

# Pestisit endüstrisi zararlı atıklarının arıtılmasında inhibisyon

Yalçın GÜNEŞ\*, İlhan TALINLI

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

## Özet

*Bu çalışmada 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. Uygulanan deneysel plan çerçevesinde numunelere kimyasal arıtma, ozonlama ve bakteriyel çoğalma inhibisyon testlerinden oluşan deneyler yapılmıştır. Kimyasal arıtma uygulanmalarında en uygun koagülan, doz ve pH tespitleri yapılmıştır. Ozonlama işleminde ise 477 mg/l ozon akısı kullanılarak 15, 30, 45, 60 ve 90. dakikalarda numuneler alınmış ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderim verimleri hesaplanmıştır. 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 zehirlilikleri hakkında bir yorum yapabilmek mümkün değildir. Bu sebeple ortaya çıkan bütün arıtma alternatifleri için (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama ve ozonlama + kimyasal arıtma) ve hamsular için bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla EC<sub>50</sub> değerleri ve literatürdeki yaygın substrat inhibisyonu modelleri kullanılarak Ki inhibisyon sabitleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan sadece ozonlama işlemi uygulanmış numunelerin EC<sub>50</sub> değerlerinin (sırasıyla %24, %9 ve %8) hamsuyun EC<sub>50</sub> değerlerinden (%21, %6,5 ve %6) çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. Tek başına kimyasal arıtma ve kimyasal arıtma ile birlikte ozonlama seçeneklerinin EC<sub>50</sub> değerlerini belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Ki inhibisyon sabiti açısından da durum çok farklı değildir.*

**Anahtar Kelimeler:** Zararlı atık, inhibisyon, ozonlama, kimyasal arıtma, pestisit endüstrisi atıksuları.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Yalçın GÜNEŞ. ygunes@corlu.edu.tr; Tel: (282) 652 94 75.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Pestisit endüstrisi zararlı atıklarının arıtılmasında inhibisyon" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.04.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.05.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Inhibition on treatment of pesticide industry hazardous wastes

### Extended abstract

According to the stipulations of the RCRA hazardous waste program, the majority of pesticide active materials have been given in priority pollutant lists. They are categorized according to their environmental effects such as biodegradability, toxicity, carcinogenicity and persistency. Particularly, toxicity characteristic of pesticides by bioaccumulation may affect most of animals and hold health effect by appearing in food chain. Spent forms of those pesticide active materials have been considered as hazardous waste according to EPA and the Turkish regulations. In this study, a best practical technology was searched 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. Samples were characterized and than treatment alternatives were applied. First, coagulation and ozonation were applied to the raw sample separately. And than combinations of ozonation and coagulation were performed, than bacterial growth inhibition test was carried out after each treatment alternative. In combination coagulation and flocculation with ozonation chemical treatment was performed first by using  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and proper coagulant, optimum coagulant dose and pH were determined.  $\text{NaOH}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were used for pH adjustment and non-ionic polyelectrolyte was used. Than these samples were ozonated and COD removal efficiencies has been determined by taking samples in 15, 30, 45, 60, 90. minutes. Ozone generator, used in this study, reaches the optimum operating efficiency by 5 L/min oxygen flux and with this flux it produces 477 mg ozone/min. In the next stage of the experiments chemical treatment was performed after ozone oxidation. Thus, treatment efficiencies of each system were determined in the terms of COD.

A series of Jar-Test experiment applying 2 min rapid mixing at 200 rpm, 15 min slow mixing at 15 rpm and 30 min for settling was conducted on wastewater. Chemical treatability test results showed that  $\text{FeCl}_3$  treatment efficiency was better than  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Furthermore the COD values of the samples after chemical treatment by using  $\text{FeCl}_3$  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 was applied before chemical treatment overall removal efficiencies were found % 78, %75, and %79 respectively in terms of COD. In the last stage of the experimental procedure bacterial growth inhibition test was performed to the samples. In this 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. The dilution water in the standard biochemical oxygen demand (BOD) test was used as dilution water. In addition one reactor was only fed with glucose for blank sample. The bottles incubated 16 hours at  $22 \pm 2$  °C temperature. After this time bacterial growth has been measured as mg/L with suspended solid experiments.  $\text{EC}_{50}$  values were evaluated by using graphs in which per cent of SS plotted versus the log of the dilutions. In order to determine the kinetic constants, four substrate inhibition models were evaluated by Least square technique. The results showed that samples that are performed only ozonation have similar  $\text{EC}_{50}$  values ( %24, %9, and %8 respectively) compared to raw wastewater (%21, %6,5 and %6 respectively). It was seen that only chemical treatment or chemical treatment with ozonation alternatives increases apparently the  $\text{EC}_{50}$  values. Similar results can be concluded for inhibition constant,  $K_i$ .  $K_i$  values of ozonated wastewater (1021, 848 and 1283 mg/L respectively) and raw wastewater (1484, 1177, 1113 mg /) are quite similar as indicated before.

**Keywords:** Hazardous waste, inhibition, ozonation, chemical treatment, pesticide industry wastewater.

## **Giriş**

Zararlı atıkların yönetimi konusunda birçok çalışma yapılmakta ve bunların çoğu bu atıkların kaynağında arıtılmalarıyla ilgili olmaktadır. Bir atığın zararlı atık olarak kabul edilebilmesi için dört adet kriterden birisini göstermesi gerekmektedir (UNEP, 1982; EPA, 2003). Bu dört adet kriter; tutuşabilirlik, koroziflik, reaktiflik, ve zehirliktir.

Pestisit endüstrisi atıksuları EPA listelerine ve Tehlikeli Atıkları Kontrolü Yönetmeliği'ne (Tehlikeli Atıkları Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete 1995) göre zehirlilik ve tutuşabilirlik kriterleri nedeniyle zararlı atık olarak kabul edilmektedirler. Düşük konsantrasyonlu içme sularının aksine, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerden gelen atıksular zaman zaman 500 mg/L ve daha üzerinde pestisit konsantrasyonları içerebilmektedirler (Chiron vd., 2000). Bunlardan nokta kaynaklı olanlar yani pestisit üretim tesislerinden gelen atıksular küçük boyutlu arıtma tesisleri ile arıtılabilmektedirler. Bu arıtma yöntemleri arasında fiziksel yakalama (aktif karbon adsorpsiyonu, membran teknolojiler vb.) biyolojik ayrıştırma ve kimyasal oksidasyon sayılabilmektedir. Fiziksel yakalama yöntemleri yüksek kirliliğe sahip atıksularda düşük verimlerinden dolayı çok kullanılamamakta ayrıca yakalama sonrasında bu maddelerin de tekrar kontrolü gerekmektedir. Biyolojik arıtmanın bazı yöntemleri organik maddeleri içeren bu atıklar için uygulanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri iyi tanımlanmış ve nispeten ucuz sistemlerdir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda pestisit içeren bu atık türünün atığı ayrıştıran mikroorganizmalar üzerine inhibe edici veya zehirli etkisi olabilmektedir. Birçok durumda oksidasyon teknolojileri kullanarak atığı oksitlemek ve parçalanması daha kolay olan ara ürünler meydana getirmek bu problemin çözümü için yararlı bir yaklaşımdır. Bu amaçla birçok oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında fotokimyasal parçalama prosesleri (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotokatalizörler (TiO<sub>2</sub>/UV, foto-Fenton ayırıcıları) ve kimyasal oksidasyon prosesleri (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton) sayılabilir. Cesaret verici laboratuvar ölçekli bilgiler ve bazı endüstriyel ölçekli testlere rağmen kimyasal oksidasyon ile detoksifikasyon hala çok sınırlı

sayıda tesiste kullanılmaktadır (Chiron vd., 2000). Pestisitlerin oksidasyonu ve biyolojik parçalanabilirliklerindeki değişimle ilgili olarak çok miktarda çalışma yapılmıştır.

Ormad ve diğerleri (1997) bir çalışmada organoklorlu pestisitlerin ozonlanmasını araştırmıştır. Bu çalışmada dikofol ve tetradifon pestisitleri üreten bir fabrikanın içinde klorobenzenler, DDT'ler ve diğer organoklorlu bileşiklerin de bulunduğu atıksuları O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak oksidasyona tabi tutulmuştur. Çalışma sırasında EC<sub>50</sub> olarak ölçülen biotoksosite değerinin %60'lara kadar arttığı tespit edilmiştir. Goi ve diğerleri (2002) ise ozonlanmış nitrofenollerin biyolojik parçalanabilirliğindeki artış ve toksisiteledeki azalmayı incelemiştir. Deneysel sırasında giriş KOİ ve BOİ<sub>7</sub> değerlerine göre ozonlamanın biyolojik parçalanabilirliğe etkisi incelenmiştir. KOİ %38 ile %80 arasında azalmıştır ve aynı zamanda nitrofenollerdeki azalma %77 ile %100 arasındadır. Yapılan çalışma 4,6-DN-o-CR'nin asidik ortamdaki yan ürünü hariç diğer nitrofenollerin ozonlama sırasında ortaya çıkan yan ürünleri nitrofenollerden daha kolay biyolojik parçalanabilir özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. pH 9.5'de ise 4,6-DN-o-CR'ninde yan ürünlerinin kendisinden daha fazla biyolojik parçalanabilir olduğu bulunmuştur. Bu da pH'ın ozonlama sırasında ortaya çıkan reaksiyon ürünlerinin biyolojik parçalanabilirliğine son derece önemli bir etki yaptığını göstermektedir. pH 2.5'da 4-NP'nin ve pH 9.5'da 2,4-DNP nin ozonlama yan ürünlerinin tamamen biyolojik olarak parçalanabilir olduğu gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada da pentaklorofenollerin ozonlanması ve ara ürünlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği Hong ve Zeng (2002) tarafından incelenmiştir. Çalışma sırasında ozonlanmış pentaklorofenollerin biyolojik parçalanabilirliği BOİ<sub>5</sub> ve KOİ ölçümleri yapılarak bulunmuştur. Giriş atıksuyundaki PCP konsantrasyonları 26, 25, 24 mg/L'ye kadar pH 7, 10, 12, için seyreltilmiştir. Çalışılan PCP değerlerinde KOİ'de ilk 20 dakikada ozonlama sonucunda belirgin bir azalma gözlenmiştir. Ozonlama olmadan yapılan ölçümlerde PCP için giriş BOİ'si 1-2 mg/L civarında tespit edilmiştir. Ozonlama ile birlikte

BOİ<sub>5</sub> değeri artmaya başlamış ve bu da ara ürünlerin biyolojik olarak daha parçalanabilir olduğunu göstermiştir. Biyolojik olarak parçalanabilir atıksular için BOİ<sub>5</sub> yaklaşık olarak nihai BOİ'nin %60-70'i kadardır. Nihai BOİ ise bu tür atıksularda hemen hemen KOİ değerine eşittir. Burada da 20 dakikalık ozonlama sonucunda BOİ/KOİ oranı 0.6 bulunmuş bu da bu atığın biyolojik arıtma için uygun bir atığa dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca *E. Koli* bakteri gurubuna inhibisyon cinsinden toksisite ve toksisitenin ozonlama ile değişimi de incelenmiştir. Sonuçlar PCP'lerin ozonlama olmadan veya kısa süreli ozonlama sonrasında (9 dakika) *E .coli*'ye kuvvetli bir toksik etki yaptığını göstermiştir. 20 dakika ve daha uzun ozonlama sürelerinde ise atıklar toksik özelliklerini kaybetmişlerdir. 9 dakikalık ozonlamadan sonra toksik etki kalsa da biyolojik inkübasyon yapıldığında bu toksik etki azalmaktadır. Bu ve bunun gibi ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe ve toksisiteye etkisini gösteren bir çok çalışma mevcuttur (Adams vd., 1997; Stover vd., 1982).

Bu çalışmada da pestisit endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasına ve zehirliliklerinin giderilmesine kimyasal arıtma ve ozonlamadan oluşan arıtma alternatiflerinin etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

## Materyal –metot

### Zararlı atık tespiti

Deneysel çalışmaları yürütmek amacıyla değişik tarihlerde tesisin dengeleme havuzundan 3 ayrı numune alınmıştır. Atığın yönetmeliklerdeki yeri ve karakterizasyonu Tablo 1 ve Tablo 2 de sırasıyla gösterilmiştir.

### Kimyasal Arıtma

Koagülasyon-flokülasyon uygulaması için laboratuvar ölçekli bir Jar-Test ekipmanı kullanılmıştır. Koagülan olarak FeCl<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kullanılmış, en uygun doz ve pH tespiti için numuneler 2 dakika hızlı 15 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 30 dakika çökmeye bırakılmışlardır. Daha sonra KOİ ve AKM ölçümleri yapılarak kimyasal arıtma giderim verimleri tespit edilmiştir.

Tablo 1. Atığın yönetmeliklerdeki yeri

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (1995) (Numara ve kodlar)	EPA F ve K listeleri (Numara ve kodlar)
A653, Y4, Y9, Y10	F003, F004, F005, K043, K099

Tablo 2. Numunelerin karakterizasyonları

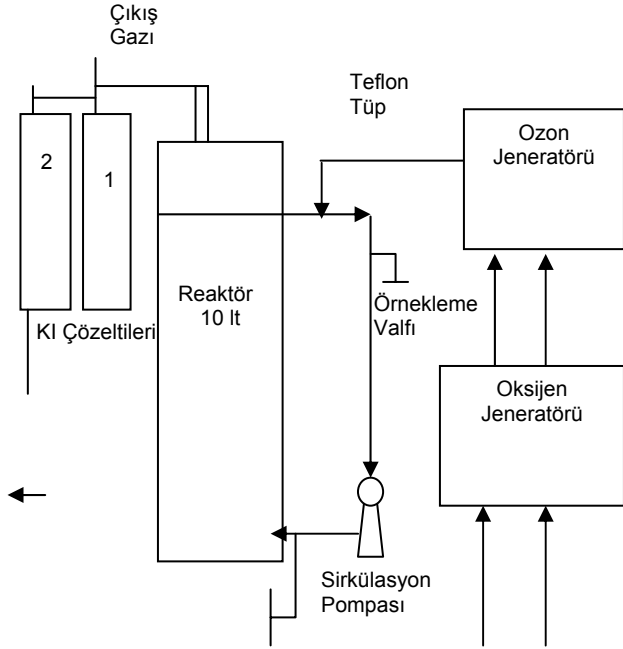
Parametre	1. Numune	2. Numune	3. Numune
pH	7.3	7.8	8
KOİ (mg/L)	9500	25000	29000
Ç.KOİ (mg/L)	7500	16450	18500
TAKM (mg/L)	230	220	450
Yağ-Gres (mg/L)	400	585	650

### Ozonlama

Ozonlama işlemi 28 g/sa ozon üretim kapasitesi olan RXO –15 model Ozonair markalı bir ozonlama cihazı ile yapılmıştır. 9000 volt değerinde elektrik çekmekte ve ozon üretimi bu voltajda platin-gümüş kaplı kontaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Oksijeni, oksijen jeneratöründen veya doğrudan havadan alabilecek düzeneğe sahiptir. 5 L/dk'lık oksijen akış hızında optimum çalışma verimine ulaşmaktadır. Oksijenden ozon üretimine 4 dakikalık sürede geçilmektedir. Ozon atıksuya bir teflon boru içerisinde boruya enjeksiyon yolu ile verilmektedir. Atıksu bir boru hattı ile 5 litrelik paslanmaz çelik bir reaktörden sirkülasyon pompası ile sirküle edilmektedir. Bu boru hattı örnekleme ve deşarj işlemlerinde kullanılmak üzere iki adet vana taşımaktadır. Ozon gazının fazlası reaktörün üst kısmından çıkarak içlerinde % 20'lik KI çözültisinin bulunduğu 2 adet gaz yıkama şişesine ulaşmaktadır. Kullanılan ozonlama düzeneğinin şematik bir gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Bu çözültinin Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile titre edilmesi sonucu şişelerde tutulan ozon gazı miktarı Standart Metotlara göre ölçülmüştür (APHA, 1992).

Bu durumda ozonlama uygulamasında 4 çeşit ozon tanımı yapılarak atık tarafından kullanılan ozon miktarını hesaplamak mümkün olmaktadır. Birincisi uygulanan ozon olarak tanımlanıp ozonlama cihazından verilen 477 mg/dak değerindeki ozon miktarıdır. İkincisi KI çözültisi tarafından tutulan ve boş gaz olarak adlandırılan ozon miktarıdır. Üçüncüsü suyun içinde hızlı bir şekilde bozulan ve kalıntı ozon olarak adlandı-

rılan ozon miktarıdır. Dördüncüsü ise aşağıdaki şekilde hesaplanan ve oksidasyon için kullanılan ozon olarak tanımlanan ozon miktarıdır.



Şekil 1. Ozonlama düzeneği

Kullanılan Ozon = Uygulanan Ozon – ( Boş Gaz + Kalıntı Ozon) (1)

Ozon su içinde yaklaşık 4.5 saniye gibi bir sürede tamamen bozunmaktadır (Beltran vd., 1980). Bu nedenle eşitlik (1) de kalıntı ozon miktarı son derece küçük bir değerdir. Eşitlik (1) de uygulanan ozon miktarı ile kalıntı ve çıkış ozonu (reaksiyona girmeden KI tuzaklarında tutulan ozon) miktarları arasındaki fark, bu sistemde ve bu atık için kullanılan ozonu uygulanan ozona eşit kılmaktadır. Sonuç olarak uygulanan ozon dozu mg KOİ/mg uygulanan ozon olarak hesaplanabilmektedir.

### Bakteriyel çoğalma inhibisyon testi

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, nütrientleri 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  $22 \pm 2$  °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<sub>50</sub>) bulunmuştur (Alsop vd., 1980).

**AKM % kontrol=** (16 saat sonra numunenin AKM değeri- numune aşısının AKM değeri)/ (16 saat sonra şahidin AKM değeri – şahit aşısının AKM değeri) (2)

Bulunan  $\mu$  (özgül çoğalma hızı) ve S (giriş KOİ değeri) değerleri literatürde yaygın olarak bilinen 4 adet substrat inhibisyonu modeline uygulanmış ve en küçük kareler metoduyla deneysel sonuçlara en iyi uyum modeller tespit edilmiştir. Kullanılan modeller Tablo 3'de gösterilmektedir (Luong, 1987).

Bu modellerle kinetik katsayıların ( $\mu_{mex}$ ,  $k_s$ ,  $k_i$ ) bulunması sırasında çeşitli kısıt koşulları kullanılmış, kısıt koşullarını sağlayan modeller arasında ( $\mu - \mu_i$ )<sup>2</sup> toplamı en küçük olan modelin kinetik katsayıları alınmıştır. Kinetik katsayılar bulunurken kullanılan sınır koşulları Tablo 4'te gösterilmektedir (Luong, 1987).

### Analiz

KOİ, AKM, yağ-gres ve boş gaz ölçümleri Standart Metotlara göre yapılmıştır (APHA, 1992). Kalıntı ozon ölçümleri Livibond marka bir fotometre ile kolorimetrik olarak yapılmıştır.

### Deneysel prosedür

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. Numunelere kimyasal arıtma (pihtılaştırma-yumaklaştırma), ozonlama ve bakteriyel çoğalma inhibisyon testlerinden oluşan deneyler yapılmıştır. Öncelikle numunelere

FeCl<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> koagülanları kullanılarak kimyasal arıtma uygulanmış ve en uygun koagülan, optimum doz ve pH tespitleri yapılmıştır. Kimyasal arıtma sırasında pH ayarlamaları NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılmış ve non-iyonik bir polielektrolit kullanılmıştır. Daha sonra bu numuneler doğal pH değerlerinde ozonlama işlemine tabi tutulmuş, 15, 30, 45, 60, ve 90. dakikalarda numuneler alınarak KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır.

Tablo 3. Kullanılan modeller (Luong, 1987)

Modeller	Formül	
Model 1	$\mu = \frac{\mu_{\max} S e^{-S/K_i}}{K_s + S}$	Edwards 1
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

Burada;

$\mu_{\max}$ : Maksimum özgül çoğalma hızı (saat<sup>-1</sup>)

$K_s$ : Yarı doygunluk hız sabiti (mg/L)

$K_i$ : İnhibisyon sabitidir (mg/L).

Tablo 4. Modellerin sınır şartları (Luong, 1987)

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

$\mu_e^*$ : Deneylerde ölçülen maksimum özgül çoğalma hızı

Deneylerin sonraki aşamasında ise yukarıda tanımlanan 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.

Deneylerin son aşamasında ortaya çıkan bütün arıtma alternatifleri (kimyasal arıtma, ozonlama, kimyasal arıtma + ozonlama ve ozonlama +

kimyasal arıtma) ve hamsular için bakteriyel çoğalma inhibisyon testi deneyleri yapılmıştır.

## DeneySEL sonuçlar

Kimyasal arıtma sonuçları incelendiğinde her üç numunede de FeCl<sub>3</sub>'ün Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'e göre daha iyi bir arıtma performansı sergilediği görülmüştür. Hamsuların kimyasal arıtılmaları sırasında elde edilen en uygun pH ve dozlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Hamsuların kimyasal arıtılmalarında en uygun şartlar

Arıtma alternatifleri	En uygun pH	En uygun doz(mg/L)
Birinci numune		
Kimyasal arıtma (FeCl <sub>3</sub> )	5	1000
Kimyasal arıtma (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	7	600
İkinci numune		
Kimyasal arıtma (FeCl <sub>3</sub> )	6	2400
Kimyasal arıtma (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	8	2400
Üçüncü numune		
Kimyasal arıtma (FeCl <sub>3</sub> )	6	2000
Kimyasal arıtma (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	-	-

90 dakikalık ozon oksidasyonundan sonra yapılan Jar-Test uygulamasında en uygun pH değerlerinde bir değişiklik meydana gelmemiş sadece dozajlarda değişimler olmuştur. Üçüncü numunenin Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kullanılarak arıtılması sırasında gerek hamsuda gerekse ozonlamadan sonra gerçekleştirilen Jar-Test uygulamasında flok elde edilememiş dolayısı ile FeCl<sub>3</sub> en uygun koagülan olarak kabul edilmiştir.

Ayrıca FeCl<sub>3</sub> 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 işlemlerle önce ozonlama ve daha sonra kimyasal arıtma uygulandığı zaman numunelerin KOİ değerleri, birinci numune için %75'lik bir giderim

verimiyle 2350 mg/L'ye, ikinci numune için %74'lük bir giderim verimiyle 6355 mg/L'ye, ve üçüncü numune için de %79'lük bir giderim verimiyle 6080 mg/L olarak bulunmuştur.

Numunelere sadece kimyasal arıtma uygulandığı zaman elde edilen giderim verimleri birinci, ikinci ve üçüncü numune için sırasıyla %84, %78 ve %79 olarak bulunmuştur.

Numunelere 90 dakika boyunca toplam 4.3g ozon uygulaması ile elde edilen giderim verimleri ise birinci, ikinci ve üçüncü numune için yine sırasıyla % 21, % 24 ve % 23 olarak bulunmuştur.

Numunelere ozonlama uygulamasından sonra elde edilen kimyasal arıtma verimleri ise sırasıyla %68, %66 ve %72 olarak bulunmuştur.

Numunelere kimyasal arıtma uygulamasından sonra elde edilen ozonlama işlemi verimleri ise sırasıyla %63, %65 ve %62 olarak bulunmuştur.

Deneylerin bakteriyel çoğalma inhibisyon testi ile elde edilen  $EC_{50}$ ,  $K_i$  değerleri ve seçilen model tüm arıtma alternatifleri için Tablo 6'da verilmiştir.  $K_i$  değerleri bulunurken kullanılan modeller arasında Tablo 4'teki kısıt koşullarını sağlayan modellerle elde edilen çoğalma hızı ( $\mu$ ) değerleri ile deneysel yoldan elde edilen  $\mu$  değerleri arasındaki farkların karelerinin toplamı  $((\mu - \mu_i)^2)$  en küçük olan modelin kinetik katsayıları alınmıştır.

## Sonuçlar

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 molekülü 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 yük-

sek KOİ içeriğinden dolayı beher gram KOİ başına düşen düşük ozon miktarı gösterilebilir.

Tablo 6. Arıtma alternatiflerinin  $EC_{50}$  ve  $K_i$  değerleri

Arıtma alternatifleri	$EC_{50}$ (% V)	$K_i$ (mg/L)	Model
Birinci numune			
Hamsu			
Kimyasal arıtma + ozonlama *	21	1484	Haldane
Ozonlama	-	-	-
Kimyasal arıtma *	24	1021	Haldane
Ozonlama + kimyasal arıtma *	-	3131	Edwards 1
	-	3389	Haldane
İkinci numune			
Hamsu	6.5	1177	Haldane
Kimyasal arıtma + ozonlama	94	3074	Edwards 1
Ozonlama	9	848	Haldane
Kimyasal arıtma	38	3245	Haldane
Ozonlama + kimyasal arıtma	38	3619	Haldane
Üçüncü numune			
Hamsu	6	1113	Haldane
Kimyasal arıtma + ozonlama	74	2844	Haldane
Ozonlama	8	1283	Haldane
Kimyasal arıtma	40	3096	Haldane
Ozonlama + kimyasal arıtma	48	5622	Edwards 1

\* Bu alternatiflerin çıkış suları hacimce %96 oranında dahi sistemi şahidin %50'si kadar inhibe etmemiştir.

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 reaktiflikleri ile kimyasal arıtma verimine negatif etkileri ile açıklanabilir.

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<sub>50</sub> değerleri atığın seyrelti yüzdesi cinsinden konsantrasyon değerleri ve K<sub>i</sub> değerleri ise matematik iterasyonla elde edilmiş olan değerlerdir. Sonuçlar incelendiğinde mertebe olarak düşük EC<sub>50</sub> değerleri düşük K<sub>i</sub> değerleri verse de EC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerleri arasında büyüklük sırasına göre tam bir korelasyon görülmemektedir. EC<sub>50</sub> nin akut zehirlilik etkisi olarak düşünülmesi ile K<sub>i</sub>'nin üretildiği model kısıtlarından elde edilmiş olması bu uyumsuzluğun nedeni olarak düşünülmüştür.

Kinetik analizlerde  $\mu$  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<sub>i</sub> değerlerinde büyük farklara neden olabilmektedir. Bu nedenle kinetik bir sabit olmamasına rağmen K<sub>i</sub> ile inhibisyon değerlendirmesinde EC<sub>50</sub>'lerin göz önünde bulundurulmasının yararı olacağı sonucuna varılmıştır. Örneğin kimyasal arıtma + ozonlamada EC<sub>50</sub> ve K<sub>i</sub> değerlerindeki yükseklik ve korelasyon bunu göstermektedir.

## Kaynaklar

Adams, D.C., Cozzens, A.R., Kim, J.B., (1997). Effects of Ozonation on the Biodegradability of Substituted Phenols, *Water Research*, **31**, 10, 2655-2663

Alsop, G.M., Waggy, G.T., Conway, R.A., (1980). Bacterial Growth Inhibition Test, *J. Water Pollution Control Federation*, **52**, 10, 2452-2456

APHA., (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater, 18<sup>th</sup> Ed., Washington D.C.

Beltran, F.J., Encinar, J.M., Araya, G., (1980). Ozonation of Cresol in Aqueous Solution, *Water Research*, **24**, 11, 1309-1316.

Chiron, S., Alba, F.A., Rodriguez, A., Calvo, E.G., (2000). Review Paper, Pesticide Chemical Oxidation: State of the art, *Water Research*, **34**, 2, 366-377

EPA., (2003). "Introduction to Hazardous Waste Identification," Code of Federal Regulations, Title 40 Parts 261, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.

Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T., (2004). A Study of Toxicity, Biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Environmental Research*, **8**, 3, 303-311

Hong, P.K.A., Zeng, Y., (2002). Degradation of Pentachlorophenol by Ozonation and Biodegradability of Intermediates, *Water Research*, **36**, 4243-4254

Luong, J.H.T., 1987. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition, *Biotechnology and Bioengineering*, **29**, 242-248.

Ormad, P., Cortes, S., Puig, A., Ovelheiro, J.L., (1997). Degradation of Organochloride Compounds by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Research* **31**, 9, 2387-2391

Stover, L.E., Wang, W.L., Medley, R.D., (1982). Ozone Assisted Biological Treatment of Industrial Wastewaters Containing Biorefractory Compounds, *Ozone Science and Engineering*, **4**, 177-194

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği., (1995). *Çevre Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 22387*, 27

UNEP., (1982). Hazardous Waste Management, World Health Organization, Copenhagen, United Nations Environment Programme, Nairobi.