

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ZARARLI ATIKLARININ
ARITILMASINDA İNHİBİSYON**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Yalçın GÜNEŞ**

**Anabilim Dalı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Programı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

NİSAN 2006

**PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ZARARLI ATIKLARININ
ARITILMASINDA İNHİBİSYON**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Yalçın GÜNEŞ
(501992319)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Temmuz 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Nisan 2006**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. İlhan TALINLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Lütfi AKÇA (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Nilsun İNCE (B.Ü.)
Prof.Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.)
Doç.Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR (İ.T.Ü.)

NİSAN 2006

ÖNSÖZ

Akademik çalışmalar, özellikle doktora çalışması uzun ve yorucu çalışmalardır. Fakat ortaya çıkan çalışma insanlığı yararlı olabildiği ölçüde değerlidir. Yaptığım bu çalışma insanlığı çok küçük derecede bile katkıda bulunabilirse benim için değerli sayılacaktır.

Tez çalışmam sırasında benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Prof.Dr İlhan TALINLI'ya çok teşekkür ederim.

Tezimin yazılmasında bana çok büyük katkıları bulunan her zaman desteğini yanımda hissettiğim sevgili eşim Elçin GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

Çorlu Mühendislik Fakültesinde benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Füsün UYSAL ve Yrd. Doç.Dr A.Rıza Dinçer'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımları dokunan çok sevgili dostlarım Araş.Gör.Yük.Müh. Nusret KARAKAYA'ya Araş.Gör.Yük.Müh. Atakan ÖNGEN'e çok sevgili dostum Arkadaş İnan ÖZAKIN'a en samimi dileklerimle teşekkür ederim. Ayrıca Çorlu Mühendislik Fakültesindeki bütün iş arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bana tez çalışmam sırasında gösterdikleri sonsuz sabırdan dolayı bütün aileme en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tezin yazımında emeği geçen bütün dostlara sonsuz teşekkürler.

Nisan, 2006

Yalçın GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. ZARALI ATIKLAR VE YÖNETİMİ	3
2.1 Zararlı Atık Kavramının Gelişmesi	3
2.2 Zararlı Atık Yönetim Sistemi	5
2.3 Zararlı Atıkların Tanımı	5
2.4 Zararlı Atıkların Saptanması	8
2.4.1 Zararlı atık listeleri	8
2.4.2 Zararlı atık kriterleri	10
2.5 Arıtma, Depolama ve Uzaklaştırma Teknolojilerinin Belirlenmesi	13
2.6 Zararlı Atıklar İçin Yasal ve İdari Çerçeve	17
2.7 Ozonlama ve Kimyasal Arıtma Seçenekleri ile Atıksulardan Zehirlilik Giderimiyle İlgili Literatürdeki Çalışmalar	18
3. OZON İLE OKSİDASYON	21
3.1 Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
3.2 Ozonun Sudaki Reaksiyonları	24
3.2.1 Ozon gazının direk reaksiyonları	26
3.2.2 Ozon gazının indirek reaksiyonları	30
3.3 Ozonun Bozunma Reaksiyonları ve Sudaki Stabilitesi	33
3.4 Ozon Üretilmesi	34
3.5 Ozonun Su ve Atıksulardaki Kullanım Amaçları	36
3.6 Ozonlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	36
3.6.1 Ozonlama prosesinin avantajları	36
3.6.2 Ozonlama prosesinin dezavantajları	37
3.7. Sudaki Ozon Gazı Tespiti İçin Analitik Metot	38
3.8 Atıksuların Ozonlanmasında Kullanılan Prosedürler	39
3.9 Sınırlandırmalar ve Ölçülendirme	42
4. ENZİM KİNETİĞİ VE İNHİBİSYON	43

4.1 Enzim Kinetiği	43
4.2 Enzim İnhibisyonu, İnhibisyon Türleri ve Enzim-İnhibisyon Kinetiği Analizleri	46
4.2.1 İnhibisyon türleri	47
4.2.1.1 Rekabetli inhibisyon	47
4.2.1.2 Rekabetsiz inhibisyon	49
4.2.1.3 Kısmi rekabetli inhibisyon	49
4.3. Mikroorganizma Üreme Kinetiğine İnhibitörlerin Etkisi	55
5. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER	57
5.1 Seçilen Endüstrinin Tanımı	58
5.2 Zararlı Atık Tespiti	58
5.3 Deneysel Çalışmalar	59
5.3.1 Kimyasal arıtma	60
5.3.2 Ozonlama	61
5.3.2.1 Ozon hesaplama yöntemi	64
5.3.2.2 Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi	65
5.3.2.3 Giriş gaz akımında bulunan ozon konsantrasyonu	65
5.3.3 Kesikli reaktörler ile stok aktif çamur eldesi ve aklımasyon	66
5.3.4 Bakteriyel çoğalma ve inhibisyon deneyleri	67
5.4 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri	68
6. DENEYSEL SONUÇLAR	69
6.1 N1'in Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları	69
6.2 N2'nin Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları	76
6.3 N3'ün Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları	83
6.4 İnhibisyon Değerlendirmesi	87
6.4.1 N1 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları	88
6.4.2 N2 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları	90
6.4.3 N3 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları	91
6.5 Kinetik Katsayıların Bulunması	93
7. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	102
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ	115

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1 Spesifik Olmayan Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar.....	9
Tablo 2.2 Spesifik Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar.....	10
Tablo 2.3 Akut Zararlı ve Zehirlilik Özelliği Olan Ticari Kimyasal Atıklar...	10
Tablo 2.4 Bazı Zararlı Atıklar İçin Uygun Arıtma Teknolojileri.....	16
Tablo 3.1 Ozon Gazının Fiziko-Kimyasal Özellikleri.....	22
Tablo 3.2 Su ve Atıksu Arıtımında Çeşitli Oksidantların Oksidasyon Potansiyelleri.....	27
Tablo 3.3 Stahelin, Hoigne, ve Bühler'e Göre Saf Suda Ozonun Bozunma Mekanizması.....	31
Tablo 3.4 Tomiyasu, Fukutomi, ve Gordon'a Göre Alkali Ortamda Saf Suda Ozonun Bozunma Mekanizması.....	31
Tablo 3.5 Ozonun Su ve Atıksularda Kullanım Amaçları.....	36
Tablo 3.6 Ozon Ölçümünde Kullanılan Analitik Yöntemler.....	39
Tablo 4.1 Kinetik Parametreler.....	53
Tablo 5.1 Atığın Yönetmeliklerdeki Yeri.....	59
Tablo 5.2 Atığa Uygulanan Arıtma Alternatifleri	59
Tablo 5.3 Numunelerin Karakterizasyonu.....	60
Tablo 6.1 %10'luk $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ için Optimum pH Sonuçları (N1).....	69
Tablo 6.2 %10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$ için Optimum pH Sonuçları (N1).....	69
Tablo 6.3 % 10'luk $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ için Optimum Dozaj Tespiti (N1).....	70
Tablo 6.4 % 10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$ için Optimum Dozaj Tespiti (N1).....	70
Tablo 6.5 FeCl_3 ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N1)	71
Tablo 6.6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N1).....	72
Tablo 6.7 Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu (N1).....	74
Tablo 6.8 Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$) (N1)	75
Tablo 6.9 Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$) (N1).....	75
Tablo 6.10 %10'luk $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ için Optimum pH Sonuçlar (N2).....	76
Tablo 6.11 %10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$ için Optimum pH Sonuçları (N2).....	76
Tablo 6.12 % 10'luk $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ için Optimum Dozaj Tespiti (N2).....	77
Tablo 6.13 % 10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$ için Optimum Dozaj Tespiti (N2)	77
Tablo 6.14 FeCl_3 ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N2)	77
Tablo 6.15 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N2).....	79
Tablo 6.16 Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu (N2)	81
Tablo 6.17 Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$) (N2)	82

Tablo 6.18	Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +Kireç) (N2)	82
Tablo 6.19	%10'luk FeCl_3 + NaOH için Optimum pH Sonuçları (N3)	83
Tablo 6.20	%10'luk FeCl_3 + NaOH için Optimum Dozaj Sonuçları (N3)	83
Tablo 6.21	FeCl_3 ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N3)	84
Tablo 6.22	Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu.....	86
Tablo 6.23	Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları (FeCl_3 +NaOH) (N3)	86
Tablo 6.24	N1 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları...	88
Tablo 6.25	N1O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	88
Tablo 6.26	N1K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	88
Tablo 6.27	N1OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.....	89
Tablo 6.28	N2 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları...	90
Tablo 6.29	N2KO İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.....	90
Tablo 6.30	N2O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	90
Tablo 6.31	N2K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	90
Tablo 6.32	N2OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.....	91
Tablo 6.33	N3 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları...	92
Tablo 6.34	N3KO İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.....	92
Tablo 6.35	N3O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	92
Tablo 6.36	N3K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.	92
Tablo 6.37	N3OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları.....	93
Tablo 6.38	Kinetik Katsayıların Bulunması İçin Kullanılan Modeller.....	94
Tablo 6.39	Sınır Koşullar.....	94
Tablo 6.40	Birinci Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler.....	95
Tablo 6.41	İkinci Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler.....	96
Tablo 6.42	Üçüncü Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler.....	97
Tablo 6.43	EC_{50} ve K_i Değerleri.....	98

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Zararlı Atık Tespiti Akış Diyagramı	12
Şekil 3.1 Ozon Molekülünün Muhtemel Formları.....	23
Şekil 3.2 Ozonlama İşlemi Sırasında Substratların Oksidasyon Yolları.....	25
Şekil 3.3 Aromatik Elektrofilik Reaksiyonların Temel Adımları.....	29
Şekil 3.4 Radikal İlavesi ile Kimyasal Yapının Değişmesi.....	33
Şekil 3.5 Basit Bir Ozonlama Sisteminin Şeması	35
Şekil 4.1 Hızın Substrat Konsantrasyonu ile Değişimi.....	45
Şekil 4.2 1/v-1/S Bağıntısı İle Saptanan Kinetik Sabitler	46
Şekil 4.3 Rekabetli İnhibisyon	46
Şekil 4.4 Rekabetli İnhibisyonda Çeşitli İnhibitör Konsantrasyonlarında 1/v-1/S Grafiği.....	48
Şekil 4.5 İnhibisyon Denklemlerinin 1/μ- 1/S Bağıntısı ile Çizilmesi.....	56
Şekil 5.1 Deneysel Çalışma Planı Özeti.....	57
Şekil 5.2 Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması.....	58
Şekil 5.3 Deneylerde Kullanılan Ozonlama Düzeneği.....	62
Şekil 5.4 Ozonlama Sisteminin Fotoğrafı.....	63
Şekil 5.5 Gaz Yıkama Şişelerinde O ₃ Gazı İle Renk Değişimi.....	63
Şekil 6.1 FeCl ₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N1).....	71
Şekil 6.2 Al ₂ (SO ₄) ₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri(N1).....	73
Şekil 6.3 N1 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri.....	74
Şekil 6.4 FeCl ₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N2).....	78
Şekil 6.5 Al ₂ (SO ₄) ₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N2).....	80
Şekil 6.6 N2 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri.....	81
Şekil 6.7 FeCl ₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N3).....	85
Şekil 6.8 N3 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri..	86
Şekil 6.9 Birinci Numune İçin EC ₅₀ Değerlerinin Bulunması.....	89
Şekil 6.10 İkinci Numune İçin EC ₅₀ Değerlerinin Bulunması.....	91
Şekil 6.11 Üçüncü Numune İçin EC ₅₀ Değerlerinin Bulunması.....	93

SEMBOL LİSTESİ

μ	: Spesifik çoğalma hızı
$\mu_{\max}$	: Maksimum spesifik çoğalma hızı
K_i	: İnhibisyon sabiti
EC_{50}	: Efektif konsantrasyon
K_s	: Yarı doygunluk sabiti
S	: Substrat konsantrasyonu
E	: Enzim konsantrasyonu
I	: İnhibitör konsantrasyonu

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ZARARLI ATIKLARININ ARITILMASINDA İNHİBİSYON

ÖZET

Bu çalışmada gerek EPA listelerine ve gerekse Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre bir zararlı atık niteliğinde olan pestisit endüstrisinden kaynaklanan sıvı formdaki atıkların atıksu arıtma sistemi içerisinde en uygun arıtım mekanizmasının tespitine çalışılmıştır.

Çalışmalar sırasında endüstrinin dengeleme tankından farklı tarihlerde üç adet numune alınmıştır. Alınan numunelerin öncelikle karakterizasyonları yapılmış daha sonra bu numunelere bir deneysel plan çerçevesinde arıtma alternatifleri uygulanmıştır. Uygulanan deneysel plan çerçevesinde numunelere kimyasal arıtma, ozonlama ve bakteriyel çoğalma inhibisyon testlerinden oluşan deneyler yapılmıştır. Öncelikle numunelere FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülanları kullanılarak kimyasal arıtma uygulanmış ve optimum koagülant, optimum doz ve pH tespitleri yapılmıştır. Kimyasal arıtma sırasında pH ayarlamaları NaOH ve H_2SO_4 ile yapılmış ve non-iyonik bir polielektrolit kullanılmıştır.

Daha sonra bu numuneler ozonlama işlemine tabi tutulmuş, 15, 30, 45, 60, ve 90. dakikalarda numuneler alınarak KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan ozonlama cihazının optimum çalıştığı okjijen hızı 5 l/dak. ve bu besleme hızında ürettiği ozon miktarı 477 mg/ dak'dır.

Deneylerin sonraki aşamasında ise yukarıda anlatılan sistemin tam tersi uygulanmış ve numuneler önce ozonlanıp daha sonra kimyasal arıtmaya tabi tutulmuşlardır. Böylece KOİ giderim performansı açısından hangi sistemin daha verimli olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Kimyasal arıtma sonuçları incelendiğinde FeCl_3 'ün $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'e göre daha bir arıtma performansı sergilediği görülmüştür. Ayrıca FeCl_3 kullanılarak yapılan kimyasal arıtma ve arkasından ozonlama işlemlerinden sonra numunelerin KOİ değerleri, birinci numune için 9500 mg/l'den %93'lük bir arıtma performansı ile 540 mg/l'ye, ikinci numune için 25000 mg/l'den % 92'lik bir arıtma performansı ile 1830 mg/l'ye, ve üçüncü numune için 29000 mg/l'den %92'lik bir arıtma performansı ile 2200 mg/l'ye düşmüştür. Tam tersi bir işlemle önce ozonlama ve daha sonra kimyasal arıtma uygulandığı zaman elde edilen toplam KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %78, %75, ve %79 olarak bulunmuştur.

Deneylerin son aşamasında numunelere bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri uygulanmıştır. Deneylerin ilk aşamasında toplam KOİ giderimi bazında her ne kadar önce kimyasal arıtma uygulayıp daha sonra ozonlama yapmak daha iyi bir arıtma performansı sergilemiş olsa da, sadece KOİ giderimine bakarak numunelerin toksisiteleri hakkında bir yorum yapabilmek mümkün değildir. Bu yüzden ortaya çıkan bütün arıtma alternatifleri için (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama ve ozonlama + kimyasal arıtma) ve hamsular için bakteriyel çoğalma deneyleri yapılmıştır. Bakteriyel çoğalma ile ilgili deneyler sabit sıcaklık ayarlayıcılı bir çalkalayıcıda yapılmış ve reaktör olarak 250 ml hacimli erlenmayerler kullanılmıştır. Erlenlerdeki test ortamı atıksuyun belirli seyreltilerini, tampon

çözeltileri, nutrientleri ve mikroorganizma aşısını içermektedir. Seyrelti suyu olarak standart BOİ deneyinin seyrelti suyu kullanılmıştır. Ayrıca reaktörlerden birisi sadece glikoz ile beslenerek deney şahit kontrolünde yürütülmüştür. Herhangi bir bulaşmayı engellemek için ağızları kapatılan balonlar 22 ± 2^0 C de 16 saat süreli inkübasyona tabi tutulmuşlardır. Bu süre sonunda bakteriyel çoğalma askıda katı madde (AKM) deneyleri ile mg/l olarak ölçülmüştür. Aşağıdaki şekilde hesaplanan AKM yüzde kontrol değerleri ordinatta ve seyrelme oranları apsiste olmak üzere yarı logaritmik bir grafik çizilerek büyümeyi % 50 oranında inhibe eden konsantrasyon değerleri (EC_{50}) değerleri bulunmuştur.

AKM % kontrol= (16 saat sonra numunenin AKM değeri- numune aşısının AKM değeri)/ (16 saat sonra şahidin AKM değeri – şahit aşısının AKM değeri)

Daha sonra elde edilen μ (çoğalma hızı) ve S (giriş KOİ) değerleri literatürde yaygın olarak bilinen 4 adet substrat inhibisyonu modeline uygulanmış ve en küçük kareler metoduyla deneysel sonuçlara en iyi uyan modeller tespit edilmiştir. Kullanılan modeller Tablo 1’de gösterilmektedir.

Tablo 1: Kinetik Katsayıların Bulunması İçin Kullanılan Modeller

Model1	$\mu = \frac{\mu_{\max} S e^{-S/K_i}}{K_s + S}$	Edwards1
Model 2	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$	Haldane
Model 3	$\mu = \mu_{\max} (e^{-S/K_i} - e^{-S/K_s})$	Edwards 2
Model 4	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_s + S) (1 + \frac{S}{K_i})}$	Andrews

Bu modellerle kinetik katsayıların ($\mu_{\max}$, k_s , k_i) bulunması sırasında çeşitli kısıt koşulları kullanılmış, kısıt koşullarını sağlayan modeller arasında $(\mu - \mu_i)^2$ toplamı en küçük olan modelin kinetik katsayıları alınmıştır. Kinetik katsayılar bulunurken kullanılan sınır koşulları Tablo 2’de gösterilmektedir.

Tablo 2: Sınır Koşullar

$K_s \leq K_i$
$\mu_e^* \leq \mu_{\max} \leq 3\mu_e^*$
$K_s \leq 1000 \text{ mg/l}$

Elde edilen sonuçlar incelendiği zaman sadece ozonlama işlemi uygulanmış numunelerin EC_{50} değerlerinin (sırasıyla %24, %9, ve %8) hamsuyun EC_{50} değerlerinden (%21, %6,5, %6) çok farklı olmadığı sonucuna varılmıştır. Yalnız başına kimyasal arıtma ve kimyasal arıtma ile birlikte ozonlama seçeneklerinin EC_{50} değerlerini belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. K_i inhibisyon sabiti açısından da durum çok farklı değildir. Ozonlama sonrası elde edilen inhibisyon sabiti değerleri (sırasıyla 1021, 848 ve 1283 mg/l) ile hamsuyun inhibisyon sabiti değerleri

arasında (1484, 1177, 1113 mg /l) çok büyük farklar yoktur. Yine yalnız başına kimyasal arıtma ve kimyasal arıtma ile birlikte ozonlama seçeneklerinin K_1 değerlerini belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir.

INHIBITION ON TREATMENT OF PESTICIDE INDUSTRY HAZARDOUS WASTES

SUMMARY

In this study, a best practical technology was researched to treat a waste which is hazardous according to EPA lists and Turkish regulations in wastewater treatment system, generated by a pesticide industry.

During the study, three samples were taken from industry's equalization tank in different dates. First of all characterizations of the samples were done and then treatment alternatives were done according to an experimental plan. Experiments that are consist of chemical treatment, ozonation and bacterial growth inhibition test were applied to the samples. First chemical treatment was performed to the samples using FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and optimum coagulant, optimum dose and pH were determined. NaOH and H_2SO_4 were used to pH adjustment and a non-ionic polyelectrolyte was used. Than these samples were ozonated and COD removal efficiencies were determined by taking samples in 15, 30, 45, 60, 90 minute. Ozone generator, used in this study, reaches the optimum operating efficiency by 5 lt/min oxygen flux and with this flux it produces 477 mg ozone/min.

In the next stage of the experiments first ozonation was applied to the samples then chemical treatment was performed. Thus, treatment efficiencies of each system were determined in the terms of COD.

Chemical treatability test results showed that FeCl_3 treatment efficiency was better than $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Furthermore the COD values of the samples after chemical treatment by using FeCl_3 and ozonation were reduced to 540 mg/l from 9500 mg/l with a %94 treatment efficiency for first sample, 1830 mg/l from 25000 mg/l with a %92 treatment efficiency for second sample and 2200 mg/l from 29000 mg/l with a %92 treatment efficiency for third sample. With an opposite procedure, when ozonation first and then chemical treatment performed to the samples overall removal efficiencies has been found respectively % 78, %75, and %79 in the term of COD.

In the last stage of the experimental procedure bacterial growth inhibition test was performed to the samples. . In the study it was found that the treatment efficiencies of ozonation following coagulation were higher than other alternatives. In spite of this, it is not possible to interpret toxicity potential of samples depending on only COD values. Therefore, bacterial growth inhibition test was carried out to the effluents of each treatment alternatives (coagulation, ozonation, coagulation + ozonation and ozonation + coagulation) and raw wastewaters. This test was done in a constant temperature shaker and 250 ml narrow-neck, round bottle was used as reactor. The test mixture in the bottles consisted of specific dilutions of wastewater, buffer solutions, nutrients and microorganisms. As dilution water, the dilution water from the standard biochemical oxygen demand (BOD) test was used. In addition one reactor was only feed with glucose for blank sample. The bottles which were stoppered with cotton plugs during shaking to avoid contamination incubated 16 hours at 22 ± 2 °C temperature. After this time bacterial growth has been measured

as mg/l with suspended solid experiments. EC_{50} values were evaluated by using graphs in which per cent of SS plotted versus the log of the dilutions. The per cent of suspended solids control were calculated as below;

SS % Control = (SS value of the sample after 16 hours later - SS value of the sample's seed) / SS value of the blank after 16 hours later - SS value of the blank's seed)

Then obtained μ (growth rate) and S (inlet COD) values performed to 4 substrate inhibition model that are known commonly in literature and by using least square techniques the models that are best fit to experimental results has been determined.

The models are showed in Table 1.

Table 1: Models Used for Determination of Kinetic Constant

Model1	$\mu = \frac{\mu_{\max} S e^{-S/K_i}}{K_s + S}$	Edwards1
Model 2	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$	Haldane
Model 3	$\mu = \mu_{\max} (e^{-S/K_i} - e^{-S/K_s})$	Edwards 2
Model 4	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_s + S) (1 + \frac{S}{K_i})}$	Andrews

While determination of kinetic constant by using these models some boundary condition has been used and kinetic constants of the model which has the smallest sum of the $(\mu - \mu_i)^2$ has been taken between the models. Boundary conditions have been showed in Table 2 while kinetic constants determined.

Table 2: Boundary Conditions

$K_s \leq K_i$
$\mu_e^* \leq \mu_{\max} \leq 3\mu_e^*$
$K_s \leq 1000 \text{ mg/l}$

EC_{50} values of raw liquid waste (RLW) after inhibition test were determined as 21%, 6,5% and 6% respectively and EC_{50} values of single ozonation (SO) were determined as 24%, 9% and 8% respectively. Single ozonation did not work properly for detoxification of the hazardous waste. Both single coagulation and the combinations of coagulation and ozonation were more effective that they increased the EC_{50} values. Similar results were determined for inhibition constant, K_i . K_i values for SO were 1021, 848 and 1283 mg/l respectively and for RLW were 1484, 1177, 1113 mg/l. The results claimed that combinations of ozonation and coagulation were most suitable alternatives in order to maintain detoxification.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyada ve ülkemizde her yıl milyonlarca ton zararlı atık üretilmektedir. Bu atıkların canlı yaşamına ve çevre sağlığına zarar vermeden yönetilmeleri için birçok bilimsel çalışmalar yapılmakta ve yasal ve idari çerçeve sürekli gözden geçirilmektedir. Bu atıkların yönetilmesinde en temel süreç arıtma, depolama ve uzaklaştırma faaliyetlerinin tespit edilmesidir. Arıtma faaliyetleri yürütülürken başka bir yerde arıtma (on-site) kadar, kaynağında arıtma da (in-site) önemli bir yer tutmaktadır. Bir zararlı atık niteliğinde olan pestisit endüstrisi atıksularının kaynağında en uygun arıtma teknolojisinin tespit edilmeye çalışıldığı bu tezde zararlı atığa kimyasal arıtma yöntemlerinden ozonlama ve kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon) uygulanmıştır. Toplam KOİ giderimi bazında önce kimyasal arıtma yapıp sonra ozonlama yapmak daha iyi bir sonuç vermiştir. Fakat sadece KOİ giderimine bakarak atıksuyun zehirlilik karakteri hakkında herhangi bir şey söylemek mümkün olamayacağı için bu arıtma alternatiflerinin her birine ayrı ayrı bakteriyel çoğalma inhibisyon testi de yapılarak, atığa uygulanacak en uygun arıtma yöntemine karar verilmeye çalışılmıştır.

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı pestisit üretim endüstrisinden kaynaklanan bir zararlı atığın tespiti sonrası bu atığın arıtma, depolama ve uzaklaştırma (T/S/D) faaliyetleri içinde değerlendirilerek kaynağında atığa en uygun yönetim mekanizmasının araştırılmasıdır.

Bu amaç çerçevesinde;

- Tehlikeli atıkların yönetim mekanizması incelenmiş,
- Atığın kaynağında tespiti yapılmıştır.
- Bir pestisit üretim endüstrisinin dengeleme tankından değişik zamanlarda numuneler alınmış ve atık karakterizasyonları yapılmıştır.

- Atığa laboratuarda ozonlama ve kimyasal arıtma işlemleri ile bunların kombinasyonları uygulanmıştır.
- Bu arıtma alternatiflerinin biyolojik arıtmayı nasıl etkileyeceğinin bulunması için ham atığa ve arıtma alternatiflerinin uygulandığı numunelere bakteriyel çoğalma inhibisyon testi uygulanarak ham atığın ve bu alternatiflerin efektif konsantrasyon değerleri (EC_{50} değerleri) bulunmuş,
- Literatürdeki değişik substrat inhibisyon modelleri kullanılarak en küçük kareler metodu ile ham atığın ve arıtma alternatiflerinin inhibisyon sabitleri olan K_i değerleri hesaplanmıştır.
- İnhibisyon sabitleri ile inhibisyonu oluşturan efektif konsantrasyonlar arasındaki ilişki atık bütünü içinde değerlendirilmiştir.

Özellikle atıksularda ilk akla gelen biyolojik arıtma seçeneğinin sıvı formdaki bu zararlı atık için uygulanabilir olup olmadığı veya uygun yönetim mekanizmasında sonlandırıcı bir arıtım/yönetim şekli olup olmayacağına ait verilerin elde edilen inhibisyon verileriyle değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

2. ZARARLI ATIKLAR VE YÖNETİMİ

Dünyada ve ülkemizde her yıl içeriği evsel çöplerden hastane atıklarına, laboratuvar atıklarından endüstriyel atıklara kadar değişen; katı, sıvı, gaz ve çamur formunda milyonlarca ton zararlı atık üretilmektedir. Zararlı atıkların yönetilmesi konusunda yasal ve bilimsel çalışmalara ilgi asıl olarak birtakım felaketlerin meydana gelmesinden sonra ortaya çıkmıştır.

2.1 Zararlı Atık Kavramının Gelişmesi

1970'lerin başına kadar oluşan atıkların kontrolü hava ve su kontrol yönetmelikleri ile sağlanmaya çalışılırken aşağıda örnekleri verilen birtakım felaket niteliğindeki olaylar sonucunda zararlı atıklar konusuna ilgi artmış ve bu alanda gerekli yasal ve idari çalışmalar başlamıştır.

- 1978'de Toone, Teague ve Tennessee'nin su kaynakları, yakınındaki depolama alanından sızan sudaki organik bileşenlerle kirlenmiştir. Bu kirlenmeye, depolama alanı kapatılmadan önce gömülen pestisit atıkları ile dolu 350000 varilin yol açtığı saptanmıştır.
- Denver yakınlarındaki 50 km²'lik alana sahip yeraltı suyu, bir kimya endüstrisinin ve Amerikan ordusunun üretim aktivitelerinden kaynaklanan pestisit atıklarının uzaklaştırma havuzlarına boşaltılması ile kirlenmiştir.
- Illinois, Byron yakınlarında gömülen, metal son işlemlerinden kaynaklanan atıkları içeren 1500 varil geçen zaman içerisinde toprak ve yeraltı suyu ile birlikte yüzeysel sularında siyanür, ağır metal, fenol ve diğer zehirli kimyasallarla kirlenmesine sebep olmuştur.
- 1972 yılında Louisiana yakınlarındaki depolama alanlarına heksaklorobenzen içeren atıklar boşaltılmıştır. HCB buharlaşma nedeni ile 160 km²'lik alan üzerinde canlılarda özellikle hayvanlarda birikerek ölümlere ve maddi kayıplara sebep olmuştur.

- Chester'daki bir uzaklaştırma alanına depolanan, içinde endüstriyel atık bulunduran 50000 kadar varilin sebep olduğu yangın sonucu 45 itfaiyeci ciğerlerinden ve derilerinden kimyasal duman nedeniyle yaralanmıştır.
- New Mexico'da 1970'de besin zinciri yoluyla cıva bulaşmış domuz etini yiyen aile ciddi şekilde hastalanmıştır. Bu olaydan sonra yerel sağlık kuruluşlarının yaptığı araştırmada çevrede aynı şekilde cıva bulaşmış önemli miktarda tahıl bulunmuştur.
- Japonya'da "Minamata Körfezi Olayı" olarak anılan olayda denize karışan endüstriyel atıklar su canlılarının bünyesinde birikerek, bunları yiyen pek çok kimsenin zehirlenmesine yol açmıştır.
- 1970'lerde Türkiye'de bazı sanayiciler yakıt olarak kullanmak üzere başka ülkelerin zararlı atıklarını ithal etmişti. Konunun hiç bilinmemesi ve yasal-idari yaptırımların bulunmaması nedeni ile ülkemize giren ve yakıldığında dioksin gibi zehirli gaz ile ölümlere yol açabilecek bu atıklar son anada önlenemedi.
- 1980'lerde Petersberg isimli gemi, depolarındaki zararlı atıklarını boşaltabilmek için iki aya yakın bir süre Marmara ve Karadeniz'de dolaştı. Denizlerimize ait koruyucu yasalar ve eylem planları bu geminin atığını uzaklaştırmak için denizlerimizi seçmesine engel değildi.
- Almanya tarafından çinko üretim tesisine hammadde olarak satılmak istenen madde cürufları ithalat aşamasında, gönderen ülkenin raporundaki "zararlı atıktır ve dioksin içermektedir" ibaresi Türkiye'deki bazı hassas kuruluşların dikkatini çekti ve büyük bir tehlikeye engel olundu.
- İstanbul'daki Hekimbaşı çöplüğünde meydana gelen patlamada kırka yakın insanın ölümü de kontrollü çöp yönetiminin ve zararlı atık uzaklaştırma yöntemlerinin yokluğundan kaynaklanmıştır (Talınlı ve diğ., 1997).

Yukarıda anlatılan ve bunlara benzeyen birtakım felaketlerden sonra zararlı atıkların konvansiyonel atık gibi yönetilemeyeceği anlaşılmış ve bu atıkların tanımlanması, tespiti ve yönetilmesi konularında birçok çalışma başlamıştır.

2.2 Zararlı Atık Yönetim Sistemi

Zararlı atıkların yönetiminde 4 temel adım yer almaktadır. Bunlar;

- 1) Zararlı atıkların tanımı
- 2) Zararlı atıkların saptanması ve listelenmesi
- 3) Arıtma, depolama ve uzaklaştırma teknolojilerinin belirlenmesi
- 4) Yasal ve idari esasların belirlenmesidir.

2.3 Zararlı Atıkların Tanımı

Zararlı atıkların tanımlanması yönetim aşamasında önemli bir yere sahiptir. Zararlı atıkların oluştukları yerlerin sosyal, politik ve ekonomik koşulları çok farklı olduğundan zararlı atık için tek bir tanım getirebilmek oldukça güçtür. Çok genel bir tanım olarak aşağıdaki tanım kullanılabilir.

Zararlı atık düzensiz olarak arıtılması, depolanması, transfer edilmesi ve uzaklaştırılması durumunda, miktarı, konsantrasyonu, fiziksel, kimyasal ve enfeksiyon yapıcı özelliklerinden dolayı ölümlere yol açabilen veya hastalıklarda ciddi artışlara sebep olabilen veya maruz kalındığında insan ve çevre sağlığına zarar verme potansiyeli bulunan atıktır (EPA, 1980).

Yine başka bir tanım olarak aşağıdaki tanımı kullanmak da mümkündür:

Zararlı atık çevresel olarak akut ve kronik zarar potansiyeline sahip yanıcı, aşındırıcı, reaktif, ve zehirli olabilen kompozisyonu içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım yayılımları ve kullanım şekilleri ile çevreye yine insan aktiviteleri yolu ile giren ve bu nedenlerle konvansiyonel arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinden farklı olarak ve çevresel sistemin (ekosistemin) politik, sosyal ve ekonomik değerleri ile yönetilmeyi gerektiren özelleştirilmiş ve listelenerek saptanmış atıklardır (Talınlı ve diğ., 1997).

Bir atığa zararlı atık tanımı yapılabilmesi için atığın aşağıdaki kriterler nedeniyle zarar/tehlike potansiyeline sahip olması gerekmektedir (UNEP, 1982).

- Atığın içerdiği maddeler,
- Bu maddelerin konsantrasyonları,

- Kimyasal aktiviteleri,
- Atık içindeki fiziksel formları,
- Potansiyel zararlı maddenin miktarı ve dağılım hızı,
- Potansiyel zararlı maddenin girdiği çevredeki hareket tarzı ve dirençliliği,
- Çevrenin potansiyel tehlikeli maddeye maruz kalması ve hassasiyeti,
- Uygun ölçümlerin mümkünlülüğü ve bunların maliyeti,

Bu kriterlerin birkaçı kısaca aşağıda açıklanmaktadır:

Kompozisyon: Atığın kompozisyonu ile ilgili olarak, atığın zarar potansiyel değerlendirmesi yapılmadan önce onu oluşturan tüm bileşenlerin bilinmesi gerekir. Bununla birlikte pratikte özellikle katı atıklar için bu bilgiyi oluşturmak çoğu zaman zor ve imkansız olabilir. Doğrudan ya da dolaylı olarak atığın bütünü ile ilgili bileşenlerin potansiyel zararlarının analizi oldukça zordur.

Atığın kompozisyonu ile ilgili geniş bilgiye ihtiyaç duyulmasına rağmen, çeşitli durumlarda genel kompozisyon verileri de yeterli olabilir. Örneğin, ısıtılma işlemi proses atıklarındaki siyanür atığı için % 5'lik sodyum siyanür varlığının analizi bu atığın uygun işleme ve uzaklaştırma koşullarına yeterli bir bilgi olabilir. Diğer kompozisyon bileşenleri örneğin sodyum, potasyum nitritler, klorürler, karbonatlar, baryum klorür ikinci derecede değer taşır.

Bir başka örnek olarak, pestisit formülasyonu endüstrisinde sıvı herbisit üretim prosesinde ortaya çıkan zararlı atık kompozisyonunda atığın 100 mg/l 2.4 D asit ve diğer yıkama solventlerini içeren kompozisyon verilebilir. Burada solventlerin sikloheksanon, ksilen vb. kompozisyonunun önemi ikinci derecede kalmaktadır. Yine atık olarak bir hammadde varili düşünüldüğünde atık kompozisyonunu, varilin materyali ile varilde kalmış olan esas madde oluşturacaktır.

Fiziksel Form: Atığın fiziksel formu katı, yarı katı, çamur veya sıvı şeklinde olabilir. Fiziksel form atığın kısa ve uzun süreli çevresel zarar potansiyeli ile ilişkili olduğu için çok önemlidir. Genelde sıvı ve çamur formundaki atıklar su kirlenmesi problemi için katı atıklardan daha fazla etkilidirler. Ancak, asbestli çimentolar gibi asbest atıkları fiberlerinin solunum ile yarattığı zarar, katı form olmasına karşın sıvı atıklara oranla daha hızlıdır. Partikül olarak küçük boyutlu maddelerin zarar potansiyeli, büyük boyutlu partiküllere göre daha yüksektir.

Örneğin, aynı metalin akut zehirlilik zararı onun iyonik yapıda olması ile artar. Oysa masif yapıdaki bir metal için aynı zarar söz konusu olmayabilir. Erimiş durumdaki bir atığın soğutularak katılaştırılması ile genellikle zarar potansiyeli düşürülebilir. Örneğin metal cürufları solidifikasyonla çok yüksek zehirli metal konsantrasyonlarını içermelerine karşın, zararlı atık olarak göz önüne alınmazlar.

Atıksu arıtım sistemi içinde arıtma çamurlarının işlenme şekline bağlı olarak katı veya çamur formları zarar potansiyeli açısından farklı olarak ele alınabilir. Örneğin, tekstil endüstrisi atıksu arıtma çamurları zararlı atık olarak düşünülürse de katılaştırılmış bu çamurlar için zarar potansiyeline sahip oldukları pek söylenemez.

Miktar: Bir atığın miktarı ve buna bağlı olarak dağılım hızı en az kompozisyonu ve formu kadar önemlidir. Özel bir atığın birkaç yüz kilogramının işlenmesi veya uzaklaştırılması daha büyük veya daha küçük miktarlarından farklı bir çözüm gerektirebilir. Bu nedenle farklı ülkelerde bir atığın zararlı olarak tanımlanabilmesi için miktar açısından bir ön tanımlama getirilmiştir. Bu yaklaşım yönetim açısından yararlı olmasına karşın bazı sakıncaları da vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- Belirlenen miktardaki atık içinde zararlılık eşik değeri her madde için aynı olmayabilir. Bu durumda çok düşük miktardaki bir atık, yüksek miktarda başka bir atıktan daha zararlı eşik değere sahip olabilir ve kontrolü zorlaşabilir.
- Zararlı atıkları çoğu genellikle küçük miktarlarda ani olarak çevreye girerler ve bu nedenle kontrol edilmelerinde, bir sınır miktarı vermek onları göz ardı edebilir.
- Miktar için bir minimum belirlemek bu küçük miktardaki atıkların toplamı ile ortaya çıkabilecek büyük zarar potansiyelini kontrolsüz bırakabilir.

Atığın uzaklaştırıldığı alandaki çevresel zarar potansiyeli sadece atığın içindeki madde konsantrasyonu ile değil, aynı zamanda herhangi bir anda ortaya çıkan toplam miktarla da ilgilidir. Bu nedenle atığın miktarı için bir alt/üst limit yerine aynı atığın çevreye giren toplam miktarının değerlendirilmesi önemlidir (UNEP, 1982).

2.4 Zararlı Atıkların Saptanması

Zararlı atıkların yönetiminde ikinci adım zararlı atıkların tespit edilmesi sürecidir. Değişik yaklaşımlar olmakla birlikte zararlı atıkların saptanmasında iki yöntem esas olarak kullanılmaktadır. Bunlar:

- 1) Listeleme yöntemi ile tanımlama.
- 2) Atığı birtakım kriterlerden dolayı zararlı atık olarak tanımlamaktır.

2.4.1 Zararlı atık listeleri

Zararlı atıkların tanım ve tespitinde listeleme yaklaşımlarını kullanmanın bazı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu yöntemin avantajlarından birisi endüstriyel zararlı atık üreten ve bunları tanımlamak zorunda olan sanayicilere kolaylık sağlamasıdır. Bu yöntemde sadece atığın kaynağını bilmek atık listelenmiş bir atık ise yeterlidir ayrıca laboratuvar analizlerine gerek yoktur. Atığın zararlı atık olup olmadığı kolaylıkla anlaşılmaktadır. Bu listeleri kullanmanın bazı dezavantajları da vardır. Öncelikle üretilen bütün zararlı atıkların tespitinin yapılıp listelenmesi için çok fazla para ve çalışmaya ihtiyaç vardır. Ayrıca zararlı atık olup bu listelerde bulunmayan atıklar konusunda bir yönetim boşluğu meydana gelebilmektedir. Listeleme yaklaşımının bir diğer dezavantajı esneklikten uzak oluşudur. Listeler bir atığı içinde bulunduğu bir kategori veya sınıfa göre zararlı atık olarak ilan etmektedirler. Fakat atığın gerçek kompozisyonu atığın bir zararlı atık olmasını gerektirmeyecek kadar az bir çevresel zarar potansiyeline sahip olabilir. Örneğin, bazı API seperatör çamurları çok az zararlı bileşen içerebilir ve insan ve çevre sağlığına ihmal edilebilir etkileri olabilir. Ancak listeleme yaklaşımlarında bu çeşit değişik durumlar dikkate alınmadığından bu atıklar hala zararlı atık olarak değerlendirilmektedirler. Bu sebeple ciddi bir zarar/tehlike potansiyeline sahip olmayan bazı atıklar zararlı atık olarak tanımlanabilmektedirler. Bazı durumlarda da endüstriler üretim süreçlerini değiştirebilirler ve atıkların içinde hala zararlı bileşenler bulunmasına karşın bu atıklar tam olarak listelerdeki atık tanımlarını karşılamıyor olabilirler (EPA, 2003).

Farklı listeleme yaklaşımları olmakla birlikte bunların en önemlileri aşağıda verilmiştir:

- Atıkların zararlı atık olmadığını ilan eden yani dışta bırakan listeler,
- Atıkları tanımlayan yani içte bırakan listeler.

Dışta Bırakan Listeler: Bu listelerde gerek kompozisyonu gerekse diğer özellikleri bakımından zararlı atık yönetim mekanizmaları ile yönetilmeyi gerektirmeyen atıklar verilmektedir. Bu listelerde bir zararlı atık adı bulunmamaktadır. Bu yaklaşımın en büyük dezavantajı liste dışında kalan bütün atıkların zararlı atık olmamasından kaynaklanmaktadır. Yani bir atık bu listede olmamasına rağmen hala zararlı atık niteliğini taşıyor olabilir. Bu engeli aşmak için genellikle içeren listeler kullanılmaktadır.

İçeren Listeler: Zararlı atıkların tanım ve tespitinde en sık kullanılan yöntem atıkların zararlı atık olduklarını ilan eden listeleme yaklaşımıdır. Bu listeler belirli endüstrilerden kaynaklanan birtakım atıkları, özel bileşenli olan atıkları veya prosesleri ile tanımlanmış atık akımlarını kapsamaktadırlar.

EPA tarafından zararlı atık listeleri (içeren listeler) aşağıdaki 4 ana başlıkta kaynak bazında düzenlenmiştir:

- 1) F Serisi: Kaynağı belli olmayan zararlı atıklar
- 2) K Serisi: Kaynağı belli zararlı atıklar
- 3) P Serisi: Akut zararlı ticari kimyasal atıklar
- 4) U Serisi: Zehirlilik özelliği olan ticari kimyasal atıklar (EPA, 2003; Corbitt, 1990; Ray, 1995).

Tablo 2.1, Tablo 2.2 ve Tablo 2.3’de bu listelerden örnekler verilmiştir (Ray, 1995).

Tablo 2.1: Spesifik Olmayan Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar(Ray, 1995)

Zararlı Atık Numarası	Atık Tanımı	Zarar Kodu
F001	Degreasing işleminde kullanılan atık halejenürlü solventler, tetrakloroetilen, trikloroetilen, metilen klorürü, 1,1,1 trikloroetan karbontetraklorür, ve florlu florokarbonlar; ve bu solventlerin geri kazanılmasında ortaya çıkan çamurlar.	T*
F006	Elektro kaplama işleminden gelen atıksu arıtma çamurları.	T
F007	Elektro kaplama işleminden gelen atık banyo çamurları.	R*,T

* T: Zehirlilik (Toxicity), R: Reaktiflik (Reactivity)

Tablo 2.2: Spesifik Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar (Ray, 1995)

Zararlı Atık Numarası	Atık Tanım	Zarar Kodu
İnorganik pigmentler: K005	Krom (yeşil) pigmentlerinin üretiminden gelen atıksu arıtma çamurları	T
Pestisitler: K032	Klordan üretiminden gelen atıksu arıtma çamuru	T
Patlayıcılar:K044	Patlayıcıların üretiminden gelen atıksu arıtma çamurları	R

Tablo 2.3: Akut Zararlı ve Zehirlilik Özelliği Olan Ticari Kimyasal Atıklar (Ray, 1995)

Zararlı Atık Numarası	Atık Tanımı
P012	Arsenik trioksit
P089	Parathion
P110	Tetraetil kurşun
U051	Creosote
U151	Civa
U226	1,1,1-trikloroetan

2.4.2 Zararlı atık kriterleri

Zararlı atıkları tanımlanması ve tespitinde kullanılan bir diğer yöntem, atığı içerdiği bazı kriterlerden dolayı zararlı atık olarak kabul etmektir. Bir atığın zararlı atık olarak kabul edilmesi için dört kriterden en az birini göstermesi gereklidir (EPA, 1980; Corbitt, 1990; Ray, 1995; Masters, 1998; Wents, 1995). Bu dört kriter;

1. Tutuşabilirlik,
2. Korozyonluk,
3. Reaktiflik,
4. Zehirliliktir.

Bu kriterlerin tespiti için bir takım standart deneyler verilmiştir. Bu deneyler sonucunda bu dört kriter için aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

1. Tutuşabilirlik: Bu özelliğe sahip olan atıklar depolanmaları, transfer edilmeleri ve uzaklaştırılmaları sırasında yangına sebep olabilen atıklardır. Bu özellik genelde maddelerin parlama noktalarına göre tanımlanmaktadır. Bu atıklar;

- Hacimce % 24'den daha az alkole sahip olup parlama noktası 60 °C den az olan sıvılar.
- Sıvı olmayıp yangına sebep olabilenler atıklardır.

Bu atıklara bir örnek olarak buharları 60 °C'den daha az bir sıcaklıkta parlayabilen solventler verilebilir (EPA, 2003; <http://www.ehs.uci.edu/programs/enviro/hwasteguidelines.html>; Corbitt, 1990).

2. Korozyon: Bu özelliğe sahip atıklar aşırı asidik veya bazik özelliğe sahip olup çeliği aşındırma potansiyelleri vardır. Bu özellikleri ile saklandıkları kaplarda dışarıya sızıp diğer atıklarla temas edebilirler. Bu atıklar;

- pH'ı 2 den küçük veya 12 den büyük olan sıvılar,
- 55 °C de paslanmaz çeliği 1 yılda 6.35 mm den daha fazla aşındırabilen sıvılardır.

Bu atıklara bir örnek olarak oldukça asidik ve bazik özelliklere sahip metal temizleme solüsyonları gösterilebilir (Corbitt, 1990; Ray, 1995; Wents, 1995).

3. Reaktiflik: Aşağıdaki özellikleri gösteren atıklar reaktif atık olarak kabul edilmektedir.

- Normalde stabil olmayan kararsız maddeler
- Suyla reaksiyona giren maddeler
- Suyla birleştğinde patlayıcılık özelliği olan maddeler
- Suyla birleştiği zaman insan sağlığına ve çevreye tehlikeli olabilecek miktarlarda zehirli gazlar ve dumanlar çıkartan maddeler
- pH sı 2-12.5 arasında zehirli gazlar üreten siyanürlü ve sülfürlü maddeler
- Basınç altında ısıtıldığında patlayabilen maddelerdir (EPA, 2003; Corbitt, 1990; Ray, 1995; Wents, 1995).

4. Zehirlilik: Zararlı atığın en önemli özelliklerinden birisi zehirlilik özelliğidir. Zehirlilik özelliğine sahip olan atıklar maruz kaldığında zararlı hatta öldürücü nitelikli atıklardır. Bir atığın zehirlilik özelliği bir depolama alanında beklenebilecek sızma olayını simüle eden bir ekstraksiyon testi ile belirlenmektedir. EPA 1990 yılında daha önce adına Ekstraksiyon Prosedürü Toksikite Testi (EPTT) denilen testin prosedürünü değiştirmiş ve Zehirlilik Karakteristiği Sızıntı Testleri (TCLP) yürürlüğe girmiştir (Ray, 1995).

Bu testin prosedüründe, bir atık 24 saat süre ile bir asetik asit solüsyonu ile ekstrakte edilmektedir. Daha sonra bu ekstrakt yaklaşık 40 madde için analiz edilmektedir. Eğer atık bu maddelerden birini dahi izin verilen miktarın üstünde içeriyorsa atık

zararlı atık olarak kabul edilmektedir. Asetik asit solüsyonunun çözemediği kirleticileri depolama alanına düşen yağmur sularının da çözemeyeceği kabul edilmiştir (Corbitt, 1990). Ayrıca aşağıdaki özellikleri içeren atıklar zararlı atık olarak kabul edilirler

- Ağız yoluyla alındığında LD₅₀ değeri 2500 mg/kg'dan küçük olan atıklar
- Deri yolu ile temasta LD₅₀ değeri 4300 mg/kg'dan küçük olan atıklar
- Solunum yolu ile alındığında LC₅₀ değeri 10.000 ppm'den küçük olan atıklar.
- 96 saatlik aquatik LC₅₀ değeri 500 mg/l'den küçük olan atıklar zehirlilik özelliği ile zararlı atık olarak kabul edilirler

(<http://www.ehs.uci.edu/programs/enviro/hwasteguidelines.html>)

Bir atığın zararlı atık olup olmadığını tespit etmek için Şekil 2.1'deki basit akış diyagramı kullanılabilir (Corbitt, 1990).



Şekil 2.1: Zararlı Atık Tespiti Akış Diyagramı

2.5 Arıtma, Depolama ve Uzaklaştırma Teknolojilerinin Belirlenmesi

Zararlı atıkların yönetim mekanizmasında tanım ve tespitten sonra gelen ve önemli bir basamak olan adım arıtma, depolama ve uzaklaştırma işlemlerinin belirlenmesidir.

a) **Arıtma teknolojileri:** Arıtma teknolojileri veya teknikleri bu atıkların karakterini değiştirerek onları zararsız veya daha az zararlı atıklar haline getiren, işlenmelerini ve taşınmalarını kolaylaştıran faaliyetlerdir. Bugün hepsini olmasa bile birçok zararlı atığı arıtmak ve son uzaklaştırmaya gönderilecek zararlı atık miktarını düşürmek mümkündür. Zararlı atıkların arıtma teknolojileri arıtma proseslerinin genel sınıflandırılması olarak aşağıdaki şekilde verilmektedir (Talınlı ve diğ., 1997; Masters, 1998).

- Faz ayırımına dayanan prosesler
- Bileşen ayırımına dayanan prosesler
- Kimyasal dönüştürmeye dayanan prosesler
- Biyolojik arıtmaya dayanan prosesler

Arıtma prosesleri için teknolojiler ayrıca arıtma türü bazında:

- Fiziksel arıtma
- Kimyasal arıtma
- Biyolojik arıtma
- Termal prosesler ana başlıklarında da verilebilir.

Zararlı atıkların fiziksel arıtım teknolojileri maddeler halinde kısaca şöyle özetlenebilir:

- Adsorbsiyon
- Hava Sıyırması
- Filtrasyon
- Santrifüjleme
- Donuk Kristalizasyon
- Donuk Kurutma
- Ters Osmoz
- Ultrafiltrasyon
- Flokülasyon, Çöktürme ve Çökelme

- Elektrodializ
- Flotasyon
- İyon Değişirme

Zararlı atıkların kimyasal arıtım teknolojileri şöyle özetlenebilir (Talınlı ve diğ., 1997):

- Klor gazı ile tam oksidasyon
- Hipoklorit ile tam oksidasyon
- Permanganat ile siyanata kadar oksidasyon
- Klor gazı ile siyanata kadar oksidasyon
- Hipokloritler ile siyanata kadar oksidasyon
- Hidrojen peroksit ile siyanata kadar oksidasyon
- Kimyasal Redüksiyon
- Hidroliz
- Nötralizasyon
- Fotoliz
- Ozonlama: Ozonlama çok yüksek reaktiviteli bir gaz olan ozon ile yapılır. Ozonun depolanması veya nakledilmesi mümkün olmadığından kullanıldığı yerde üretilmesi gereklidir Çok kuvvetli bir oksidant olan ozon özellikle organik bileşiklerin karbon-karbon bağının kırılmasında kullanılmaktadır. Ozonun kullanımındaki avantaj ve dezavantajlar aşağıda kısaca özetlenmiştir:
- Ozonlama düşük konsantrasyonlu okside edilebilir maddeleri içeren seyreltik atıklara uygundur.
- Sıvı ve gaz atıklara büyük ölçekli ozon uygulaması ve üretimi teknolojileri çok gelişmiştir.
- Zararlı atıkların çoğuna etkin şekilde uygulanabileceği ispat edilmiştir
- Ozonlama teknolojisi ilk yatırım itibarı ile pahalı olmasına karşılık işletme maliyeti oldukça düşüktür ve ozon üretimi sırasında çok yüksek enerji gerekmez.
- Aktif karbon gibi ileri arıtma prosesleri ile kıyaslandığında maliyet açısından çok ucuzdur.
- Proses kirlenme potansiyeli olan atıklara çok yaygın olarak kullanılmamaktadır.

- Eğer aşırı ozon gaz veya sıvı akımından uzaklaştırılmazsa, bu akımlarda herhangi bir emisyon oluşturmaz ancak takip eden prosese sakıncalı olabilir (Talınlı ve diğ., 1997).

Zararlı atıkların biyolojik arıtımı aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Aktif Çamur
- Anaerobik Arıtma
- Havalandırılmalı Lagünler
- Damlatmalı Filtreler
- Stabilizasyon Havuzları

Zararlı atıkların arıtılmasında termal proseslerde sık olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte zararlı atık bir insineratörde fazla oksijen eşliğinde ve belirli bir sıcaklıkta okside edilmektedir. Zararlı atıkların yakılmasında en önemli kriter zararlı bileşenlerin tam olarak okside edilmesi sırasında ortaya çıkan hava emisyonlarının da kontrol altında tutulmasıdır. Zararlı atıkları yakılmasında EPA 3 ana performans standardı geliştirmiştir (Corbitt, 1990). Bunlar;

1. Zararlı atık içindeki temel zararlı bileşen % 99.99 veya daha yüksek oranda giderilmeli ve dioksin ve PCB'ler % 99.9999 oranında giderilmelidir.
2. Partiküler madde emisyonu 180 mg/m^3 'den daha fazla olmamalıdır.
3. Gaz halindeki hidrojen klorürü (HCl) emisyonu 1.8 kg/saat 'ten az olmalı veya %99 oranında giderilmelidir

Zararlı atıkların yakılmasında temel olarak 5 çeşit insineratör teknolojisi mevcuttur (Kielly, 1997) . Bunlar;

1. Döner fırınlar
2. Sıvı enjeksiyonlu insineratörler
3. Plazma ark (çok yüksek ısıda arıtmanın özel bir hali)
4. Islak hava oksidasyonu
5. Akışkan yataklar

Aşağıdaki tabloda çok genel olarak zararlı atıklar ve uygun arıtma teknolojileri verilmiştir (Masters, 1998).

Tablo 2.4: Bazı Zararlı Atıklar İçin Uygun Arıtma Teknolojileri

Arıtma Prosesleri	Zararlı atık akımları												Atık formu		
	Korozifler	Siyanürler	Halojenürlü solventler	Halojenürsüz organikler	Klorlu organikler	Diğer organikler	Yağlı atıklar	PCB'ler	Metal içeren sıvılar	Organik madde içeren sıvılar	Reaktifler	Kirlenmiş topraklar	Sıvılar	Katılar/çamurlar	Gazlar
Ayırma/filtrasyon		X	X	X	X	X			X	X			X		
Karbon adsorpsiyonu									X	X	X		X		
Hava sıyırması			X	X	X	X				X			X		X
Elektrolitik geri kazanma									X				X		
İyon değiştirme	X								X	X			X		
Membranlar									X	X			X		
Kimyasal çöktürme	X								X				X		
Kimyasal oksidasyon/red.		X								X			X		
Ozonlama		X		X		X					X		X		X
Evaporasyon			X	X	X	X							X	X	
Solidifikasyon	X	X										X	X	X	
Sıvı enjeksiyonlu insineratör			X	X	X	X	X						X		X
Döner fırınlar			X	X	X	X	X	X				X	X	X	X
Akışkan yataklı insineratör			X	X	X	X	X	X				X	X	X	X
Piroliz			X	X	X	X						X	X	X	

b) **Uzaklaştırma Teknolojileri:** Zararlı atıkların uzaklaştırılmasında aşağıdaki uzaklaştırma yöntemleri kullanılmaktadır (Talınlı ve diğ., 1997; Kiely, 1997).

- Landfill
- Yüzey Uzaklaştırması
- Deniz Diplerine Boşaltma
- Yeraltı Katmanlarına Uzaklaştırma
- Derin Kuyu Uzaklaştırılması

c) **Toplama taşınım ve Depolama:** Zararlı atık üreticileri ile uzaklaştırma merkezi arasında taşınım, depolama ve toplama adımlarının belirli bir prosedüre uygun olarak yapılması gereklidir. Uygun bir prosedür atık için aşağıdaki bilgileri içeren bir bilgi tablosu ve dokümanını üzerinde taşınmalıdır:

- Evrak numarası
- Üreticinin adı ve kayıt numarası
- Taşıyıcının numarası
- Tehlike sınıfı
- Atık tanımlama numarası
- Arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinin ismi ve belirleme numarası
- Yüklenen atığın miktarı
- Yeterlilik belgesi

Yukarıdaki manifestoya ilaveten, taşıyıcı herhangi bir kaza durumunda yapılması gerekenleri gösteren bir yöntemi de üzerinde bulundurmalıdır (Talınlı ve diğ., 1997; LaGrega, 1994).

2.6 Zararlı Atıklar İçin Yasal ve İdari Çerçeve

Türkiye’de 27 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, evsel ve endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan ve evsel katı atıklarla birlikte bertaraf edilemeyen zararlı ve tehlikeli atıkların çevre ve insan sağlığını bozmadan bertaraf edilmesi ve zararsız hale getirilmesine ilişkin esasları kapsamaktadır (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 1995).

Bu yönetmelikte tehlikeli atıkların tanımlanması, maddelerin atılma nedenlerine, bertaraf işlemlerine, tehlikeli atıkların kökenlerine, atıkların tehlikeli atık olmasına neden olan bileşenlerine, atık yaratan faaliyetlere göre yapılmıştır.

Yönetmeliğin ekinde tehlikeli atıkların listesi oluşturulmuştur. Ulusal atık listesi (Ek 6) oluşturulurken; atığın muhtemel içeriği, atığın muhtemel kaynakları (Ek 3), kontrol edilecek atık türleri, kod numarası, tehlikeli özellikleri (Ek 7), yasal bertaraf yöntemleri (Ek 2) belirtilmiştir (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 1995).

2.7 Ozonlama ve Kimyasal Arıtma Seçenekleri ile Atıksulardan Zehirlilik Giderimiyle İlgili Literatürdeki Çalışmalar

Literatürde atıklardan kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon) ve ozonlama prosesleri ile zehirlilik gideriminde gerçek atıksular kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Atıksuların zehirliliğinin tespiti için bakteriler, su pireleri, algler, çeşitli omurgasız canlılar, balıklar gibi değişik trofik kademedeki canlılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada zehirlilik ve inhibisyonu tespit etmek amacıyla bakteriyel çoğalma inhibisyon testi kullanılmasına karşın literatürde atıksuların zehirlilik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla *daphnia magna*, *vibrio fischeri* gibi canlıların kullanıldığı birçok çalışma vardır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

Bir çalışmada içinde refraktör maddelerin bulunduğu düzenli depolama alanına ait sızıntı sularının arıtılmasında ozonlama ve kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon) seçenekleri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan atıksuyun KOİ değeri ortalama 1000 mg/l ve BOİ₅/KOİ oranı da 0.17 civarındadır. Çalışmada yalnızca ozonlama yapıldığı zaman yüksek ozon dozlarına (2g/saat) veya büyük bekleme sürelerinde KOİ 200 mg/l'nin altına düşebilmektedir. Yalnızca kimyasal arıtma uygulamasında ise %70 KOİ giderim verimi elde edilebilmiştir. Ozonlama sonrası kimyasal arıtma uygulamasında da küçük koagülant dozlarında 180 mg/l KOİ değerinin altına inilememiştir. Son olarak kimyasal arıtma sonrası ozonlama uygulaması ile KOİ değeri 180 mg/l'nin altına indirilebilmiştir (Ntampou ve diğ., 2006).

Selçuk ve diğ. (2006) ozonlama işleminin tekstil endüstrisi atıksularındaki zehirlilik ve KOİ değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerde zehirlilik testleri *daphnia magna* kullanılarak yapılmış ve KOİ değerleri 1600 ve 1560 mg/l olan arıtılmamış tekstil atıksuları kullanılarak bunların belirli seyreltileri ozonlanmış ve daha sonra zehirliliklerine bakılmıştır. Sonuç olarak ozonlama işleminin %75 seyreltilmiş atıksuda %80 civarında zehirlilik giderimi sağladığı görülmüştür. Aynı zamanda çözünmüş KOİ değeri %33–39 ve toplam KOİ değerleri de %57–64 oranında azalmıştır.

Bijan ve Mohseni (2005) ise kompleks organik materyalleri içeren kağıt endüstrisi atıksularının ozonlama sonrası biyolojik arıtma seçenekleri incelenmiştir. Biyolojik

arıtma sırasında ozonlanmış ve ozonlanmamış numunelerden 180 ml erlenmayerlere ilave edilmiş ve üzerlerine 1000mg/l civarında UAKM konsantrasyonu sağlayacak kadar aşırı ilavesi yapılmıştır. Daha sonra pH 7'ye getirilerek tampon çözeltiler ve mikroelementler ilave edilmiş ve erlenmayerler karanlıkta 30 °C'de ve 200 rpm dönme hızında çalkalayıcılara konmuşlardır. Giriş atıksularının ortalama KOİ değeri 1580 mg/l civarındadır. Sonuç olarak %80 oranında biyoayrışabilirliğe sahip düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin biyoayrışabilirliklerinde bir değişme olmamasına rağmen konsantrasyonlarında %36 oranında bir artış görülmüştür. Bunun sebebi olarak ozonun yüksek moleküllü parçacıkları daha küçük moleküllere çevirdiği varsayılmıştır. Yine yüksek moleküllü bileşiklerin biyoayrışabilirlikleri ozonlama sonrasında %50 oranında artış göstermiştir.

Beltran ve diğ.(1999) tarafından yapılan bir çalışmada yemeklik yağ üretimi yapılan bir tesise ait 25000 mg/l civarında KOİ içeren atıksular ozonlanmış ve ham atıkta 0.16 olan (BOİ/KOİ) biyoparçalanabilirlik ozonlama sonrası 0.7–0.8 civarına yükselmiştir. Buradan ozonlamanın suyun içinde bulunan bir takım refraktör maddeleri ortamdan uzaklaştırıp BOİ değerini arttırdığı söylenebilir.

Nakhla ve diğ., (2006) gıda endüstrisinin yağ-gres ve KOİ içeriği oldukça yüksek atıksularının biyolojik olarak arıtılmasıyla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Çalışmada kullanılan atıksuyun yağ-gres içeriği 21500 mg/l'ye ve KOİ içeriği de 75000 mg/l'ye kadar çıkabilmektedir. Yapılan çalışmalarda kesikli bir aktif çamur sistemi kullanılmış ve sonuçlar Monod ve Haldane kinetikleri dikkate alınarak incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Haldane substrat inhibisyonu modelinin sonuçları açıklamada Monod modeline göre daha başarılı olduğu bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında atıksuyun K_s değeri 17.833-23.477 mg/l, K_i değeri 48168 mg/l ve dönüşüm oranı 0.1-0.4 mg UAKM/mg KOİ olarak bulunmuş ve atıksuyun oldukça yavaş biyoayrışabilir özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

Yeber ve diğ., (1999) klor ve klordioksit kullanılarak beyazlatılmış kağıt hamuru üretiminden gelen atıksuların arıtılmasıyla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarda ileri oksidasyon teknikleri kullanılarak atıksu arıtılmış ve hem çalkalanan erlenmayerlerdeki kütle artışı hem de BOİ/KOİ oranlarına bakılarak uygulanan tekniklerin verimleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca microtox kullanılarak arıtılmış suşarın zehirliliklerine de bakılmıştır. Sonuçlar incelendiği zaman O_3/UV

sistemi uygulandığında BOİ/KOİ oranının ve EC₅₀ değerinin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca ileri oksidasyon teknikleriyle arıtmadan hemen sonra çalkalanan erlenmayerlerde oluşan kütle miktarı ham atıksuya göre yine belirgin bir miktarda artış göstermektedir.

Görüldüğü gibi literatürde çeşitli endüstrilerin atıksuları kullanılarak ozonlama ve kimyasal arıtma sonucunda EC₅₀ ve K_i değerleri ve bunların değişimiyle ilgili birçok çalışma bulmak mümkündür. Ayrıca bazı pestisitlerin suyun içinde çözülerek sentetik olarak hazırlanmış atıksularla da ilgili birçok çalışma mevcuttur. Fakat bir pestisit üretim fabrikasının içinde gazyağı, ksilen, siklohezanon, pestisit artıkları ve çeşitli solventlerin de bulunduğu zararlı atık niteliği taşıyan gerçek sıvı atığı kullanılarak yapılmış çalışma literatürde hemen hemen hiç yoktur. Bu çalışmada böyle bir atık kullanılarak atığa koagülasyon-flokülasyon ve ozonlama seçenekleri ile bunların alternatifleri uygulanmış, bakteriyel çoğalma inhibisyon testi ile inhibisyon etkileri tespit edilmeye çalışılmıştır.

3. OZON İLE OKSİDASYON

Günümüzde su ve atıksu arıtımında ozonlama sık olarak kullanılmakta ve kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır.

Ozonun su arıtımında bir dezenfektan olarak kullanımı ilk defa 1886 yılında Meritens tarafından düşünülmüş ve bundan birkaç yıl sonra Alman Siemens ve Halske firması tarafından Almanya'nın Martinikenfelde bölgesinde pilot ölçekli bir ozonlama tesisi kurulmuştur. 1891 yılında Froelich ozonun bakterilere karşı etkili olduğunu rapor etmiştir. Ozonun içme suyu arıtımında tam ölçekli olarak kullanımı ilk defa 1893 yılında Oudshoorn (Hollanda)'da gerçekleşmiştir. Daha sonra Paris, Fransa (1898), Wiesbaden, Almanya (1901), Paderborn, Almanya (1902), Niagara Falls, N.Y. (1903), Saint-Petersburg (Leningrad), USSR (1905), Nice, France (1906), Chartres, France (1908), Paris/St. Maur, France (1909), ve Madrid, İspanya (1910)'da ozonlama tesisleri inşa edilmiştir. 1914 yılına Avrupa'da 49 yerde ozonlama tesisi mevcuttur. Ozon gazının bu hızlı kullanımı birinci dünya savaşı sırasında zehirli gazların geliştirilmesi çalışmalarında pahalı olmayan klor gazının geliştirilmesiyle yavaşlama evresine girmiştir. Klor bütün dünyada dezenfektan maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşından sonra ozon gazının kullanımı yine ilk dönemlerdekine benzer şekilde bir artış göstermiştir (Langlais ve diğ., 1991).

Ozon gazının kullanımı sadece içme suyu arıtımıyla kısıtlı kalmamıştır. Atıksu arıtımında da ozon uzun yıllardır kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında ozon biyolojik arıtmadan sonra dezenfeksiyon amaçlı kullanımının yanında koagülasyon ve flokülasyon verimini arttırmak için, karbon filtrasyonunun verimini arttırmak için, biyolojik arıtmayı ters etkileyebilecek refraktör ve zehirli maddeleri uzaklaştırmak için ve kendinden sonraki sistemlerde oluşabilecek çamur miktarlarını azaltmak için uzun yıllardır kullanılmaktadır (Beltran, 2004).

3.1 Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ozon oda sıcaklığında gaz fazında bulunan renksiz ve sert kokusuyla 0.02-0.05 ppm konsantrasyonunda rahatlıkla fark edilebilen bir gazdır. Ozon oksijenin üç atomlu allotropudur. Bazen “aktif” veya “atomik” oksijen olarak da adlandırılır. Ozon gazı oldukça korozyif ve zehirlidir. Ozon su ve atıksu arıtımında kullanılan kimyasallar arasında serbest hidroksil radikalinden sonra en kuvvetli oksidanttır ve bu özelliği ile birçok organik ve inorganik maddeyi okside edebilme özelliğine sahiptir. Ozon suda oldukça az çözünen bir maddedir. Klorür suda ozondan 12 kat daha fazla çözünebilmektedir. Bu özellik ozon gazının suya transferini kısıtlayıcı bir rol oynamaktadır (EPA, 1999a).

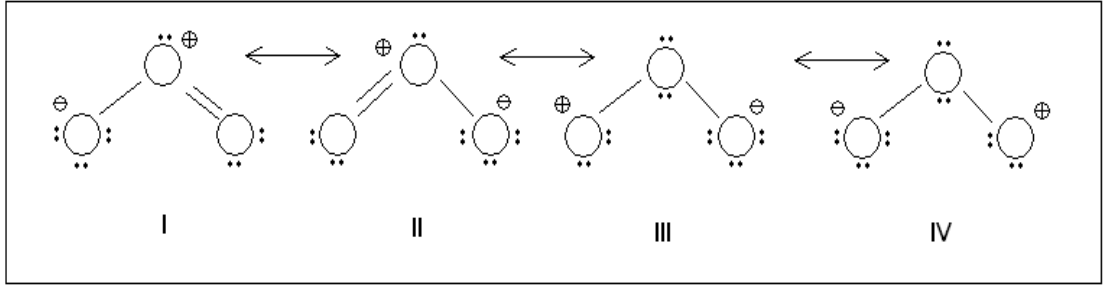
Taşınması veya depolanması çok zor olduğu ve üretiminden sonra çok çabuk olarak bozunmaya uğradığı (oksijeni ayrıldığı) için ozon gazı kullanım yerinde üretilmelidir. Ozon gazının fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir (EPA 1999a; Horvat ve Hüttner 1985).

Tablo 3.1: Ozon Gazının Fiziko-Kimyasal Özellikleri (EPA, 1999a; Horvat ve Hüttner, 1985)

Moleküler ağırlık	48 g
Normal atm. basınçta kaynama noktası	(-112)°C
Normal atm. basınçta erime noktası	(-251) °C
Kritik basınç	54.62 atm
Kritik sıcaklık	(-12.1 ⁺ 0.1)°C
Spesifik ağırlık	1.658 (havadan ağır)
Kritik yoğunluk	436 kgm ⁻³
Kaynama sıcaklığındaki buharlaşma ısısı	2,980 kalmol ⁻¹
-298 °K’de molekül oluşma entalpisi (1.013×10 ⁵ Pa)	(34220 ⁺ 240)kal
Havayla ilgili reaktif yoğunluk	1.657
Normal şartlar altında yoğunluk(0°C, 1.013×10 ⁵ Pa)	2.143 kg.Nm ⁻³

Ozon kimyasal yapısından dolayı oldukça reaktif bir maddedir. Ozon molekülü 3 adet oksijen atomundan meydana gelmektedir. Bu atomların her biri çekirdeğin etrafında şu şekildeki bir elektronik konfigürasyona sahiptir: 1s² 2s² 2p_x² 2p_y¹ 2p_z¹, ve valans bandında 2 adet elektrona sahip olup her birisi bir adet 2p orbitalini doldurmaktadır. Bu üç oksijen atomunun birleşerek ozon molekülünü oluşturmaları sırasında merkezdeki oksijen ve valans bantlarındaki 2s ve iki adet 2p atomik orbitali sp² düzleminde yeniden düzenlenir. Bu yeni düzenleme ile üç adet yeni sp² hibrit

orbitali, merkezinde bir oksijen atomu bulunan ve orbitalleri arasında 120° açı bulunan bir eşkenar üçgen meydana getirirler. Ancak ozon molekülünde bu açı $116^\circ 49'$ olarak bulunmaktadır. Valans bandındaki öteki $2p$ orbitali sp^2 bandına dik bir şekilde durmaktadır. Merkezde yer alan oksijen atomundaki iki sp^2 orbitali ile diğer birbirine yakın iki oksijen atomunun birer elektron içeren $2p$ orbitalleri birleşerek yukarıda anlatılan açıyı meydana getirirler. Bu arada üçüncü sp^2 orbitali paylaşılmamış bir çift elektrona sahiptir. Son olarak birbirine yakın olan oksijen atomlarının birer elektron içeren $2p$ orbitalleri merkezdeki oksijenin $2p^2$ orbitali ile birleşerek 2 adet π moleküler orbitali meydana getirir. Sonuç olarak ozon molekülü Şekil 3.1’de görülen muhtemel 4 farklı hibrit formda bulunabilir.



Şekil 3.1: Ozon Molekülünün Muhtemel Formları

Ozon molekülündeki oksijen atomları arasındaki bağın uzunluğu deneysel olarak 1.278 Å olarak bulunmuştur ve bu değer oksijen atomunun bağları arasındaki mesafe olan 1.21 Å ile hidrojen peroksit molekülündeki oksijen ve hidrojen atomları arasındaki 1.47 Å değerleri arasında kalmaktadır. Yapılan ölçümler ozon molekülündeki oksijen atomlarının %50 ihtimalle çift bağlı olduklarını göstermiştir. Bu nedenle Şekil 3.1’deki I ve II yapıları temel olarak ozonun elektronik yapısını göstermektedir. Bununla birlikte birbirine yakın pozitif ve negatif yüklü oksijen atomlarının birbirini çekmesinden dolayı ozonun açısı 120° den düşüktür ve bu yüzden ozon molekülünün yapısı Şekil 3.1’de III ve IV’de gösterildiği gibidir.

Ozon molekülünün rezonans yapıları ozonun polaritesini de etkilemektedir. Moleküllerin bir takım özellikleri (çözünürlük, bağlarının yapısı vb.) dipolar momentum ile ölçülebilen polarite ile yakından ilgilidir. Ozon molekülünün polaritesi (0.53 D), oksijenin elektronegativitesinden ve orbitallerdeki paylaşılmamış elektron çiftlerinin dipolar momentumu azaltmasından dolayı düşüktür.

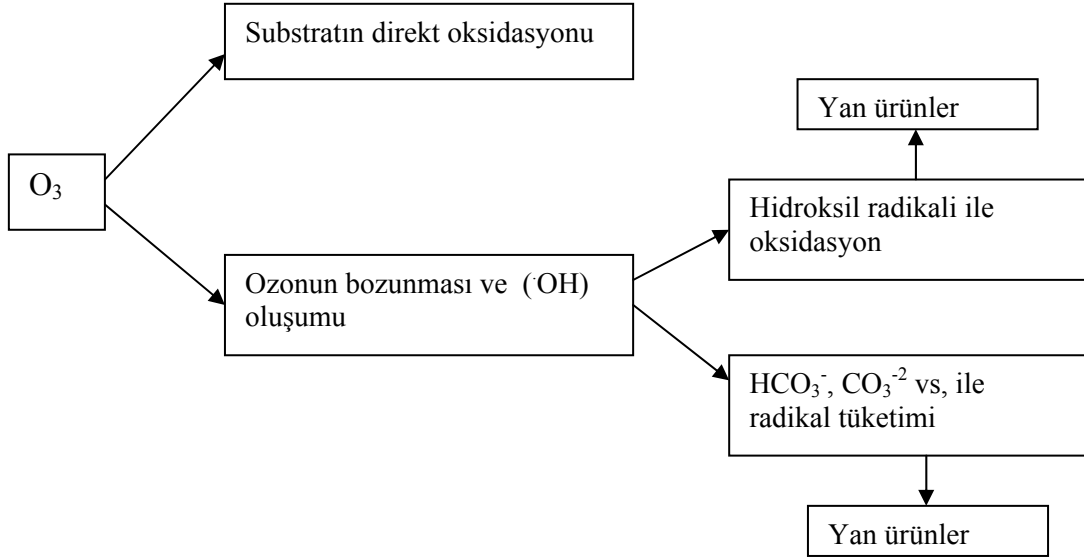
Sonuç olarak ozonun yüksek reaktivitesi molekülün elektronik konfigürasyonu ile açıklanabilir. Uçta bulunan oksijen atomlarının elektron eksikliği ozonun elektofilik karakterini meydana getirmektedir. Tersine, diğer oksijen atomlarında bulunabilecek aşırı negatif yük nükleofilik karakteri meydana getirmektedir. Bu özellikler ozon gazını aşırı derecede reaktif bir gaz haline getirmektedir (Beltran, 2004; Langlais, 1991).

3.2 Ozonun Sudaki Reaksiyonları

Organik ve inorganik maddelerin ozonlama işlemi sırasında oksidasyonları ozon gazı ya da $\cdot\text{OH}$ radikali yoluyla ya da ikisinin bileşimi yoluyla meydana gelmektedir. Oksidasyon yolu genelde ozon ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin konsantrasyonları ile ilgilidir. Ozon yüksek seçiciliğe sahip elektofilik bir gazdır. Ozonla reaksiyonda ikinci derece reaksiyonların hız sabitleri $0.1 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ile $7.10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ arasında değişebilmektedir. Ozon organik mikrokirleticilerle ve genelde çift bağlı aromatik sistemler ve amin grupları ile reaksiyona girmektedir. Genellikle elektron veren gruplar ozonla oksidasyonun hızını arttırırken elektron alan gruplar oksidasyon hızını yavaşlatmaktadırlar. Ayrıca ozon gazı ile reaksiyonlar genellikle içerideki gruplara bağlı olarak değişirken $\cdot\text{OH}$ ile meydana gelen reaksiyonlar genellikle difüzyon mekanizmasının kontrolünde yürümektedir. Değişik ozonlama uygulamalarında ozon ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin önemi de değişmektedir. Dezenfeksiyonda ozon gazı baskın durumdayken, oksidasyon prosesinde hem ozon gazı hem de $\cdot\text{OH}$ radikalleri etkilidir (Gunten, 2003).

Temel araştırmalar ozon gazının su ve atıksu arıtımı sırasında serbest hidroksil radikali meydana getirmek için bir takım kompleks mekanizmalar ile bozunduğunu göstermektedir. Serbest hidroksil radikalleri çok büyük reaksiyon hızına sahiptirler ve oldukça reaktiftirler. Fakat bu radikallerin yarı ömürleri mikrosaniyelerle ifade edildiği için suyun içinde asla 10^{-12} M seviyesinin üzerinde bulunamamaktadırlar. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi ozon suyun içinde iki şekilde reaksiyona girmektedir (EPA, 1999a; Hoigne ve Boder., 1977):

1. Moleküler ozonun direkt oksidasyonu
2. Ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan serbest hidroksil radikallerinin oksidasyonu



Şekil 3.2: Ozonlama İşlemi Sırasında Substratların Oksidasyon Yolları

Bu iki oksidasyon yolu substrat için rekabet etmektedirler. Ozon gazının direk saldırısı sonucu oksidasyon göreceli olarak serbest hidroksil radikalleri ile olan oksidasyondan daha yavaştır ama ozon gazının sudaki konsantrasyonu serbest hidroksil radikalının konsantrasyonundan daha yüksektir. Yapılan araştırmalara göre;

- Asidik şartlarda ozon gazının direk oksidasyonu daha baskındır
- Yüksek pH'da, UV ışığı eşliğinde ve hidrojen peroksit eşliğinde hidroksil radikali ile oksidasyon baskın hale gelmektedir. Bu sistemler genellikle oksidasyon verimini arttırmak için ileri oksidasyon prosesleri olarak kullanılmaktadırlar.

Ozon gazının kendiliğinden bozunması birbirini izleyen adımlardan meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların mekanizması tam olarak ortaya çıkarılamamıştır fakat bazı modeller önerilmiştir. Bu modellerde hidroksil radikallerinin bir ara ürün olarak ortaya çıktığı ve ortamdaki bileşiklerle reaksiyona girdiği varsayılmaktadır. Distile suyun ozonlanması ile ozonun bozunması incelenmiş ve serbest hidroksil radikallerinin ozon bozunmasının bir ara ürünü olduğu bulunmuştur. Bu reaksiyonda

her bir mol ozon gazı başına 1,5 mol serbest hidroksil radikali üretilmektedir (Hoigne ve Boder, 1977; Glaze, 1987)

3.2.1 Ozon gazının direk reaksiyonları

Moleküler ozonun direk reaksiyonları 4 farklı kategoriye ayrılabilir (Beltran, 2004). Bu ketegoriler;

- Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları
- Dipolar halka eklenmesi (creigee mekanizması) reaksiyonları
- Elektrofilik yer değıştirme reaksiyonları
- Nükleofilik reaksiyonlar.

1. Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları: Redoks reaksiyonları elektronların bir maddeden (indirgen) diğeri bir maddeye (oksidant, yükseltgen) transferi şeklinde karakterize edilmektedir. Bir kimyasal maddenin oksidasyon veya redüksiyon karakteri standart redoks potansiyeli ile verilmektedir. Ozon florür atomu, oksijen atomu ve hidroksil radikalinden sonra en yüksek redoks potansiyeline sahip bir gazdır. Tablo 3.2 bazı oksidasyon maddelerinin standart redoks potansiyellerini göstermektedir (Beltran, 2004). Yüksek redoks potansiyelinden dolayı, ozon molekülü birçok madde ile bu çeşit reaksiyonlar verme kabiliyetine sahiptir. Bu reaktiflik özellikle Fe^{+2} yada I^- gibi inorganik maddelerle reaksiyonda önem kazanmaktadır. Bu tür reaksiyonların çoğunda açık bir elektron transferi yoktur ama genellikle ozon molekülünden bir oksijen atomunun diğeri maddeye transferi söz konusudur. Açık bir elektron transferinin olduğu reaksiyonların sayısı çok azdır ama ozon ile hidroperoksit iyonu arasındaki ve ozon ile süperoksit iyonu radikali arasındaki reaksiyonlar bu gruba dahil edilebilirler.



Tablo 3.2: Su ve Atıksu Arıtımında Çeşitli Oksidantların Oksidasyon Potansiyelleri (Beltran, 2004)

Tür	E°, Volt	Ozona göre rölatif potansiyelleri
Florür	3.06	1.48
Hidroksil Serbest Radikali	2.80	1.35
Atomik oksijen	2.42	1.17
Ozon (O ₃)	2.07	1.00
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	1.76	0.85
Hidroperoksit Radikali	1.70	0.82
Permanganat İyonu(MnO ₄ ⁻)	1.68	0.81
Klordioksit (ClO ₂)	1.50	0.72
Hipoklorik Asit (HOCl)	1.49	0.72
Klor (Cl ₂)	1.36	0.65
Hipobromik Asit (HOBr)	1.33	0.64
Brom (Br ₂)	1.07	0.51
Hipoiyodik Asit (HOI)	0.99	0.47
İyot (I ₂)	0.54	0.26
Oksijen (O ₂)	0.40	0.19

Fakat genellikle reaksiyonlarda Fe²⁺ deki gibi bir oksijen atomu transfer edilmektedir.



Bununla birlikte, bu reaksiyonların hepsinde, inorganik maddenin atomlarından bazıları daha yüksek valans bandına geçerler madde elektron kaybeder ve dolaylı yoldan da olsa bir elektron transferi söz konusu olduğu için teorik olarak bu reaksiyonlar oksidasyon redüksiyon reaksiyonları olarak sınıflandırılır. Ozonun nitritle oksidasyonu da bunlara bir örnek olarak verilebilir. İki yarı reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Srandart redoks potansiyelinin değerini bilmemiz ozonun belirtilen bir maddeyle reaksiyona girip girmeyeceği konusunda bize bir fikir verebilmektedir. Ozonun su içindeki ana elektron yarı reaksiyonları reaksiyon (3.5) ve aşağıda gösterilen reaksiyon (3.6)'dır.



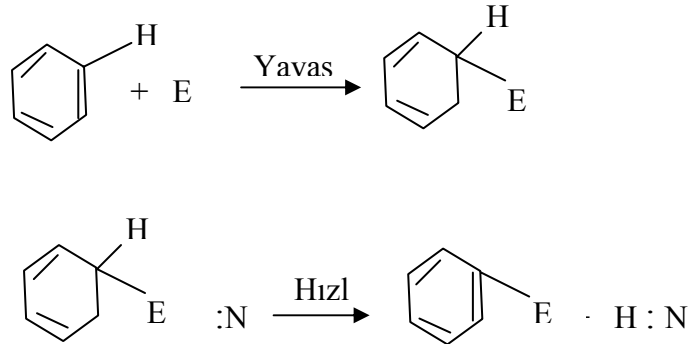
Bu reaksiyonlardaki bilgilerden pH'ın ozonun redoks reaksiyonlarındaki önemi ortaya çıkmaktadır (Beltran 2004).

2. Halka Eklenmesi Reaksiyonları (Criegee): Bu tip reaksiyonlarda iki molekülün birleşmesi sonucu üçüncü bir molekül ortaya çıkmaktadır. Moleküllerden birisi genellikle ikiden daha fazla elektronu paylaşan atomlar içermektedir (mesela çift karbon bağı içeren doymamış olefinik bileşikler) ve diğer molekülünde elektrofilik bir karakteri vardır. Doymamış bileşikler çift bağla bağlanmış karbon atomlarını kaybetmeye meyilli olan π elektronları içermektedirler. Bu π elektronları elektrofilik bileşikler için kolaylıkla ulaşılabilir durumdadırlar. Ayrıca halka eklenmesi reaksiyonlarının bir baz bileşiği ile (π elektronları olan bir bileşik) bir asit bileşiği (bir elektrofilik bileşik) arasında geliştiği söylenebilir. Genel olarak halka eklenmesi reaksiyonları aşağıdaki denklemle ifade edilebilmektedir.



Ozon dipolar yapısından dolayı doymamış bileşiklerle halka eklenmesi reaksiyonları vermektedir. Pratikte ozon ile birçok olefinik bileşik arasında değişik tipte halka eklenmesi reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar Criegee mekanizmasını takip etmekte ve halka eklenmesi reaksiyonlarına bir örnek oluşturmaktadırlar. Criegee mekanizması 3 adımdan meydana gelmektedir. Birinci adımda çok kararsız olan 5 halkalı bir yapı oluşmaktadır. İkinci adımda bu yapı bir zwitterion meydana getirmek için kırılır. Üçüncü adımda bu madde reaksiyonun geliştiği ortamın şartlarına ve olefinik bileşiğin yapısına bağlı olarak değişen reaksiyonlar verir. Bir nötr çözeltide bu madde bir aldehit, keton veya peroksit bileşiği vermek üzere bozunur. Protonik veya nükleofilik bir çözeltide bu madde oksi-hidroperoksit bileşikleri vermek üzere bozunur. Halka eklenmesi reaksiyonlarında Denklem (3.7)'de sadece π bağlarının kırılması söz konusuysa hem σ hem de π bağları kırılmaktadır. Değişik çift bağla bağlanmış bileşikler ($\text{C}=\text{N}$ veya $\text{C}=\text{O}$) ozonla bu tür bir reaksiyon vermemektedirler (Beltran, 2004; Gottschalk ve diğ., 2000).

3. Elektrofilik Reaksiyonlar: Bu reaksiyonlarda, bir elektrofilik madde (mesela ozon) organik molekülün (mesela aromatik bileşikler) bir nükleofilik bölgesine saldırır ve molekülün bir bölümüyle (atom, fonksiyonel gruplar) yer değiştirir. Bu tür reaksiyonlar fenol gibi aromatik bileşiklerin ozonlanmasının temelini içermektedir. Aromatik bileşikler aromatik halkalarının stabilitesinden dolayı elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına halka eklenmesi reaksiyonlarından daha fazla meyillidirler. Örnek olarak benzen molekülü oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Benzen molekülü, benzen hibriti meydana getiren değişik elektronik yapılar ile gösterilebilir. Benzen hibrit ile bireysel madde arasındaki stabilite farkı rezonans enerjisinden kaynaklanmaktadır. Benzenin sikloheksatrien durumundayken rezonans enerjisi 36 kkal'dır ve bu değer benzen hibritin rezonans enerjisinden farklı bir değerdir. Rezonans enerjisinin büyük olduğu durumlarda aromatik özellikler daha büyük olmaktadır. Aromatik bileşiklerin reaksiyonları bu aromatik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarından sonra aromatik özellikler hala korunmaktadır ve son molekül hala aromatik stabiliteye sahiptir. Halka eklenmesi reaksiyonları devreye girdiği zaman bu özellik kaybolmaktadır. Genellikle aromatik yer değiştirme reaksiyonları iki adımda meydana gelmektedir. Şekil 3.3'de benzen ile elektrofilik bir madde arasındaki reaksiyon gösterilmiştir.

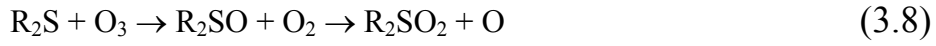


Şekil 3.3: Aromatik Elektrofilik Reaksiyonların Temel Adımları

Bu tür reaksiyonlarda önem taşıyan bir başka konuda aromatik moleküllerde bulunan gruplarla ilgilidir. Bu gruplar aromatik halkanın elektrofilik maddeyle reaksiyonunu kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. HO^- , NO_2^- , Cl^- , vb. gruplar aromatik halkayı elektrofilik reaksiyonlarda aktif veya pasif hale getirmektedirler. Karbonun orto ve para pozisyonunda bulunduğu ve elektron veren grupları (OH , NH_2 vb) içeren

aromatik bileşikler ozonla oldukça reaktiftirler. Tersine elektron alan grupları (-COOH, -NO₂) içeren aromatik bileşikler ozonla zor reaksiyona girerler.

Üçüncül aminler, fosfinler, arsinler, sülfidler ve sülfoksitli ozon reaksiyonları, aşağıda dialkil sülfid oksidasyonu için gösterilen elektrofilik atakların örnekleridir (Adams ve diğ., 1981; Beltran 2004; Langlais ve diğ., 1991).



4. Nükleofilik Reaksiyonlar: Ozon molekülünün merkezde yer almayan oksijen atomlarından birisinde negatif bir yük mevcuttur. Bu yük en azından teorik olarak ozon molekülüne nükleofilik bir karakter kazandırmaktadır. Bu yüzden ozon elektrofilik özelliğe sahip moleküllerle reaksiyona girebilmektedir. Teorik olarak değişik elektronegativitesi olan ve birbirine iki veya üç bağla bağlı atomların yer aldığı moleküller bu reaksiyonları verirler. İki veya üç bağlı karbon azot bağlarının veya karbonil gruplarının bulunduğu ortamlarda nükleofilik aktiviteye rastlamak mümkündür (Beltran, 2004; Langlais ve diğ., 1991).

3.2.2 Ozon gazının indirek reaksiyonları

Bu reaksiyonlar su içinde ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin sebep olduğu reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda hidroksil radikali ortaya çıkan ana radikaldir. OH[•] radikalleri ozon gazına göre daha kuvvetli, daha kararlı bir oksidanttır. OH[•] radikali su ortamında ki organik veya inorganik her maddeyle reaksiyona girmektedir. Yüksek pH'da ve yüksek sıcaklıkta OH[•] radikalleri daha iyi ortaya çıkmaktadır. Weiss'in 1934'de ilk modeli teklif etmesinden bu yana ozonun su içindeki bozunma mekanizmasını açığa kavuşturmak amacıyla sayısız çalışma yürütülmüştür. Bugün Staehelin, Hoigne, ve Buhler'in ortaya attığı mekanizma genel kabul görmesine karşın, pH'ın yüksek olduğu durumlarda Tomiyasu, Fukutomi, ve Gordon'un ortaya attığı mekanizma daha temsil edicidir (Beltran, 2004; Langlais ve diğ., 1991). Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te bu mekanizmaların ikisi de görülmektedir. Ozonun hidroksil ve hidroperoksit iyonları ile reaksiyonu ozonun su içindeki bozunma mekanizmasının başlangıç reaksiyonu olarak kabul edilebilir. Ortamda katı katalizörler (Fe, Ti) veya UV ışığı bulunduğu zaman değişik başlangıç reaksiyonları

da olabilir. Ozonun direk fotolizi sonucu ortaya çıkan hidrojen peroksit ve serbest radikaller, ozonun adsorpsiyonu ve bozunması sonucu oluşan aktif bileşikler başlangıç reaksiyonlarının diğer örnekleri olarak verilebilir.

Tablo 3.3: Stahelin, Hoigne, ve Bühler'e Göre Saf Suda Ozonun Bozunma Mekanizması (Beltran, 2004; Langlais ve diğ.,1991)

Reaksiyon	Hız Sabiti	Reaksiyon No
Başlangıç Reaksiyonu		
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2\cdot + O_2\cdot$	$70 M^{-1}sn^{-1}$	(3.9)
Çoğalma Reaksiyonları		
$HO_2\cdot \rightarrow O_2\cdot + H^+$	$7,9.10^5 M^{-1}sn^{-1}$	(3.10)
$O_2\cdot + H^+ \rightarrow HO_2\cdot$	$5.10^{10} M^{-1}sn^{-1}$	(3.11)
$O_3 + O_2\cdot \rightarrow O_3\cdot + O_2$	$1,6.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.2)
$O_3\cdot + H^+ \rightarrow HO_3\cdot$	$5,2.10^{10} M^{-1}sn^{-1}$	(3.12)
$HO_3\cdot \rightarrow O_3\cdot + H^+$	$3,3.10^2 M^{-1}sn^{-1}$	(3.13)
$HO_3\cdot \rightarrow HO\cdot + O_2$	$1,1.10^5 M^{-1}sn^{-1}$	(3.14)
$O_3 + HO\cdot \rightarrow HO_4\cdot$	$2.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.15)
$HO_4\cdot \rightarrow HO_2\cdot + O_2$	$2,8.10^4 M^{-1}sn^{-1}$	(3.16)
Bitiş Reaksiyonları		
$HO_4\cdot + HO_4\cdot \rightarrow H_2O_2\cdot + 2O_3$	$5.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.17)
$HO_4\cdot + HO_3\cdot \rightarrow H_2O_2\cdot + O_3 + O_2$	$5.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.18)

Tablo 3.4: Tomiyasu, Fukutomi, ve Gordon'a Göre Alkali Ortamda Saf Suda Ozonun Bozunma Mekanizması (Beltran, 2004; Langlais ve diğ.,1991)

Reaksiyon	Hız Sabiti	Reaksiyon No
Başlangıç Reaksiyonu		
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$40 M^{-1}sn^{-1}$	(3.19)
$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2\cdot + O_3\cdot$	$2,2.10^6 M^{-1}sn^{-1}$	(3.1)
Çoğalma Reaksiyonları		
$HO_2\cdot \rightarrow O_2\cdot + H^+$	$7,9.10^5 M^{-1}sn^{-1}$	(3.10)
$O_2\cdot + H^+ \rightarrow HO_2\cdot$	$5.10^{10} M^{-1}sn^{-1}$	(3.11)
$O_3 + O_2\cdot \rightarrow O_3\cdot + O_2$	$1,6.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.2)
$O_3\cdot + H_2O \rightarrow HO\cdot + O_2 + OH^-$	$20-30 M^{-1}sn^{-1}$	(3.20)
$O_3 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + O_2\cdot$	$6.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.21)
$O_3 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + O$	$3.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.22)
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$5.10^{10} M^{-1}sn^{-1}$	(3.23)
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$0.25 M^{-1}sn^{-1}$	(3.24)
Bitiş Reaksiyonları		
$O_3 + HO\cdot \rightarrow O_3 + OH^-$	$2,5.10^9 M^{-1}sn^{-1}$	(3.25)
$HO\cdot + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3\cdot$	$4,2.10^8 M^{-1}sn^{-1}$	(3.26)
$CO_3\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + CO_2 + O_2\cdot$	-	(3.27)

Ozon ile süperoksit iyonu radikali arasındaki reaksiyon [reaksiyon (3.2)] temel çoğalma reaksiyonlarından. Bunlardan başka ozonun su içindeki bozunmasını ve stabilitesini sağlayan başka reaksiyonlarda vardır. Bu yüzden değişik türdeki maddeler serbest radikallerin su içinde oluşmasını engelleyebilir veya bunu

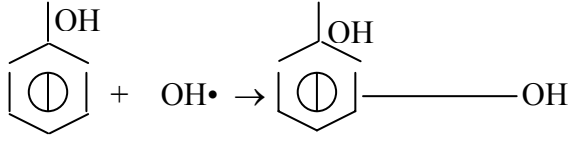
hızlandırabilir. Bu maddelere başlatıcı, destekleyici ve engelleyici maddeler denir. Başlatıcı maddeler ozonla reaksiyona girerek süperoksit iyonu radikalini meydana getiren maddelerdir. Bunlar inorganik (örneğin hidroksil iyonları $[\text{OH}^-]$, hidroperoksit iyonları $[\text{HO}_2^-]$, ve bazı katyonlar) veya organik (glyoxylic asit, formik asit ve humik maddeler) olabilir. Ayrıca 253.7 nm dalga boylu ultraviyole ışınlarda serbest radikal oluşumu proseslerini başlatabilirler. Destekleyici maddeler hidroksil radikali ile reaksiyona girdiklerinde süperoksit iyonu radikali oluşmasını sağlayan radikal zincirini destekleyen maddelerdir. Bu maddelere örnek olarak metanol, formik asit ve birincil alkoller verilebilir. Ayrıca inorganiklerden fosfat bileşikleri bu maddelerdendir. Esas olarak hidrojen peroksit başlatıcı maddelerden olmasına karşın aynı zamanda (3.28) ve (3.29)'daki reaksiyonlara göre destekleyici bir maddedir.



Fakat aynı zamanda hidrojen peroksit konsantrasyonu çok yüksek olduğunda ozonun bozunmasını engelleyen bir inhibitör madde gibi davranmaktadır. Son olarak inhibitör maddeler hidroksil radikali ile reaksiyona girdiklerinde radikal zincirini sonlandıran maddelerdir. Bu maddelere örnek olarak bikarbonat ve karbonat iyonları, alkil grupları, üçüncül alkoller ve bazı humik maddeler verilebilir (Beltran, 2004; Langlais ve diğ., 1991).

Ozonun parçalanmasıyla oluşan $\text{OH}\cdot$ radikalleriyle kimyasalların oksidasyonu aşağıdaki üç adımdan biriyle meydana gelmektedir (Ertaş, 1997);

- Hidrojen abstraksiyonu, örneğin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH} + \text{H}_2\text{O}$
- Elektron transferi, örneğin, $\text{CO}_3^{-2} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CO}_3^-\cdot + \text{OH}^-$
- Radikal ilavesi, örneğin Şekil 3.4'teki durum.



Şekil 3.4: Radikal İlavesi ile Kimyasal Yapının Değişmesi

3.3 Ozonun Bozunma Reaksiyonları ve Sudaki Stabilitesi

Ozon su içinde stabil olmayan bir gazdır. Ozon suda öncelikle çok hızlı bir şekilde parçalanır ve daha sonra birinci derece bir reaksiyonla parçalanmaya devam eder. Su kalitesine bağlı olarak ozonun yarı ömrü saniyeler ile saatler arasında değişmektedir. Ozonun stabilitesi su matrisine özellikle pH'a, organik maddelerin tipine ve suyun alkalinitesine bağlı olarak değişir. Suyun pH'sı OH radikalinin meydana gelmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Genel bir kural olarak pH'ın 7'den küçük olduğu durumlarda pH'ın ozon bozunması üzerine çok fazla bir etkisi yoktur. Ozonun su içinde kararsız bir gaz oluşunun bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Ozon su içinde bozunduğu zaman serbest radikaller, özellikle hidroksil radikali üretilir ve bileşiklerin oksidasyonu devam eder. Öte yandan ozon kararsız oluşundan dolayı su arıtımında nihai bir dezenfektan maddesi olarak kullanılamaz. Ortamdaki fazla radikaller uzaklaştırılarak ozonun bozunma hızı ölçülmüş ve aşağıdaki gibi sanal birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür (Gunten, 2003; Beltran, 2004; Langlais ve diğ., 1991).

$$(d[O_3]/dt)_{pH} = k^1 [O_3] \quad (3.30)$$

Denklem (3.30)'dan

$$-(\ln [O_3]/[O_3]_0)_{pH} = k^1 t \quad (3.31)$$

Olarak bulunur. Burada hız sabiti verilen pH değerindeki sanal birinci derece hız sabitini göstermektedir. Bu hız sabiti pH'ın lineer bir fonksiyonudur. Bu ozonun bozunmasının ozon ve hidroksit iyonu açısından birinci derece olduğunu göstermektedir ve genel denklem aşağıdaki hali almaktadır.

$$-(d[O_3]/dt) = k [O_3] [OH^-] \quad (3.32)$$

ve burada $k=k'/[OH^-]$ olmaktadır.

Fakat yine de doğal suların ozonlanması her zaman birinci derece kinetiğine uymamaktadır. Mesela pH'nın 8 ila 11 arasında değiştiği bazı durumlarda birinci ve ikinci derece kinetiğin değişimi deneysel sonuçları daha iyi ifade etmektedir. Bu durumda denklem (3.33)'te gösterildiği şekilde olmaktadır:

$$-(d[O_3]/dt) = k [O_3] + k' [O_3]^2 \quad (3.33)$$

Eğer ortamda fazla radikalleri süpüren bir madde varsa (örneğin Na_2CO_3) ikinci derece terimi gözlenmemekte ve reaksiyon ozona göre hemen hemen birinci derece halini almaktadır (Langlais ve diğ., 1991).

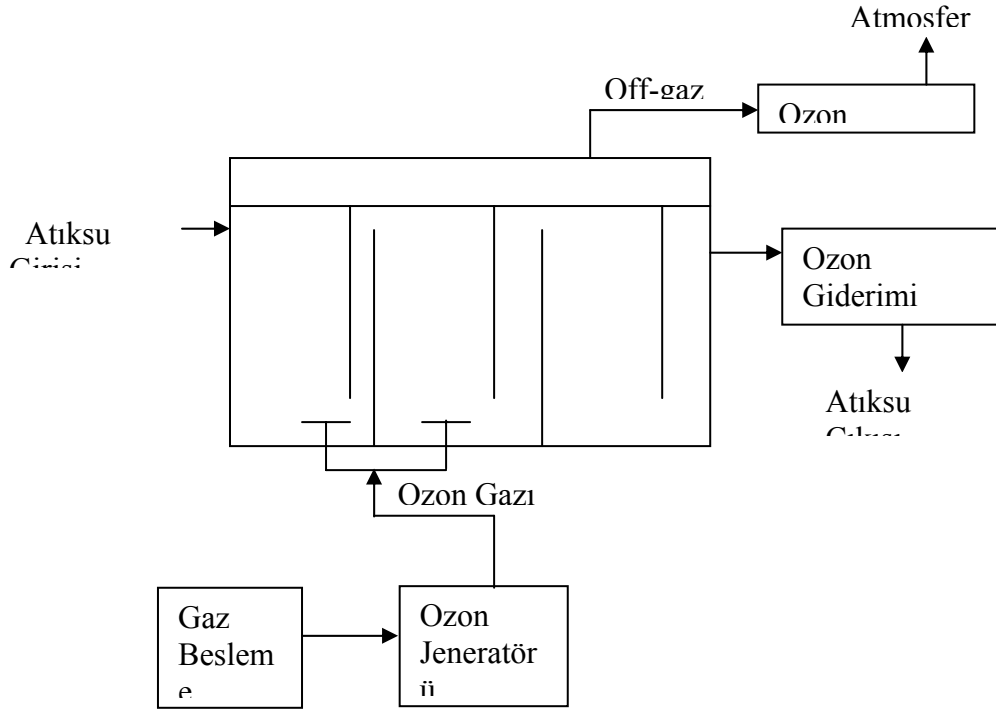
3.4 Ozon Üretilmesi

Ozon kararsız yapıda bir molekül olduğu için su ve atıksu arıtımında üretildiği yerde kullanılması gereklidir. Ozon genellikle bir oksijen atomunun bir oksijen molekülüne bağlanması sonucu oluşmaktadır.



Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur ve gerçekleşmesi için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Ozon birkaç yolla üretilmektedir. Corona deşarjı endüstride en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Ozon ayrıca oksijen içeren bir gazın ultraviyole ışınlar veya elektrolitik reaksiyonlara tabi tutulması yoluyla da üretilmektedir. Şekil 3.5'de gösterildiği gibi bir ozonlama sistemi 4 ana unsurdan oluşmaktadır. Bunlar (EPA, 1999a);

1. Gaz besleme sistemi
2. Ozon jeneratörü
3. Ozon kontaktörü
4. Atık gaz giderme sistemi



Şekil 3.5: Basit Bir Ozonlama Sisteminin Şeması

Gaz besleme sistemi ozon jeneratörüne temiz ve kuru oksijen sağlamaktadır. Ozon kontaktörü ozonca zengin gazı suya transfer etmekte ve gerekli işlemler için temas zamanını sağlamaktadır. Son aşama ise atık gaz içinde bulunan ve zehirli olabilecek ozonun giderimiyle ilgilidir.

İki tane dar yerleştirilmiş elektrot arasına yüksek voltaj uygulandığı zaman ozon saf oksijenden veya havadan üretilmektedir. Bu şekilde, yeterli enerji deşarjı bazı oksijen moleküllerini ozon moleküllerine çevirir. 3 atomlu ozon molekülü, oldukça kararsızdır ve moleküllerinden birini hemen çıkarır. Modern ozon jeneratörleri her bir modülü elektrik tellerinden bağımsız ve ön panelden kontrol edilen dizayna sahiptir. Modüler dizayn, ön panelde basma düğmesiyle ve daima sabit bir konsantrasyonun muhafaza edilmesiyle ve aktif veya deaktif modül(lerin) vasıtasıyla operatör ozon üretimini azaltmak veya artırmak avantajına sahiptir. Kuru ve temiz bir hava jeneratöre girdiği zaman maksimum ozon üretimi olmaktadır. Nemli veya kirli hava yalnız ozon üretimi ve konsantrasyonunu azaltmakla kalmaz, elektrotlar üzerinde birikim yapar ve bu da hasara sebep olur. Başarılı bir arıtma ozon eşiği yeterli ölçüde sağlandığı zaman (ozon eşiği kısa bir süreye ulaştığı zaman)

gerçekleşir. Üretilen %1 ila %3'lük ozon/hava ve %3 ila %5'lik ozon/oksijen karışımları, sulu faza yeterli transferin sağlanması için suya verilir (Degremont, 1991., Ertaş, 1997).

3.5 Ozonun Su ve Atıksulardaki Kullanım Amaçları

Ozon A.B.D 'de pek yaygın olarak kullanılan bir dezenfektan olmamasına rağmen Avrupa'da kabul görmesinin bir sonucu olarak, EPA ozonlamanın potansiyel kullanımının incelenmesi için araştırmalar başlatmıştır. Bu laboratuvar araştırmalarında ve pilot tesis projelerinde ozon kimyasal oksidant olarak kullanılmıştır. Ozonun su ve atıksulardaki kullanım amaçları Tablo 3.5'de verilmiştir. (Ertaş, 1997; Langlais ve diğ., 1991; Metcalf ve Eddy, 1991)

Tablo 3.5: Ozonun Su ve Atıksularda Kullanım Amaçları (Ertaş, 1997; Langlais ve diğ., 1991; Metcalf ve Eddy, 1991)

İçme Suyu	• Tad, koku ve renk giderimi • Bakteri ve virüs giderimi • Organik madde oksidasyonu • Mikro kirleticilerin oksidasyonu • Demir ve Mangan oksidasyonu • GAC vb. ile arıtmadan önce • Biyolojik parçalanabilirliğin artırılması
Endüstriyel Atıksu	• Tüm oksidasyon tipleri • Detoksifikasyon • Deodorizasyon • Biyolojik arıtmadan önce
Evsel Kaynaklı Atıksular	• Arıtılmış suyun dezenfeksiyonu • Deodorizasyon • Tesislerde alg kontrolü

3.6 Ozonlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

3.6.1 Ozonlama prosesinin avantajları

Ozonlama prosesinin avantajları kısaca aşağıda özetlenmiştir:

- İçindeki kirletici konsantrasyonları az olan ve okside olabilen maddeleri içeren atıksular için ozonlama uygundur. Böyle seyreltik suların solvent ekstraksiyonu veya ekelme gibi giderim prosesleriyle arıtılması güçtür.
- Ozonlama sisteminin ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir. Yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir.
- Ozon retimi için gerekli enerji fazladır, fakat bu diğer arıtım yöntemlerinden fazla değildir.
- Ozon, su arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir.
- Ozonun tekstil atıksularının arıtımında da etkili olduğu görülmüştür.
- Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre çok daha iyidir.
- Ozonlama ile çoğu organik ve inorganik kirleticiler suda zararsız bileşiklere ve maddelere ayrıştırılır. Bu zararsız madde ve bileşikler, daha sonra çöktürme, filtrasyon ve biyolojik prosesler gibi konvansiyonel metotlarla kolayca ayrıştırılabilir.
- Klorlama sonucu ortaya çıkan çeşitli klorlu hidrokarbonlar, klor aminler ve klorofenoller gibi zehirli maddeler ve rahatsız edici reaksiyon ürünleri oluşmaz.
- Ozonla oksidasyon sonucunda çamur üretilmez.

3.6.2 Ozonlama prosesinin dezavantajları

Ozonlama prosesinin dezavantajları ise aşağıda verilmektedir.

- İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon kullanılması ozonun su içinde hızlı bir şekilde bozunmasından dolayı olumsuz etki yaratabilmektedir. Kanal sisteminde oluşabilecek sızmalar bir tehlike yaratabilir. Bunun için ozonlamadan sonra son klorlama işlemi gerekmektedir
- Ozonlama prosesinin tek başına kullanılması ekonomik olmamaktadır. Ancak kompleks atıksu arıtma tesislerinde bir arıtma nitesi olarak kullanılabilir.

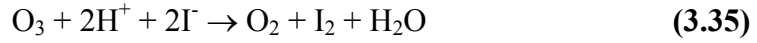
- Ozonlama prosesinin verimi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin olduğu bir ortamda verim önemli ölçüde azalır, ozon tüketimi artabilir. Çünkü ozonun okside etme etkileri seçici değildir ve ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşiklere gider.
- Alkali bir ortam ozonlama prosesinin verimini artırır.
- Ozon kararsız bir gaz olduğundan, taşınamaz ve depolanamaz. Bu nedenle yerinde üretilmesi gerekir.
- Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir (Kiang ve Metry, 1982., EPA, 1999b.).

Ozonlama ile atıksu arıtımı aşağıdakileri içeren pek çok durumdan etkilenmektedir (Adams ve diğ., 1981).

1. Atıksu karakterizasyonu ozonlama prosesinin ekonomikliğini ve uygunluğunu tespit eden temel faktördür.
2. Atıksu pH' ı ve sıcaklığı, ozon reaktivitesinin etkinliğini kontrol edecektir. Ozon asidik ortamda belki de hidroksit iyonları sayesinde ozondan oluşan katalitik dekompozisyonundan dolayı daha stabildir. Bununla birlikte pH, ozonla belirli bileşiklerin reaktivitesini etkileyebilir. Sıcaklık, ozonun çözünürlüğünü ve stabilitesini etkiler yani atıksu sıcaklığının artması ozon stabilitesinin artması ile sonuçlanır.
3. Atıksuyun karakteri, istenilen kimyasal oksidasyon seviyesi ve ozon atıksu kontaktörünün verimi spesifik atıksu için ozon temas süresini yani ozon dozunu belirler.
4. Atıksuyun ozonla temas mekanizması ekonominin, ozonizasyonun derecesinin ve ulaşılmak istenen standardın bir fonksiyonudur.

3.7 Sudaki Ozon Gazı Tespiti İçin Analitik Metot

Düşük konsantrasyonlarda, sudaki ozonun ölçümünde en sık kullanılan metot, aşağıda yapısı verilen asidik solüsyon içindeki potasyum iyodür oksidasyonu ile olanıdır.



Araştırmacılar nötr ve alkali şartlarda stokiometrik olmayan iyot oluşumunu içeren bu metotta ciddi sorunlarla karşılaşmışlardır. Diğer bir çalışma da, asidik solüsyonda yüksek iyot oluştuğunu ortaya koymuştur. Tablo 3.6 ‘da sudaki oksidant tespiti için yapılan analitik metotların bir özeti gösterilmiştir.

Ozon ölçümü için en yeni teknik, hala araştırmaları devam eden löko kristal viyole testidir. Bu test, asidik solüsyonda 592 nm dalga boyunda, löko kristal viyole oksidasyonunun kolorimetrik ölçümünü içermektedir. Renk çok stabildir ve 44 gün boyunca gözlemlenmiştir.

Tablo 3.6: Ozon Ölçümünde Kullanılan Analitik Yöntemler (Ertaş, 1997; Adams ve diğ., 1981; Langlais ve diğ., 1991)

Analitik metod	Oksidasyon metodu	Engeller ve sınırlamalar
Potasyum iyodür, alkali, asit ve nötr şartlar	$2\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$	Oksijen içeren bir çok oksidantlar engeller
Demir iyonu oksidasyonu	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Sonuçlar düşük
Mangan oksidasyonu ve ortodilidin	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	
Görünür bölge spektrofotografisi	260 nm de molar absorblama kapasitesi 2500-3000	1 cm hücre için koruma limiti 10^{-3} M
Löko kristal viyole	Redoks indikatörü löko kristal indikatörü	En yeni teknik
KI oksidasyonu kullanılan enstrümantel metodlar	$2\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$	Üsteki KI ile aynı

3.8 Atıksuların Ozonlanmasında Kullanılan Prosedürler

a) Kesikli sistem için prosedürler:

Atıksuyun ozonlanmasında kullanılan kesikli sistem prosedürünün amacı aşağıda verilen üç bölümden oluşur:

- Ozonizatörden çıkan ozon ve oksijen gazında ki ozon konsantrasyonunun ölçülmesi,
- Belirli miktarda ki atıksuyun, gerekli miktarda ki gaz ile temasından sonra, çıkan gazda ki arta kalan ozonun gözlemlenmesi,

- Atıksuda ki KOI, deterjan, fenol ve renk gibi kirleticileri okside ederek azalmasını sağlayan ozon dozajının tespiti.

Farklı temas süresi ve ozon yüklemeleri, pH ve sıcaklık gibi çeşitli işletme parametreleri ile kontrol edilebilir. Kesikli sistem deney prosedürü aşağıdaki gibidir:

1. Oksijen silindirinin ozonizatör ile bağlantısının yapılması,
2. Kesikli ozon reaktörünün 20 gr/l konsantrasyonunda 1 l potasyum iyodür solüsyonu ile doldurulması
3. Kontaktörün KOİ, BOİ ya da fenol gibi kirletici bileşenler için analizi yapılmış 3 litre atıksu ile doldurulması
4. İlk rotametre ile istenen akım hızı için ozonizatör gaz akımının ayarlanması (bu periyod boyunca havaya gaz akımı sağlanmalı)
5. İlk musluğu kullanarak, reaktörün içinden gaz akımının ayrılması ve indikatör olarak nem ölçer kullanılarak 3 l' lik gazın geçirilmesi
6. Aktif maddenin içinden tam 3 litre geçtiği zaman gaz akımının atık örneğinden geçecek şekilde ayarlanması
7. 5 dakikadan 5 saate kadar istenen temas süresinde atık örneğinin ozonlanması ve ikinci reaktörden gaz akımının geçirilmesi
8. Temas süresinin sonunda, reaktöre giden gaz akımının ilk musluk ile kesilmesi ve 0.1 N standart $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solüsyonu ile titrasyon için birinci ve ikinci aktif (KI) madde solüsyonlarının alınması. Oksidasyon testi boyunca sistemin içinden geçen toplam gaz akımını elde etmek için ikinci nemölçerde ki değerleri kaydedilmesi için atık örneğindeki KOI veya diğer bileşenlerin ölçülmesi
9. Uygulanan ozon miktarını ve temas süresini değiştirerek ikiden sekize kadar olan aşamaların tekrar edilmesi. Ozon miktarı, ozonizatör üzerinde yüksek voltaj kullanılarak gaz içinde ki ozon konsantrasyonunun artırılmasıyla ya da yüksek gaz akım hızı kullanılmasıyla elde edilebilir.

Kesikli sistem testleri, değişik uygulama şartlarında temas süresinin ve ozon yükleme etkilerinin denenmesine imkan sağlar fakat kesikli sistem testlerinin sonuçları asla son sistemi dizayn etmek için kullanılmaz.

b)Sürekli akış prosedürleri :

Kesikli sistem testlerinin sonuçlanmasından sonra sürekli akış reaktörü ters akım altında optimum şartların tespit edilmesi için kullanılabilir. Sürekli akış kolonu, kesikli sistem için uygulanan sistemle-reaktör haricinde-aynıdır. Yaklaşık olarak 90-120 cm derinliğinde, 7.5-15cm çapında küçük sürekli akış reaktörü kullanmak mümkündür. Bu tip bir reaktör optimum dizayn şartlarının geliştirilmesi için kullanılabilir. Fakat eğer hazır alınmış ya da özel yaptırılmış kontaktör, prototipte kullanılıyorsa, bu çeşit bir reaktörün, saha sistemine aynı şartları yansıtmayacağına önemle dikkat edilir. Sürekli akış prosedürü aşağıda verilmiştir:

1. Hesaplanan akım hızında, kolonun üstünden içine doğru atıksuyu pompalayarak arzu edilen temas süresi tespit edilir. Örneğin 8 cm çaplı kolon içinde 100 cm' lik sıvı seviyesi ve 8 dk'lık temas süresi için akım hızı;

$$\text{Temas alanı} = (\pi/4) * (8)^2 = 50.26\text{cm}^2$$

$$\text{Hacim} = 50.26 * 100 = 5026 \text{ ml}$$

$$\text{Pompa akım hızı} = 5026 / 8 = 628 \text{ ml/dk' dır.}$$

2. Kesikli sistem prosedürlerinde açıklanan şekilde gaz akımında ki ozon konsantrasyonu ölçülür.
3. Gaz akımı, istenen gaz akımında beslenmiş olan atığın içinde bulunduğu reaktör kolonunu içine doğru çevrilir. Bu arada kolondan havaya doğru gaz çıkışına izin verilmelidir.
4. Kararlı hale ulaşabilmek için gerekli olan bekletme süresinden sonra ikinci kontaktörü ve ozon konsantrasyonunun ölçümü için gerekli olan nemölçer yardımıyla musluğu kullanarak gaz ayrılmalıdır. Kontaktör genellikle bir barda işletilir.
5. Birinci kontaktörde ki aktif madde doygunluk gösterene kadar testlere devam edilir.
6. Giren gaz ve atık akımı aynı zamanda durdurulur. Tez çalışması boyunca pompalanan atıksu hacmi ölçülür ve numuneden geçen gaz hacmi kaydedilir. Spesifik parametreler için atıksu numunesi analiz edilir ve ozon seviyeleri için aktif madde solüsyonları ölçülür.
7. Değişken işletme şartlarında, birden altıya kadar olan aşamalar tekrar edilir (Adams ve diğ., 1981).

3.9 Sınırlandırmalar ve Ölçülendirme

Ozonlama için laboratuvar sistemi dizaynında başlıca sınırlama, okside olması için ozon gazı ve atıksu arasında ki temasın verimliliği ve derecesidir. Laboratuvardan prototip isteme ölçülendirme yapmak için, gerekli ozon kullanım elde etmek için kontaktörün yeterli büyüklükte olması gereklidir. Bu verimliliği önceden tam ve doğru tespit etmek için laboratuvar ve pilot çalışmaların aynı türbülans ve habbecik büyüklüğü şartları altında yürütülmüş olması gereklidir. Başka bir deyişle %100 kadar yüksek ölçülendirme faktörleri ilave bir kapasiteyi gerektirebilir. İkinci önemli husus deneylerde ki sıvının sıcaklığıdır. Her ne kadar kimyasal reaksiyonun hızı atıksu sıcaklığının artışıyla beraber artsa da rölatif stabilitesi atıksu sıcaklığının artışı ile büyük ölçüde azalır. Dolayısıyla sıcaklık artışı oksidasyon hızını düşürecektir. Bu nedenle sıcaklık etkisinin daha önceden denenmiş olması şarttır. Böylece ozon kullanımının verimliliği atıksu sıcaklığında ki mevsimsel değişimlerinin bir fonksiyonu olarak önceden tespit edilebilir (Adams ve diğ., 1981).

4. ENZİM KİNETİĞİ VE İNHİBİSYON

4.1 Enzim Kinetiği

Biyolojik reaksiyonlar enzim katalizi ile yürüyen reaksiyonlardır. Enzimler aktivasyon enerjisini düşürerek fizyolojik pH ve sıcaklıkta reaksiyonun hızlı bir şekilde meydana gelmesini sağlarlar.

Enzim katalizinin mekanizmasının enzim-substrat kompleksi üzerinden yürüdüğünü ilk defa 1903’de Henry göstermiş ve 1913’de ilk defa iki fazlı aktivite eğrisinin matematik analizini Michaelis ve Menten yapmıştır. Michaelis ve Menten, enzim substrat ara kompleksinin tersinir olarak meydana geldiğini varsaymışlar, ürün vermek üzere parçalanma hızının dengenin kurulma hızı yanında küçük olduğunu kabul etmişlerdir. 1927’de Briggs ve Haldane, kataliz reaksiyonlarının önemli bir hızla enzim substrat kompleksi tüketebileceğini ve aynı denklemi türetmek için kullanılan steady- state (kararlı hal) yaklaşımının teorik olarak daha doğru olduğunu göstermişlerdir. Tek ürün ve tek substratlı en basit enzim reaksiyonu mekanizması için bu yaklaşımla Michaelis- Menten denklemi denklem (4.1)’deki gibi türetilir (Talınlı ve diğ., 1986; Kestioğlu, 2001).



Burada E enzimi, S substratı, ES enzim substrat ara kompleksini göstermektedir. Denklem (4.1)’de olduğu gibi reaktanların ürüne dönüşmesi bir veya daha fazla ara kademedan geçerek meydana geliyorsa böyle reaksiyonlara ardışık reaksiyonlar denir ve herbir kademenin kendi hız sabiti vardır. Bu hız sabitlerinden en yavaş olan toplam reaksiyonun hızını belirler. Burada bütün reaksiyonun k_3 tarafından kontrol edildiği varsayılır. Böylece bütün reaksiyonun hızı $[ES]$ ile orantılı olur. Kompleksin substrat ve serbest enzime bozunması geri dönüşümsüz varsayılarak ürün oluşumu için hız ifadesi , (4.2)’deki gibi yazılır (Talınlı ve diğ., 1986):

$$v = (d[P]/dt) = k_3 [ES] \quad (4.2)$$

Substrat ve ES kompleksi için (4.3) ve (4.4)'teki kütle dengeleri yazılabilir.

$$d[S]/dt = k_1[E] [S] - k_2 [ES] \quad (4.3)$$

$$d[ES]/dt = k_1 [E] [S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] \quad (4.4)$$

Başlangıç substrat konsantrasyonu, toplam enzim konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında çok büyükse enzim substrat kompleksinin konsantrasyonunun zamanla değişmediği kabul edilir. ($d[ES]/dt=0$). Briggs ve Haldane'in "steady-state" denen bu varsayımları kısa bir başlangıç periyodundan sonra iyi bir yaklaşımdır. Toplam enzim konsantrasyonu o kadar küçüktür ki, hepsi substratla birleşse bile serbest substrat konsantrasyonu başlangıç toplam konsantrasyonundan pek farklı olmayacaktır. Bu durumda (4.4) nolu denklem (4.5) halini alır (Talınlı ve diğ., 1986):

$$[ES] = k_1 [E] [S] / (k_2 + k_3) \quad (4.5)$$

Sistemdeki toplam enzim konsantrasyonu için (4.6) nolu denklem

$$[E_t] = [E] + [ES] \quad (4.6)$$

yazılarak E'nin buradaki değeri Denklem 4.5'de yerine konur ve düzenlenirse,

$$[ES] = k_1 [E_t] [S] / (k_2 + k_3 + k_1 [S]) \quad (4.7)$$

elde edilir.

ES'in bu değeri denklem (4.2)'de yerine konur;

$$v = -d[S]/dt = d[P]/dt = k_3 [E_t] [S] / (k_2 + k_3 + k_1 [S]) \quad (4.8)$$

k_1 , k_2 ve k_3 sabitlerini ayrı ayrı ölçmek pratik değildir. $(k_2 + k_3) / k_1$ bileşimi Michaelis sabiti, K_M olarak tanımlanır. $k_3 [E_t]$ terimi, bütün enzim aktif kompleks halinde bağlı bulunduğu zaman $[ES] = [E_t]$ olduğu zamanki reaksiyon hızını gösterir. Verilmiş bir enzim reaksiyonu için bu, reaksiyon için mümkün maksimum hızdır (Talınlı ve diğ., 1986):

$$V_{\max} = k_3 [E_t] \quad (4.9)$$

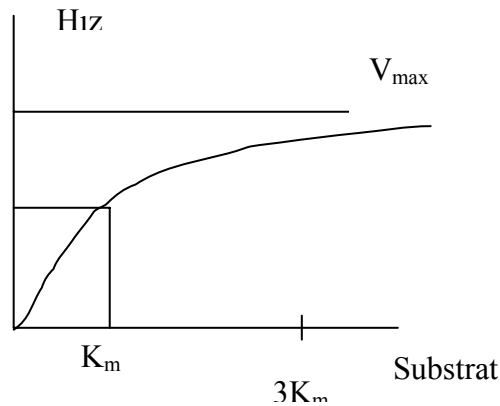
$V_{\max}$ ve K_M denklem (4.8) 'de yerine konularak Michaelis – Menten denkleminin bilinen hali elde edilir.

$$v = V_{\max} \frac{S}{K_M + S} \quad (4.10)$$

Michaelis – Menten modeline uyan enzimatik reaksiyonların hızı Şekil 4.1'de gösterildiği gibi substrat konsantrasyonunun fonksiyonudur. Yüksek substrat konsantrasyonlarında enzimin aktif yerleri doymuş olacağından reaksiyon hızı substrat konsantrasyonundan bağımsızdır (sıfırıncı derece) ve maksimum hıza eşittir. Düşük substrat konsantrasyonlarında aktif kompleks (ES)'in konsantrasyonu substrat konsantrasyonu ile orantılıdır ve reaksiyon S'e göre birinci derecedendir.

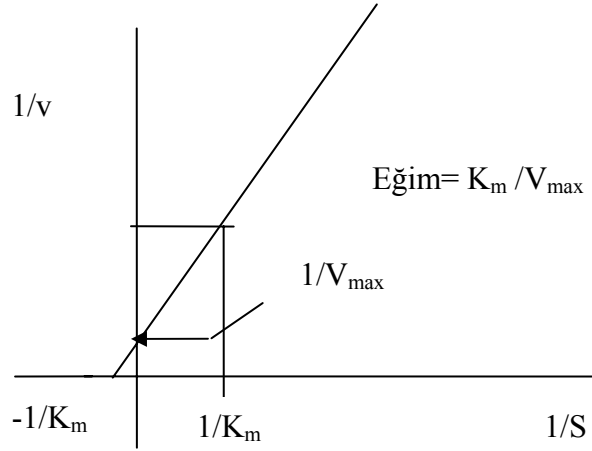
Michaelis sabiti denklem (4.10)'dan görülebileceği gibi konsantrasyon birimindedir. $K_M = S$ olduğu zaman $v = 0.5 V_{\max}$ olmaktadır. K_M ve $V_{\max}$ değerlerinin bulunması için en iyi yöntem (4.10) denkleminin ters çevrilmesidir (www-biol.paisley.ac.uk/kinetics/chapter 3):

$$1/v = 1/V_{\max} + (K_M/V_{\max}) 1/[S] \quad (4.11)$$



Şekil 4.1: Hızın Substrat Konsantrasyonu ile Değişimi

Bu denklem Lineweaver –Burk denklemi olarak bilinir. $1/[S]$ 'e karşı $1/v$ işaretlendiğinde bir doğru verir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi bu doğrunun eğimi $(K_m/V_{\max})$ değerini, ordinatı kestiği nokta da $(1/V_{\max})$ değerini vermektedir (www-biol.paisley.ac.uk/kinetics/chapter 3):



Şekil 4.2: $1/v$ - $1/S$ Bağıntısı İle Saptanan Kinetik Sabitler

4.2 Enzim İnhibisyonu, İnhibisyon Türleri Ve Enzim-İnhibisyon Kinetiği Analizleri

Substrattan başka birçok kimyasal madde de enzimlerle birleşebilir ve enzim aktivitesi üzerinde etkili olur. Enzim aktivitesi üzerindeki değişimler daima enzim üzerinde bulunan aktif yerlerdeki değişimin bir sonucudur. Bir etken aktif yerlerin yapısını, fiziksel engelleme ile yada grupların iyonik veya kovalent yapılarının kimyasal modifikasyonu ile doğrudan değiştirebilir. Enzim aktivitesini değiştiren 3 genel tip etken göz önüne alınabilir (Talınlı ve diğ., 1986):

- Enzimin kovalent yapısını değiştirerek aktivitede değişmeye neden olan etkenler.
- Sıcaklık, pH, organik çözücüler gibi enzimatik çevrede değişmelere bağlı olarak aktiviteyi etkileyen faktörler.
- Nonkovalent tersinir bağlanma ile aktiviteyi değiştirenler.

İnhibisyon ve inhibitör terimleri, genellikle nonkovalent bağlanma ile tersinir aktivite kaybına yol açan süreç ve etkenlerle sınırlıdır (Tokta ve Talınlı., 1992).

Substrat benzeri bazı inhibitörler enzimin aktif yeri ile birleşir fakat kimyasal reaksiyon sonuçlanmaz. Bu tür inhibitörlere rekabetli inhibitörler denir ve bunların net etkileri, substratın birleşebileceği enzim miktarını azaltmaktır. Yapısal olarak substrattan farklı bazı maddeler enzim üzerindeki aktif yerden başka bir yere

bağlanırlar ve enzimin biçimini değiştirerek inhibitör veya aktivatör olarak etki ederler. Rekabetsiz inhibitör olarak isimlendirilen böyle bir inhibitörün enzime bağlanması, enzimin substratla birleşme yeteneğini etkilemez fakat aktif yerlerin katalitik etkinliğini azaltır (Talınlı ve diğ., 1986; Kargı, 1998).

Tersinir inhibitörlerle etkilenmiş reaksiyon kinetiğinin incelenmesinde Michaelis-Menten yaklaşımı kullanılabilir. İnhibitörler genellikle Michaelis- Menten denkleminin parametreleri (K_m ve V_{max}) üzerine etkilerine göre sınıflandırılırlar. K_M 'in değerini büyüten fakat V_{max} 'ın değerini değiştirmeyen inhibitörlere rekabetli inhibitör denir. Bunların etkileri substrat konsantrasyonunun artması ile engellenebilir. Enzim veya enzim substrat kompleksinin katalitik etkinliğini azaltarak V_{max} 'ı düşüren fakat K_M 'i etkilemeyen inhibitörlere de rekabetsiz inhibitör denir. Tersinir inhibitörlerin bu temel iki tipinin birkaç farklı bileşimi vardır. Karışık inhibitörler hem V_{max} hem K_M değerini etkiler (Talınlı ve diğ., 1986; Kargı, 1998).

4.2.1 İnhibisyon türleri

Yaygın olarak bilinen üç tür inhibisyon vardır. Bunlar rekabetli (kompetitif), rekabetsiz (nonkompetitif) ve kısmi rekabetli (unkompetitif) inhibisyonur.

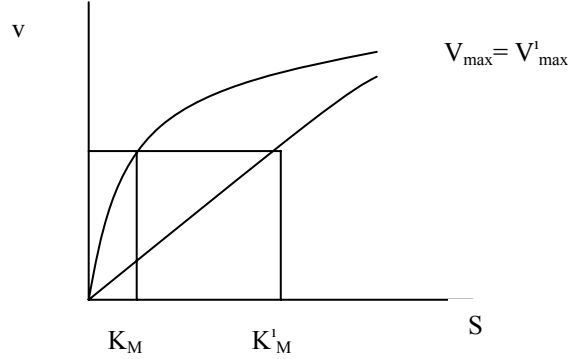
4.2.1.1 Rekabetli inhibisyon

En basit inhibisyon mekanizması, inhibitörün sadece serbest enzime bağlanabildiği ve substratın bağlanmasını engellediği saf rekabetli inhibisyonur.

Rekabetli inhibisyon tersinir inhibisyon olup hız inhibitör konsantrasyonuna, substrat konsantrasyonuna ve inhibitör ile substratın enzim üzerindeki aktif bölgelere olan göreceli ilgilerine bağlıdır. Bu durum Michaelis- Menten denkleminde K_M ' in $[1+I/k_i]$ kadar değerinin artması ile reaksiyon hızının düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Rekabetli inhibisyon için kinetik denklem (Talınlı ve diğ., 1986; Kestioğlu, 2001, www.sbu.ac.uk/biology/enztech/inhibition.html)

$$v = \frac{V_{max}[S]}{K_M (1+I/k_i) + [S]} \quad (4.12)$$

ile verilmektedir. Burada; I = İnhibitör konsantrasyonu, mg/l k_i = Enzim-İnhibitör kompleksinin tersinir denkleminde ait dissosiyasyon sabitidir. v ile S arasındaki rekabetli inhibisyonun grafiği Şekil 4.4'deki gibidir.

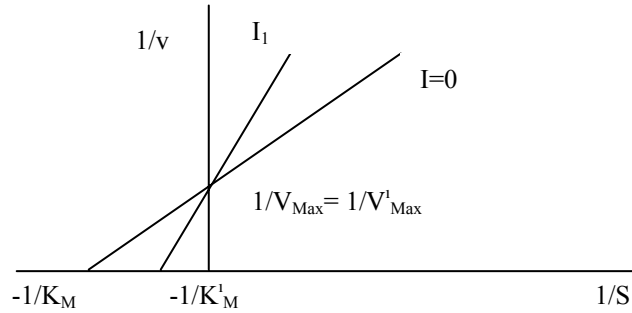


Şekil 4.3: Rekabetli İnhibisyon

Denklem (4.12) ters çevrilerek yazılırsa;

$$1/v = 1/V_{\max} + K_M/V_{\max} (1 + [I]/K_i) 1/[S] \quad (4.13)$$

halini alır. Çeşitli inhibitör konsantrasyonlarında $1/S$ ' e karşı $1/v$ işaretlenirse bütün doğruların $1/v$ eksenini aynı noktada kestiği ($1/V_{\max}$) görülür.



Şekil 4.4: Rekabetli İnhibisyonda Çeşitli İnhibitör Konsantrasyonlarında $1/v$ - $1/S$ Grafiği

Şekilden görüldüğü gibi rekabetli inhibisyonda $V_{\max}$ değeri değişmemekte reaksiyon hızı K_M değerinin artmasıyla azalmaktadır. Denklem (4.12) incelendiğinde I (inhibitör konsantrasyonu) sıfır olduğunda veya Enzim –İnhibitör kompleksinin dissosiyasyon sabiti çok büyük olduğunda denklem normal Michaelis –Menten denklemi halini almaktadır.

4.2.1.2 Rekabetsiz inhibisyon

Rekabetsiz inhibisyon durumunda inhibitörün enzime bağlanması, enzimin substratla birleşme yeteneğini etkilemez (K_M değişmez) fakat EIS kompleksinin ürüne dönüşmesini yavaşlatır veya tamamen durdurur. Rekabetsiz inhibisyon için kinetik denklem (Kargı, 1998; www.sbu.ac.uk/biology/enztech/inhibition.html);

$$v = \frac{V[k_i/k_i + I][S]}{K_M + [S]} \quad (4.14)$$

ile verilmektedir. İnhibisyon derecesi inhibitör konsantrasyonu I ve k_i 'ye bağlı olarak değişmekte ve $[I]/k_i$ oranı arttıkça inhibisyon etkisi artmaktadır.

4.2.1.3 Kısmi rekabetli inhibisyon

Bu tür inhibisyonda sadece ESI kompleksi meydana gelmektedir. Kısmi rekabetli inhibisyonda inhibitör aktif alana bağlanmak zorunda değildir. Ayrıca bu tür inhibisyonda inhibitör yapı olarak substrata benzemek zorunda değildir. Genellikle çoklu substratın olduğu yerlerde inhibitörün substratın biriyle yarıştığı diğeriyle yarışmadığı zamanlarda olur.

Besi (Substrat) inhibisyonu

Kısmi rekabetli inhibisyonun özel bir hali olan besi inhibisyonu, bilinen enzimlerin %20'sinde meydana gelmektedir. Enzimin aktif alanına birden fazla substrat molekülünün aynı anda bağlanması sonucu meydana gelmektedir. Sonuçta oluşan ESS kompleksinin ürün vermediği ve inaktif olduğu kabulü ile reaksiyon hızı düşeceğinden inhibisyon meydana gelmektedir.

Mikroorganizmaların çoğalma hızına substratların inhibisyon etkisini, matematiksel olarak açıklayan birçok model geliştirilmiştir. Bunların birçoğu birbirlerinin modifiye edilmiş halleridir. Bu kinetik modellerden biri Andrews'in 1968'de geliştirmiş olduğu modeldir (Tanyolaç ve diğ., 2001):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(k_s + S)(1 + \frac{S}{k_i})} \quad (4.15)$$

Bu model aslında 1925'te Haldane ve Briggs tarafından iki substrat molekülünün bir çeşit inaktif olmayan enzim grubunun inhibisyon kinetiğini açıklamak için geliştirilmiştir. Boon ve Laudelaut daha sonra bu bağıntının nitrobakter için uygulanabileceğini belirlemişlerdir. Bu eşitlik birçok araştırmacı tarafından yüksek substrat konsantrasyonlarında çoğalma hızının belirlenmesi için uygun olmuştur. $k_i \gg k_s$ olduğunda bu eşitlik (4.16) nolu eşitliğe dönüşmektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S + \frac{S^2}{k_i}} \quad (4.16)$$

k_i 'nin çok yüksek olduğu durumlarda bu eşitlik Monod ifadesine dönmektedir.

1970'te Edwards substrat inhibisyonu için aşağıdaki ifadeleri geliştirmiştir (Tanyolaç ve diğ., 2001):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S (1 + \frac{S}{k})}{k_s + S + \frac{S^2}{k_i}} \quad (4.17)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S + (\frac{S^2}{k_i})(1 + \frac{S}{k})} \quad (4.18)$$

Fakat bu tip inhibisyon modeli çoğalmanın durduğu substrat seviyelerinde inhibisyonu ifade edememektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

Edwards 1970'te ayrıca Aiba tarafından 1968'de ürün inhibisyonunu açıklamak için belirlenen ekponansiyel ifadeyi belirtmektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S} e^{\frac{-S}{k_i}} \quad (4.19)$$

Bu model yine maksimum substrat konsantrasyonlarında çoğalmanın tamamıyla inhibe olduğu durumda başarısızlığa uğramaktadır. $S/k_i \ll 1$ olduğunda (4.15) nolu eşitlik Taylor serisi analizi ile (4.20) nolu eşitliğe dönmektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001):

$$\mu \approx \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S} (1 - \frac{S}{k_i}) \quad (4.20)$$

(4.20) nolu eşitliğe göre Luong 1987’de substrat inhibisyonunu açıklamak için non-lineer bir ifade geliştirilmiştir. Bu ifade daha önce 1980’de Levenspiel tarafından türetilmiştir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S} \left(1 - \frac{S}{S_{\max}}\right)^n \quad (4.21)$$

S_m : çoğalmanın tamamen inhibe olduğu maksimum substrat konsantrasyonu

Difüzyon kontrollü substrat ihtiyacı Tessier tarafından türetilen aşağıdaki ifade ile verilmektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - e^{-\frac{S}{k_s}}\right) \quad (4.22)$$

Bu mekanizmanın difüzyon kısıtlı ve inhibitör bulunduran bir ortamda ifadesi Edwards tarafından türetilmiştir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

$$\mu = \mu_{\max} \left(e^{-\frac{S}{k_i}} - e^{-\frac{S}{k_s}}\right) \quad (4.23)$$

Bu modellerin tümü mikroorganizmaların çoğalmasında enzimlere substratların inhibisyon etkisini, matematiksel olarak ifade etmektedir. Enzim inhibisyonu çalışılırken inhibisyon türüne karar verilmesinde ilk adım inhibisyon türünün grafik metotlarla belirlenmesiydi. Son yıllarda bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesi enzim inhibisyon kinetiğinin lineerleştirme ve grafik yöntemlere gerek duymadan non-lineer regresyon çözüm teknikleriyle belirlenmesini sağlamaktadır. Non-lineer regresyon çözüm tekniklerinde deneysel veriler birçok inhibisyon modeline uyum sağlamakta ve en uygun modelin seçilmesi çeşitli değerlendirme kriterlerine bağlı olmaktadır. İstatistikî parametreler bu değerlendirme kriterlerinden biridir. Literatürde mikroorganizmaların inhibitörler varlığında çoğalması ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda μ_m ; maksimum çoğalma hızı, k_s ; yarı-doygunluk sabiti ve k_i ; inhibisyon katsayısı gibi birçok parametre ya grafik yöntemlerle veya non-lineer regresyon çözüm teknikleriyle belirlenebilmektedir (Antunes ve diğ., 2003).

Literatürdeki çalışmalardan biri evsel ve endüstriyel atıksu karışımına amonyum sülfatın etkisinin, aerobik şartlarda kesikli reaktörler kullanılarak belirlenmesidir. Bu çalışmada enzim ve çoğalma kinetiğini açıklayan birçok matematiksel model, bu modellere ölüm hızlarının da etkisi dikkate alınarak kullanılmıştır. Yapılan non-lineer çözümleme tekniklerinden ve istatistikî değerlendirmelerden sonra en uygun

modelin Monod kinetiğinin genelleştirilmiş hali olan (4.18) nolu eşitliğe ölüm hızının etkisinin dikkate alınmasıyla bulunan model olduğuna karar verilmiştir. Biyokinetik parametreler $\mu_{\max}=0.68 \text{ gün}^{-1}$, $k_s=0.224 \text{ g/dm}^3$, $k_i=56240 \text{ g/dm}^3$, $k=0.055 \text{ g/dm}^3$ ve $k_d=0.052 \text{ gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Düşük k_s değeri ve yüksek $\mu_{\max}$ ve k_i değerleri inhibisyon türünün rekabetli karakterde olduğunu göstermektedir (Tanyolaç ve diğ., 2001).

Başka bir çalışmada ise iki fazlı zeytinyağı fabrikası atıksularının (TPOME) laboratuarda mezofilik ortamda anaerobik ayrışması üzerinde çalışılmıştır. Biri askıda büyüyen diğeri bentonit ortamda bağlı büyüyen iki ayrı reaktörde çalışılmıştır. Reaktörler 25 ve 5 günlük hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. Anaerobik ayrışma fenolün inhibitör olarak kullanıldığı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Toplam substrat giderim hızının Andrews'ın substrat inhibisyon modeline -(1) nolu eşitlik-uyduğu kabul edilerek maksimum substrat giderim hızı (q), doyumluk katsayısı (k_s) ve inhibisyon sabiti (k_i) bulunmuştur. Her iki reaktörde q ve k_s değerleri birbirlerine yakın olmasına rağmen k_i değerleri bağlı büyüyen sistemler için 2.5 kat daha yüksek çıkmıştır. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında sonlu diferansiyel non-lineer en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarında bulunan q , k_s ve k_i değerleri bağlı büyüyen sistemde sırasıyla $0.043 \pm 0.002 \text{ g kafeik asit/ l.gün}$, $0.051 \pm 0.002 \text{ g kafeik asit/l}$, $0.0097 \pm 0.0004 \text{ g kafeik asit/l}$, askıda büyüyen sistemde ise $0.009 \pm 0.003 \text{ g kafeik asit/ l.gün}$, $0.005 \pm 0.001 \text{ g kafeik asit/l}$, $0.0939 \pm 0.0005 \text{ g kafeik asit/l}$ şeklinde bulunmuştur (Raposo ve diğ., 2003).

Literatürdeki çalışmalardan birinde ise kinetik katsayıların belirlenmesi için Monod ve Haldane kinetiklerinin integrasyonu kullanılmıştır. Kinetik katsayıların ve standart sapmaların hesaplanması için non-lineer regresyon teknikleri kullanılmıştır. Yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) ve göl sedimentlerinde metan üretim kinetiği Haldane modeline uymuştur. μ_m katsayısının hesaplanması için Monod ve Haldane kinetiklerinin integrasyonunun kullanılması daha uygun olmuştur. Çalışma sonuçlarında μ_m değerleri artan sıcaklıkla artmıştır (göl sedimentlerinde 6°C , 15°C , 30°C ve UASB reaktörlerinde 11°C ve 22°C). Göl sedimentlerinde μ_m artan sıcaklıkla sırasıyla 0.046 ± 0.007 , 0.075 ± 0.007 ve $0.196 \pm 0.011 \text{ gün}^{-1}$ ve UASB reaktörlerinde artan sıcaklıkla sırasıyla 0.04 ± 0.01 , $0.019 \pm 0.007 \text{ gün}^{-1}$ bulunmuştur. k_s , yarı-doygunluk katsayısı göl sedimentlerinde artan sıcaklıkla (6 , 15 , 30°C)

azalmıştır: 6.75 ± 2.40 , 2.55 ± 1.32 , 1.3 ± 0.4 mM. k_i inhibisyon katsayısı ise artan sıcaklıkla (6, 15, 30°C) artmıştır: 32.7 ± 5.53 , 172.7 ± 25.6 , 2312 ± 1799.9 mM. Asetatın metana dönüşümünde inhibisyon psikofilik ortamın altında düşük asetat konsantrasyonlarında gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (30°C gibi) Haldane ve Monod modelleri arasında fark olmamıştır ve Monod ifadesinin kullanılabileceği belirtilmiştir (Lokshina ve diğ., 2001).

Askıda ve çoğalan sistemlerde amonyum oksidasyonu üzerinde çalışılan başka bir çalışmada ise proses kinetiği farklı substrat inhibisyon modelleriyle belirlenmiştir. Hangi modelin daha uygun olduğuna istatistik parametrelere bakılarak karar verilmiştir. Çalışma sonuçlarında istatistik veriler incelendiğinde amonyumun nitrite dönüşümünün inhibisyonu askıda sistemler için Aiba'nın verdiği bağıntıya uyum sağlamaktadır. Nitratin nitrite dönüşümü ise bağlı sistemler için Haldane'ın inhibisyon modeline uymaktadır. Çalışmada 4 farklı inhibisyon modeli kullanılmıştır. Modellerin çözümlemesi için non-lineer regresyon teknikleri kullanılmıştır. İstatistik değerlendirme sonrasında askıda ve bağlı sistemlerde amonyumun nitrite dönüşüm reaksiyonunun Aiba modeli ile açıklanabildiği ve nitritin nitrata dönüşümünün ise Haldane modeline uyduğu görülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre bulunan kinetik parametreler Tablo 4.1'de verilmektedir. Çalışmada Sigmaplot 8.0 yazılım programı kullanılarak her bir model için kinetik katsayılar ve istatistik parametreler bulunmuştur. İstatistik parametrelerin değerlendirilmesi sonrasında hangi modelin uygun olduğuna karar verilmiştir (Carrera ve diğ., 2003).

Tablo 4.1: Kinetik Parametreler

Proses	Raktör tipi	Model	$r_{max}, g \text{ N m}^{-3} \text{ dak}^{-1}$	$k_s, g \text{ N m}^{-3}$	$k_i, g \text{ N m}^{-3}$
Nitrite dönüşüm	Askıda	Aiba	0.51	11	725
	Bağlı	Aiba	0.18	28	3057
Nitrata dönüşüm	Askıda	Haldane	0.16	1.6	235
	Bağlı	Haldane	0.162	4.1	1407

Kesikli sistemde yapılan başka bir çalışmada tiyosiyanat kullanan *Klebsiella* sp.'nin çoğalmasının substrat inhibisyonuna uyduğu belirtilmiştir. Kinetik parametrelerin belirlenmesi için 4.derece Runge Kutta yaklaşımı kullanılmıştır. Hipotetik olarak bulunan çoğalma hızı, dönüşüm oranı, ölüm hızı ve inhibisyon katsayıları sırasıyla şu şekilde bulunmuştur: $0.62 \pm 0.05 \text{ gün}^{-1}$, $85 \pm 8 \text{ mg SCN/L}$, $0.076 \pm 0.011 \text{ mg kuru ağırlık/mg SCN}$, $0.03 \pm 0.002 \text{ gün}^{-1}$, $131 \pm 22 \text{ g SCN /L}$. Gerçek çoğalma hızı ve

maksimum çoğalmayı sağlayan maksimum substrat konsantrasyonu ise şu şekildedir: $0.24 \pm 0.01 \text{ gün}^{-1}$ ve $106 \pm 9 \text{ mg SCN/L}$ (Ahn ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada ise ağır metallerin bioluminescent bakteri olan SHK1'e inhibisyon etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Ağır metallerin SHK1'e inhibisyonu rekabetsiz inhibisyon olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada 7 metal için k_i değerleri ve EC_{50} değerleri belirlenmiş ve bu değerlerin birbirlerine uyum sağladıkları görülmüştür. k_i değerlerinin bulunması için rekabetsiz inhibisyon modeli lineerleştirilmiştir. Çalışma sonucunda k_i ve EC_{50} değerlerindeki uyum şu şekilde bulunmuştur (Ren ve Frymier, 2003).

$$k_i \text{ (mmol/l)} \quad \text{Hg}^{+2} < \text{Cd}^{+2} < \text{Pb}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Cr}^{+6} < \text{Ni}^{+2}$$

$$EC_{50} \text{ (mmol/l)} \quad \text{Hg}^{+2} < \text{Cd}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Pb}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Cr}^{+6} < \text{Ni}^{+2}$$

2,4,6-TNT'nin izole bir mikroorganizma ile biyolojik ayrışma kinetiği belirlendiği başka bir çalışmada TNT'yi biyolojik olarak ayrıştırabilen ve patlayıcılarla kirlenmiş topraklardan izole edilmiş olan *Pseudomonas putida* KP-T201 kullanılmıştır. TNT'nin biyolojik olarak parçalanabilirliği saf *P.putida* kültürleri kullanılarak kesikli reaktörlerde yapılmıştır. Bu çoğalmanın kinetiğinin Haldane'a uyduğu belirlenmiştir. Kinetik katsayılar $\mu_m = 0.65 \text{ sa}^{-1}$, $k_s = 0.62 \text{ mg/l}$ ve $k_i = 115 \text{ mg/l}$ olarak belirlenmiştir. Çalışmadaki kinetik katsayılar nümerik yaklaşımlarla bulunmuştur. Nümerik simülasyon Polymath adlı bir program kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmada denenen Monod, rekabetli inhibisyon ve diğer inhibisyon modellerinin çoğalma kinetiğini açıklayamadığı belirlenmiştir (Park ve diğ., 2002).

Başka bir çalışmada ise 4-klorofenolün (4-CP) aklime olmuş ve aklime olmamış çamurlarda kesikli reaktörlerle biyolojik ayrışabilirliği üzerine çalışılmıştır. 4-CP'nin μ (çoğalma hızı), KOI giderim hızı, Y (dönüşüm oranı) ve q (substrat giderim hızı) üzerine etkisi incelenmiştir. Aklimasyon sonrası 4-CP'nin zehirliliğinin oldukça azaldığı belirlenmiştir. Örneğin IC_{50} değeri μ dikkate alınarak aklimasyon sonrası 103 mg/l 'den 218 mg/l 'ye çıkmıştır. 4-CP'nin biyolojik ayrışabilirliği Haldane kinetik modeline uyum sağlamıştır. Kinetik katsayılar şu şekilde bulunmuştur: $q_m = 41.17 \text{ mg/(gr MLVSS sa)}$, $k_s = 1.104 \text{ mg/l}$ ve $k_i = 174.4 \text{ mg/l}$. Diferansiyel denklemler nümerik olarak Polymath 4.02 bilgisayar programı kullanılarak çözülmüştür (Şahinkaya ve Dilek 2005).

4.3 Mikroorganizma Üreme Kinetiğine İnhibitörlerin Etkisi

Michaelis Menten denklemleri ile kinetik analizlerin yapılması moleküler seviyedeki yani saf enzim-substrat reaksiyonları için geliştirilmiştir. Ancak bakteriyel seviyelerdeki reaksiyon aktivitelerine de uygulanabilir. Michaelis-Menten denklemlerindeki v 'nin Monod denklemindeki μ ve V_{Max} 'ında μ_{max} ile eşdeğer olduğu kabul edilirse biyolojik reaktörlerde genel olarak hız ifadesi aşağıdaki gibi Monod tipi hız ifadesi ile açıklanabilir (Talınlı ve Görgün, 1997; Kargı, 1998).

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4.24)$$

Burada;

μ = Spesifik büyüme hızı

μ_{max} = Maksimum spesifik büyüme hızı

S = Substrat konsantrasyonu

K_s = Yarı doyumluk sabitidir.

Bu durumda rekabetli inhibisyon için;

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s (1 + I/k_i) + S} \quad (4.25)$$

Rekabetsiz hal için ise;

$$\mu = \mu_{max} \frac{[k_i/(k_i + I)] S}{K_s + S} \quad (4.26)$$

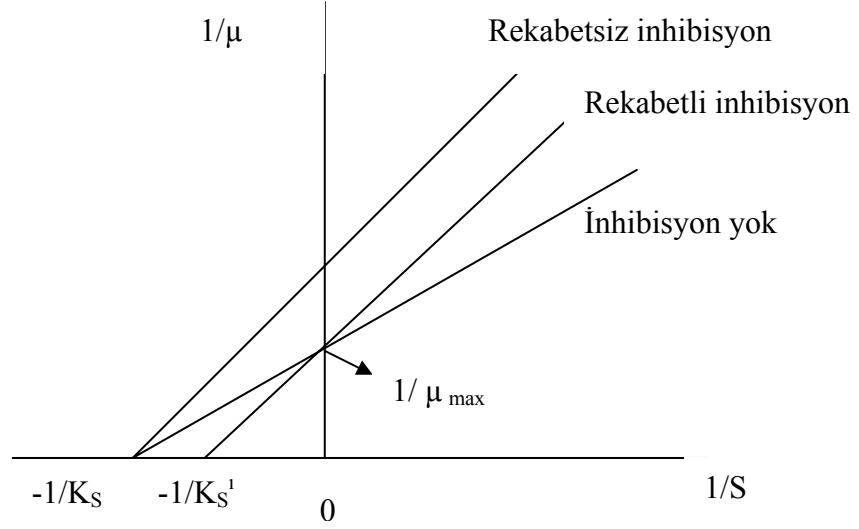
denklemleri yazılabilir. Denklem 4.10'da olduğu gibi (4.25) ve (4.26) denklemleri doğrusal yazılırsa rekabetli inhibisyon halinde;

$$1/\mu = [1 + I/k_i] K_s/\mu_{max} 1/S + 1/\mu_{max} \quad (4.27)$$

ve rekabetsiz inhibisyon halinde ise

$$1/\mu = [1 + I/k_i] [K_s / \mu_{\max} 1/S + 1/\mu_{\max}] \quad (4.28)$$

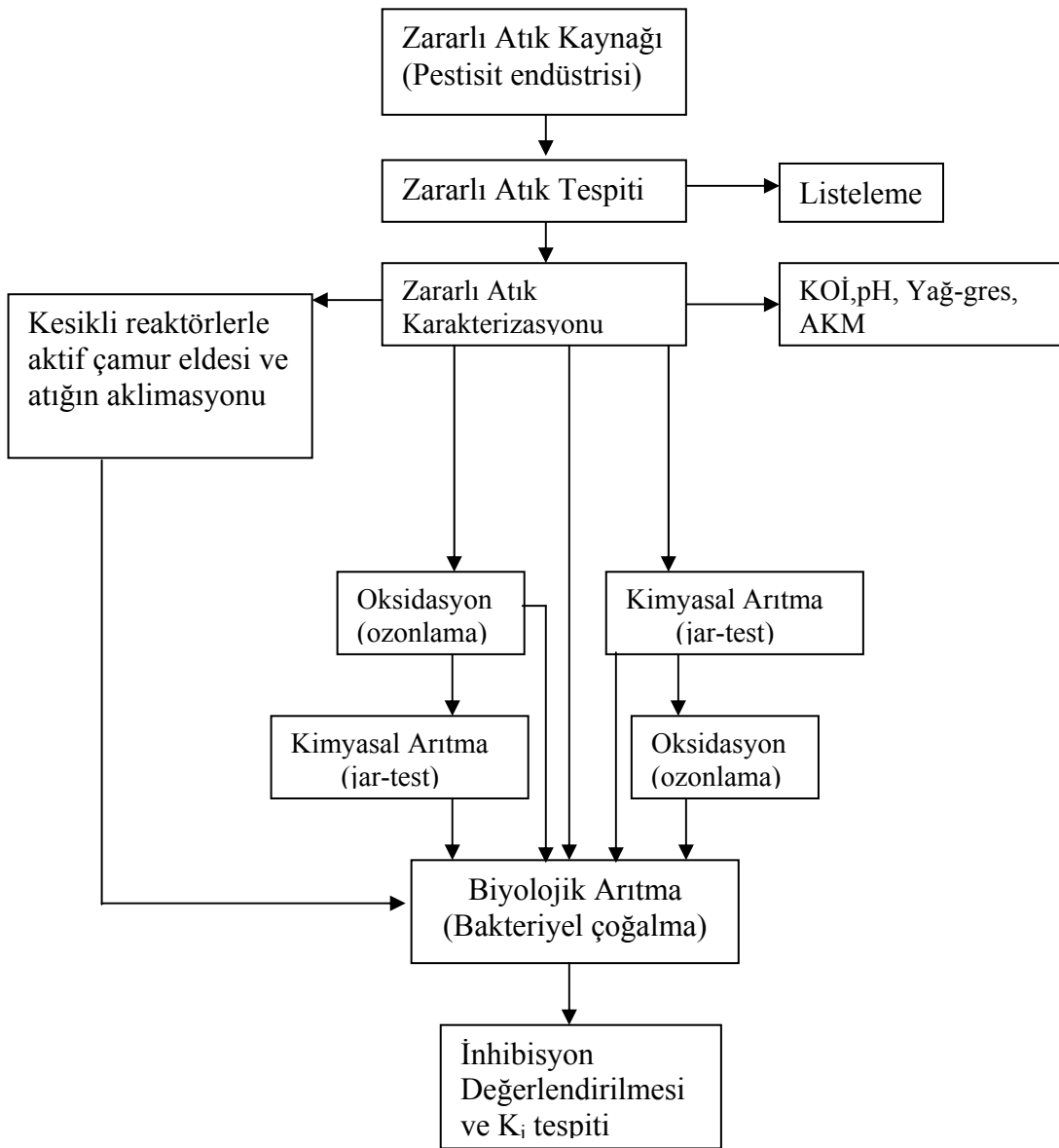
denklemleri elde edilir. İnhibisyon denklemlerinin doğrusallaştırılması ile çizilen grafik Şekil 4.5'te gösterilmiştir (www.sbu.ac.uk/biology/enztech/inhibition.html)



Şekil 4.5: İnhibisyon Denklemlerinin $1/\mu$ - $1/S$ Bağıntısı ile Çizilmesi

5. DENEYSEL ÇALIŞMA PLANI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER

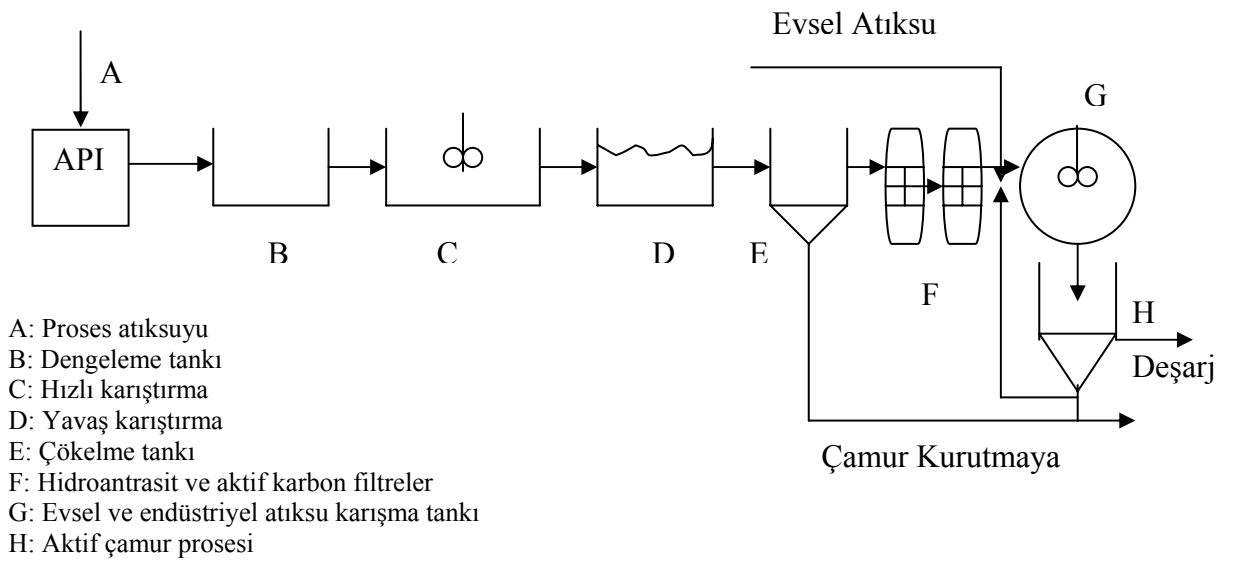
Pestisit endüstrisi sıvı atıklarının ozonlama ve kimyasal arıtma ile arıtılma alternatiflerinin ve bu alternatiflerin biyolojik arıtmaya etkisinin anlaşılabilmesi için Şekil 5.1’de gösterilen deneysel çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.1: Deneysel Çalışma Planı Özeti

5.1 Seçilen Endüstrinin Tanımı

Agro-San Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş Lüleburgazda kurulu bulunan ve zirai ilaçlar üreten bir fabrikadır. Tesiste üretilen ürünler Herbisit (zararlı otlarla mücadele için), İnsektisit (böceklerle mücadele için), Fungusit (mantar zararlısı ile mücadele için) ve bitki regülatörüdür. Tesiste toplam 10 adet idari kadro ve mevsimlik işçilerde dahil olmak üzere 120 işçi çalışmaktadır. Tesiste hammadde depoları, üretim yeri, kalite kontrol ve araştırma laboratuvarları, sosyal tesisler ve atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisinin genel bir akım şeması Şekil 5.2’de verilmiştir (Öngen, 2002).



Şekil 5.2: Atıksu Arıtma Tesis Akım Şeması

5.2 Zararlı Atık Tespiti

Tesisin dengeleme tankına üretimde kullanılan reaktörlerin yıkandığı solventler ve yere kaza sonucu dökülüp saçılma ile yıkanan tarımsal ilaçlar gelmektedir. Dengeleme tankına gelen debi $2-2.5 \text{ m}^3 / \text{gün}$ civarındadır. Dengeleme tankına gelen bu sular öncelikle hızlı karıştırmaya tabi tutulmakta daha sonra yavaş karıştırma ve çökelme işlemleri uygulanmaktadır. Çökelmeden sonra hidroantrasit ve aktif karbon filtrelerinden geçen sıvı atık aktif çamur tesisine girmeden önce yaklaşık $10-25 \text{ m}^3 / \text{gün}$ debili evsel atıksu ile birleştikten sonra aktif çamur tesisine verilmektedir.

Deneysel çalışmaların yapıldığı numuneler atıksu arıtma tesisinin dengeleme tankından alınmıştır. Alınan numuneler Tehlikeli Atık Yönetmeliğine ve EPA

standartlarına göre zararlı atık niteliğindedir. Tablo 5.1 bu atığın Tehlikeli Atık Yönetmeliğindeki ve EPA listelerindeki yerini göstermektedir (Öngen, 2002).

Tablo 5.1: Atığın Yönetmeliklerdeki Yeri

	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği		EPA Listeleri	SIC Kodları
	Ek-3	Ek-5		
Numara ve Kodlar	A651	Y4 Y9 Y10	F003 K043 F004 K099 F005	287 Tarımsal Kimyasallar

5.3 Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmaları yürütmek amacıyla değişik tarihlerde tesisin dengeleme havuzundan 3 ayrı numune alınmıştır. Atığa uygulanan arıtma alternatifleri ve bunlara ait notasyonlar Tablo 5.2’de verilmiştir. Numunelerin karakterizasyonu Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.2: Atığa Uygulanan Arıtma Alternatifleri

Birinci Numune Hamsuyu Birinci numuneye uygulanan arıtma kombinasyonları:	N1
- Numunenin ozonlanması - Numunenin kimyasal arıtılması - Numunenin ozonlama sonrası kimyasal arıtımı - Numunenin kimyasal arıtımı sonrası ozonlama	N1O N1K N1OK N1KO
İkinci Numune Hamsuyu İkinci numuneye uygulanan arıtma kombinasyonları:	N2
- Numunenin ozonlanması - Numunenin kimyasal arıtılması - Numunenin ozonlama sonrası kimyasal arıtımı - Numunenin kimyasal arıtımı sonrası ozonlama	N2O N2K N2OK N2KO
Üçüncü Numune Hamsuyu Üçüncü numuneye uygulanan arıtma kombinasyonları:	N3
- Numunenin ozonlanması - Numunenin kimyasal arıtılması - Numunenin ozonlama sonrası kimyasal arıtımı - Numunenin kimyasal arıtımı sonrası ozonlama	N3O N3K N3OK N3KO

Tablo 5.3: Numunelerin Karakterizasyonu

Parametre	N1	N2	N3
pH	7.3	7.8	8
KOİ (mg/l)	9500	25000	29000
Ç.KOİ (mg/l)	7500	16450	18500
TAKM(mg/l)	230	220	450
Yağ&Gres	400	585	650

Çalışma sırasında atığa kimyasal arıtma, ozonlama ve biyolojik arıtma uygulanarak bunların çeşitli kombinasyonları ile K_i inhibisyon sabitinin değişimi bulunmuştur.

Bu deneysel yaklaşım çerçevesinde çalışma sırasında yapılan deneysel çalışmanın aşamaları şu şekilde özetlenebilir:

1. Kesikli reaktörlerle stok aktif çamur elde edilmesi,
2. Kimyasal arıtma ve ozonlama alternatiflerinin irdelenmesi,
3. Kimyasal arıtma ve ozonlamanın biyolojik arıtmaya ve K_i sabitine etkisinin incelenmesi.

5.3.1 Kimyasal arıtma

Laboratuarda kimyasal arıtma deneyleri 4'lü jar-test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde koagülant olarak $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanılmıştır. Bu çözeltiler %10'luk solüsyonlar halinde hazırlanmış ve pH ayarlaması içinde çeşitli normalitelerdeki NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca kireç ve polielektrolitler de yumaklaştırıcı yardımcıları olarak kullanılmışlardır. Jar test sırasında izlenen basamaklar aşağıda sıralanmıştır.

1. Birinci adım olarak atıksuyun KOİ, AKM gibi giriş parametreleri ölçülmüştür.
2. Seçilen koagülantlar ($FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$) minimum flok oluşumu gözleninceye kadar 1lt'lik beherin içinde bulunan numuneye dozlanmıştır.
3. Daha sonra 4 tane behere birer litre atıksu konulmuş ve her birine adım ikide tespit edilen minimum koagülant dozu ilave edilmiştir. Daha sonra bu erlenlerdeki pH'lar 4,5,6,7 olarak ayarlanmıştır.
4. Bu adımda numuneler 2 dakika hızlı karıştırmaya (200 rpm) ve 15 dakikada yavaş karıştırmaya (15 rpm) tabi tutulmuşlardır. Daha sonra çökelmeye bırakılmışlar ve üst suda yeniden birinci adımdaki parametreler ölçülerek en uygun pH'ya karar verilmiştir.

5. Bu basamakta 4 beherede birer litre atıksu koyumuş ve seçilen koagülanttan 2.adımda tespit edilen miktarın %50'si ile %200'ü arasındaki miktarlar beherlere ilave edilmiştir.
6. Atıksular ve koagülantlar karıştırılmış ve hepsinin pH'sı 4. adımda belirlenen optimum pH değerine getirilmiştir.
7. Numuneler yeniden 2 dakika hızlı karıştırma ve 15 dakika yavaş karıştırmaya tabi tutulmuş ve çökelmeye bırakılmışlardır. Daha sonra üst suda birinci adımdaki parametrelerin ölçümü yapılmış ve optimum koagülant dozu da tespit edilmiştir.

5.3.2 Ozonlama

Deneysel çalışma çerçevesinde yarı kesikli bir ozonlama ekipmanı kullanılmıştır (Ertaş, 1997).

Ozon Jeneratörü: RXO-15 model Ozonair markalı bir ozon jeneratörüdür. 28 g/saat akım hızı kapasitelidir. 9000 volt değerinde elektrik çekmektedir. Ozon üretimi bu voltaj ile platin gümüş kaplı kontaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Oksijeni, oksijen jeneratöründen veya doğrudan havadan alabilecek düzeneğe sahiptir. 5 l/dk'lık oksijen akış hızında uygun değer çalışma verimine ulaşmaktadır. Ozon çıkışı bir teflon boru sistemiyle sirküle edilen suya enjekte edilmektedir. Oksijenden ozon üretimine 4 dk 'lık sürede geçilmektedir.

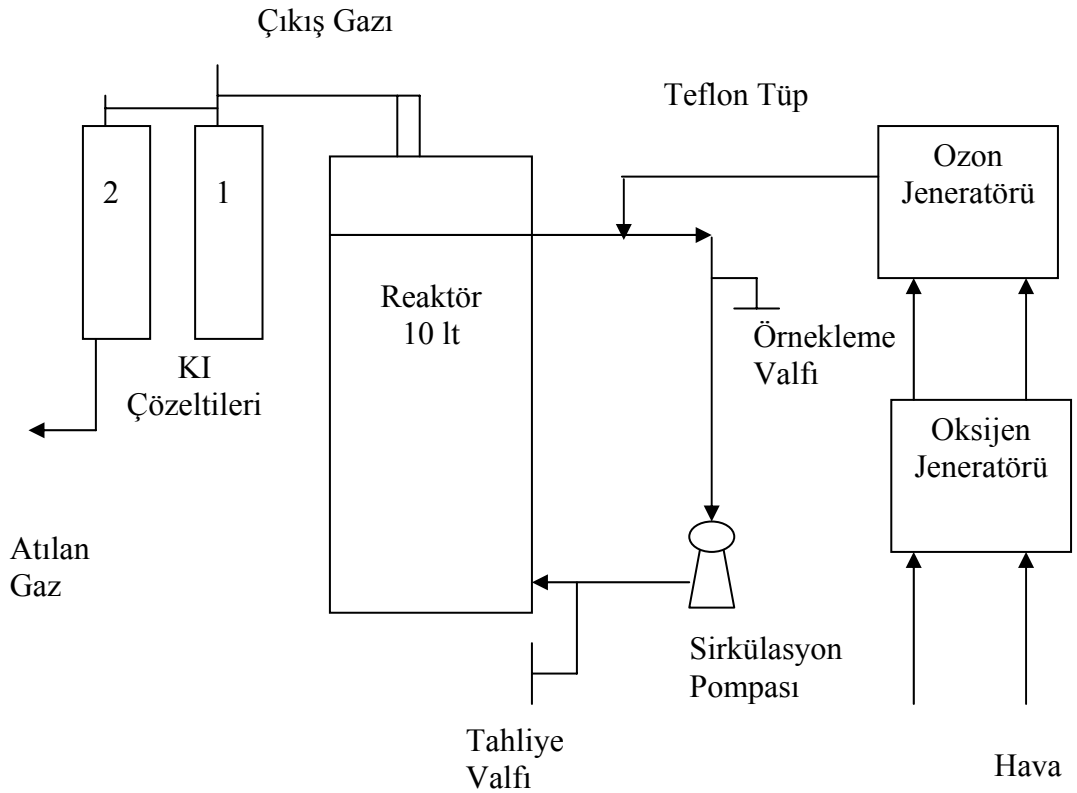
Oksijen Jeneratörü: AS-12 model hava emişli aspiratörü ve filtreleri olan bir jeneratördür. 4 dk içerisinde ozon jeneratörüne %80 oranında konsantre oksijeni üretme kapasitesinde olup akış hızı 5 l/dk 'dır.

Pompa-Reaktör Düzeneği: Ozonun atıksu ile temas ettiği iki ayrı hacimde paslanmaz çelik reaktörlerdir. 10 l ve 20 l'lik hacimlerde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktöre sirküle edilen borulama sistemine sahiptir. Reaktör üzerinde oluşacak boş gazların tahliye edildiği bir delik ve kapalı klepsleri mevcuttur. Pompa CE-95 model STA-RITE marka olup bir sirkülasyon pompasıdır. Atıksu için bir filtre düzeneğine sahip olup teflon-PVC karışımı reaktör bağlantıları ile ozon jeneratöründen gelen ozonun suya enjeksiyonunu sağlayan bir enjektör memesi vardır. Bu nedenle ozon enjeksiyonlu reaktör olarak adlandırılabilir.

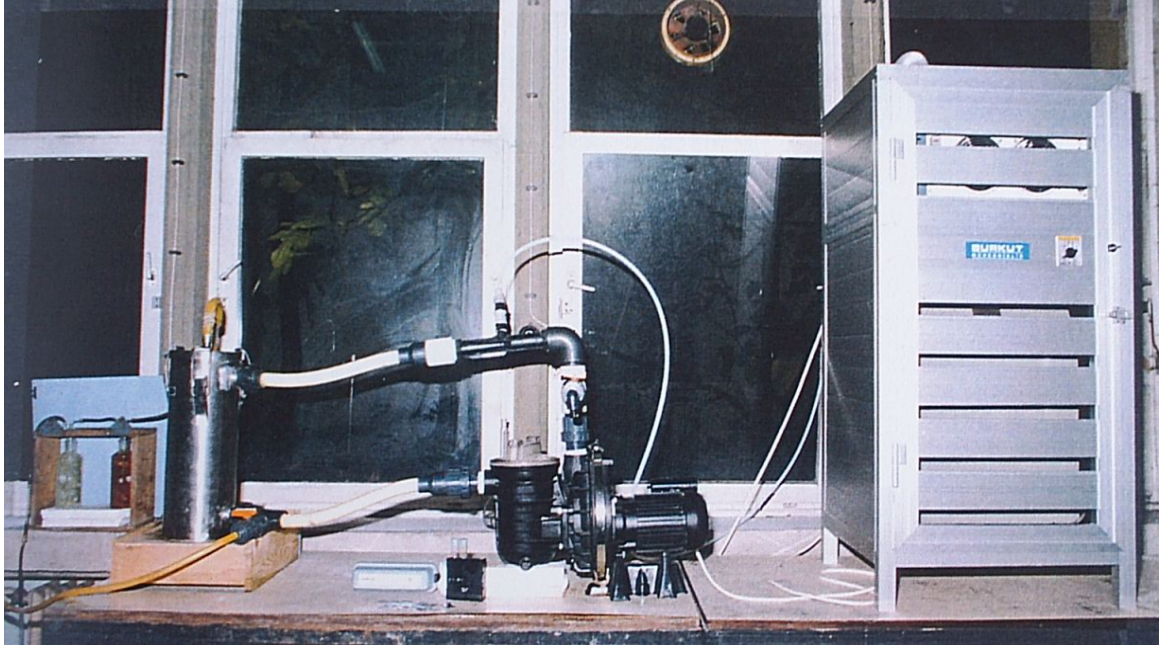
Borulama düzeninde sudan örnek almak için örnekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.

Boş Gazları Ölçüm İçin Yıkama Şişeleri Düzeneği: 2 adet 500 ml lik yıkama şişesinden ibaret olup 20 g/l konsantrasyonda potasyum iyodür çözeltisiyle doludur. Bu düzeneğin bağlantısı reaktörde oluşan boş gazların reaktör kapağından şişelere uygulanması borulama ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama şişelerinden kaçması olası gazlar için dış ortam havasına borulama ile çıkış yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan ozonlama düzeneğinin şematik olarak gösterimi Şekil 5.3’de ozonlama sisteminin fotoğrafı ise Şekil 5.4’de görülmektedir. Şekil 5.5’de ise ozon gazı ile yıkama şişelerindeki renk değişimi gözükmemektedir.



Şekil 5.3: Deneylerde Kullanılan Ozonlama Düzeneği



Şekil 5.4: Ozonlama Sisteminin Fotoğrafi



Şekil 5.5: Gaz Yıkama Şişelerinde O_3 Gazı İle Renk Değişimi

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

- 10 lt lik reaktör atıksu ile doldurulur.
- Yıkama şişeleri 20g/l' lik KI (potasyum iyodür) ile doldurulur.
- Ozon jeneratörü üzerindeki akım ölçerde 5 l/dk' lık akış hızı ayarlanır.
- Ozon ve oksijen jeneratörleri açılır.
- Pompa çalıştırılır.
- Sirkülasyon ile birlikte ozon oluşumu için 4 dakika beklenir.
- 4 dk. sonra ses işareti ile ozon jeneratörü ozon üretmeye başlar. Ses işareti ozonun uygulandığı $t=0$ anıdır. Bu anda örnekleme musluğundan örnek alınır.
- 15, 30, 45, 60, 90 dakikalık sürelerde örnekleme yapılır.
- Planlanan süre sonunda işleyiş durdurulur ozonlanmış numune bir kaba alınır ve ozonlanmış atık diğer amaçlar için kullanılır.
- Reaktör musluk suyu ile doldurulup alet tekrar çalıştırılır. Bu şekilde reaktör ve pompanın yıkanması sağlanır. Aynı işlem birkaç kez tekrar edilir.
- Örneklemede arzu edilen analizlerin yanı sıra ozon ölçümleri de yapılır.
- Bu işleyişlerin öncesinde ozon üretim akımını ölçmek için potasyum iyodür çözeltilerinden geçirilen ozon akımı ölçülmüş olmalıdır.

5.3.2.1 Ozon hesaplama yöntemi:

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir.

Giriş akımındaki O_3 gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O_3 akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

1. Giriş O_3 gazı miktarı : $0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml} / 0.417 = \text{mg ozon}$
2. Giriş gaz akımında ki ozonun konsantrasyonu = giriş ozon gazı miktarı mg / Σ gaz hacmi l
3. Uygulanan ΣO_3 miktarı,
 $\text{mg } O_3 \text{ miktarı} = \Sigma O_3 \text{ konsantrasyonu, mg } O_3/\text{l} \times \Sigma \text{ gaz hacmi, l}$
4. Harcanan O_3 için verim hesabı :
a) kalan ΣO_3 , mg = yıkama şişesi 1, mg + yıkama şişesi 2, mg

b) uygulanan ΣO_3 , mg = 3. Adımda hesaplanan

c) Harcanan ozonun verimi :

$$\text{Harcanan } O_3 \text{ yüzdesi} = (\text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{kalan } \Sigma O_3) / \text{Uygulanan } \Sigma O_3$$

5. Atıksuya kullanılan O_3 konsantrasyonu :

a) Kullanılan O_3 miktarı, mg = uygulanan ΣO_3 - kalan ΣO_3

b) Toplam atıksu hacmi, l

c) Kullanılan O_3 konsantrasyonu, mg/l = kullanılan O_3 , mg / atıksu hacmi, l

6. Ozon dozu :

a) Toplam kullanılan titrant miktarı, ml = 1. Yıkama şişesi için titrant miktarı, ml + 2. Yıkama şişesi için titrant miktarı, ml

b) 1 ml' lik 0.1 N $Na_2S_2O_3$, 2.4 mg ozona eşdeğerdir.

c) Ozon dozu, mg/dk = Σ kullanılan titrant miktarı, ml x $Na_2S_2O_3$ normalitesi x 2400 / ozonlama süresi, dk

5.3.2.2 Giriş gaz akımında bulunan ozon gazının belirlenmesi

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi 28 g/sa 'dır. Bu değere göre dakikada üretilen ozonun 466 mg olması gerekmektedir. KI çözeltisi (20 g/l) hazırlanarak bu gaz akısının ölçümü yapılarak cihazın üretim kapasitesi kalibre edilmiştir. 30 dakikalık sürede 6 ayrı örnekleme ile yapılan iyodometrik ozon testleri sonuçları değerlendirilmiştir. Buna göre ozon jeneratörünün üretim akısı ortalama olarak 477 mg/dk olarak tespit edilmiştir. Ve tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılacaktır.

5.3.2.3 Giriş gaz akımında bulunan ozon konsantrasyonu:

Giriş akımındaki ozon üretim hızı 477 mg/dk olarak tespit edilmiştir. Bu gaz debisi dakikada 5 litrelik bir akımda olduğuna göre

Ozon gazı konsantrasyonu $477 \text{ mg/dk} / 5 \text{ lt} = 95.4 \text{ mg/l}$ 'dır.

Musluk suyuna uygulanan ozon miktarı

Bir saatlik uygulama da :

$$\text{mg } O_3 = 95.4 \text{ mg/l} \times 60 \text{ dk} \times 5 \text{ l/dk} = 28620 \text{ mg}$$

İki saatlik uygulamada,

$$\text{mg } O_3 = 95.4 \text{ mg/l} \times 120 \text{ dk} \times 5 \text{ l/dk} = 57240 \text{ mg}$$

Bu hesaplamalar ile giriş akımında ki ozon miktarının kontrolü yapılmış ve bu miktar ile atıksuya harcanan O₃ miktarının hesaplanmasına geçilmiştir.

5.3.3 Kesikli reaktörler ile stok aktif çamur eldesi ve aklımasyon

Labaratuarda bakteriyel çoğalma deneylerine gerekli miktarda aş numunesinin sağlanabilmesi amacı ile bir kesikli reaktör kurulmuştur. Bu maksatla öncelikle çalışılan endüstrinin havalandırma havuzundan çamur numunesi alınmıştır. Fakat bu çamur numunesinin aklımasyon işlemi yapılamamıştır. Daha sonra yakındaki bir tesisten aktif çamur getirilmiştir. Deneylere 300 ml çamur numunesi ile başlanmış ve üzerine glikoz ve besleme çözeltileri koyularak bazı eser elementlerin sağlanması için musluk suyu ile 2 lt'ye tamamlanmıştır. Kullanılan çözeltiler şu şekilde hazırlanmıştır (AEEP, 1972).

Glikoz Çözeltisi: 93.8 g/l. Bu çözelti 100 g/l KOİ'ye denk gelmektedir ve % 100'ünün okside olduğu varsayılmaktadır.

Solüsyon A: Tamponlama özelliği taşımaktadır.

K₂HPO₄: 320 g/l

KH₂PO₄: 160 g/l

NH₄Cl : 120 g/l

Solüsyon B: Mikroelementleri sağlamaktadır.

MgSO₄. 7 H₂O : 15.0 g/l

FeSO₄. 7 H₂O : 0.5 g/l

ZnSO₄. 7 H₂O : 0.5 g/l

MnSO₄. 7 H₂O : 0.5 g/l

CaCl₂ : 2.0 g/l

Sistemden belirli bir süre çamur atılmamış ve UAKM konsantrasyonunun 3000 mg/l'ye kadar çıkması sağlanmıştır. Daha sonra sistemden her gün UAKM konsantrasyonunun onda biri kadar çamur tam karışımdan atılarak çamur yaşı on gün olarak ayarlanmıştır. Sistemin F/M oranı 0.3 g KOİ/gVSS-gün civarında tutulmuştur. Glikoz stok aktif çamur elde edildikten sonra reaktör (glikoz + pestisit) atıksuyu ile beslenmiş ve zamanla uygulanan pestisit atıksuyu miktarı arttırılmıştır. Aklımasyon aşamasında uygulanan pestisit atığının KOİ değeri 500 mg/l ve ilave edilen glikozun KOİ değeri de 500 mg/l dir. Yapılan ölçümler sonucunda AKM'deki artışın sabit

olup KOİ'deki azalmanın aynı kaldığı yere kadar aklimasyon işlemine devam edilmiştir.

5.3.4 Bakteriyel çoğalma ve inhibisyon deneyleri

Bakteriyel çoğalma ile ilgili deneyler sabit sıcaklık ayarlayıcı bir çalkalayıcıda yapılmış ve reaktör olarak 250 ml hacimli erlenmayerler kullanılmıştır. Erlenlerdeki test ortamı atıksuyun belirli seyreltilerini, tampon çözeltileri, nutrientleri ve mikroorganizma aşısını içermektedir. Seyrelti suyu olarak standart BOİ deneyinin seyrelti suyu kullanılmıştır. Ayrıca reaktörlerden birisi sadece glikoz ile beslenerek deney şahit kontrolünde yürütülmüştür. Herhangi bir bulaşmayı engellemek için ağızları kapatılan balonlar $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ de 16 saat süreli inkübasyona tabi tutulmuşlardır. Bu süre sonunda bakteriyel çoğalma askıda katı madde (AKM) deneyi ile mg/l ölçülmüştür. Aşağıda bu seyrelmelerin nasıl yapıldığı bir örnekle açıklanmıştır. Bir numunenin %32'lik seyrelmesi için;

32 ml atık+ 4 ml posfat tampon+64 ml BOİ seyreltme suyu= 100 ml

Bu 100 ml'lik çözeltiden 80 ml numune alınmış ve 10'ar ml numune çekilerek 2 adet AKM deneyi yapılmıştır. Böylece seyreltme sonucunda atığın AKM değeri tespit edilmiştir. Daha sonra geriye kalan 60 ml numune üzerine 2ml aşı ilavesi yapılarak ortamda 80 mg/l civarında aşı olması sağlanmıştır. Burada seyrelmeyi engellemek amacıyla bu 2 ml'lik aşı santrifüjlenmiş ve üst suyu atılarak geriye kalan kütle ortama ilave edilmiştir. Bu 60 ml'lik numuneden de 10'ar ml numune alınarak 2 adet AKM deneyi yapılmış ve elde edilen değerden yukarıda bulunan AKM değeri çıkarılarak ilave edilen Aşı miktarı net olarak bulunmuştur. Son olarak geriye kalan 40 ml numune standart deneyde verilen numune miktarıdır ve buradan da 16 saat sonra 10'ar ml numune alınarak 2 adet AKM deneyi yapılmıştır. Sonuç olarak 16 saat sonra ilave edilen aşının AKM değeri bulunmuş olur. Aşağıdaki şekilde hesaplanan AKM yüzde kontrol değerleri ordinatta ve seyrelme oranları apsiste olmak üzere yarı logaritmik bir grafik çizilerek büyümeyi % 50 oranında inhibe eden konsantrasyon değerleri (EC_{50}) bulunmuştur (Alsop ve diğ., 1980).

AKM % kontrol= (16 saat sonra numunenin AKM değeri- numune aşısının AKM değeri)/ (16 saat sonra şahidin AKM değeri – şahit aşısının AKM değeri)

5.4 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Deneyler sırasında yapılan Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), boş Ozon gazı (off-gas) ölçümleri su ve atıksular için kullanılan Standart Metodlara uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1992). Sudaki kalıcı ozon gazının ölçümü bir fotometre ile fotometrik olarak yapılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde öncelikle her numuneye uygulanan kimyasal arıtma ve ozonlama işleminin sonuçları verilmiş ve daha sonra bakteriyel çoğalma ve inhibisyonla ilgili sonuçlar aktarılmıştır.

6.1 N1'in Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları

Üçüncü bölümde anlatıldığı gibi öncelikle numunelerde optimum pH belirlenmiş, daha sonra bu pH'lardaki optimum koagülant dozu tespit edilmiştir. N1 için elde edilen optimum pH verileri Tablo 6.1'de verilmektedir.

Tablo 6.1: %10'luk FeCl_3 + NaOH için Optimum pH Sonuçları (N1)

pH	Koagülant FeCl_3 (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
4	300	9500	2375	75
5	300	9500	1666	82
6	300	9500	2000	79
7	300	9500	2069	78
8	300	9500	2714	71

Tablo 6.1'den görüldüğü gibi % 10'luk FeCl_3 + NaOH için optimum pH 5 olarak tespit edilmiştir. Tablo 6.2'de ise %10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +Kireç için elde edilen optimum pH verileri derlenmiştir.

Tablo 6.2: %10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +Kireç için Optimum pH Sonuçları (N1)

pH	Koagülant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
4	300	9500	3150	67
5	300	9500	2765	71
6	300	9500	2510	74
7	300	9500	2310	76
8	300	9500	2620	72

% 10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +Kireç için ise optimum pH 7 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre optimum dozaj tespitine geçilmiştir. % 10'luk FeCl_3 + NaOH için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 6.3'te gösterilmiştir.

Tablo 6.3: % 10'luk FeCl₃ + NaOH için Optimum Dozaj Tespiti (N1)

pH	Koagülant FeCl ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
5	150	9500	4150	57
5	300	9500	1660	82
5	450	9500	1580	83
5	500	9500	1470	85
5	600	9500	1560	83

Tablo 6.3'ten görüldüğü gibi optimum dozaj 500 mg/500 ml olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde % 10'luk Al₂(SO₄)₃ +Kireç içinde optimum dozaj tespit edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.4'te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi % 10'luk Al₂(SO₄)₃+Kireç için optimum dozaj 300 mg/ 500 ml olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.4: % 10'luk Al₂(SO₄)₃ +Kireç için Optimum Dozaj Tespiti (N1)

pH	Koagülant Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
7	150	9500	2426	74
7	300	9500	2360	75
7	450	9500	2558	73
7	500	9500	2598	72
7	600	9500	2780	70

Optimum pH ve dozaj tespitinden sonra ozonlama yapılmıştır. Ozonlama için her iki koagülantın optimum dozları ile elde edilen çıkış suları kullanılmıştır. Deneysel yaklaşımda anlatıldığı gibi numuneler toplanmış ve 90 dakika boyunca ozonlanmışlardır. En uygun dozun tespiti için 15, 30, 45, 60 ve 90'nıncı dakikalarda numune alma musluğundan yeterli miktarda numune alınmış ve KOİ giderimine bakılmıştır. Tablo 6.5 ve Şekil 6.1'de kimyasal arıtma sonrası ozonlama ile elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

FeCl₃ + Ozonlama işlemi için ozon dozu hesabı:

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı): 21ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃ ' e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 21*2.4=50.4 mg

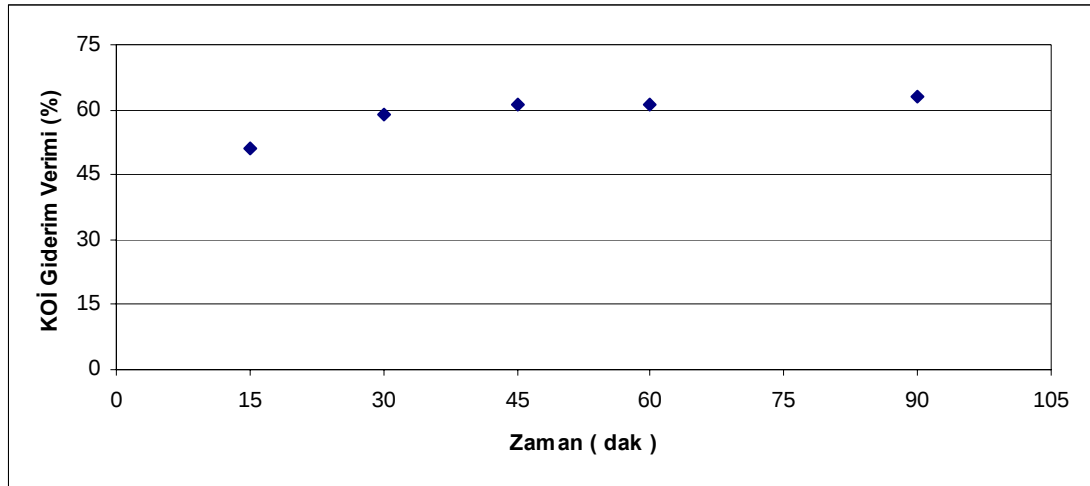
Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-50.4= 42879.6 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-50.4)/42930= %99.88

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42879.6/5= 8.57 gr O₃ / l atıksu

Tablo 6.5: FeCl₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N1)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 1470 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	50.4 mg				
KOİ mg/l	710	600	580	575	540
KOİ Giderim Verimi %	51	59	61	61	63



Şekil 6.1: FeCl₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N1)

Yukarıdaki hesaplardan anlaşılabileceği gibi yıkama şişelerinde tutulan ozonun miktarı (50.4 mg), uygulanan ozonun miktarına göre ihmal edilebilecek düzeylerdedir. Ayrıca yine atıksuyun içinde çözünmüş olarak kalan ozonun miktarı da (0.1 mg/l) çok düşük seviyelerde kalmaktadır. Dolayısı ile uygulanan ozonun miktarı atıksu tarafından kullanılan ozonun miktarına eşit kabul edilebilir. Yine de deneyler sırasında kontrol amacıyla yıkama şişelerindeki ozon miktarları ölçülmüştür. Tablo 6.5 incelendiğinde optimum ozonlama zamanı olarak 30 veya 45 dakikanın alınabileceği görülmektedir. Esasen 90 dakika sonundaki KOİ giderimi

daha fazla olmasına karşın aradaki fark çok az bir farktır. Giderim verimleri ve ekonomik açıdan incelendiğinde en uygun ozonlama zamanı 30 veya 45 dakikadır. Şekil 6.1'e göre 30-60 dakikaları arasında KOİ giderim verimleri bir plato yapmaktadır. En büyük verim 90'nıncı dakikada olmasına rağmen optimum ozonlama zamanı 30 veya 45 dakika olarak seçilebilir.

Aynı şekilde ozonlama işlemi % 10'luk $Al_2(SO_4)_3$ +Kireç ile kimyasal arıtmadan geçen sulara da uygulanmıştır. Yukarıda da anlatıldığı gibi ozonlama işlemi için en uygun koagülant dozu tespit edildikten sonra aynı doz uygulanarak elde edilen atıksular toplanmış ve ozonlamaya tabi tutulmuşlardır. Dolayısı ile $Al_2(SO_4)_3$ +Kireç sonrası ozonlama yaparken giriş atıksuyunun KOİ'si 2360 mg/l'dir. Tablo 6.6 ve Şekil 6.2'de $Al_2(SO_4)_3$ +Kireç sonrası yapılan ozonlama ile ilgili veriler görülmektedir.

Tablo 6.6: $Al_2(SO_4)_3$ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N1)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 2360 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	68.16 mg				
KOİ mg/l	1120	800	760	650	640
KOİ Giderim Verimi %	52	66	68	72	73

$Al_2(SO_4)_3$ + Ozonlama işlemi için ozon dozu hesabı:

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 28,4ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

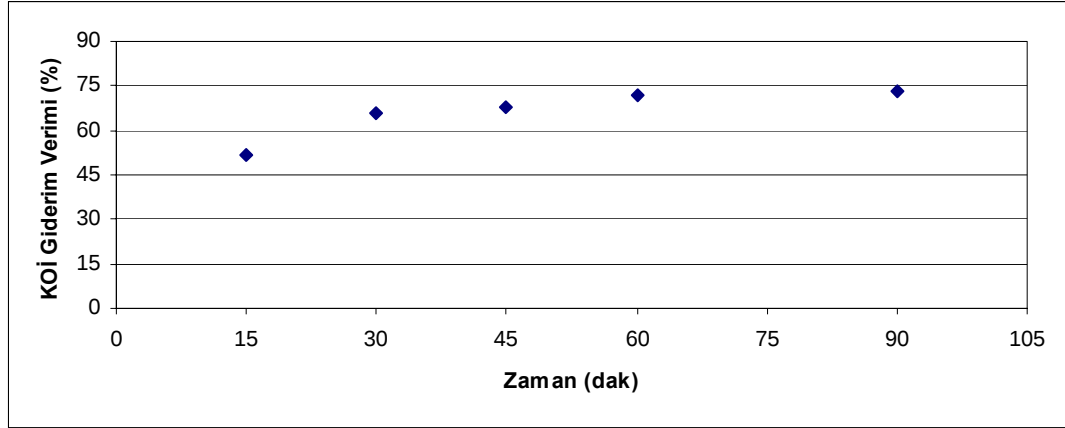
1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃ ' e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 28,4*2.4=68.16 mg

Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-68.16 = 42861.84 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-68.16)/42930= %99.84

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42861.84/5= 8.57 gr O₃ / l atıksu



Şekil 6.2: Al₂(SO₄)₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N1)

Tablo 6.6 ve Şekil 6.2’deki değerler incelendiğinde bu deney seti için optimum ozonlama zamanının 60 dakika olarak alınabileceği görülmektedir. Ayrıca koagülant madde olarak FeCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ kullanıldıktan sonra ozonlama yapıldığında FeCl₃ kullanılan sistemin KOİ giderimi açısından daha verimli olduğu gözlemlenmiştir.

N1 için yapılan deneylerin ikinci kısmında ise daha önce anlatıldığı gibi önce ozonlama yapılmış daha sonra ise yine FeCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ kullanılarak kimyasal arıtma yapılmıştır. Ozonlama sonucunda elde edilen sular toplanmış ve KOİ ölçümü yapılmıştır. Ayrıca bu suların pH ölçümü yapılmıştır. N1’in ham suyunun pH değeri 7.3’tür. Ozonlama işlemi sırasında bu pH değeri 6.2 değerine kadar düşmüştür. Kimyasal arıtma yapılmadan önce suyun pH değeri koagülant olarak FeCl₃ kullanılacağı zaman 5’e koagülant olarak Al₂(SO₄)₃ kullanılacağı zaman ise 7’ye ayarlanmıştır.

Ozonlama sonucunda Tablo 6.7 ve Şekil 6.3’ten de anlaşılabileceği gibi optimum ozonlama zamanı 90 dakika ve çıkış KOİ’si 7500 mg/l civarındadır. Ayrıca bu değer kimyasal arıtmaya giriş değeridir.

N1 Ham suyunun Ozonlanması İçin Ozon Dozu Hesabı :

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 17ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃' e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 17*2.4= 40.8 mg

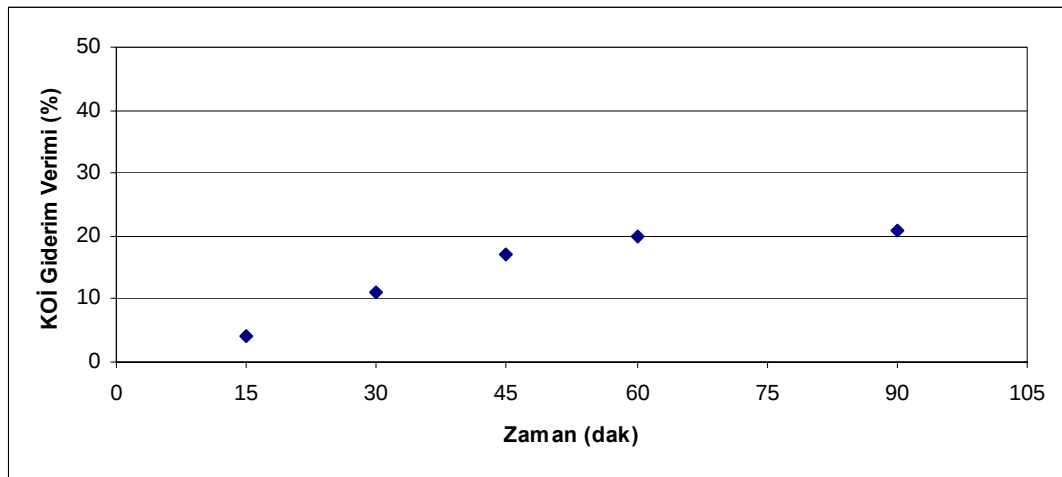
Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-40.8 = 42889.2 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-40.8)/42930= %99.90

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42889.2/5= 8.57 gr O₃ / l atıksu.

Tablo 6.7: Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu (N1)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 9500 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz					
KOİ mg/l	9112	8426	7846	7582	7500
KOİ Giderim Verimi %	4.1	11	17	20	21



Şekil.6.3: N1 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri

Yukarıda anlatılan ozonlama işleminden sonra uygulanan kimyasal arıtma sonuçları Tablo 6.8’de gösterilmiştir.

Tablo 6.8: Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$) (N1)

pH	Koagülant FeCl_3 (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
5	200	7500	2940	62
5	300	7500	2380	68
5	400	7500	2180	71
5	500	7500	2120	72
5	600	7500	2350	69

FeCl_3 ile yapılan ozonlama sonrası kimyasal arıtma işleminde KOİ değeri 7500 mg/l'den 1000 mg/l'lik koagülant dozu ile 2120 değerine kadar düşmektedir. Dolayısı ile ozonlama +kimyasal arıtma sonunda suyun KOİ değeri 9500 mg/l'den 2120 mg/l değerine düşmekte ve toplam verim= $(9500-2120)/9500 = \%77.6$ olmaktadır. Aynı suya önce FeCl_3 kullanılarak kimyasal arıtma uygulandığında KOİ değeri 9500mg/l'den 1470 mg/l'ye düşmekte ve bu değerde 45 dakikalık bir ozonlama ile 580 mg/l değerine kadar inmektedir. Bu durumda toplam arıtma verimi ise $(9500-580)/9500 = \%93.8$ olmaktadır.

Görüldüğü gibi koagülant olarak FeCl_3 kullanıldığı zaman öncelikle kimyasal arıtma uygulayıp daha sonra ozonlama yapmak set1 için KOİ giderimi açısından daha verimli olmaktadır.

Ham suyun ozonlandıktan sonra $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak yapılan kimyasal arıtma sonuçları Tablo 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6.9: Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Kireç}$) (N1)

pH	Koagülant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
7	200	7500	4560	39
7	300	7500	2950	63
7	400	7500	2600	65
7	500	7500	2490	67
7	600	7500	2480	67

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan ozonlama sonrası kimyasal arıtma işleminde KOİ değeri 7500 mg/l'den 1000 mg/l'lik koagülant dozu ile 2490 değerine kadar düşmektedir. Dolayısı ile ozonlama +kimyasal arıtma sonunda suyun KOİ değeri 9500 mg/l'den 2490 mg/l değerine düşmekte ve toplam verim= $(9500-2490)/9500 = \% 73.8$ olmaktadır. Aynı suya önce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak kimyasal arıtma uygulandığında KOİ değeri 9500mg/l'den 2360 mg/l'ye düşmekte ve bu değerde 60 dakikalık bir

ozonlama ile 650 mg/l değerine kadar inmektedir. Bu durumda toplam arıtma verimi ise $(9500-650)/9500 = \%93.1$ olmaktadır.

Görüldüğü gibi koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3$ kullanıldığı zaman da öncelikle kimyasal arıtma uygulayıp daha sonra ozonlama yapmak N1 için KOİ giderimi açısından daha verimli olmaktadır.

6.2 N2'nin Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları

İkinci set için numune yine endüstrinin dengeleme tankından alınmıştır ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra N1' e uygulanan deneysel prosedürün aynısı N2' ye de uygulanmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Tablo 6.10- 6.14 arasındaki tablolarda ve Şekil 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.10: %10'luk $FeCl_3$ + NaOH için Optimum pH Sonuçları (N 2)

pH	Koagülant $FeCl_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
4	500	25000	11245	55
5	500	25000	7620	68
6	500	25000	7090	71
7	500	25000	7225	70
8	500	25000	7550	69

N2 için $FeCl_3$ kullanıldığında en uygun pH 6 olmaktadır. $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak yapılan deney sonuçları tablo 6.11 da gösterilmiştir.

Tablo 6.11: %10'luk $Al_2(SO_4)_3$ +Kireç için Optimum pH Sonuçları (N2)

pH	Koagülant $Al_2(SO_4)_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
5	1000	25000	16200	35
6	1000	25000	12500	50
7	1000	25000	8950	65
8	1000	25000	8400	68
9	1000	25000	8450	68

%10'luk $Al_2(SO_4)_3$ +Kireç için en uygun pH 8 olarak bulunmuştur. En uygun koagülant dozları için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 6.12'dedir.

N2 için optimum $FeCl_3$ dozajı 1200 mg/500 ml olarak bulunmuştur. N1 için bu değer 500 mg/l olarak bulunmuştur. Atığın KOİ değeri arttıkça uygulanan doz da artmaktadır. $Al_2(SO_4)_3$ için yapılan optimum doz çalışması Tablo 6.13'te verilmiştir.

Tablo 6.12: % 10'luk FeCl₃ + NaOH için Optimum Dozaj Tespiti (N2)

pH	Koagülant FeCl ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
6	500	25000	9650	61
6	800	25000	6420	74
6	1000	25000	5400	78
6	1200	25000	5300	80
6	1400	25000	5625	77

Tablo 6.13: % 10'luk Al₂(SO₄)₃ +Kireç için Optimum Dozaj Tespiti (N2)

pH	Koagülant Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
8	600	25000	21000	16
8	900	25000	19400	22
8	1000	25000	13800	45
8	1200	25000	6320	74
8	1400	25000	12100	52

N2 için elde edilen (alumla arıtmada) en uygun doz 1200 mg/500 ml'dir. Aynı değer N1 için 300 mg/500 ml'dir. Optimum pH ve dozajlar tespit edildikten sonra N1'de uygulandığı gibi ozonlama işlemine geçilmiş en uygun doza karşı gelen kimyasal arıtma çıkış suları toplanarak ozonlanmıştır. Yine 15, 30, 45, 60, 90' ıncı dakikalarda numune alma musluğundan numuneler alınarak KOİ değerleri ölçülmüş ve optimum ozonlama zamanı ve ozonlama verimleri ölçülmüştür. Tablo 6.14 ve Şekil 6.4'te N2 için kimyasal arıtma sonrası ozonlama ile elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 6.14: FeCl₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N2)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 5300 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	33.6 mg				
KOİ mg/l	4600	3100	2560	1850	1830
KOİ Giderim Verimi %	13	42	52	65	65

FeCl₃ + Ozonlama işlemi için ozon dozu hesabı:

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: $(477 \text{ mg/dak})/(5 \text{ l/dak}) = 95.4 \text{ mg/l}$

Toplam uygulanan ozon miktarı: $477 \text{ mg/dak} \times 90 \text{ dak} = 42930 \text{ mg O}_3$

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 14ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eşdeğeri

1ml 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.4 mg O_3 ' e eşdeğer olduğundan;

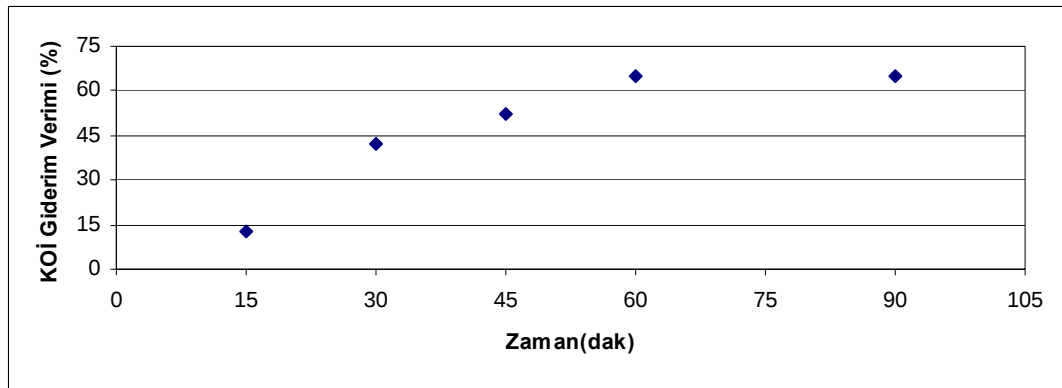
Çıkış ozon gazı: $14 \times 2.4 = 33.6 \text{ mg}$

Atıksuya (5l) harcanan O_3 gazı: $42930 - 33.6 = 42896.4 \text{ mg O}_3$

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: $(42930 - 33.6)/42930 = \%99.92$

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : $42896.4/5 = 8.57 \text{ gr O}_3 / \text{l atıksu}$

Tablodaki değerlerden en uygun ozonlama zamanı olarak 60 dakika alınabilir. Şekil 6.4'te zamana karşı KOİ giderim verimleri çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi N1'in aksine 15 ve 30. dakikalarda verilen ozonun miktarı suyun KOİ değerinde belirgin bir düşüşe yol açmamaktadır. 45.dakikadan sonra giderim verimi % 52 civarında olmakta ve 60. dakikada % 65 civarına ulaşmaktadır. Bundan sonra verilen ilave ozon ile KOİ değerinde fazla miktarda bir düşüş sağlanamamıştır.



Şekil 6.4: FeCl_3 ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N2)

Aynı şekilde N2'de ozonlama işlemi % 10'luk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + Kireç ile kimyasal arıtmadan geçen sulara da uygulanmıştır. Buradaki ozonlama işleminde ozonlanmış suyun giriş KOİ değeri $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan kimyasal arıtmada en uygun doz olan 1200 mg/ 500 ml değerine karşı gelen 6320 mg/l dir. Yapılan deneyin sonuçları Tablo 6.15'te verilmiştir. Tablo 6.15 incelendiğinde yapılan ozonlama işleminde N1'in aksine ilk 15 ve 30 dakikalık ozonlama işlemi sonucunda suyun KOİ değerinde belirgin bir düşüş gözlenememektedir. 60 dakikalık ozonlamada verim %

63 ve 90 dakikalık ozonlama sonucunda ise verim % 66 olmaktadır. Burada ozonlama işlemine devam edilmiş ve 120 dakika sonucunda bir numune daha alınarak KOİ değeri ölçülmüştür. Sonuç 90 dakikalık giderim verimi ile aynı (%66) çıkmıştır. Dolayısı ile N2 için en uygun ozonlama zamanı 90 dakika olarak düşünülebilir. Ayrıca KOİ giderim verimleri zamana karşı çizilmiş ve sonuçlar Şekil 6.5'te gösterilmiştir.

Tablo 6.15: $Al_2(SO_4)_3$ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N2)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 6320 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	108 mg				
KOİ mg/l	5735	4690	2860	2340	2170
KOİ Giderim Verimi %	9	26	55	63	66

$Al_2(SO_4)_3$ + Ozonlama işlemi için ozon dozu hesabı:

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 45ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

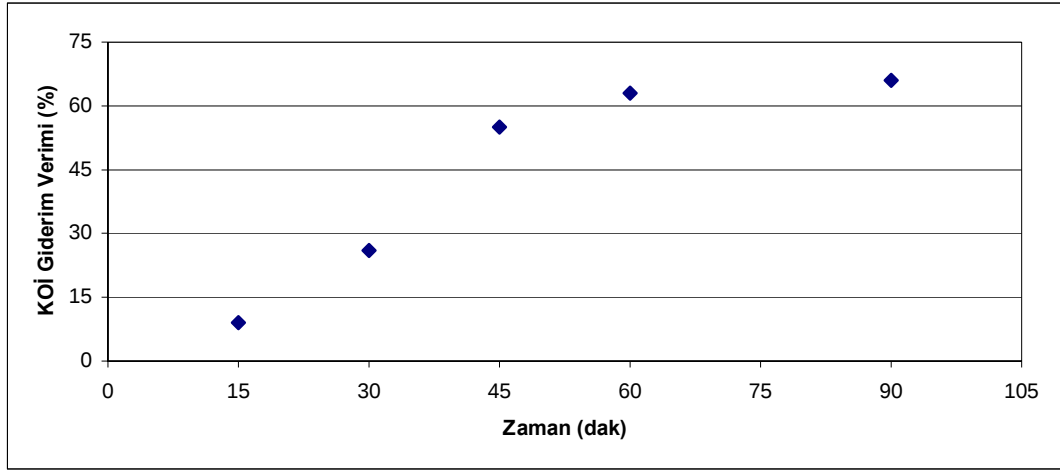
1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃ ' e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 45*2.4=108 mg

Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-108 = 42822 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-108)/42930= %99.74

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42822/5= 8.56 gr O₃ / l atıksu



Şekil 6.5: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N2)

N2 için yapılan deneylerin ikinci kısmında daha önce N1’de anlatıldığı gibi önce ozonlama yapılmış daha sonra ise yine FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak kimyasal arıtma yapılmıştır. Ozonlama sonucunda elde edilen sular toplanmış ve KOİ ölçümü yapılmıştır. Ayrıca bu suların pH ölçümleri de yapılmıştır. N2’nin ham suyunun pH değeri 7.8’dir. Ozonlama işlemi sırasında bu pH değeri 6.7 değerine kadar düşmüştür. Kimyasal arıtma yapılmadan önce suyun pH değeri koagülant olarak FeCl_3 kullanılacağı zaman 6’ya koagülant olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılacağı zaman ise 8’e ayarlanmıştır.

Ozonlama sonucunda aşağıdaki tablo ve grafikten de anlaşılabileceği gibi optimum ozonlama zamanı 90 dakika ve çıkış KOİ’si 19000 mg/l civarındadır. Ayrıca bu değer kimyasal arıtmaya giriş değeridir. Tablo 6.16’da ham suyun ozonlanması ile ilgili veriler verilmiştir.

N2 Ham suyunun Ozonlanması İçin Ozon Dozu Hesabı :

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: $(477 \text{ mg/dak}) / (5 \text{ l/dak}) = 95.4 \text{ mg/l}$

Toplam uygulanan ozon miktarı: $477 \text{ mg/dak} \times 90 \text{ dak} = 42930 \text{ mg O}_3$

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 52ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eşdeğeri

1ml 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2.4 mg O_3 ’ e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: $52 \times 2.4 = 124.8 \text{ mg}$

Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-124.8 = 42805.2 mg O₃

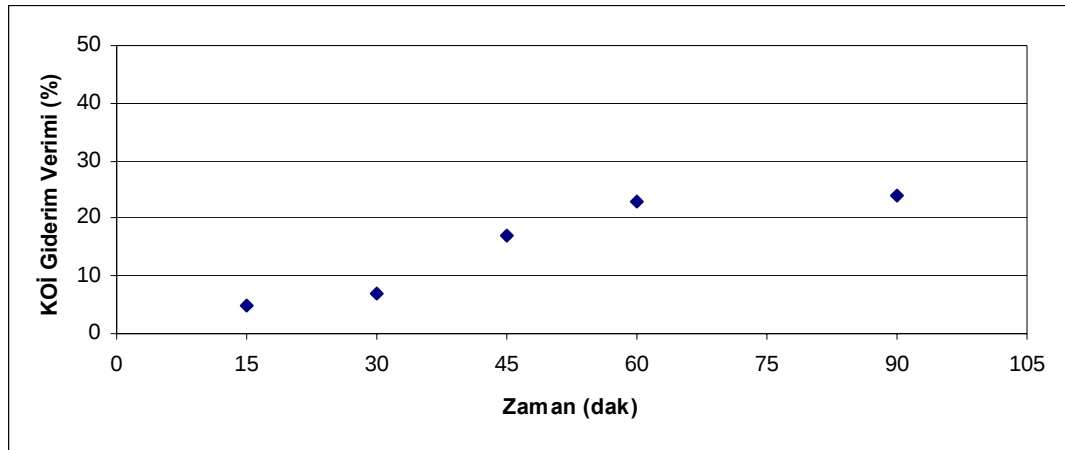
Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-124.8)/42930= %99.70

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42889.2/5= 8.56 gr O₃ / l atıksu.

Şekil 6.6'da N2 ham suyunun ozonlanması sırasında zamana karşı elde edilen KOİ giderim verimleri gösterilmiştir.

Tablo 6.16: Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu (N2)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 25000 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	124.8 mg				
KOİ mg/l	23780	23164	20726	19263	19000
KOİ Giderim Verimi %	5	7	17	23	24



Şekil.6.6: N2 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri

Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi ozonlama işlemi sırasında ilk 30 dakika boyunca belirgin bir KOİ giderimi sağlanamamış ancak 45 dakika sonra %17 gibi bir verim elde edilebilmiştir. 60 ve 90 dakikalık ozonlamalarda KOİ giderimleri arasındaki fark son derece küçüktür.

Yukarıdaki ozonlama işleminden sonra elde edilen sular toplanmış ve kimyasal arıtmaya tabi tutulmuşlardır. N2 hamsuyunun ozonlanması sonunda elde edilen

suyun KOİ değeri 19000 mg/l dir. Ayrıca kimyasal arıtma sırasında uygulanan dozlar N1 numunesinden daha yüksek olmuştur. Ozonlama sonrası uygulanan kimyasal arıtma sonuçları aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 6.17: Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları (FeCl₃ +NaOH) (N2)

pH	Koagülant FeCl ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
6	400	19000	10600	44
6	600	19000	8650	54
6	800	19000	7500	60
6	1000	19000	6355	67
6	1200	19000	6600	65

FeCl₃ ile yapılan ozonlama sonrası kimyasal arıtma işleminde KOİ değeri 19000 mg/l'den 2000 mg/l'lik koagülant dozu ile 6355 mg/l değerine kadar düşmektedir. Dolayısı ile ozonlama +kimyasal arıtma sonunda suyun KOİ değeri 25000 mg/l'den 6355 mg/l değerine düşmekte ve toplam verim= (25000-6355)/25000 = %74 olmaktadır. Aynı suya önce FeCl₃ kullanılarak kimyasal arıtma uygulandığında KOİ değeri 25000mg/l'den 5300 mg/l'ye düşmekte ve bu değerde 90 dakikalık bir ozonlama ile 1830 mg/l değerine kadar inmektedir. Bu durumda toplam arıtma verimi ise (25000-1830)/25000 = %92 olmaktadır. Görüldüğü gibi set 2 numunesinde de FeCl₃ ile kimyasal arıtma sonrası ozonlama yapmak ilkin ozonlama yapıp ardından kimyasal arıtma uygulamaktan daha verimlidir.

Ozonlama işleminden sonra Al₂(SO₄)₃ kullanılarak yapılan kimyasal arıtma sonuçları Tablo 6.18'de gösterilmiştir.

Tablo 6.18:Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları(Al₂(SO₄)₃ + Kireç) (N2)

pH	Koagülant Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
8	400	19000	16680	12
8	600	19000	14500	24
8	800	19000	12650	33
8	1000	19000	7100	63
8	1200	19000	7080	64

Al₂(SO₄)₃ ile yapılan ozonlama sonrası kimyasal arıtma işleminde KOİ değeri 19000 mg/l'den 2400 mg/l'lik koagülant dozu ile 7080mg/l değerine kadar düşmektedir. Dolayısı ile ozonlama +kimyasal arıtma sonunda suyun KOİ değeri 25000 mg/l'den 7080 mg/l değerine düşmekte ve toplam verim= (25000-7080)/25000 = % 71 olmaktadır. Aynı suya önce Al₂(SO₄)₃ kullanılarak kimyasal arıtma uygulandığında

KOİ değeri 25000mg/l'den 6320 mg/l'ye düşmekte ve bu değerde 90 dakikalık bir ozonlama ile 2170 mg/l değerine kadar inmektedir. Bu durumda toplam arıtma verimi ise $(25000-2170)/25000 = \%91$ olmaktadır.

Görüldüğü gibi N2 numunesinde de koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3$ kullanıldığı zaman öncelikle kimyasal arıtma uygulayıp daha sonra ozonlama yapmak KOİ giderimi açısından daha verimli olmaktadır.

6.3 N3'ün Kimyasal Arıtma ve Ozonlama Sonuçları

N1 ve N2'den sonra N3 içinde aynı deneysel prosedür uygulanmıştır. N3'ün hamsuyunun KOİ değeri 29000 mg/l olarak ölçülmüştür. N3 için yapılan deneyler sırasında $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak gerek ilkin kimyasal arıtma gerekse ozonlamadan sonra kimyasal arıtma sırasında flok elde edilememiştir. Bu sebeple $FeCl_3$ optimum koagülant olmuştur ve bu koagülantla yapılan deneyler Tablo 6.19'da gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi en uygun pH 6 olarak görülmektedir. Bu pH kullanılarak optimum doz tespitine geçilmiş ve sonuçlar Tablo 6.20'de gösterilmiştir.

Tablo 6.19: %10'luk $FeCl_3$ + NaOH için Optimum pH Sonuçları (N3)

pH	Koagülant $FeCl_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
4	500	29000	17753	38
5	500	29000	15848	45
6	500	29000	12520	57
7	500	29000	13050	55
8	500	29000	15217	90

Tablo 6.20: %10'luk $FeCl_3$ + NaOH için Optimum Dozaj Sonuçları (N3)

pH	Koagülant $FeCl_3$ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
6	500	29000	12520	57
6	800	29000	8450	71
6	1000	29000	5860	80
6	1200	29000	6010	79
6	1400	29000	5980	79

2000 mg/l'lik koagülant dozunda ve pH 6 civarında KOİ değeri %80'lik bir arıtma verimi ile 5860 değerine düşmektedir. Bu çıkış suyu kullanılarak ozonlama yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.21'de gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi ilk yarım saatte belirgin bir KOİ giderimine ulaşılammakla birlikte 45 dakika sonra %48 ve 60

dakika sonra % 62 giderim verimine ulaşılmış ve daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Zamana karşı KOİ giderimi Şekil 6.7’de verilmiştir.

Tablo 6.21: FeCl₃ ile Kimyasal Arıtma Sonrası Ozonlama İçin Veri Tablosu (N3)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 5860 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	88.8 mg				
KOİ mg/l	5050	42220	3050	2240	2200
KOİ Giderim Verimi %	14	28	48	62	63

FeCl₃ + Ozonlama işlemi için ozon dozu hesabı:

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 37ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

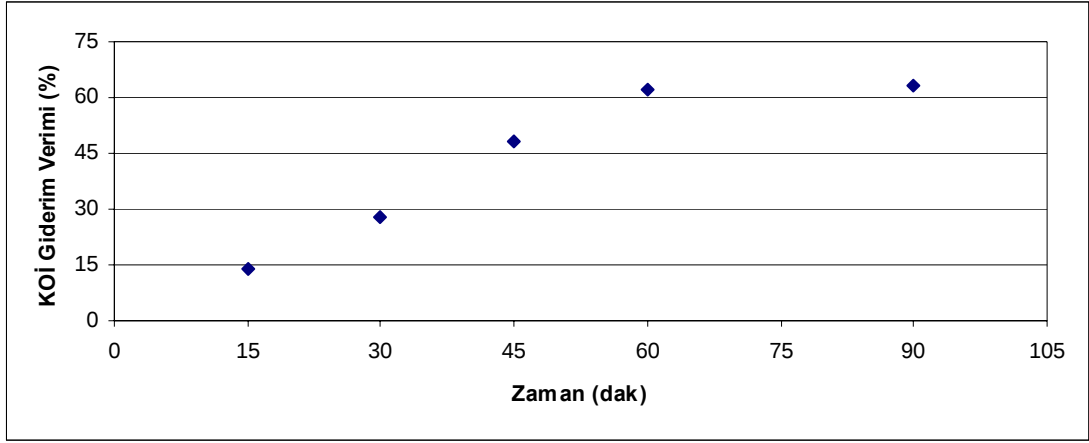
1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃’ e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 37*2.4=88.8 mg

Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-88.8= 42841.2 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-88.8)/42930= %99.79

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42841.2/5= 8.57 gr O₃ / l atıksu



Şekil 6.7: FeCl₃ ile Kimyasal Arıtmaya Sonrası Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri (N3)

Daha önce anlatıldığı gibi Al₂(SO₄)₃ ile yapılan deneylerde flok elde edilememiştir. N3 için yapılan deneylerin ikinci kısmında ise önce hamsu ozonlanmış daha sonra kimyasal arıtmaya tabi tutulmuştur. Hamsuyun ozonlanması ile ilgili sonuçlar Tablo 6.22’de verilmiştir. Ham suda zamana karşı elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 6.8’de gösterilmiştir. Ozonlama işleminin sonunda suyun KOİ değeri 22400 mg/l olarak ölçülmüştür. Daha sonra bu su FeCl₃ kullanılarak kimyasal arıtmaya tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 6.23’te gösterilmektedir.

N3 Ham suyunun Ozonlanması İçin Ozon Dozu Hesabı :

Sistemin giriş gaz akımındaki ozon üretim hızı : 477 mg/dak

Ozon gazı debisi: 5 l/dak

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu: (477 mg/dak)/(5l/dak)= 95.4 mg/l

Toplam uygulanan ozon miktarı: 477mg/dak*90 dak= 42930 mg O₃

Atıksu hacmi: 5 litre

Atılan ozon gazı (Gaz yıkama şişelerinde toplanan ozon gazı) : 64ml Na₂S₂O₃ eşdeğeri

1ml 0.1 N Na₂S₂O₃ , 2.4 mg O₃’ e eşdeğer olduğundan;

Çıkış ozon gazı: 64*2.4= 179.2 mg

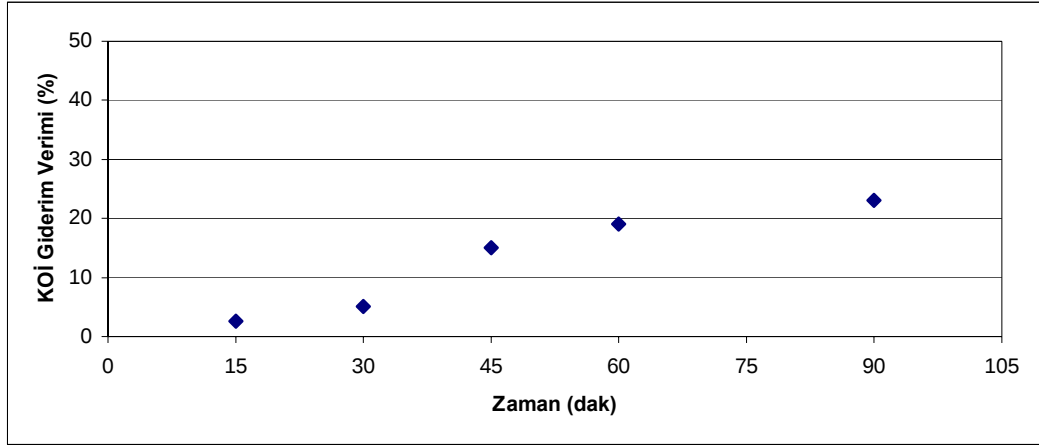
Atıksuya (5l) harcanan O₃ gazı: 42930-179.2 = 42750.8 mg O₃

Atıksuya harcanan ozonun verim hesabı: (42930-179.2)/42930= %99.58

Atıksuda kullanılan ozon konsantrasyonu : 42750.8/5= 8.55 gr O₃ / l atıksu

Tablo 6.22: Hamsuyun Ozonlanması İçin Veri Tablosu (N3)

Ozonlama İşlemi İçin İşletme Şartları					
Atıksu Hacmi	5 l				
Sirkülasyon Hızı	10 l/4 dakika				
Voltaj	9000 V				
Ozon Akım Hızı	5 l/dakika				
O ₂ Hava Akım Hızı	5 l/ dakika				
O ₃ Akımındaki O ₃ miktarı	477 mg/dak				
Atıksu Örneklenmesi (Giriş KOİ= 29000 mg/l)					
Ozonlama Süresi	15 dak	30 dak	45 dak	60 dak	90dak
Uygulanan Ozon	7155 mg	14310 mg	21465 mg	28620 mg	42930 mg
Kalıntı Ozon	0.1 mg/l				
Atık Gaz	179.2 mg				
KOİ mg/l	28242	27500	24619	23563	22400
KOİ Giderim Verimi %	2.6	5.1	15	19	23

**Şekil.6.8:** N3 Hamsuyunun Ozonlama İşlemi Sırasında KOİ Giderim Verimleri**Tablo 6.23:** Ozonlanmış Suyun Kimyasal Arıtma Sonuçları (FeCl₃ +NaOH) (N3)

pH	Koagülant FeCl ₃ (mg/500 ml)	Giriş KOİ (mg/l)	Çıkış KOİ (mg/l)	Verim %
6	500	22400	18800	16
6	700	22400	10920	51
6	900	22400	7940	65
6	1100	22400	6080	73
6	1300	22400	6110	72

Ozonlama sonrası FeCl₃ ile yapılan kimyasal arıtma işleminde KOİ değeri 22400 mg/l'den 2200 mg/l'lik koagülant dozu ile 6080 mg/l değerine kadar düşmektedir. Dolayısı ile ozonlama +kimyasal arıtma sonunda suyun KOİ değeri 29000 mg/l'den 6080 mg/l değerine düşmekte ve toplam verim= $(29000-6080)/29000 = \%79$ olmaktadır. Aynı suya önce FeCl₃ kullanılarak kimyasal arıtma uygulandığında KOİ değeri 29000mg/l'den 5860 mg/l'ye düşmekte ve bu değerde 90 dakikalık bir ozonlama ile 2200 mg/l değerine kadar inmektedir. Bu durumda toplam arıtma

verimi ise $(29000-2200)/29000 = \%92$ olmaktadır. Görüldüğü gibi N3 numunesinde de FeCl_3 ile kimyasal arıtma sonrası ozonlama yapmak önce ozonlama yapıp ardından kimyasal arıtma uygulamaktan daha verimlidir.

6.4 İnhibisyon Değerlendirmesi

Deneylerin kimyasal arıtma ve ozonlama ile ilgili kısımlarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde her üç numune içinde önce kimyasal arıtma yapıp daha sonra ozonlama yapmak KOİ giderimi bazında daha iyi bir arıtma performansı göstermiştir. Fakat ortaya çıkan ara ve yan ürünlerin biyolojik çoğalma üzerine etkisini sadece KOİ değerine bakarak anlamak mümkün olmayacağı için hamsu ve arıtma alternatiflerinin hepsi ile (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama, ozonlama + kimyasal arıtma) üç numunede de bakteriyel çoğalma ile inhibisyon deneyleri yapılarak K_i inhibisyon sabitleri bulunmuş ve kimyasal arıtma ile ozonlamanın bu sabitin üzerine etkisi incelenmiştir. İnhibisyon deneylerinde deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı gibi bir sabit sıcaklık çalkalayıcısında bakteriyel çoğalmaya bakılmıştır. Bu deneyler sırasında inkübasyon süresi 16 saattir dolayısı ile bir aklimasyon süresi geçirilmemektedir. Fakat deneylerde aşı olarak daha önce kurulan kesikli reaktörlerle atığa aklimasyonu sağlanmış olan stok aktif çamur numuneleri kullanılmıştır. Bu sebepten dolayı elde edilen sonuçlar biyolojik arıtmaya eşdeğer kabul edilmiştir. İnhibisyon deneylerinde hem kullanılan metot hem de kullanılan tür önem kazanmaktadır. Respirometrik deneylerde bazen büyüme olmadan da solunum olmaktadır. Mikrotox kullanılarak yapılan inhibisyon deneylerinde ise izole bir kültürle elde edilen sonuçların karışık kültürlü aktif çamur sonuçlarına eşdeğer kabul edilmesi pek mümkün değildir. Dolayısıyla gerçek bir atığın seçildiği ve en iyi arıtma alternatifinin bulunmaya çalışıldığı bu çalışmada metot olarak bakteriyel çoğalma inhibisyon testi, tür olarak ise aktif çamur kültürü kullanılmıştır.

İnhibisyon değerlendirme kısmında numunelerin FeCl_3 kullanılarak elde edilen kimyasal arıtmadan çıkış suları kullanılmıştır. Veriminin daha düşük olması nedeniyle $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan kimyasal arıtma sonuçları göz önüne alınmamıştır.

6.4.1 N1 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları

Yukarıda anlatıldığı gibi sabit sıcaklık çalkalayıcısı kullanılarak 1. 2. ve 3. numunelere inhibisyon deneyleri yapılmıştır. Birinci numune için elde edilen sonuçlar Tablo 6.24 – 6.27 arasında ve Şekil 6.9’da verilmiştir.

Tablo 6.24: N1 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kon.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	84	124	40	104	16	11	96	9120	0.024
2	92	150	58	121	16	16	64	6080	0.03
3	89	167	78	128	16	22	48	4560	0.038
4	73	172	99	123	16	28	32	3040	0.05
5	82	306	224	194	16	63	16	1520	0.072
6	81	401	320	241	16	90	8	760	0.083
Şahit	80	434	354	257	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.25: N1O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	92	138	46	115	16	13	96	7200	0.025
2	86	144	58	115	16	16	64	4800	0.031
3	81	149	68	115	16	19	48	3600	0.037
4	77	221	144	149	16	40	32	2400	0.06
5	83	308	225	200	16	63	16	1200	0.072
6	85	409	324	247	16	90	9	675	0.082
Şahit	83	440	357	262	16	100	-	650	0.085

Tablo 6.26: N1K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

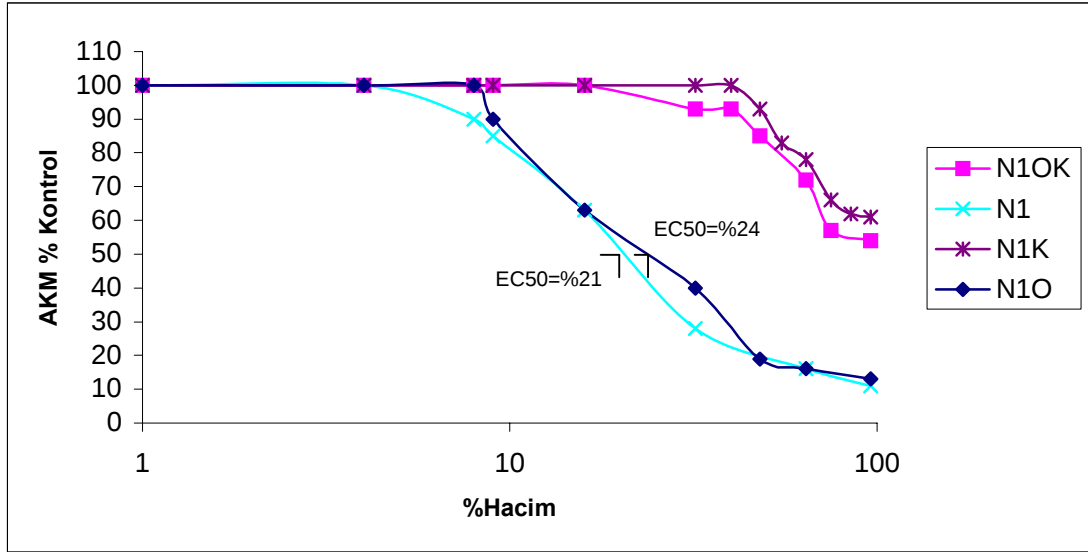
Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	81	302	221	192	16	61	96	1411	0.068
2	82	306	224	194	16	62	85	1250	0.072
3	82	320	238	201	16	66	75	1102	0.077
4	84	365	281	225	16	78	64	941	0.078
5	81	383	302	232	16	83	55	809	0.081
6	79	414	335	247	16	93	48	706	0.085
Şahit	82	443	361	263	16	100	-	650	0.086

Birinci numuneye kimyasal arıtma sonrası ozonlama uygulaması ile elde edilen KOİ değeri 540 mg/l gibi çok küçük bir KOİ değeridir. Dolayısı ile bu deneyin uygulanması için gerekli olan seyreltmeler yapılamayacağı için sadece bu numunede bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyi yapılamamıştır.

Tablo 6.27: N1OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	80	272	192	176	16	54	96	2036	0.068
2	80	284	204	182	16	57	75	1590	0.070
3	82	340	258	211	16	72	64	1356	0.076
4	83	389	306	236	16	85	48	1018	0.081
5	81	414	333	248	16	93	40	848	0.084
6	76	408	332	242	16	93	32	678	0.085
Şahit	80	438	358	259	16	100	-	650	0.086

Birinci numunenin hamsuyu ile yapılan deneylerde şahit reaktördeki askıda katı madde değerleri ile test reaktörlerindeki askıda katı madde değerleri okunmuş ve “AKM yüzde kontrol” değerleri elde edilmiştir. Elde edilen % Kontrol değerleri ile atıksu seyrelmesinin değerlerinin grafiği yarı logaritmik sistemde çizilerek büyümeyi %50 oranında inhibe eden atıksu konsantrasyonu yani EC₅₀ (IC₅₀) değeri bulunmuştur. Birinci numuneye ait değişik alternatifler için çizilen grafik Şekil 6.9’da gösterilmiştir.

**Şekil 6.9:** Birinci Numune İçin EC₅₀ Değerlerinin Bulunması

Birinci numune için çizilen grafikler incelendiğinde ham atıksuyun EC₅₀ değerinin %21 ozonlanmış atıksuyun EC₅₀ değerinin ise %24 olduğu görülmüştür. Kimyasal arıtma, Kimyasal arıtma +ozonlama ve Ozonlama+ kimyasal arıtma seçeneklerinde ise hacmin %96’sında dahi büyüme %50 oranında inhibe olmamıştır. Dolayısı ile EC₅₀ değerlerinden bahsetmek mümkün değildir.

6.4.2 N2 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları

İkinci numunede yapılan deney sonuçları Tablo 6.28-6.32 arasında ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.28: N2 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	88	114	26	101	16	7	48	12000	0.016
2	86	117	31	102	16	9	32	8000	0.019
3	85	163	78	124	16	22	16	4000	0.039
4	79	230	151	155	16	42	8	2000	0.061
5	82	330	248	206	16	69	4	1000	0.075
6	82	400	318	241	16	88	3	750	0.082
Şahit	83	443	360	263	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.29: N2KO İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	82	252	170	167	16	48	96	1757	0.063
2	83	310	227	197	16	64	85	1555	0.072
3	81	313	232	197	16	65	75	1372	0.073
4	84	336	252	210	16	70	64	1171	0.075
5	84	398	314	241	16	88	48	878	0.081
6	81	417	336	249	16	94	40	732	0.084
Şahit	82	439	357	261	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.30: N2O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

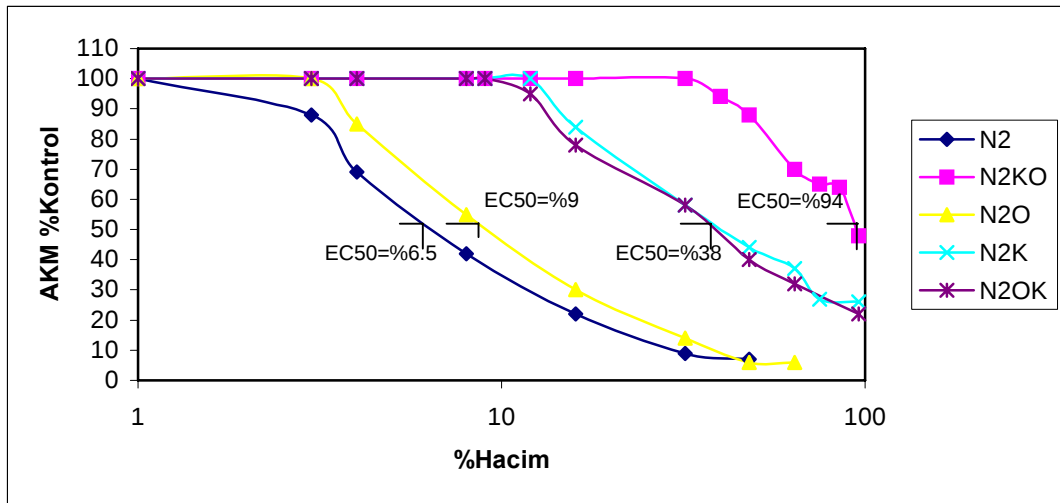
Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	82	104	22	93	16	6	64	12160	0.014
2	79	102	23	91	16	6	48	9120	0.016
3	86	137	51	112	16	14	32	6080	0.028
4	85	195	110	140	16	30	16	3040	0.049
5	79	279	200	179	16	55	8	1520	0.069
6	73	377	304	225	16	85	4	760	0.084
Şahit	81	443	358	260	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.31: N2K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	82	177	95	130	16	26	96	5088	0.045
2	81	180	99	131	16	27	75	3975	0.047
3	82	217	135	150	16	37	64	3392	0.056
4	81	242	161	162	16	44	48	2544	0.062
5	80	290	210	185	16	58	32	1696	0.071
6	83	390	307	237	16	84	16	848	0.081
Şahit	81	445	364	263	16	100		650	0.087

Tablo 6.32: N2OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	81	161	80	121	16	22	96	6101	0.041
2	83	197	114	140	16	32	64	4067	0.050
3	82	226	144	154	16	40	48	3050	0.058
4	80	288	208	184	16	58	32	2034	0.070
5	82	362	280	222	16	78	16	1017	0.079
6	83	423	340	253	16	95	12	763	0.084
Şahit	83	442	359	263	16	100	-	650	0.085

**Şekil 6.10: İkinci Numune İçin EC₅₀ Değerlerinin Bulunması**

Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi pratikte ozonlanmış atıksuyun EC₅₀ değeri ile hamsuyun EC₅₀ değeri birbirine çok yakın olmaktadır. Ozonlanmış ve kimyasal arıtmadan geçmiş suyun EC₅₀ değeri %38, sadece kimyasal arıtmadan geçmiş suyun EC₅₀ değeri %38 ve kimyasal arıtmadan sonra ozonlamadan geçmiş suyun EC₅₀ değeri ise %94 civarında olmaktadır.

6.4.3 N3 için yapılan inhibisyon deneylerinin sonuçları

Üçüncü numune için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 6.33-Tablo 6.37 arasında ve Şekil 6.11'de verilmektedir.

Şekil 6.11 incelendiği zaman da ozonlanmış ve ham atıksuyun EC₅₀ değerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Sadece kimyasal arıtmadan geçmiş atıksu için bu değer %40, ozonlandıktan sonra kimyasal arıtmadan geçmiş atıksu için %48 ve Kimyasal arıtmadan sonra ozonlanmış atıksu için bu değer %74 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.33: N3 İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	79	99	20	89	16	5	48	13920	0.014
2	82	105	23	94	16	6	32	9280	0.015
3	82	147	65	115	16	18	16	4640	0.035
4	86	240	154	163	16	42	8	2320	0.059
5	88	312	224	200	16	61	4	1160	0.07
6	83	370	287	227	16	78	2,5	725	0.079
Şahit	84	449	365	267	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.34: N3KO İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM. % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	81	247	166	164	16	45	96	2112	0.063
2	82	257	175	170	16	48	75	1650	0.064
3	86	319	233	203	16	63	64	1408	0.072
4	81	336	255	209	16	69	56	1232	0.076
5	85	361	276	223	16	75	48	1056	0.077
6	80	418	338	249	16	92	32	704	0.084
Şahit	81	448	367	265	16	100	-	650	0.087

Tablo 6.35: N3O İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

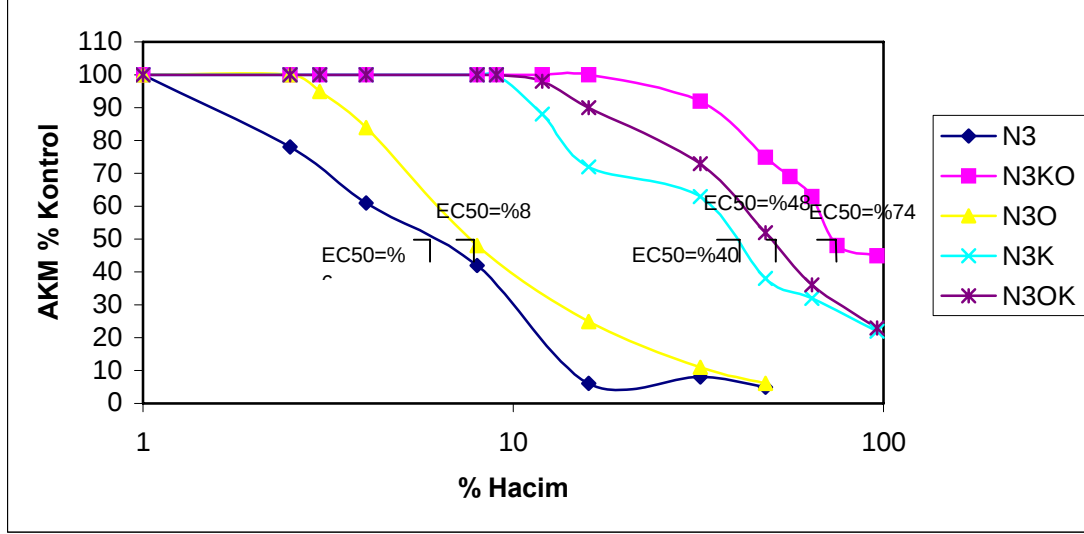
Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	78	101	23	90	16	6	48	10752	0.016
2	78	118	40	98	16	11	32	7168	0.025
3	84	177	93	131	16	25	16	3584	0.044
4	83	256	173	170	16	48	8	1792	0.064
5	83	388	305	236	16	84	4	896	0.081
6	84	426	342	255	16	95	3	672	0.084
Şahit	84	445	361	265	16	100	-	650	0.085

Tablo 6.36: N3K İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Balon No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	81	160	79	121	16	22	96	5626	0.041
2	84	200	116	142	16	32	64	3750	0.051
3	79	216	137	148	16	38	48	2813	0.058
4	82	307	225	195	16	63	32	1875	0.072
5	83	342	259	213	16	72	16	938	0.076
6	82	400	318	241	16	88	12	703	0.082
Şahit	82	440	358	261	16	100	-	650	0.086

Tablo 6.37: N3OK İçin Yapılan Bakteriyel Çoğalma İnhibisyon Testi Sonuçları

Deney No	X ₀ mg/l	X mg/l	ΔX mg/l	X _{ort} mg/l	Δt sa	AKM % Kont.	Hacimce %	S ₀ mg/l	μ saat ⁻¹
1	84	167	83	126	16	23	96	5837	0.041
2	83	211	128	147	16	36	64	3891	0.054
3	81	268	187	175	16	52	48	2918	0.067
4	80	341	261	211	16	73	32	1946	0.077
5	82	406	324	244	16	90	16	973	0.083
6	83	434	351	259	16	98	12	730	0.085
Şahit	83	443	360	263	16	100	-	650	0.086

**Şekil 6.11: Üçüncü Numune İçin EC₅₀ Değerlerinin Bulunması**

6.5 Kinetik Katsayıların Bulunması

Kinetik katsayıların bulunmasında Bölüm 4'te anlatılan ve sık olarak kullanılan substrat inhibisyonu modelleri ile çalışılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin hepsini aynı anda sağlayan kinetik katsayıları bulmak için en küçük kareler yöntemi kullanılmış bu yöntemle elde edilen veriler değerlendirilerek deneysel sonuçlara en iyi uyan modeller tespit edilmiştir. Kullanılan modeller Tablo 6.38'de ve elde edilen sonuçlar 6.40-6.42 arasında verilmiştir. Kinetik analizler yapıldıktan sonra elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Tablo 6.39'daki sınır koşullarından faydalanılmıştır (Luong., 1987). Bu sınır koşullar dikkate alınarak aşağıdaki tablolar incelendiğinde birinci, ikinci ve üçüncü numune için en uygun olan kinetik katsayılar, modeller ve EC₅₀ değerleri Tablo 6.43'te verilmiştir. Ayrıca bütün modeller için bulunan kinetik katsayılarla hesaplanan μ değerleri ile S değerlerinin grafiği ve deneysel verilerin de μ -S eğrileri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Ek A'da verilmiştir.

Tablo 6.38: Kinetik Katsayıların Bulunması İçin Kullanılan Modeller

Model1	$\mu = \frac{\mu_{\max} S e^{-S/K_i}}{K_s + S}$	Edwards1
Model 2	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$	Haldane
Model 3	$\mu = \mu_{\max} (e^{-S/K_i} - e^{-S/K_s})$	Edwards 2
Model 4	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_s + S) (1 + \frac{S}{K_i})}$	Andrews

Tablo 6.39: Sınır Koşullar

$K_s \leq K_i$
$\mu_e^* \leq \mu_{\max} \leq 3\mu_e^*$
$K_s \leq 1000 \text{ mg/l}$

μ_e^* değeri deneyler sırasında ölçülen en büyük spesifik büyüme hızı

Tablo 6. 40 Birinci Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler

	Model 1				Model 2				Model 3				Model 4			
	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$
N1	0.08	-115	6439	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.15	304	1484	$4.93 \cdot 10^{-6}$	0.093	6.6	5486	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.55	1057	426	$4.93 \cdot 10^{-6}$
N1O	0.089	-37	4839	$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.19	462	1021	$6.6 \cdot 10^{-5}$	0.094	68	4587	$8.7 \cdot 10^{-5}$	0.32	621	622	$6.7 \cdot 10^{-5}$
N1K	0.109	26	3131	$5.54 \cdot 10^{-6}$	0.13	92	1678	$5.88 \cdot 10^{-6}$	0.103	21	3408	$5.59 \cdot 10^{-6}$	0.139	98	1520	$5.88 \cdot 10^{-6}$
N1KO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N1OK	0.096	4.2	5530	$9.34 \cdot 10^{-6}$	0.108	44	3389	$8.46 \cdot 10^{-6}$	0.097	141	5265	$9.02 \cdot 10^{-6}$	8.1	3336	45	$8.46 \cdot 10^{-6}$

Tablo 6.41 İkinci Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler

	Model 1				Model 2				Model 3				Model 4			
	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu-\mu_i)^2$
N2	0.074	-144	6359	$3.7 \cdot 10^{-5}$	0.17	361	1177	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.091	8.4	5270	$6.9 \cdot 10^{-5}$	0.32	625	626	$1.9 \cdot 10^{-5}$
N2O	0.079	-127	5929	$2 \cdot 10^{-5}$	0.22	587	848	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.094	51	5075	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.34	589	590	$1.9 \cdot 10^{-5}$
N2K	0.087	-38	7132	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.11	112	3245	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.091	5.78	6657	$1.8 \cdot 10^{-5}$	3.12	3.28	117	$1.4 \cdot 10^{-5}$
N2KO	0.123	118	3074	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.15	256	1419	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.104	197	3709	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.2	335	1083	$1.7 \cdot 10^{-5}$
N2OK	0.085	-56	7847	$1 \cdot 10^{-5}$	0.109	77	3619	$7.24 \cdot 10^{-6}$	1.38	1478	1750	$9.2 \cdot 10^{-4}$	0.11	78	3540	$7.2 \cdot 10^{-6}$

Tablo 6.42 Üçüncü Numune İçin Çeşitli Substrat İnhibisyonu Modellerine Göre Kinetik Sabitler

	Model 1				Model 2				Model 3				Model 4			
	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu - \mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu - \mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu - \mu_i)^2$	$\mu_{\max}$	k_s	k_i	$(\mu - \mu_i)^2$
N3	0.079	-79	6166	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.18	502	1113	$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.087	8.03	5559	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.31	676	676	$5 \cdot 10^{-5}$
N3O	0.08	-105	6130	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.16	301	1283	$4.6 \cdot 10^{-6}$	0.093	18	5249	$4 \cdot 10^{-5}$	0.26	485	798	$4.6 \cdot 10^{-6}$
N3K	0.089	2.65	6929	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.11	154	3096	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.089	5.2	6966	$2.5 \cdot 10^{-5}$	2.2	2933	163	$2.4 \cdot 10^{-5}$
N3KO	0.091	-36	5046	$2 \cdot 10^{-5}$	0.107	22	2844	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.098	16	4451	$2 \cdot 10^{-5}$	0.108	22	2821	$1.9 \cdot 10^{-5}$
N3OK	0.116	153	5652	$9.4 \cdot 10^{-6}$	0.177	541	1862	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.1	299	6211	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.341	987	987	$1.7 \cdot 10^{-5}$

Tablo 6.43: EC₅₀ ve K_i Değerleri

<u>Birinci Numune</u>	<u>EC₅₀(% V)</u>	<u>K_i (mg/L)</u>	<u>Model</u>
N1	21	1484	Haldane
N1KO	-	-	-
N1O	24	1021	Haldane
N1K	-	3131	Edwards 1
N1OK	-	3389	Haldane
<u>İkinci Numune</u>			
N2	6.5	1177	Haldane
N2KO	94	3074	Edwards 1
N2O	9	848	Haldane
N2K	38	3245	Haldane
N2OK	38	3619	Haldane
<u>Üçüncü Numune</u>			
N3	6	1113	Haldane
N3KO	74	2844	Haldane
N3O	8	1283	Haldane
N3K	40	3096	Haldane
N3OK	48	5622	Edwards1

BÖLÜM 7. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bölüm 5’te verilen deneysel çalışma planı ile elde edilen ve 6. Bölümde sonuçları aktarılan deneyler ile en genel anlamda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Çalışmada kullanılan atık bir pestisit endüstrisinde reaktörlerin yıkanmasından gelen ve içerisinde pestisit artığı, gazyağı, ksilen, sikloheksanon vb. solventleri de içeren sıvı bir atıktır. Bu özellikleri ile atık, tehlikeli atık saptama yöntemleri, EPA listeleri ve Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre listeleme yaklaşımı kullanılarak zararlı atık olarak tespit edilmiştir.
- Atık karakterizasyonun değişiklik göstermesi KOİ ve AKM arasındaki uyumsuzluğu da ortaya koymaktadır. Konvansiyonel parametreler yerine özellikle bireysel organik maddeler düşünülmelidir.
- Kimyasal arıtma ve ozonlama ile atığın işlenmesinde üç farklı atık karakterinde de önce koagülasyon-flokülasyon ile kimyasal arıtma ve sonra ozonlama yapmanın toplam KOİ gideriminde tersine bir işlemde daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Burada kimyasal arıtma verimi ile yüksek moleküllü yağ, gres ve hidrokarbonlar ile AKM’nin giderildiği ve ozonlamanın veriminin yükseldiği düşünülebilir.
- Her üç ham atığa da doğrudan sadece ozonlama uygulaması ile KOİ giderim veriminin düşük kalmasının sebebi olarak ham atıklardaki yüksek KOİ içeriğinden dolayı ozon dozajındaki düşme gösterilebilir.
- Ham atıkların doğrudan kimyasal arıtma uygulamasındaki yüksek KOİ giderim veriminin, ozonlama sonrası kimyasal arıtma uygulamasındaki düşmesi, ozonlama ile sıvıda oluşan kalıcı ozon ve serbest radikallerin reaktivlikleri ile kimyasal arıtma verimine negatif etki ettikleri varsayılmıştır. Ayrıca ozon oksidasyonu sonucu ortaya çıkan ara ve yan ürünlerin zeta potansiyeli üzerinde değişiklik oluşturduğu da söylenebilir.
- Tanım ve tespiti yapılan atığın atıksu arıtma seçenekleri çerçevesinde yönetimi, en uygun ve ekonomik atık yönetimi olarak düşünülmemesine

rağmen uygulamanın atıksu arıtımına uygun yapılması nedeniyle kimyasal arıtma ve ozonlama ünitelerinin biyolojik arıtmaya etkisi göz önüne alınmalıdır. Bu durumda biyolojik arıtmanın önündeki ünitelerin ön arıtma olarak biyolojik arıtmayı koruyucu ve rahatlatıcı olması düşünülmelidir. Bu durumun biyolojik arıtma için inhibisyon çalışması ile açıklanması mümkündür.

- Bireysel madde bazında inhibisyon yerine atık bütününe toksik etkisi ile oluşturduğu inhibisyona karar vermek ve atığa hangi inhibisyon türünün uygun olduğunun belirlenmesi için K_i sabitlerinin belirlenmesi ve halihazırdaki modellerle analizleri gereklidir. Aktif çamur inhibisyonunu gözlemlenmede EC_{50} parametre analizi ile K_i sabitlerinin analizi yapılarak arıtma alternatiflerinin inhibisyon etki ve türleri değerlendirilebilir. Buna göre;
- Her üç numunede de hamsu ve ozonlama sonrası yükselen K_s ve düşük K_i değerleri rekabetsiz inhibisyon kinetiği olduğunu göstermektedir. Diğer üç arıtma alternatifinden elde edilen düşük K_s ve yüksek K_i değerleri yarışmalı inhibisyon kinetiğine uymaktadır. Burada kimyasal arıtmanın, enzimlerin aktif kısımlarına bağlanan substratın rekabet edemediği birtakım inhibitör maddeleri ortamdan uzaklaştırdığı ve inhibisyon türünü yarışmalı inhibisyona çevirdiği düşünülmektedir.
- Her üç numunede direk ozonlama işleminin diğer alternatiflere göre düşük K_i değerleri vermesi, ozonlama işlemi sırasında ortaya çıkan ara ve yan ürünlerin bakteriyel çoğalmayı inhibe ettiğini göstermektedir. Ancak sudaki kalıcı ozonun da bu etkiyi yapabileceği düşünülebilirse de kimyasal arıtma + ozonlamadan sonra elde edilen yüksek EC_{50} ve K_i değerleri ile sudaki kalıcı ozonun bakteriyel çoğalma üzerine inhibisyon etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüksek K_i değerlerinin elde edilmesi biyolojik arıtmada bir ürün inhibisyonu olmadığını da göstermektedir.
- EC_{50} değerleri atığın seyrelti yüzdesi cinsinden konsantrasyon değerleri ve K_i değerleri ise matematik iterasyonla elde edilmiş olan değerlerdir. Sonuçlar incelendiğinde merteye olarak düşük EC_{50} değerleri düşük K_i değerleri verse de EC_{50} ve K_i değerleri arasında büyüklük sırasına göre tam bir korelasyon

görülmemektedir. EC_{50} 'nin akut zehirlilik etkisi olarak düşünülmesi ile K_i 'nin üretildiği model kısıtlarından elde edilmiş olması bu uyumsuzluğun nedeni olarak düşünülmüştür.

- Kinetik analizlerde μ değerleri için en küçük kareler farklarının küçük değerler olması inhibisyonun substrat inhibisyonuna uygun olduğunu göstermektedir. Ancak kısıt koşullarını sağlayan modeller arasında $(\mu - \mu_i)^2$ değerleri farklarının çok küçük olması K_i değerlerinde büyük farklara neden olabilmektedir. Bu nedenle kinetik bir sabit olmamasına rağmen K_i ile inhibisyon değerlendirmesinde EC_{50} 'lerin göz önünde bulundurulmasının yararı olacağı sonucuna varılmıştır. Örneğin kimyasal arıtma + ozonlamada EC_{50} ve K_i değerlerindeki yükseklik ve korelasyon bunu göstermektedir.

Bu sonuçlar çerçevesinde;

- Tespiti yapılan tehlikeli atık endüstride atıksu olarak arıtma tesisine gönderilmekte ve dengeleme tankına gelmektedir. Ham haldeki atığın 100000 ile 2000000 mg/l arasında değişen çok yüksek KOİ değerlerine sahip olması ve parlayıcı ve yanıcı tehlike kriterlerine sahip olması nedeniyle emisyon kontrollü bir yakmanın atıksu olarak arıtılmasına göre daha uygun bir alternatif olabileceği önerilmektedir.
- Bu tür atıkların evsel atıksu ile seyreltilerek arıtılmasında biyolojik arıtmaya inhibisyonunun kabul edilebilir seviyede kalması için sudan ayrılmasını sağlayan seperatörler ve sıyrıcılar ile ön arıtımda seyrelmesini de sağlayarak yönetilmesi uygun arıtım yöntemi olarak önerilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adams, S., Ford, D.L. and Eckenfelder, W.W.**, 1981. Development of Design and Operational Criteria for Wastewater Treatment, Enviro Press, U.S.
- Ahn, J.H., Lee, S. and Hwang, S.**, 2005. Growth kinetic parameter estimation of *Klebsiella* sp. utilizing thiocyanate, *Process Biochemistry*, **40**, 1363-1366.
- Alsop, G.M., Waggy, G.T. and Conway, R.A.**, 1980. Bacterial growth inhibition test, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **52**, 2452-2456
- Antunes, F., Marinho, H. S., Barreto, M. C., Pavão, M. L. and Pinto, R.E.**, 2003. Diagnosis of enzyme inhibition based on the degree of inhibition, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **1624**, 11-20.
- APHA.**, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Association of Environmental Engineering Professors.**, 1972. Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manuel, U.S
- Beltran, F.J., Araya, J.F.G., Frades, J., Alvarez, P. and Gimeno, O.**, 1999. Effect of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research*, **33**, 723-732
- Beltran, F.J.**, 2004. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, Lewis Publishers, U.S.
- Bijan, L. and Mohseni, M.**, 2005. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds, *Water Research*, **39**, 3763-3772
- Carrera, J., Jubany, I., Carvallo, L., Chamy, R. and Lafuente, J.**, 2003. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a

suspended and an immobilised biomass systems, *Process Biochemistry*, **39**, 1159-1165.

- Corbitt, R.A.**, 1990. Standart Handbook of Environmental Engineering, McGraw-Hill, U.S.
- Degremont, G.**, 1991. Water Treatment Handbook, Lavoisier Publishing Inc., France.
- EPA.**, 1980. Hazardous Waste Information–Identification and Listing, Office of Water and Waste Management, Washington D.C.
- EPA.**, 1999a. Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants, Office of Water, Washington D.C.
- EPA.**, 1999b. Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection, Office of Water, Washington D.C.
- EPA.**, 2003. Introduction to Hazardous Waste Identification, Code of Federal Regulations, Title 40 Parts 261, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- Ertas, T.T.**, 1997. Zararlı Atıkların Ozonla Oksidasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Glaze, W.H.**, 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation, *Ozone Science Engineering*, **9**, 335-343.
- Gottschalk, C., Libra, J.A. and Saupe, A.**, 2000. Ozonation of Water and Waste Water A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application, Wiley- Vch, Germany.
- Gunten, V.U.**, 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation , *Water Research*, **37**, 1443-1467.
- Hoigne, J. and Boder, H.**, 1977. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aquaous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386.
- Horvat, H.M. and Hüttner, J.**, 1985. Ozone: Topics in Inorganic and General Chemistry, Elsevier, Hungary.
- Kargı, F.**, 1998. Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Kestioğlu, K.**, 2001. Atıksu Arıtımında Biyokimyasal Prosesler, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı, Bursa.

- Kiang, Y. and Metry, A.A.**, 1982. Hazardous Waste Processing Technology, Arbor Science Publishers, Michigan, USA.
- Kiely, G.**, 1997. Environmental Engineering, McGraw-Hill, U.S.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L. and Evans, J.C.**, 1994. Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, U.S.
- Langlais, B., Reckhow, D.A. and Brink, D.R.**, 1991. Ozone in Water Treatment Application and Engineering, Lewis Publishers, U.S.
- Lokshina, L. Y., Vavilin, V. A., Kettunen, R.H., Rintala, J. A., Holliger, C. and Nozhevnikova, A.N.**, 2001. Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis, *Water Research*, **35**, 2913-2922.
- Luong, J.H.T.**, 1987. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, **29**, 242-248.
- Masters, G.M.**, 1998. Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice-Hall International, U.S.
- Meriç, S., Selçuk, H. and Belgiorno, V.**, 2005. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by fenton's oxidation, ozone and coagulation flocculation processes, *Water Research*, **39**, 1147-1153.
- Metcalf & Eddy.**, 1991. Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse, McGraw-Hill, Inc., 3th Edition, Singapore.
- Nakhla, G., Liu, V. and Bassi, A.**, 2006. Kinetic modelling of aerobic biodegradation of high oil and grease rendering wastewater, *Bioresource Technology*, **97**, 131-139.
- Ntampou, X., Zouboulis, A.I. and Samaras, P.**, 2006. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation- flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates, *Chemosphere*, **62**, 722-730
- Öngen, A.**, 2002. Application of coagulation and ozonation to control hazardous wastes, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, C., Kim, T.H., Kim, S., Lee, J. and Kim, S.W.**, 2002. Biokinetic parameter estimation for degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) with

Pseudomonas putida KP-T201, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **94**, 57-61.

- Raposo, F., Borja, R., Sanchez, E., Martin, M.A. and Martim, A.**, 2003. Inhibition kinetics of overall substrate and phenolics removals during the anaerobic of two-phase olive mill effluents (TPOME) in suspended and immobilized cell reactors, *Process Biochemistry*, **39**, 425-435.
- Ray, B.T.**, 1995. Environmental Engineering, PWS Publishing Company, U.S.
- Ren, S. and Frymier, P. D.**, 2003. Kinetics of the toxicity of metals to luminescent bacteria, *Advances in Environmental Research*, **7**, 537-547.
- Sahinkaya, E. and Dilek, F.B.**, 2005. Biodegradation of 4-chlorophenol by acclimated and unacclimated activated sludge—evaluation of biokinetic coefficients, *Environmental Research*, **9**, 243-252
- Selçuk, H., Eremektar, G. and Meriç, S.**, 2006. The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, Article In Pres.
- Talınlı, İ., Artan, N. ve Orhon, D.**, 1986. Öncelikli Kirlenmelerin Biyolojik Arıtmaya Etkileri, İ.T.Ü Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi Araştırma Projesi, İstanbul.
- Talınlı, İ., Ertaş, T.T., Çapalov, L., Eriş, N. and Vural, S.Z.**, 1997. Marmara Bölgesi Zararlı Atık Envanteri ve Zararlı Atıklardan Siyanür Giderimi Sonuç Raporu, İ.T.Ü. Araştırma Fonu, İstanbul.
- Talınlı, İ. and Görgün, E.**, 1997. Evaluation of inhibition effect of micropollutants on bacterial growth, *Toxicological and Environmental Chemistry*, **58**, 33-46
- Tanyolaç, D., Salih, B. and Tanyolaç, A.**, 2001. Inhibition kinetics of a commercial mixed culture by ammonium sulfate, *Biochemical Engineering Journal*, **7**, 177-182.
- Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği.**, 27 Ağustos 1995, Çevre Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: **22387**.
- Tokta, S. ve Talınlı, İ.**, 1992. Öncelikli kirlenmelerin mikroorganizmal solunuma etkileri, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, **2**, 23-29.
- UNEP.**, 1982. Hazardous Waste Management, United Nations Environment Programme, Nairobi.

Wentz, C.A., 1995. Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, U.S.

Yeber, M. C., Rodrigues, J., Frer, J., Baeza, J., Duran, N. and Mansilla, H.D., 1999. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, *Chemosphere*, **39**, 1679-1688.

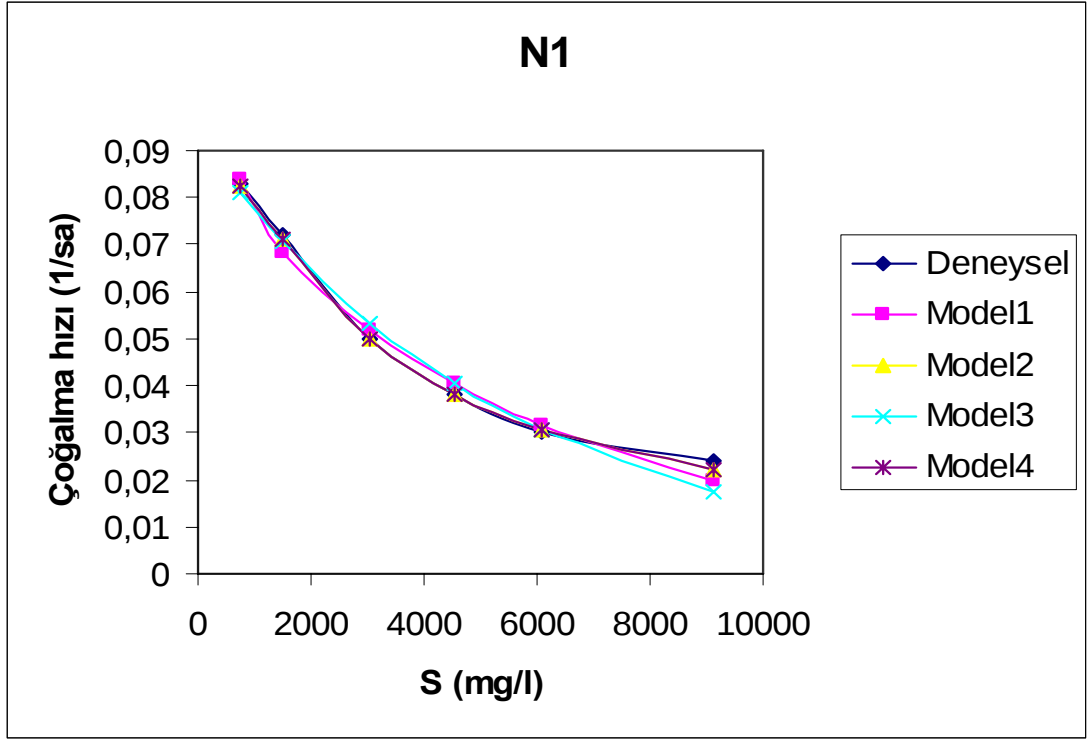
<http://www-biol.paisley.ac.uk/kinetics/chapter3>

<http://www.ehs.uci.edu/programs/enviro/hwasteguidelines.html>

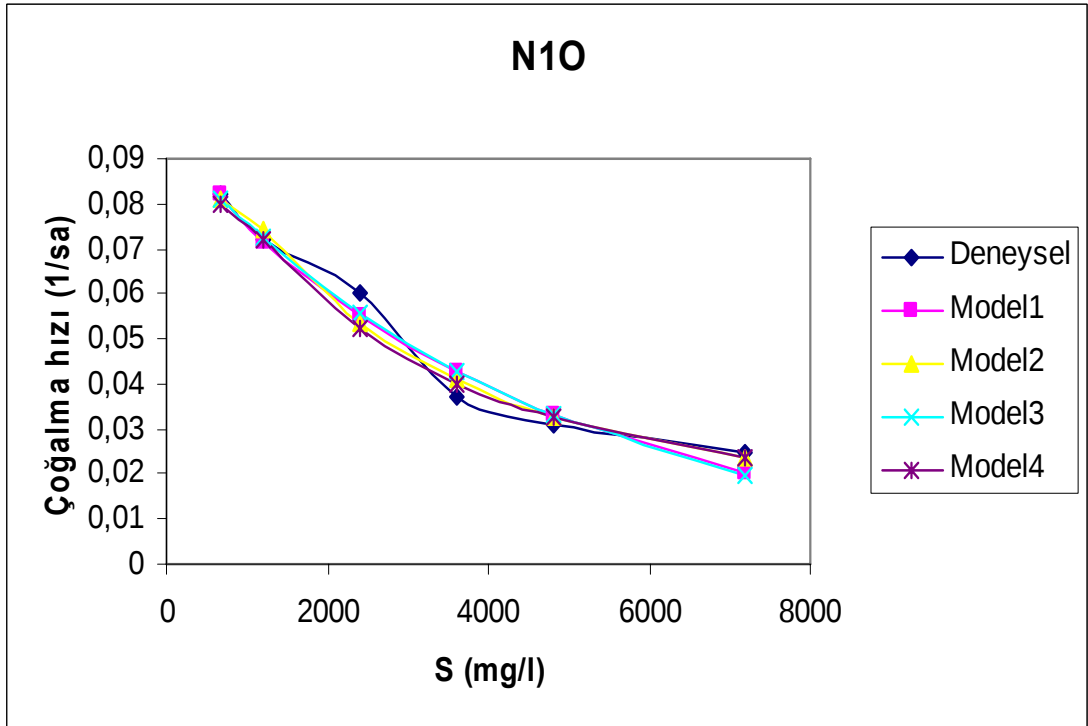
<http://www.sbu.ac.uk/biology/enztech/inhibition.html>

EKLER

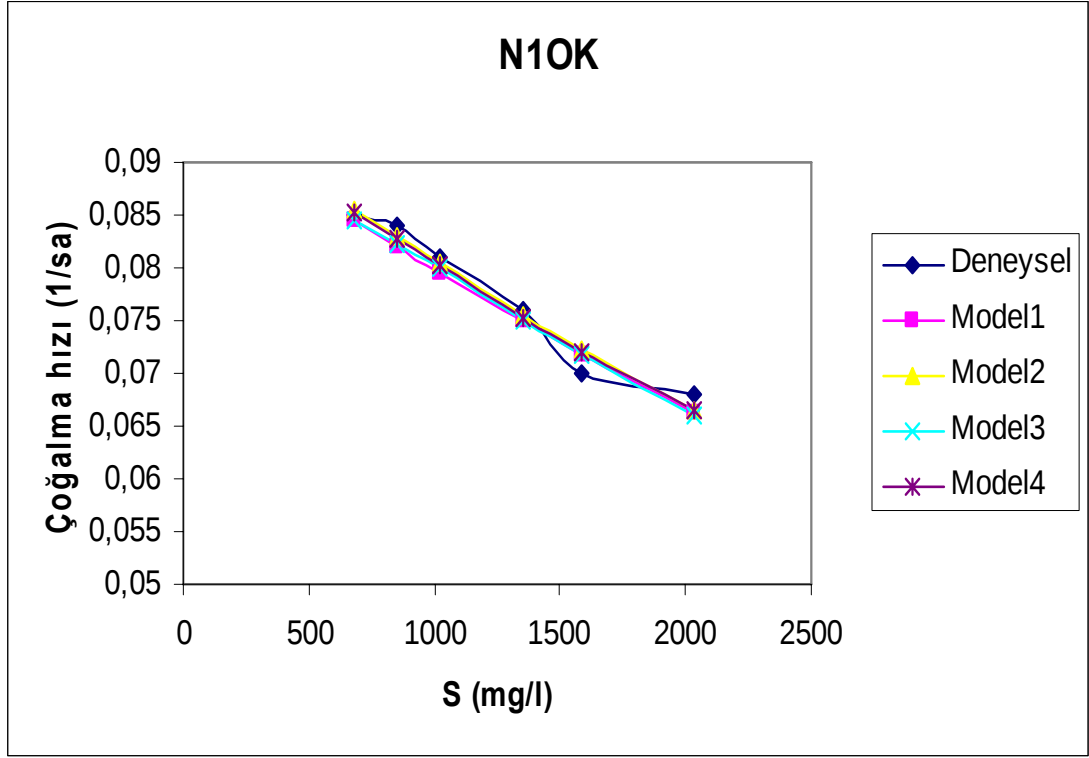
EK A



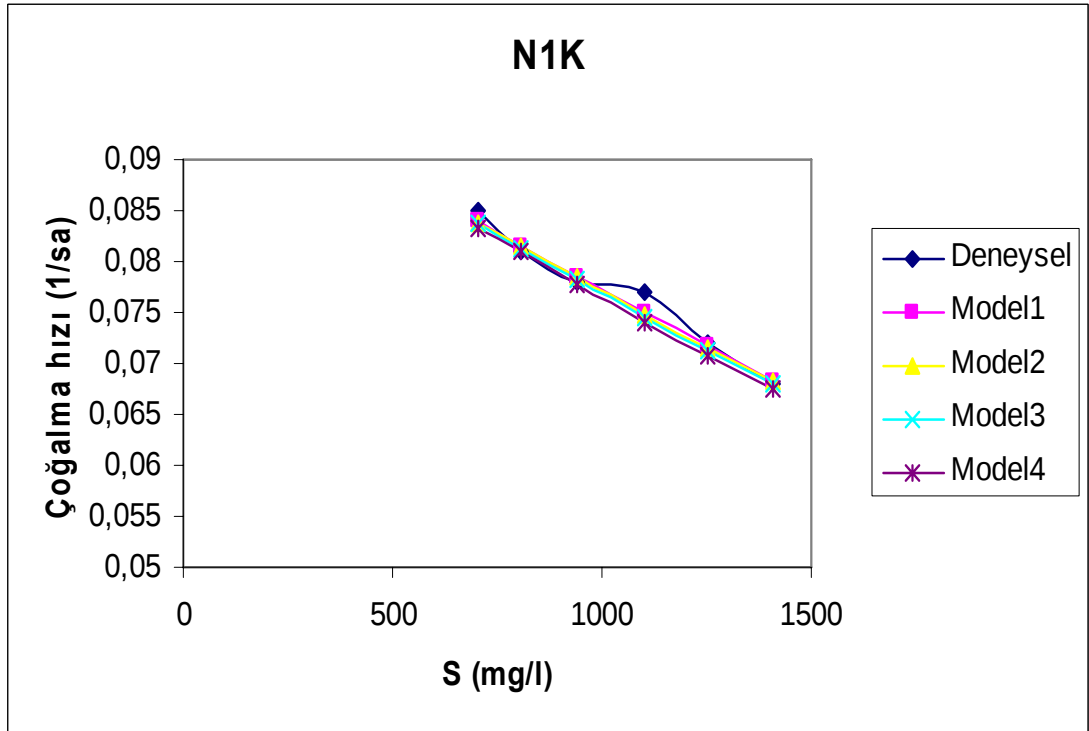
Şekil A1: N1'in modeller için S- μ eğrileri



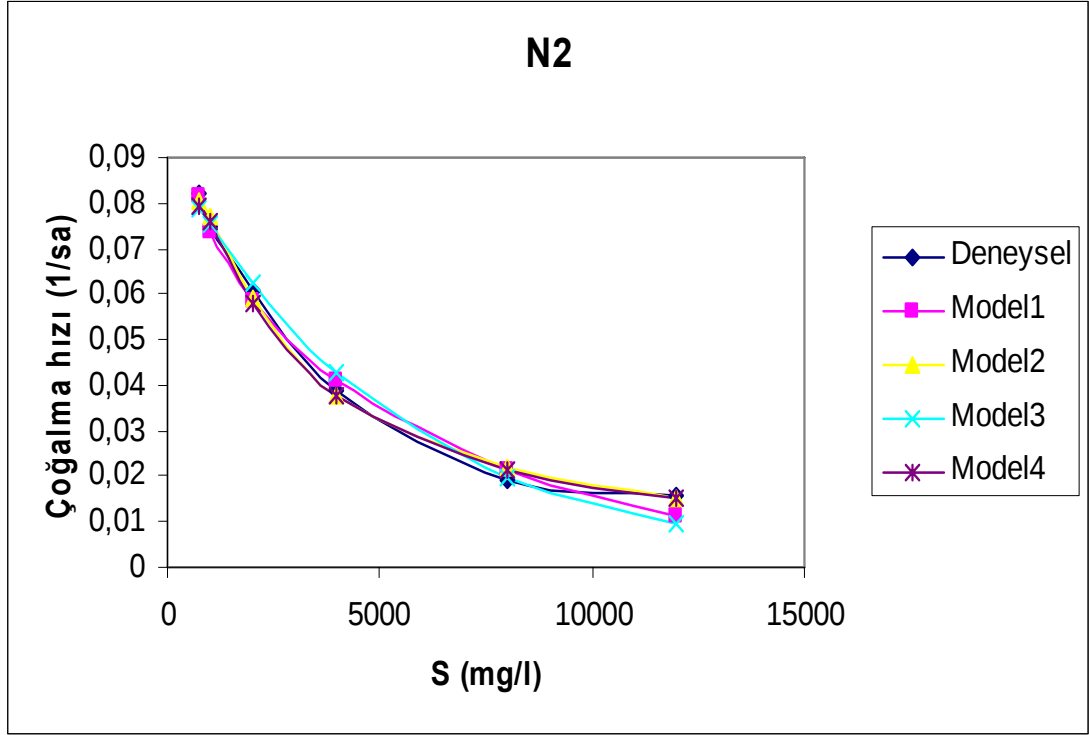
Şekil A2: N1O'nun modeller için S- μ eğrileri



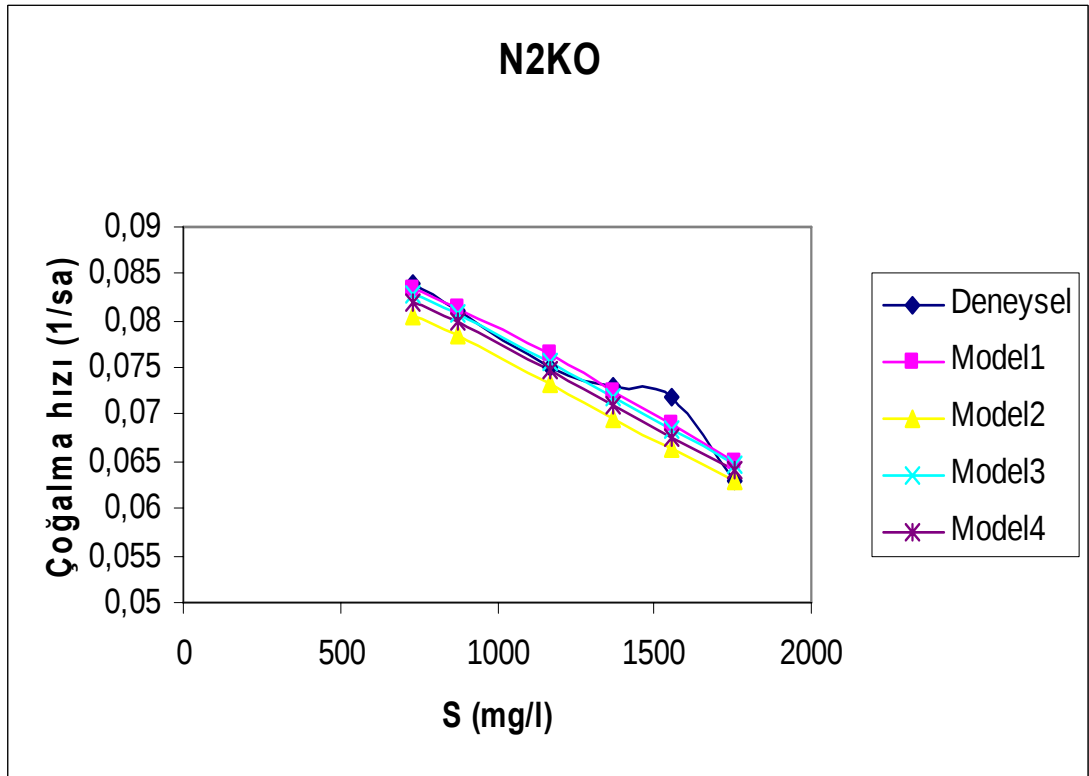
Şekil A3: N10K'nın modeller için S- μ eğrileri



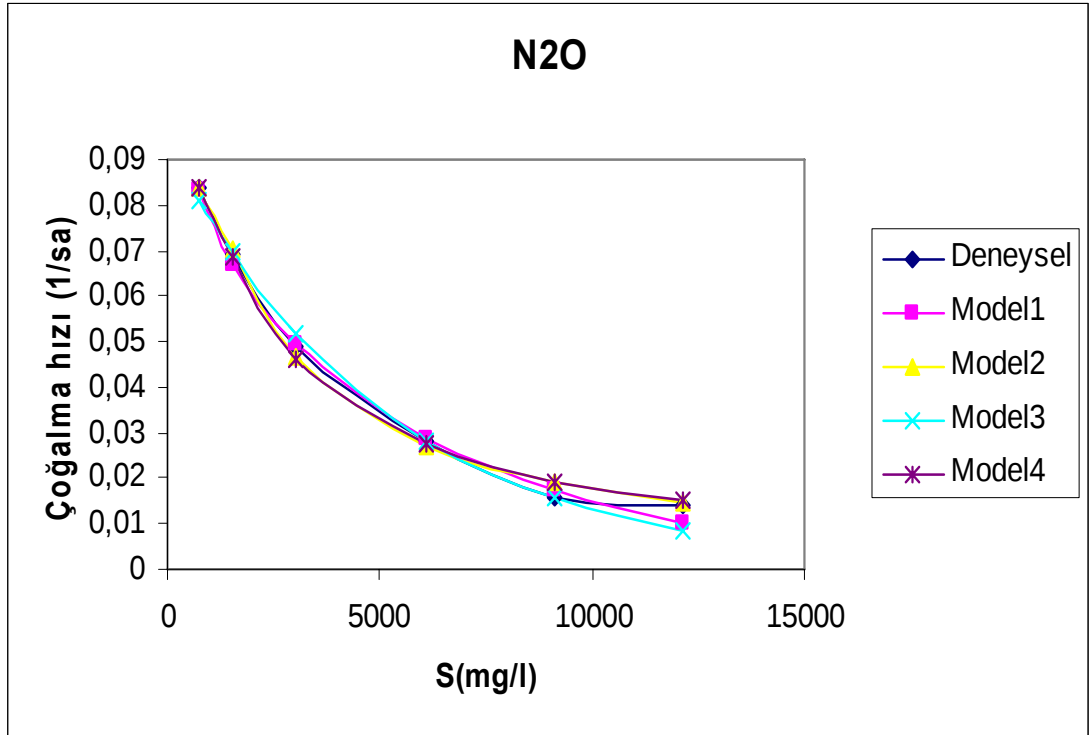
Şekil A4: N1K'nın modeller için S- μ eğrileri



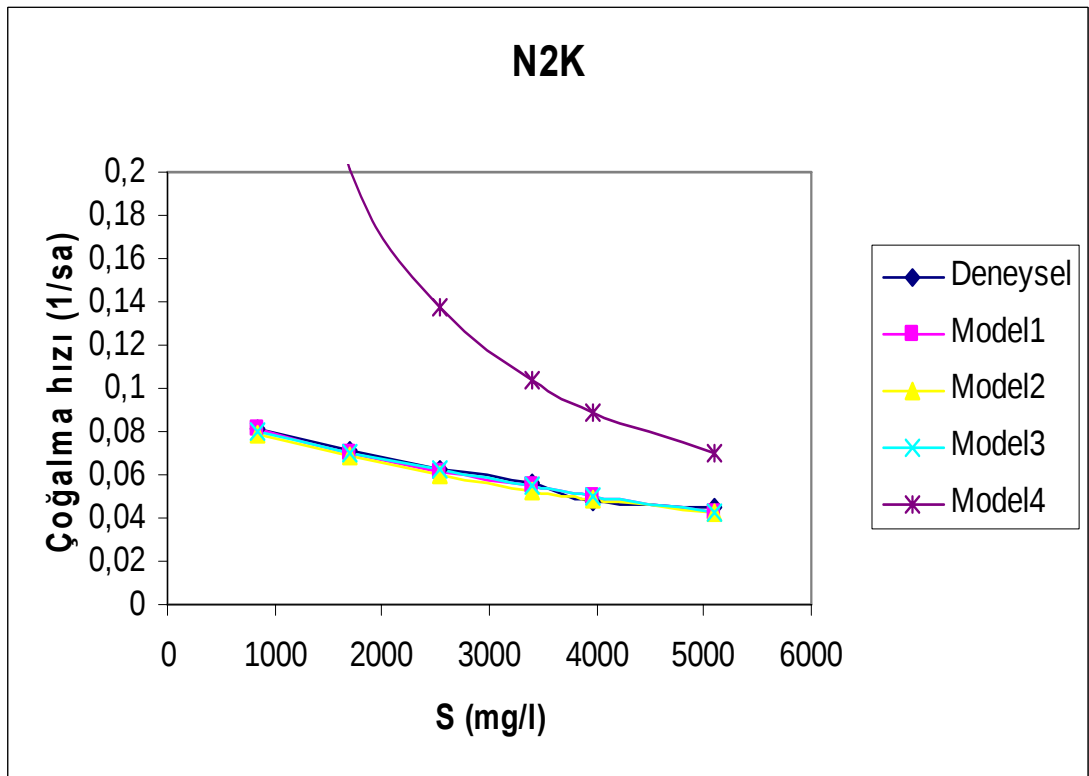
Şekil A5: N2'in modeller için S- μ eğrileri



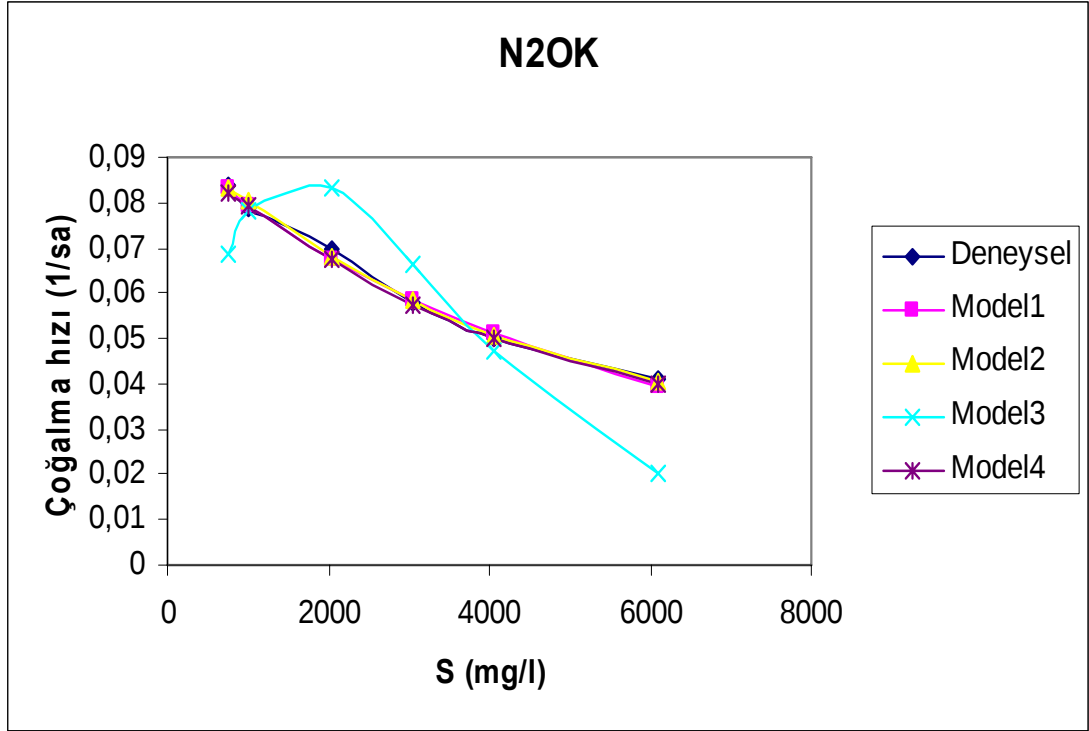
Şekil A6: N2KO'nun modeller için S- μ eğrileri



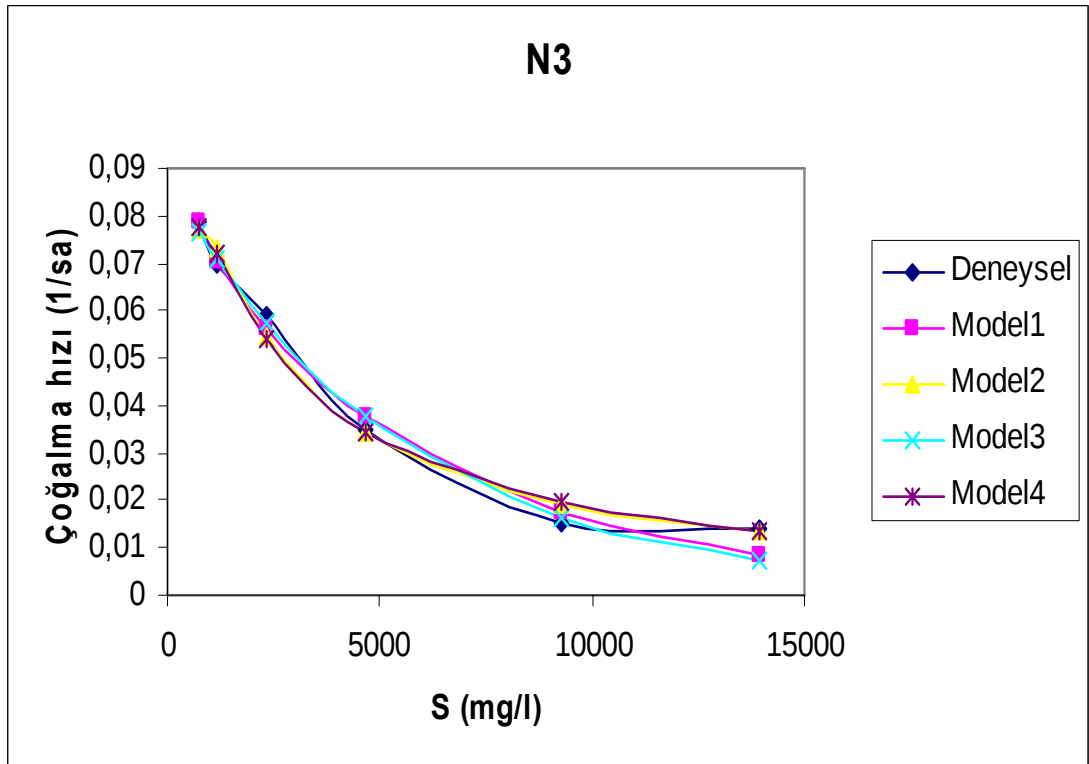
Şekil A7: N2O'nun modeller için S- μ eğrileri



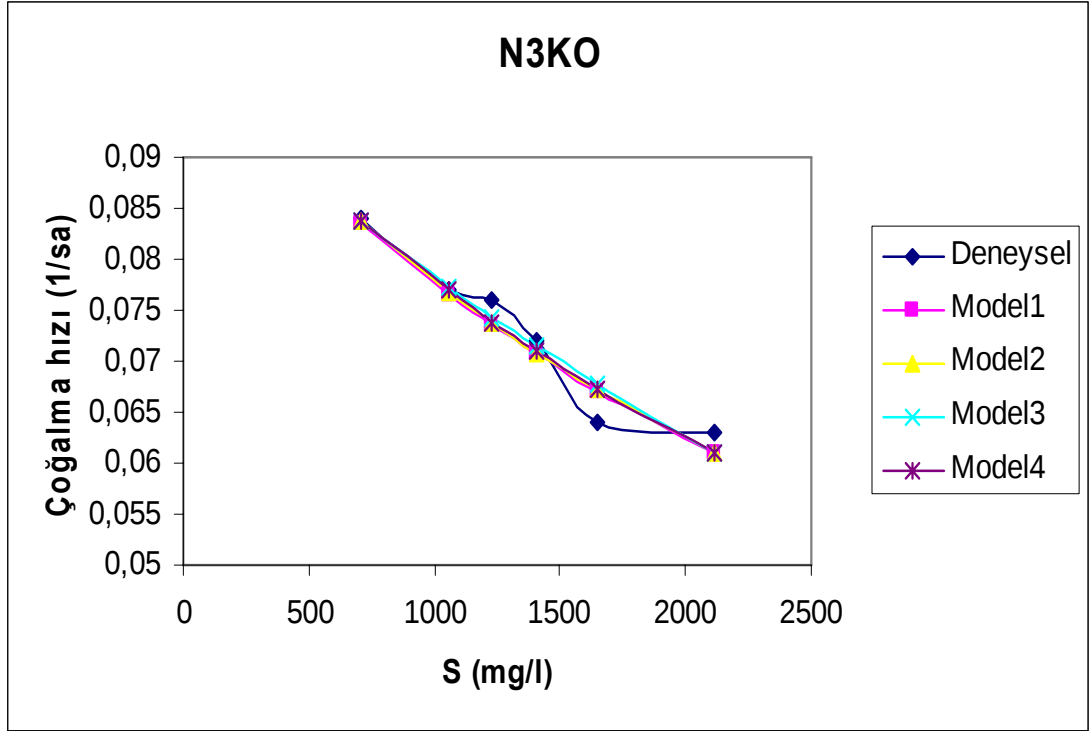
Şekil A8: N2K'nın modeller için S- μ eğrileri



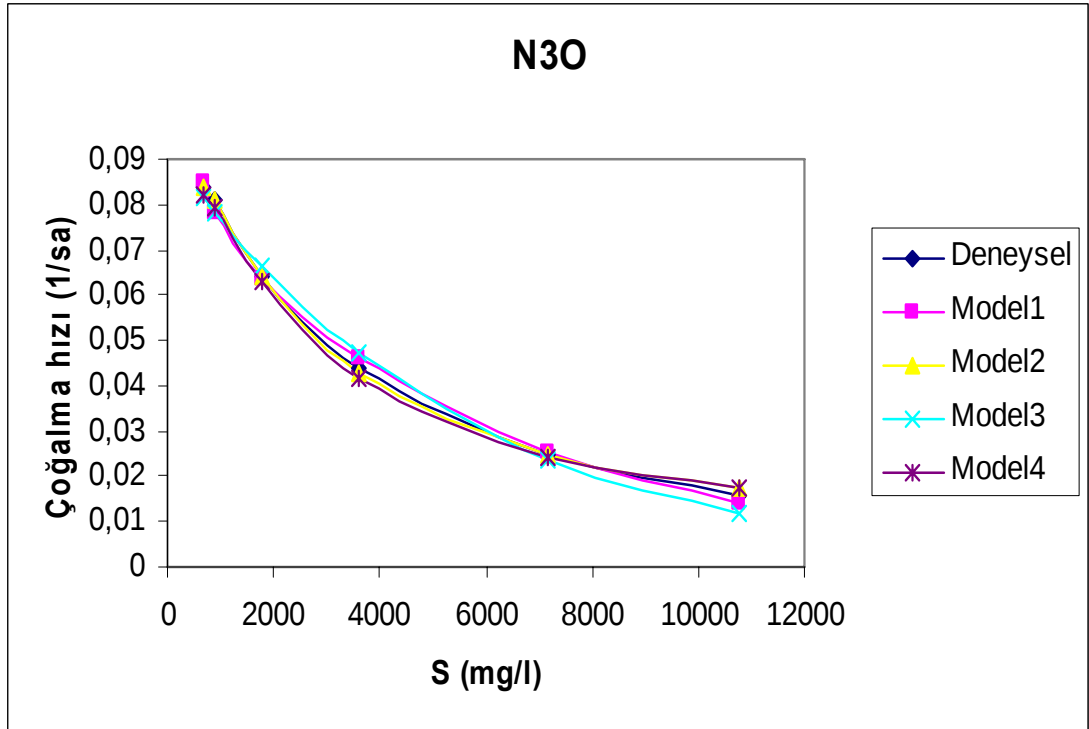
Şekil A9: N2OK'nın modeller için S- μ eğrileri



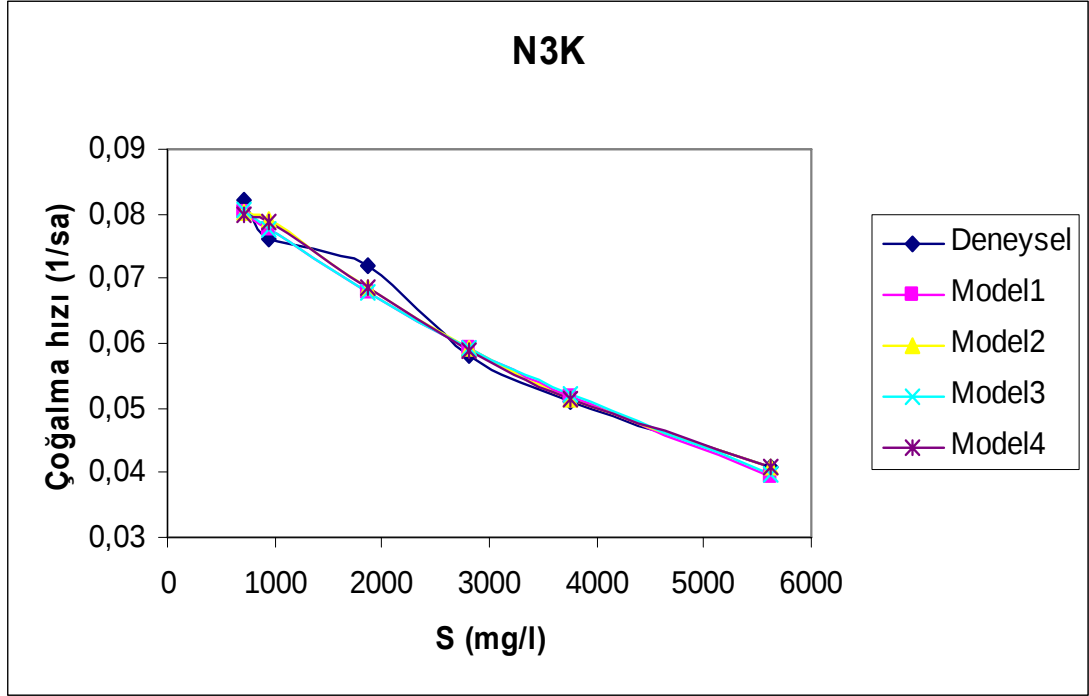
Şekil A10: N3'ün modeller için S- μ eğrileri



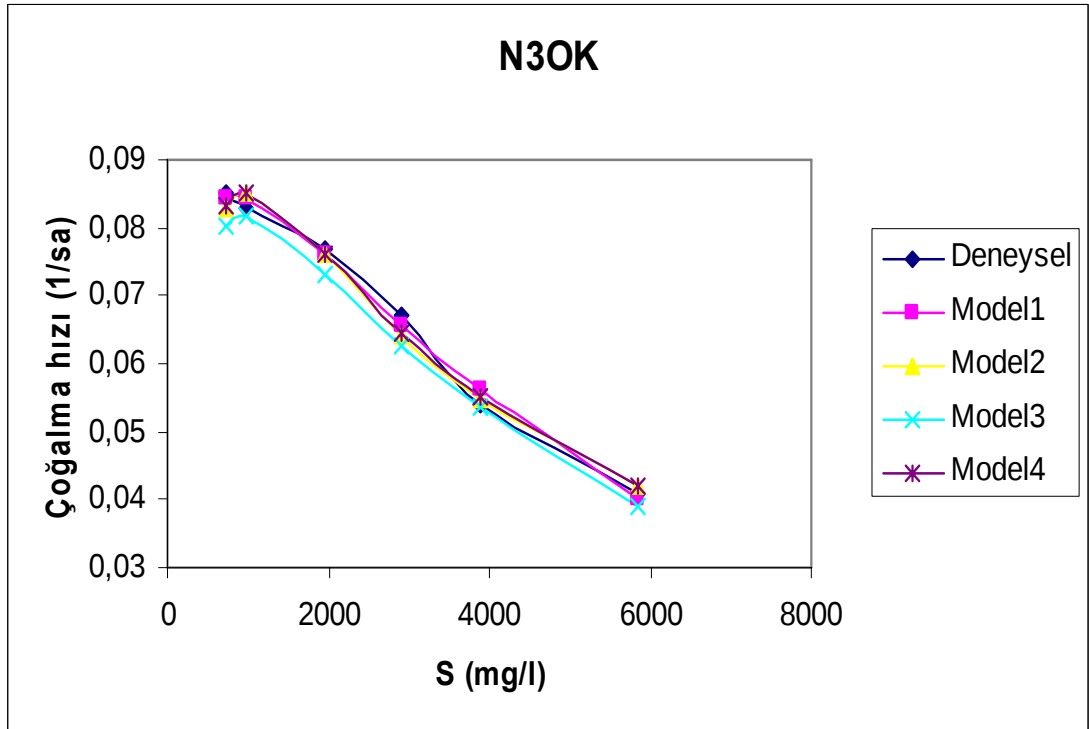
Şekil A11: N3KO'nun modeller için S- μ eğrileri



Şekil A12: N3O'nun modeller için S- μ eğrileri



Şekil A13: N3K'nın modeller için S- μ eğrileri



Şekil A14: N3OK'nın modeller için S- μ eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Yalçın Güneş 1974 yılında Tunceli’de doğmuştur. Lise eğitimini İstanbul Bağcılar Lisesi’nde tamamlamıştır. Lisans eğitimini İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 1997 yılında tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitimini de aynı bölümde 1999 yılında bitirmiştir. 1999 yılından beri İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde doktora çalışmalarını sürdürmektedir.