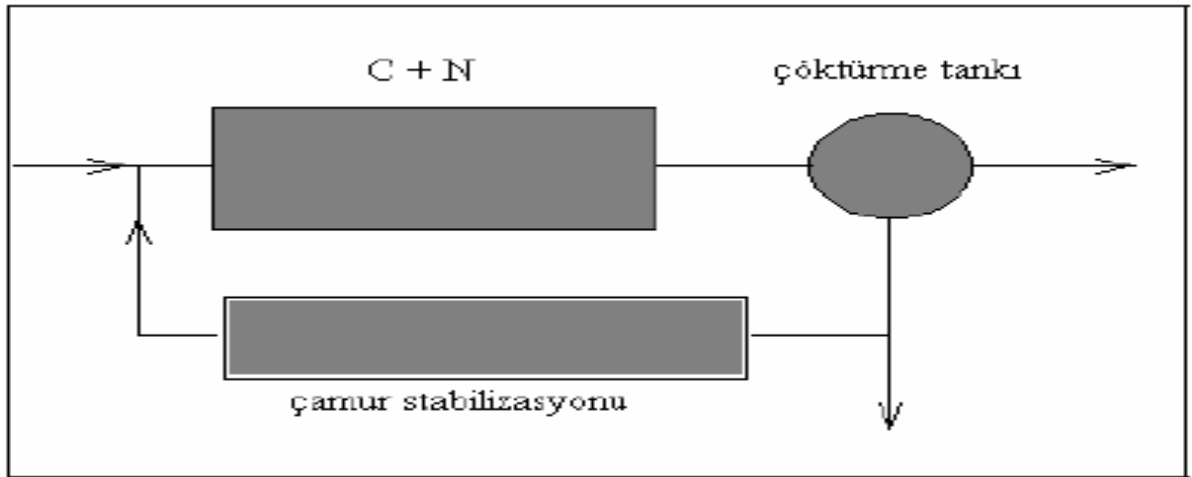
Şekil 2.10.c'de de temas stabilizasyonlu sistem verilmektedir. Havalandırma tankında hidrolik bekleme süresi nitrifikasyon için yeterli ise temas aşamasında biyolojik reaksiyonlarla birlikte nitrifikasyonda meydana gelmektedir. Temas stabilizasyonlu sistemlerin projelendirilmesinde yalnızca çamur yaşı değil temas süresinin de yeterli olması gerekir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.10. Askıda çoğalan nitrifikasyon sistemlerine ait akım şemaları; a) karbon ve azotlu maddelerin aynı tankta oksitlendiği birleşik sistem, b) ayırık sistem, c) ayırık çamur stabilizasyonlu sistem; (C: karbonlu maddelerin biyolojik oksidasyonu, N: nitrifikasyon) (Yiğit, 2013)

2.4.1.5 Denitrifikasyon

Nitratın biyolojik indirgemesinin en önemli mekanizması asimilatif nitrat indirgemesi ve dissimilatif nitrat indirgemesidir (denitrifikasyon). Nitrat asimilasyonu (yeni hücre oluşumu, organik madde üretilmesi) özel bir enzimle (nitrat redüktaz) $\text{NO}_3\text{-N}$ 'nin NH_3 'e dönüşmesidir.

Azot gideriminde kullanılan amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması ve iyon değişimi gibi bazı yöntemlere göre denitrifikasyonun düşük maliyetle azot giderimi sağladığı için üstünlüğü söz konusudur. Denitrifikasyon prosesi sırasında nitrit ve nitratlar hücre sentezinde kullanılabilir. Ortamda amonyum azotu mevcut değilse, bakteriler nitratı amonyağa çevirerek yeni hücrelerin yapısına katarlar (asimilasyon prosesi). Ortamda serbest oksijen olmadığı durumlarda, bakteriler nitratı bir elektron alıcısı olarak kullanır ve azot gazına indirgerler (disimilasyon prosesi).

Denitrifikasyon nitrit ve nitratın kemoorganototrofik, litotrofik ve fototrofik bakteriler tarafından moleküler azot gazına veya azot gazlarına indirgendiği kademeli enzimatik bir anoksik indirgenme prosesidir (Kyambadde, 2005). Denitrifikasyon nitratın ardışık olarak nitrit (NO_2^-), nitrit oksit (NO), nitröz oksit (N_2O) ve N_2 gazına indirgendiği basamaklar şeklinde ilerlemektedir (Rittman ve McCarty, 2001).

Denitrifikasyon prosesi atıksulardan azot giderme prosesleri içinde en çok kullanılanıdır. Biyolojik denitrifikasyonda genellikle oksijenin yerini nitrat ve nitrit almaktadır. Bu nedenle denitrifikasyon çözülmüş oksijenin bulunmadığı ortamlarda gerçekleşir. Oksijenin yerini nitratın aldığı bu tür ortamlara "anoksik ortam" adı verilir. Anoksik koşullarda, karbon ve enerji kaynağı olarak organik karbonun, elektron alıcısı olarak nitratın kullanıldığı bu süreç "anoksik solunum", "nitrat solunumu" veya "nitrat disimilasyonu" olarak da adlandırılmaktadır.



Bu basamakların her biri ayrı enzim sistemi tarafından katalizlenmektedir. Enzimlerin sentezi anaerobik şartlarda gerçekleşse de bazı durumlarda az miktarda oksijenin gerekebileceği belirtilmiştir.

Süreçte yer alan bakterilerin tamamının anaerob olmadığı fakat daha çok fakültatif bakteriler olduğu bilinmektedir. Çeşitli Gram-negatif ve Gram-pozitif heterotrofik ve ototrofik bakterilerin denitrifikasyon yapabildikleri ve bunların önemli bir çoğunluğunun Proteobakterilerin β - alt sınıfına dahil olduğu bildirilmektedir. Ototrofik denitrifikasyon bakterileri karbon kaynağı olarak bikarbonatı ya da karbondioksiti kullanırken heterotrofik denitrifikasyon bakterileri bir organik karbon kaynağına bağlıdır ve bu sebeple heterotrofik denitrifikasyon bakterilerin denitrifikasyon prosesi boyunca çoğalmaları karbon kaynağının yapısına ve konsantrasyonuna bağlıdır (Güven vd., 2006).

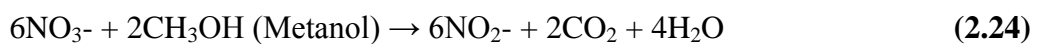
Denitrifikasyon bir solunum süreci olduğundan, enerji kaynağı olarak oksitlenebilir bir substrat ya da elektron vericisine ihtiyaç vardır. Bir organik bileşik elektron alıcısı olarak görev alıyorsa süreç heterotroftir ve bakterilerde heterotrofik olarak bilinir. Bu bakteriler ototrofik bakterilerden daha yüksek büyüme hızına sahiptirler. Elektron alıcısı olarak indirgenmiş kükürt bileşikleri, hidrojen ve karbondioksiti kullanan bakteriler ototrofik olarak bilinir.

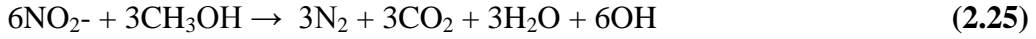
Achromobacter, Acinetobacter, Aeromonas, Alcaloligenes, Bacillus, Chromobacter, Corynebacterium, Halobnacterium, Methanomanas, Moraxella, Paracoccus, Pseudomonas, Propianbacterium, Spirillum, Thiobacillus, Flavobacterium, Azospirillum, Nistrosomonas ve Xanthmonas bilinen denitrifiye özelliğe sahip bakteriler arasındadır.

Heterotrofik organizmalar *Archromobacter, Agrobacterium, Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Chromobacterium, Flavobacterium, Hypomicrobium, Moraxella, Neisseria, Paracoccus, Parpionnibacterium, Pseduomonas, Rhizobium, Rhodopseudomonas, Spirillum ve Vibrio*'dur. Bu bakterilerin çoğu hem oksijen hem de nitratı ve nitriti kullanacak yeteneğe sahip fakültatif aerobik organizmalardır (Randall vd., 1992; Naidoa, 1999).

Denitrifikasyon işlemi yapabilen ototrofik bakteriler denitrifikasyon esnasında elektron vericiler olarak hidrojen ve indirgenmiş sülfür bileşiklerini kullanmaktadırlar. Eğer organik karbon kaynağı bulunursa her iki grup organizma heterotrofik olarak büyüyebilir (Randall vd., 1992; Metcalf ve Eddy, 2003).

Nitratın azot gazına indirgenmesi şu şekilde gerçekleşir;



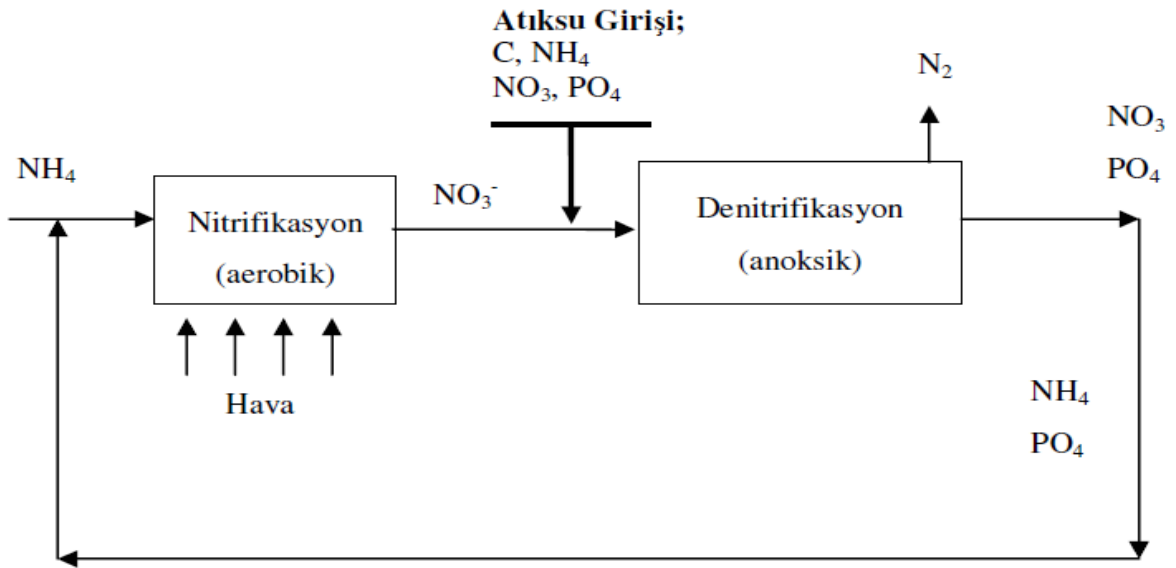


Proseste rol alan bakterilerin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için karbon kaynağı olarak metanol, etanol ve asetik asit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyonun hangi sırada yapılacağı atıksu bileşimine bağlıdır. Atıksu sadece karbon ve amonyum içeriyorsa önce nitrifikasyonla amonyum nitrata, daha sonra denitrifikasyonla nitrat azot gazına dönüştürülür. Fazla miktarda nitrat içeren atıksulardan önce denitrifikasyonla nitrat ve karbon giderilir ve çıkış suyu nitrifikasyon ünitesine verilerek amonyum nitrata dönüştürülür. Oluşan nitrat tekrar denitrifikasyon ünitesine verilir (İleri, 2000).

Nitrat ve nitrit, azot gazına denitrifiye edilirken, bikarbonat üretilmekte ve karbonik asit harcanmaktadır. Alkalinite konsantrasyonu arttığı ve karbonik asit azaldığı için denitrifikasyonun eğilimi, biyolojik sistemin pH'ını yükseltme eğilimindedir. Bu nedenle denitrifikasyon prosesi, pH ve alkalinite bakımından nitrifikasyonun tersi etkilere sahiptir. (Demircioğlu ve Samsunlu, 1986).

Birleşik denitrifikasyon/nitrifikasyon prosesine ait akım şeması Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11. Birleşik Denitrifikasyon ve Nitrifikasyon Prosesi Akım şeması (İleri, 2000; Yiğit, 2013)

Nitrifikasyon/Denitrifikasyon prosesleri yaygın olarak kullanılmalarına rağmen özellikle nitrifikasyon prosesinin kullanıldığı biyolojik arıtma uygulamalarında endüstriyel atıksulardan amonyak gideriminde çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bunlar;

- Atıksuların yüksek konsantrasyonlarda NH_4^+ içermesi ve bunun inhibisyona yol açması,
- Çamur yaşı oldukça yüksek olması ve bunun için yüksek bekleme sürelerine ihtiyaç duyulması,
- Nitrifikasyon için oksijen tüketiminin fazla olması ve bunun yüksek enerji maliyetine sebep olması,
- Nitrifikasyon prosesinin pH ve sıcaklık gibi çevresel şartlardan önemli ölçüde etkilenmesi,
- Nitrifikasyon organizmalarının atıksuda bulunabilen inhibitörlerden kolayca etkilenmesi,
- Denitrifikasyon prosesi sonucu oluşan NO_2 'nin toksik olması ve diğer azot oksitlere çok kolay biçimde dönüşerek ozon tabakasını etkilemesi, şeklinde sıralanabilmektedir (Öztürk, 2006).

Denitrifikasyon sürecinin gerçekleşmesi için ortamda esas olarak su koşullarının sağlanması gerekmektedir.

- Elektron alıcı olarak nitrat veya nitritin bulunması
- Çözünmüş oksijenin bulunmaması
- Fakültatif biokütlenin bulunması
- Elektron verici olarak organik maddelerin bulunmasıdır.
- Elektron verici tipik olarak üç kaynaktan biridir.
- Giriş atıksuyunda ki biyolojik olarak çözülebilir KOİ
- İçsel solunum esnasında üretilen çözülebilir KOİ
- Metanol ve asetat gibi dışarıdan ilave edilen kaynaktır (Sözen, 1995).

Denitrifikasyon prosesi iki şekilde olabilmektedir. Bunlardan ilki, denitrifikasyon tankının, havalandırma tankından sonra yerleştirildiği sistemlerdir. Bu durumda, nitrifikasyonun gerçekleştiği havalandırma tankından denitrifikasyon tankına doğru yüksek miktarda nitrit ve nitrat ile az miktarda organik madde de geçiş yapar. Bu tip proseslere son-

anoksik (post- anoxic) prosesler denmektedir. Bir diğ er denitrifikasyon prosesi ise ön-anoksik (pre-anoxic) proseslerdir. Ön-anoksik proseslerde, giriş suyu öncelikle bir anoksik tanka alınır. Havalandırma iş lemi ise anoksik tanktan sonra gerçekleştirilir (Manav, 2006).

Son-anoksik proseste nitrifikasyon, havalandırma tankında gerçekleşir. Nitrifikasyon prosesi neticesinde oluşturulan nitrit ve nitrat ise havalandırma tankını müteakip bir anoksik tankta denitrifikasyon prosesi ile giderilmektedir. Bu durumda, organik maddenin hemen hemen tamamı aerobik tankta oksitlendiğ inden, denitrifikasyon tankında ihtiyaç duyulan organik madde dışarıdan verilmelidir. Dışarıdan verilen karbon, metil alkol ya da etil alkol formunda olabilir. Bu iş lem ise tesisin iş letme maliyetini büyük oranda etkileyeceğ inden, anoksik tankta denitrifikasyon prosesinin iç solunumla gerçekleşmesi de sağlanabilmektedir. Ancak bu yöntem ile son-anoksik proseslerde elde edilen denitrifikasyon hızı, ön-anoksik proseslere göre çok daha düşük olmaktadır. Ön-anoksik proses, Modifiye Ludzak-Ettinger prosesi olarak da bilinmektedir. Ön-anoksik proseste denitrifikasyon sırasında kullanılan elektron verici orijinal atıksuda bulunan organik maddelerdir. Orijinal atıksuda nitrat bulunmadığından, ortamda bir elektron alıcısı olması için, havalandırma tankı çıkışıdan anoksik tankın girişine nitrat geri devri yapılmak zorundadır (Manav, 2006).

Biyolojik denitrifikasyonun avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- Diğ er arıtma yöntemlerine göre kurulu, iş letme ve bakım masrafları daha azdır.
- Diğ er arıtım yöntemlerinde ortaya çıkan tuz ve tuzlu su atıklarına kıyasla bu iş lemde ortaya çıkan fazla biyolojik ç amurların uzaklaştırılması daha kolay ve daha düşük maliyetlidir.
- Nitrat giderme verimi %99'a çekilebilir.
- Sabit yataklı reaktör sistemler kullanıldığında sistem kararlılığı çok iyidir.
- Arıtılmış suya kloridler gibi istenmeyen kimyasalların verilmesi söz konusu değildir.
- Toksikite ve mikro kirleticilere diğ er fiziksel-kimyasal arıtmalardan daha dayanıklıdır.

Dezavantajları;

- Ortamda oksijen olması durumunda, elektron alıcı olarak kullanılabilmesi için gerekli olan özel enzim, nitrat redüktaz sentezlenememekte, ortamdaki oksijen elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Bu da reaktörde kullanılacak olan nitrat miktarını azaltmaktadır ve mikroorganizmaların aerobik solunumu tercih etmelerine sebebiyet

vermektedir. Yapılan araştırmalarda 0,2 mg/L'nin üzerindeki oksijen derişimlerinde nitrat indirgenmesinin gerçekleşmediği saptanmıştır.

- pH değişimlerinden olumsuz etkilenmektedir.
- Sıcaklıkla bağlantılı olarak sistemin verimi değişmektedir.
- İnhibisyona karşı hassastır.

Denitrifikasyona etki eden faktörleri şu şekilde inceleyebiliriz.

Çözünmüş Oksijen, ortamda nitrat ve oksijenin birlikte bulunması halinde organizmalar aerobik solunumu tercih etmekte, bunun sonucu olarak denitrifikasyon için gerekli elektron verici miktarı azalmaktadır. Oksijen nedeniyle assimilatif nitrat indirgemesi etkilenmezken dissimilatif indirgeme inhibe olmaktadır. Çözünmüş oksijen kritik değerinin 0,2 mg/L olduğu, bu konsantrasyonun üzerinde denitrifikasyonun gerçekleşmediği vurgulanmaktadır (Sözen, 1995). Asılı kültürde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 0,5 mg/L altında olması gerektiği ileri sürülmektedir. Denitrifikasyon için çözünmüş oksijen seviyelerindeki bu farklılık çözünmüş oksijen ölçümü için değişen tekniklerden ve ölçülen ortam sıvısı çözünmüş oksijen konsantrasyonunun çamur floku içindeki gerçek çözünmüş oksijen konsantrasyonunu temsil etmemesinden olabilir (Naidoa, 1999).

Çözünmüş oksijenin denitrifikasyon süreci üzerindeki etkisini Henze vd. 1987'de bir anahtar fonksiyonu ile tanımlamaktadırlar.

$$\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O}$$

Bu durumda K_{OH} oksijen yarı doğunluk sabitini tanımlamaktadır ve bu değerin 0,2 mg/L alınması tavsiye edilmektedir (Henze vd., 1987).

Sıcaklık, denitrifikasyon hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Denitrifikasyon hızı sıcaklıktaki artışla artmakta, sıcaklık arttırıldığında maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Sıcaklık katsayısı θ , karbon kaynağı olarak evsel atıksuya sahip aktif çamur sistemleri için yaklaşık 1,04'den 1,20'e kadar değişmektedir (Naidoa, 1999).

20 °C'nin üzerinde denitrifikasyon hızının sabit kaldığı belirtilirken 5 °C'nin altında hızla düştüğü vurgulanmaktadır. Sıcaklığın 10 °C'den 20 °C'ye kadar çıkarılması halinde nitrat giderim hızının üç misli arttığı belirtilmektedir (Sözen, 1995).

pH, çeşitli optimum pH (7,0-7,4-7,5-7,6) ve pH aralıkları literatürde kaynak gösterilmektedir. pH değeri optimum üzerine çıktığında nitrit redüktaz aktivitesinin daha çabuk azaldığı da ifade edilmiştir. 7,3 üzerindeki bir pH için N₂ gazının son ürün olduğu görülmesinden dolayı denitrifikasyon çalışmalarında genellikle pH 7,5 kullanılmaktadır. Optimum olmayan pH'a (7 > pH > 8,5) adapte edilen biokütlenin adapte edilmeyen biokütleden daha iyi denitrifikasyon hızlarını verdiği bulunmuştur. Bu sonuçlar bakterilerin zamanla optimum olmayan pH'a adapte olma yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir (Naidoa, 1999). Denitrifikasyon bakterileri özellikle pH'a duyarlı olmamasına rağmen 7 ve 8'lik optimal aralığın dışındaki pH değerleri ara ürünlerin birikimine yol açabilir (Rittman ve McCarty, 2001). Denitrifikasyon boyunca pH artışı beklenilmektedir. Ancak artışın büyüklüğü atıksuyun tamponlama kapasitesine bağlıdır (Naidoa, 1999).

Denitrifikasyon süreci için verilen optimum pH aralığı 7-7,5'tur. Çalışmalar denitrifikasyon hızının pH ile paraboller çizdiğini ve 7'de maksimum noktaya çıktığını göstermektedir (Focht ve Chang, 1975). pH 6 ve 8'de hızların pH 7'ye orana yarı yarıya azaldığı gözlenmektedir. Bazı araştırmalarda hızın pH 4'den 7-8'e kadar lineer olarak arttığı, 9,5'a doğru ise azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir (USEPA, 1975). pH 7,3'ün üzerinde son ürün azot gazı iken 7,3'ün altında nitroz asit olmaktadır (Christensen ve Harremoos, 1977).

Organik karbon substratları, her bir elektron vericisinden elde edilen enerjinin farklı olması denitrifikasyon sürecini organik madde türüne bağlı kılmaktadır. Denitrifikasyon hızı süreçte kullanılan karbon kaynağı türünün yanı sıra bileşiminden de etkilenmektedir. Karbon kaynağı içindeki kolay ve yavaş ayrışan maddelere bağlı olarak hız da önemli ölçüde değişik olmaktadır. Öncelikle kolay ayrışan substrat türü organizmalar tarafından parçalanmakta, daha sonra yavaş ayrışan substrat üzerinde çoğalma başlamaktadır (Naidoa, 1999). Öncelikle kolay parçalanabilen, sonra yavaş parçalanabilen organik maddeler tüketileceği için başlangıçta denitrifikasyon hızı fazladır. Organik yük arttıkça spesifik denitrifikasyon hızı da artmaktadır (Günay ve Debik, 1998).

Nutrient giderim proseslerinde moleküler ağırlıklı bileşiklerin daha kolay bir şekilde biyolojik olarak ayrışabilen bileşiklere hidroliz hızı denitrifikasyon hızını sınırlayacaktır.

Organik substrat konsantrasyonu düşük olduğunda içsel solunum meydana gelmektedir. içsel denitrifikasyonun depolanan besin rezervini veya içsel bozunmadan açığa çıkan substratı kullanan bakterilerin solunumuna bağlı olduğu gözlenmiştir (Carrea vd., 2003).

Denitrifikasyonda kullanılan karbon kaynaklarının miktarı ve yapısal özellikleri denitrifikasyonun verimini ve maliyetini önemli ölçüde etkilemektedir. Denitrifikasyonda kullanılacak karbon kaynakları üzerinde yapılan araştırmalar daha çok metanol, asetat ve etanol gibi kolay ayrışır organik karbon bileşikleriyle ön çöktürme çamurlarının ve evsel katı atıkların hidroliz ürünlerini yansıtan uçucu yağ asitleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir (Güven vd., 2006).

Bazı araştırmacılar asetik asidin glukoz, metanol veya etanolden daha yüksek hızlar elde ettiğini ileri sürmektedir. Fakat başka araştırmacılar metanol ile elde edilen sonuçların asetik asit ile elde edilen sonuçlara benzer olduğunu elde etmişlerdir. Diğer çalışmalar aksini göstermesine rağmen bazı referanslar etanolün metanolden daha yüksek hızlara ulaştığını göstermiştir (Carrea vd., 2003).

İnhibitör, olarak nitrit azotunun 30 mg/L'den yüksek konsantrasyonu (Christensen ve Harremoes, 1977) gösterilmekte iken, Abufayed ve Schroeder (1986) ise 150 mg/L nitrit konsantrasyonunun denitrifikasyon bakterilerini etkilemediğini vurgulamaktadırlar.

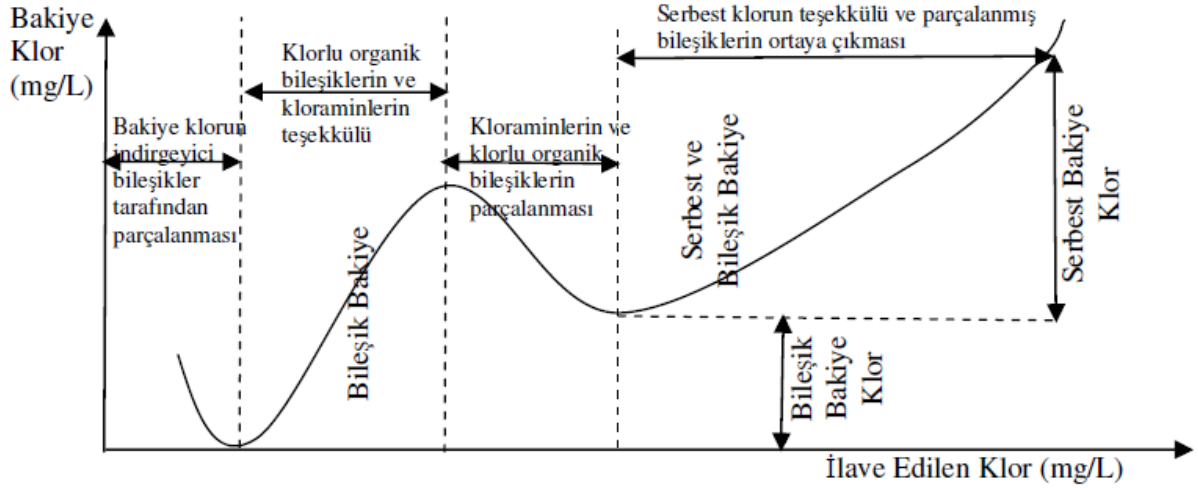
2.4.2 Kırılma Noktası Klorlaması

Bir su ortamında amonyak, suyun kirlenmesi durumunda ortaya çıkar. Ayrıca ürenin hidrolizi veya proteinlerin bozulmasıyla suda amonyak oluşabilir. Azotlu bileşikler suda mevcut olduğunda çok aktif bir oksitleyici olan hipokloröz asidi ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve kloraminleri oluştururlar.



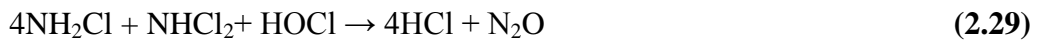


Bu reaksiyonlar pH, sıcaklık, temas süresi ve Cl_2/NH_3 oranı gibi faktörlere bağlıdır. Genellikle NH_2Cl ve NHCl_2 daha çok bulunur. Bu bileşiklerde bulunan kloru “bileşik klor” denir (Şekil 2.12). Serbest klor sadece amonyakla reaksiyon yapan bir madde olmayıp aynı zamanda kuvvetli bir oksitleyicidir.



Şekil 2.12. Kırılma Noktası Klorlaması Eğrisi (Şengül ve Küçükgül, 1997; Yiğit, 2013)

Suya ilave edilen klor Fe^{+2} , Mn^{+2} , H_2S ve organik maddeleri oksitler ve kendisi klorür iyonuna indirgenir. Bu nedenle bu maddelerin oksitlenmesi sırasında ortamda bakiye klor bulunmaz. Bu noktadan sonra klorlamaya devam edildiğinde, klor amonyak ile reaksiyona girer ve kloraminler oluşur. İlave edilen klor dozu arttıkça kalıntı klor dozu da artmaktadır. Çünkü kalıntı klor, kloraminlerdeki kloru da içermektedir. İlave edilen klor konsantrasyonu daha da artırıldığında bakiye klorun azaldığı görülmektedir. Bu bölgede bazı kloraminler trikloramınlere dönüşür. Kalan diğer kloraminler N_2O ve N_2 'ye oksitlenir ve klor, klorür iyonuna indirgenir. Sonuç olarak kırılma noktasında kloraminlerin çoğu oksitlenir. Bu bölgede meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu noktaya kadar olan klor tüketimine kırılma noktası klorlaması adı verilir. İçinde klorla reaksiyona girebilen madde bulunmayan sularda bakiye klor eklenen klor miktarına eşittir. Buna “sıfır klor ihtiyacı” adı verilir.

Pratik uygulamada Cl_2/NH_3-N stokiometrik oranı 8:1 ile 10:1 arasında değişmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı atıksudaki tüm amonyağın N_2 gazına oksitlenmesidir. Optimum pH aralığı 6-7 arasındadır. Bu yöntem tek başına veya diğer proseslerle birlikte kullanılabilir. Yüksek azot konsantrasyonlarında uygulanamaması, proses sonunda klorlu maddeler oluşması ve yüksek maliyetli olması, kırılma noktası klorlamasının uygulama alanını sınırlamaktadır (Karakuş, 2001).

2.4.3 Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi

MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$); magnezyum, amonyum ve fosfatın eşit molar konsantrasyonundan oluşan, beyaz renkli, yavaş serbestleşen, kristal yapıda inorganik bir maddedir. MAP oluşumunu veren genel reaksiyon şöyledir;



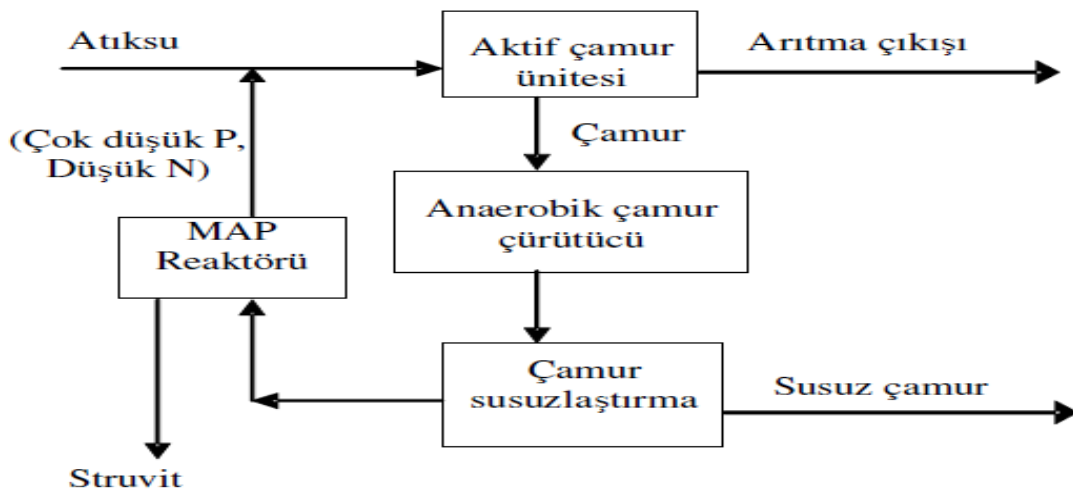
MAP çökmesi iki aşamaya bölünebilir; çekirdek oluşumu ve büyüme. Çekirdek, öge iyonların kristal embriyolarını oluşturmayı birleştirdiği zaman meydana gelir. Kristal büyümesi dengeye ulaşılan kadar devam eder ve sürekli olarak sistem MAP ögeleri ile yeniden beslenir.

Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de çökmeyle oluşan kristalin gerçekten MAP olup olmadığının kontrol edilmesi gerekliliğidir. MAP'ı oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'ın bir fonksiyonudur ve MAP çöktürmesi pH'a bağlı bir prosestir (Özcan, 2001). Örneğin atıksuda kalsiyumun da bulunması durumunda çökeltinin, pH'a bağlı olarak MAP değil kalsiyum fosfat olma ihtimali vardır. MAP kristallerinin ayırıcı bir ortorombik yapısı vardır ve X-Ray yolu ile tanımlanabilir. Bu yüzden kontrol amacıyla XRD (X-Ray defraktometresi) ile analizlerin yapılması gerekmektedir (Öztürk, 2006).

Şekil 2.13'de verilen sistemde yan akım üzerinde bir MAP reaktörü kurulmuştur. Bu reaktörün kurulmasıyla sağlanan faydalar üç grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, atıksulardan azot ve fosfor gideriminin sağlanması, ikincisi MAP oluşumunun bu amaçla inşa edilmiş bir reaktörde kontrol edilmesiyle neden olacağı işletme problemleri ve buna bağlı

getireceği maliyetin önlenmesi, üçüncüsü ise gübre sanayi, fosfat sanayi, yangına dayanıklı panel üretimi ve çimento sektöründe ham madde olarak kullanılabilir bir yan ürün eldesinin söz konusu olmasıdır (Schuilling ve Andrade, 1999).

Azot gideriminde diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek amonyak azotu giderebilen, proses sonucu oluşan çökeltinin yavaş serbestleşen gübre olarak, fosfat sanayisi için bir ham madde olarak, yangın direnç panelleri yapımında ve çimentolarda bağlayıcı materyal olarak kullanımının mümkün olduğu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (MAP) çöktürmesi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Öztürk, 2006).



Şekil 2.13. Yan Akım Üzerine MAP Reaktörü Konularak Uygulanan Biyolojik Arıtım (Öztürk, 2006)

Bu tür bir reaktörün uygulama alanı özellikle azot, fosfor içeriği yüksek olan ve nütrient gideriminin de gerçekleştirildiği arıtma tesisleri olup arıtma tesisi içerisinde yerleştirileceği bölümün, genellikle anaerobik çürütücülerin çamur susuzlaştırma ekipmanlarından alınan suyun tesis başına döndürüldüğü hattın üzerinde olması tavsiye edilir.

MAP çökmesine etki eden faktörler arasında pH, Mg:N:P molar oranı, kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve giriş amonyak konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Ortamda yabancı iyonların mevcudiyeti ise ya çökme kinetiğini ya da MAP içinde bulunan iyonların çökme verimini etkilemektedir. Ayrıca iyonik güç de MAP çözünürlüğünü artırarak çökmeyi olumsuz olarak etkilemektedir (Tünay ve diğ., 1999).

2.4.4 İyon Değişimi

İyon değişimi, bir çözeltildeki farklı iyonların bu çözelti içinde çözünmeyen bir iyon değiştirici materyal üzerindeki iyonlarla yer değişim mekanizmasıdır. Bu kesikli ya da sürekli sistemlerde uygulanabilir. Kesikli sistemlerde iyon değiştirici malzeme ki bunlar doğal ya da yapay reçinelerdir, arıtılması istenen su ile birlikte reaktör içinde reaksiyon tamamlanana kadar karıştırılır. Kullanılan bu reçine, işlem sonunda çöktürülerek sistemden ayrılır ve rejenere edilir. Sürekli sistemlerde ise, reçine bir yatak içine ya da kolon içine yerleştirilerek arıtılması istenen su bu sistem içinden geçirilir. Atıksularda amonyak gideriminde atıksudan giderilen iyon amonyum iyonudur. Amonyum iyonu reçinenin üzerindeki değiştirilebilir kation ile yer değiştirilir (Atay, 2001).

İyon değiştirici reçineler, çözeltildeki iyonların değişimine bağlı olarak bu iyonlar için belli ölçüde seçicilik veya tercih gösterirler. Daha yüksek değerlikli, daha büyük atom ağırlığına ve daha küçük çapa sahip iyonlar tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reçineler tarafından tercih edilmiş sırası şu şekildedir (Demir vd., 1993).



Bu sıralama, sudaki mevcut nitratın uzaklaştırılması için iyon değişim işleminin kullanılmasındaki temel problemlerden birini göstermektedir. Nitrat iyonunun yarıçapı sülfatınkinden daha küçük olmasına rağmen, sülfat iyonu daha yüksek değeriğe sahip olması dolayısıyla ve su kaynağındaki sülfat içeriği nitratlardan fazla olduğundan iyon değişiminin etkinliğini sınırlar. Bu nedenle çoğu reçineler belirli tercihe sahiptir.

İyon değiştirme yöntemiyle atıksuda ki amonyum iyonu da giderilebilir. İyon değiştirme yöntemiyle amonyum gideriminde pH 7'ye kadar iyon değiştirme kapasitesi sabit kalır. Optimum iyon değişimi için pH 7 veya 7'nin altında olmalıdır (Demir ve diğ.,1993).

İyon değiştirme prosesinin avantajları; amonyağın tekrar kazanılması ya da oksidasyon yoluyla azot gazına dönüştürülmesi ve düşük sıcaklıklarda amonyum giderme veriminin yüksek olmasıdır. (Demir ve diğ.,1993).

İyon değişiminin avantajları yanında dezavantajları da vardır. Bunlar; biyolojik arıtmadan gelen askıdaki organik maddelerin reçinelerin iyon değiştirici yüzeylerinin

bağlanmasına neden olması, askıda madde birikiminden dolayı aşırı yük kayıplarını önlemek için genellikle ön filtrasyon gerektirmesi, atıksuda yüksek konsantrasyonda diğer maddelerden bulunması durumunda amonyak giderme veriminin düşmesi, rejenerasyon için ek bir ünite gerektirmesi, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti gerektirmesi ve kalifiye personele ihtiyaç duyması şeklinde sıralanabilir (Güven, 1996).

Çeşitli Na-Zeolit formları kullanılarak elde edilen sudan amonyak giderim verimleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli Na-Zeolit Formları Kullanılarak Sudan Amonyak Giderimi (Wang ve diğ., 2006; Yiğit, 2013)

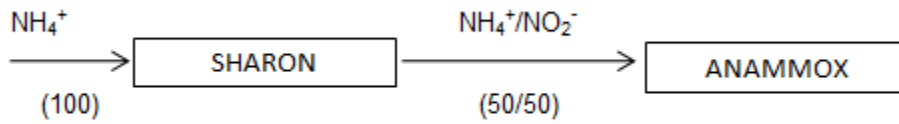
| Zeolit | Si/Al | Tutulan Amonyak (mg/g) | İyon Değişim Seviyesi (%) |
|---------------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Na-MOR | 10 | 21,78 | 79,1 |
| Na-FER | 8,8 | 21,42 | 69,2 |
| Na-MFI | 10 | 19,08 | 69,3 |
| Na-BEA | 12,5 | 9,18 | 40,8 |
| Na-FAU | 2,8 | 5,4 | 6,6 |

(Sudan amonyak giderimindeki koşullar: zeolit ağırlığı 0,2 g, giriş amonyum konsantrasyonu 10 ppm, sulu amonyağın akış hızı $24 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$, kolon sıcaklığı 333 K ve CO_2 akış hızı $96 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$)

2.4.5 Diğer Azot Giderme Prosesleri

Günümüzde atıksu arıtma tesislerinde, atıksulardan azot bileşiklerinin uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın yöntem, biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesidir. Ancak bu prosesin işletim maliyetinin yüksekliği nedeniyle, son yıllarda klasik nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesinin aksine oksijen ve organik karbon tasarrufu sağlayan ve sera etkisi yaratan gaz emisyonları oluşturmayan yeni biyolojik azot giderim teknolojilerinin (örn: kısmi nitrifikasyon nitrit üzerinden denitrifikasyon, SHARON, CANON, ANAMMOX, OLAND) geliştirilmesine yönelik pek çok çalışma yürütülmektedir. Araştırılmakta olan bu yeni teknolojilerin tümü öncesinde kısmi nitrifikasyon/nitrifikasyon prosesini gerekli kılmaktadır. Bu nedenle yukarıda anlatılan yeni biyolojik azot giderme proseslerinin uygulanabilirliği, nitrifikasyon prosesinde nitritin nitrata oksitlenmesinin inhibe edilerek, stabil kısmi nitrifikasyon sağlanması ile mümkün olacaktır.

Sharon süreci, SHARON (Single reactor system for High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) (Tek reaktör içerisinde nitrit prosesi üzerinden yüksek amonyak uzaklaştırılması) biyolojik nitrifikasyon için yeni bir süreçtir. SHARON, yüksek sıcaklık (35°C) ve pH (>7)'da tek havalandırmalı sistemde biyokütle alıkonması uygulanmadan işletilen süreçlerdir (Brouwer ve dig, 1996; Hellinga ve dig, 1997). SHARON, basit sürekli karışan reaktörde (Hellinga ve dig, 1998) ve yüksek amonyak derişimlerinde (>0,5 g N/L) uygulanabilmektedir (Jetten ve dig.,1997; Van Dongen ve dig., 2001). Bu süreç (Şekil 2.14), Netherland Technical University tarafından Delft'de geliştirilmiş (Hellinga ve dig., 1998) ve böylece tam ölçekli çalışmalarının uygulanabilirliği ispatlanmıştır (Mulder ve dig.,2001; Van Kempen ve dig., 2001). Stabil şartlar altında nitritin ara ürün olarak oluştuğu ve nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesinin uygulandığı ilk başarılı uygulamadır (van Kempen ve ark., 2001).

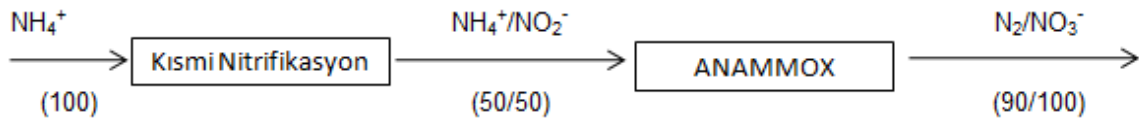


Şekil 2.14. Sharon süreci iş akışı (Sönmez, 2011)

Bu proses yüksek konsantrasyonlarda azot içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Çünkü bu proses klasik nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesine kıyasla oldukça küçük bir reaktör hacmine ve minimum çamur bekletme zamanına gerek duymaktadır. Ek olarak bu proses de amonyumun nitrite kısmi nitrifikasyonu gerçekleştirdiği için havalandırma maliyetini ciddi ölçüde azaltmaktadır (Corral ve Ark 2005).

Sonuç olarak birçok proses içerisinde SHARON prosesinin yüksek konsantrasyonlarda amonyum içeren atıksuların arıtılmasında diğer proseslere kıyasla büyük ölçüde daha kullanışlı bir proses olduğu söylenebilir. Proses işletimindeki toplam azot giderimi %90 civarındadır (van Kempen ve ark., 2001). Öte yandan prosesin ilk tasarım maliyeti, çamur bekletme süresi gerektirmediğinden, uygun ölçülerde basit bir tam karışimli reaktör maliyeti ile eş değer olarak, düşük bir maliyet gerektirmektedir. Proses kimyasal çamur üretmezken biyolojik çamur miktarı da kısmen daha azdır. Klasik nitrifikasyon ve nitrat ile denitrifikasyon sistemleriyle kıyaslandığında ise SHARON prosesi %25 daha az havalandırma enerjisi ve %40 daha az karbon eklemesine ihtiyaç duymaktadır.

Canon süreci, CANON ifadesi “Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite” sözcüklerinin baş harflerinden oluşmaktadır. Canon ayrıca iki grup bakterinin eş zamanlı ortaklaşa gerçekleştirdikleri reaksiyonları Nitrifikasyon bakterileri aerobik ortam koşullarında, NH_4^+ 'ü NO_2^- 'e oksitlemekte ve ÇO tükenmesi ile anamoks süreci için gereken anaerobik ortam oluşmaktadır. Günlük $\text{NH}_4\text{-N}$ yüklemesinin düşük olması durumunda, süreçte tek reaktör gerektiğinden hala ekonomik olarak görülmektedir. Bazı uygulamalarda üç süreç birleştirilmekte ve $\text{NH}_4\text{-N}$ $\text{NO}_3\text{-N}$ ve N_2 gazına dönüştürülmektedir (Schmidt ve dig., 2003). CANON süreci (Şekil 2.15) özellikle amonyumca zengin fakat organik karbon açısından yoksun olan atıksuların arıtılmasında ekonomik ve verimli bir seçenektir. CANON işlemi ototroftir ve bu yüzden organik karbon gerektirmemektedir.



Şekil 2.15. Canon süreci iş akışı (Sönmez, 2011)

Dijkman ve Strous (1999), CANON adını verdikleri, nitrit üzerinden tamamen azotun uzaklaştırıldığı yeni bir biyolojik azot giderme prosesi geliştirmişlerdir. Bu proses düşük organik materyal içeren atıksulardan azot giderimi için kullanılmıştır.

Proses temelde kısmi nitrifikasyon ve amonyağın anoksik ortamda oksidasyonu üzerine kuruludur. CANON tek bir reaktör içerisinde ya da oksijenin limitli şartlar altında, bir biyofilm içerisinde gerçekleşmektedir (Dijkman ve Strous,1999).

Canon prosesi tek bir reaktörde ya da oksijenin limitli olduğu biyofilmler altında gerçekleşebilmektedir. Proses kısmi nitrifikasyon ve amonyağın anoksik oksidasyonu temel alınarak geliştirilmiştir.

Zengin miktarda amonyak ve düşük miktarda organik karbon içeren atıksuların arıtılmasında CANON prosesi oldukça ekonomik ve karlı bir seçenektir. CANON prosesi tamamen ototrofik olarak gerçekleştiği için dışarıdan bir KOİ eklemesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Ek olarak çok az bir havalandırmayla tek bir reaktör içerisinde tüm azotun giderilmesi söz konusudur.

Oksijenin limitli olduğu şartlar altında (hava doygunluğu $< 0,5\%$), aerobik ve anaerobik amonyum oksitleyen bakterilerden oluşan karışık bir bakteri kültürü belirlenip, reaktördeki CANON aktivitesinden sorumlu tutulmuştur (Strous, 2000).

Prosesin atıksularda uygulanması sonucu, ototrofik bakterilerle tek bir reaktörde amonyağın tamamen uzaklaştırılması sağlanabilmiştir. Burada çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,5 mg/L kadar amonyak oksidasyonunu etkilenmezken, askıda büyümenin gözlemlendiği reaktörlerde (suspended growth reactors) nitrit oksidasyonu önemli ölçüde inhibe olmaktadır (Hanaki ve ark.,1990). Çünkü oksijenin sınırlayıcı olduğu şartlarda, nitrit oksitleyenler aerobik amonyum bakterileri ile oksijen için; anaerobik amonyak oksitleyicilerle de nitrit için yarışmaktadırlar. Burada ortamdaki serbest amonyak tarafından nitrit oksitleyen bakterilerin inhibe olabileceği bilinmektedir (Abeling ve Seyfried, 1992). Bu şartlar düşünüldüğünde CANON prosesinden farklı olarak ANAMMOX prosesi de düşük oksijen konsantrasyonlarında uygulanabilir bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır (Strous ve ark., 1997).

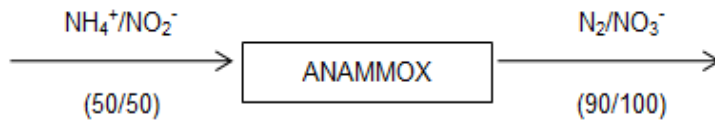
CANON sisteminde amonyumun kısıtlayıcı etkisi, iki farklı reaktör tipinde (sequencing batch reactor ve chemostat) laboratuvar ölçekte araştırılmıştır. Atıksudan azotun, azot gazı olarak uzaklaştırılması için en alt etkin ve kararlı değer 0,1 kg-N/gün olarak belirlenmiştir. Ancak sistemdeki toplam azot giderme oranı %92 iken giriş debisindeki amonyum miktarı sınır değerlerin altına düştüğünde %92'lik azot giderimi %57 ye gerilemektedir.

Sonuç olarak, CANON prosesi amonyum bakımından zengin ancak organik madde bakımından fakir atıksuların arıtımı için oldukça ekonomik bir proses olduğu gözlenmektedir. Çünkü proses tamamen ototrofik olarak gerçekleşip, dışarıdan herhangi bir KOİ (**K**imyasal **O**ksijen **İ**htiyacı) kaynağına ihtiyaç duymamaktadır. Ek olarak tek bir reaktör içerisinde gerçekleştirilen toplam azot giderimi çok az bir havalandırma ile gerçekleştirilmektedir. Bu da enerji ve alan açısından oldukça büyük bir kazanç sağlamaktadır. Çünkü ototrofik CANON prosesi klasik azot uzaklaştırma proseslerine oranla %63 daha az enerji ve %100 daha az indirgeyici madde (reducing agents) tüketmektedir (Kuai ve Verstraete, 1998).

Anammoks süreci, yakın geçmişte amonyumun anaerobik koşullar altında doğrudan azot gazına indirgeyildiği yeni bir biyolojik proses (ANAMMOX) tanımlanmıştır. Bu proses konsantre atıksulardan amonyumun gideriminde düşük maliyet fırsatı sağlayabilir. Ana ürün

azot gazı olmakla birlikte bir miktar nitrat da oluşmaktadır. Nitrat, anammox aktivitesi sonucu oluşmakta ve reaktör içinde zamanla birikmektedir. Bu proseste amonyum elektron verici, nitrit ise elektron alıcı olarak kullanılır (Güven ve Sözen, 2003)

Anamoks, anaerobik amonyak oksidasyonudur. Anaerobik amonyak oksitleyicilerden *Candidatus Brocadia anammoxidans*'in fizyolojisi literatürde detaylı olarak çalışılmıştır. Bu bakteriler kemolitotroftur, ikilenme süreleri 11 gün ve biyokütle verimleri 0,13 g kuru ağırlık/gNH₃'dür. Anamoks bakterileri katabolizmalarından olduğu düşünülen 1:1, NH₄:NO₂ oranlarında azotu tüketememekte, ancak 1.1.3 oranlarında tüketim gerçekleştirebilmektedirler, fazlalık 0,3 mol NO₂ (0,3 mol NO₂/NH₄) anoksik olarak NO₃'e oksitlenmektedir (Schmidt ve diğ., 2003). Amonyum giderimi, aerobik kısmi nitrifikasyon ve Anammoks sürecinden (Şekil 2.16) oluşan iki basamakta gerçekleştirilmektedir. Birinci basamak olan aerobik kısmi nitrifikasyonda, %55-60 amonyumun NO₂-N'e dönüştürülmesi ve ikinci aşamada ise NH₄-N ve NO₂-N'den oluşan toplam azotun anaerobik veya sınırlı oksijen koşullarında Anamoks bakterileri tarafından azot gazına dönüştürülmesidir (Van Dongen ve diğ., 2001). Bu süreç ile %60 ÇO tasarrufu sağlanmakta, kimyasal eklenmesine gereksinim duyulmamakta ve ayrıca çamur üretimi oldukça düşük seviyelerde gerçekleşmektedir.



Şekil 2.16. Anammox süreci iş akışı (Sönmez, 2011)

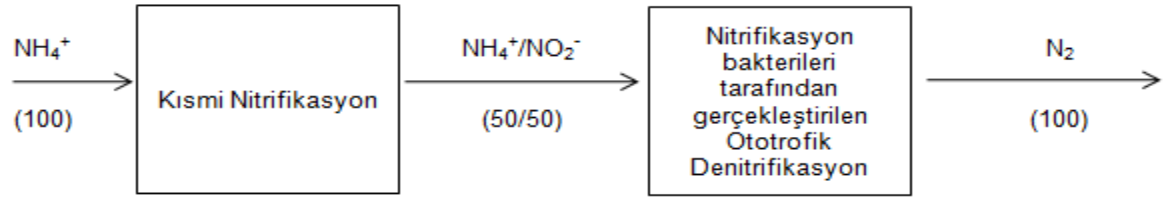
Proses temelde anaerobik amonyum oksidasyonunda dışarıdan herhangi bir karbon kaynağı eklemekten nitritin e- alıcı olarak kullanılmasyla enerji kazanımı üzerine kurulmuştur (Jetten ve ark., 1999). Burada ANAMMOX bakterilerinin büyümesi için gerekli olan temel karbon kaynağı CO₂'dir (van de Graaf ve ark., 1996).

Anammox prosesi, organik madde içeriği az olan atıksulardan azot gideriminde kullanılan yeni bir yöntemdir. Proseste dışarıdan karbon kaynağı gerekmez. Proseste nitrit elektron alıcı olarak kullanılır. Anammox bakterilerinin büyümesi için gerekli olan ana karbon, inorganik karbon olan karbondioksittir. Sonuç olarak, anammox proseslerinde, anaerobik ortamda, karbon kaynağı olarak inorganik karbon ve elektron alıcısı olarak nitrit kullanmak suretiyle, amonyum azotu azot gazına dönüştürülmektedir. Anammox prosesi için

farklı reaktör tipleri için çalışılmıştır. Anammox bakterileri amonyak ve nitrit tüketim oranı 1:1,31'dir (Khin ve Annachhatre, 2004).

Öte yandan uygulamada ANAMMOX reaksiyonlarını gerçekleştiren iki tür bakteri bulunmaktadır. Bunlar "Brocadia Anammoxidans" (Strous ve ark., 1999a) ve "Kuenenia stuttgartiensis"dir (Schmid ve ark., 2000). Her iki bakteri türü birbirine çok yakın yapıya sahip ve ara ürün olarak hidrazin üretmektedirler. Bakterilerde gözlenen en yüksek ANAMMOX aktivitesi pH 6,4-8,3 ve sıcaklık 20-43 °C arasındadır (Strous ve ark., 1999b; Egli ve ark., 2001). Her iki organizma için optimum sıcaklık ve pH aralığı da birbirine oldukça yakındır. Bu aralıklar K.stuttgartiensis için pH 8 ve sıcaklık 37 °C (Egli ve ark., 2001) iken B.Anammoxidans için pH 8 ve 40 °C olarak belirlenmiştir (Jetten ve ark., 1999). Bununla beraber K.stuttgartiensis, B. Anammoxidans'larla kıyaslandığında, nitrite karşı çok yüksek bir tolerans, hücre yoğunluğu düşük kültürlerde daha aktif ve fosfattan daha az inhibe olmak gibi özelliklere sahiptir (Egli ve ark., 2001). Son olarak her iki bakterinin kendini eşleme süresi oldukça fazla (11 gün) ve büyüme verimi (0,11 g VSS/g NH₄-N) oldukça düşüktür. Amonyumun anoksik şartlar altında oksitlenirken, nitritin e- alıcı olarak kullanıldığı durumlarda ANAMMOX bakteri aktivitesi, nitrifikasyon bakteri aktivitesinde 25 kat daha büyüktür (Jetten ve ark., 1999). Anaerobik amonyum oksidasyonu ise aerobik amonyum oksidasyonundan yedi kat daha yavaş bir reaksiyondur (Strous ve ark., 1998). Ayrıca ANAMMOX aktivitesini geri çevrilebilir olarak inhibe eden inhibitörler asetilen, fosfat ve oksijen olarak belirlenmiştir (van de Graaf ve ark., 1996).

Oland süreci, (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification–Denitrification) prosesi konvansiyonel aerobik, ototrofik nitrifikasyon bakterilerinden bazılarının kısıtlı oksijen altında denitrifikasyon yapabilme özelliğini kullanmaktadır. Bu proseste nitrifikasyon bakterileri öncelikle amonyumu %50 oranında nitrite çevirmekte ve bunu takiben aynı bakteriler sistemde kalan amonyumu nitriti elektron alıcısı olarak kullanmak suretiyle azot gazına dönüştürmektedir (Verstraete, W., Philips, S., 1998 ve Ahn, Y.H., 2006).



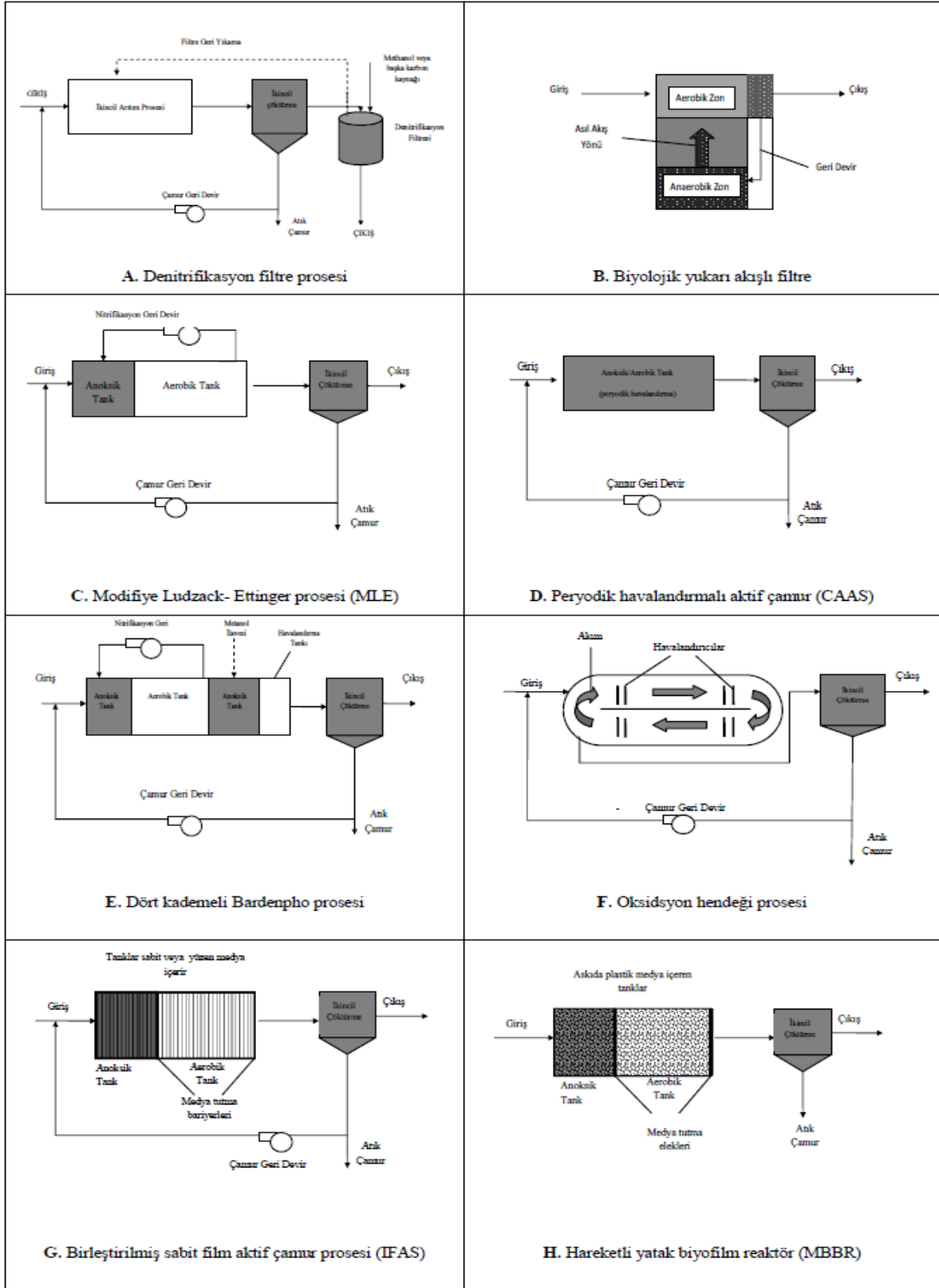
Şekil 2.17. Oland süreci iş akışı (Sönmez, 2011)

Konvansiyonel Nitrojen giderim sistemleri ile diğer yöntemlerin karşılaştırması Çizelge 2.5’de verilmiştir.

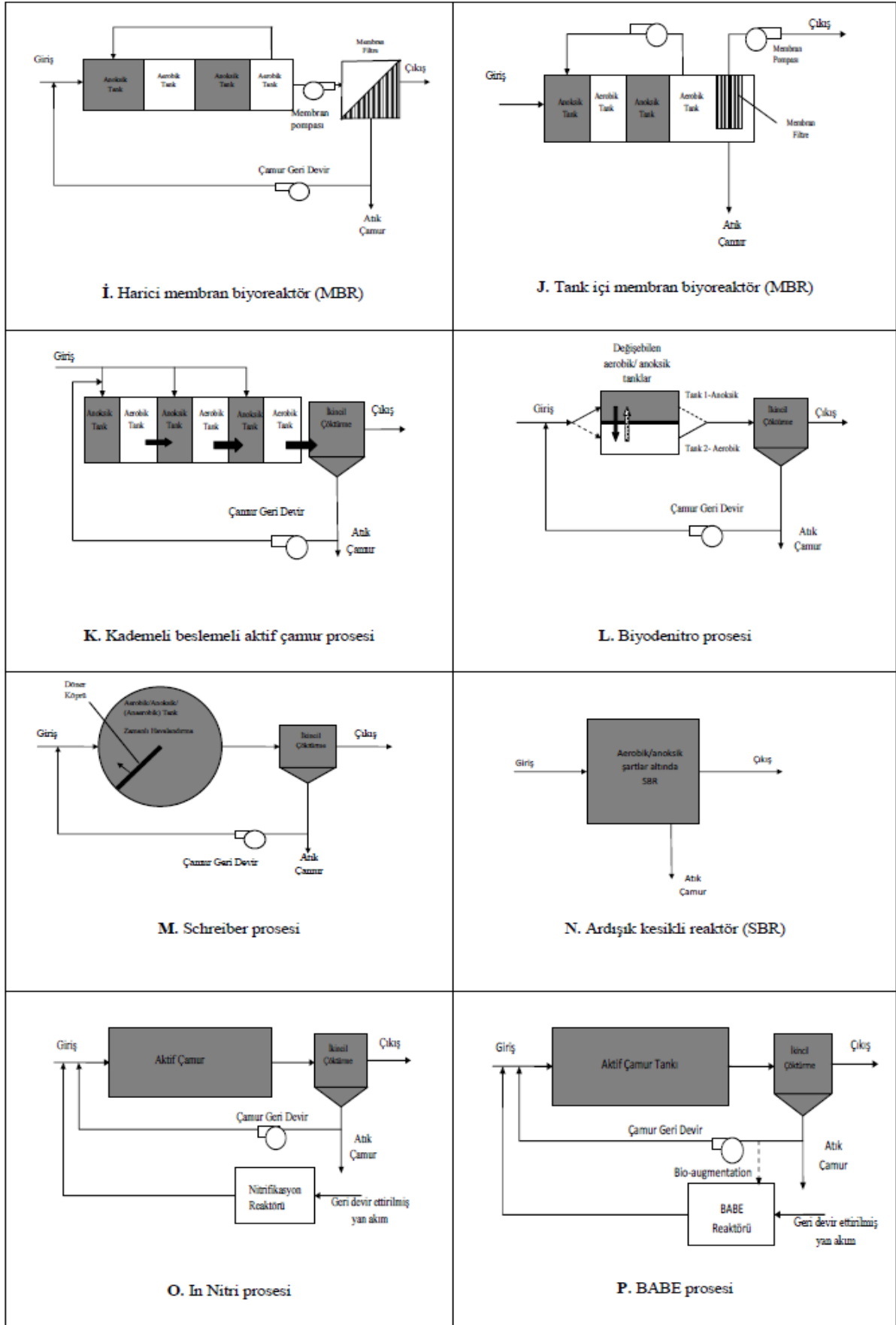
Çizelge 2.5. Konvansiyonel Nitrojen Giderim Sistemleri ile ANAMMOX Teknolojisinin Farklı Bileşenlerinin Niteliksel Karşılaştırılması (Doğan ve Kırılı,2008; Yiğit, 2013)

| Sistem | SHARON | ANAMMOX | CANON | Konvansiyonel Nitrifikasyon Denitrifikasyon |
|---|-------------------------------------|--------------------------------|---|--|
| Reaktör sayısı | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Besleme | atıksu | amonyum nitrit karışımı | atıksu | Atıksu |
| Deşarj | NH_4^+ , NO_2^- | N_2 , NO_3^- | N_2 , NO_3^- | N_2 , NO_3^- , N_2O |
| Şartlar | oksijenik | anoksijenik | Oksijen sınırlayıcı | Oksijenik; anoksijenik |
| Oksijen gereksinimi | düşük | yok | düşük | yüksek |
| pH kontrolü | yok | yok | yok | Var |
| Biyokütlenin alıkonması | yok | var | var | yok |
| KOİ gereksinimi | yok | yok | yok | var |
| Çamur oluşumu | düşük | düşük | düşük | Yüksek |
| Reaktör kapasitesi ($\text{kgN}/\text{m}^3 \cdot \text{gün}$) | 1 | 6-12 | 1-3 | 0,05-4 |
| Bakteri | Aerobik NH_4^+ oksitleyici | Planktomisetler | Aerobik NH_4^+ oksitleyiciler ve Planktomisetler | Nitrifikasyon yapan bakteriler ve farklı heterotroflar |

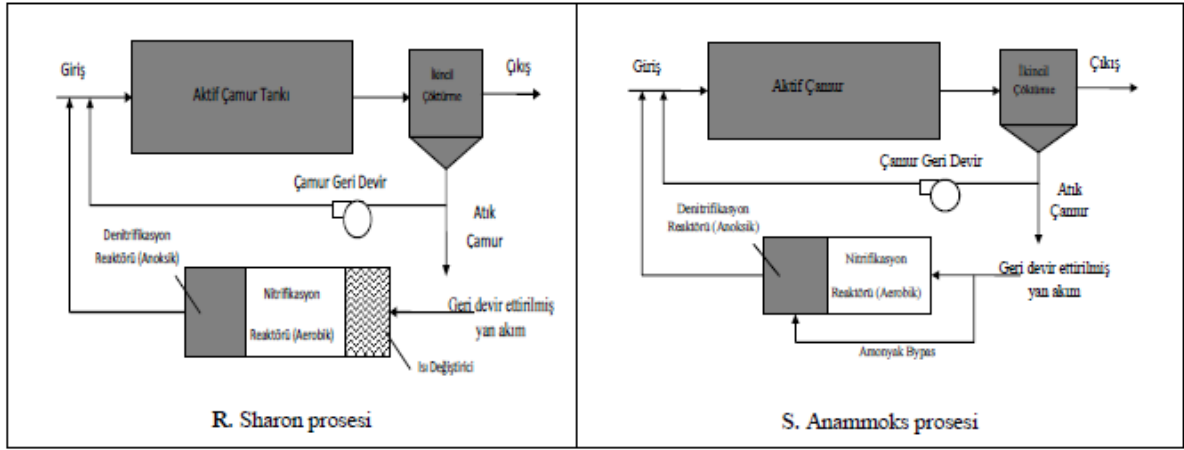
Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18. Azot gideriminde kullanılan modifiye prosesler (Kang, vd., 2008; Şimşek, 2011)



Şekil 2.18.Devam



Şekil 2.18.Devam

2.5 Ozon

Ozonun varlığı ilk defa 1785 tarihinde Van Marum tarafından belirtilmiştir. Alman bilim adamı Christian F. Schonbein 1840'da bunun yeni bir madde olduğunu keşfetmiş, ancak yıllar sonra 3 atomlu oksijen (O_3) olduğu gösterilebilmiştir. Ozon ticari anlamda ilk defa içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. 1886'da Meritens ozonun dezenfeksiyon özelliğinin olduğunu belirtmiştir. 1936 yılına kadar Fransa'da 100, diğer ülkelerde ise 30-40 kadar ozonlama tesisi inşa edilmiştir. Atıksuların dezenfeksiyonu için ozonun kullanımı ilk defa 1975 yılında ABD'de Florida-İndiantown'da olmuştur (Lamarre, 1997).

Atıksu arıtımında ozonun yaygın olarak kullanılması 1970'li yıllarda ilk olarak ABD'de olmuştur (Robson ve Rice, 1991). Daha sonraki yıllarda ozonun kullanım alanları bir hayli artmış ve yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, koagülasyona yardımcı olarak, mikrokirleticilerin (pestisitler ve fenolik bileşikler) giderilmesinde, dezenfeksiyon yan ürünlerinin ve uçucu organik karbonların kontrolünde, özellikle tekstil ve kağıt endüstrilerinde renk giderim amaçlı ve biyolojik arıtmaya yardımcı olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Tekstil atıksularının arıtımında ozonla kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı son yıllarda oldukça fazla ilgi görmeye başlamıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması uygulamalarında ozon, genellikle organik maddesi giderilmiş suyun geri kazanılması için gerekli renk standadının sağlanması ve biyolojik arıtmadan önce biyolojik arıtma için inert

olan yüksek moleküllü bileşiklerin oksitlenerek biyolojik arıtma için uygun hale getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Tekstil atıksularının arıtıldığı Organize Sanayi Bölgesi biyolojik atıksu arıtma tesisi yoğunlaştırma havuzundan belirli periyotlarda 3 defa çamur numunesi alınmış ve yapılan ozonlama çalışmalarında Ozonlanmamış ve belirli sürelerde ozon verilmiş çamur numunelerine ait çözünmüş TKN (Toplam Kjeldahl Azotu) ve Çözünmüş NH₃-N (Amonyak Azotu) değerleri zamanla azalan eğilim göstermiştir. Deney sürecinin başlangıcında 7 mg/L olan Çözünmüş Toplam Azot değeri deney sonunda 4,2 mg/L 'ye düşerek %40 giderim, 5,6 mg/L olan Çözünmüş NH₃-N değeri deney sonunda 1,4 mg/L 'ye düşerek % 75 giderim elde edildiği gözlenmiştir (Cebeci, 2012).

Ozon oksijenin bir allotropik şekli olup, üç oksijenin atomunun birleşmesi ile meydana gelir. İki atom oksijen bir molekül oluşturmaya üçüncü atom ise bu iki atomdan ayrılmaya çalışır. Üçüncü olan atom okside olabilen yapılarla kolayca reaksiyona girdiğinden ozon kuvvetli bir oksidan özelliği gösterir. Oksijen veya hava ile karışık halde seyreltik olarak bulunur. Normal sıcaklıkta mavi renkli bir gazdır. Ancak düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında rengi fark edilemez. Sıvı ozon ışık geçirgen değildir ve mavimsi-siyah bir renge sahiptir, kristalleri ise mor ve mavi renklidir.

Fosfor ve kükürt dioksiti hatırlatan kendine has ve keskin bir kokusu vardır. Bu kokusundan dolayı ismini Grek dilinde kokan anlamına gelen *ozein* kelimesinden almıştır. 2.10^{-5} - 1.10^{-4} g/m₃ (0,01-0,05 ppm, hacimsel) konsantrasyonlarında kokusu hissedilir. 0,1 ppm üzerinde atmosferde insan sağlığına zararlı etkisi bulunur.

Kararsız bir gaz olan ozon oksijen molekülünün (O₂) oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Oksijen molekülünü ayırmak için gerekli olan enerji ticari olarak üretilebilir veya doğal olaylar sonucu meydana gelir. Ozon elektrolizle, fotokimyasal reaksiyonlarla, radyokimyasal reaksiyonlarla veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesi ile elde edilebilir. Ultraviyole ışığı, güneş ışığı, şimşek çakması doğal ozon oluşum kaynaklarıdır. Doğal olarak atmosferde 1atm basınç ve 273 °K sıcaklıkta ozon oluşum entalpileri şu şekilde meydana gelir:





Sıcaklık arttırılırsa oluşum entalpisi de artar. Örneğin 373 °K sıcaklıkta reaksiyon entalpisi şu şekilde olur:



Oluşumun entalpisi patlama enerjisi ile tanımlanır (Horvath ve diğ., 1985).

Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısı ile yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir Yani başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Hemen hemen bütün organik maddeler ile reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Saf ozonun özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Saf ozonun özellikleri (EPA, 1986)

| | |
|----------------------------------|------------|
| Moleküler Ağırlık, g | 48 |
| Erime Noktası, °C | -192,5±0,4 |
| Kaynama Noktası, °C | -111,9±0,3 |
| Kritik Sıcaklık, °C | -12,1 |
| Kritik Basınç, atm | 54,6 |
| Kritik Hacim. cm ³ /M | 111 |

Ozonun suda çözünürlüğü oksijene göre daha fazladır. Ancak, çözünürlük Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, normal sıcaklık ve basınç altında litrede birkaç mg'dan fazla konsantrasyon elde etmek zordur. Ozonun teorik olarak suda 20 °C'de çözünürlüğü 570 mg/L'dir. Çözünürlük diğer gazlarda olduğu gibi artan sıcaklıkla düşer. pH ve iyonik kuvvet ozonun sudaki çözünürlüğünü etkileyen diğer etkenlerdir. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır. Çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına neden olmaktadır. Örnek olarak 25 °C'de iyonik kuvveti 0,7 olan bir suya ozon

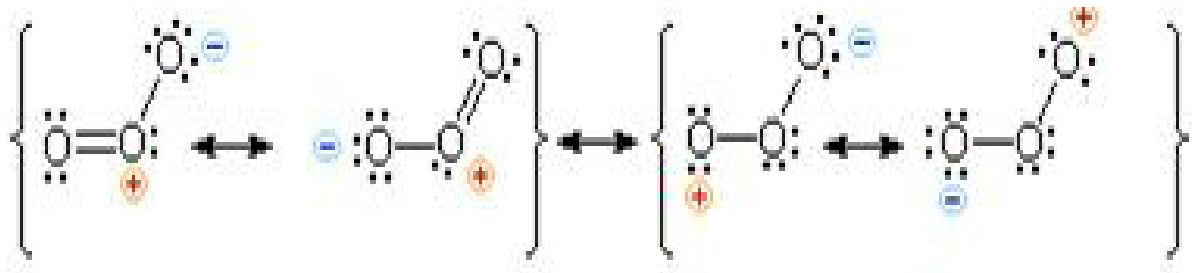
transferi, tatlı suya olan ozon transferinden %30 daha azdır (Soteo ve diğ., 1989; Channing ve Helz, 1983).

Ozonun suya difüzyonunda Fick Kanunu geçerlidir. 20 °C'de ozonun difüzyon sabiti $K_{O_3}=1,74 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 'dir. Bu sabit çeşitli fiziksel şartlar için Nernst-Einstein bağıntısıyla düzeltilir. Bağıntı;

$$K_{\mu}/T=K_g \quad (2.39)$$

şeklindedir. Burada μ suyun dinamik viskozitesini T de suyun sıcaklığını göstermektedir.

Ozon molekülüne ait rezonans yapı şekil 2.19'da verilmiştir.



Şekil 2.19. Ozon molekülünün rezonans yapısı

2.5.1 Ozonun bozunmasına etki eden parametreler

- **pH'in etkisi;** Ozon su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini (OH^\cdot) oluşturur. Hidroksil radikali devamlı ozon ile reaksiyona girerek ozon dekompozisyon hızını artırır. Yani artan pH ile ozon dekompozisyon hızı artar (Peleg, 1976).
- **Hidrojen peroksit etkisi;** Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidrojen peroksit iyonuna (HO_2^-) dönüşür. Hidrojen peroksit iyonları ozonla yavaş reaksiyon verir. Ancak hidroperoksit iyonu oldukça reaktiftir. Ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon hızı, artan pH ile artar.

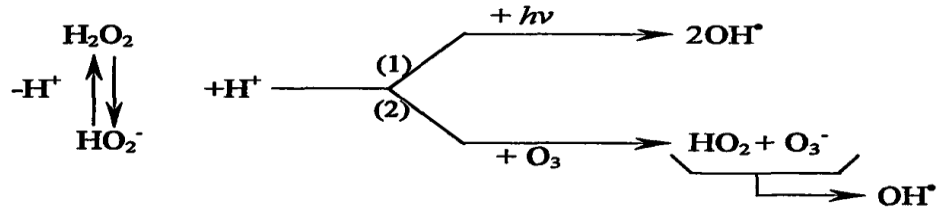
- **UV etkisi;** Hem gaz fazda hem sıvı fazda, ozon UV radyasyonunu absorbe eder. Absorbasyon en fazla 253,7 nm'de meydana gelir. Ultraviole ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması üç yolla olabilir: 1) hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek, 2) uv ile fotoliz, 3) 1. ve 2. yolla meydana gelen hidroksil radikali ile reaksiyonundan. Su buharıyla zenginleştirilmiş bir gaz fazında, fotolizin olabilmesi için bir oksijen molekülünün veya atomunun serbest kalması gerekir. Oksijen atomu suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalini meydana getirir (Ku ve diğ., 1996)



Hidroksil radikali sıvı fazda hidrojen peroksit oluşturmak üzere birleşebilirler.



Bu reaksiyonla oluşan hidrojen peroksit hem fotoliz olur hem de ozonla reaksiyona girerek bozunur (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması (Langlais ve diğ., 1991) (Sevimli, 2000)

UV, pH'a bağlı olarak ozon tüketim hızını azaltıp arttırmaktadır. Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir. Çünkü pH 2'de UV ışığı olmadan ozonun bozunması minimum seviyededir. Bazik şartlarda çözeltilerde ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısıyla olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunu artırılması da ozon bozunma hızını arttırmaktadır.

CO_3^{-2} , HCO_3^- , SO_4^{-2} vb bazı anyonlar, UV/ O_3 ve O_3/OH^\bullet proseslerinde meydana gelen hidroksil radikalini kullanırlar. Bundan dolayı, ozonun hidroksil radikali ile bozunması çözeltilerde bulunan anyonların konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

- **Sıcaklık;** arttıkça ozonun bozunma hızı da artar, bu artış logaritmiktir.

- **İyonik kuvvet;** çözeltilerdeki ozon bozunmasını etkilemektedir. Sotello ve diğ. sıcaklık, iyonik kuvvet, vehidroksil radikal süpürücülerine bağlı olarak ozon bozunmasına ait kinetik hız sabit denklemlerini bulmuşlardır (Çizelge 2.7).

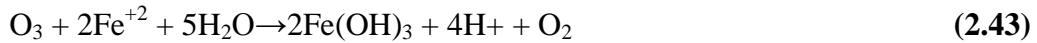
Çizelge 2.7. Ozon bozunması için kinetik hız sabitleri (Sotello ve diğ., 1989; Sevimli, 2000)

| Çözeltilerdeki Tuz Türü | pH, Sıcaklık | Kinetik Hız Sabiti, (1/M.s) |
|----------------------------------|------------------------|---|
| Sodyum fosfat | pH=2 pH=7 pH=8,5 | $k=4,157 \times 10^7 \exp(-4900/T)I^{1,269}/[S]$ $k=7,120 \times 10^{10} \exp(-6858/T)I^{1,030}/[S]$ $k=4,77 \times 10^{12} \exp(-8211/T)I^{0,794}/[S]$ |
| Sodyum fosfat ve Sodyum karbonat | pH=7 | $k=3,713 \times 10^{16} \exp(-10754/T)I^{0,929}/[S]$ |
| Sodyum sülfat | pH=6, T=20 °C | $k=1,0114I^{1,22}/[S]$ |
| Sodyum klorür | pH=6, T=20 °C | $k=7,4710^{-2}I^{101}/[S]$ |
| Sodyum klorür ve sodyum fosfat | pH=7, T=20 °C | $k=0,315I^{0,59}/[S]$ |

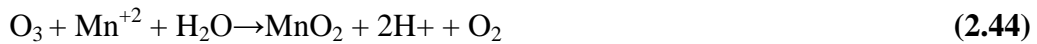
2.5.2 Ozonun inorganik bileşiklerle reaksiyonu

Demir, mangan, sülfid, nitrit, siyanür ve amonyum iyonları gibi su ve atıksuda sık rastlanan çözülmüş inorganik maddeler ozonla hızlı reaksiyonlar verirler.

Demir: Demir suda esas olarak Fe^{+2} iyonu ve organik ve inorganik kompleksler ile bağlı halde bulunur. Kimyasal oksidasyon ile Fe^{+3} 'e oksitlenen ve $Fe(OH)_3$ olarak çöken demir, yumaklaştırma-çökeltme ve filtrasyon gibi proseslerle sudan ayrılır. Fe^{+2} 'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Mangan: Mangan sularda başlıca Mn^{+2} iyonu olarak çözülmüş halde bulunur. Oksidasyon sonrası Mn^{+4} 'e dönüşerek çökebilir hale gelir. Mn^{+2} 'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Sülfür: Sülfür bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşturdukları tat, koku, toksisite ve korozyon gibi problemler sebebiyle önemli bir çevre kirleticisi durumundadırlar. Sıcak yer altı suları genellikle sülfür içerirler. Atıksularda ise ya inorganik ve organik SO_4^{-2} ya da direk olarak endüstriyel proseslerden gelen sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Petrokimya, deri , kağıt ve tekstil endüstrileri önemli ölçüde sülfür içeren atıksuları olan endüstrilerdir (Tünay 1996). Sülfür iyonu ozonla aşağıdaki reaksiyonları vererek, önce sülfid daha sonra da sülfata dönüşür.



Amonyak: Amonyak, nitrit ve nitrat gibi inorganik azot bileşiklerine içme sularında ve evsel ve endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanır (Metcalf ve Eddy 1991). Amonyanın ozonla oksidasyon hızı oldukça yavaştır ve reaksiyon hızı pH'a bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyak giderme verimi de artar. Amonyanın ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Siyanür: Ozon toksik olan siyanür iyonlarını tamamen oksitleyerek daha az toksik olan siyanat iyonlarına çevirir. Hidrojen siyanür (HCN/CN^-) çözünmediği zaman ozonla reaksiyon vermez, çözünürlüğü arttıkça reaksiyon hızı da artar. Siyanürün ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.

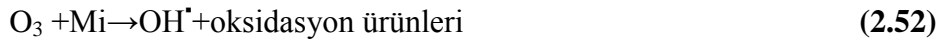


2.5.3 Ozonun organik bileşiklerle reaksiyonu

Su ve atıksularda bulunan kirleticilerin büyük bir kısmı organik çözülmüş kirleticilerden oluşmaktadır. Bunlar, tabii organik maddeler (amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar) ve dönüştürülmemiş (untransformed) mikrokirleticilerden (aromatik ve alifatik

hidrokarbonlar, klorlu çözeltiler, fenoller ve polifenoller, pestisitleri yüzey aktif maddeler vb) oluşmaktadır (Langlais ve diğ., 1991).

Çeşitli organik kirleticilerin ozonla olan reaksiyonları çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Temel olarak bütün organik bileşikler termodinamik olarak son ürünlere kadar okside edilebilirler. Ancak bazı organiklerin oksidasyon hızı çok düşüktür. Oksidasyon, molekül ozon aktivitesi, radikal oluşumu veya her ikisinin bir arada olduğu reaksiyonlarla olur. Bu reaksiyonlar;



2.5.4 Ozon üretimi

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır; bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozon üretiminde en çok kullanılan yöntemler, elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleridir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Bunların çalışma prensibi; yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi için, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur. Ozon üretim prosesinde ısı açığa çıkmakta ve jeneratör ısınmaktadır. Bu nedenle ozon jeneratörleri uygun özellikte soğutma suyu ile sürekli soğutulmalıdır. Elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörlerinde ozon, 200-650 Hz orta frekans değerinde ve 8.500-10.000 V, yüksek voltaj değerinde üretilir. Bir jeneratör birkaç bin paralel elektrottan oluşabilir. Ozon üretimi için kullanılan besleme gazlarını üç grupta toplayabiliriz. Bunlar; kuru hava, PSA oksijeni ve sıvılaştırılmış saf oksijendir. Kuru hava, hacimsel olarak %21 oranında oksijen içerir. Hava ozon jeneratörüne beslenmeden önce filtrelendir ve tamamen kurutulur. PSA oksijeni; azotu alınmış kuru hava olarak da tanımlanabilir. PSA sistemi çıkışında >%90

oranında oksijen içeren PSA oksijeni elde edilir. Sıvılaştırılmış saf oksijen, özel tekniklerle yüksek saflıkta sınav gazlardan oksijen temin edilebilir.

Ozonlama tesisinde jeneratör sadece ozon üreten kısımdır. Ancak ozon tatbikinde su ekipmanlarında olması gerekir; İhtiyaç halinde, ozon jeneratörünü soğutmak için kapalı devre soğuk su sistemi, kuru hava veya PSA oksijeni üretimi için gerekli ekipmanlar, ozonun suya çözündürülmesi için uygun ozon dozaj sistemi, ozon temas tankı, artık ozon giderici, ozon kaçak detektörü, ozon konsantrasyonu ölçüm cihazı, kontrol kabini (ATV- Handbuch, 1997).

Ozonun suya verilmesi sırasında statik karıştırıcılar, döner havalandırıcılar, enjektörler gibi değişik ekipmanlar kullanılabilir. Kopuk kolonları, süzgeç tabanlı kolonlar ve sürekli reaktörler tercih edilen başlıca reaktör türleri arasında yer almaktadır. Üretilen ozonun mümkün olan en yüksek oranda oksidasyonda kullanımının sağlanması amacıyla bazı durumlarda çok basamaklı kaskatlardan yararlanılmaktadır. Çok basamaklı kaskatların kullanılması durumunda, ozon içeren gaz ile atıksu hem aynı yönde, hem de ters yönde birbirleriyle temas ettirilmektedir. Ozonun suya etkin bir şekilde beslenmesi ve buna bağlı olarak yüksek verimin sağlanması, bir ozonlama tesisindeki en önemli işletme koşuludur. Çözünmüş ozon miktarı ozon iletim sistemine, uygulanan basınç, atık suyun yapısına ve sıcaklığa göre değişmektedir. Uygulanan basınç düştükçe ve atıksuyun sıcaklığı arttıkça ozonun etkisi azalmaktadır. Ozon içeren atıksu ile arıtılmamış atıksu, bir reaktörde yüksek basınç altında ters akım prensibi uyarınca karıştırılmaktadır. Ozon dolmasında 0,5 barlık basınç optimum olarak kabul edilmektedir. Temas tanklarında 5 metrelik derinlik aranmaktadır; aksi halde verim azalmaktadır. Kabarcık büyüklüğü temas tankında 3-5 mm çapında olmalıdır. Çok küçük kabarcık çapları, etkin olamamaktadır; bu tür kabarcıklar ölü kabarcıklar şeklinde adlandırılmaktadır. Temas tankında tipik bekleme süresi 5 dakika olarak önerilmekle birlikte bazı durumlarda temas süresi, kontrol edilecek parametreye göre 1-15 dakika arasında değişebilmektedir.

Ozon difüzyonu uygulama yöntemleri olarak yukarı akış difüzyonu, türbin karıştırma, enjeksiyon, kısmi enjeksiyon, basınçlı enjeksiyon sayılabilir.

2.5.5 Ozonun dezavantajları

- Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozunma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç gösterir.
- Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.
- Ozon direk olarak halojenli bileşikler üretmez, ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretir.
- Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılabilir.
- Ozon, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir sistemdir. Ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.

2.5.6 Ozonun avantajları

- Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidanlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır.
- Dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun pH'ndan ve NH_3 mevcudiyetinden etkilenmez. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır.
- Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür.
- Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.
- Ozon, klorun reaksiyona girmedeği veya giremediği, suya renk, tat, koku veren maddeler demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.
- Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ürünler vermez.

- Ozon kolloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır (Jekel 1994; Edwards ve diğ. 1994).
- Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır. Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilebilir.
- Arıtma sırasında ozonlama ile su veya atıksuya herhangi bir hacim ilavesi söz konusu değildir.
- Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir.
- Ozon çok çabuk olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

2.6 Adsorbsiyon

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesine adsorbsiyon denir. Adsorbsiyon bir başka deyişle, bir maddenin katının ya da sıvının yüzeyinde ya da iç yüzeyinde birikmesidir. Konsantrasyonun artması halinde buna pozitif adsorbsiyon, azalması halinde ise negatif adsorbsiyon denir (Berkem ve diğ., 1994).

Yüzeyinde adsorplayan maddeye adsorbent ya da adsorplayıcı madde, adsorbent yüzeyinde tutunan maddeye adsorbat ya da adsorplanan madde, adsorplanan maddelerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir (Berkem ve diğ., 1994).

Serezli ve Tabak (2013), sucul ortamda Ünye bentonitinin, laboratuvar şartlarında amonyum (NH_4^+) adsorpsiyonuna yönelik yapmış oldukları çalışmada bentonitin sudaki amonyumu adsorpladığı ve amonyumun uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceğini tespit etmişler.

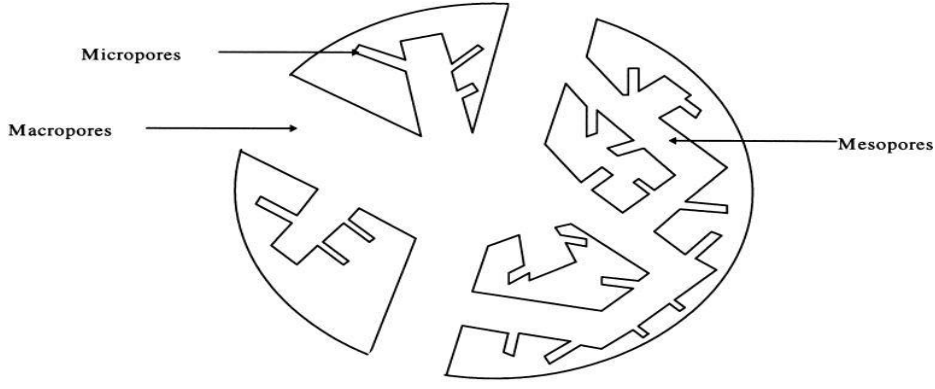
Bir adsorbent tarafından bazı maddelerin az, bazılarının çok adsorplanması ya da hiç adsorplanmaması adsorbsiyonun seçimsel bir olay olduğunu gösterir.

Adsorbsiyonu etkileyen faktörler, adsorbentin kimyasal ve fiziksel yapısı (yüzey alanı ve gözenekliliği), polaritesi; adsorbatın kimyasal yapısı, molekül büyüklüğü, çözünürlüğü, polaritesi, konsantrasyon ya da basıncı, ortamın sıcaklığı ve pH'ıdır. Adsorbentin gözeneklerinin çapı küçüldükçe, yüzey alanları ve adsorplama kapasiteleri artar. Adsorplama

kapasitesi, adsorbente uygulanmış olan aktifleştirme işlemleriyle de değişmektedir. Belli bir basınç altında içinden su buharı geçirilmiş ve ısıtılmış karbonun, işlem görmemiş karbona göre adsorplama kapasitesi yüksektir. Adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça, adsorbent içine difüzyon hızı azalmaktadır. Çözünürlüğü ya da iyonlaşma eğilimi yüksek olan adsorbatların, adsorbent yerine çözücüye ilgisinin yüksek olmasından dolayı adsorbsiyon kapasitesi düşüktür. Karmaşık bileşik yapısındaki maddelerin iyonlaşma kabiliyeti daha az olduğundan, adsorbsiyon eğilimleri yüksektir. Genellikle, nötral bileşiklerin adsorbsiyonu, yüklü bileşiklere göre daha fazladır. Apolar karakterli hidrofobik bileşikler, apolar karakterli aktif karbon üzerinde daha kuvvetli adsorplanır. Sülfatlı alkilbenzenler gibi hem hidrofobik. hem de hidrofilik grup içeren organik bileşiklerin adsorbsiyonunda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde, hidrofilik kısmı ise çözücüde kalma eğilimi gösterir. Apolar karakterli aktif karbon üzerine asit ve bazların adsorbsiyonu ortamın pH'ına göre değişir. Genellikle sulu ortamdaki organik kirleticilerinin adsorbsiyonu pH'ın azalmasıyla artar. Adsorbsiyon sıcaklıkla endotermik ya da egzotermik olarak değişir (Berkem ve diğ., 1994; Levine, 1995).

Adsorbat ve adsorbent arasında kimyasal reaksiyonun olmadığı adsorbsiyona fiziksel adsorbsiyon, adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında kovalent kimyasal bağların oluştuğu adsorbsiyona kimyasal adsorbsiyon, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelen adsorbsiyona değişim adsorbsiyonu denir. Kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir. Bu tür adsorbsiyona biyolojik adsorbsiyon denir.

Adsorbentler, gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde veya görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” ya da “por” denir. Katının bir gramındaki gözeneklerin toplam hacmine “özümlü gözenek hacmi”, bu gözeneklerdeki duvarların toplam yüzeyine ise “özümlü yüzey alanı” denir. Gözenekler küçüldükçe, duvar sayısı arttığından özümlü yüzey alanı da artmaktadır. Bir adsorbentin adsorplama gücü, kimyasal yapısının yanında, özümlü yüzey alanı, özümlü gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Adsorbentler, makro, mezo ve mikrogözeneklerden oluşurlar (Berkem ve diğ., 1994; Rouquerol ve diğ., 1999; Stoeckli ve Centeno, 2005) (Şekil 2.21). IUPAC'a göre, çapları 50 nm'nin üstünde olan gözenekler makrogözenek, 2-50 nm arasında değişen gözenekler mezogözenek, 2 nm'den küçük gözenekler ise mikrogözenekler olarak adlandırılır (Schouten ve diğ., 2007).



Şekil 2.21. Adsorbentin tipik gözenek yapısı (Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., 1978; Özgen, 2011)

Adsorbsiyon ile su arıtımında en çok kullanılan adsorbentler, aktif karbon, alumina, silikajel, fuller toprağı, bazik makropöröz iyon değıştirici reçineler ve aktif silikadır. Bunların yanında, ağaç kabuğı, mısır koçanı, ayçiçeğı kabukları, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha ucuz hammaddelerden üretilen adsorbentler de kullanılmaktadır. Bu adsorbentler, ağır metaller, pestisitler, yüzey aktif maddeler, fosfat, sülfatlar gibi inorganik ve organik kirleticileri adsorplayabilmektedirler.

Aktif karbon, yapısında karbon içeren maddelerin kimyasal ya da termal aktifleştirilmesi sonucu farklı gözenek sayısı, gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip, adsorplama kapasitesi yüksek olan modifiye edilmiş karbonlardır. Karbon, doğada elmas ve grafit olmak üzere iki tane kristalize allotropu şeklinde bulunur. Elmas en sert ve en kararlı yapıdaki maddedir. Elmasın, bağ elektronları atomları arasında sabittir. Grafit, karbon atomları arasında çifte bağ içerir ve karbon atomları birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır ve çifte bağ içerirler (Berkem ve diğ., 1994).

Aktifleştirme işleminde grafit kristal yapısındaki karbon bağlarının kırılmasıyla, grafit kristallerinin gelişigüzel sıralandığı aktif karbonlar elde edilir. Aktif karbon eldesinde kullanılan yüzey alanları genelde $10-15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan hammaddelerden, aktifleştirme işlemiyle oldukça yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmektedir. Arıtma proseslerinde genellikle yüzey alanı yaklaşık $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan aktif karbonlar tercih edilir. Bir aktif karbonun yüzey alanı $5-3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değer aralığında değışiklik gösterebilir.

Aktif karbon, kömür ve odun, linyit, turba ve her çeşit tenörlü kömür, çürümüş bitkiler gibi fosil maddelerden, petrol fraksiyonları, kok ve endüstriyel atıklardan araba lastikleri, hindistan cevizi kabuğı, fındık kabuğı, pirinç kabuğı, şeftali kabuğı, zeytin çekirdeğı gibi

karbon içerikli her maddeden üretilebilir (Rouquerol ve diğ., 1999; Stoeckli ve Centeno, 2005).

Karbon içerikli hammaddelerden aktif karbon elde edilmesinde, kimyasal, termal ve su buharıyla aktifleştirme işlemleri kullanılır (Gergova ve diğ., 1994; Guo ve Lua, 2002; Guo ve Lua, 2003).

Kimyasal aktifleştirme işleminde, karbon içerikli hammadde, fosforik asit, nitrik asit, sülfürik asit, çinko-klorür, hidroksitler, karbonatlar ve alkali metalleri gibi inorganik kimyasal madde ile karıştırılır.

Termal aktifleştirme işleminde, hammadde azot atmosferinde yüksek sıcaklıklarda karbonlaştırılır. Buna “piroliz” denir. Piroliz sonrasında, karbonca zengin katı maddeyle birlikte hidrojen zengin uçucu bileşikler meydana gelir. Pirolizde, ilk olarak metilen, oksijen ve aromatik bileşikler arasındaki en az kararlı -S- kükürt köprülerinin kırılmasıyla uçucu radikal bileşikler, ikinci olarak uçucu ya da uçucu olmayan radikal bileşiklerin birbirleriyle polimerizasyon ve kondensasyon reaksiyonları yapmasıyla karbonca zengin katı tanecikler oluşur. Su buharıyla aktifleştirme, aktif karbon gözeneklerinde adsorplanan uçucu bileşiklerin desorpsiyonuyla, toplam gözenek hacminin ve spesifik yüzey alanının artırılması amaçlanır.

Aktif karbon yüzeyinde başlıca karboksilik gruplar, fenolik gruplar, kinon tipi karbonil gruplar, laktanlar, laktonlar, siklik peroksitler, eter tipi oksijenler, azot ve halojenler bulunur. Asidik yüzey özelliğindeki karbonlar, yüksek oksijen içerikli, bazik yüzey özellikli karbonlar ise düşük oksijen içeriklidirler. Asidik karakterli karbonlar, katyon değiştirici, bazik karakterli karbonlar ise anyon değiştirici özelliktedirler. Karboksilik yüzey grupları, karbonun negatif yüzey yüküne sahip olmasını sağlamaktadır (Boehm, 1994; Bandosz ve diğ., 1992; Bandosz ve diğ., 1999; Haghseresht ve diğ., 2002).

Yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sebebiyle gazları ve sularda dağılan ya da çözünen kimyasal bileşikler etkili bir şekilde adsorplayabilen aktif karbonlar, yüzeylerinde bazı iyon ya da bileşiklerin tutturulması ya da aktif karbonun demiroksitin etrafında bir yüzey tabaka oluşturarak kaplaması gibi yöntemlerle modifiye edilip daha fonksiyonel hale dönüştürülebilmektedir (Yin ve diğ., 2007; Lodhia ve diğ., 2010; Laurent ve diğ., 2008).

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 cc/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²/g'dan daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir. Aktif karbonların yüksek iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir. Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemedan üretilebilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir.

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorbsiyon temelinin Van Der Wals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması

Aktif karbonu, diğer bazı adsorbentlerden farklı kılan özelliklerden birisi de sahip oldukları gözenek yapı ve çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Gözenek yapısı, başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek ($r > 500 \text{ \AA}$), mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ($20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$) ve mikro gözenek ($r < 20 \text{ \AA}$).

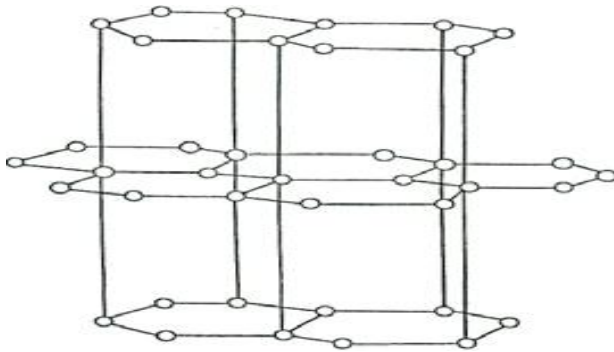
Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbondaki genellikle etkili yarıçap 5.000-20.000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanı 0,5-2 m²/g ve özgül hacmi 0,2-0,8 cm³/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorbsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorbsiyonun gerçekleşmesi için karbon taneciklerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorbsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri 0,02-0,1 cm³/g, özgül yüzey alanları 20-70 m²/g arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözeneği içeren aktif karbonun, özgül hacmi 0,7 cm³/g, özgül yüzey alanları 200-450 m²/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında

olabilmektedir. Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0,15-0,5 cm³/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır.

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün mineral madde içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte, yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilebilmektedir.

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark, karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir (Şekil 2.22). Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır.



Şekil 2.22. Grafit kristallerinin yapısı (Orbak, 2009)

Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını kırınımı ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır.

Hazırlama yönteminden kaynaklanan safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorbsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir.

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır.

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorbsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilme veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun üretildiği hammaddenin cinsine göre bileşimi değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorbsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır.

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktır. Yüzey fonksiyonel grupların oluşumu,

karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir.

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO_2 gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 °K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir.

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılammıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir.

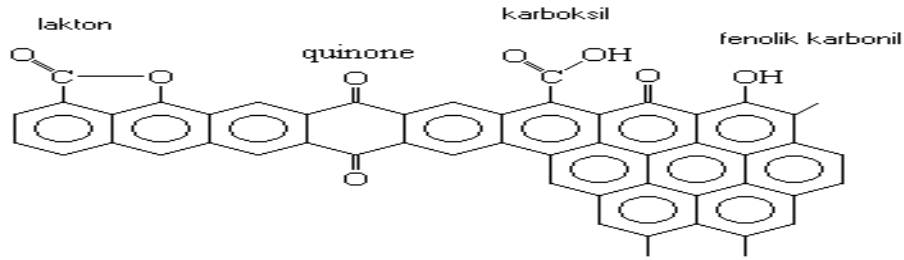
Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir: Karboksilik gruplar, fenolik hidroksilik gruplar, Quinone tipi karbonil gruplar, normal laktonlar, Fluorescein tip laktanlar, karboksilik asit anhidritler ve siklik

peroksitler. Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.23’de görülmektedir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerdir. Boehm, bu asidik grupları farklı bazlarla nötrale ederek tespit etmişlerdir. NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötrale etmektedir. Na₂CO₃, karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Bu yöntem, bazık yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değıştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir.



Şekil 2.23. Başlıca fonksiyonel gruplar (Mattson, J. S. and Mark, H. B., 1971; Orbak, 2009)

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılır.

$$q_e m = V(C_0 - C) \quad (2.55)$$

q_e : adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

m : kullanılan adsorbanın miktarı (g)

V : solüsyonun hacmi (L)

C_0 : solüsyonun ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C : solüsyonun son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

Sabit sıcaklıkta, solüsyonun denge halindeki konsantrasyonu ile sorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunu bir grafikte ifade edilmesiyle izotermler elde edilir. Adsorbsiyon prosesini tanımlayacak birkaç değışik izoterm mevcuttur ama özellikle sucul

ortamda gerçekleşen adsorbsiyon için en yaygın olarak kullanılan izotermier Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermieridir.

Langmuir izotermi gaz – katı adsorbsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir (Satterfield, 1980). Bu izotermde, adsorbsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu, adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği, adsorbsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi ifade eden denklem;

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0 x b \quad (2.56)$$

C_e : Adsorbsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : adsorbsiyon enerjisi (L/mol)

Q_0 : adsorbsiyon kapasitesi (mg/g)

Freundlich izotermi genellikle sıvı çözültülerden adsorbsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorbsiyonu için de kullanılmaktadır. Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f^n 'nin, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [Sağ, 1993]. Freundlich izotermi, adsorbsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir.

Freundlich izotermi ifade eden denklem;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.57)$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.58)$$

C_e : Adsorbsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorbsiyon kapasitesini

n : Adsorbsiyon şiddetinin ölçüsü

Temkin izotermi, tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorbsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır.

Temkin izotermini ifade eden denklem;

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (2.59)$$

Eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa;

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (2.60)$$

R: gaz sabiti (J/mol⁰K),

T: sıcaklık (°K)

a_T: Toth sabiti (dm³/g)

2.7 Amonyak sıyırma

Amonyak sıyırma, sudan gaz gideriminde kullanılan bir havalandırma prosesi modifikasyonudur. Proses kolayca şu şekilde yazılabilir;



Atıksu içindeki amonyum iyonları, amonyak ve hidrojen iyonlarıyla denge halinde bulunur.

Amonyak azotu konjuge baz olan amonyakla denge halinde amonyum iyonu olarak suda oluşur. Yaklaşık olarak 9,5 civarında pK_a dengesine sahiptir.



Sucul amonyak Henry kanununa göre kendi gazıyla denge halinde bulunur.



Birinci formülde ki denge pH arttırıldığında reaksiyonun sağ tarafına doğru değişir ve önemli miktarda iyonize olmamış amonyak oluşur. Bu durum pH değerinin pK_a değerinden büyük olduğunda gerçekleşir. Bu amonyum iyonlarını gidermek için amonyum azotunun ilk

olarak pH değerinin yükseltilerek iyonize olmamış amonyağa dönüştürülmesi ve daha sonra Henry kanununa göre sıvıdan sıyırılması anlamına gelir.

Amonyak sıyırma bu prosesler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Yüksek derecede azot giderimini gerçekleştirmek için Hava /Su ($1600 \text{ m}^3/\text{m}^3$) oranına ihtiyaç duyulur. Bu prosesin dezavantajları yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması, pH'ın artırılması için kireç kullanıldığı durumda paket yataklarda kabuk oluşumu ve sürekli olarak düşük amonyak konsantrasyonlarına ulaşamamasıdır (Reddy, vd., 1998).

Ancak işletme ve bakım masrafları yüksek olduğundan pratikte uygulama alanı oldukça azdır. İşletme problemleri de fazladır. Bu prosesin diğer dezavantajları; prosesde CaCO_3 kabuğu oluşumu, soğuk havalarda verim düşüşü ve yüksek pH'da havadan CO_2 adsorbsiyonunun artmasıdır (Karşlıoğlu, 2004).

Proses genelde kavramda basit ve güvenilirdir fakat, ciddi engellere sahiptir bunlar; yapının oldukça pahalı olması, yüksek sıcaklıkta çok düşük amonyak buhar basıncı oluşması ve nötral pH gereksinimidir. Amonyagin çoğunun yüksek pH'da (10,5-11,5) genellikle NH_3 gazına dönüştürülmesiyle transfer oranı artırılır, fakat bu sırada CO_2 absorpsiyonu ve olası karbonat tabakasının oluşumu gerçekleşir. Başka bir neden çıkış suyunda yüksek pH gereksinimi, yüksek ısı gereksinimi, amonyak konsantrasyonunun biyolojik arıtma metotlarına toksik etki yapması gibi zorlukların olduğu özel durumlar için hava ile sıyırmanın uygulama alanları sınırlıdır (Temel, 2007).

Su-köpük aerosiklon reaktör (WSA) ve yarı kesikli jet döngülü reaktörde (JLR) yapılan hava ile sıyırma sonucu amonyak giderim verimleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. WSA ve JLR reaktörlerde amonyağın hava ile sıyırılmasındaki verimlerin karşılaştırılması (Yiğit, 2013)

| Parametreler | WSA^a | JLR^b |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| Reaktör Tipi | | |
| Amonyak konsantrasyonu (mg/L) | 1200-5459 | 10-500 |
| Hava Akış hızı (L/s) | 1,9 | 0,83 |
| Sıcaklık (°C) | 15 | 20 |
| Kütle transfer katsayısı (KLa) | 0,016 | 0,63 |
| Verim(%) | 97 | 99 |

a; Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor (Quan ve diğ., 2009)

b; Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor (Değermenci ve diğ., 2011).

Sızıntı sularında amonyak ve uçucu organik maddelerin giderimi hususunda birtakım çalışmalar yapılmıştır. Apaydın vd. 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada giriş amonyak konsantrasyonu 1.030 mg/L olan sızıntı suyunda pH 12'de 2 saatlik havalandırma sonucunda amonyak gideriminin %72 düzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. Bir başka çalışmalarında sızıntı suyunun pH'ı kireç ile 11'e ayarlandıktan sonra 1, 2, 5 L/dk hava verilerek 2, 4, 6, 8, 12, 24 saatlik süreler sonucunda numuneden alınan örneklerdeki amonyum giderim verimleri karşılaştırılmış. 24 saatlik havalandırma süresi sonunda 1 L/dk'da %85, 2 L/dk'da % 86 ve 5 L/dk'da %87 NH₄-N giderimi sağlamışlardır. Hava miktarındaki artışın giderim verimine etkisi yüksek olmamasına rağmen enerji giderimini arttırdığından en uygun giderim 1 L/dk'da gerçekleştiği gözlemlenmiştir. 8 saatlik havalandırmadan sonra da giderim verimlerinde önemli farklılıkların olmamasından dolayı, en uygun aralık % 84 amonyum giderimi ile sonuçlanan 1 L/dk'da 8 saatlik havalandırma test çalışması olduğu kanaatine varmışlardır.

Collivignarelli vd. (1998), 2100 mg/l amonyak içeren çöp sızıntı suyunda 70 °C sıcaklık ve pH 11'de yaptıkları amonyak uçurma test çalışmasında %90 amonyak giderimi gözlediler. Cheung vd. (1997), çalışmalarında 20 °C sıcaklıkta pH 11'in üzerinde 1 L/dk ve 5 L/dk hava debileri kullanarak gerçekleştirdikleri amonyak uçurma test çalışmasında bir günlük süre sonunda sırasıyla %81 ve %90 amonyak giderimi gözlediler.

Bursa Hamitler Düzenli Katı Atık Depolama Sahasından kaynaklanan ve fizikokimyasal olarak arıtılan sızıntı sularında bulunan amonyak biyolojik arıtmayı engellediğinden kireçle ön arıtmadan sonra amonyak sıyırma uygulanmış ve pH 12 mertebelerinde 3 saatlik amonyak sıyırma sonrasında amonyak değeri 32 mg/L, 30 saat sonra ise 4,5 mg/L mertebelerine düşürülmüştür. Amonyak sıyırmada ilk 3 saatlik süre için % 98 oranında amonyak giderimi sağlanmış, ancak % 100 giderimin 31 saat mertebelerinde olduğu görülmüş ve projelendirme çalışmalarında 6 saatlik sürenin yeterli olduğu literatür değerleri olarak saptanmıştır (Kestioğlu ve diğ., 2004).

3 MATERYAL ve YÖNTEM

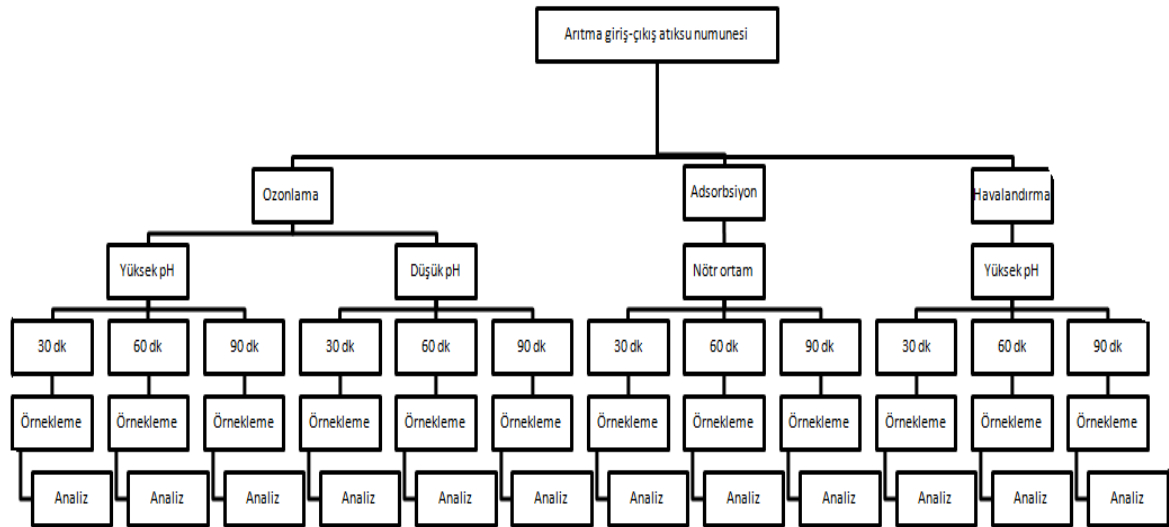
Çalışmalar sırasında Sezginler Boya ve Apre San.Tic.Ltd.Şti. arıtma tesisi girişi ve çıkışından dönem dönem alınan atıksu numuneleri oluşturulan deneysel plan kapsamında belirlenen yöntemlerle deneysel çalışmalara tabi tutulmuştur. Çeşitli zaman kombinasyonları ve periyotlarda örnekleme yapılmış, bu örnekler analiz edilerek giderim verimleri hesaplanmıştır.

Kimyasal maliyetlerinin minimuma indirilmesi amacıyla ön çalışma yapılmış ve bu çalışma neticesinde proseslerin optimum pH aralıkları belirlenmiştir. Buna göre;

- Arıtma giriş atıksu pH'ı yaklaşık olarak 10 ve üzerinde seyretmektedir. Amonyak sıyırma ve yüksek pH'ta ozonlama deneylerinde arıtma girişindeki yüksek pH'tan yararlanılmasına,
- Arıtma çıkış pH değeri yaklaşık 7,5-8 civarlarında seyretmektedir. Adsorbsiyon ve düşük pH'ta ozonlama deneylerinde arıtma giriş ve çıkış atıksuyu için nötr ortama yakın pH aralığında çalışma yapılmasına,

karar verilmiştir.

Şekil 3.1'de bu proje kapsamında planlanan deneysel çizelge yer almaktadır.

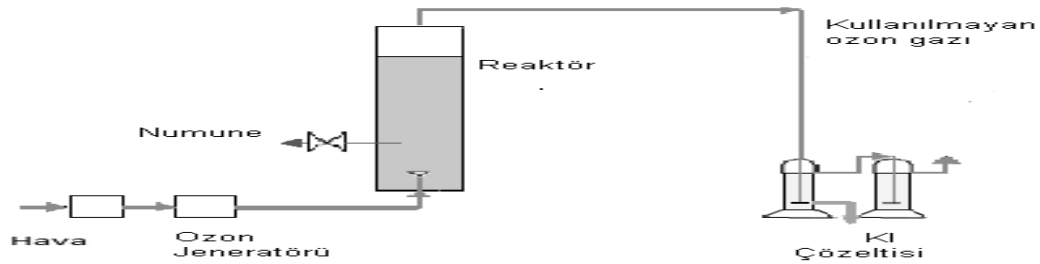


Şekil 3.1. Deney planı

3.1 Ozonlama ile Oksidasyon

Bu deneyde; fabrika arıtma giriş ve çıkış atıksuyuna farklı pH-zaman kombinasyonlarında yukarı akış difüzyonu ile ozon uygulanarak $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nin giderim verimi ile organik azot, KOİ, renk parametreleri de gözlemlenerek sistemin genel giderim verimi hakkında bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.

Ozonlama düzeneği Degremont marka ozon jeneratörü, reaktör, hava pompası ve yıkama şişesinden oluşmaktadır. Reaktörde üç tane musluk yapısı bulunur. Bu musluklardan bir tanesi boru ile hava pompasına, diğeri ise yıkama şişesine bağlıdır. Kalan bir tane musluk ise numune almak için kullanılır. Tüm boru hatları musluklara bağlandıktan sonra vanalar kontrol edilir. Yıkama şişesine ve hava pompasına bağlı olan vanalar açık konuma getirilirken, numune almak amacı ile kullanılan vana ise kapalı konumda tutulur. Tüm düzenek yapısı kontrol edildikten sonra deneye başlanır. Şekil 3.2'de ozonlama deney düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.2. Deney düzeneği şematik gösterimi

Arıtma tesisi giriş ve arıtma çıkışı deşarj suyundan numune alınırken 2 saatlik kompozit numune hazırlanarak alınan örnekler aynı gün içerisinde laboratuarda işleme tabi tutulmuşlardır.

Deneyin yürütülüşü: Adı geçen yarı kesikli deney düzeneğinde atıksuyun ozon ile oksidasyonu için aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

- 4 l'lik reaktör pH değeri ayarlanmış 3 L atıksu ile doldurulur.
- Yıkama şişeleri 30 g/L'lik KI (potasyum iyodür) ile doldurulur.
- Ozon jeneratörü üzerindeki akım ölçer 10 L/dk'luk akış hızına ayarlanır.
- Hava pompası çalıştırılır.

- Ozon jeneratörü açılır.
- 30, 60, 90 dakikalık sürelerde örnekleme yapılır.
- Planlanan süre sonunda ozonlama durdurulur, ozonlanmış numune bir kaba alınır ve ozonlanmış atık diğer amaçlar için kullanılır.
- Reaktör temizlenir. Aynı işlem birkaç kez tekrar edilir.
- Bu işlemlerin öncesinde, ozon üretim akımını ölçmek için KI çözeltilerinden geçirilen ozon akımı ölçülmüş olmalıdır.

Ozonlama deneyi düşük ve yüksek pH'ta gerçekleştirilmiştir. Ozonlama deneyine ait düzenekler Şekil 3.3-3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Ozonlama deney düzeni



Şekil 3.4. Ozonlama deney düzeni 2

Her örnekleme sonunda numunenin pH kontrolü yapılarak ortam stabilitesi sağlanmıştır. Alınan örnekler standart metotlar kullanılarak analizlenmiştir.

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi, oksijen tüpü ile 4 g/saat, kuru hava ile 2 g/saat'tir. Ortam havası ile üretilen ozon miktarı, KI çözeltilisinden ozon geçirmek suretiyle ölçülmüş ve 2 g/saat olarak bulunmuştur. Tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılmıştır. Bu hesaplamalar ile giriş akımındaki O₃ miktarının kontrolü yapılmış ve bu miktar ile atıksuya harcanan O₃ miktarının hesaplanmasına geçilmiştir.

Bununla birlikte, sisteme verilen ozonun tamamı atıksu içindeki kirletici maddelerin oksidasyonunda kullanılmamaktadır. Reaktöre verilen ozonun bir miktarı da dışarı kaçmaktadır. Kaçak ozonun ne miktarda olduğunu bulmak için çıkıştaki fazla ozonun tespit edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde gerçekte atıksuyun ne kadarlık bir ozon miktarı ile arıtıldığı ortaya çıkarılmış olacak ve ortamda kaçak ozondan kaynaklanacak sağlık riski de bulunmayacaktır. Çıkan ozonun tutulması amacı ile, kaçan ozon seri bağlı iki adet 500 ml'lik gaz yıkama şişeleri içerisine konulan KI (Potasyum iyodür) çözeltilisi kullanılmıştır. Reaktörün çıkışına bağlanmış yıkama şişeleri ile ozonun KI ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır.

Giriş akımındaki ozon gazı miktarını hesaplamak için kullanılan reaksiyonlara ait kimyasal denklemler aşağıda verildiği gibidir. Buna göre 0,1 N Na₂S₂O₃ ten harcanan her 1 mL titrant değeri 2,4 mg O₃ değerine eşit olacaktır.



0,1 N 1 mL tiyosülfat 2,4 mg O₃'e tekabül etmektedir. (APHA ve diğ. 1995)

$$\text{Ozon dozu (mg/L/dk)} = \frac{\text{Sarfiyat (mL)} \times 2,4 \times 1000}{\text{Şişelerdeki Titrant Miktarı (mL)} \times \text{Ozonlama süresi (dk)}} \quad (3.3)$$

(APHA 1995, Sevimli 2000)

Ozon gazı çıkışı Şekil 3.5-3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.5. Ozon çıkışının KI çözeltisi içinde tutulması

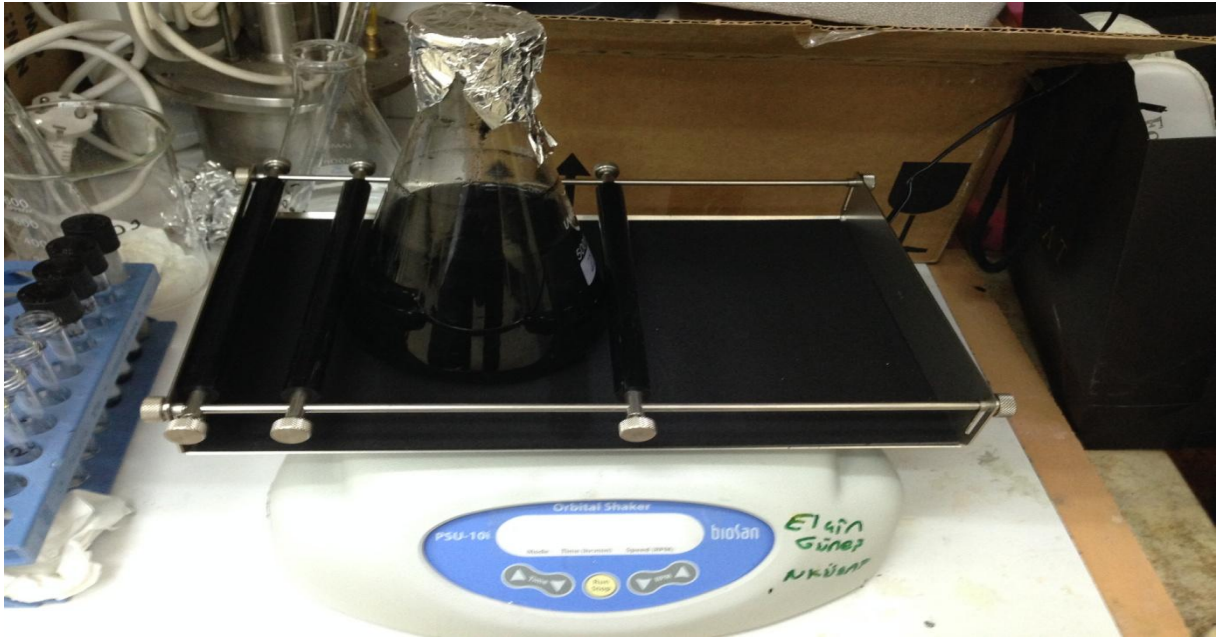


Şekil 3.6. Ozon çıkışının KI çözeltisi içinde tutulması 2

3.2 Aktif karbon adsorbsiyonu

Bu deneyde; fabrika arıtma giriş ve çıkış atıksuyu belirli zaman kombinasyonlarında aktif karbon ile adsorbsiyon işlemine tabi tutularak atıksuda ki $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nin giderim verimi ile organik azot, KOİ, renk parametreleri de gözlemlenerek sistemin genel giderim verimi hakkında bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.

Aktif karbon deney düzeneği Şekil 3.7'de yer almaktadır.



Şekil 3.7. Aktif karbon adsorbsiyonu deney düzeneği

Deneyin yapılışı;

- Belirlenen gramajda ticari toz aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra 500 mL'lik cam erlene aktarılır.
- Atıksu numunesinin pH'ı derişik H_2SO_4 ve derişik NaOH kullanılarak nötrleştirildikten sonra (6,9-7,1 civarlarına) aktif karbon bulunan cam erlene bu numuneden gerektiği kadar alınır.
- Hazırlanan numune çalkalayıcıda 250 devir/dakika ile 90 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılır.
- 30-60-90 dakikalık zaman periyotları sonunda çalkalama işlemine son verilir ve numuneler çökmeye bırakılır.

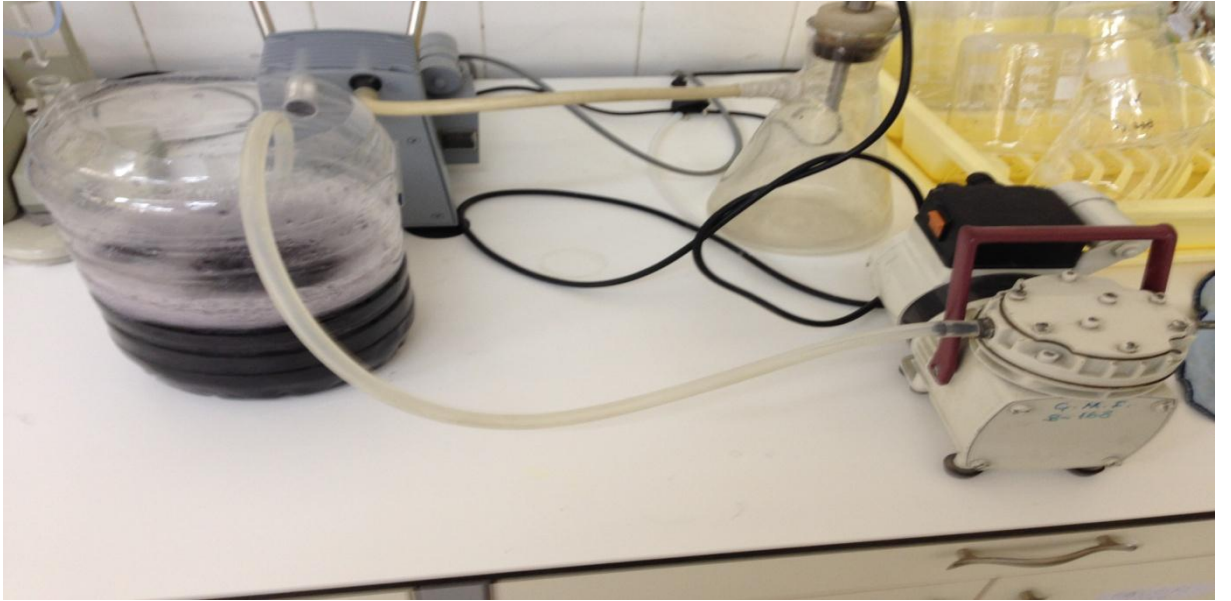
- Numunelerin üst sularından alınan örnekler 3.500 devir/dakika hızında 5 dakika boyunca sanrifüjlenir.

Her örnekleme sonunda numunenin pH kontrolü yapılarak ortam stabilitesi sağlanmıştır.

3.3 Havalandırma

Bu deneyde; fabrika arıtma giriş ve çıkış atıksuyuna yüksek pH-zaman kombinasyonlarında havalandırma uygulanarak $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nun giderim verimi ile organik azot, KOİ, renk parametreleri de gözlemlenerek sistemin genel giderim verimi hakkında bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.

Havalandırma deney düzeneği Şekil 3.8'de yer almaktadır.



Şekil 3.8. Hava ile $\text{NH}_4\text{-N}$ 'u sıyırma deney düzeneği

Deneyin yapılışı;

- Atıksu numunesinin pH'ı derişik NaOH kullanılarak ayarlanır.
- 5 litrelik plastik kap içerisine 3 litre numune konulur.
- Kompresörün çıkış ucuna iki adet difüzör bağlanır ve bu difüzörler plastik kabın içine daldırılır ve kompresör çalıştırılır.
- 30-60-90 dk'lık bekleme zamanlarından sonra örnekleme yapılır.

Amonyak sıyırma deneyi yüksek pH'ta gerçekleştirilmiştir. Her örnekleme sonunda numunenin pH kontrolü yapılarak ortam stabilitesi sağlanmıştır. Ayrıca bu metotta verilen hava debisi ile ozonlama işlemi boyunca verilen hava debisi eşittir. Böylece yüksek pH'da ozonlama işleminin yarattığı fark tespit edilmeye çalışılmıştır. Alınan örnekler standart metotlar kullanılarak analiz edilmiştir.

3.4 Ölçüm ve Analiz

Deneylede pH ayarlaması WTW pH 315i marka pH ölçerle yapılmıştır. Amonyak ölçümleri distilasyon yöntemi ile KOI ölçümleri Closedreflux metoduna göre yapılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

4 ARAŞTIRMA BULGULARI

Sezginler Boya arıtma tesisi girişinden farklı zamanlarda alınan 3 adet atıksu numunesinin ve arıtma tesisi çıkışından alınan bir adet atıksu numunesinin karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Atıksu numunesinin karakterizasyonu

| Parametre | 1.Numune | 2.Numune | 3.Numune | 4.Numune (Arıtma Çıkışı) | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------|----------|----------|-----------------------------|----------------------------------|
| NH ₄ -N (mg/L) | 15,7 | 56,6 | 11,5 | 13,9 | SM 4500- NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 35,1 | 750,9 | 328,1 | 5,1 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 771 | 773 | 2356 | 526 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 640 | 894 | 1277 | 133 | SM 5220- B:2005 |

Sezginler Boya arıtma girişinden ve çıkışından farklı zamanlarda alınan 4 atıksu numunesinde amonyum azotu, organik azot, renk, parametreleri ölçülmüş daha sonra bu numuneler nötr pH’ta adsorbsiyon, yüksek pH’ta havalandırma, yüksek ve düşük pH’ta ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur. 30-60-90 dakika periyotlarında yapılan örneklemelemlerde tekrardan amonyum azotu, organik azot, renk, parametreleri ölçülmüş ve bu parametrelerdeki değişimler incelenmiştir.

Yapılan ön çalışmada nötr pH düzeylerinde adsorbsiyonla ilgili en iyi giderim verimleri elde edildiği için numuneler nötr pH’ta 90 dakika toz aktif karbon adsorbsiyonuna tabi tutulmuştur.

Tüm parametrelerin analizi çizelgelerde belirtilen standart metodlar dahilinde gerçekleştirilmiştir.

4.1 Birinci Numune

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numune 30-60-90 dakikalık periyotlar dahilinde, nötr pH'ta aktif karbon ile adsorbsiyon, yüksek pH'ta havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.2 ve 4.3'de birinci numune üzerinde yapılan ozonlama çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunenin düşük pH'ta ozonlanması

| 31/10/2013 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 15,7 | 10,6 | %32 | 6,7 | %57 | 4,1 | %74 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 35,1 | 33,1 | %5,7 | 32,4 | %7,7 | 30,2 | %14 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 771 | 376,3 | %51 | 246 | %68 | 192 | %75 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 640 | 595 | %7 | 590 | %7 | 675 | %10 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 8,03 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Çizelge 4.3. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunenin yüksek pH'ta ozonlanması

| 31/10/2013 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 15,7 | 1,3 | %92 | 0,86 | %95 | 0,18 | %99 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 35,1 | 34,2 | %3 | 33,9 | %3,5 | 29,6 | %16 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 771 | 309,9 | %60 | 190 | %75 | 114 | %85 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 640 | 555 | %13 | 507 | %21 | 450 | %30 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10,06 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numune üzerinde düşük pH'ta ozonlama ile yapılan 30 dakika bekleme sonucunda %32, 60 dakikalık bekleme sonucunda %57, 90 dakikalık bekleme sonucunda %74'lük bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Yüksek pH'ta ozonlama ile yapılan çalışmada ise 30 dakika bekleme sonucunda %92, 60 dakikalık bekleme sonucunda %95, 90 dakikalık bekleme sonucunda %99'luk bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.4'de birinci numune üzerinde yapılan nötr pH'ta adsorbsiyon çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunede adsorbsiyon çalışması

| 31/10/2013 | | Adsorbsiyon Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------------------|
| Parametre | Ads. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 15,7 | 6,2 | %61 | 0,74 | %95 | 0,56 | %96 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 35,1 | 25,5 | %27 | 24,4 | %30 | 23,7 | %32 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 771 | 369,3 | %52 | 239 | %69 | 239 | %69 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 640 | 350 | %45 | 275 | %57 | 180 | %72 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 6,97 | | | | | | TS 3263 ISO 10523 | |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | SM 2150 B | |
| Kullanılan AC (g) | 8 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 400 | | | | | | | |
| Karışım Hızı (d/d) | 250 | | | | | | | |

Arıtma girişinden alınan birinci numune üzerinde yapılan çalışmada adsorbsiyon ile nötr pH'ta 30 dakika bekleme sonucunda %61, 60 dakikalık bekleme sonucunda %95, 90 dakikalık bekleme sonucunda %96'lık bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan adsorbsiyon işlemi için bu numunede optimum bekleme süresinin 60 dakika olduğu, bu değer üzerinde değerde giderim veriminin derğişmediği söylenebilir.

Aynı numunenin ozonlanması sonucu düşük pH değerlerinde adsorbsiyona göre daha düşük giderim verimleri elde edilmiş, yüksek pH değerinde ozonlamada ise amonyum gideriminde hemen hemen aynı giderim verimi elde edilirken, organik azot gideriminde yine

adsorbsiyon daha verimli olmuştur. Burada organik azotun adsorbsiyonunun ozonlama ile hidrolizinden daha kolay olduğu söylenebilir.

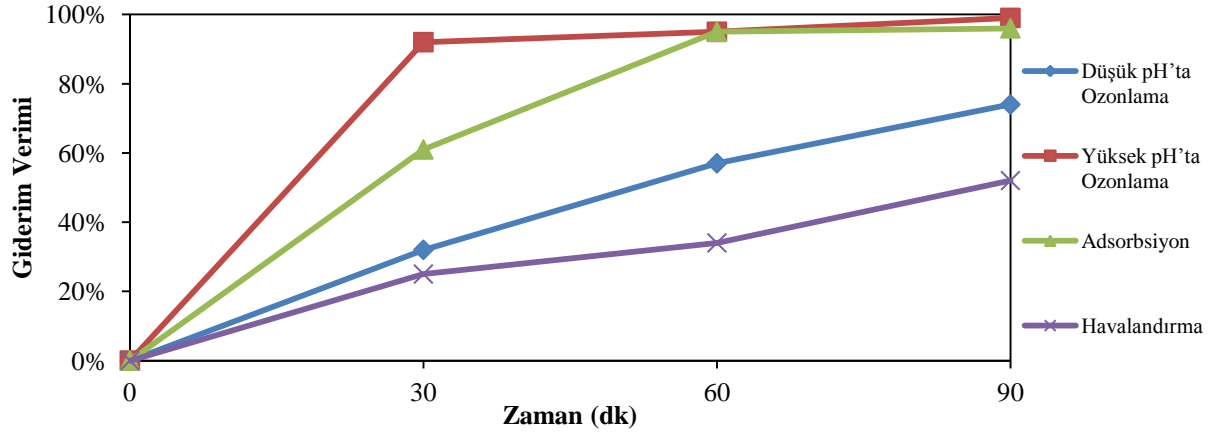
Çizelge 4.5’de birinci numune üzerine yapılan yüksek pH’ta havalandırma çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan birinci numunede havalandırma çalışması

| 31/10/2013 | | Havalandırma Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Hav. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 15,7 | 11,76 | %25 | 10,4 | %34 | 7,5 | %52 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 35,1 | 34,5 | %2 | 33,5 | %5 | 32,7 | %7 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 771 | 771 | | | | | | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 640 | 600 | %6 | 580 | %8 | 575 | %10 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10,06 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 3.000 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan birinci numune üzerinde yapılan yüksek pH’ta havalandırma çalışmasında 30 dakikalık bekleme sonucu %25, 60 dakikalık bekleme sonucunda %34, 90 dakikalık bekleme sonucunda %52’lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Arıtma tesisi giriş atıksuyunda havalandırma ile ulaşılan amonyak giderim verimi ozonlama ve adsorbsiyon işlemlerinden daha düşük kalmıştır.

Birinci numune üzerinde yapılan çalışmalarda amonyum iyonuna ait doksan dakikalık giderim verimlerini gösteren karşılaştırma grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Birinci numune adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimi

Sonuçlar incelendiği zaman yüksek pH değerlerinde ozonlama işlemi uygulamasının daha iyi bir giderim verimi ortaya koyduğu görülmektedir. Burada yüksek pH seviyelerinde amonyum iyonunun amonyağa dönüşerek reaktör içerisinde hava akımı ile birlikte sıyrıldığı düşünülse de aynı miktar hava kullanılarak yapılan doğrudan hava ile sıyırma işleminde giderim verimi % 52'ler civarında kalmıştır. Dolayısıyla yüksek pH değerlerinden yapılan ozonlama işleminde ortaya çıkan ve yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan OH radikallerinin amonyak giderim verimini oldukça arttırdığı görülmektedir. Gerek yüksek gerekse düşük pH'larda yapılan ozonlama işlemi ile organik azot bileşiklerinin doksan dakikalık ozonlama sonunda ancak %15'ler düzeyinde okside edilebildiği görülmektedir. Bilindiği gibi organik azot bileşiklerinin kimyasal olarak hidrolizi ve oksidasyonu oldukça yavaş yürüyen bir süreçtir.

4.2 İkinci Numune

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numune 30-60-90 dakikalık periyotlar dahilinde, nötr pH'ta aktif karbon ile adsorbsiyon, yüksek pH'ta havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.6 ve 4.7'de ikinci numune üzerinde yapılan ozonlama çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunenin düşük pH’ta ozonlanması

| 21/11/2013 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 56,6 | 35,7 | %37 | 25,6 | %55 | 19,0 | %66 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 750,9 | 692,6 | %8 | 692,1 | %8 | 675,3 | %8 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 773 | 378 | %51 | 314 | %59 | 276 | %64 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 894 | 692 | %8 | 692 | %8 | 675 | %10 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 7,5 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Çizelge 4.7. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunenin yüksek pH’ta ozonlanması

| 21/11/2013 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 56,6 | 24,9 | %56 | 16,7 | %70 | 7,4 | %87 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 750,9 | 692,1 | %8 | 686,5 | %9 | 660 | %12 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 773 | 300 | %61 | 220 | %71 | 127 | %87 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 894 | 779 | %13 | 639 | %28 | 560 | %37 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10,07 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numune üzerinde düşük pH’ta ozonlama ile yapılan 30 dakika bekleme sonucunda pH’ta %37, 60 dakikalık bekleme sonucunda %55, 90 dakikalık bekleme sonucunda %66’lık bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Yüksek pH’ta yapılan çalışmada ise 30 dakika bekleme sonucunda %56, 60 dakikalık bekleme sonucunda %70, 90 dakikalık bekleme sonucunda %87’lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. KOİ giderim verimlerine bakıldığı zaman ise düşük pH’da 90

dakika sonunda %10, aynı süre içinde yüksek pH'da ise %37 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.8'de ikinci numune üzerinde yapılan nötr pH'ta adsorbsiyon çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.8. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunede adsorbsiyon çalışması

| 21/11/2013 | | Adsorbsiyon Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------------------|
| Parametre | Ads. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 56,6 | 25,1 | %56 | 11,2 | %80 | 9,7 | %83 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 750,9 | 563,5 | %25 | 549 | %27 | 529,2 | %30 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 773 | 404 | %48 | 146 | %81 | 77 | %90 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 894 | 326,6 | %63 | 223,3 | %75 | 140 | %84 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 6,97 | | | | | | TS 3263 ISO 10523 | |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | SM 2150 B | |
| Kullanılan AC (g) | 8 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 400 | | | | | | | |
| Karışım Hızı (d/d) | 250 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan ikinci numuneye uygulanan nötr pH'ta aktif karbon adsorbsiyonu ile 30 dakikalık bekleme sonucu %56'lık bir NH₄-N giderim verimine, 60 dakikalık bekleme sonucunda %80, 90 dakikalık bekleme sonucunda %83'lük bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Alınan ikinci numuneyle yapılan adsorbsiyon işlemi de optimum bekleme süresi 60 dakika olarak bulunmuştur. Bu numunede de ozonlama işlemi sonucu düşük pH değerlerinde adsorbsiyona göre daha düşük giderim verimleri elde edilmiş, yüksek pH değerinde ozonlamada ise amonyum gideriminde yine hemen hemen aynı giderim verimi elde edilirken, organik azot gideriminde ise birinci numunedeki gibi adsorbsiyon daha verimli olmuştur.

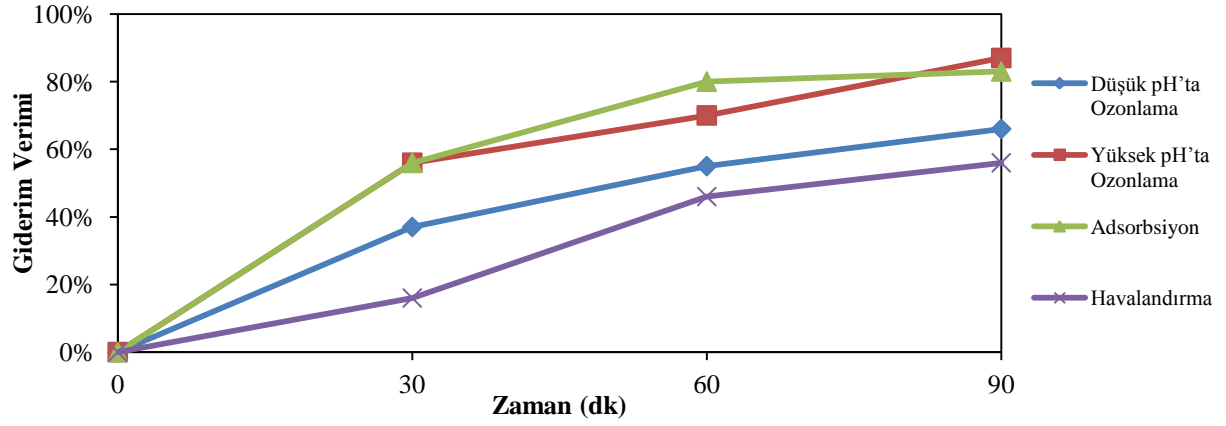
Çizelge 4.9’da ikinci numune üzerine yapılan yüksek pH’ta havalandırma çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.9. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan ikinci numunede havalandırma çalışması

| 21/11/2013 | | Havalandırma Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Hav. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 56,6 | 47,5 | %16 | 30,8 | %46 | 25,1 | %56 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 750,9 | 750,6 | %0 | 721,7 | %4 | 708,1 | %6 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 773 | 773 | | | | | | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 894 | 854 | %4 | 840 | %6 | 812 | %9 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10,07 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 3.000 | | | | | | | |

Atıksu arıtma girişinden alınan ikinci numune üzerinde yapılan yüksek pH’ta havalandırma çalışmasında 30 dakikalık bekleme sonucu %16, 60 dakikalık bekleme sonucunda %46, 90 dakikalık bekleme sonucunda %56’lık bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Bu numune de de havalandırma ile amonyak azotu giderim verimi diğer iki yönteme göre daha düşük kalmıştır.

İkinci numune üzerinde yapılan çalışmalarda amonyum iyonuna ait doksan dakikalık giderim verimlerini gösteren karşılaştırma grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. İkinci numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH₄-N giderim verimi

Sonuçlar incelendiği zaman yüksek pH'da giderim verimlerine ve organik azot giderimine ilişkin olarak birinci numunede söylenenler tekrarlanabilir.

4.3 Üçüncü Numune

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numune 30-60-90 dakikalık periyotlar dahilinde, nötr pH'ta aktif karbon ile adsorbsiyon, yüksek pH'ta havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.10 ve 4.11'de üçüncü numune üzerinde yapılan ozonlama çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.10. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunenin düşük pH'ta ozonlanması

| 30/01/2014 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 11,5 | 9,2 | %20 | 9,1 | %21 | 8,7 | %25 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 328,1 | 320,6 | %2 | 313 | %5 | 302 | %8 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 2356 | 1245 | %47 | 940 | %60 | 643 | %73 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 1277 | 1212 | %5 | 1100 | %14 | 1100 | %14 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 7,5 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Çizelge 4.11. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunenin yüksek pH'ta ozonlanması

| 30/01/2014 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|--------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 11,5 | 7,2 | %37 | 5,6 | %51 | 3,3 | %71 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 328,1 | 317,7 | %3 | 309,1 | %6 | 292,2 | %11 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 2356 | 1042 | %56 | 503 | %79 | 250 | %89 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 1277 | 1164 | %9 | 1132,5 | %11 | 988 | %23 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10,09 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numune üzerine uygulanan düşük pH'ta ozonlama ile 30 dakika bekleme sonucunda %20, 60 dakikalık bekleme sonucunda %21, 90 dakikalık bekleme sonucunda %25'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Aynı gün yapılan yüksek pH'ta ozonlama ile 30 dakika bekleme sonucunda %37, 60 dakikalık bekleme sonucunda %51, 90 dakikalık bekleme sonucunda %71'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.12'de üçüncü numune üzerinde yapılan nötr pH'ta adsorbsiyon çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.12. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunede adsorbsiyon çalışması

| 30/01/2014 | | Adsorbsiyon Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ads. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 11,5 | 8,2 | %28 | 4,2 | %63 | 4,1 | %65 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 328,1 | 265,4 | %19 | 252,6 | %23 | 249 | %24 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 2356 | 1084 | %54 | 923 | %61 | 630,4 | %73 | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 1277 | 643 | %50 | 590 | %54 | 577 | %55 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 7,2 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Kullanılan AC (g) | 8 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 400 | | | | | | | |
| Karışım Hızı (d/d) | 250 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan üçüncü numuneye uygulanan nötr pH'ta aktif karbon adsorpsiyonu ile 30 dakikalık bekleme sonucu %28, 60 dakikalık bekleme sonucunda %63, 90 dakikalık bekleme sonucunda %65'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır.

Üçüncü numunenin adsorpsiyonuyla ilgili ilk iki numunede söylenenlere benzer şeyler söylenebilir.

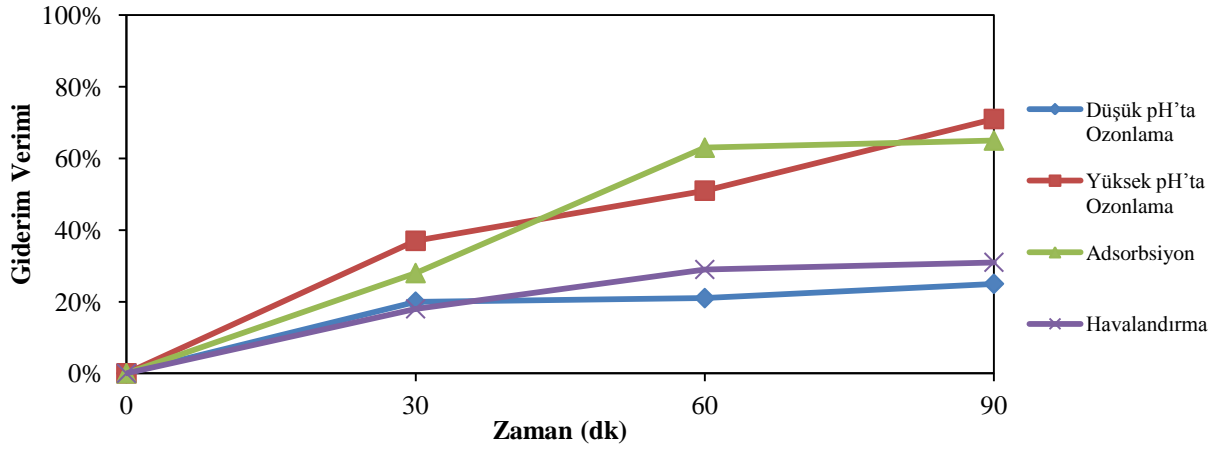
Çizelge 4.13'de üçüncü numune üzerine yapılan yüksek pH'ta havalandırma çalışmasına ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.13. Atıksu arıtma tesisi giriş atıksuyundan alınan üçüncü numunede havalandırma çalışması

| 30/01/2014 | | Havalandırma Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Hav. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 11,5 | 9,4 | %18 | 8,2 | %29 | 8 | %31 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| Org-N (mg/L) | 328,1 | 318 | %3 | 311 | %5 | 305 | %7 | SM 4500 Norg B |
| Renk (Pt-Co) | 2356 | 2356 | | | | | | SM 2120 B |
| KOİ (mg/L) | 1277 | 1207 | %5 | 1195 | %6 | 1160 | %9 | SM 5220-B:2005 |
| pH | 10.09 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 3.000 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi girişinden alınan üçüncü numuneye yapılan yüksek pH'ta havalandırma ile 30 dakikalık bekleme sonucu %18, 60 dakikalık bekleme sonucunda %29, 90 dakikalık bekleme sonucunda %31'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Yine bu numunede de havalandırma ile giderim verimi diğer iki yöntemle kıyasla daha düşük olmuştur.

Üçüncü numune üzerinde yapılan çalışmalarda amonyum iyonuna ait doksan dakikalık giderim verimlerini gösteren karşılaştırma grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Üçüncü numune adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH₄-N giderim verimi

4.4 Dördüncü Numune

Üç adet arıtma tesisi giriş atıksuyu üzerine yapılan çalışmalardan sonra arıtma tesisi çıkış suyundan alınan numuneler nötr pH'ta adsorbsiyon, yüksek pH'ta havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu numunelerde yalnızca NH₄-N giderimi izlenmiştir.

Çizelge 4.14 ve 4.15'de arıtma tesisi çıkış atıksuyundan alınan dördüncü numune üzerinde uygulanan ozonlama çalışmasının verileri yer almaktadır.

Çizelge 4.14. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda yüksek pH'ta ozonlama

| 17/04/2014 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 13,9 | 4,34 | %69 | 3,6 | %74 | 2,23 | %84 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| pH | 10,05 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Çizelge 4.15. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda düşük pH'ta ozonlama

| 17/04/2014 | | Ozonlama Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------------------|
| Parametre | Ozonlama Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 13,9 | 4,4 | %68 | 4,3 | %69 | 3,7 | %74 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| pH | 7,5 | | | | | | TS 3263 ISO 10523 | |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | SM 2150 B | |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan dördüncü numune üzerine uygulanan yüksek pH'ta ozonlama ile 30 dakika bekleme sonucunda %69, 60 dakikalık bekleme sonucunda %74, 90 dakikalık bekleme sonucunda %84'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Aynı gün yapılan sekizinci çalışmada ozonlama ile düşük pH'ta 30 dakika bekleme sonucunda %68, 60 dakikalık bekleme sonucunda %69, 90 dakikalık bekleme sonucunda %74'lük bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.16'da arıtma tesisi çıkış atıksuyundan alınan dördüncü numune üzerinde uygulanan adsorbsiyon çalışmasının verileri yer almaktadır.

Çizelge 4.16. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda adsorbsiyon çalışması

| 17/04/2014 | | Adsorbsiyon Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------------------|
| Parametre | Ads. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 13,9 | 7,0 | %46 | 5,01 | %62 | 4,5 | %66 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| pH | 7,5 | | | | | | TS 3263 ISO 10523 | |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | SM 2150 B | |
| Kullanılan AC (g) | 8 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 400 | | | | | | | |
| Karışım Hızı (d/d) | 250 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan dördüncü numune üzerinde nötr pH'ta aktif karbon adsorbsiyonu ile 30 dakikalık bekleme sonucu %46, 60 dakikalık bekleme sonucunda

%62, 90 dakikalık bekleme sonucunda %66'lık bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Çıkış atıksuyunda da optimum bekleme süresi 60 dakika olarak bulunmuştur.

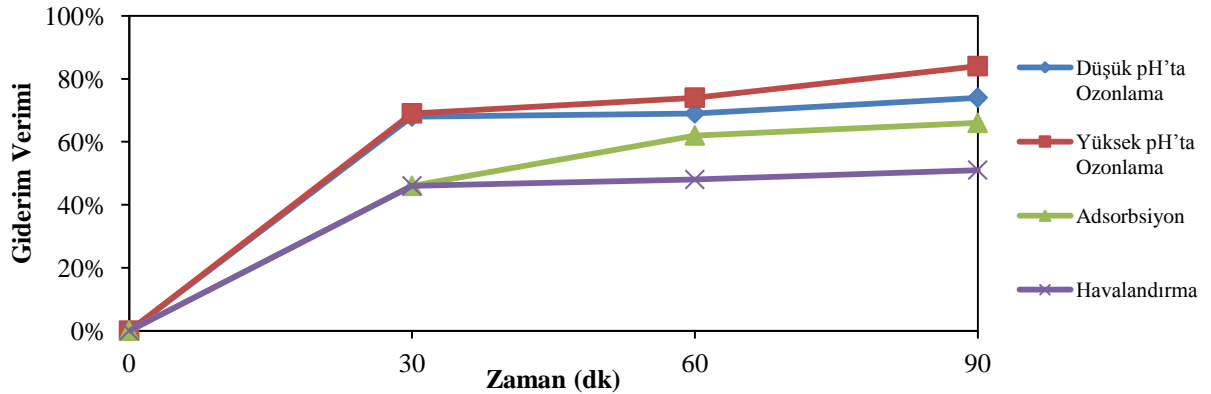
Çizelge 4.17'de arıtma tesisi çıkış atıksuyundan alınan dördüncü numune üzerinde uygulanan havalandırma çalışmasının verileri yer almaktadır.

Çizelge 4.17. Atıksu arıtma tesisi çıkış atıksuyunda yüksek pH'ta havalandırma çalışması

| Çalışma Tarihi 30/01/2014 | | Havalandırma Süresi | | | | | | Analiz Metodu |
|---------------------------|------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
| Parametre | Hav. Giriş | 30 dk | Verim | 60 dk | Verim | 90 dk | Verim | |
| NH ₄ -N (mg/L) | 13,9 | 7,5 | %46 | 7,2 | %48 | 6,8 | %51 | SM 4500-NH ₃ :C/F |
| pH | 10,05 | | | | | | | TS 3263 ISO 10523 |
| Sıcaklık (°C) | 25 | | | | | | | SM 2150 B |
| Hava Miktarı (L/dk) | 10 | | | | | | | |
| Numune Hacmi (mL) | 3.000 | | | | | | | |

Atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan numune üzerinde yapılan yüksek pH'ta havalandırma ile 30 dakikalık bekleme sonucu %46, 60 dakikalık bekleme sonucunda %48, 90 dakikalık bekleme sonucunda %51'lik bir NH₄-N giderim verimine ulaşılmıştır. Çıkış atıksuyunda havalandırma işlemi ile elde edilen verim yine diğer iki işleme göre düşük kalmıştır.

Dördüncü numune üzerinde yapılan çalışmalarda amonyum iyonuna ait doksan dakikalık giderim verimlerini gösteren karşılaştırma grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Dördüncü numunede adsorbsiyon, havalandırma, düşük ve yüksek pH'ta ozonlama ile NH₄-N giderim verimi

Bu dört numuneye uygulanan proseslerin $\text{NH}_4\text{-N}$ 'u cinsinden giderim verimi ele alındığında;

- Düşük pH'ta ozonlama ile $\text{NH}_4\text{-N}$ 'unun giderim veriminin yüksek pH'ta ozonlama ile $\text{NH}_4\text{-N}$ 'unun giderim veriminden daha düşük olduğu,
- Adsorbsiyon ile yapılan amonyum azotu gideriminde optimum verime 60. dakikada ulaşıldığı,
- Yüksek pH'ta havalandırma ile atıksudan ortalama olarak %50 dolaylarında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'u gideriminin mümkün olduğu söylenebilir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. Giderim verimleri karşılaştırma

| Parametreler | Çalışmalar | Yüksek pH'ta Ozonlama | Düşük pH'ta Ozonlama | Adsorbsiyon | Havalandırma |
|---|-------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| $\text{NH}_4\text{-N}$ Giderim Verimi | 1.Numune | %99 | %74 | %96 | %52 |
| | 2.Numune | %87 | %66 | %83 | %56 |
| | 3.Numune | %71 | %25 | %65 | %31 |
| | 4.Numune | %84 | %74 | %66 | %51 |

5 SONUÇ ve ÖNERİLER

Bir önceki bölümde anlatılan deneysel verilerden hareketle söz konusu tesisten alınan atıksulardan amonyak giderimi ile ilgili olarak, en genel anlamda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Yapılan bütün çalışmalarda amonyak azotu giderimi bakımından yüksek pH'ta ozonlama en verimli sistem olarak görülmektedir. Adsorbsiyon ve hava ile sıyırma işlemlerinde de ciddi oranda giderim verimi elde edilmiştir.
- Ozonlama işlemi ve havalandırma işleminin yüksek pH değerlerinde yapılması bu işlemlerin giriş atıksuyunda yapılmasını daha mantıklı kılmaktadır. Çünkü giriş atıksuyunun kendi pH değeri 9,5-11 aralığında değişmektedir.
- Uygulanan işlemlerden önce ve sonra KOİ ölçümleri yapılmış ve en büyük giderim verimi yine yüksek pH'ta ozonlama ile elde edilmiştir. Buradan hareketle ozonlama ile giriş atıksuyundaki biyolojik olarak ayrıştırılması zor olan organik maddelerin bir kısmının daha rahat bozunabilen maddelere dönüştüğü söylenebilir.
- Sisteme gelen organik azot bileşiklerinin büyük bir kısmını baskı prosesinde kullanılan ürenin oluşturduğu, diğer kısmın ise boyalardan kaynaklanan organik azot bileşikleri olduğu ve az miktarda evsel atıksudan kaynaklanan organik azotun olduğu düşünülmüştür. Organik azot bileşiklerinin yapısına bağlı olmakla birlikte, organik azotun kimyasal hidrolizinin zor olduğu bilinmektedir. Çalışmalarda bu sebeple ozonlama ve havalandırma ile organik azot giderim verimi düşük kalmıştır.
- Adsorbsiyon deneyleri kesikli sistemde yapılmıştır. Dolayısıyla böyle bir yatırım düşünüldüğünde sürekli akış rejiminde işletilen pilot ölçekli adsorbsiyon sistemleri mutlaka kurulmalıdır.
- Adsorpsiyon prosesi ile havalandırma işleminden daha büyük giderim verimleri elde edilmesine rağmen adsorbsiyon prosesinin işletim maliyetinin daha fazla oluşu ve sonuçta atık aktif karbonun da uzaklaştırılması gerektiğinden bu işlem dezavantajlı hale gelmektedir.
- Çıkış atıksuyunda yapılan çalışmalarda yine yüksek pH değerlerinde ozonlama etkili olmaktadır. Ancak çıkış atıksuyunda pH değerinin nötr pH değerlerine yakın seyretmesi ve debinin büyük olmasından dolayı çıkış atıksuyunun pH

değerinin yükseltilmesi önemli bir maliyet unsuru oluşturmaktadır. Yüksek pH değerlerinde havalandırma için de aynı sakıncalardan bahsedilebilir. Çıkış atıksuyunda nötr pH değerlerinde adsorbsiyonun verimi de yüksek olmakla beraber adsorban maliyeti ve meydana gelen ikincil kirleticilerin dezavantajı söz konusudur.

- Pt-Co olarak ölçülen renk parametresi incelendiğinde yüksek pH'ta havalandırma prosesi hariç diğer bütün işlemlerin giriş atıksuyunda %50'nin üzerinde renk giderim verimini sağladığı görülmüştür.

Sonuç olarak ilave katkıları da düşünüldüğünde giriş atıksuyunun yüksek pH değerlerinde ozonlanması en uygun yöntem olarak gözükmekle beraber, proses seçiminde yatırım, işletme, kimyasal maliyet hesaplamalarının yapılması ve uygulanacak olan prosesin giderim verimi ile karşılaştırılması en sağlıklı sonuca ulaşılmasını sağlayacaktır.

6 KAYNAKLAR

- Abeling U, Seyfried Cf (1992). Anaerobic - Aerobic Treatment Of High Strength Ammonium Wastewater Nitrogen Removal Via Nitrite. *Water Sci Technol* 1992; 26:1007– 15.
- Abufayed A A, Schroeder E D (1986). Performance Of Sbr/Denitrification With A Primary Sludge Carbon Source. *J. Wpcf*, 58:389.
- Andreottola G, Foladori P, Ragazzi M, Tatano F (2000). Experimental Comparison Between Mbbf And Activated Sludge System For The Treatment Of Municipal Wastewater. *Water Science And Technology*, 41(4-5), 375-382.
- Anthonisen A C, Loehr R C, Prakasam T B S, Srinath E G (1976). Inhibition Of Nitrification By Ammonia And Nitrous Acid. *J Wpcf*, 48(5):835-852.
- Apha, Awwa And Wef (1995). *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*. 18th Edn, Washington Dc, Usa.
- Arceivala S J (1998). Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı. Tata Mcgraw, Hill Publishing Company Limited, New Delhi.
- Aslan S And Dahab M (2008). Nitritation And Denitritation Of Ammonium-Rich Wastewater Using Fluidized-Bed Biofilm Reactors, *Journal Of Hazardous Materials* 156, 56-63.
- Atay Ü A, (2001). Amonyak İçeren Atıksulardan Zeolit Kullanılarak Amonyak Giderimi. Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Semineri, 47s, Sivas.
- Aybuğa S E (2013). Çamur Minimizasyonununun Ve Azot Gideriminin Birlikte Gerçekleştirilebilirliği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bahadır B E (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk Ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi İle Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Baltepe Ş (1987). Biyokimya. Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Basılmamış Ders Notları, Elazığ.
- Bandosz T J (1999). Effect Of Pore Structure And Surface Chemistry Of Virgin Activated Carbons On Removal Of Hydrogen Sulfide. *Carbon*, 37: 483- 491.
- Bandosz T J, Jagiello J, Schwarz J A (1992). Comparison Of Methods To Assess Surface Acidic Groups On Activated Carbons. *Anal. Chem.*, 64: 891-895, 1992.
- Bayraktar İ (2012). Tekstil Boya Banyosu Atıksularının Ozon, Persülfat Ve Peroksimonosülfat Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

- Berkem A R, Baykut S, Berkem M L (1994). *Fizikokimya*. İ.Ü. Basımevi, İstanbul, 2. Cilt, 278,279, 289-292, 831-837, 853-858.
- Bitton G (1999). *Wastewater Microbiology*, Wiley-Liss, New York, 578p.
- Bitton G (1999). *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, New York, 578p.
- Biber N (1989). *Okul Kültür Ansiklopedisi*, Tercüman Yayınları Iv. Cilt, 1260 S.
- Birgül A (2006). *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Boehm H P (1994). Some Aspects Of The Surface Chemistry Of Carbon Blacks And Other Carbons. *Carbon*, 32 (5), 759-769.
- Brouwer M, Van Loosdrecht Mcm, Heijnen Jj (1996). One Reactor System For Ammonium Removal Via Nitrite. Stowa Report. 96-01. Utrecht (The Netherlands): Stowa, 1996 (Isbn 90 74476 55 4).
- Büyükgüngör H (1986). *Atıkların İşlenmesinde Mikrobiyolojik Proseslerin Rolü*. Ege Üniversitesi, Atatürk Kültür Merkezi, Çevre'86 Sempozyumu Tebliğleri, İzmir, 1-9.
- Cebeci Z N (2012). *Endüstriyel Arıtma Çamurlarının Ozonla Minimizasyonu Ve Bertaraf Maliyetinin Değerlendirilmesi*. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Channing K L F And Helz G R (1983). Solubility Of Ozone In Aqueous Solution Of 0-0.6 M Ionic Strength At 5-30 °C. *Environmental Science&Technology*, 17(3), 145-149.
- Cheremisinoff P N And Ellerbusch F (1978). *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 41-42.
- Chon D H (2005). *Performance And Mechanisms Of Excess Sludge Reduction In The Cannibal Process*, Master Of Sciences, Virginia Polytechnic Institute & State University Blacksburg.
- Christensen M H, Harremoes P (1977). Biological Denitrification Of Sewage. A Literature Review, *Prog Wat. Tech.*, 8(4/5):509-555).
- Collivignarelli C, Bertanza G, Baldi M, Avezzu F, (1998). Ammonia Stripping From Msw Landfill Leachate In Bubble Reactors: Process Modeling And Optimization, *Waste Research* 16(5): 455-466.
- Çalışır M (2010). *Ardışık Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Arıtılmış Sentetik Tekstil Terbiyesi Atık Sularında Renk Giderimi Ve Ekonomik Analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Demir A, Debik E, Günay A (1993). *Evsel Atıksulardan Amonyak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70 S.

- Dijkman H, Strous M (1999). Process For Ammonia Removal From Wastewater. Patent 1999; Pct/N199/00446.
- Dinç H (2011). Boya Atıksuyunun Kimyasal Ve İleri Arıtma Yöntemleri İle Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğan B (2008). Assessment Of The Best Available Wastewater Management Techniques For A Textile Mill: Cost And Benefit Analysis. Master Of Science, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara.
- Doğan E, Kırılı L (2008). Annammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyon) Prosesi. Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.
- Doğan N F (2012). Degradation Of Colored Industrial Wastewaters By Advanced Oxidation Processes. Master Of Science, Fatih University Graduate Institute Of Science And Engineering, İstanbul.
- Edwards M, Benjamin M M And Tabiason J E (1994). Effect Of Ozonation On Coagulation Of Nom Using Polymer Alone And Polymer/Metal Salt Mixtures. Journal Of American Water Work Association (Awwa), 86(1), 105-116.
- Egli K, Fanger U, Alvarez Pjj, Siegrist H, Van Der Meer Jr, Zehnder Ajb (2001). Enrichment And Characterization Of An Anammox Bacterium From A Rotating Biological Contactor Treating Ammonium Rich Leachate. Arch Microbiol 2001;175:198– 207.
- Epa (Environmental Protection Agency) 1975. Process Design Manual For Nitrogen Control, Office Of Technology Transfer, Washington, Dc.
- Erol F (2008). Advanced Oxidation Techniques For The Removal Of Refractory Organics From Textile Wastewaters. Master Of Science, The Graduate School of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara.
- Focht D D, Chang A C (1975). Nitrification And Denitrification Processes Related To Waste Water Treatment. Advances In Applied Microbiology, Edited By Perlman, 19:153-186, Academic Press, New York-London.
- Fu Z, Yang F, An Y, Xue Y (2009). Simultaneous Nitrification And Denitrification Coupled With Phosphorus Removal In An Modified Anoxic/Oxic-Membrane Bioreactor (A/O-Mbr). Biochemical Engineering Journal, 43, 191-196.
- Gergova K, Petrov N, Eser S (1994). Adsorption Properties And Microstructure Of Activated Carbons Produced From Agricultural By-Products By Steam Pyrolysis. *Carbon*, 32 (4): 693 – 702.
- Göncü S (2001). Seydi Suyunda Azot Ve Fosfor Döngüsünün Modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Groffman P M And Marshall E R (2013). The Nitrogen Cycle. Wheather, K.C. Strayer, D. L., Likens, G., E. (Ed), Fundamentals Of Ecosystem Science, (Cilt 7, Sf. 137-158). Academic Press: New York.
- Guo J, Lua A C (2002). Microporous Activated Carbons Prepared From Palm Shell By Thermal Activation And Their Application To Sulfur Dioxide Adsorption. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 251, 242-247.
- Guo J, Lua A C (2003). Textural And Chemical Properties Of Adsorbent Prepared From Palm Shell By Phosphoric Acid Activation. *Materials Chemistry And Physics*, 80, 114-119.
- Günay A, Debik E (1998). Atıksulardan Biyolojik Nütrient Giderimi, Kayseri Atıksu Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Gürbüz B (2008). Yüksek Amonyum İçerikli Atıksulardan Nitritasyonla Biyolojik Filtrede Amonyum Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Güven D A (1996). Klinoptilolit Ve Kum Filtresi Kullanılarak Amonyak Piklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70 S.
- Güven D, Sözen S (2003). Anammox Proses İle Amonyum Giderimi Ve Anammox Popülasyonunun Karakterizasyonu, İtü İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul.
- Güven D, Sözen S, Orhon D, Büyükgüngör H (2006). Denitrifikasyon Prosesinde Azotlu Ara Ürünlerin Birikimi, Türkiye Bilimsel Ve Teknik Araştırma Kurumu, Çevre, Atmosfer, Yer Ve Deniz Bilimleri, Araştırma Grubu.
- Haghseresht F, Nourı S, Finnerty J J And Lu G O (2002). Effects Of Surface Chemistry On Aromatic Compound Adsorption From Dilute Aqueous Solutions By Activated Carbon. *J. Phys., Chem.*, B 109, 10935-10943.
- Hellinga C, Schellen Aajc, Mulder Jw, Van Loosdrecht Mcm, Heijnen Jj (1998). The Sharon Process: An Innovative Method For Nitrogen Removal From Ammonium Rich Wastewater. *Water Sci Technol* 1998;37:135-42.
- Helness H (2007). Biological Phosphorus Removal In A Moving Bed Biofilm Reactor, Norwegian University Of Science And Technology, Faculty Of Engineering Science And Technology, Department Of Hydraulic And Environmental Engineering, Trondheim.
- Henze M, Grady C P L Jr, Gujer W, Marais C V R, Matsuo T (1987). Activated Sludge Model No:1. Iawprc Task Group On Mathematical Modelling For Design And Operation Of Biological Wastewater Treatment.
- Horan N J (1990). Biological Wastewater Treatment Systems. Chichester, London: Wiley.
- Horvath M, Bilitzky L And Huttner J (1985). Ozone, Elsevier Science Publishers.

- İleri R (2000). Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, Adapazarı, 423 S.
- Jekel M R (1994). Flocculation Effects Of Ozone. *Ozone Science&Engineering*, 16, 55-56.
- Jetten Msm, Horn Sj, Van Loosdrecht Mcm (1997). Towards A More Sustainable Municipal Wastewater Treatment System. *Water Sci Technol* 1997;35:171– 80.
- Jianlong W And Ning Y (2004). Partial Nitrification Under Limited Dissolved Oxygen Conditions, *Process Biochemistry*, 39, 1223-1229.
- Kang S J, Olmstea K, Takacs K, Collins J, (2008). Municipal Nutrient Removal Technologies Reference Document, Epa ,832-R-08-006.
- Kapp H (1986). Möglichkeiten Und Grenzen Der Stickstoffelimination. *Verhafren Zur Phosphor Und Stickstoffelimination*, *Stutgarter Berichte*, 90:155-176
- Karagözoğlu B (2000). Sabit Kolon Reaktörlerinde Atıksuların Denitrifikasyonu. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Karakuş C B (2001). Aktif Çamur Prosesinin Biyomas Eklemi İle Nutrient Giderimi İçin Upgrade Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, 80 S.
- Karpuzcu M (1996). Çevre Kirlenmesi Ve Kontrolü, Kubbealtı Neşriyatı: 28 Isbn 975-7663-10-7, Bursa, 318 S.
- Karslıoğlu H (2004). Evsel Ve Endüstriyel Atıksularda Azot Ve Fosfor Giderim Yöntemleri. Bitirme Ödevi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 85s.
- Kestioğlu K, Mert K B, Yalılı M (2004). Sızıntı Sularının Evsel Etıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle İzlenmesi. Makale, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11 Sayı 1, 2006.
- Khin T And Annachatre A P (2004). Novel Microbial Nitrogen Removal Processes. *Biotechnology Advances*, 22:519-532.
- Kılavuz H A (2005). Atıksuların Arıtılmasında Farklı Polielektrolit Ve Adsorbanların Fizikokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Ku Y, Su W J And Shen Y S (1996). Decomposition Kinetics Of Ozone In Aqueous Solution. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 35, 3369-3374.
- Kuai L, Verstraete W (1998). Ammonium Removal By The Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification–Denitrification System. *Appl Environ Microbiol* 1998;64:4500– 6.
- Kuru B (2012). Agro Endüstri Atıksularından Kimyasal Çöktürme İle Azot Ve Fosfor Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Kyambadde J (2005). Optimizing Processes For Biological Nitrogen Removal In Nakivubo Wetland. Uganda, Kth Biotechnology, Royal Institute Of Technology Department Of Biotechnology, Stockholm, Sweden.
- Lamarre L (1997). A Fresh Looks At Ozone. *Eprı Journal*, 22(4), 6-10.
- Langlais B, Reckhow D A And Brink D R (1991). *Ozone İn Water Treatment. Application And Engineering*, Lewis Publisher, Michigan, Usa.
- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Elst L V And Muller R N (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, And Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108, 2064-2110.
- Levine I, (1995). *Physical Chemistry*, Chemistry Department Brooklyn College, Mcgraw – Hill, Inc. 4th Edition, S. 363-368, 788.
- Lodhia J, Mandarano G, Ferris N J, Eu P And Cowell (2010). Development And Use Of Iron Oxide Nanoparticles (Part 1): Synthesis Of Iron Oxide Nanoparticles For MRI. *Biomedical Imaging And Intervention Journal*, 6(2), 1-12.
- Low E W, Chase H A. (1999). Reducing Production Of Excess Biomass During Wastewater Treatment. *Water Research*, 33(5), 1119–1132.
- Maier W, Krauth Kh (1988). Optimizing Nitrification In Aeration Basing With Surface Aerators. *Wat. Sci. Tech.*, 20 (4/5): 23-28.
- Manav N (2006). Ardişik Kesikli Reaktör İle Evsel Atıksulardan Azot Ve Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mattson J S And Mark H B (1971). *Activated Carbon*. Marcel Dekker, New Yor, 19-20.
- Metcalf&Eddy (1991). *Wastewater Engineering Treatment Disposal And Reuse*. Mcgraw, Hill International Editions.
- Metcalf&Eddy (2003). *Wastewater Engineering Treatment And Reuse*, Mc Graw Hill, New York, 1819p.
- Moralı K E (2010). Ozonation Of A Denim Producing Textile Industry Wastewater Process Optimization. Master Of Science, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara.
- Mulder J W, Van Loosdrecht M C M, Hellinga C And Van Kempen R, (2001). Full-Scale Application Of Sharon Process For Treatment Of Rejection Water Of Digested Sludge Dewatering, *Water Science And Technology*, 43, 11, 127-134.
- Naidoa V, (1999). Municipal Wastewater Characterization Application Of Denitrification Batch Tests, Doctor Of Philosophy İn The Department Of Chemical Engineering University Of Natol, Ourban.

- Nowak O, Schweighofer P, Svardal K (1994). Nitrification İnhibition A Method For The Estimation Of Actual Maximum Growth Rates In Activated Sludge System. Water Quality International 94, Proceedings Of The 17th Biennial Conference And Exhibition, 11-20, Budapest.
- Ong S A, Lim P E, Seng C E, Hirata M And Hano T, (2005). Effects Of Cu(Ii) And Cd(Ii) On The Performance Of Sequencing Batch Reactor Treatment System. Process Biochemistry, 40(1), 453-460.
- Orbak İ (2009). Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, İstanbul.
- Ortatepe O (2013). Evsel Nitelikli Atıksuların Aerobik Ve Anaerobik Şartlar Altında, Azot Ve Fosfor Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Özgen Ö (2011). Bazı Organik Ve İnorganik Maddelerin Aktif Karbon Ve Mağnetik Adsorbentler Üzerinde Adsorpsiyonu. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk E (2010). Ultrasonik Radyasyon İle Su Ortamından Amonyak Azotunun Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Öztürk M (2006). Magnezyum Amonyum Fosfat (Map) Çöktürmesi İle Atıksulardan Azot Ve Fosfor Giderimi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73s, Sivas.
- Painter H A (1970). A Rewiew Of Literature On Inorganic Nitrogen Metabolism In Microorganisms. Wat. Res., 4:393-450.
- Paredes D, Kusch P, Mbwette T S A, Stange F, Müller R A. And Köser H, (2007). New Aspects Of Microbial Nitrogen Transformations In The Context Of Wastewater Treatment-A Review. Engineering Life Science, 7, 1, 13-25.
- Peleg M (1976). The Chemistry Of Ozone İn The Treatment Of Water. Water Research, 10, 361-365.
- Randall C W, Barnard J L, Stensel H D (1992). Design And Retrofit Of Wastewater Treatment Plants For Biological Nutrient Removal. Water Quality Management Library, 5. Cilt. Technomic Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania.
- Reddy M (1998), Biological And Chemical Systems For Nutrient Removal, A Special Publication, Water Environment Federation.
- Rittman B E And Mccarty P L (2001). Environmental Biotechnology:Principle And Applications, Mc Graw Hill, New York, 754p.
- Rittmann B E And Mccarty P L, (2003). Environmental Biotechnology Principles And Applications, Mcgraw-Hill Companies, Ins., New York, 759 S.

- Robson M C And Rice R G (1991). Wastewater Ozonation In The Usa. History And Current Status 1989, *Ozone:Science&Engineering*, 13(1), 23-40.
- Rounquerol F, Rounquerol J And Sing K, (1999). Adsorption By Powders And Porous Solids. *Academic Press*, Bodmin-England, 0-12-598920-2.
- Ruiz G, Jeison D, And Chamy R (2003). Nitrification With High Nitrite Accumulation For The Treatment Of Wastewater With High Ammonia Concentration. *Water Research*, 37, 1371-1377.
- Samsunlu A (1986). Çevre Mikrobiyolojisi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İzmir.
- Schmidt I, Sliekers O, Schmid M, Bock E, Fuerst J, Kuenen J G, Jetten M S M And Strous M (2003). New Concepts Of Microbial Treatment Processes For The Nitrogen Removal In Wastewater. *Fems Microbiology Reviews*, 27, 481-492.
- Schouten N, Van Der Ham L G J, Enverink G J W, De Haan A B (2007). Selection And Evaluation Of Adsorbents For The Removal Of Anionic Surfactants From Laundry Rinsing Water. *Water Research*, 41, 4233-4241.
- Schuling R D, Andrade A (1999). Recovery Of Struvite From Calf Manure, *Environmental Technology*, 20:767,768.
- Serezli R, Tabak A (2013). Ünye Bentoniti İle Sulu Ortamdan Amonyum Adsorbsiyonu. *Makale, Ekoloji* 22 (87): 35-42, 2013.
- Sevimli F M (2000). Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğine Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sotello J L, Beltran F J And Beltran-Heredia J (1989). Henry's Law Constant For The Ozone-Water System. *Water Research*, 23(10), 1239-1249.
- Sönmez A (2011). Farklı Azot Yüklemelerinin Anammox Reaktör Başlangıcı Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Sözen S (1995). Nitrifikasyon Denitrifikasyon Kinetiğinin Deneysel Karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sponza D, (2004). Biyolojik Azot Fosfor Giderimi. Atıksu Tesislerinin Tasarım Ve Proje Kontrol Esasları, Tmmob Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 4.39-4.73.
- Stoeckli F, Centeno T A (2005). On The Determination Of Surface Areas In Activated Carbons. *Carbon*, 43, 1184-1190.
- Strous M, Van Gerven E, Kuenen Jg, Jetten Msm (1997). Effects Of Aerobicand Micro-Aerobic Conditions On Anaerobic Ammonium Oxidizing (Anammox)Sludge. *Appl Environ Microbiol* 1997b;63:2446 – 8.

- Strous M, Van Gerven E, Kuenen Jg, Jetten Msm (1997). Effects Of Aerobic and Micro-Aerobic Conditions On Anaerobic Ammonium Oxidizing (Anammox) Sludge. Appl Environ Microbiol 1997b;63:2446 – 8.
- Strous, M (2000), Microbiology Of Anaerobic Ammonium Oxidation. Phd Thesis, Kluyver Laboratory, Tu Delft University, Delft, The Netherlands.
- Surampalli R Y, Tyagi R D, Scheible O K, Heidman J A (1997). Nitrification, Denitrification And Phosphorus Removal In Sequential Batch Reactors. Bioresource Technology, 61, 151-157.
- Şeker F A (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şengül F, Küçükgül E, (1997). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal İşlemler Ve Süreçler, D.E.Ü., Müh. Fak., İzmir.
- Şimşek İ (2011). Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Sulardan Amonyum Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Şişli M N (1996). Ekoloji, Çevre Bilim, Yeni Fersa Matbaacılık, Ankara, 492 S.
- Tezcanlı G (1995). Reuse Of Textile Dyebaths by Treatment Weath Advanced Oxidation. Master Of Sciences, Yıldız Technical University, İstanbul.
- Topacık D (1982). Çevre Mikrobiyolojisi. İtü İnşaat Fakültesi Ders Notları, İstanbul.
- Tunç S M (2010). Biyofilme Dayalı Ardışık Kesikli Reaktörlerde Biyolojik Nutrient Giderim Performansının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Tünay O (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler. İtü İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Tünay O, Kabdaşlı I, Orhon D, Kolçak S, (1999). Ammonia Removal By Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation In Industrial Wastewaters, Water Science And Technology, 36(2-3):225-228.
- Türgay O (2010). Treatment Of Azo Dyes In Textile Wastewater By Biological And/Or Chemical Methods. Master Of Sciences. Ege University The Graduate School And Applied Natural Sciences, İzmir.
- Uslu G (1993). Elazığ Kenti Evsel Atıksularında Bulunan Azot Bileşiklerinin Mevsimsel Değişimlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Uslu O, Ve Türkman A (1987). Su Kirliliği Ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınlan Eğitim Dizisi-1.

- Van De Graaf Aa, De Bruijn P, Robertson La, Jetten Msm, Kuenen Jg (1996). Autotrophic Growth Of Anaerobic Ammonium Oxidizing Microorganisms In A Fluidized Bed Reactor. *Microbiology* 1996;142:2187 – 96.
- Van Dongen U, Jetten Msm, Van Loosdrecht Mcm (2001). The Haronammox Process For Treatment Of Ammonium Rich Wastewater. *Water Sci Technol* 2001;44:153– 60.
- Van Kempen R, Mulder J W, Uijterlinde C A And Loosdrecht M C M (2001). Overview: Full Scale Experience Of The Sharon Process For Treatment Of Rejection Water Of Digested Sludge Dewatering, *Water Science And Technology*: 44, 1, 145–152.
- Wang Y, Kmıya Y, Okuhara T, (2006). Removal Of Low Concentration Ammonia A Water By İon-Exchange Using Na-Mordenite, Graduate School Of Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810 Japan.
- Wild H E, Sawyer C N, Mc Mahon T D (1971). Factors Affecting Nitrification Kinetics. *J Wpcf*, 43:1845-1854.
- Yang S F, Tay J H And Liu Y (2004). Inhibition Of Free Ammonia To The Formation Of Aerobic Granules, *Biochemical Engineering Journal*, 17, 41-48.
- Yılmaz Z (2004). Su Mercimeği İle Nütrient Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yın C Y, Aroua M K And Daud W M A W (2007). Review Of Modifications Of Activated Carbon For Enhancing Contaminant Uptakes From Aqueous Solutions. *Separation Purification Technology*, 52, 403-415.
- Yiğit İ (2013). Magnezyum Amonyum Fosfat İle Atıksulardan Amonyum Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yurtsever A (2012). Sure Deamox Sistemi İle Atıksulardan Azot Ve Sülfatın Birlikte Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

ÖZGEÇMİŞ

Ferhat BARUT 1981 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini burada tamamladı. 1997 yılında Diyarbakır Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nden dereceyle mezun oldu. 2002 yılında Mersin Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Kimya Bölümü'nü bitirdi. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1997-2008 yılları arasında çeşitli tekstil endüstrisi örgü boyama fabrikalarında çalıştı. 2008-2009 yılları arasında Bodrum Konacık Batık Membran Teknolojisine Dayalı Kentsel Atıksu Arıtma Tesisinde İşletme Müdürü ve Laboratuvar Koordinatörü olarak görev aldı. 2009 yılında Sezginler Boya Apre ve San. Tic. Ltd. Şti.'nde Kalite Yönetim Sorumlusu olarak çalışmaya başladı. 2010 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2011 yılında Çevre Görevlisi Belgesi, Enerji Yöneticiliği, 2012 yılında da C sınıfı İş Güvenliği Uzmanlık sertifikasını aldı ve 2012 yılında aynı firmada Kalite Yönetim Müdürü görevine atandı. 2013 yılında A sınıfı İş Güvenliği Uzmanlık Sertifikasını almış olup, halen aynı firmada Kalite Yönetim Müdürü olarak çalışmaya devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.