

## Turşu Salamura Sanayii Atıksularının Aktif Çamur Ünitesinde Biyolojik Arıtımı

ALİ R. DİNÇER, Fikret KARGI  
Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü  
Bornova, İzmir-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 10.07.1997

### Özet

Turşu salamura sanayii atıksuları yaklaşık % 3-5 tuz içerdiklerinden bu tür atıksuların biyolojik arıtımı organizmaların plazmolize uğrayarak parçalanmaları ve aktivitelerini yitirmeleri nedeniyle düşük verimlerle gerçekleşir. Salamura suyu gibi tuz içeriği yüksek olan atıksuların arıtımında tuz tolere edebilen organizmaların (*Halobacter halobium* gibi) kullanılması arıtma verimi ve hızını arttırmaktadır.

Bu çalışmada yüksek oranda KOI ve tuz içeren salamura endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliği incelendi. Biyolojik arıtma tek ve iki basamaklı aktif çamur ünitelerinde gerçekleştirildi ve *Halobacter* ilaveli aktif çamur kültürü kullanıldı.

Tek kademeli aktif çamur ünitesinde çamur yaşının on gün ve hidrolik alıkonma süresinin 30 saat olduğu durumda % 97'ye varan KOI giderim verimleri elde edildi. İki kademeli aktif çamur ünitesinde her basamak-taki hidrolik alıkonma süreleri 20 saat olmak üzere,  $\theta_{TH} = 40$  saat ve çamur yaşı,  $\theta_c = 10$  gün iken KOI giderimi yaklaşık % 95 verimle gerçekleşti.

Tek kademeli sistemde elde edilen deneysel veriler kullanılarak sistemin kinetik sabitleri saptandı.

**Anahtar Sözcükler:** Turşu salamura atıksuyu, Biyolojik arıtma, Halofilik organizma

## Biological Treatment of Pickling Industry Wastewater in an Activated Sludge Unit

### Abstract

Biological treatment of pickling industry wastewaters usually result in low COD removal efficiencies because of plasmolysis of cells due to high salt content (%3-5) of the wastewater. Utilization of salt tolerant, halophilic organisms ( e.g, *Halobacter halobium*) along with activated sludge culture usually results in better treatment performances.

Biological treatability of high strength, saline wastewater of pickling industry was investigated in this study. Biological treatment studies were realized in single and two stage activated sludge systems. *Halobacter* added activated sludge culture was used throughout the studies.

In the single stage activated sludge process, when sludge age was ten days and the hydraulic residence time was 30h, nearly 97% COD removal efficiencies were obtained. In the two stage activated sludge process, nearly 95% COD removal efficiency was obtained when hydraulic residence times were  $\theta_H=20$  h in each stage and sludge ages were  $\theta_C=10$  d. Kinetic parameters of the system were determined by using the experimental data obtained with single stage activated sludge process.

**Key Words:** Pickling industry wastewater, biological treatment, halophilic bacteria

## Giriş

Tuz, peynir, turşu ve bazı kimya sanayi atıksularında yüksek tuz konsantrasyonu nedeni ile biyolojik arıtma üniteleri düşük verimle çalışmaktadır. Bu tür endüstriyel suların seyreltilmesi ya da tuza dayanıklı organizmalar kullanılarak daha verimli olarak işletilmesi gerekmektedir.

Yüksek tuz derişiminde organizmaların parçalandıkları ve aktivite yitirdikleri birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir.

Tuz derişiminin arıtma verimini düşürücü etkileri biyofilm ünitelerinde daha az olmakla beraber hemen bütün ünitelerde gözlenmiştir. Tuzlu suların kaldırma kuvveti daha fazla olduğundan ve tuzun varlığı protozoa ve ipliksi organizmaların elimine edilmesine neden olduğundan aktif çamur ünitelerinde çamurun çökmesi de zorlaşmaktadır. (Kincannon, 1966; Ludzack, 1965)

Kincannon ve Gaudy (1966, 1968) tuz konsantrasyonundaki ani düşmelerin artışlara kıyasla organizmalar üzerinde daha olumsuz etki yaptığını belirtmişlerdir. Tuz içermeyen aktif çamur ortamına 30 g/L NaCl eklendiğinde yaklaşık % 30 verim azalması gözlemlenmiştir. Aynı aktif çamur 30 g/L NaCl adapte edildikten sonra, tuz içermeyen ortama verildiğinde % 75'lik verim azalması görülmüştür.

Ludzack ve Noran (1965) aktif çamur prosesinin %2 den büyük tuz konsantrasyonunda olumsuz etkilendiğini ve nitrifikasyon performansının da tuzlu sularda daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Belkin (1993) halojenli bileşiklerce zengin atıksularda artan tuz konsantrasyonu ile BOI giderim veriminde azalma olduğunu tesbit etmiştir.

Woolard ve Irvine (1994,1995) ılımlı halofilik organizmalar kullanarak hipersalin (%15 tuz) atıksuların arıtımı üzerinde yaptıkları çalışmalarda yaklaşık %99 fenol giderimi sağlamışlardır.

Kargı ve Uygur (1996) tuzlu atıksuların arıtılması için değişik kültürler denemişler ve Halobacter ilaveli aktif çamur kültürünün diğer kültürlerden daha etkili olduğunu bulmuşlardır.

Kargı ve Dinçer (1996, 1-2) kesikli-beslemeli bir sistemde % 5 tuz konsantrasyonunda, Aktif çamur ve H.halobium karışımı bir kültürle, sentetik bir atıksu kullanarak dokuz saatlik bekleme süresinde % 85 KOI giderim verimi sağlamışlardır. Aynı araştırmacılar tuzlu atıksuların arıtımını dönen biyodisk ünitesinde gerçekleştirip, önemli sistem parametrelerinin arıtma performansı üzerine etkilerini in-

celemişlerdir (Kargı ve Dinçer,1997).

Tuz içeren atıksuların biyolojik arıtımında karşılaşılan problemler genel olarak ; sınırlı adaptasyon, tuz derişimi değişimlerine bağlı olarak plazmoliz, BOI gideriminde azalma, çıkış suyunda çökeltme problemi ve yüksek askıda katı madde konsantrasyonu ile özetlenebilir.

Bu çalışmanın amacı yüksek tuz derişimleri ve KOI içeren seyreltik salamura suyunun biyolojik arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla tek ve iki basamaklı aktif çamur üniteleri kullanılmıştır.

## Materyal ve Yöntemler

Bu çalışmada kullanılan iki basamaklı aktif çamur prosesi deney düzeneği Şekil 1' de gösterilmiştir. Tek basamaklı proseste sadece birinci basamak kullanılmıştır. Aktif çamur sistemi, havalandırma ve çökeltme tankları, geri döngü borusu, atıksu dozaç pompası ve havalandırma pompaları'nı içerir.

## Organizma

Organizma kültürü olarak Halobacter halobium ilaveli aktif çamur kullanıldı. Aktif çamur kültürü PAK-MAYA arıtma tesislerinden, Halobacter ise ATCC 43214 - ABD' den temin edildi. Bu organizma kültürleri laboratuarda çoğaltılarak deney süresince aşu kültürü olarak kullanıldı.

## Sistemin İşletilmesi

Konsantre salamura suyunun proses suları ile seyreceği göz önüne alınarak, ham salamura suyu musluk suyu ile 1/4 oranında seyreltildi. Seyreltik salamura suyunun pH'ı 6.5'a NH<sub>4</sub>OH ilavesi ile ayarlandıktan sonra üre ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi ile KOI/N/P =100/8/1'e ayarlandı.

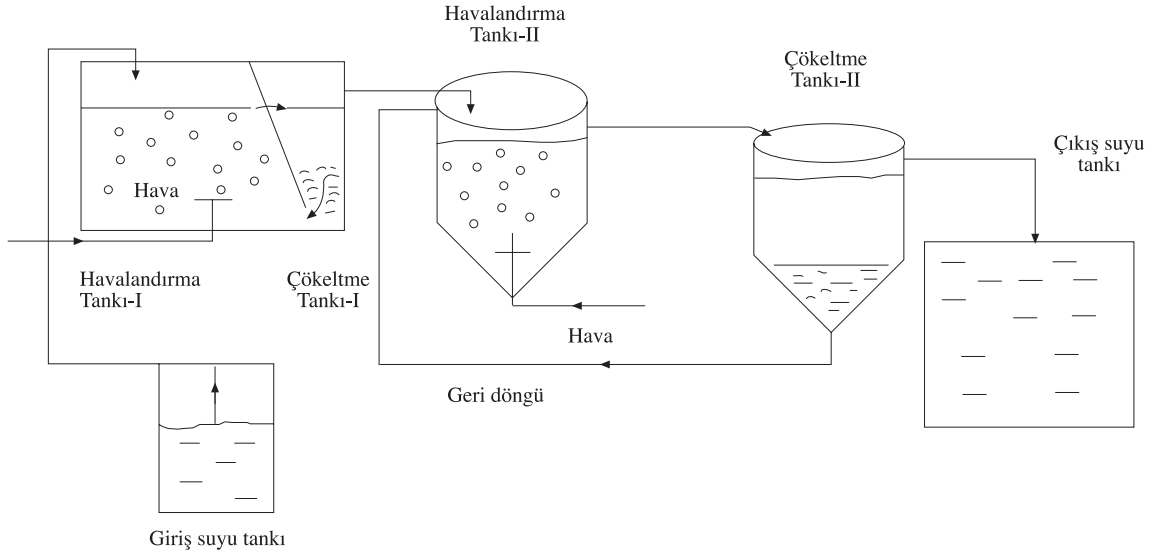
Deneyin başlangıcında, havalandırma tankı nutrient ilaveli (KOI/N/P=100/8/1) seyreltik salamura suyu ile doldurulup aşlandıktan sonra bir hafta kesikli olarak çalıştırıldı. Gerekli olan organizma yoğunluğuna ulaşıldıktan sonra, sistem sürekli beslemeye başlandı. Şekil 1'den de görüldüğü gibi ilk kademe aktif çamur sisteminde, çökeltme tankı bir bölme aracılığıyla havalandırma tankından ayrılmıştır. Çamur geri devri bu levhanın altında kalan yaklaşık 1.5 cm'lik boşluk aracılığıyla sağlanmıştır.

Tek basamaklı proseste, sistem, değişik hidrolik bekleme süreleri ( $\theta_H = 10, 20, 30, 35$  saat) ve çamur yaşı,  $\theta_C = 3 - 20$  gün arasındaki değerlerde işletilerek atıksudan KOI giderim verimi ölçüldü. Bu çalışmada  $\theta_H$  değeri sabit iken  $\theta_C$  değeri değiştirildi ve  $\theta_C$  değeri sabit iken  $\theta_H$  değeri değiştirildi. İki basamaklı proseste de sistem değişik bekleme süreleri ve çamur yaşlarında işletildi. Çökeltme tanklarında bekleme süreleri 2-3 saat civarında tutuldu. Hidrolik alıkonma süreleri atıksu debisi değiştirilerek, çamur yaşları da havalandırma tankından uzaklaştırılan günlük çamur miktarı değiştirilerek ayarlandı.

### Analitik Yöntemler

Çökeltme tanklarından alınan atıksu örnekleri santrifüjlenildikten sonra berrak sudan alınan örnekler üzerinde KOI ölçümleri standart yöntemlere göre yapılmıştır (Standart Methods, 1989) Ortamda bulunan çözünmüş oksijen konsantrasyonunu oksijen analizörü kullanılarak ölçülmüş ve havalandırma ile  $\text{ÇO} > 2$  mg/L olması sağlanmıştır.

Askıda katı madde (AKM) ölçümleri, atıksu örnekleri 0.45 mikron filtre kağıdından vakumla filtrelendikten sonra 105 °C de kurutulup sabit ağırlığa geldiğinde tartılarak bulunmuştur. Çözünmüş azot (kıt no :14537) ve fosfor(14543) derişimleri KIT'ler kullanılarak spektrometrik yöntemle ölçülmüştür.



Şekil 1. Aktif Çamur Sisteminin Şematik Gösterimi  $HT_1=7.2$  L,  $HT_2=7.2$  L,  $\text{ÇT}_1=2.2$  L,  $\text{ÇT}_2=1.4$  L

### Sonuçlar ve Tartışma

#### Atıksu Karakterizasyonu:

Turşu salamura endüstrisinden getirilen atıksular laboratuarda standart analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir (Std. Methods of Analysis, 1989). Ham salamura suyunun tam bileşimi Tablo 1'de

verilmiştir. Biyolojik arıtma çalışmaları 1/4 oranında seyrelmiş salamura suyu ile yapılmıştır. Seyreltik salamura suyu KOI =  $4500 \pm 500$  mg/L dir. Tablo 1'den görüldüğü gibi salamura suyu azot ve fosfor eksikliği göstermektedir. Bu nedenle giriş suyuna üre ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ilavesi ile KOI/N/P=100/8/1'e;  $\text{NH}_4\text{OH}$  ilavesi ile de pH = 6.5'e ayarlanmıştır.

Tablo 1. Ham salamura atıksuyunun karakteristik bileşimi

KOI	BOI	AKM	TKM	Tuz	PH	Azot	Fosfat
mg/L	mg/L	mg/L	g/L		-	mg/L	mg/L
20.000- 22000	7000-8000	40 -110	150 -180	13 -15	2.6 - 3.0	4.0 - 6.0	22-25

### Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma çalışmaları iki safhada gerçekleştirilmiştir. İlk safhada tek basamaklı; ikinci safhada, iki basamaklı aktif çamur sistemi kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan salamura suyu 1/4 oranında musluk suyu ile seyreltikten sonra seyreltik NH<sub>4</sub>OH ile PH 6.5'e ayarlanmıştır. Giriş suyunda KOI/N/P=100/8/1 oranını sağlamak için giriş suyuna 860 mg/L üre, 220 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 0.05 g/L MgSO<sub>4</sub> eklenmiştir.

Bu oran sonradan iki basamaklı sistemde

KOI/N/P=100/6/1'e düşürülmüştür. Giriş suyu bir dozlama pompası ile havalandırma tankına verilir belirli alıkonma sürelerinde havalandırılmıştır. Çamur yaşı havalandırma tankından uzaklaştırılan günlük çamur miktarı ile ayarlanmıştır.

### Tek Basamaklı Aktif Çamur Prosesi

İlk seri deneylerde alıkonma süresi  $\theta_H=10$  saat sabit tutularak çamur yaşı  $\theta_C=3-20$  gün arasında değiştirilmiş ve her deney çıkış suyu kalitesi sabitleştikten sonra en az dört gün sürdürülmüştür. Bu deneylerin sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Tek basamaklı aktif çamur sisteminde arıtma veriminin çamur yaşı ile değişimi ( $\theta_H=10$  sa.)

S <sub>0</sub>	S <sub>e</sub>	E	$\theta_C$	X	1/ $\theta_C$	1/S <sub>e</sub> 10 <sup>-3</sup>	S <sub>0</sub> -S <sub>e</sub>	(S <sub>0</sub> -S <sub>e</sub> )/ $\theta_C$ *X=U	1/U
mg/L	mg/L	%	gün	mg/L	gün <sup>-1</sup>	L/mg	mg/L	gün <sup>-1</sup>	gün
4760	440	91	20	8355	0.05	2.27	4320	1.240	0.80
3840	440	89	10	5779	0.10	2.27	3400	1.411	0.709
4720	640	86	7	5725	0.14	1.56	4080	1.709	0.585
4800	720	85	5	5025	0.20	1.39	4080	1.947	0.514
4720	800	83	3	4178	0.33	1.25	3920	2.250	0.440

Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi çamur yaşının  $\theta_C >10$  gün'den büyük değerlerinde sistem performansında belirgin bir ilerleme olmamaktadır. Bu nedenle, bundan sonraki deneyler, çamur

yaşı  $\theta_C=10$  gün'de sabit tutularak havalandırma tankı alıkonma süresi  $\theta_H=10 - 35$  sa. arasında değiştirilerek yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 3'de görülmektedir.

**Tablo 3.** Tek basamaklı aktif çamur sisteminde arıtma veriminin alıkonma süresi ile değişimi ( $\theta_C=10$  gün.)

$\theta_H$	S <sub>0</sub>	S <sub>e</sub>	E	Q	X	(S <sub>0</sub> -S <sub>e</sub> )	R <sub>COD</sub>
saat	mg/L	mg/L	%	L/h	mg/L	mg/L	mg.COD/L.h
10	3840	640	83	0.72	2100	3200	320
15	4560	480	89	0.48	3200	4080	272
20	4320	320	93	0.36	3500	4000	200
30	4800	160	97	0.24	4600	4640	155
35	4560	160	97	0.21	4900	4400	126

Bu sonuçlardan görüldüğü gibi havalandırma tankı alıkonma süresi 30 saat ve çamur yaşı on gün olduğunda %97'lik KOI giderim verimi sağlanmıştır. Alıkonma süresi 30 saatin üzerine çıktığında sistem performansında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Tek basamaklı aktif çamur prosesinin kinetik sabitlerinin bulunması için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır (Kargi,1993)

$$U = \frac{1}{X} \cdot \frac{dS}{dt} = \frac{S_0 - S}{\theta_H} = \frac{k_s}{K_S + S} \quad (1)$$

ya da

$$\frac{1}{U} = \frac{K_S}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} = \frac{\theta_H}{S_0 - S} \quad (2)$$

Ayrıca çamur yaşı tanımından

$$\frac{1}{\theta_C} = Y \frac{kS}{K_S + S} - b = YU - b \quad (3)$$

yazılabilir.

Tablo 2'da verilen deneysel veriler, Şekil 2'de görüldüğü gibi 1/S'ye karşı 1/U şeklinde grafiğe geçirildiğinde doğrunun 1/U eksenini kesim noktasından maksimum KOI giderim hız sabiti  $k=5$

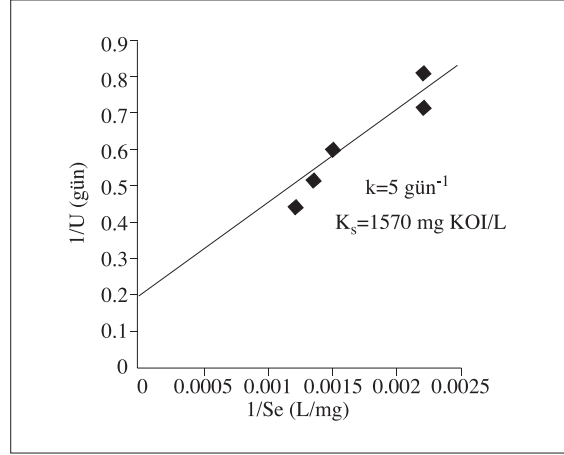
$\text{gün}^{-1}$  ve doğrunun eğiminden doygunluk sabiti  $K_S=1570 \text{ mg KOI/L}$  olarak bulunur.

Tablo 2'deki deneysel veriler,  $U$ 'ya karşı  $1/\theta_C$  şeklinde grafiğe geçirildiğinde (eşitlik 2) Şekil 3'ten görüldüğü gibi doğrunun y-eksenini kesim noktasından  $k_d=0.18 \text{ gün}^{-1}$  ve doğrunun eğiminden verim katsayısı  $Y=0.27 \text{ g MLSS/g.KOI}$  olarak bulunur. İdame ya da ölüm sabitinin ( $k_d$ ) normalden

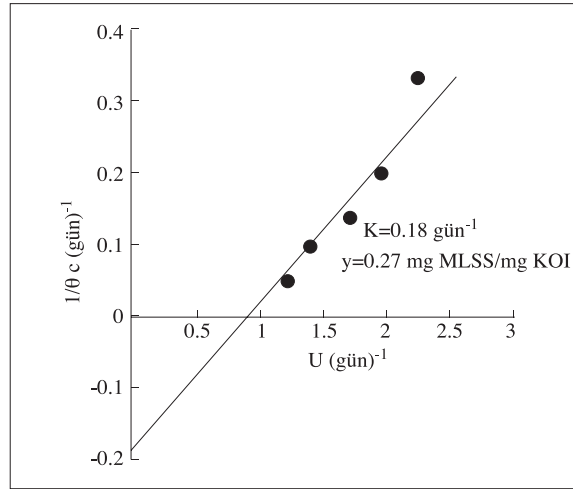
( $0.02 \text{ gün}^{-1}$ ) daha büyük çıkması tuz derişiminin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu sabitlere göre tek basamaklı aktif çamur arıtma sisteminin tasarım eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$S = \frac{K_S(1 + b\theta_C)}{\theta_C(Y.k - b) - 1} = \frac{1570(1 + 0.18\theta_C)}{1.17\theta_C - 1} \quad (4)$$



Şekil 2. Kinetik Sabitlerin Saptanması için Ters Hız Grafiği (1/Se'ye karşı 1/U grafiği)



Şekil 3. Kinetik Sabitlerin Saptanması için  $U$ 'ya karşı  $1/\theta_c$  grafiği

### İki Kademeli Aktif Çamur Prosesi:

İki basamaklı aktif çamur deneylerinde her basamaktaki çamur yaşı  $\theta_C=10 \text{ gün}$ 'de sabit tu-

tulmuş ve her basamaktaki alıkonma süreleri  $\theta_{H1} = \theta_{H2}=10-20$  saat arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4'de özetlenmiştir.

**Tablo 4.** İki kademeli aktif çamur sisteminde arıtma veriminin alıkonma süresi ile değişimi ( $\theta_{C1} = \theta_{C2} = 10$  gün)

I.Kademe			II.Kademe		
$\theta_{H1} = \theta_{H2}$	KOI <sub>o</sub>	KOI <sub>e1</sub>	E <sub>KOI1</sub>	KOI <sub>e2</sub>	EKOI <sub>e2</sub>
saat	mg/L	mg/L	%	mg/L	%
10	4400	1640	63	400	91
15	4400	480	89	240	95
20	4560	400	91	240	95

Tablodan görüldüğü gibi her basamaktaki çamur yaşı 10 gün ve hidrolik alıkonma süreleri 15 saat olduğunda %95'lik KOI giderim verimi sağlanmıştır. İki basamaklı sistemde havalandırma tankı alıkonma sürelerinin 15 saat'in üzerine çıkarılması önemli bir avantaj sağlamamaktadır.  $\theta_H = 15$  saat için çıkış suyu KOI derişimi KOI<sub>e2</sub> = 240 mg/L, AKM<sub>2</sub> = 300 mg/L tuzluluk % 3.8 ve pH = 8.5 olarak bulunmuştur.

**Semboller:**

- AKM : Askıda katı madde (mg/L)  
 BOI : Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)  
 ÇT<sub>1</sub>, ÇT<sub>2</sub> : Birinci ve ikinci çökeltme tankı  
 ÇO : Çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)

- E : KOI giderim verimi (%)  
 k : Maksimum KOI giderim hız sabiti (gün<sup>-1</sup>)  
 K<sub>S</sub> : Doygunluk katsayısı (mg/L)  
 KOI : Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg /L)  
 k<sub>d</sub> : Ölüm sabiti (gün<sup>-1</sup>)  
 R<sub>COD</sub> : KOI giderme hızı (mg KOI/L.h)  
 S<sub>e</sub> : Çıkış KOI derişimi (mg KOI/L)  
 S<sub>O</sub> : Giriş KOI derişimi (mg KOI/L)  
 TKM : Toplam katı madde konsantrasyonu (mg/L)  
 U : Özgül KOI kullanma hızı (gün<sup>-1</sup>)  
 Y : Verim katsayısı (mg MLSS/mg KOI)  
 $\theta_C$  : Çamur yaşı (gün)  
 $\theta_H$  : Hidrolik alıkonma süresi (saat)  
 X : Biyokütle konsantrasyonu (mg/L)

**Kaynaklar**

- Burnett, W.E., "The Effect of Salinity Variations on the Activated Sludge Process." Wat. Sew. Works 121, 37-38, 1974.  
 Belkin, S. And Brenner, A., Abeliovich, A., "Biological treatment of a High Salinity Chemical Industrial Wastewater." Water Sci. Technol. 27, 105 - 112, 1993.  
 Kargı, F. and Dinçer, A.R., "Enhancement of Biological Treatment Performance of Saline Wastewater by Halophilic Bacteria." Bioprocess Eng. 15, 51 - 58, 1996.  
 Kargı, F. and Dinçer, A.R., "Effect of Salt Concentration on Biological Treatment of Saline Wastewater by Fed-Batch Operation.," Enzyme and Microbial Technol. 19, 529-537, 1996.  
 Kargı, F. and Dinçer, A.R., "Biological Treatment of Salina Wastewater by Fed-Batch Operation," J.Chem.Tech.Biotechnol. 1997 (In press)  
 Kargı, F. and Uygur, A., "Biological Treatment of Saline Wastewater in an Aerated Percolator Unit Utilizing Halophilic Bacteria.," Environmental Technol. 17, 325 -330, 1996.  
 Kargı, F. Dinçer, A.R., "Salt Inhibition Effects in Biological Treatment of Saline Wastewater in a Rotating Biodisc Unit.," Water Res. 1997. Submitted.

- Kargı, F. Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler. DEÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları. 1995. No: 234, s 145-148  
 Kincannon, D.F., and Gaudy, A.F., "Some Effects of High Salt Concentration on Activated Sludge," J.Wat.Pollut.Cont.Fed, 38, 1148-1158, 1966.  
 Kincannon, D.F., and Gaudy, A.F., "Response of Biological Waste Treatment Systems to Changes in Salt Concentrations," Biotechnol. Bioeng, 10, 483-496, 1968.  
 Ludzack, F.J. and Noran, D.K., "Tolerance of High Salinities by Conventional Wastewater Treatment Processes.," J.Wat.Poll.Cont.Fed. 37, 1404-1416, 1965.  
 Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. (1989) , 7th edn. APHA. Washington DC.  
 Woolard C.R. and Irvine, R.L., "Treatment of Hypersaline Wastewater in the Sequencing Batch Reactor.," Water Res. 29:1159-1168, 1995.  
 Woolard C.R. and Irvine, R.L., "Biological Treatment of Hypersaline Wastewater by a Biofilm Halophilic Bacteria.," Water Env. Res. 66:230-235, 1994.