

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL KATI ATIK VE ARITMA ÇAMURLARINDAKİ FTALATLARIN  
ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Deniz İzlen ÇİFÇİ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**EKİM 2012**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL KATI ATIK VE ARITMA ÇAMURLARINDAKİ FTALATLARIN  
ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Deniz İzlen ÇİFÇİ  
(501052702)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cumali KINACI**

**EKİM 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501052702 numaralı Doktora Öğrencisi **Deniz İzlen ÇİFÇİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**EVSEL KATI ATIK VE ARITMA ÇAMURLARINDAKİ FTALATLARIN ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Cumali KINACI** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Bahar KASAPGİL İNCE** .....  
Boğaziçi Üniversitesi

**Prof. Dr. Barış ÇALLI** .....  
Marmara Üniversitesi

**Doç. Dr. Çiğdem YANGIN GÖMEÇ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 20 Haziran 2012**  
**Savunma Tarihi : 05 Ekim 2012**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimden itibaren bana emeği geçen ve bana her konuda yol gösteren ve destek olan, değerli bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan ve her zaman beni sabırla dinleme zahmetini gösteren tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof.Dr. Cumali KINACI'ya sonsuz şükranlarımı arz ederim.

Bu tez çalışmamın konu seçiminden tamamlanmasına kadar olan süreçte, çalışmamın geliştirilmesinde büyük katkılarda bulunan, değerli önerileri ve yorumlarıyla çalışmam süresince önemli desteği olan Tez izleme komite üyelerinden Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK'e ve Prof.Dr. Bahar KASAPGİL İNCE'ye bu çalışmaya yön verdikleri için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca doktora tezi savunma sınavımda jürimde bulunan Prof.Dr. Barış ÇALLI'ya ve Doç.Dr. Çiğdem YANGIN GÖMEÇ'e katkı ve önerilerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca sürekli değerli bilgilerine başvurduğum, her konuda desteğini ve yardımını esirgemeyen Doç.Dr. Atilla Osman ARIKAN'a teşekkürü borç bilirim.

Ftalat ölçümlerim sırasında GC-MS cihazı kullanımında bana yardımcı olan Araş. Gör. Edip AVŞAR'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince arkadaşlığı ile her zaman yanımda olan Dr. Elif Banu GENÇSOY'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, bana güvenip, inanan ve her konuda destek olan, bugünlere gelmemde maddi ve manevi olarak sonsuz katkıları bulunan canım babam Necati ÇİFÇİ'ye ve canım annem Atufet ÇİFÇİ'ye içten ve sonsuz teşekkür ederim.

Ekim 2012

Deniz İzlen ÇİFÇİ



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                 |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                                      | v    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                               | vii  |
| KISALTMALAR .....                                                                               | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                                            | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                              | xv   |
| ÖZET.....                                                                                       | xxi  |
| SUMMARY .....                                                                                   | xxv  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                   | 1    |
| 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi .....                                                             | 1    |
| 1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı .....                                                            | 3    |
| 2. FTALATLARIN ANAEROBİK ARITIMI .....                                                          | 5    |
| 2.1 Anaerobik Arıtma ve Kademeleri .....                                                        | 5    |
| 2.1.1 Hidroliz.....                                                                             | 5    |
| 2.1.2 Asit üretimi.....                                                                         | 6    |
| 2.1.3 Metan üretimi .....                                                                       | 7    |
| 2.2 Optimum Çevre Şartları .....                                                                | 7    |
| 2.3 Organik Katı Atıkların Anaerobik Arıtımı .....                                              | 8    |
| 2.4 Organik Atık ve Arıtma Çamurlarının Birlikte Anaerobik Arıtımı .....                        | 11   |
| 2.5 Ftalatların Özellikleri ve Kaynakları .....                                                 | 12   |
| 2.5.1 Ftalatların fiziko-kimyasal özellikleri .....                                             | 13   |
| 2.5.2 Ftalatların kaynakları.....                                                               | 15   |
| 2.5.3 Ftalatların çevresel etkileri .....                                                       | 16   |
| 2.6 Ftalatların Anaerobik Bozunma Mekanizması.....                                              | 17   |
| 2.7 Ftalatlar ile İlgili Standartlar .....                                                      | 20   |
| 2.8 Evsel Organik Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarındaki Ftalat Konsantrasyonları..... | 21   |
| 2.8.1 Evsel organik katı atıklarda bulunan fthalat konsantrasyonları .....                      | 21   |
| 2.8.2 Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki fthalat konsantrasyonları .....                        | 23   |
| 2.9 Evsel Organik Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarındaki Ftalatların Arıtımı .....     | 25   |
| 3. MATERYAL VE METOTLAR.....                                                                    | 29   |
| 3.1 Evsel Katı Atık ve Arıtma Çamurlarında Karakterizasyon Çalışmaları .....                    | 29   |
| 3.2 Spesifik Metan Aktivite (SMA) Testi .....                                                   | 30   |
| 3.3 Anaerobik Aşılama.....                                                                      | 32   |
| 3.3.1 Mezofilik aşı.....                                                                        | 32   |
| 3.3.2 Termofilik aşı .....                                                                      | 33   |
| 3.3.3 Hipertermofilik aşı .....                                                                 | 33   |
| 3.4 İki Kademeli Anaerobik Arıtma.....                                                          | 33   |
| 3.4.1 Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtma .....                            | 33   |
| 3.4.2 Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtma.....                              | 34   |
| 3.5 Deneysel Yöntem .....                                                                       | 35   |

|           |                                                                                                      |            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.1     | Karakterizasyon ve izleme parametreleri .....                                                        | 35         |
| 3.5.2     | Ftalat konsantrasyonunun ölçülmesi .....                                                             | 36         |
| <b>4.</b> | <b>FTALAT ÖLÇÜM METODUNUN BELİRLENMESİ VE ATIK KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI .....</b>                 | <b>39</b>  |
| 4.1       | Ftalat Ölçüm Metodunun Belirlenmesi .....                                                            | 39         |
| 4.2       | Evsel Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının Karakterizasyonu .....                           | 41         |
| 4.2.1     | Evsel katı atıktaki ftalat konsantrasyonları .....                                                   | 44         |
| 4.2.2     | Evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında ftalat konsantrasyonları .....                               | 46         |
| 4.3       | Genel Değerlendirme.....                                                                             | 54         |
| <b>5.</b> | <b>FTALATLAR İLE YAPILAN SMA TESTLERİ .....</b>                                                      | <b>59</b>  |
| 5.1       | Di Metil Ftalat (DMP) ile SMA Testi Sonuçları .....                                                  | 59         |
| 5.1.1     | Mezofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi .....                                             | 59         |
| 5.1.2     | Termofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi .....                                            | 63         |
| 5.1.3     | Hipertermofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi.....                                        | 67         |
| 5.2       | Di Etil Ftalat (DEP) ile SMA Testi Sonuçları .....                                                   | 71         |
| 5.2.1     | Mezofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi .....                                              | 71         |
| 5.2.2     | Termofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi.....                                              | 75         |
| 5.2.3     | Hipertermofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi.....                                         | 79         |
| 5.3       | Di Bütil Ftalat (DBP) ile SMA Testi Sonuçları.....                                                   | 83         |
| 5.3.1     | Mezofilik şartlarda di bütil ftalat (DBP) giderimi.....                                              | 83         |
| 5.3.2     | Termofilik şartlarda di bütil ftalat (DBP) giderimi .....                                            | 87         |
| 5.3.3     | Hipertermofilik şartlarda di bütil ftalat (DBP) giderimi .....                                       | 91         |
| 5.4       | Bütil Benzil Ftalat (BBP) ile SMA Testi Sonuçları .....                                              | 94         |
| 5.4.1     | Mezofilik şartlarda bütil benzil ftalat (BBP) giderimi .....                                         | 94         |
| 5.4.2     | Termofilik şartlarda bütil benzil ftalat (BBP) giderimi.....                                         | 98         |
| 5.4.3     | Hipertermofilik şartlarda bütil benzil ftalat (BBP) giderimi .....                                   | 102        |
| 5.5       | Di Etil Hekzil Ftalat (DEHP) ile SMA Testi Sonuçları .....                                           | 106        |
| 5.5.1     | Mezofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi.....                                       | 106        |
| 5.5.2     | Termofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi .....                                     | 107        |
| 5.5.3     | Hipertermofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi .....                                | 107        |
| 5.6       | Genel Değerlendirme.....                                                                             | 110        |
| <b>6.</b> | <b>YEMEK ATIĞI VE ARITMA ÇAMURUNUN ARITIMINDA FTALAT GİDERİMİ .....</b>                              | <b>117</b> |
| 6.1       | Kullanılan Substratın Özelliği .....                                                                 | 117        |
| 6.2       | Termofilik Şartlarda Ftalat Arıtımı .....                                                            | 118        |
| 6.2.1     | Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi .....                                   | 118        |
| 6.2.2     | Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi .....                                 | 121        |
| 6.2.3     | Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi.....       | 124        |
| 6.3       | Hipertermofilik Şartlarda Ftalat Arıtımı.....                                                        | 128        |
| 6.3.1     | Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi .....                              | 128        |
| 6.3.2     | Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi .....                            | 131        |
| 6.3.3     | Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi ..... | 135        |
| 6.4       | Genel Değerlendirme.....                                                                             | 139        |
| <b>7.</b> | <b>YEMEK ATIĞI VE ARITMA ÇAMURUNUN İKİ KADEMELİ ANAEROBİK ARITIMINDA FTALAT GİDERİMİ.....</b>        | <b>143</b> |
| 7.1       | Hipertermofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar.....                                                  | 143        |
| 7.2       | Termofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar .....                                                      | 152        |
| 7.3       | Mezofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar .....                                                       | 158        |

|                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.4 İki Kademeli (Hipertermofilik - Termofilik) Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi ..... | 165        |
| 7.5 İki Kademeli (Hipertermofilik – Mezofilik) Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi .....  | 170        |
| <b>8. SONUÇLAR.....</b>                                                                                     | <b>175</b> |
| 8.1 İstanbul Evsel Katı Atık ve Evsel AAT Arıtma Çamurlarında Ftalat Karakterizasyonu.....                  | 175        |
| 8.2 SMA Testi Sonuçları .....                                                                               | 176        |
| 8.3 Yemek Atığı ve Arıtma Çamuru Arıtımında Ftalat Giderimleri.....                                         | 177        |
| 8.4 İki Kademeli Anaerobik Arıtımda Ftalat Giderimleri .....                                                | 178        |
| 8.5 Yapılabilecek Yeni Araştırma Konuları.....                                                              | 179        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                      | <b>181</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                        | <b>189</b> |



## KISALTMALAR

|                  |                                                                             |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <b>AAT</b>       | : Atıksu arıtma tesisi                                                      |
| <b>AB</b>        | : Avrupa Birliği                                                            |
| <b>Ac</b>        | : Aseton                                                                    |
| <b>BBP</b>       | : Bütil benzil ftalat                                                       |
| <b>BMP</b>       | : Biyokimyasal metan potansiyeli                                            |
| <b>DEP</b>       | : Di etil ftalat                                                            |
| <b>DEHP</b>      | : Di(2 etilhekzil) ftalat                                                   |
| <b>DBP</b>       | : Di bütil ftalat                                                           |
| <b>DCM</b>       | : Di kloro metan                                                            |
| <b>DMP</b>       | : Di metil ftalat                                                           |
| <b>DOP</b>       | : Di oktil ftalat                                                           |
| <b>EA</b>        | : Etil asetat                                                               |
| <b>Eİ</b>        | : Elektriksel iletkenlik                                                    |
| <b>EKAÇTKDY</b>  | : Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik |
| <b>GC-FID</b>    | : Gaz Kromatografi cihazı flame ionization dedektör                         |
| <b>GC-MS</b>     | : Gaz Kromatografi kütle spektrofotometresi                                 |
| <b>GC-TCD</b>    | : Gaz Kromatografi cihazı thermal couple dedektör                           |
| <b>HBS</b>       | : Hidrolik bekletme süresi                                                  |
| <b>Hex</b>       | : Hekzan                                                                    |
| <b>I/S Oranı</b> | : Aşı/Substrat oranı                                                        |
| <b>İBB</b>       | : İstanbul Büyükşehir Belediyesi                                            |
| <b>İSTAÇ</b>     | : İstanbul Çevre Yönetimi San. Ve Tic. A.Ş.                                 |
| <b>KM</b>        | : Kuru madde                                                                |
| <b>KOİ</b>       | : Kimyasal oksijen ihtiyacı                                                 |
| <b>OYH</b>       | : Organik yükleme hızı                                                      |
| <b>PVC</b>       | : Polivinil klorür                                                          |
| <b>SMA</b>       | : Spesifik metan aktivitesi                                                 |
| <b>TKM</b>       | : Toplam katı madde                                                         |
| <b>TKN</b>       | : Toplam Khejldahl azotu                                                    |
| <b>TUKM</b>      | : Toplam uçucu katı madde                                                   |
| <b>TUYA</b>      | : Toplam uçucu yağ asitleri                                                 |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2.1:</b> Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999). ....                                                                            | 8  |
| <b>Çizelge 2.2:</b> Ftalatların fiziko-kimyasal özellikleri (NICNAS, 2007). ....                                                                                            | 14 |
| <b>Çizelge 2.3:</b> Ftalatların kullanıldığı yerler (Url-1 ve Url-2). ....                                                                                                  | 16 |
| <b>Çizelge 2.4:</b> Arıtma çamurlarının arazide kullanılmasında izin verilen organik kirleticiler için limit değerler (JRC, 2001; CEC, 2000 ve EKAÇTKDY, 2010). ....        | 21 |
| <b>Çizelge 2.5:</b> Evsel katı atık bulunan fthalat konsantrasyonları (mg/kg KM) (Bauer ve Herrman, 1997). ....                                                             | 22 |
| <b>Çizelge 2.6:</b> İstanbul'daki evsel katı atık bileşimi (İSTAÇ, 2007). ....                                                                                              | 23 |
| <b>Çizelge 2.7:</b> Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki DEHP konsantrasyonları (Benabdallah El-Hadj T., 2006). ....                                                          | 25 |
| <b>Çizelge 3.1:</b> Anaerobik mineral çözeltilerin bileşimi. ....                                                                                                           | 31 |
| <b>Çizelge 3.2:</b> Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtma işletme koşulları. ....                                                                        | 34 |
| <b>Çizelge 3.3:</b> Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtma işletme koşulları. ....                                                                         | 35 |
| <b>Çizelge 3.4:</b> Literatürde uygulanan fthalat yöntemleri. ....                                                                                                          | 37 |
| <b>Çizelge 3.5:</b> Arıtma çamurunda uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen geri kazanım oranları (n=3) (Horizontal–Org, 2007). ....                             | 38 |
| <b>Çizelge 4.1:</b> Katı atık numunelerinde uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen geri kazanım oranları (n=6). ....                                             | 40 |
| <b>Çizelge 4.2:</b> Evsel katı atık ve Bahçeşehir, Paşaköy, Tuzla AAT çamur keklerinin karakterizasyonu. ....                                                               | 43 |
| <b>Çizelge 4.3:</b> Evsel katı atıktaki yıllık ortalama fthalat konsantrasyonları (mg/kg KM) ve toplam fthalat içerisindeki oranları. ....                                  | 46 |
| <b>Çizelge 4.4:</b> Tuzla, Paşaköy ve Bahçeşehir AAT'lerden alınan çamur numunelerindeki fthalat konsantrasyonları (mg/kg KM) ve toplam fthalat içerisindeki oranları. .... | 50 |
| <b>Çizelge 4.5:</b> Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki fthalat konsantrasyonları (mg/kg KM). ....                                                                           | 57 |
| <b>Çizelge 5.1:</b> Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                                              | 61 |
| <b>Çizelge 5.2:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                                             | 65 |
| <b>Çizelge 5.3:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                                        | 69 |
| <b>Çizelge 5.4:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                                              | 73 |
| <b>Çizelge 5.5:</b> Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                                             | 77 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Çizelge 5.6:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                      | 81  |
| <b>Çizelge 5.7:</b> Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                            | 84  |
| <b>Çizelge 5.8:</b> Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                           | 89  |
| <b>Çizelge 5.9:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                      | 92  |
| <b>Çizelge 5.10:</b> Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                           | 96  |
| <b>Çizelge 5.11:</b> Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                          | 100 |
| <b>Çizelge 5.12:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları. ....                                     | 104 |
| <b>Çizelge 5.13:</b> Bu çalışmada mezofilik, termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtma ile elde edilen kinetik değerler. ....                        | 111 |
| <b>Çizelge 5.14:</b> Daha önce yapılan mezofilik anaerobik arıtma ile elde edilen kinetik değerler. ....                                                  | 113 |
| <b>Çizelge 6.1:</b> Çalışmada kullanılan yemek atığı ve arıtma çamurunun özellikleri. ..                                                                  | 117 |
| <b>Çizelge 6.2:</b> Termofilik şartlarda yemek atığının arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. ....                                 | 118 |
| <b>Çizelge 6.3:</b> Termofilik şartlarda arıtma çamurunun arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. ....                               | 122 |
| <b>Çizelge 6.4:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. ....      | 125 |
| <b>Çizelge 6.5:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. ....                              | 129 |
| <b>Çizelge 6.6:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. ....                            | 132 |
| <b>Çizelge 6.7:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri. .... | 135 |
| <b>Çizelge 7.1:</b> Çalışmada kullanılan yemek atığı ve arıtma çamurunun özellikleri. ..                                                                  | 143 |
| <b>Çizelge 7.2:</b> Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 1. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                  | 167 |
| <b>Çizelge 7.3:</b> Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                  | 168 |
| <b>Çizelge 7.4:</b> Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                  | 169 |
| <b>Çizelge 7.5:</b> Hipertermofilik – Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 1. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                   | 171 |
| <b>Çizelge 7.6:</b> Hipertermofilik – Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                   | 173 |
| <b>Çizelge 7.7:</b> Hipertermofilik–Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen sonuçlar. ....                                     | 174 |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1:</b> Polimerik yapıdaki maddelerin anaerobik arıtma kademeleri (Speece, 1996). ....                                      | 6  |
| <b>Şekil 2.2:</b> Metanojenik şartlarda ftalik asit esterlerin parçalanması (Vavilin ve diğ, 2005). ....                              | 18 |
| <b>Şekil 4.1:</b> Standart numuneye ait GC-MS kromatogramı.....                                                                       | 41 |
| <b>Şekil 4.2:</b> Evsel katı atıktaki aylık ftalat değişimleri. ....                                                                  | 45 |
| <b>Şekil 4.3:</b> Bahçeşehir AAT çamur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....                               | 47 |
| <b>Şekil 4.4:</b> Paşaköy AAT çamur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....                                  | 48 |
| <b>Şekil 4.5:</b> Tuzla AAT çamur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....                                    | 49 |
| <b>Şekil 4.6:</b> Tuzla AAT’de ünite bazında DEHP değişimleri.....                                                                    | 53 |
| <b>Şekil 5.1:</b> Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                              | 60 |
| <b>Şekil 5.2:</b> Mezofilik şartlarda DMP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarları. ....                     | 60 |
| <b>Şekil 5.3:</b> Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                          | 62 |
| <b>Şekil 5.4:</b> Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                   | 62 |
| <b>Şekil 5.5:</b> Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.....    | 63 |
| <b>Şekil 5.6:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                             | 64 |
| <b>Şekil 5.7:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarları. ....             | 64 |
| <b>Şekil 5.8:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....                                          | 65 |
| <b>Şekil 5.9:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                  | 66 |
| <b>Şekil 5.10:</b> Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. .... | 67 |
| <b>Şekil 5.11:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                       | 67 |
| <b>Şekil 5.12:</b> Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.....                   | 68 |
| <b>Şekil 5.13:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                   | 69 |
| <b>Şekil 5.14:</b> Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                   | 70 |
| <b>Şekil 5.15:</b> Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....   | 71 |

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.16:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                  | 72 |
| <b>Şekil 5.17:</b> Mezofilik şartlarda DEP konsantrasyondaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                     | 72 |
| <b>Şekil 5.18:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                              | 74 |
| <b>Şekil 5.19:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                       | 75 |
| <b>Şekil 5.20:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DEP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....       | 75 |
| <b>Şekil 5.21:</b> Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                 | 76 |
| <b>Şekil 5.22:</b> Termofilik şartlarda DEP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                  | 76 |
| <b>Şekil 5.23:</b> Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                             | 78 |
| <b>Şekil 5.24:</b> Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                      | 78 |
| <b>Şekil 5.25:</b> Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....      | 79 |
| <b>Şekil 5.26:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                            | 80 |
| <b>Şekil 5.27:</b> Hipertermofilik şartlarda DEP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....             | 80 |
| <b>Şekil 5.28:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                        | 81 |
| <b>Şekil 5.29:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                 | 82 |
| <b>Şekil 5.30:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DEP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. .... | 82 |
| <b>Şekil 5.31:</b> Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                  | 83 |
| <b>Şekil 5.32:</b> Mezofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                   | 84 |
| <b>Şekil 5.33:</b> Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                              | 86 |
| <b>Şekil 5.34:</b> Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                       | 86 |
| <b>Şekil 5.35:</b> Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....       | 87 |
| <b>Şekil 5.36:</b> Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                 | 88 |
| <b>Şekil 5.37:</b> Termofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                  | 88 |
| <b>Şekil 5.38:</b> Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                             | 89 |
| <b>Şekil 5.39:</b> Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                      | 90 |
| <b>Şekil 5.40:</b> Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....      | 90 |
| <b>Şekil 5.41:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                            | 91 |

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.42:</b> Hipertermofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.....              | 92  |
| <b>Şekil 5.43:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                        | 93  |
| <b>Şekil 5.44:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                 | 94  |
| <b>Şekil 5.45:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. .... | 94  |
| <b>Şekil 5.46:</b> Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                  | 95  |
| <b>Şekil 5.47:</b> Mezofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                   | 95  |
| <b>Şekil 5.48:</b> Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                              | 97  |
| <b>Şekil 5.49:</b> Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                       | 98  |
| <b>Şekil 5.50:</b> Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....       | 98  |
| <b>Şekil 5.51:</b> Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                 | 99  |
| <b>Şekil 5.52:</b> Termofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artan bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....                   | 99  |
| <b>Şekil 5.53:</b> Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                             | 101 |
| <b>Şekil 5.54:</b> Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                      | 101 |
| <b>Şekil 5.55:</b> Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. ....      | 102 |
| <b>Şekil 5.56:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                            | 103 |
| <b>Şekil 5.57:</b> Hipertermofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi. ....             | 103 |
| <b>Şekil 5.58:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi. ....                                        | 104 |
| <b>Şekil 5.59:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi. ....                 | 105 |
| <b>Şekil 5.60:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi. .... | 105 |
| <b>Şekil 5.61:</b> Mezofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                 | 106 |
| <b>Şekil 5.62:</b> Termofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                                | 107 |
| <b>Şekil 5.63:</b> Hipertermofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....                           | 108 |
| <b>Şekil 5.64:</b> Hipertermofilik şartlarda 10, 25, 50 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları. ....           | 109 |
| <b>Şekil 5.65:</b> Hipertermofilik şartlarda 10, 25, 50 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında elde edilen DEHP giderimleri. ....           | 109 |
| <b>Şekil 6.1:</b> Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında beslenen TUKM başına üretilen metan miktarları. ....                        | 119 |

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 6.2:</b> Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                                     | 119 |
| <b>Şekil 6.3:</b> Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                                               | 120 |
| <b>Şekil 6.4:</b> Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L). ....                | 120 |
| <b>Şekil 6.5:</b> Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L). ....                | 121 |
| <b>Şekil 6.6:</b> Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda üretilen metan miktarları. ....                                                      | 122 |
| <b>Şekil 6.7:</b> Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                                   | 123 |
| <b>Şekil 6.8:</b> Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                                             | 123 |
| <b>Şekil 6.9:</b> Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L). ....              | 124 |
| <b>Şekil 6.10:</b> Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L). ....             | 124 |
| <b>Şekil 6.11:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında üretilen metan miktarları. ....                          | 125 |
| <b>Şekil 6.12:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                       | 126 |
| <b>Şekil 6.13:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                 | 127 |
| <b>Şekil 6.14:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L). .... | 127 |
| <b>Şekil 6.15:</b> Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L). .... | 128 |
| <b>Şekil 6.16:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığında üretilen metan miktarları. ....                                                           | 129 |
| <b>Şekil 6.17:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                               | 130 |
| <b>Şekil 6.18:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                                         | 130 |
| <b>Şekil 6.19:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi (başlangıç ftalat konsantrasyonu 10 mg/L). ....                  | 131 |
| <b>Şekil 6.20:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi (başlangıç ftalat konsantrasyonu 50 mg/L). ....                  | 131 |
| <b>Şekil 6.21:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda üretilen metan miktarları. ....                                                | 132 |
| <b>Şekil 6.22:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                             | 133 |
| <b>Şekil 6.23:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                                       | 134 |
| <b>Şekil 6.24:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L). ....                       | 134 |
| <b>Şekil 6.25:</b> Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L). ....                       | 135 |
| <b>Şekil 6.26:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında üretilen metan miktarları. ....                     | 136 |

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 6.27:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                       | 137 |
| <b>Şekil 6.28:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi. ....                 | 137 |
| <b>Şekil 6.29:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L). .... | 138 |
| <b>Şekil 6.30:</b> Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L). .... | 138 |
| <b>Şekil 7.1:</b> Hipertermofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği. ....                                                                              | 144 |
| <b>Şekil 7.2:</b> Hipertermofilik reaktörde pH değişimi. ....                                                                                              | 145 |
| <b>Şekil 7.3:</b> Hipertermofilik reaktörde TKM konsantrasyonu değişimi. ....                                                                              | 146 |
| <b>Şekil 7.4:</b> Hipertermofilik reaktörde TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                                                             | 146 |
| <b>Şekil 7.5:</b> Hipertermofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimleri. ....                                                        | 148 |
| <b>Şekil 7.6:</b> Hipertermofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                           | 149 |
| <b>Şekil 7.7:</b> Hipertermofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                           | 150 |
| <b>Şekil 7.8:</b> Hipertermofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                           | 150 |
| <b>Şekil 7.9:</b> Hipertermofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                           | 151 |
| <b>Şekil 7.10:</b> Hipertermofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                         | 151 |
| <b>Şekil 7.11:</b> Termofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği. ....                                                                                  | 153 |
| <b>Şekil 7.12:</b> Termofilik reaktörde pH değişimi. ....                                                                                                  | 153 |
| <b>Şekil 7.13:</b> Termofilik reaktörde TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi. ....                                                                       | 154 |
| <b>Şekil 7.14:</b> Termofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları değişimleri. ....                                                         | 155 |
| <b>Şekil 7.15:</b> Termofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                               | 156 |
| <b>Şekil 7.16:</b> Termofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                               | 157 |
| <b>Şekil 7.17:</b> Termofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                               | 157 |
| <b>Şekil 7.18:</b> Termofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                               | 158 |
| <b>Şekil 7.19:</b> Termofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                              | 158 |
| <b>Şekil 7.20:</b> Mezofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği. ....                                                                                   | 159 |
| <b>Şekil 7.21:</b> Mezofilik reaktörde pH değişimi. ....                                                                                                   | 160 |
| <b>Şekil 7.22:</b> Mezofilik reaktörde TKM ve TUKM konsantrasyonu değişimi. ....                                                                           | 161 |
| <b>Şekil 7.23:</b> Mezofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları değişimleri. ....                                                          | 162 |
| <b>Şekil 7.24:</b> Mezofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                                | 163 |
| <b>Şekil 7.25:</b> Mezofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                                | 163 |
| <b>Şekil 7.26:</b> Mezofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                                | 164 |
| <b>Şekil 7.27:</b> Mezofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                                | 164 |
| <b>Şekil 7.28:</b> Mezofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi. ....                                                                               | 165 |



## **EVSEL KATI ATIK VE ARITMA ÇAMURLARINDAKİ FTALATLARIN ANAEROBİK ARITILABİLİRLİĞİ**

### **ÖZET**

Organik kirletici olarak sınıflandırılan ftalatlar esneklik ve dayanıklılık sağlamak amacıyla plastik yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli kozmetik ürünler ve tıbbi malzemeler yapımında da yaygın olarak kullanılan ftalatlar, insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasallardır.

Ülkemizdeki gibi karışık toplanan evsel katı atıkların plastik vb maddeler içermesinden ve bu maddelerdeki ftalat konsantrasyonlarının yüksek olmasından dolayı ftalatların arıtımı önem taşımaktadır. Evsel atıksu arıtma tesisinde ise özellikle di(2 etilhekzil) ftalat (DEHP) gibi ftalatların büyük bir çoğunluğunun (yaklaşık %65) ön çöktürme havuzunda birincil çamura adsorplanmasından dolayı çamur arıtımında önem kazanmaktadır. Ülkemizde 2010 yılında yürürlüğe giren Evsel/kentsel arıtma çamurlarının toprakta kullanılmasına dair yönetmelikte Ek 1-D tablosunda toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurundaki organik bileşiklerin konsantrasyonlarının ve dioksinlerin sınır değerleri DEHP konsantrasyonu için 100 mg/kg KM olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, organik kirletici olarak sınıflandırılan ftalatların evsel katı atık ve arıtma çamurlarındaki ftalat konsantrasyonları belirlenerek anaerobik arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç kapsamında DMP (di metil ftalat), DEP (di etil ftalat), DBP (di bütil ftalat), BBP (butil benzil ftalat) ve DEHP (di(2 etilhekzil) ftalat) olmak üzere 5 farklı ftalat seçilmiş ve 1 yıl boyunca aylık olarak evsel katı atıktaki ve mevsimsel olarak da arıtma çamurundaki konsantrasyonları incelenmiştir. Ayrıca bu ftalatların mezofilik (37°C), termofilik (55°C) ve hipertermofilik (70°C) şartlardaki toksik konsantrasyonları belirlenmiştir. Son olarak da, yemek atığı, arıtma çamuru ve yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte tek kademeli termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtımındaki ftalat giderimleri ve yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte hipertermofilik-termofilik ve hipertermofilik-mezofilik iki kademeli anaerobik arıtımındaki ftalat giderimleri araştırılmıştır.

Ftalat analizleri, 0,5 g oda sıcaklığında öğütülmüş kuru numune 25 mL diklorometan numune ile 30°C’de 24 saat çalkalanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra 9000 rpm hızda 15 dakika santrifuj işleminden sonra solvent faz 1 mL olarak GC-MS (DB5-MS kolon) cihazında okutulmuştur. Katı atıktaki geri kazanım oranları tüm ftalatlar için >%82 olmasından dolayı ftalat analizlerinde diklorometan solvent olarak kullanılmıştır.

Evsel katı atıktaki DMP ve DEP konsantrasyonları tüm aylarda fazla değişkenlik göstermezken DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarında salınımların aylık olarak oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Evsel katı atıktaki 7 ayda DEHP konsantrasyonu ve yıllık ortalama DEHP konsantrasyonu EKAÇTKDY’deki 100 mg/kgKM sınır değerlerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Evsel katı atıktaki yıllık ortalama ftalat

konsantrasyonları ise DMP 2.6 mg/kg KM, DEP 1.9 mg/kg KM, DBP 6.5 mg/kg KM, BBP 7.8 mg/kg KM ve DEHP 151 mg/kg KM olarak elde edilmiştir.

1 yıl boyunca mevsimsel olarak alınan Bahçeşehir AAT, Paşaköy AAT ve Tuzla AAT çamur keklerinde yapılan analizler sonucunda Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerinde ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişiminin çok düşük olduğu ve DEHP konsantrasyonunun da EKAÇTKDY'deki sınır değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Ancak Tuzla AAT çamur kekinde mevsimsel değişimlerin daha fazla olduğu ve EKAÇTKDY'deki sınır değerinin oldukça üzerinde olduğu gözlenmiştir. Tuzla AAT'ye gelen atıksuya Deri Organize Sanayi, Kimyasal Sanayi gibi birçok sanayi atıksularının ve Şile Düzenli Depolama Tesisi evsel katı atık sızıntı suyunun karışması ftalat konsantrasyonlarının salınımına ve DEHP konsantrasyonunun yüksek çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Yapılan SMA çalışmalarında, en yüksek metan üretimi ve en yüksek ftalat giderim verimleri DMP, DEP, DBP ve BBP ftalatlarında sırasıyla, mezofilik şartlarda 150 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonlarında, termofilik şartlarda 150 mg/L, 100 mg/L, 25 mg/L ve 25 mg/L konsantrasyonlarında, hipertermofilik şartlarda ise, 150 mg/L, 100 mg/L, 25 mg/L ve 25 mg/L konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Elde edilen bu konsantrasyonlardan sonra metan üretim miktarlarında ve ftalat giderimlerinde düşüşler gözlenmiştir.

Yemek atığı, arıtma çamuru ve yemek atığı ve arıtma çamurunun birlikte arıtımında termofilik anaerobik şartlarda 10 mg/L ftalat konsantrasyonlarında DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %93-95, %75-81 ve %52-56; hipertermofilik anaerobik şartlarda ise %95, %92-96, %72-89 ve %79-85 giderim gözlenmiş olup, DEHP konsantrasyonunda giderim gözlenmemiştir. Hipertermofilik şartlarda termofilik şartlara göre DBP ve özellikle BBP gideriminin oldukça arttığı gözlenmiştir. Ftalat konsantrasyonları 50 mg/L'ye arttırıldığında üretilen metan miktarlarının, toplam KOİ ve TUKM giderimlerinin hem termofilik hem hipertermofilik şartlarda düştüğü gözlenmiştir. 50 mg/L ftalat konsantrasyonlarında DMP giderim verimi değişmezken, DEP, DBP ve BBP giderim verimlerinin 10 mg/L ftalat konsantrasyonuna göre düştüğü görülmüştür. Ayrıca arıtma çamuruna yemek atığı ilave edilmesinin üretilen metan miktarını arttırmanın yanında ftalat giderim verimini de arttırdığı ancak elde edilen metan değerleri karşılaştırıldığında termofilik şartlarda başlangıçta eklenen gr TUKM başına elde edilen metan miktarı hipertermofilik şartlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Hipertermofilik-Termofilik şartlarda gerçekleştirilen iki kademeli anaerobik çalışmada ftalat giderimleri değerlendirildiğinde, hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızının 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerinden 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırılması ftalat giderim verimlerini değiştirmemiştir. Ayrıca termofilik reaktördeki çamur yaşının 20 günden 30 güne çıkarılması ftalat giderim verimlerini değiştirmemiştir.

Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik çalışmada, hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızının 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerinden 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırılması DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimlerini değiştirmemiştir. Ancak mezofilik reaktör çıkışında ftalat konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. Mezofilik reaktörlerdeki çamur yaşının 20 günden 30 güne artırılması ile DMP, DEP, DBP, BBP için çıkışta daha düşük konsantrasyonlar elde edilmiş ve DBP ve BBP giderim verimi artmıştır.

Yapılan tek kademeli termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtma çalışmalarına göre iki kademeli anaerobik arıtma çalışmaları karşılaştırıldığında ise DMP ve DEP ftalat kimyasallarının arıtma giderimlerinde benzer eğilim olmasına rağmen iki kademeli arıtma çalışmalarında DBP ve BBP giderimlerinin arttığı görülmüş ancak DEHP giderimi elde edilememiştir. İki kademeli anaerobik arıtma çalışmalarında ise Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli arıtmada Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli arıtmaya göre daha yüksek DBP ve BBP giderimleri elde edilmiştir.



## **ANAEROBIC TREATABILITY OF PHTHALATES IN MUNICIPAL SOLID WASTE AND SEWAGE SLUDGE**

### **SUMMARY**

Categorized as organic contaminants, phthalates are used in the production of plastics in order to provide flexibility and endurance. Phthalates, which are also widely used in the production of various cosmetic products and medical equipments, are chemicals that cause harmful effects on human health and environment. Globally, over four million tonnes of phthalates are consumed every year, of which European Union (EU) consumption accounts for approximately one million tonnes. Phthalates of low molecular weight, such as dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP) and dibutyl phthalate (DBP), are commonly used in cosmetics and personal care products. Longer phthalate molecules, such as benzylbutyl phthalate (BBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), have wide application as plasticizers in the polymer industry to improve flexibility, utilization and general handling properties. About 80% of all phthalates are used for this purpose. Treatment of phthalates is of great importance since phthalate concentration is high in domestic solid waste, plastics and other materials which are collected mixed as in our country. It gains importance in sludge treatment in domestic sewage treatment plant as a great majority of phthalates like DEHP (approximately 65%) are adsorbed into primary sludge in settling basin. Limit value of dioxins and concentration of organic compounds in stabilized sewage sludge for soil application was determined as 100 mg/kg d.w. for DEHP concentration in the table of Annex 1-D of RUDUWSS (Regulation on the Use of Domestic and Urban Wastewater Sludges in Soil), which entered into force in Turkey in 2010.

In this study, five different phthalates, DMP, DEP, DBP, BBP and DEHP, were chosen, and their concentration in domestic solid waste (monthly) and in sewage sludge (seasonally) were examined for 1 year. In addition, toxic concentrations of these phthalates under mesophilic, thermophilic and hyperthermophilic anaerobic treatment were determined. Finally, phthalate removals in one-stage thermophilic and hyperthermophilic anaerobic treatment of food waste and sewage sludge and food waste+sewage sludge, and phthalate removals in two-stage hyperthermophilic-thermophilic and hyperthermophilic-mesophilic anaerobic treatment of food waste-sewage sludge were investigated.

For phthalate analysis, samples were dried at room temperature and homogenized with a mortar. 0.5 gr sample was extracted for 24 hours at 30°C on a shaker using 25 mL dichloromethane as the extraction solvent. After the extraction, the aliquot was centrifuged at 9000 rpm for 15 minutes. The supernatant was reduced to 1 mL with evaporation and was transferred to the GC vial and was analysed by a GC-MS with DB5-MS column. Three different extraction solvents (dichloromethane, hexane and ethyl acetate) were used for phthalate recoveries. Although recoveries of DMP, BBP and DEHP were over 90 % for all extraction solvents, different recoveries were observed for DEP and DBP depending on the extraction solvent. DEP and DBP solvent recovery rates were 87±6% and 82±2% for dichloromethane, 61±3% and

96±7% for hexane, and 73±3% and 85±7% for ethylacetate, respectively. Because recoveries of all phthalates were greater than 82%, dichloromethane was selected as an extraction solvent in this study.

It was seen that DMP and DEP concentrations did not vary much in municipal solid waste, which was taken monthly for 1 year while there was quite a high oscillation in DBP, BBP and DEHP concentrations on a monthly basis. DBP and BBP concentrations reached their maximum levels in March in particular. DEHP concentration was observed to be above the limit value in the RUDUWSS in a 7 months and in annual average. Annual average phthalate concentration in municipal solid waste was found for DMP as 2.6 mg/kg d.w., for DEP as 1.9 mg/kg d.w., for DBP as 6.5 mg/kg d.w., for BBP as 7.8 mg/kg d.w., and for DEHP as 151 mg/kg d.w.

At the end of analyses made in the sludge from Bahçeşehir WWTP (wastewater treatment plant), Paşaköy WWTP and Tuzla WWTP seasonally taken for 1 year, it was seen that seasonal change in phthalate concentration was very low in Bahçeşehir and Paşaköy WWTP sludges, and seasonal change in DEHP concentration was below the limit value given in the RUDUWSS. However, it was observed that there was more seasonal change in Tuzla WWTP sludge, which was higher than the limit value given in the RUDUWSS. It is considered that mixture of high amounts of chemicals and industrial wastewater from the Organized Leather Industry Zone as well as the leachate from Şile Landfill Facility leads to oscillation of phthalate concentrations and to high DEHP concentration.

In addition, in the sludge samples taken from Tuzla WWTP, DEHP concentration in the primary sludge was higher than DEHP concentration in the secondary sludge. It was seen that according to mixed primary and secondary sludge, 90% of DEHP concentration is produced from primary sludge whereas 10% of DEHP concentration is produced from the secondary sludge. DEHP concentration was measured as 349 mg/kg d.w. in mesophilic anaerobic treatment effluents, and it was concluded that 26.7% of DEHP in the sludge was removed through mesophilic anaerobic treatment. In addition, daily DEHP amount was obtained as 34 kg TS in Tuzla WWTP sludge cake. It was seen that 40% of DEHP in the primary and secondary sludge was found in the treated sludge cake, while approximately 42% of DEHP is returned with the supernatants and the filtrate to the head of the sludge treatment.

In the SMA (specific methane activity) studies, the highest methane production and the highest removal efficiency of phthalate was obtained for DMP, DEP, DBP and BBP as 150 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L, and 50 mg/L concentrations in mesophilic conditions; as 150 mg/L, 100 mg/L, 25 mg/L, and 25 mg/L concentrations in thermophilic conditions; and as 150 mg/L, 100 mg/L, 25 mg/L, and 25 mg/L concentrations in hyperthermophilic conditions respectively. Methane production amounts or removal efficiency of phthalate decreased at these concentrations.

In anaerobic treatment of food waste and above sewage sludge alone and in the co-digestion of food waste and sewage sludge (50:50% TVS basis), 95%, 93-95%, 75-81% and 52-56% removals have been observed for DMP, DEP, DBP and BBP, respectively with 10 mg/L phthalate concentration under thermophilic anaerobic digestion; and 95%, 92-96%, 72-89% and 79-85% removals have been observed for DMP, DEP, DBP and BBP, respectively with 10 mg/L phthalate concentration under hyperthermophilic anaerobic digestion; however no removal was observed in DEHP concentration both thermophilic and hyperthermophilic anaerobic digestions. It was

seen that DBP and especially BBP removal considerably increased in hyperthermophilic anaerobic digestion compared to thermophilic anaerobic digestion. It was observed that when phthalate concentrations were increased to 50 mg/L, methane production as well as total COD and TVS removals decreased both in thermophilic and hyperthermophilic anaerobic digestion. It was seen that while DMP removal efficiency did not vary at 50 mg/L phthalate concentration; DEP, DBP and BBP removal efficiencies decreased compared to the case with 10 mg/L phthalate concentration. In addition, it was seen that codigestion of food waste and sewage sludge did not only enhance the amount of methane produced, but also improved phthalate removal. However, when the obtained methane productions were compared, it was observed that the amount of methane production per gr TVS added at start-up was higher in thermophilic conditions in comparison to hyperthermophilic conditions.

In two-stage hyperthermophilic-thermophilic anaerobic treatment operation, 57-63% TVS and 58-67% total COD removals were obtained at different organic loading rates (OLR) and hydraulic retention times. In the present study, phthalate removals were found as 96-97%, 96-98%, 96-98%, and 93-94% for DMP, DEP, DBP and BBP, respectively. No consistent DEHP removal was observed. Phthalate removal efficiencies did not change when organic loading rate of hyperthermophilic reactor was increased from 6 to 10 kg TVS/m<sup>3</sup>.day, and hydraulic retention time in thermophilic reactor was increased from 20 to 30 days. However, it was observed that when the hyperthermophilic reactor was operated at an OLR of 10 kg TVS/m<sup>3</sup>.day, phthalate concentration in the effluent of the thermophilic anaerobic reactor was higher than it was in the effluents of other operation all conditions.

In two-stage hyperthermophilic-mesophilic anaerobic treatment operations, 60-62% TVS removal and 59-65% total COD removal were obtained under different organic loading rates and hydraulic retention times. Phthalate removals were found as 96-98%, 97-98%, 91-96%, and 86-92% for DMP, DEP, DBP and BBP respectively. No consistent DEHP removal was observed. Although phthalate removal efficiencies did not change significantly when organic loading rate of hyperthermophilic reactor was increased from 6 kg TVS/m<sup>3</sup>.day to 10 kg TVS/m<sup>3</sup>.day; phthalate concentrations were higher in the effluent of the mesophilic anaerobic reactor. When hydraulic retention time in mesophilic reactors was increased from 20 to 30 days, lower DMP, DEP, DBP, and BBP concentrations were obtained in the effluent of the mesophilic reactor whereas DBP and BBP removal efficiencies increased in two stage anaerobic treatment.

When two-stage anaerobic treatment operations were compared with one-stage thermophilic anaerobic treatment and one-stage hyperthermophilic anaerobic treatment operations, it was seen that there was a similar tendency in the removals of DMP and DEP, however DBP and BBP removals increased in two-stage treatment operations. Whereas, no DEHP removal was obtained. Higher DBP and BBP removals were obtained in two stage hyperthermophilic-thermophilic treatment when compared to two-stage hyperthermophilic mesophilic treatment.



## 1. GİRİŞ

### 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Avrupa Birliği Katı Atık Düzenli Depolama Yönergesi (99/31/EC) uyarınca AB üyesi ve aday ülkelerde, 1995 yılı ülke toplam organik katı atık miktarları baz alınarak, düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilecek organik katı atık miktarlarının 2010, 2013 ve 2020 yıllarına kadar sırasıyla, %25, %50 ve %65 oranında azaltılması öngörülmektedir. Ayrıca, Kyoto Protokolü'nde ülkeler sera gazı emisyonlarının azaltılması ve organik atıklardan yenilenebilir enerji (biyometan) üretiminin desteklenmesi yönünde karar almışlardır. 2001/77/EC Direktifi (Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Elektrik Geri Kazanımı)'nde ise yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen elektrik miktarının artırılması amaçlanmaktadır.

Evsel katı atıklar birçok Avrupa ülkesinde ve ABD'nin birçok eyaletinde kaynakta ayrı toplanmasına rağmen ülkemizde karışık toplanmaktadır. İstanbul'da 2011 yılı verileri ile günde yaklaşık 14.513 ton katı atık toplanmaktadır (İBB, 2012). Bu atıkların işlenerek doğada yeniden kullanılabilen bir niteliğe dönüştürülmesi sürdürülebilir gelişme için zorunlu görünmektedir. Evsel organik katı atıkların anaerobik biyolojik arıtımı sayesinde atığın organik madde içeriği azaltılabilir, besi maddeleri (nutrient) geri kazanılabilir, elde edilen son ürün toprak şartlandırıcısı olarak ve ayrıca üretilen biyogaz da kullanılabilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir (Hartmann ve Ahring, 2005).

Evsel katı atıkların anaerobik arıtımı ile oluşan ürünün arazide kullanılabilmesi için patojen mikroorganizmalar, ağır metaller ve organik kirletici konsantrasyonlarının belirli sınır değerler aralığında olması gerekmektedir. Patojen mikroorganizmalar ve ağır metal içerikleri ile ilgili birçok araştırma yapılmasına rağmen organik kirleticiler ile ilgili bilgi eksikliği bulunmaktadır. Organik kirletici olarak sınıflandırılan ftalatlar esneklik ve dayanıklılık sağladığı için plastik yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda ftalatlar kozmetik ürünler, kablo, film, kaplama, yer döşemeleri, profil, tüp, çanta, ayakkabı, kan torbası ve eldiven gibi esnek ve yalıtkan

malzeme yapımında; astar boya, kauçuk, etiket, mürekkep ve yapıştırıcı yapımında, kolonya, parfüm, saç spreyi ve oje gibi kozmetik ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Yaygın kullanımı olan ftalatlar, ileri derecede dirençli olmaları nedeniyle, çevreye bulaştığında ortamda uzun süre kalan, kararlı, besin zincirinde aktarılacak biyolojik birikime uğrayan, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasallardır. Bazı ftalatlar hayvanlarda kansere neden olurken, ftalatların büyük bir çoğunluğunu oluşturan ve en çok bilinen di(2 etilhekzil) ftalatın (DEHP) insanlarda kansere neden olduğu IARC tarafından kabul edilmiştir (IARC, 1987).

Ftalatlar, evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında genellikle bulunmaktadır. Ancak evsel katı atıkların ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının biyolojik arıtımı sırasında biyolojik parçalanabilirliği çok yavaş olduğundan dolayı arıtılamamaktadır. Ayrıca DEHP'nin büyük bir çoğunluğunun (yaklaşık %65) ön çöktürme havuzunda birincil çamura adsorplanmasından ve biyolojik arıtma sırasında meydana gelen kütle azalmasından dolayı arıtma çamurlarında ftalat esterlerin konsantrasyonları artmaktadır. Aynı zamanda evsel katı atık içerisindeki plastik miktarının yüksek olması sebebiyle de ftalatların arıtımı önem taşımaktadır. Arıtma çamurlarında ftalat arıtımı üzerine yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda anaerobik çürüme prosesi ile ftalatların ve DEHP'nin biyolojik olarak parçalandığı belirtilmiştir (Schmidt ve diğ., 2004; Christensen ve diğ., 2004a, Benabdallah El-Hadj T., 2006). Ayrıca evsel katı atık içerisinde bulunan DEHP'nin sıcaklığın artırılması ile biyolojik olarak parçalanabilirliği artmış ve hipertermofilik anaerobik şartlarda DEHP giderimi gözlenmiştir (Hartmann ve Ahring, 2003).

Arıtma çamurlarındaki ftalat bileşenlerinin biyolojik arıtmaya etkisi üzerine birçok çalışma olmasına rağmen bunlardan genel bir sonuç çıkarılamamaktadır. Diğer taraftan İstanbul'daki arıtma çamuru ve evsel katı atıklardaki ftalat seviyeleri hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. İnsan sağlığı ve çevreye etkileri bakımından önemli kirletici olan ftalatların evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki seviyelerinin belirlenmesi ve biyolojik olarak arıtılabilirliği konusunda ilave çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

## 1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın temel amacı; organik kirletici olarak sınıflandırılan ftalatların İstanbul evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki karakterizasyonunun belirlenerek anaerobik giderilebilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaç kapsamında DMP (di metil ftalat), DEP (di etil ftalat), DBP (di bütıl ftalat), BBP (butıl benzil ftalat) ve DEHP (di(2 etilhekzil) ftalat) olmak üzere 5 farklı ftalat incelenmiştir. Bu amaç çerçevesinde;

- 5 farklı ftalatın İstanbul için evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma çamurlarında konsantrasyonları belirlenmiş,
- 5 farklı ftalatın farklı konsantrasyonlarda ile mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlardaki arıtımı ve inhibisyon seviyeleri araştırılmış,
- 5 farklı ftalatın yemek atığı, evsel arıtma çamuru ve yemek atığı-evsel arıtma çamurunun termofilik ve hipertermofilik şartlardaki arıtılabilirlikleri incelenmiş,
- Yemek atığı ve arıtma çamurunun birlikte iki kademeli (Hipertermofilik-Mezofilik ve Hipertermofilik-Termofilik) anaerobik arıtımında ftalatın giderimi değerlendirilmiştir.

.

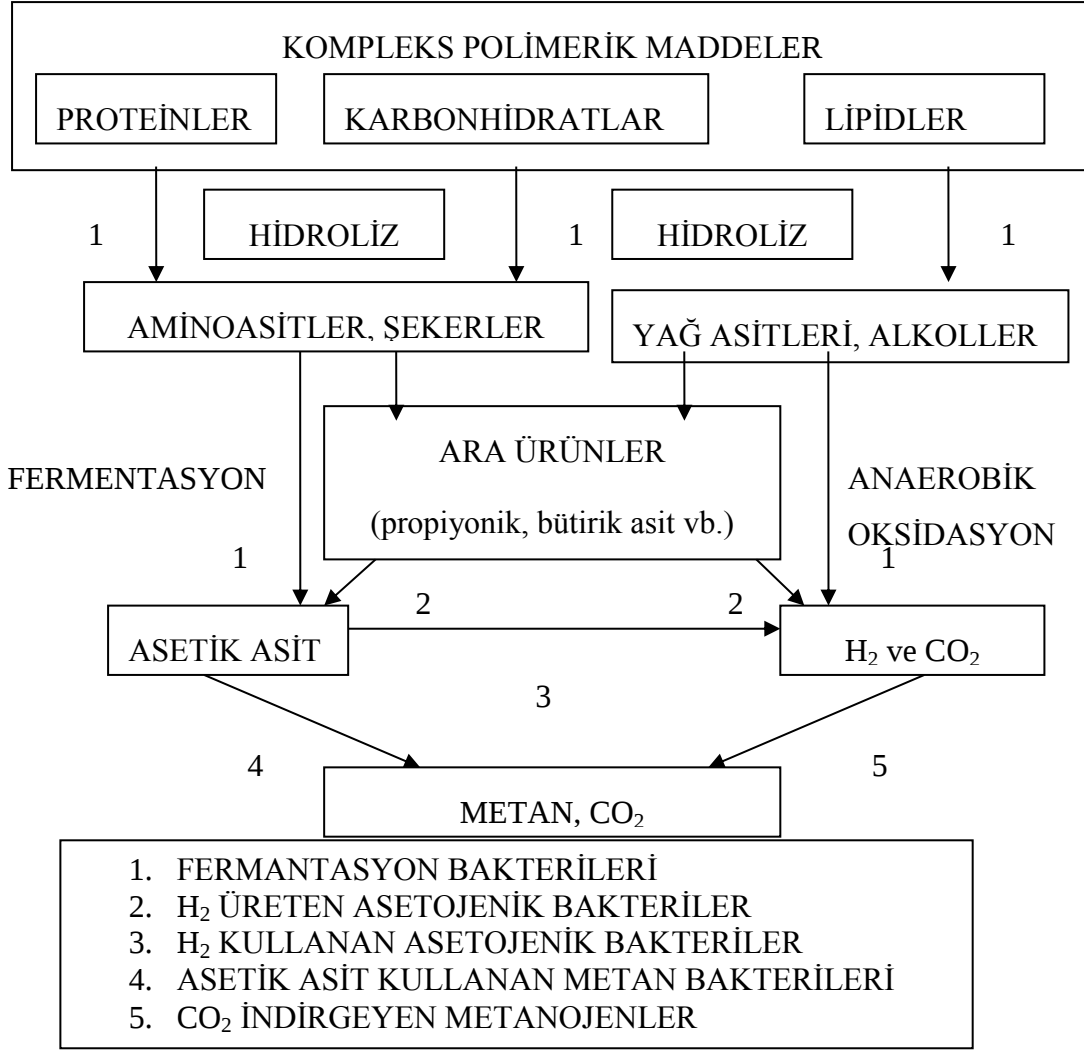
## **2. FTALATLARIN ANAEROBİK ARITIMI**

### **2.1 Anaerobik Arıtma ve Kademeleri**

Anaerobik arıtma, organik maddelerin oksijensiz ortamda asit ve metan bakterileri ile mikrobiyolojik olarak parçalanarak,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik arıtma, yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi, asit üretimi ve metan üretimi olmak üzere başlıca 3 kademedен oluşmaktadır (Öztürk, 2007). Şekil 2.1’de polimerik maddelerin anaerobik arıtım kademeleri özetlenmiştir.

#### **2.1.1 Hidroliz**

Anaerobik arıtma prosesindeki ilk adım kompleks organik maddelerin (partiküler ve çözünmüş polimerler) enzimatik bir reaksiyonla daha basit yapıdaki çözünmüş bileşiklere dönüşmesidir (Dereli, 2006). Polimerlerin monomerik organiklere hidrolizi hidrolitik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu türler çözünmüş veya çözünmemiş halde bulunan yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerin indirgenmesini sağlayan enzimlere sahiptirler. Hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş olan hidroliz kademesinde reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler; ortam pH’ı, sıcaklık, çamur yaşı ve hidrolik bekletme süresidir (Öztürk, 2007). Çünkü hidrolik bekletme süresi yeterli olmadığında organik maddeler tam olarak hidroliz olamaz ve asit bakterilerinin uçucu asitlere dönüştürmek üzere ihtiyaç duyduğu basit yapıları organik maddelerin miktarı yetersiz olmuş olur. Bu da zincirleme olarak daha az organik madde giderimine ve daha az metan üretimine sebebiyet verir. Genel olarak hidroliz safhası anaerobik arıtma için hız sınırlayıcı faktör olmamasına rağmen çok yavaş hidroliz olan organik maddelerin arıtımında sınırlayıcı safha olabilir (Speece, 1996).



**Şekil 2.1:** Polimerik yapıdaki maddelerin anaerobik arıtma kademeleri (Speece, 1996).

### 2.1.2 Asit üretimi

Asit üretim safhası, organik asit üretim safhası ve asetik asit üretim safhası olarak iki gruba ayrılabilir. Bu safhada, hidroliz safhasında daha basit yapılı hale gelen organik maddeler, işletme şartları kararlı ise bir grup bakteri (asetik asit üreten, asetojenler) tarafından karbonhidratlar kullanılarak asetik asit gibi zayıf asitlere, diğer bir grup bakteri tarafından ise H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'e dönüştürülürler (Öztürk, 2007). Eğer metan bakterilerinin asetik asiti parçalamaları problemli ise organik maddeler propiyanat, bütirat gibi ara ürünlere dönüşürler. Bu ara ürünlerin asetik asit, CO<sub>2</sub> ve metana dönüşebilmesi için pH değerinin 4'ün altına inmemesi gerekir. Asit bakterilerinin çoğalma sürelerinin çok kısa olması ve ortam şartlarına çok çabuk adapte olmaları nedeniyle asit üretim safhası, anaerobik arıtma için hız sınırlayıcı bir safha değildir.

Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha büyük olduğu için, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış, asit üretiminin artması sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum bir sonraki adım olan metan üretimi safhasında inhibisyona sebep olabilmektedir. Asit üretimine paralel olarak, proteinlerin ve amino asitlerin uçucu yağ asitlerine dönüşümü sırasında ortama amonyak salınır (Dereli, 2006).

### **2.1.3 Metan üretimi**

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve havasız arıtmada genellikle hız sınırlayıcı kademe olmaktadır (Öztürk, 2007). Bunun sebebi metan bakterilerinin asit üreten bakterilere göre daha yavaş çoğalmaları ve metan bakterilerinin ortam şartlardaki değişikliklere karşı daha hassas olmalarıdır. Bu yüzden bu safhanın tam olarak kontrolü sistem verimi açısından oldukça önemlidir. Ancak metan üretim safhasının her zaman hız sınırlayıcı olmamaktadır, bazı durumlarda hidroliz safhası daha kritik olabilmektedir. Genel anlamda metan bakterilerinden metan üretimi iki şekilde olmaktadır. Birincisi,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2$ 'den metan üretimi, diğeri ise asetik asitten metan üretimidir. Havasız reaktörlerde üretilen metanın takriben % 30'u  $\text{H}_2$  ve  $\text{CO}_2$ 'den, % 70'i ise asetik asitin parçalanmasından oluşmaktadır.  $\text{H}_2$  ve  $\text{CO}_2$ 'den metan üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere oranla çok daha hızlı bir şekilde çoğalmaktadır (Öztürk, 1999).

## **2.2 Optimum Çevre Şartları**

Anaerobik reaktörlerde kararlı ve yüksek bir performans elde edilebilmesi için anaerobik mikroorganizmaların yaşayabileceği ve çoğalabileceği en uygun (optimum) çevre şartlarının sağlanması gereklidir. Bu koşullar özetle Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Anaerobik arıtma genellikle sakrofilik (10-20°C), mezofilik (20-40°C optimum 35°C) ve termofilik (40-60°C optimum 55°C) sıcaklıklarda işletilmektedir (Öztürk, 2007). Katı atıkların arıtımı genelde mezofilik ve termofilik şartlarda gerçekleştirilir. Termofilik şartlarda reaksiyonların daha hızlı ve arıtmanın daha verimli olmasına rağmen; prosesin birçok adımında dengesizlikler ortaya çıkabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda asit üretim safhasında, metan üretim safhasında tüketilenden daha fazla miktarda asit üretilir. Bu durum organik asit birikmesine bağlı olarak reaktör

pH'ını düşürebilir ve metanojenler inhibe olabilir. Bu durum özellikle biyolojik ayrışabilirliği yüksek ve kolay (hızlı) hidroliz olabilen atıkların arıtımında görülebilir. Optimum sıcaklık, substrat tipine ve anaerobik reaktör tipine bağlıdır.

Anaerobik mikroorganizmalar için sıcaklığın en çok etkilediği parametreler maksimum spesifik çoğalma hızı ( $\mu_{max}$ ) ve ölüm sabitidir (b). Hidroliz katsayıları da sıcaklıkla değişir.

**Çizelge 2.1:** Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999).

| Parametre                | Optimum Şartlar                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Arıtılan atığın bileşimi | Karbon, temel (N, P) ve iz (Cu, Mo, Fe gibi) elementler dengeli olmalı, O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> gibi oksitleyici maddeler, toksik maddeler ve inhibitör elementler içermemelidir. |
| KOI/N/P                  | 300/5/1                                                                                                                                                                                                                                      |
| pH                       | 6,5-8,2                                                                                                                                                                                                                                      |
| Sıcaklık                 | 25-40 (35-37) °C( mezofilik) ve 50-65 (55) °C(termofilik)                                                                                                                                                                                    |
| Alkalinite               | 1000-4000 (2000) mg CaCO <sub>3</sub> /L                                                                                                                                                                                                     |
| TUYA                     | <1000-1500 mg/L asetik asit                                                                                                                                                                                                                  |
| TUYA/Alkalinite          | <0,1                                                                                                                                                                                                                                         |

\* Parantez içindeki sayılar optimum değerleri göstermektedir.

### 2.3 Organik Katı Atıkların Anaerobik Arıtımı

Evsel organik katı atıkların anaerobik şartlarda arıtıldığı reaktörler içlerinde barındırdıkları katı madde yüzdesine (ıslak ve kuru sistemler), kademe sayısına (tek ve çift kademeli sistemler) ve prosesin yürütüldüğü işletme sıcaklığına (mezofilik ve termofilik sistemler) göre sınıflandırılmaktadır (Mata-Alvarez, 2003).

Islak sistemlerde katı madde içeriği %15'in (%8-12) altına düşürülürken, kuru sistemlerde reaktörün katı madde içeriği %20-40 arasında tutulur. Bu sayede kuru sistemler daha düşük hacimli reaktörler ve daha yüksek organik yükleme hızları ile çalıştırılabilirler, ancak katı madde içeriği yüksek olduğunda inhibisyon etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca kuru sistemlerde atığın iletilmesi ve etkili şekilde karıştırılması oldukça önemli bir problemdir. Avrupa'da kurulu kapasitenin %44'ünü ıslak sistemler oluştururken, %56'sı kuru sistemlere aittir (Mata-Alvarez, 2003).

Anaerobik çürütme genelde mezofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilmesine rağmen son yıllarda termofilik şartlarda çalıştırılan tesislerin sayısı oldukça artmıştır. Termofilik şartların mezofilik şartlara göre kararlılığının daha düşük olması ve daha kolay proses arızaları oluşturmalarına rağmen, termofilik şartlarda reaksiyon hızları daha yüksek olduğundan, sistem daha düşük bekletme sürelerinde işletilmekte ve atığın daha iyi hijyenize olması sağlanmaktadır. Çeşitli atıklarda ve arıtma çamurlarında bulunabilecek patojen mikroorganizmalar ve zararlı ot tohumları termofilik arıtma ile yok edilebilmektedir. Termofilik tek kademeli ıslak sistemlerde, optimum organik yükleme hızı mekanik olarak ayrılmış evsel organik katı atık için  $9,7 \text{ kgTUKM/m}^3 \cdot \text{gün}$ , kaynağında ayrılmış sebze meyve atıkları için  $6 \text{ kgTUKM/m}^3 \cdot \text{gün}$  olarak bulunmuştur (Öztürk, 2007). Orta derecede kolay ayrışabilir substratlar ( $\text{TUKM/TKM} \leq 0,7$ ) için 12 günlük hidrolik bekletme süresi ve  $12 \text{ kgTUKM}_{\text{beslenen}}/\text{m}^3 \cdot \text{gün}$ 'e kadar olan organik yüklemelerle termofilik ve yarı kuru olarak tek kademeli anaerobik sistemlerde arıtılırsa yüksek reaksiyon verimleri ( $0,5 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ ) elde edilebilmektedir (Pavan ve diğ., 2000).

Meyve ve sebze atıklarının mezofilik şartlarda anaerobik arıtımında 12-20 gün hidrolik bekletme sürelerinde, %4 KM ile yapılan çalışmada  $0,338\text{-}0,452 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi ve %62-74 TUKM giderimi, %6 KM ile yapılan çalışmada  $0,327\text{-}0,453 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi ve %66-76 TUKM giderimi, %8 KM ile yapılan çalışmada  $0,257\text{-}0,364 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi ve %59-64 TUKM giderimi elde edilmiştir (Bouallagui ve diğ., 2003). Ayrıca meyve ve sebze atıklarının kesikli mezofilik anaerobik arıtımında yaklaşık  $1 \text{ kgTUKM/m}^3 \cdot \text{gün}$  organik yükleme hızında 32 ve 47 gün hidrolik bekletme sürelerinde sırasıyla, %65 ve %58 TUKM giderimi elde edilirken,  $0,16$  ve  $0,26 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi gerçekleşmiştir. Meyve ve sebze atıklarının mezofilik anaerobik arıtımında ise  $1,6$  ve  $3,6 \text{ kgTUKM/m}^3 \cdot \text{gün}$  organik yükleme oranlarında sırasıyla, %88 ve %83 TUKM giderimi ve  $0,47$  ve  $0,37 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi elde edilmiştir (Bouallagui ve diğ., 2005). Yemek atıklarının 8-20 gün arasında değişen hidrolik bekletme sürelerinde mezofilik anaerobik arıtımında ise yaklaşık  $0,478\text{-}0,489 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi elde edilmiştir (Mata-Alvarez ve Llabrés, 1992). Yemek atıklarının mezofilik arıtımında Cho ve Park (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, 28 gün sonunda metan üretimi  $0,472 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilirken, Heo ve

diğ., (2004) tarafından yapılan çalışmada ise 40 gün sonunda  $0,489 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretilmiştir. Yemek ve meyve-sebze atıkları karışımının mezofilik anaerobik arıtımında  $3 \text{ kgTUKM}/\text{m}^3\text{gün}$  organik yükleme hızında %72-80 TUKM giderimi ve %75-96 çözünmüş KOİ giderim verimi elde edilirken,  $0,42\text{-}0,49 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi gerçekleşmiştir (Lin ve diğ., 2011).

Termofilik şartlarda ise 17 farklı organik evsel atığın havasız arıtımının araştırıldığı bir çalışmada, metan potansiyeli  $0,298\text{-}0,576 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir. Aynı çalışmada yaklaşık  $2,8 \text{ kgTUKM}/\text{m}^3\text{gün}$  organik yükleme hızı ile yapılan pilot ölçekli reaktörde %75-89 TUKM giderimi ve  $0,3\text{-}0,4 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi elde edilmiştir (Davidsson ve diğ., 2007). Termofilik şartlarda ( $50\pm 2^\circ\text{C}$ ) yemek atığının arıtımında ise  $6,8\text{-}12,5 \text{ gTUKM}/\text{L}$  başlangıç TUKM yüklemelerinde 28 gün sonunda  $0,425$  ve  $0,445 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi ve %73 metan oranı elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2007). Liu ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise termofilik şartlarda ( $50\pm 2^\circ\text{C}$ )  $6,5 \text{ gTUKM}/\text{L}$  başlangıç yüklemesinde yemek atığında %94 TUKM giderimi ve  $0,510 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi, yeşil atıklarda %92 TUKM giderimi ve  $0,357 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi ve yemek atığı:yeşil atık 1:1 (%TUKM) olduğu atıkta ise %91 TUKM giderimi ve  $0,430 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi gerçekleşmiştir. Yemek atıklarının termofilik anaerobik arıtımında ise  $0,12$  ve  $1,15 \text{ substrat}/\text{mikroorganizma}$  oranlarında spesifik metan üretim potansiyeli sırasıyla,  $0,84$  ve  $0,61 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir (Ortega ve diğ., 2008)

Angelidaki ve diğ., (2006) tarafından yapılan çalışmada organik evsel katı atığın arıtımında ise %1,5-4,5 KM oranlarında termofilik şartlarda spesifik metan üretimi  $0,35\text{-}0,41 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilirken, %4,5 KM oranında hipertermofilik şartlarda ( $65^\circ\text{C}$ ) termofilik şartlara ( $55^\circ\text{C}$ ) göre spesifik metan üretim potansiyelinin  $0,42 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  değerinden  $0,52 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  değerine çıktığı gözlenmiştir.

Avrupa’da, evsel organik katı atıkların ve biyo atıkların anaerobik arıtımında kullanılan gerçek ölçekli tesislerin %90’ı tek kademeli sistemlerdir (De Baere, 2005). Tek kademeli sistemlerde bütün biyokimyasal reaksiyonlar (hidroliz, asit ve metan oluşumu) tek bir reaktörde gerçekleşir (Dereli, 2006). Anaerobik arıtma sürecinde

hidroliz kademesi hız sınırlayıcı olduğu durumlarda asetat ve metan üretimi reaksiyonları iki farklı reaktör ile gerçekleştirilir. İki kademeli sistemlerin esas avantajı, tek kademeli sistemlerde kararsız performanslara yol açabilen bazı atık türlerinin daha kararlı olarak arıtılabilmesidir. İki kademeli sistemlerin tamamı organik yüklemdeki değişkenliklere karşı bir miktar koruma sağlar. Ayrıca sadece biyokütle konsantrasyonunun ve çamur yaşının yüksek olduğu iki kademeli sistemler yüksek azot ve diğer inhibitörlerin konsantrasyonlarına dayanabilmektedir (Mata-Alvarez, 2003). Bu yüzden iki kademeli tasarımların birçoğunda ikinci reaktörde çamur yaşı yüksek tutulur.

İki kademeli sistemlerin en önemli üstünlüğü sebze-meyve atıkları gibi çok kolay ve hızlı ayrışabilen atıkların çok yüksek bir biyolojik kararlılıkta arıtılabilmesidir (Dereli, 2006). Çok hızlı hidrolize olabilen sebze-meyve atıkları tek ve iki kademeli laboratuvar ölçekli reaktörlere beslenmiştir. Tek kademeli sistemin 3,3 kgUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemde proses kararlılığını kaybetmesine karşın 2 kademeli sistem 7 kgUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında bile kararlılığını kaybetmemiştir (Pavan ve diğ., 1999). BTA prosesinde 10 kgUKM/gün, Biopercloat sisteminde 15 kgUKM/gün organik yüklemeler yapılabilmektedir (Mata-Alvarez, 2003). Buna rağmen atığın homojen karışımına ve sabit organik yükleme hızlarında reaktöre beslenmesine dikkat edilirse, tek kademeli sistemler de çift kademeli sistemler kadar güvenilir ve stabil çalışabilir (Mata-Alvarez, 2003).

## **2.4 Organik Atık ve Arıtma Çamurlarının Birlikte Anaerobik Arıtımı**

Son yıllarda birlikte arıtım yaklaşımının oluşması neticesinde evsel organik atıkların arıtma çamurları ile birlikte arıtımı uygulamaları hem anaerobik arıtımın verimini arttırmakta hemde ekonomikaçıdan faydası bulunmaktadır. Ön çöktürme çamurunun mezofilik anaerobik arıtımında 1,9 kgTUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemde %35 oranında CH<sub>4</sub> elde edilirken metan üretimi 0,102 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir (Pahl ve diğ., 2008). Tai ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise termofilik anaerobik şartlarda aktif çamurun arıtımında 1,17 kgTUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yüklemde %52 oranında CH<sub>4</sub> elde edilirken metan üretimi 0,199 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir. Arıtma çamurunda anaerobik arıtımında metan üretimi daha düşük olmasından dolayı organik evsel atıklar ile birlikte arıtımı uygulanmaya başlanmıştır. Böylece, arıtma çamurundaki makro ve

mikro nütrient eksikliği organik atık ilavesinden dolayı giderilebilecek ve biyogaz veriminde önemli bir artış sağlanabilecektir. %8-20 TUKM bazında beslenen arıtma çamurunun, organik atıkların stabilizasyon derecesini ve üretilen metan miktarını arttıracadı bildirilmektedir (Dereli, 2006). Islak sistemlerde, TUKM giderimi ve spesifik gaz üretimi bakımından en iyi verim evsel organik katı atık/arıtma  amuru = 80/20 (KM bazında) olduğuunda elde edilebilmektedir (Demirekler ve Anderson, 1998). Heo ve diğ. (2004) tarafından yemek atıkları ve aktif çamurun mezofilik şartlarda birlikte arıtımında farklı karışımlar uygulanmış olup, en uygun yemek atığı:aktif çamur karışım oranının 50:50 (TKM bazında) olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada 20 gün hidrolik bekletme süresi ve 1,61 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında %58 toplam KOÇ ve %57 TUKM giderimi gözlenirken, 0,34-0,37 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir. Ayrıca, Mata-Alvarez ve diğ. (1990) tarafından yapılan çalışmada mezofilik şartlarda organik evsel katı atık ve arıtma  amurlarının %50:50 oranında birlikte arıtılması ile 14,5 gün hidrolik bekletme süresi ve 2,8 kgTUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında %57 TUKM giderimi ve maksimum spesifik metan üretimi ise 0,37 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir.

Ayrıca arıtma çamurunun mezofilik anaerobik arıtımında 0,186 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, termofilik anaerobik arıtımında ise 0,124 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretilirken kaynağında ayrılmış organik evsel katı atık ve arıtma çamurunun %50:50 oranında birlikte arıtımında mezofilik şartlarda 0,36 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, termofilik şartlarda ise 0,18 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretilmiştir (Del Borghi ve diğ., 1999). Kim ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada ise arıtma çamurunun mezofilik şartlarda anaerobik arıtımında arıtma çamurunda 0,116 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi elde edilirken yemek atığı ve arıtma çamurunun %50:50 karışımında 0,215 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir. Aynı çalışmada, termofilik anaerobik arıtımada ise arıtma çamurunda 0,163 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, yemek atığı ve arıtma çamurunun %50:50 karışımında 0,28 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir.

## 2.5 Ftalatların  zellikleri ve Kaynakları

Ftalatlar günlük olarak kullanılan çeşitli ürünlerde bulunan geniş bir bileşik ailesidir. Ftalik asidin monohidrit alkoller ile yaptığı diesterlere ftalatlar denir. Ftalatlar,

plastiklerin esnekliğini ve dayanıklılığını sağlayan en geniş kullanıma sahip olan bir bileşik ailesidir. Stabilité, akışkanlık ve düşük uçuculuk gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Ftalatlar en çok plastikleştirici olarak kullanılırlar.

### 2.5.1 Ftalatların fiziko-kimyasal özellikleri

Ftalatlar; yağlı, sıvı, renksiz, çok az kokulu veya kokusuz, düşük uçuculuk gibi özelliklere sahiptir. Ftalat gibi yumuşatıcılar; plastifiyanların en önemli sınıfıdır ve çevresel kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Yaygın olan ftalatlar ise di-etilhekzil ftalat (DEHP), di-butil ftalat (DBP) ve di-etil ftalat (DEP)'dir. Çalışmada bu ftalatların yanında di-metil ftalat (DMP), butil benzil ftalat (BBP), di-oktil ftalat (DOP) gibi ftalatlar da incelenmiştir.

Çizelge 2.2'de ise ftalatların fiziko-kimyasal özellikleri verilmiştir (NICNAS, 2007).

Çizelge 2.2 incelendiğinde ftalatların sudaki çözünürlükleri, alkil zincir uzunluğu ve molar hacim arttıkça azalmaktadır. DMP'nin sudaki çözünürlüğü 4,3 g/L iken, DEP'in 1,0 g/L, DBP ve BBP'nin ise sırasıyla, 0,01 g/L ve  $2,8 \cdot 10^{-3}$  g/L olduğu ve en düşük sudaki çözünürlüğe sahip DEHP'nin ise  $4,1 \cdot 10^{-5}$  g/L olduğu görülmektedir. Hava/Su katsayısı ( $\text{Log } K_{aw}$ ), su fazından hava fazına ftalatların geçiş oranını belirten bir katsayı olup Henry sabiti ile ölçülmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip ftalat esterler hızlı bir şekilde sudan hava geçebilmektedir.  $\text{Log } K_{ow}$  kimyasal maddelerin organik ve inorganik fazlarda çözünme oranlarını ifade eden katsayı olup, alkil zincir uzunluğu ve molar hacim arttıkça artmaktadır ve bu da daha fazla hidrofobik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek  $\text{Log } K_{ow}$  değerine sahip ftalatlar yüksek hidrofobik özellik göstermekte ve organik madde ve yüzeyde daha fazla adsorplanmaktadır.

DEHP, düşük çözünürlük ve yüksek  $\text{Log } K_{ow}$  ile dikkat çekmektedir. Ftalatlar düşük çözünürlükleri ve yüksek hidrofobik özelliklerinden dolayı toprak veya çamurun organik kısmına adsorblanmış gibi davranırlar. Bu yüzden biyolojik parçalanabilirliği oldukça yavaştır.

**Çizelge 2.2:** Ftalatların fiziko-kimyasal özellikleri (NICNAS, 2007).

| Özellik                    | DMP<br>(Dimetil<br>Ftalat)                     | DEP<br>(Dietil Ftalat)                             | DBP<br>(Dibütil Ftalat)                              | BBP<br>(Bütil benzil Ftalat)                               | DEHP<br>(Dietilhekzil Ftalat)                                 |
|----------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| CAS Numarası               | 131-11-3                                       | 84-66-2                                            | 84-74-2                                              | 35-68-7                                                    | 117-81-7                                                      |
| Formülü                    | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>     | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>       | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>             | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>                |
| Kimyasal Adı               | dimetil<br>benzen-1,2-<br>dikarboksilat        | 1,2- Benzen<br>dikarboksilik<br>asit, dietil ester | 1,2- Benzen<br>dikarboksilik<br>asit, dibutil ester  | 1,2-benzen<br>dikarboksilik asit<br>bütil fenilmetil ester | 1,2- Benzen<br>dikarboksilik asit,<br>bis(2-etilhekzil) ester |
| Molekül Ağırlığı           | 194,184                                        | 222,30                                             | 278,34                                               | 312,37                                                     | 390,56                                                        |
| Erime Noktası              | 5,5°C                                          | -40°C                                              | -69°C                                                | -35°C                                                      | -47°C                                                         |
| Kaynama Noktası            | 284°C                                          | 298°C                                              | 340°C                                                | 370°C                                                      | 384°C                                                         |
| Yoğunluk (20°C)            | 1190 kg/m <sup>3</sup>                         | 1120 kg/m <sup>3</sup>                             | 1045 kg/m <sup>3</sup>                               | 1100 kg/m <sup>3</sup>                                     | 984 kg/m <sup>3</sup>                                         |
| Çözünürlük<br>(25°C) (g/L) | 4,3                                            | 1,0                                                | 0,01                                                 | 2,8 x 10 <sup>-3</sup>                                     | 4,1x10 <sup>-5</sup>                                          |
| Log K <sub>ow</sub>        | 1,47-2,12                                      | 2,47-2,51                                          | 4,57                                                 | 4,84                                                       | 7,50                                                          |
| Log K <sub>aw</sub>        | -                                              | -5.01                                              | -4.27                                                | -                                                          | -2,80                                                         |
| Henry Sabiti<br>(25°C)     | -                                              | 7.9x10 <sup>-5</sup><br>kPa.m <sup>3</sup> /mol    | (8.8-45)x10 <sup>-7</sup><br>atm.m <sup>3</sup> /mol | -                                                          | 1,71x10 <sup>-5</sup><br>atm.m <sup>3</sup> /mol              |

### 2.5.2 Ftalatların kaynakları

Ftalatlar, plastiklerin esnekliğini ve dayanıklılığını sağlayan en geniş kullanıma sahip olan bir bileşik ailesidir. Stabilit , akışkanlık ve düşük uçuculuk gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Ftalatlar en çok plastikleştirici olarak kullanılırlar. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar (C1- C4) ve bazı vinil ftalatlar, selülozik reçinelerin plastikleştirilmesi amacıyla kullanılırlar. Dört karbonlu alkol ftalatları nitroselüloz vernikleri için uygun plastikleştiricilerdir. Karbon sayısı dörtten büyük olan ftalatlar PVC için genel amaçlı plastikleştirici olarak kullanılırlar. PVC'nin özel uygulamaları için düz zincirli ftalatlar kullanılabilir.

Ayrıca, tellerin yüksek sıcaklıklara dayanıklılığını artırmak için tellerin izolasyonlarında da ftalatlar kullanılır. Ftalatların sa  spreyi, deodorant gibi kozmetik ürünlerde taşıyıcı olarak ve patlayıcıların higroskopisitesinin azaltılmasında kullanıldıkları bilinmektedir.

Bu çalışmada kullanılan DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DOP gibi ftalatların kullanıldığı yerler  izelge 2.3'de özetlenmiştir. DMP, DEP ve DBP gibi karbon sayısı daha düşük olan ftalatlar deodorant, par  m gibi kozmetik ürünlerde daha yaygın kullanılmaktadır. Ancak, DEHP gibi karbon sayısı daha fazla olan ftalatlar ise PVC gibi malzemelerde genel plastikleştirici olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

DEHP, Dünya'da en yaygın kullanıma sahip ftatlardan biridir. AB'de plastikleştirici olarak kullanılan ftalatların yaklaşık yarısını DEHP oluşturmaktadır. DEHP içeren PVC'lerin çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Yaygın olarak oyuncak yapımı, yer ve çatı kaplama malzemelerinde, boya, astar, elektrik kablolarında, mobilya, ayakkabı, çanta ve ya murluk yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca kan torbası, eldiven ve diyaliz malzemeleri gibi tıbbi alanlarda da kullanımı mevcuttur. Kozmetikte ise kolonya, par  m, oje, ruj, sa  spreyi gibi ürünlerin yapımında kullanılmaktadır (ECB, 2006).

DBP, reçine ve polimerlerde plastikleştirici olarak kullanılan bir kimyasaldır. DBP genellikle yapıştırıcı, vernik, cila ve yazıcı mürekkepleri gibi malzemelerde yumuşatıcı olarak kullanılır. Kozmetik sektöründe par  m solventi ve sabitleştiricide, aerosollerde süspansiyon ajanı olarak, krem gibi nemlendiricilerde, takma tırnak ve tırnak cilası yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır (ECB, 2004).

DEP ise en yaygın deodorant, saç spreyi, şampuan, oje gibi kozmetik ürünlerin yapımında, oyuncak, otomotiv parçaları, diş fırçası, gıda paketleri ve böcek öldürücü ilaçlarında kullanılmaktadır. (ECPI, 2006)

**Çizelge 2.3:** Ftalatların kullanıldığı yerler (Url-1 ve Url-2).

| Ftalatlar | Açık isimleri         | Kullanıldığı yerler                                                                                                                                                    |
|-----------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DMP       | Di metil ftalat       | Deodorantlar                                                                                                                                                           |
| DEP       | Di etil ftalat        | Parfümler, deodorantlar, saç jelleri ve köpükler, şampuanlar, sabunlar, saç spreyleri, tırnak cilası, vücut losyonları                                                 |
| DBP       | Di bütil ftalat       | Parfümler, deodorantlar, saç spreyleri, tırnak cilaları, yazıcı mürekkepleri, böcek ilaçları, PVC                                                                      |
| BBP       | Bütil benzil ftalat   | Parfümler, saç spreyleri, yapıştırıcı ve zamlar, otomotiv ürünleri, vinil yer kaplamaları                                                                              |
| DEHP      | Di etil hekzil ftalat | Parfümler, esnek PVC ürünleri, duş perdeleri, bahçe hortumları, çocuk bezi, gıda paketleri, plastik filmler, kan torbaları, kateter, eldiven ve diğer tıbbi ekipmanlar |
| DOP       | Di oktil ftalat       | Esnek plastik ürünler, medikal tüpler ve kan torbaları, kablolar                                                                                                       |

### 2.5.3 Ftalatların çevresel etkileri

Ftalatlar; çevrede ileri derecede dirençli olmalarından dolayı çevreye bulaştığında ortamda uzun süre kalan, kararlı, besin zincirinde aktararak biyolojik birikime uğrayan, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan insan yapımı kimyasallardır. Bazı ftalatlar hayvanlarda kansere neden olurken, ftalatların büyük bir çoğunluğunu oluşturan ve en çok bilinen DEHP (di(2 etilhekzil) ftalat)'ın insanlarda kansere neden olduğu IARC tarafından kabul edilmiştir (IARC, 1987). Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar sudaki çözünürlük değerleri altındaki derişimlerde su ve topraktaki mikroorganizmalar için akut ve kronik toksisiteye sahiptirler ve çözünürlükleri arttıkça toksik etkileri artar. Ayrıca, ftalatların bitkiler için de toksik etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Ftalatlar düşük kimyasal aktiviteye sahip olduklarından eklendikleri polimer ile bağ yapmazlar. Bu nedenle, atık polimerlerden çevreye ve yüzey sularına karışabilirler. Ftalatların üretimi sırasında oluşan atıksu içerisinde ftalat, alkol ve çeşitli organik bileşikler bulunmaktadır. PVC üretimi

yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden bu ürünlerden kaynaklanan atıksular da yüksek derişimlerde ftalat içerir.

## **2.6 Ftalatların Anaerobik Bozunma Mekanizması**

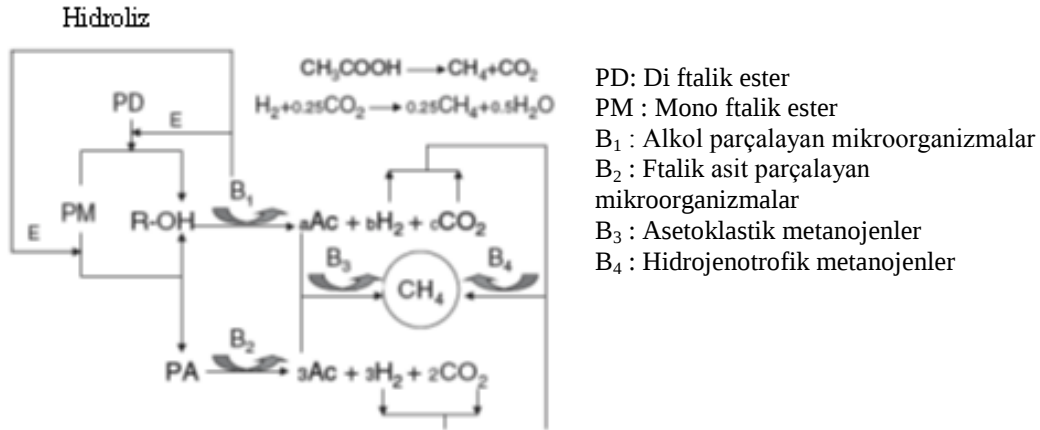
Ftalatlar genellikle evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında bulunmaktadır. Ancak, evsel katı atıkların ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının biyolojik arıtımı sırasında, biyolojik parçalanabilirliği çok yavaş olduğundan dolayı arıtılamamaktadır. Ayrıca, ön çöktürme ile partiküllere adsorplanmış olan ftalatların büyük bir kısmı biyolojik arıtma sistemine girmeden çamur arıtım prosesine gelmektedir ve çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma ünitelerinde meydana gelen kütle azalmasından dolayı çıkış çamurlarında ftalat esterlerin konsantrasyonları artmaktadır (Martinen ve diğ., 2003a). Bu çamurların arazide kullanılması ile de ftalat esterlerin toksik etkilerinden dolayı önemli bir problem oluşturmaktadır.

Ftalat esterlerin hem aerobik hem de anaerobik ayrışması mümkündür. Hem aerobik hem de anaerobik mikroorganizmalar ftalat esterlerini, ester hidrolizi yoluyla monoesterlere ve alkole, daha sonra enzimatik parçalanma ile monoesterler ftalik asite dönüşür. Aerobik artmada alıştırılmamış çamur ile 1 haftada DEP ve DBP giderimi %90 iken, 12 gün sonunda alıştırılmış çamur ile DEHP giderimi %90 civarındadır. (Staples ve diğ., 1997)

Evsel atıksu arıtma tesislerindeki birincil ve ikincil çamurlar ile yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda anaerobik arıtma ile ftalatların biyolojik olarak parçalandığı belirtilmiştir (Schmidt ve diğ., 2004; Christensen ve diğ., 2004a, Benabdallah El-Hadj T., 2006). Ayrıca, evsel katı atık içerisinde bulunan ftalatların hipertermofilik anaerobik çürütülmesi ile biyolojik olarak parçalandığı görülmüştür (Hartmann ve Ahring, 2003). Bu çalışmalar göz önüne alındığında karışık evsel katı atık içerisinde bulunan ftalat asit esterlerin ve DEHP'nin hipertermofilik anaerobik arıtımının mümkün olduğu, ancak arıtım veriminin optimizasyonu için uygun işletme şartlarının belirlenmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.2'de ftalatların anaerobik şartlarda parçalanması gösterilmiştir.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi ftalatların hidrolizi iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda di-esterler mono esterlere ve alkole dönüşürken, ikinci adımda da ftalik asitlere ve alkole dönüşmektedir. Daha sonra oluşan ftalik asit ve metanol, bütanol ve

etanol gibi ara ürünler fermentasyon ile ftalik asit parçalayan mikroorganizmalar tarafından asetik aside dönüşmektedir. Metan üretim safhasında ise oluşan asetik asit, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'dan metanojen bakterileri ile metan üretimi meydana gelmektedir. Ftalatların anaerobik arıtım prosesinde arıtılmasında ftalatın fiziko-kimyasal özelliklerinden ve özellikle de bazı ftalatların sudaki çözünürlüklerinin çok düşük olmasından dolayı dolayı hidroliz safhası önem taşımaktadır.



**Şekil 2.2:** Metanojenik şartlarda ftalik asit esterlerin parçalanması (Vavilin ve diğ., 2005).

Anaerobik arıtma prosesinde ftalatların parçalanma denklemleri Denklem 2.1-2.17'de verilmiştir. Buna göre ilk adım olan hiroliz ile di ftalatlar mono ftatlara ve ftalik asite hidroliz olmaktadır (Vavilin ve diğ., 2005). Fermentasyon aşamasında ise hidroliz aşamasında oluşan ara ürünler ile ftalik asitler asetik asite indirgenmektedir. Son aşamada ise astetik asit veya CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> bileşimi ile metan gazı üretilmektedir.

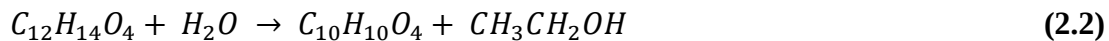
*Hidroliz:* (Vavilin ve diğ., 2005)

### 1. Adım

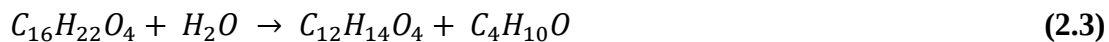
Dimetil ftalat + H<sub>2</sub>O → Monometil ftalat + Metanol



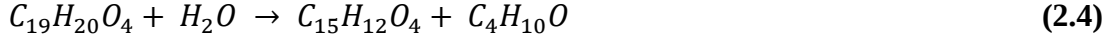
Dietil ftalat + H<sub>2</sub>O → Monoetil ftalat + Ethanol



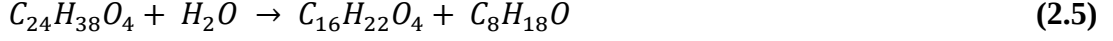
Dibütil ftalat + H<sub>2</sub>O → Monobütil ftalat + Bütanol



Bütilbenzil ftalat + H<sub>2</sub>O → Monobenkil ftalat + Bütanol



Di (2-etilhekzil) ftalat + H<sub>2</sub>O → Mono (2-etilhekzil) ftalat + 2-etilhekzanol

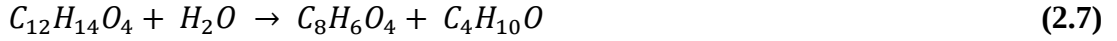


2. Adım

Monometil ftalat + H<sub>2</sub>O → Ftalik asit + Metanol



Monobütil ftalat + H<sub>2</sub>O → Ftalik asit + Bütanol



Monoetil ftalat + H<sub>2</sub>O → Ftalik asit + Ethanol



Monobenkil ftalat + H<sub>2</sub>O → Ftalik asit + Benzil alkol



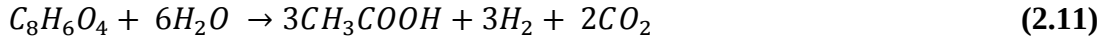
Mono (2-etilhekzil) ftalat + H<sub>2</sub>O → Ftalik asit + 2-etilhekzanol



*Fermentasyon: (Vavilin ve diğ., 2005)*

1. *Ftalik Asitten Asetik Asit Üretimi*

Ftalik asit + 6H<sub>2</sub>O → 3Asetik Asit + 3H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>

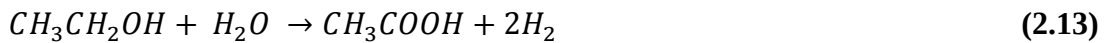


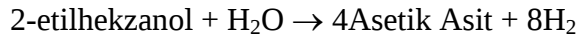
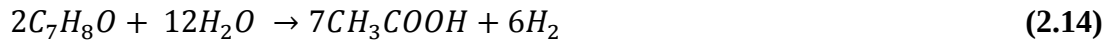
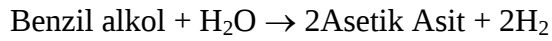
2. *Oluşan Ara Ürünlerden Asetik Asit Üretimi*

Bütanol + H<sub>2</sub>O → 2Asetik Asit + 2H<sub>2</sub>



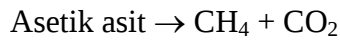
Ethanol + H<sub>2</sub>O → Asetik Asit + 2H<sub>2</sub>





*Metan Üretimi:*

#### 1. Asetik Asitten Metan Üretimi



#### 2. CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'dan Metan Üretimi



Evsel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan birincil ve ikincil çamurlarda bulunan ftalat asit esterlerin arıtımının incelendiği çalışmalarda Ftalik asit ester, DMP, DEP ve DBP gibi kısa zincirli ftalatlar kolay parçalanabilirken, DOP ve DEHP gibi uzun zincirli ftalatların mezofilik şartlarda parçalanmasının çok yavaş olduğu vurgulanmıştır (Vavilin ve diğ., 2005). Denklem 2.1-2.17'den de anlaşılacağı gibi uzun zincirli ftalatların arıtımında hidroliz aşaması çok önemlidir. Ayrıca, mezofilik anaerobik kesikli reaktörlerde yapılan kinetik çalışmada DEP ve DBP için hidroliz sabitleri (K<sub>h</sub>) 8,04x10<sup>-2</sup> ve 13,69x10<sup>-2</sup> iken DEHP için 0,35x10<sup>-2</sup> olduğu belirtilmiştir (Gavala ve diğ., 2003).

## 2.7 Ftalatlar ile İlgili Standartlar

Danimarka ve AB direktiflerinde arıtma çamurlarının arazide kullanılmasında bulunabilecek organik kirleticilerin limit değerleri Çizelge 2.4'de verilmiştir (JRC, 2001). Almanya ve Hollanda gibi evsel katı atıkların kaynaktan ayrıldığıülkelerde çok düşük konsantrasyonlar tespit edildiği için böyle bir limit değere ihtiyaç duyulmamaktadır. Türkiye'de ise 2010 yılında yürürlüğe giren Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik (EKAÇTKDY)'de yer alan Ek 1-D'de Toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda organik bileşiklerin konsantrasyonları ve dioksinlerin sınır değerleri bulunmaktadır (EKAÇTKDY, 2010). Evsel ve Kentsel Arıtma

Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik'te belirtilen sınır değerler Avrupa Birliği (AB) direktiflerindeki sınır değerler ile aynı olup Danimarka'da ise AB direktiflerindeki sınır değerlerden daha düşük değerler görülmektedir. Buna göre Türkiye'de stabilize arıtma çamurunun toprakta kullanımında DEHP konsantrasyonunun 100 mg/kg KM değerinde altında olması istenmektedir.

**Çizelge 2.4:** Arıtma çamurlarının arazide kullanılmasında izin verilen organik kirleticiler için limit değerler (JRC, 2001; CEC, 2000 ve EKAÇTKDY, 2010).

| Birim               | Danimarka | EKAÇTKDY | Avrupa Birliği, |
|---------------------|-----------|----------|-----------------|
| mg/kg KM            |           | 2010     | 2000            |
| PCB <sup>1</sup>    | -         | 0,8      | 0,8             |
| PCCD/F <sup>2</sup> | -         | 100      | 100             |
| PAH <sup>3</sup>    | 3         | 6        | 6               |
| AOX <sup>4</sup>    | -         | 500      | 500             |
| LAS <sup>5</sup>    | 1300      | 2600     | 2600            |
| NPE <sup>6</sup>    | 10        | 50       | 50              |
| DEHP <sup>7</sup>   | 50        | 100      | 100             |

<sup>1</sup>PCB: Poliklorlu bifeniller; <sup>2</sup>PCCD/F: Poliklorlu dibenzo dioksin ve furanlar; <sup>3</sup>PAH: Poli aromatik hidrokarbonlar; <sup>4</sup>AOX: Adsorbe olabilir organik bağlı halojenler; <sup>5</sup>LAS: Lineer alkil benzen sülfonatlar; <sup>6</sup>NPE: nonifenoller; <sup>7</sup>DEHP: Di (2-etilheksil) ftalat

## 2.8 Evsel Organik Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarındaki Ftalat Konsantrasyonları

### 2.8.1 Evsel organik katı atıklarda bulunan ftalat konsantrasyonları

Evsel katı atık içerisinde ftalatların miktarı, evsel katı atığın toplanma şekline göre değişiklik göstermektedir. Kaynağında ayrılmış evsel katı atıkta DEHP konsantrasyonu 40-160 mg/kg KM arasında değişmektedir (Moeller ve Reeh, 2003). Almanya'da evsel katı atık içerisindeki bileşimler göz önüne alınarak ölçülen ftalat konsantrasyonları Çizelge 2.5'de verilmiştir. Çizelge 2.5'de geçen diğer plastikler kısmı plastik film haricindeki plastik maddelerdir. Diğer maddeler ise ayakkabı, spor ekipmanları, oyuncaklar, disketler, şemsiye, el çantaları, hava filtresi, halı, araba silecekleri ve elektriksel malzemeleri kapsamaktadır. Cam ve metal gibi diğer evsel atıklar, içeriklerinin inert olması ve bünyelerinde ftalat konsantrasyonunun

bulunmamasından dolayı incelenmemiştir. Çizelge 2.5 incelendiğinde ise, karışık evsel katı atıkta DEHP, DEP ve DBP konsantrasyonunun büyük çoğunluğunun diğer maddelerden kaynaklandığı görülmektedir.

Karışık evsel katı atıktaki plastik film ve diğer plastiklerden kaynaklanan DEHP, DEP ve DBP konsantrasyonları da oldukça yüksektir. Bu yüzden DEHP, DEP ve DBP gibi ftalatlarının konsantrasyonlarında; karışık evsel katı atıktaki tüm plastik maddeler ve ayakkabı, spor ekipmanları, oyuncaklar, disketler, şemsiye, el çantaları, hava filtresi, halı, araba silecekleri ve elektriksel malzemeleri kapsayan diğer maddelerin yüzdesi olarak içerikleri oldukça önem taşımaktadır. Karışık evsel katı atıklar partikül boyutları açısından incelendiğinde ise DEHP, DEP ve DBP konsantrasyonlarının büyük çoğunluğunun 8-40 mm boyuta sahip atıklardan kaynaklandığı görülmüştür.

**Çizelge 2.5:** Evsel katı atık bulunan ftalat konsantrasyonları (mg/kg KM) (Bauer ve Herrman, 1997).

| <b>Katı Atık</b>     | <b>DMP</b>       | <b>DEP</b>         | <b>DBP</b>         | <b>BBP</b>         | <b>DEHP</b>           |
|----------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Yemek Atığı          | 0,8<br>(0,2-1,4) | 0,9<br>(0,5-1,0)   | 7<br>(2-10)        | 1,4<br>(0,6-2,2)   | 64<br>(5-334)         |
| 8-40 mm atıklar      | 0,4<br>(0,3-0,6) | 4,7<br>(1,7-7,9)   | 38<br>(5-67)       | 3,6<br>(0,6-8,3)   | 1259<br>(585-2254)    |
| <8 mm atıklar        | 0,3<br>(0,3-0,4) | 1,2<br>(0,7-1,6)   | 15<br>(10-18)      | 3,9<br>(2,4-7,3)   | 96<br>(76-133)        |
| Geri Kazanılan Kağıt | 0,4<br>(0,1-0,7) | 1,5<br>(0,4-2,3)   | 15<br>(10-22)      | 0,9<br>(0,4-1,7)   | 30<br>(10-60)         |
| Kullanılamaz Kağıt   | 0,3<br>(0,1-0,4) | 0,7<br>(0,3-1,3)   | 12<br>(7-22)       | 0,6<br>(0,4-0,6)   | 71<br>(41-106)        |
| Karton               | 1,1<br>(0,4-1,8) | 1,8<br>(0,4-3,8)   | 46<br>(14-122)     | 1,4<br>(0,4-2,3)   | 47<br>(10-71)         |
| Plastik film         | 0,3<br>(0,3-0,4) | 1,2<br>(0,6-1,6)   | 36<br>(14-105)     | 7,8<br>(1,8-18,1)  | 445<br>(169-908)      |
| Diğer Plastikler     | 0,5<br>(0,1-0,6) | 3,7<br>(1,2-8,9)   | 181<br>(36-763)    | 26,8<br>(0,5-130)  | 1028<br>(374-2035)    |
| Tekstil              | 0,8<br>(0,2-1,3) | 1,4<br>(0,3-3,2)   | 11<br>(6-19)       | 3,7<br>(0,4-7,7)   | 206<br>(15-686)       |
| Ambalaj Atıkları     | 0,1<br>(0,1-0,2) | 5,7<br>(0,4-30,2)  | 82<br>(60-115)     | 25,3<br>(1,1-46,1) | 152<br>(58-394)       |
| Diğer Maddeler       | 3,4<br>(0,7-8,6) | 18,2<br>(2,8-49,3) | 1473<br>(610-2160) | 178<br>(31-344)    | 16821<br>(7862-26352) |
| Çocuk Bezi           | 0,3<br>(0,2-0,4) | 0,7<br>(0,2-1,6)   | 11<br>(3-43)       | 5,5<br>(0,9-10,2)  | 74<br>(14-322)        |
| Toplam Atık          | 0,1-0,7          | 0,4-4,9            | 11-107             | 0,8-17,5           | 178-1470              |

\*Tüm deneyler 6 numune kullanılarak yapılmıştır. Diğer atıklar 9 numune kullanılarak yapılmıştır.

Türkiye’de evsel katı atıkta ftalat konsantrasyonları ile ilgili bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak İSTAÇ A.Ş. tarafından İstanbul’da yapılan yaz ve kış mevsimi katı atık karakterizasyonu incelendiğinde katı atıkta %7-10 civarında poşet, %3-3,5 civarında plastik olduğu görülmektedir (Çizelge 2.6).

Yaz mevsiminde organik madde içeriği daha düşükken; pet, poşet ve plastik gibi maddelerin arttığı görülmüştür. DEHP konsantrasyonu ise bu maddelerden kaynaklandığı için yaz mevsiminde kış mevsimine göre daha yüksek DEHP konsantrasyonları elde edilebilir. Çizelge 2.5’deki çalışma dikkate alındığında DEHP, DEP ve DBP konsantrasyonunun büyük çoğunluğu pet, poşet, plastik, çuval ve diğer maddelerden kaynaklandığına göre; İstanbul ilinde yaz mevsiminde ve kış mevsiminde toplam karışık evsel katı atığın sırasıyla, %19,2 ve %18,1 oranlarında bu maddelerden oluştuğu görülmektedir.. Bu yüzden İstanbul ve Türkiye’de ftalat konsantrasyonlarının yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

**Çizelge 2.6:** İstanbul’daki evsel katı atık bileşimi (İSTAÇ, 2007).

| <b>Türü</b><br><br><b>(%, ağırlık)</b> | <b>İstanbul</b><br><b>(Avrupa Yakası)</b> |            | <b>İstanbul</b><br><b>(Ortalama)</b> |            |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
|                                        | <b>Yaz</b>                                | <b>Kış</b> | <b>Yaz</b>                           | <b>Kış</b> |
| Organik madde                          | 44,1                                      | 56,3       | 50,2                                 | 56,3       |
| Kağıt / Karton                         | 16,8                                      | 13,4       | 13,3                                 | 12,1       |
| Pet                                    | 2,1                                       | 1,4        | 1,5                                  | 1,2        |
| Poşet                                  | 10,6                                      | 7,3        | 9,5                                  | 7,8        |
| Plastik                                | 3,6                                       | 3,3        | 3,4                                  | 2,6        |
| Çuval                                  | 0,5                                       | 0,1        | 0,4                                  | 0,2        |
| Cam                                    | 6,6                                       | 5,9        | 5,8                                  | 5,9        |
| Metal                                  | 1,8                                       | 1,9        | 2,3                                  | 1,5        |
| Tekstil                                | 5,8                                       | 1,57       | 5,3                                  | 1,9        |
| Çocuk Bezi                             | 4,1                                       | 3,9        | 3,9                                  | 4,2        |
| Diğer                                  | 4,0                                       | 4,9        | 4,4                                  | 6,3        |

### 2.8.2 Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki ftalat konsantrasyonları

Evsel atıksu içerisindeki ftalatlar düşük çözünürlüklerinden dolayı partiküllere adsorplandığından özellikle birincil atıksu arıtma tesisi çamurlarında yüksek

konsantrasyonda bulunmaktadır. DEHP'nin yaklaşık %65'inin ön çöktürme havuzunda birincil çamura adsorplandığı, biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon havuzu çıkış suyunda ise %94 giderim verimi elde edilmesine rağmen ikincil çamurda da DEHP'nin adsorplanarak çamur ile tutulduğu belirtilmektedir. Böylece DEHP'nin büyük çoğunluğu adsorpsiyon ile çamur arıtım proseslerine gelmektedir (Marttinen ve diğ., 2003a).

Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki DMP konsantrasyonu genellikle 1 mg/kg KM değerinden düşük olarak elde edilmiştir (Clara ve diğ., 2010; Marttinen ve diğ., 2003b); Torslov ve diğ., 1997). Dargnat ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada ise arıtma çamurunda 2,7 mg/kg KM olarak verilmiştir. Ancak Clark ve diğerleri (2003) tarafından yapılan çalışmada ise ABD'de 39,8 mg/kg KM, Avrupa'da ise 19,5 mg/kg KM değerlerine kadar çıkabilmektedir.

DEP konsantrasyonu genellikle 1 mg/kg KM değerinden düşük olarak elde edilmiş (Clara ve diğ., 2010; Dargnat ve diğ., 2009; Torslov ve diğ., 1997). olup, Kanada'da 5 mg/kg KM değerine kadar çıktığı görülmüştür (Clark ve diğ., 2003). Ayrıca arıtma çamurunda <0,1-11 mg/kg KM değerleri arasında olduğu belirtilmiştir (Cai ve diğ., 2007).

DBP konsantrasyonu, Torslov ve diğerleri (1997) tarafından yapılan çalışmada 2-26 mg/kg KM arasında değişirken, Clark ve diğerleri (2003) tarafından yapılan çalışmada Kanada'da 161 mg/kg KM, ABD'de 3200 mg/kg KM ve Avrupa'da ise 430 mg/kg KM değerlerine kadar çıktığı görülmektedir.

BBP konsantrasyonu ise Roslev ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada 2,52-4,30 mg/kg KM arasında değişirken, Cai ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada 35 mg/kg KM değerine kadar çıktığı görülmüştür. Kanada'daki arıtma çamurlarında 14 mg/kg KM, ABD'deki arıtma çamurlarında 112 mg/kg KM ve Avrupa'daki arıtma çamurlarında ise 210 mg/kg KM değerine kadar BBP konsantrasyonu elde edildiği bildirilmiştir (Clark ve diğ., 2003). Arıtma çamurlarında DEHP konsantrasyonu ise oldukça geniş aralıklarda elde edilmektedir. Çizelge 2.7'de evsel atıksu arıtma çamurlarındaki DEHP konsantrasyonları ülkeler bazında özetlenmiştir. Çizelge 2.7'de yer alantüm ülkelerde arıtma çamurlarındaki DEHP konsantrasyonunun AB Direktifi'nde belirtilen ve arıtma çamurlarının toprakta kullanılmasında müsaade edilen maksimum değer olan 100 mg/kg KM

değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Özellikle İsveç, Amerika ve Kanada gibi ülkelerde DEHP konsantrasyonları 500 mg/kg KM değerinin üzerine çıkmıştır. Norveç'te en yüksek DEHP konsantrasyonu 1115 mg/kg KM iken İspanya'da en yüksek DEHP konsantrasyonu 3513 mg/kg KM değerinde ölçülmüştür. Ülkeler bazında farklı DEHP konsantrasyonlarının elde edilmesinde, farklı arıtma çamurunun özelliklerinin ve atıksu arıtma tesisine gelen özellikle sanayi atıksu deşarjları etkilidir.

**Çizelge 2.7:** Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki DEHP konsantrasyonları (Benabdallah El-Hadj T., 2006).

| Ülke             | DEHP (mg/kg KM) | Kaynak                       |
|------------------|-----------------|------------------------------|
| Norveç           | 1-140           | Paulsrud ve diğ., 2000       |
| Norveç (1989)    | 27-1115         | Paulsrud ve diğ., 2000       |
| İsveç            | 25-661          | Benabdallah El-Hadj T., 2006 |
| İspanya          | 1,5-3513        | Abad ve diğ., 2005           |
| Danimarka (1995) | 4-170           | Benabdallah El-Hadj T., 2006 |
| Almanya          | 170             | Benabdallah El-Hadj T., 2006 |
| ABD              | 136-578         | Staples ve diğ., 1997        |
| Kanada           | 11-959          | CEC, 2000                    |
| Çin              | 105-153         | Cheng ve diğ., 2000          |
| Finlandiya       | 9-179           | Marttinen ve diğ., 2003a     |

## 2.9 Evsel Organik Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarındaki Ftalatların Arıtımı

Ftalatlar çeşitli malzemelerin yapımında kullanılmasından ve çevre üzerinde kirletici etkilerinden dolayı arıtmaları oldukça önemlidir. Bu konu ile ilgili olarak evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki arıtmaları ile ilgili birçok çalışma yapılmasına rağmen, evsel katı atık arıtımı ile ilgili bilgi eksikliği bulunmaktadır. Bu bölümde arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi sırasında ftalat giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Yapılan araştırmalarda evsel atıksu arıtma çamurundaki ftalatların için zincir sayısının artması ile biyolojik ayrışabilirliğin azalması arasında bir korelasyon

olduğu belirtilmiştir (Gavala ve diğ., 2003). Birçok araştırma DEHP'nin mezofilik şartlarda biyolojik ayrışmasının mümkün olmadığı belirtilmiştir (Ziogou ve diğ., 1989; Staples ve diğ., 1997; Shelton ve diğ., 1984; Ejlerstsson ve diğ., 1996 ve 1997). Diğer taraftan Parker ve arkadaşları (1996) iki kademeli mezofilik bir sistemde karışık çamur ile yaptıkları bir çalışmada, 53 gün toplam bekletme süresinde DEHP'nin metanojenik şartlarda %83 oranında ayrıştığını belirtmişlerdir.

Ayrıca arıtma çamurlarındaki yüksek ftalatların anaerobik arıtma üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda da 100 mg/L üzerindeki DEHP konsantrasyonunun biyogaz üretimini olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir (Gavala ve diğ., 2003). DBP'nin yüksek konsantrasyonlarında (>100 mg/L) ise anaerobik arıtma üzerine herhangi bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (Battersby ve Wilson, 1988; Gavala ve diğ., 2003).

Benabdallah El-Hadj T. (2006) tarafından arıtma çamurlarının mezofilik ve termofilik çürütülmesi sırasında DEHP giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada 5 L hacimli tam karışimli ve su ceketli laboratuvar ölçekli reaktörler kullanılmıştır. Birincil ve ikincil çamur karışımı ile yapılan anaerobik çürüme sonucunda, DEHP giderimi mezofilik reaktörde %21,7-37,8 iken, termofilik reaktörde %31,7-46,7 olarak bulunmuştur.. Her iki reaktörde de hidrolik bekletme süresi arttırıldığında, DEHP gideriminin arttığı gözlenmiştir. Termofilik reaktörde 18-26 gün hidrolik bekletme sürelerinde DEHP giderimi yaklaşık %46 iken, 8-12 gün sürelerde DEHP giderimi %32 değerinde kalmıştır. Sonuç olarak, sıcaklığın ve hidrolik bekletme süresinin artmasının DEHP giderimi üzerine pozitif etkisi gözlenmiş ve optimum DEHP gideriminin termofilik anaerobik çürütücüde gerçekleştiği ve 12-18 gün hidrolik bekletme süresi aralığında olduğu belirtilmiştir.

Gavala ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, DEP, DBP ve DEHP içeren birincil çamurun mezofilik anaerobik arıtımında termal (70°C) ve enzimatik (esterase) ön arıtımın ftalat giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada termal (70°C) ön arıtmanın DBP ve DEHP giderimini olumsuz yönde etkilediği ve termal ön arıtım ile herhangi bir DEP gideriminin gözlenmediği belirtilmiştir. Mezofilik arıtma sonucunda DEP, DBP ve DEHP kinetik sabitleri sırasıyla, 0,011 gün<sup>-1</sup>, 0,423 gün<sup>-1</sup> ve 0,039 gün<sup>-1</sup>, termal ön arıtma ile DEP giderimi gözlenmemiş olmasına rağmen DBP ve DEHP kinetik sabitleri ise sırasıyla, 0,012 gün<sup>-1</sup> ve 0,039 gün<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Enzimatik ön arıtım ile DBP, DEP ve DEHP giderim hızlarının 2 kata kadar arttığı belirtilmiştir. Enzim uygulamasının 1000 enzimatik birim/L olduğu

durumlarda DEP, DBP ve DEHP kinetik sabitleri sırasıyla, 8,2 gün<sup>-1</sup>, 7,5 gün<sup>-1</sup> ve 0,12 gün<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Ayrıca enzimatik ön arıtım seyreltilmiş ve seyreltilmemiş çamurlarda da araştırılmış ve çamurun seyreltilmesinin ftalat giderimlerine bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Alatrıste-Mondragon ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada DEHP'nin yüksek konsantrasyonunun mezofilik anaerobik reaktör üzerine olumsuz etkileri olduğunu belirtmişlerdir. 2,5 L tam karışımli bir reaktör ile 3 ay alıştırmada döneminde 25 mg/L (DBP) ve 3 mg/L (DEHP) konsantrasyonunda arıtma çamuru beslenmiş ve DEHP'de giderim gözlenemezken, DBP'de %97 giderim oranına ulaşılmıştır. Alıştırma döneminden sonra 5 mg/L konsantrasyonlarında DBP ve DEHP ile beslenen reaktörde, %93 oranında metanojenik aktivite gözlenirken, 50 mg/L konsantrasyonlarında DBP ve DEHP ile beslenen reaktörde %70 oranında metanojenik aktivite gözlenmiştir. 360 saat sonunda ise metanojenik aktivite %90'a ulaşmıştır. 500 mg/L konsantrasyonlarında DBP ve DEHP ile beslenen reaktörde ise %20 oranında metanojenik aktivite gerçekleşirken, 360 saat sonunda ancak %75'e yükselmiştir. Bu toksik etkinin DEHP birikiminden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. DEHP'nin hidrolizinde açığa çıkan 2-etil hekzanol veya olası diğere uzun zincirli alkollerin zehirlilik üzerinde etkili olabileceğini vurgulanmıştır.

Hartmann ve Ahring (2003) tarafından yapılan çalışmada, evsel organik katı atık içerisindeki zenobiyotiklerin anaerobik çürütücüdeki yükleri incelenmiştir. Çalışmada 3 L hacime sahip laboratuvar ölçekli tam karışımli reaktörler kullanılmış ve ilk işletme sıcaklığı 55°C (termofilik) seçilmiştir. Reaktörlere her 8 saatte bir besleme yapılarak, reaktörlerde organik yükleme hızı 4 gTUKM/Lgün ve hidrolik bekletme süresi 15 gün olarak ayarlanmıştır. Çalışmada sadece evsel organik katı atık ve evsel organik katı atık + hayvan atığı olmak üzere 2 farklı substrat ile besleme yapılmıştır. Reaktörlerdeki katı madde içeriği çıkış sıvı kısmın geri devri ile %6 KM olacak şekilde ayarlanmıştır. DBP (Di bütil ftalat) ve DEHP (Di-etilhekzil ftalat) parametreleri izlenmiş ancak DBP konsantrasyonunun çalışma süresinde 0,6 mg/L'nin altında olmasından dolayı ana kirlenmenin DEHP'den kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca hayvan gübresi karışımı ile çalıştırılan reaktörde, hayvan gübresinin karışımından dolayı giriş konsantrasyonu daha düşük gözlenmiştir. Çalışmada termofilik şartlarda %38-49 oranında DBP giderimi gözlenirken (DBP giderim hızı 0,044-0,112 gün<sup>-1</sup>), herhangi bir DEHP giderimi gözlenememiştir. Daha

sonra sadece evsel organik katı atık beslenen termofilik reaktörün çıkışı hipertermofilik (68°C) bir reaktöre verilmiş ve hidrolik bekletme süresi 5 günde işletilmiştir. Hipertermofilik reaktörde %62-74 DBP giderimi gözlenirken DEHP giderimi %34-53 civarında kalmıştır. DBP giderim hızı 0,55-1,09 gün<sup>-1</sup> ve DEHP giderim hızı 0,21-0,47 gün<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklığın arttırılması ile DEHP'nin biyolojik olarak parçalanabilirliği artmış ve hipertermofilik anaerobik şartlarda DEHP giderimi gözlenmiştir. Böylece, termofilik+hipertermofilik kombinasyonu ile evsel organik katı atık içerisindeki DEHP konsantrasyonu Danimarka'da gübre olarak kullanım için limit değerlerin (50 mg/kg kuru ağırlık = 3 mg/L) altına düşmektedir.

### 3. MATERYAL VE METOTLAR

#### 3.1 Evsel Katı Atık ve Arıtma Çamurlarında Karakterizasyon Çalışmaları

Evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında ftalat konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla 2008 yılında 1 yıl süresince Bahçeşehir, Paşaköy ve Tuzla evsel atıksu arıtma tesislerinden çamur numuneleri ve İBB Kısırmandıra Kompost Tesisi atık kabul bölümüne gelen giriş ham evsel katı atık numunesi alınmıştır. İBB Kısırmandıra Kompost Tesisi'nden ham evsel katı atık numunesi aylık alınarak karakterizasyon yapılmıştır. Evsel atıksu arıtma tesislerinden ise mevsimsel değişimleri izleyebilmek amacıyla üç ayda bir (Şubat-Mayıs-Ağustos-Ekim) numune alınmıştır. Alınan numunelerde karakterizasyon için pH, alkalinite, toplam katı madde, toplam uçucu katı madde, toplam KOİ ve çözünmüş KOİ, Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), amonyak azotu, toplam fosfor, orta fosfat, ağır metaller ve ftalat gibi parametreler izlenmiştir.

Bahçeşehir Evsel Atıksu Arıtma Tesisi çamuru (Bahçeşehir AAT çamur keki) belt pres ünitesi susuzlaştırma çıkışından, Paşaköy Evsel Atıksu Arıtma Tesisi çamuru (Paşaköy AAT çamur keki) ve Tuzla Evsel Atıksu Arıtma Tesisi çamuru (Tuzla AAT çamur keki) ise tesislerin santrifüj ünitesi susuzlaştırma çıkışlarından alınmıştır. Ayrıca, Tuzla AAT'nde yer alan ön çöktürme, çamur yoğunlaştırma, son çöktürme, çamur yüzdürme ve anaerobik çürütme ünitelerinin giriş ve çıkış numuneleri alınmıştır.

Bahçeşehir AAT 4550 m<sup>3</sup>/gün kapasiteye sahip olup ızgara, kum tutucu, biyolojik karbon giderimi, son çökeltim havuzu, çamur yoğunlaştırma ve belt pres çamur susuzlaştırma ünitesine sahiptir. Paşaköy Kentsel AAT 120000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteye sahip olup ince ızgara, havalandırmalı kum tutucu, biyolojik karbon, azot ve fosfor giderimi, son çöktürme havuzu, çamur depolama ile santrifüj çamur susuzlaştırma ünitesine sahiptir. Tuzla Kentsel AAT 250000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteye sahip olup ince ızgara, havalandırmalı kum tutucu, biyolojik karbon giderimi, ön ve son çöktürme havuzları, çamur yüzdürme havuzu, çamur yoğunlaştırma havuzu, anaerobik çamur çürütme birimi ve santrifüj çamur susuzlaştırma ünitesine sahiptir. Bahçeşehir

AAT'ne gelen atıksu evsel karakterli olup, Paşaköy AAT'ne 1100 m<sup>3</sup>/gün debi ile endüstriyel atıksu deşarjı karışmaktadır. Tuzla Kentsel AAT'ne de 18300 m<sup>3</sup>/gün debili endüstriyel atıksu deşarjı yapılmaktadır. Paşaköy Kentsel AAT'ne gelen endüstriyel atıksu deşarjı toplam debinin yaklaşık %1'i iken, Tuzla Kentsel AAT'ne gelen endüstriyel atıksu toplam debinin yaklaşık %7'sidir. Tuzla Kentsel AAT'ne ayrıca Şile Düzenli Depolama Sahası'ndan gelen sızıntı suları da karışmaktadır.

### 3.2 Spesifik Metan Aktivite (SMA) Testi

Ftalatların anaerobik arıtımı üzerine etkisini incelemek ve hangi konsantrasyonda anaerobik mikroorganizmalar üzerinde inhibisyona neden olduğunu belirlemek amacıyla seçilen DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP ftalatlarında farklı 10-11 farklı konsantrasyonlarında (10, 25, 50, 100, 150, 250, 300, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L) mezofilik (37°C), termofilik (55°C) ve hipertermofilik (70°C) şartlarda toksisite çalışmaları yapılmıştır. Ftalatlar metanolde çözünmüş ve her bir konsantrasyon için 8-10 reaktör kurulmuştur. Reaktörlerden belirli aralıklarda numuneler alınarak çözünmüş KOİ ve ftalat analizleri yapılmış ve asetik asit giderimini belirlemek amacıyla reaktörlerin başlangıcında ve sonunda asetik asit konsantrasyonları ölçülmüştür.

SMA çalışmalarında 120 mL'lik serum şişeleri kullanılmış olup, şişelerde 1500 mg/L TUKM olacak şekilde anaerobik aşı ilavesi yapılmış ve substrat olarak 1500 mg/L asetik asit beslenerek, farklı ftalat konsantrasyonları eklenmiştir. Anaerobik ortam için gerekli olan; Asit Stok Çözeltisi (I), Alkali Stok Çözeltisi (II) ve resazurin ilavesi ile mineral çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti içerisinde bulunabilecek O<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılması ve anaerobik şartların sağlanabilmesi amacıyla kaynatılarak ve N<sub>2</sub> gazından geçirilmiş ve daha sonra soğutulmuştur. Çizelge 3.1'de mineral çözeltilerin bileşimi verilmektedir. Mineral çözeltisi serum şişelerinin içerisine ilave edildikten sonra serum şişeleri kauçuk tıplar ve alüminyum kapaklar ile kapatılmıştır. Kapatılan serum şişelerine doldur boşalt ekipmanı ile 1.7 atm N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> gaz karışımı uygulanarak şişelerin içerisinde kalmış olabilecek O<sub>2</sub> gazı tasfiye edilmiş ve şişeler basınçlandırılmıştır. Sonrasında tuzlar, vitaminler ve bikarbonat çözeltileri serum şişelerine eklenmiştir. Tamamen anaerobik şartların sağlanabilmesi için indirgeyici ajan olarak Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O eklenmiştir. Anaerobik şartların sağlandığından emin olunduktan sonra serum şişeleri mezofilik (37°C), termofilik (55°C) ve

hipertermofilik (70 °C) sabit sıcaklıkta bulunan su banyolu çalkalayıcılara konularak inkübasyona bırakılmıştır.

Hazırlanan şişelerde belirli zaman aralıklarında elektronik manometre yardımıyla basınç (mbar) değerleri ölçülerek basınçlarda meydana gelen artış izlenmiştir. Her bir şişedeki basınç artışı sabitlenene kadar devam eden deneylerin sonucunda oluşan biyogazın içeriği aralıklı olarak alınan numunelerde ölçülmüştür.

**Çizelge 3.1:** Anaerobik mineral çözeltilerin bileşimi.

| Bileşikler           |                                                     | Konsantrasyon<br>(mg/L) | Bileşikler                                                      | Konsantrasyon<br>(mg/L) |
|----------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Bes Elementleri      | Çözelti (I)                                         |                         | Asit Stok Çözeltisi (I)                                         |                         |
|                      | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                     | 408                     | HCl                                                             | 1,800                   |
|                      | Çözelti (II)                                        |                         | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,062                   |
|                      | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O | 534                     | MnCl <sub>2</sub>                                               | 0,061                   |
|                      | Tuz Çözeltisi                                       |                         | FeCl <sub>2</sub>                                               | 0,944                   |
|                      | NH <sub>4</sub> Cl                                  | 360                     | CoCl <sub>2</sub>                                               | 0,065                   |
|                      | NaCl                                                | 360                     | NiCl <sub>2</sub>                                               | 0,013                   |
|                      | MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                | 120                     | ZnCl <sub>2</sub>                                               | 0,068                   |
|                      | CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O                | 132                     | CuCl <sub>2</sub>                                               | 0,050                   |
|                      | Bikarbonat Çözeltisi                                |                         | AlCl <sub>3</sub>                                               | 0,050                   |
|                      | NaHCO <sub>3</sub>                                  | 4000                    | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> | 0,050                   |
|                      | Vitaminler                                          |                         | Alkali Stok Çözeltisi (II)                                      |                         |
| Biotin               |                                                     | 0,02                    | NaOH                                                            | 0,400                   |
| Nicotinamid          |                                                     | 0,20                    | Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>                                | 0,017                   |
| p-Aminobenzoic asit  |                                                     | 0,10                    | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                                 | 0,029                   |
| Thiamin (Vitamin B1) |                                                     | 0,20                    | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>                                | 0,021                   |
| Panthotenic asit     |                                                     | 0,10                    | İndirgeyici Ajan                                                |                         |
| Pyridoxamine         |                                                     | 0,50                    | Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O                             | 240                     |
| Cyanocobalamine      |                                                     | 0,10                    | Anaerobik Kontrol Ajanı                                         |                         |
| Riboflavine          |                                                     | 0,10                    | Resazurin                                                       | 5                       |

Elde edilen metan gazı miktarları Sigma Plot programı yardımıyla Modife edilmiş Gompertz eşitliğinde yerine konularak toplam metan miktarına bağlı olarak metan

üretim hızı ve lag faz değerleri bulunmuştur (Behera ve diğ., 2010). Eşitlik 3.1’de verilmektedir.

$$P = P_m \exp \left[ -\exp \left( \frac{R_m x_e}{P_m} (\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (3.1)$$

Burada;

P: t zamanında toplam metan miktarı (mL CH<sub>4</sub>)

P<sub>m</sub>: maksimum metan miktarı (mL CH<sub>4</sub>)

R<sub>m</sub>: maksimum spesifik metan üretim hızı (mL CH<sub>4</sub>/gün)

λ: lag faz (gün<sup>-1</sup>)

olarak ifade edilmektedir.

### 3.3 Anaerobik Aşılama

Anaerobik aşılama çalışmaları 2L hacminde (245mmX135mm), su ceketli ve tam karışımli laboratuvar ölçekli anaerobik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlere gün aşırı besleme yapılarak yarı-kesikli olarak çalıştırılmıştır. Üretilen gaz, gaz balonlarında toplanmıştır. Reaktörlere besleme yapılırken, SMA testi çalışmalarında kullanılan anaerobik mineral çözeltilerin aynıları eklenmiştir. Reaktörlerde aşılama çalışmaları yapılırken pH değeri kontrol edilmiş olup, üretilen biyogaz miktarı ve biyogazın içeriği izlenmiştir.

#### 3.3.1 Mezofilik aşısı

Ankara Merkezi Atıksu Arıtma Tesisi’ndeki mezofilik anaerobik çürütücüden alınan aşısı 2 litre hacimli reaktörlere yemek atığı ile birlikte beslenmiştir. Reaktörler hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde işletilmiş olup, yaklaşık 60 gün süresince organik yükleme hızı 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve yaklaşık 30 gün süresince organik yükleme hızı 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ile besleme yapılmıştır. Organik yükleme hızı 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün iken ortalama 0,359±0,024 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg TUKM<sub>beslenen</sub> metan üretilirken, 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında 0,356±0,027 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg TUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir.

### 3.3.2 Termofilik aşı

Termofilikaşı için yemek atığı ile beslenen ve 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı ile 20 gün hidrolik bekletme süresi ile işletilen mezofilik anaerobik reaktörden alınan aşı çamuru kullanılmıştır. Termofilik şartlarda hidrolik bekletme süresi 20 gün olarak seçilmiş ve yaklaşık 58 gün 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı ile besleme yapılmıştır. Termofilik şartlarda ortalama 0,378±0,036 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg TUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir.

### 3.3.3 Hipertermofilik aşı

Hipertermofilik aşı için yemek atığı ile beslenen ve 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme ve 20 gün hidrolik bekletme süresi ile işletilen termofilik anaerobik reaktörden alınan aşı çamuru kullanılmıştır. Hipertermofilik şartlarda başlangıçta hidrolik bekletme süresi 20 gün olarak seçilmiş ve kademeli olarak 10 gün hidrolik bekletme süresine kadar düşürülmüştür. Hipertermofilik şartlarda ve 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı ile 10 gün hidrolik bekletme süresi sonucunda ortalama 0,369±0,022 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg TUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi gerçekleşmiştir.

## 3.4 İki Kademeli Anaerobik Arıtma

Çalışmada kullanılan anaerobik aşılar yemek atığı ile beslenen mezofilik, termofilik ve hipertermofilik reaktörlerden alınmıştır. İki kademeli anaerobik arıtma çalışmaları Hipertermofilik (70°C) - Termofilik (55°C) ve Hipertermofilik (70°C) - Mezofilik (37°C) olmak üzere 2 farklı şekilde işletilmiştir. Hipertermofilik reaktörde TUKM oranı %50-50 olacak şekilde yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru ile yarı kesikli olarak beslenmiş olup, çıkan atık hem termofilik hem de mezofilik reaktöre beslenmiştir. Reaktörlerden çıkan gaz gaz balonlarında biriktirilmiş ve gün aşırı gazmetreden geçirilerek üretilen gazın miktarı belirlenmiştir.

### 3.4.1 Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtma

İki kademeli (Hipertermofilik-Termofilik) anaerobik arıtmada reaktörler yaklaşık 40'ar günlük süreler ile 3 farklı şekilde işletilmiştir. 0. ve 38. günler arasında hipertermofilik reaktöre organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru beslenmiş ve hidrolik bekletme süresi 5 gün olarak işletilmiştir. Termofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 20 gün

olacak şekilde ve ortalama organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerinde işletilmiştir. 38. ve 80. günler arasında hipertermofilik reaktöre organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde, %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru besleme yapılmış ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak işletilmiştir. Termofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. 80. ve 120. günler arasında ise hipertermofilik reaktördeki işletme koşulları değiştirilmemiş olup, organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru besleme yapılmış ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak işletilmiştir. Ancak termofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarılarak işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmanın işletme koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2:** Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtma işletme koşulları.

| İşletme<br>süresi<br>(gün)     | Organik<br>yükleme<br>hızı<br>(kg TUKM/gün) | Hidrolik<br>bekletme<br>süresi<br>(gün) | Organik<br>yükleme<br>hızı<br>(kg TUKM/gün) | Hidrolik<br>bekletme<br>süresi<br>(gün) |
|--------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Hipertermofilik Reaktör</b> |                                             |                                         | <b>Termofilik Reaktör</b>                   |                                         |
| 0. ve 38.                      | 6                                           | 5                                       | 1,0                                         | 20                                      |
| 38. ve 80.                     | 10                                          | 4                                       | 1,5                                         | 20                                      |
| 80. ve 120.                    | 10                                          | 4                                       | 1,0                                         | 30                                      |

### 3.4.2 Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtma

İki kademeli (Hipertermofilik-Mezofilik) anaerobik arıtmada reaktörler Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada olduğu gibi yaklaşık 40’ar günlük süreler ile 3 farklı şekilde işletilmiştir. Hipertermofilik reaktöre substrat olarak %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru beslenmiş olup, 0. ve 38. günler arasında hipertermofilik reaktöre organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 5 gün olarak işletilmiştir. Mezofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 20 gün ve ortalama organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak işletilmiştir. 38. ve 80. günler arasında hipertermofilik reaktöre organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak işletilmiştir. Mezofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde

işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. 80. ve 120. günler arasında ise hipertermofilik reaktördeki işletme koşulları değiştirilmemiş olup, organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak işletilmiştir. Ancak mezofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarılarak işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmanın işletme koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.3:** Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtma işletme koşulları.

| İşletme<br>süresi<br>(gün)     | Organik<br>yükleme<br>hızı<br>(kg TUKM/gün) | Hidrolik<br>bekletme<br>süresi<br>(gün) | Organik<br>yükleme<br>hızı<br>(kg TUKM/gün) | Hidrolik<br>bekletme<br>süresi<br>(gün) |
|--------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Hipertermofilik Reaktör</b> |                                             | <b>Mezofilik Reaktör</b>                |                                             |                                         |
| 0. ve 38.                      | 6                                           | 5                                       | 1,0                                         | 20                                      |
| 38. ve 80.                     | 10                                          | 4                                       | 1,5                                         | 20                                      |
| 80. ve 120.                    | 10                                          | 4                                       | 1,0                                         | 30                                      |

### 3.5 DeneySEL Yöntem

#### 3.5.1 Karakterizasyon ve izleme parametreleri

Çalışmada evsel katı atık ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurları karakterizasyonu için pH, alkalinite, toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), toplam KOİ, TKN, amonyak azotu, toplam fosfor ve ağır metal parametreleri “Test Methods for the Examination of Composting and Compost”da belirtilen yöntemler doğrultusunda ölçülmüştür (TMECC, 2002).

SMA testinde ve reaktörlerde gerçekleştirilen arıtma çalışmalarında ise arıtma verimlerinin izlenmesi amacıyla alınan numunelerde pH, alkalinite, toplam katı madde, toplam uçucu katı madde, toplam ve çözünmüş KOİ, uçucu yağ asitleri gibi parametreler “Standart Methods for the Examination of Water&Wastewater”daki standart yöntemlere göre analiz edilmiştir (APHA, 2005).

Çalışmalarda oluşan biyogaz miktarı gazmetreler ile belirlenmiş olup, biyogazdaki H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> oranları ise “Perichrom PR2100, France” marka GC-TCD cihazında ölçülmüştür. GC-TCD cihazında azot ve helyum gazı taşıyıcı gaz olarak

kullanılmıştır. GC-TCD cihazı termal iletkenlik detektörlerine sahip olup, detektörlerdeki sıcaklık 70°C'dir. Gaz kromatografi her numune için 1,25 mL gaz enjekte etmekte ve otomatik vanalar yardımıyla analizleri yapılmaktadır. 15 dakikalık analiz süresi sonunda gaz numunesinin bileşenlerini % cinsinden ifade edebilmektedir.

Aynı zamanda izlenen uçucu yağ asitleri analizi GC-FID cihazında ölçülmüştür. GC cihazı için numuneler önce 1 mL 0.22µm'den geçirilmiş ve 10M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%10 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ilave edilerek hazırlanmıştır. GC-FID (Shimadzu GC-2010) TRB-FFAP kapiler kolona sahiptir (30 m×0.25 mm×0.25 µm). Enjeksiyon ve detektör sıcaklıkları sırasıyla, 250°C ve 250°C'tir. Fırın sıcaklığı için 60°C 1 dakika ve 60°C'den 230°C'ye 5°C/dakika ile arttırılarak, 230°C 1 dakika bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmış, akım hızı 30 mL/dakika'dır. Hidrojen gazı 40 mL/dk ve kuru hava gazı 400 mL/dk ile verilmiştir.

### **3.5.2 Ftalat konsantrasyonunun ölçülmesi**

Ftalat ölçümünde bir standart olmadığından dolayı farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara göre; çamur, toprak gibi numunelerin ftalat ölçümlerinde diklorometan (DCM), etil asetat (EA) ve hekzan (Hex) gibi solventler ekstraksiyon işleminde kullanılmaktadır. Çalkalama (shaker), soxhlet ekstraksiyonu ve ultrasonik karıştırma gibi ekstraksiyon işlemleri yapılarak ve GC/MS cihazında analiz edilmektedir. Çizelge 3.4'de literatürde yapılmış olan çalışmalarda kullanılan ölçüm yöntemlerinden bazıları özetlenmiştir.

Ayrıca, Horizontal–Org (2007) tarafından yazılan ftalat analiz yöntemlerinin karşılaştırılması ile ilgili raporda, farklı ekstraksiyon yöntemleri ile ftalat analizi geri kazanım oranları değerlendirilmiştir.

**Çizelge 3.4:** Literatürde uygulanan ftalat yöntemleri.

| Referans                      | Atık                    | Metot      | Solvent*    | Cihaz |
|-------------------------------|-------------------------|------------|-------------|-------|
| Fauser ve diğ. (2003)         | Çamur                   | Çalkalama  | DCM         | GC/MS |
| Vikelsee ve diğ. (2002)       | Toprak                  | Çalkalama  | DCM         | GC/MS |
| Horizontal Org, 2007          | Çamur                   | Çalkalama  | EA          | GC/MS |
| Berset ve Etter-Holzer (2001) | Çamur                   | Çalkalama  | EA          | GC/MS |
| Horizontal Org, 2007          | Toprak, sediment        | Mikrodalga | Ac/Hex      | GC/MS |
| Horizontal Org, 2007          | Toprak, sediment        | Soxhlet    | Hex         | GC/MS |
| Horizontal Org, 2007          | Çamur                   | Ultrasonik | DCM         | GC/MS |
| Horizontal Org, 2007          | Toprak, çamur, sediment | Çalkalama  | EA          | GC/MS |
| Bauer ve Herrmann (1997)      | Evsel katı atık         | Ultrasonik | Hex/Ether   | GC/MS |
| Sablayrolles ve diğ. (2005)   | Çamur                   | Soxhlet    | Hex         | GC/MS |
| Hartmann ve Ahring (2003)     | Çamur                   | Ultrasonik | DCM         | GC/MS |
| Amir ve diğ. (2005)           | Çamur                   | Çalkalama  | Dietil eter | GC/MS |
| Aparicio ve diğ. (2009)       | Çamur                   | Ultrasonik | Hex         | GC/MS |
| Di Gennaro (2005)             | Toprak                  | Ultrasonik | DCM         | GC/MS |
| Marttinen ve diğ. (2003b)     | Çamur                   | Soxhlet    | DCM         | GC/MS |
| Chang ve diğ. (2005a)         | Sediment                | Çalkalama  | Hex         | GC/MS |
| Benabdallah El-Hadj (2006)    | Çamur                   | Soxhlet    | DCM/Hex     | GC/MS |

\*DCM: Diklorometan, Hex: Hekzan, EA: Etil Asetat, Ac: Aseton.

Ayrıca, Horizontal–Org (2007) tarafından çalışmada, Diklorometan (DCM) ile çalkalama, Hekzan/Aseton ile çalkalama, Hekzan/Dietileter ile ultrasonikasyon, Diklorometan (DCM) ile ultasonikasyon ve etil asetat ile çalkama yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu yöntemlerle solvent ve numune çalkalama işlemi yapıldıktan sonra santrifuj ile solvent fazı ayrılmış ve solventin uçurulması ile miktarı azaltılmıştır, gerekli olduğu durumda ise  $Al_2O_3$  ile temizleme yapılarak GC-MS cihazında okutulmuştur. Çizelge 3.5’de bu analiz yöntemleri ile arıtma çamurunda ftalat analizi yapılarak geri kazanım oranları karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.5’de de görüldüğü gibi çalkalama yöntemi ile DBP ve DEHP analizlerinde ultrasonikasyon yöntemine göre daha yüksek geri kazanım oranları elde edilmiş, diklorometan ile çalkalama yöntemi ile DBP ve DEHP analizlerinde sırasıyla, %122 ve %99 geri kazanım oranı elde edilmiştir.

**Çizelge 3.5:** Arıtma çamurunda uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen geri kazanım oranları (n=3) (Horizontal–Org, 2007).

| <b>Solvent ismi ve ekstraksiyon yöntemi</b> | <b>Solvent (mL)</b> | <b>DBP geri kazanımı (%)</b> | <b>DEHP geri kazanımı (%)</b> |
|---------------------------------------------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|
| DCM ile çalkalama                           | 15                  | 122±20                       | 99±11                         |
| Hekzan/Aseton ile çalkalama                 | 15                  | 87±5                         | 67±2                          |
| Hekzan/eter ile 3x ultrasonikasyon          | 60                  | 78±4                         | 53±13                         |
| DCM ile 3x ultrasonikasyon                  | 45                  | 75±7                         | 74±5                          |
| Etil asetat ile çalkalama                   | 15                  | 91±4                         | 94±5                          |

Ayrıca ftalat analizi için Soxhlet ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Ancak Soxhlet ekstraksiyonu için daha fazla zaman gerekmesi ve daha fazla solvent kullanılmasından dolayı tercih edilmemiştir (Horizontal-Org, 2007). Geri kazanım oranları karşılaştırıldığında; DEHP için çalkalama yönteminde daha fazla geri kazanım sağlanmakta ve DBP için ise Soxhlet ekstraksiyonu ile daha fazla geri kazanım sağlanmasına rağmen standart sapmasının daha fazla olduğu vurgulanmıştır (Horizontal-Org, 2007).

## 4. FTALAT ÖLÇÜM METODUNUN BELİRLENMESİ VE ATIK KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

### 4.1 Ftalat Ölçüm Metodunun Belirlenmesi

Evsel katı atık ve arıtma çamurları ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında, ftalat ölçümleri için etil asetat, diklorometan (DCM) ve hekzan olmak üzere 3 farklı solvent ile ekstraksiyon metodu denenerek geri kazanım oranlarına göre uygun solvent belirlenmiştir. Deneyde numune ağırlığı (gr) ve ekstraksiyon için kullanılan solvent hacmi (mL) oranı 1:50 olacak şekilde, oda sıcaklığında kurutulmuş ve öğütülmüş numuneye solvent eklenerek çalkalanmaya bırakılmıştır. Farklı çalkalama süreleri uygulaması yapıldığında en iyi standart sapma değerlerinin 24 saat çalkalama süresinde olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden numuneler 24 saat çalkalandıktan sonra 15 dakika süresince ve 9000 devir/dk hızında santrifüj yapılarak solvent fazı numuneden ayrılmıştır. Ayrılan solvent faz 0,22 µm filtreden geçirilmiş ve 1 mL hacime azaltılarak GC/MS cihazında okutulmuştur.

Çizelge 4.1’de katı atık numunelerinde elde edilen geri kazanım oranları verilmektedir. DMP sonuçlarında etil asetat solventi ile ekstraksiyon yapıldığında %90 geri kazanım oranı elde edilirken, hekzan ve diklorometan solventleri ile yapılan ekstraksiyonlar sırasıyla, %95 ve %96 geri kazanım oranları elde edilmiştir. Etil asetat ve hekzan solventleri ile ekstraksiyon yapıldığında, DBP geri kazanım oranı daha yüksek olmasına rağmen; DEP geri kazanım oranı düşmüştür. Etil asetat ve hekzan solventleri ile yapılan ekstraksiyonlarda DEP geri kazanım oranları sırasıyla, %61±3 ve %73±3 olarak elde edilirken, DCM ile yapılan ekstraksiyonda %87±6 geri kazanım oranı elde edilmiştir. Tüm ftalat analizlerinde geri kazanım oranları incelendiğinde, DCM ile yapılan solvent ekstraksiyonu ile elde edilen geri kazanım sonuçlarının DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için %80’nin üzerinde olmasından dolayı, katı atık numunelerinde ftalat konsantrasyonlarının ölçülmesinde solvent olarak DCM kullanılmasına karar verilmiştir. Benzer şekilde, çamurda ftalat analizi hekzan/etil asetat (1:1) solventi karışımı ile basınçlı sıcak solvent ekstraksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonunda numuneler GC-FID

cihazında okutularak yapılmasıyla DMP, DEP ve DEHP ftalatlarında  $\geq 80\%$  geri kazanım oranları elde edilmiştir (Roslev ve diğ., 2007). Çamurun hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu cihazında,  $130^{\circ}\text{C}$ 'de 45 dakika etil asetat ile ekstrakte edilip GC-MS cihazında okutulması ile DBP için  $82\pm 4$ , BBP için  $94\pm 4$  ve DEHP için  $92\pm 4$  geri kazanım oranı elde edilmiştir (Ligon ve diğ., 2008). Anaerobik ve aerobik çamur için hekzan ile ekstrasyon sonunda santrifüj yapılarak GC-MS cihazında DMP için  $89-90$ , DEP için  $87-88$ , DBP için  $100-107$ , BBP için  $121-123$ , DEHP için ise  $102-110$  geri kazanım oranları elde edilmiştir (Laturnus ve Gron, 2007).

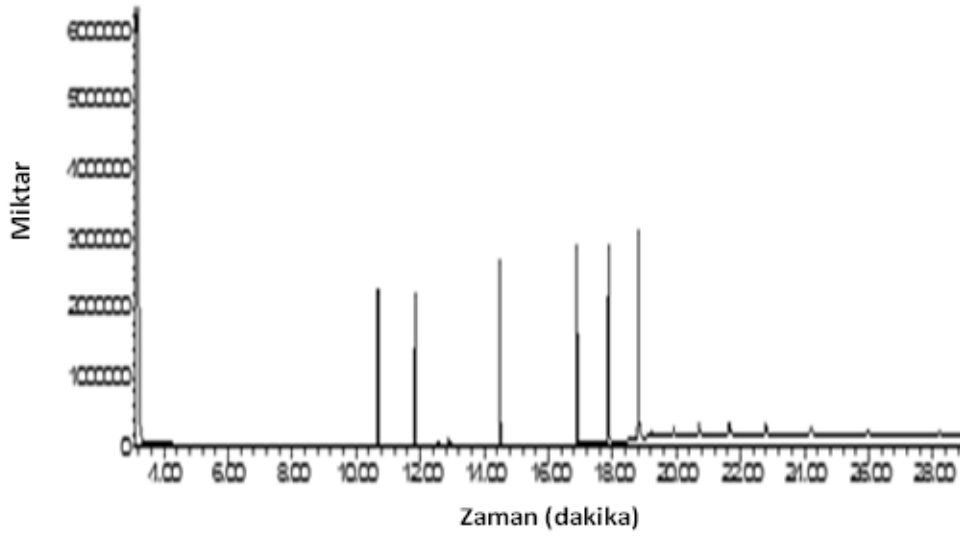
**Çizelge 4.1:** Katı atık numunelerinde uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen geri kazanım oranları (n=6).

| <b>Solvent</b> | <b>DMP<br/>(%)</b> | <b>DEP<br/>(%)</b> | <b>DBP<br/>(%)</b> | <b>BBP<br/>(%)</b> | <b>DEHP<br/>(%)</b> |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| DCM            | 96 $\pm$ 1         | 87 $\pm$ 6         | 82 $\pm$ 2         | 95 $\pm$ 2         | 94 $\pm$ 4          |
| Hekzan         | 95 $\pm$ 2         | 61 $\pm$ 3         | 96 $\pm$ 7         | 90 $\pm$ 3         | 91 $\pm$ 6          |
| Etil Asetat    | 90 $\pm$ 1         | 73 $\pm$ 3         | 85 $\pm$ 7         | 92 $\pm$ 1         | 90 $\pm$ 3          |

Sonuç olarak; ftalat analizi numune ağırlığı (gr) ve ekstraksiyon solventi hacmi (mL) oranı 1:50 olacak şekilde, öğütülmüş kuru numuneye DCM ilave edilerek 24 saat boyunca çalkalanmaya bırakılmıştır. Daha sonra, 15 dakika süresince 9000 devir/dk hızında santrifüj yapılarak solvent faz numuneden ayrılmıştır. Ayrılan solvent faz, 0,22  $\mu\text{m}$  filtreden geçirilerek, 1 mL hacminde olacak şekilde GC/MS cihazında okutulmuştur.

Agilent marka GC/MS, 7890A model GC ve 5975C VL MSD dedektör ile DB-5 (30m $\times$ 250 $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ ) kolonuna sahiptir. Ftalat için GC/MS programı; giriş sıcaklığı (Inlet temperature)  $275^{\circ}\text{C}$ , fırın programı ise  $70^{\circ}\text{C}$ 'de 3 dakika,  $15^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  ile  $310^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkarılmış ve  $310^{\circ}\text{C}$  10 dakika kalacak şekilde ayarlanmıştır. MS ise SIM/SCAN olarak çalıştırılmaktadır. MS programında ise hedef iyonlar; DMP için 163, 135, 104; DEP için 149, 177, 222; DBP için 149, 223, 278; BBP için 149, 206; DEHP için 149, 167, 279 ve DOP için 149, 279, 207'dir. GC/MS cihazında pikler DEP 11,8 dak; DBP 14,5 dak; BBP 16,9 dak; DEHP 17,9 dak; DOP ise 18,8 dakikada çıkmaktadır. Standartta ait GC-MS kromatogramı Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekildeki pikler soldan sağa sırasıyla, DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DOP olarak çıkmaktadır.



**Şekil 4.1:** Standart numuneye ait GC-MS kromatogramı.

Yapılan SMA çalışmalarında 1-5 mL numuneye 10 mL DCM eklenmiş ve 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Numunelere 15 dakika 9000 devir/dk hızda santrifüj uygulandıktan sonra, solvent kısım 0,22 µm filtreden geçirilmiş ve 1 mL hacimli solvent kısım GC cihazında okutulmuştur. Yapılan anaerobik arıtma çalışmalarında ise aynı SMA çalışmasında olduğu gibi 1-5 mL numuneye 10 mL DCM eklenmiş ve 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Numunelere 15 dakika 9000 devir/dk hızda santrifüj uygulandıktan sonra solvent kısım 0,22 µm filtreden geçirilmiş ve 1 mL olacak şekilde GC-MS cihazında okutulmuştur.

#### **4.2 Evsel Katı Atık ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının Karakterizasyonu**

Bu çalışmada, İstanbul için evsel katı atık ve evsel atıksu çamurlarında ftalat konsantrasyonları ile ilgili yeterli bir bilgi olmadığı için bu çalışma kapsamında ftalat konsantrasyonunu da belirlemek amaçlanmıştır. Evsel katı atıkların karakterizasyonu için 1 yıl boyunca aylık olarak, evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının karakterizasyonu için ise 1 yıl boyunca 3 ayda 1 olmak üzere numuneler alınıp analiz edilmiştir. Alınan evsel katı atık ve arıtma çamurlarının karakterizasyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Evsel katı atığın C miktarı ve C/N oranı sırasıyla, %33,5 ve 17,6 olarak ölçülmüştür. Arıtma çamuru kekindeki karbon miktarları ise, Bahçeşehir AAT

çamur kekinde  $31 \pm 1$ , Paşaköy AAT çamur kekinde  $27 \pm 2$  ve Tuzla AAT çamur kekinde  $23 \pm 1$  olarak elde edilmiştir. Organik madde miktarı da elde edilen karbon miktarlarına paralel olarak evsel katı atıkta  $67 \pm 6$  iken, Bahçeşehir, Paşaköy ve Tuzla AAT çamur keklerinde sırasıyla,  $63 \pm 2$ ,  $53 \pm 7$  ve  $45 \pm 5$  olarak elde edilmiştir. Tuzla atıksu arıtma tesisinde çamur arıtımı olarak mezofilik anaerobik çamur çürütme biriminin olmasından dolayı Tuzla AAT çamur kekindeki organik madde miktarı Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerine göre daha düşük elde edilmiştir. Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerinin organik madde miktarlarının  $50-65$  civarlarında olması sebebiyle ilave bir arıtma ihtiyacı olduğu görülmektedir. Makro ve mikro elementler incelendiğinde ise, Bahçeşehir AAT çamur kekindeki ve Paşaköy AAT çamur kekindeki değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak, Paşaköy AAT çamur kekinde  $Cr = 165 \pm 8$  mg/kg KM ve  $Cu = 187 \pm 9$  mg/kg KM iken Bahçeşehir AAT çamur kekinde  $Cr = 84 \pm 7$  mg/kg KM ve  $Cu = 84 \pm 7$  mg/kg KM değerlerinde olduğu görülmektedir. Paşaköy AAT çamur kekindeki  $Cr$  ve  $Cu$  konsantrasyonlarının Bahçeşehir AAT çamur kekine göre daha yüksek olmasının sebebinin, Paşaköy AAT'ye toplam debinin yaklaşık  $\%1$ 'i kadar endüstriyel deşarjın karışmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bahçeşehir AAT'ye gelen atıksuyun evsel nitelikli olmasından dolayı, çamur kekindeki ağır metal konsantrasyonları oldukça düşük değerlerdedir.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik (EKÇTKDY)'te yer alan Ek 1-B'de Toprakta Kullanılabilecek Stabilize Arıtma Çamurunda Müsaade Edilebilecek Maksimum Ağır Metal Muhtevaları için verilen sınır değerleri  $Cu$  için 1000 mg/kg KM,  $Pb$  için 750 mg/kg KM,  $Zn$  için 2500 mg/kg KM,  $Cd$  için 10 mg/kg KM,  $Cr$  için 1000 mg/kg KM,  $Ni$  için 300 mg/kg KM,  $Hg$  için 10 mg/kg KM olarak verildiğinden dolayı, bu değerler göz önüne alındığında evsel katı atıkta Bahçeşehir AAT çamur keki ve Paşaköy AAT çamur kekindeki ağır metal muhtevalarının sınır değerlerinin altında olduğu görülmektedir (EKAÇTKDY, 2010). Ancak, Tuzla AAT'de oluşan çamur kekinde  $Cr$  değerinin verilen 1000 mg/kg KM sınır değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Tuzla AAT çamur kekinde diğer ağır metaller incelendiğinde ise Bahçeşehir ve Paşaköy AAT'lerde üretilen çamur keklerinde ölçülen ağır metal konsantrasyonlarına göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 4.2:** Evsel katı atık ve Bahçeşehir, Paşaköy, Tuzla AAT çamur keklerinin karakterizasyonu.

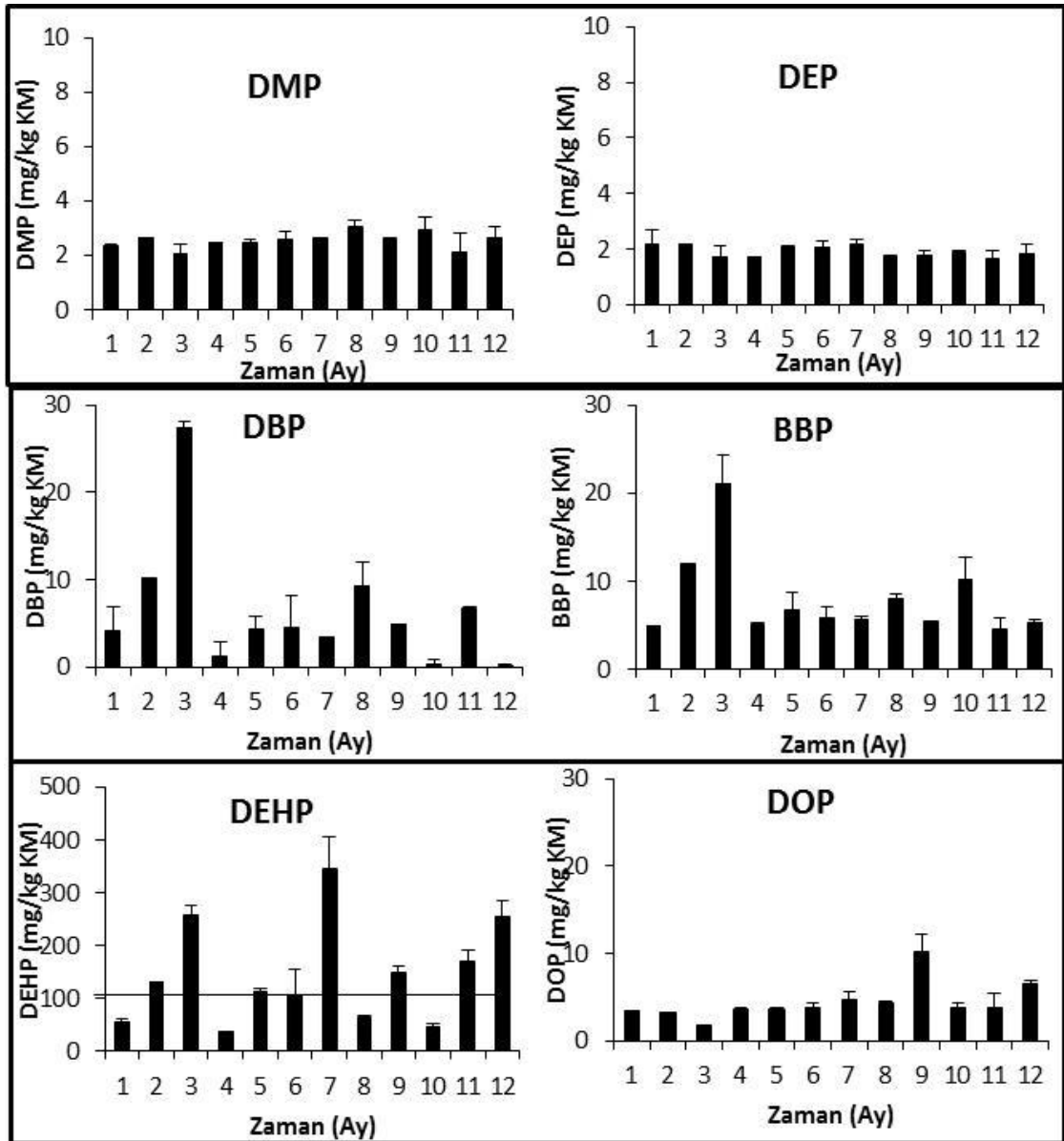
| Parametre          | Birim    | Karışık Evsel Katı Atık | Bahçeşehir AAT Çamuru | Paşaköy AAT Çamuru | Tuzla AAT Çamuru |
|--------------------|----------|-------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| pH                 | -        | 6,08±0,6                | 6,72±0,06             | 6,41±0,23          | 7,23±0,04        |
| Eİ                 | µmhos/cm | 9600±2269               | 1392±289              | 3649±1959          | 5703±1436        |
| C                  | %        | 34±4                    | 31±1                  | 27±2               | 23±1             |
| N                  | %        | 1,93±0,26               | 5,83±0,22             | 5,12±0,35          | 3,13±0,18        |
| C/N                | -        | 17,6±3,1                | 5,2±0,2               | 5,4±0,1            | 7,4±0,2          |
| Su Muhtevası       | %        | 59±3                    | 86±1                  | 79±2               | 73±3             |
| Organik Madde      | %        | 67±6                    | 62±2                  | 53±7               | 45±5             |
| TKN                | g/kgKM   | 13,1±3,5                | 0,71±0,08             | 0,60±0,06          | 0,41±0,12        |
| NH <sub>4</sub> -N | g/kgKM   | 0,51±0,16               | 0,07±0,03             | 0,33±0,23          | 0,46±0,19        |
| Ca                 | g/kgKM   | 46,7±1,4                | 46,6±3,1              | 38,6±1,5           | 56,8±2,7         |
| Al                 | g/kgKM   | 5,6±2,2                 | 6,6±0,4               | 8,6±0,3            | 14,0±1,0         |
| Fe                 | g/kgKM   | 10,7±3,0                | 7,6±0,2               | 9,9±0,9            | 10,4±0,4         |
| K                  | g/kgKM   | 8,3±1,8                 | 5,6±1,2               | 6,7±1,9            | 4,5±2,5          |
| Mg                 | g/kgKM   | 3,0±0,6                 | 4,6±0,2               | 5,1±0,4            | 5,5±0,7          |
| P                  | g/kgKM   | 2,0±1,8                 | 10,5±1,0              | 14,2±2,6           | 12,6±2,4         |
| S                  | g/kgKM   | 5,2±1,4                 | 5,8±0,9               | 4,3±0,8            | 12,0±1,3         |
| B                  | mg/kgKM  | 75±55                   | 25±4                  | 29±5               | 46±6             |
| Cd                 | mg/kgKM  | 0,9±0,6                 | 0,74±0,02             | 1,12±0,27          | 1,44±0,13        |
| Co                 | mg/kgKM  | 9,7±2,9                 | 5,7±0,6               | 7,7±0,5            | 9,0±0,6          |
| Cr                 | mg/kgKM  | 331±197                 | 37±9                  | 165±8              | 2507±35          |
| Cu                 | mg/kgKM  | 161±160                 | 84±7                  | 187±9              | 974±13           |
| Mn                 | mg/kgKM  | 313±94                  | 279±24                | 317±13             | 279±10           |
| Mo                 | mg/kgKM  | 29±12                   | 2,1±1,2               | 3,7±1,3            | 3,6±2,4          |
| Na                 | mg/kgKM  | 3402±929                | 1911±678              | 837±70             | 9627±7349        |
| Ni                 | mg/kgKM  | 161±92                  | 35±2                  | 51±7               | 108±19           |
| Pb                 | mg/kgKM  | 52±18                   | 21±2                  | 34±2               | 101±7            |
| Zn                 | mg/kgKM  | 207±67                  | 653±56                | 710±46             | 1833±74          |

Tuzla AAT’de oluşan çamur kekinde Cu konsantrasyonu 974±13 mg/kg KM olarak elde edilmiş ve bu değerin 1000 mg/kg KM olarak verilen sınır değere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Tuzla AAT çamur kekindeki ağır metal konsantrasyonlarının yüksek oluşu, bu tesise başta deri sanayi olmak üzere organize sanayi bölgesinden kaynaklanan çeşitli endüstrilere ait atıksuların arıtıldığı AAT deşarjlarından, çeşitli fabrika atıksu arıtma tesisi deşarjlarından ve Şile Düzenli Depolama Sahası sızıntı suyu deşarjından kaynaklanmaktadır. Tuzla AAT’e toplam debinin yaklaşık %7’si kadar endüstriyel atıksuyun karışıyor olması, bu tesisteki ağır metal konsantrasyonlarını oldukça arttırmaktadır.

#### 4.2.1 Evsel katı atıktaki ftalat konsantrasyonları

Kemerburgaz Kompost Tesisine gelen evsel katı atıktan aylık alınan numunelerdeki ftalat değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. DMP ve DEP konsantrasyonları tüm aylarda fazla değişkenlik göstermezken; DBP, BBP, DEHP ve DOP konsantrasyonlarındaki salınımların oldukça yüksek olduğu görülmüştür. DMP konsantrasyonunun Mart-Ağustos ayları arasında toplam 6 ay boyunca kademeli olarak arttığı gözlenmiş olup, ilkbahar-yaz mevsimlerinde artma eğiliminde olduğu görülmüştür. DMP ve DEP konsantrasyonlarının aylık değişimin 2-3 mg/kg KM değeri arasında olduğu görülmüştür. Ocak, Şubat ve Mart aylarında DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarının kademeli olarak arttığı açıkça görülmektedir. Şubat, Mart, Mayıs, Haziran, Eylül, Kasım ve Aralık olmak üzere toplam 7 ayda DEHP konsantrasyonu için EKAÇTKDY verilen 100 mg/kg KM sınır değerinin üzerinde çıkmıştır. DEHP konsantrasyonunun ise yaz aylarında en yüksek değerlerde olduğu ve özellikle Temmuz ayında  $346 \pm 58$  mg/kg KM değerine ulaştığı görülmüştür. Çizelge 4.3’deki ftalat konsantrasyonları değişimine mevsimsel olarak bakıldığında DBP ve BBP konsantrasyonlarının ilkbahar aylarında daha yüksek olduğu ve salınımlar gösterdiği görülmüştür. DBP konsantrasyonu yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde sırasıyla,  $6,26 \pm 3,48$  mg/kg KM,  $4,03 \pm 2,96$  mg/kg KM ve  $4,87 \pm 4,68$  mg/kg KM değerlerinde iken ilkbaharda  $11,00 \pm 12,82$  mg/kg KM değerine artmıştır. Bunun sebebi Mart ayında DBP konsantrasyonunun  $27,40 \pm 0,65$  mg/kg KM değerinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde, BBP konsantrasyonunun da Mart ayında  $21,10 \pm 3,28$  mg/kg KM değerinde olmasından dolayı ilkbaharda BBP konsantrasyonu diğer mevsimlere göre daha yüksek olarak gözlenmiştir.

Toplam ftalat değerlerine bakıldığında ise sonbaharda 142 mg/kg KM iken kış ve ilkbaharda sırasıyla, 166 mg/kg KM ve 164 mg/kg KM değerlerinde gözlenmiş ve yaz mevsiminde en yüksek 216 mg/kg KM değerine ulaşmıştır. DMP ve DEP konsantrasyonlarının toplam ftalattaki oranı  $< \%2$  iken, DBP konsantrasyonu  $\%3,7$ , BBP konsantrasyonu  $\%4,5$  oranındadır. DEHP konsantrasyonunda ise en yüksek orana sahip olup  $\%86,6$  değerindedir. İlkbahar aylarında DBP ve BBP konsantrasyonlarının toplam ftalattaki yüzdesi  $\%6,7$  değerine yükselirken, DEHP konsantrasyonunun toplam ftalattaki yüzdesi  $\%82,2$  değerine düşmüştür. DEHP konsantrasyonunun yüzdesi yaz mevsiminde en yüksek orana çıkmış olup  $\%89,7$  değerine ulaşmıştır.



**Şekil 4.2:** Evsel katı atıktaki aylık ftalat değişimleri.

Evsel katı atıktaki yıllık ortalama ftalat konsantrasyonları ise DMP =  $2,59 \pm 0,36$  mg/kg KM, DEP =  $1,94 \pm 0,28$  mg/kg KM, DBP =  $6,53 \pm 7,13$  mg/kg KM, BBP =  $7,83 \pm 4,67$  mg/kg KM, DEHP =  $151 \pm 97$  mg/kg KM ve DOP =  $4,52 \pm 2,15$  mg/kg KM olarak elde edilmiştir.

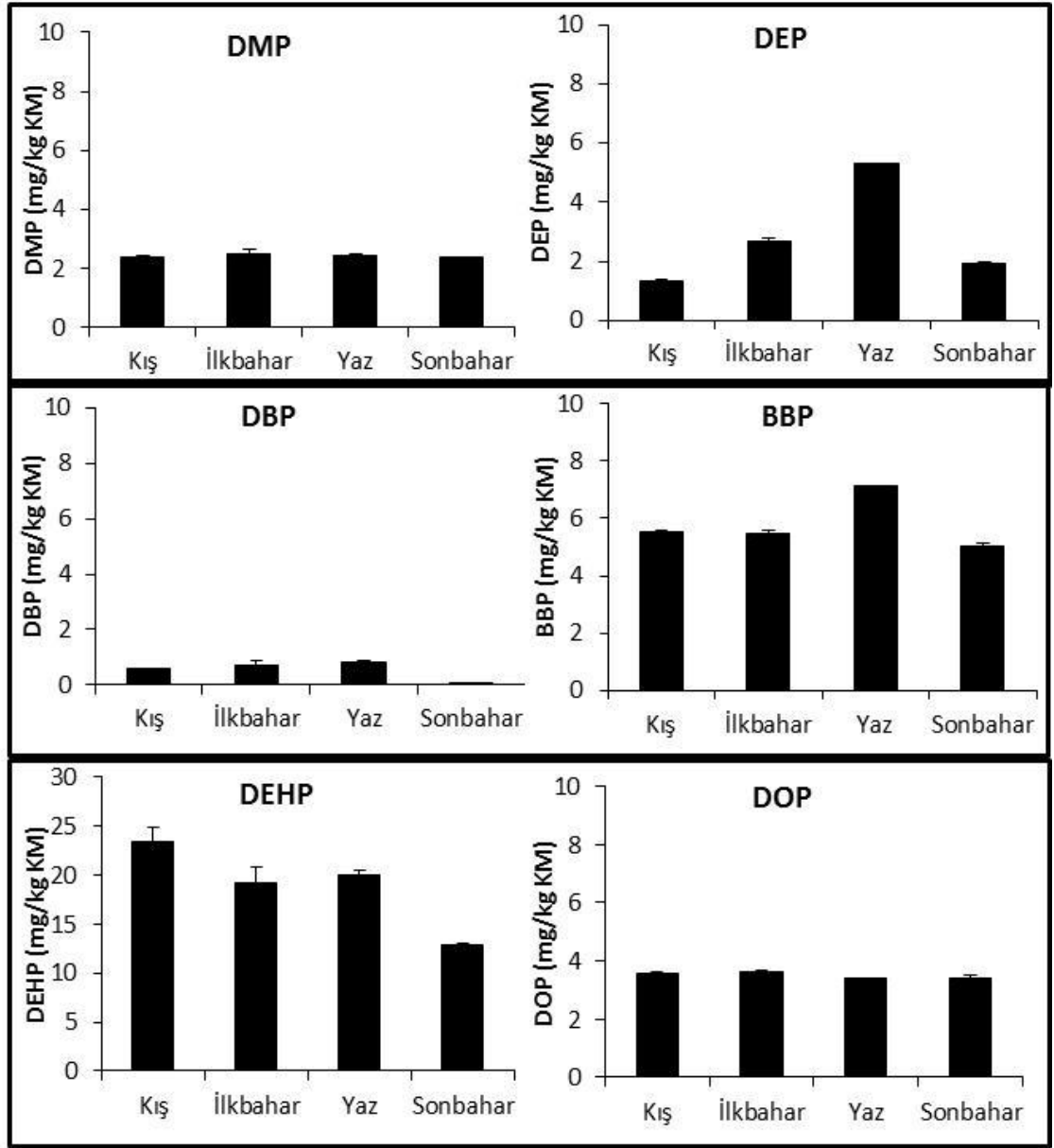
**Çizelge 4.3:** Evsel katı atıktaki yıllık ortalama ftalat konsantrasyonları (mg/kg KM) ve toplam ftalat içerisindeki oranları.

| Mevsim   | DMP                 | DEP                  | DBP                   | BBP                  | DEHP               | DOP                 |
|----------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| Kış      | 2,57±0,22<br>(%1,5) | 2,06±0,33<br>(%1,2)  | 4,87±4,68<br>(%2,9)   | 7,41±3,56<br>(%4,5)  | 145±92<br>(%87,2)  | 4,46±1,69<br>(%2,7) |
| İlkbahar | 2,35±0,25<br>(%1,4) | 1,85±0,26<br>(%1,85) | 11,00±12,82<br>(%6,7) | 10,94±8,09<br>(%6,7) | 135±101<br>(%82,2) | 3,02±0,93<br>(%1,8) |
| Yaz      | 2,84±0,27<br>(%1,3) | 2,05±0,25<br>(%0,9)  | 6,26±3,48<br>(%2,9)   | 6,46±1,25<br>(%3,0)  | 194±125<br>(%89,7) | 4,61±0,68<br>(%2,1) |
| Sonbahar | 2,58±0,52<br>(%1,8) | 1,77±0,19<br>(%1,2)  | 4,03±2,96<br>(%2,8)   | 6,73±2,94<br>(%4,7)  | 121±61<br>(%85,2)  | 5,96±3,56<br>(%4,2) |
| Ortalama | 2,59±0,36<br>(%1,5) | 1,94±0,28<br>(%1,1)  | 6,53±7,13<br>(%3,7)   | 7,83±4,67<br>(%4,5)  | 151±97<br>(%86,6)  | 4,52±2,15<br>(%2,6) |

\*Parantez içindeki değerler ftalatların toplam ftalat içerisindeki oranlarını göstermektedir.

#### 4.2.2 Evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında ftalat konsantrasyonları

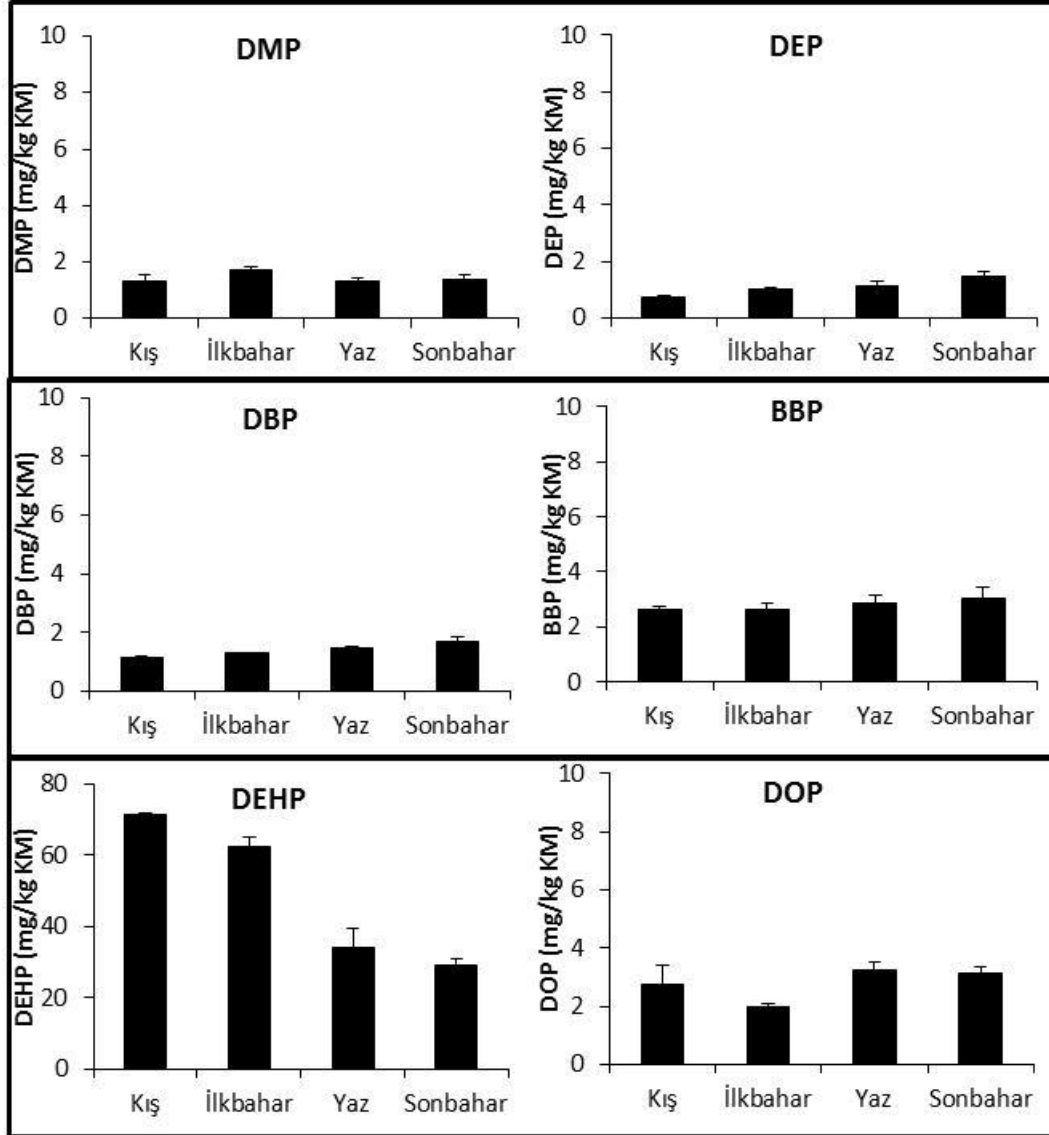
Bahçeşehir evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurlarındaki ftalat konsantrasyonları Şekil 4.3’de verilmiştir. Bahçeşehir AAT çamur kekinde DMP konsantrasyonları incelendiğinde mevsimsel olarak bir değişim gözlenmemiş olup yaklaşık 2,4 mg/kg KM civarında DMP konsantrasyonu ölçülmüştür. DEP konsantrasyonu ise en düşük 1,31±0,06 mg/kg KM konsantrasyonu ile kış mevsiminde gözlenmiş olup, ilkbahar ve yaz mevsiminde kademeli olarak artmış ve sonbaharda tekrar azalmıştır. Bahçeşehir AAT çamurundaki DBP konsantrasyonu da DEP konsantrasyonuna paralel olarak gözlenmiş ve kış, ilkbahar ve yaz mevsiminde kademeli olarak artış göstermiştir. Ancak Bahçeşehir AAT çamurunda DBP konsantrasyonları oldukça düşük değerlerde (<1,0 mg/kg KM) gözlenmiştir. En yüksek DBP konsantrasyonu ise yaz mevsiminde 0,82±0,08 mg/kg KM olarak elde edilmiştir. BBP konsantrasyonu ise sonbahar, kış ve ilkbahar aylarında yaklaşık 5,0-5,5 mg/kg KM aralığında gözlenirken, yaz mevsiminde artarak 7,12±0,03 mg/kg KM değerinde ölçülmüştür. Bahçeşehir AAT çamurundaki DOP konsantrasyonunda mevsimsel olarak bir değişim gözlenmezken, DEHP konsantrasyonu kış mevsiminde en yüksek 23,42±1,53 mg/kg KM olarak elde edilmiştir. DEHP ilkbahar ve yaz mevsiminde 19-20 mg/kg KM konsantrasyonu aralığında iken, sonbahar mevsiminde 12,83±0,2 mg/kg KM değerine düşmüştür.



**Şekil 4.3:** Bahçeşehir AAT çamur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Paşaköy evsel arıtma çamurundaki DMP konsantrasyonları incelendiğinde mevsimsel olarak değişim gözlenmemiştir. DMP konsantrasyonu yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde 1,30-1,40 mg/kg KM aralığında belirlenmiş ve ilkbahar mevsiminde ise  $1,72 \pm 0,11$  mg/kg KM değerinde ölçülmüştür (Şekil 4.4). DEP, DBP ve BBP konsantrasyonlarının en düşük değerleri kış mevsiminde gözlenirken; ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerine doğru artma eğilimindedir. Ancak, Paşaköy AAT çamur kekindeki DMP, DEP ve DBP konsantrasyonları oldukça düşük değerlerde ( $< 2,0$  mg/kg KM) gözlenmiştir. DEP, DBP ve BBP konsantrasyonunun en yüksek olduğu sonbahar mevsiminde sırasıyla;  $1,49 \pm 0,13$  mg/kg KM,  $1,72 \pm 0,12$

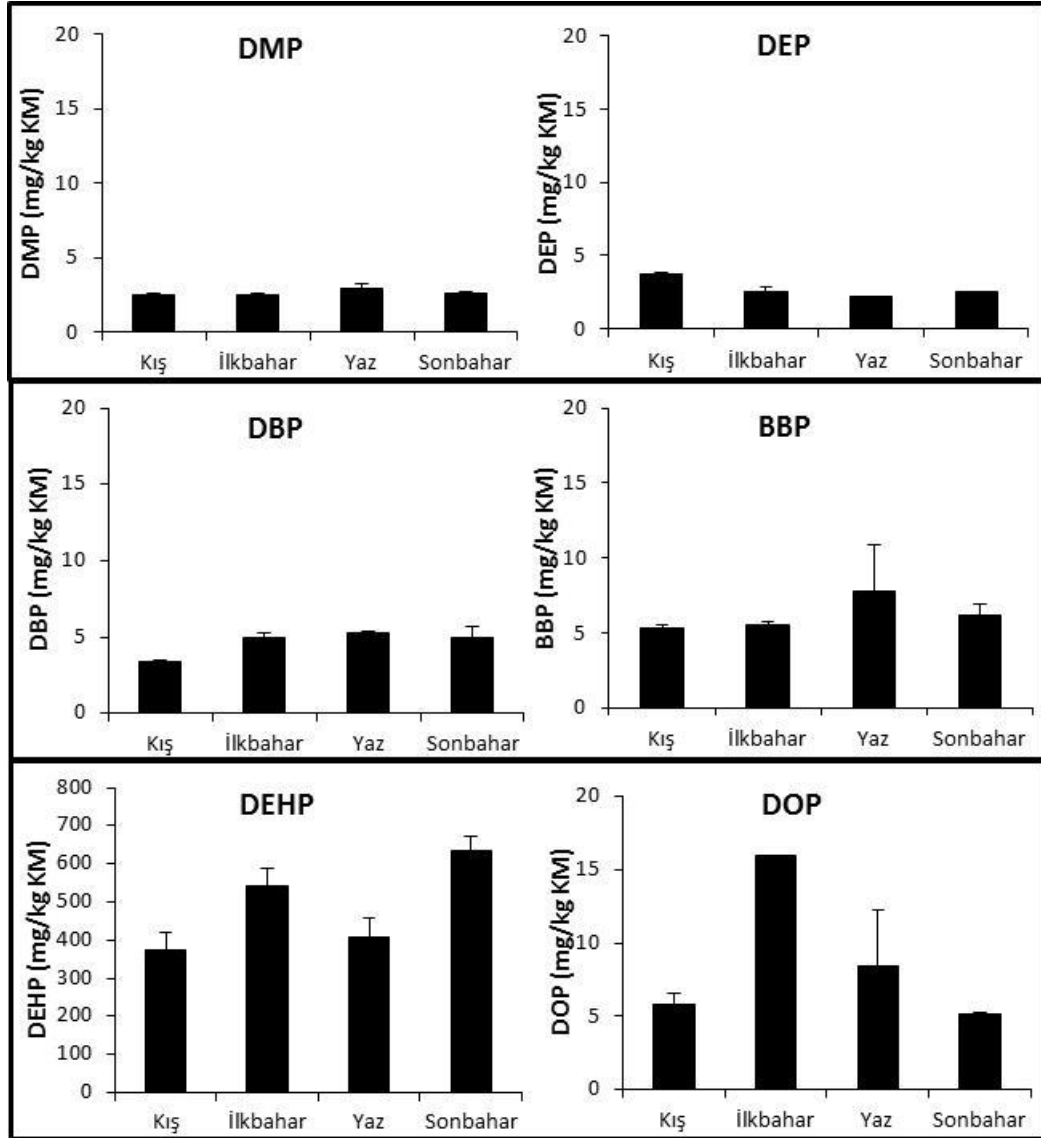
mg/kg KM ve  $3,05 \pm 0,37$  mg/kg KM değerleri ölçülmüştür. Paşaköy AAT çamurunda gözlenen DEHP konsantrasyonu ise, DEP, DBP ve BBP konsantrasyonlarının tersine, en yüksek değeri kış mevsiminde gözlenerek ve ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerine doğru düşme eğilimindedir. Paşaköy AAT çamurunda ise kış mevsiminde DEHP konsantrasyonu  $71,58 \pm 0,38$  mg/kg KM olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.4:** Paşaköy AAT çamur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Tuzla AAT çamurundaki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.5’de verilmektedir. Tuzla AAT çamur kekindeki DMP konsantrasyonunda mevsimsel olarak fazla değişim gözlenmezken, DBP ve BBP konsantrasyonlarında kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde kademeli olarak artış gözlenmiş ve yaz mevsiminde en yüksek değerde okunmuştur. DEP konsantrasyonu için kış

mevsiminde en yüksek değer elde edilirken, DEHP için sonbaharda ve DOP için ise ilkbaharda en yüksek değerler elde edilmiştir. Bahçeşehir ve Paşaköy AAT amur kekleri ile karşılaştırıldığında; DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DOP konsantrasyonları en yüksek Tuzla AAT amur kekinde gözlenmiştir.



**şekil 4.5:** Tuzla AAT amur kekindeki ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Tuzla, Paşaköy ve Bahçeşehir AAT amur keklerinden alınan numunelerindeki yıllık ortalama ftalat konsantrasyonları izelge 4.4’de verilmiştir. Bahçeşehir ve Paşaköy AAT amur keklerindeki DEHP konsantrasyonu 100 mg/kg KM değerinin altındadır. Bu tesislere gelen atıksuyun, evsel karakterli olmasından dolayı daha düşük değerler elde edildiği düşünülmektedir. Paşaköy AAT amur kekine göre Bahçeşehir AAT amur kekinde, DMP, DEP, BBP ve DOP daha yüksek konsantrasyonlarda

gözlenirken, DBP ve DEHP konsantrasyonları daha düşük değerlerde elde edilmiştir. Yine de Bahçeşehir ve Paşaköy'e ait çamur keklerindeki ftalat konsantrasyonları oldukça düşük konsantrasyonlardadır. Bahçeşehir ve Paşaköy AAT'ye çamur keklerindeki DEHP konsantrasyonu sırasıyla,  $18 \pm 8$  mg/kg KM ve  $49 \pm 19$  mg/kg KM olup, EKAÇTKDY Ek 1-D'deki limit değerinin altındadır. Ancak Tuzla AAT'de DEHP konsantrasyonu çamur kekinde  $490 \pm 45$  mg/kg KM olup, mevsimsel olarak alınan numunelerde büyük salınım gözlenmiştir.

**Çizelge 4.4:** Tuzla, Paşaköy ve Bahçeşehir AAT'lerden alınan çamur numunelerindeki ftalat konsantrasyonları (mg/kg KM) ve toplam ftalat içerisindeki oranları.

| Numune                       | DMP                       | DEP                       | DBP                       | BBP                        | DEHP                    | DOP                        |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Bahçeşehir AAT Arıtma Çamuru | $2,42 \pm 0,05$<br>(%7,4) | $2,71 \pm 1,54$<br>(%8,2) | $0,60 \pm 0,30$<br>(%1,8) | $5,71 \pm 0,92$<br>(%17,3) | $18 \pm 8$<br>(%54,6)   | $3,50 \pm 0,11$<br>(%10,6) |
| Paşaköy AAT Arıtma Çamuru    | $1,44 \pm 0,28$<br>(%2,5) | $1,09 \pm 0,33$<br>(%1,9) | $1,41 \pm 1,24$<br>(%2,4) | $2,79 \pm 0,39$<br>(%4,8)  | $49 \pm 19$<br>(%83,7)  | $2,78 \pm 1,50$<br>(%4,8)  |
| Tuzla AAT Arıtma Çamuru      | $2,67 \pm 0,14$<br>(%0,5) | $2,77 \pm 0,09$<br>(%0,5) | $4,64 \pm 0,34$<br>(%0,9) | $6,19 \pm 1,08$<br>(%1,2)  | $490 \pm 45$<br>(%95,1) | $8,82 \pm 1,20$<br>(%1,7)  |

\*Parantez içindeki değerler ftalatların toplam ftalat içerisindeki oranlarını göstermektedir.

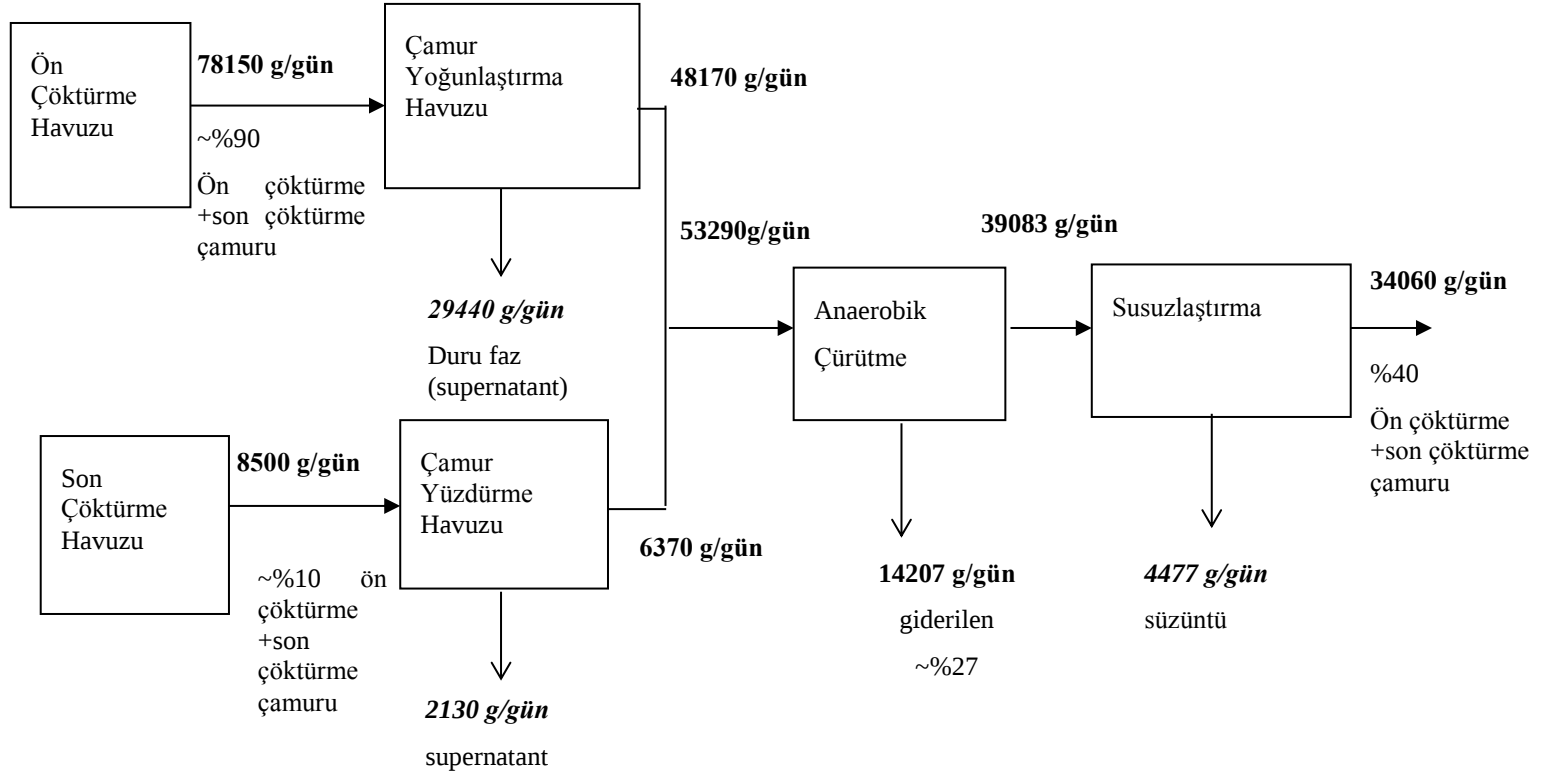
Tuzla AAT'deki çamur kekinde gözlenen büyük salınımların, bu tesise yüksek oranda endüstriyel atıksu deşarjlarındankaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık %1 oranında endüstriyel deşarj olan Paşaköy AAT çamur kekinde DEHP konsantrasyonu evsel nitelikli olan Bahçeşehir AAT çamur kekine göre yaklaşık 2,7 kat artmıştır. Benzer şekilde, %7 oranında endüstriyel deşarj olan Tuzla AAT çamur kekinde ise DEHP konsantrasyonu Paşaköy AAT çamur kekine göre yaklaşık 10 kat daha fazladır. Böylece endüstriyel deşarjların DEHP miktarında önemli bir rol oynadığı ve DEHP konsantrasyonundaki artışın endüstriyel deşarj miktarındaki artış ile orantılı olduğu görülmektedir.

Toplam ftalat konsantrasyonu içerisindeki DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DOP konsantrasyonları incelendiğinde ise Bahçeşehir, Paşaköy ve Tuzla AAT çamur keklerinde DEHP konsantrasyonu en yüksek yüzdeye sahiptir. Bahçeşehir AAT çamur kekinde toplam ftalat konsantrasyonunun %54,6'sı DEHP iken, Paşaköy AAT çamur kekinde bu değer %83,7 ve Tuzla AAT çamur kekinde ise bu değer %95,1

olarak görülmektedir. Paşaköy AAT ve Tuzla AAT çamur keklerinde, DEHP konsantrasyonunu takiben BBP ve DOP yüzdelерinin daha fazla olduğu görülmüş ve DMP, DEP ve DBP konsantrasyonlarının toplam ftalattaki oranının çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bahçeşehir AAT çamur kekinde; DMP, DEP ve BBP konsantrasyonlarının yüksek olması bu ftalatların deodorant, saç spreyi gibi kozmetik ürünlerinin yapımında kullanılmasından kaynaklanabileceğı düşünülmektedir.

Ayrıca, Tuzla AAT’de oluşan çamur için arıtma kademelerinden ayrı olarak alınan numunelerdeki DEHP değışimleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Buna göre ön çöktürme havuzundan gelen çamurdaki DEHP konsantrasyonu son çöktürme havuzundan gelen çamurdaki DEHP konsantrasyonundan daha yüksektir. DEHP’nin çözünürlüğünün çok düşük olması ve hidrofobik özellikte olmasından dolayı ön çöktürme ile büyük bir kısmının çamura geçtiğı belirtilmiştir (Marttinen ve diğ., 2003a). Tuzla AAT ön çöktürme havuzu çıkışından alınan çamurdaki DEHP konsantrasyonu 698 mg/kg KM iken, son çöktürme çıkışından alınan çamurdaki DEHP konsantrasyonu 119 mg/kg KM olarak elde edilmiştir. Ön çöktürme ve son çöktürme havuzlarından alınan çamurların toplamına bakıldığında, DEHP konsantrasyonunun %90’ı ön çöktürme havuzundan gelen çamurdan, %10’u ise son çöktürme havuzunda gelen çamurdan kaynaklandığı görülmüştür. Marttinen ve diğ. (2003a) tarafından yapılan çalışmada, DEHP’nin %82’sinin ön çöktürme çamurundan, %12’sinin ise son çöktürme çamurundan geldiğı hesaplanmıştır. Mezofilik anaerobik arıtma çıkışından alınan çamurdaki DEHP konsantrasyonu 349 mg/kg KM olarak ölçülmüş olup, mezofilik anaerobik arıtma ile çamurdaki DEHP’nin yaklaşık %27’sinin giderildiğı görülmüştür. 5 L’lik laboratuvar ölçekli mezofilik anaerobik ile %25 DEHP giderimi elde edilmiştir (Benabdallah El-Hadj T., 2006). Marttinen ve diğ. (2003a) tarafından yapılan çalışmada da tam ölçekli mezofilik bir anaerobik reaktörde %44 DEHP gideriminin gözleendiğı belirtilmiştir. Ayrıca, Tuzla AAT çamur keki ile günlük DEHP miktarı 34 kg KM olarak elde edilmiştir. Ön çöktürme ve son çöktürme havuzlarından gelen çamurların DEHP miktarının %40’ı susuzlaştırma sonrası çamur keki ile sistemden atılırken, yaklaşık %42’sinin de supernatant ve süzüntü akımları ile sistem başına geri devrettirildiğı görülmektedir. Ön çöktürme ve son çöktürme havuzlarından gelen DEHP’nin yaklaşık %17’si mezofilik anaerobik arıtma ile giderilmektedir. Benzer şekilde,

Marttinen ve diğ. (2003a) tarafından yapılan çalışmada da çamur keki ile DEHP'nin %32'sinin sistemden atıldığı ifade edilmiştir. Susuzlaştırılmış çamur kekindeki yüksek DEHP konsantrasyonunun anaerobik şartlar altında DEHP gideriminin düşük olmasından ve susuzlaştırma ünitesinde çamurun yoğunlaşma etkisinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Aparicio ve diğ., 2009).



**Şekil 4.6:** Tuzla AAT’de ünite bazında DEHP değişimleri.

### 4.3 Genel Değerlendirme

Evsel katı atıktaki DMP ve DEP konsantrasyonunun aylık olarak fazla değişim göstermediği, ancak DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarında aylık değişimlerin yüksek olduğu görülmüştür. DBP ve BBP konsantrasyonları birbirine benzer eğilim göstermiş olup kademeli olarak artmıştır. DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarındaki aylık değişimlerin yüksek olmasının sebebinin katı atık karakterizasyonundaki değişimlere bağlı olabileceği düşünülmektedir. Evsel katı atıktaki DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonunun önemli ölçüde plastik film dışındaki diğer plastikler ve ayakkabı, spor ekipmanları, oyuncaklar, disketler, şemsiye, el çantaları, hava filtresi, halı, araba silecekleri ve elektriksel malzemelerinden kaynaklanmaktadır (Bauer ve Herrmann, 1997). Bu çalışmada ayrıca DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarının diğer plastiklerde sırasıyla, 181 mg/kg KM, 27 mg/kg KM ve 1028 mg/kg KM; diğer maddelerde ise sırasıyla, 1473 mg/kg KM, 178 mg/kg KM ve 16821 mg/kg KM olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, İstanbul'daki evsel katı atık karakterizasyonunda yaz mevsiminde organik madde miktarının azaldığı ve plastik, tekstil ve diğer madde yüzdelерinin arttığı tespit edilmiştir (İSTAÇ, 2007). Buna bağlı olarak, özellikle ilkbahar ve yaz mevsimlerinde DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarının daha yüksek değerlere ulaşması, bu mevsimlerde evsel katı atıktaki plastik ve diğer madde içeriğinin artmasından dolayı olabileceği belirlenmiştir.

Evsel katı atıkta yıllık ortalama ftalat konsantrasyonları DMP için  $2,59 \pm 0,36$  mg/kg KM, DEP için  $1,94 \pm 0,28$  mg/kg KM, DBP için  $6,53 \pm 7,13$  mg/kg KM, BBP için  $7,83 \pm 4,67$  mg/kg KM, DEHP için  $151 \pm 97$  mg/kg KM ve DOP için  $4,52 \pm 2,15$  mg/kg KM olarak elde edilmiştir. Bauer ve Herrmann (1997) tarafından yapılan çalışmada evsel katı atıktaki ftalat konsantrasyonlarının DMP için 0,1-0,7 mg/kg KM, DEP için 0,4-4,9 mg/kg KM, DBP için 11-107 mg/kg KM, BBP için 0,8-17,5 mg/kg KM ve DEHP için 178-1470 mg/kg KM aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu değerler ile karşılaştırıldığında bu çalışmada ölçülen DMP konsantrasyonun belirtilen aralıktan daha yüksek olduğu, DBP ve DEHP konsantrasyonlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir. DEP ve BBP konsantrasyonları ise Bauer ve Herrmann (1997) tarafından yapılan çalışmada tespit edilen aralıklar içerisinde kalmıştır. Ayrıca, Moeller ve Reeh (2003) tarafından yapılan çalışmada evsel katı atıkta DEHP konsantrasyonu 40-160 mg/kg KM arasında ölçülmüş ve bu çalışmada elde edilen

DEHP konsantrasyonu (151 mg/kg KM) ile yakın değerlerde olduğu görülmüştür. İstanbul'daki evsel katı atıkta DEHP konsantrasyonunun yıllık ortalama 151 mg/kg KM olduğu belirlenmiş ve bu değer 2010 yılında yürürlüğe giren EKAÇTKDY Ek 1-D'deki tabloda DEHP konsantrasyonu için verilen 100 mg/kg KM sınır değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden evsel katı atığın arıtımında ftalat gideriminin önemli olduğu görülmüştür.

Mevsimsel olarak izlenen Bahçeşehir, Paşaköy ve Tuzla AAT çamur keklerinde ölçülen ftalat konsantrasyonlarında ise Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerinin EKAÇTKDY Ek 1-D tablosunda verilen DEHP konsantrasyonu sınır değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bahçeşehir ve Paşaköy AAT'lerin çamur keklerinde DMP konsantrasyonu mevsimsel olarak değişkenlik göstermezken, Bahçeşehir AAT çamur kekinde maksimum DEP, DBP ve BBP konsantrasyonlarına yaz mevsiminde, Paşaköy AAT çamur kekinde ise sonbahar mevsiminde ulaşılmıştır. DMP, DEP ve BBP konsantrasyonlarının Bahçeşehir AAT çamur kekinde, Paşaköy AAT çamur kekine göre, daha yüksek çıkması; Bahçeşehir AAT atıksuyunun evsel karakterli olmasından ve DMP, DEP ve BBP ftalatlarının daha çok kozmetik ürünlerde kullanılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Hem Bahçeşehir AAT çamur kekinde hem de Paşaköy AAT çamur kekinde DEHP konsantrasyonu maksimum kış mevsiminde elde edilmiş olup, daha sonra kademeli olarak düştüğü gözlenmiştir. Tuzla AAT çamur kekinde ise DBP, BBP, DEHP ve DOP konsantrasyonlarının Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerindeki konsantrasyonlara göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle DEHP konsantrasyonunun EKAÇTKDY Ek 1-D'deki limit değerinin çok üzerinde olduğu belirlenmiştir. Ancak bu ftalat konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak ise, Tuzla AAT'ye evsel atıksu dışında deri organize sanayi, kimyasal sanayi gibi birçok sanayi atıksuyunun ve Şile Düzenli Depolama Tesisi'nden kaynaklanan evsel katı atık sızıntı suyunun karışmasının önemli oranda etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, endüstriyel atıksu deşarjının artması ile DEHP konsantrasyonunun da arttığı görülmüştür.

Bahçeşehir AAT, Paşaköy AAT ve Tuzla AAT çamur keklerinde bulunan ftalat sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında yapılan çalışmalarda belirtilen aralıklar içerisinde kaldığı görülmüştür (Çizelge 4.5). Ülkeler bazında DEHP konsantrasyonuna bakıldığında ise bu çalışmada 18-490 mg/kg KM DEHP

konsantrasyonu elde edilirken, bu değerin İsveç, Norveç, Kanada ve ABD gibi ÷lkelerde belirlenen aralıklar içerisinde olduğu gr÷lm÷şt÷r (izelge 2.7).

Tuzla AAT'de yer alan çamur arıtma kademelerinde l÷len ftalat konsantrasyonlarına bakıldığında, DEHP konsantrasyonunun %90'ının n kt÷rme havuzundan kaynaklanan çamurdan, %10'unun ise son kt÷rme havuzundaki çamurdan geldiği belirlenmiştir. Mezofilik anaerobik arıtma çıkışında amurdaki DEHP'nin yaklaşık %27'inin giderildiği ve susuzlaştırma sonrası çamur kekinde ise DEHP'nin %40'nın sistemden atıldığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Evsel atıksu arıtma çamurlarındaki ftalat konsantrasyonları (mg/kg KM).

| <b>Çamur Tipi</b>                              | <b>DMP</b>         | <b>DEP</b>     | <b>DBP</b>        | <b>BBP</b>     | <b>DEHP</b>        | <b>DOP</b>    |
|------------------------------------------------|--------------------|----------------|-------------------|----------------|--------------------|---------------|
| Bu çalışma, arıtma çamuru                      | 1,4-2,7            | 1,1-2,8        | 0,5-4,6           | 2,8-6,2        | 18-490             | 2,8-8,8       |
| Ön çöktürme çamuru ve aktif çamur <sup>1</sup> | <0,1               | <0,1           | 0,3-1,2           | 0,1-0,4        | 22-29              | 0,06-0,26     |
| Ön çöktürme ve aktif çamur <sup>2</sup>        | <1                 | <1-2           | 1-4               | <1-3           | 99-203             | 1-4           |
| Susuzlaştırılmış çamur <sup>2</sup>            | -                  | -              | 1                 | <1             | 91-179             | <1            |
| Susuzlaştırılmış çamur <sup>3</sup>            | -                  | -              | 1-1,37            | 2,52-4,30      | 61-78              | -             |
| Arıtma çamuru <sup>4</sup>                     | <0,1-2,0           | <0,1-11        | <0,1-2,2          | <0,1-35        | 7-108              | <6,6          |
| Aerobik ve anaerobik çamur <sup>5</sup>        | -                  | 0,9-1,5        | 0,6-1,3           | 1,1            | 12                 | 1,24          |
| Arıtma çamuru<br>(Kanada) <sup>6</sup>         | 0-0,1<br>(0,03)    | 0-5<br>(0,3)   | 0,2-161<br>(12,9) | 0-14<br>(3,2)  | 3-440<br>(139)     | 0-63<br>(5,4) |
| Arıtma çamuru<br>(Amerika) <sup>6</sup>        | 39,8               | 0,29           | 0,02-3200<br>(56) | 112            | 0,4-58300<br>(301) | -             |
| Arıtma çamuru<br>(Avrupa) <sup>6</sup>         | 0,02-19,5<br>(0,9) | 0-2,9<br>(0,5) | 0-430<br>(21)     | 0-210<br>(1,8) | 0,9-2600<br>(53)   | -             |
| Susuzlaştırılmış çamur <sup>7</sup>            | 2,7                | 0,36           | 0,09              | 0,37           | 72                 | 1,9           |
| Arıtma çamuru <sup>8</sup>                     | <0,1               | 0,4-1,0        | 2-26              | <0,7           | 9-150              | <0,1-2,8      |

<sup>1</sup>Clara ve diğ., 2010; <sup>2</sup>Marttinen ve diğ., 2003b; <sup>3</sup>Roslev ve diğ., 2007; <sup>4</sup>Cai ve diğ., 2007; <sup>5</sup>Laternus ve Gron, 2007; <sup>6</sup>Clark ve diğ., 2003; <sup>7</sup>Dargnat ve diğ., 2009; <sup>8</sup>Torslov ve diğ., 1997.

Parantez içindeki değerler ortalama değerlerdir.



## 5. FTALATLAR İLE YAPILAN SMA TESTLERİ

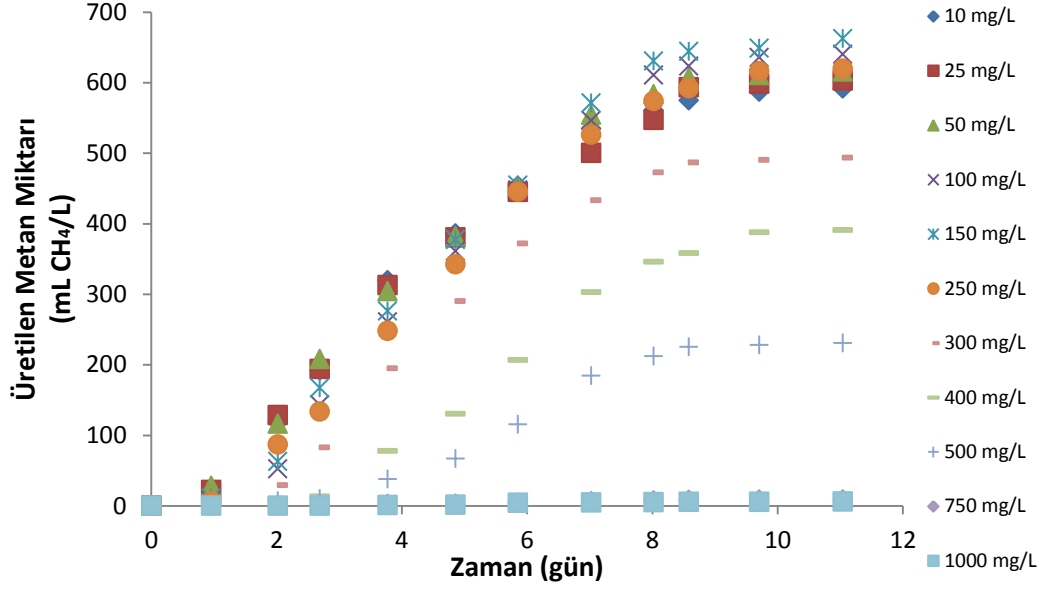
Bu bölümde seçilen 5 farklı ftalatın (DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP) mezofilik (37°C), termofilik (55°C) ve hipertermofilik (70°C) şartlarda hangi konsantrasyonda inhibisyona sebep olduğunu belirlemek ve ftalatların giderimlerini incelemek amacıyla SMA testleri yapılmıştır. SMA çalışmaları için seçilen DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP ftalatlarında 10-1000 mg/L aralığında değişen 10-11 farklı ftalat konsantrasyonunda kullanılmıştır. Ancak tüm ftalat çeşitlerinde 750 mg/l ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında gaz üretimi ve ftalat giderimi gözlenmemiştir.

### 5.1 Di Metil Ftalat (DMP) ile SMA Testi Sonuçları

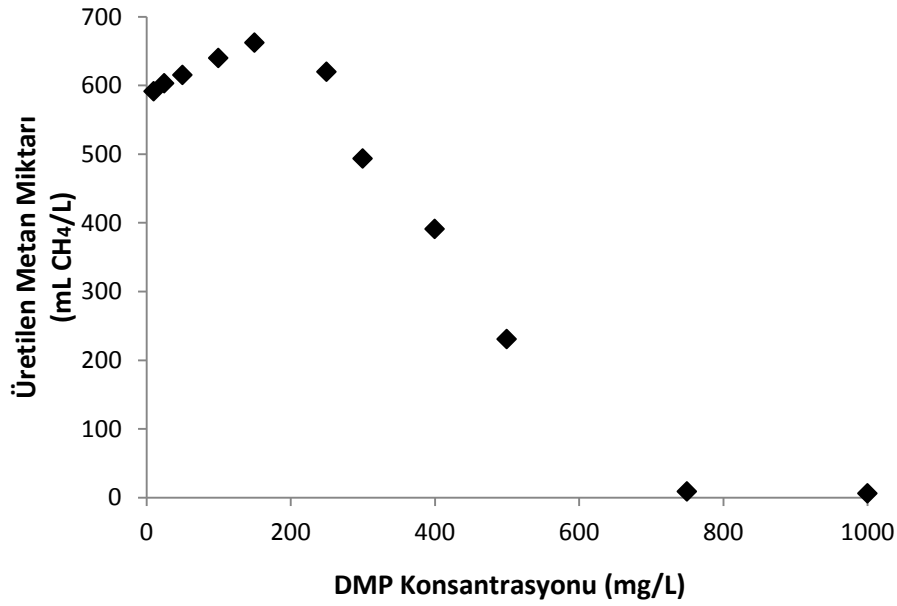
DMP için yapılan SMA testinde 10, 25, 50, 100, 150, 250, 300, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L DMP konsantrasyonları seçilmiştir. Yapılan çalışmada 750 mg/L ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında tutarlı gaz artışı, çözünmüş KOİ giderimi ve DMP giderimi gözlenmemiş olup, diğer konsantrasyonlarda ise çok kısa süre sonra gaz artışı gözlenmeye başlanmıştır. Çalışma mezofilik (37°C), termofilik (55°C) ve hipertermofilik (70°C) olmak üzere 3 farklı sıcaklık koşulunda gerçekleştirilmiştir.

#### 5.1.1 Mezofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi

Mezofilik şartlarda (37°C) yapılan çalışma için, Şekil 5.1’de elde edilen metan miktarları, Şekil 5.2’de ise DMP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarının değişimi verilmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’den de görüldüğü gibi gaz artışı yaklaşık 10 gün sürmüştür. Ayrıca 150 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar üretilen metan miktarında artış gözlenmiş ve 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra metan miktarı azalmaya başlamıştır. 250 mg/L DMP konsantrasyonunda üretilen metan miktarının %6 azaldığı gözlenirken, 500 mg/L DMP konsantrasyonunda %41 ve 1000 mg/L DMP konsantrasyonunda ise %96 değerine kadar azalma gerçekleşmiştir. Ayrıca metan üretim hızları incelendiğinde 100 ve 150 mg/L DMP konsantrasyonların en yüksek değere (118 mL CH<sub>4</sub>/gün) ulaşılmıştır (Çizelge 5.1).



**Şekil 5.1:** Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.2:** Mezofilik şartlarda DMP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarları.

Elde edilen metan miktarları, metan üretim hızları ve lag faz değerleri Çizelge 5.1’da verilmiştir. Çizelge 5.1 incelendiğinde toplam üretilen metan miktarı 150 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar artmış ve daha sonraki konsantrasyonlarda azalmaya başlamıştır. Metan üretim hızı ( $R_m$ ) ise 10-300 mg/L DMP konsantrasyonlarında 100 mL CH<sub>4</sub>/gün civarındadır. Ancak lag faz incelendiğinde 10-50 mg/L konsantrasyonunda 1 gün<sup>-1</sup>’den daha düşük iken, 100-250 mg/L DMP

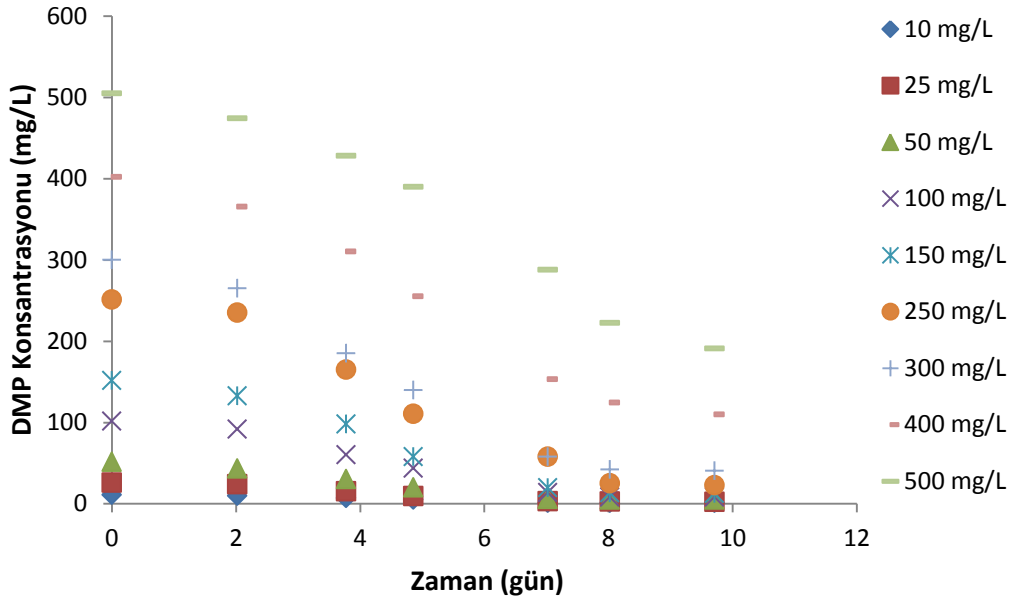
konsantrasyonunda 1,5 gün<sup>-1</sup> civarındadır. 250 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra ise lag faz değerleri DMP konsantrasyonundaki artış ile artmaktadır.

**Çizelge 5.1:** Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DMP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | λ<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 10                           | 609±10                     | 109±5                                       | 0,99±0,11                 | 0,9970         |
| 25                           | 626±16                     | 100±6                                       | 0,84±0,17                 | 0,9952         |
| 50                           | 648±15                     | 106±6                                       | 0,95±0,16                 | 0,9959         |
| 100                          | 676±14                     | 118±6                                       | 1,67±0,12                 | 0,9968         |
| 150                          | 700±18                     | 118±7                                       | 1,52±0,15                 | 0,9960         |
| 250                          | 656±10                     | 109±2                                       | 1,52±0,09                 | 0,9987         |
| 300                          | 510±5                      | 106±3                                       | 2,00±0,06                 | 0,9993         |
| 400                          | 420±11                     | 79±4                                        | 3,08±0,13                 | 0,9974         |
| 500                          | 247±10                     | 54±5                                        | 3,47±0,20                 | 0,9935         |

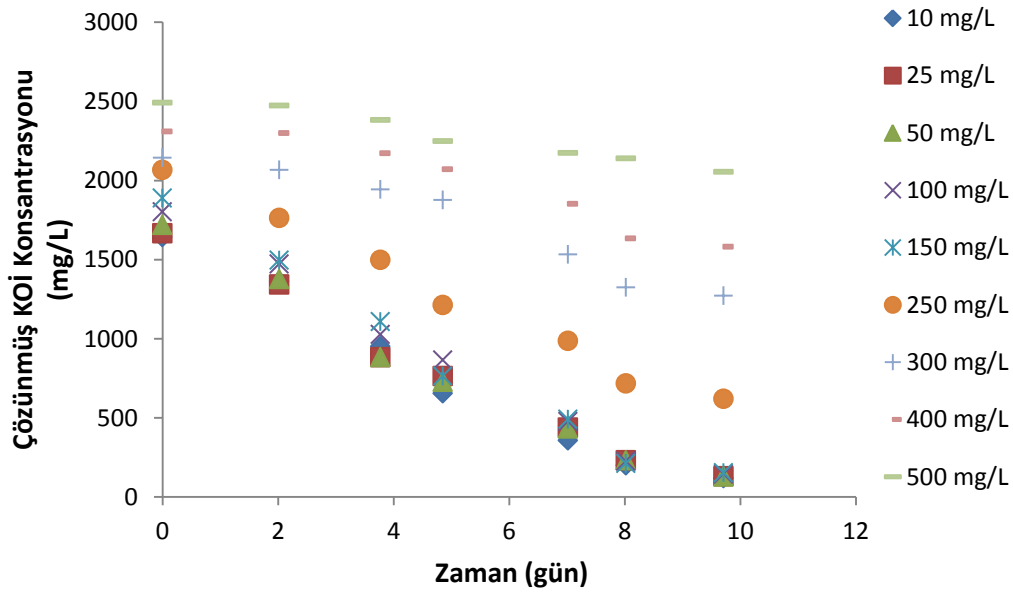
Farklı DMP konsantrasyonları ile yapılan çalışmada zamanla giderim Şekil 5.3’de verilmiştir. 250 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar %90 oranında giderim verimi elde edilerek DMP arıtımı yaklaşık 10 gün sürmüştür. Sonuçlar 1. dereceden Monod kinetiği üzerinde incelendiğinde ise, 10-250 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,33-0,41$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 1,69-2,12 gün arasında değişirken, 100 mg/L ve 150 mg/L DMP konsantrasyonlarında  $k = 0,41$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 1,70 gün olarak elde edilmiştir. 250 mg/L DMP konsantrasyonunda ise  $k = 0,33$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 2,07 gün değerine düşmüştür.

Daha önce yapılan çalışmalarda 20 mg/L DMP konsantrasyonu için seyreltilmemiş çamurda 7 gün sonra alınan ilk numunede %90’nın üzerinde DMP giderimi gözlenerek, bu oranlar  $k > 0,3$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi  $< 2,3$  gün olarak elde edilmiştir (Shelton ve diğ., 1984). Aynı çalışmada %10 seyreltilmiş çamur için giderimin daha yavaş olduğu, 40 gün içerisinde %90’nın üzerinde DMP giderimi elde edildiği ve teorik metan üretimine göre elde edilen metan geri kazanımının %82 olduğu belirtilmiştir. 0,5 mg/L, 1 mg/L ve 10 mg/L DMP konsantrasyonlarında yapılan çalışmada ise sırasıyla,  $k = 0,274$  gün<sup>-1</sup>,  $0,254$  gün<sup>-1</sup>,  $0,214$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süreleri ise sırasıyla, 2,51 gün, 2,73 gün ve 3,24 gün olarak belirtilmiştir (Ziougou ve diğ., 1989). Jianlong ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise 10 mg/L DMP konsantrasyonunda seyreltilmemiş anaerobik aşı için 4 gün içerisinde %90’nın üzerinde DMP giderildiği belirtilmiş ve  $k = 0,696$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi ise yaklaşık 1 gün olarak verilmiştir.

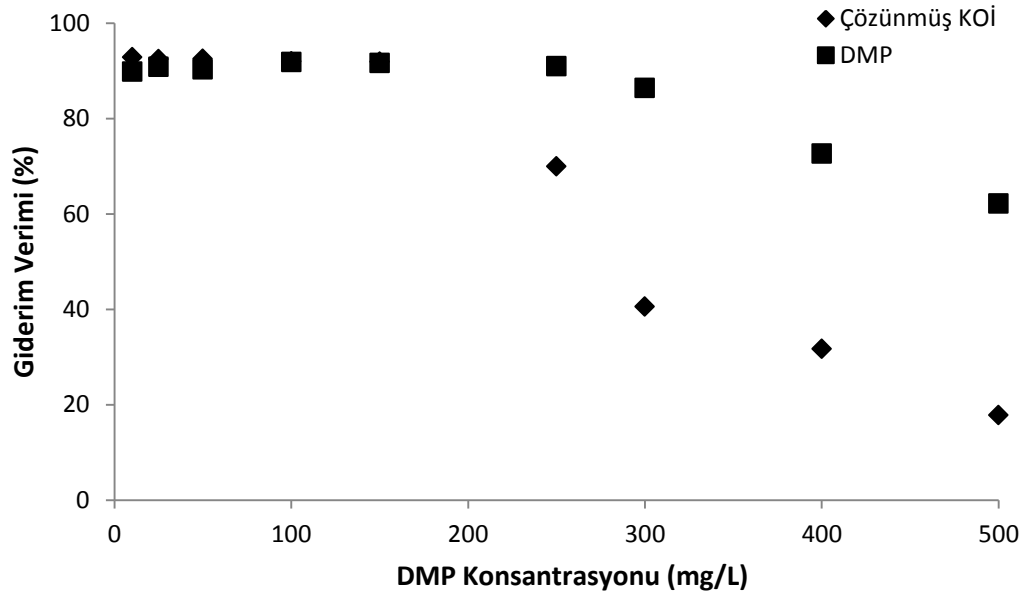


**Şekil 5.3:** Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

Bu çalışmada elde edilen çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimi incelendiğinde DMP giderimi ile paralellik göstermekte olup, 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında %90-93 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiş, 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra, DMP konsantrasyonu arttıkça çözünmüş KOİ giderim verimi düşmüştür (Şekil 5.4). 400 mg/L DMP konsantrasyonunda %32 çözünmüş, 500 mg/L DMP konsantrasyonunda ise %18 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. Mezofilik şartlarda elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimleri Şekil 5.5'de verilmiştir.



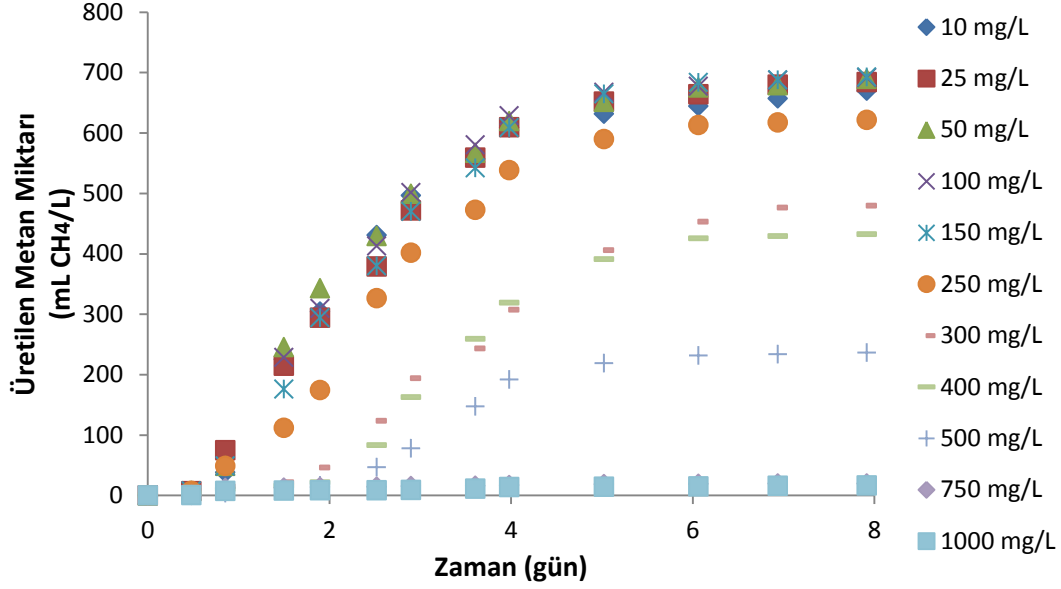
**Şekil 5.4:** Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.



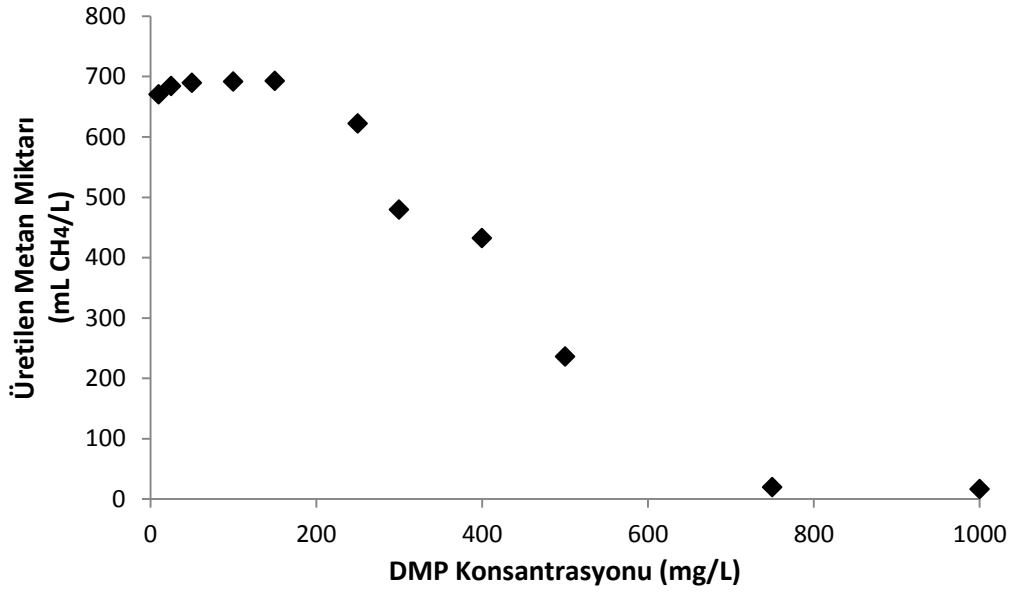
**Şekil 5.5:** Mezofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

#### 5.1.2 Termofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi

Mezofilik çalışmada kullanılan DMP konsantrasyonlarındaki aynı değerler seçilerek termofilik şartlarda gerçekleştirilen arıtım sonuçları incelenmiş ve DMP yaklaşık 5 gün sonunda tüketilmiştir. 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarı birbirlerine çok yakın olarak gözlenmiştir (650-700 mL CH<sub>4</sub>/L) civarındadır (Şekil 5.6). Ancak, maksimum metan üretimi 150 mg/L DMP konsantrasyonunda elde edilmiş ve 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra kademeli olarak düşmeye başlamıştır (Şekil 5.7). 750 ve 1000 mg/L DMP konsantrasyonunda önemli bir metan üretimi gözlenmeyerek ve yaklaşık %97 oranında inhibisyona uğradığı görülmüştür. 250 mg/L DMP konsantrasyonunda üretilen metan miktarının %7, 500 mg/L DMP konsantrasyonunda ise %65 oranında azaldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda metan üretim miktarının yanında üretilen biyogazın metan içeriğinde de 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra yavaş yavaş düşüş gözlenmiştir. 10-150 mg/L DMP konsantrasyonları aralığında üretilen gazdaki metan yüzdesi %60-63 arasında değişirken; 500 mg/L DMP konsantrasyonunda biyogazdaki metan oranı %35-40 seviyelerine düşmüştür.



**Şekil 5.6:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.7:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarları.

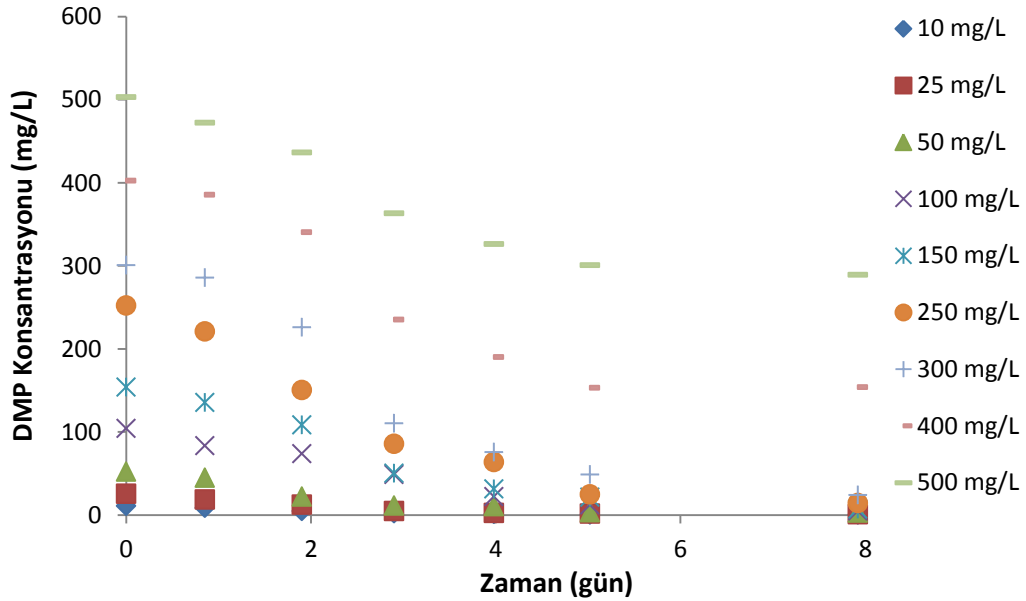
Metan üretimi, metan üretim hızları ve lag faz değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.2 incelendiğinde toplam üretilen metan miktarı 100 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar artmış ve daha sonraki konsantrasyonlarda azalmaya başlamıştır. Metan üretim hızı ( $R_m$ ) ise 10-250 mg/L DMP konsantrasyonlarında 200-250 mL  $CH_4$ /gün civarında olup, 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında 240-250 mL  $CH_4$ /gün arasındadır. 10-150 mg/L DMP konsantrasyon aralığında besleme

yapıldıktan 0,6-0,7 gün sonra metan üretimi başlamış, 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra metan üretiminin başlamasında gecikmeler gözlenmiştir.

**Çizelge 5.2:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DMP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 656±8                      | 254±12                                      | 0,71±0,06                         | 0,9972         |
| 25                           | 687±10                     | 221±10                                      | 0,62±0,10                         | 0,9971         |
| 50                           | 679±11                     | 246±15                                      | 0,61±0,09                         | 0,9951         |
| 100                          | 690±9                      | 247±11                                      | 0,69±0,07                         | 0,9973         |
| 150                          | 697±7                      | 248±10                                      | 0,74±0,07                         | 0,9974         |
| 250                          | 627±7                      | 213±8                                       | 1,00±0,55                         | 0,9982         |
| 300                          | 500±11                     | 134±7                                       | 1,62±0,08                         | 0,9971         |
| 400                          | 437±5                      | 171±7                                       | 2,00±0,05                         | 0,9987         |
| 500                          | 237±4                      | 107±7                                       | 2,11±0,08                         | 0,9962         |

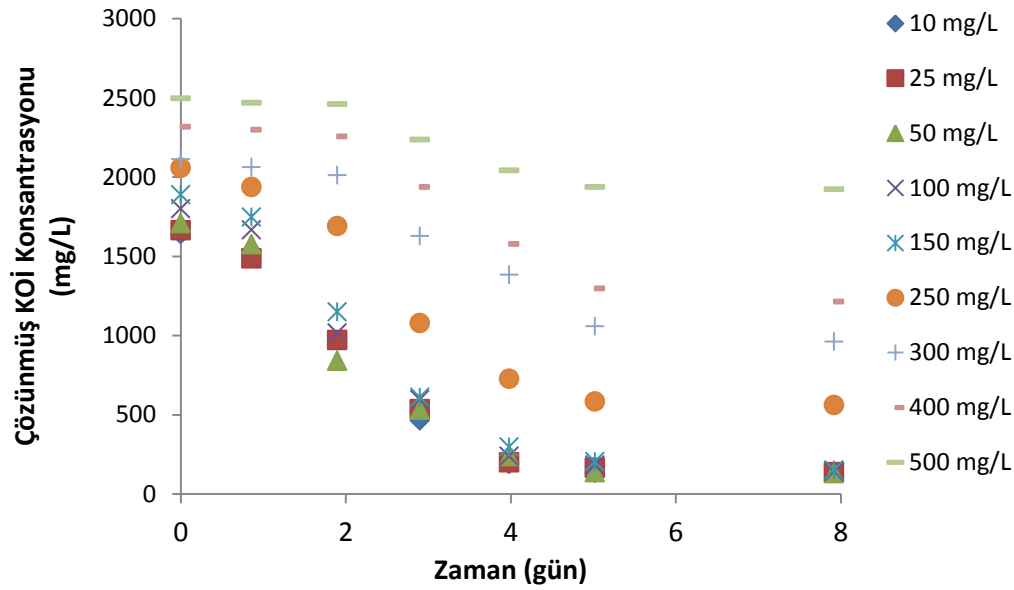
DMP giderimi incelendiğinde ise 10-250 mg/L DMP konsantrasyonlarında yaklaşık %95-97 DMP giderimi gözlenirken, 250 mg/L konsantrasyondan sonra DMP giderim verimi azalmaya başlamıştır (Şekil 5.8). 10-250 mg/L DMP konsantrasyonunda en yüksek DMP giderimleri gözlenmesine rağmen 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra üretilen metan miktarı ve metan üretim hızı düşmeye başlamıştır.



**Şekil 5.8:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

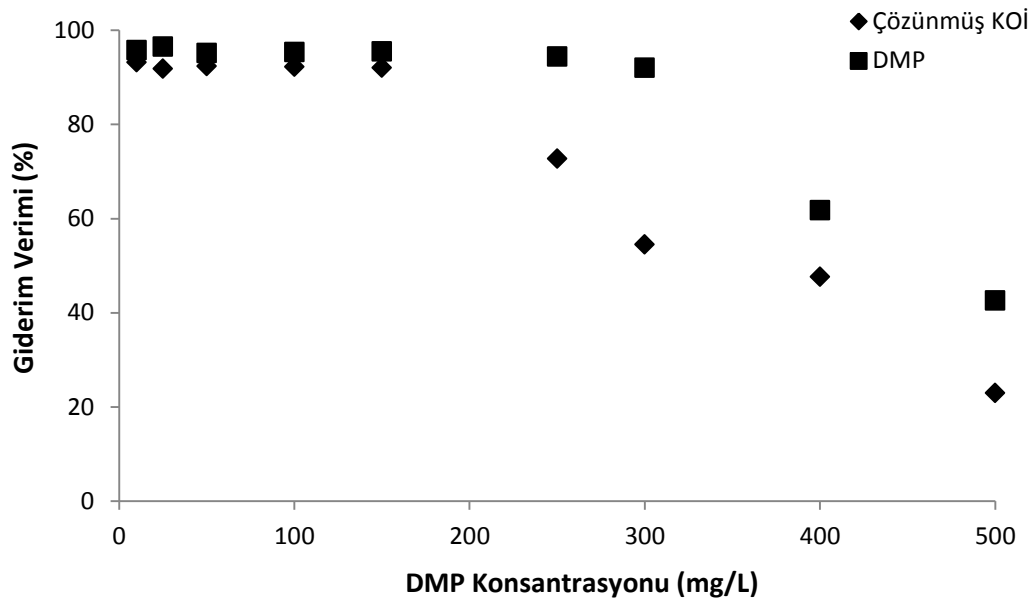
Ayrıca, 150 mg/L DMP konsantrasyonundan sonraki uygulamalarda başlangıç biyogaz çıkışı (lag faz) gecikmeye başlamış ve DMP giderim süresi artmıştır. 1.

dereceden Monod kinetiğinde DMP giderimi incelendiğinde ise 10-150 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,42-0,45 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 1,56-1,60 gün arasında değişirken, 250 mg/L DMP konsantrasyonunda  $k = 0,41 \text{ gün}^{-1}$  değerine düşmüş ve yarılanma süresi, 1,69 gün değerine artmıştır. Çözünmüş KOİ giderimi de 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında %92-93 civarında elde edilmiş olup, asetik asit giderim verimi ise %99-100 civarındadır. 150 mg/L DMP konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyon uygulamalarında, çözünmüş KOİ giderim verimi azalmıştır (Şekil 5.9).



**Şekil 5.9:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

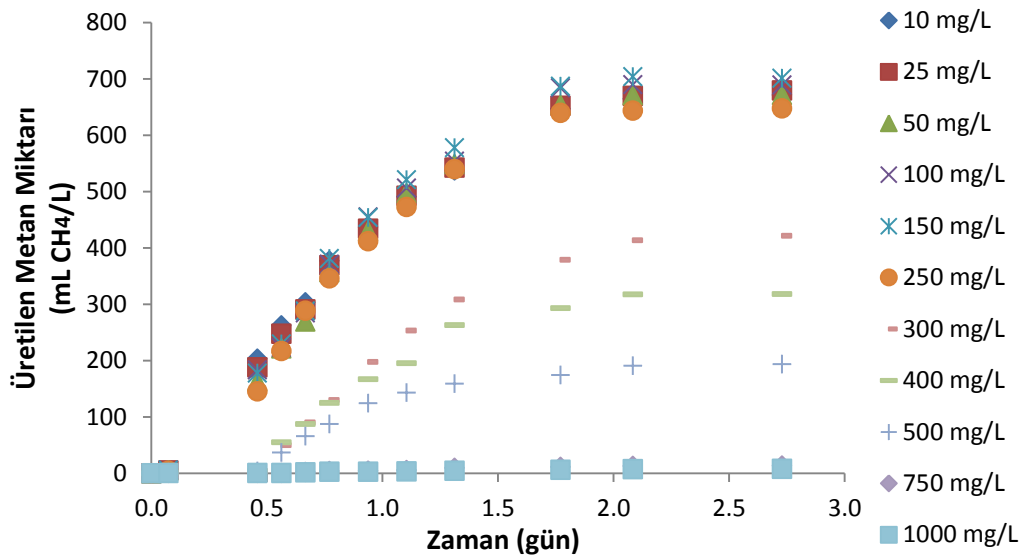
Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimleri Şekil 5.10'da verilmiştir. 150 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar çözünmüş KOİ ve DMP giderim verimlerinde fazla bir değişim gözlenmezken, 250 mg/L DMP konsantrasyonunda sonra çözünmüş KOİ ve DMP giderim verimlerinde düşüşler gözlenmeye başlamıştır.



**Şekil 5.10:** Termofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

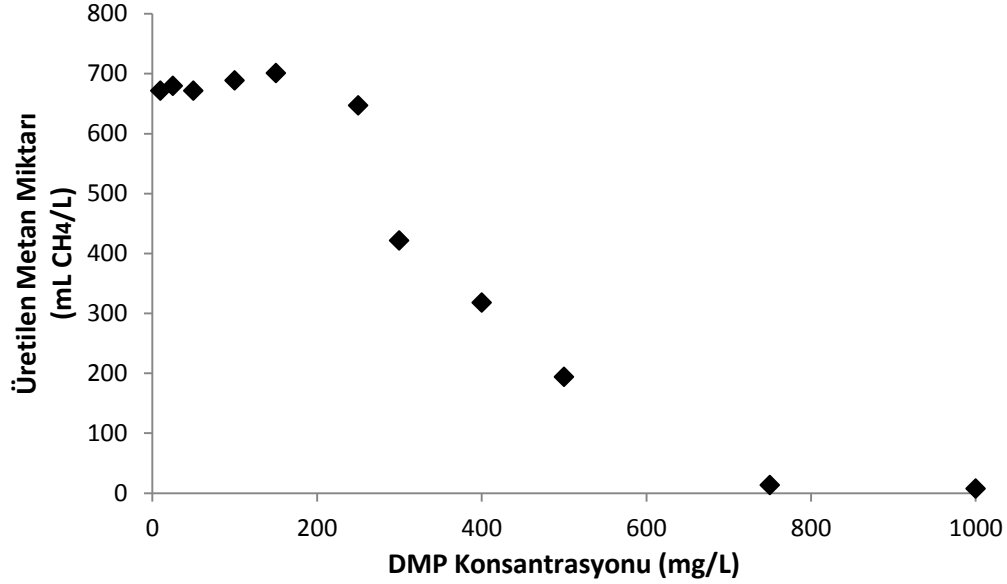
### 5.1.3 Hipertermofilik şartlarda di metil ftalat (DMP) giderimi

Mezofilik ve termofilik çalışmalarda kullanılan DMP konsantrasyonları hipertermofilik şartlarda da uygulanmış ve yaklaşık 2 gün süresince metan üretimi elde edilmiştir. 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarı birbirlerine çok yakın olup (650-700 mL CH<sub>4</sub>/L), termofilik şartlarda üretilen metan gazı miktarına çok yakın değerler elde edilmiştir (Şekil 5.11).



**Şekil 5.11:** Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.

Ancak maksimum metan üretimi 150 mg/L DMP konsantrasyonunda elde edilmiş ve metan üretimi bu konsantrasyondan sonra kademeli olarak düşmeye başlamıştır (Şekil 5.12).



**Şekil 5.12:** Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

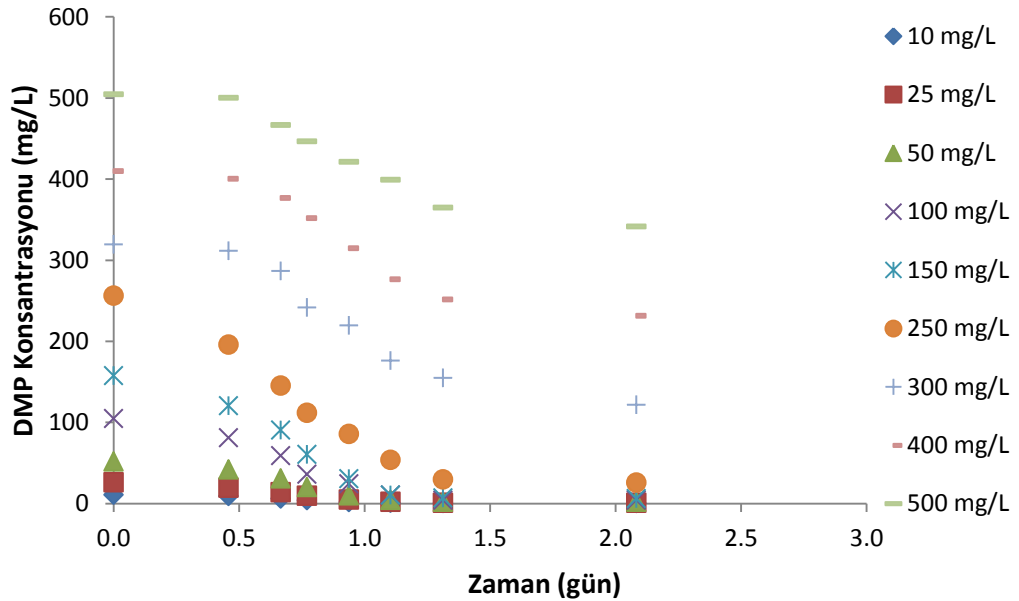
Termofilik şartlarda olduğu gibi hipertermofilik şartlarda da 750 ve 1000 mg/L DMP konsantrasyonlarında önemli bir metan üretimi gözlenmemiştir. 300 mg/L DMP konsantrasyonunda üretilen metan miktarının %37; 500 mg/L DMP konsantrasyonunda %71 azalmıştır. Metan üretimi, metan üretim hızları ve lag faz değerleri Çizelge 5.3’de özetlenmiştir. Toplam üretilen metan miktarı 150 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar artmış ve daha sonraki konsantrasyonlarda azalmaya başlamıştır. 10-150 mg/L DMP konsantrasyon aralığında 560-635 mL CH<sub>4</sub>/gün metan üretim hızı elde edilmiştir.

Termofilik şartlara kıyasla hipertermofilik şartlarda 10-150 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında daha fazla metan üretimi gözlenirken, 300 mg/L DMP konsantrasyonunda sonra daha az metan üretimi gözlenmiştir. Bu da yüksek konsantrasyondaki DMP değerlerinde hipertermofilik mikroorganizmaların termofilik mikroorganizmalara göre daha fazla etkilendiği ve inhibisyona uğradığını göstermektedir. 10-250 mg/L DMP konsantrasyon aralığında besleme yapıldıktan 0,1-0,2 gün gibi kısa bir süre sonra metan üretimi başlamış olup, 250 mg/L DMP konsantrasyonundan sonra bu değer 2-2,5 kat artmıştır.

**Çizelge 5.3:** Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

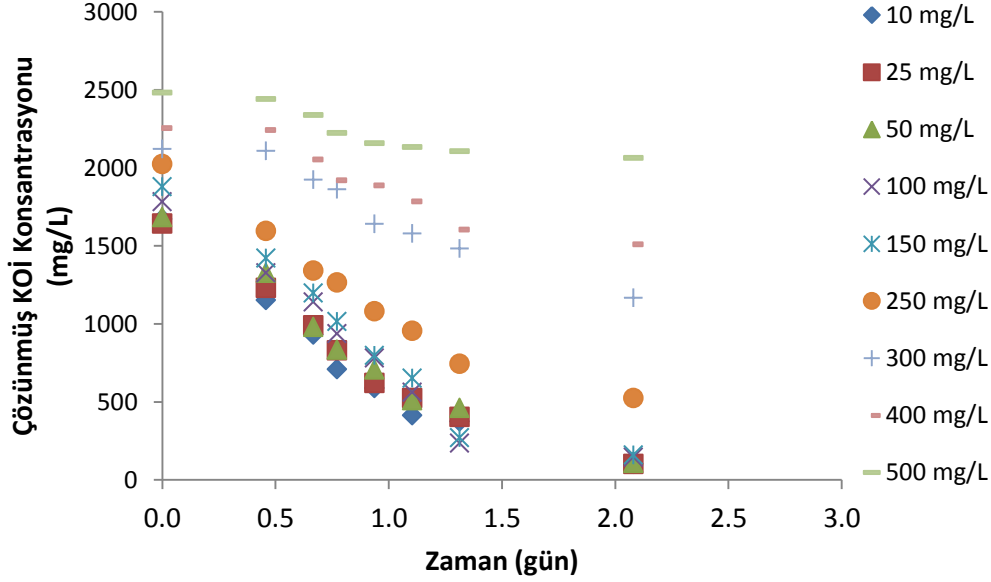
| DMP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 676±13                     | 563±33                                      | 0,12±0,06                         | 0,9954         |
| 25                           | 686±11                     | 570±28                                      | 0,15±0,03                         | 0,9969         |
| 50                           | 683±9                      | 602±23                                      | 0,20±0,02                         | 0,9982         |
| 100                          | 704±13                     | 610±34                                      | 0,19±0,03                         | 0,9962         |
| 150                          | 715±10                     | 635±27                                      | 0,20±0,02                         | 0,9979         |
| 250                          | 658±9                      | 591±26                                      | 0,20±0,02                         | 0,9977         |
| 300                          | 421±7                      | 412±19                                      | 0,47±0,05                         | 0,9975         |
| 400                          | 319±9                      | 329±25                                      | 0,43±0,03                         | 0,9930         |
| 500                          | 186±4                      | 245±20                                      | 0,42±0,02                         | 0,9927         |

DMP giderimi incelendiğinde ise 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında yaklaşık %95-96 DMP giderimi gözlenirken, 250 mg/L konsantrasyonda DMP giderim verimi %90 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.13). 400 mg/L DMP konsantrasyonunda yaklaşık %44 DMP giderimi elde edilirken, 500 mg/L DMP konsantrasyonunda DMP gideriminin %32'ye düştüğü gözlenmiştir. 1. dereceden Monod kinetiği uygulandığında DMP giderimi incelendiğinde ise 10 mg/L DMP konsantrasyonunda  $k = 3,34 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 0,20 gün iken, 25-150 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında  $k = 3,5-3,6 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 0,19-0,20 gün arasında değişirken, 250 mg/L DMP konsantrasyonunda  $k = 1,34 \text{ gün}^{-1}$  değerine düşmüş ve yarılanma süresi ise 0,52 gün değerine artmıştır.



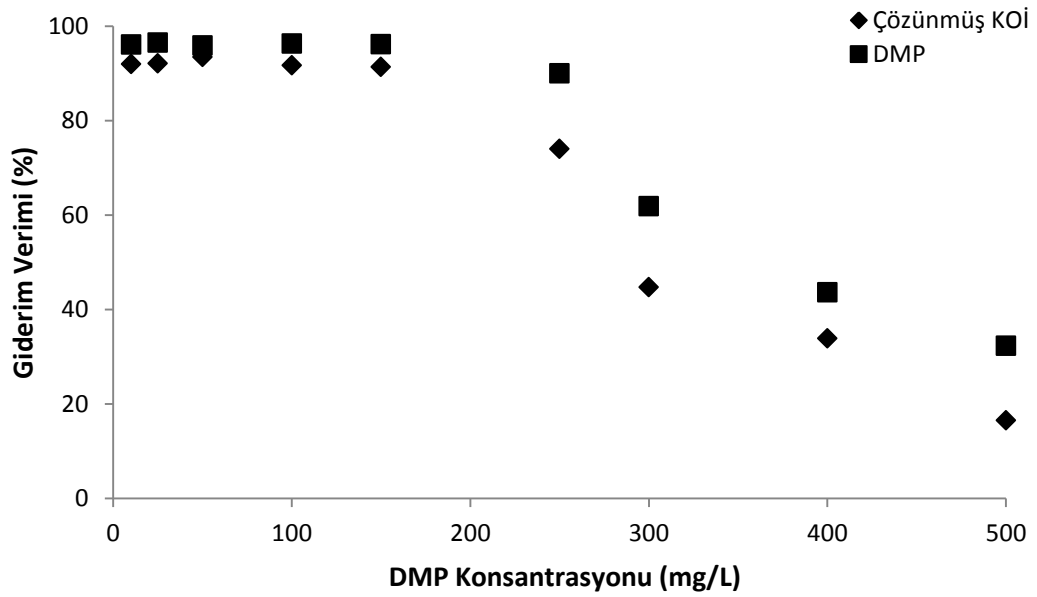
**Şekil 5.13:** Hipertermofilik şartlarda farklı DMP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

10-150 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında %91-93 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.14). 250 mg/L DMP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim veriminin %74'e düştüğü gözlenmiştir. 500 mg/L DMP konsantrasyonunda ise %16 çözünmüş KOİ giderimi elde edilebilmiştir. 10-100 mg/L DMP konsantrasyonunda %100'e yakın asetik asit giderimi elde edilmiştir.



**Şekil 5.14:** Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

150 mg/L DMP konsantrasyonuna kadar çözünmüş KOİ ve DMP giderimlerinde fazla bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 5.15). DMP konsantrasyonu 150 mg/L değerinin üzerine arttıkça çözünmüş KOİ giderim verimi düşmeye başlamıştır. 250 mg/L DMP konsantrasyonunda %90 DMP giderimi elde edilmesine rağmen, çözünmüş KOİ gideriminin %74 olduğu görülmüştür.



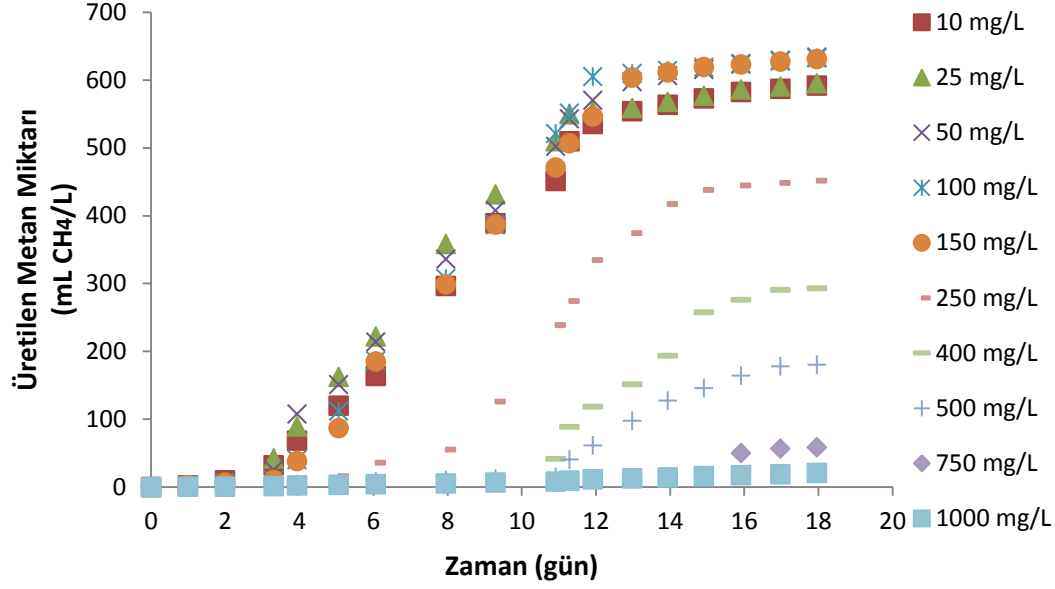
**Şekil 5.15:** Hipertermofilik şartlarda DMP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

## 5.2 Di Etil Ftalat (DEP) ile SMA Testi Sonuçları

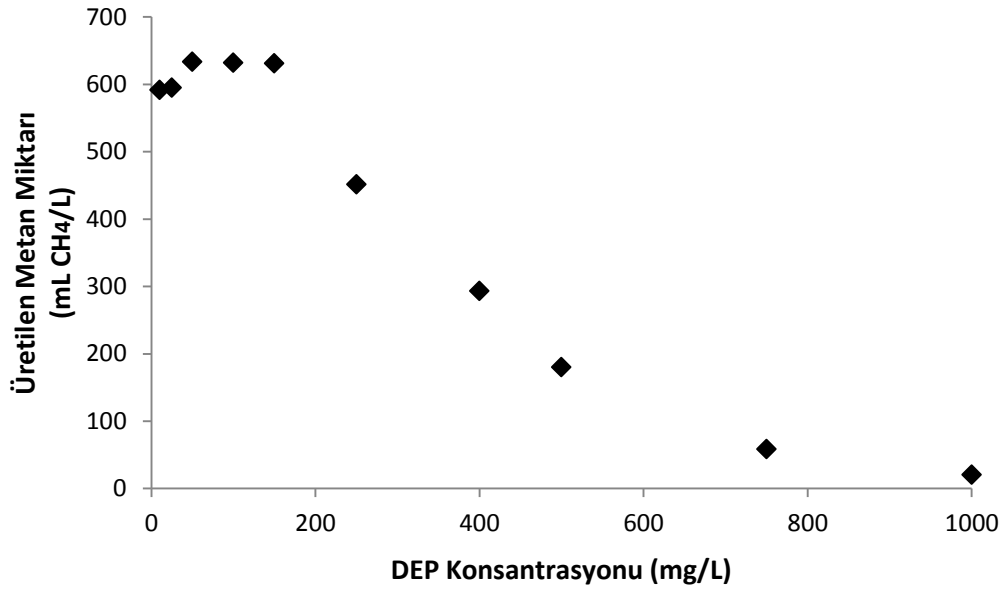
Di etil ftalat (DEP)'in mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlardaki arıtımını ve inhibisyonunu araştırmak için 10 farklı (10, 25, 50, 100, 150, 250, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L) DEP konsantrasyonlarında SMA testi yapılmıştır. 750 mg/L ve 1000 mg/L DEP konsantrasyonlarında anlamlı metan gazı üretimi gözlenmemiştir.

### 5.2.1 Mezofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi

Farklı DEP konsantrasyonları ile mezofilik şartlarda yapılan SMA testinde gaz artışı 14 gün boyunca devam etmiş, üretilen metan miktarları Şekil 5.16'da ve DEP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarındaki değişim ise Şekil 5.17'de verilmiştir. 10 mg/L DEP konsantrasyonunda 620 mLCH<sub>4</sub>/L metan üretimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonuna kadar metan üretim miktarı artmış ve 150 mg/L DEP konsantrasyonunda 635 mLCH<sub>4</sub>/L metan üretimine ulaşılmıştır.



**Şekil 5.16:** Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.17:** Mezofilik şartlarda DEP konsantrasyondaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

250 mg/L DEP konsantrasyonunda üretilen metan miktarı hızla azalmaya başlamıştır. 250 mg/L DEP konsantrasyonunda üretilen metan miktarı %23 azalırken, 500 mg/L DEP konsantrasyonunda bu azalma %76 olarak gözlenmiştir.

Mezofilik şartlarda yapılan çalışma için metan üretim hızları incelendiğinde 100 mg/L DEP konsantrasyonunda en yüksek değere (87 mL CH<sub>4</sub>/gün) ulaşıldığı görülmüştür (Çizelge 5.4). DEP = 500 mg/L konsantrasyonunda ise metan üretim

hızları 37 mL CH<sub>4</sub>/gün değerine kadar düşmüştür. 10-150 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında ilk 3-4 gün gaz üretimi gözlenmezken, 250 mg/L DEP konsantrasyonunda bu değer artmış ve biyogaz artışı 7,67 gün sonra gözlenmeye başlamıştır. 500 mg/L DEP konsantrasyonunda ise metan artışı 10,4 gün sonra gözlenmiştir.

**Çizelge 5.4:** Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

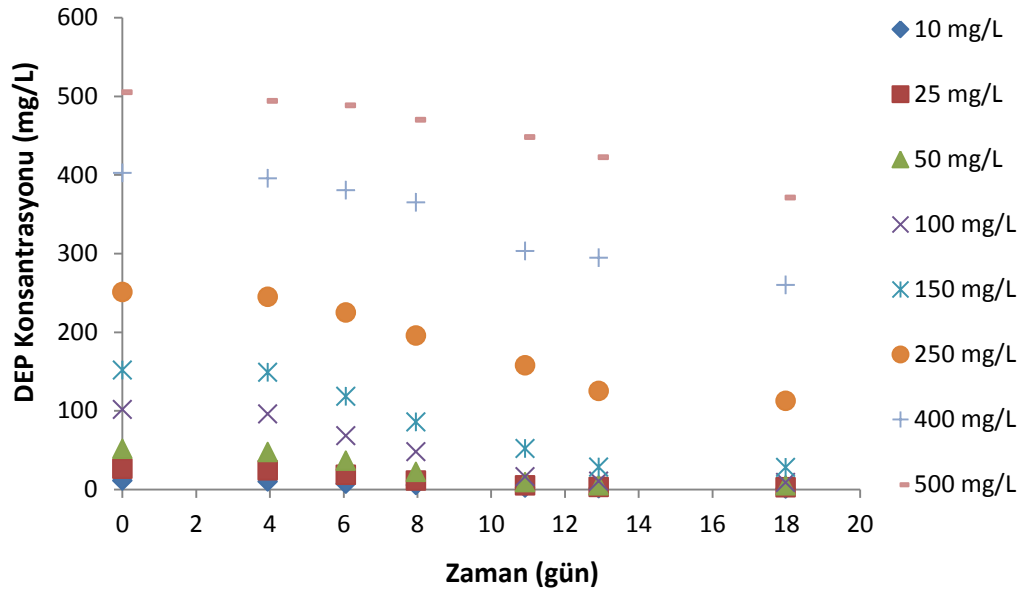
| DEP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | λ<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 10                           | 620±11                     | 72±3                                        | 3,64±0,17                 | 0,9971         |
| 25                           | 628±5                      | 78±2                                        | 3,11±0,09                 | 0,9990         |
| 50                           | 633±13                     | 74±3                                        | 3,19±0,19                 | 0,9964         |
| 100                          | 632±14                     | 87±5                                        | 4,11±0,23                 | 0,9946         |
| 150                          | 635±12                     | 79±3                                        | 4,07±0,17                 | 0,9973         |
| 250                          | 473±11                     | 78±5                                        | 7,67±0,21                 | 0,9955         |
| 400                          | 327±16                     | 53±4                                        | 9,87±0,20                 | 0,9925         |
| 500                          | 186±4                      | 37±3                                        | 10,37±0,15                | 0,9940         |

Ancak 250 mg/L DEP konsantrasyonunda metan üretiminin başlangıç süresinde yaklaşık 3,6 günlük bir gecikme görülmesine rağmen, 150 mg/L ve 250 mg/L DEP konsantrasyonlarında elde edilen maksimum metan üretim hızları çok yakın bulunmuştur (sırasıyla, 79±3 ve 78±5 mL CH<sub>4</sub>/gün). Ancak 150 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra şişelerdeki biyogaz üretiminde gecikmeler yaşanmaya başlamış ve metan üretim hızlarının da kademeli olarak düştüğü gözlenmiştir. 500 mg/L DEP konsantrasyonunda yaklaşık 10 gün metan üretimi gözlenmemiş ve maksimum metan üretim hızı 37±3 mL CH<sub>4</sub>/gün olarak elde edilmiştir.

Mezofilik şartlarda 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında yaklaşık %90-92 DEP giderimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonunda bu değer %82'ye düşmüştür (Şekil 5.18). 400 mg/L DEP konsantrasyonunda %35 DEP giderimi elde edilirken, 500 mg/L DEP konsantrasyonunda DEP giderimi veriminin %27 olduğu görülmüştür. 1. dereceden Monod kinetiği uygulandığında DEP giderimi incelenmiş 10-100 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,183-0,193 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 3,60-3,79 gün arasında değişirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonunda  $k = 0,134 \text{ gün}^{-1}$  değerine düşmüş ve yarılanma süresi, 5,17 gün değerine artmıştır.

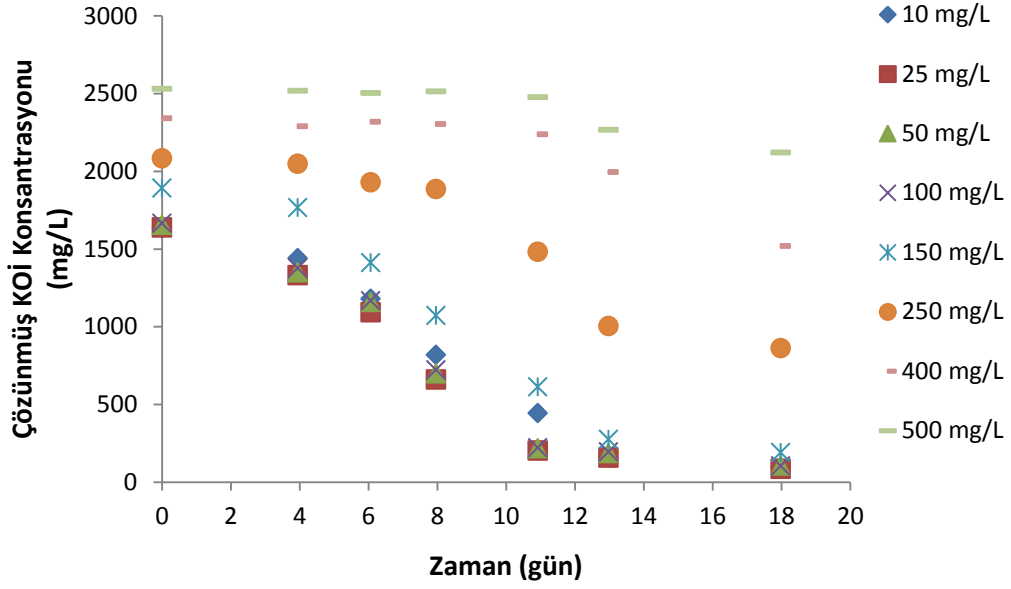
Shelton ve diğ., (1984) tarafından yapılan çalışmada 20 mg/L DEP konsantrasyonu için %90'nın üzerinde DEP giderimine seyreltilmemiş çamur için 7 gün içerisinde, %10 oranında seyreltilmiş çamur için ise 40 gün içerisinde ulaşıldığı ve %76

oranında teorik metan kazanımı olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada seyreltilmemiş çamur için  $k > 0,3 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi  $< 2,3 \text{ gün}$ , %10 seyreltilmiş çamur için ise  $k = 0,42 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 3,3 gün olarak hesaplanmıştır. 0,5 mg/L, 1 mg/L ve 10 mg/L DEP konsantrasyonlarında yapılan çalışmada ise sırasıyla,  $k = 0,125 \text{ gün}^{-1}$ ,  $0,146 \text{ gün}^{-1}$  ve  $0,144 \text{ gün}^{-1}$ , yarılanma süreleri ise sırasıyla, 5,54 gün, 4,75 gün ve 4,81 gün olarak belirtilmiştir (Ziogou ve diğ., 1989).

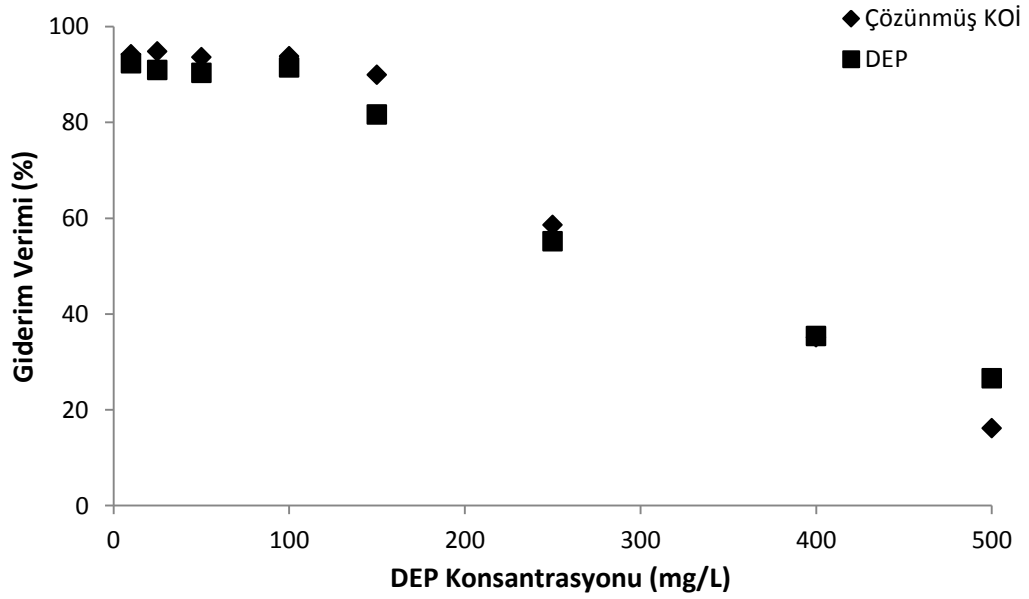


**Şekil 5.18:** Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %93-94 çözünmüş KOİ giderim verimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonunda %90 giderim elde edilmiştir (Şekil 5.19). 250 mg/L DEP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim veriminin %59 düştüğü görülmüştür. 500 mg/L DEP konsantrasyonunda ise %16 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. 10-100 mg/L DEP konsantrasyonu uygulamasında ise yaklaşık 13 günde %90 civarında giderim elde edilebilmiştir (Şekil 5.20).



**Şekil 5.19:** Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

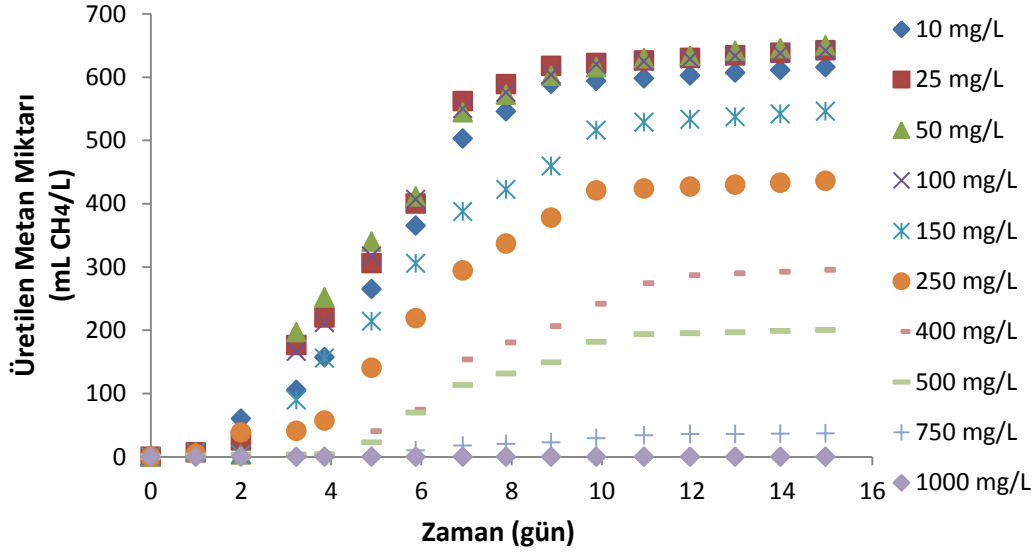


**Şekil 5.20:** Mezofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DEP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

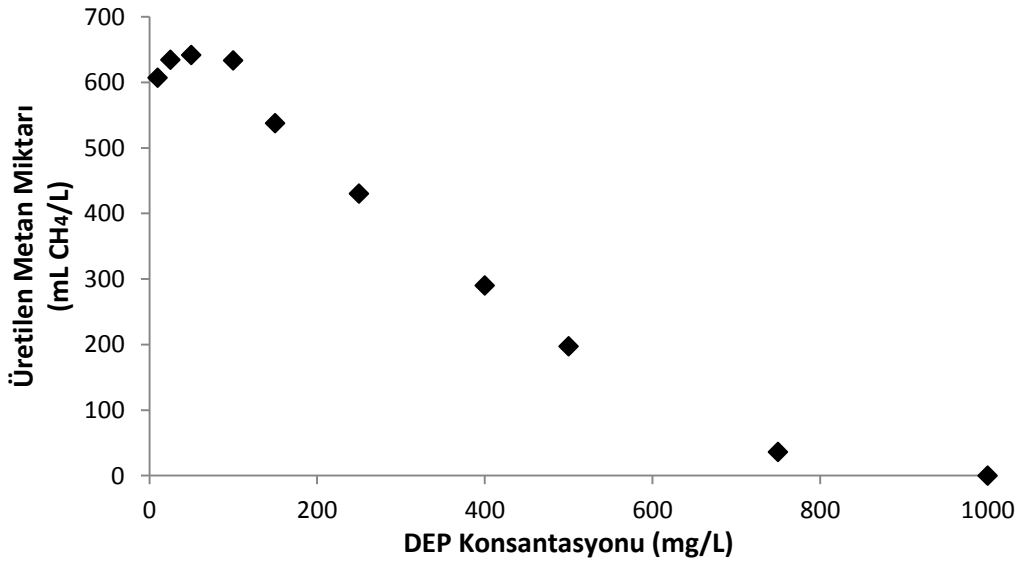
### 5.2.2 Termofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi

DEP konsantrasyonları ile termofilik şartlarda yapılan çalışmada yaklaşık 9 gün boyunca gaz üretimi gözlenmiş ve üretilen metan miktarları Şekil 5.21’de verilmiştir. 50 mg/L DEP konsantrasyonu ilavesi ile üretilen metan miktarı artmış ancak 100 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra üretilen metan miktarı azalmaya başlamıştır (Şekil 5.22). En yüksek metan üretimi 50 mg/L DEP konsantrasyonunda  $650 \pm 11$  mLCH<sub>4</sub>/L olarak elde edilirken, 100 mg/L DEP konsantrasyonda metan üretim

miktarı  $645 \pm 9$  mL  $\text{CH}_4/\text{L}$  değerine düşmüştür. Metan üretim miktarı 250 mg/L DEP konsantrasyonunda %29, 500 mg/L DEP konsantrasyonunda ise %67 oranında azalmıştır.



**Şekil 5.21:** Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.22:** Termofilik şartlarda DEP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

Termofilik şartlarda yapılan çalışmada metan üretim hızları incelendiğinde 100 mg/L DEP konsantrasyonunda en yüksek değere ( $127 \pm 8$  mL  $\text{CH}_4/\text{gün}$ ) ulaşmasına rağmen metan üretim miktarının 50 mg/L DEP konsantrasyonuna göre düştüğü görülmüştür (Çizelge 5.5). 10-100 mg/L DEP konsantrasyonunda metan üretim üretim hızlarının

birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmüş ve 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L DEP konsantrasyonlarında elde edilen maksimum metan üretim hızları sırasıyla, 121±8 mL CH<sub>4</sub>/gün, 124±9 mL CH<sub>4</sub>/gün, 120±8 mL CH<sub>4</sub>/gün ve 127±8 mL CH<sub>4</sub>/gün olarak elde edilmiştir.

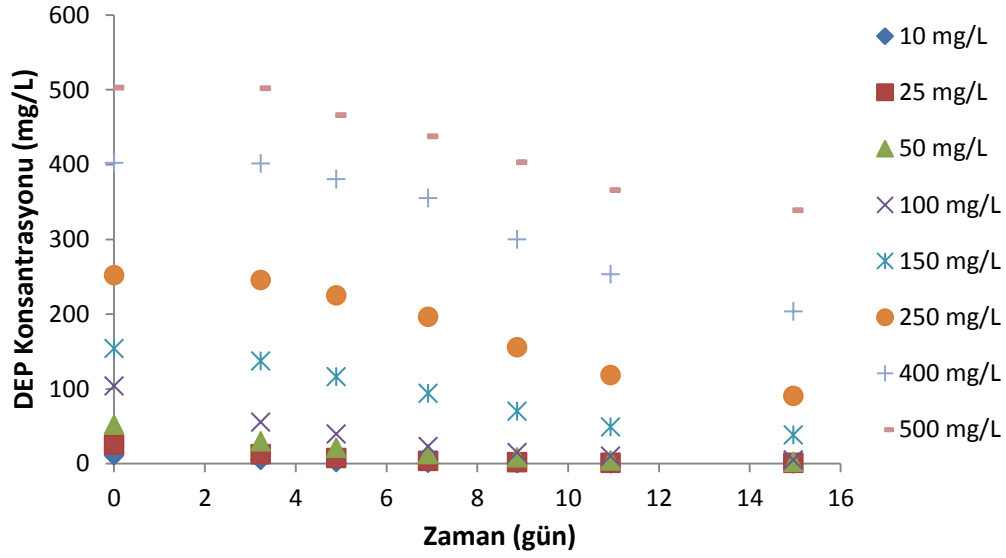
**Çizelge 5.5:** Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DEP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | λ<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 10                           | 623±10                     | 121±8                                       | 2,53±0,16                 | 0,9947         |
| 25                           | 650±12                     | 124±9                                       | 2,11±0,20                 | 0,9925         |
| 50                           | 650±11                     | 120±8                                       | 1,89±0,18                 | 0,9939         |
| 100                          | 645±9                      | 127±8                                       | 2,21±0,16                 | 0,9952         |
| 150                          | 556±7                      | 88±4                                        | 2,32±0,12                 | 0,9976         |
| 250                          | 444±7                      | 81±4                                        | 3,14±0,14                 | 0,9973         |
| 400                          | 303±6                      | 52±3                                        | 4,23±0,15                 | 0,9967         |
| 500                          | 203±3                      | 40±2                                        | 4,26±0,15                 | 0,9965         |

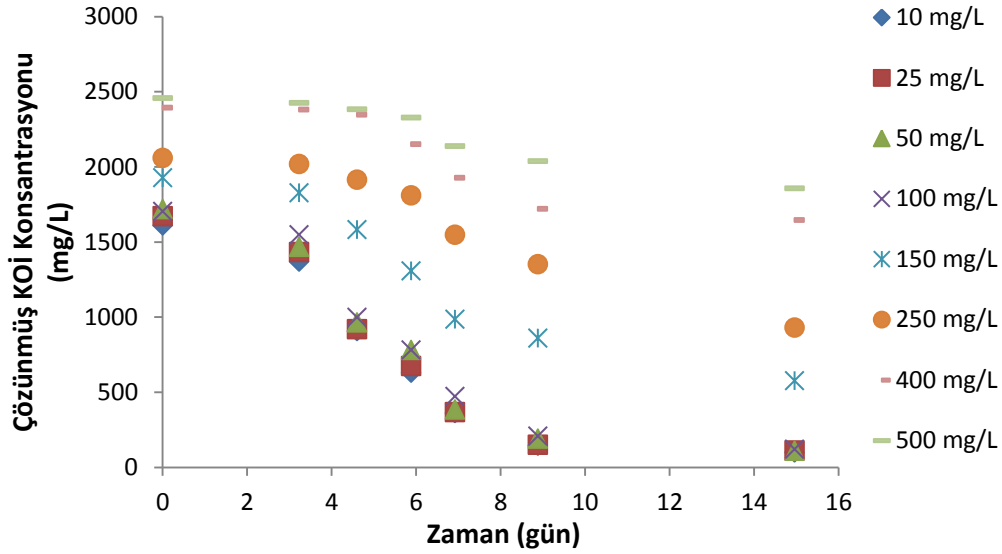
10-150 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında ilk 2-3 gün gaz üretimi gözlenmezken, 250 mg/L DEP konsantrasyonunda bu değer 3,14 gün değerine artmıştır. 500 mg/L DEP konsantrasyonunda ise 4,26 gün boyunca biyogaz artışı gözlenememiş ve metan üretim hızı 40±2 mL CH<sub>4</sub>/L gibi düşük bir değerde kalmıştır. Termofilik şartlarda 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında yaklaşık %95 DEP giderimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra DEP giderim verimi azalmaya başlamıştır. 150 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DEP konsantrasyonlarında sırasıyla, %75, %64 ve %49 DEP giderimleri elde edilmiştir (Şekil 5.23). 1. dereceden Monod kinetiğinde DEP giderimi incelendiğinde ise 10-25 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,233-0,236 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 2,94-2,97 gün arasında değişirken, 50-100 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,211-0,215 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 3,22-3,28 gün değerinde elde edilmiştir.

DEP giderimine paralel olarak 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %92-93 çözünmüş KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.24). 150 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra çözünmüş KOİ giderim verimi azalmaya başlamış ve 250 mg/L ve 500 mg/L DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ giderim verimleri sırasıyla, %55 ve %25 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.25). Çözünmüş KOİ giderimine benzer şekilde 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %95-100 aralığında asetik asit giderimi gözlenirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra asetik asit

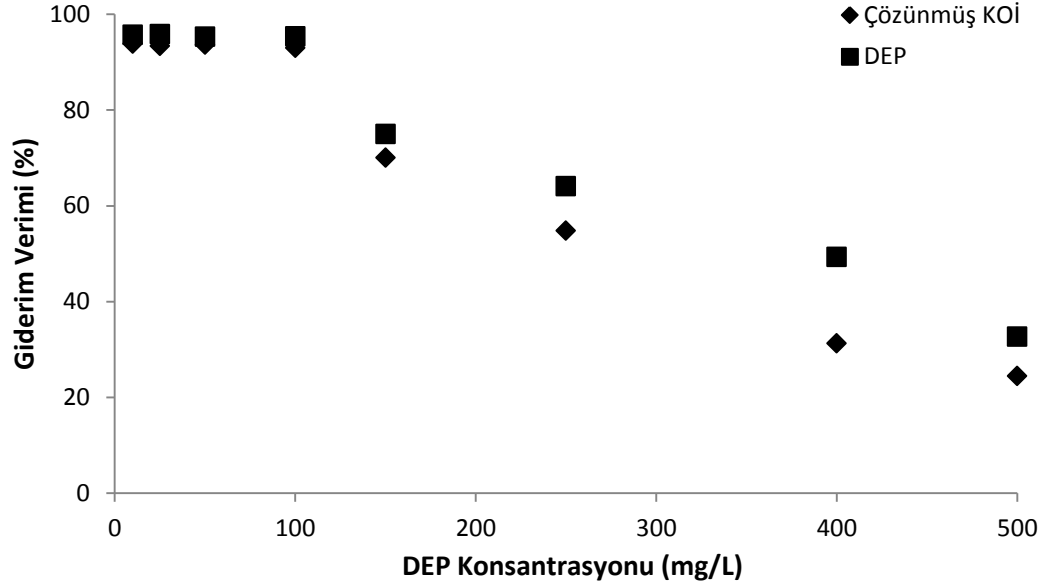
giderimi azalmaya başlamış ve 500 mg/L DEP konsantrasyonunda %20 asetik asit giderimine kadar düşmüştür.



Şekil 5.23: Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



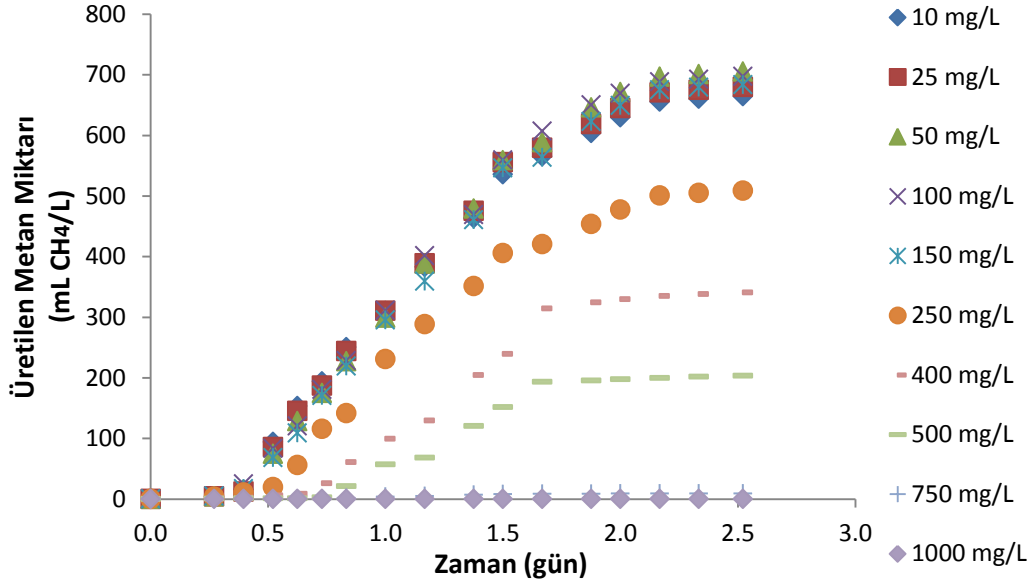
Şekil 5.24: Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.



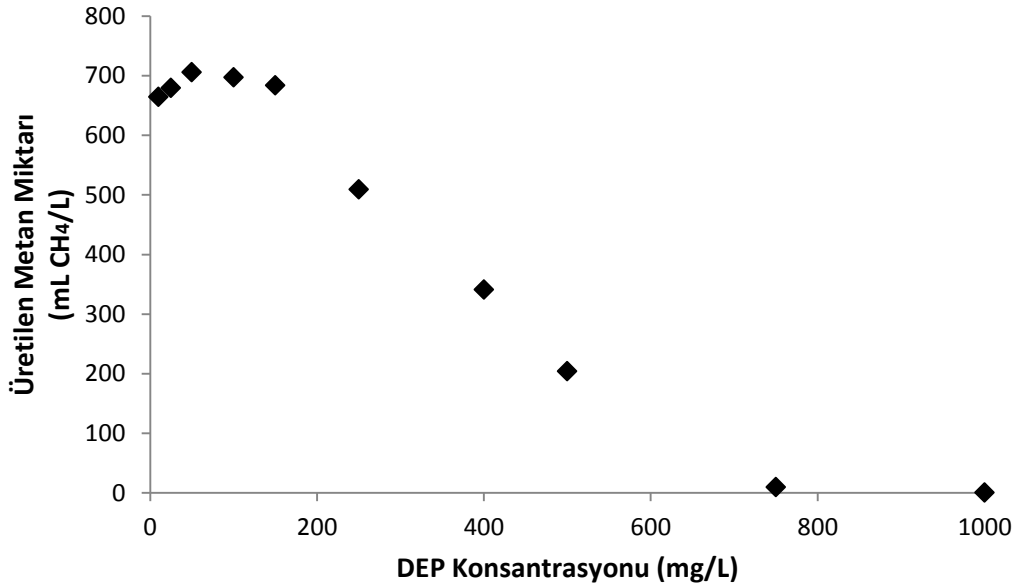
**Şekil 5.25:** Termofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DMP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

### 5.2.3 Hipertermofilik şartlarda di etil ftalat (DEP) giderimi

DEP konsantrasyonları ile hipertermofilik şartlarda yapılan çalışmada yaklaşık 1 gün boyunca gaz üretimi gözlenmiş olup, üretilen metan miktarları Şekil 5.26'da verilmiştir. 10-150 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında üretilen metan miktarları çok yakın değerlerde elde edilmiş, 250 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra üretilen metan miktarı azalmaya başlamıştır (Şekil 5.27). Toplam metan üretimi 50 mg/L ve 100 mg/L DEP konsantrasyonlarında sırasıyla,  $747 \pm 11$  mLCH<sub>4</sub>/L ve  $736 \pm 11$  mLCH<sub>4</sub>/L olarak elde edilmiştir. Metan üretimi, 150 mg/L DEP konsantrasyonda  $724 \pm 12$  mLCH<sub>4</sub>/L iken 250 mg/L DEP konsantrasyonunda hızla düşmüş  $512 \pm 9$  mLCH<sub>4</sub>/L metan üretilmiştir. Metan üretim miktarı 250 mg/L DEP konsantrasyonunda %24, 500 mg/L DEP konsantrasyonunda ise %69 oranında azalmıştır.



**Şekil 5.26:** Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.27:** Hipertermofilik şartlarda DEP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

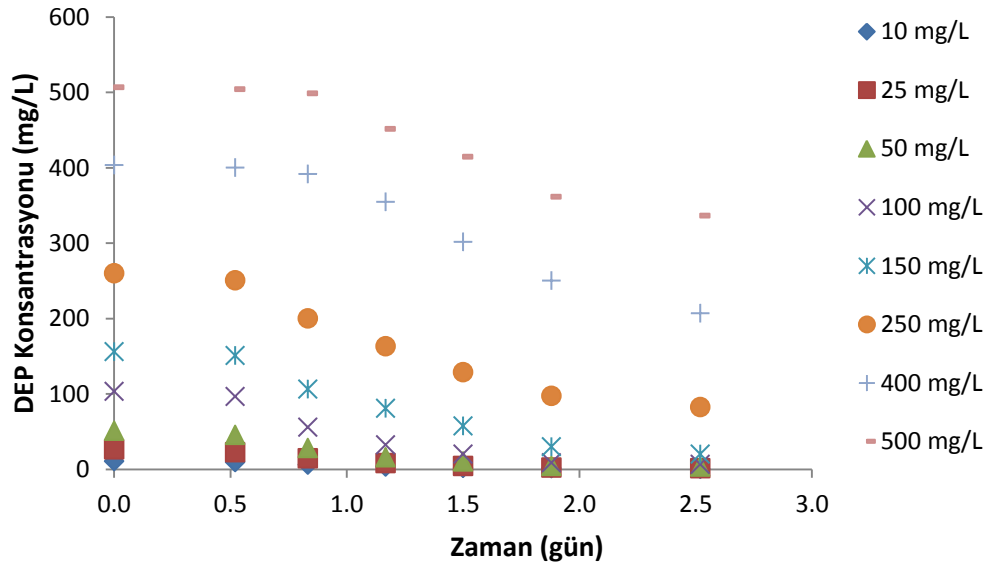
Hipertermofilik şartlarda yapılan çalışma için metan üretim hızları ise 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L DEP konsantrasyonlarında sırasıyla, 543±21 mL CH<sub>4</sub>/Lgün, 540±20 mL CH<sub>4</sub>/Lgün ve 555±16 mL CH<sub>4</sub>/Lgün olarak elde edilirken, en yüksek metan üretim hızına (561±17 mL CH<sub>4</sub>/gün) 100 mg/L DEP konsantrasyonunda ulaşılmıştır (Çizelge 5.6). DEP konsantrasyonu arttıkça gaz üretiminin başladığı sürenin arttığı gözlenmekte ve 500 mg/L DEP konsantrasyonunda 0,82 gün<sup>-1</sup> sonra biyogaz üretimi başlamıştır. 100 mg/L'den sonra DEP konsantrasyonu arttıkça üretilen metan miktarı

ve metan üretim hızı azalmaya başlamış ve biyogazın üretilmeye başladığı başlangıç süresi artmıştır.

**Çizelge 5.6:** Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

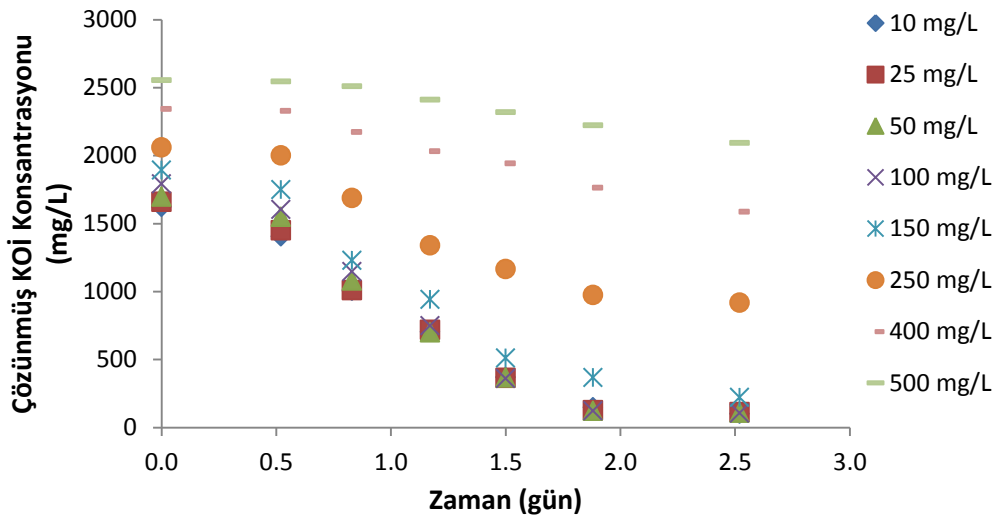
| DEP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 695±14                     | 543±21                                      | 0,38±0,02                         | 0,9966         |
| 25                           | 710±12                     | 540±20                                      | 0,41±0,02                         | 0,9971         |
| 50                           | 747±11                     | 555±16                                      | 0,44±0,02                         | 0,9982         |
| 100                          | 736±11                     | 561±17                                      | 0,44±0,02                         | 0,9981         |
| 150                          | 724±12                     | 537±18                                      | 0,45±0,02                         | 0,9978         |
| 250                          | 512±9                      | 472±22                                      | 0,52±0,02                         | 0,9964         |
| 400                          | 361±10                     | 342±23                                      | 0,73±0,03                         | 0,9935         |
| 500                          | 211±6                      | 242±20                                      | 0,82±0,04                         | 0,9923         |

Hipertermofilik şartlarda 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında yaklaşık %93-95 DEP giderimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonunda DEP giderim verimi %87'ye düşmüştür. 250 mg/L, 400 mg/L ve 500 mg/L DEP konsantrasyonlarında sırasıyla, %68, %49 ve %34 DEP giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.28). 1. dereceden Monod kinetiğinde DEP giderimi incelendiğinde ise 10-100 mg/L DEP konsantrasyonu aralığında  $k = 1,37-1,50$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 0,46-0,51 gün arasında değişmiştir. 150 mg/L DEP konsantrasyonunda  $k = 1,04$  gün<sup>-1</sup> değerine düşmüş ve yarılanma süresi 0,66 gün değerine artmıştır.

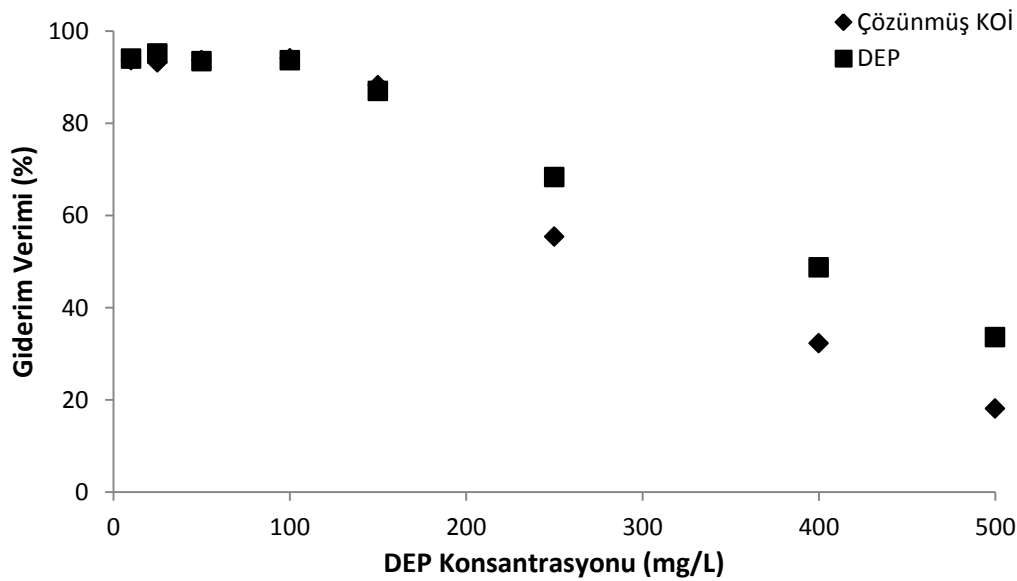


**Şekil 5.28:** Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

DEP giderimine paralel olarak 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %93-94 çözünmüş KOİ giderim verimi elde edilirken, 150 mg/L DEP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim verimi %88'e düşmüştür (Şekil 5.29). Çözünmüş KOİ giderim verimi 250 mg/L ve 500 mg/L DEP konsantrasyonlarında sırasıyla, %55 ve %32 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.30). Çözünmüş KOİ giderimine benzer şekilde 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %95-100 aralığında asetik asit giderimi gözlenirken 150 mg/L DEP konsantrasyonundan sonra asetik asit giderimi azalmaya başlamış ve 500 mg/L DEP konsantrasyonunda %18 asetik asit giderimine kadar düşmüştür.



Şekil 5.29: Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

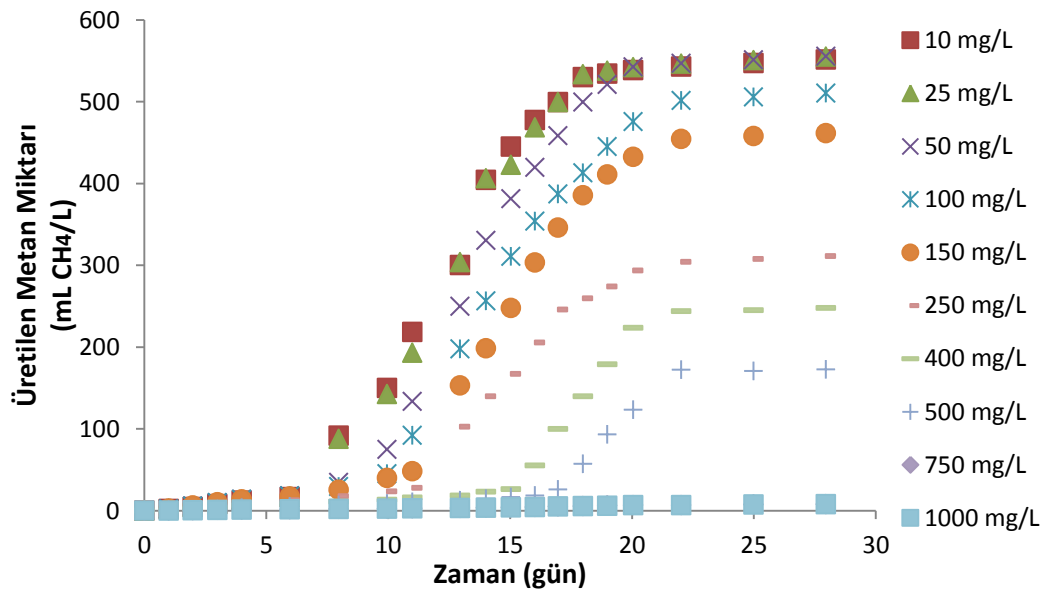


Şekil 5.30: Hipertermofilik şartlarda farklı DEP konsantrasyonlarında elde edilen DEP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

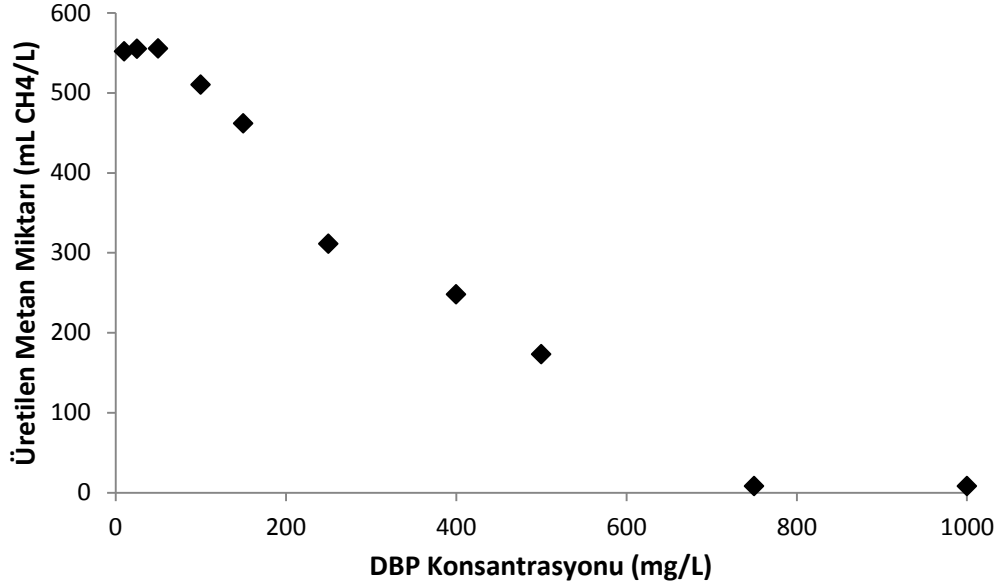
### 5.3 Di Bütil Ftalat (DBP) ile SMA Testi Sonuçları

#### 5.3.1 Mezofilik şartlarda di bütil ftalat (DBP) giderimi

DBP konsantrasyonları ile mezofilik şartlarda yapılan SMA testinde gaz artışı yaklaşık 25 gün devam etmiş, 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında biyogaz artışı 19 gün sonra sabitlenmiştir. Ancak DBP konsantrasyonunda 50 mg/L yüksek olan konsantrasyonlarda biyogaz artışı başlangıç süresi arttığı ve metan üretimi hızı düştüğü için biyogaz artışının sabitlenmesi yani biyogaz üretiminin gözlemlendiği süre artmıştır. Mezofilik şartlarda üretilen metan miktarları Şekil 5.31’de ve DBP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarının değişimi ise Şekil 5.32’de verilmiştir. 10-50 mg/L DBP konsantrasyonu aralığında yakın değerlerde metan üretimleri elde edilmiş olup, arıtım süresince yaklaşık 570 mL CH<sub>4</sub>/L metan üretimi elde edilirken, 100 mg/L DBP konsantrasyonunda metan üretim miktarı azalmış ve bu konsantrasyonunda 524 mLCH<sub>4</sub>/L metan üretimi elde edilmiştir. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarlarında gözlenen azalma oranları sırasıyla, %15, %49 ve %71’dir.



Şekil 5.31: Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.32:** Mezofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

Metan üretim hızları incelendiğinde 50 mg/L DBP konsantrasyonunda en yüksek değere ( $68 \pm 3$  mL CH<sub>4</sub>/gün) ulaşmasına rağmen, gaz üretiminin başladığı süre 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarına göre yaklaşık 1,5 gün daha uzun olarak gözlenmiştir (Çizelge 5.7).

**Çizelge 5.7:** Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 569±10                     | 64±4                                        | 7,44±0,28                         | 0,9953         |
| 25                           | 573±11                     | 64±4                                        | 7,67±0,27                         | 0,9952         |
| 50                           | 570±7                      | 68±3                                        | 9,07±0,16                         | 0,9980         |
| 100                          | 524±7                      | 57±2                                        | 9,45±0,16                         | 0,9981         |
| 150                          | 773±9                      | 56±3                                        | 10,33±0,21                        | 0,9965         |
| 250                          | 318±6                      | 40±2                                        | 10,47±0,27                        | 0,9964         |
| 400                          | 255±7                      | 47±4                                        | 14,78±0,23                        | 0,9898         |
| 500                          | 179±7                      | 35±4                                        | 16,24±0,28                        | 0,9830         |

10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarda metan üretim hızı  $64 \pm 4$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak elde edilmiş ve 10 mg/L DBP konsantrasyonunda ilk 7,44 gün gaz üretimi gözlenmezken, bu değer 25 mg/L DBP konsantrasyonunda 7,67 gün'dür. DBP konsantrasyonu arttıkça gaz üretimi başlangıç süresi artmış ve 500 mg/L DBP konsantrasyonunda ancak 16 gün sonra biyogaz artışı gözlenmeye başlanmıştır. 10 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarları ve metan

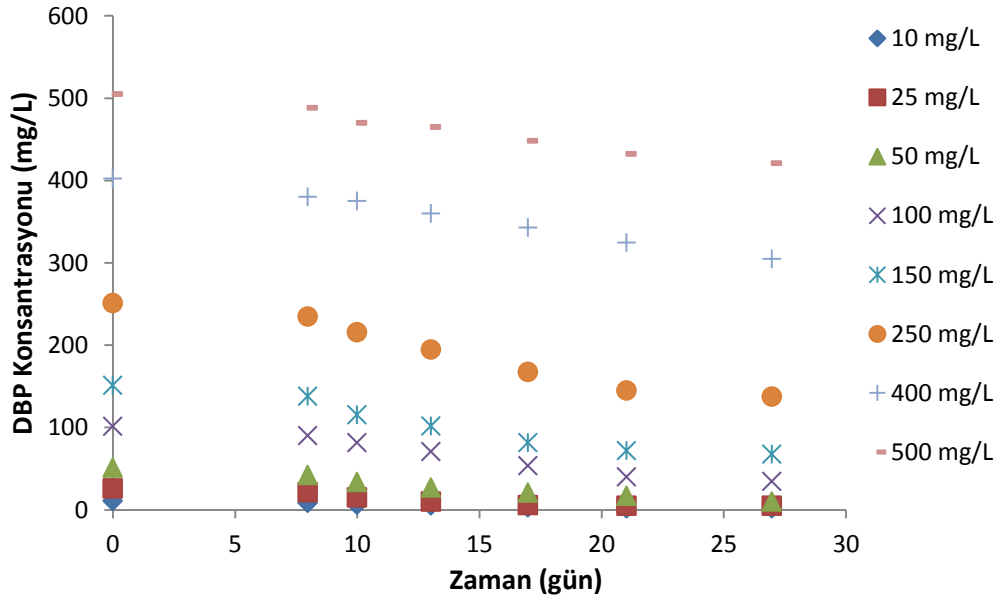
üretim hızları birbirine yakın olup, üretilen metan miktarı sırasıyla,  $569 \pm 10$  mL CH<sub>4</sub> ve  $570 \pm 7$  mL CH<sub>4</sub> olarak elde edilmiştir. 500 mg/L DBP konsantrasyonunda ise metan üretim miktarı  $179 \pm 7$  mL CH<sub>4</sub> iken, 16,24 gün sonra biyogaz artışı gözlenmeye başlamıştır.

Mezofilik şartlarda 10-50 mg/L DBP konsantrasyonlarında yaklaşık %80 DBP giderimi elde edilirken, 100 mg/L DBP konsantrasyonundan daha büyük değerlerde DBP giderim verimi azalmaya başlamıştır. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla, %66, %45 ve %17 DBP giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.33). 10-50 mg/L DBP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,071-0,079$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 8,77-9,76 gün arasında değişirken, 100 mg/L DBP konsantrasyonunda  $k = 0,054$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 12,83 gün olarak elde edilmiştir.

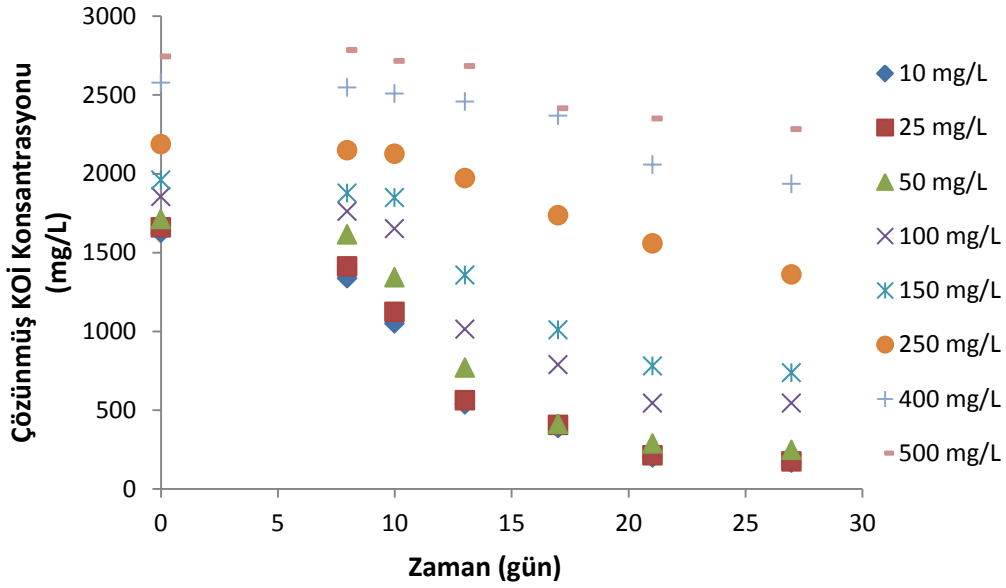
Daha önce Shelton ve diğ., (1984) tarafından yapılan çalışmada 20 mg/L DBP konsantrasyonunda seyreltilmemiş çamurda  $k > 0,3$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi  $< 2,3$  gün ve %10 seyreltilmiş çamurda ise  $k = 0,073$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 9,5 gün olarak elde edilmiştir. Ayrıca her iki çamur çalışmasında da %90'nın üzerinde DBP giderimi gözlenmiştir. 0,5 mg/L, 1 mg/L ve 10 mg/L DBP konsantrasyonları ile yapılan çalışmada ise  $k$  değeri sırasıyla,  $0,307$  gün<sup>-1</sup>,  $0,209$  gün<sup>-1</sup>,  $0,254$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi ise sırasıyla, 2,26 gün, 3,32 gün ve 2,73 gün olarak belirtilmiştir (Ziogou ve diğ., 1989). Jianlong ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise 10 mg/L DBP konsantrasyonunda seyreltilmemiş anaerobik aşı için 7 gün içerisinde DBP'nin %90'nın üzerinde giderildiği belirtilmiş ve  $k = 0,518$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi ise yaklaşık 1,34 gün olarak verilmiştir. Başka bir çalışmada ise, başlangıç 0,2 mM (56 mg/L) DBP konsantrasyonunda %10 oranında seyreltilmiş anaerobik aşı için 29 gün içerisinde %80 giderim elde edilirken  $k = 0,054$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi ise yaklaşık 12,8 gün olarak hesaplanmıştır (Painter ve Jones, 1990).

DBP giderimine paralel olarak, 10 ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında, %90 ve 50 mg/L DBP konsantrasyonunda %86 çözünmüş KOİ giderim verimi elde edilmiş olup, 50 mg/L DBP konsantrasyonundan sonra çözünmüş KOİ giderim verimi azalmaya başlamıştır (Şekil 5.34). Çözünmüş KOİ giderim verimi 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla, %71, %38 ve %17 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.35). Çözünmüş KOİ giderimine benzer şekilde 10 ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında %88, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda ise %86 asetik

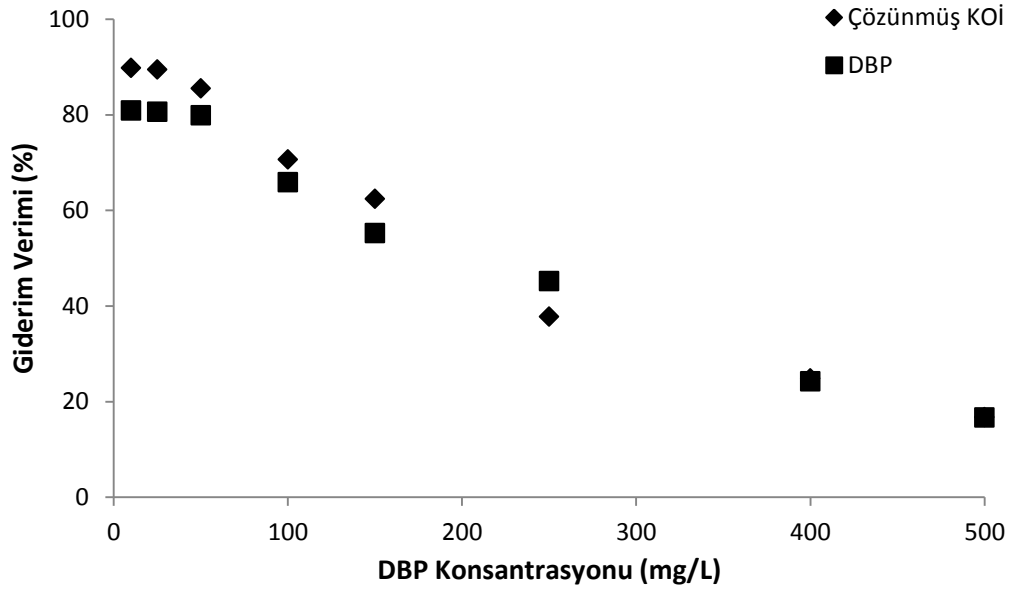
aset giderimi elde edilmiştir ve DBP konsantrasyonu arttıkça asetik asit giderim veriminin de azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.33: Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



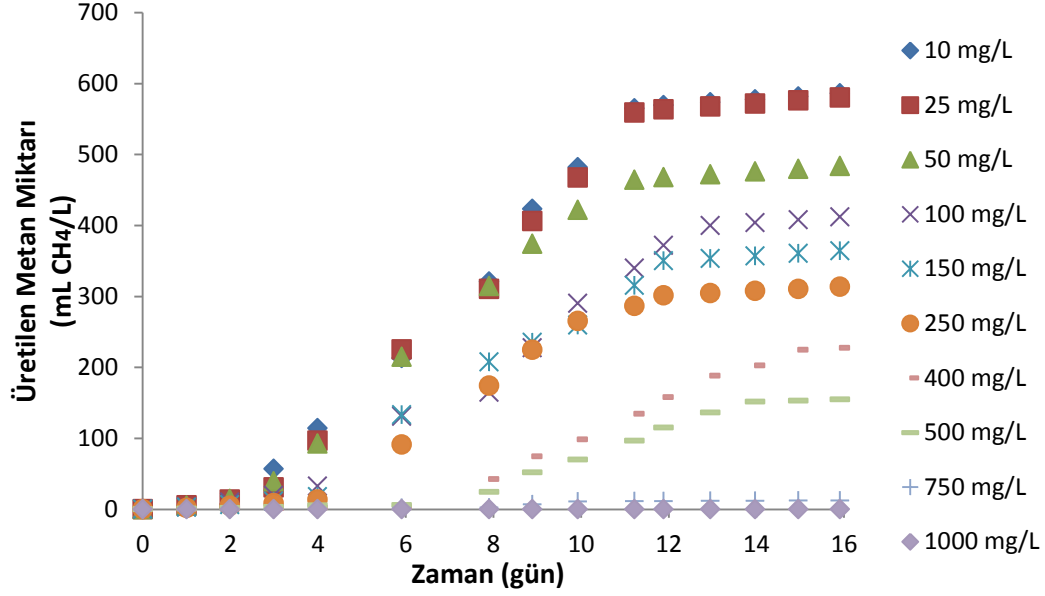
Şekil 5.34: Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.



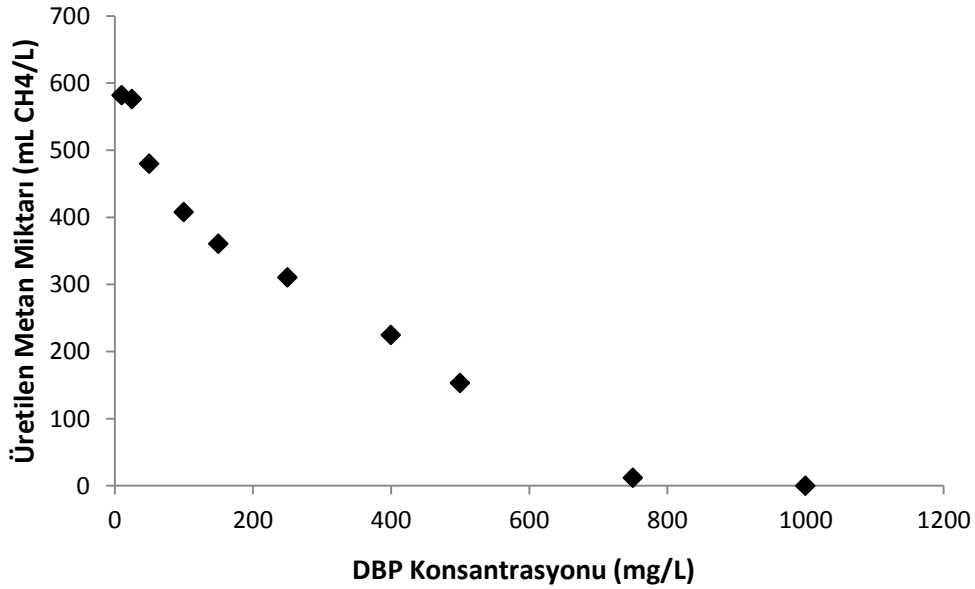
**Şekil 5.35:** Mezofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

### 5.3.2 Termofilik şartlarda di bütil ftalat (DBP) giderimi

Termofilik şartlarda 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında biyogaz üretimi ancak 3 gün sonra gözlenmeye başlanmış ve yaklaşık 12 gün boyunca gaz artışı devam etmiştir (Şekil 5.36). 50 mg/L'den daha yüksek DBP konsantrasyonlarında ise biyogaz artışının başlama süresi ve biyogaz artışının sabitlenme süresi artmıştır. Ancak 50 mg/L DBP konsantrasyonunda, 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonları ile aynı anda biyogaz üretimi başlamış olmasına rağmen, bu konsantrasyonlara göre daha düşük metan üretilmiştir (Şekil 5.37). 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla,  $625 \pm 17$  mL CH<sub>4</sub> ve  $617 \pm 16$  mL CH<sub>4</sub> gaz elde edilirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer  $541 \pm 7$  mL CH<sub>4</sub> olarak gözlenmiştir. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarlarındaki azalma oranları sırasıyla, %30, %46 ve %74 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 5.36:** Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.37:** Termofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

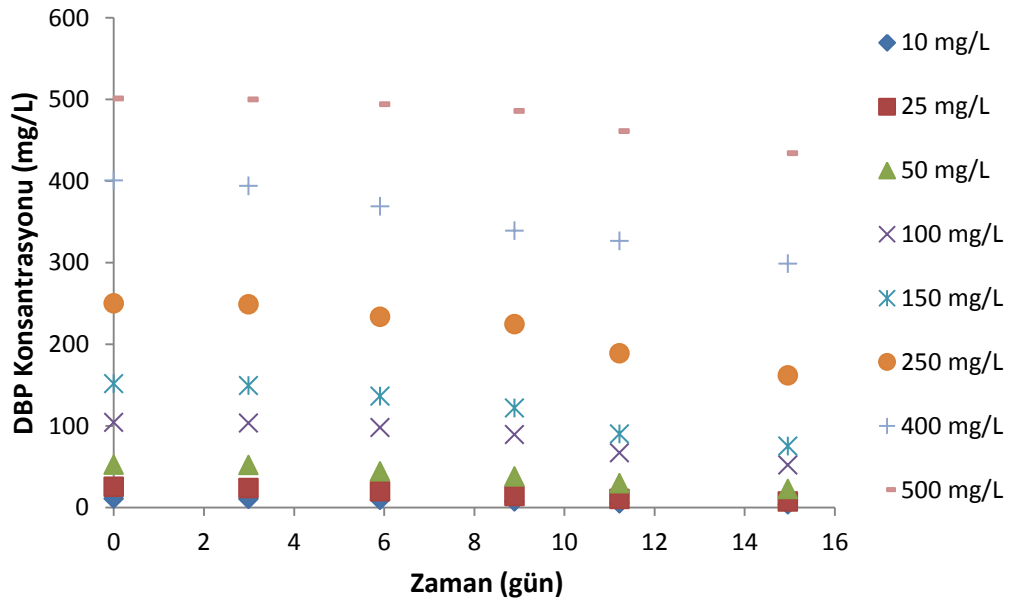
Metan üretim hızları da toplam metan üretimine paralel olarak 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında birbirine yakın elde edilirken 50 mg/L DBP konsantrasyonunda düşmeye başlamıştır. Maksimum metan üretim hızı 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla,  $75 \pm 5$  mL CH<sub>4</sub>/gün ve  $76 \pm 5$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak edilmiş olmasına rağmen, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer  $66 \pm 2$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak bulunmuştur (Çizelge 5.8). 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında yaklaşık 3 gün sonra biyogaz üretimi gözlenmeye

başlanmış ancak artan DBP konsantrasyonu ile biyogaz üretim süresinin geciktiği görülmüştür. 500 mg/L DBP konsantrasyonunda ancak 6,81 gün sonra biyogaz artışı gözlenmeye başlanmıştır.

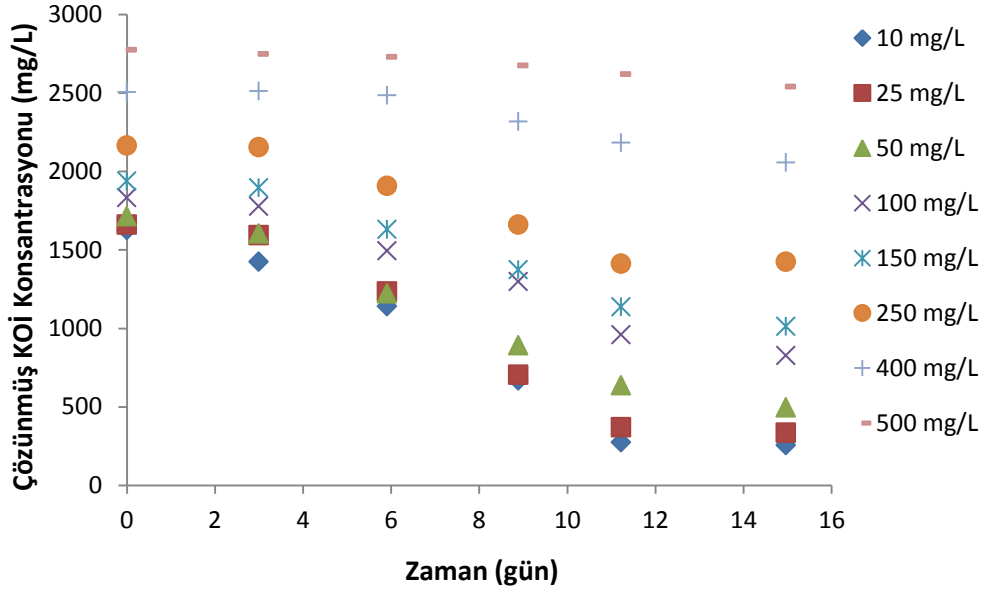
**Çizelge 5.8:** Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | λ<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 10                           | 625±17                     | 75±5                                        | 2,97±0,30                 | 0,9926         |
| 25                           | 617±16                     | 76±5                                        | 3,16±0,30                 | 0,9930         |
| 50                           | 541±7                      | 66±2                                        | 3,16±0,15                 | 0,9981         |
| 100                          | 459±18                     | 49±4                                        | 3,88±0,36                 | 0,9918         |
| 150                          | 404±13                     | 47±4                                        | 4,03±0,31                 | 0,9931         |
| 250                          | 386±10                     | 48±3                                        | 4,14±0,28                 | 0,9946         |
| 400                          | 322±3                      | 42±2                                        | 4,34±0,14                 | 0,9985         |
| 500                          | 258±6                      | 31±2                                        | 6,81±0,14                 | 0,9984         |

10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında yaklaşık %84-85 DBP giderimi elde edilirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer %76 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.38). 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ giderimleri verimi sırasıyla, %85, %83 ve %73 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.39). 10 ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında k değerleri sırasıyla, 0,148 ve 0,126 gün<sup>-1</sup> olarak elde edilirken, yarılanma süreleri sırasıyla, 4,7 ve 4,92 gün olarak elde edilmiştir.

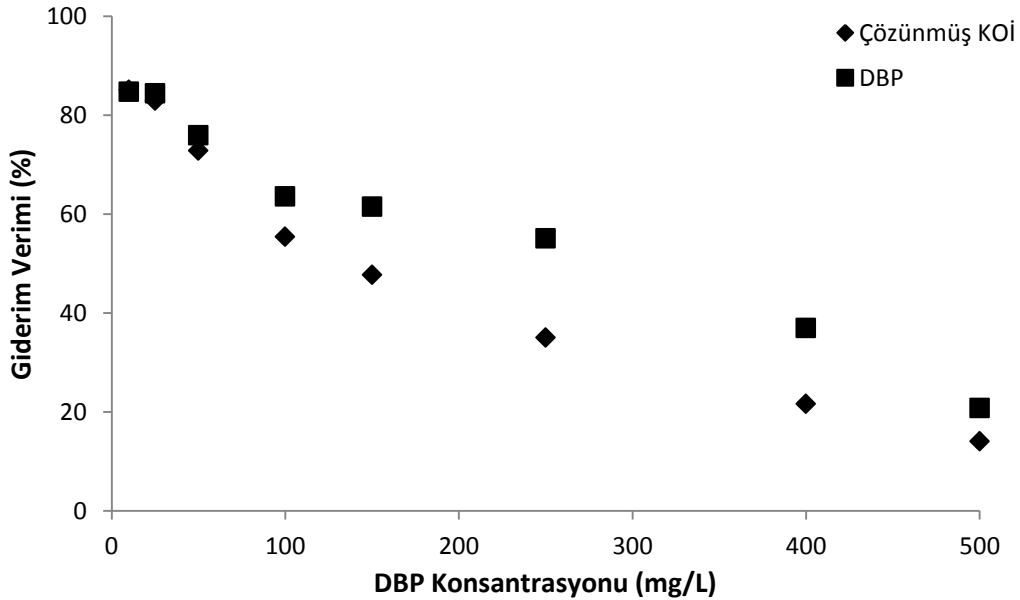


**Şekil 5.38:** Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



**Şekil 5.39:** Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

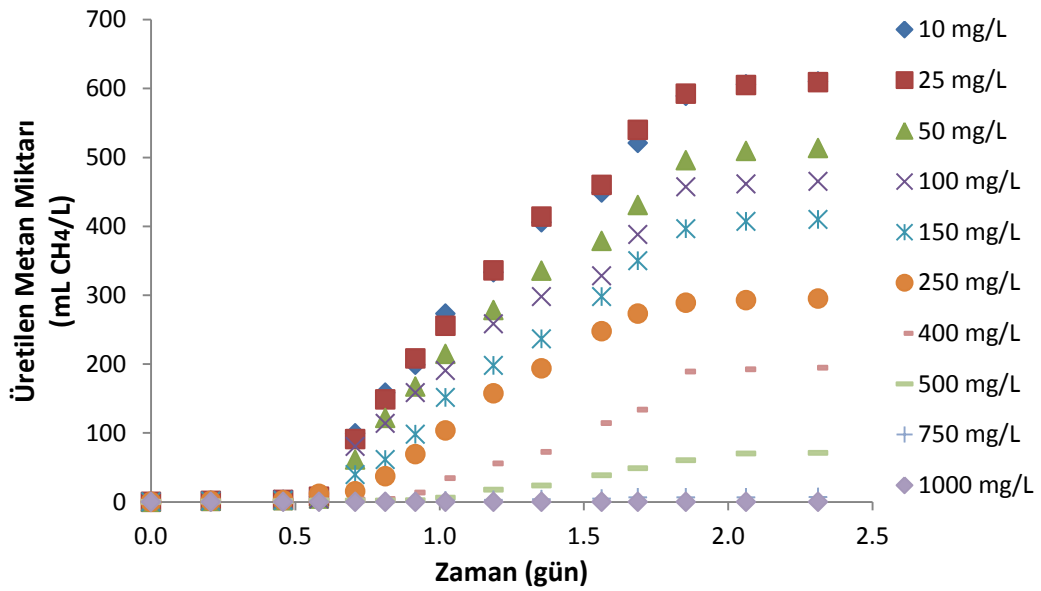
Çözünmüş KOİ giderim verimi artan DBP konsantrasyonları ile düşerken, 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla, %55, %35 ve %14 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.40). Asetik asit giderimi ise 10 ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında %90 olarak gözlenirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda %75 asetik asit giderimi elde edilmiştir.



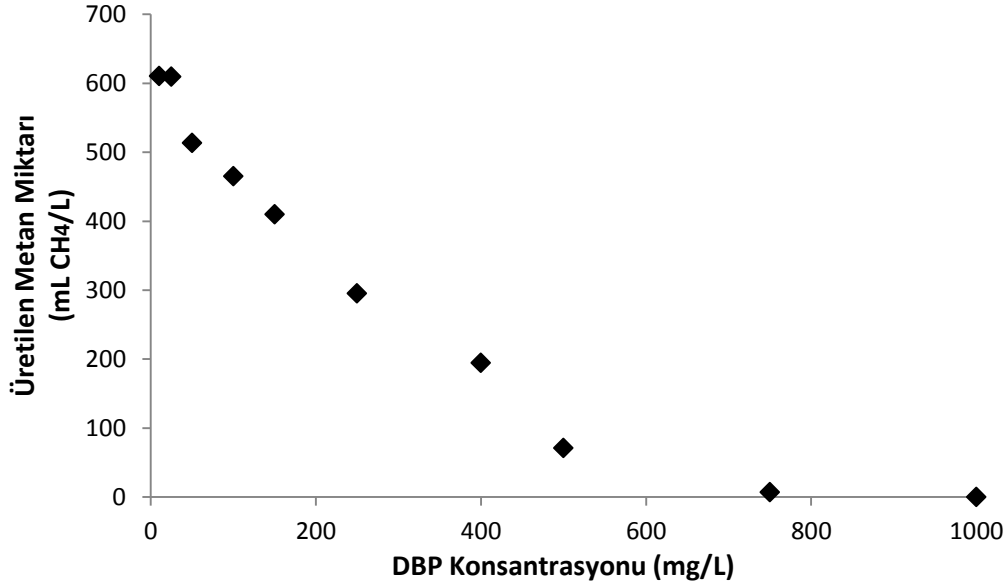
**Şekil 5.40:** Termofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

### 5.3.3 Hipertermofilik şartlarda di bütıl ftalat (DBP) giderimi

Hipertermofilik şartlarda, termofilik şartlarda elde edilen sonuçlara benzer şekilde, 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında birbirine yakın metan üretim miktarı elde edilirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda üretilen metan miktarı düşmüştür (Şekil 5.41). 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla, 649±25 mL CH<sub>4</sub> ve 646±21 mL CH<sub>4</sub> gaz elde edilmiştir. Ancak 50 mg/L DBP konsantrasyonunda metan üretim miktarı azalarak bu konsantrasyon değerinde 524±22 mL CH<sub>4</sub> metan üretilmiştir (Şekil 5.42). 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L DBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarlarındaki azalma sırasıyla, %16, %24, %52 ve %88 oranlarında elde edilmiştir.



Şekil 5.41: Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.42:** Hipertermofilik şartlarda DBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

Metan üretim hızları, 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında yakın değerlerde elde edilirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda azalmaya başlamıştır. Maksimum metan üretim hızı 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında sırasıyla,  $541 \pm 39$  mL CH<sub>4</sub>/gün ve  $567 \pm 33$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak edilmiş fakat 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer  $440 \pm 32$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak bulunmuştur (Çizelge 5.9). 50 mg/L DBP'den daha yüksek konsantrasyondaki uygulamalarda metan üretim hızları ve üretilen metan miktarları düşmeye başlamıştır.

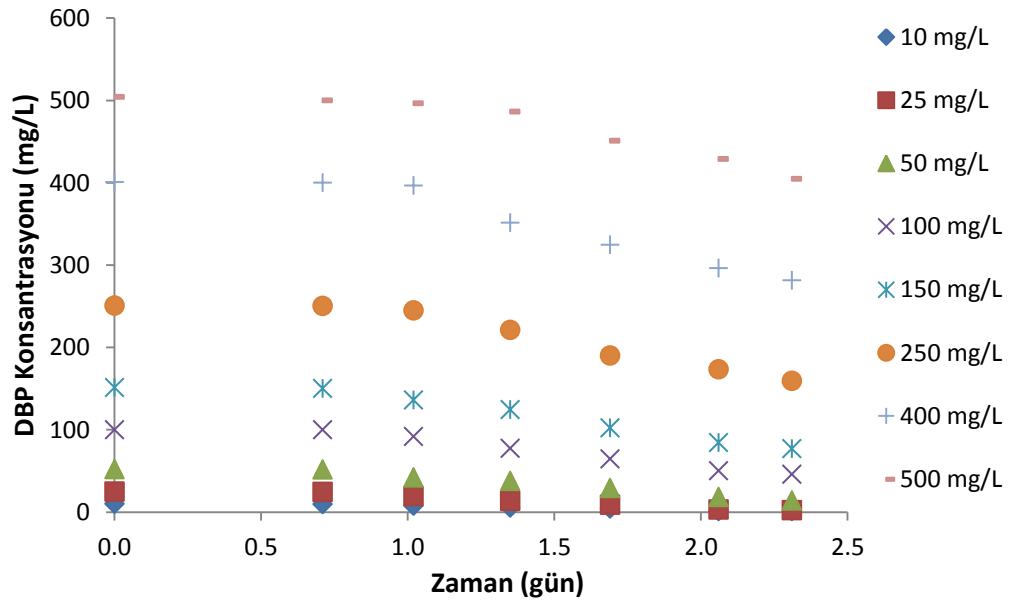
**Çizelge 5.9:** Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 649±25                     | 541±39                                      | 0,56±0,03                         | 0,9925         |
| 25                           | 646±21                     | 567±33                                      | 0,58±0,03                         | 0,9945         |
| 50                           | 524±22                     | 440±32                                      | 0,58±0,03                         | 0,9914         |
| 100                          | 473±25                     | 396±31                                      | 0,55±0,04                         | 0,9893         |
| 150                          | 422±17                     | 378±22                                      | 0,67±0,03                         | 0,9944         |
| 250                          | 309±5                      | 339±12                                      | 0,72±0,01                         | 0,9981         |
| 400                          | 231±18                     | 193±16                                      | 0,93±0,04                         | 0,9878         |
| 500                          | 83±4                       | 72±4                                        | 1,00±0,03                         | 0,9952         |

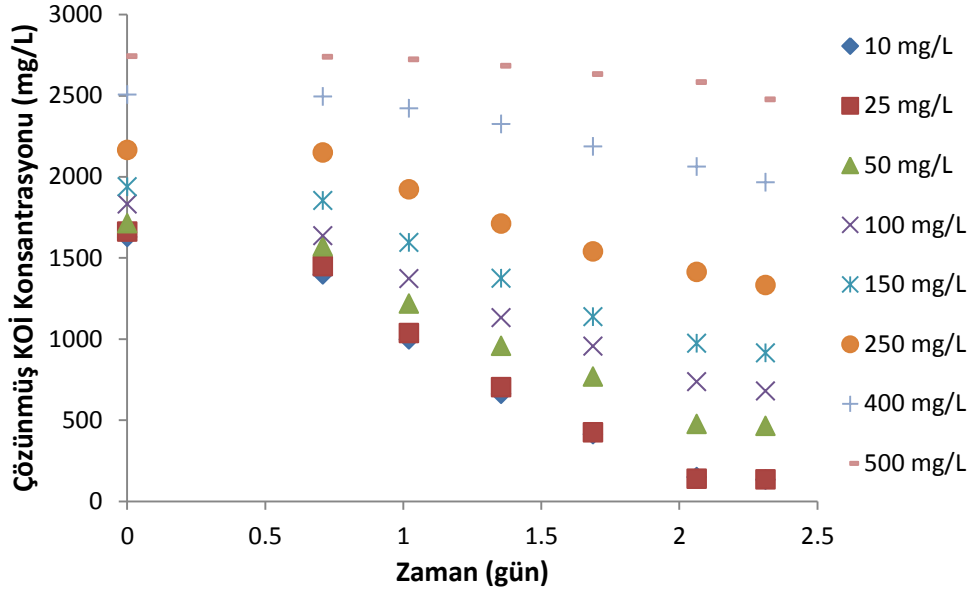
10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında yaklaşık %90 DBP giderimi elde edilirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer %73 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.43). 250 mg/L DBP konsantrasyonunda %36 DBP giderimi elde edilirken,

500 mg/L DBP konsantrasyonunda ise %20 DBP giderimi gözlenmiştir. 10-25 mg/L DBP konsantrasyonu aralığında  $k = 1,3-1,4 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 0,49-0,51 gün iken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda  $k$  değeri  $0,8 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 0,86 gün olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ değişimi Şekil 5.44’de verilmiştir. 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ giderim verimleri sırasıyla, %92, %92 ve %73 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.45).

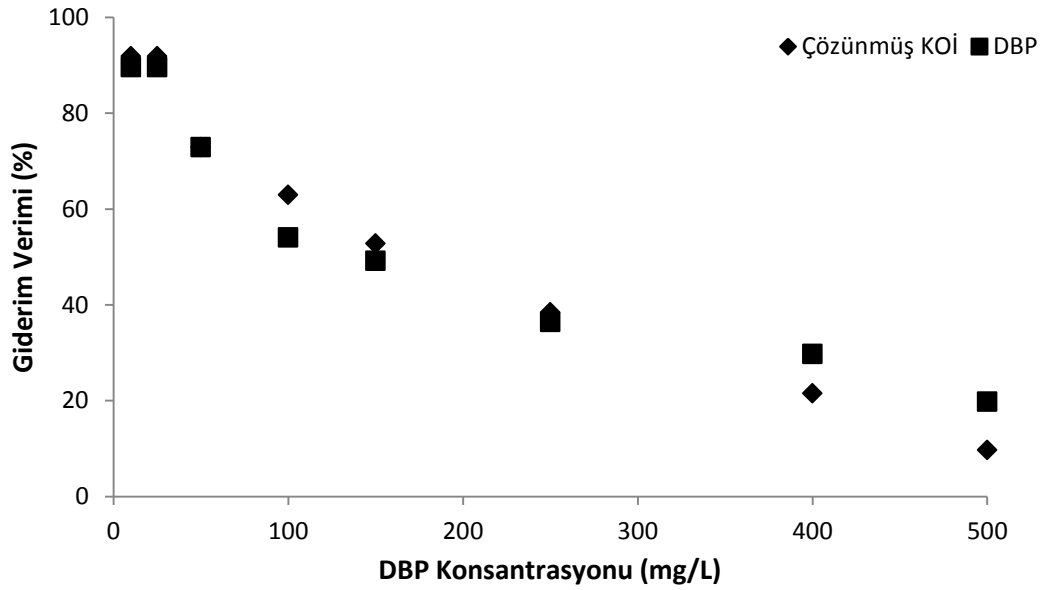
Asetik asit giderimi ise 10 ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında %92 olarak gözlenirken, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda bu değer %75 olarak elde edilmiştir. Çözünmüş KOİ giderimi ve asetik asit giderim verimi artan DBP konsantrasyonları ile azalmıştır.



**Şekil 5.43:** Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



Şekil 5.44: Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.



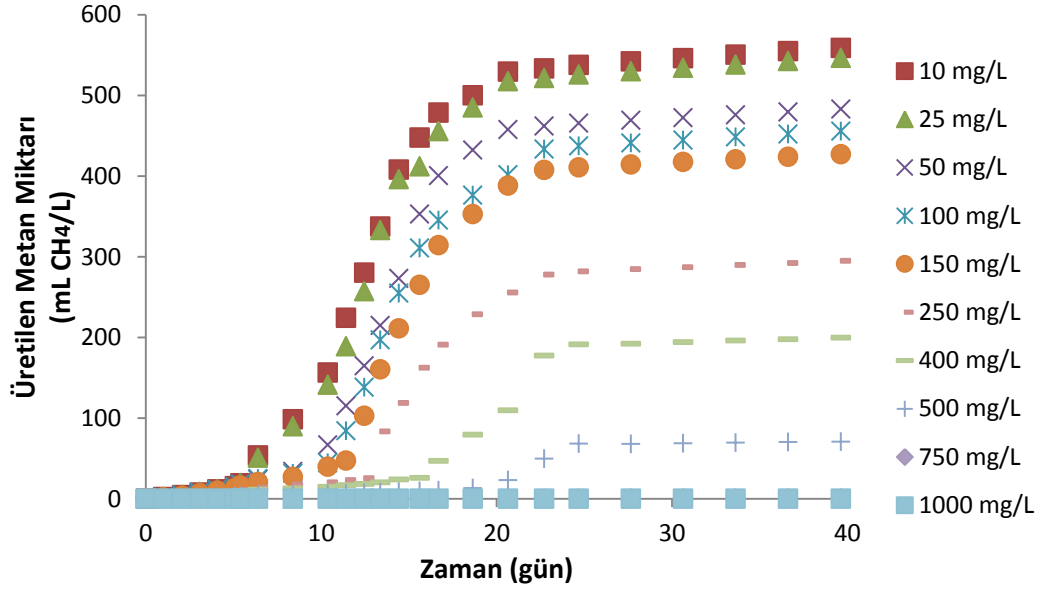
Şekil 5.45: Hipertermofilik şartlarda farklı DBP konsantrasyonlarında elde edilen DBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

## 5.4 Butil Benzil Ftalat (BBP) ile SMA Testi Sonuçları

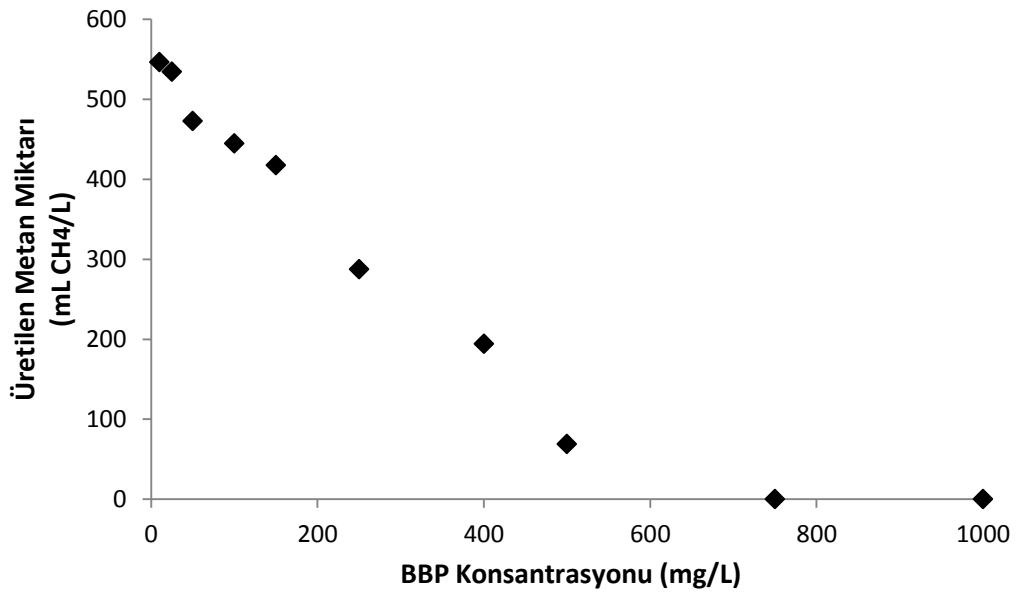
### 5.4.1 Mezofilik şartlarda bütül benzil ftalat (BBP) giderimi

Farklı BBP konsantrasyonları ile mezofilik şartlarda yapılan SMA testinde gaz artışı yaklaşık 7 gün sonra başlamış ve gaz üretimi 40 gün boyunca izlenmiştir. 150 mg/L BBP konsantrasyonuna kadar biyogaz artışı 23 gün sonra sabitlenmiştir. Mezofilik

şartlarda üretilen metan miktarları Şekil 5.46’da ve artan BBP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarının değişimi ise Şekil 5.47’de verilmiştir. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda yaklaşık 556 mLCH<sub>4</sub>/L metan üretimi elde edilirken, BBP konsantrasyonu arttıkça üretilen gaz miktarı da kademeli olarak azalmıştır. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L BBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarlarındaki azalma sırasıyla, %26, %52 ve %88 oranlarında gözlenmiştir.



**Şekil 5.46:** Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.47:** Mezofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

Üretilen metan miktarı ve metan üretim hızları incelendiğinde 10 mg/L BBP konsantrasyonunda en yüksek metan üretimi ve metan üretim hızı elde edilmiştir. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda üretilen metan miktarı ve metan üretim hızı sırasıyla,  $556 \pm 6$  mL CH<sub>4</sub>/L ve  $58 \pm 3$  mL CH<sub>4</sub>/gün iken, 25 mg/L BBP konsantrasyonunda bu değerler sırasıyla,  $543 \pm 7$  mL CH<sub>4</sub>/L ve  $57 \pm 3$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak elde edilmiştir (Çizelge 5.10). BBP konsantrasyonu arttıkça gaz üretiminin gözlenmeye başladığı süre süresi artmış ve 500 mg/L BBP konsantrasyonunda ancak 18 gün sonra biyogaz artışı gözlenmiştir. Bu konsantrasyonda metan üretim miktarı ve metan üretim hızı sırasıyla,  $71 \pm 3$  mL CH<sub>4</sub>/L ve  $11 \pm 2$  mL CH<sub>4</sub>/gün olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 5.10:** Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

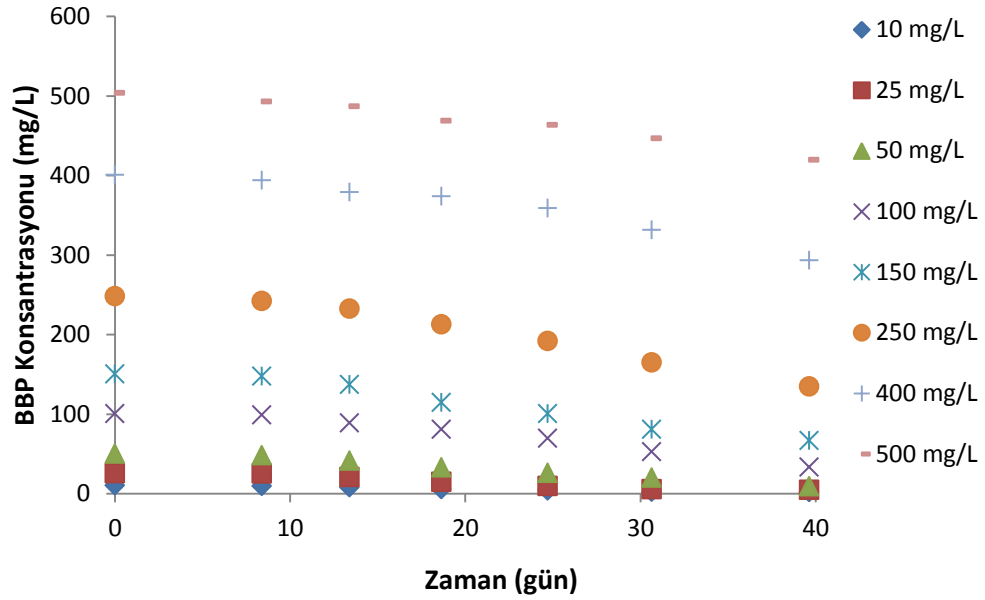
| BBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | $556 \pm 6$                | $58 \pm 3$                                  | $7,24 \pm 0,25$                   | 0,9964         |
| 25                           | $543 \pm 7$                | $57 \pm 3$                                  | $7,55 \pm 0,28$                   | 0,9954         |
| 50                           | $479 \pm 5$                | $52 \pm 3$                                  | $9,65 \pm 0,19$                   | 0,9968         |
| 100                          | $448 \pm 5$                | $54 \pm 3$                                  | $9,77 \pm 0,19$                   | 0,9969         |
| 150                          | $422 \pm 4$                | $53 \pm 2$                                  | $10,43 \pm 0,17$                  | 0,9971         |
| 250                          | $290 \pm 4$                | $37 \pm 2$                                  | $11,30 \pm 0,20$                  | 0,9958         |
| 400                          | $203 \pm 6$                | $21 \pm 2$                                  | $14,41 \pm 0,48$                  | 0,9826         |
| 500                          | $71 \pm 3$                 | $11 \pm 2$                                  | $17,86 \pm 0,65$                  | 0,9664         |

Mezofilik şartlarda BBP giderimi 10 mg/L ve 25 mg/L BBP konsantrasyon değerinde yaklaşık %80-81 olarak elde edilirken, BBP konsantrasyonu arttıkça BBP giderim verimi azalmaya başlamıştır. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L BBP konsantrasyonlarında sırasıyla, %67, %46 ve %16 BBP giderimleri elde edilmiştir (Şekil 5.48). 10-25 mg/L BBP konsantrasyonu aralığında  $k = 0,06-0,07$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 9,9-11,6 gün, 50 mg/L BBP konsantrasyonunda ise  $k = 0,05$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 13,86 gün olarak elde edilmiştir.

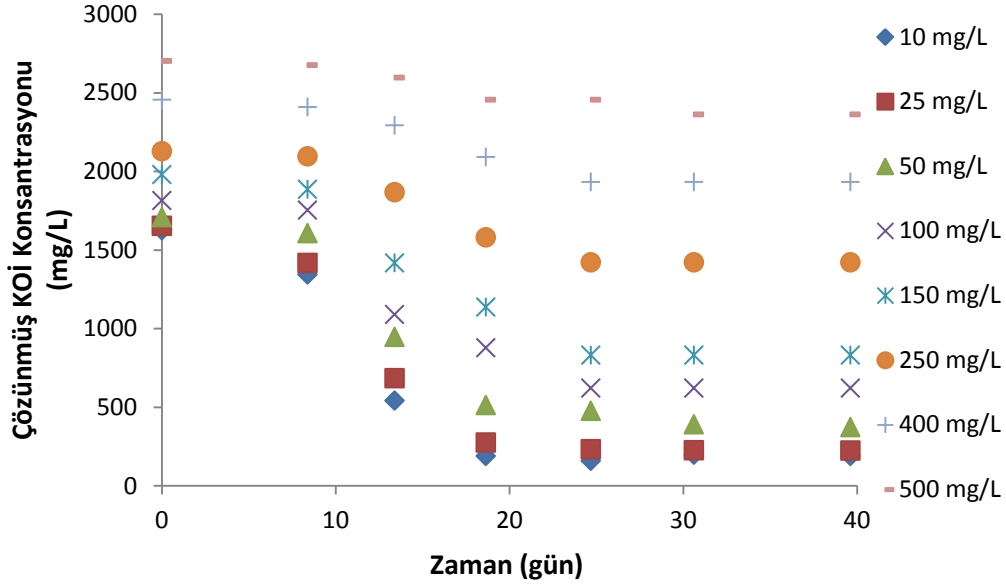
Daha önce Shelton ve diğerleri (1984) tarafından yapılan çalışmada, 20 mg/L BBP konsantrasyonunda seyreltilmemiş çamurda 6 hafta içerisinde %90 civarında BBP giderimi elde edilmiştir. Aynı çalışma için, seyreltilmemiş çamurda  $k = 0,056$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 12,4 gün; %10 seyreltilmiş çamurda ise  $k = 0,096$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 7,2 gün olarak gözlenerek %90'nın üzerinde BBP gideriminin elde edildiği belirtilmiştir. 0,5 mg/L, 1 mg/L ve 10 mg/L BBP konsantrasyonlarında yapılan çalışmada ise  $k$  değerleri sırasıyla,  $0,233$  gün<sup>-1</sup>,  $0,173$  gün<sup>-1</sup>,  $0,156$  gün<sup>-1</sup> ve

yarılanma süreleri ise sırasıyla, 2,97 gün, 4,00 gün ve 4,44 gün olarak belirtilmiştir (Ziogou ve diğ., 1989). Painter ve Jones (1990) tarafından yapılan çalışmada ise başlangıç 0,2 mM (63 mg/L) BBP konsantrasyonunda %10 oranında seyreltilmiş anaerobik aşı için 29 gün içerisinde %50 BBP giderimi elde edilirken,  $k = 0,025 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise yaklaşık 27,7 gün olarak hesaplanmıştır.

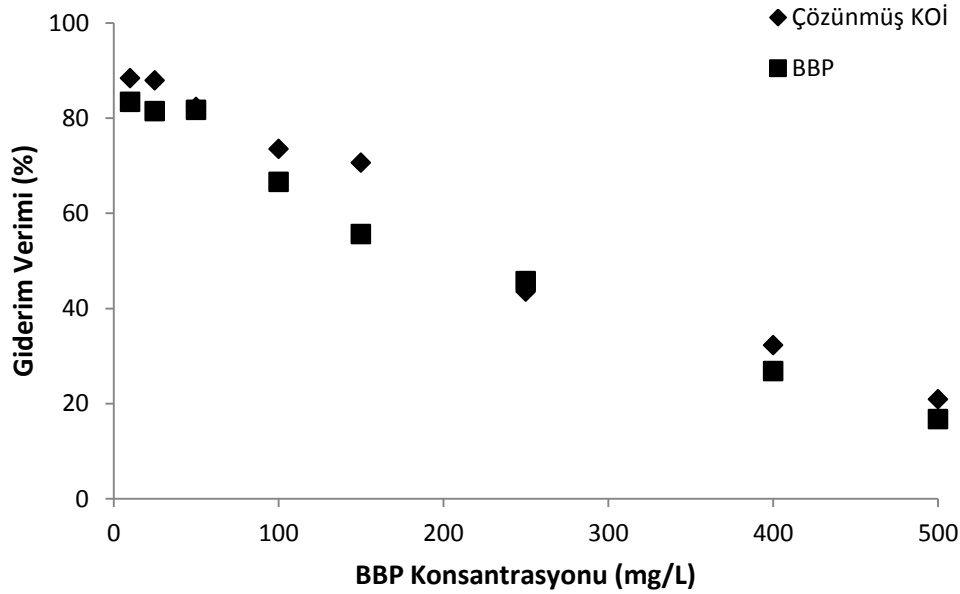
Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ değişimleri Şekil 5.49'da verilmiştir. Çözünmüş KOİ giderim verimleri ise 10 mg/L ve 25 mg/L BBP konsantrasyonlarında yaklaşık %88 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.50). 10 ve 25 mg/L BBP konsantrasyonlarında %85 asetik asit giderimi gözlenirken, BBP konsantrasyonu arttıkça asetik asit giderim veriminin azaldığı görülmüştür.



**Şekil 5.48:** Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



**Şekil 5.49:** Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

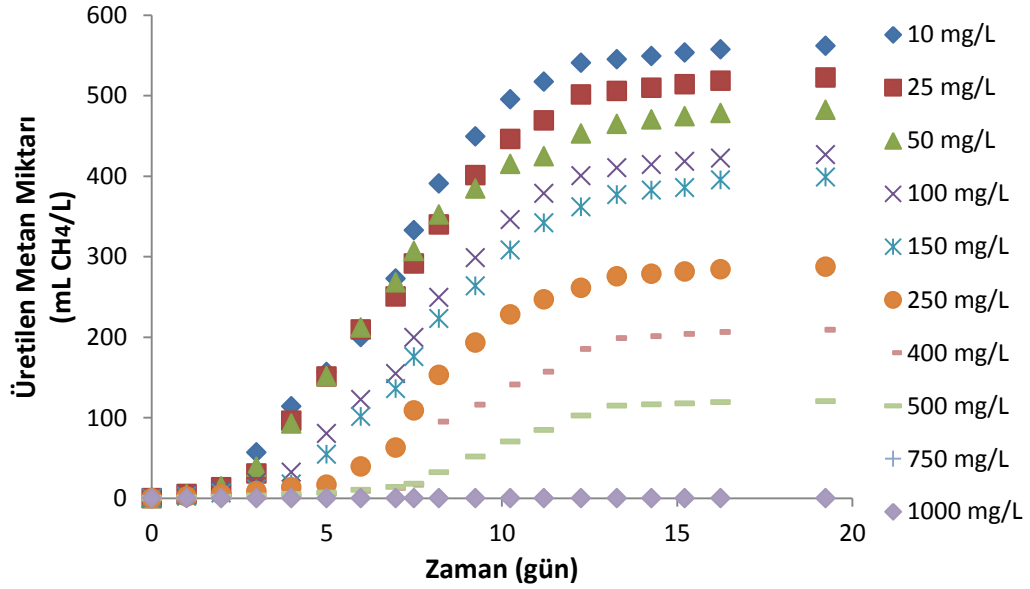


**Şekil 5.50:** Mezofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

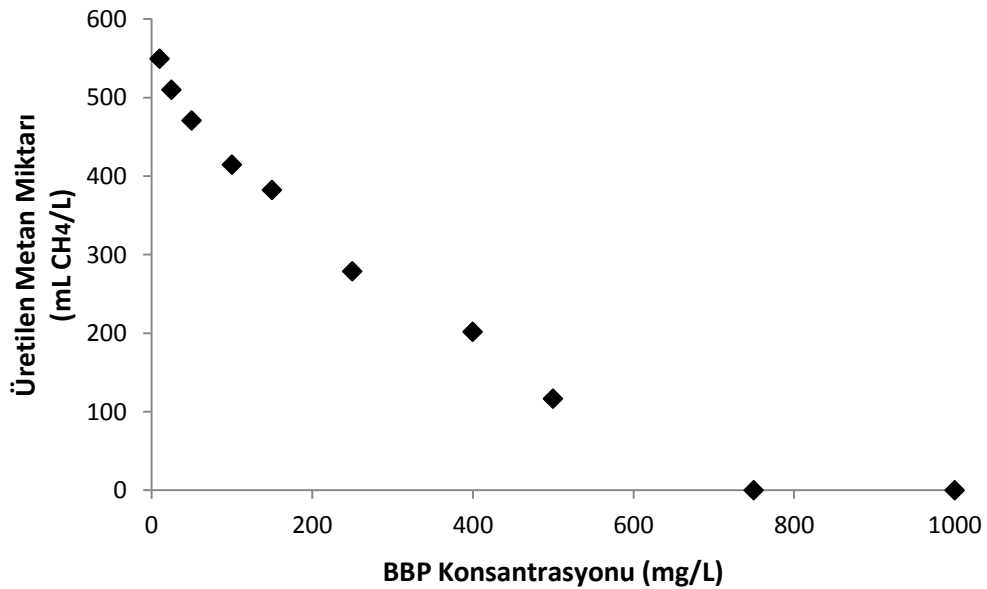
#### 5.4.2 Termofilik şartlarda bütül benzil ftalat (BBP) giderimi

BBP konsantrasyonları ile termofilik şartlarda yapılan SMA testinde gaz artışı yaklaşık 3 gün sonra başlamış ve 20 gün boyunca izlenmiştir. Biyogazdaki artış 12 gün sonra sabitlenmiştir. Termofilik şartlarda üretilen metan miktarları Şekil 5.51’de ve artan BBP konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen metan miktarının değişimi ise Şekil 5.52’de verilmiştir. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda yaklaşık 580 mLCH<sub>4</sub>/L

metan üretimi elde edilirken, BBP konsantrasyonu arttıkça üretilen gaz miktarı da kademeli olarak azalmıştır. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L BBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarlarında sırasıyla, %24, %49 ve %79 oranında azalma görülmüştür.



**Şekil 5.51:** Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



**Şekil 5.52:** Termofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artan bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

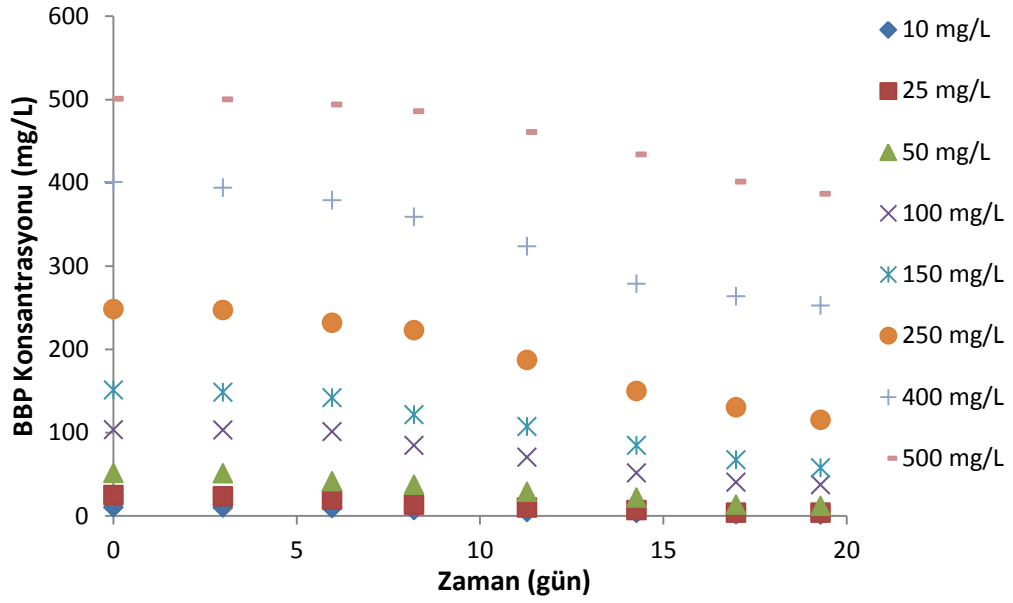
Metan üretim hızları incelendiğinde ise, üretilen metan miktarlarındaki azalmaya paralel olarak artan BBP konsantrasyonu ile metan üretim hızları azalmış, gaz üretiminin gözlenmeye başladığı süre ise artmıştır. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda en yüksek metan üretimi ve metan üretim hızı elde edilmiştir. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda üretilen metan miktarı ve metan üretim hızları sırasıyla,  $580 \pm 10$  mL CH<sub>4</sub>/L ve  $77 \pm 4$  mL CH<sub>4</sub>/gün iken, 500 mg/L BBP konsantrasyonunda bu değerler sırasıyla,  $126 \pm 4$  mL CH<sub>4</sub>/L ve  $20 \pm 1$  mL CH<sub>4</sub>/gün değerine düşmüştür (Çizelge 5.11).

**Çizelge 5.11:** Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

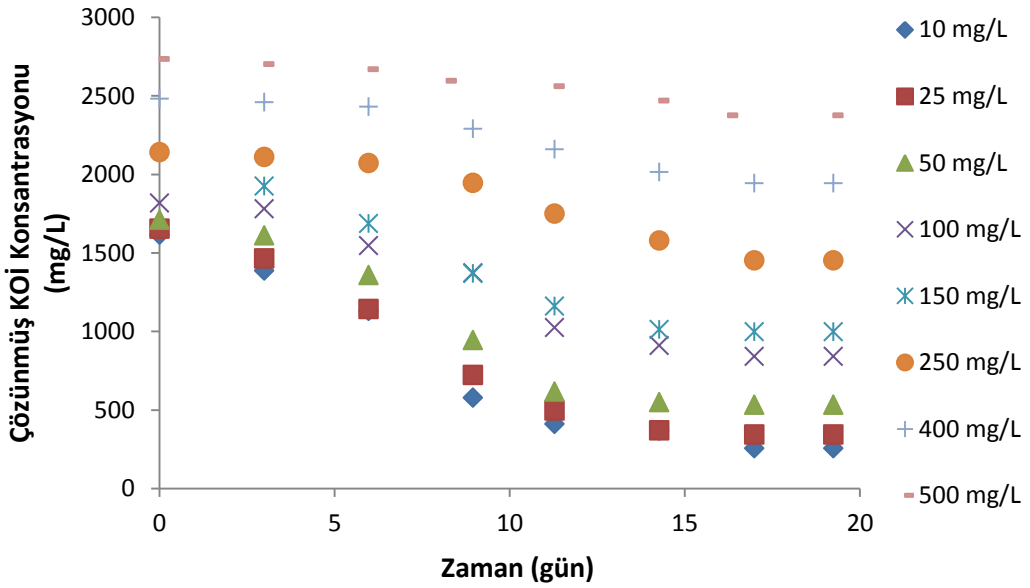
| BBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | $580 \pm 10$               | $77 \pm 4$                                  | $3,00 \pm 0,19$                   | 0,9950         |
| 25                           | $540 \pm 7$                | $68 \pm 3$                                  | $3,02 \pm 0,14$                   | 0,9973         |
| 50                           | $487 \pm 3$                | $67 \pm 2$                                  | $3,25 \pm 0,06$                   | 0,9994         |
| 100                          | $441 \pm 7$                | $61 \pm 3$                                  | $4,03 \pm 0,14$                   | 0,9968         |
| 150                          | $407 \pm 4$                | $58 \pm 2$                                  | $4,35 \pm 0,01$                   | 0,9987         |
| 250                          | $288 \pm 4$                | $54 \pm 3$                                  | $5,50 \pm 0,12$                   | 0,9972         |
| 400                          | $208 \pm 6$                | $44 \pm 5$                                  | $6,66 \pm 0,22$                   | 0,9891         |
| 500                          | $126 \pm 4$                | $20 \pm 1$                                  | $6,60 \pm 0,16$                   | 0,9950         |

En yüksek BBP giderimi 10 mg/L ve 25 mg/L BBP konsantrasyonunda yaklaşık %85-86 olarak elde edilirken, BBP konsantrasyonu arttıkça BBP giderim verimi azalmaya başlamıştır. 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L BBP konsantrasyonlarında sırasıyla, %77, %54 ve %23 BBP giderimleri elde edilmiştir (Şekil 5.53).

10-25 mg/L BBP konsantrasyonu aralığında k değeri  $0,125-0,126$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 5,5 gün; 50 mg/L BBP konsantrasyonunda ise k değeri  $0,091$  gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 7,62 gün olarak elde edilmiştir. Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ değişimi Şekil 5.54’de verilmiştir.

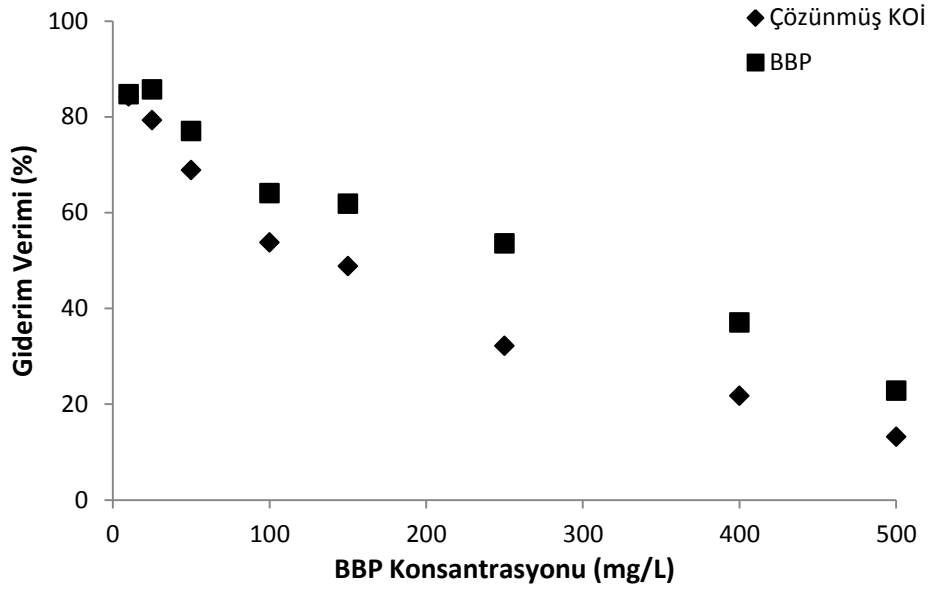


**Şekil 5.53:** Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.



**Şekil 5.54:** Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.

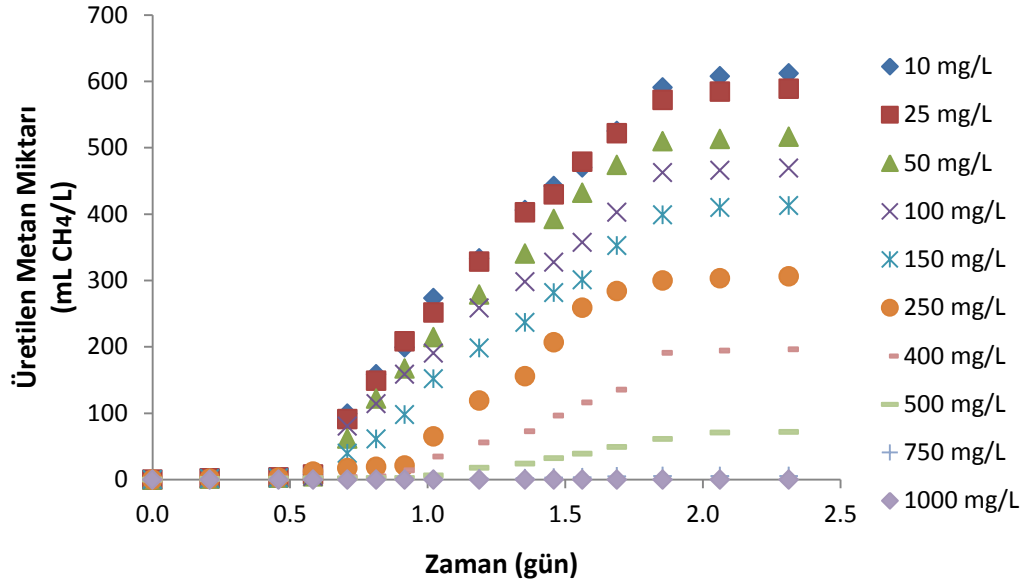
Çözünmüş KOİ giderim verimi ise 10 mg/L konsantrasyonunda %84 iken, 25 mg/L BBP konsantrasyonunda %79 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.55). BBP konsantrasyonu arttıkça, BBP, çözünmüş KOİ ve asetik asit giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür.



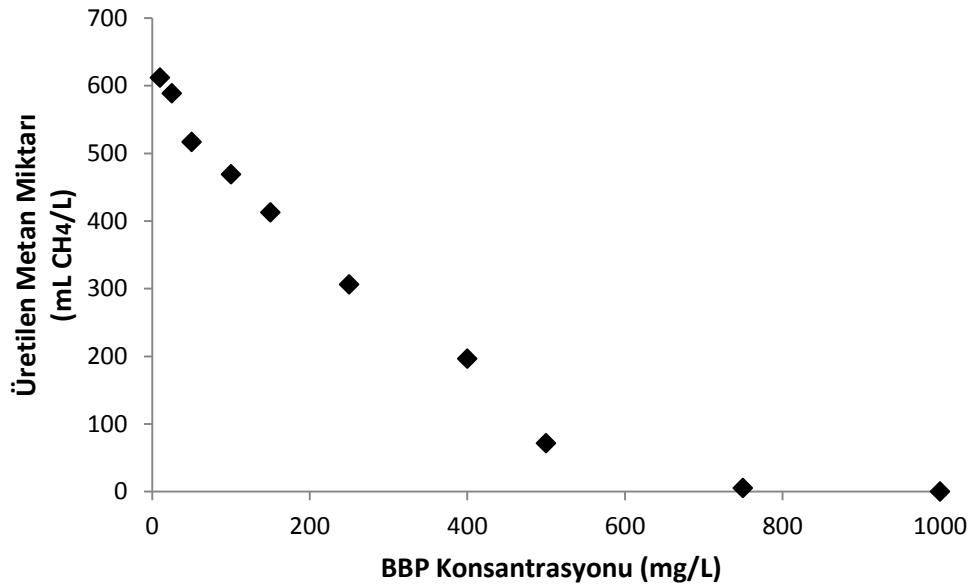
**Şekil 5.55:** Termofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

#### 5.4.3 Hipertermofilik şartlarda bütül benzil ftalat (BBP) giderimi

Hipertermofilik şartlarda en yüksek metan üretimi 10 mg/L BBP konsantrasyonunda  $653 \pm 30$  mL CH<sub>4</sub> olarak elde edilmiş olup, BBP konsantrasyonundaki artış ile üretilen metan miktarı düşmüştür (Şekil 5.56). Üretilen metan miktarı 25 mg/L BBP konsantrasyonunda 522 mL CH<sub>4</sub> iken, 500 mg/L BBP konsantrasyonunda 73 mL CH<sub>4</sub> değerine kadar azalmıştır (Şekil 5.57). 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L ve 500 mg/L BBP konsantrasyonlarında üretilen metan miktarları sırasıyla, %16, %23, %50 ve %88 oranlarında azalmıştır. Benzer şekilde üretilen biyogaz miktarındaki metan yüzdeleri de azalmış olup, 10 mg/L BBP konsantrasyonunda üretilen biyogazda %60 içeriği metan elde edilirken, 500 mg/L BBP konsantrasyonunda üretilen biyogazdaki metan oranı %11 seviyelerine kadar düşmüştür. 750 mg/L ve 1000 mg/L BBP konsantrasyonlarında ise herhangi bir biyogaz üretimi elde edilememiştir.



**Şekil 5.56:** Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



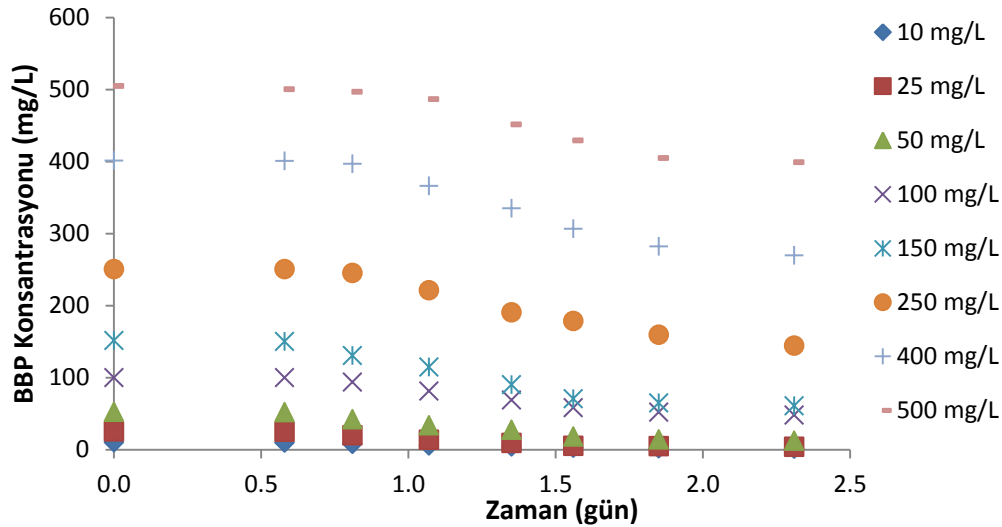
**Şekil 5.57:** Hipertermofilik şartlarda BBP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak üretilen metan miktarı değişimi.

Metan üretim hızları da artan BBP konsantrasyonu ile azalmış, 10 mg/L BBP konsantrasyonunda en yüksek metan üretim hızı 545±30 mL CH<sub>4</sub>/gün değerinde iken, 500 mg/L BBP konsantrasyonunda bu hızın 73±4 mL CH<sub>4</sub>/gün değerine kadar düştüğü görülmüştür (Çizelge 5.12). Aynı şekilde, 10 mg/L BBP konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde biyogaz üretiminde gecikmeler yaşanmış ve 500 mg/L BBP konsantrasyonunda ancak 1 gün sonra biyogaz üretilmeye başlanmıştır.

**Çizelge 5.12:** Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen metan üretim hızları.

| DBP Konsantrasyonu<br>(mg/L) | P<br>(mL CH <sub>4</sub> ) | R <sub>m</sub><br>(mL CH <sub>4</sub> /gün) | $\lambda$<br>(gün <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 10                           | 653±30                     | 545±30                                      | 0,56±0,03                         | 0,9941         |
| 25                           | 624±17                     | 522±26                                      | 0,58±0,03                         | 0,9957         |
| 50                           | 551±16                     | 477±23                                      | 0,60±0,03                         | 0,9957         |
| 100                          | 515±27                     | 388±27                                      | 0,65±0,04                         | 0,9890         |
| 150                          | 454±16                     | 378±20                                      | 0,67±0,03                         | 0,9944         |
| 250                          | 313±5                      | 338±11                                      | 0,72±0,02                         | 0,9982         |
| 400                          | 235±17                     | 195±16                                      | 0,94±0,04                         | 0,9876         |
| 500                          | 84±4                       | 73±4                                        | 1,00±0,03                         | 0,9952         |

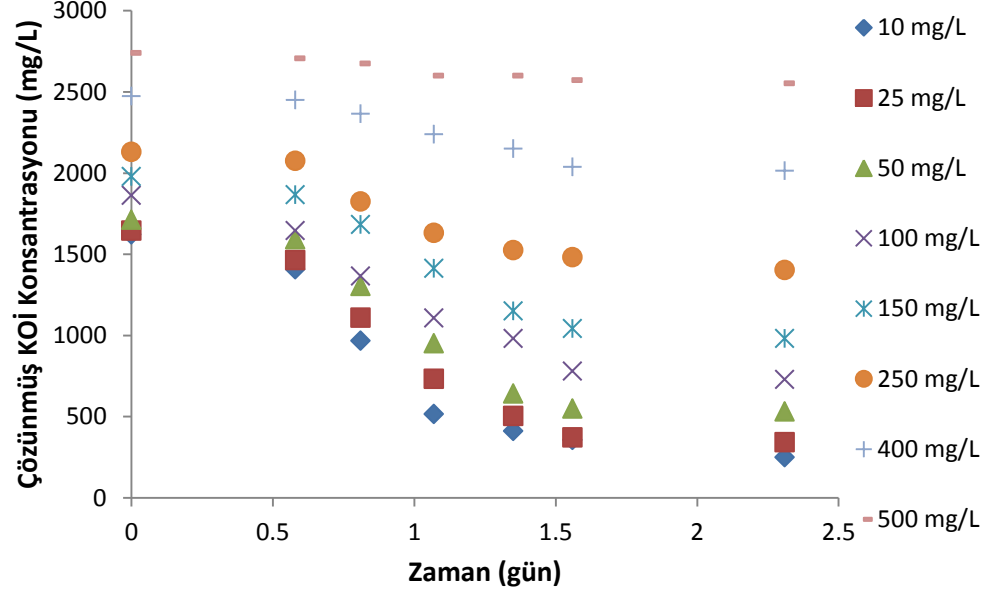
BBP giderimi hipertermofilik şartlarda 10 mg/L BBP konsantrasyonunda %86 olarak elde edilirken, 25 mg/L BBP konsantrasyonunda BBP giderim verimi %84 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.58). 100 mg/L BBP konsantrasyonunda %52 BBP giderimi elde edilirken, 250 mg/L BBP konsantrasyonunda BBP giderimi %42'ye düşmüştür. 10-25 mg/L BBP konsantrasyonu aralığında k değeri 1,42-1,44 gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 0,48-0,49 gün, 50 mg/L BBP konsantrasyonunda ise k değeri 1,03 gün<sup>-1</sup> ve yarılanma süresi 0,67 gün olarak elde edilmiştir.



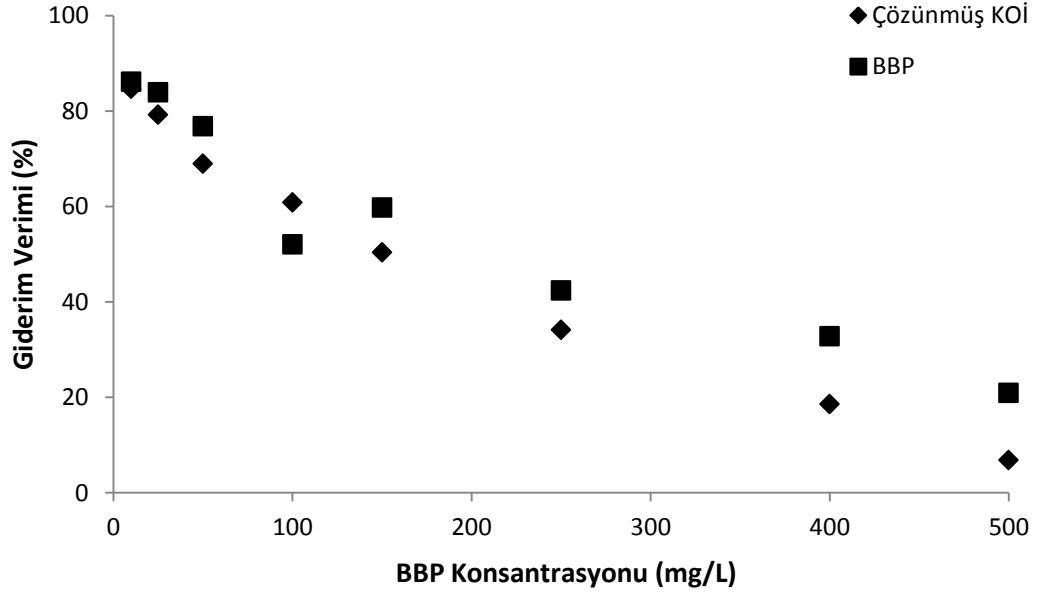
**Şekil 5.58:** Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimi Şekil 5.59'da verilmiştir. 10 mg/L BBP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim verimi %85 olarak elde edilmiştir (Şekil 5.60). 25 mg/L BBP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim verimi %79 olarak elde edilmiştir. 150 mg/L BBP konsantrasyonunda çözünmüş KOİ giderim verimi %50 iken, 500 mg/L

BBP konsantrasyonunda %7 çözünmüş KOİ giderimi gözlenmiştir. BBP konsantrasyonu arttıkça, BBP, çözünmüş KOİ ve asetik asit giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür.



**Şekil 5.59:** Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında çözünmüş KOİ konsantrasyonunun değişimi.



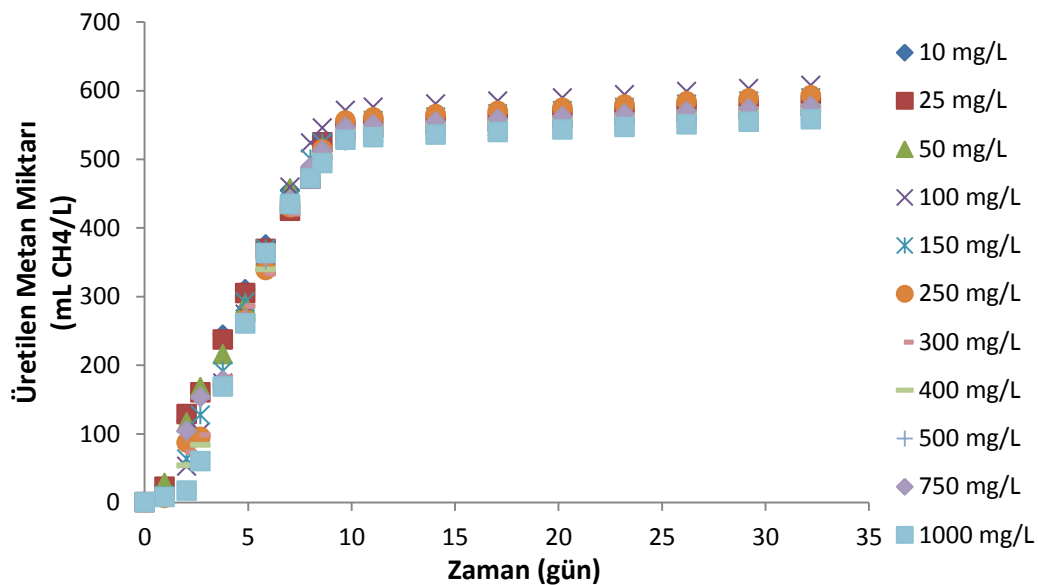
**Şekil 5.60:** Hipertermofilik şartlarda farklı BBP konsantrasyonlarında elde edilen BBP ve çözünmüş KOİ giderim verimi değişimi.

## 5.5 Di Etil Hekzil Ftalat (DEHP) ile SMA Testi Sonuçları

### 5.5.1 Mezofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi

DEHP konsantrasyonları ile yapılan mezofilik şartlardaki SMA testi sonuçlarına göre tüm DEHP konsantrasyonlarında birbirine yakın metan üretimleri gözlenmiştir. Metan üretimi yaklaşık 1-2 gün içerisinde başlamış olup, gaz üretimi 9-10 gün sonra sabitlenmiştir ve 35 gün süresince izleme yapılmıştır (Şekil 5.61). Metan üretimi 558-608 mL CH<sub>4</sub>/L aralığında değişmiştir. Uygulanan hiçbir konsantrasyonda herhangi bir DEHP giderimi gözlenmemiş olup, %90-93 arasında çözünmüş KOİ giderimi gözlenmiştir.

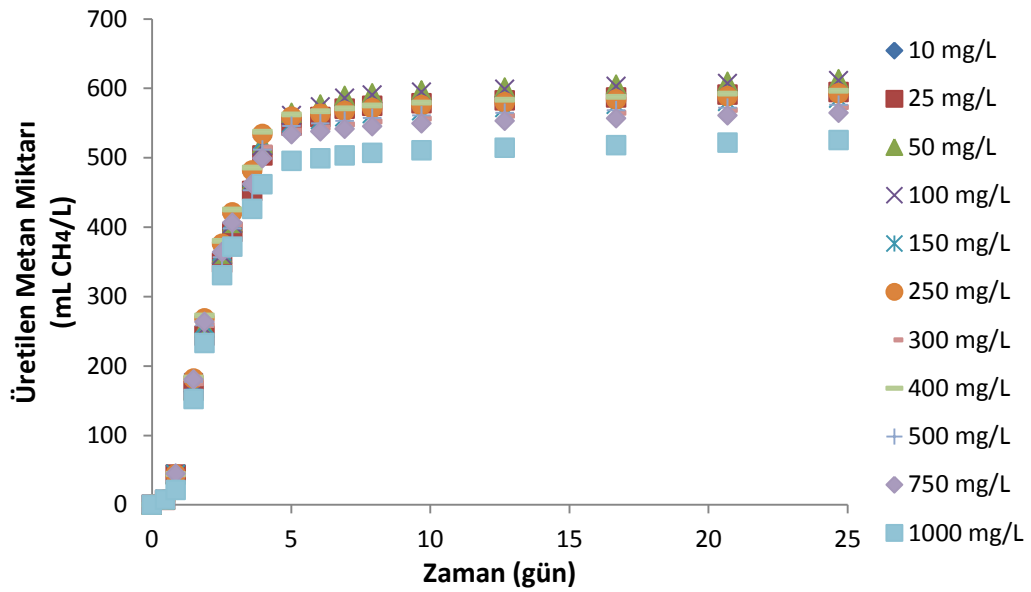
Shelton ve diğerleri (1984) tarafından yapılan çalışmada 20 mg/L DEHP konsantrasyonunda seyreltilmemiş ve %10 oranında seyreltilmiş çamurda DEHP giderimi gözlenmemiştir. Aynı şekilde seyreltilmemiş anaerobik çamurda 0,5-10 mg/L DEHP konsantrasyonu aralığında ve %10 oranında seyreltilmiş anaerobik çamur için 0,2 mM (78 mg/L) DEHP konsantrasyonunda da DEHP giderimi gözlenmemiştir (Ziogou ve diğ., 1989; Painter ve Jones, 1990). Jianlong ve diğ., (2000) tarafından yapılan çalışmada da mezofilik şartlarda seyreltilmemiş çamurda 10 mg/L DEHP giderimi araştırılmış ve DEHP'nin mezofilik şartlarda giderilmediği görülmüştür.



Şekil 5.61: Mezofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.

### 5.5.2 Termofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi

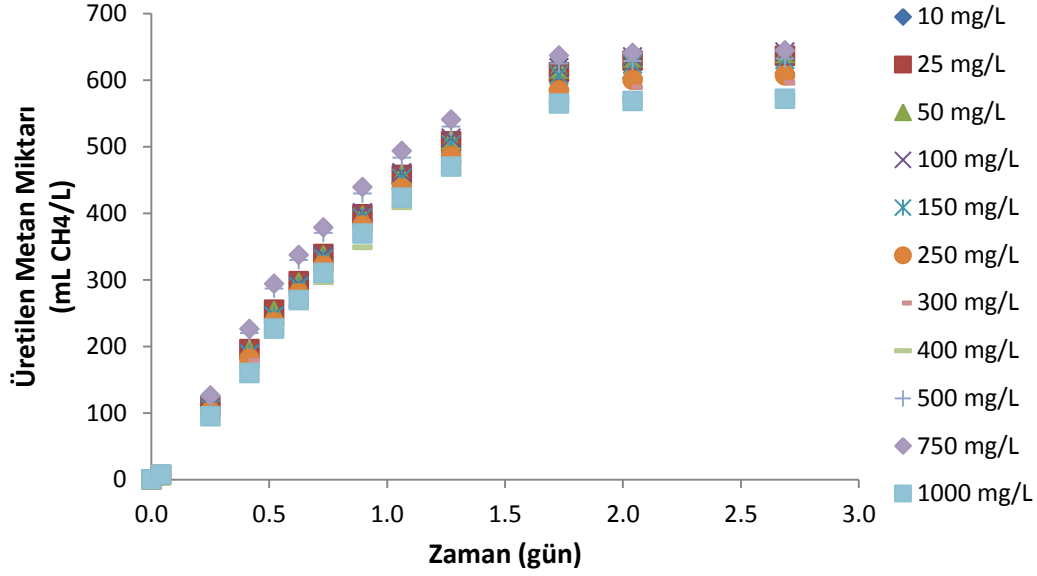
DEHP konsantrasyonları ile yapılan termofilik şartlardaki SMA testi sonuçlarına göre metan üretimi yaklaşık 1 gün içerisinde başlamış olup, gaz üretimi 5 gün sonra sabitlenmiştir ve 25 gün süresince izleme yapılmıştır (Şekil 5.62). Uygulanan hiçbir DEHP konsantrasyonunda birbirine yakın metan üretimleri gözlenmiş olup, metan üretimi 525-613 mL CH<sub>4</sub>/L aralığında değişmiştir. Tüm konsantrasyonlarda DEHP’de herhangi bir giderim gözlenmezken, %92-94 arasında çözünmüş KOİ giderimi gözlenmiştir.



Şekil 5.62: Termofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.

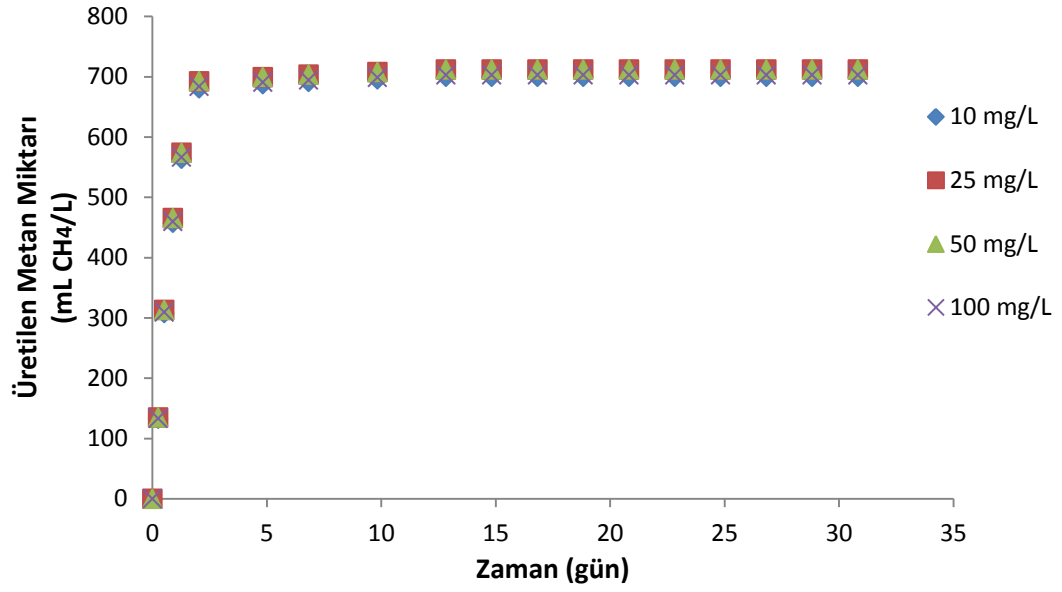
### 5.5.3 Hipertermofilik şartlarda di etil hekzil ftalat (DEHP) giderimi

DEHP konsantrasyonları ile yapılan hipertermofilik şartlardaki SMA testi sonuçlarına göre metan üretimi yaklaşık 1-2 saat içerisinde başlamış olup, gaz üretimi 1,73 gün sonra sabitlenmiştir ve 2,7 gün süresince izleme yapılmıştır (Şekil 5.63). Tüm DEHP konsantrasyonlarında birbirine yakın metan üretimleri gözlenmiş olup, metan üretimi 641-725 mL CH<sub>4</sub>/L aralığında değişmiştir. Uygulanan hiçbir konsantrasyonda herhangi bir DEHP giderimi gözlenmemiş olup, %93-95 arasında çözünmüş KOİ giderimi ve %95-100 arasında ise asetik asit giderimi gözlenmiştir.

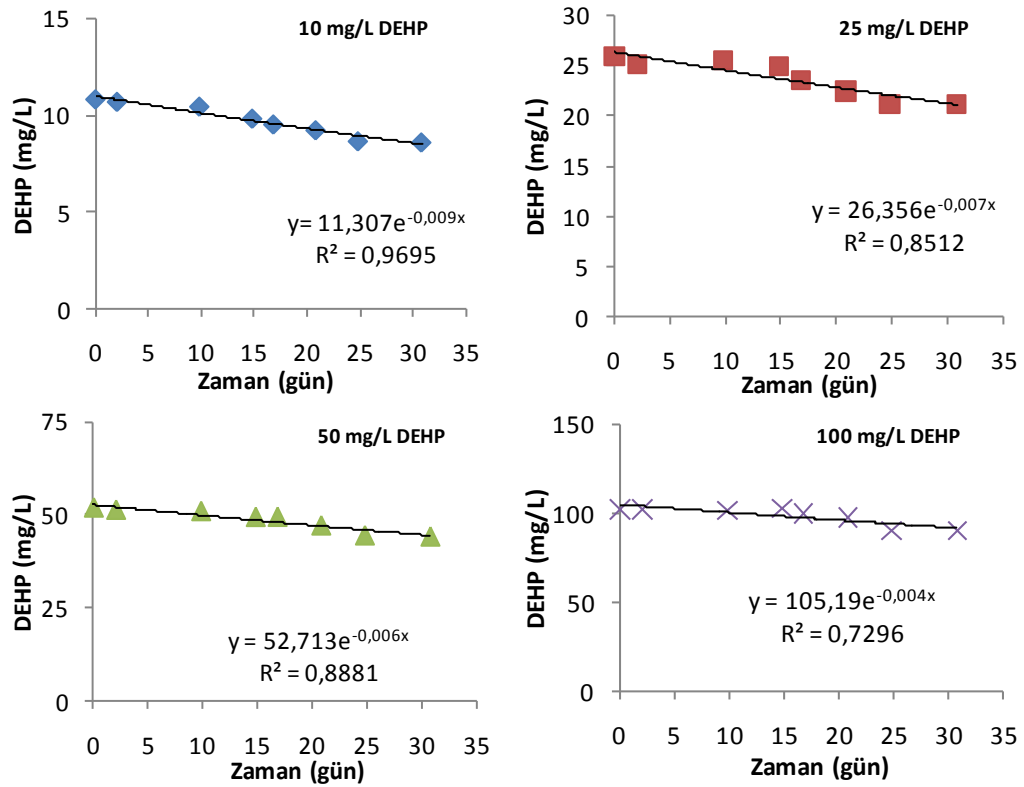


**Şekil 5.63:** Hipertermofilik şartlarda farklı DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.

10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonları ile yapılan ikinci bir çalışmada, hipertermofilik şartlarda yaklaşık 31 gün izleme yapılmış ve 2,04 gün sonra metan üretiminin sabitlendiği görülmüştür. 10-100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında 699-712 mL CH<sub>4</sub>/L aralığında metan üretimi elde edilmiştir (Şekil 5.64). 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında DEHP giderimleri incelendiğinde 31. günün sonunda 10 mg/L DEHP konsantrasyonunda %21, 25 mg/L DEHP konsantrasyonunda %19, 50 mg/L DEHP konsantrasyonunda %15 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonunda ise %12 DEHP giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 5.65). 1. dereceden Monod kinetiği uygulandığında ise 10, 25, 50 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında k sabitleri sırasıyla, 0,009, 0,007, 0,006 ve 0,004 gün<sup>-1</sup> olarak elde edilirken, yarılanma süreleri sırasıyla, 77, 99, 116 ve 173 gün olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.64: Hipertermofilik şartlarda 10, 25, 50 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında elde edilen metan miktarları.



Şekil 5.65: Hipertermofilik şartlarda 10, 25, 50 ve 100 mg/L DEHP konsantrasyonlarında elde edilen DEHP giderimleri.

## 5.6 Genel Değerlendirme

DMP ile ilgili yapılan SMA testleri sonucunda; bu ftalatın mezofilik şartlarda %91, termofilik şartlarda %97 ve hipertermofilik şartlarda ise %96 oranlarında giderildiği gözlenmiştir. Mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlarda 150 mg/L konsantrasyonuna kadar inhibisyon gözlenmemiştir. Ancak, termofilik şartlara göre hipertermofilik şartlarda 10-150 mg/L DMP konsantrasyonu aralığında daha fazla metan üretimi gözlenirken, 300 mg/L DMP konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde ise hipertermofilik şartlarda daha az metan üretimi gözlenmiştir. Bu da yüksek konsantrasyondaki DMP değerlerinde hipertermofilik mikroorganizmaların termofilik mikroorganizmalara göre daha fazla etkilenecek inhibisyona uğradığını göstermektedir.

DEP ile ilgili yapılan SMA testleri sonucunda; DEP mezofilik şartlarda 0-150 mg/L DEP konsantrasyonunda %90-92, termofilik şartlarda 0-100 mg/L DEP konsantrasyonunda %93-95, hipertermofilik şartlarda 0-100 mg/L DEP konsantrasyonunda ise %93-95 oranında giderilebilmektedir. Mezofilik şartlarda 150 mg/L DEP konsantrasyonuna kadar yüksek metan üretimi ve DEP giderim verimi elde edilirken, termofilik ve hipertermofilik şartlarda 150 mg/L konsantrasyon değerinde metan üretimi ve DEP giderim verimi 100 mg/L DEP konsantrasyonuna göre azalmıştır. Termofilik ve hipertermofilik şartlarda DEP giderimleri açısından yakın sonuçlar elde edilirken, hipertermofilik şartlarda daha fazla metan üretimi elde edilmiştir.

DBP ile ilgili yapılan SMA testleri sonucunda; metan gazı üretiminde DMP ve DEP konsantrasyonlarında yapılan çalışmalara göre gecikmeler yaşanmıştır. Mezofilik şartlarda yaklaşık ilk 7,5 gün metan üretimi gözlenmezken, termofilik ve hipertermofilik şartlarda sırasıyla, yaklaşık 2,97 gün ve 0,56 gün metan üretimleri gözlenmemiştir. DBP, mezofilik şartlarda 0-50 mg/L konsantrasyonunda %79-80, termofilik şartlarda, 10-25 mg/L konsantrasyon değerinde %84-85, hipertermofilik şartlarda ise 10-25 mg/L konsantrasyon değerinde ise %89-90 oranında giderilebilmektedir. Mezofilik şartlarda, 50 mg/L DBP konsantrasyonunda 10 mg/L ve 25 mg/L DBP konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmesine rağmen termofilik ve hipertermofilik şartlarda 50 mg/L DBP

konsantrasyonunda metan üretim miktarının, metan üretim hızının; DBP, çözünmüş KOİ ve asetik asit giderim verimlerinin oldukça düştüğü gözlenmiştir.

10-25 mg/L BBP konsantrasyonunda, BBP giderim verimi mezofilik şartlarda yaklaşık %80-81 ve termofilik şartlarda yaklaşık %85-86 olarak elde edilmiştir. Mezofilik ve termofilik şartlarda 25 mg/L BBP konsantrasyonuna kadar yüksek metan üretimi ve BBP giderimi gözlenirken, 25 mg/L BBP konsantrasyonundan sonra metan üretim miktarı, BBP giderim verimi ve çözünmüş KOİ giderimi azalmaya başlamıştır. Hipertermofilik şartlarda ise 10 mg/L BBP konsantrasyonunda %85 BBP giderimi elde edilmesine rağmen, 25 mg/L BBP konsantrasyonunda giderim verimi azalmaya başlamıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde, termofilik ve hipertermofilik şartlar arasında BBP giderim verimi açısından bir farklılık olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda hipertermofilik şartlarda metan üretim miktarının 10 mg/L BBP konsantrasyonundan sonra azalmaya başlamış olması hipertermofilik şartlarda mikroorganizmaların daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Çalışmanın bu bölümünde 1. dereceden Monod kinetiği tüm ftalatlara uygulanmış ve elde edilen k sabiti ve yarılanma süresi Çizelge 5.13'de verilmiştir. DBP ve BBP ftalatlarındaki kinetik değerlerin mezofilik, termofilik ve hipertermofilik arıtma ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca DBP ve BBP için 10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında giderim verimi, k sabiti ve yarılanma süresinde fazla bir değişim olmamasına rağmen, termofilik ve hipertermofilik şartlarda 50 mg/L konsantrasyonunda DBP ve BBP'deki giderim verimi, k sabiti ve yarılanma süresi oldukça düşmektedir. Bu çalışmada mezofilik şartlarda elde edilen kinetik değerlerin literatürde verilen mezofilik şartlardaki değerler ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.14)

DEHP ile yapılan çalışmalarda mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlarda DEHP giderimi elde edilememiştir. Ayrıca DEHP konsantrasyonunun artması ile metan üretim hızında bir değişiklik gözlenmemesi ve yüksek DEHP konsantrasyonlarında (750-1000 mg/L) dahi üretilen metan miktarının azalmaması; DEHP'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hipertermofilik şartlarda yapılan ikinci çalışmada; ise 10 gün sonra DEHP konsantrasyonu azalmaya başladığı görülmüştür. Toplam 30 gün bekletme süresi sonunda 10 mg/L DEHP konsantrasyonunda %21 giderim elde edilmiştir.

**Çizelge 5.13:** Bu çalışmada mezofilik, termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtma ile elde edilen kinetik değerler.

| DMP                              |       |                  | DEP            |       |                  | DBP            |       |                  | BBP            |       |                  | Konsantrasyon |
|----------------------------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|---------------|
| Giderim Verimi                   | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi |               |
| Mezofilik anaerobik arıtma       |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |               |
| 90                               | 0,341 | 2,03             | 92             | 0,193 | 3,59             | 81             | 0,079 | 8,77             | 83             | 0,060 | 11,55            | 10            |
| 91                               | 0,392 | 1,77             | 91             | 0,185 | 3,75             | 81             | 0,079 | 8,77             | 81             | 0,070 | 9,90             | 25            |
| 90                               | 0,327 | 2,12             | 90             | 0,183 | 3,79             | 80             | 0,071 | 9,76             | 82             | 0,050 | 13,86            | 50            |
| Termofilik anaerobik arıtma      |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |               |
| 96                               | 0,439 | 1,58             | 96             | 0,233 | 2,97             | 85             | 0,148 | 4,68             | 85             | 0,125 | 5,54             | 10            |
| 96                               | 0,445 | 1,56             | 96             | 0,236 | 2,94             | 84             | 0,126 | 5,50             | 86             | 0,126 | 5,50             | 25            |
| 95                               | 0,415 | 1,67             | 95             | 0,215 | 3,22             | 76             | 0,096 | 7,22             | 77             | 0,091 | 7,62             | 50            |
| Hipertermofilik anaerobik arıtma |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |                |       |                  |               |
| 96                               | 3,34  | 0,20             | 94             | 1,37  | 0,51             | 90             | 1,42  | 0,49             | 86             | 1,42  | 0,49             | 10            |
| 97                               | 3,57  | 0,19             | 95             | 1,50  | 0,46             | 90             | 1,35  | 0,51             | 84             | 1,44  | 0,48             | 25            |
| 96                               | 3,62  | 0,19             | 93             | 1,38  | 0,50             | 73             | 0,78  | 0,89             | 77             | 1,03  | 0,67             | 50            |

\*Giderim verimi (%), k (gün<sup>-1</sup>), yarılanma süresi (gün) ve konsantrasyon (mg/L) olarak verilmiştir.

**Çizelge 5.14:** Daha önce yapılan mezofilik anaerobik arıtma ile elde edilen kinetik değerler.

| DMP            |       |                  | DEP            |       |                  | DBP            |       |                  | BBP            |       |                  | Konsantrasyon       | Kaynaklar              |
|----------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|----------------|-------|------------------|---------------------|------------------------|
| Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi | Giderim Verimi | k     | Yarılanma Süresi |                     |                        |
| > 90           | > 0,3 | < 2,3            | > 90           | > 0,3 | < 2,3            | > 90           | > 0,3 | < 2,3            | > 90           | 0,056 | 12,4             | 20                  | Shelton ve diğ., 1984  |
| > 90           | 0,42  | 3,3              | > 90           | 0,069 | 10               | > 90           | 0,07  | 9.5              | > 90           | 0,096 | 7,2              | 20                  | Shelton ve diğ., 1984  |
| > 90           | 0,274 | 2,5              | > 90           | 0,125 | 5,5              | > 90           | 0,31  | 2.3              | > 90           | 0,233 | 3,0              | 0,5                 | Zigou ve diğ., 1989    |
| > 90           | 0,254 | 2,7              | > 90           | 0,146 | 4,8              | > 90           | 0,21  | 3.3              | > 90           | 0,173 | 4,0              | 1                   | Zigou ve diğ., 1989    |
| > 90           | 0,214 | 3,2              | > 90           | 0,144 | 4,8              | > 90           | 0,25  | 2.7              | > 90           | 0,156 | 4,4              | 10                  | Zigou ve diğ., 1989    |
|                |       |                  |                |       |                  | 80             | 0,05  | 12.8             | 50             | 0,025 | 27,7             | DBP: 56,<br>BBP: 63 | Painter ve Jones, 1990 |
| > 90           | 0,696 | 0,996            |                |       |                  | > 90           | 0,52  | 1.34             |                |       |                  | 10 mg/L             | Wang ve diğ., 2000     |

\*Giderim verimi (%), k (gün<sup>-1</sup>), yarılanma süresi (gün) ve konsantrasyon (mg/L) olarak verilmiştir.

Mezofilik şartlarda; DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP ile yapılan çalışmalarda, elde edilen ftalat giderimlerinde 1. dereceden Monod kinetiği ile  $k$  sabitleri ve yarılanma süreleri elde edilmiştir. Buna göre, mezofilik şartlarda 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında %90-91 arasında giderim elde edilirken,  $k = 0,33-0,41 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 1,69-2,12 gün arasında değişmektedir. DEP gideriminde 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %90-92 giderim ile,  $k = 0,18-0,19 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 3,60-3,79 gün olarak elde edilmiştir. DBP gideriminde 10-50 mg/L DBP konsantrasyonlarında %80-81 giderim elde edilirken,  $k = 0,071-0,079 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 8,77-9,76 gün olarak ve BBP gideriminde 10-25 mg/L BBP konsantrasyonlarında %80-81 giderim elde edilirken,  $k = 0,060-0,070 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 9,9-11,6 gün arasında değişmektedir. DEHP konsantrasyonlarında ise herhangi bir giderim gözlenmemiştir.

Termofilik şartlarda; DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP ile yapılan çalışmalarda DEHP’de giderim gözlenmezken, 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında %95-96 arasında giderim elde edilmiş ve  $k = 0,42-0,45 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 1,56-1,60 gün olarak elde edilmiştir. DEP gideriminde 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %95-96 giderim ile,  $k = 0,21-0,24 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 2,94-3,28 gün olarak elde edilmiştir. DBP gideriminde 10-25 mg/L DBP konsantrasyonlarında %84-85 giderim elde edilirken,  $k = 0,13-0,15 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 4,7-4,9 gün; BBP gideriminde ise 10-25 mg/L BBP konsantrasyonlarında %85-86 giderim elde edilirken,  $k = 0,126-0,127 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 5,5 gün olarak elde edilmiştir.

Hipertermofilik şartlarda ise DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP ile yapılan çalışmalarda, 10-150 mg/L DMP konsantrasyonlarında %96-97 arasında giderim elde edilirken,  $k = 3,4-3,6 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 0,19-0,21 gün arasında değişmektedir. DEP gideriminde 10-100 mg/L DEP konsantrasyonlarında %93-95 giderim ile  $k = 1,4-1,5 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 0,46-0,51 gün elde edilmiştir. DBP gideriminde 10-25 mg/L DBP konsantrasyonlarında %90 giderim veriminde  $k = 1,3-1,4 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 0,49-0,51 gün ve BBP gideriminde 10-25 mg/L BBP konsantrasyonlarında %84-86 giderim elde edilirken,  $k = 1,4 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi ise 0,5 gün olarak değişmektedir. DEHP giderimi ise 31 günlük bekletme süresinde, 10-25 mg/l DEHP konsantrasyonlarında %19-21 oranında elde

edilirken ve  $k = 0,007-0,009 \text{ gün}^{-1}$  ve yarılanma süresi 77-99 gün olarak hesaplanmıştır.



## 6. YEMEK ATIĞI VE ARITMA ÇAMURUNUN ARITIMINDA FTALAT GİDERİMİ

### 6.1 Kullanılan Substratın Özelliği

Bu bölümde arıtma çamurları ile birlikte yemek atıklarının da anaerobik arıtmaya ile arıtılarak daha fazla metan üretimi ve arıtım verimi elde edilebileceği düşünülerek %100 yemek atığı, %100 arıtma çamuru ve %50-50 (%TUKM olarak) yemek atığı+arıtma çamuru karışımı olmak üzere 3 farklı substrat ile ftalatların arıtımı incelenmiştir. Bu substratlar ile her bir ftalat (DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP) için 10 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonlarda olmak üzere 2 farklı reaktör işletilmiş ve kontrol reaktörü (ftalat eklenmemiş reaktör) ile karşılaştırma yapılmıştır. Başlangıçta, I/S oranı (Aşı/Substrat oranı) 1,5 olacak şekilde besleme yapılmış olup, başlangıç KM oranı yaklaşık %5 olacak şekilde ayarlanmış ve bu durumda aşı konsantrasyonu 20000 mg/L TUKM olmuştur.. Arıtma çalışmalarında kullanılan yemek atığı ve arıtma çamurunun özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Yemek atığı %24 TKM ve TKM’nin %95 ise TUKM özelliğinde olup, İTÜ öğrenci yemekhanesinden temin edilmiştir. Bu yemekhanede ayrı toplanmış olan yemek atıkları alınıp öğütülerek çalışmada kullanılmıştır. Evsel atıksu arıtma tesisi arıtma çamuru olarak; Bahçeşehir AAT’de yer alan belt pres çıkışından alınan çamur keki kullanılmıştır. Arıtma çamuru ise %25 TKM ve TKM’nin %54’ü TUKM olan bir özelliğe sahiptir. Yemek atığının toplam KOİ konsantrasyonu 231800 mg/L ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu 155000 mg/L iken arıtma çamurunun toplam KOİ konsantrasyonu 145250 mg/L ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu 12170 mg/L olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 6.1:** Çalışmada kullanılan yemek atığı ve arıtma çamurunun özellikleri.

| Parametre    | Birim | Yemek Atığı | Arıtma Çamuru |
|--------------|-------|-------------|---------------|
| TKM          | %     | 24          | 25            |
| TUKM         | %     | 95          | 54            |
| Toplam KOİ   | mg/L  | 231800      | 145250        |
| Çözünmüş KOİ | mg/L  | 155000      | 12170         |

## 6.2 Termofilik Şartlarda Ftalat Arıtımı

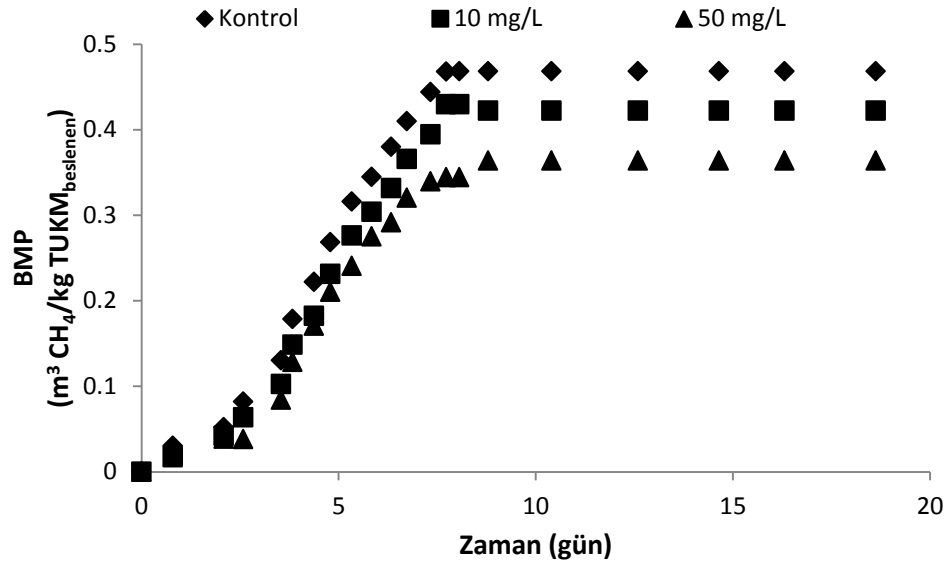
Termofilik şartlarda arıtma çalışmaları 55°C’de 100 rpm hızda çalkalama yapılan su banyolarında gerçekleştirilmiştir. Termofilik şartlar için kullanılan aşı 51430 mg/L TKM ve 32750 mg/L TUKM özelliğine sahiptir.

### 6.2.1 Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi

Termofilik şartlarda yemek atığının arıtımı ile yapılan çalışmalarda reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. Reaktörlerde üretilen metan miktarı kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde 1 L reaktör başına sırasıyla, 6,871 L, 6,279 L ve 5,309 L olarak gözlenmiş, başlangıçta beslenen 1 kg TUKM konsantrasyonu başına üretilen metan miktarları kontrol reaktörü için 0,469 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 0,423 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için 0,364 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir (Şekil 6.1). Kontrol reaktöründe üretilen biyogazda maksimum %66 metan üretilirken, 10 mg/L ftalat ve 50 mg/L ftalat reaktörlerinde maksimum %63 metan oranı elde edilmiştir.

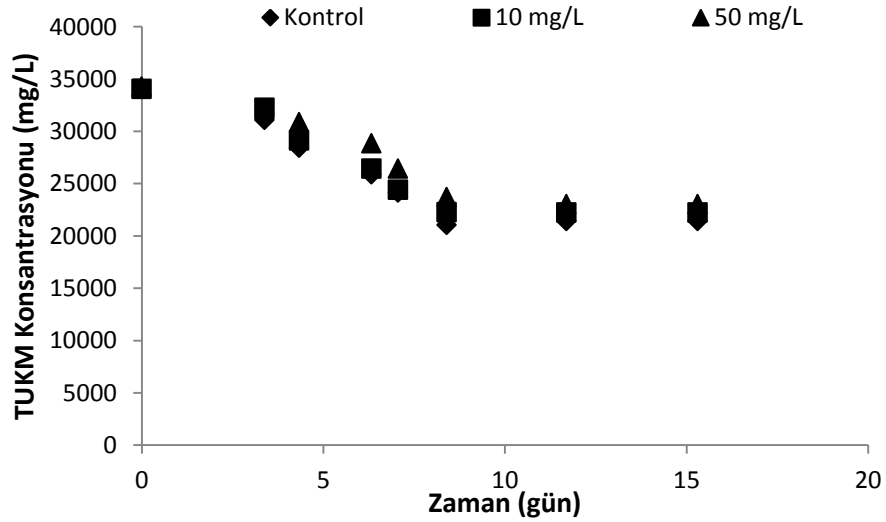
**Çizelge 6.2:** Termofilik şartlarda yemek atığının arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

| Parametre                                                         | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-------------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                                                   | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                                                        | 46080   | 32960 | 46520   | 32560 | 45880   | 34720 |
| TUKM (mg/L)                                                       | 34060   | 21420 | 34260   | 22240 | 33980   | 23040 |
| TUKM giderimi (%)                                                 | 37      |       | 35      |       | 32      |       |
| Toplam KOİ (mg/L)                                                 | 51523   | 33194 | 51384   | 34047 | 51279   | 36691 |
| Toplam KOİ giderimi (%)                                           | 36      |       | 34      |       | 28      |       |
| BMP (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgTUKM <sub>beslenen</sub> ) | 0,469   |       | 0,423   |       | 0,364   |       |



**Şekil 6.1:** Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında beslenen TUKM başına üretilen metan miktarları.

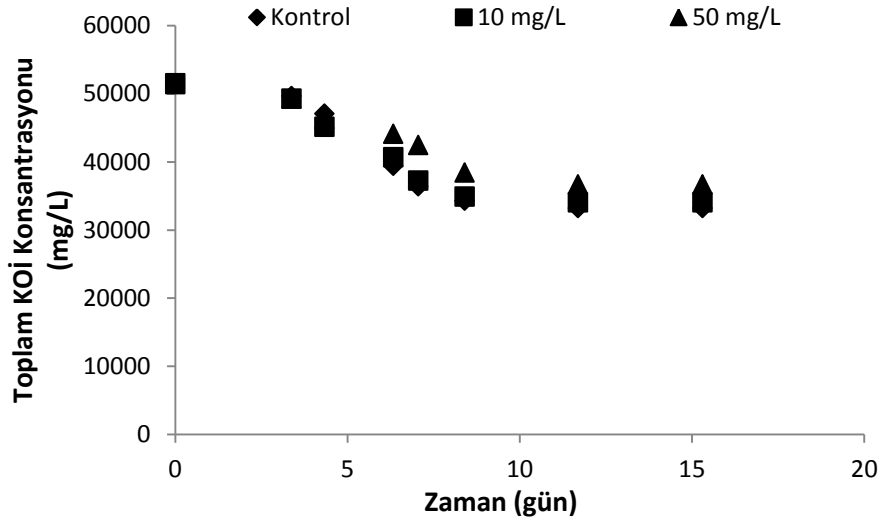
Kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde başlangıç TUKM konsantrasyonu yaklaşık 34000 mg/L olup, sırasıyla, %37, %35 ve %32 TUKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.2). Reaktörlere yaklaşık olarak 13000-14000 mg/L TUKM konsantrasyonunda yemek atığı eklenmiş olup, kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 11640 mg/L, 11420 mg/L ve 10940 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir.



**Şekil 6.2:** Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında TUKM konsantrasyonu değişimi.

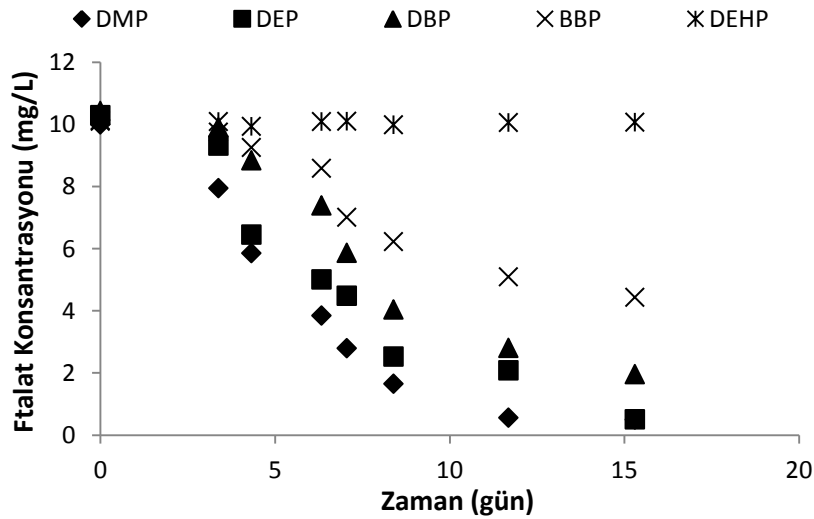
Toplam KOİ konsantrasyonu ise başlangıçta kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 51523 mg/L, 51384 mg/L ve 51279 mg/L

olup kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %36, %34 ve %28 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.3).

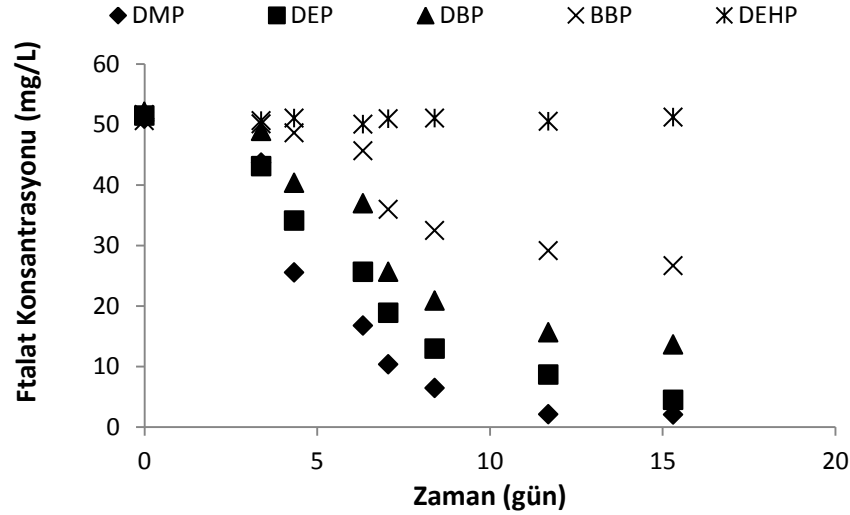


**Şekil 6.3:** Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

Yemek atığı ile termofilik şartlarda farklı tipteki ftalat konsantrasyonlarının değişimleri 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu için Şekil 6.4’de, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için ise Şekil 6.5’de verilmiştir.



**Şekil 6.4:** Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).



**Şekil 6.5:** Termofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L).

Kontrol reaktöründe ftalat konsantrasyonları başlangıçta DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,31 mg/L, 0,41 mg/L, 0,51 mg/L, 0,14 mg/L ve 0,82 mg/L olarak ölçülmüştür. Her bir ftalattan 10 mg/L konsantrasyonu eklenen reaktörde DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %95, %81 ve %56 ftalat giderimi elde edilirken; DEHP için herhangi bir giderim gözlenmemiştir. 50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörde ise DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %96, %91, %73 ve %47 ftalat giderimleri elde edilirken, DEHP konsantrasyonunda yine bir değişim gözlenmemiştir. 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde 10 mg/L ftalat eklenen reaktöre göre, DMP giderimi değişmezken; DEP, DBP ve BBP giderimlerinin düştüğü gözlenmiştir.

### 6.2.2 Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi

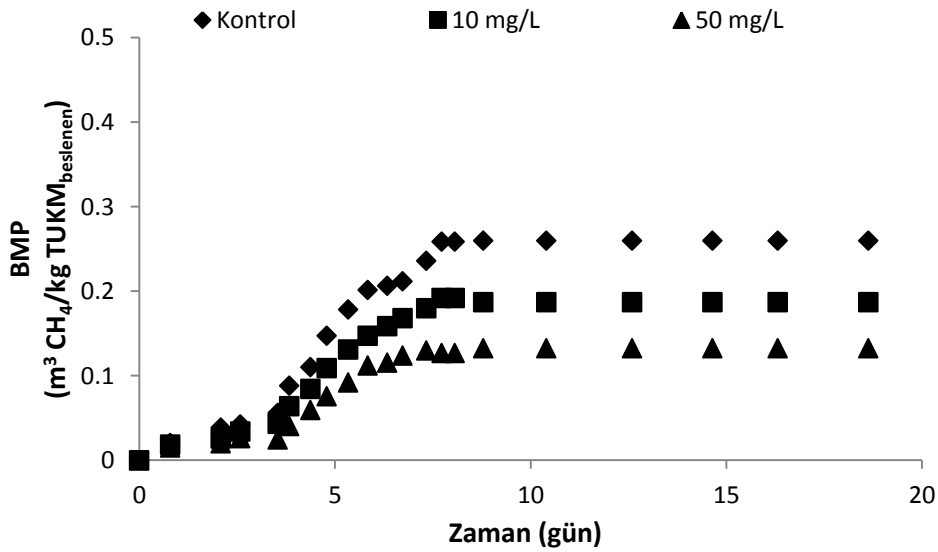
Evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurunun termofilik şartlarda anaerobik çürütülmesi çalışmalarında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. Termofilik şartlarda evsel arıtma çamurunun arıtımı ile ilgili yapılan çalışmalarda üretilen metan miktarları kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde 1 L reaktör hacmi başına sırasıyla, 3,784 L, 2,725 L ve 1,931 L olarak elde edilmiştir. Reaktörlere beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları, kontrol reaktörü için 0,260  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 0,187  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için ise 0,133  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 6.6). Kontrol reaktöründe

üretile biyogazda maksimum %60 metan üretilirken, 10 mg/L ftalat ve 50 mg/L ftalat reaktörlerinde maksimum %54 metan oranı elde edilmiştir.

**Çizelge 6.3:** Termofilik şartlarda arıtma çamurunun arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

| Parametre                                                       | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-----------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                                                 | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                                                      | 55820   | 49980 | 56000   | 49660 | 57180   | 50800 |
| TUKM (mg/L)                                                     | 33760   | 27800 | 33960   | 28440 | 34520   | 30460 |
| TUKM giderimi (%)                                               | 18      |       | 16      |       | 12      |       |
| Toplam KOİ (mg/L)                                               | 56815   | 46835 | 51697   | 44374 | 52846   | 48043 |
| Toplam KOİ giderimi (%)                                         | 18      |       | 14      |       | 9       |       |
| BMP ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ ) | 0,260   |       | 0,187   |       | 0,133   |       |

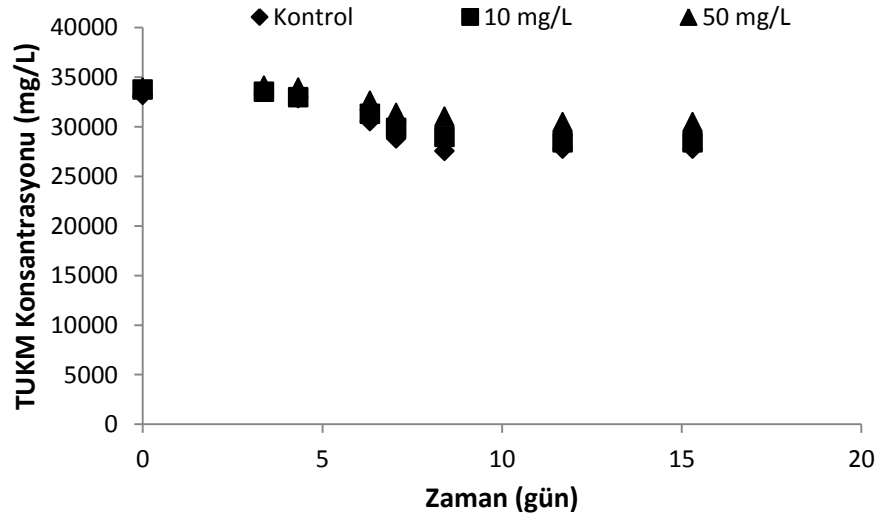
Kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde başlangıç TUKM konsantrasyonu 33750-34500 mg/L aralığında olup, sırasıyla, %18, %16, %12 TUKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.7).



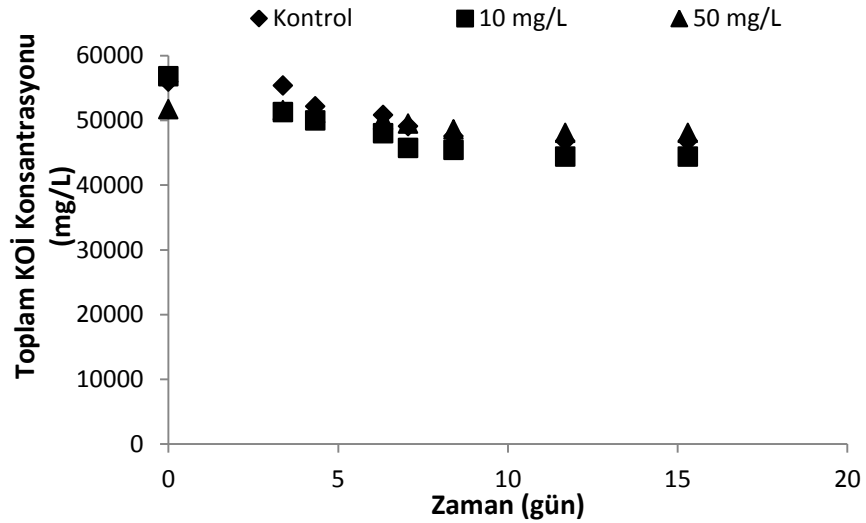
**Şekil 6.6:** Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda üretilen metan miktarları.

Reaktörlere yaklaşık olarak 13000-14000 mg/L TUKM konsantrasyonunda arıtma çamuru eklenmiş olup, kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 5960 mg/L, 5520 mg/L ve 4060 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir (Şekil 6.7). Kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %18, %16 ve %12 TUKM giderimleri gözlenmiştir. Toplam KOİ konsantrasyonu ise başlangıçta 52000-57000 mg/L arasında değişirken

kontrol, 10 mg/L ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %18, %14 ve %9 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.8).

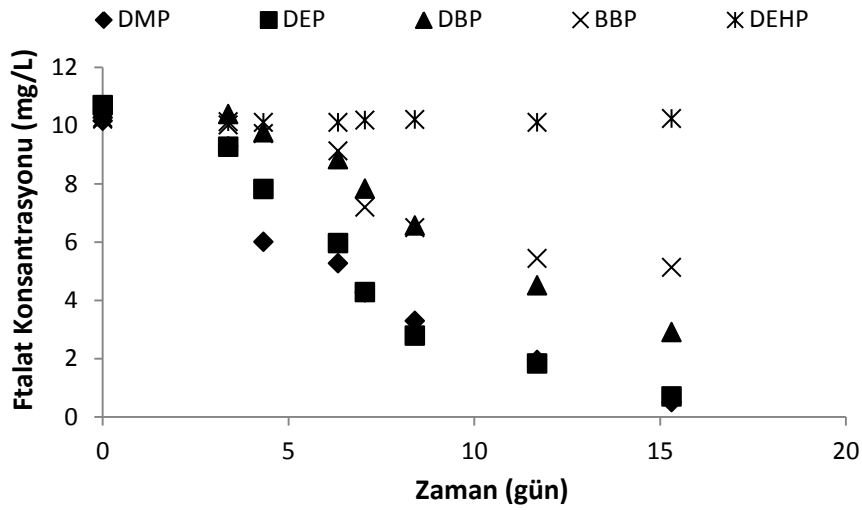


**Şekil 6.7:** Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda TUKM konsantrasyonu değişimi.



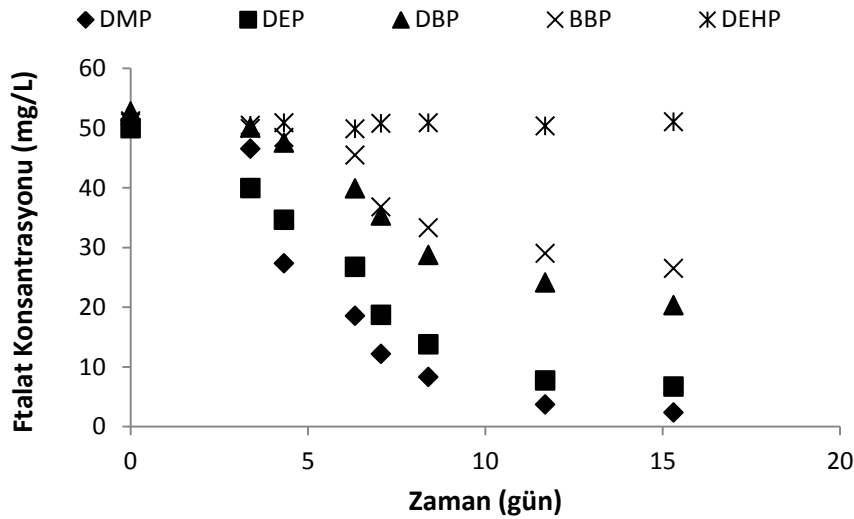
**Şekil 6.8:** Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

Kontrol reaktöründe arıtma başlangıcında ftalat konsantrasyonları DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,55 mg/L, 0,71 mg/L, 0,80 mg/L, 0,54 mg/L ve 1,10 mg/L olarak elde edilmiştir. Her bir ftalattan 10 mg/L konsantrasyonu eklenen reaktörde DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %93, %72 ve %50 ftalat giderimi elde edilirken; DEHP için herhangi bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.9).



**Şekil 6.9:** Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).

50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörde ise; DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %87, %61 ve %48 ftalat giderimi elde edilirken, DEHP için herhangi bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.10). 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde DEP, DBP ve BBP giderim verimlerinin 10 mg/L ftalat eklenen reaktöre göre düştüğü gözlenmiştir.



**Şekil 6.10:** Termofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat konsantrasyonu değişimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L).

### 6.2.3 Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi

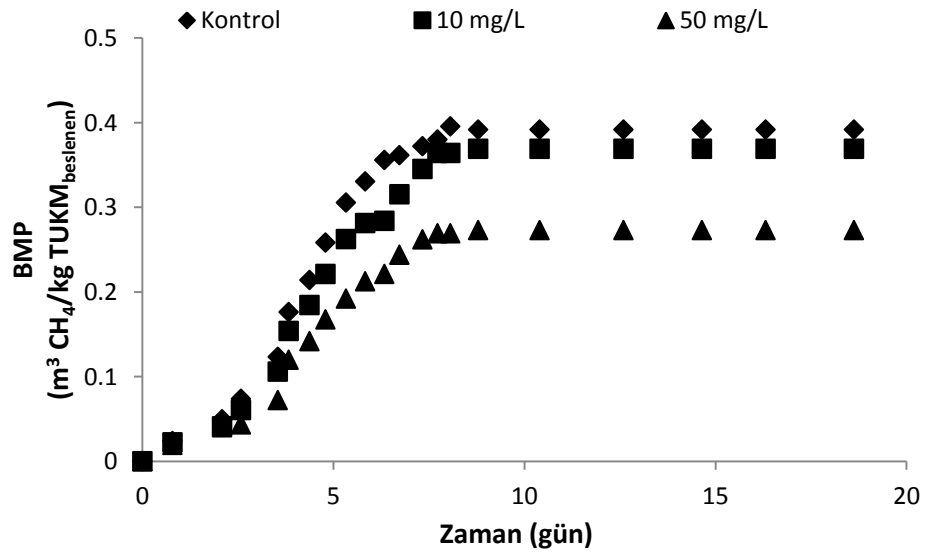
Termofilik şartlarda yemek atığı ile evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurunun TUKM bazında %50-50 karıştırılarak arıtımı ile yapılan çalışmalarda;

reaktörlerin giriş ve çıkış akımındaki özellikleri Çizelge 6.4’de verilmiştir. Termofilik şartlarda yemek atığı - arıtma çamurunun birlikte arıtıldığı çalışmalarda üretilen biyogaz içerisindeki maksimum metan oranı kontrol reaktöründe %64, 10 mg/L ftalat eklenen reaktörde %62 ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde %62 iken, üretilen toplam metan miktarları kontrol reaktörü için 5,687 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 5,131 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub> ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için ise 3,774 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub> olarak elde edilmiştir (Şekil 6.11).

Başlangıçta beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları kontrol reaktörü için 0,392 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, 10 mg/L ftalat için 0,369 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> ve 50 mg/L ftalat için 0,273 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir.

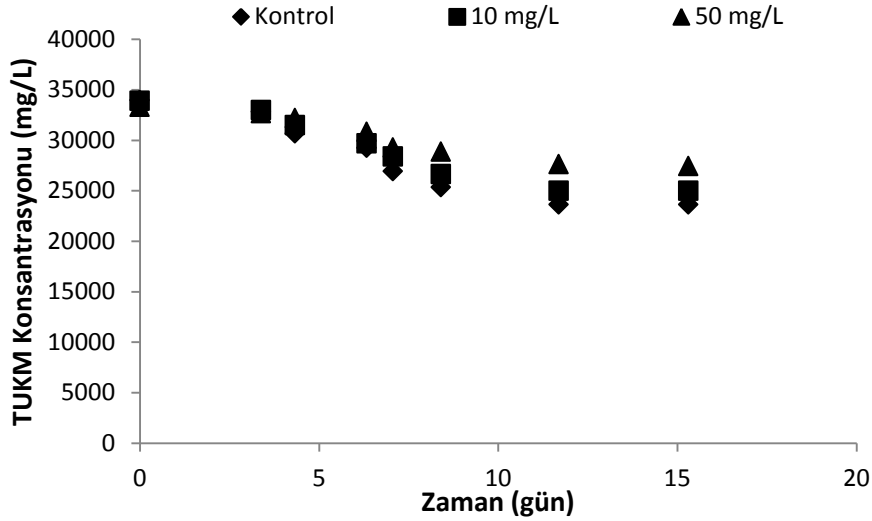
**Çizelge 6.4:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

| Parametre                                                         | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-------------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                                                   | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                                                        | 50880   | 37000 | 50900   | 38820 | 50980   | 43800 |
| TUKM (mg/L)                                                       | 33920   | 23640 | 33300   | 25000 | 33220   | 27440 |
| TUKM giderimi (%)                                                 | 30      |       | 25      |       | 17      |       |
| Toplam KOİ (mg/L)                                                 | 52324   | 37165 | 55248   | 41223 | 55979   | 45755 |
| Toplam KOİ giderimi (%)                                           | 29      |       | 25      |       | 18      |       |
| BMP (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgTUKM <sub>beslenen</sub> ) | 0,392   |       | 0,369   |       | 0,273   |       |



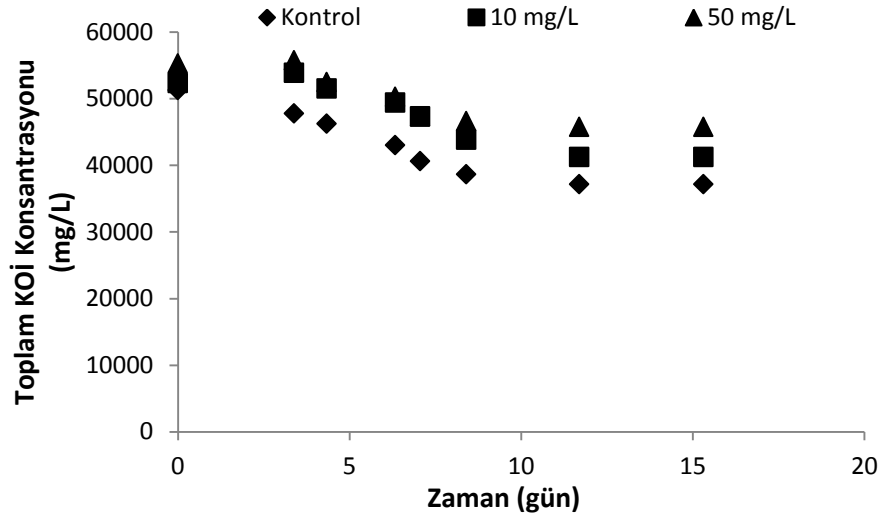
**Şekil 6.11:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında üretilen metan miktarları.

Kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %30, %25, %15 TUKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.12). Reaktörlere yaklaşık olarak 13000-14000 mg/L TUKM konsantrasyonunda yemek atığı-arıtma çamuru eklenmiş olup; kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 10280 mg/L, 8300 mg/L ve 5780 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir.



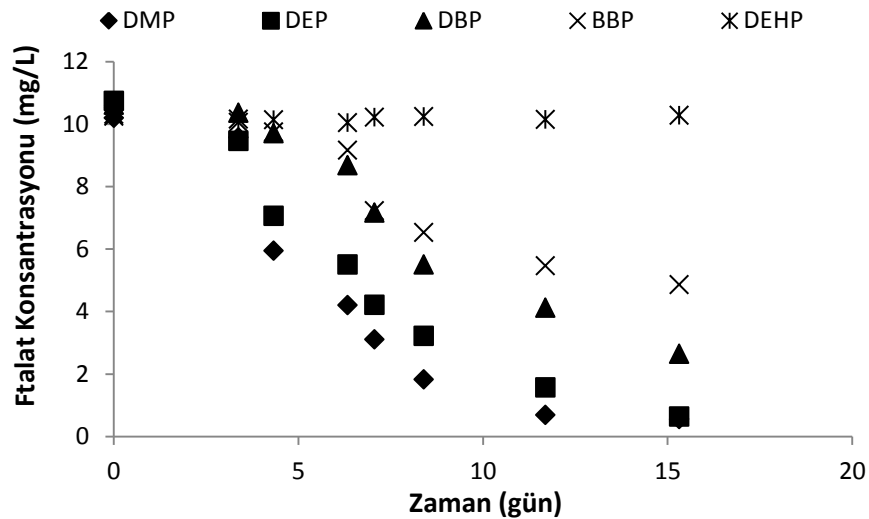
**Şekil 6.12:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında TUKM konsantrasyonu değişimi.

Toplam KOİ konsantrasyonları ise reaktör başlangıcında kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen, 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 52324 mg/L, 55248 mg/L ve 55979 mg/L olup; kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %29, %25 ve %18 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.13).

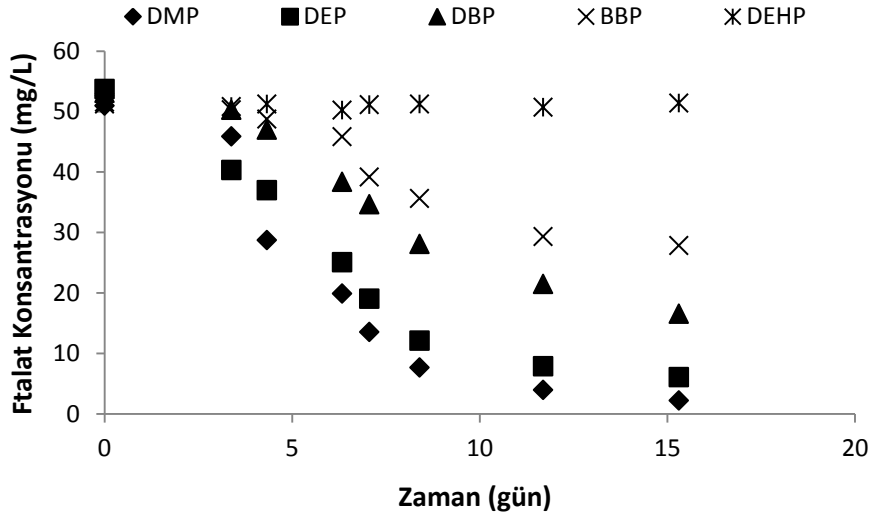


**Şekil 6.13:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

Arıtma başlangıcında kontrol reaktöründe ftalat konsantrasyonları DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,47 mg/L, 0,59 mg/L, 0,67 mg/L, 0,30 mg/L ve 0,98 mg/L olarak elde edilmiştir. Her bir ftalattan 10 mg/L olacak şekilde eklenen reaktörde DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %94, %75 ve %52 ftalat giderimleri elde edilirken, DEHP için bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.14). 50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörde ise, DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %96, %89, %69 ve %46 giderim verimleri elde edilirken, DEHP giderimi yine gözlenmemiştir (Şekil 6.15).



**Şekil 6.14:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).



**Şekil 6.15:** Termofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L).

### 6.3 Hipertermofilik Şartlarda Ftalat Arıtımı

Hipertermofilik şartlarda arıtma çalışmaları 70°C’de 100 rpm hızda çalkalama yapılan su banyolarında gerçekleştirilmiştir. Hipertermofilik şartlar için kullanılan aşımın TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 50164 mg/L TKM ve 30155 mg/L’dir.

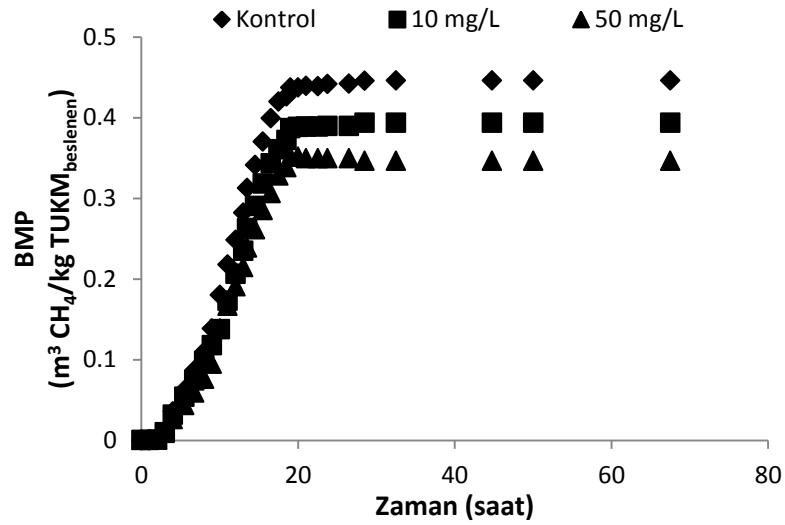
#### 6.3.1 Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi

Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile yapılan çalışmalarda reaktörlerin giriş ve çıkış akımı özellikleri Çizelge 6.5’de verilmiştir. Hipertermofilik şartlarda yemek atığının arıtımında üretilen biyogazda maksimum metan oranı kontrol reaktöründe %65 iken, 10 mg/L ftalat eklenen reaktörde %63 ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde %63 olarak elde edilmiştir. Üretilen toplam metan miktarları kontrol reaktörü için 7,125 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 6,524 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub> ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için 5,848 LCH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub> olarak elde edilmiştir (Şekil 6.16).

Başlangıçta beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları kontrol reaktörü için 0,446 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 0,394 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> ve 50 mg/L ftalat reaktör için 0,346 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde edilmiştir.

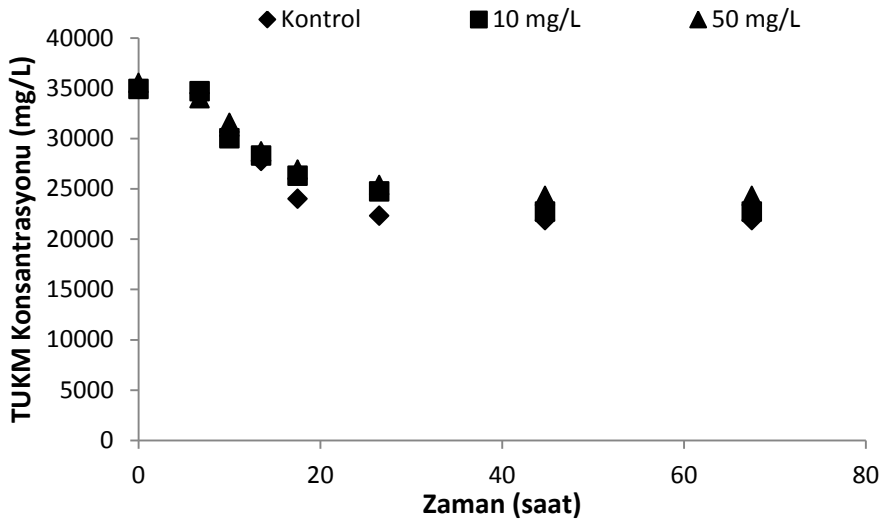
**Çizelge 6.5:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

| Parametre                                                       | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-----------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                                                 | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                                                      | 44800   | 31880 | 45640   | 32300 | 45600   | 33040 |
| TUKM (mg/L)                                                     | 34920   | 21880 | 35520   | 22720 | 35840   | 24300 |
| TUKM giderimi (%)                                               |         | 37    |         | 36    |         | 32    |
| Toplam KOİ (mg/L)                                               | 52731   | 34503 | 52658   | 35501 | 52188   | 37020 |
| Toplam KOİ giderimi (%)                                         |         | 35    |         | 33    |         | 29    |
| BMP ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ ) |         | 0,446 |         | 0,394 |         | 0,346 |



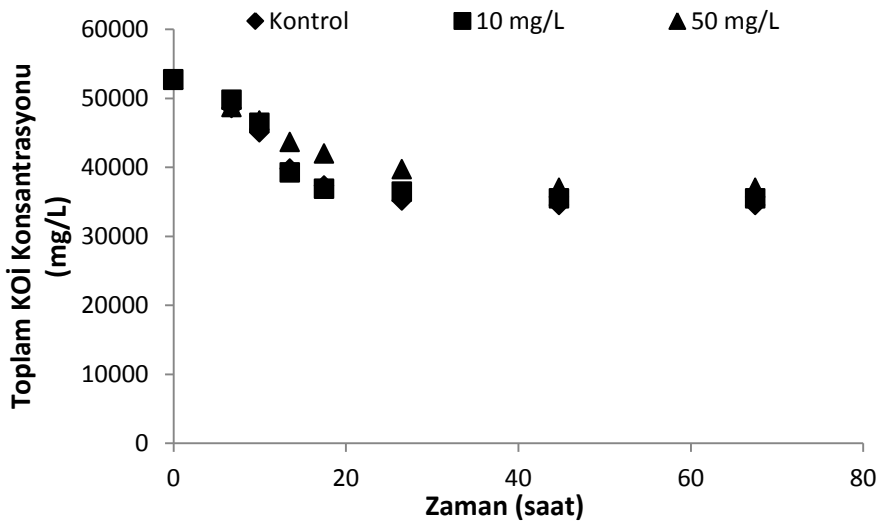
**Şekil 6.16:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığında üretilen metan miktarları.

Hipertermofilik şartlarda yemek atığı arıtımında kontrol, 10 mg/L ve 50 mg/L reaktörlerin başlangıç TUKM konsantrasyonları sırayla 34920 mg/L, 35520 mg/L ve 35840 mg/L değerlerinde olup, TUKM giderim verimleri sırasıyla, %37, %36, %32 olarak elde edilmiştir (Şekil 6.17). Kontrol reaktörü, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 13040 mg/L, 12800 mg/L ve 11540 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir.



**Şekil 6.17:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında TUKM konsantrasyonu değişimi.

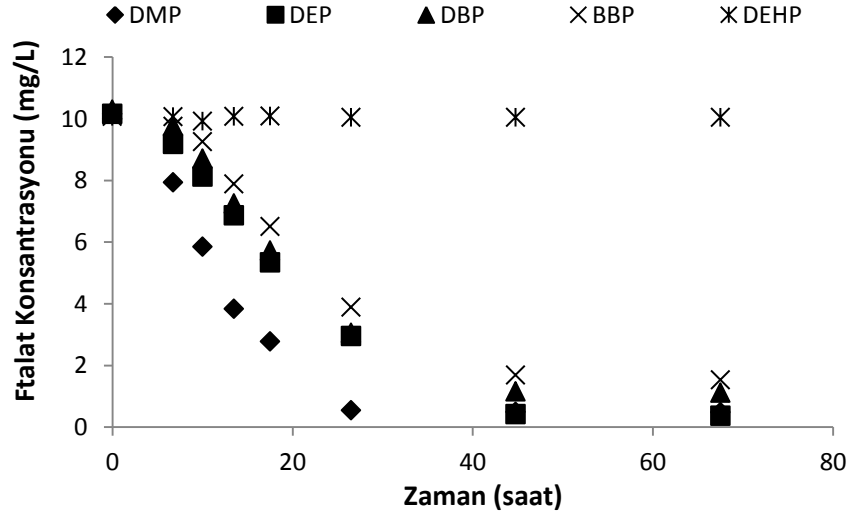
Toplam KOİ konsantrasyonu ise reaktör girişinde kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 52731 mg/L, 52658 mg/L ve 52188 mg/L olarak elde edilmiştir. Arıtma sonunda toplam KOİ konsantrasyonları kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 34503 mg/L, 35501 mg/L ve 37020 mg/L değerlerine düşmüş olup; kontrol, 10 mg/L ftalat ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %35, %33 ve %29 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.18).



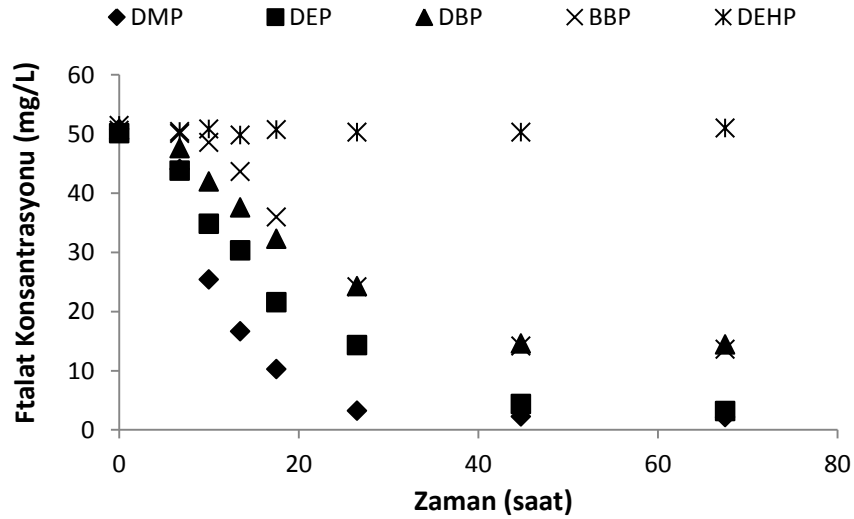
**Şekil 6.18:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

Her bir ftalatın 10 mg/L eklendiği eklenen reaktörlerde; DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %96, %89 ve %85 ftalat giderimleri elde edilirken; DEHP için

herhangi bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.19). 50 mg/L konsantrasyonu eklenen reaktörlerde ise DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %96, %94, %72 ve %73 ftalat giderimi elde edilirken, DEHP için yine bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.20).



**Şekil 6.19:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi (başlangıç ftalat konsantrasyonu 10 mg/L).



**Şekil 6.20:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan yemek atığında ftalat giderimi (başlangıç ftalat konsantrasyonu 50 mg/L).

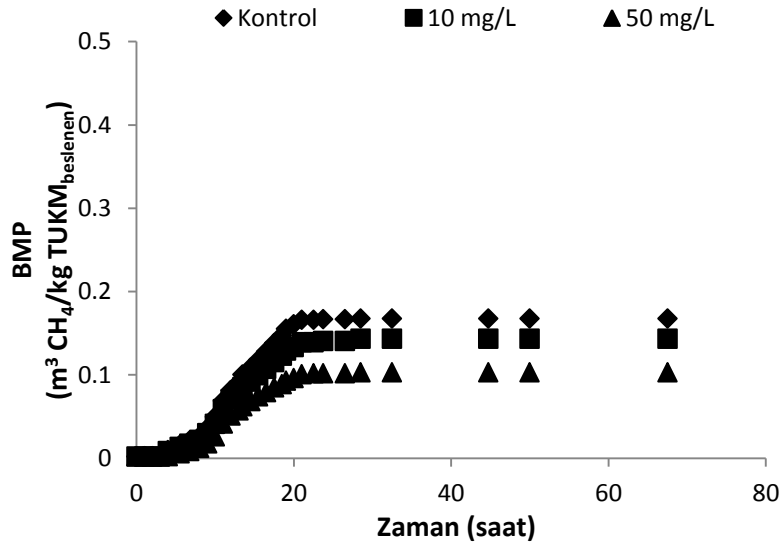
### 6.3.2 Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi

Hipertermofilik şartlarda evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurunun arıtmada reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri Çizelge 6.6'de verilmiştir.

**Çizelge 6.6:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

| Parametre                                                       | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-----------------------------------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                                                 | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                                                      | 55540   | 49700 | 55720   | 49380 | 56860   | 51120 |
| TUKM (mg/L)                                                     | 35620   | 29660 | 35820   | 31300 | 36340   | 32920 |
| TUKM giderimi (%)                                               | 17      |       | 13      |       | 9       |       |
| Toplam KOİ (mg/L)                                               | 56528   | 47957 | 57613   | 50040 | 57830   | 51949 |
| Toplam KOİ giderimi (%)                                         | 15      |       | 13      |       | 10      |       |
| BMP ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ ) | 0,168   |       | 0,143   |       | 0,103   |       |

Hipertermofilik şartlarda arıtma çamurunun arıtımı ile yapılan çalışmalarda üretilen biyogazda maksimum metan oranı kontrol reaktöründe %60, 10 mg/L ftalat eklenen reaktörde %55 ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde %58 olarak elde edilmiştir. Üretilen toplam metan miktarı kontrol reaktörü için 2,792  $\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reaktör}}$ , 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 2,417  $\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reaktör}}$  ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için 1,790  $\text{LCH}_4/\text{L}_{\text{reaktör}}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 6.21). Başlangıçta beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları kontrol reaktörü için 0,168  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 0,143  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  ve 50 mg/L ftalat reaktör için 0,103  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak hesaplanmıştır.

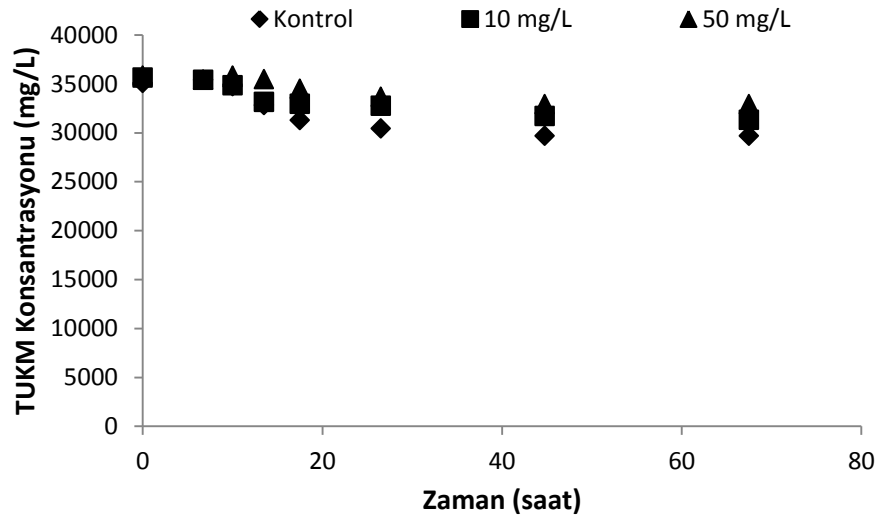


**Şekil 6.21:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda üretilen metan miktarları.

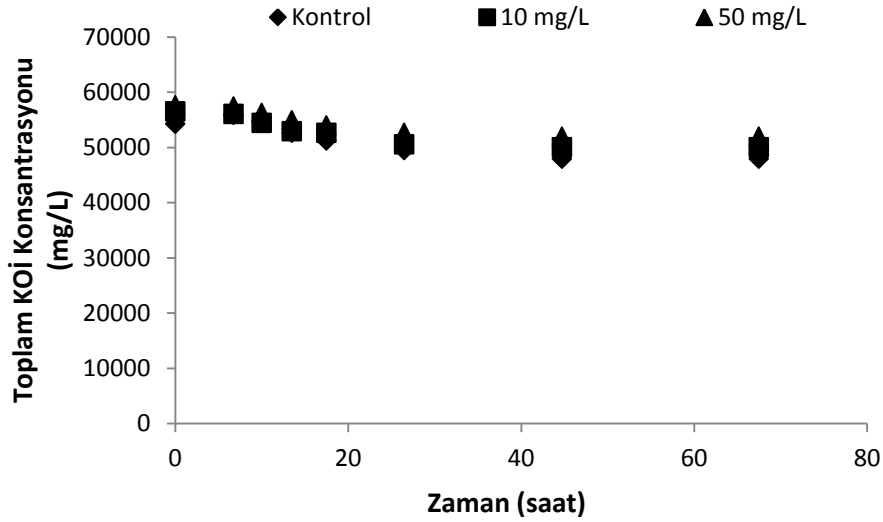
Hipertermofilik reaktörlerin başlangıç TUKM konsantrasyonları, kontrol reaktörü için 35620 mg/L, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 35820 mg/L ve 50 mg/L ftalat

eklenen reaktör için 36340 mg/L olup, arıtma sonunda TUKM'nin kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 29660 mg/L, 31300 mg/L ve 32920 mg/L değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Böylece kontrol , 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L eklenen reaktörlerde sırasıyla, %17, %13, %9 TUKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.22). Reaktörlere yaklaşık olarak 15000-16000 mg/L TUKM konsantrasyonunda arıtma çamuru eklenmiş olup, kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 5960 mg/L, 4520 mg/L ve 3420 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir.

Toplam KOİ konsantrasyonu ise reaktör girişinde kontrol reaktörü, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 56528 mg/L, 57613 mg/L ve 57830 mg/L olarak elde edilmiştir. Arıtma sonunda toplam KOİ konsantrasyonu kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörler için sırasıyla, 47957 mg/L, 50040 mg/L ve 51949 mg/L değerlerine düşmüş olup kontrol, 10 mg/L ftalat ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %15, %13 ve %10 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.23).

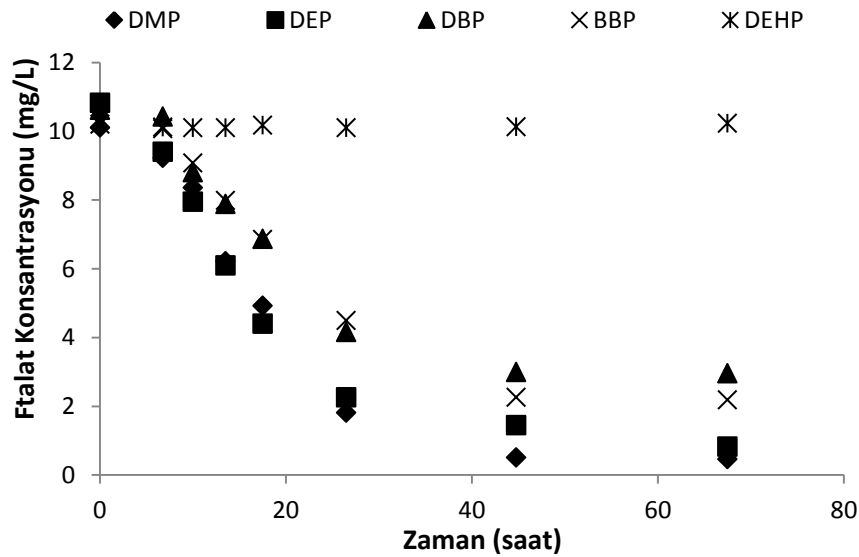


**Şekil 6.22:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda TUKM konsantrasyonu değişimi.

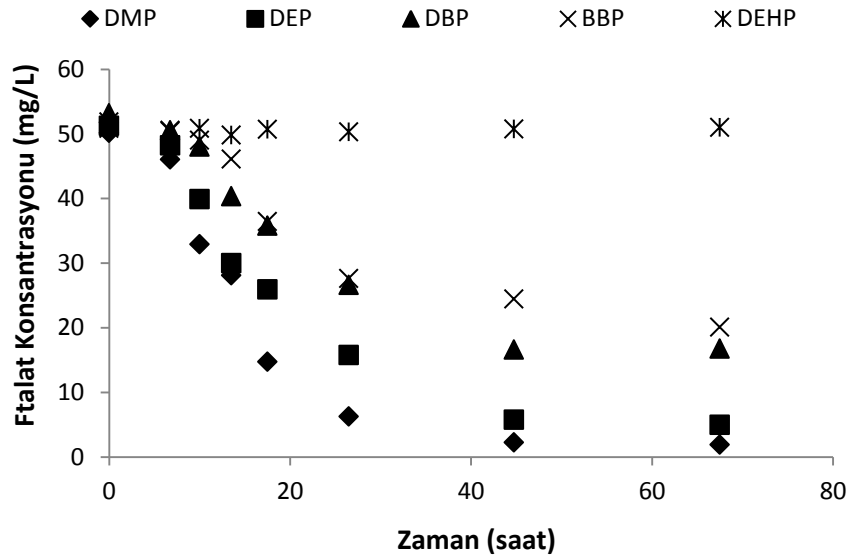


**Şekil 6.23:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

Kontrol reaktöründe başlangıç ftalat konsantrasyonları, DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,49 mg/L, 0,83 mg/L, 0,84 mg/L, 1,20 mg/L ve 1,10 mg/L olarak elde edilmiştir. Her bir ftalattan 10 mg/L eklenen reaktörlerde, DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %92, %72 ve %79 ftalat giderimi elde edilirken DEHP için bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.24). 50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörlerde ise, DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %96, %90, %69 ve %61 ftalat giderimi elde edilirken DEHP için yine bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.25).



**Şekil 6.24:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).



**Şekil 6.25:** Hipertermofilik şartlarda arıtılan arıtma çamurunda ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L).

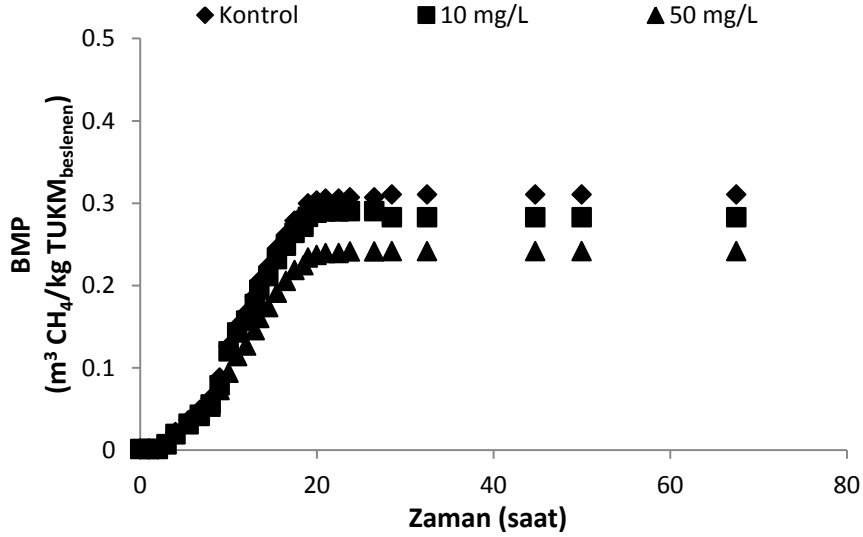
### 6.3.3 Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi

Hipertermofilik şartlarda, yemek atığı ile evsel atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurunun TUKM bazında %50-50 karıştırılarak arıtımı ile yapılan çalışmalarda reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. Bu çalışmada üretilen biyogaz içerisindeki maksimum metan oranları kontrol reaktöründe %65, 10 mg/L ftalat eklenen reaktörde %62 ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde %59 olarak elde edilmiştir. Üretilen toplam metan miktarları ise, kontrol reaktörü için 5,223  $LCH_4/L_{reaktör}$ , 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için 4,586  $LCH_4/L_{reaktör}$  ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için 3,889  $LCH_4/L_{reaktör}$  olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 6.7:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında reaktörlerin giriş ve çıkış akımının özellikleri.

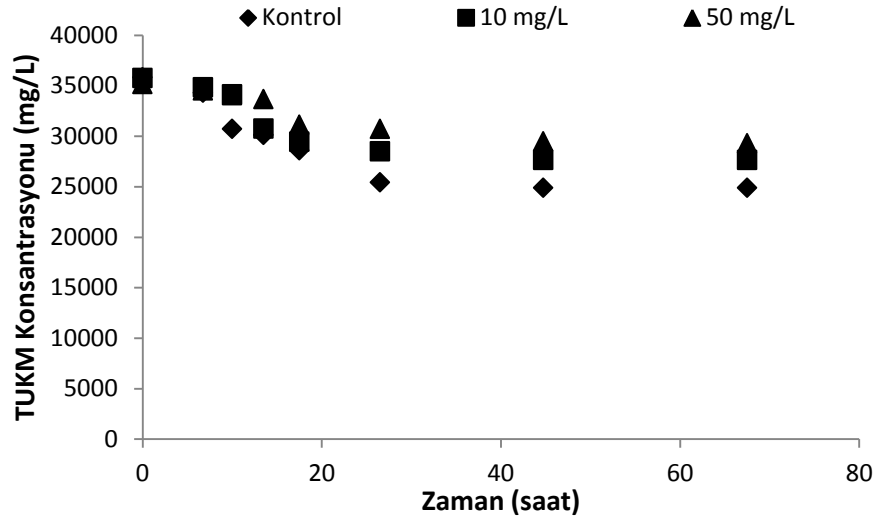
| Parametre                           | Kontrol |       | 10 mg/L |       | 50 mg/L |       |
|-------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|                                     | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış | Giriş   | Çıkış |
| TKM (mg/L)                          | 50600   | 36720 | 50620   | 39340 | 50700   | 43520 |
| TUKM (mg/L)                         | 35780   | 24900 | 35160   | 27660 | 35080   | 29300 |
| TUKM giderimi (%)                   | 30      |       | 21      |       | 16      |       |
| Toplam KOİ (mg/L)                   | 53382   | 39928 | 53490   | 41707 | 54250   | 44702 |
| Toplam KOİ giderimi (%)             | 25      |       | 22      |       | 18      |       |
| BMP ( $m^3CH_4/kgTUKM_{beslenen}$ ) | 0,311   |       | 0,283   |       | 0,242   |       |

Başlangıçta beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları kontrol reaktörü için  $0,311 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , 10 mg/L ftalat eklenen reaktör için  $0,283 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  ve 50 mg/L ftalat reaktör için  $0,242 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 6.26).



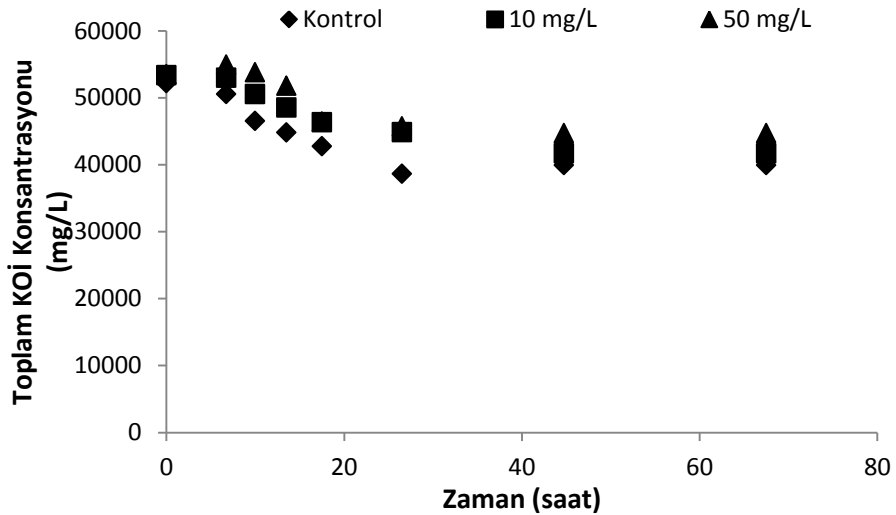
**Şekil 6.26:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında üretilen metan miktarları.

Kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %30, %21 ve %16 TUKM giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 6.27). Reaktör girişinde TUKM konsantrasyonları, kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için sırasıyla, 35780 mg/L, 35160 mg/L ve 35080 mg/L iken arıtma sonunda bu konsantrasyonların sırasıyla, 24900 mg/L, 27660 mg/L ve 29300 mg/L değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Reaktörlere yaklaşık olarak 14000-15000 mg/L TUKM konsantrasyonunda yemek atığı ile arıtma çamuru eklenmiş olup; kontrol, 10 mg/L ftalat eklenen ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, 10880 mg/L, 7500 mg/L ve 5780 mg/L TUKM giderimleri gerçekleşmiştir.



**Şekil 6.27:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında TUKM konsantrasyonu değişimi.

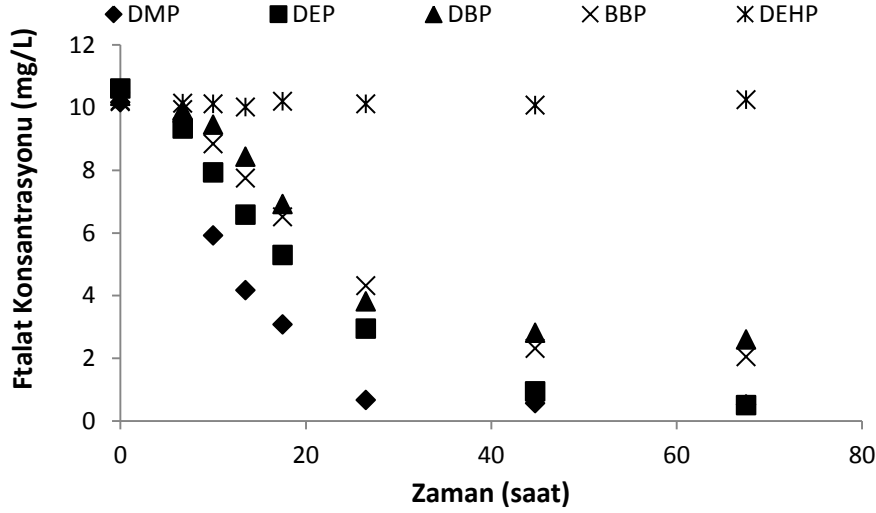
Toplam KOİ konsantrasyonu ise reaktör girişinde kontrol reaktörü, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için sırasıyla, 53382 mg/L, 53490 mg/L ve 54250 mg/L olarak elde edilmiştir. Arıtma sonunda toplam KOİ konsantrasyonu, kontrol reaktörü, 10 mg/L ftalat eklenen reaktör ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktör için sırasıyla, 39928 mg/L, 41707 mg/L ve 44702 mg/L değerlerine düşerek kontrol, 10 mg/L ftalat ve 50 mg/L ftalat eklenen reaktörlerde sırasıyla, %25, %22 ve %18 oranlarında toplam KOİ giderimleri elde edilmiştir (Şekil 6.28).



**Şekil 6.28:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında toplam KOİ konsantrasyonu değişimi.

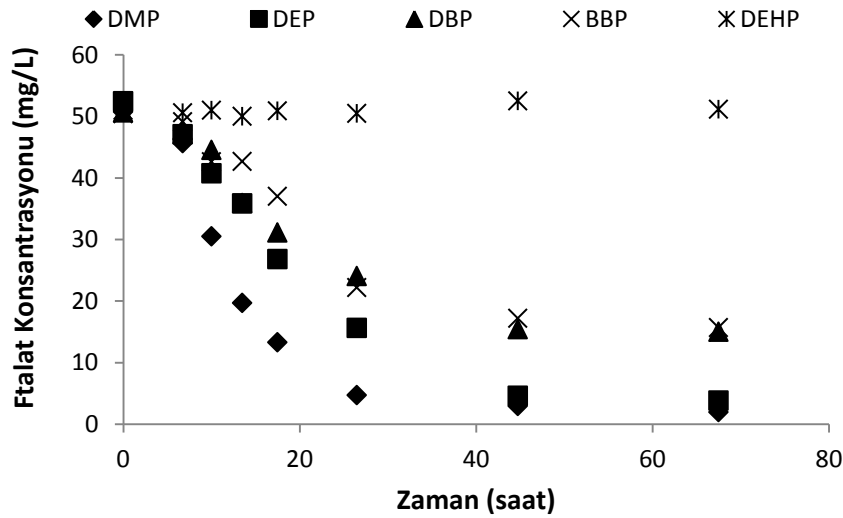
Başlangıçta kontrol reaktöründe ftalat konsantrasyonları, DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,42 mg/L, 0,57 mg/L, 0,62 mg/L, 0,66 mg/L ve 0,95 mg/L

olarak elde edilmiştir. Her bir ftalatattan 10 mg/L eklenen reaktörlerde, DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %95, %95, %75 ve %80 ftalat giderimi elde edilirken, DEHP için herhangi bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.29).



**Şekil 6.29:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).

50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörlerde ise; DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %96, %93, %70 ve %69 ftalat giderimleri elde edilirken, DEHP için yine bir giderim gözlenmemiştir (Şekil 6.30). 10 ve 50 mg/L ftalat konsantrasyonu eklenen reaktörler birbirleri ile karşılaştırıldığında DMP ve DEP giderim veriminde değişiklik gözlenmezken, 50 mg/L ftalat eklenen reaktörde 10 mg/L ftalat eklenen reaktöre göre DBP ve BBP giderim verimlerinin düştüğü gözlenmiştir.



**Şekil 6.30:** Hipertermofilik şartlarda yemek atığı ile arıtma çamurunun birlikte arıtımında ftalat giderimi (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L).

#### 6.4 Genel Değerlendirme

Çalışmanın bu bölümünde; substrat olarak kullanılan yemek atığı, arıtma çamuru ve %50-50 (%TUKM bazında) yemek atığı+arıtma çamuru, termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtımlarında ftalat (DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP) giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda her bir ftalat için 10 mg/L ve 50 mg/L olmak üzere 2 farklı konsantrasyonda işletilen reaktör sonuçları, kontrol reaktörü ile karşılaştırılmıştır. Termofilik şartlarda yapılan çalışmalarda; yemek atığının arıtımında, %32-37 TUKM giderimi ve %28-36 toplam KOİ giderimi; arıtma çamurunun arıtımında, %12-18 TUKM ve %9-18 toplam KOİ giderimi; yemek atığı ve arıtma çamurunun birlikte arıtımında ise %15-30 TUKM ve %18-29 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir. Hipertermofilik şartlarda ise; yemek atığının arıtımında %32-37 TUKM giderimi ve %29-35 toplam KOİ giderimi; arıtma çamurunun arıtımında %9-17 TUKM ve %10-15 toplam KOİ giderimi; yemek atığı ve arıtma çamurunun birlikte arıtımında ise %16-30 TUKM ve %18-25 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir. Hipertermofilik şartlarda ve termofilik şartlarda elde edilen TUKM ve toplam KOİ giderim verimleri birbirine yakın değerler olup, üretilen metan miktarları karşılaştırıldığında termofilik şartlarda daha fazla metan üretimi gözlenmiştir. Başlangıçta beslenen TUKM konsantrasyonu bazında üretilen metan miktarları termofilik şartlarda yemek atığında  $0,364-0,469 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , arıtma çamurunda  $0,133-0,260 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  ve yemek atığı-arıtma çamurunda ise  $0,273-0,392 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilirken, hipertermofilik şartlarda yemek atığında  $0,346-0,446 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , arıtma çamurunda  $0,103-0,168 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  ve yemek atığı-arıtma çamurunda ise  $0,242-0,311 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerin literatür ile karşılaştırıldığında sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Termofilik anaerobik şartlarda aktif çamurun arıtımında  $1,17 \text{ kgTUKM}/\text{m}^3\cdot\text{gün}$  organik yükleme hızında metan üretimi  $0,199 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  olarak elde edilmiştir (Tai ve diğ., 2009). Ayrıca, arıtma çamurunun mezofilik anaerobik arıtımında  $0,186 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$ , termofilik anaerobik arıtımında ise  $0,124 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  değerinde metan üretilmiştir (Del Borghi ve diğ., 1999). Kim ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada ise; termofilik şartlarda  $0,163 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi gerçekleşmiştir. Yemek atığının mezofilik şartlarda anaerobik arıtımında, metan üretim miktarını Zhang ve diğ. (2007)  $0,425-$

0,445 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> arasında bulurken, Cho ve Park (1995) 25 gün hidrolik bekletme süresinde 0,472 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub>, Heo ve diğ. (2004) ise 40 gün sonunda 0,489 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> olarak elde etmişlerdir. Ayrıca kaynağında ayrılmış evsel katı atığın %4,5 KM oranında anaerobik arıtımında termofilik şartlarda (55°C) 0,420 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> ve hipertermofilik şartlarda (65°C) 0,520 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimleri gerçekleşmiştir (Angelidaki ve diğ., 2006).

Termofilik şartlarda 10 mg/L ftalat konsantrasyonlarında DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, yemek atığının arıtımında %95, %95, %81 ve %56; arıtma çamurunun arıtımında %95, %93, %72 ve %50; yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte arıtımında ise %95, %94, %75 ve %52 ftalat giderimleri elde edilirken; DEHP için bir giderim gözlenmemiştir. Ftalat konsantrasyonu 10 mg/L'den 50 mg/L'ye arttırıldığında, DMP giderim veriminde bir değişim gözlenmezken, DEP, DBP ve BBP giderim verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca arıtma çamurunun termofilik şartlarda anaerobik arıtma sırasında reaktöre yemek atığı ilave edilmesinin, üretilen metan miktarını arttırmanın yanında ftalat giderim verimini de arttırdığı görülmüştür.

Hipertermofilik şartlarda yapılan çalışmada ise 10 mg/L konsantrasyonlarında DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, yemek atığının arıtımında %95, %96, %89 ve %85; arıtma çamurunun arıtımında %95, %92, %72 ve %79; yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte arıtımında ise %95, %95, %75 ve %80 ftalat giderimleri elde edilirken, DEHP için bir giderim gözlenmemiştir. Termofilik şartlara benzer şekilde ftalat konsantrasyonunun 10 mg/L konsantrasyonunda 50 mg/L konsantrasyonuna arttırılması ile DMP giderim verimi değişmezken, DEP, DBP ve BBP giderim verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Termofilik şartlardan farklı olarak, hipertermofilik şartlarda DEP, DBP ve özellikle BBP gideriminin oldukça arttığı gözlenmiştir.

Benzer şekilde evsel organik atığın 15 günlük bekletme süresinde termofilik arıtımında DBP giderimi %38-70 aralığında elde edilirken, DEHP giderimi gözlenmemiştir (Hartmann ve Ahring, 2003). DMP içeren sentetik evsel atıksuyun mezofilik şartlarda yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör ile arıtımında %90'nın üzerinde DMP giderimi gözlenmiştir (Liang ve diğ., 2007). Christensen ve diğ. (2004a) tarafından kesikli olarak işletilen mezofilik anaerobik çamur reaktöründe başlangıçta 10 mg/L olan DBP konsantrasyonunda 90 günlük

inkübasyon sonunda %96 DBP giderimi elde edilmiştir. Evsel AAT'den alınan ön çöktürme çamurunun mezofilik ve termofilik arıtımında, termofilik şartlarda mezofilik şartlara göre DBP giderim veriminin azaldığı belirtilmiştir. Mezofilik şartlarda %75, termofilik şartlarda ise %3 DBP giderimi elde edilmiştir (Parker ve diğ., 2004). Chang ve diğ., (2005a) tarafından evsel çamur ve petrokimyasal çamuru ile ayrı olarak yapılan mezofilik anaerobik arıtmada, evsel çamurda %94, petrokimyasal çamurda ise %95 DBP giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, Brij35 ve Triton N101 gibi noniyonik yüzey aktif maddelerin ilavesinin DBP ve DEHP giderimini arttırdığını belirtmişlerdir (Chang ve diğ., 2005b).

Bu bölümde yapılan çalışmalarda hem termofilik şartlarda hem de hipertermofilik şartlarda DEHP giderimi gözlenmemiştir. Benzer şekilde literatürde de arıtma çamurlarında, toprakta ve sızıntı suyunda anerobik şartlardaki DEHP gideriminin gözlenmediği belirtilmektedir (Painter ve Jones, 1990; Ziogou ve diğ., 1989; Shelton ve diğ., 1984; Battersby ve Wilson, 1988; Jianlong ve diğ., 2000; Staples ve diğ., 1997). Ancak, yapılan bazı çalışmalarda DEHP gideriminin olduğu görülmüştür. Christensen ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, kesikli mezofilik anaerobik çamur arıtımında başlangıç 10 mg/L DEHP konsantrasyonunda ve 90 günlük inkübasyonu sonucunda, %90 DEHP giderimi elde edilmiştir. Parker ve diğ., (2004) tarafından evsel AAT'den alınan ön çöktürme çamurunun mezofilik ve termofilik arıtımında termofilik şartlarda mezofilik şartlara göre daha yüksek DEHP giderim veriminin elde edildiği belirtilmiştir. Mezofilik şartlarda %34, termofilik şartlarda ise %56 DEHP giderimleri elde edilmiştir. Benabdallah El-Hadj T. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ise aktif çamurun mezofilik ve termofilik anaerobik arıtımında DEHP gideriminin termofilik şartlarda %32-47, mezofilik şartlarda ise %22-38 olduğu belirtilmiştir. Termofilik şartlarda 18-26 gün hidrolik bekletme sürelerinde yaklaşık %46 giderim gözlenirken, bu değerin 8-12 gün hidrolik bekletme sürelerinde %32'ye düştüğünü gözlemlemiştir. Aynı şekilde, mezofilik şartlarda da 26 gün hidrolik bekletme süresinde daha yüksek DEHP giderimi elde edilmiştir. Hartmann ve Ahring (2003) tarafından yapılan çalışmada 15 günlük hidrolik bekletme süresi ile termofilik şartlarda, evsel organik atığın arıtımında DEHP giderimi gözlenmezken; termofilik reaktöre bağlı olarak işletilen ve 5 gün hidrolik bekletme süresindeki hipertermofilik reaktör ile iki kademeli arıtma uygulandığında, DEHP giderim veriminin %34-53 olduğu belirtilmiştir.

Anaerobik arıtma konusunda yapılan bazı çalışmalarda DEHP giderimi elde edilirken bazı çalışmalarda elde edilememesi, DEHP giderimi üzerinde anaerobik çamur özelliklerinin ve enzim çeşitlerinin önemli olduğunu göstermektedir. Ftalatların anaerobik arıtımında en önemli adımın, di ftalatların mono ftalatlara dönüşümü olan hidroliz adımının olduğu belirtilmiş ve hidroliz aşamasında “esterase” ve “lipase” enzimlerinin kullanılmasının giderime olumlu etkisinin olacağı belirtilmiştir (Gavala ve diğ., 2004). Ayrıca, Gavala ve diğ. (2004) tarafından gerçekleştirilen ve mezofilik anaerobik arıtmada “esterase” enzimi kullanılarak yapılan bir çalışmada DBP, DEP ve DEHP gideriminin 2 kata kadar daha hızlı olduğu bildirilmiştir.

## 7. YEMEK ATIĞI VE ARITMA ÇAMURUNUN İKİ KADEMELİ ANAEROBİK ARITIMINDA FTALAT GİDERİMİ

İki kademeli anaerobik arıtma çalışmaları hipertermofilik-termofilik; hipertermofilik-mezofilik olmak üzere 2 farklı şekilde işletilmiş olup, 3 farklı işletme koşulu uygulanmıştır. Bu kısımda, öncelikle hipertermofilik, termofilik ve mezofilik reaktörlerde elde edilen veriler ayrı ayrı verilmiş olup daha sonra iki kademeli arıtmada tüm sistem performansı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında kullanılan yemek atığı İTÜ öğrenci yemekhanesinden alınmış olup, TKM %21-23, TUKM ise %95-97 aralığında değişmektedir (Çizelge 7.1). Yemek atığının toplam KOİ konsantrasyonu 127300-180600 mg/L ve çözülmüş KOİ konsantrasyonu 82700-110700 mg/L arasında değişmektedir. Bahçeşehir AAT'de yer alan beltpres çıkışından alınan arıtma çamurunda TKM %17-22 ve TUKM %54-76 arasında değişmektedir. Arıtma çamurunun toplam KOİ konsantrasyonu 101300-120200 mg/L ve çözülmüş KOİ konsantrasyonu 8661-11900 mg/L arasında elde edilmiştir.

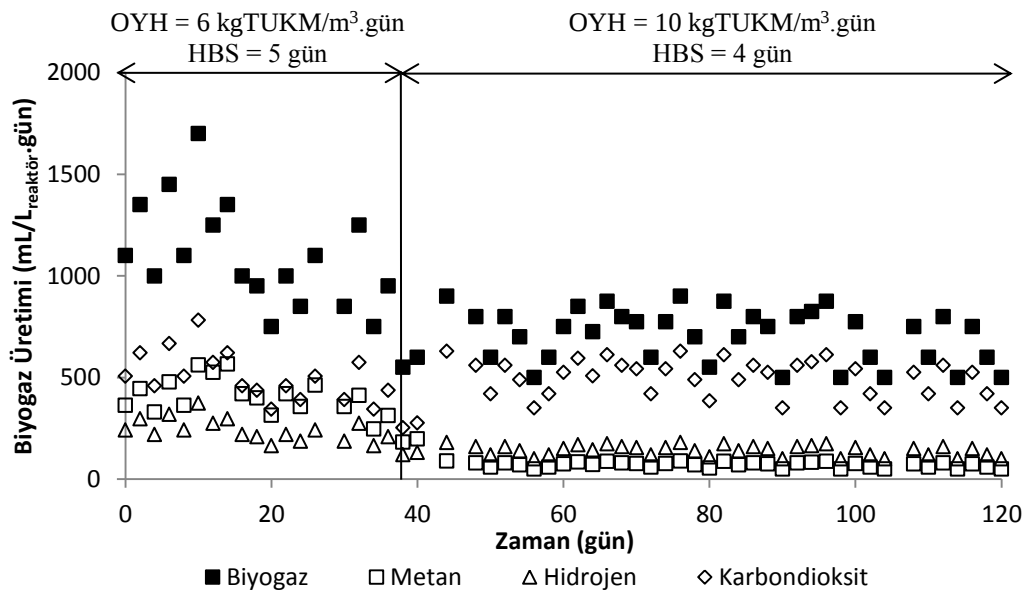
**Çizelge 7.1:** Çalışmada kullanılan yemek atığı ve arıtma çamurunun özellikleri.

| Parametre    | Birim | Yemek Atığı | Arıtma Çamuru |
|--------------|-------|-------------|---------------|
| TKM          | %     | 21-23       | 17-22         |
| TUKM         | %     | 95-97       | 54-76         |
| Toplam KOİ   | g/L   | 127,3-180,6 | 101,3-120,2   |
| Çözülmüş KOİ | g/L   | 82,7-110,7  | 8,7-11,9      |

### 7.1 Hipertermofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar

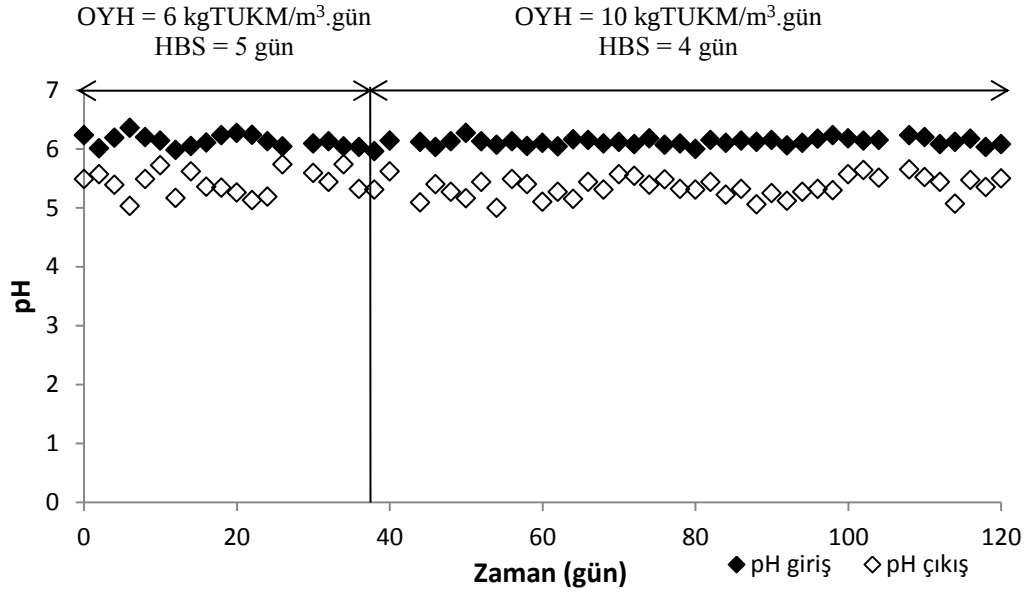
Hipertermofilik reaktöre, 0.-38. günler arasında organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru beslenmiş ve reaktör hidrolik bekletme süresi 5 gün olarak işletilmiştir. 38.-120. günler arasında ise hipertermofilik reaktöre organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru besleme yapılmış ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak işletilmiştir.

TUKM bazında %50-50 yemek atığı ve evsel atıksu arıtma çamuru besleme yapılmış olan hipertermofilik reaktörde üretilen biyogaz miktarları Şekil 7.1’de verilmiştir. Hipertermofilik reaktörde organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün iken üretilen biyogaz miktarı ortalama 1040 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün iken, 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında ortalama 718 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir. Ayrıca 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızınızında gözlenen biyogaz içeriğinde %32-42 oranında CH<sub>4</sub> elde edilirken, organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün arttırıldığında biyogazdaki CH<sub>4</sub> miktarı %10-20 oranına azalarak ve CO<sub>2</sub> miktarı artmıştır.



Şekil 7.1: Hipertermofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği.

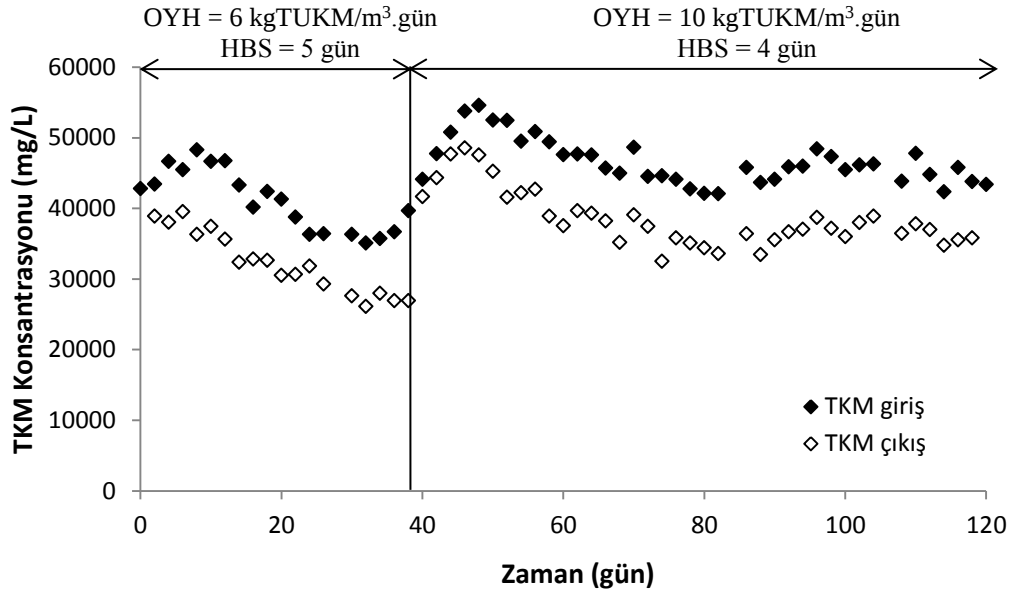
Hipertermofilik reaktörün başlangıç pH'ı 6-6,2 seviyelerine ayarlanmış olup, çıkıştaki pH'ın 5,0-5,5 seviyelerinde olduğu görülmüştür. Hipertermofilik reaktördeki pH ayarlaması NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Organik yükleme 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün iken giriş pH'ı 6,13±0,11 ve çıkış pH'ı 5,43±0,21, organik yükleme 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında giriş pH'ı 6,12±0,06 ve çıkış pH'ı 5,35±0,17 olarak elde edilmiştir (Şekil 7.2).



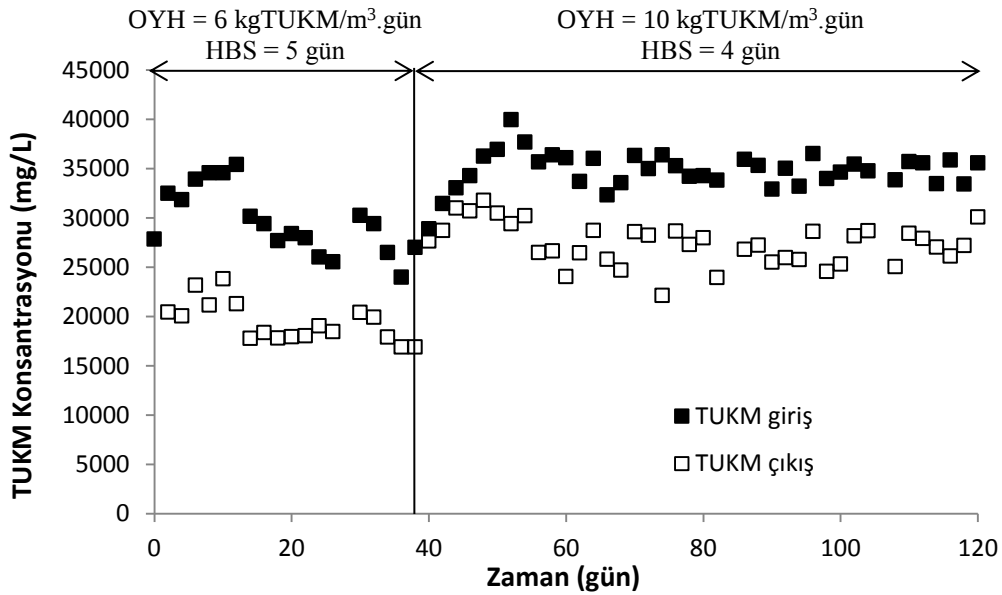
**Şekil 7.2:** Hipertermofilik reaktörde pH değişimi.

Hipertermofilik reaktörde TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de verilmiştir. Hipertermofilik reaktörde organik yükleme 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün (0-38. günler arası) iken giriş ortalama TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 41415±4322 mg/L ve 29942±3169 mg/L, çıkış ortalama TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 32621±4354 mg/L ve 19560±1972 mg/L olarak elde edilmiştir. Buna göre, hipertermofilik şartlarda TUKM giderimi %35±4 olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızıOrganik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında (38.-80. günler arasında) ise giriş TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 47900±3263 mg/L ve 34118±3086 mg/L olarak elde edilirken, reaktör çıkışında TKM ve TUKM konsantrasyonları 39070±5371 mg/L ve 27890±2627 mg/L konsantrasyonlarına düşmüştür. Hipertermofilik reaktörde 80.-120. günler arasında giriş TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 45154±1847 mg/L ve 34671±1029 mg/L olarak elde edilirken, reaktör çıkışında TKM ve TUKM konsantrasyonları 36483±1586 mg/L ve 26800±1593 mg/L konsantrasyonlarına düşmüştür. Hipertermofilik reaktörde organik yükleme hızıorganik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında 38.-120. günler arasında ortalama olarak giriş TKM ve TUKM konsantrasyonları sırasıyla, 46458±3367 mg/L ve 34643±2223 mg/L olarak elde edilirken, reaktör çıkışında TKM ve TUKM konsantrasyonları 38137±4355 mg/L ve 27124±2696 mg/L konsantrasyonlarına düşmüştür. Hipertermofilik reaktör içerisinde organik yükleme hızıorganik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında reaktör giriş

ve çıkış TUKM konsantrasyonlarına göre TUKM giderim verimi %10-28 arasında değişmiş olup ortalama olarak %22 TUKM giderimi elde edilmiştir.



**Şekil 7.3:** Hipertermofilik reaktörde TKM konsantrasyonu değişimi.



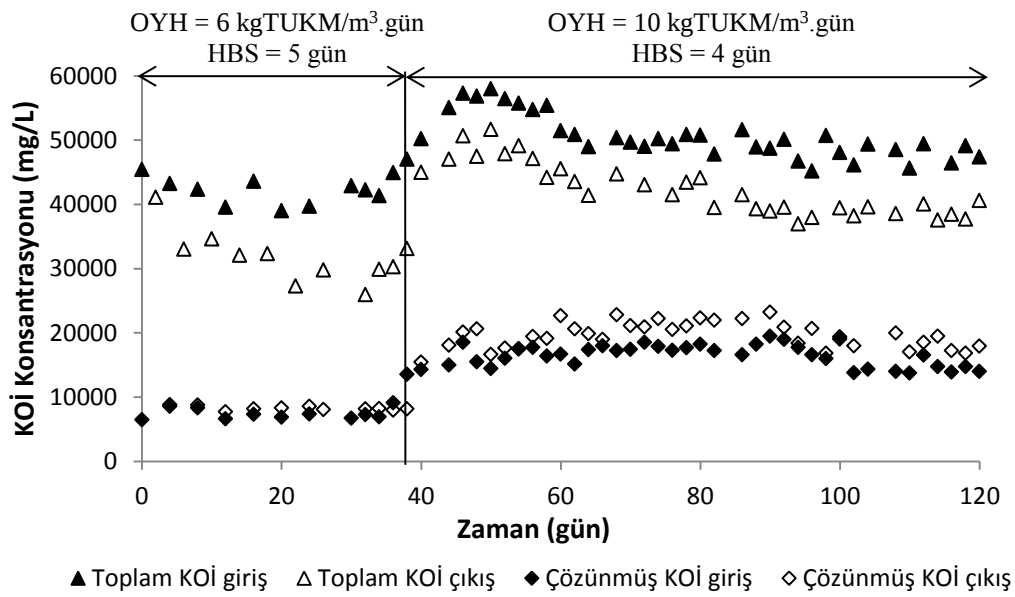
**Şekil 7.4:** Hipertermofilik reaktörde TUKM konsantrasyonu değişimi.

Bu çalışmada hipertermofilik fermentasyon ile elde edilen TUKM giderim verimleri, literatür ile karşılaştırıldığında, sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ön çöktürme çamurunun hipertermofilik fermentasyonunda %5 katı madde ve 2 günlük hidrolik bekletme süresinde %29,4 TUKM giderimi elde edilmiştir (Lu ve diğ., 2008). Aktif çamurun hipertermofilik fermentasyonunda ise 5 gün hidrolik bekletme süresi ve 6,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı organik yükleme hızında %16,5

TUKM giderimi; 3 gün hidrolik bekletme süresi ve 10,1 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızıorganik yükleme hızında %23,8 TUKM giderimi ve 2 gün hidrolik bekletme süresi ve 14,8 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında ise %25,3 TUKM giderimi elde edilmiştir (Bolzonella ve diğ., 2007). Sebze ve meyve atıklarının mezofilik fermentasyonunda ise 3-4 gün hidrolik bekletme süresi ve 16-30 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında %16-26 TUKM giderimi elde edilirken, 7-8 gün hidrolik bekletme süresi ve 16-20 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında %50-60 TUKM giderimi gözlenmiştir (Traverso ve diğ., 2000).

Hipertermofilik reaktörde organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün iken başlangıç toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırasıyla, 42226±2129 mg/L ve 7459±904 mg/L iken, hipertermofilik arıtma sonunda 31574±4272 mg/L ve 8269±322 mg/L olarak elde edilmiştir (Şekil 7.5). Organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak beslendiğinde hipertermofilik reaktörde ortalama %25 toplam KOİ giderimi gözlenirken, çözünmüş KOİ konsantrasyonu ortalama %11 oranında artmıştır. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında ise 38.-80. günler arasında giriş toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırasıyla, 52435±3559 mg/L ve 16711±1491 mg/L iken, reaktör çıkışında toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları 46336±2938 mg/L ve 19648±2097 mg/L olarak elde edilirken, 80.-120. günler arasında ise giriş ve çıkış toplam KOİ konsantrasyonu sırasıyla, 48249±1813 mg/L ve 39659±1917 mg/L, giriş ve çıkış çözünmüş KOİ konsantrasyonu sırasıyla, 16107±2007 mg/L ve 19620±2038 mg/L olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında 38.-120. günler arasında ise ortalama giriş toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırasıyla, 50512±3448 mg/L ve 16432±1751 mg/L iken, reaktör çıkışında toplam KOİ ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları 42492±4099 mg/L ve 19633±2036 mg/L olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında ise hipertermofilik reaktörde ortalama %16 toplam KOİ giderimi gözlenirken, çözünmüş KOİ konsantrasyonu ortalama olarak %19 oranında artmıştır. Meyve ve sebze atıklarının mezofilik fermentasyonunda 3 gün hidrolik bekletme süresinde, 3,7 kg KOİ/ m<sup>3</sup>.gün, 7,5 kg KOİ/ m<sup>3</sup>.gün ve 10,1 3,7 kg KOİ/ m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında sırasıyla, %36, %44 ve %45 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir (Bouallagui ve diğ., 2004).

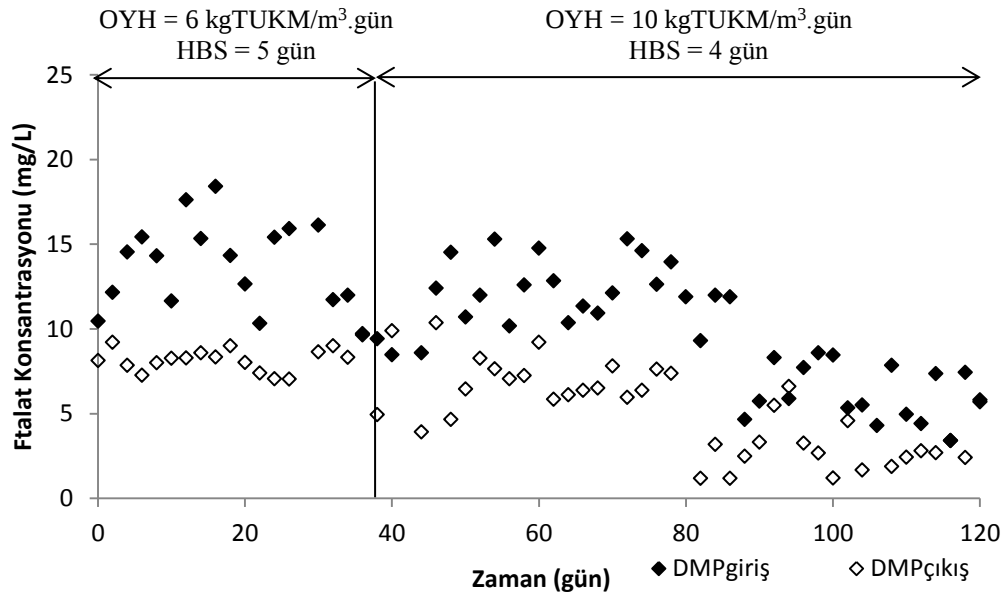
Organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak besleme yapıldığında KOİ<sub>çözünmüş</sub>/KOİ<sub>toplam</sub> girişte %18 iken reaktör çıkışında %26 değerine artmış ve organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında ise KOİ<sub>çözünmüş</sub>/KOİ<sub>toplam</sub> girişte %33 iken reaktör çıkışında %46 değerine artmıştır. Aktif çamurun hipertermofilik fermentasyonunda ise reaktördeki KOİ<sub>çözünmüş</sub>/KOİ<sub>toplam</sub> oranı, 5 gün hidrolik bekletme süresi ve 6,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında %36; 3 gün hidrolik bekletme süresi ve 10,1 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında %32 ve 2 gün hidrolik bekletme süresi ve 14,8 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında ise %27 olarak belirtilmiştir (Bolzonella ve diğ., 2007).



**Şekil 7.5:** Hipertermofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu değişimleri.

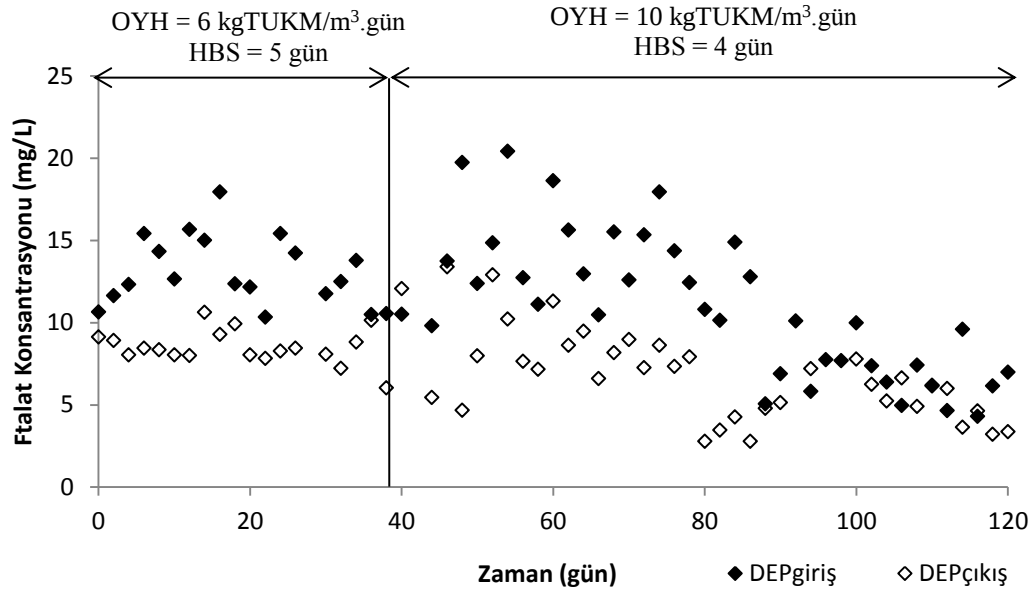
Hipertermofilik reaktörde organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün iken, reaktör girişinde toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonu sırasıyla, 4119±1338 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 5164±1908 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> olarak elde edilirken; reaktör çıkışında 6973±1580 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 9021±3843 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> değerlerine arttığı gözlenmiştir. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak besleme yapıldığında, reaktör girişindeki toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonunun %70'i asetik asit ve %5'i propiyonik asit, %14'i bütirik asit, %2'si valerik asit ve %9'u kaproik asit, hekzanoik asit ve heptanoik asitten oluşurken; reaktör çıkışındaki toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonunun %76'sı asetik asit, %4'ü propiyonik asit, %19'i bütirik asit, %1'si valerik asitten oluşmaktadır.

Hipertermofilik reaktörde ftalat konsantrasyonlarının değişimi DMP için Şekil 7.6'da, DEP için Şekil 7.7'de, DBP için Şekil 7.8'de, BBP için Şekil 7.9'da ve DEHP için ise Şekil 7.10'da verilmiştir. Organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak besleme yapıldığında reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla, 13,6±2,7 mg/L, 13,1±2,1 mg/L, 13,8±2,2 mg/L, 12,7±2,7 mg/L ve 20,2±4,3 mg/L iken, reaktör çıkışında sırasıyla, 8,1±1,0 mg/L, 8,5±1,0 mg/L, 10,2±2,3 mg/L, 9,0±2,6 mg/L ve 18,8±3,8 mg/L olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olduğunda DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimleri ortalama olarak %40, %35, %26 ve %29 olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik reaktörde 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında tutarlı bir DEHP giderimi gözlenmemiştir.

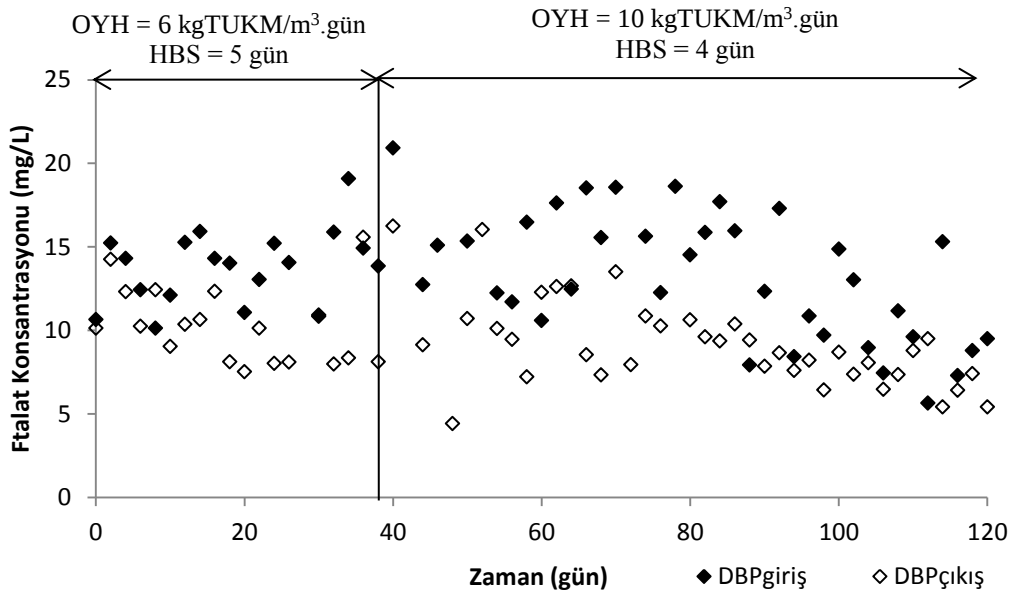


**Şekil 7.6:** Hipertermofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi.

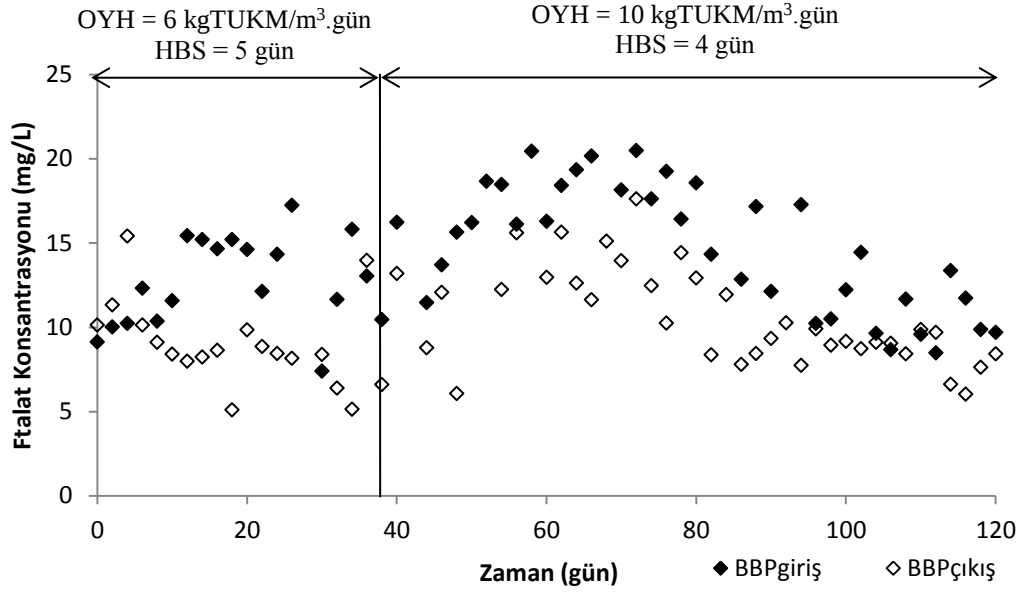
Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine artırıldığında ise; 38-80. günler arasında reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla, 12,3±2,1 mg/L, 14,1±3,2 mg/L, 15,2±3,0 mg/L, 17,5±2,3 mg/L ve 17,6±1,2 mg/L iken; reaktör çıkışında sırasıyla, 6,8±2,1 mg/L, 8,4±2,7 mg/L, 10,6±3,0 mg/L, 12,8±2,7 mg/L ve 17,0±2,0 mg/L olarak elde edilmiştir. Buna göre 38.-80. günler arasında hipertermofilik reaktörde ortalama giderim verimleri DMP, DEP, DBP ve BBP ftalatları için sırasıyla, %45, %40, %31 ve %37 olarak elde edilmiştir. DEHP için ise 38.-80. günler arasında herhangi bir giderim gözlenmemiştir.



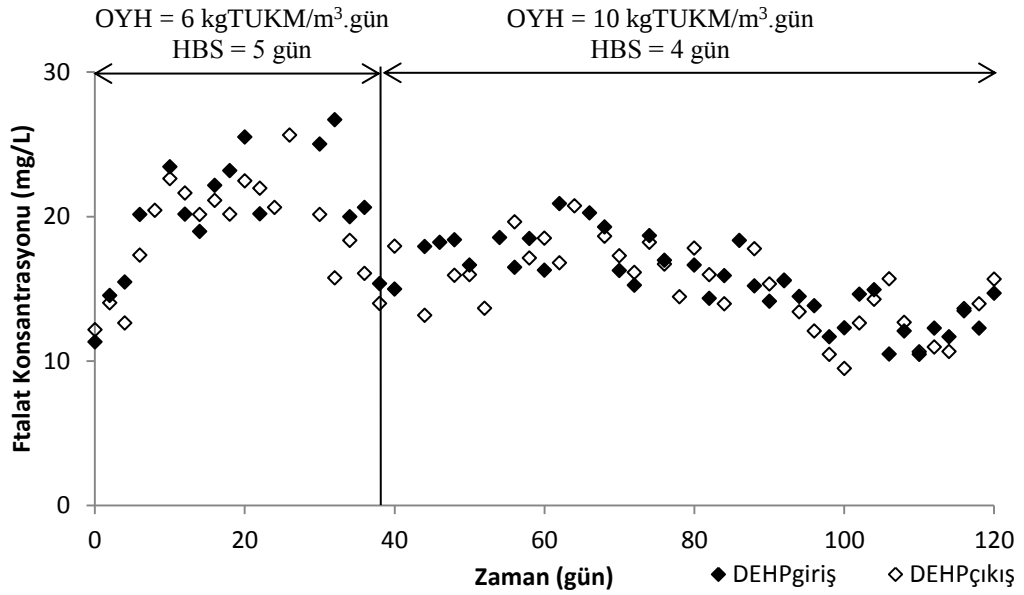
Şekil 7.7: Hipertermofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi.



Şekil 7.8: Hipertermofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.9:** Hipertermofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.10:** Hipertermofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi.

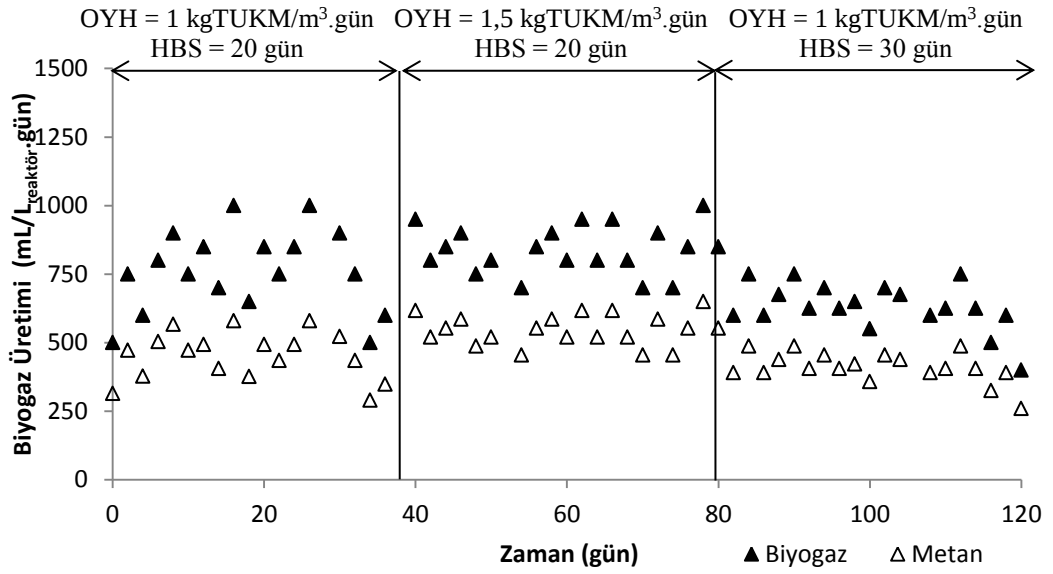
Çalışmanın 80.-120. günler arasında ise reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $7,0 \pm 2,4$  mg/L,  $7,8 \pm 2,8$  mg/L,  $11,4 \pm 3,7$  mg/L,  $11,9 \pm 2,6$  mg/L ve  $13,6 \pm 2,0$  mg/L iken, reaktör çıkışında  $3,1 \pm 1,6$  mg/L,  $5,0 \pm 1,5$  mg/L,  $7,9 \pm 1,4$  mg/L,  $8,8 \pm 1,3$  mg/L ve  $13,4 \pm 2,3$  mg/L olarak elde edilmiştir. Reaktör giriş çıkışına göre 38.-80. günler arasında hipertermofilik reaktörde ortalama giderim verimleri DMP, DEP, DBP ve BBP ftalatları için sırasıyla, %56, %35, %30 ve %26 olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine arttırıldığında DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimleri

38.-120. günler arasında ortalama olarak %48, %37, %30 ve %28 olarak elde edilmiştir. Organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerinde DEHP konsantrasyonunda tutarlı bir azalma görülmemiş olup, herhangi bir DEHP giderimi gözlenmemiştir.

## 7.2 Termofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar

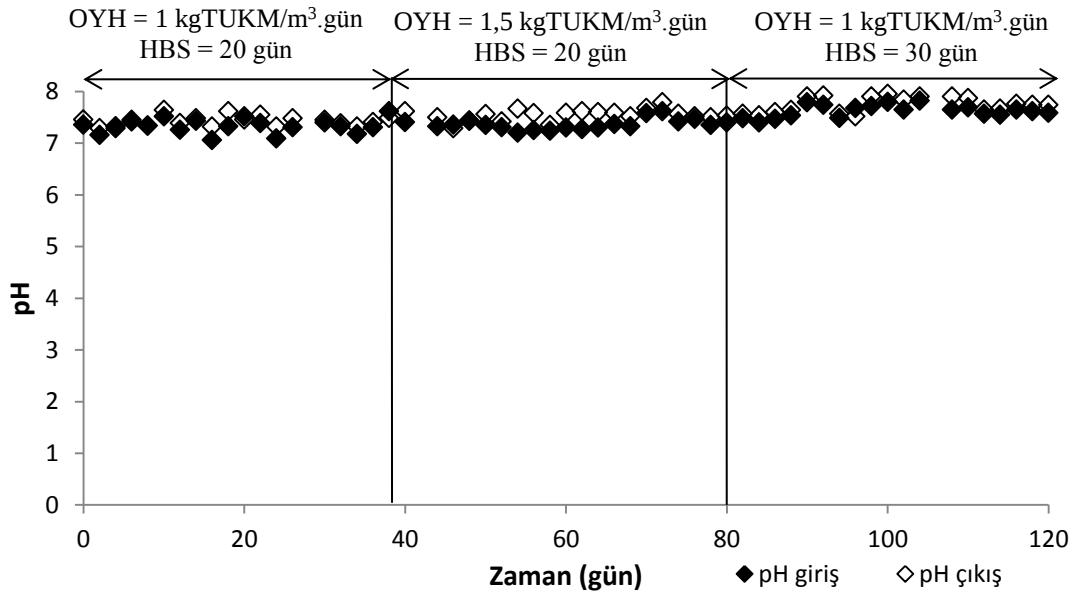
Termofilik reaktör 0.-38. günler arasında hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. Termofilik reaktöre, 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı ve 5 gün hidrolik bekletme süresi ile işletilen hipertermofilik reaktörden çıkan substrat beslenmiştir. Termofilik reaktörde, 38.-80. günler arasında işletme koşulları değiştirilmemiş ancak hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün'e arttırılmış hidrolik bekletme süresi ise 4 güne düşürülmüştür. Hipertermofilik reaktörden çıkan atık, termofilik reaktöre beslenmiş ve ortalama organik yükleme hızı 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. 80.-120. günler arasında ise termofilik reaktörün hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarılmıştır. Hipertermofilik reaktördeki işletme koşulları değiştirilmemiştir. Termofilik reaktörde ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir.

Termofilik reaktörde 0-38. günler arasında yaklaşık 757 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün elde edilmiş olup biyogaz içerisindeki metan miktarı 453 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir (Şekil 7.11). 38.-80. günler arasında ise; bu değerler 831 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün ve 540 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir. 80.-120. günler arasında ise; biyogaz ve metan miktarı sırasıyla, 632 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün ve 411 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir.



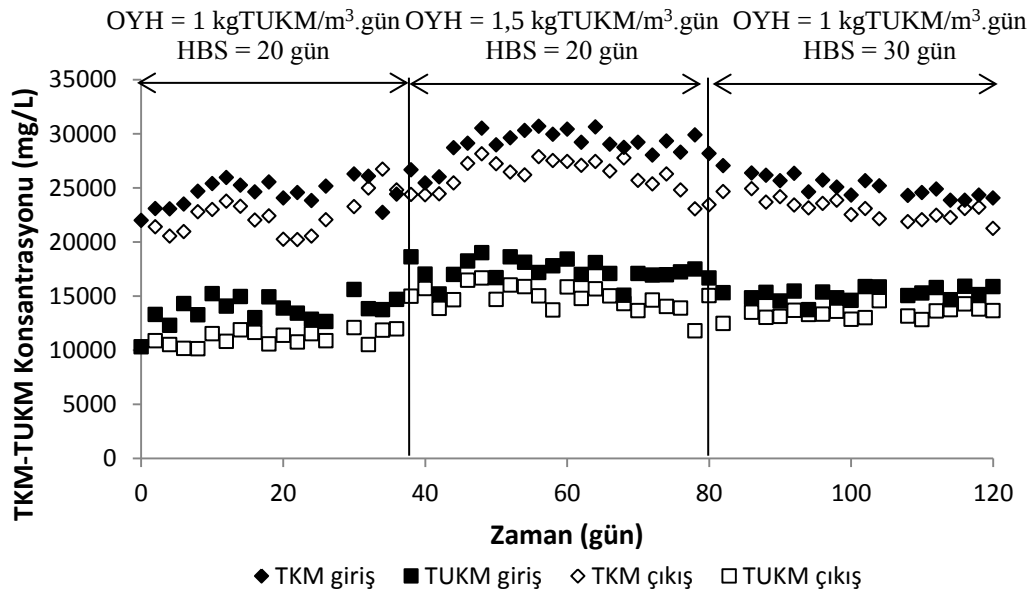
**Şekil 7.11:** Termofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği.

Termofilik reaktörün giriş ve çıkışında pH değişimleri Şekil 7.12’de verilmiştir. Termofilik reaktöre ayrı bir tampon ilavesi veya pH ayarlaması yapılmamıştır. 0-38. günler arasında termofilik reaktörün giriş pH’ı ortalama  $7,34 \pm 0,14$  ve çıkış pH’ı ortalama  $7,44 \pm 0,11$  olarak elde edilmiştir. 38.-80. günler arasında ise giriş pH’ı  $7,37 \pm 0,06$  iken çıkış pH’ı  $7,55 \pm 0,17$  değerine yükselmiştir. 80.-120. günler arasında ise giriş ve çıkış pH değerleri sırasıyla,  $7,63 \pm 0,05$  ve  $7,75 \pm 0,13$  olarak elde edilmiştir.



**Şekil 7.12:** Termofilik reaktörde pH değişimi.

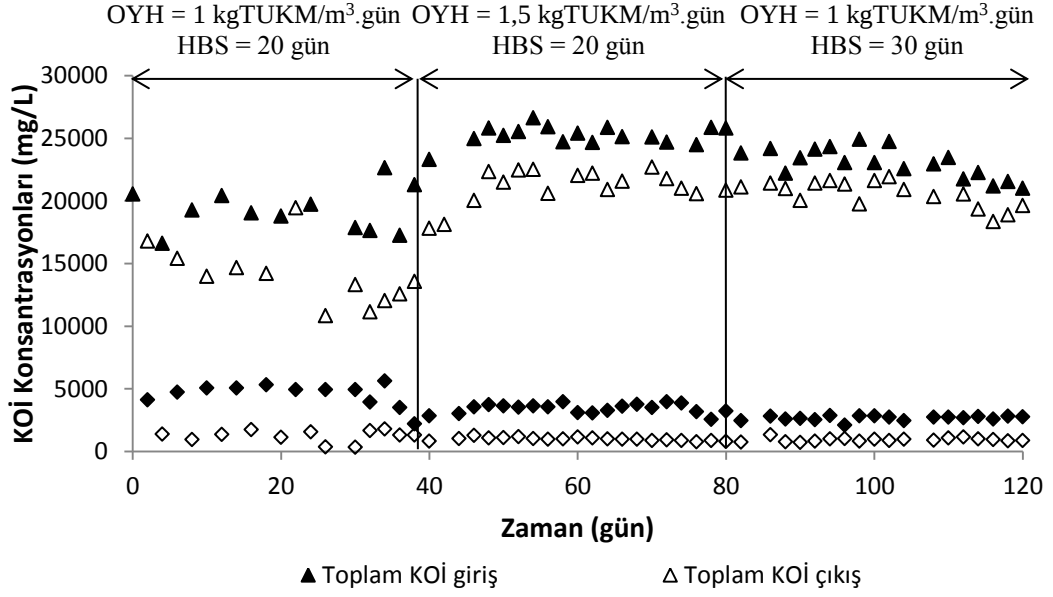
Termofilik şartlarda reaktör girişinde ve çıkışında TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi Şekil 7.13’de verilmiştir. Termofilik reaktörlerde 38. güne kadar girişte  $24461 \pm 1233$  mg/L TKM ve  $13684 \pm 1254$  mg/L TUKM konsantrasyonu elde edilmiş ve çıkışta  $22539 \pm 1846$  mg/L TKM ve  $11123 \pm 645$  mg/L TUKM konsantrasyonlarına düşmüştür. Termofilik şartlarda TUKM giderim verimi  $\%19 \pm 9$  olarak elde edilmiştir. 38.-80. günler arasında ise  $28959 \pm 1432$  mg/L TKM ve  $17346 \pm 998$  mg/L TUKM konsantrasyonu girişte sağlanırken, bu değerler reaktör çıkışında  $26107 \pm 1798$  mg/L TKM ve  $14833 \pm 1110$  mg/L TUKM konsantrasyonlarına düşerek ve reaktörde  $\%15$  TUKM giderimi elde edilmiştir. Termofilik reaktörün hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarıldığında ise reaktör girişinde  $25122 \pm 959$  mg/L TKM ve  $15191 \pm 582$  mg/L TUKM konsantrasyonu elde edilirken, reaktör çıkışında bu konsantrasyonlar  $23082 \pm 987$  mg/L TKM ve  $13422 \pm 522$  mg/L TUKM değerlerine düşerek ve TUKM giderimi  $\%12$  olarak gerçekleşmiştir.



**Şekil 7.13:** Termofilik reaktörde TKM ve TUKM konsantrasyonları değişimi.

Termofilik reaktörde ilk 38 gün içerisinde reaktördeki giriş ve çıkış toplam KOİ konsantrasyonu sırasıyla,  $19086 \pm 1742$  mg/L ve  $14052 \pm 2541$  mg/L iken, çözünmüş KOİ konsantrasyonu girişte  $4749 \pm 633$  mg/L değerinden  $1240 \pm 510$  mg/L değerine düşmüş olup, reaktör içerisinde ortalama  $\%73$  çözünmüş KOİ giderimi ve  $\%26$  toplam KOİ giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 7.14). 38.-80. günler arasında ortalama toplam KOİ konsantrasyonu  $25257 \pm 1323$  mg/L değerinden  $21133 \pm 1417$  mg/L değerine düşerken, çözünmüş KOİ konsantrasyonu ise  $3432 \pm 381$  mg/L değerinden  $995 \pm 132$  mg/L değerine düşmüştür. Bu dönem içerisinde, reaktör içerisinde

çözünmüş KOİ giderimi %71 iken, toplam KOİ giderimi %16 olarak gerçekleşmiştir. Termofilik reaktörde hidrolik bekleme süresi 30 güne çıkarıldığında ise reaktör girişinde toplam KOİ konsantrasyonu  $23048 \pm 1201$  mg/L ve reaktör çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu  $20554 \pm 1051$  mg/L elde edilirken, %11 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir. Çözünmüş KOİ konsantrasyonları reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla,  $2673 \pm 192$  mg/L ve  $939 \pm 155$  mg/L olarak elde edilmiştir. Bu dönem içerisinde çözünmüş KOİ giderimi %65 olarak gerçekleşmiştir.

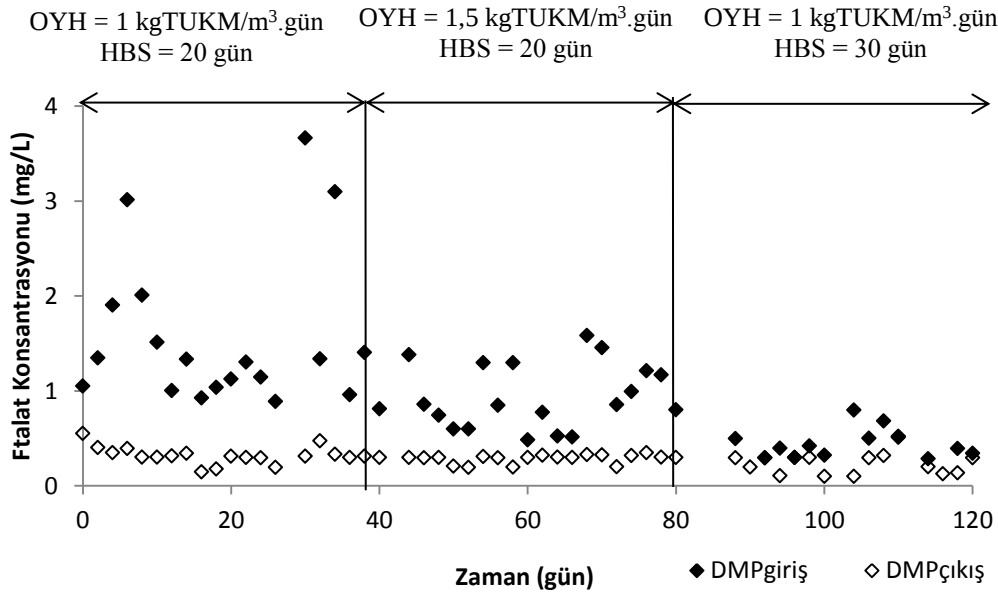


**Şekil 7.14:** Termofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları değişimleri.

Termofilik reaktördeki toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonu ise 0.-38. günler arasında reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla,  $993$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$  ve  $181$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$  olarak elde edilirken, 38-80. günler arasında reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla,  $611$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$  ve  $94$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$ 'dir. Bu değerler 80.-120. günler arasında ise reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla,  $597$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$  ve  $101$  mg/L  $KOİ_{eşdeğeri}$  olarak elde edilmiştir.

Termofilik reaktörde ftalat konsantrasyonlarının değişimi DMP için Şekil 7.15'de, DEP için Şekil 7.16'de, DBP için Şekil 7.17'de, BBP için Şekil 7.18'de ve DEHP için ise Şekil 7.19'da verilmiştir. 0.-38. günler arasında reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $1,58 \pm 0,81$  mg/L,  $0,90 \pm 0,38$  mg/L,  $1,01 \pm 0,35$  mg/L,  $1,36 \pm 0,32$  mg/L ve  $16,34 \pm 3,86$  mg/L iken, reaktör çıkışında  $0,32 \pm 0,09$  mg/L,  $0,27 \pm 0,14$  mg/L,  $0,41 \pm 0,18$  mg/L,  $0,84 \pm 0,29$  mg/L ve  $15,38 \pm 3,09$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP ve

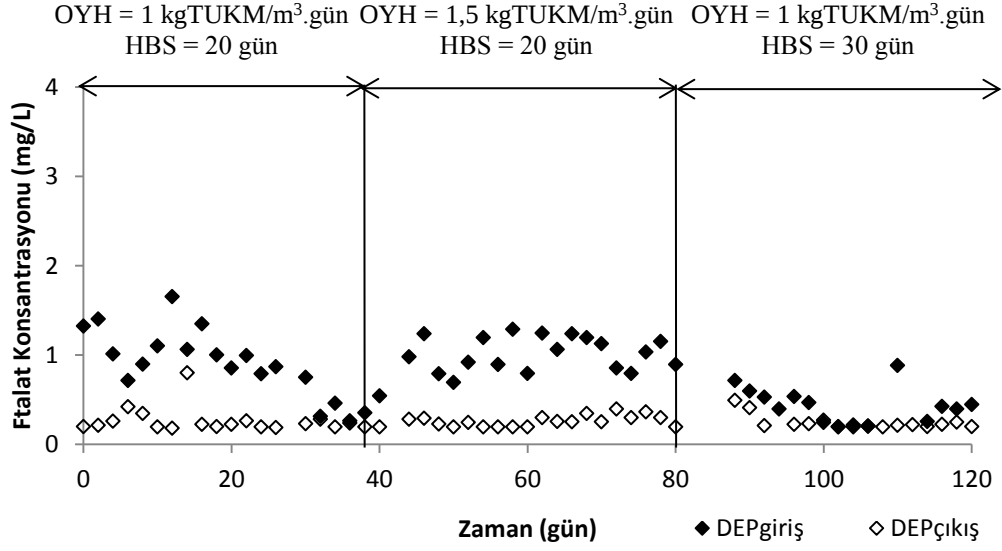
BBP için %80, %70, %59 ve %38 olarak elde edilirken, DEHP konsantrasyonunda anlamlı bir giderim görülememiştir. 38.-80. günler arasında ise reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $0,94 \pm 0,34$  mg/L,  $1,00 \pm 0,21$  mg/L,  $1,21 \pm 0,46$  mg/L,  $1,85 \pm 0,49$  mg/L ve  $15,12 \pm 2,97$  mg/L iken, reaktör çıkışında bu değerler  $0,29 \pm 0,05$  mg/L,  $0,26 \pm 0,06$  mg/L,  $0,50 \pm 0,31$  mg/L,  $1,06 \pm 0,45$  mg/L ve  $15,02 \pm 2,62$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP ve BBP için %69, %74, %59 ve %43 olarak elde edilirken, DEHP konsantrasyonunda herhangi bir giderim görülememiştir. Termofilik reaktörde 0.-38. günler arasında elde edilen ftalat giderim verimleri ile karşılaştırıldığında DMP giderim verimi düşerken, DBP giderim verimi değişmemiş, DEP ve BBP giderim verimleri artmıştır.



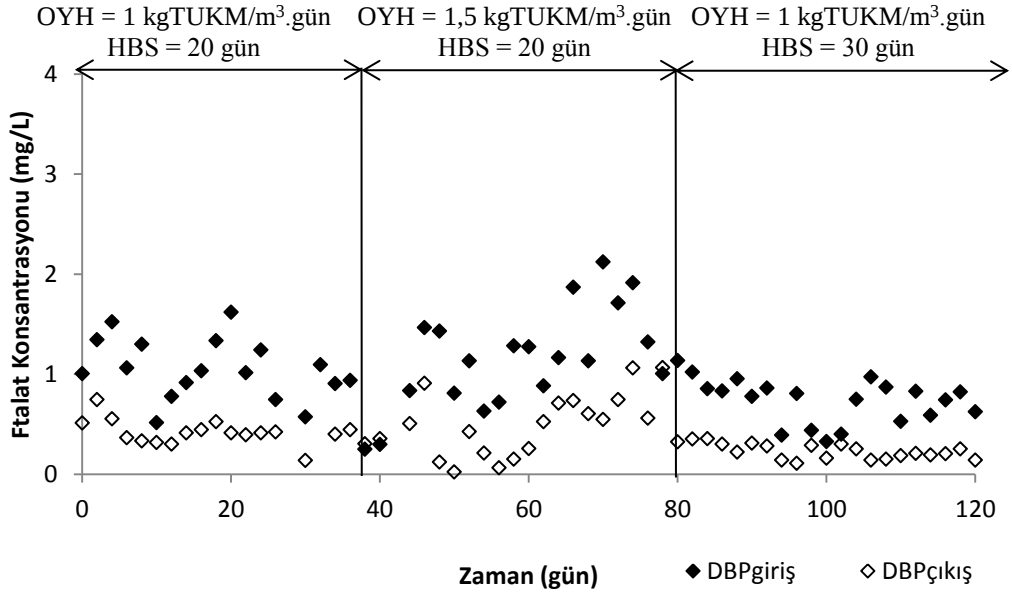
**Şekil 7.15:** Termofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi.

Termofilik reaktörlerde hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarıldığında ise reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $0,43 \pm 0,16$  mg/L,  $0,47 \pm 0,23$  mg/L,  $0,72 \pm 0,21$  mg/L,  $1,18 \pm 0,30$  mg/L ve  $13,17 \pm 1,80$  mg/L iken, reaktör çıkışında bu değerler  $0,24 \pm 0,11$  mg/L,  $0,24 \pm 0,08$  mg/L,  $0,23 \pm 0,08$  mg/L,  $0,70 \pm 0,15$  mg/L ve  $12,12 \pm 4,03$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP ve BBP için sırasıyla, %45, %49, %68 ve %41 olarak elde edilirken, DEHP giderimi gözlenmemiştir. Termofilik reaktördeki hidrolik bekletme süresinin arttırılması DMP ve DEP giderim verimlerini düşürmüş gibi görünmesine rağmen, bu düşüş giriş ftalat konsantrasyonlarının düşmesinden kaynaklanmıştır. Termofilik reaktör çıkışında elde edilen DMP ve DEP

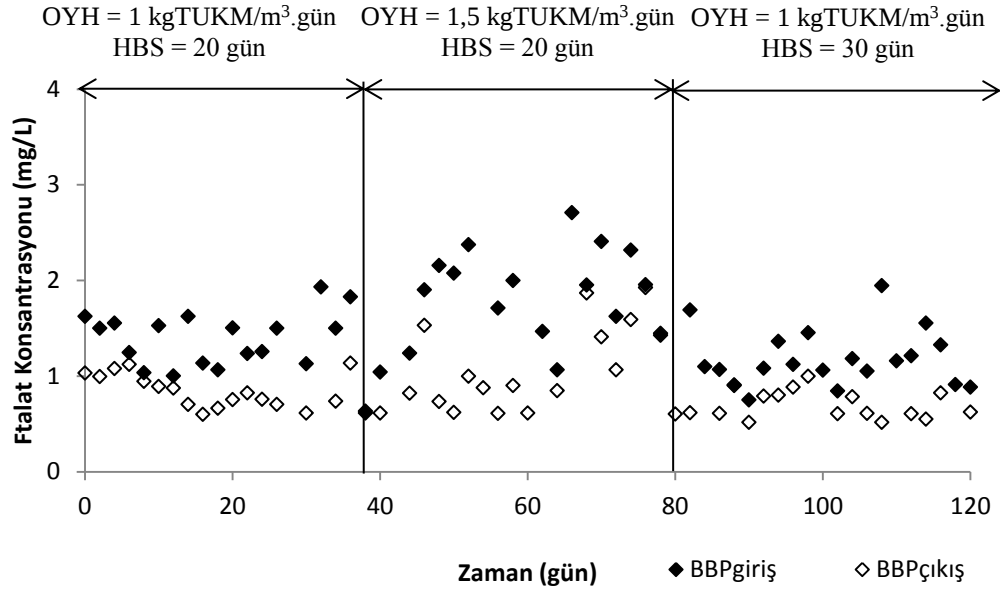
konsantrasyonlarında hidrolik bekletme süresinin arttırılması ile bir değişim görülmemiştir. DBP ve BBP konsantrasyonları incelendiğinde ise; hidrolik bekletme süresinin arttırılması DBP giderim verimini arttırmış, BBP giderim verimi ise değişmemiştir. Ancak termofilik reaktörde hidrolik bekletme süresinin arttırılması da herhangi bir DEHP giderimi sağlamamıştır.



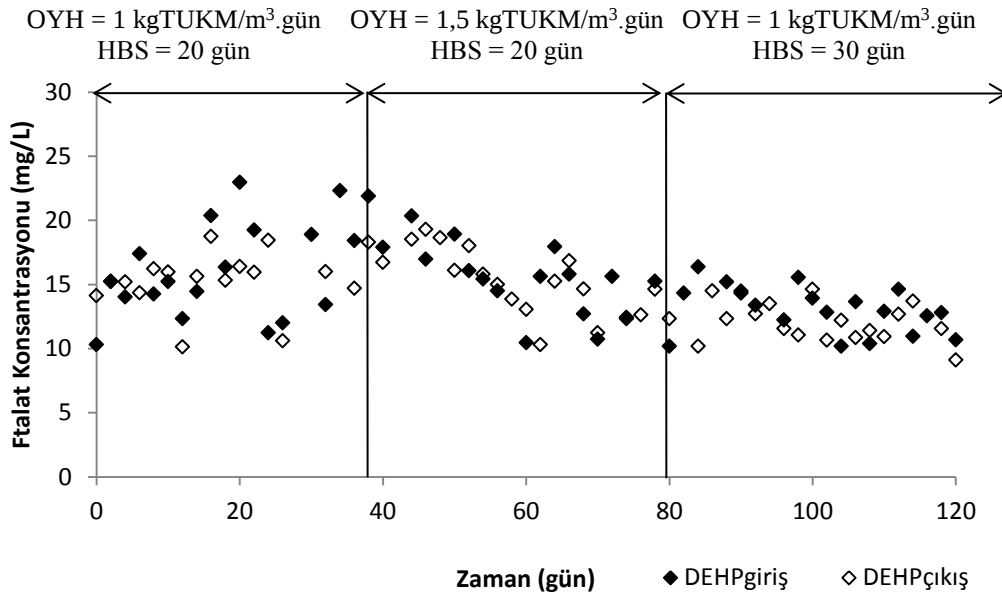
Şekil 7.16: Termofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi.



Şekil 7.17: Termofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.18:** Termofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi.



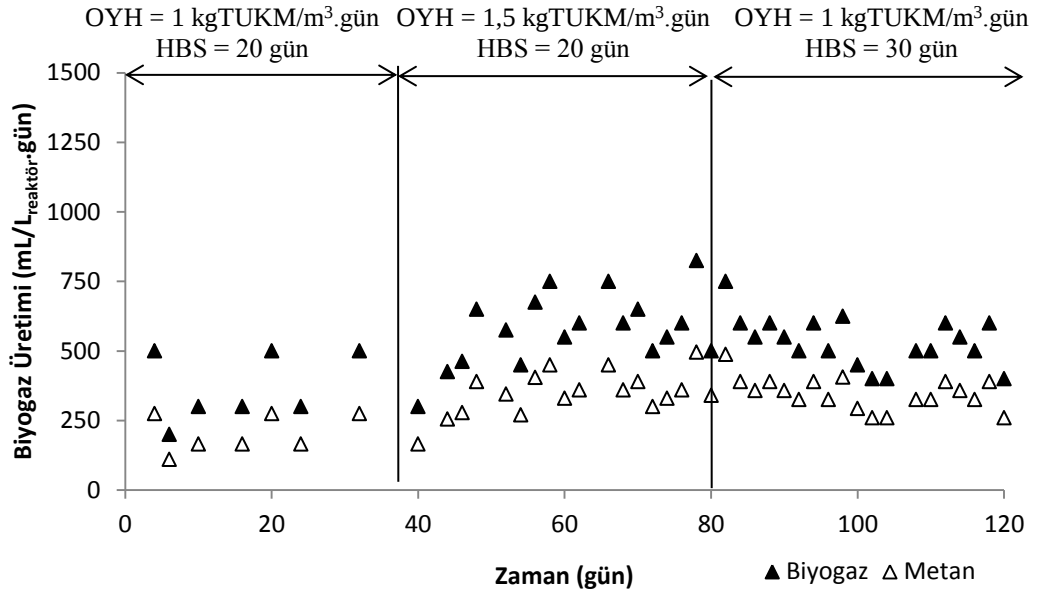
**Şekil 7.19:** Termofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi.

### 7.3 Mezofilik Reaktörde Elde Edilen Sonuçlar

Mezofilik reaktör 0.-38. günler arasında hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde işletilmiştir ve ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir. Mezofilik reaktöre 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı ve 5 gün hidrolik bekletme süresi ile işletilen hipertermofilik reaktörden çıkan substrat olarak beslenmiştir. Mezofilik reaktörde 38.-80. günler arasında işletme koşulları değiştirilmemiş olup hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızı 10 kg

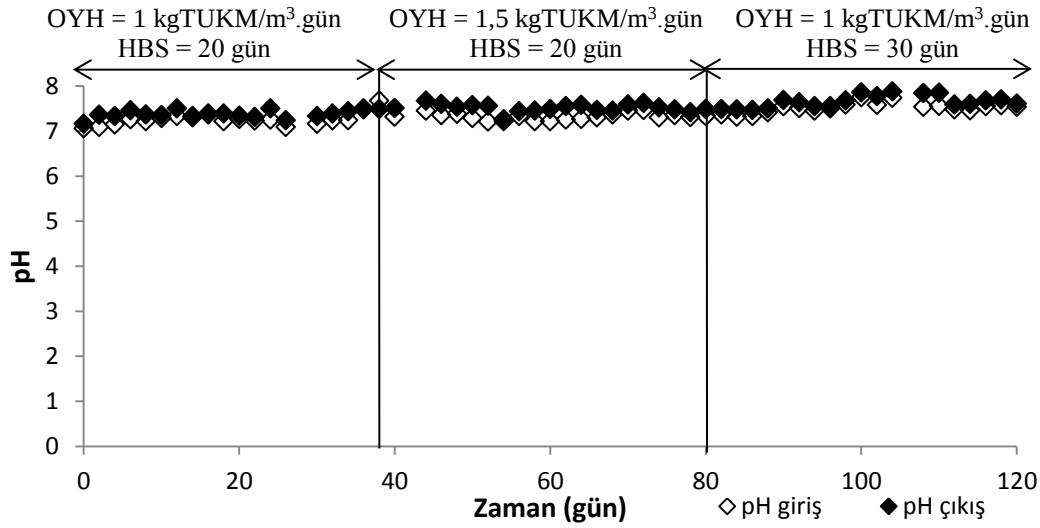
TUKM/m<sup>3</sup>.gün'e arttırılarak hidrolik bekletme süresi 4 güne düşürülmüştür. Hipertermofilik reaktörden çıkan atık mezofilik reaktöre beslenmiş olduğundan; mezofilik reaktöre gelen ortalama organik yükleme hızı ise 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün değerine artmıştır. 80.-120. günler arasında ise mezofilik reaktörün hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarılmıştır. Hipertermofilik reaktördeki işletme koşulları değiştirilmemiştir. Mezofilik reaktörde ortalama organik yükleme hızı ise 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün olarak elde edilmiştir.

Mezofilik reaktörde elde edilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 7.20'de verilmiştir. Mezofilik reaktörde 0.-38. günler arasında yaklaşık 363 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün elde edilmiş olup, biyogaz içerisindeki metan miktarı 199 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir. 38.-80. günler arasında ise bu değerler sırasıyla, 595 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün ve 359 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir. 80.-120. günler arasında ise biyogaz ve metan miktarları sırasıyla, 536 mL biyogaz/L<sub>reaktör</sub>.gün ve 348 mL CH<sub>4</sub>/L<sub>reaktör</sub>.gün olarak elde edilmiştir.



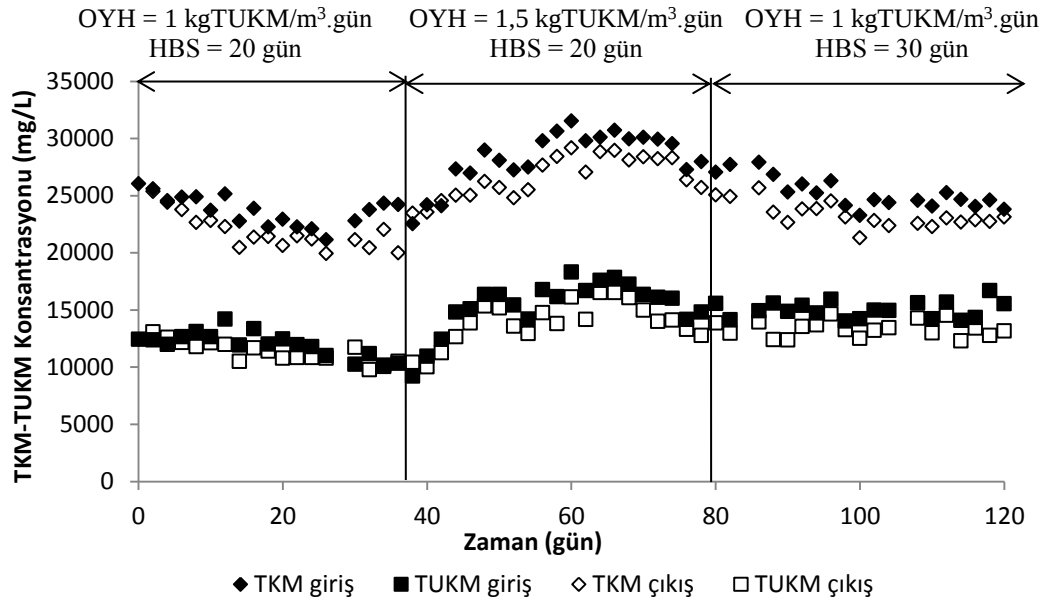
**Şekil 7.20:** Mezofilik reaktörde üretilen biyogaz ve içeriği.

Mezofilik reaktörün giriş ve çıkışındaki pH değişimleri Şekil 7.21'de verilmiştir. 0-38. günler arasında mezofilik reaktörün giriş pH'ı ortalama 7,26±0,14 ve çıkış pH'ı ortalama 7,38±0,09 olarak elde edilmiştir. 38.-80. günler arasında ise giriş pH'ı 7,32±0,08 iken, çıkış pH'ı 7,51±0,10 değerine yükselmiştir. 80.-120. günler arasında ise giriş ve çıkış pH değerleri sırasıyla, 7,52±0,11 ve 7,65±0,14 olarak elde edilmiştir.



**Şekil 7.21:** Mezofilik reaktörde pH değişimi.

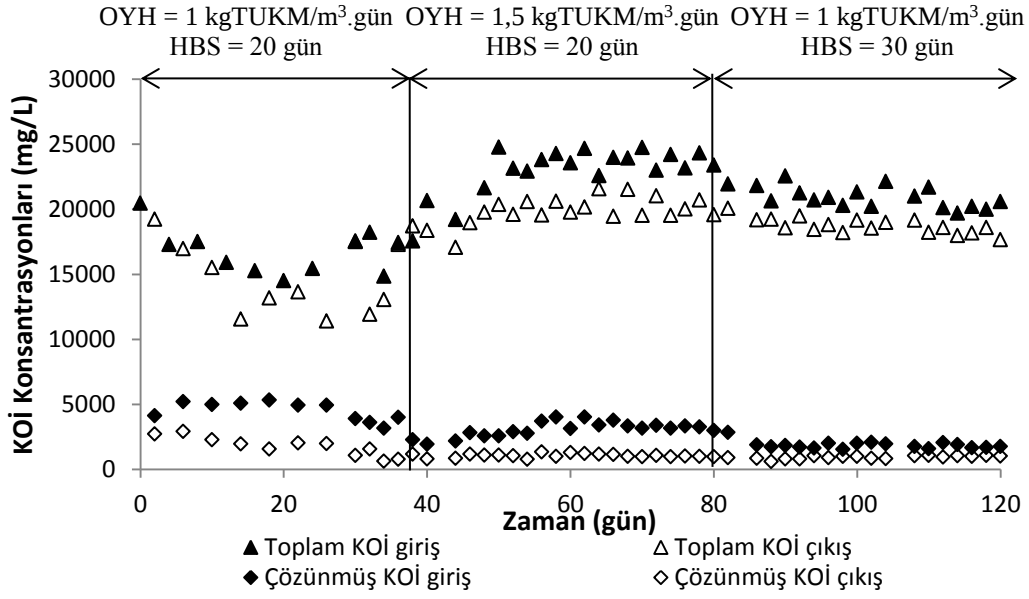
Mezofilik anaerobik arıtmada 0,-38. günler arasında giriş TKM ve TUKM konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $23732 \pm 1340$  mg/L ve  $11995 \pm 1090$  mg/L iken çıkışta bu değerler sırasıyla,  $22862 \pm 1567$  mg/L ve  $11565 \pm 1002$  mg/L olarak elde edilmiştir (Şekil 7.22). Bu dönemde mezofilik reaktör içerisinde, TUKM giderimi %4 gibi düşük bir değerde gerçekleşmiştir. 38.-80. günler arasında hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızı arttırıldığında ise, reaktör girişinde  $28244 \pm 2338$  mg/L TKM ve  $16099 \pm 2195$  mg/L TUKM konsantrasyonu elde edilirken, reaktör çıkışında  $26555 \pm 1822$  mg/L TKM ve  $13921 \pm 1795$  mg/L TUKM konsantrasyonları gözlenerek %14 TUKM giderimi elde edilmiştir. Mezofilik reaktörün hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarıldığında ise, reaktör girişinde  $25156 \pm 1319$  mg/L TKM ve  $14997 \pm 752$  mg/L TUKM konsantrasyonu elde edilirken, reaktör çıkışında bu konsantrasyonlar  $23223 \pm 1039$  mg/L TKM ve  $13305 \pm 715$  mg/L TUKM değerlerine düşmüştür. Bu dönem içerisinde ortalama olarak %11 TUKM giderimi gözlenmiştir.



**Şekil 7.22:** Mezofilik reaktörde TKM ve TUKM konsantrasyonu değişimi.

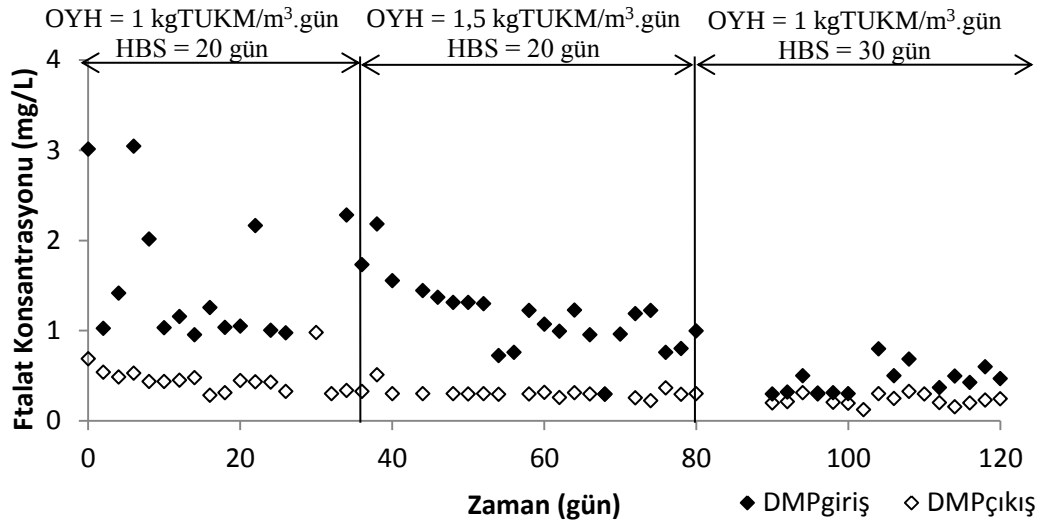
Mezofilik anaerobik arıtmada giriş toplam KOİ ve çözülmüş KOİ konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $16775 \pm 1767$  mg/L ve  $4523 \pm 763$  mg/L iken, çıkışta bu değerler sırasıyla,  $14668 \pm 2748$  mg/L ve  $1768 \pm 741$  mg/L olarak elde edilmiştir (Şekil 7.23). 38.-80. günler arasında ortalama toplam KOİ konsantrasyonu  $23413 \pm 1334$  mg/L değerinden  $19890 \pm 1042$  mg/L değerine düşerken, çözülmüş KOİ konsantrasyonu ise  $3079 \pm 494$  mg/L değerinden  $1051 \pm 150$  mg/L değerine düşmüştür. Toplam KOİ giderim verimi 38.-80. günler arasında ortalama %15 olarak gerçekleşmiştir. Mezofilik reaktörde hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarıldığında ise reaktör girişinde toplam KOİ konsantrasyonu  $20955 \pm 823$  mg/L ve reaktör çıkışında toplam KOİ konsantrasyonu  $18727 \pm 591$  mg/L olarak elde edilirken, çözülmüş KOİ konsantrasyonu reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla,  $1866 \pm 292$  mg/L ve  $930 \pm 126$  mg/L olarak elde edilmiştir.

Mezofilik reaktördeki toplam uçucu yağ asitleri konsantrasyonu ise 0-38 günler arasında reaktör giriş ve çıkışında 626 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 194 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> olarak elde edilirken, bu değerler 38-80. günler arasında reaktör giriş ve çıkışında sırasıyla, 685 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 112 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 80.-120. günler arasında ise sırasıyla, 667 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> ve 113 mg/L KOİ<sub>eşdeğeri</sub> olarak elde edilmiştir.

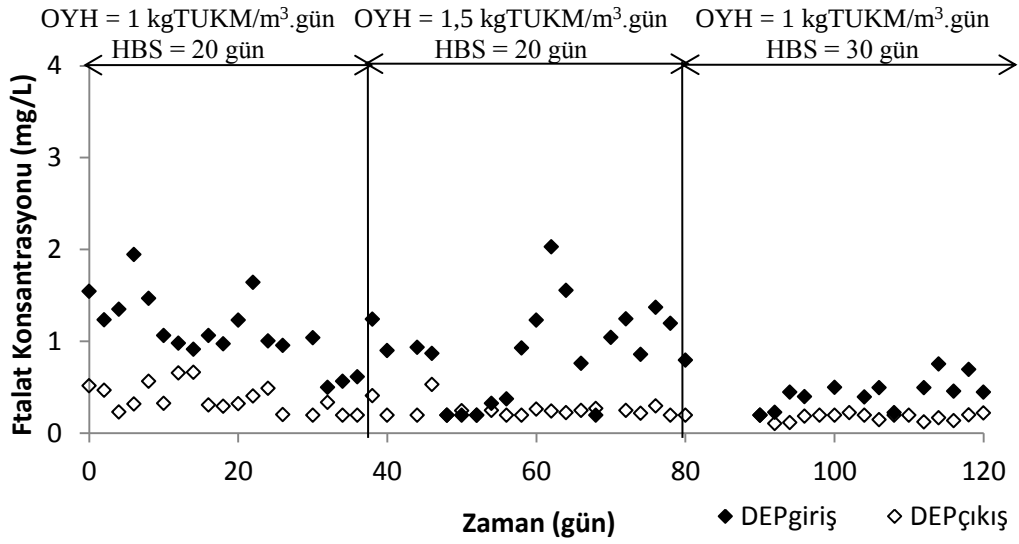


**Şekil 7.23:** Mezofilik reaktörde toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları değişimleri.

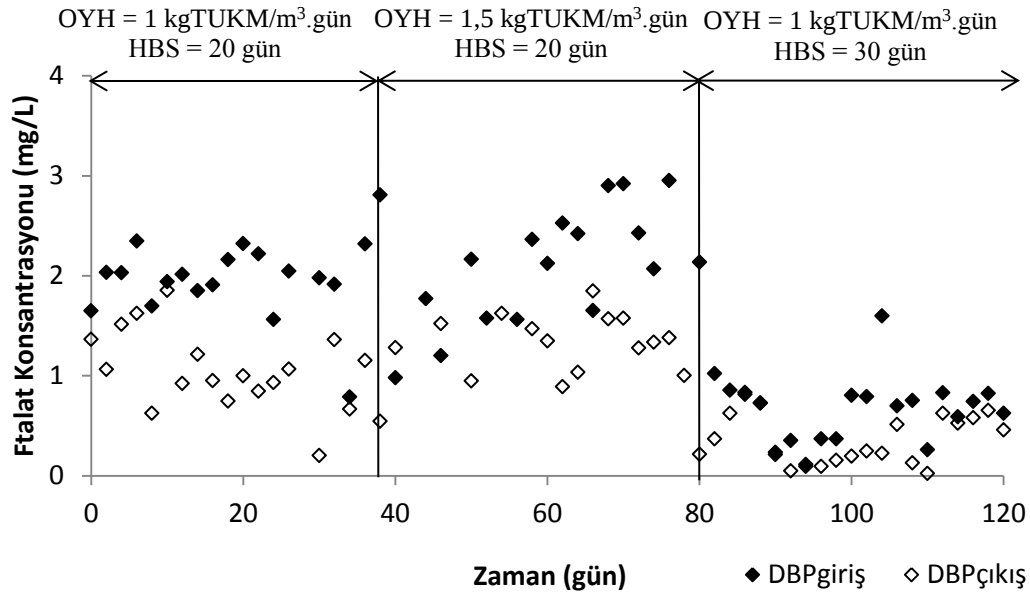
Mezofilik reaktörde ftalat konsantrasyonlarının değişimi DMP için Şekil 7.24’de, DEP için Şekil 7.25’de, DBP için Şekil 7.26’da, BBP için Şekil 7.27’de ve DEHP için ise Şekil 7.28’de verilmiştir. 0.-38. günler arasında reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $2,03 \pm 1,43$  mg/L,  $1,12 \pm 0,37$  mg/L,  $1,98 \pm 0,41$  mg/L,  $2,43 \pm 0,50$  mg/L ve  $19,19 \pm 2,72$  mg/L iken, reaktör çıkışında sırasıyla,  $0,46 \pm 0,16$  mg/L,  $0,37 \pm 0,15$  mg/L,  $1,04 \pm 0,40$  mg/L,  $1,62 \pm 0,48$  mg/L ve  $18,79 \pm 2,82$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP ve BBP için %77, %67, %48 ve %34 olarak elde edilirken, DEHP konsantrasyonunda anlamlı bir giderim görülememiştir. 38.-80. günler arasında ise reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $1,07 \pm 0,30$  mg/L,  $0,86 \pm 0,51$  mg/L,  $2,01 \pm 0,66$  mg/L,  $2,55 \pm 0,37$  mg/L ve  $16,49 \pm 1,96$  mg/L iken, reaktör çıkışında sırasıyla,  $0,29 \pm 0,03$  mg/L,  $0,24 \pm 0,08$  mg/L,  $1,11 \pm 0,47$  mg/L,  $1,86 \pm 0,28$  mg/L ve  $16,63 \pm 4,35$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP, ve BBP için %73, %72, %45 ve %27 olarak gerçekleşmiştir.



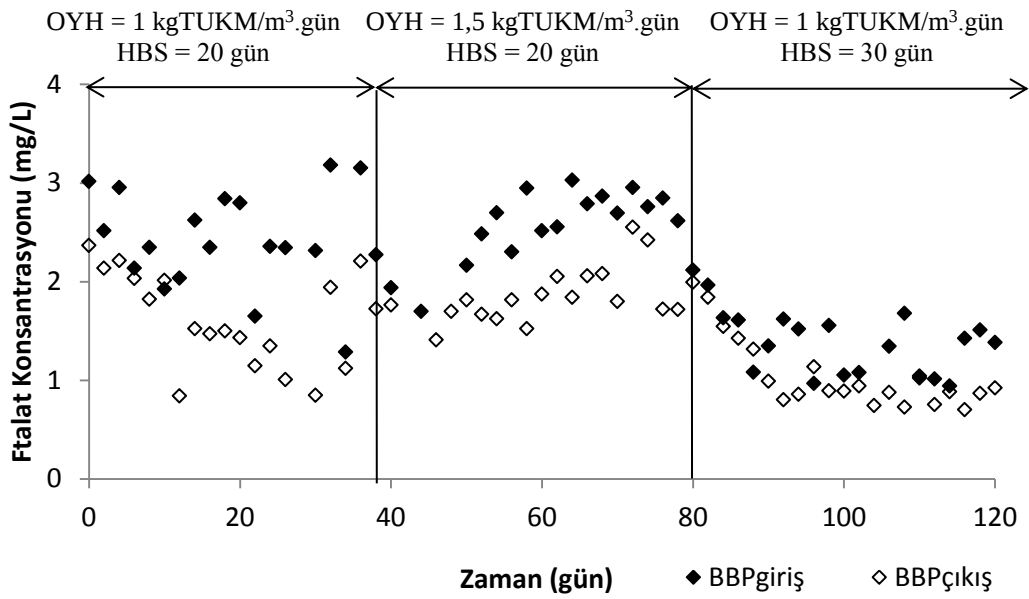
Şekil 7.24: Mezofilik reaktörde DMP konsantrasyonunun değişimi.



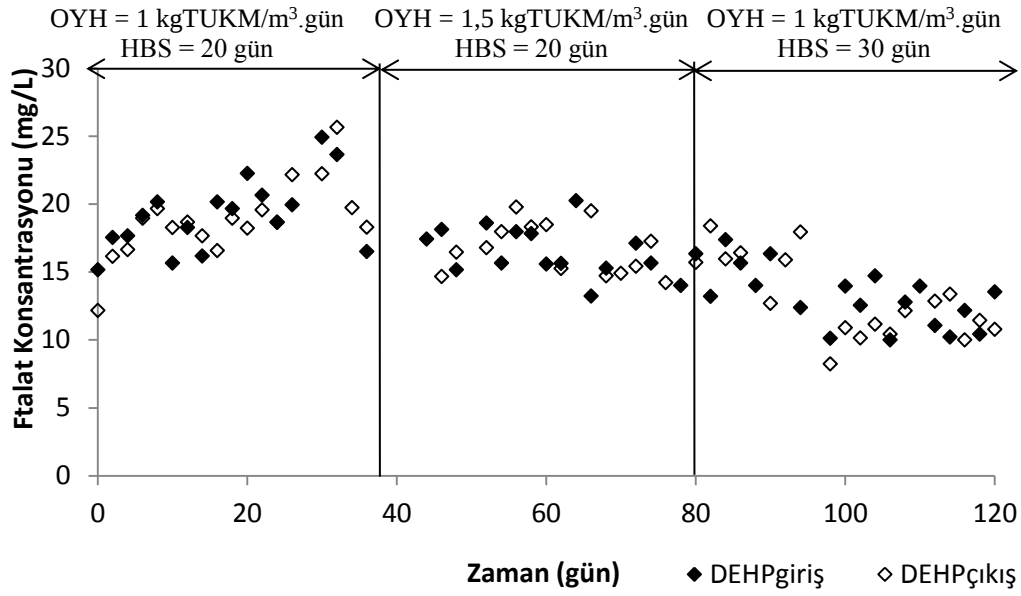
Şekil 7.25: Mezofilik reaktörde DEP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.26:** Mezofilik reaktörde DBP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.27:** Mezofilik reaktörde BBP konsantrasyonunun değişimi.



**Şekil 7.28:** Mezofilik reaktörde DEHP konsantrasyonunun değişimi.

Mezofilik reaktörlerde hidrolik bekletme süresi 30 güne çıkarıldığında ise reaktör girişinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonları ortalama olarak sırasıyla,  $0,45 \pm 0,15$  mg/L,  $0,42 \pm 0,17$  mg/L,  $0,67 \pm 0,33$  mg/L,  $1,36 \pm 0,30$  mg/L ve  $13,03 \pm 2,17$  mg/L iken, reaktör çıkışında sırasıyla,  $0,23 \pm 0,06$  mg/L,  $0,18 \pm 0,04$  mg/L,  $0,37 \pm 0,25$  mg/L,  $1,01 \pm 0,30$  mg/L ve  $12,87 \pm 3,01$  mg/L olarak elde edilmiştir. Ftalat giderimleri ise DMP, DEP, DBP ve BBP için %49, %57, %45 ve %26 olarak elde edilmiştir. Termofilik reaktörde de gözlemlendiği gibi, bu dönemde de giren DMP ve DEP konsantrasyonlarının düşük olmasından dolayı giderim verimleri düşmüş gibi gözükmemektedir. DBP ve BBP ftalatlarında ise giderim verimleri değişmemiş gibi görünmesine rağmen, giriş konsantrasyonları düşmüş olduğundan, çıkış konsantrasyonları da 20 gün hidrolik bekletme süresi ile yapılan çalışmaya göre daha düşük değerlerde görülmüştür.

#### 7.4 İki Kademeli (Hipertermofilik - Termofilik) Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi

Yemek atığı ve evsel arıtma çamurunun TUKM bazında %50:50 karıştırılarak Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtımında, 3 farklı işletme periyodu uygulanmıştır. 1. periyotta hipertermofilik reaktörde organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 5 gün ve termofilik reaktör organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 20 gün işletilmiştir.

2. Periyotta, hipertermofilik reaktör organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak, termofilik reaktör ise organik yükleme hızı 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 20 gün olarak işletilmiştir. 3. periyotta ise hipertermofilik reaktör organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak; termofilik reaktör ise, organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 30 gün olarak işletilmiştir.

Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada, 1. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.2’de verilmiştir. Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada, hipertermofilik reaktör girişi ile termofilik reaktör çıkışı arasındaki tüm sistem içerisinde ortalama olarak %61 TUKM giderimi, %67 toplam KOİ giderimi ve %83 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. Termofilik reaktörde giderilen KOİ miktarına göre de 0,320 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>giderilen</sub> metan üretimi elde edildiği görülmüştür. Benzer olarak, mutfak atıkları ve arıtma çamurunun (%85:15 TUKM bazında) hipertermofilik (3 gün hidrolik bekletme süresi) ve termofilik (11 gün hidrolik bekletme süresi) iki kademeli arıtımında, 6,8 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızında, %65 TUKM giderimi ve 0,298 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi elde edilmiştir (Lee ve diğ., 2009). Meyve ve sebze atıklarının mezofilik iki kademeli arıtımında, 7,7 ve 10 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında %95-96 KOİ giderimi ve 0,317 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>giderilen</sub> metan üretimi elde edilmiştir (Bouallagui ve diğ., 2004). Arıtma çamurunun hipertermofilik (2 gün hidrolik bekletme süresi), termofilik (13 gün hidrolik bekletme süresi) iki kademeli anaerobik arıtımında %10 katı madde oranında %55 TUKM giderimi elde edilmiştir (Lu ve diğ., 2008).

Ftalat konsantrasyonları incelendiğinde ise; hipertermofilik – termofilik iki kademeli çalışmaların 1. periyodunda, termofilik çıkışındaki ftalat konsantrasyonu DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,32 mg/L, 0,27 mg/L, 0,41 mg/L, 0,84 mg/L ve 15,38 mg/L olarak elde edilmiştir. Böylece, hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada tüm sistem içerisinde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP giderim verimleri sırasıyla, %97±1, %98±1, %97±1, %93±2 ve %24±18 olarak elde edilmiştir. Tüm sistemde DEHP giderim veriminin yaklaşık %24 olarak elde edilmesine rağmen; DEHP konsantrasyonlarında oluşan salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir.

**Çizelge 7.2:** Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 1. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                      | Hipertermofilik |       | Termofilik |       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-------|------------|-------|
|                                        |                                                            | Giriş           | Çıkış | Giriş      | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                       | 41415           | 32621 | 24461      | 22539 |
| TUKM                                   | mg/L                                                       | 29942           | 19560 | 13684      | 11123 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                       | 42226           | 31574 | 19086      | 14052 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                       | 7459            | 8269  | 4749       | 1240  |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                          | 18              | 26    | 24         | 9     |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>eşdeğeri</sub> /L                               | 4119            | 5164  | 993        | 181   |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                          | 55              | 62    | 21         | 15    |
| Metan Üretimi                          | m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgKOİ <sub>giderilen</sub> | 0,072           |       | 0,32       |       |
| DMP                                    | mg/L                                                       | 13,6            | 8,1   | 1,58       | 0,32  |
| DEP                                    | mg/L                                                       | 13,1            | 8,5   | 0,9        | 0,27  |
| DBP                                    | mg/L                                                       | 13,8            | 10,2  | 1,01       | 0,41  |
| BBP                                    | mg/L                                                       | 12,7            | 9     | 1,36       | 0,84  |
| DEHP                                   | mg/L                                                       | 20,2            | 18,8  | 16,34      | 15,38 |

Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.3’de verilmiştir. Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada, tüm sistem içerisinde TUKM giderimi %59, toplam KOİ giderimi %59 ve çözünmüş KOİ giderimi ise %94 olarak elde edilmiştir. Metan üretimi ise; termofilik reaktörde giderilen KOİ miktarına göre 0,262 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>giderilen</sub> olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik reaktördeki organik yükleme hızının arttırılması hipertermofilik reaktördeki TUKM ve KOİ giderimlerini düşürmüştü ve termofilik reaktördeki organik yükleme hızı da arttığından tüm sistem içerisindeki TUKM giderim verimi ve toplam KOİ giderim verimi düşerek çözünmüş KOİ giderimi artmıştır. Ayrıca, giderilen KOİ başına üretilen metan miktarında düşüş gözlenmiştir.

Benzer olarak, evsel katı atık ve arıtma çamurunun (%20:80 katı madde bazında) karışımının mezofilik – mezofilik iki kademeli arıtımında 13,2 ve 17,6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme oranlarında sırasıyla, %50 ve %58 TUKM giderimi elde edilmiştir (De Gioannis ve diğ., 2008).

**Çizelge 7.3:** Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                      | Hipertermofilik |       | Termofilik |       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-------|------------|-------|
|                                        |                                                            | Giriş           | Çıkış | Giriş      | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                       | 46458           | 38137 | 28959      | 26107 |
| TUKM                                   | mg/L                                                       | 34643           | 27124 | 17346      | 14833 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                       | 50512           | 42492 | 25257      | 21133 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                       | 16432           | 19633 | 3432       | 995   |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                          | 30              | 43    | 14         | 6     |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>eşdeğeri</sub> /L                               | 6973            | 9021  | 611        | 94    |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                          | 33              | 46    | 18         | 9     |
| Metan Üretimi                          | m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgKOİ <sub>giderilen</sub> | 0,018           |       | 0,262      |       |
| DMP                                    | mg/L                                                       | 12,3            | 6,8   | 0,94       | 0,29  |
| DEP                                    | mg/L                                                       | 14,1            | 8,4   | 1,00       | 0,26  |
| DBP                                    | mg/L                                                       | 15,2            | 10,6  | 1,21       | 0,50  |
| BBP                                    | mg/L                                                       | 17,5            | 12,8  | 1,85       | 1,06  |
| DEHP                                   | mg/L                                                       | 17,6            | 17,0  | 15,12      | 15,02 |

Mutfak atıkları ve arıtma çamurunun %85:15 (TUKM bazında) karışımının hipertermofilik (2 gün hidrolik bekletme süresi ve 9,1 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) ve termofilik (8,5 gün hidrolik bekletme süresi ve 2,4 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) iki kademeli anaerobik arıtımında %64 TUKM giderimi ve 0,313 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi elde edilmiştir (Lee ve diğ., 2009). Mutfak atıkları ve arıtma çamurunun %85:15 (TUKM bazında) karışımının termofilik (2 gün hidrolik bekletme süresi ve 9,3 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) ve termofilik (8,5 gün hidrolik bekletme süresi ve 2,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) iki kademeli anaerobik arıtımında %65 TUKM giderimi ve 0,306 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> metan üretimi elde edilmiştir (Lee ve diğ., 2009). Arıtma çamurunun hipertermofilik (2 gün hidrolik bekletme süresi ve 15 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) ve termofilik (18 gün hidrolik bekletme süresi ve 2,3 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün organik yükleme hızı) iki kademeli arıtımında %55 TUKM ve %55 KOİ giderim verimleri elde edilirken, 0,314 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>beslenen</sub> ve 0,640 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgTUKM<sub>giderilen</sub> metan üretimleri gerçekleşmiştir (Bolzonella ve diğ., 2012)

Ftalat konsantrasyonları incelendiğinde ise; hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyot içerisinde tüm sistemde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP giderim verimleri sırasıyla, %97±1, %98±1, %96±2, %94±3 ve %15±13 olarak elde edilmiştir. DEHP giderim veriminin ise %15 olarak elde edilmesine

rağmen, DEHP konsantrasyonlarında oluşan salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir. Termofilik çıkışındaki ftalat konsantrasyonu DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,29 mg/L, 0,26 mg/L, 0,50 mg/L, 1,06 mg/L ve 15,02 mg/L olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik – termofilik iki kademeli çalışmalarda, hipertermofilik ve termofilik reaktörlerdeki organik yükleme oranlarının artması DMP, DEP ve DBP ftalatlarında çıkış konsantrasyonları değişmezken, BBP çıkış konsantrasyonunun 0,84 mg/L değerinden 1,06 mg/L değerine arttığı izlenmiştir.

Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.4’de verilmiştir. Hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada, tüm sistem içerisinde ortalama TUKM giderimi %61, toplam KOİ giderimi %57 ve çözünmüş KOİ giderimi ise %94 olarak elde edilmiştir. Termofilik reaktörde giderilen KOİ miktarına göre  $0,330 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgKOİ}_{\text{giderilen}}$  metan elde edildiği görülmüştür.

**Çizelge 7.4:** Hipertermofilik – Termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                   | Hipertermofilik |       | Termofilik |       |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|-------|------------|-------|
|                                        |                                                         | Giriş           | Çıkış | Giriş      | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                    | 46458           | 38137 | 25122      | 23082 |
| TUKM                                   | mg/L                                                    | 34643           | 27124 | 15191      | 13422 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                    | 50512           | 42492 | 23048      | 20554 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                    | 16432           | 19633 | 2673       | 939   |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                       | 30              | 43    | 12         | 5     |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>eşdeğeri</sub> /L                            | 6973            | 9021  | 597        | 101   |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                       | 33              | 46    | 22         | 11    |
| Metan Üretimi                          | $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgKOİ}_{\text{giderilen}}$ | 0,018           |       | 0,330      |       |
| DMP                                    | mg/L                                                    | 7,0             | 3,1   | 0,43       | 0,24  |
| DEP                                    | mg/L                                                    | 7,8             | 5,0   | 0,47       | 0,24  |
| DBP                                    | mg/L                                                    | 11,4            | 7,9   | 0,72       | 0,23  |
| BBP                                    | mg/L                                                    | 11,9            | 8,8   | 1,18       | 0,70  |
| DEHP                                   | mg/L                                                    | 13,6            | 13,4  | 13,17      | 12,12 |

Ftalat konsantrasyonları incelendiğinde ise hipertermofilik – termofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyot içerisinde tüm sistemde DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP giderim verimleri sırasıyla, %96±2, %96±2, %98±1, %94±2 ve %18±11 olarak elde edilmiştir. DEHP giderim verimindeki salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir. Termofilik çıkışındaki ftalat konsantrasyonları DMP, DEP,

DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,24 mg/L, 0,24 mg/L, 0,23 mg/L, 0,70 mg/L ve 12,12 mg/L olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik – termofilik iki kademeli çalışmalarda, termofilik reaktördeki hidrolik bekletme süresinin arttırılması ve buna bağlı olarak da organik yükleme hızının düşmesi, DMP, DEP, DBP konsantrasyonlarının çıkış değerlerini değiştirmemiş ancak BBP çıkış konsantrasyonunun daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Tüm ftalatların giderim verimleri karşılaştırıldığında ise termofilik reaktördeki hidrolik bekletme süresinin arttırılması ftalat giderimlerini etkilememiştir.

## **7.5 İki Kademeli (Hipertermofilik – Mezofilik) Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi**

Yemek atığı ve evsel arıtma çamurunun TUKM bazında %50:50 karıştırılarak hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtımında, 3 farklı işletme periyodu uygulanmıştır. 1. periyotta hipertermofilik reaktör organik yükleme hızı 6 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 5 gün olarak, mezofilik reaktör ise organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 20 gün olarak işletilmiştir. 2. periyotta hipertermofilik reaktör organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak, mezofilik reaktör organik yükleme hızı 1,5 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 20 gün olarak işletilmiştir. 3. periyotta ise hipertermofilik reaktör organik yükleme hızı 10 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 4 gün olarak, mezofilik reaktör ise organik yükleme hızı 1,0 kg TUKM/m<sup>3</sup>.gün ve hidrolik bekletme süresi 30 gün olarak işletilmiştir.

Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtıma 1. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.5’de verilmiştir. Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada tüm sistem içerisinde TUKM giderimi %63 ve toplam KOİ giderimi %64 ve çözünmüş KOİ giderimi ise %80 olarak elde edilmiştir. Mezofilik reaktörde giderilen KOİ miktarına göre de 0,189 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>giderilen</sub> gaz üretimi gerçekleşmiştir.

**Çizelge 7.5:** Hipertermofilik – Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 1. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                      | Hipertermofilik |       | Mezofilik |       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-------|-----------|-------|
|                                        |                                                            | Giriş           | Çıkış | Giriş     | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                       | 41415           | 32621 | 23732     | 22862 |
| TUKM                                   | mg/L                                                       | 29942           | 19560 | 11995     | 11565 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                       | 42226           | 31574 | 16775     | 14668 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                       | 7459            | 8269  | 4523      | 1768  |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                          | 18              | 26    | 27        | 12    |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>eşdeğeri</sub> /L                               | 4119            | 5164  | 626       | 194   |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                          | 55              | 62    | 14        | 11    |
| Metan Üretimi                          | m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgKOİ <sub>giderilen</sub> | 0,072           |       | 0,189     |       |
| DMP                                    | mg/L                                                       | 13,6            | 8,1   | 2,03      | 0,46  |
| DEP                                    | mg/L                                                       | 13,1            | 8,5   | 1,12      | 0,37  |
| DBP                                    | mg/L                                                       | 13,8            | 10,2  | 1,98      | 1,04  |
| BBP                                    | mg/L                                                       | 12,7            | 9,0   | 2,43      | 1,62  |
| DEHP                                   | mg/L                                                       | 20,2            | 18,8  | 19,19     | 18,79 |

İtlatat konsantrasyonları incelendiğinde ise hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada, 1. periyot içerisinde tüm sistemde DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimleri sırasıyla, %96±2, %97±1, %92±3 ve %86±6 olarak elde edilmiştir. DEHP giderim veriminin %7 olarak görülmesine rağmen, salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir. Aynı dönem içerisinde yapılan hipertermofilik-termofilik iki kademeli çalışmaya göre; itlatat giderimleri incelendiğinde DMP ve DEP giderimlerinin benzer olduğu, ancak DBP ve BBP giderimlerinin hipertermofilik-termofilik iki kademeli anaerobik arıtmaya kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Mezofilik çıkışında itlatat konsantrasyonu DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,46 mg/L, 0,37 mg/L, 1,04 mg/L, 1,62 mg/L ve 18,79 mg/L olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik-mezofilik iki kademeli çalışma, hipertermofilik – termofilik iki kademeli çalışma ile karşılaştırıldığında; mezofilik çıkış itlatat konsantrasyonlarının termofilik çıkış konsantrasyonlarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Arıtma çamurunun mezofilik anaerobik arıtmada DMP ve DBP itlatatları için 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında %90'nın üzerinde DMP ve DBP giderimleri elde edilmiştir (Jianlong ve diğ., 2000). Benzer şekilde mezofilik arıtmada DBP ve DEHP itlatatları için 10 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 90 gün inkübasyon süresinde sırasıyla, %96 ve %90 giderim verimleri elde edilmiştir (Christensen ve

diğ., 2004b). Aktif çamurun mezofilik fermentasyonunun araştırıldığı çalışmada ise 104 mg/L başlangıç DMP konsantrasyonunda bu ftalatın 12 gün içerisinde tamamının giderildiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2008). Ön çöktürme çamurunun 20 gün hidrolik bekletme süresi ile sürekli beslemeli mezofilik arıtımında ise; %55 TUKM giderimi elde edilmiş olup, 256-322 mg/L DBP konsantrasyonu aralığında %77-98 DBP giderimi; 117-138 mg/L DEHP konsantrasyonu aralığında ise %4-42 DEHP giderimi elde edilmiştir (Gavala ve diğ., 2003). Yine ön çöktürme çamurunun 26,5 gün hidrolik bekletme süresi ile sürekli beslemeli mezofilik arıtımında; 10 mg/L DEP, 1 mg/L DBP, 10 mg/L BBP ve 10 mg/L DEHP başlangıç konsantrasyonları için; DEP, DBP, BBP ve DEHP sırasıyla, %97,8, %98,8, %98,3 ve %83,3 oranlarında giderilmiştir (Parker ve diğ., 1996). Aktif çamurun 35 gün hidrolik bekletme süresinde mezofilik anaerobik arıtımında %55 TUKM giderimi gözlenmiş olup, 213 mg/L başlangıç DBP konsantrasyonunda ortalama %,97 giderim elde edilmiştir (Alatrisme-Mondragon ve diğ., 2003).

Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.6’da verilmiştir. Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada tüm sistem içerisinde TUKM giderimi %58, toplam KOİ giderimi %62 ve çözünmüş KOİ giderimi %94 aralığında elde edilmiştir. Metan üretimi mezofilik reaktörde  $0,292 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgKOI}_{\text{giderilen}}$  olarak elde edildiği görülmüştür. Mutfak atıkları ve arıtma çamurunun %85:15 (TUKM bazında) karışımın hipertermofilik (2 gün hidrolik bekletme süresi ve  $9,1 \text{ kg TUKM}/\text{m}^3.\text{gün}$  organik yükleme hızı) ve termofilik (8,5 gün hidrolik bekletme süresi ve  $2,4 \text{ kg TUKM}/\text{m}^3.\text{gün}$  organik yükleme hızı) iki kademeli anaerobik arıtımında, %43 TUKM giderimi ve  $0,143 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgTUKM}_{\text{beslenen}}$  metan üretimi elde edilmiştir (Lee ve diğ., 2009).

Ftalat konsantrasyonları incelendiğinde ise; hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyot içerisinde tüm sistemde, DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimleri sırasıyla,  $98\pm2$ ,  $98\pm2$ ,  $91\pm3$  ve  $90\pm2$  olarak elde edilmiştir. DEHP giderim veriminin %5-6 oranında görünmesine rağmen salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir. Mezofilik çıkışındaki ftalat konsantrasyonu DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,29 mg/L, 0,24 mg/L, 1,11 mg/L, 1,86 mg/L ve 16,63 mg/L olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik-mezofilik iki kademeli çalışma, hipertermofilik-termofilik iki kademeli çalışma ile karşılaştırıldığında; tüm

sistem performansı açısından mezofilik reaktör çıkışında ftalat konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca 1. periyotta yapılan hipertermofilik-mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmaya göre incelendiğinde; DMP, DEP, DBP ve BBP ftalatlarının çıkış konsantrasyonları organik yükleme hızının artması ile yükselmiştir.

**Çizelge 7.6:** Hipertermofilik – Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 2. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                      | Hipertermofilik |       | Mezofilik |       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-------|-----------|-------|
|                                        |                                                            | Giriş           | Çıkış | Giriş     | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                       | 46458           | 38137 | 28244     | 26655 |
| TUKM                                   | mg/L                                                       | 34643           | 27124 | 16099     | 13921 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                       | 50512           | 42492 | 23413     | 19890 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                       | 16432           | 19633 | 3079      | 1051  |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                          | 30              | 43    | 13        | 5     |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>çöz</sub> /L                                    | 6973            | 9021  | 685       | 112   |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                          | 33              | 46    | 22        | 11    |
| Metan Üretimi                          | m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgKOİ <sub>giderilen</sub> | 0,018           |       | 0,292     |       |
| DMP                                    | mg/L                                                       | 12,3            | 6,8   | 1,07      | 0,29  |
| DEP                                    | mg/L                                                       | 14,1            | 8,4   | 0,86      | 0,24  |
| DBP                                    | mg/L                                                       | 15,2            | 10,6  | 2,01      | 1,11  |
| BBP                                    | mg/L                                                       | 17,5            | 12,8  | 2,55      | 1,86  |
| DEHP                                   | mg/L                                                       | 17,6            | 17,0  | 16,49     | 16,63 |

Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen değerler Çizelge 7.7’de verilmiştir. Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada tüm sistem içerisinde, TUKM giderimi %61, toplam KOİ giderimi %61 ve çözünmüş KOİ giderimi ise %94 olarak elde edilmiştir. Mezofilik reaktörde 0,312 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgKOİ<sub>giderilen</sub> değerinde metan elde edildiği görülmüştür.

Ftalat konsantrasyonları incelendiğinde ise; hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyot içerisinde tüm sistemde, DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimleri sırasıyla, %96±2, %97±2, %96±3 ve %92±2 olarak elde edilmiştir. DEHP giderim veriminin %6 oranında görünmesine rağmen salınımlar sebebiyle tutarlı bir giderim izlenememiştir. Mezofilik çıkışındaki ftalat konsantrasyonu DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP için sırasıyla, 0,23 mg/L, 0,18 mg/L, 0,37 mg/L, 1,01 mg/L ve 12,87 mg/L olarak elde edilmiştir. Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli çalışma, hipertermofilik – termofilik iki kademeli çalışma ile karşılaştırıldığında;

mezofilik reaktör çıkışındaki ftalat konsantrasyonlarının DBP ve BBP ftalatları için daha yüksek olduğu ve ftalat giderim verimlerinin de daha düşük olduğu görülmüştür. Hipertermofilik – mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada mezofilik reaktörün hidrolik bekletme süresinin arttırılması ile DBP ve BBP konsantrasyonlarında daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

**Çizelge 7.7:** Hipertermofilik–Mezofilik iki kademeli anaerobik arıtmada 3. periyotta elde edilen sonuçlar.

| Parametre                              | Birim                                                      | Hipertermofilik |       | Mezofilik |       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|-------|-----------|-------|
|                                        |                                                            | Giriş           | Çıkış | Giriş     | Çıkış |
| TKM                                    | mg/L                                                       | 46458           | 38137 | 25156     | 23223 |
| TUKM                                   | mg/L                                                       | 34643           | 27124 | 14997     | 13305 |
| Toplam KOİ                             | mg/L                                                       | 50512           | 42492 | 20955     | 18727 |
| Çözünmüş KOİ                           | mg/L                                                       | 16432           | 19633 | 1866      | 930   |
| KOİ <sub>çöz</sub> /KOİ <sub>top</sub> | %                                                          | 30              | 43    | 9         | 5     |
| TUYA                                   | mgKOİ <sub>eşdeğeri</sub> /L                               | 6973            | 9021  | 667       | 113   |
| TUYA/KOİ <sub>çöz</sub>                | %                                                          | 33              | 46    | 34        | 12    |
| Metan Üretimi                          | m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgKOİ <sub>giderilen</sub> | 0,018           |       | 0,312     |       |
| DMP                                    | mg/L                                                       | 7,0             | 3,1   | 0,45      | 0,23  |
| DEP                                    | mg/L                                                       | 7,8             | 5,0   | 0,42      | 0,18  |
| DBP                                    | mg/L                                                       | 11,4            | 7,9   | 0,67      | 0,37  |
| BBP                                    | mg/L                                                       | 11,9            | 8,8   | 1,36      | 1,01  |
| DEHP                                   | mg/L                                                       | 13,6            | 13,4  | 13,03     | 12,87 |

## 8. SONUÇLAR

Bu çalışmada 5 farklı organik kirletici ftalat türü olan DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP bileşenlerinin, İstanbul evsel katı atıklarındaki ve evsel/kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki konsantrasyonları belirlenerek, farklı anaerobik işletme koşullarında arıtılabilirlikleri araştırılmıştır.

### 8.1 İstanbul Evsel Katı Atık ve Evsel AAT Arıtma Çamurlarında Ftalat Karakterizasyonu

İstanbul'da üretilen evsel katı atıklar üzerinde 1 yıl süre ile aylık olarak yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, DMP ve DEP konsantrasyonunun aylık olarak fazla değişim göstermediği, ancak DBP ve BBP konsantrasyonlarının birbirine benzer oranlarda kış mevsiminden itibaren kademeli olarak arttığı görülmüştür. Evsel katı atıktaki DBP, BBP ve DEHP konsantrasyonlarının aylık bazdaki artışlarında, plastikler ve plastik içeren diğer maddelerin yüzdelerinin önemli olduğu düşünülmektedir.

Evsel katı atıkta yıllık ortalama ftalat konsantrasyonları DMP için  $2,59 \pm 0,36$  mg/kg KM, DEP için  $1,94 \pm 0,28$  mg/kg KM, DBP için  $6,53 \pm 7,13$  mg/kg KM, BBP için  $7,83 \pm 4,67$  mg/kg KM, DEHP için  $151 \pm 97$  mg/kg KM ve DOP için  $4,52 \pm 2,15$  mg/kg KM olarak elde edilmiştir. İstanbul evsel katı atıklarındaki DEHP konsantrasyonunun 2010 yılında yürürlüğe giren Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik (EKAÇTKDY) Tablo Ek 1-D'de verilen DEHP konsantrasyonu için 100 mg/kg KM sınır değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden evsel katı atığın arıtımında, ftalat gideriminin de önemli olduğu ve dikkate alınması gerektiği tespit edilmiştir.

Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerindeki ftalat konsantrasyonlarının, EKAÇTKDY Ek 1-D tablosunda verilen DEHP konsantrasyonu sınır değerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Hem Bahçeşehir AAT çamur kekinde hem de Paşaköy AAT çamur kekinde maksimum DEHP konsantrasyonu, kış mevsiminde ölçülmüş olup, DEHP konsantrasyonunun yaza doğru kademeli olarak düştüğü

gözlenmiştir. Tuzla AAT çamur kekinde ise DBP, BBP, DEHP ve DOP konsantrasyonlarının Bahçeşehir ve Paşaköy AAT çamur keklerindeki konsantrasyonlara göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle DEHP konsantrasyonu, EKAÇTKDY Ek 1-D'deki limit değerin çok üzerinde ölçülmüştür. Tuzla AAT'ye evsel atıksu dışında deri organize sanayi ve kimya sanayi gibi birçok kuvvetli kirlilik içeren sanayi atıksularının ve Şile Düzenli Depolama Tesisi sızıntı suyunun karışması ile bu ftalat konsantrasyonunun önemli ölçüde arttığı düşünülmektedir.

Tuzla AAT'de yer alan çamur arıtma kademelerinde ünite bazında ölçülen ftalat konsantrasyonlarına göre; DEHP konsantrasyonunun %90'nın ön çöktürme çamurundan, %10'nunun ise son çöktürme çamurundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Tuzla AAT'deki mezofilik anaerobik arıtma biriminde DEHP'nin %26,7 oranında giderildiği olduğu tespit edilmiştir.

## **8.2 SMA Testi Sonuçları**

DMP ile yapılan SMA testlerinde mezofilik şartlarda %90 civarında DMP giderimi elde edilirken, termofilik ve hipertermofilik şartlarda %95 civarında DMP giderimi elde edilmiştir. Termofilik ve hipertermofilik şartlarda giderim verimi değişmemiştir. Aynı zamanda elde edilen maksimum metan miktarı mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlarda aynı olup DMP konsantrasyonu 150 mg/L olarak elde edilmiştir.

DEP ile yapılan SMA testlerinde mezofilik şartlarda %90 civarında elde edilen DEP giderimi, termofilik ve hipertermofilik şartlarda %95 civarına yükselmiştir. Termofilik ve hipertermofilik şartlarda giderim verimleri arasında bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı zamanda elde edilen maksimum metan miktarı mezofilik, termofilik ve hipertermofilik şartlarda aynı olup DBP konsantrasyonu 100 mg/L olarak elde edilmiştir.

DBP ve BBP ftalatlarında ise mezofilik şartlara göre termofilik ve hipertermofilik şartlarda gözlenen en yüksek metan üretim konsantrasyonu değeri düşmüştür. Bunun sebebi olarak ise sıcaklık artışı ile DBP ve BBP'nin sudaki çözünürlüğünün mezofilik şartlara göre daha yüksek olmasından ve anaerobik mikroorganizmaların DBP ve BBP konsantrasyonuna olan hassasiyetlerinin artmasından

kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ancak mezofilik şartlara göre, termofilik ve hipertermofilik şartlarda daha yüksek ftalat giderimi elde edilmiştir. Aynı zamanda üretilen metan miktarının mezofilik şartlara göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Hipertermofilik şartlarda ise sadece DBP giderim veriminin termofilik şartlara göre daha yüksek olduğu; fakat DMP, DEP ve BBP giderim verimlerinin termofilik şartlar ile birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Böylece, termofilik şartların DMP, DEP, DBP ve BBP giderimlerinde yeterli olduğu göstermektedir.

DEHP için yapılan SMA testlerinde, reaktöre DEHP ilavesinin üretilen gaz miktarını değiştirmedeği görülmüş ve çeşitli konsantrasyonlar denenmiş olmasına rağmen bir inhibisyon gözlenmemiştir. Bunun sebebinin, DEHP'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı uygulanan serum şişelerindeki anaerobik aşya nüfuz etmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

DEHP giderimi için hipertermofilik şartlarda yapılan 31 günlük inkübasyon sonunda 10 mg/L ve 25 mg/L DEHP konsantrasyonları için sırasıyla, %21 ve %19 giderim verimi elde edilmiştir. Ancak 1. derece Monod kinetiğine göre elde edilen kinetik katsayılarının çok düşük olduğu ve yarılanma sürelerinin bu konsantrasyonlar için sırasıyla, 77 ve 99 gün olduğu görülmüştür.

### **8.3 Yemek Atığı ve Arıtma Çamuru Arıtımında Ftalat Giderimleri**

Hipertermofilik şartlarda, termofilik şartlarda elde edilen TUKM ve toplam KOİ giderim verimlerine ve üretilen metan miktarlarına yakın değerler elde edilmiştir.

Hem termofilik hem de hipertermofilik şartlarda, her bir ftalattan 50 mg/L eklenerek yapılan çalışmalarda metan üretimi, TUKM giderimi ve toplam KOİ giderimi ftalat eklenmeden yapılan kontrol çalışmalarına göre düşmüştür.

Her bir ftalattan 10 mg/L eklenerek yapılan çalışmada, termofilik ve hipertermofilik şartlarda DMP ve DEP giderim verimleri aynı olduğu görülmüştür.

Arıtma çamurunun arıtımı ve yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte arıtımı ile yapılan çalışmalarda termofilik ve hipertermofilik şartlarda gerçekleştirilen arıtmada DBP giderim verimi değişmezken, yemek atığının hipertermofilik arıtımında termofilik arıtmaya göre daha yüksek DBP giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuçlar BBP giderimi açısından incelendiğinde, yemek atığının arıtımı, arıtma çamurunun arıtımı ve yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte arıtımı ile yapılan çalışmalarda termofilik arıtmaya kıyasla hipertermofilik şartlarda daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Ancak hipertermofilik şartlarda arıtma çamurunun arıtımı ve yemek atığı-arıtma çamurunun birlikte arıtımı ile yapılan çalışmalarda, BBP giderim verimleri birbirine yakın iken, yemek atığında daha yüksek BBP giderimine ulaşılmıştır.

DEHP giderimi ile ilgili sonuçlara göre termofilik ve hipertermofilik şartlarda herhangi bir giderim sağlanamamıştır. DEHP'nin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı termofilik ve hipertermofilik sıcaklıkların çözünürlüğü arttırmada etkili olmadığı görülmüştür. Ayrıca DEHP'nin anaerobik giderimi ile ilgili yapılan literatür çalışmalarında farklı giderim sonuçları elde edilmesinden dolayı, DEHP gideriminde anaerobik aşının ve enzimlerin oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.

Yemek atığı ve arıtma çamurunda ftalat gideriminde elde edilen değerler ile SMA sonuçlarında elde edilen değerler karşılaştırıldığında giderim verimlerinin farklı olduğu görülmüştür. Her bir ftalatın ayrı ayrı eklendiği reaktörlerde daha yüksek giderim verimleri elde edilirken, 5 ftalatın (DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP) birlikte arıtımında DBP ve BBP giderimleri düşmüştür.

#### **8.4 İki Kademeli Anaerobik Arıtmada Ftalat Giderimleri**

Hipertermofilik-Termofilik anaerobik arıtma çalışmalarındaki ftalat giderimleri değerlendirildiğinde, hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızının arttırılması ile ftalat giderim verimleri değişmemiştir.

Hipertermofilik-Termofilik anaerobik arıtma çalışmalarında termofilik reaktördeki hidrolik bekletme süresinin yaani çamur yaşının arttırılması da ftalat giderim verimlerini değiştirmemiştir.

Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik çalışmalardaki ftalat giderimleri değerlendirildiğinde, hipertermofilik reaktörün organik yükleme hızının arttırılması DMP, DEP, DBP ve BBP giderim verimlerini değiştirmemiştir. Ancak, mezofilik reaktör çıkışında ftalat konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür.

Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli anaerobik çalışmalarda mezofilik reaktörlerde hidrolik bekletme süresinin arttırılması ile DMP, DEP, DBP ve BBP için

çıkışta daha düşük konsantrasyonlar elde edilmiş ve DBP ve BBP giderim verimleri belirgin olarak artmıştır. Bu yüzden mezofilik reaktörün 30 gün hidrolik bekletme süresi ile çalıştırılmasının ftalat giderimlerinde önemli olduğu düşünülmektedir.

Hipertermofilik-Mezofilik iki kademeli arıtmaya göre Hipertermofilik-Termofilik iki kademeli arıtmada daha yüksek DMP, DEP, DBP ve BBP giderimi elde edilmiş olup, termofilik çıkışında daha düşük ftalat konsantrasyonlarına ulaşılmıştır.

Yapılan tek kademeli termofilik ve hipertermofilik anaerobik arıtma çalışmalarına göre iki kademeli anaerobik arıtma çalışmaları karşılaştırıldığında ise, DMP ve DEP ftalatlarının arıtma giderimleri değişmemiştir. Ancak, iki kademeli arıtma çalışmalarında DBP ve BBP giderimlerinin tek kademeli termofilik ve hipertermofilik arıtmaya göre arttığı görülmüştür.

### **8.5 Yapılabilecek Yeni Araştırma Konuları**

Bu çalışmada, DEHP için kayda değer tutarlı bir giderim elde edilememiştir. DEHP gideriminde DEHP'nin sudaki çözünürlüğünün çok düşük olmasından dolayı hidroliz kademesi büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu tez çalışmasında hidroliz kademesini hızlandırmak amacıyla hipertermofilik bir reaktör işletilerek DEHP giderimi araştırılmış, ancak anlamlı bir DEHP giderimi sağlanamamıştır.

DEHP giderimi için bu ftalatın çözünürlüğünün artırılması konusunda daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

DEHP gideriminde, hidroliz kademesinin önemli oranda etkili olması sebebiyle esteraze, lipase gibi farklı enzim ilavelerinin DEHP gideriminin sağlanmasında yararlı olabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca ultrasonik, mikrodalga gibi ön dezentegrasyon uygulamalarının da DEHP gideriminde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın SMA kısmında substrat olarak asetik asit ilave edilerek DMP, DEP, DBP, BBP ve DEHP giderimleri ve kinetik değerleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra substrat ilave edilmeden sadece bu ftalatlar uygulanarak hem kinetik veriler hemde elde edilen metan miktarı açısından değerlendirme yapılmasının da faydalı olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada gözlenen DMP, DEP, DBP ve BBP ftalatlarındaki giderimleri üzerinde, bu ftalatların ara ürünlere dönüşümlerinin ne ölçüde etkili olduklarının araştırılmasının da önemli olduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abad E., Martinez K., Planas C., Palacios O., Caixach J., Rivera J.** (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes, *Chemosphere*, **61**, 1358–1369.
- Alatrisme-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B.K.** (2003). Toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic mesophilic digestion of wastewater sludge, *Water Research*, **37**, 1260-1269.
- Amir S., Hafidi M., Merlina G., Hamdi H., Jouraiphy A. El-Gharous M., Revel J.C.**, (2005). Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges, *Process Biochemistry*, **40**, 2183-2190.
- Angelidaki I., Mogensen A.S., Ahring B.K.** (2000). Degradation of organic contaminants found in organic waste, *Biodegradation*, **11**, 377-383.
- Angelidaki I., Chen X., Cui J., Kaparaju P., Ellegaard L.** (2006). Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: Start-up procedure for continuously stirred tank reactor, *Water Research*, **40**, 2621-2628.
- Aparicio I., Santos J.L., Alonso E.** (2009). Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain, *Waste Management*, **29**, 1747–1753
- APHA** (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington D.C. USA.
- Battersby N.S., Wilson V.** (1988). Evaluation of a serum bottle technique for assessing the anaerobic degradability of organic chemicals under methanogenic conditions. *Chemosphere*, **17** (12), 2441–2460.
- Bauer M.J., Herrmann R.** (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from householdwastes, *The Science of the Total Environment*, **208**, 49-57.
- Behera S.K., Park J.M., Kim K.H., Park H.S.** (2010). Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill, *Waste Management*, **30**, 1502–1508.
- Benabdallah El-Hadj T.** (2006). Biodegradation of organic micropollutants in thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge, *Doktora Tezi*, Barcelona Üniversitesi, İspanya.
- Berset J.D., Etter-Holzer R.** (2001). Determination of phthalates in crude extracts of sewage sludges by high-resolution capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. *JAOAC International*, **84**, 383-391.

- Bolzonella D., Pavan P., Zanette M., Cecchi F.** (2007). Two-phase anaerobic digestion of waste activated sludge: effect of an extreme thermophilic prefermentation, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, **46**, 6650-6655.
- Bolzonella D., Cavinato C., Fatone F., Pavan P., Cecchi F.** (2012). High rate mesophilic, thermophilic, and temperature phased anaerobic digestion of waste activated sludge: A pilot scale study, *Waste Management*, **32**, 1196-1201.
- Bouallagui H., Ben Cheikh R., Marouani L., Hamdi M.** (2003). Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester, *Bioresource Technology*, **86**, 85 – 89.
- Bouallagui H., Torrijos M., Godon J.J., Moletta R., Ben Cheikh R., Touhami Y., Delgenes J.P., Hamdi M.** (2004). Two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactor performance, *Biochemical Engineering*, **21**, 193-197.
- Bouallagui H., Touhami Y., Cheikh R.B., Hamdi M.** (2005). Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes, *Process Biochemistry*, **40**, 989-995
- Cai Q.Y., Mo C.H., Wu Q.T., Zeng Q.Y., Katsoyiannis A.** (2007). Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China, *Chemosphere*, **68**, 1751-1762.
- CEC** (2000). *Working document on sludge* (3rd Draft), Commision of European Communities Directorate-General Environmental, ENV.E.3/LM, 27, Brussels.
- Chang B.V., Liao G.S., Yuan S.Y.** (2005a). Anaerobic degradation of di-n-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate in sludge, *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, **75**, 775-782.
- Chang B.V., Liao G.S., Yuan S.Y.** (2005b). Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan, *Chemosphere*, **58**, 1601-1607.
- Cheng H.F., Chen S.Y., Lin L.G.** (2000). Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Water Science and Technology*, **41** (12), 1-6.
- Cho, J.K., Park, S.C.** (1995). Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes, *Bioresource Technology*, **52** (3), 245-253.
- Christensen N., Batstone D.J., He Z., Angelidaki I., Schmidth J.E.** (2004). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge by anaerobic degradation, *Water Science Technology*, **50** (9), 237-244.
- Christensen N., Wang C., Batstone D.J., Angelidaki I., Schmidt J.E.** (2004b). Anaerobic degradation of phthalic acid esters in sewage sludge, *10th World Anaerobic Digestion Congress*, **2**, 891-896, Montreal, Canada

- Clara M., Windhofer G., Hartl W., Braun K., Simon M., Gans O., Scheffknecht C., Chovanec A.** (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment, *Chemosphere*, **78**, 1078–1084.
- Clark K, Cousins I.T., Mackay D., Yamada K.** (2003). Observed concentrations in the environment, *The Handbook of Environmental Chemistry*, **3(Q)**, 125–177.
- Dargnat C., Teil M.J., Chevreuil M., Blanchard M.** (2009). Review: Phthalate removal throughout wastewater treatment plant case study of Marne Aval station (France), *Science of the Environment*, **407**, 1235-1244.
- Davidsson A., Gruvberger C., Christensen T.H., Hansen T.L., Jansen J.C.** (2007). Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste, *Waste Management*, **27**, 406–414.
- De Baere, L.** (2005). Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future, *4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Copenhagen, 31 August – 2 September, 72-81.
- De Gioannis G., Diaz L.F., Muntoni A., Pisanu A.** (2008). Two-phase anaerobic digestion within a solid waste/wastewater integrated management system, *Waste Management*, **28**, 1801–1808
- Del Borghi A., Converti A., Palazzi E., Del Borghi M.** (1999). Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes, *Bioprocess Engineering*, **20**, 553-560.
- Demirekler E., Anderson G.K.** (1998). Effect of sewage sludge addition on the start-up of the anaerobic digestion of the OFMSW, *Environmental Technology*, **19** (8), 837-843.
- Dereli R.K.** (2006). Evsel organik katı atık ve arıtma tesisi çamurlarının birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- ECB** (2004). *European Union risk assessment report on dibutyl phthalate(DBP)*, European Communities, European Chemicals Bureau.
- ECB** (2006). *Bis (2-ethylhexyl) phthalate risk assessment*, Draft of March 2006. European Communities, European Chemicals Bureau.
- Ejlertsson J., Meyerson U., Svensson B.H.** (1996). Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions. *Biodegradation* **7**, 345–352.
- Ejlertsson J., Alnervik M., Jonsson S., Svensson B.H.** (1997). Influence of water solubility, side-chain degradability and side-chain structure on the degradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions. *Environmental Science and Technology* **31**, 2761–2764.
- EKAÇTKDY.** (2010). Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, Resmi Gazete No:27661, Tarih: 3.8.2010.

- Fausser P., Vikelsoe J., Sorensen P.B., Carlsen L.** (2003). Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge, *Water Research*, **37**, 1288–1295.
- Gavala H.N., Alatraste-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B.K.** (2003). Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere*, **52**, 673–682.
- Gavala H.N., Yenal U., Ahring B.K.** (2004). Thermal and enzymatic pretreatment of sludge containing phthalate esters prior to mesophilic anaerobic digestion, *Biotechnology and Bioengineering*, **85** (5), 561-567.
- Hamzawi N., Kennedy K.J., McLean D.D.** (1998). Technical feasibility of anaerobic co-digestion of sewage sludge and municipal solid waste, *Environmental Technology*, **19** (10), 993-1003.
- Hartmann H., Ahring B.K.** (2003). Phthalic acid esters found in municipal organic waste: enhanced anaerobic degradation under hyper-thermophilic conditions. *Water Science Technology*, **48** (4), 175-183.
- Hartman H., Ahring B.K.** (2005). Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste – an overview. In *Proceedings of 4th International Symposium Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Copenhagen, Denmark, 31 August – 2 September, 34 – 51.
- Heo N.H., Park S.C., Kang H.** (2004). Effects of mixture ratio and hydraulic retention time on single-stage anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge, *Journal Environmental Science and Health*, **A39** (7), 1739–1756.
- Horizontal–Org** (2007). *Deliverable D3.14 Phthalate ruggedness report*, Horizontal Standards on Organic Micro-Pollutants For Implementation of EU Directives on Sludge, Soil and Treated Bio-Waste, Almanya.
- IARC** (1987). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Vol **29**, Supplement 7. Lyon.
- İBB** (2012). *İstanbul Büyükşehir Belediyesi 2011 faaliyet raporu*, İBB Stratejik Planlama Müdürlüğü, İstanbul.
- İSTAÇ** (2007). *İstanbul evsel katı atık karakterizasyonu raporu*, İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret A.Ş. İstanbul.
- Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q.** (2000). Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere*, **41**, 1245-1248.
- JRC** (2001). *Organic contaminants in sewage sludge for agriculture use*, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Soil and Waste Unit.
- Kim H.W., Han S.K., Shin H.S.** (2003). The optimization of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge, *Waste Management and Research*, **21**, 515-526.

- Laternus F., Gron C.** (2007). Organic waste products in agriculture-monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **15**(4), 253-260.
- Lee M., Hidaka T., Hagiwara W., Tsuno H.** (2009). Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic codigestion of kitchen garbage and excess sludge, *Bioresource Technology*, **100**, 578 – 585.
- Liang D.W., Zhang T., Fang H.H.P.** (2007). Anaerobic degradation of dimethyl phthalate in wastewater in a UASB reactor, *Water Research*, **41**, 2879-2884.
- Ligon A.P., Zuehlke S., Spiteller M.** (2008). GC-MS analysis of organic compounds in wastewater and sewage sludge, *Journal of Separation Science*, **31**, 143 – 150
- Lin J., Zuo J., Gan L., Li P., Liu F., Wang K., Chen L., Gan H.** (2011). Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China, *Journal of Environmental Sciences*, **23**(8), 1403–1408
- Liu G., Zhang R., El-Mashad H.M., Dong R.** (2009). Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes, *Bioresource Technology*, **100**, 5103–5108.
- Lu J., Gavala H.N., Skiadas I.V., Mladenovska Z., Ahring B.K.** (2008). Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step, *Journal of Environmental Management*, **88**, 881-889.
- Marttinen S.K., Kettunen R.H., Sormunen K.M., Rintala J.A.** (2003a). Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant, *Water Research*, **37**, 1385-1393.
- Marttinen S.K., Kettunen R.H., Rintala J.A.** (2003b). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *Science Total Environmental*, **30** (1), 1-12.
- Marttinen S.K., Hanninen K., Rintala J.A.** (2004). Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge, *Chemosphere* **54** (3), 265–272.
- Mata-Alvarez, J.** (2003). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, IWA Publishing, UK.
- Mata-Alvarez, J., Cecchi F., Pavan P., Llabres P.** (1990). The performance of digesters treating the organic fraction of municipal solid wastes differently sorted, *Biological Wastes*, **33**, 181-199.
- Mata-Alvarez J., Llabrés P.** (1992). Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: Experimental study, *Bioresource Technology*, **39**(1), 39–48

- Moeller J., Reeh U.** (2003). Degradation of DEHP, PAHs and LAS in source separated MSW and sewage sludge during composting, *Compost Science and Utilization*, **11** (4), 370-378.
- NICNAS** (2007). *The national industrial chemicals notification and assessment scheme* (Draft for Comment: DMP hazard assessment, DEP hazard assessment, DBP hazard assessment, BBP hazard assessment, DEHP hazard assessment), The Australian Government Department of Health and Ageing.
- Nielsen H.B., Mladenovska Z., Westermann P., Ahring B.K.** (2004). Comparison of two-stage thermophilic (68°C/55°C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55°C) digestion of cattle manure, *Biotechnology and Bioengineering*, **86**(3), 291- 300.
- Ortega L., Barrington S., Guiot S.R.** (2008). Thermophilic adaptation of a mesophilic anaerobic sludge for food waste treatment, *Journal of Environmental Management*, **88**, 517–525
- Öztürk, İ.** (1999). *Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Öztürk, İ.** (2007). *Anaerobik arıtma ve uygulamaları*, 2. Baskı, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Pahl O., Firth A., MacLeod I., Baird L.** (2008). Anaerobic co-digestion of mechanically biologically treated municipal waste with primary sewage sludge-A feasibility study, *Bioresource Technology*, **99**, 3354-3364.
- Painter S.E., Jones J.W.** (1990). Anaerobic bioconversion of phthalic acid esters by natural inocula, *Environmental Technology*, **11**, 1015-1026.
- Parker, W.J., Monteith, H.D., Melcer, H.** (1994). Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion, *Water Research*, **28**(8), 1779–1789
- Parker W.J., Monteith H.D., Melcer H.** (1996). Pilot and model studies of toxic organic compounds in municipal sludge digestion, *Canadian Journal of Civil Engineering*, **23**, 471-479.
- Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Nielsen P.H.** (2007). Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant, *Water Research*, **41**, 969-976
- Paulsrud B., Wien A., Nedland K.T.** (2000). A survey of toxic organics in Norwegian sewage sludge, compost and manure, Aquateam, Norwegian Water Technology Centre, Asoslo.
- Pavan, P., Battistoni, P., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F.** (2000). Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability, *Water Science Technology*, **41** (3), 75–81.
- Sablayrolles C., Vignoles M.M., Benanou D., Patria L., Treilhou M.** (2005). Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables, *Journal of Chromatography*, **1072**, 233-242.

- Schmidt J.E., Batstone D.J., Christensen N.** (2004). Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic degradation of xenobiotic compounds in stirred tank reactors, *10th World Congress in Anaerobic Digestion*, Proceedings vol. 4, Montreal.
- Shelton D.R., Boyd S.A., Tledje J.M.** (1984). Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge, *Environmental Science and Technology*, **18**, 93-97.
- Speece R.E.** (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Archae Press, USA.
- Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J.** (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review, *Chemosphere*, **35** (4), 667-749.
- Tai M., Chen J., Chang C.** (2009). Feasibility of anaerobic co-digestion of waste activated sludge under thermophilic conditions, *3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, iCBBE, art. no. 5162851.
- TMECC** (2002). *Test methods for the examination of composting and compost*. The US Composting Council Research and Education Foundation, and the United States Department of Agriculture, Bethesda, MD.
- Torslov, J., Samsøe-Petersen, L., Rasmussen, J.O., Kristensen, P.** (1997). *Use of waste products in agriculture: contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria*, VKI Institute for the Water Environment, Ministry of Environment and Energy, Danish EPA, Denmark.
- Traverso P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L., Cecchi F., Mata-Alvarez J.** (2000). Acidogenic fermentation of source separated mixtures of vegetables and fruits wasted from supermarkets, *Biodegradation*, **11**, 407-414.
- Vavilin A.A., Jonsson S., Svensson B.H.** (2005). Kinetic analysis of the transformation of phthalate esters in a series of stoichiometric reactions in anaerobic wastes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **69**, 474-484.
- Vikelsøe J., Thomsen M., Carlsen L.** (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils, *Science Total Environment*, **296**, 105-116.
- Wu D., Mahmood Q., Wu L., Zheng P.** (2008). Activated sludge mediated biodegradation of dimethyl phthalate under fermentative conditions, *Journal of Environmental Science*, **20**, 922-926.
- Zhang R., El-Mashad H.M., Hartman K., Wang F., Liu G., Choate C., Gamble P.** (2007). Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, **98**, 929-935.
- Ziogou K., Kirk P.W.W., Lester J.N.** (1989). Behaviour of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge, *Water Resources*, **23(6)**, 743-748.

**Url-1** <<http://www.greenfacts.org/en/dinp-didp/figtableboxes/table-25.htm>>, alındığı tarih: 06.12.2011.

**Url-2** <<http://ec.europa.eu/health/opinions/en/phthalates-schoolsupplies/figtableboxes/table-2.htm>>, alındığı tarih: 06.12.2011.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Deniz İzlen ÇİFÇİ

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Bandırma, 1980

**E-Posta** : denizizlen@hotmail.com

**Lisans** : Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

**Yüksek Lisans** : İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

### Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi (Eylül 2010-devam ediyor)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

D.I. Cifci, C. Kinaci, O.A. Arıkan “Occurrence of Phthalates in Mixed Municipal Solid Wastes”, *International Conference on Recycling and Reuse*, 4-6 June 2012, İstanbul (Turkey).

