

ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ ARITMA ÇAMURLARINDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH) FOTOKİMYASAL PARÇALANMA YOLUYLA GİDERİMİ: AÇIK HAVA UYGULAMALARI

Gizem KARACA, Yücel TAŞDEMİR

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa.

geker@uludag.edu.tr, tasdemir@uludag.edu.tr

(Geliş/Received: 06.06.2014; Kabul/Accepted: 29.09.2015)

ÖZET

Bu çalışmada, Bursa organize sanayi bölgesi (OSB) arıtma çamurlarındaki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'lar) fotokatalizör olarak titanyum dioksit (TiO_2) ve dietilamin (DEA) kullanımı ile açık hava koşullarında uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Fotokatalizör ilave edilmeyen ve %5 ile %20 oranında fotokatalizör ilave edilen çamur örnekleri 24 saat boyunca açık hava koşullarına maruz bırakılmıştır. Çamurdaki 12 PAH (\sum_{12} PAH) türünün derişim değeri 3268 ± 170 ng/g kuru madde (KM) olarak belirlenmiştir. Fotokatalizör ilave edilmeden açık havada bekletilen çamur örneklerindeki PAH miktarlarında herhangi bir azalma olmadığı görülmüştür. Çamur kuru ağırlığının %5'i kadar TiO_2 ilave edilen örneklerde \sum_{12} PAH için giderim oranı %64 iken, %20 TiO_2 içeren örneklerde bu değerin %76'ya ulaştığı tespit edilmiştir. %5 ve %20 DEA ilave edilen çamur örneklerinde elde edilen \sum_{12} PAH giderim verimleri ise sırasıyla %67 ve %47 olarak hesaplanmıştır. Açık hava uygulamalarında, Bursa OSB arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimi için TiO_2 'nin DEA'den daha etkili bir fotokatalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arıtma çamuru, PAH'ların giderimi, TiO_2 , DEA, güneş ışığı

REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) FROM ORGANIZED INDUSTRY DISTRICT TREATMENT SLUDGES WITH PHOTOCHEMICAL DEGRADATION: AMBIENT AIR APPLICATIONS

ABSTRACT

In the present study, removal of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds from Bursa organized industry district (OID) treatment sludge with ambient air applications were examined. Effect of titanium dioxide (TiO_2) and diethyl amine (DEA) as photocatalysts were determined. Sludge samples without addition of photocatalysts and with addition of photocatalyst at the ratio of 5% and 20% of dry sludge weight were exposed to the ambient air conditions for 24 hours. The initial total 12 PAH (\sum_{12} PAH) concentration in the sludge was measured as 3268 ± 170 ng/g of dry matter (DM). It was observed that PAH concentrations in the sludge did not decrease during the ambient air applications when photocatalysts were not used. \sum_{12} PAH removal ratio was calculated as 64% with the addition of 5% TiO_2 and this value was reached to 76% with increasing of TiO_2 amount to 20%. \sum_{12} PAH removal ratios in the UV-DEA experiments were calculated as 67% and 47% when 5% and 20% of DEA were employed, respectively. It was concluded that TiO_2 was more effective photocatalyst than DEA to remove PAHs from the Bursa OID sludge during the ambient air applications.

Keywords: Treatment sludge, PAH removal, TiO_2 , DEA, sunlight

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Arıtma çamurları, koku oluşumu, zehirliliği, katı madde içeriği ve patojen muhtevası sebebiyle

kontrollü bir şekilde depolanması ve bertaraf edilmesi gereken nihai bir atıktır [1]. Çamur yapısında patojenler, ağır metaller gibi kirleticilerin yanı sıra çeşitli yarı uçucu organik bileşikler de (YUOB)

bulunmaktadır [2,3]. Doğal veya antropojenik kaynaklardan çevreye verilen poliaromatik hidrokarbon (PAH) bileşikleri YUOB grubunda yer alan kirleticilerdir [4]. Bu bileşikler sudan kanalizasyon sistemine taşınım ve/veya atmosferik çökmeyle arıtma tesislerine ulaşabilmektedir [3,5,6]. PAH'lar, besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/kanserojenik etki potansiyeline sahiptir [7]. Bu nedenle hava, toprak, çamur gibi tüm çevresel ortamlardan uzaklaştırılmaları gerekmektedir [8].

Uluslararası literatürde, arıtma çamurlarındaki PAH derişimlerinin belirlenmesiyle ilgili çalışmalara rastlamak mümkündür [6,9,10]. Bu çalışmalarda PAH derişimlerinin değişim aralığının oldukça geniş olduğu görülmüştür. Blanchard ve ark. [6] tarafından yapılan çalışmada arıtma çamurundaki toplam 16 PAH türünün derişimi 14000-31000 ng/g KM arasında değişirken, Toretta ve ark. [9]'nun yaptıkları çalışmada toplam 10 PAH türü için derişim ortalama 2045 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Gomez-Rico [10] tarafından yapılan çalışmada ise arıtma çamurlarındaki toplam 9 PAH derişimi 100-8100 ng/g KM aralığında değişim göstermiştir. Türkiye'de ise arıtma çamurlarındaki PAH derişim seviyelerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar yakın tarihe dayanmaktadır [2,11]. Ülkemizde, endüstriyel atıksularda PAH giderimi konusunda çeşitli çalışmalar [12,13] yapılmış olmakla beraber arıtma çamurlarındaki giderim uygulamaları konusunda bilgiye ulaşmak oldukça güçtür. Farklı endüstriyel işletmelerden gelen atıksuların arıtıldığı ortak arıtma tesislerinde oluşan çamurlarda PAH derişimlerinin belirlenmesi ve giderilmesi konusu dikkat çeken ve önem kazanan çevre konuları arasında yer almakta olup bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş ışığı, UV gibi farklı ışık kaynakları aracılığıyla toprak, arıtma çamuru gibi katı ortamlarda PAH'ların fotoparçalanma yoluyla giderilebildiği bilinmektedir [14,15,16].

Fotoparçalanma çalışmalarında PAH giderimini artırmak için kullanılan çeşitli katkı maddeleri mevcuttur [14,17,18]. Titanyum dioksit (TiO₂) ve dietilamin (DEA) bu amaçla kullanılan başlıca katkı maddelerindedir [19,20]. TiO₂ kullanımının, katı ortamlarda PAH [14,15] ve pestisit [21] gibi YUOB'lerin fotoparçalanmasını artırdığı tespit edilmiştir. TiO₂, ışınlarla uyarıldığı zaman OH⁻ radikali üretmek suretiyle PAH'ların fotoparçalanma sürecini hızlandırmaktadır. Bir diğer katkı maddesi olan DEA ise, elektron kaynağı görevi görmekte ve elektron transferiyle zincirleme reaksiyonları başlatarak fotoparçalanmayı kolaylaştırmaktadır [22,23].

Sunulan çalışmada, organize sanayi bölgesi (OSB) arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurlarındaki PAH bileşiklerinin açık hava koşullarında giderimi

araştırılmıştır. Bu kapsamda, fotokatalizör olarak TiO₂ ve DEA kullanımının PAH giderimine etkileri ortaya konmuştur. Literatürde, OSB'lerde oluşan arıtma çamurlarındaki PAH giderimi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma, alanındaki ilk bilimsel çalışmalardan biridir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

2.1 Çamur Örnekleme (Sludge Sampling)

Bursa'da faaliyet gösteren bir OSB'deki atıksu arıtma tesisinden çamur örnekleri alınmıştır. İlgili OSB sınırları içinde faaliyet gösteren 36 firmadan konsantrite asit/alkali atıksular, konsantrite yağlı atıksular ve sürekli yıkama suları ortak arıtma tesisine gelmektedir.

Kimyasal arıtmadan geçirilen atıksular çöktürme havuzlarına alınmaktadır. Çamur yoğunlaştırma havuzu tabanında yoğunlaştırılan çamur, dekantör terfi pompaları vasıtasıyla dekantöre gönderilmekte ve katyonik polielektrolit dekantöre otomatik olarak dozlanmaktadır. Arıtma tesisindeki dekantörde susuzlaştırılarak katı madde içeriği %20'ye getirilen çamur kekleri dekantörün altındaki bölmeden bez çuvallara doldurularak biriktirilmektedir. Sunulan çalışmada çamur örnekleri dekantörün altındaki çıkış bölgesinden alınmıştır. 5 kg'lık cam şişeye dekantör çıkışının 3 farklı noktasından çamur doldurulmuş ve elde edilen örnek karıştırılarak homojenize edilmiştir. Çamur örneği alüminyum kapaklı cam kavanozlarla laboratuvara getirilmiş ve ilk olarak pH ve katı madde analizi yapılmıştır. Çamurun pH'sı standart metoda göre (Metot:4500-H⁺) belirlenmiştir. Katı madde değeri ise çamur örneğinin 105°C'de 24 saat bekletilmesiyle ağırlığında meydana gelen azalma dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Bunların yanında, arıtma çamurunun inorganik madde, mineral yağ, demir ve çinko analizleri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Kimya Enstitüsü'nde yapılmıştır. Çamurun inorganik madde (CaCO₃ ve NaCl) içeriği ASTM D 5630 metoduna göre belirlenmiştir. İnorganik madde, demir ve çinko değerleri SHIMADZU marka XRD-6000 cihazı ile ölçülmüştür. Mineral yağ yüzdesi ise FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Çamurdaki PAH konsantrasyonlarını belirlemek için laboratuvara getirilen çamurdan 10 g tartılarak üzerine hacimce 1/1 oranında Aseton/Hekzan'dan (ACE/HEX) (1/1-v/v) oluşan 30 mL'lik solvent karışımı ve 1 mL verim standardı ilave edilmiştir. Çamurdaki PAH'ların miktarı Agilent marka Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MSD) ile ölçülmüştür. %80 nem içeren çamurun karakterizasyonu ile ilgili bilgiler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çamur karakterizasyonu (Sludge characterization)

Parametre	Değer
Katı Madde	%20
İnorganik Madde (CaCO ₃ , NaCl)	%13
Mineral Yağ	%0,3
Demir	%1,5
Çinko	%1,7
pH	8
Σ ₁₂ PAH	3268±170ng/g KM*

*: 1 g katı çamurdaki toplam PAH miktarı

2.2 PAH Giderim Uygulamaları (PAH Removal Applications)

OSB arıtma çamurundaki PAH'ların giderimi için UV, UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Çamur örneklerine ilave edilen fotokatalizör (TiO₂ ve DEA) oranları çamur kuru ağırlığının %5 ve %20'si olarak belirlenmiştir. Fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂'in (Degussa P25) yüzey alanı ≈50 m²/gr olup ortalama partikül çapı 20 nm, yoğunluğu 0,1 g/cm³ ve pH'ı 4'tür. Bir diğer fotokatalizör olarak moleküler formülü CH₃CH₂NHCH₂CH₃ olan DEA (Merck, M803010) kullanılmıştır. DEA'nin GC alanı ≥ 99%, yoğunluğu 0,7 g/cm³ (20°C'de) ve pH değeri 13'tür.

Birinci deney grubunda, 30 g çamur cam petri kabına serilerek yağışın olmadığı açık havada 24 saat bekletilmiştir. Tüm örnekler için bekleme süresi 24 saattir. UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında her bir deney 24 saat arayla gerçekleştirilmiştir. UV-TiO₂ uygulamalarında, 30 g çamur kuru ağırlığının sırasıyla %5'i ve %20'si kadar TiO₂ eklenerek hazırlanan karışımlar cam petri kaplarına serilerek yağışın olmadığı açık hava koşullarında bekletilmiştir (Deney 2-5). Son deney grubunda ise (Deney 6-9) DEA uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Tüm PAH giderim deneyleri 3 tekrarlı yapılmıştır. Her bir PAH giderim uygulaması sonunda çamurda kalan PAH derişimi ve çamurun başlangıçtaki PAH derişimi dikkate alınarak %PAH giderim verimleri hesaplanmıştır. %PAH giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\%PAH \text{ Giderim Verimi} = \frac{\text{Giriş PAH (ng/g KM)} - \text{Kalan PAH (ng/g KM)}}{\text{Giriş PAH (ng/g KM)}} * 100 \quad (1)$$

%PAH Giderim Verimi : 24 saatlik PAH giderim uygulaması sonundaki PAH giderim verimi

Giriş PAH(ng/g KM) : PAH giderim uygulaması öncesinde çamurdaki PAH derişimi

Kalan PAH(ng/g KM) : PAH giderim uygulaması sonunda çamurda kalan PAH derişimi

OSB arıtma çamurlarında gerçekleştirilen PAH giderim uygulamalarında test edilen değişkenler Tablo 2'deki gibidir.

Tablo 2. PAH giderim uygulamaları (PAH removal applications)

Deney No	TiO ₂ Dozu (%)*	DEA Dozu (%)*	Kontrol Deneyi**
1	-	-	+
2	5	-	+
3	5	-	+
4	20	-	+
5	20	-	+
6	-	5	+
7	-	5	+
8	-	20	+
9	-	20	+

*: Kütleli Oranlar

**: Kontrol Deneyi: 30 g Na₂SO₄ içeren petri kabı açık havada 24 saat bekletilmiştir.

Na₂SO₄ inert bir malzeme olması sebebiyle PAH giderim çalışmalarında şahit/kontrol örneklerinin hazırlanması sırasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2, 5, 15-16,24]. Bu nedenle, sunulan çalışmada kontrol örnekleri Na₂SO₄ ile hazırlanmıştır. PAH giderim uygulamaları sırasında, çamur ağırlığı kadar (30 g) Na₂SO₄ petri kabına serilerek çamur örnekleriyle aynı koşullara maruz bırakılmıştır. Bu örnekler kontrol örneği olarak tanımlanmıştır. Her bir deney grubunda 1 adet kontrol örneği hazırlanmıştır [24].

2.3 Ekstraksiyon ve Diğer Ön İşlemler (PAH Extraction and Other Pre-Analyses)

Bu çalışmada, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından belirlenen öncelikli kirlenici listesinde yer alan 12 PAH bileşiminin PAH giderim uygulamaları öncesindeki ve sonrasındaki derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu PAH'lar sırasıyla fenantren (Phe), antrasen (Ant), florenten, (Fl), piren (Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (Chr), benzo[b]florenten (BbF), benzo[k]florenten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-c,d]piren (InP), dibenzo[a,h]antrasen (DahA) ve benzo[g,h,i]-perilen (BghiP)'dir. Ekstraksiyon öncesinde örneklere verim standardı eklenmiştir [15,25].

Arıtma tesisinden alınan 5 kg'lık çamur örneği cam bagetlerle 5-10 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çamurdan 10 g tartılarak üzerine hacimce 1/1 oranında ACE/HEX (1/1-v/v) oluşan 30 mL'lik solvent karışımı ve 1 mL verim standardı ilave edilmiştir. PAH giderim uygulamaları sonunda düzenekten çıkarılan çamur örneklerine de 30 mL ACE/HEX (1/1-v/v) ve 1 mL verim standardı ilave edilmiştir. Tüm çamur örnekleri, orbital çalkalayıcıda

280 rpm'de 12 saat çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan çıkarılan örnekler ultrasonik banyoda 3 kere 30'şar dakikalık sürelerle ekstrakte edilmiştir. İkinci aşamada, örnekteki su Na_2SO_4 kolonu kullanılarak alınmıştır. Sonraki aşamada, örnek hacimleri döner buharlaştırıcıda yaklaşık 30 rpm hızla 5 mL'ye indirilmiştir. Örnek hacmi, azot gazı ile 2 mL'ye indirildikten sonra fraksiyonlarına ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada ilk olarak cam kolon diklorometan (DCM) ve petroleteri (PE) ile yıkanarak temizlenmiştir. 2mL'lik örneğin temizlenen kolondan süzülmesini takiben 25 mL PE ilavesiyle PCB'ler ve ardından 25 mL DCM ilavesiyle PAH'lar toplanmıştır. Bu işlemlerin detayları literatürde yer alan çalışmamızda verilmiştir [24].

2.4 Kalite Güvenilirliği / Kalite Kontrol (Quality Assurance / Quality Control)

Çamur örnek sayısının %10'u kadar şahit alınarak örnekleme ve işlemler sırasında kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir. Arıtma tesisinden örnek alımı esnasında 10 g Na_2SO_4 içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutularak şahit örnekleri alınmıştır [26]. Çamur örneklerine uygulanan tüm işlemler şahitlere de uygulanmıştır. Her bir örneğe (çamur ve şahit örnekleri) verim standardı ilave edilmiştir [25]. Verim standartları içinde farklı türler bulunmakta olup bunlar belli PAH türlerini belirlemek için kullanılmaktadır. GC-MS'te ölçülen PAH derişimleri verim standardına göre düzeltilmiştir. PAH derişimleri Agilent marka 7890 model GC cihazının 5975C kütle seçicili üçlü eksenli detektörü (MSD) ile ölçülmüştür. Her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) tespit edilmiştir. LOD, şahitlerin ortalamasına 3 standart sapma eklenerek hesaplanmıştır [3,27]. LOD'den küçük olan sonuçlar hesaplamalarda kullanılmamıştır.

PAH analizinden önce, GC-MS cihazının verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için yedi derişim değerine göre (0.01, 0.1, 0.5, 1.25, 2.5, 5, and 10 g/mL) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri >0,99 mertebesindedir. Cihazın performansı 24 saatte bir orta noktası kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Arıtma tesisinden alınan çamur örneğinde \sum_{12} PAH derişimi 3268 ± 170 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Giriş çamurundaki PAH'ların tür bazındaki derişim değerleri 3-, 4-, 5- ve 6- halkalı PAH'lar için sırasıyla 1750, 1372, 115 ve 31 ng/g KM'dir. UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamaları sonunda elde edilen PAH giderim verimleri Tablo 3'te verilmiştir. TiO₂ ve DEA ilave edilmeden 24 saat açık havada bekletilen çamur örneklerinin PAH derişimlerinde herhangi bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Güneş ışınlarının, karmaşık bir yapıya sahip olan OSB arıtma çamurundaki

PAH'ların parçalanmasında fotokatalizör kullanılmadan etkili olamadığı görülmüştür. Çeşitli araştırmacılar, fotokatalizörlerin %0,5 ile %20 arasında değişen dozlarda kullanımlarının PAH'ların fotoparçalanma sürecine katkı koyduğunu tespit etmiştir [14-16,27]. Literatür verilerine dayanılarak, sunulan çalışmada kullanılan fotokatalizör dozları %5 ve %20 olarak seçilmiştir. Açık hava koşullarında, çamura %5 ve %20 oranında fotokatalizör (TiO₂ ve DEA) ilavesinin PAH giderimine etkileri aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak ele alınmıştır.

3.1 TiO₂'nin Etkisi (Effects of TiO₂)

Çamura, kuru ağırlığın %5 ve %20'si oranında TiO₂ eklenerek açık havada yapılan PAH giderim çalışmaları sonunda çamur örneklerinde ölçülen PAH derişimleri Şekil 1'deki gibidir. %5 ve %20 TiO₂ içeren örneklerde \sum_{12} PAH giderim verimleri sırasıyla %64 ve %76'dır. TiO₂ ilave edilen örneklerde PAH derişimlerinde önemli ölçüde azalma sağlandığı tespit edilmiştir. TiO₂ ışınla uyarıldığı zaman valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve negatif yüklü elektronlar ile pozitif yüklü hücreler çifti (elektronlar (e⁻) ve hücreler (h⁺)) oluşur [28]. TiO₂'in pozitif hücresi su moleküllerini parçalayarak hidrojen gazı ve hidroksil radikaline (OH^{*}) dönüştürür. Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron O₂ ile reaksiyona girerek süperoksit anyonik radikalini (O₂⁻) oluşturur [28]. Reaksiyona girme isteği oldukça yüksek olan bu radikaller organik maddelerin parçalanmasında etkin rol oynar. Sunulan çalışmada kullanılan çamurun nem içeriği %80'dir. Çamurdaki su moleküllerinin, TiO₂'in pozitif hücresi tarafından oksitlenip OH^{*} radikalini oluşturduğu düşünülmektedir [15,17]. Ayrıca çamur yüzeyinde atmosferden adsorblanan O₂ ile ortamdaki elektronlar arasındaki reaksiyonlarla O₂⁻ radikali oluşmuş olabilir [17]. Seçici olmayan ve reaksiyona girme isteği fazla olan bu radikallerin çamurdaki diğer organik bileşiklerle beraber PAH bileşiklerini de parçaladığı tahmin edilmektedir. Çamura ilave edilen TiO₂ dozunun %5'ten %20'ye çıkmasıyla toplam PAH giderim verimlerinin arttığı (5 halkalı türler hariç) görülmüştür. Örneklerde \sum_{12} PAH giderim verimi %64 iken %76'ya yükselmiştir. Diğer bir deyişle, TiO₂ oranındaki artışla beraber PAH giderim verimleri de artış göstermiştir. Bu sonuçlar, literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir [16,24]. Örneğin, Karaca [24], otomotiv arıtma çamurlarının açık hava koşullarında giderilmesi konusunda yaptığı çalışmada, çamura ilave edilen TiO₂ dozunun %5'ten %20'ye çıkmasıyla \sum_{12} PAH giderim veriminin %22'lik artış gösterdiğini ortaya koymuştur.

PAH'ların etkin bir şekilde parçalanması için TiO₂ tarafından gerekli yüzey alanının sağlanması önemli bir husustur [14]. Toprak gibi matrikslerde %1 gibi düşük oranlarda TiO₂ kullanımının fotoparçalanma

Tablo 3. Çamurdaki PAH derişimleri ve giderim verimleri (PAH concentrations in the sludge and PAH removal ratios)

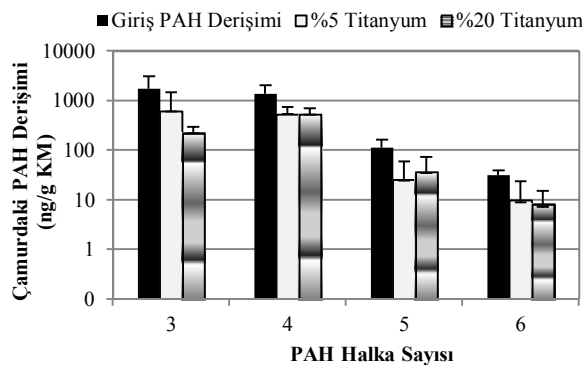
PAH Halka Sayısı	Giriş Derişimi (ng/g KM)	UV-%5 TiO ₂		UV-%20 TiO ₂	
		Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)	Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)
3 Halkalılar	1750	603	65	220	87
4 Halkalılar	1372	529	61	415	70
5 Halkalılar	115	31	73	45	61
6 Halkalılar	31	13	59	11	65
Σ12 PAH	3268	1167	64	782	76
PAH Halka Sayısı	Giriş Derişimi (ng/g KM)	UV-%5 DEA		UV-%20 DEA	
		Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)	Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)
3 Halkalılar	1750	339	81	550	68
4 Halkalılar	1372	636	54	1037	25
5 Halkalılar	115	75	35	94	19
6 Halkalılar	31	18	40	28	10
Σ12 PAH	3268	1071	67	1709	47
PAH Halka Sayısı	Giriş Derişimi (ng/g KM)	UV-%5 TiO ₂		UV-%20 TiO ₂	
		Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)	Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)
3 Halkalılar	1750	603	65	220	87
4 Halkalılar	1372	529	61	415	70
5 Halkalılar	115	31	73	45	61
6 Halkalılar	31	13	59	11	65
Σ12 PAH	3268	1167	64	782	76
PAH Halka Sayısı	Giriş Derişimi (ng/g KM)	UV-%5 DEA		UV-%20 DEA	
		Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)	Çıkış Derişimi (ng/g KM)	Giderim Verimi (%)
3 Halkalılar	1750	339	81	550	68
4 Halkalılar	1372	636	54	1037	25
5 Halkalılar	115	75	35	94	19
6 Halkalılar	31	18	40	28	10
Σ12 PAH	3268	1071	67	1709	47

için yeterli olduğu görülmüştür [14,17]. Toprağa nazaran çok daha karmaşık bir yapıya sahip olan çamur için yüksek oranlarda TiO₂ kullanımının gerekli olduğu söylenebilir. Nitekim, sunulan çalışmada, çamura %5 ve %20 TiO₂ ilavesi yapılmış ve bu sayede PAH'lar çamurdan büyük oranda

giderilmiştir. Benzer şekilde, Karaca [24] OSB arıtma çamuruna %5 ve %20 TiO₂ ekleyerek UV-C ışınları varlığında 24 saat sonunda PAH derişimindeki değişimini araştırmış ve %20 TiO₂ ilavesiyle en yüksek PAH giderimi (%83) elde etmiştir. TiO₂ varlığında ışık enerjisi kimyasal enerjiye

dönüştürülmekte ve oluşan OH[•] radikalleri sayesinde PAH'ların parçalanması sağlanmaktadır [28]. Fotoparçalanma reaksiyonları sonunda PAH bileşikleri PAH-dione, PAH-quinone bileşiklerine dönüşmüş olabilmektedir [29]. Çeşitli araştırmacılar, fotokatalizör olarak TiO₂'nin kullanıldığı çalışmalarda PAH'ların fotoparçalanma reaksiyonları sonunda farklı bileşik gruplarına dönüştüğünü ortaya koymuştur [29-31]. Wen ve ark. [31], UV-TiO₂ uygulamaları sonunda Phe and Pyr bileşiklerinin fenantrenialdehit ve 1,6-pirendione bileşiklerine dönüştüğünü vurgulamıştır. Bir başka çalışmada da PAH bileşiklerinin PAH-dione bileşiklerini oluşturduğu ve bunların toksik herhangi bir özellik taşımadığı tespit edilmiştir [29]. Çamur örneklerinin kontrol örneği 30 g Na₂SO₄ ile hazırlanmıştır. %5 TiO₂ içeren kontrol (%5) ve %20 TiO₂ içeren ise kontrol (%20) olarak tanımlanmıştır. 24 saat sonunda, kontrol (%5) örneğindeki \sum_{12} PAH derişimi %5 TiO₂ içeren çamur örneğindeki derişimin %9'u kadardır. Kontrol (%20) örneğinde ise bu değer %1 seviyesindedir. Kontrol örneklerinin %100 inert bir bileşik olan Na₂SO₄ ile hazırlandığı ve başlangıçta kontrol örneklerinde PAH bulunmadığı dikkate alındığında bu örneklerdeki PAH'ların tek kaynağının atmosferik çökeltme olduğu ifade edilebilir. Bu durum, atmosferden katı matrislere PAH çökeltmesinin belli oranlarda gerçekleştiğini göstermiştir.

%5 ve %20 TiO₂ içeren çamur örneklerinde 3-, 4-, 5- ve 6- halkalı PAH türleri için giderim verimleri sırasıyla, %65, %61, %73, %60 ve %87, %70, %61, %65 olarak hesaplanmıştır. TiO₂'in dozunun %5'ten %20'ye çıkarılması ile toplam PAH gideriminin verimlerinin arttığı (5 halkalı türler hariç) görülmüştür. %5 TiO₂ içeren örneklerde 3-ve 4-halkalı PAH türlerinin buharlaşmaya bağlı olarak çamurdan daha yüksek oranda giderilmesi teorik olarak beklenirdi. Ancak, örnekleme yapıldığı hava koşullarında 3- ve 4- halkalı PAH'ların çökeltme oranlarının yüksek olması bu türlerin çamurdaki derişimlerinin beklenenden daha fazla çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

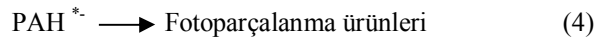
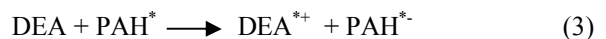


Şekil 1. TiO₂ ilavesinin çamurdaki PAH derişimine etkisi (The influence of TiO₂ on PAH concentrations in the sludge)

3.2 DEA'nin etkisi (Effect of DEA)

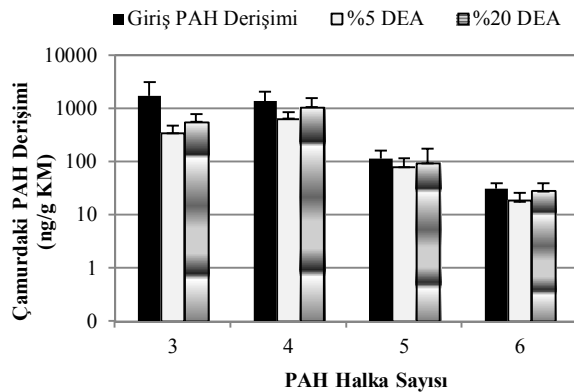
DEA ilave edilerek açık havada bekletilen çamurlarda 24 saatlik bekleme süresi sonunda çamurda kalan PAH derişimleri Şekil 2'deki gibidir. %5 ve %20 DEA ilavesiyle \sum_{12} PAH derişimlerinde sırasıyla %67 ve %47 oranında azalma sağlanmıştır. DEA'nin farklı kirleticilerin fotoparçalanmayla gideriminde etkili bir katkı maddesi olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur [23, 32]. Bu çalışmalarda, DEA kullanımıyla, fluorophenyl azides, poliklorlu bifenil (PCB) gibi kirleticilerin fotoparçalanma oranlarının arttığı rapor edilmiştir. DEA, elektron transferiyle zincirleme fotoparçalanma reaksiyonlarını başlatan bir bileşiktir [23]. Elektron transferinin gerçekleşebilmesi için DEA'nin, yapısındaki azotta bulunan elektronun koparılmasını sağlayacak bir enerjiyle uyarılması gerekir. Sunulan çalışmada, çamura nüfuz eden güneş ışınları ile bu uyarılma gerçekleşmekte ve zincirleme reaksiyonlar başlamaktadır. Lin ve ark. [23], PCB'lerin DEA'deki bağ yapmamış olan elektronlardan alarak (-) yüklü PCB radikalini ve (+) yüklü DEA radikalini oluşturduğunu ortaya koymuştur. Sunulan çalışmada PAH'ların fotoparçalanması sırasında gerçekleşen muhtemel mekanizma aşağıda özetlenmiştir:

Tüm çift bağ yapan bileşiklerde olduğu gibi PAH bileşiklerindeki çift bağlardan bir tanesi π bağı diğeri ise σ bağıdır. Işık kaynağı, farklı PAH türlerindeki π bağlarını aynı anda uyarır. O bağı enerjiye eşit enerjinin dışarıdan sağlanması aynı anda uyarılmanın olması için yeterlidir. Bu şekilde farklı türlerin moleküler parçalanması eş zamanlı olarak gerçekleşir [33]. PAH bileşiği ışınla uyarılınca enerjisi yükselir ve uyarılmış (PAH*) hale gelir. Uyarılmış durumdaki (PAH*) yüksek enerjili ve kararsız olduğu için ortamdaki fotokatalizörle etkileşime girmek ister. DEA'deki bağ yapmamış olan elektronlardan alarak (-) yüklü PAH radikalini ve (+) yüklü DEA radikalini oluşturur. PAH radikali yüksek enerjili ve kararsız halde olduğu için molekül içinde parçalanmaya uğrayarak fotoparçalanma ürünlerine dönüşür ve böylece atıktaki PAH derişimi azalır. UV-DEA uygulamaları sırasında, incelenen 12 PAH türü dışındaki PAH'ların veya diğer organik bileşiklerin fotoparçalanmayla hafif PAH türlerine dönüşüp akabinde buharlaşması veya yeni ara türlerin oluşmuş olması mümkündür [26,34]. Olası reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Eşitlik 2-4):



h: Planck sabiti ($6,63 \cdot 10^{-34}$ j/s) v: ışık frekansı

Sunulan çalışmada, %5 oranında DEA ilavesinin PAH gideriminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. %20 DEA içeren örneklerdeki PAH giderim verimlerinin düşük çıkmasının doz aşımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira DEA gibi kimyasalların belli oranda artan dozlarda daha verimli çalıştığı ancak maksimum verimli olduğu dozun üzerinde kullanıldığında etkinliğinin azaldığı bilinmektedir [23,26,35]. Literatürdeki 24 saatlik YUOB giderim uygulamaları, atığa ilave edilecek optimum DEA dozunun değişim gösterdiğini ortaya koymuştur [16,23,26]. Kentsel çamurlardaki UV uygulamalarında, %0,5 DEA içeren örneklerdeki PAH giderim verimlerinin %5 DEA içeren örneklerdekinden yüksek olduğu görülmüştür [26]. Otomotiv çamurlarında ise DEA dozunun %5'ten %20'ye yükselmesiyle PAH giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir [26]. Lin ve ark. [23], DEA dozundaki %5'lik artışın trafo yağındaki PCB giderimini olumsuz etkilediğini vurgulamıştır. Sunulan çalışmada, çamura ilave edilen DEA miktarının %20'ye çıkmasıyla doz aşımının gerçekleştiği tahmin edilmektedir. DEA oranının artışıyla PAH giderimlerinin azalmasında atmosferik çökeltmenin de kısmen etkili olduğu düşünülmektedir. 24 saat sonunda, kontrol (%5) örneğindeki Σ_{12} PAH derişimi %5 DEA içeren çamur örneğindeki derişimin %1'i kadardır. Kontrol (%20) örneği ise %20 DEA içeren çamur örneğinin %3'ü kadar PAH içermektedir. %5 ve %20 DEA içeren çamur örneklerinde 3-, 4-, 5- ve 6- halkalı PAH türleri için giderim verimleri sırasıyla, %81, %54, %35, %40 ve %68, %25, %19, %10 olarak hesaplanmıştır. Çamura ilave edilen DEA miktarının %5'ten %20'ye çıkmasıyla tüm PAH halka grupları için giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. Maksimum PAH giderimlerinin 3 halkalı türlerde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu türlerin gideriminde foto parçalanmanın yanısıra buharlaşma mekanizmasının da etkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle düşük moleküler ağırlıklı türlerin buharlaşma isteklerinin daha fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda PAH gideriminin nispeten hafif türlerde fazla olması makul bir sonuçtur [36].



Şekil 2. DEA ilavesinin çamurdaki PAH derişimlerine etkisi (The influence of DEA on PAH concentrations in sludge)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sanayinin hızla geliştiği ülkelerde üretimdeki artışa bağlı olarak oluşan atık ve arıtma çamuru miktarları her geçen gün artmaktadır. Türkiye bu ülkelerden biri olup farklı sanayi dalları ülkede faaliyet göstermektedir. Özellikle, İstanbul, İzmit ve Bursa gibi şehirlerde endüstriyel faaliyetler yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bursa il sınırları içinde 13 adet OSB bulunmakta olup bu bölgelerde farklı dallarda faaliyet gösteren çok sayıda işletme yer almaktadır. Bursa'da endüstriyel faaliyetlerin her geçen yıl artmasıyla atıksu ve arıtma çamurlarının artırılması konusu öncelikli çevre konuları arasında yer almaya başlamıştır. Farklı özellikte birçok kirleticiyi içeren arıtma çamurları PAH gibi YUOB'leri de bünyesinde barındırmaktadır. Ancak bu kirleticilerin giderimine yönelik ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça azdır.

Sunulan çalışma, bu konudaki veri ihtiyacını karşılayacak ilk çalışmalardan biridir. Bu çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Çamur ve kontrol örneklerinde elde edilen bulgulara dayanılarak, PAH'ların havadan katı matrislere belli oranlarda çökeldiği sonucuna varılmıştır.

Güneş ışınlarının, OSB arıtma çamurlarındaki PAH'ların parçalanmasında fotokatalizör kullanılmadan etkili olmadığı görülmüştür.

Çamura %5 ve %20 DEA ilavesiyle Σ_{12} PAH derişimlerinde sırasıyla %67 ve %47 oranında azalma sağlanmıştır. Çamura ilave edilen DEA miktarının %20'ye çıkmasıyla PAH giderim verimlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Katalizörlerin verimli çalıştığı doz aralıkları atık tipine, deneysel koşullara bağlı olarak farklılık arz edebilmektedir. Sunulan çalışmada, uygun DEA dozunun %5 olduğu tespit edilmiştir.

Çamurdaki PAH'ların gideriminde TiO_2 'nin fotokatalizör olarak verimli bir şekilde kullanılabildiği ortaya konmuştur. Çamura ilave edilen TiO_2 miktarının %5'ten %20'ye çıkmasıyla Σ_{12} PAH giderim verimlerinin %64'ten %76'ya yükseldiği tespit edilmiş olup çalışılan çamur için uygun TiO_2 dozunun %20 olduğu görülmüştür.

Açık hava uygulamalarında, OSB arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimi için TiO_2 'nin DEA'den daha etkili bir fotokatalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'nun UAP(M)2009/20 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Filibeli, A. ve Ayol, A., "Historical Development of Sludge Management in Turkey." **J. Res. Sci. Tech.**, Cilt 4, 167-171, 2007.
2. Salihoglu, N.K., Salihoglu, G., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R. ve Karaca, G., "Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludge from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants", **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, Cilt 58, 523-534, 2010.
3. Stevens, J., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy G.T. ve Jones, K.C., "PAHs, PCBs, PCNs OCPs, Synthetic Musks, and Polychlorinated N-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications", **Environmental Science and Technology**, Cilt 37, 462-467, 2003.
4. Latimer L.S ve Zheng J., **The Sources, Transport and Fate of PAHs in Marine Environment**, John Wiley & Sons, New York, A.B.D., 2003.
5. Tasdemir, Y. ve Esen, F., "Urban air PAHs: Concentrations, Temporal Changes and Gas/particle Partitioning at a Traffic Site in Turkey", **Atmospheric Research**, Cilt 84, No 1, 1-12, 2007.
6. Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L. ve Chevreuil, M., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorobiphenyls in Wastewaters and Sewage Sludges from The Paris Area (France)", **Environmental Research**, Cilt 95, 184-197, 2004.
7. IARC, **PAH as Occupational Carcinogens** In: Bjorseth, A., Becker, G. (Eds.), PAH Work Atmosphere Occurrence and Determination, CRC Press, Boca Raton, FL, 1-13, 1986.
8. Trably, E. ve Patureau, D., "Successful Treatment of Low PAH- Contaminated Sewage Sludge in Aerobic Bioreactors", **Environmental Science and Pollution Research**, Cilt 13, 170-176, 2006.
9. Torretta, V. ve Katsoyiannis, A., "Occurrence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sludges from Different Stages of A Wastewater Treatment Plant in Italy", **Environmental Technology**, Cilt 34, No 5-8, 937-43, 2013.
10. Gomez-Rico, M.F., Font, R., Aracil, I. ve Fullana, A., "Analysis of Organic Pollutants in Sewage Sludges from the Valencian Community (Spain)", **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, Cilt 52, 306-316, 2007.
11. Ozcan, S., Tor, A. ve Aydın, M.E., "Investigation on the Levels of Heavy Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Polychlorinated Biphenyls in Sewage Sludge Samples and Ecotoxicological Testing", **CLEAN-Soil, Air, Water**, Cilt 41, No 4, 2013.
12. Sponza, D.T. ve Oztekin, R., "Removals of Some Hydrophobic Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) and *Daphnia Magna* Acute toxicity in A Petrochemical Industry Wastewater with Ultrasound in Izmir-Turkey", **Separation and Purification Technology**, Cilt 77, 301-311, 2011.
13. Sponza, D.T. ve Oztekin, R., Removals of PAHs and Acute Toxicity via Sonication in a Petrochemical Industry Wastewater", **Chemical Engineering Journal**, Cilt 162, 142-150, 2010.
14. Zhang, L., Li, P., Gong, Z. ve Xuemei, Li, "Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soil Surfaces using TiO₂ under UV Light", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 158, 478-484, 2008.
15. Salihoglu, N.K., Karaca, G., Salihoglu, G., Tasdemir, Y. "Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Municipal Sludge using UV Light", **Desalination and Water Treatment**, No 44, 324-333, 2012.
16. Karaca, G. ve Tasdemir, Y., "Effects of Temperature and Photocatalysts on Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Automotive Industry Sludge", **Polycyclic Aromatic Compounds**, Cilt 33, 380-395, 2013.
17. Quan, X., Zhao, X., Chen, S., Zhao, H., Chen, J. ve Zhao, Y., "Enhancement of p, p'-DDT Photodegradation on Soil Surfaces using TiO₂ Induced by UV-light", **Chemosphere**, Cilt 60, 266-273, 2005.
18. Zhao, X., Quan, X., Zhao, H., Chen, S., Zhao, Y. ve Chen, J., "Different Effects of Humic Substances on Photodegradation of P,P-DDT on Soil Surfaces in the Presence of TiO₂ under UV and Visible Light", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Cilt 167, No 2-3, 177-183, 2004.
19. Lin, Y., Gupta, G. ve Baker, J., "Photodegradation of PCBs Congeners using Simulated Sunlight and Diethylamine", **Chemosphere**, Cilt 31, No 5, 3323-3344, 1995.
20. Rababah, A. ve Matsuzawa, S., "Treatment System for Solid Matrix Contaminated with Fluoranthene. II—Recirculating Photodegradation Technique", **Chemosphere**, Cilt 46 49-57, 2002.
21. Higarashi, M.M. ve Jardim, F.W., "Remediation of Pesticide Contaminated Soil using TiO₂ Mediated by Solar Light", **Catalysis Today**, Cilt 76, 201-207, 2002.
22. Freeman, P.K., Srinivasa, R., Campbell, J.A. ve Denizer, M.L., "The Photochemistry of Polyhooarenes. 5. Fragmentation Pathways in Polychlorobenzen Radical Anion", **Journal of American Chemical Society**, Cilt 1008, 5531-5536, 1986.
23. Lin, Y., Teng, L.S., Lee, A. ve Chen, Y.L., "Effect of Photosensitizer Diethylamine on the Photodegradation of PCBs", **Chemosphere**, Cilt 55, No 6, 879-884, 2004.
24. Karaca, G., **Arıtma Çamurları ve Nilüfer Çayı Sedimentindeki Poliaromatik Hidrokarbon**

- (PAH) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin Araştırılması**, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
25. Esen, F., Tasdemir, Y. ve Vardar, N. "Atmospheric Concentrations of PAHs, Their Possible Sources and Gas-to-particle Partitioning at a Residential Site of Bursa-Turkey", **Atmospheric Research**, Cilt 88, 243–55, 2008
 26. Karaca, G. ve Tasdemir, Y., "Effect of Diethylamine on PAH Removal from Municipal Sludge under UV Light", **Fresenius Environmental Bulletin**, Cilt 20, No 7A, 1777-1784, 2011.
 27. Tasdemir, Y., Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Murphy, T.J. ve Holsen, T.M., "Dry Deposition Fluxes and Velocities of PCBs Associated with Particles", **Atmospheric Environment**, Cilt 38, 2444-2456, 2004.
 28. Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemann, D.W., "Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis", **Chemical Reviews**, Cilt 95, 69-96, 1995
 29. Woo, O. T., Chung, W.K., Wong, K.H., Chow, A.T. ve Wong, P.K., "Photocatalytic Oxidation of PAHs: Intermediates identification and Toxicity Testing", **Journal of Hazardous Materials** Cilt 168, 1192-119, 2009.
 30. Kot-Wasik, A., Dabrowska, D. ve Namieśnik, J., "Photodegradation and Biodegradation Study of Benzo(a)pyrene in Different Liquid Media", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** Cilt 168, 109–115, 2004.
 31. Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu, J. ve Peng, P., "Photocatalytic Reactions of Pyrene at TiO₂/Water Interfaces", **Chemosphere** Cilt 20, 111-119, 2003.
 32. Leyva, E. ve Saredo, R., "Photochemistry of Fluorophenyl Azides in Diethylamine", **Tetrahedron** Cilt 54, 7367-7374, 1998.
 33. March, J. "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures, Chapter 7. Photochemistry", 1985.
 34. Guieysse, B., Viklund, G., Toes, A.C. ve Mattiasson, B., "Combined UV-Biological Degradation of PAHs", **Chemosphere** Cilt 55, 1493-1499, 2004.
 35. Cebe, M., "Physicochemistry Volume II: Fundamental Concepts in Reaction Kinetics", Uludag University Press, Turkey, 1995.
 36. Huang, X.Y., Chen, J.W., Gao, L.N., Ding, G.H., Zhao, Y.Z. ve Schramm, K.W., "Data Evaluations and Quantitative Predictive Models for Vapor Pressures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Different Temperatures", **SAR and QSAR in Environmental Research** Cilt 15, 115–125, 2004.

