

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENTSEL ATIKSULARDAN UZUN SÜRELİ OZONLAMA İLE KOİ,
DİKLOFENAK GİDERİMİ VE KİSMİ NİTRİFİKASYON**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burkay KÖKNAR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENTSEL ATIKSULARDAN UZUN SÜRELİ OZONLAMA İLE KOİ,
DİKLOFENAK GİDERİMİ VE KİSMİ NİTRİFİKASYON**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burkay KÖKNAR
(501171702)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501171702 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Burkey KÖKNAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KENTSEL ATIKSULARDAN UZUN SÜRELİ OZONLAMA İLE KOİ, DİKLOFENAK GİDERİMİ VE KİSMİ NİTRİFİKASYON” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail TORÖZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 10 Haziran 2019





Aileme,



ÖNSÖZ

Bu çalışmada, İstanbul'un atıksu arıtma tesislerinden biri olan ATB'ye ait ham atıksu ve ikincil arıtma çıkış suyu numunelerinde bulunan kirleticilerin gideriminin sağlanması amacıyla, laboratuvar ölçekli kimyasal ön çöktürme ve ozon prosesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında söz konusu proses, pratikte uygulanabilirlik açısından değerlendirilmiştir.

Öncelikle desteğini hiç esirgmeden bana yol gösteren, bütün bilgi birikimini benimle paylaşan, tez danışmanım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK'e, tez çalışmam boyunca gerek laboratuvarla gerekse diğer konularda yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Malhun FAKIOĞLU'na, Araş. Gör. Onur IŞIK'a ve Dr. Öğr. Üyesi Emel TOPUZ'a, çalışma fırsatı yakaladığım laboratuvar arkadaşlarım Bengisu ÇİFTÇİOĞLU ve Dilşad SOYLU'ya teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca ders aldığım ve bilgi birikimimi elde etmemi sağlayan İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve numune alımı, veri temini ve analizlerin yapılması hususlarında her türlü desteği sağlayan İSKİ Atıksu Arıtma Dairesi Başkanı Ali İNCİ başta olmak üzere tüm İSKİ çalışanlarına teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemin başlıca sebebi olan, maddi manevi destekleri ve gösterdikleri anlayış ve sabırdan dolayı sevgili annem Aysel KÖKNAR, babam Ahmet KÖKNAR, ablam Özgenur KÖKNAR ve bütün aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma, TÜBA Bilimsel Araştırma Desteği bursuyla desteklenmiştir.

Haziran 2019

Burkay Köknar
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Konunun Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Ozon ve Üretim Teknolojileri	5
2.1.1 Ozonun yapısı ve özellikleri	5
2.1.2 Ozon gazı üretimi.....	6
2.1.2.1 Havadan ozon üretimi	7
2.1.2.2 Saf oksijenden ozon üretimi.....	8
2.1.3 Ozonun reaktifliği	9
2.2 Ozon Temas Tankı Çeşitleri.....	10
2.2.1 Ana akım enjektörlü temas tankı	10
2.2.2 Film tabakalı ozon temas tankı	11
2.2.3 Türbin karıştırıcılı ozon temas tankı	11
2.2.4 Kabarcıklı difüzör temas tankı.....	12
2.2.5 Yüksek basınç odalı temas tankı.....	14
2.3 Kentsel Atıksu Arıtımında Oksidasyon Amaçlı Ozon Uygulamaları	15
2.3.1 Birincil arıtım ve sonrası.....	16
2.3.1.1 AKM, renk giderimi ve düşük çamur üretimi.....	16
2.3.1.2 KOİ, BOİ ve TKN giderimi	18
2.3.1.3 Mikrokirletici giderimi.....	22
2.3.2 İkincil arıtım sonrası	23
2.3.2.1 AKM ve renk giderimi	23
2.3.2.2 KOİ, BOİ ve TKN giderimi	24
2.3.2.3 Çamur azaltma ve iyileştirme.....	28
2.3.2.4 Mikrokirletici giderimi.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1 Karakterizasyon.....	39
3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	39
3.2.1 Demir (III) klorür	39
3.2.2 Termoreaktör LT 200	40
3.2.3 DR3900 Spektrofotometre	40
3.2.4 TurboVap II.....	42

3.2.5 Sıvı Kromatografi-Kütle/Kütle Spektrometrisi (LC-MS/MS)	42
3.3 Deneysel Sistem	44
3.3.1 Ozon jeneratörü ve reaktör	44
3.3.2 Jar test SF-6.....	45
3.4 Deneysel Çalışma Planı	45
3.4.1 Biyolojik arıtma çıkışında ozon oksidasyonu	47
3.4.2 Kimyasal destekli ön çöktürme	47
3.4.3 Kimyasal destekli ön çöktürme çıkışında ozon oksidasyonu.....	49
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	51
4.1 Biyolojik Arıtma Çıkışında Ozonlama.....	51
4.1.1 pH.....	51
4.1.2 Sıcaklık.....	52
4.1.3 AKM ve UAKM giderimi	53
4.1.4 KOİ giderimi	53
4.1.5 Toplam kjeldahl azotu giderimi (TKN) ve nitrifikasyon	54
4.1.6 Diklofenak giderimi	55
4.2 Kimyasal Destekli (FeCl ₃) Ön Arıtma Çıkışında Ozonlama.....	55
4.2.1 pH.....	56
4.2.2 Sıcaklık.....	57
4.2.3 AKM ve UAKM.....	57
4.2.4 KOİ giderimi	58
4.2.5 Toplam kjeldahl azotu giderimi ve nitrifikasyon	59
4.2.6 Diklofenak giderimi	60
4.3 Ek Maliyet Hesabı	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
5.1 Sonuçlar.....	65
5.2 Öneriler.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AKM	: Askıda Katı Madde
APHA	: American Public Health Association
APT	: İleri Ön Arıtma
ATB	: Tuzla Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CAS	: Konvansiyonel Aktif Çamur
ÇOM	: Çözünmüş Organik Madde
DBP	: Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
EDC	: Endokrin Sistemini Bozan Kimyasallar
HAA	: Hormonal Aktif Maddeler
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
KAAT	: Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LOQ	: Tayin Sınırı
LOX	: Sıvı Oksijen
NDMA	: N-Nitrosodimetilamin
MLSS	: Karışık Sıvı Askıda Uçucu Katı Madde
PPCP	: Tıbbi İlaçlar ve Kozmetik Bakım Ürünleri
SRT	: Çamur Yaşı
THM	: Triholametan
TOD	: Transfer edilen ozon dozu
TP	: Toplam Fosfor
TN	: Toplam Azot
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Saf ozonun özellikleri (Metcalf & Eddy, 2014; Wang ve diğ, 2007). ...	6
Çizelge 2.2 : Tasarım kriterleri (Roustan ve diğ., 2000).	13
Çizelge 2.3 : Genel tasarım kriterleri (Mulder ve diğ, 2015).	13
Çizelge 2.4 : İleri ön arıtma (APT) için ozonlama.	17
Çizelge 2.5 : Birincil arıtım çıkış karakterizasyonu.	18
Çizelge 2.6 : Ozonlama ile renk giderimi (Pareskeva ve diğ, 2002).	24
Çizelge 2.7 : Ozonlama ile KOİ giderimi.	25
Çizelge 2.8 : Ozonlama ile BOİ ₅ giderimi.	25
Çizelge 2.9 : Çıkış suyu kalite parametreleri.	26
Çizelge 2.10 : Deney verileri.	27
Çizelge 2.11 : Amanyok azotu ve nitrat konsantrasyonundaki değişimi.	27
Çizelge 2.12 : Ozon prosesi tasarım verileri.	28
Çizelge 2.13 : İkincil arıtma çıkış suyu kalitesi.	30
Çizelge 2.14 : Karbon, azot ve fosfor konsantrasyonları.	31
Çizelge 2.15 : Ozonlamaya ait deneysel parametreler.	32
Çizelge 2.16 : Ozon dozuna göre bazı mikrokirleticilerin giderim verimleri.	34
Çizelge 2.17 : Biyolojik arıtma girişi ve çıkışı kalite parametreleri.	35
Çizelge 2.18 : Biyolojik arıtma ile mikro kirletici giderimi.	35
Çizelge 2.19 : Ozon dozajına ve temas süresine göre mikrokirletici giderimi.	36
Çizelge 2.20 : Ozonlama prosesi karakterizasyonu (Hollender ve diğ, 2009).	36
Çizelge 3.1 : ATB kalite parametreleri (İSKİ, 2018).	39
Çizelge 3.2 : Demir (III) Klorür solisyonunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.	40
Çizelge 4.1 : Biyolojik arıtma sonrası ozonlama.	51
Çizelge 4.2 : Kimyasal destekli ön çöktürme sonrası ozonlama.	56
Çizelge 4.3 : Demir (III) klorür kullanımı.	61
Çizelge 4.4 : Ozon ünitesi temel tasarım kriterleri.	61
Çizelge 5.1 : Ozon ile TKN, KOİ ve Diklofenak giderimi (%).	65
Çizelge 5.2 : FeCl ₃ ve Ozon ile TKN, KOİ ve Diklofenak giderimi (%).	66



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Korona deşarj metodu (U.S. EPA, 1999).	7
Şekil 2.2 : Havadan oksijen üretim diyagramı (kaynak: U.S. EPA, 1999).	7
Şekil 2.3 : Basınçlı adsorpsiyon sistemi (PSA).	8
Şekil 2.4 : Ozon üretim diyagramı (U.S. EPA, 1986).	9
Şekil 2.5 : Ozon reaktifliği (Langlais vd., 1991).	9
Şekil 2.6 : Ana akım ozon enjeksiyonu.	11
Şekil 2.7 : Film tabakalı ozon temas tankı.	11
Şekil 2.8 : Tribün karıştırıcılı temas tankı (U.S. EPA, 1999).	12
Şekil 2.9 : Difüzörlü temas tankı (U.S. EPA, 1999).	12
Şekil 2.10 : Beş bölmeli difüzör tankı (Bin ve diğ., 2000).	14
Şekil 2.11 : Basınçlı oksijen-ozon tankı.	14
Şekil 2.12 : Atıksuda ozon uygulama noktaları (Ried ve diğ., 2009).	15
Şekil 2.13 : Ozon miktarına bağlı etkiler.	16
Şekil 2.14 : Ozon ve alüm destekli jar test düzeneği.	17
Şekil 2.15 : BOİ ve KOİ'nin zamana bağlı değişimi (Mondala ve diğ., 2010).	18
Şekil 2.16 : Nutrient konsantrasyonlarındaki değişim.	19
Şekil 2.17 : Ozon uygulama noktaları.	20
Şekil 2.18 : Ozon dozajına göre giderim verimleri.	20
Şekil 2.19 : KOİ ve TKN gideriminde proseslerin karşılaştırması.	21
Şekil 2.20 : Nitrit ve nitrat oluşumu (Δ : Ozon ile nitrit, ∇ : Ozon+AÇ ile nitrit, $\square$: Ozon ile nitrat, $\circ$: Ozon+AÇ ile nitrat).	21
Şekil 2.21 : Belirlenen mikrokirleticilerin aktif çamur prosesi ile giderimi (%).	22
Şekil 2.22 : CAS ve ozon ile mikrokirletici giderimleri.	23
Şekil 2.23 : Ozonlama ünitesi.	26
Şekil 2.24 : Geri devir hattında ozonlama prosesi.	28
Şekil 2.25 : Ozon pilot tesisi.	30
Şekil 2.26 : Pilot ölçekli ozon temas tankı.	32
Şekil 2.27 : BAT ve ozonlamanın mikro kirletici giderimine etkisi.	33
Şekil 2.28 : Farklı ozon dozajlarında mikro kirletici giderimi.	37
Şekil 3.1 : DR3900 Spektrofotometre.	41
Şekil 3.2 : Turbovap II.	42
Şekil 3.3 : Ozon reaktörü.	44
Şekil 3.4 : Katı faz ekstraksiyon deneyi.	47
Şekil 3.5 : Demir (III) klorür ve stok çözelti.	48
Şekil 3.6 : Flok oluşumu.	49
Şekil 4.1 : Ozonlama süresince pH değişimi.	52
Şekil 4.2 : Ozonlama süresince sıcaklık değişimi.	52
Şekil 4.3 : AKM ve UAKM giderimi.	53
Şekil 4.4 : KOİ giderimi.	54
Şekil 4.5 : Azot parametrelerinin zamana bağlı değişimi.	54

Şekil 4.6 : FeCl_3 'lü ön çöktürme ve ozonlama süresince pH değişimi.....	56
Şekil 4.7 : FeCl_3 'lü ön çöktürme ve ozonlama süresince sıcaklık değişimi.	57
Şekil 4.8 : AKM ve UAKM giderimi.	58
Şekil 4.9 : KOİ giderimi.	58
Şekil 4.10 : Azot parametrelerinin zamana bağlı değişimi.	59
Şekil 4.11 : Diklofenak giderimi.....	60



KENTSEL ATIKSULARDAN UZUN SÜRELİ OZONLAMA İLE KOİ, DİKLOFENAK GİDERİMİ VE KİSMİ NİTRİFİKASYON

ÖZET

Kentlerdeki hızlı nüfus artışıyla birlikte endüstriyel ve evsel amaçlı su kullanımı artmaktadır. Konut ve işyerlerinden ortaya çıkan atıksular kentsel atıksu arıtma tesislerinde arıtılarak alıcı ortama verilmektedir. Konvansiyonel yöntemlerle arıtılan tesisler bazı kirleticinin giderilmesinde yetersiz kalmaktadır. Bu türden kirleticileri gidermek için yeni yada geliştirilmiş proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Tesis alanın elverişli olması durumunda besi maddesi giderimli biyolojik arıtma proseslerinin inşaaı mümkün olabilmektedir ancak alan kısıtı olan yerler için çok az yer kaplayan ve öncelikli kirlecilerin de giderilmesine imkan veren ozonlama gibi pratik arıtma sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, İSKİ'nin alan kısıtı nedeniyle konvansiyonel biyolojik arıtma sistemi kurulamayan ve İstanbul Boğazı'nın alt tabakasına atıksu deşarj eden atıksu arıtma tesisleri için sürdürülebilir bir arıtma seçeneği oluşturulması hedeflenmiştir. Bu yüzden, KOİ giderimini arttırmak, biyolojik olarak giderilemeyen diklofenak giderimini sağlamak ve kısmi nitrifikasyon gerçekleştirmek üzere laboratuvar ölçekli kimyasal destekli ön çöktürme ve ozonlama çalışmaları yapılmıştır.

İstanbul'un Asya yakasında kurulu konvansiyonel aktif çamur tesislerinden biri olan ATB'nin ön çöktürme girişinden ve biyolojik arıtma çıkışından atıksu numuneleri alınmıştır. İlk aşamada biyolojik çıkış numunesine uzun süreli ozonlama yapılarak derin deşarj öncesi, konvansiyonel parametrelerin gideriminin yanında diklofenak giderimi ve nitrifikasyon izlenmiştir. İkinci aşamada ise ön çöktürme girişinden alınan numuneye kimyasal destekli ön arıtma sonrasında ozon uygulanarak belirlenen parametrelerin giderimleri ölçülmüştür.

Biyolojik çıkış numunesine 90 dakika boyunca 20 mg/l ozon uygunduğında KOİ'nin önemli oranda giderildiği gözlenmiştir. 90 dakika sonunda KOİ %75 giderilerek 41 mg/l'ye inmiştir. Analiz sonuçlarına göre, son 60 dakikalık süreçte sadece %5'lik bir giderim olduğu için optimum temas süresi 30. dakika olarak gözlenmiştir.

İkincil arıtım sonrası TKN konsantrasyonu 17 mg/l olarak ölçülmüştür ve bu değer, ozonlama süresince azalarak 60. dakikada 7.5 mg/l, 90 dakika da ise 4.8 mg/l olmuştur. TKN miktarındaki bu azalışlar daha çok amonyum azatonun oksidasyonundan kaynaklanmıştır. Buna bağlı olarak 60. ve 90. dakikalardaki nitrat konsantrasyonu sırasıyla %29,6 ve % 50.2 artarak 31.5 ve 36.5 mg/l olmuştur. Toplam azota bakıldığında 60. dakikada bir düşüş gerçekleşmiş ancak 90. dakika itibari ile tekrardan 41.3 mg/l olmuştur. TN'nin pH'ın 6-9 olduğu koşullarda sabit kalması beklendiğinden bu farkın deneysel bir hata ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Diklofenak, biyolojik olarak giderilmesi zor olan öncelikli kirleticilerden biri olduğu için ATB'nin, ikincil arıtma çıkışında diklofenak konsantrasyonu beklenildiği gibi yüksek çıkmıştır. Analiz sonuçlarına göre, ozonlama öncesi diklofenak

konsantrasyonu (0. dakika) 0.89 µg/l iken, 90 dakikalık periyot sonunda diklofenak >%99 giderilerek ölçüm sınırının altında kalmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ATB'nin ön çöktürme girişinden alınan numuneye 30 mg/l FeCl₃ dozlandığında KOİ %77 giderilmiştir. İSKİ'nin ATB'ye ait 2018 yılı verilerine göre ise, ön çöktürme sırasında KOİ'nin ortalama %18 giderildiği görülmüştür. Kimyasal destekli ön çöktürme sonrası 90 dakikalık ozonlama süresince KOİ giderimi sürekli artmıştır. 30. 60. ve 90. dakikalardaki KOİ giderimleri sırasıyla %89, %92 ve %93'tür. KOİ miktarındaki en ciddi azalış 0. ve 30. dakikalar arasında gerçekleştiğinden, 30. dakika kırılma noktası olmuştur.

Ön çöktürme girişinde TKN konsantrasyonu 45.6 mg/l olarak ölçülmüştür. 30 mg/l FeCl₃ dozlandığında TKN 1.3 mg/l azalarak 44.3 mg/l olmuştur. NH₄-N konsantrasyonunda bir değişme olmadığından buradaki azalış organik azottan kaynaklanmıştır. FeCl₃ ilaveli çöktürme sonrası yapılan 90 dakikalık ozonlama sonunda TKN gideriminde artış gözlenmiştir. 60. ve 90. dakikalardaki TKN giderimi sırasıyla %27 ve % 39'dur. TKN'deki giderimler daha çok NH₄-N'ün NO₃-N'e dönüşmesinden kaynaklanmıştır. Ozonlama öncesi (0. dakika) NH₄-N konsantrasyonu 42.4 mg/l iken 60. ve 90. dakikalarda sırasıyla %26 ve %39 giderilerek 31.5 mg/l ve 25.9 mg/l olmuştur. Ön çöktürme girişinde nitrat konsantrasyonu 0.2 mg/l olarak ölçülmüştür. Demir (III) klorür ilavesi sonrası nitrat konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak ozonlama süresince NH₄-N'ün oksitlenmesinden dolayı nitrat konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. 60. ve 90. dakikalardaki artışlar sırasıyla 9.8 mg/l ve 16.7 mg/l'dir. Ozonlama süresince pH değeri 9'un altında olduğundan amonyumun gaz formuna dönüşmesi çok sınırlıdır. Buna bağlı olarak deney süresince TN'nin sabit kalması beklenmiştir. Ancak analiz sonuçları incelendiğinde TN'de farklılıklar (±2.4) gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların biyolojik çıkış için yapılan ozonlama deneyinde olduğu gibi deneysel bir hatadan kaynaklandığı düşünülmüştür.

ATB endüstriyel ve evsel kaynaklı atıksuları arıtan konvansiyonel bir arıtma tesisi olduğun için ham atıksuda, FeCl₃ destekli ön çöktürme ve ozonlama çıkışında olmak üzere 3 noktada diklofenak konsantrasyonları ölçülmüştür. Ön çöktürme öncesi diklofenak konsantrasyonu 0.23 µg/l olarak ölçülmüştür. Demir (III) klorür ilavesi sonrası diklofenak konsantrasyonunda bir değişiklik olmamıştır. Diklofenak giderimi için 90 dakika boyunca 20 mg/l ozon uygulandığında diklofenak >%99 giderilmiştir.

Numunenin alındığı noktadaki AKM konsantrasyonu 256 mg/l olarak ölçülmüştür. FeCl₃ destekli ön çöktürme sonrası AKM %94 giderilerek 16 mg/l olmuştur. ATB'nin İSKİ'ye ait verileri incelendiğinde ise basit çöktürme ile AKM 'nin %15.5 giderildiği gözlenmiştir. Ozonlama sonrası AKM %95 üzerinde giderilerek 4 mg/l olmuştur.

İki aşamalı bu deneysel çalışmalar sonucunda, KOİ gideriminin arttığı, biyolojik olarak giderilemeyen diklofenak'ın >%99 giderildiği ve belli ölçüde nitrifikasyonun da gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Uzun süreli ozonlama ile özellikle NH₄-N konsantrasyonunda azalma sağlanması ve buna bağlı olarak artan NO₃-N, derin deşarj noktalarında ani oksijen tüketimini önleyecektir. Ayrıca amonyum azotunun balıklar üzerindeki toksik etkisi de bu sayede azalmış olacaktır. Karadeniz'in dip kısmı gibi anoksik/anaerobik ortam koşullarında (derin deşarj noktasında) uygun bir C:N olması halinde kısmi olarak denitrifikasyon da gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Bu bulgular sonucunda, ozonlama ile konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri geliştirilerek ozon oksidasyonunun nitrifikasyonun gerçekleşmesinde alternatif bir arıtma kademesi olarak uygulanabileceği gösterilmiştir.

REMOVAL OF COD AND DICLOFENAC, AND PARTIAL NITRIFICATION IN MUNICIPAL WASTEWATER VIA EXTENDED OZONATION

SUMMARY

With the rapid population growth in urban areas, use of water for industrial and domestic purposes has been gradually increasing. The domestic wastewater originated from households and workplaces is treated in municipal wastewater treatment plants to be discharged into receiving water bodies. Meanwhile, facilities that rely on conventional treatment methods have become inadequate as they cannot remove certain pollutants. Thus, new or enhanced processes are needed for such treatment plants. It is possible to develop biological treatment processes with nutrient removal when the facility area is convenient. However, more practical treatment systems should be used for the plants where space constraints exist, i. e., ozonation taking up very little space while allowing the removal of the emerging pollutants.

The objective of this study is to create a sustainable treatment alternative for ISKI's wastewater treatment plants, which cannot have a conventional biological treatment system due to space constraints and discharge wastewater to the lower layer of the Bosphorus. Therefore, chemical-based pre-sedimentation and ozonation studies were performed at laboratory scale to increase the COD removal, to provide non-biodegradable diclofenac removal, and to perform partial nitrification as well.

Wastewater samples were taken from the inlet of the primary clarifier, and the secondary effluent of ATB, as one of the wastewater treatment plants with conventional activated sludge system, established on the Asian side of Istanbul. In the first stage, extended ozonation has been applied to the sample taken from the biological outlet, and diclofenac removal & nitrification –along with the removal of conventional parameters- were observed prior to marine outfall. In the second stage, ozone has been applied to following chemical pre-treatment of the sample taken from primary settling inlet, in order to monitor the removal efficiency of certain parameters.

When 20 mg/l ozone was applied to the sample of biological outlet for 90 minutes, significant amount of COD was removed. At the end of 90 minutes, COD was reduced to 41 mg/l with 75% removal. The results of the analysis suggest that the optimum contact time was at 30th minute since there was only 5% removal in the last 60 minutes.

After secondary treatment, the concentration of TKN was measured as 17 mg/l, which decreased to 7.5 mg/l at the 60th minute and 4.8 mg /l at the 90th minute. Decreases in TKN were mostly due to the oxidation of ammonium nitrogen. Accordingly, the nitrate concentration at the 60th and 90th minutes increased by 29.6% and 50.2%, respectively, to 31.5 and 36.5 mg/l. There was a decrease in total nitrogen at the 60th minute, but after 90 minutes, it increased to 41.3 mg/l again. As TN is expected to remain stable under conditions where pH is 6-9, the difference can be explained by an experimental error.

As diclofenac is one of the emerging pollutants that are difficult to biodegrade, the diclofenac concentration at the secondary effluent was high as expected. According to the results of the analysis, the diclofenac concentration before ozonation (at 0th min) was 0.84 µg/l, while at the end of 90 minutes diclofenac was reduced by >99% and decreased to below the limit of detection.

In the second stage of the study, COD was reduced by 77% when 30 mg/l FeCl₃ was dosed into the sample taken from the ATB's primary settling inlet. Based on the data on ATB obtained from ISKI in 2018, the COD was reduced by approximately 18% during the primary settling process. COD removal continuously increased during 90 minutes of ozonation after chemical-based primary settling. COD removal values at 30th, 60th and 90th minutes were 89%, 92% and 93%, respectively. 30th minute was the break point since the amount of COD removed peaked between 0 and 30th minutes.

The concentration of TKN was measured 45.6 mg/l at the primary settling inlet. When 30 mg/l FeCl₃ was dosed, TKN decreased by 1.3 mg/l to 44.3 mg/l. Since there was no change found in NH₄-N concentration, the cause of the decrease can be argued as organic nitrogen. After 90 minutes of ozonation with FeCl₃ added primary settling, an increase was observed in TKN removal. TKN removal values at 60th and 90th minutes were 27% and 39%, respectively. TKN removal was mainly resulted from the conversion of NH₄-N to NO₃-N. The concentration of NH₄-N before (0th min) was 42.4 mg/l, however, it was 31.5 mg/l and 25.9 mg/l at the 60th min and 90th min respectively, reducing by 26% and 39%, respectively. Nitrate concentration was measured at 0.2 mg/l at primary settling inlet. No change was found in nitrate concentration after the addition of iron (III) chloride. However, there was an increase in nitrate concentration due to the oxidation of NH₄-N during ozonation. The increases in the 60th and 90th minutes were measured as 9.8 mg/l and 16.7 mg/l, respectively. Since the pH value was below 9 during the ozonation, the conversion of ammonium to gas was very limited. Accordingly, TN was expected to remain stable throughout the experiment. However, the results of the analysis showed differences in TN (± 2.4). I assumed those differences occurred due to an experimental error as was in the ozonation experiment for biological outlet.

As ATB is a conventional treatment plant that treats industrial and domestic wastewater, diclofenac concentrations were observed at 3 points; in raw wastewater, FeCl₃ based primary settling, and ozonation outlet. The concentration of diclofenac before primary settling was measured 0.23 µg/l. After addition of iron (III) chloride, diclofenac remained unchanged. When 20 mg/l ozone was applied for 90 minutes with the aim of diclofenac removal, diclofenac was removed by >99%.

TSS concentration at the point where samples were taken was measured as 256 mg/l. After FeCl₃ based primary settling, TSS was removed to 16 mg/l, reducing by 94%. After the examination of the data on ATB obtained from ISKI, I observed that the TSS was removed by 15.5% with plain settling. After ozonation, TSS was removed to 4 mg/l, reducing as higher as 95%.

As a consequence of these two-stage experimental studies, I observed that (1) COD removal has increased, (2) diclofenac - which is not biodegradable- has been removed by >99%, and (3) nitrification has been realized at a certain degree. Especially the reduction achieved in NH₄-N concentration with extended ozonation and, accordingly, the increase in the NO₃-N level will prevent sudden oxygen consumption at marine outfall points. In addition to this, the toxic effect of ammonium nitrogen on fish will be reduced. I expect that partial denitrification may also occur under anoxic/anaerobic

ambient conditions such as the bottom of the Black Sea (marine outfall point), if an appropriate C:N is available. With the help of these findings, I aimed to show that ozone oxidation can be used as an alternative treatment stage in the realization of nitrification after developing conventional wastewater treatment plants with ozonation.



1. GİRİŞ

1.1 Konunun Anlam ve Önemi

Artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımında önemli artış meydana gelmiştir. Ekolojik dengedeki bu değişiklikler yaşamın temel kaynağı olan suyun kalitesinin bozulması ve miktarının da her geçen gün azalmasına neden olmuştur. Bu sebeplerle, günümüzde atıksuların arıtılması konusunda daha sıkı çevre mevzuatları uygulanmaya başlanmış, arıtılmış atıksuların tekrar kullanımı ve geri kazanımı çalışmaları da hız kazanmıştır.

Artan su tüketimi neticesinde ortaya çıkan evsel ve endüstriyel atıksular ya kanalizasyon sistemleriyle toplanarak atıksu arıtma tesislerinde arıtılmakta ya da arıtılmadan doğrudan alıcı ortamlara verilmektedir. Arıtılmadan alıcı ortama verilen atıksular, yüzeysel sulara ve yeraltısularına karışmakta ve birçok çevresel sorunu beraberinde getirmektedir.

Konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde uygulanan prosesler bazı kirleticilerin gideriminde yeterli olmamaktadır. Bu yüzden kirleticilerin gideriminde yeni yada geliştirilmiş proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bazı mevcut arıtma tesislerinde nitrifikasyon-denitrifikasyon gibi yeni proseslerin inşası için yeterli alanın bulunmadığı görülmektedir. Bu tür tesislerde, ozon prosesi ve kimyasal destekli ön çöktürme prosesi gibi az alan kaplayan ve birden fazla kirleticinin giderilmesinde etkin olan arıtma sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Biyolojik arıtma sonrası uzun süreli ozonlama ile, yüksek oranda KOİ giderimi ve kısmi olarak nitrifikasyon sağlanabilmektedir. Ayrıca steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlar (NSAIDs) grubunun en çok tüketilen, en toksik üyesi olarak bilinen ve biyolojik olarak giderilemeyen diklofenanın giderimi de sağlanabilmektedir. Özellikle aynı grupta yer alan ibuprofen, ketoprofen, naproksen, parasetamol ve salisilik asit gibi farmasötiklerin biyolojik olarak giderilebildiği göz önünde bulundurulduğunda, diklofenanın ozonlamayla giderilmesi bu öncelikli kirleticilerin giderimini de arttırmış olacaktır.

Benzer şekilde kimyasal destekli ön çöktürme sonrası yapılacak ozonlamada da hem KOİ, hemde sülfid ve öncelikli kirleticilerin giderimlerinde etkili olmaktadır. Besi maddesi giderimi olmayan konvansiyonel aktif çamur ya da kimyasal destekli birincil arıtma proseslerinde, nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi olmadığı için, derin deşarj sonrası ilk karışım bölgelerinde, özellikle amonyum azotunun balıklar üzerinde toksik etkisi yanında ortamdaki oksijenin ani tüketimi de söz konusu olabilmektedir. Amonyum azotu ile H_2S ve kolay oksitlenebilir organik maddeler ortamdaki oksijenin tüketilmesine yol açacaktır. Ancak uzun süreli ozonlama ile NH_3 ve H_2S oksidasyonu ve kısmi nitrifikasyon gerçekleşeceğinden derin deşarj etki alanındaki oksitlenmemiş formdaki azot (amonyum azotu) ve kolay oksitlenebilir KOİ miktarlarında önemli oranlarda azaltım sağlanarak ani oksijen tüketimi önlenilebilecektir. Bu yöntemle, aynı zamanda mikroorganizmalar için toksik ve biyobirikim etkileri oluşturan mikrokirlelecilerin giderimi ve tam biyolojik arıtmaya kıyasla çamur miktarında belirli oranda azalma da sağlanabilmektedir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Ozon, dezenfeksiyon gücünün yanında organik ve inorganik bileşikler üzerindeki oksidasyon etkisiyle atıksu arıtımında tercih edilir. Ozon, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı arıtma verimini arttırmak için konvansiyonel yöntemleri destekleyen bir seçenek haline gelmiştir.

Bu çalışmanın amacı, İstanbul'un atıksu arıtma tesislerinden biri olan ATB 'nin farklı kademelerinden alınan atıksu numunelerine kimyasal destekli ön çöktürme ve uzun süreli ozonlama yapılarak derin deşarj öncesi KOİ, diklofenak giderimi ve nitrifikasyon konusunda etkin bir arıtma sisteminin araştırılmasıdır. Bu tür bir ön arıtmayla, alan kısıtı nedeniyle konvansiyonel biyolojik arıtma veya ileri biyolojik arıtma prosesleri uygulanamayan, İSKİ'nin İstanbul Boğazı'na atıksu deşarj eden atıksu arıtma tesisleri için sürdürülebilir bir arıtma seçeneği oluşturulması hedeflenmiştir.

Bu tez kapsamında, öncelikle ATB'ye ait ikincil arıtma çıkış suyuna uzun süreli ozonlama yapılarak KOİ, diklofenak giderimi ve Nitrifikasyon izlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında bu arıtma tesisine giren ham atıksu numunesine, laboratuvar şartlarında kimyasal destekli ($FeCl_3$) ön çöktürme yapılarak uzun süreli ozonlama yapılmıştır. Bu kapsamda, biyolojik arıtma uygulanmaksızın uzun süreli ozonlamanın

aynı parametreler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar mevcut arıtma tesisine ait çıkış suyu kalite verileriyle karşılaştırılmıştır.





2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Ozon ve Üretim Teknolojileri

Ozon, etimolojik olarak Yunancadaki ‘kokan’ anlamına gelen ‘ozein’ kelimesinden gelmektedir. Doğal element ozon ‘Aktif Oksijen’ olarak bilinmektedir. Ozon (O₃) molekülü, üç adet oksijen atomunun birleşmesiyle oluşmuş, stabil olmayan bir yapıya ve simetrik açılara sahip bir moleküldür. (Duran et al, 2006a). Ozon ilk olarak Alman kimyager C.F. Schönbein (1799-1868) tarafından, yıldırım sonrası oluşan kokuya dayanılarak tanımlanmıştır. 1856 yılında ise Thomas Andrews ozonun sadece oksijenden oluştuğunu ve 1863 yılında Soret’in oksijen ile ozon arasındaki ilişkinin formül 2.1 ‘deki gibi olduğunu bulmuşlardır.



Ozon sıcaklığa dayanıklı olmayan ve kendiliğinden oksijene dönüşebilen parçalayıcı aşındırıcı bir gazdır. Bu hassaslığı nedeniyle ozon saklanamaz veya transfer edilemezdir, direkt olarak kullanılacağı ortamda üretilmelidir. (Iglesias, 2002, Bocci ve diğ., 2009).

Ozon günümüzde su kalitesinin artırılmasında sıklıkla kullanılan bir dezenfektan olmasının yanında atıksu arıtımında oksidasyon amaçlı olarakta kullanılmaktadır. Bu yüzden araştırmacılar ozonun birçok faydasından yararlanmak için ozon üretim teknolojileri geliştirmişlerdir.

2.1.1 Ozonun yapısı ve özellikleri

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon, oksijenin bir allotropudur (O₃). Oda koşullarında renksiz ve keskin kokuludur. Ozonun suda 20 °C’de çözünürlüğü 12.07 mg/l’dir. Çözünürlüğü artan sıcaklıkla azalır. Ozon gerek gaz halinde gerekse sulu çözeltisinde çok kararsız olup hızla bozunur.

Çok az enerji gereksinimi ile ozon -112 °C’de koyu mavi renge dönerek sıvılaşır. Yapılan çalışmalar ozonun, oksijene göre 13 kat daha çözünürlüğünün fazla

olduğunun göstermiştir (Başdemir, 1992). Ozonun özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Saf ozonun özellikleri (Metcalf & Eddy, 2014; Wang ve diğ, 2007).

Ozonun Özellikleri	Birim	Değer
Ergime noktası	°C	-192.5 ± 0.4
Kaynama noktası	°C	- 111.9 ± 0.3
Buharlaştırma ısısı, 111.9 °C	kJ/kg	14.90
Molekül ağırlığı	g/mol	48
Kritik sıcaklık	°C	-12.10
Kritik basınç	atm	54.60
Kritik hacim	cm ³ /mol	111
Viskozite, 195.55 °C	cP	4.17
Yoğunluk (g), 0 °C, 1 atm	g/mL	2.144
Yoğunluk (s), -183 °C	g/cm ³	1.574
Çözünürlük, 20 °C	mg/L	12.07

2.1.2 Ozon gazı üretimi

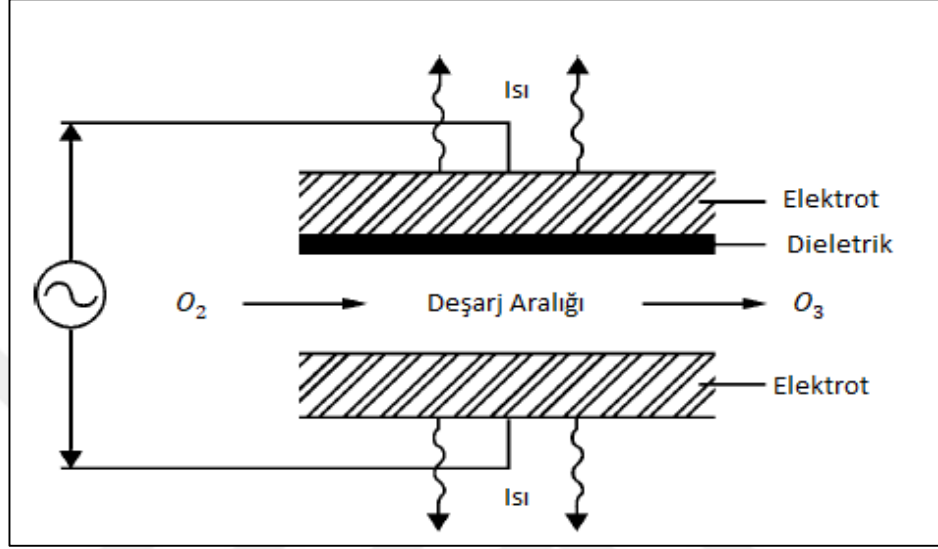
Atmosferde ozon iki adımda oluşur. İlk olarak güneş enerjisi yardımıyla oksijen molekülü parçalanır ve iki oksijen atomu oluşur. Ardından bu oksijen atomları diğer oksijen atomları ile çarpışarak ozonu oluştururlar. Formül 2.2 ve formül 2.3’de dönüşüm mekanizması gösterilmiştir.



Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması, depolanması mümkün olmadığından, ozon uygulanacağı yerde üretilmelidir. Ozon üretimi için genellikle elektriksel (korona) deşarj metodu ve fotokimyasal metot tercih edilir ve uygulanır. Fotokimyasal metot düşük miktarda ve düşük konsantrasyonlarda ozon üretmek için kullanılır. Daha fazla miktarda ve yüksek konsantrasyonlarda ozon üretimi için korona deşarj metodu kullanılmaktadır. Foto-kimyasal ve elektrik deşarj metotlarına ilaveten elektroliz, radyo-kimyasal ve termal metotlarla ozon üreten sistemler bulunmaktadır.

Ozon üretiminde kullanılan en etkin yöntem elektriksel (korona) deşarj tekniğidir. Ozon, yüksek voltaj uygulanan 0,3-3 mm açıklıklı iki dar seramik dielektrik levha (elektrot) arasındaki hava veya saf oksijenden üretilir (Şekil 2.1). Bu sistemle hava kullanılarak %1-3, saf oksijenle %8-10 oranında O₃ içeren bir ozonlu gaz karışımı elde

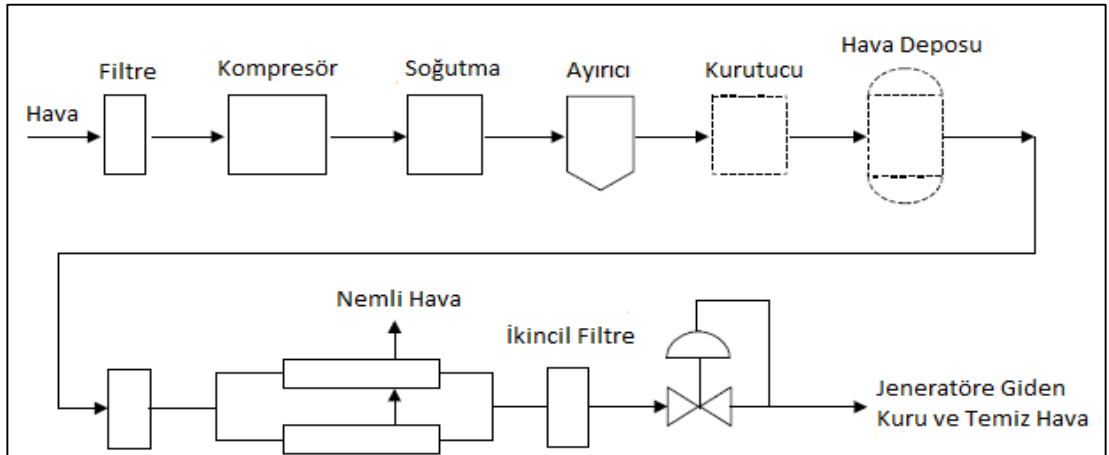
edilebilir. Üretimde temel prensip saf oksijenin veya havanın besin gazı hazırlama ünitesinden geçirilerek ozon jeneratöründe yüksek voltajlı alternatif akım uygulama prensibine dayanır. Bu akım sayesinde oksijen molekülleri birbirinden ayrılır. Daha sonra ayrılmış olan oksijen atomları, oksijen molekülleriyle birleşerek ozon (O_3) molekülünü oluşturur (Kim vd., 1999a).



Şekil 2.1 : Korona deşarj metodu (U.S. EPA, 1999).

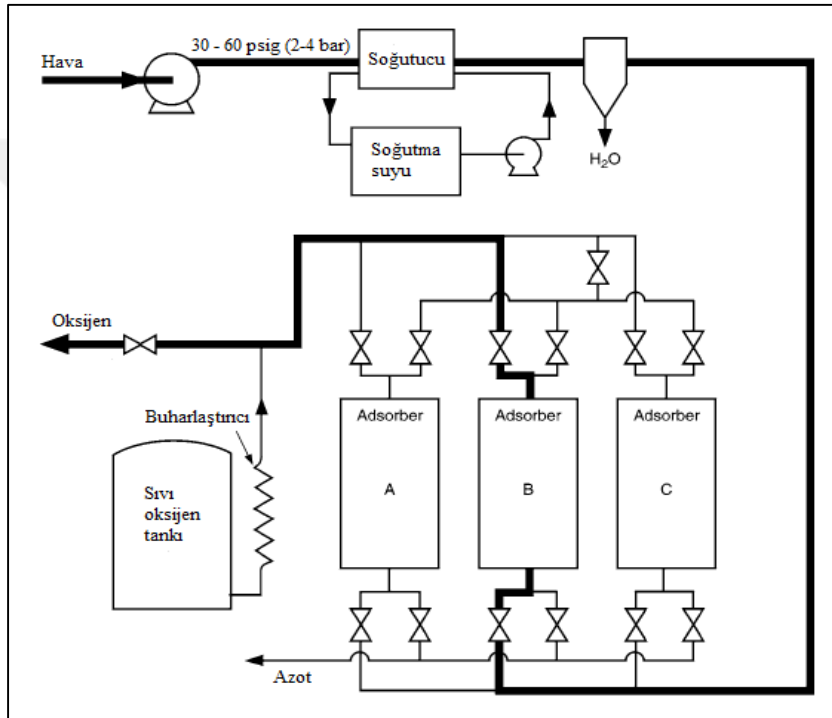
2.1.2.1 Havadan ozon üretimi

Besleme gazı olarak hava ya da oksijence zengin hava kullanılarak ozon üretilir. Ozon üretimi için hava kullanıldığında, havadaki nemin ve partikül haldeki taneciklerin giderilmesi gerekir. Havanın içindeki nemi ve partikülleri gidermek için sırasıyla gaz kompresyonu/sıkıştırma, soğutma-kurutma ve hava filtrasyonu işlemleri uygulanır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Havadan oksijen üretim diyagramı (kaynak: U.S. EPA, 1999).

Oksijence zengin havadan ozon üretimi vakumlu (AVPAS) veya basınçlı adsorpsiyon (PSA) sistemleri kullanılarak yapılır (Şekil 2.3). PSA sistemi genellikle 2 ya da daha fazla adsorban tankından oluşur. Gelen hava kompresör ve soğutma ünitesinden geçtikten sonra adsorban tanklarına gelir. Burada hava içerisinde bulunan oksijen ve azot birbirinden ayrılır. Bu sistemler genellikle küçük arıtma tesisleri için kullanılır. Her iki sistemin nemi adsorbe etmesi ve hidrokarbon, azot gibi maddelerin giderimi sağlayacak donanımsal özelliklere sahip oluşu maliyeti arttırmaktadır (Metcalf & Eddy, 2014).

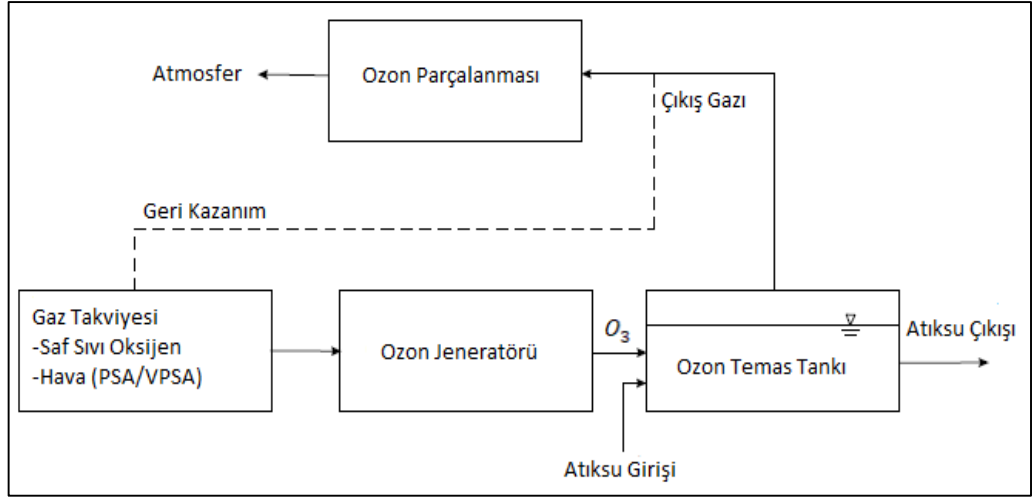


Şekil 2.3 : Basınçlı adsorpsiyon sistemi (PSA).

2.1.2.2 Saf oksijenden ozon üretimi

Besleme gazı olarak saf oksijen kullanıldığında nem ve partikül giderim işlemlerine ihtiyaç duyulmaz. Saf oksijenin, işletme-bakım kolaylığı ve depolanabilme gibi önemli özellikleri olması, işletmeler için büyük kolaylık sağlar. Sıvı oksijen (LOX) temini, ozonun kullanılacağı yerdeki tanklarda depolanarak, yerinde üretilerek veya tankerlerle taşınarak sağlanır. Sıvı oksijen genellikle küçük ölçekli tesislerde kullanılır.

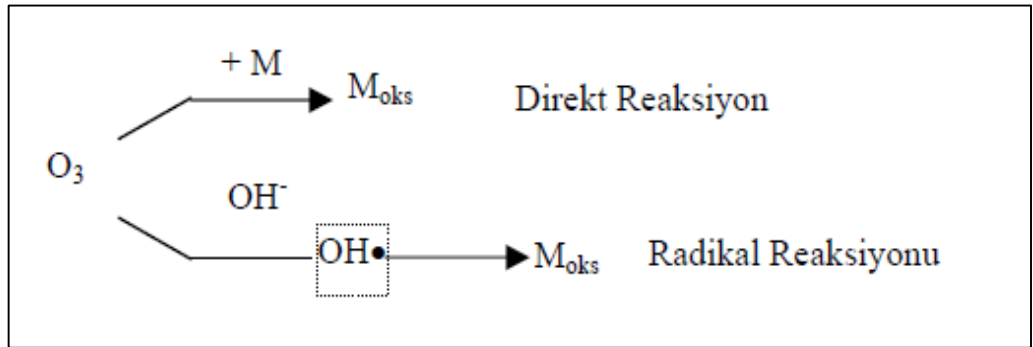
Ozonlama sistemi temel olarak dört bölümden oluşur; besleme gazı ekipmanı, ozon jeneratörü ve ozon temas sistemi ve ozon parçalama sistemi. Ozonlama sistemine ait akış diagramı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Ozon üretim diyagramı (U.S. EPA, 1986).

2.1.3 Ozonun reaktifliği

Ozon, hem gaz hem de çözelti halinde oldukça reaktif ve güçlü bir yükseltgendir. Ozon, suda direkt moleküler ozon (O_3) olarak kompleks yapılar oluşturmak suretiyle ve/veya ozonun parçalanma ürünü olan hidroksil radikalleri aracılığıyla olmak üzere iki farklı mekanizma ile yükseltgen etki gösterir (Şekil 2.5). Moleküler ozon ve hidroksil radikalının sudaki bulunuşu ortamın pH'sına bağlıdır. Asidik ortamda etkili yükseltgen tür moleküler ozon iken daha yüksek pH'larda radikalik türleri baskındır. Düşük pH'da ozon öncül yan ürünler oldukça etkin şekilde parçalar. Ancak bazı kritik pH değerlerinin üstünde ozonun etkinliği azalır ve yan ürün miktarı artar. pH 7,5 civarında oluşan hidroksil radikalleri üzerinden gerçekleşen oksidasyonun hızı çok yüksektir (Uzun, 2011)



Şekil 2.5 : Ozon reaktifliği (Langlais vd., 1991).

Ozon büyük organik maddeleri kısmi oksidasyona uğratarak daha küçük moleküllü bozunabilir veya özümmlenebilir türlerine dönüştürür. Oluşan bu biyobozunur türler biyolojik filtrelerden geçirildiğinde, tat ve koku giderimi sağlanarak, sudan uzaklaştırılmış olur.

Organik bileşikler ve halojenleri içeren suların ozonlanması sonucu meydana gelen yan ürünler arasında en sık rastlanan türler triholametan (THM)'lardır. Ancak, ozonlamanın moleküler ozon mekanizması (pH 6-7) veya hidroksil radikalleri mekanizması (pH $\geq 7,5$) üzerinden gerçekleşmesine bağlı olarak oluşan THM bileşikleri birbirinden farklıdır

Ozon 2+ yüklü demir iyonlarını 3+, 2+ yüklü mangan iyonlarını ise 4+ yüklü türlerine yükseltir. Bu oksidasyon sonucu demir ve mangan iyonları hidroksitleri ve/veya oksitleri halinde çökerek ortamdan uzaklaşır. Çöken türün kimyasal formu işlem yapılan suyun özelliklerine, ortam sıcaklığına ve pH'ya bağlıdır.

Bromür iyonu içeren suların ozonlanması ile bromat, bromoform, bromlanmış asetik asitler, asetonitriller, bromopikrin ve eğer ortamda amonyak varsa siyanobromür gibi bromlanmış yan ürünler oluşur.

2.2 Ozon Temas Tankı Çeşitleri

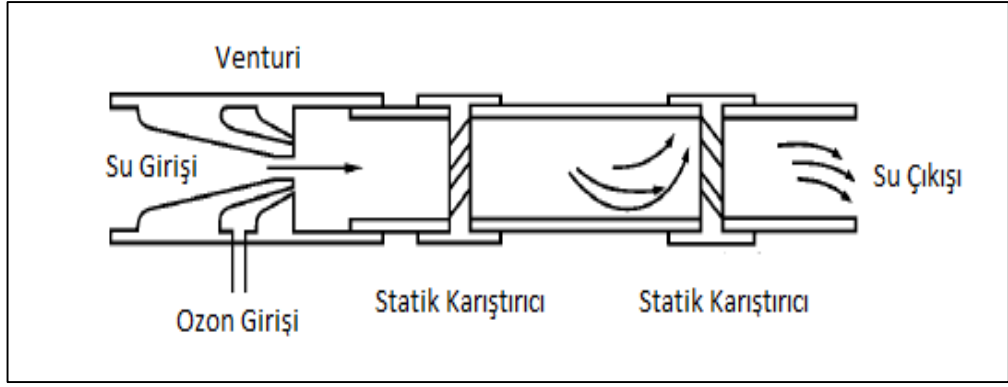
Ozon kontaktörü, yeterli miktardaki ozonun suya veya atıksuya karışmasını sağlar. Ozon gazı su ya da atık suyla karıştığında ozon çözünür ve ortamdaki patojenler dahil organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girer (DeMers; Renner, 1992). Suyla temas sırasında su/atıksuya geçemeyen ozon gazı kontaktörden çıkıp ozon parçalama ünitesine geçer ve buradan atmosfere karışır.

Son zamanlarda su ve atıksu arıtımında ozon kullanımı yaygınlaştığı için çeşitli ozon temas sistemleri kullanılmıştır.

2.2.1 Ana akım enjektörlü temas tankı

Su arıtımı için kullanılan bu temas tankı, ventüri tipi enjektörlerden ve iki ya da daha fazla statik karıştırıcılardan oluşur (Şekil 2.6). Bu tip kontaktörler doğrudan su hattına monte edilir ve sonrasında en az 40 ft (12.19 m) boyunda boru hattı olması gerekir. Kontaktörün maksimum çapı 7.62 cm'dir.

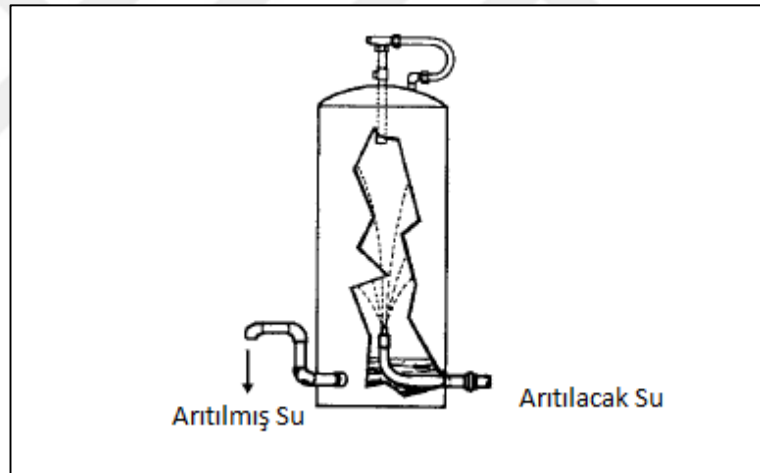
Kontaktördeki basınç kaybını dengelemek için minimum 30 psi (2 bar)'lık su basıncı olması gerekir. Suyun kirlilik durumuna göre, bazı durumlarda su ozon ile aşırı doymuş hale gelebilir. Bu durumlarda arıtılmamış olan su ile karıştırılır. Ana akım ozon enjeksiyon sistemi gibi yan akım enjeksiyonlu sistemlerde kullanılmaktadır. Her iki sistem su ve atıksu arıtımı için kullanılır (Wang vd., 2007).



Şekil 2.6 : Ana akım ozon enjeksiyonu.

2.2.2 Film tabakalı ozon temas tankı

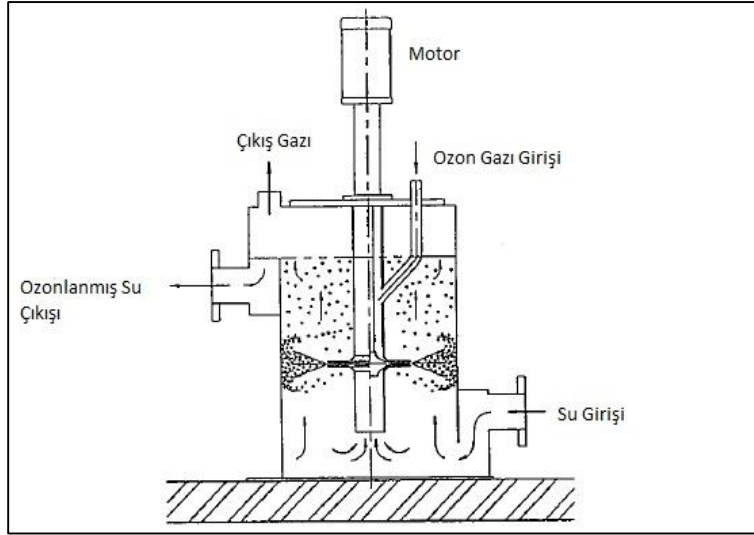
Temel prensip kabarcıkların tersten olmasıdır. Kontamine su püskürtülerek yüksek konsantrasyonlu bir ozonla temas ettirilir (Şekil 2.7). 30 psi (2 atm) lik bir su basıncı altında arıtılmış olan su deşarj edilir. Suyun tankta bekleme süresi 2-4 dakika'dır (Wang vd., 2007).



Şekil 2.7 : Film tabakalı ozon temas tankı.

2.2.3 Türbin karıştırıcılı ozon temas tankı

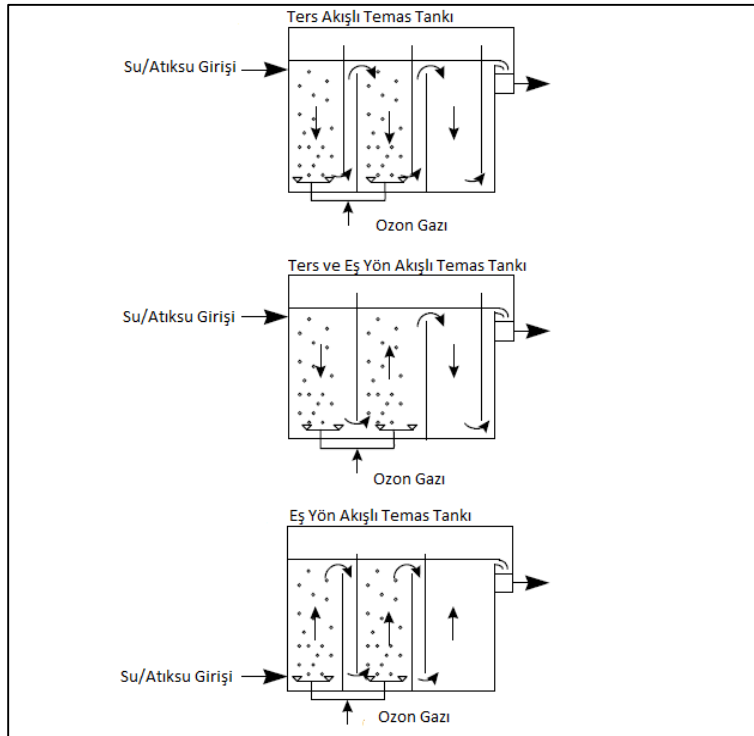
Ozon gazını tanka iletmek ve tanktaki atıksuyla karıştırmak için tribün karıştırıcılar kullanılır. Tipik bir türbin tipi temas tankı Şekil 2.8'de gösterilmiştir (U.S. EPA, 1999). Türbin karıştırıcıların ozon transfer verimi %90'dan fazladır. Ancak bu yüksek verimi sağlamak için yüksek miktarda elektrik enerjisi gerekir (Dimitriou, vd., 1990). Türbin temas tankına gelen gaz debisi sabit tutularak enerji tüketimi aynı değerde muhafaza edilir ancak bu durum ozon transfer veriminin düşmesine neden olur (J. Barlow, 1994). Tank derinliği 1.83-4.57 m ve dağılım mesafesi 1.52-4.57 m arasında değişir (Dimitriou, vd., 1990).



Şekil 2.8 : Tribün karıştırıcılı temas tankı (U.S. EPA, 1999).

2.2.4 Kabarcıklı difüzör temas tankı

Suya ve atıksuya ozon transferi yapmak için pek çok ülkede kabarcıklı difüzör sistemi kullanılır. Difüzörlü temas tankı, ozon transferi ve temas süresi arasında etkileşimi optimize etmek için tasarlanır. Kabarcıklı difüzör teknolojisi; daha az enerji ihtiyacı, yüksek oranda ozon transferi, proses esnekliği ve işletme kolaylığı gibi özellikleriyle öne çıkar. Ozon, tankın altında yer alan 2-3 mm çaplı seramik veya çelik difüzörler yardımıyla ozon kabarcıklı olarak su/atıksuyla karışır.



Şekil 2.9 : Difüzörlü temas tankı (U.S. EPA, 1999).

Atıksuyun/suyun arıtım amacına göre kabarcıklı ozon difüzör tankı 2-6 bölmeli olarak tasarlanabilir. Üç bölmeli tipik kabarcıklı difüzör tankı Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Bölme içerisindeki perdelerle su/atıksu aşağı yukarı yönde hareket eder ve böylece ozon homojen bir şekilde su/atıksu ile temas eder. Kabarcıklı difüzör temas tankı tasarım kriterleri Çizelge 2.2 ve 2.3 'te gösterilmiştir (ozon miktarı ve su hacmine göre temas süresi değişir).

Çizelge 2.2 : Tasarım kriterleri (Roustan ve diğ., 2000).

Kriter	Birim	Aralık
Yükseklik	m	4-7
Transver verimi (işletme şartlarına göre)	%	72-92
Bekleme süresi	dakika	6-20
Yukarı-Aşağı Akış Hızı	m/s	≤ 0.15

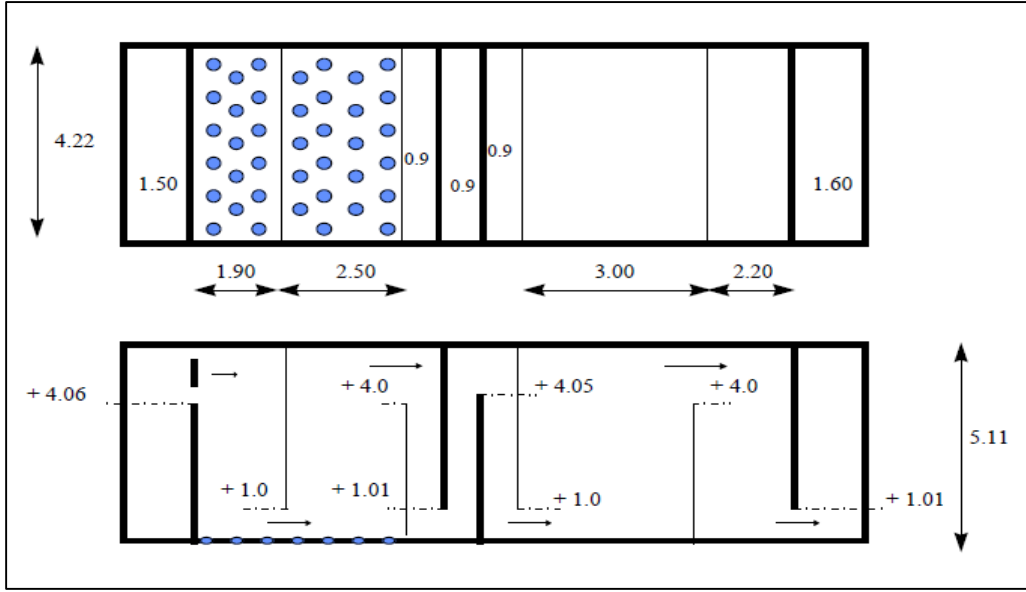
Ozonun tanka transferi difüzörler aracılığıyla sağlanır ve difüzörler tankın ilk iki bölüme tabanından enjekte edilir. Roustan ve diğ. (2000) göre difüzörlü tanklarda ozonun transfer verimi %72-92 arasındadır. Ozonun büyük bir çoğunluğu temas tankının ilk bölümde eklenir. Böylece ozon hızlı bir reaksiyon ile çözünmüş forma dönüşür. O_3 ve su karışımı daha sonra reaksiyonun daha yavaş olduğu ikinci bölmeye geçer. Diğer bölmeler, daha yavaş cereyan eden reaksiyonların tamamlanmasını ve ozonun sudan ayrılmasını sağlar. Bu yüzden ilk iki bölme “reaksiyon”, diğer bölmeler ise (O_3 eklenmeksizin) “temas” bölmeleri olarak ifade edilirler.

Çizelge 2.3 : Genel tasarım kriterleri (Mulder ve diğ, 2015).

Kriter	Birim	Aralık
Ozon dozajı	g O_3 / g ÇOK	0.6-0.9
Ozon konsantrasyonu	mg O_3 /L	4-14
Bekleme süresi	dakika	15-30
Enerji tüketimi	kWh/kg O_3 h	10
Enerji tüketimi	W/arıtılmış m^3	45
Yukarı akış hızı	m/sa	12
Geri yıkama suyu	% gelen suyun	5-10
Enerji tüketimi	W/arıtılmış m^3	15

ÇOK: 7-15 mg/L

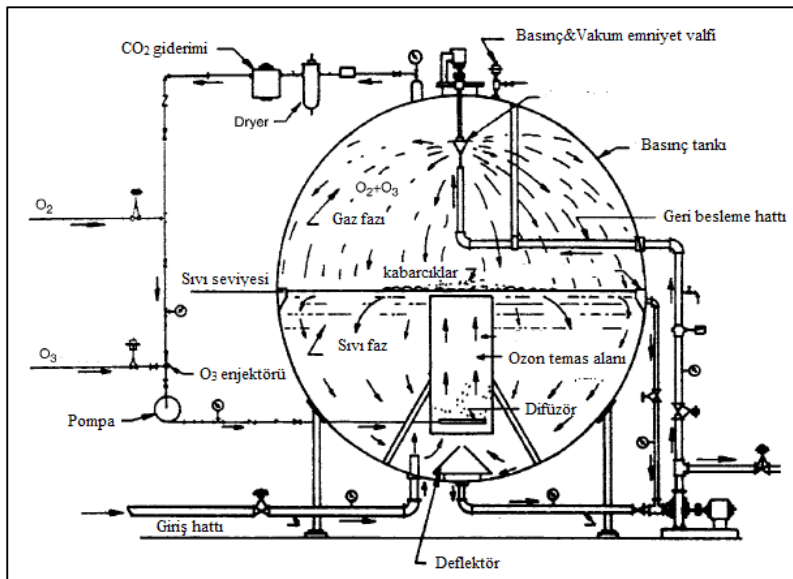
Bir endüstriyel atıksu arıtıma tesisi için tasarlanmış tam ölçekli ozon temas (kabarcıklı difüzör) tankı hacmi $260 m^3$ 'tür. Şekil 2.10'da ozon temas tankının boyutları ve yan kesiti verilmiştir. Ozon tankın ilk iki bölümünden enjekte edilmiştir ve tipik perdeleme sistemleriyle atıksuyun hareketi sağlanmıştır. Tankın yüksekliği ve uzunluğu sırasıyla 4.22 m ve 15.4 m olup eni 5.11 m'dir.



Şekil 2.10 : Beş bölmeli difüzör tankı (Bin ve diğ., 2000).

2.2.5 Yüksek basınç odalı temas tankı

İnovatif bir ozon- oksijen temas tankıdır. Kabarcıklı difüzör, film tabaka ve türbin sistemli temas tanklarının kombinasyonu sonucu geliştirilmiştir. (Şekil 2.11). Atıksu ve çamur arıtımı için elverişlidir. İlk olarak 40 psig (2.76 bar) lik bir basınç oluşuncaya kadar oksijen basınç odasına pompalanır. Sonrasında, ozon gazı difüzörler aracılığıyla küçük bölmelere pompalanır. Atıksuyun ya da çamurun bir kısmı geri pompası ile geri devredilir. Atıksu ya da çamur reaktörün üst kısmında yer alan yüksek ozon-oksijen konsantrasyonun olduğu alana püskürtülür. Etkili bir gaz transferi için film tabaka sisteminden yararlanılır.



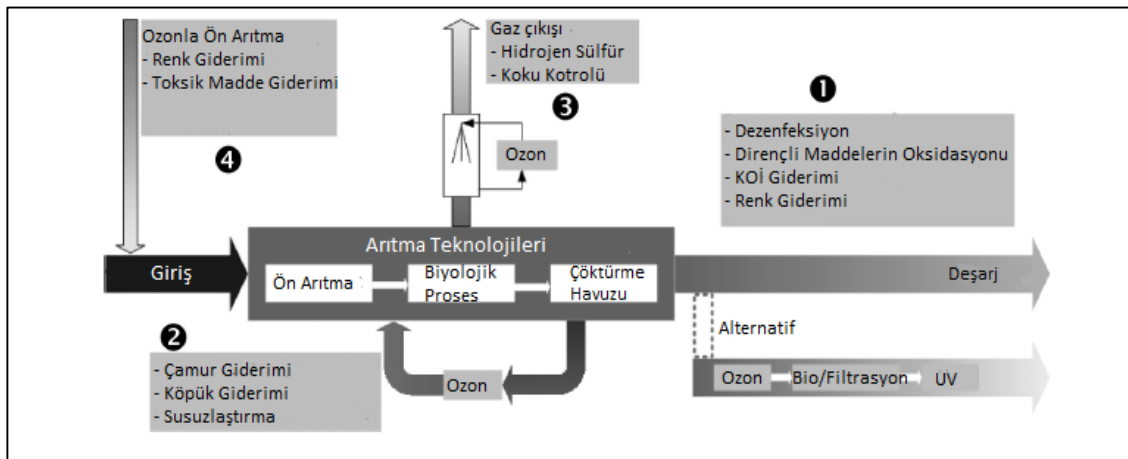
Şekil 2.11 : Basınçlı oksijen-ozon tankı.

2.3 Kentsel Atıksu Arıtımında Oksidasyon Amaçlı Ozon Uygulamaları

Kentsel atıksular genellikle ham evsel atıksular ile ön arıtmadan geçmiş endüstriyel atıksulardan (özellikle hastane atıksuları) oluştuğundan makro kirleticileri ve mikrokirleticileri içerir.

Makro kirleticiler fizikokimyasal ve mikrobiyolojik olarak sınıflandırılabilir. Bilinen fizikokimyasal makro kirleticiler KOİ, BOİ₅, TOK, AKM, TKN gibi atıksuda organik kirlilik göstergesi olan parametrelerdir. Mikrokirleticiler ise, hastane atıksularında bulunan ve konsantrasyonları ng/l ile µg/l arasında değişebilen kirleticilerdir. Daha küçük miktarlarda bulunmalarına rağmen, kalıcı ve biyo-parçalanabilirliklerinin zor olması nedeniyle bu kirleticiler (kimyasal maddeler, farmasotikler ve kişisel bakım ürünleri (PPCP'ler), solventler, radyonükleidler, endokrin bozucular, ve ağır metaller) çevrede toksik, kanserojen ve mutajen etki gösterirler. Bu tür mikro kirleticileri atıksulardan gidermek için konvansiyonel atıksu arıtma sistemleri yetersiz olduğundan ileri arıtma sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Mikrokirleticilerin oluşturduğu kirliliğin giderilmesi ancak ozon oksidasyon prosesleri gibi gelecek vaat eden ileri arıtım teknolojileri ile mümkün olabilmektedir (Yaşar ve diğ., 2013).

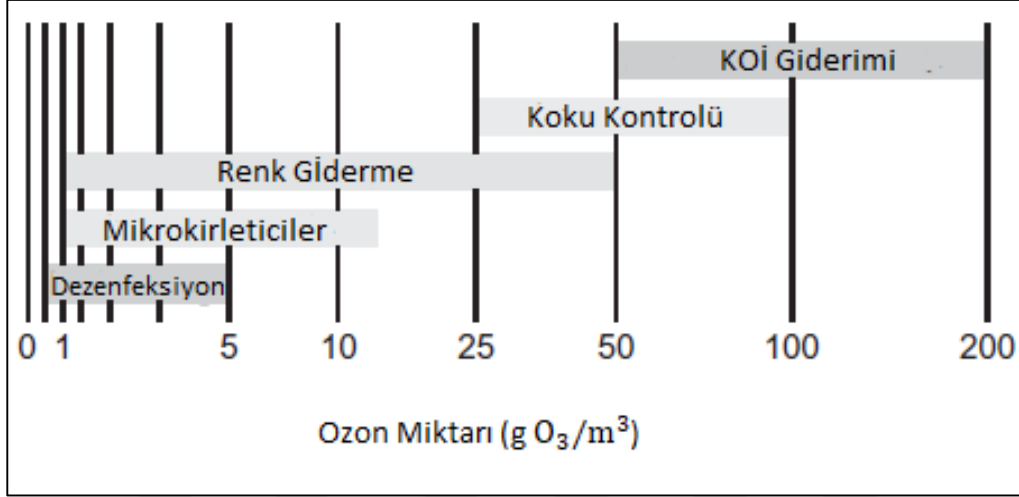
Kentsel Atıksu arıtımında ozonlama, genellikle koku, renk, KOİ, TKN, mikro kirleci giderimi, koagülant yardımcısı, düşük çamur üretimi, kısmi nitrifikasyon ve dezenfeksiyon amacıyla yapılır. Konvansiyonel bir atıksu arıtma tesisinde, ozon uygulama noktaları ve amaçları Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Atıksuda ozon uygulama noktaları (Ried ve diğ, 2009).

Atıksuya uygulanan ozon miktarı ve uygulama noktasına bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilir. Atık suyun karakterizasyonuna göre ozon miktarı belirlenir ve uygulanır

(Şekil 2.14). Bunun sonucunda dezenfeksiyon, mikrokirleticilerin giderimi, renk giderimi, koku kontrolü ve organik madde gideriminin artması sağlanır (Ried vd., 2009).



Şekil 2.13 : Ozon miktarına bağlı etkiler.

2.3.1 Birincil arıtım ve sonrası

2.3.1.1 AKM, renk giderimi ve düşük çamur üretimi

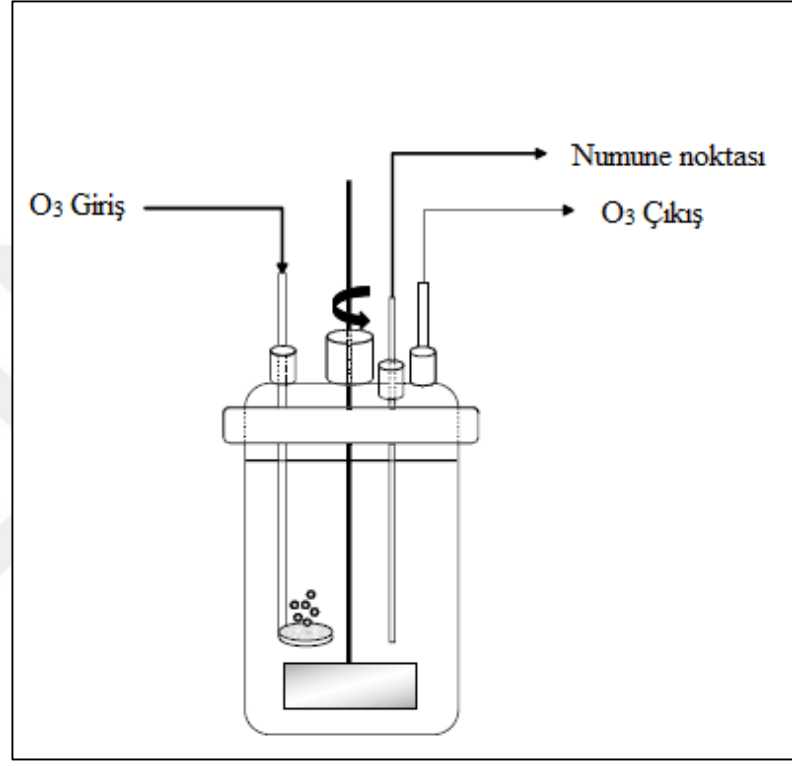
Ozonun uygulama noktalarından biri birincil kademe arıtım olarak kullanılmasıdır. Ozon birincil arıtım olarak kullanıldığında katı maddeler giderilir ve ön çöktürme tankından çıkan çamur miktarında azalma meydana gelir. Bunun yanı sıra kimyasal destekli bir ön çöktürme yapılan tesislerde ozon koagülant yardımcısı görevi görür. Kullanılan kimyasal miktarında azalma sağlayarak kimyasal tüketimini azaltır. Izgaralardan geçmiş ham atıksuya ve ön çöktürme çıkışında ozonlama yapılarak farklı kirleticilerin giderilmesi üzerinde bir çok çalışma yapılmıştır.

Cerro de la Estrella Atıksu Arıtma Tesisi (Meksika):

Campos-Reales-Pineda ve diğ., (2008) yapmış olduğu laboratuvar ölçekli çalışmada, Cerro de la Estrella Atıksu Arıtma Tesisi için ozonun kimyasal destekli ön çöktürme prosesine etkisi araştırılmıştır.

Kaba ızgaralardan geçmiş kentsel atıksuya jar test düzeneğinde kimyasal destekli ön çöktürme yapılmıştır (APT). Koagülant olarak alüminyum sülfat (60 mg/L) kullanılırken flokülasyon için herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır. Renk ve bulanıklık giderimi ve çamur üretimi analiz edilmiştir. Bu düzenek Şekil 2.15'te gösterildiği gibi ozonlama ile yeniden dizayn edilerek (O₃EAPT), APT ile

karşılaştırılmıştır. Ayrıca atıksuya APT öncesinde de ozon uygulanarak üç farklı durum (Çizelge 2.4) için sonuçlar elde edilmiştir. Sadece alüm (60 mg/l) kullanılan çalışmada renk ve bulanıklık sırasıyla %71.6 ve %77.5 giderilmiştir. APT öncesi ozonlama ve O₃EAPT çalışmaları ise iki farklı ozon dozajında çalışılmıştır. Analizler sonucu yenilenen ozon detekli jar test düzeneği (O₃EAPT) ile bulanıklık ve renk daha fazla giderilmiştir. Çamur üretiminde ise azalma görülmüştür.



Şekil 2.14 : Ozon ve alüm destekli jar test düzeneği.

Bu giderimlerin yanında, O₃EAPT için 2 mg/L ozon ve 30 mg/L alüm kullanılarak APT ile aynı oranda bulanıklık giderilmiştir. Aynı TKM giderimi için ise 2 mg/L ozon ve 45 mg/L alüm kullanılmıştır. (Campos-Reales-Pineda ve diğ, 2008).

Çizelge 2.4 : İleri ön arıtma (APT) için ozonlama.

Kriter	Giderim (%)	Alüminyum sülfat (60 mg/l)	APT Öncesi		O ₃ EAPT	
			3 mg/l	6 mg/l	3 mg/l	6 mg/l
Renk	71.6		72.3	74.6	76.1	73.9
Bulanıklık	77.5		83.3	82.6	83.0	82.2
Çamur üretimi (mL/L)		31.0	28,7	29.7	25.5	26.5
Çökelme hızı (m/dk)		0.111	0.120	0.126	0.139	0.146

Ham atıksu: Bulanıklık = 127 NTU; Renk = 750 Pt Co U.

APT ve O₃EAPT'ta kullanılan alüm miktarı 60 mg/l'dir.

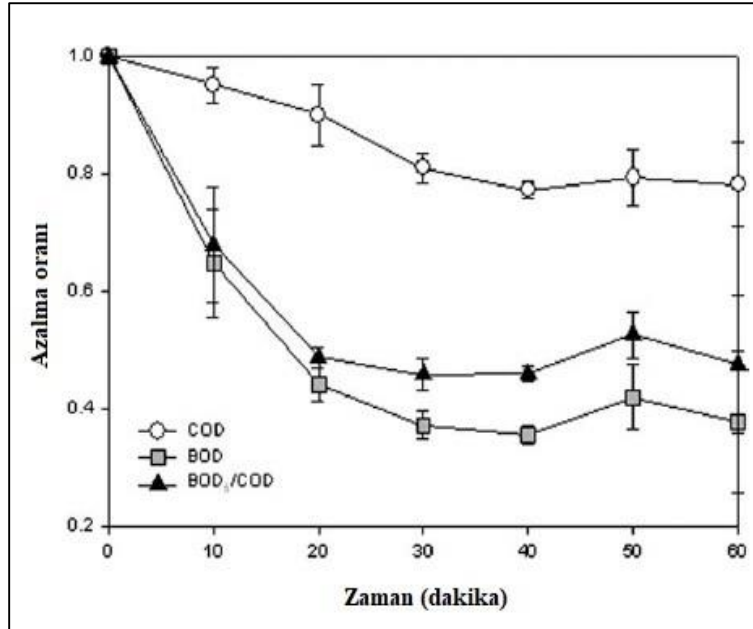
2.3.1.2 KOİ, BOİ ve TKN giderimi

Mondala ve diğ. (2010) yapmış olduğu laboratuvar ölçekli çalışmada, birincil arıtılmış kentsel bir atıksuyun ozonlama ile fermentasyon işlemlerinde yeniden kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kentsel atıksuyun kalite parametreleri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 : Birincil arıtım çıkış karakterizasyonu.

Parametreler	Değer
pH	7.0±0.1
BOİ ₅ (mg/L)	133±48
KOİ (mg/L)	396±94
NH ₄ – N (mg/L)	22±3
NO ₃ - N (mg/L)	yok
NO ₂ - N (mg/L)	4.2±0.9
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	8.9±1.1

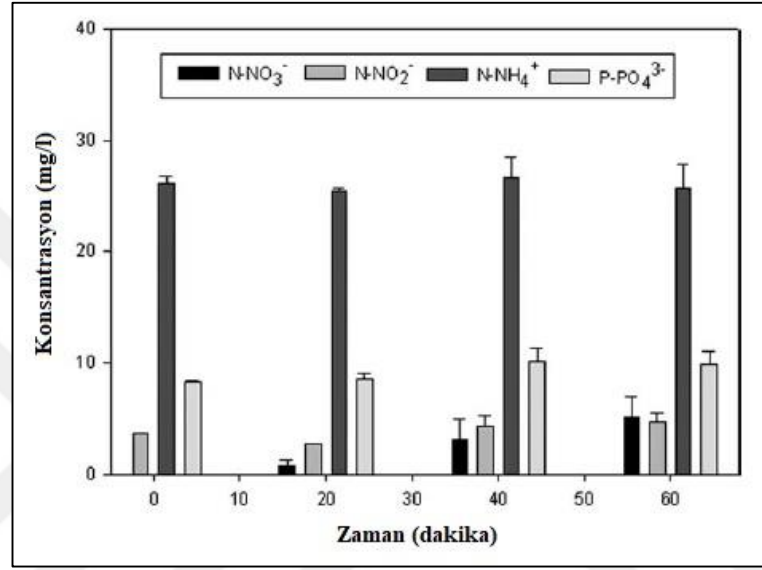
Deneysel çalışmada, 1 litre hacimli ve ağırlıkça %3 (w/w) ozon gazı içeren difüzörlü ozon temas tankı kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 60 dakika ozon uygulanarak BOİ₅, KOİ, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N ve P-PO₄³⁻ konsantrasyonları izlenmiştir. 60 dakikalık periyotta KOİ maksimum %30 giderilmiştir. BOİ₅ ise ilk 20 dakikada hızlı bir şekilde azalma göstermiş ve yaklaşık %60 giderilmiştir. BOİ₅ ve KOİ’nin zamana bağlı değişimi Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 : BOİ ve KOİ’nin zamana bağlı değişimi (Mondala ve diğ, 2010).

Ozonlama süresince NH₄-N ve P-PO₄³⁻ konsantrasyonların ciddi bir değişim olmazken NO₂-N konsantrasyonu kısmen artmıştır (Şekil 2.16). 20. dakikadan sonra

nitrat konsantrasyonunda artış gözlenmiş ve 60 dakika sonunda 5 mg/l olmuştur. Amonyum miktarında azalma olmaması ve düşük miktarda nitrat oluşması, ozonun seciciliği ve ozon konsantrasyonu ile ilgilidir. Düşük dozajlı ozonlamalarda, ozon azotlu maddeleri oksitlemekten önce karbonlu maddeleri oksitler (McCarthy ve diğ., 1974). Bu yüzden nitrit ve amonyum konsantrasyonlarında ciddi bir azalma meydana gelmez. Ancak yüksek ozon dozajında amonyum kolayca oksitlenir ve daha yüksek miktarda nitrat oluşur.



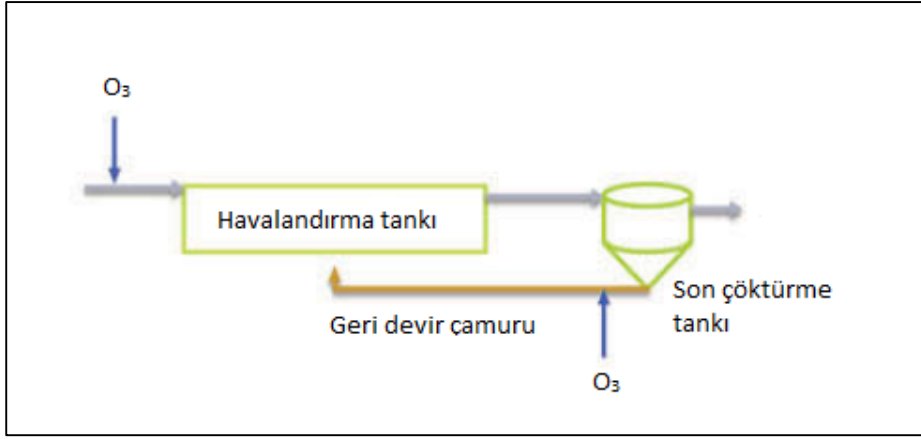
Şekil 2.16 : Nutrient konsantrasyonlarındaki değişim.

Bellecombe kentsel atıksu arıtma tesisi (Fransa):

Bellecombe atıksu arıtma tesisi evsel (%50) ve hastane (%50) atıksularını içeren ve konvansiyonel aktif çamur (CAS) prosesine sahip bir tesistir. Domenjoud ve diğ. (2017), konvansiyonel olarak arıtılan bu kentsel atıksu arıtma tesisinde mikrokirletici gideriminin yanında bazı konvansiyonel parametrelerin giderilmesi için pilot ölçekli çalışma yapmışlardır. Havalandırma tankı girişinde ve geri devir çamuruna farklı dozajlarda ozon uygulanarak iki uygulama noktası (Şekil 2.17) için karşılaştırma yapılmıştır.

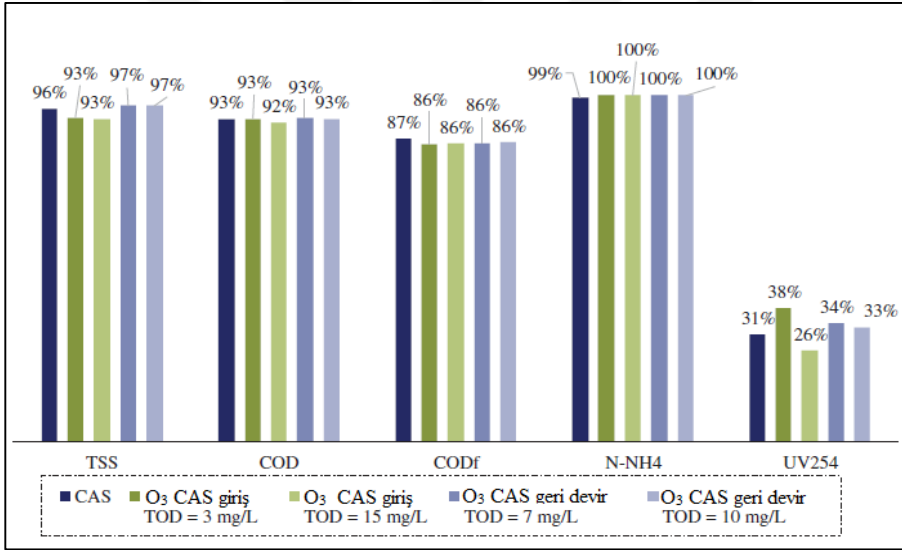
Biyolojik reaktör kapasitesi 60 l/sa ve hidrolik bekleme süresi (HRT) 23 saattir. Nitritifikasyonu tamamen gerçekleşmek için çamur yaşı minimum süre (4-12 gün) seçilmiş ve işletilmiştir. Değişen çamur sıcaklığı çamur yaşını etkilemiştir. MLSS (karışık sıvı askıda uçucu katı madde) konsantrasyonu 2-3 g/l dir.

Biyolojik arıtma girişinde enjekte edilen ozon miktarı 3 ve 15 mg/l, geri devir çamuru için ise 7 ve 10 mg/l'dir. Her iki nokta için temas süresi 0-60 saniye arasındadır.



Şekil 2.17 : Ozon uygulama noktaları.

Ozonun uygulanması CAS arıtımını ve çıkış suyu kalitesini etkilememiştir (Şekil 2.18). Toplam askıda katı (TSS), KOİ ve NH₄-N giderimleri sırasıyla %95±2, %93±1 ve %99-100'dür. Ayrıca çıkış suyunda nitrit (0.13±0.1 mg/L) ve nitrat (42±4 mg/L) bulunması, N-NH₄'ün (43±6 mg/l) nitrata dönüştüğünü göstermiştir.

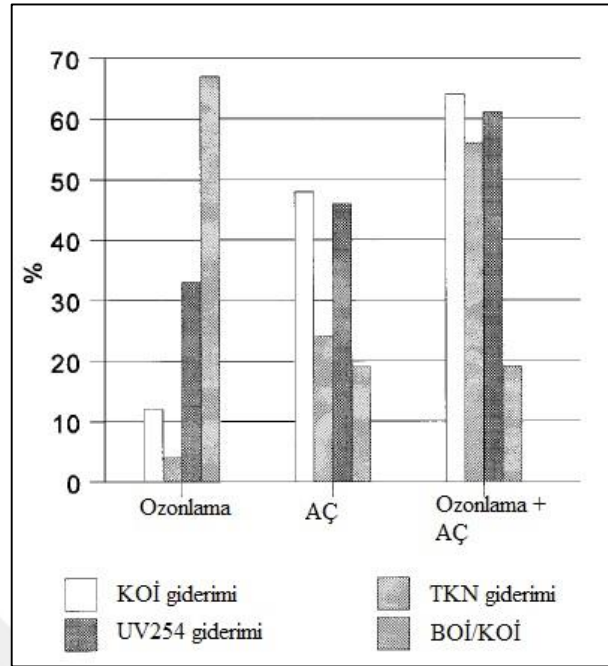


Şekil 2.18 : Ozon dozajına göre giderim verimleri.

Beltran ve diğ. (1999) yapmış olduğu laboratuvar ölçekli çalışmada, biyolojik arıtma (aktif çamur) öncesinde ozonlama yapılarak biyolojik parçanabilirliğin artırılması ve organik madde gideriminin sağlanması hedeflenmiştir.

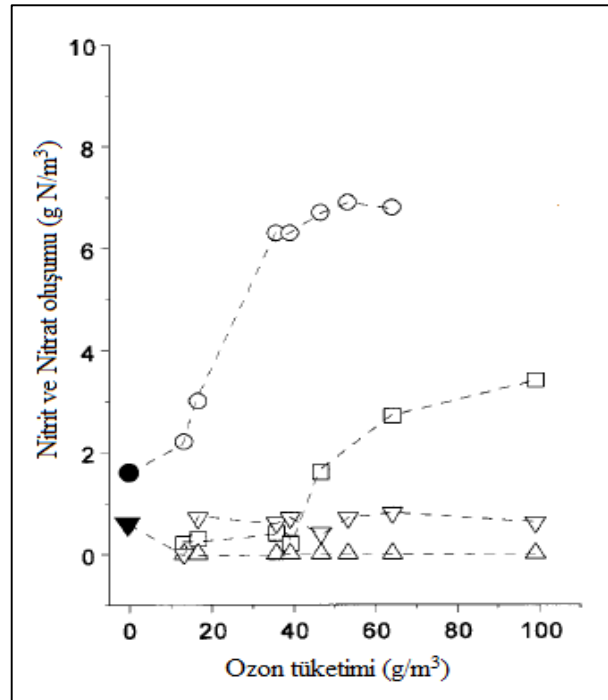
BOİ/KOİ oranı ham kentsel atıksuda 0.57 iken, ön ozonlamayla (D_{O₃}:40 mg/l, T: 18-36 dak) 0.69 olmuştur. Ön ozonlama ve aktif çamur sistemi (HRT: 5 sa, MLVSS: 1.6 g/l) kombinasyonu ile BOİ ve KOİ gideriminde artış sağlanmıştır. Ön ozonlama olmadan BOİ ve KOİ %80 ve %47 giderildiği gözlenirken, ön ozonlama ve aktif çamur kombinasyonu ile BOİ ve KOİ sırasıyla %88 ve %66 giderildiği gözlenmiştir. Ön

ozonlama, aktif çamur prosesindeki TKN giderimini de arttırmıştır. (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : KOİ ve TKN gideriminde proseslerin karşılaştırması.

Tüketilen ozon dozu az olan durumlarda ($<40 \text{ g/m}^3$) TKN çok az miktarda giderilmiştir ancak ozon dozu arttıkça TKN gideriminde artış gözlenmiştir. Optimum ozon dozunda ($\text{D}_{\text{O}_3}:40\text{-}60 \text{ g/m}^3$) TKN giderimi %24'ten %51'e artmıştır. Nitrat ve nitrit oluşumu TKN giderimine ve tüketilen ozon miktarına göre artmıştır (Şekil 2.20).

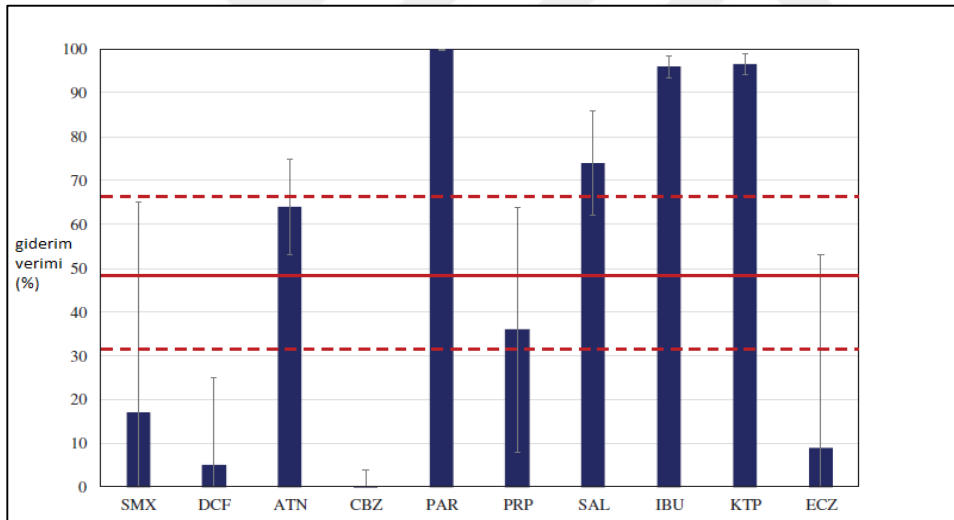


Şekil 2.20 : Nitrit ve nitrat oluşumu (Δ : Ozon ile nitrit, ∇ : Ozon+AÇ ile nitrit, $\square$: Ozon ile nitrat, $\circ$: Ozon+AÇ ile nitrat).

2.3.1.3 Mikrokirletici giderimi

Biyolojik olarak giderilmesi zor olan mikrokirleticiler ozonlama ile ikincil arıtmaya sonrası giderilebileceği gibi birincil arıtmada da kısmen giderilebilir. Artrit, ankilozan spondilit ve akut kas ağrısı tedavisinde kullanılan ve steroid olmayan anti-enflamatuar ilaçlar (NSAID) sınıfında yer alan ve biyolojik olarak zor ayrışan diklofenağa kentsel atıksu arıtma tesislerinde sıklıkla rastlanır. Kentsel atıksu arıtma tesislerinin girişinde diklofenak konsantrasyonları maksimum 0.44 ile 7.1 µg/l arasında iken, ortalama konsantrasyonlar 0.11 - 2.3 µg/l arasındadır (Vieno & Sillanpää, 2014).

Domenjoud ve diğ. (2017) yapmış olduğu çalışmaya göre belirlenen 10 mikrokirletici biyolojik olarak ortalama %49 giderilmiştir (Şekil 2.21). Parasetamol (PAR), ibuprofen (IBU) ve ketoprofen (KTP) %90'nın üzerinde giderilirken, salisilik asit (SAL), atenolol (ATN) and propranolol (PRP) ortalama %20-80 giderilmiştir. Son olarak diklofenak DCF), sülfametaksazol (SMX), karbamazepin (CBZ) ve ekonazol (ECZ) %20'nin altında giderilmiştir.



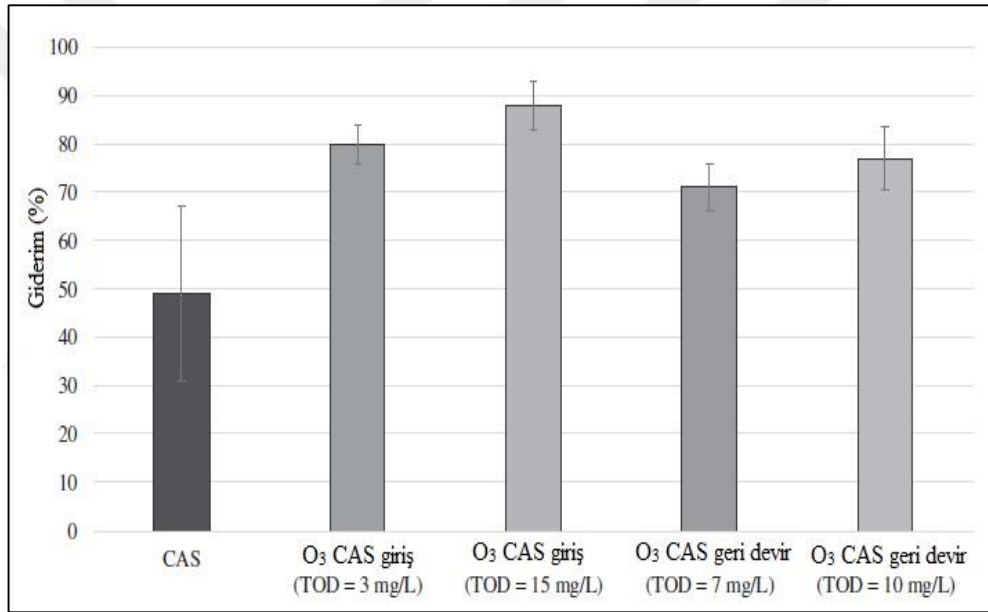
Şekil 2.21 : Belirlenen mikrokirleticilerin aktif çamur prosesi ile giderimi (%).

Belirlenen 10 mikrokirleticinin giderimini arttırmak için CAS girişinde 3 ve 15 mg/l, geri devir çamurunda ise 7 ve 10 mg/l ozon transfer edilmiştir.

Parasetamol, ketoprofen, ibuprofen ve salisilik asit biyolojik olarak kolay giderildiği için ozon bu kirleticilerin giderimlerinde ciddi bir artış sağlamamıştır. Ancak ozon uygulamasıyla sülfametaksazol, diklofenak, atenolol ve karbamazepin gideriminde ciddi artış gözlenmiştir. Ozonlama sonrası sülfametaksazol, diklofenak, atenolol ve karbamazepin giderim verimleri sırasıyla %70, %45, %90 ve %49 Propranolol ve ekonazol gideriminde ise daha az artış gözlenmiştir.

CAS prosesi öncesi 3 mg/l ozon transfer edildiğinde 10 mikrokirletici toplamda %80 giderilmiştir. Bu durum konvansiyonel biyolojik arıtma ile karşılaştırıldığında belirlenen mikrokirleciler yaklaşık %30 daha fazla giderilmiştir (Şekil 2.22). TOD 15 mg/l olduğunda ise sadece %8 oranında bir artış olmuştur. Geri devir çamuruna 7 ve 10 mg/l ozon transfer edildiğinde (1.1, 1.5 mg/MLSS), belirlenen 10 mikrokirletici toplamda sırasıyla %71 ve %77 giderilmiştir.

Sonuç olarak biyolojik arıtma girişinde atıksuya enjekte edilen 3 mg/l ozon geri devir çamuruna enjekte edilen 7 mg/l ozondan daha etkilidir. Fazla ozon kullanımı maliyeti arttıracığından havalandırma hazunda girişinde (CAS girişi) ozon uygulanması tercih edilmiştir.



Şekil 2.22 : CAS ve ozon ile mikrokirletici giderimleri.

2.3.2 İkincil arıtım sonrası

2.3.2.1 AKM ve renk giderimi

Kentsel atıksular farklı endüstrilere ait atıksuları içerdiğindem bazı durumlarda boyar madde oranları yüksek olabilmektedir. Bu durum atıksuyun rengine tesir etmektedir. Genelde boyalı atıksular koagülasyon, flokülasyon ve filtrasyonu izleyen konvansiyonel arıtma sistemleri ile arıtılabilmektedir. Ancak son yıllarda oksidasyon amaçlı ozonlama ile ikincil arıtım çıkışında renk giderimi sağlanmaktadır.

Chino havzasında (Kaliforniya) bulunan 18940 m³/gün kapasiteli bir kentsel atıksu arıtma tesisinde mikro floklar oluşturmak ve askıda katı maddeleri gidermek için ozon

uygulanmıştır. İkincil olarak arıtılmış atıksuda, 10 mg/L ozon kullanılması sonucu askıda katıma madde miktarının azaldığı görülmüştür (Rice ve diğ, 1991).

Renk verici maddeler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atıksuyun arıtımını güçleştirmektedir (Asfour ve diğ., 1985). Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar (Lin & Chen, 1997). Bu yüzden renk giderim verimini arttırmak için alternatif arıtma tekniklerine ihtiyaç duyulur. İkincil arıtım sonrasında renk gidermek için yapılan ozon oksidasyon çalışmaları ve sonuçları Çizelge 2.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 : Ozonlama ile renk giderimi (Pareskeva ve diğ, 2002).

Kaynak	Ozon miktarı (mg/l)	Birim	Renk	Renk (ozonlama sonrası)	Giderim (%)
Nebel vd., 1973	12-16	Alpha units	20-100	n/a ^a	79
Fressonnet-Chambarlhac vd., 1983	6-9	mg/L platinum	5	<5	n/a
Toffani and Richard, 1995	20	UV _{abs} , 420 nm (5cm)	0.3-0.5	n/a	60-80
Sasai vd., 1997	15	Standard Z-7880	1.4	0.2	33
Churchley ve Upton, 1997	9.5	UV abs/cm			
		400 nm	0.095	0.040	
		450 nm	0.075	0.020	
		500 nm	0.070	0.020	
		550 nm	0.055	0.012	
		600 nm	0.040	0.010	
		650 nm	0.020	0.005	
Paraskeva vd., 1998	2.5-5	UV _{abs} , 400 nm	0.15-0.2		15-30
Sallanko & Okkonen 2009	20-40	mg Pt/L	65	9.1	80-86

2.3.2.2 KOİ, BOİ ve TKN giderimi

İkincil arıtıma çıkışında ozonlama ile KOİ ve BOİ₅ giderimi mümkündür. Ancak kentsel atıksular farklı karakterizasyonlara sahip olduğundan giderim verimleri farklılık gösterir. Ozon miktarı arttırılarak daha yüksek oranda KOİ ve BOİ₅ giderim sağlanabilir. Ozonlama sonrası biyolojik olarak ayrışabilen çözünmüş organik madde miktarı ve biyoaktivite artar. Bu yüzden BOİ konsantrasyonu düşük ozon dozajında bir süre artış gösterir (Sallanko & Okkonen, 2009). Daha sonra ozon dozaj miktarının armasıyla bu BOİ konsantrasyonu düşer. İkincil arıtım sonrası ozonla KOİ giderimi

atıksuyun yapısına, ozon konsantrasyonuna ve temas süresine göre farklılık göstermektedir. Örneğin, Nebel ve diğ. (1973) yaptığı çalışmada KOİ %23 giderilirken, Paraskeva ve diğ. (1998) çalışmada KOİ %20-40 giderilmiştir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7 : Ozonlama ile KOİ giderimi.

Kaynak	Ozon dozu (mg/l)	KOİ (mg/l)	KOİ (ozonlama sonrası) (mg/L)	Giderim (%)
Gardiner ve Montgomery, 1968	6-21	26-56		n/a ^a
Nebel vd., 1973	12-16	20-40	n/a	23
Fressonnet-Chambarlhac vd., 1983	6-9	20-35	15-30	n/a
Legube vd., 1987	6-12	33-75	n/a	25
Absi vd., 1993	14	40-170	n/a	5
Toffani ve Richard, 1995	20	120-200	n/a	30-50
Sasai vd., 1997	15	20	13	33
Paraskeva vd., 1998	2.5-5	22-49		3-50
	5-10			20-40
	10-30			30-75

^an/a: mevcut değil

Benzer şekilde BOİ₅ giderimi de atıksuyun yapısına, ozon konsantrasyonuna ve temas süresine göre farklılık göstermektedir. Örneğin, Nebel ve diğ. (1973) yaptığı çalışmada BOİ₅ %15 giderilirken, Paraskeva ve diğ. (1998) yaptığı çalışmada BOİ₅ %16-67 giderilmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından BOİ₅ gidermek amacıyla yapılan çalışma sonuçları ise Çizelge 2.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.8 : Ozonlama ile BOİ₅ giderimi.

Kaynak	Ozon dozu (mg/l)	BOİ ₅ (mg/l)	BOİ ₅ (ozonlama sonrası) (mg/L)	Giderim (%)
Gardiner ve Montgomery, 1968	6-21	4	5-6	n/a
Nebel vd., 1973	80	12	5	n/a
Legube vd., 1987	12-16	10-25	n/a	15
Absi vd., 1993	6-12	5-23	n/a	50
Paraskeva vd., 1998	18	26-48	n/a	-4
Sallanko & Okkonen, 2009	5-10	5-30		16-67
	45-78	15.3*	15-11	2-30

n/a: mevcut değil.

*: BOİ₇

Calafell (İspanya) ve Grasse (Fransa) Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi:

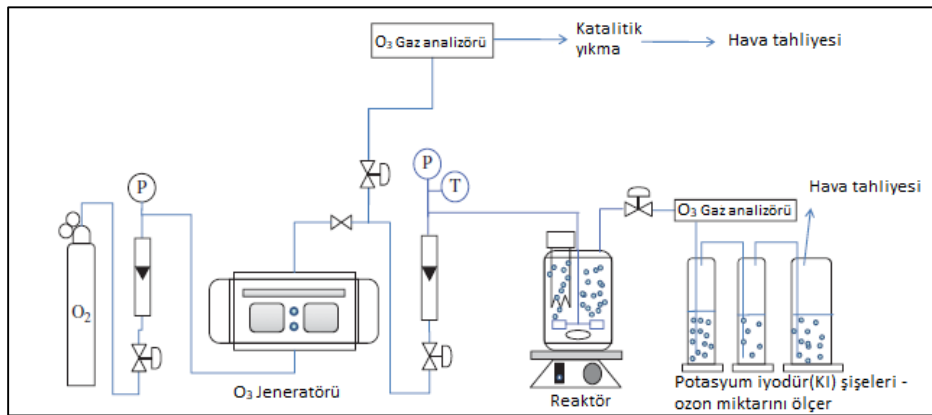
Domenjoud ve diğ. (2011) yapmış oldukları laboratuvar ölçekli çalışmada biyolojik olarak arıtılan Calafell (İspanya) ve Grasse (Fransa) kentsel atıksu arıtma tesisi için ozonla arıtım çalışmaları yapılmıştır. Ozonun atıksu karakterizasyonu için kullanılan konvansiyonel parametreler (KOİ, ÇOK) üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Calafell atıksu arıtma tesisinde ikincil arıtımı konvansiyonel aktif çamur prosesi ve kum filtrasyonundan oluşurken, Grasse AAT ikincil arıtımı membran biyoreaktör'den (MBR) oluşur. Bu iki atıksu arıtma tesisine ait ikincil arıtma çıkış suyu özellikleri Çizelge 2.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9 : Çıkış suyu kalite parametreleri.

Parametreler	Calafell AAT CAS + Kum filtrasyonu	Grasse AAT Membran Biyoreaktör
pH	7.8	7.3
AKM (mg/L)	5.3	0
BOİ ₅ (mg/L)	5.6	1.4
KOİ (mg/L)	44.2	24.5
NH ₄ – N (mg/L)	23.1	0
NO ₃ – N (mg/L)	8.6	13.1
TİK (mg/L)	45.8	15.1
ÇOK (mg/L)	11.5	6.2

Saf oksijen kullanılarak üretilen ozon 2 litrelik yarı kesikli bir silindirik tanka kabarcıklı difüzör sistemi ile enjekte edilmiştir. Ozon gaz konsantrasyonu 12 ± 1 g/m³ ve gaz debisi 0.1 m³/sa'tir. Güçlü bir manyetik karıştırıcı kullanılarak, ozonun reaktör içinde iyi karışması sağlanmıştır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 : Ozonlama ünitesi.

Calafell ve Grasse atıksu arıtma tesislerinin biyolojik arıtma çıkışından atıksu örnekleri alınıp 90 dakika boyunca ozon ilave edilmiştir. Bu süre sonunda transfer

edilen ozon miktarı sırasıyla 122 mg/L ve 77 mg/L'dir. Ozonlama uygulaması ile sırasıyla %44 (Carefell) ve %55 (Grasse) oranlarında KOİ giderilirken, çözünmüş organik karbon giderimi %12 ve %48'dir (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10 : Deney verileri.

Parametreler	ÇOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TOD (mg/l)	Reaksiyon Süresi (dk)	pH
Calafell AAT	12	44	122	90	8.5
Grasse AAT	48	55	77	90	8.6

Calafell AAT'ne transfer edilen ozon 122 mg/L olduğunda (90 dakika) N-NH₄ konsantrasyonu 9,8 mg/L azalırken N-NO₃ konsantrasyonun 16,5 mg/L artmıştır (Çizelge 2.11). Ortamda bulunan organik azot nitrata dönüştüğünden nitrat konsantrasyonu daha fazla artış göstermiştir. Karbonu giderilmiş suya ozon uygulandığında N-NH₄ konsantrasyonunda ciddi bir fark gözlenmemiştir.

Çizelge 2.11 : Amonyak azotu ve nitrat konsantrasyonundaki değişimi.

Parametreler	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
Calafell AAT	-9.8	16.5	>40
Calafell AAT (dekarbonize)	-1.4	2.3	0

Calafell AAT'nin biyolojik çıkışından alınan atıksu numunesinde amonyak azotunun bulunması ozon tüketimini arttırmıştır (Domenjoud vd., 2011). İnorganik maddelerin varlığı (karbonat türleri, amonyak azotu vb.) KOİ giderimini, ÇOK giderimini ve ozon tüketimini etkilemiştir.

Kalundborg Atıksu Arıtma Tesisi (Danimarka):

Kalundborg Atıksu Arıtma Tesisi, 350,000 eşdeğer nüfusa hizmet verebilecek kapasitede tasarlanmıştır. Kentsel (%60) ve endüstriyel (%40) atıksuların arıtıldığı konvansiyonel bir arıtma tesisidir. Endüstri kaynaklı atıksular çoğunlukla ilaç firmalarından kaynaklanmaktadır.

Zor ayrışabilen organik maddeleri gidermek için (1250 kg KOİ/gün) biyolojik arıtma çıkışı ozon oksidasyon prosesi kurulmuştur. Ozon prosesi tasarım verileri Tablo 2.12'deki gibidir. Biyolojik arıtma çıkışı KOİ konsantrasyonu 90-140 mg/L (ortalama 108 mg/L) arasında değişiklik göstermiştir. Ozonlama sonrası ise KOİ konsantrasyonu 45-90 mg/L (ortalama 70 mg/L) arasında kalmıştır (Ried ve diğ, 2006).

Çizelge 2.12 : Ozon prosesi tasarım verileri.

Tanım	Değer
Atıksu debisi	1200 m ³ /sa
Ozonlama kapasitesi	2x90 kg O ₃ /sa
Gaz transfer sistemi	4 adet pompa + 4 adet enjektör
Tank hacmi	300 m ³
Temas süresi	15 dakika
Besleme gazı	VPSA oksijen (1216 Nm ³ /sa)

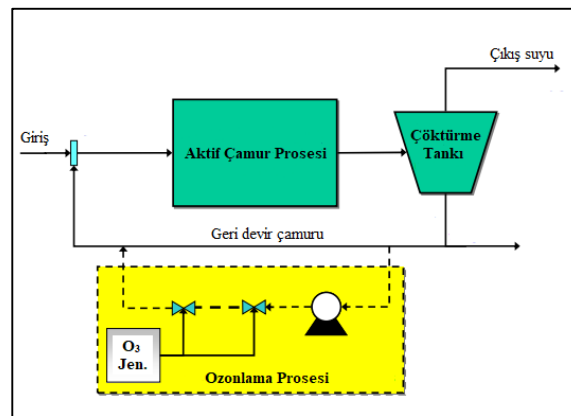
2.3.2.3 Çamur azaltma ve iyileştirme

Ozon ile aktif çamur prosesin kombinasyonu aşırı çamur üretiminin azaltılmasında ve çamur çökelme karakteristiğinin iyileşmesinde yararlı bir teknolojidir. Geri devir çamuruna düşük miktarda ozon uygulayarak çökelme verimi artırılır ve çamur iyileştirilir. Köpük oluşumuna neden olan microthrix bakterileri ozon ile giderilebilir (Fabiye ve diğ., 2007).

Lariana Atıksu Arıtma Tesisi (Como, İtalya):

Lariana Atıksu Arıtma Tesisi, günde 25,400 m³/gün atıksu arıtarak 80,000 eşdeğer nüfusa hizmet eder. Evsel ve endüstrilerden (%50) gelen atıksuların arıtıldığı, azot giderimi yapabilen aktif çamur sistemine sahip konvansiyonel bir arıtma tesisidir.

Aşırı çamurun azalması için aktif çamur prosesin geri devir hattına ozon ünitesi kurulmuştur (Şekil 2.24). Ozon, ventüri enjektör ile piston akımlı temas tankına iletilmiştir (çap; 20 cm, uzunluk; 10 m). Geri devir çamurunun %20'sine (5,080 m³/gün) kısa süreli (5 saniye) ozon uygulandıktan sonra aerobik bölgeye pompalanmıştır. Deneysel süreç boyunca, Ozon konsantrasyonu 3-40 mg O₃/l (0.25-3,3 g O₃/g TSS) arasında değişiklik göstermiştir. 20-30 mg O₃/L (1,5-3,0 g O₃/g TSS) ozon uyguladığında çamur miktarı %17 azalmıştır (Gardoni vd., 2015).



Şekil 2.24 : Geri devir hattında ozonlama prosesi.

2.3.2.4 Mikrokirletici giderimi

Mikro kirleticilerin sucul ortamlarda bulunması hem canlılar hem de çevre için endişe verici bir çevre sorunu haline gelmiştir. Hızla ortaya çıkan/gelişen kirleticiler olarak da adlandırılan mikrokirleticiler, endokrin/üreme sistemini bozan kimyasallar (EDC), tıbbi ilaçlar ve kozmetik/bakım ürünleri (PPCP) ve hormonal aktif maddeler (HAA) gibi sentetik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu kirleticiler farklı su kaynaklarında genellikle birkaç ng/l ile µg/l arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Dünyadaki mevcut birçok atıksu arıtma tesisi (AAT) özellikle mikrokirleticileri gidermek için tasarlanmamıştır. Mikrokirleticilerin düşük konsantrasyonda bulunmaları ve çok çeşitli olmaları arıtma prosesleri boyunca belirleme ve analiz prosedürlerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, mikrokirleticilerin AAT'lerine sürekli olarak gelmeleri ve birçok mikrokirleticinin kararlı yapıya sahip olması bu kirleticilerin yeteri kadar giderilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, mikrokirleticilerin birçoğu bilinmeyen konsantrasyonları ile beraber AAT'lerden sucul çevrelere geçmektedir. Sucul ortamlarda ciddi seviyelerde mikrokirletici oluşumları kısa vadeli ve uzun vadeli toksisiteyi de içeren endokrin bozucu etkiler gibi bir dizi olumsuz etkiler ile beraber sucul ekosistemleri bozmaktadır. Olumsuz etkileri bilinen mikrokirleticilerin yanı sıra canlı organizmalar üzerindeki etkileri hala bilinmeyen çok sayıda mikrokirletici de vardır. Sonuç olarak bu kirleticilerin giderilmesi hem çevresel ekosistemlerin hem de insan sağlığının korunması için büyük bir önem taşımaktadır. Mikrokirleticilerin gideriminde klasik yöntemlerin yetersiz olduğu göz önünde bulundurulursa daha iyi giderim verimleri için koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu (toz aktif karbon ve granül aktif karbon), ileri oksidasyon prosesleri (İOP), membran prosesleri ve membran biyoreaktörü içeren diğer alternatif arıtma yöntemleri uygulanabilir (Nas vd., 2017).

Bu çalışma kapsamından analizi yapılan diklofenak, sentetik bir ilaç olarak steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuvar ilaçlar (NSAIDs) grubunda yer almaktadır. Hem insanlar tarafından hem de veterinerlik alanında enflamasyonu azaltmak ve ağrıyı dindirmek için artrit ve akut sakatlanmalarda kullanılmaktadır.

Diklofenak evlerde, hastanelerde, sağlık hizmetlerinde, endüstrilerde ve çiftliklerde kullanıldığından atıksu arıtma tesislerinde, yüzeysel sularda, yer altı sularında ve hatta içme sularında sıklıkla görülmektedir. Ayrıca biyolojik olarak giderilmesi zor olan bir öncelikli kirleci olduğu için konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinin çıkışında da önemli

Yapılan deneyler neticesinde arıtılmamış atıksu da 70 adet mikro kirletici gözlenmiştir. Bu mikro kirleticiler arasında 50 tanesi biyolojik arıtma arıtma/aktif çamur ile %50 verimle giderilmiştir (Margot ve diğ, 2013). Ozonlama sonucu mikrokirleticiler ortalama olarak %70 verimle giderilmiştir (5.7 mg O₃/l). Yüksek miktarda ozon kullanılmasıyla (17.6 mg O₃/l) dirençli mikrokirleticilerin giderimleri artmıştır (%80). Ancak bu durum maliyeti arttırdığı gibi bromat ve toksik yan ürün oluşturma riskini de artırır. Bunu yanı sıra atıksuda elektronca zengin molekül gruplarının olması ozon verimini artırır.

Steroid yapıya sahip olmayan antienflamatuar ilaçlar (NSAIDs) grubunda alan diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, morfin, naproksen ve parasetamol gibi mikrokirleticiler biyolojik arıtma sonrası sırasıyla %9, %57, %32, %30, %41 ve %100 giderilirken, ozonlama sonrası sırasıyla %94, %63, %63, %90, %90 ve %85 giderilmiştir.

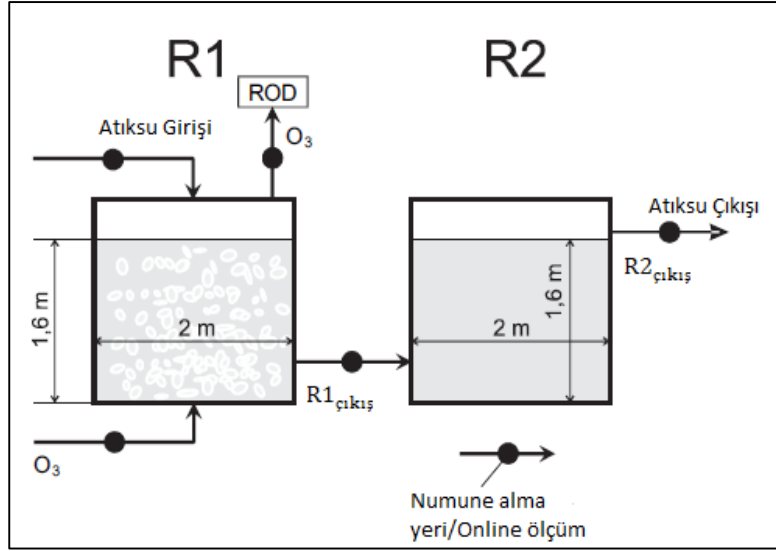
Anonim Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi (Avusturya):

Avusturyada bulunan konvansiyonel bir atıksu arıtma tesisi 2005 yılında en iyi azot giderme teknolojisiyle (BAT) yenilenmiştir. BAT ile birlikte çıkış suyu kalitesinde iyileşme gözlenmiştir (Çizelge 2.14). Bununla birlikte birlikte bifenol-A, 17 α -etinilestradiol ve eritromisin ve roksitromisin antibiyotikleri gibi mikrokirleticilerin giderildiği gözlenmiştir. Ancak BAT atıksuda bulunan tüm mikrokirleticilerin tamamen giderilmesinde yetersiz kaldığı için biyolojik arıtma çıkışında ozon uygulamasına gerek duyulmuştur. 2008 yılında pilot ölçekli ozon prosesi kurulmasıyla birlikte karbamazepin ve diklofenak gibi biyolojik olarak zor giderilen mikrokirleticilerin giderimi artmıştır.

Çizelge 2.14 : Karbon, azot ve fosfor konsantrasyonları.

Parametreler	KOİ (mg/l)	BOİ (mg/l)	TN (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	TP (mg/l)
2005 öncesi	139	49	33	27	2.3	0.9
2005 sonrası	34	4	9.8	0.6	6.9	0.9

R1 tankı için ozon gaz debisi 2.5 m³/sa'tır. Pilot ölçekli çalışma için 5 m³ hacimli iki adet silindirik ozon temas tankı kurulmuştur (Şekil 2.26). Kabarcıklı ozon difüzör sistemiyle R1 tankına ozon gazı verilmiştir. R2 reaktörüne ise ozon uygulanmamıştır. R2 tankı yukarı akışlı olup, reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamıştır.



Şekil 2.26 : Pilot ölçekli ozon temas tankı.

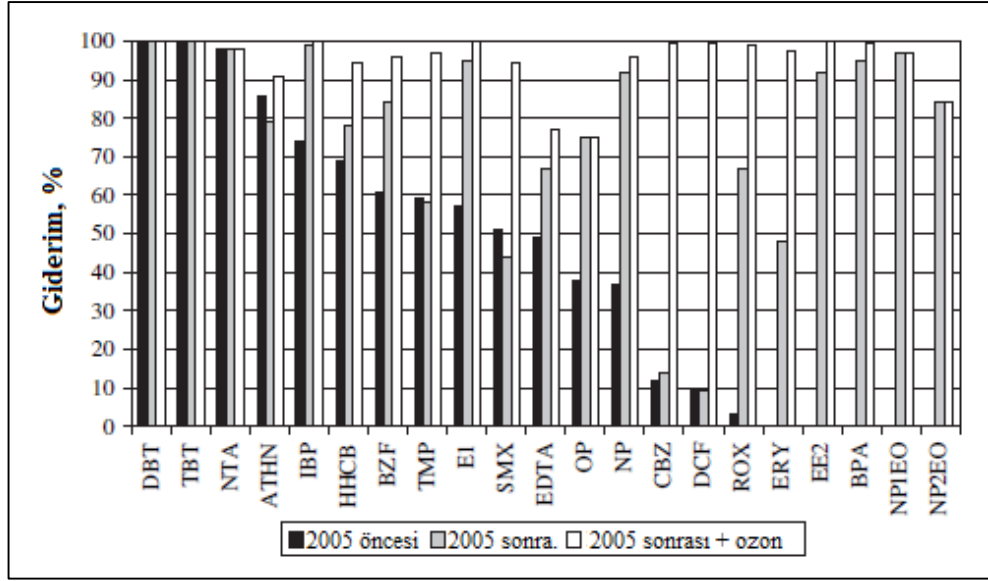
Üç farklı uygulamaya ait temas süresi, sıcaklık (T), transfer edilen ozon dozu (O_3), sıvı oksijen konsantrasyonları (O_{3R1} , O_{3R2}) ve spesifik olarak tüketilen ozon miktarı (Z_{spec}) gibi deneysel parametreler Çizelge 2.15’de gösterilmiştir. İkinci uygulamada yağmur ve kar suyu atıksuya karıştığı için R2 reaktöründe ozon kalıntısı gözlenmiştir (Schaar ve diğ, 2009).

Çizelge 2.15 : Ozonlamaya ait deneysel parametreler.

	Temas süresi (dk)	ÇOK_0 (mg/l)	O_3 (mg/l)	Z_{spec} (g O_3 /g ÇOK_0)	O_{3R1} (mg/l)	O_{3R2} (mg/l)	T (°C)	pH
1. uygulama	18.5	7	7.5	0.9	0.9	0.0	19.0	6.7
2. uygulama	18.4	7.4	5	0.6	0.7	0.2	17.1	6.8
3. uygulama	16.9	5.8	4.6	0.6	0.1	0.0	20.8	6.8

2005 öncesi konvansiyonel olarak arıtılan tesiste bazı mikrokirleticiler %90 fazla giderilirken, bazıları %90 dan az giderilmiştir. Tesisin BAT ile yenilenmesi genel olarak mikrokirleticilerin giderimini arttırmış olsada biyolojik olarak zor giderilen karbamazepin (CBZ) ve diklofenak (DCF) gibi mikrokirleticilerin giderimine etmemiştir. Ozonlama ile (0.6 g O_3 /g ÇOK) birlikte CBZ ve DCF tamamen giderildiği gözlenmiştir (Şekil 2.27).

Von Gunten (2003) bu durumu ozonun, aktif aromatik grup, çift bağlar ya da amino gruplarıyla hızlı bir tepkime vermesiyle ilişkilendirmiştir. Bütün mikrokirleciler için ise ortalama %90 giderim sağlanmıştır. Ozon dozajına bağlı olarak (0.6 ve 0.9 O_3 g/g ÇOK) mikrokirleticilerin giderimde ciddi bir fark gözlenmemiştir.



Şekil 2.27 : BAT ve ozonlamanın mikro kirletici giderimine etkisi.

Neugut Atıksu Arıtma Tesisi (Dübendorf, İsviçre):

Neugut Atıksu Arıtma Tesisi 57000 m³/gün kapasiteli olup 105000 eşdeğer nüfusa hizmet eder. Evsel ve endüstrilerden gelen atıksuların arıtıldığı, azot ve fosfor giderimi yapabilen aktif çamur sistemine sahip bir arıtma tesisidir. Tesis bünyesinde ileri arıtma prosesi olarak kum filtresi ve ozonlama sistemleri bulunur. Biyolojik arıtma sonrası çözülmüş organik madde miktarı 3.5-6 mg/l, nitrit miktarı ise 0,04 mg N/l'nin altındadır.

2014 yılında son çöktürme havuzu ile kum filtresi arasına 530 m³ hacimli (6 bölmeli) bir ozon tankı inşaa edilmiştir. Ozonlama süresi yağışın olmadığı şartlarda ortalama 43 dakika olarak uygulanırken maksimum debilerde 13 dakika uygulanmıştır. Farklı dozajlarda (0.35-0.97 g O₃/g DOC) ozon uygulanarak mikrokirletici giderim verimleri hesaplanmış ve ozonlama yan ürünleri araştırılmıştır.

Yapılan araştırmalar sonucunda tavsiye edilen ozon miktarı 2,7 mg /L'dir (0.55 g O₃/g ÇOK). Bu dozda ozon uygulandığında mikrokirleticiler (200 adet) ortalama %79 oranında giderilmiştir. Bazı mikrokirleticiler (indikatör maddeler), farklı ozon dozajlarında 2 mg/L (0.35 ± 0.02 g O₃/g ÇOK), 3 mg/L (0.54 ± 0.04 g O₃/g ÇOK), 4 mg/L (0.67 ± 0.02 g O₃/g ÇOK), 4.9 mg/L (0.97 ± 0.07 g O₃/g ÇOK), %80'den fazla giderilirken bazı mikrokirleticiler daha düşük oranlarda giderilmiştir. Örneğin, bu tez çalışması için önem arz eden diklofenak biyolojik arıtmayla %23±8 giderilirken, 3 mg/l (0.54 ± 0.04 g O₃/g ÇOK) ozon uygulandığında toplamda %100'lük bir giderim sağlanmıştır (Çizelge 2.16).

Çizelge 2.16 : Ozon dozuna göre bazı mikrokirleticilerin giderim verimleri.

Mikrokirletici	0.35±0.02			0.54±0.05			0.97±0.07		
	g O ₃ / g ÇOK			g O ₃ / g ÇOK			g O ₃ / g ÇOK		
	B	O	B+O	B	O	B+O	B	O	B+O
Amisulpride	2±14	91±1	91±2	3±16	98±1	>98±1	3±8	>98±1	>98±1
Benzotriazole	66±3	52±1	83±1	62±7	74±3	90±3	64±3	91±4	97±1
Candesartan	0±16	63±1	66±6	1±12	82±3	82±5	-17±19	94±3	93±3
Canbamazepine	-16±12	95±1	94±1	-14±19	>98±1	>98±1	-24±8	>98±1	>98±1
Citalopram	5±4	91±3	89±4	4±4	>96±3	>96±3	4±8	>97±1	>97±1
Clarithromycin	51±2	93±2	97±1	28±19	>95±1	>96±1	52±8	>97±1	>99±1
Diklofenac	22±8	96±1	97±1	23±8	100±1	100±1	13±18	>99±1	100±1
Hctz	9±13	86±2	87±4	13±9	>98±2	>98±2	1±10	>99±1	>99±1
Irbesartan	17±18	57±1	64±8	15±15	75±3	78±5	0±25	89±4	89±1
Metoprolol	41±7	75±2	85±3	38±5	94±3	96±2	38±4	>99±1	>99±1
MeBT	45±2	63±3	81±9	61±4	89±4	96±2	28±12	98±1	99±1
Venlafaxine	4±15	84±2	84±5	9±10	>97±2	>97±2	1±5	>96±1	>96±1

B: Konvansiyonel biyolojik arıtma

O: Ozon

B+O: Biyolojik arıtma+ozon

Ozonlama sonrası biyolojik olarak parçalanabilen dönüşüm ürünleriyle (klorotiazid ve altı azot oksit) birlikte oksidasyon yan ürünleri (bromat, ve nitrosodimetilamin) oluşur. Tavsiye edilen ozon dozajı uygulandığında (0.55 g O₃/g ÇOK) bromat ve NDMA konsantrasyonları sırasıyla 5 µg/l ve 30 ng/l altında kalır. Alıcı ortama karıştığında toksik etki yaratan bu ürünler kum filtresi sayesinde giderilir. Ayrıca kum filtrasyonu askıda katı madde ve çözünmüş organik karbon giderimini de sağlar (Bourgin ve diğ, 2018).

Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi (Alcala de Henares, Madrid, İspanya):

Evsel ve endüstrilerden gelen atıksuların arıtıldığı, azot ve fosfor giderimi yapabilen A2O (Anaerobik/Anoksik/Oksik) sistemine sahip, 3000 m³/sa kapasiteli bir tesistir. Oksik bölgede oluşan nitrat, denitrifikasyonun gerçekleştiği anoksik bölgeye geri devredilir. Geri devir çamuru ise anaerobik bölgeye devredilir. Biyolojik arıtma girişi ve çıkışındaki atıksu kalite parametreleri Çizelge 2.17’de gösterilmiştir. Buna göre, biyolojik arıtmada KOİ önemli miktarda giderilmiş ve 59 mg/l olmuştur. Amonyum azotuna bakıldığında 14.7 mg/l’den 8.5 mg/l’ye inmiştir. Biyolojik girişte nitrat konsantrasyonu ise 0.5 mg/l iken, çıkışta ise 3.7 mg/l olmuştur.

Rosal ve diğ. (2009) yapmış olduğu çalışmada bu tesiste bulunan farklı gruplara ait 84 mikrokirleticinin, çoğunlukla PPCP’lerin, konvansiyonel arıtma sürecindeki değişimleri incelenmiştir. Daha sonra ikincil olarak arıtılmış atıksuya ozon uygulanarak belirlenen mikrokirleticilerin giderimleri incelenmiştir.

Çizelge 2.17 : Biyolojik arıtma girişi ve çıkışı kalite parametreleri.

Parametreler	Birim	Giriş	Çıkış
TAKM	(mg/L)	67.8	7.5
KOI	(mg/L)	269	59
BOİ ₅	(mg/L)	42	7.8
NH ₄ - N	(mg/L)	14.7	8.5
NO ₃ - N	(mg/L)	0.5	3.7
Toplam-P	(mg/L)	4.8	0.82
Ph	-	7.54	7.63
Bulanıklık	NTU	65	5.3
Alkalinite	(mg/L CaCO ₃)	-	472
TOK	(mg/L)	-	6.9
İletkenlik	(µS/cm)	703	589

Rosal ve diğ. (2009) yapmış olduğu analizler sonucunda bezafibrat, karbamazepin diklofenak, eritromisin, fenofibrik asit, mefenamik asit, metoprolol, omeprazol, propanolol ve trimetoprim gibi mikrokirleticiler %10'dan daha az giderilmiştir. Biyolojik olarak %50'nin altında giderilen mikrokirleticiler Çizelge 2.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.18 : Biyolojik arıtma ile mikro kirletici giderimi.

Mikrokirletici	Giriş (ng/l)	Çıkış (ng/l)	Verim (%)
Antipyrine	40	27	32.8
Antenolol	1197	1025	14.4
Bezafibrate	141	128	9.1
Carbamazepine	129	117	9.5
Diklofenac	232	220	5.0
Erythromycin	346	331	4.3
Fenofibric acid	79	78	1.3
Indomethacine	42	37	11.1
Ketoprofen	539	392	11.2
Ketorolac	407	228	43.9
Mefenamic acid	141	138	1.8
Metoprolol	20	19	6.5
Metronidazole	90	55	38.7
Omeprazole	365	334	8.5
Propanolol	36	36	1.0
Ranitidine	524	360	31.2
Sulfamethoxazole	279	231	17.3
Trimethoprim	104	99	5.1

İkincil arıtım sonrası bu mikrokirleticilerin giderimlerini arttırmak için ozonlama çalışmaları yapılmıştır. Biyolojik arıtma ile %50'nin altında giderilen mikrokirleticilerin ozonlama sonrası konsantrasyonları Çizelge 2.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.19 : Ozon dozajına ve temas süresine göre mikrokirletici giderimi.

Mikrokirletici	LOQ (ng/l)	Ozonlama Süresi (dk.)						Ozon Dozajı
		0	2	4	6	10	15	
Antipyrine	8	30	16	-	-	-	-	<90 µM
Antenolol	3	911	655	265	24	-	-	<220 µM
Bezafibrate	4	115	72	67	37	15	4	*
Carbamazepine	1	106	17	2	-	-	-	<130 µM
Diklofenac	1	433	-	-	-	-	-	<50 µM
Erythromycin	10	72	16	-	-	-	-	<90 µM
Indomethacine	2	37	-	-	-	-	-	<50 µM
Ketoprofen	2	162	156	102	68	18	3	*
Ketorolac	2	533	165	-	-	-	-	<90 µM
Mefenamic acid	2	59	-	-	-	-	-	<50 µM
Metoprolol	3	27	17	5	-	-	-	<130 µM
Metronidazole	3	113	73	85	56	14	3	*
Omeprazole	3	1015	231	7	-	-	-	<130 µM
Propanolol	2	32	7	-	-	-	-	<50 µM
Ranitidine	2	111	3	-	-	-	-	<90 µM
Sulfamethoxazole	8	95	39	19	15	-	-	<220 µM
Trimethoprim	2	73	7	-	-	-	-	<90 µM

LOQ: Limit of Quantitation (tayin sınırı) µM: mikromolar (10^{-6} mol/l) *: Ozon dozuma bağlı olmaksızın tayin sınırında ya da üzeri.

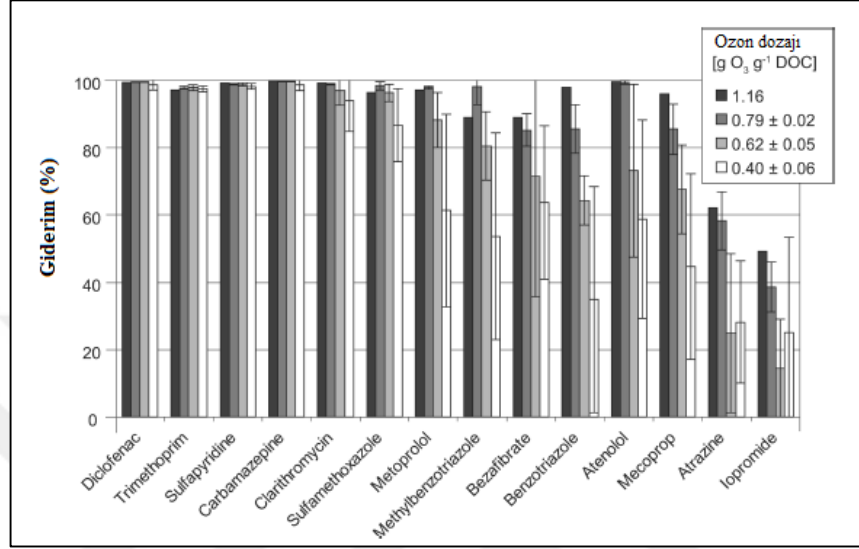
Wüeri Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi (Regensdorf, İsviçre):

Wüeri Atıksu Arıtma Tesisi 25000 eşdeğer nüfusa hizmet etmektedir. Evsel ve endüstrilerden gelen atıksuların arıtıldığı, azot giderimi yapabilen aktif çamur sistemine sahip bir arıtma tesisidir.. İkincil arıtmada giderilemeyen mikro kirleticileri gidermek için farklı dozajlarda ozon uygulanmıştır (0.36-1.16 g O₃/ g ÇOK). Wüeri AAT' ne ait ozonlama prosesi ile ilgili veriler Çizelge 2.20'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.20 : Ozonlama prosesi karakterizasyonu (Hollender ve diğ, 2009).

Parametreler	Ort. ozon dozajı (g O ₃ /g ÇOK)	Ozon dozajı (mg O ₃ /L)	ÇOK (mg/l)	pH	Debi (m ³ /gün)	Temas Süresi (dk:sn)
24.-26.09.2007	0.40±0.06	2.8	6.0	7.0	5600	9:20
06.-07.12.2007		1.6	4.7	7.0	14000	3:40
08.-10.01.2008		1.9	5.4	7.0	7400	7:00
07.-08.02.2008		3.6	5.4	7.0	5700	9:10
12.-13.02.2008		3.2	5.8	7.0	5100	10:10
19.-21.05.2008	0.62±0.05	3.2	5.4	7.0	6200	8:20
21.-24.05.2008		3.3	5.4	7.0	5400	9:40
24.-26.05.2008		3.2	5.4	7.0	5500	9:30
18.-19.06.2008	1.16	5.3	4.6	7.0	5300	9:50
26.-28.08.2008	0.79±0.02	3.2	4.2	7.0	5200	10:00
23.-25.09.2008		3.7	4.6	7.0	5300	9:50

Belirlenmiş olan 13 adet mikro kirleticiyi gidermek için farklı dozajlarda ozon uygulanmıştır (Şekil 2.28). 1.16 g O₃/g ÇOK ozon uygulandığında atrazin ve iyopromid sırasıyla %49 ve %62 giderilirken, diklofenak, trimetoprim, sülfapiridin, karbamazepin, klaritromisin, sülfametoksazol, metoprolol, metilbenzotriazol, atenololbezafibrate, benzotriazol ve mecoprop (11 adet) %90-100 giderilmiştir.



Şekil 2.28 : Farklı ozon dozajlarında mikro kirletici giderimi.

Ozonlama sonrası bazı mikrokirletici konsantrasyonları (atenolol, diatrizoate, iopromide, mecoprop, benzotriazole, 5-methylbenzotriazole, sucralose, DEET, diazinon, galaxolidone ve benzothiazole) 100 ng/L üzerinde kalmıştır. Kum filtresi bu mikr kirleticilerin giderilmesine etki etmemiştir. İkincil arıtma çıkışı bromit miktarı 16-31 µg/L olduğundan, bromat konsantrasyonu, yüksek ozon dozajında (1.16 g O₃ / g ÇOK) bile içme suyu standartlarının altında kalmıştır (<10 µg/L). İkincil arıtma çıkışı N-nitrosodimetilamin (NDMA) konsantrasyonu 10 ng/L altında olmasına rağmen, ozonlama sonrası 14 ng/L olmuştur. Ancak kum filtresi sonrası NDMA %50±17 giderilerek limit değerinin altında kalmıştır (<10 ng/L). Sucul ortamda toksik etki yaratan bu tip ürünlerin giderimi için kum filtresi kullanımı gerekli görülmüştür. Kum filtresi biyolojik olarak ayırışan maddeleri gidermesinin yanında AKM ve fosfor giderimini de arttırmıştır.

0.6 g O₃/ g ÇOK ozon uygulandığında 0.035 kWh/ m³ enerji harcanmıştır. Bu değer klasik bir arıtma tesisinin azot gidermek için harcamış olduğu enerjinin (0.3 kWh/m³) yaklaşık %12 sine denk gelmektedir. Ayrıca saf oksijen üretimi için 0.01-0.015 kWh/m³ enerji harcanmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Karakterizasyon

ATB'ye ait numuneler için karakterizasyon analizi yapılmıştır. Bu analiz; pH, Sıcaklık, KOİ, TN, NH₄-N, TKN, NO₃-N, PO₄-P, AKM, UAKM parametrelerinin yanı sıra, öncelikli kirleticilerden biri olan diklofenak'ı içermektedir.

ATB'nin tasarım debisi 150.000 m³ olup 1.0000.000 eşdeğer nüfusa hizmet etmektedir. Tesise gelen atıksu evsel ve endüstriyel kaynaklıdır. Ön çöktürme prosesi için bekleme süresi 1.72 saat, çamur yaşı ise 8 gündür. Tesis sırası ile kaba ızgara, terfi pompası, ince ızgara, kum tutucu havuzu, debi ölçüm kanalı, ön çöktürme havuzu, havalandırma havuzu ve son çöktürme havuzu ünitelerinden oluşur. İSKİ'den alınan ve ATB'nin 2018 yılına ait atıksu kalite parametreleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : ATB kalite parametreleri (İSKİ, 2018).

Parametre	Birim	Giriş	Ön Çöktürme Çıkış	Biyolojik Çıkış
Alkalinite	mg CaCO ₃ /l	396	veri yok	289
AKM	mg/l	379	320	53
BOİ	mg/l	251	197	27
KOİ	mg/l	477	392	120
TN	mg/l	54.8	56.2	veri yok
NH ₄ -N	mg/l	34.2	veri yok	24.4
TP	mg/l	7.2	6.6	veri yok
pH	-	7.75	veri yok	7.56
Sıcaklık	°C	18	veri yok	18.7

3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.2.1 Demir (III) klorür

Demir (III) klorür, diğer ismiyle ferrik klorür arıtma sistemlerinde koagülant olarak kullanılan asidik özellikli, koyu kahve renkli bir kimyasaldır. Asidik özelliğinden dolayı korozif etki göstermektedir. Bu nedenle plastik ya da paslanmaz kaplarda muhafaza edilmelidir. En uygun çalışma aralığı pH 6 ve 9'dur. Ayrıca demir (III) klorür (FeCl₃) solisyonu önemli derecede Fe³⁺ kaynağıdır. Atıksu arıtımında;

- hidrojen sülfür gazı ve koku giderimi,
- toplam askıda katı madde giderimi,
- fosfor giderimi,
- koi ve boi giderimi,
- çamur susuzlaştırma,
- renk giderimi,
- toplam organik karbon giderimi için kullanılır.

Bu çalışmada kullanılan 1 litrelik demir (III) klorür çözeltisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Demir (III) Klorür solisyonunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellikler	Yaklaşık Değerler	Birim
Safiyet	40.0-41.0	%
Yoğunluk	1.430-1.435	gr/cm ³
Demir(II) (Fe ⁺²)	≤ 2.5	%
Mangan (Mn)	≤ 0.5	%
Arsenik (As)	≤ 0.002	%
Kurşun (Pb)	≤ 0.004	%
Krom (Cr)	≤ 0.005	%
Nikel (Ni)	≤ 0.006	%
Çözünmüş madde	≤ 0.2	%

3.2.2 Termoreaktör LT 200

Küvet testlerini ve reaksiyon kaplarını ısıtmak için cihaza entegre edilmiş koruyucu kapak içeren iki ayrı ısıtıcı bloklu termostattır. LT 200 termostatin 3 adet kalıcı ve 6 adet programlanabilir sıcaklık programı vardır.

KOİ ve PO₄-P parametrelerinin spektrofotometrede ölçümü öncesi küvetler bu cihazda ısıtılır. Bu cihaz KOİ için 150 °C de 120 dakika, PO₄-P için ise 100 °C’de 60 dakika olarak programlanmıştır.

3.2.3 DR3900 Spektrofotometre

Bu çalışmada, belirlenen parametreleri ölçmek için HACH DR3900 spektrofotometresi kullanılmıştır (Şekil 3.1). Barkodlu küvetler aracılığıyla test parametresini, aralığı, metodu, lot numarasını ve son kullanma tarihini otomatik olarak tanımlar ve analiz sonuçlarını ekranda gösterir.



Şekil 3.1 : DR3900 Spektrofotometre.

Belirli konsantrasyon aralıklarına duyarlı LCK 303 $\text{NH}_4\text{-N}$ (2-47 mg/l), LCK 338 TN (20-100 mg/l), LCK 350 $\text{PO}_4\text{-P}$ (2-20 mg/l), LCK 514 KOİ (100-2000 mg/l) ve LCK 314 KOİ (15-150 mg/l) su/atıksu analiz kitleri kullanılmıştır. Özel olarak tasarlanan barkod etiketi ile kuvvet fotometre tarafından otomatik olarak tanınır.

Ölçüm prensipleri

Amonyum ($\text{NH}_4\text{-N}$): Amonyum iyonları pH 12.6'da hipoklorit ve salisilat iyonları ile katalizör özelliği taşıyan sodyum nitropruzit varlığında tepkimeye girerek indofenol mavisi oluşturur.

Toplam Azot (TN): İnorganik ve organik olarak bağlanmış azot, ortamdaki peroksodisülfat parçalanması sonucu oksitlenerek nitrata dönüşür. Sülfürik ve fosforik asit çözeltisinde bulunan nitrat iyonları 2.6-dimetilfenol ile reaksiyona girerek nitrofenol oluşturur.

Fosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$): Fosfat iyonları asidik çözeltideki molibdat ve antimon iyonlarıyla tepkimeye girerek antimonil fosfomolibdat kompleksini oluşturur. Bu kompleks askorbik asit tarafınfan fosfomolibden mavisine indirgenir.

KOİ: Oksitlenebilir maddeler, gümüş sülfat katalizörü varlığında sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girer. Klorür civa sülfat tarafından tutulur. Cr^{+3} 'nin yeşil renklenmesi sonucu değerlendirilir.

3.2.4 TurboVap II

Turbovap II buharlaştırma sistemi (Şekil 3.2) diklofenak analizi için yapılan ekstraksiyon işlemlerinin son aşaması için kullanılır. 50 mL hacimli numunelerin koyulacağı 6 adet huni yuvasına sahiptir. Numunelerin koyulacağı cam hunilerin ucu 0.5-1 ml'lik tüp şeklindedir.

Bu cihaz numuneleri efektif bir şekilde konsantre ederek LC-MS/MS öncesi hazır hale getirir. Buharlaşma tamamlandığında yani uc noktalarında 1 mL'lik numune kaldığında optik sensörler otomatik olarak gaz akışını (azot) durdurur. Böylece numunelerin kurummasını önler ve ucucu maddelerin yok olma riskini ortadan kaldırmış olur.



Şekil 3.2 : Turbovap II.

3.2.5 Sıvı Kromatografi-Kütle/Kütle Spektrometrisi (LC-MS/MS)

Sıvı Kromatografi-Kütle/Kütle Spektrometri Sistemi (LC-MS/MS), kromatografi ve spektrometri sistemlerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulmuş bir sistemdir. Sistem, sıvı kromatografisi ve üçlü kuadropolden oluşmaktadır. Sistemin iki adet iyonlaştırma kaynağı bulunmaktadır. Moleküller, iyonlaştırma kaynağında iyonlaşarak (gaz) kütle spektrometrisine geçer. Birinci kütle spektrometride oluşan ana iyonlar m/z (kütle/yük) oranına göre belirlenir. Oluşan bu iyon kollizyon hücresinde kollizyon gazı

(azot) ile parçalanır ve parçalanma sonucu oluşan iyonlar ikinci kütle spektrometrisinde m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılır. Parçalanma iyonları verileri ile yüksek bir duyarlılık ve kesinlikle kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir.

LC-MS/MS sistemi, çoklu analit tespitinde, eser miktardaki analitlerin hassas miktar tayininde kullanılır. Meyve, sebze, süt, et vb. gıda numunelerinde pestisit ve metabolitlerinin, hormon ve metabolitlerinin, aflatoksin-mikotoksin analizleri için kullanılmaktadır.

Bu deneyde diklofenak analizi yapılacak kentsel atıksu birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerir. Bu nedenle özellikle analizin son aşaması olan Sıvı Kromatografi-Kütl/Kütle Spektrometri Sistemi (LC-MS/MS) cihazı yardımıyla yapılan analiz öncesinde katı faz ekstraksiyon (SPE) işlemi uygulanması gereken çok önemli bir basamaktır.

Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

SPE yöntemi, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla (manuel) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir.

SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti ardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi sözkonusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır (Yavuz ve diğ, 2006).

3.3 Deneysel Sistem

3.3.1 Ozon jeneratörü ve reaktör

Deneysel çalışmalarda Arcbull Meo-20 model ozon jeneratörü kullanılmıştır. Oksijen üretimi, Healthtime OC-5 oksijen konsantratörü aracılığıyla havadaki oksijenden gerçekleştirilmektedir. Oksijen konsantratörü, %21 oranında oksijen ihtiva eden ortam havasını kullanarak, 92 ± 3 saflığında oksijen üreten bir cihazdır. Jeneratör kapasitesi 5-25 g/m³'tür.

Kullanılan reaktör hacmi ~2 L olup, silindirik cam kolonun yüksekliği ~100 cm ve çapı ~6 cm'dir. Reaktör tabanında seramik difüzör mevcut olup, kolonun alt-orta kısmında numune vanası bulunmaktadır. Kolonun üst kısmı atmosfere açık olup, atık gaz ölçümleri amacıyla cam ekipman ile kapatılmıştır. Deneyde kullanılan ozon reaktörü Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Ozon reaktörü.

3.3.2 Jar test SF-6

Atıksuyun çöktürme testlerinde 6 farklı numunenin aynı anda karıştırılması için geliştirilmiş 2000 mL karıştırma kapasitesine sahip ve karıştırma hızı 20-300 rpm arasında ayarlanabilen led aydınlatmalı bir cihazdır.

3.4 Deneysel Çalışma Planı

Bu bölüm, ATB'den alınan numunelere yapılan deneysel çalışmaları kapsamaktadır. Belirlenen parametrelerin kimsayasal destekli ön çöktürme ve ozonla oksidasyon verimi üzerindeki etkileri incelemek için üç aşamalı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin analiz şekli ve yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

KOİ

KOİ, TP parametrelerinin analizleri LCK küvvet test analiz yöntemiyle yapılmıştır. KOİ analizi için tüpler termoreaktör öncesi hazır hale getirilmiştir. 150 °C'de 2 saat ısıtıldıktan sonra spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır. TP analizi için tüpler aynı şekilde termoreaktöre koyulmak için hazır hale getirilmiştir. 100 °C'de 1 saat ısıtıldıktan sonra spektrofotometrede ölçümü yapılmıştır.

Azot parametreleri

NO₃-N, NH₄-N, TKN ve TN parametrelerinin belirlenen noktalar için analizleri İSKİ atıksu laboratuvarlarında yapılmıştır. Ancak TN ve NH₄-N parametrelerinin analizleri küvvet test yöntemiyle de yapılarak İSKİ'den gelen analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

AKM

Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) parametrelerinin ölçümü gravimetrik standart metotlara (APHA, 2005) göre yapılmıştır. Filtre kağıdı deney öncesinde disitile su ile süzöldükten sonra 30 dakika 550 °C'de yakılmıştır. Böylece filtre organik ve inorganik maddelerden arındırılmış ve sabit tartıma için hazır hale getirilmiştir. Sonrasında 100 ml numune filtre kağıdında süzölmüştür. Filtre kağıdı etüvde 105 °C de 1 saat boyunca kurutulduktan sonra 20-25 dakika desikatörde bekletilip sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma gelen filtre kağıdı hassas terazide tartılarak sonuç elde edilmektedir. AKM konsantrasyonu formül 3.1'de göre hesaplanmıştır.

$$AKM \text{ (mg/l)} = \frac{((A - B) * 1000)}{V} \quad (3.1)$$

A= Filtre kağıdı + kuru kalıntının tartımı (mg)

B= Filtre kağıdının tartımı (mg)

V= Numunenin hacmi (ml)

Uçucu katı madde analizi için askıda katı madde ölçümü sonrası filtre kağıdı fırında 550 °C’de 30 dakıda yakıldıktan sonra desikatörde sabit tartıma getirilmektedir. Sabit tartıma gelen filtre kağıdı hassas terazide tartılarak sonuç elde edilmektedir. UAKM konsantrasyonu formül 3.2’ye göre hesaplanmıştır.

$$UAKM \text{ (mg/l)} = \frac{((C - D) * 1000)}{V} \quad (3.2)$$

C = AKM’de süzülmeden sonra ki filtre + kapsülün tartımı (mg)

D = 550 °C’den sonraki kalıntı + kapsülün tartımı (mg)

V = Numunenin hacmi (ml)

Diklofenak

Diklofenak analizi için önce SPE işlemi uygulanmıştır. Katı faz ekstraksiyon için 20 kartuş girişi olan vakum düzeneği (VocMaster, Biotage) kullanılmıştır. Oasis HLB markalı kartuşlar vakum düzeneğine yerleştirilmiştir.

Kartuştan geçirilecek numune hacmine numune içinde bulunan diklofenak miktarına göre karar verilmiştir. Kartuştan geçirilecek olan numuneler 0,22 µm PVDF filtreden süzülmüştür. Ayrıca LC-MS/MS ölçümü için numunelere standard olarak 100 µl d₄-diklofenak (izotopik olarak işaretlenmiş diklofenak) ilave edilmiştir.

Öncelikle kartuşlar numunelerin geçişinden önce 5 ml metanol (Merck) ve 5 ml çift distile su (DI) ile şartlandırılmıştır. Numune içinde bulunabilecek tahmini diklofenak konsantrasyonuna göre belirlenen hacimde numune kartuşa eklenerek (200 ml) akıma ara vermeden 3.5 ml/dakika hızında kartuştan geçirilmiştir (Şekil 3.4). Numune geçişinden sonra 5 ml distile su kartuşlardan geçirilip, vakum altında kartuşlar 60 dakika tutulmuş ve daha sonra kartuştaki diklofenak toplamda 6 ml metanol kullanılarak kartuştan ayrıştırılmıştır.



Şekil 3.4 : Katı faz ekstraksiyon deneyi.

SPE işleminden sonra numuneler Turbovap II cihazı yardımıyla buharlaştırma yapılmıştır. Cihaz çalıştırılmadan önce basınç ve sıcaklık değerleri manuel olarak ayarlanmıştır. Ardından gaz akışının sağlanması için vanalar açılmıştır. Numunelerin bulunduğu cam hunilerin ucunda numune kalıntısı kalmayınca cihaz kapatılmıştır. Bu işlem sonrası LC-MS/MS cihazında diklofenak analizi için ölçüm yapılmıştır.

3.4.1 Biyolojik arıtma çıkışında ozon oksidasyonu

ATB'nin ikincil arıtım çıkışından numune alınarak uzun süreli ozonlama yapıldı. Ozon dozu 20 mg/l olarak uygulanmıştır ve 90 dakika boyunca çalışılan sistemde 0. (çıkış), 30., 60. ve 90. dakikalarda alınan numunelere kuvvet test yöntemiyle KOİ analizi yapılmıştır. ozonlama öncesi (0. dak) ve sonrası (90. dak.) alınan numunelere diklofenak analizi yapılırken nifrikasyon için analizler 0., 60. ve 90. dakikalarda alınan numunelere yapılmıştır. Bu üç temel analiz dışında 30 dakikalık periyotlarda alınan numunelerde pH ve sıcaklık değerlerine bakılmıştır.

3.4.2 Kimyasal destekli ön çöktürme

Bu deneyde, ATB'nin ön çöktürme tankı girişinden alınan numuneye kimyasal destekli

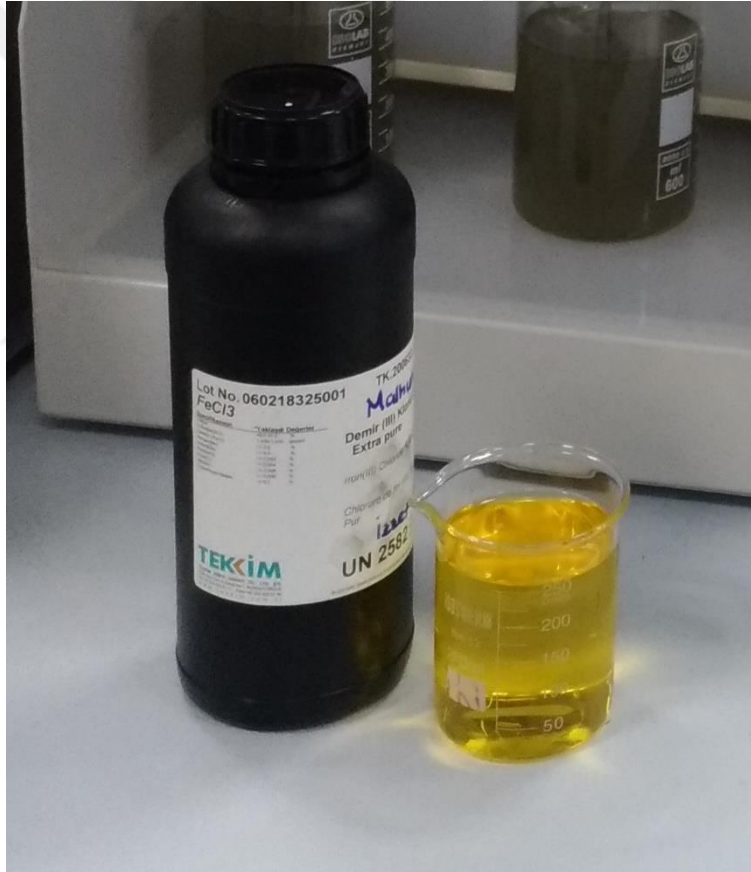
(FeCl₃) ön çöktürme yapılmıştır. Araştırmalar sonucu kimyasal destekli ön çöktürme için demir (III) klörür konsantrasyonu 30 mg/l olarak belirlenmiştir. Bu yüzden istenilen konsantrasyonda çözelti hazırlamak için %40'lık demir (III) klorür solisyonu kullanılarak %1 lik stok çözelti hazırlandı (Şekil 3.5). demir (III) klorür miktarı formül 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$M_1 * V_1 = M_2 * V_2 \quad (3.3)$$

Burada,

M: Kütle

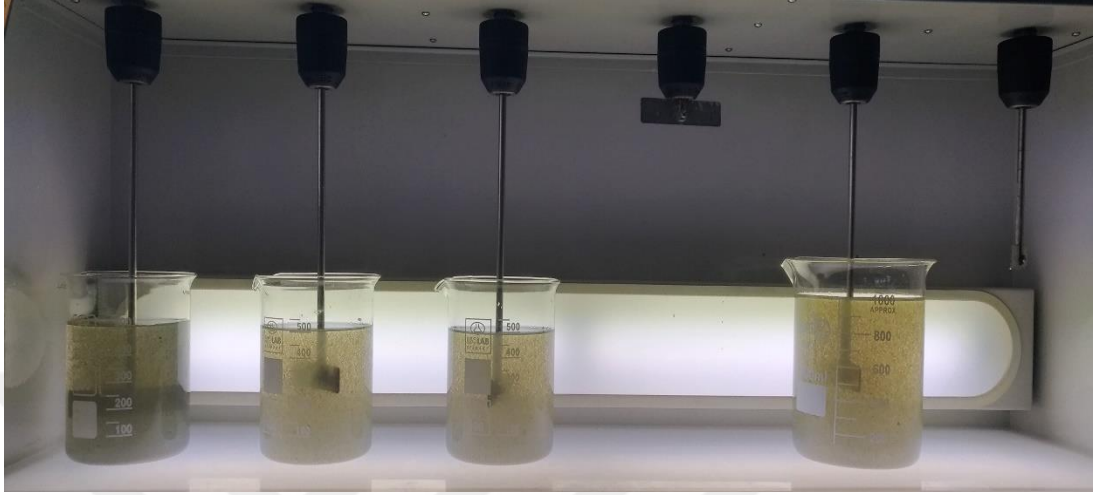
V: Hacim



Şekil 3.5 : Demir (III) klorür ve stok çözelti.

Numuneden 500'er ml alınıp jar test düzeneğindeki 500 ml'lik beherlerin içerisine konulmuştur. Jar testi düzeneğindeki karıştırıcılar, beherlerin içindeki su içerisine daldırılıp 150 dev/dak. hızla 2 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Hızlı karıştırma esnasında stok çözeltiden 1.5 ml alınarak tüm beherlere ilave edilmiştir. 2 dakika sonunda karıştırma hızı 30 dev/dak.'ya indirilip flok oluşumu için jart test 20 dakika

boyunca çalıştırılmıştır. Karıştırma işleminin tamamlanmasıyla birlikte karıştırıcılar çıkartılarak 30 dakika süspansiyon çökelmeye bırakılmıştır (Şekil 3.6). Bu işlem sonucunda ön çökeltme işlemi tamamlanarak belirlenen parametreler için analizler yapılmıştır.



Şekil 3.6 : Flok oluşumu.

3.4.3 Kimyasal destekli ön çöktürme çıkışında ozon oksidasyonu

Süspansiyon çökelme işleminin tamamlanmasının ardından beherlerde bulunan numuneler ozon tankına boşaltılmıştır. Numuneler ozon tankına ilave ederken çöken fazın reaktöre girmemesine dikkat edilmiştir. Sistemde ozon dozu 20 mg/l olarak ayarlanmış ve 90 dakika boyunca uygulanmıştır. Belli periyotlarda numuneler alınarak KOİ, Diklofenak giderimi ve nitrifikasyon için analizler yapılmıştır.

KOİ analizi için 30 dakikalık periyotlarda numune alınmıştır. Nitrifikasyon analizi 0., 60. ve 90. dakikalarda alınan numunelerde yapılırken, diklofenak analizi 0. (giriş) ve 90. (çıkış) dakikalarında alınan numunelerde yapılmıştır. Hedeflenen parametrelerin yanında deney süresince pH ve sıcaklık değişimleri izlenmiştir.



4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Biyolojik Arıtma Çıkışında Ozonlama

ATB 'nin çıkışından alınan numuneye laboratuvar koşullarında oksidasyon amaçlı uzun süreli ozonlama yapılmıştır. Uygulanan ozon dozu 20 mg/l olup, temas süresi 90 dakikadır.

Ozonlama süresince pH ve sıcaklık değişimleri izlenip belirlenen konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri analiz edilmiştir. Bunun yanında biyolojik olarak giderilmesi zor olan diklofenak için analizler yapılmıştır. 90 dakikalık ozonlama süresince kirletici parametrelerinde meydana gelen değişiklikler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

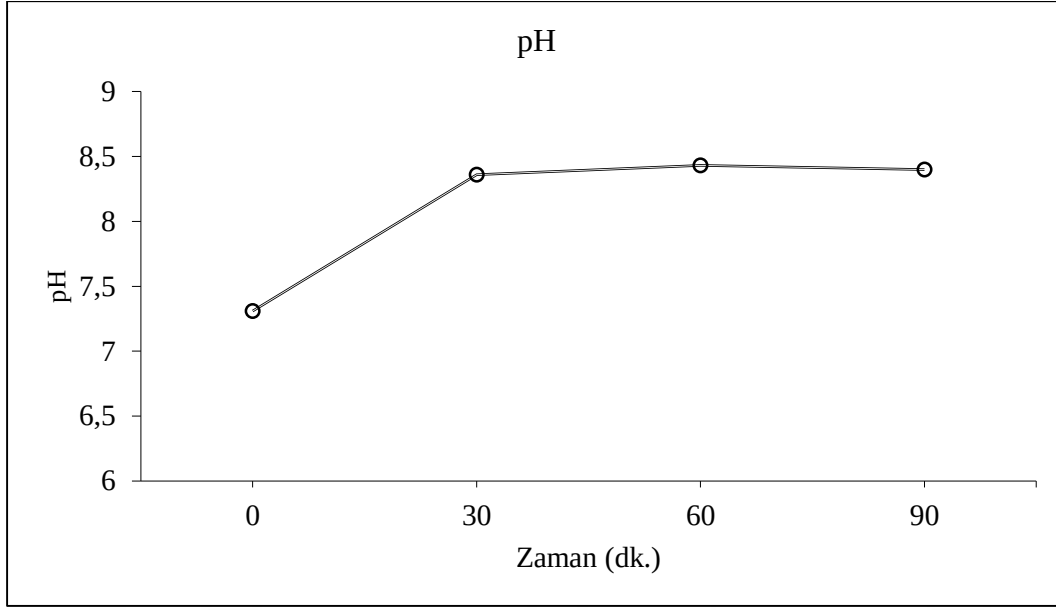
Çizelge 4.1 : Biyolojik arıtma sonrası ozonlama.

Parametre	Birim	Zaman (dk.)			
		0	30	60	90
TN	mg/l	41.3	*	39	41,3
TKN	mg/l	17	*	7.5	4.8
NO ₃ -N	mg/l	24.3	*	31.5	36.5
Org.-N	mg/l	2	*	0.9	0.6
NH ₄ -N	mg/l	15	*	6.6	4.2
KOİ	mg/l	133.7	41.2	38.3	34.1
TP	mg/l	2	*	*	1.4
AKM	mg/l	40	*	*	4
UAKM	mg/l	26	*	*	3
pH	-	7.31	8.36	8.43	8.4
Sıcaklık	°C	16.8	19.5	19.7	20.2
Diklofenak	µg/l	0.89	*	*	<ös

Ös: ölçüm sınırı: 5 ng/l, *: veri yok

4.1.1 pH

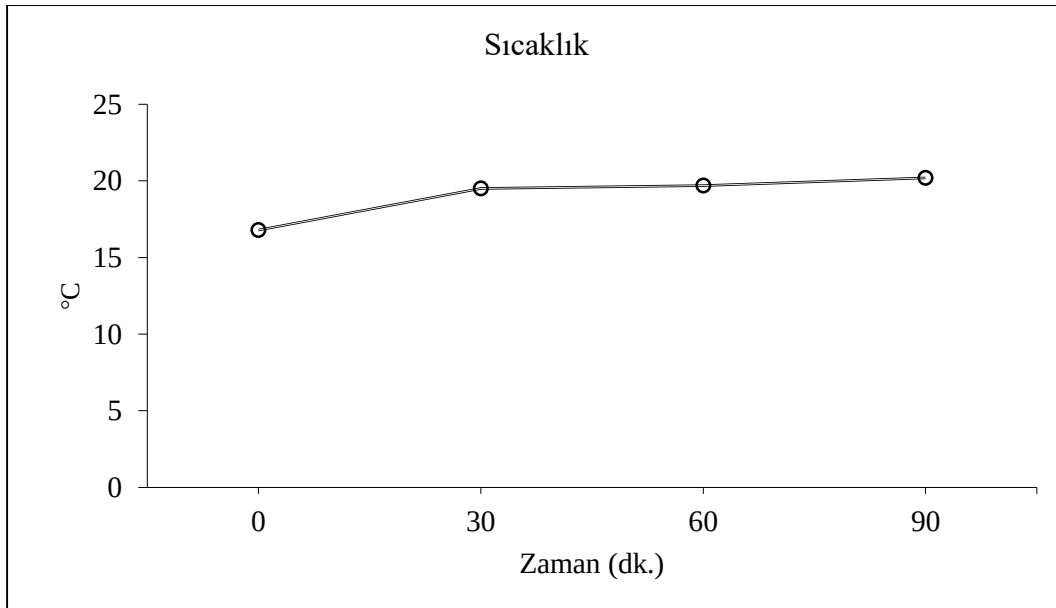
Biyolojik çıkış numunesinin pH değeri 7.31 olarak ölçülmüştür. Ozonlamanın başlamasıyla birlikte pH değeri ilk 30 dakikada sabit bir artış göstermiştir. Kalan 60 dakikalık periyotta ise sabit kalmıştır. 30., 60. ve 90. dakikalardaki pH değerleri sırasıyla 8.36, 8.43 ve 8.4'tür. Ozonlama boyunca pH'ta meydana gelen değişimler Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Ozonlama süresince pH değişimi.

4.1.2 Sıcaklık

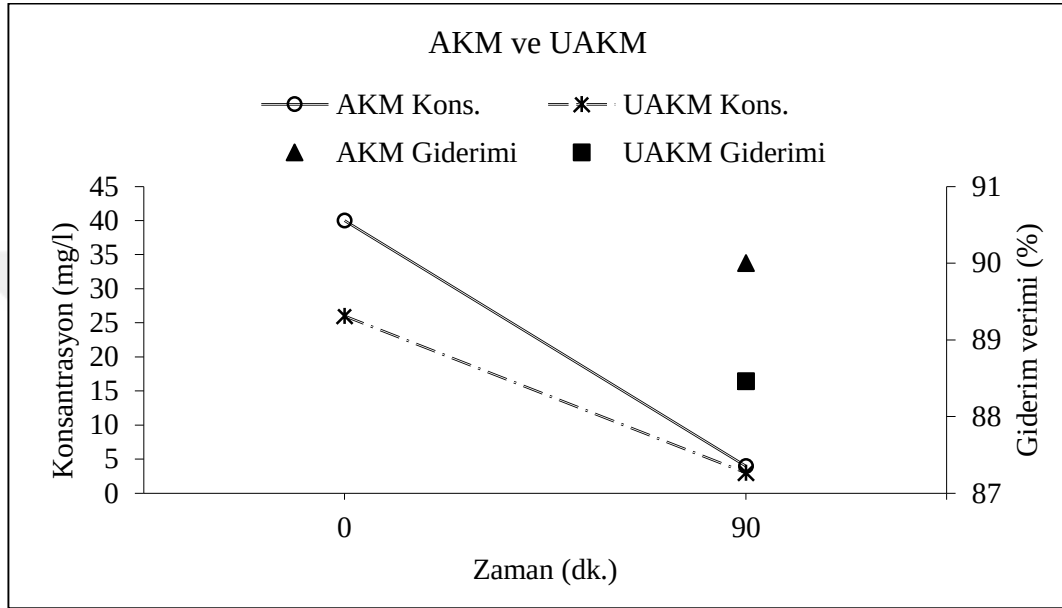
Biyolojik çıkış numunesi 4°C sıcaklığındaki numune odasında saklanmıştır. Numune çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığından bir süre bekletilmiştir. Bu süre sonundaki numune sıcaklığı 16,8°C’dir. İlk 30 dakikalık süreçte sıcaklık artış göstermiş ve 19.5°C’ye ulaşmıştır. Geri kalan sürelerde sıcak 20°C civarında kalmıştır. 60. ve 90. dakikalardaki sıcaklık değerleri sırasıyla 19.7 ve 20.2°C’dir. Ozonlama süresinde sıcaklık değeri sabit kaldığından ozon çözünürlüğünün değişmesi beklenmemiştir. Ozonlama süresince sıcaklık değişimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir..



Şekil 4.2 : Ozonlama süresince sıcaklık değişimi.

4.1.3 AKM ve UAKM giderimi

ATB'nin çıkışından alınan numunenin AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 40 ve 26 mg/l olarak ölçülmüştür. 90 dakikalık ozonlama sonrası AKM ve UAKM % 90 civarında giderilmiştir. 90. dakika sonundaki AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 4 ve 3 mg/l'dir. AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve giderim verimleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

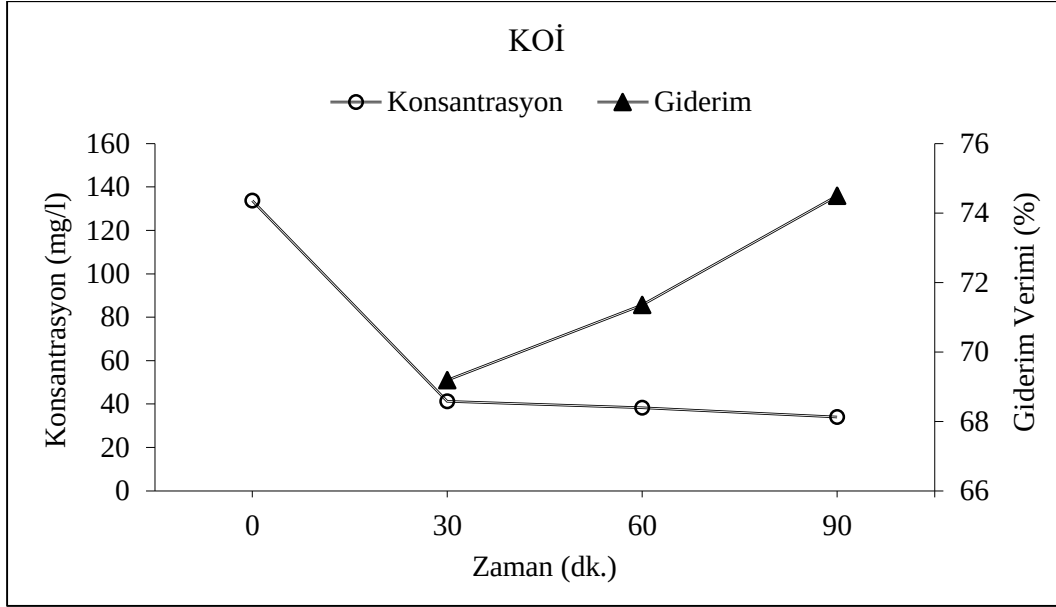


Şekil 4.3 : AKM ve UAKM giderimi.

Bilindiği üzere yüksek oranlarda katı madde içeren atık sular, arıtma tesisi çıkış suyu kalitesini ve alıcı ortamını olumsuz yönde etkiler. Alıcı su ortamlarında katı madde miktarları fazla bulunursa çökelmelere ve dip çamuru oluşmasına neden olur. Bu sorunun çözmek için yapılan ozon oksidasyonu çalışması ile askıda katı madde miktarında yüksek aranda (%90) azalma sağlanmıştır.

4.1.4 KOİ giderimi

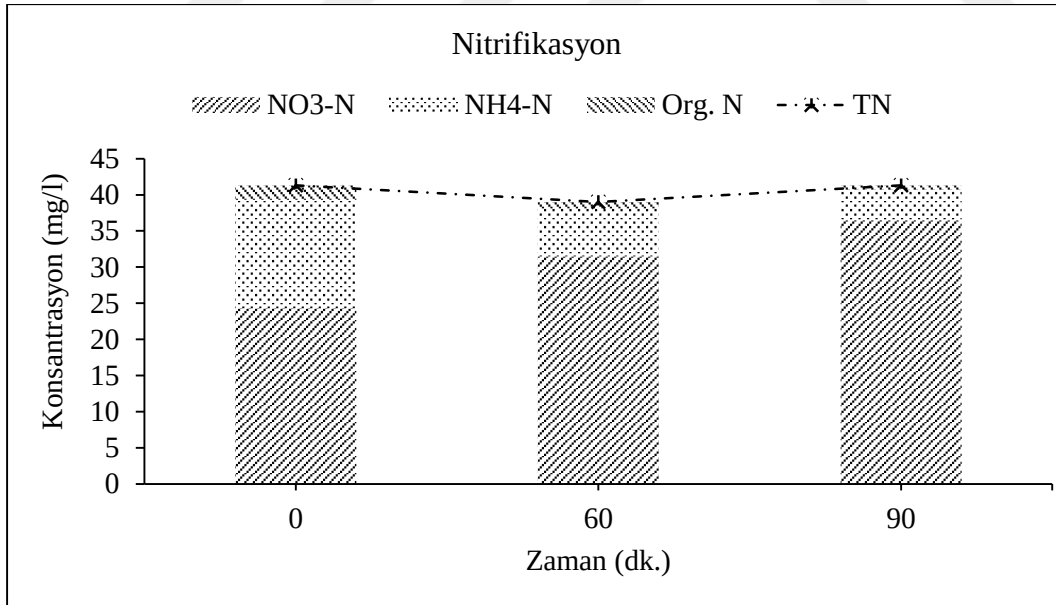
KOİ değerleri incelendiğinde, ozonlama öncesi KOİ değeri 137.7 mg/l'dir. 30 dakikalık ozonlama süresince KOİ konsantrasyonu yüksek oranda azalarak 41.2 mg/l olmuştur. 30. dakikadan sonra KOİ konsantrasyonunda ciddi bir azama gözlenmemiştir. 30., 60. ve 90. dakikalardaki KOİ giderim verimleri sırasıyla % 69, %71 ve %74'tür. Şekil 4.4 'te görüldüğü üzere KOİ miktarındaki en ciddi düşüş ilk 30 dakikalık periyotta gerçekleştiğinden 30. dakika kırılma noktası olmuştur. Tam ölçekli bir tesiste ozonlama yapıldığında 30. dakikadan sonra yapılan ozonlama sarfiyatı arttırdığı için maliyeti artıracaktır.



Şekil 4.4 : KOİ giderimi.

4.1.5 Toplam kjeldahl azotu giderimi (TKN) ve nitrifikasyon

ATB klasik bir atıksu arıtma tesisi olduğundan nitrifikasyon gerçekleşmemektedir. Bu yüzden uzun süreli (90 dakika) ozonlama yapılarak ozonun nitrifikasyona etkisi incelenmiştir. Azot parametrelerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : Azot parametrelerinin zamana bağlı değişimi.

Ozonlama başlangıcındaki TKN konsantrasyonu 17 mg/l iken, ozonlama süresince bu değer azalarak 60. dakikada 7.5 mg/l, 90 dakika da ise 4.8 mg/l olmuştur. Bir diğer ifade ile TKN 60. ve 90. dakikalarda sırasıyla %55.9 ve %71.8 giderilmiştir. TKN miktarındaki bu azalışlar daha çok $\text{NH}_4\text{-N}$ 'ten kaynaklanmıştır. Buna bağlı olarak 60.

ve 90. dakikalardaki nitrat konsantrasyonu sırasıyla %29,6 ve % 50.2 artarak 31.5 ve 36.5 mg/l olmuştur..

Toplam azota bakıldığında 60. dakikada bir düşüş gerçekleşmiş ancak 90. dakika itibari ile tekrardan 41.3 mg/l olmuştur. TN'nin pH'ın 6-9 olduğu koşullarda sabit kalması beklendiğin bu farkın deneysel bir hatadan kaynaklandığı düşünülmüştür.

ATB'den çıkan arıtılmış su Marmara Denizi'ne derin deşarj olarak verilmektedir. Deniz seviyesinin 50 metre altında oksijen olmadığı yada çok düşük miktarda oksijenin olduğu bilinmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde 90 dakika sonunda amonyum konsantrasyonunda %70 azalma ve nitrat konsantrasyonunda %50.2 artış sağlanması deşarjın yapıldığı noktada oksijen tüketimi önleyecektir. Ayrıca anoksik ortam koşullarında (derin deşarj noktasında) uygun bir C:N olması halinde kısmi olarak denitrifikasyon gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Bu bulgular sonucunda ozonlama ile konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri geliştirilerek ozon oksidasyonunun nitrifikasyonun gerçekleşmesinde alternatif bir arıtma kademesi olarak görülebileceği sonucuna varılmıştır.

4.1.6 Diklofenak giderimi

Biyolojik olarak zor giderilebilen diklofenak, arıtılmadan alıcı ortama verilmesi toksik etkiye neden olmaktadır. Bu yüzden konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, ileri arıtma prosesleriyle birlikte geliştirilerek alternatif çözümler üretilmektedir. Bu çalışmada, konvansiyonel yöntemle arıtılan ATB'nin biyolojik çıkış numunesine uygulanan ozon dozajı 20 mg/l'dir. Analiz sonuçlarına göre, biyolojik arıtma sonrası diklofenak konsantrasyonu 0.89 µg/l iken, ozonlama sonrası diklofenak >%99 giderilerek konsantrasyonu ölçüm sınırının altında kalmıştır.

4.2 Kimyasal Destekli (FeCl₃) Ön Arıtma Çıkışında Ozonlama

ATB'ye gelen atıksular basit çöktürme yöntemi ile arıtılmaktadır. Ancak bu çalışmada laboratuvar şartlarında kimyasal destekli (FeCl₃) ön çökeltme yapılarak iki çöktürme arasında AKM ve KOİ giderimleri karşılaştırılmıştır. Ardından ozon dozajı 20 mg/l olarak ayarlanıp 90 dakika boyunca ozonlama yapılmıştır. Belirlen parametrelerin giderimleri incelenip karşılaştırma yapılmıştır. FeCl₃ prosesine ve ozonlamaya ait analiz sonuçlar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

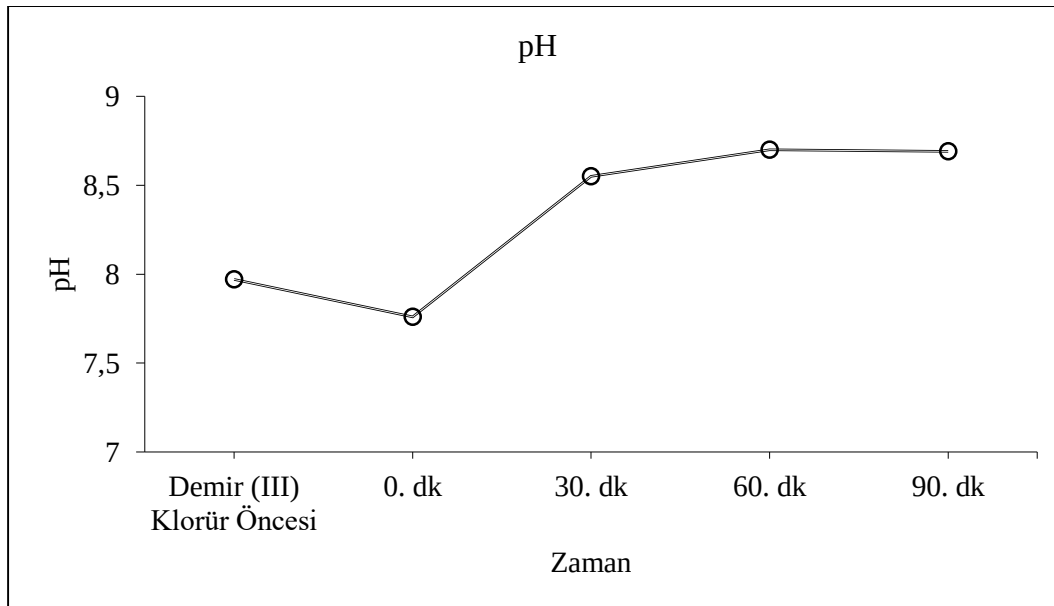
Çizelge 4.2 : Kimyasal destekli ön çöktürme sonrası ozonlama.

Parametre	Birim	Zaman				
		FeCl ₃ Öncesi	0. dk	30. dk	60. dk	90. dk
TN	mg/l	45.8	44.5	*	43.4	44.6
TKN	mg/l	45.6	44.3	*	33.3	27.7
NO ₃ -N	mg/l	0.2	0.2	*	10.1	16.9
Org.-N	mg/l	5.2	1.9	*	1.8	1.8
NH ₄ -N	mg/l	40.4	42.4	*	31.5	25.9
KOİ	mg/l	366.5	85.7	39.5	29.1	25.9
TP	mg/l	5.2	2.4	*	*	1.7
AKM	mg/l	256	16	*	*	7.5
UAKM	mg/l	140.5	13	*	*	5
pH	-	7.97	7.76	8.55	8.7	8.69
Sıcaklık	°C	11.2	16.9	20.4	19.7	20.2
Diklofenak	µg/l	0.23	0.24	*	*	<ös

Ös: Ölçüm sınırı, *: veri yok

4.2.1 pH

Ozonun formu pH'a bağlı değiştiği için pH önem arz etmektedir. Bu yüzden deneysel çalışma boyunca pH'taki değişimler izlenmiştir. ATB'nin giriş pH değeri 7.97 olarak ölçülmüştür. FeCl₃'ün asidik özelliğinden dolayı kimyasal ön çöktürme sonunda pH azalmış ve çöktürme çıkışında 7.76 olmuştur. Ozonlamanın başlamasıyla birlikte pH değeri ilk 30 dakikada 7.76'dan 8.55'e yükselmiştir. Son 60 dakikalık periyotta ise önemli bir artış gözlenmemiştir. 60. ve 90. dakikalardaki pH değerleri sorasıyla 8.7 ve 8.69'tür. pH'ta meydana gelen değişimler Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

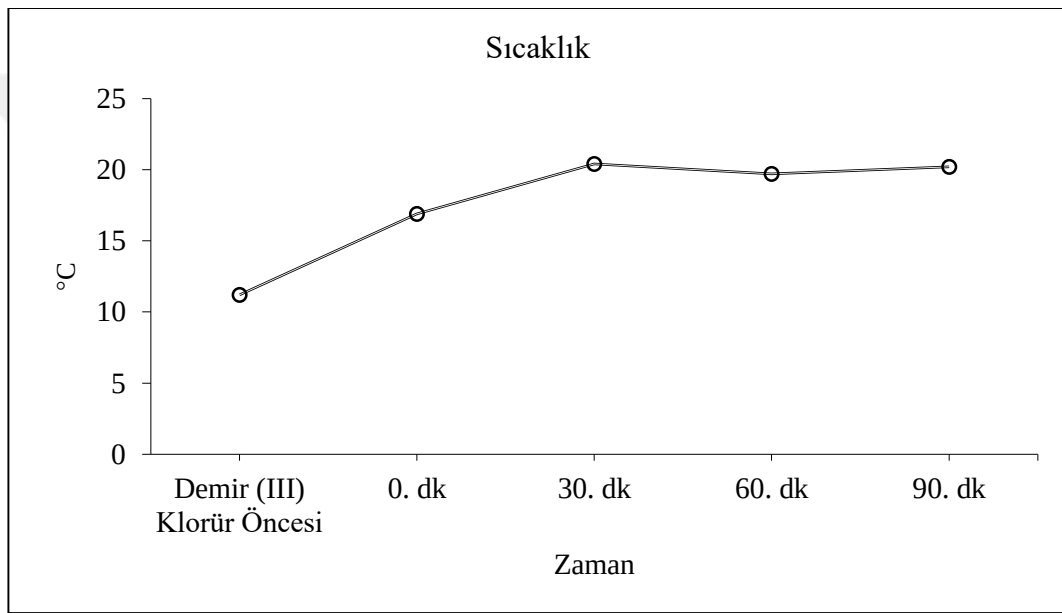


Şekil 4.6 : FeCl₃'lü ön çöktürme ve ozonlama süresince pH değişimi.

4.2.2 Sıcaklık

Ozonun sudaki çözünürlüğü sıcaklığın artmasıyla azaltığı için sıcaklığın yüksek olması istenmez. Buna bağlı olarak raksiyon mekanizmalarının etkilenmemesi için deney süresince sıcaklığın sabit değerde olması istenir.

Deneysel çalışma öncesi numune sıcaklığı 11.2 °C'dir. Kimyasal ön çöktürme sonrası bu değer 16,9 °C'ye yükselmiştir. İlk 30 dakikalık süreçte sıcaklık artış göstermiş ve 20.4 °C'ye ulaşmıştır. Geri kalan sürelerde sıcaklık değeri 20°C $\pm$ 0.3'de sabitlenmiştir. 60. ve 90. dakikalardaki sıcaklık değerleri sırasıyla 19.7 ve 20.2°C'dir. Ozonlama süresince sıcaklık değişimi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

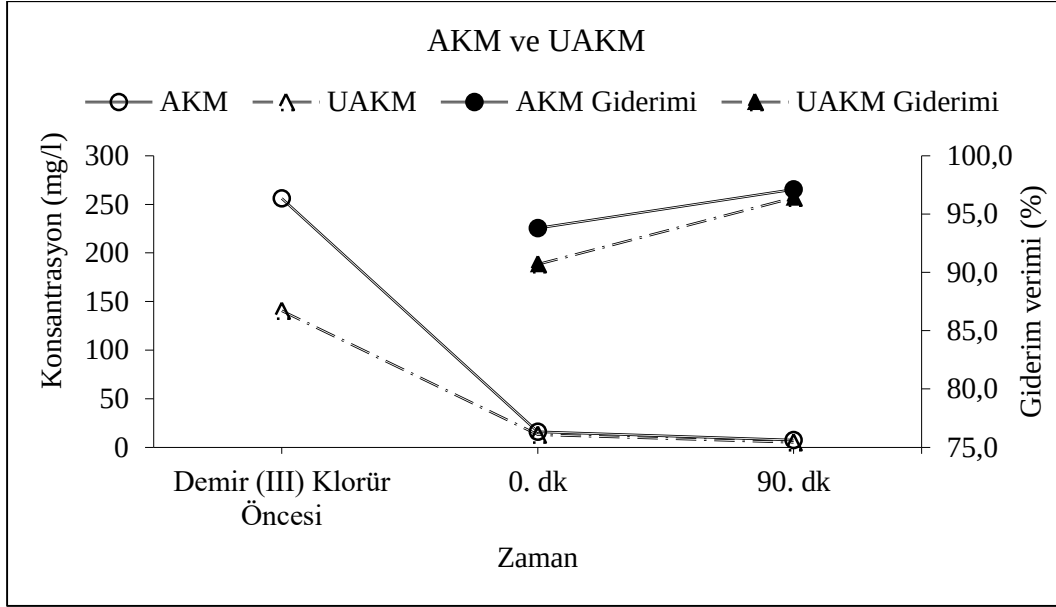


Şekil 4.7 : FeCl₃'lü ön çöktürme ve ozonlama süresince sıcaklık değişimi.

4.2.3 AKM ve UAKM

Numunenin alındığı noktadaki AKM ve UAKM konsantrasyonları sırasıyla 256 ve 140.5 mg/l olarak ölçülmüştür. Kimyasal ilavesi ile AKM'nin önemli miktarda giderildiği gözlenmiştir. Demir (III) klorür destekli ön çökeltme sonrası AKM ve UAKM sırasıyla %94 ve %91 giderilerek 16 mg/l ve 13 mg/l olmuştur. ATB'nin İSKİ'ye ait verileri incelendiğinde ise basit çöktürme ile AKM 'nin %15.5 giderildiği gözlenmiştir.

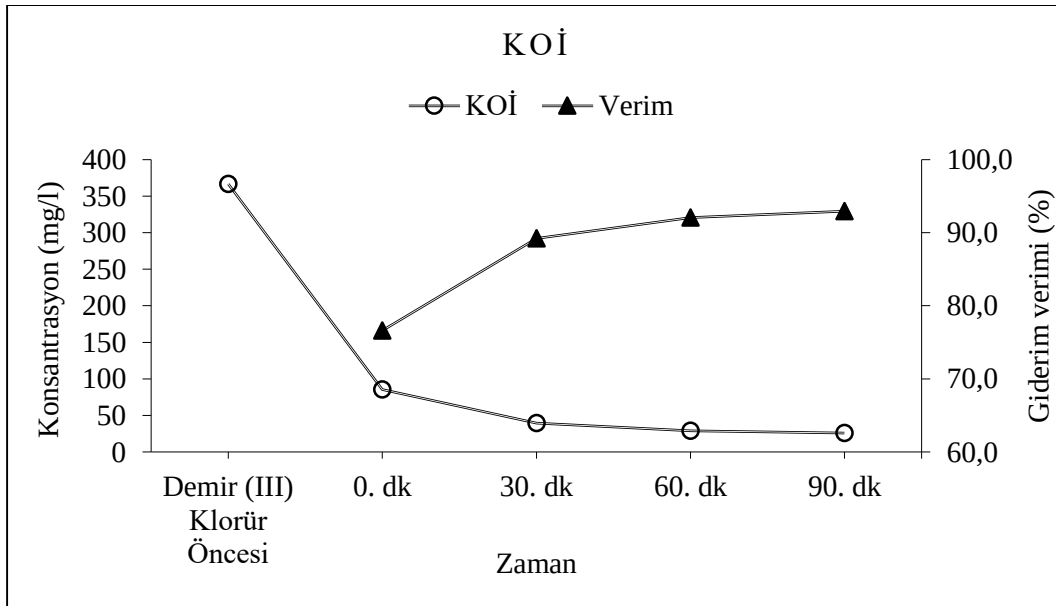
20 mg/l ozon dozajında 90 dakika uygulanan ozonlama sonrası AKM ve UAKM %95 üzerinde giderilerek sırasıyla 4 ve 3 mg/l olmuştur. AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ve giderim verimleri Şekil 4.8'te gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : AKM ve UAKM giderimi.

4.2.4 KOİ giderimi

KOİ değerleri incelendiğinde, kimyasal destekli ön çöktürme (FeCl_3) öncesi KOİ konsantrasyonu 366.5 mg/l'dir. FeCl_3 sonrası KOİ %76.7 giderilerek 85.7 mg/l olmuştur. Basit ön çöktürme şeklinde arıtılan ATB'ye ait analiz sonucuna bakıldığında ise KOİ %18 giderilmiş ve 392 mg/l olmuştur. 90 dakikalık ozonlama süresince, KOİ miktarındaki en ciddi azalış 0. ve 30. dakikalar arasında gerçekleşmiştir. 30. dakika kırılma noktası olmuştur ve bu süre sonunda KOİ'deki toplam giderim %89'dur. 60. ve 90. dakikalarda ise KOİ sırasıyla %92 ve %93 oranında giderilmiştir (Şekil 4.9).



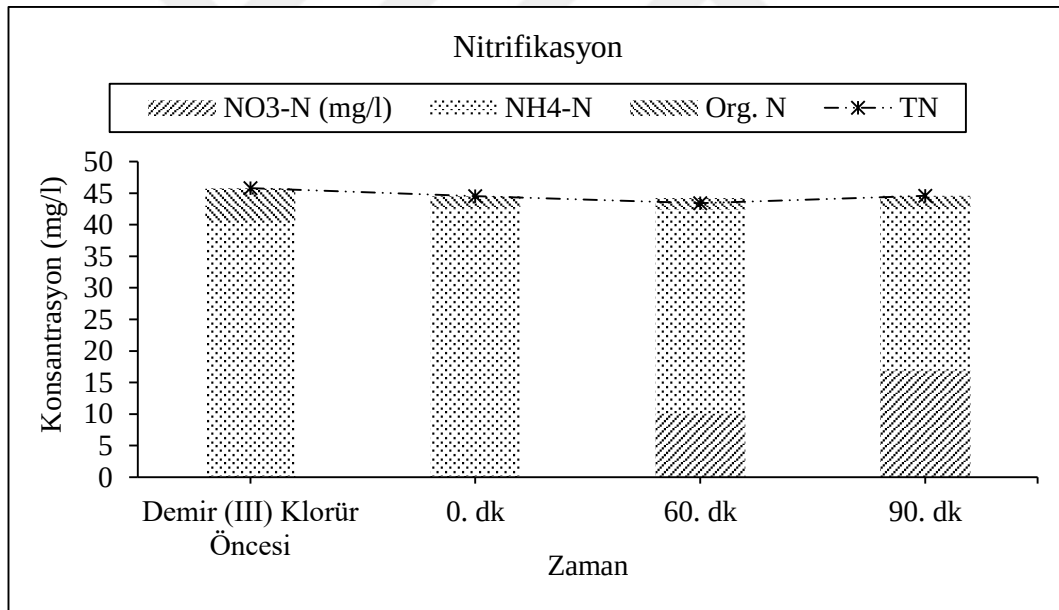
Şekil 4.9 : KOİ giderimi.

Tam ölçekli bir tesiste ozonlamanın 30. dakikadan sonra devam ettirilmesi ozon sarfiyatı arttıracaktır. Bu yüzden ozon konsantrasyonun 20 mg/l olduğu şartlarda 30 dakikalık temas süresinin yeterli olacağı öngörülmektedir.

4.2.5 Toplam kjeldahl azotu giderimi ve nitrifikasyon

Kimyasal ön çöktürme deneyi öncesi TKN konsantrasyonu 45.6 mg/l olarak ölçülmüştür. FeCl_3 ilavesi sonrası TKN 1.3 mg/l azalarak 44.3 mg/l olmuştur. $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunda bir değişme olmadığından burdaki azalış organik azottan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal ön çöktürme çıkışı sonrası yapılan ozon deneyi ile birlikte TKN gideriminde artış gözlenmiştir. 60. ve 90. dakikalardaki TKN giderimi sırasıyla %27 ve % 39'dur. TKN'deki giderimler daha çok $\text{NH}_4\text{-N}$ 'ün $\text{NO}_3\text{-N}$ 'e dönüşmesinden kaynaklanmıştır. Ozonlama öncesi (0.dakika) $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 42.4 mg/l iken 60. ve 90. dakikalarda sırasıyla %26 ve %39 giderilerek 31.5 mg/l ve 25.9 mg/l olmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Azot parametrelerinin zamana bağlı değişimi.

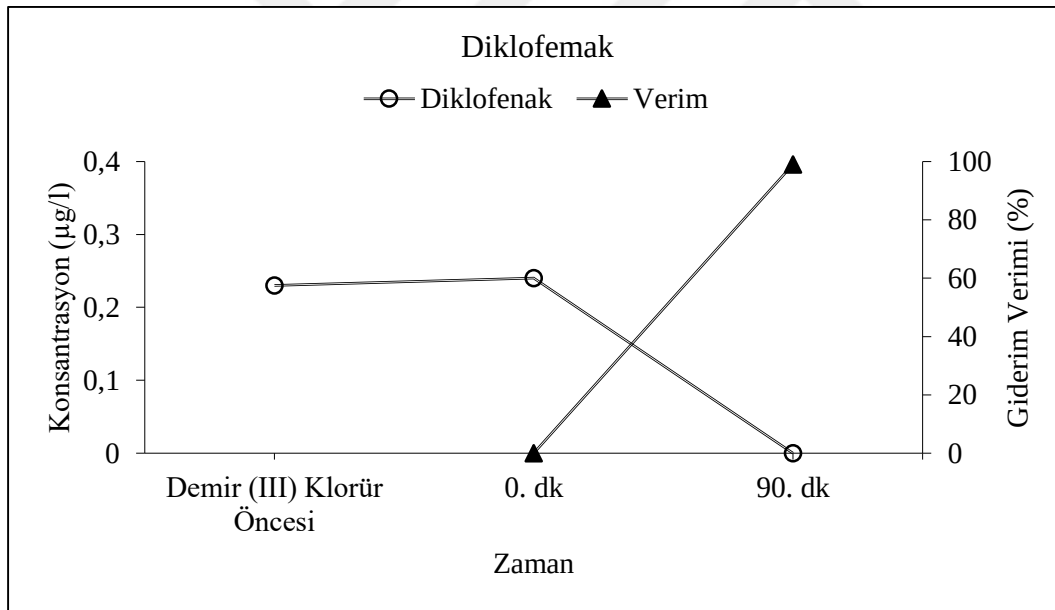
Ön çöktürme girişindeki $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 0.2 mg/l olarak ölçülmüştür. Kimyasal destekli ön çöktürme sonrası nitrat konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak ozonlama süresince $\text{NH}_4\text{-N}$ 'ün oksitlenmesinden dolayı nitrat konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. 60. ve 90. dakikalardaki artışlar sırasıyla 9.8 mg/l ve 16.7 mg/l'dir. $\text{NH}_4\text{-N}$ 'ün azalması derin deşarj noktasında kısmi olarak bulunan oksijenin fazladan tükenmesini önleyecektir. Ayrıca anaerobik/anoksik ortamda (derin deşarj noktasında) ortam koşullarının uygun olması halinde kısmi

olarak denitrifikasyon gereleşebileceği öngörölmüştür.

Bu çalışmada pH değeri 9'un altında olduğundan amonyumun gaz formuna dönüşmesi mümkün değildir. Buna bağlı olarak deney süresince TN'nin sabit kalması beklenmiştir. Ancak 4 farklı nokta için sonuçlar incelendiğinde TN'de farklılıklar (± 2.4) gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların deneysel bir hatadan kaynaklandığı düşünölmüştür.

4.2.6 Diklofenak giderimi

Kimyasal destekli ön çöktürmenin ve ozonlamanın diklofenak giderimine etkisini incelemek için üç farklı noktada analizler yapılmıştır. Ön öktürme öncesi diklofenak konsantrasyonu 0.23 $\mu\text{g/l}$ olarak ölçölmüştür. Demir (III) klorür ilavesi sonrası diklofenak konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Etkin bir diklofenak giderimi için FeCl_3 sonrası 90 dakika boyunca 20 mg/l ozon dozlanmıştır. Deneysel alışma sonunda diklofenak $>99\%$ giderilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 : Diklofenak giderimi.

4.3 Ek Maliyet Hesabı

Kimyasal destekli ön çöktürme için maliyet hesabı yapılırken sadece kimyasal kullanımdan kaynaklı maliyet dikkate alınmıştır. Bu yüzden laboratuvar ölçekli çalışmada kullanılan FeCl_3 solösyonun güncel fiyatı ve belirlenen FeCl_3 konsantrasyonu dikkate alınarak birim metreküp başına demir (III) klorür maliyeti hesaplanmıştır. 30 mg/l FeCl_3 dozlandığında hesaplanan ek maliyet 0.114 $\$/\text{m}^3$ 'tür.

Demir (III) klorür kullanımına ait bilgiler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Demir (III) klorür kullanımı.

	Miktar	Birim
Dozlanan FeCl ₃	30	mg/l
Ana solüsyon hacmi	1000	ml
Ana solüsyon yoğunluğu	1.43	g/cm ³
Ana solüsyon fiyatı	30	TL/l
Ara stok konsantrasyonu	0.01	g/l
Maliyet	0.114	\$/m ³
\$/TL = 5.5		

Konvansiyonel biyolojik bir atıksu arıtma tesisi için ozon proses maliyeti temel olarak ozon dozuna, ozon temas süresine ve arıtılacak atıksu miktarına bağlıdır. Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmada dozlanan ozon 20 mg/l, temas süreside ise 90 dakikadır. Ancak analizler sonucu 30. dakikada bir kırılma yaşandığından maliyet hesaplabı için temas süresi 30 dakika olarak alınacaktır. Tasarlanacak ozon ünitesi için temel özellikler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Ozon ünitesi temel tasarım kriterleri.

Özellikler	Miktar	Birim
Debi	50000	m ³ /gün
Ozon dozu	20	mg/l
Temas süresi	30	dakika
Temas tank hacmi	1080	m ³
Ozon üretim kapasitesi	1320	kg O ₃ /gün
Eşdeğer nüfus	250000	kişi

Ozon temas tankı hacmi hesaplanırken debi ve ozon temas temas süresi dikkate alınmıştır. Temas tank hacmi formül 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$V = Q * \theta \quad (4.1)$$

$$= 50000 \left(\frac{m^3}{gün} \right) * \frac{1}{1440} \left(\frac{gün}{dak} \right) * 30 (dak)$$

$$= 1080 m^3$$

Burada:

V: Hacim (m³)

Q: Debi (m³/gün)

θ: Temas süresi (dak.)

Langlais ve diğ. (1991) göre 20 mg/l ozon uygulandığında gaz karışımındaki ($O_3 + O_2$) ozon miktarı %8 w/w (116.8 g O_3 /m³), gaz-sıvı oranı (GLR) ise 0.17'dir. Gaz debisi ve günlük üretilen ozon miktarı sırasıyla formül 4.2 ve 4.3'ye göre hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned}
 Q_{O_3+O_2} &= GLR * Q \\
 &= 0.17 * 50000 \left(\frac{m^3}{gün} \right) * \frac{1}{24} \left(\frac{gün}{sa} \right) \\
 &= 354 \frac{m^3}{sa}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Burada:

$Q_{O_3+O_2}$: gaz debisi (m³/sa)

GLR: Gaz-sıvı oranı

$$\begin{aligned}
 Q_{O_3} &= 116.8 * Q_{O_3+O_2} * \alpha \\
 &= 116.8 * \left(\frac{g O_3}{m^3} \right) * 354 \left(\frac{m^3}{sa} \right) * 0.33 * \frac{1}{1000} \left(\frac{kg}{g} \right) * 24 \left(\frac{sa}{gün} \right) \\
 &= 1320 \left(\frac{kg O_3}{gün} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

Burada:

Q_{O_3} :Ozon üretim kapasitesi

α : Güvenlik faktörü

İşletme&bakım maliyet (enerji, bakım&onarım ve diğer) hesabı için ozon üretim kapasitesi dikkate alınmıştır Enerji maliyeti formül 4.4' göre hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned}
 \text{Enerji maliyeti} &= Q_{O_3} * \text{özellik enerji} * \text{birim fiyat(kwh)} \\
 &= 1320 \left(\frac{kg O_3}{gün} \right) * 9.92 \left(\frac{O_3 kwh}{kg} \right) * 0.08 \left(\frac{\$}{kwh} \right) * 365 \left(\frac{gün}{yıl} \right) \\
 &= 382256 \frac{\$}{yıl}
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

Rakness (2005) göre enerji dışı maliyet (bakım&onarım) enerji maliyetinin 0.3 katı yıl olarak kabul edilir. Bu değerlendirme dikkate alındığında yıllık işletme&bakım maliyeti yaklaşık 497063 \$ olur. Birim maliyet formül 4.5'e göre hesaplanmıştır.

$$BM = \frac{\dot{IBM}}{Q} \quad (4.5)$$

$$= \frac{497063 \left(\frac{\$}{yıl} \right)}{50000 \left(\frac{m^3}{gün} \right) * 365 \left(\frac{gün}{yıl} \right)} = 0.0272 \frac{\$}{m^3}$$

Burada:

BM: Birim maliyet

İBM: İşletme&bakım maliyeti



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, sabit bir ozon dozunda (20 mg/l) uzun süreli ozonlama yapılarak ozonun KOİ, diklofenak giderimine ve nitrifikasyona etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında ATB'nin çıkış noktasından alınan numuneye 90 dakika boyunca okdidasyon amaçlı ozonlama yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, 60. ve 90. dakikalarda TKN sırasıyla %55.9 ve %71.8 giderilmiştir (Çizelge 2.1). TKN konsantrasyonundaki azalış daha çok NH₄-N'nin oksidasyonundan kaynaklanmıştır. 90 dakikalık ozonlama sonunda NH₄-N %72 giderilmiştir. Buna bağlı olarak, nitrat konsantrasyonda 12.2 mg/l artış meydana gelmiştir.

Tesis çıkışındaki KOİ konsantrasyonu 133.7 mg/l olarak ölçülmüştür. Biyolojik olarak ayrışamayan bazı maddeler ozonun yüksek oksidasyon özelliğinden dolayı önemli oranda giderilmiştir. 30., 60. ve 90. dakikalardaki KOİ giderimleri sırasıyla %69.2, %71.4 ve %74.5'dir.

Çizelge 5.1 : Ozon ile TKN, KOİ ve Diklofenak giderimi (%).

Parametre	Ozon		
	30	60	90
TKN	*	55.9	71.8
NH ₄ -N	*	56	72
KOİ	69.2	71.4	74.5
Diklofenak	*	*	>99

*: veri yok

Diklofenak biyolojik olarak giderilemeyen bir mikrokirleticidir. ATB'nin ikincil arıtım çıkışından alınan atıksu numesine okidasyon amaçlı ozonlama ile diklofenak >%99 giderilmiş ve ölçüm sınırının altında kalmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, tesisin ön çöktürme girişinden alınan numuneye kimyasal destekli ön çöktürme (FeCl₃) ve ozonlama deneyleri yapılmıştır. Belirlenen parametrelerin (TKN, KOİ ve diklofenak) proses bazlı giderimleri Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : FeCl₃ ve Ozon ile TKN, KOİ ve Diklofenak giderimi (%).

Parametre	FeCl ₃	Ozon			FeCl ₃ + Ozon		
		30	60	90	30	60	90
TKN	2.9	*	24.8	37.5	*	27	39.3
NH ₄ -N	0	*	22	35.9	*	22	35.9
KOİ	76.6	54	66	69.8	89.2	92.1	92.9
Diklofenak	0	*	*	>99	*	*	>99

*: veri yok

FeCl₃ destekli ön çöktürme sonrasında TKN %2.9 giderilmiştir. Bu giderimin organik azottan kaynaklandığı görülmüştür. 90 dakikalık ozonlama ile birlikte TKN %39.3 giderilirken, sadece ozonlama ile %37 giderilmiştir. Buradaki giderimin ise NH₄-N'nin oksidasyonundan kaynaklanmıştır. Buna bağlı olarak, NO₃-N miktarında 16.9 mg/l artış gözlemlenmiştir.

ATB'ye gelen atıksular biyolojik olarak zor giderilmesi zor olan maddeleri içerdiğinden etkin bir KOİ giderimi için kimsayal destekli ön çöktürme tercih edilmiştir. Klasik bir ön çöktürme prosesinde KOİ %30-40 giderilirken, FeCl₃ sonrası KOİ %76.6 giderilmiştir. Kimyasal destekli ön çöktürme çıkışında yapılan ozonlama ile KOİ giderimi ciddi oranda artmıştır. 30., 60., ve 90. dakikalardaki KOİ giderimi sırasıyla %89.2, %92.1 ve %92.9 iken sadece ozon prosesi ile % 54, %66 ve % 69.8'dir.

Tesis girişindeki diklofenak konsantrasyonun 0.23 µg/l olarak ölçülmüştür. FeCl₃ sonrası diklofenak giderimi sağlanmamıştır. 90 dakikalık periyot sonunda diklofenak >%99 giderilmiştir.

Ozonlama öncesi diklofenak konsantrasyonları karşılaştırıldığında, ATB'nin ikincil arıtma çıkışındaki diklofenak konsantrasyonunun birincil arıtma girişindeki diklofenak konsantrasyonuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum numunelerin farklı dönemlerde (sonbahar ve kış) alınmasından kaynaklanmaktadır.

İSKİ'ye ait analiz sonuçlarına göre, tesis girişindeki NH₄-N ve TN konsantrasyonları sırasıyla 34.2 mg/l ve 54.8 mg/l'dir. Konvansiyonel arıtma çıkışında NH₄-N'de 9.8 mg/l azalma görülmüştür.. Biyolojik çıkışta TN'de bir değişiklik beklenmediğin analizi yapılmamaktadır ancak ön çöktürme sonrası TN 56.2 mg/l'dir. Bu tez kapsamında yapılan FeCl₃ destekli ön çöktürme ve ozonlama deneylerinde NH₄-N daha etkin bir şekilde giderilmiştir. FeCl₃+Ozon ile NH₄-N konsantrasyonunda 14.5 mg/l azalma sağlanmıştır. Benzer şekilde AKM ve KOİ giderimleri

karşılaştırıldığında, FeCl_3 +ozonlama ile AKM ve KOİ daha yüksek oranda giderilmiştir. ATB'deki AKM ve KOİ giderimleri sırasıyla %86 ve %75 iken, bu oran uzun süreli ozonlama sonunda sırasıyla %97 ve %93'tür.

$\text{NH}_4\text{-N}$ ve organik azot miktarının azalması, nitrat miktarının ise artması sonucu derindeşarj noktasında kısmi olarak bulunan oksijenin fazladan tüketilmesi önlenmiş olacaktır. Ayrıca derindeşarj noktasındaki anoksik/anerobik ortam koşullarında uygun bir C:N olması halinde kısmi olarak denitrifikasyon gerçekleşeceği düşünülmüştür.

Kimyasal ön çöktürme için sadece kimyasal (FeCl_3) kaynaklı ek maliyet hesabı yapılmıştır. Ozon için yapılan ek maliyet hesabında ise işletme ve bakım maliyeti hesaplanmıştır. Bu hesap için tesis kapasitesi $50000 \text{ m}^3/\text{gün}$, temas süresi 30 dakika olarak düşünülmüştür. Kimyasal ve ozonlama için birim ek maliyetler sırasıyla $0.114 \text{ \$/m}^3$ ve $0.0272 \text{ \$/m}^3$ 'dür.

5.2 Öneriler

Konvansiyonel biyolojik arıtma uygulanan İSKİ ATB'de, derindeşarj öncesi KOİ, diklofenak ve nitrifikasyon sorununu gidermek için ön çalışma niteliğinde olan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar önem taşımaktadır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar sonucunda KOİ gideriminin arttığı, biyolojik olarak giderilemeyen diklofenak'ın giderilerek standartların altına düşürüldüğü, kısmi nitrifikasyonun da gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Konvansiyonel aktif çamur prosesi uygulanan bu tesisin ozon prosesi ile geliştirilmesi ya da yerine alternatif bir arıtma sistemi (FeCl_3 +ozon) oluşturmada önce, yapılması önerilen aşamalar şu şekilde sıralanabilir;

1. Laboratuvar ölçekli bu çalışmada sabit bir ozon konsantrasyonunda çalışıldığından optimum değeri elde etmek mümkün olmamıştır. Fazladan ozon kullanımı, tam ölçekli bir tesis için maliyeti arttıracak için laboratuvar ölçekli yeni bir çalışma ile farklı ozon konsantrasyonları ve temas süreleri denenmeli ve optimum değerler bulunmalıdır. Örneğin bu çalışmada, 30. dakika KOİ giderimi için bir kırılma noktası olmuştur. KOİ giderimi bu noktadan sonra ciddi bir değişiklik göstermemiştir. Buradan anlaşılabileceği üzere 30. dakikadan sonraki sürelerde ozon tüketimi artacak ve buna maliyetin artmasına neden olacaktır.

2. Kimyasal destekli ön çöktürme için kullanılan FeCl_3 'ün en etkin miktarını bulmak için daha fazla sayıda deneysel çalışma yapılmalı, bu şekilde fayda-maliyet açısından optimum değere ulaşılmalıdır.
3. Alternatif bir arıtma sistemin (FeCl_3 +ozon) kurmak için karşılaştırmalı maliyet hesabı yapılmalıdır.
4. Laboratuvar ölçekli çalışmaların tamamlanmasıyla birlikte, bulunan en iyi FeCl_3 dozajı, ozon konsantrasyonu ve temas süresi, öncelikle kurulacak bir pilot tesiste denenerek laboratuvar ölçekli çalışma bulguları doğrulanmalıdır.



KAYNAKLAR

- Anonim** (1999). *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C., USA.
- Anonim** (1986). *Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA.
- Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., Alvarez, P. M.** (1999). Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 1. Biodegradation and post-ozonation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74:877-883.
- Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., Alvarez, P. M.** (1999). Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 2. Ozonation followed by biological oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74:884-890.
- Bin, A. K., Roustan M.** (2000). *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Engineering*. International Specialized Symposium IOA 2000 Toulouse, March 1-3, Proceedings pp. 99-131
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, j., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., Mc Ardell, C. S.** (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* 129, 486-498.
- Campos-Reales-Pineda, A. E., Orta de Velasquez, M. T., Rojas-Valencia, M. N.,** (2008). The use of ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities. *Water Sci Technol.* 57(6), 955-62.
- Domenjoud, B., Tatari, C., Esplugas S. & Baig S.,** (2011). Ozone-Based Processes Applied to Municipal Secondary Effluents. *Ozone: Science & Engineering* 33:3, 243-249.
- Domenjoud, B., Ospina, A. G., Vulliet, E. & Baig, S.,** (2017). Innovative Coupling of Ozone Oxidation and Biodegradation for Micropollutants Removal from Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 39:5, 296-309.
- Fakioğlu, M.** (2007). *Perokson (peroxone) prosesi ile içme sularından Alg kaynaklı tat ve koku bileşiklerinin giderimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- Gardoni, D., Ficara, E., Vergine P., Canziani R.,** (2015). A Full-Scale Plug-Flow Reactor For Biological Sludge Ozonation. *Water Science & Technology* 71(4) 560-565. IWA Publishing
- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A.,** (2000). *Ozonation Of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application.* Wiley-VCH, New York.
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., Heinz Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H.,** (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7862–7869.
- Ikehata, K., El-Din, M. G., Snyder, S. A.** (2008). Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 30: 21-26.
- Khuntia, S., Majumder, S. K., Ghosh, P.** (2013). Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, 318-326.
- Kürşat, B.,** (1993). *Çevre proseslerinde saf oksijen ozon ve karbondioksit.* Y.y., Kocaeli.
- Lazarova, A., Liechti, P.A., Savoye P., Hausler R.** (2013). Ozone disinfection: main parameters for process design in wastewater treatment and reuse. *Journal of Water Reuse and Desalination Volume 3, No. 4.* IWA Publishing.
- Metcalf & Eddy** (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.* McGraw-Hill, New York.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer M., Barry D.A.** (2013). *Science of the Total Environment* 461–462, 480–498.
- McCarthy, J.J., & Smith, C.H.** (1974). A review of ozone and its application to domestic wastewater treatment. *Journal AWWA*, 66, 718–725.
- Mulder, M., Antakyali, D., Ante, S.** (2015). Costs of removal of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants-general cost estimates for the netherlands based on implemented full scale post treatments of effluents of wastewater treatment plants in Germany and Switzerland. STOWA and Waterboard the Dommel, The Netherlands.
- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. E., Yel, E.** (2017). Treatment Alternatives For Micropollutant Removal In Wastewater. *Selcuk University Journal of Engineering, Science & Technology*, Vol. 5, No. 2.
- Ölmez, T., Tünay, O., Bahnemann, D.** (2006). Çoklu substrat sistemlerinde bentazonun ozon oksidasyonu ile giderim mekanizmasının incelenmesi. *İtûdergisi/e su kirlenmesi kontrolü, Cilt:16, Sayı:1-3*, 103-114.
- Özdemir, G.** (2015). *Biyolojik atıksu arıtma tesisinde diklofenak'ın mevsimsel giderim veriminin ve laboratuvar ölçekli anoksik arıtılabilirliğinin*

incelenmesi. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Öztürk, İ., Fakioğlu, M. (2017). *İçme Sularından Tat Ve Koku Giderimi*. İSKİ Teknik Kitaplar Serisi, İstanbul.

Paraskeva P., Graham, N. J. D. (2002). Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. *Water Environment Research* Vol. 74, No. 6, pp. 569-581.

Pawłowski, L., Lacy, W. J., Długosz, J. J., (1991). Chemistry for the Protection of the Environment. *Environmental Science Research* Vol. 42, pp. 535-621.

Rahmadi, P. & Kim, Y. R. (2014). Effects of different levels of ozone on ammonia nitrite, nitrate, and dissolved organic carbon in sterilization of seawater. *Desalination and Water Treatment*. 52, 4413–4422.

Ried, A., Mielcke, J., Kampmann, M. (2006). The right treatment step ozone and ozone/H₂O₂ for the degradation of non-biodegradable COD. *Proc., Wasser Berlin 2006: International Conference Ozone and UV*. April 3rd, 25-26-33.

Ried, A., Mielcke J. & Wieland A. (2009). The Potential Use of Ozone in Municipal Wastewater. *Ozone Science & Engineering* 31:6, 415-421.

Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón., J.A, Petrea, A., García-Calvoa, E., Gómez, M. J., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44, 578-588.

Schaar H., Clara M., Gans, O., Kreuzinger N. (2010). Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution* 158, 1399–1404.

Singer, P. C. & Zilli, W. B. (1974). Ozonation of Ammonia in Wastewater. *Water Research* Vol. 9. pp 127-134.

Sinop, İ. (2017). *Öğütülmüş mutfak atığı içeren evsel atıksular için yüksek yüklü aktif çamur ve ozon oksidasyonu prosesi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Toprak, H., (2000) (Genişletilmiş 3. Baskı). *Atıksu Arıtma Sistemlerinin Tasarım Esasları, Cilt-1 ve Cilt-2*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, No.240-241, ISBN : 975-441-148-4 ve 975-441-149-2, İzmir.

Url-1 <<http://tr.hach.com/>>, erişim tarihi 18.03.2019.

Uzun, S. (2011). Su kalitesinin iyileştirilmesinde ozon kullanımı ve kimyasal etkileri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68 (2): 105 - 113.

von Sonntag, C. & von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London.

Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammas, N. K. (2007). *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Humana Press, Totowa, N.J.

- Yalılı Kılıç, M., Kestioğlu, K.** (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.*
- Yaşar, A., Can Doğan, E., Arslan, A.** (2013). Hastane atıksularında makro ve mikro kirleticiler ve arıtma seçenekleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 29 (2):144-158.*
- Yavuz, O. & Aksoy, A.** (2006). Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu. *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, 20(3), 259-269.*



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Burcak K6knar
Doęum Tarihi ve Yeri : 20.10.1990/ Piraziz
E-posta : koknar17@itu.edu.tr

ÖęRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakóltesi, Çevre Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2014 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi ‘nden onur öğrencisi olarak mezun oldu.