T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVADA BULUNAN HİDROJEN SÜLFÜR (H_2S) VE AMONYAK (NH_3) KİRLİLİĞİNİN BİYOLOJİK OLARAK GİDERİMİ

HATİCE KARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2007

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAVADA BULUNAN HİDROJEN SÜLFÜR (H_2S)VE AMONYAK (NH_3) KİRLİLİĞİNİN BİYOLOJİK OLARAK GİDERİMİ

Hatice KARA

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

2007, 53 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Kemal GÜR

Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK

Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

İstenmeyen kötü kokuların insanlar üzerindeki olumsuz etkileri arttıkça buna yönelik çözüm arayışları da artmaktadır. Bu çalışmada en çok kötü kokuya neden olan Amonyak ve Hidrojen Sülfür'ün biyofiltre kullanılarak 24 saat sürekli sistemde, 5 farklı konsantrasyonda (15, 30, 60, 100 ve 150 mg m^{-3}) ve üç farklı gaz akış hızlarında (25, 50 ve 75 ms^{-1}) giderim verimleri araştırılmıştır. Her iki kirletici için de düşük gaz akış hızı ve düşük konsantrasyonda 24 saat boyunca %100 verime ulaşılmıştır. Gaz akış hızı 25 m s^{-1}, NH_3 ve H_2S konsantrasyonu 100 mg m^{-3} iken NH_3 giderimi %70, H_2S giderimi %83'e düşmüştür. Akış hızı 75 m $s^{-1,}$ye çıkarıldığı zaman aynı konsantrasyonda %45 NH_3 ve %46 H_2S giderim verimi elde edilmiştir. Biyofiltre metodu ile yapılan biyolojik NH_3 ve H_2S giderim deneyleri sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Biyo-filtre, H_2S, NH_3, Koku kirliliği, Giderim verimi*.

ABSTRACT
Master Thesis

BIOLOGICAL REMOVAL OF HYDROGEN SULPHID (H_2S) AND AMMONIA (NH_3) AIR POLLUTION

Hatice KARA

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şükrü Dursun

2007, 53 Page

Jury: Prof. Dr. Kemal GÜR

Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK

Assist. Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Odour removal investigations were increased with increasing negative effect of unwanted bad odours on human being. In this study, removal efficiencies of Ammonia (NH_3) and Hydrogen sulphide (H_2S) which are the worst smell gasses were investigated using biofilter. Five different concentrations (15, 30, 60, 100 and 150 mg m^{-3}) of the gasses were studied in three different gas flow rate (25, 50 and 75 ms^{-1}) at 24 hours continuously system. The 100% removal efficiencies have been achieved in 24 hours experimental studies for both gas pollutants at low gas flow rate and gas concentration. Removal efficiencies were decreased with increasing gas concentrations and flow rates: 70% and 83% removal for H_2S and NH_3 respectively at 25 ms^{-1} gas flow rate and 100 mg m^{-3} gas concentration for each gas. When the gas flow rate was increased to75 m s^{-1}, removal efficiencies were decreased to %45 and %46 for NH_3 and H_2S respectively in same concentration. Reaction kinetic analyses showed that biologically removals of both NH_3 and H_2S gasses by a biofilter column acted as zero order reaction kinetic.

Key words: *Biofilter, H_2S, NH_3, Odour pollution, Removal efficiency*.

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVADA BULUNAN HİDROJEN SÜLFÜR (H_2S) VE AMONYAK (NH_3) KİRLİLİĞİNİN BİYOLOJİK OLARAK GİDERİMİ

HATİCE KARA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 15/02/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı
Prof. Dr. Kemal GÜR

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK

Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVADA BULUNAN HİDROJEN SÜLFÜR (H_2S) VE AMONYAK (NH_3) KİRLİLİĞİNİN BİYOLOJİK OLARAK GİDERİMİ

HATİCE KARA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 15/02/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN
(Danışman)

Prof. Dr. Kemal GÜR
(Üye)

Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK
(Üye)

ÖNSÖZ

Son yıllarda çevre kirliliğindeki artış, kirlilikleri önlemek ve gidermek amacı ile yapılan arıtma tesisleri ve bu kaynaklardan oluşan katı atı atıklar koku kirliliği meydana getirmektedir. Çevre kirliliğinde önemli yeri olan koku kirliliğinin olumsuz etkileri her geçen gün artmakta ve koku probleminin çözümüne yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla yaptığımız çalışmada en fazla kötü kokuya neden olan Amonyak ve Hidrojen Sülfür'ün gideriminde mikrobiyolojik arıtma metotlarının verimliliği araştırılmıştır. Bu kapsam da çalışmalarım esnasında yardım ve önerilerini esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN hocama ve bu araştırmanın laboratuar çalışmalarının yapılmasına imkân tanıdığı için Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü ve Çevre Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim öğretim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

ÖZET……i
ABSTRACT……ii
ÖNSÖZ……iii
İÇİNDEKİLER……iv
ŞEKİLLER LİSTESİ……vi
TABLOLAR LİSTESİ……vii
I. GİRİŞ……1
I.1 Kaynak Araştırması……2
I.2. Hava Kirliliği……4
I.2.1. Hava kirliliğini kaynakları……6
I.2.1.1. Isınmadan kaynaklanan hava kirliliği……6
I.2.1.2. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliği……7
I.2.1.3. Sanayiden kaynaklanan hava kirliliği……7
I.2.2 Hava kirliliğinin etkileri……7
I.3. Koku Kirliliği……9
I.3.1 Koku kirliliğinin sebepleri……9
I.3.2 Koku kirliliğinin kaynakları……9
I.3.3 Kokunun etkileri……12
I.4 Amonyak……13
I.4.1. Sebepleri……13
I.4.2. Amonyak kaynakları……14
I.4.3. Amonyağın etkileri……14
I.5. Hidrojen Sülfür……15
I.5.1 Sebepleri, kaynakları……15
I.5.2. Hidrojen Sülfürün etkileri……17
I.6. Koku Kirliliği Giderim Yöntemleri……19
I.61. Kaynakta önleme……20
I.6.2. Arıtma……20
I.7. Amonyak Giderim Yöntemleri……31

Sayfa

I.8. Hidrojen Sülfür Giderim Yöntemleri……..…34
II. MATERYAL VE METOD……..36
II.1 Materyal……..…36
II.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler……...…..36
II.1.2 Kullanılan malzemeler……...…….36
II.2 Metot…….…37
II.2.1 Respirasyon düzeneği ve çalışması……37
II.2.2. Giriş ve Çıkış Gaz Analizlerin Yapılması……..38
II.2.3. Sonuçların değerlendirilmesinde kullanılan metodlar…….……..38
III. DENEYSEL BULGULAR…….……40
III.1. Amonyak Giderim Sonuçları……..….40
III.2. Hidrojen Sülfür Giderim Sonuçları…….....43
IV. SONUÇ VE TARTIŞMA…….48
IV. ÖNERİLER ……..49
V.KAYNAKLAR…….50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil I.1 pH'ya bağlı olarak amonyak ve amonyum konsantrasyonları arasındaki denge……13

Şekil I.2. Atık su içinde H_2S, HS^- ve S^{-2} pH'a bağlı Olarak Değişimi……17

Şekil I.3 Biyo-filtre ile koku giderimi…….….27

Şekil I.4. Toprak filtresi ile koku giderimi……..28

Şekil I.5: Biyofiltre, biyodamlatma ve biyoyıkama……..…..29

Şekil II.1: Deneyde H_2S ve NH_3 gideriminde kullanılan biyo filtre düzeneği.....36

Şekil III.1: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) ve 25 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri……...…40

Şekil III.2. Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) 50 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri…….……41

Şekil III.3: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) ve 75 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri……..42

Şekil III.4: Bio-filtre sistemi ile 25 m s^{-1} gaz akış hızında 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri …44

Şekil III.5: Bio-filtre sistemi ile 50 m s^{-1} gaz akış hızında 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri …45

Şekil III.6: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) ve 75 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri……..46

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo I.1: Hava Kirleticilerinin Uzun ve Kısa Süreli Sınır Değerleri…….6

Tablo I.2. Endüstri faaliyetlerine göre çıkan koku kimyasalları……12

Tablo I.3. Hidrojen Sülfür Düzeyleri ve Klinik Etkileri Arasındaki Ilişki…….19

Tablo I.4: Çeşitli Arıtma Tekniklerinin Verimlerinin Karşılaştırılması…….29

Tablo I.5: Biyofiltre, biyo-damlatmalı filtre ve biyo-yıkama yöntemlerinin koku giderim verimleri…….30

Tablo I.6: Biyoreaktörlerin hava aşamasında avantaj ve dezavantajlarının Karşılaştırılması…….31

Tablo III.1: 150 ve 100 mg m^{-3} NH_3 konsantrasyonunda, ve 25, 50 ve75 m s^{-1} gaz akış hızında sıfırncı, birinci ve ikinci derece giderin reaksiyon kinetik denklemleri ve korelasyon katsayıları…….43

Tablo III.2: 100 ve 80 mg m^{-3} H_2S konsantrasyonunda, ve 25, 50 ve75 m s^{-1} gaz akış hızında sıfırncı, birinci ve ikinci derece giderin reaksiyon kinetik denklemleri ve korelasyon katsayıları……..47

I. GİRİŞ

Yaşadığımız çevreyi meydana getiren toprak, hava ve su birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağlıdır ve birbirleriyle sürekli etkileşim halindedir. Evrenin bir parçasının herhangi bir sebeple bozulması diğer parçalarını da aynı şekilde etkileyecektir.

Günümüzde hızlı nüfus artışı, hızlı sanayileşmenin bir sonucu olarak çevre kirlenmesi de büyümektedir. Toplumların refah seviyesinin artışı ve şehirleşmeye bağlı olarak atık miktarları da hızla çoğalmaktadır. Tabiatta var olan doğal denge sebebiyle çevre kendi kendini temizleme özelliğine sahiptir. İnsan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kirleticilerin cins ve miktarları artarak çeşitli şekillerde çevreye verildikçe çevrenin tabii yapısı ve ekolojik denge bozulmuştur. Bilhassa sanayilerin yoğun olarak bulunduğu bölgelerde doğanın kendi kendini yenileyebilme kapasitesi aşıldığında yoğun bir kirlilik ortaya çıkmaktadır. İnsan, çevresiyle beraber ekolojik döngünün bir parçası olduğundan, son yıllarda dengesini bozduğu ekolojik çevrimin korunması için emek ve para sarf etmek zorunda kalmıştır.

Nüfustaki hızlı artış, buna bağlı olarak hızlı sanayileşme sonucu çevre kirlilikleri de artmaktadır. Fakat son asırda doğal dengenin bozulmasına neden olan kirlilik artışı çevre kirlenmesi problemini ve çözüm arayışlarını da beraberinde getirmektedir.

Çevre kirliliği sadece hava, su ve toprak ortamlarının kirlenmesi olarak görülmemelidir. Hava, su ve toprak kirliliği oluşan yerlerde aynı zamanda koku problemi de oluşabilmektedir. Evsel, endüstriyel atıklar, kirlilikleri önlemek ve gidermek amacı ile yapılan arıtma tesisleri ve bu kaynaklardan oluşan katı atı atıklar koku kirliliği meydana getirir. Bu nedenle çevre kirliliğinde koku kirliliği önemli yer tutmaktadır.

Koku kirliliğine neden olan kaynaklar çok çeşitlidir. Endüstri kuruluşları, çöp depo sahaları, kirlilik gidermek amaçlı yapılmış arıtma tesisleri, araçlar, vb. gibi önemli koku kirliliği kaynaklarıdır. Bu kaynaklarda, en etkili koku kirliği yapan maddelerden ikisi hidrojen sülfür ve amonyaktır. Katı atıkların işlendiği tesislerinde, çöp depolama sahalarında, atık suların işlem gördüğü atık su arıtma tesislerinde, yoğun hayvancılık

yapılan işletmelerde ve tarımsal ürünü hammadde olarak kullanan bazı sanayide hidrojen sülfür ve amonyak kirliliği oluşmaktadır. Her iki kirletici de hem sağlık hem de estetik açıdan istenmeyen hava kirleticileridir.

Yoğun, istenmeyen ve çirkin kokular ortamda çoğaldıkça insanlar üzerindeki olumsuz etkileri de artmaktadır. Buna bağlı olarak şikâyetler de artmakta ve koku probleminin çözümüne yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla hidrojen sülfür ve amonyak gideriminde kullanılacak mikrobiyolojik arıtma metotlarının verimliliğini tespit etmek için deneysel çalışmalar yapılarak sonuçlar değerlendirilecektir. Çalışmada, en çok koku yapan hidrojen sülfür ve amonyak gideriminde kullanılacak deneysel şartlar araştırılacak, kullanılacak sistemin en iyi giderim verimi incelenecektir. Yapılan çalışma sonunda bulunan bilgilerin bu tür kirliğin bulunduğu ortamlar için çözüm getirecektir.

I.1. Kaynak Araştırması

Hava kirlenmesi sorunu birçok gaz kirletici i aynı zamanda koku sorunu anlamına gelir. Hava kirleticileri inorganik, organik veya aromatik olmalarına bağlı olarak kendilerine has kokulara sahiptir. Bunlardan bazıları düşük konsantrasyonlarda sağlık açısından zararlı olmadıkları halde tiksindirici özelliğe sahiptir. Aminler ve hidrojen sülfür buna örnek gösterilebilir. Buna karşı bazıları da çok küçük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahip olup, hissedilemeyebilir (Snell ve ark. 1959, Filibeli ve ark. 2000).

Tiksindirici özellikteki birçok gaz, çoğunlukla kişilerin koku alma yeteneğine bağlı olarak ölçülmektedir. Bazı gazlar için ise analiz metotları geliştirilmiştir. Kişilerin ölçüm için kullanılmasında seyreltme işlemi yapılarak denekler tarafından koklatılmaktadır. Ancak bu metot da dikkatli olunması gereken husus insanların belli bir süre sonra kokuya karşı duyarsız kalmalarıdır. Analiz metotlarında ise gazlar ya absorblama çözeltilerine alınarak veya doğrudan doğruya gaz halinde alınarak analitik cihazlarda standartlara karşı analiz edilmektedir (Filibeli ve ark. 2000, H.K.K.Y. 1986).

Hava kirliliği gideriminde fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemlerde seyrelme ve maskeleme gibi işlemler yapılırken, kimyasal olarak adsorpsiyon, absorpsiyon ve oksidasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Adsorpspyon ve absorpsiyon yöntemlerinde sorbentin ve gazın

kimyasal yapısı çok önemlidir. Bu maddelerin daha çok rejenere edilebilir özellikte olması tercih edilmektedir. Bazı mikroorganizmalarda bir ortamda yetiştirilerek bunların gazların geçtiği ortamda bulunarak biyo-kimyasal olarak arıtım yapılabilmektedir (Ravaoni 1975).

Yaşamın temel unsuru olan hava, insanlara solunum olanağı yarattığına göre, havadaki kirliliğin insan sağlığı yönünden önemi açıktır. Havanın taşıdığı karbon parçacıkları, ozon, karbon monoksit, kükürt dioksit, doymamış hidrokarbonlar, aldehitler, kanserojen maddeler gibi kirleticiler, insanların solunum yollarını etkileyerek normal mekanizmasını bozar; bronşlarda iltihaplara ve daralmalara sebep olur, bu değişmeler sonunda da, kronik bronşit ve amfizem gibi rahatsızlıklar meydana gelir. Ayrıca kirli hava aşırı nefes darlığına, sıkıntılara yol açar (Kalkan 2001).

Kötü koku sağlığa direkt olarak etki etmeyebilir. Kokunun toksik uyarıcıları solunum yolu rahatsızlıklarına sebep olabilir. Aynı zamanda ikincil etkisi mide bulantısı, uykusuzluk ve rahatsızlığa sebep olmasıdır. Şiddetli kokular bireylerde nefes problemlerinin veya astımın tetiklenmesiyle sonuçlanabilir. Kötü koku, yakınındaki arazilerin, binaların değer kaybetmesine sebep olur (Central Pollution Control Board 2003).

Koku önleme yöntemleri önlemin yapısına göre azalan tercih sırası ile kaynakta önleme, arıtma, seyreltme, etkinliğini azaltma (maskeleme) şeklinde belirtilmektedir (Koku Kontrolü Yönetmeliği Taslağı 2004).

Koku arıtımı için biyofiltrasyon hem en ucuz hem de en etkili arıtma olduğundan, kompost endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyofiltre adsorbe etmek için ıslak organik maddeleri kullanarak kokulu bileşikleri biyolojik olarak indirger. Soğutulmuş ve nemlendirilmiş kompost işleminin havası, delikli borulardan filtrasyon yatağına verilir. Biyofiltre ile amonyak ve uçucu organik bileşikler (sülfür bileşikleri ve aminler) dahil, kompostlamadan kaynaklanan tüm kokular arıtılabilir (www.cevreorman.gov.tr/belgeler/).

Pritchard *et al.* (1996) biyolojik materyaller üzerine araştırmalar yapmışlar, bazı tehlikeli maddelerin biyolojik materyallerle arıtılabilirliğini göstermişlerdir. Yine Melcer ve Schnell (1996) toksik kontaminantların biyolojik olarak arıtımı üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda mikrobiyolojik aktiviteyle bazı arıtılması güç maddelerin arıtımında başarı sağlanmıştır.

I.2. Hava Kirliliği

Hava kirliliği; canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve/veya maddi zararlar meydana getiren havadaki yabancı maddelerin, normalin üzerindeki miktar ve yoğunluğa ulaşmasıdır. Bir başka deyişle hava kirliliği; havada katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zarar verecek miktar, yoğunluk ve sürede atmosferde bulunmasıdır. İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucu meydana gelen üretim ve tüketim aktiviteleri sırasında ortaya çıkan atıklarla hava tabakası kirlenerek, yeryüzündeki canlı hayatı olumsuz yönde etkilenmektedir.

Havanın gerek insan sağlığına, gerekse doğaya zarar verici hale gelmesi, kirletici denen unsurların fazlalaşmasıyla olur. Kirleticiler, belirli bir kaynaktan atmosfere bırakılan birincil kirleticiler ve atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen ikincil kirleticiler olarak ikiye ayrılır. Bu kirleticilerin, havada belirli ölçülerin üstüne çıkması halinde hava kirliliği meydana gelmektedir (Kalkan 2001).

Günümüzde olduğu gibi gelecekte de en büyük problem enerji sağlanması, enerji sağlanırken hava ve çevrenin büyük ölçüde kirlenmesi olacaktır. Bugün hepimiz bilmekteyiz ki; yerleşim alanlarında yaşanan hava kirliliğinin tek nedeni olmamakla birlikte en büyük nedenlerinden biri enerji kaynaklarının uygun olmayan şekilde kullanımıdır. Enerji kullanımı çok büyük etken olmakla birlikte diğer başka faktörlerde hava kirliliğinin ve çevresel kirliliğin oluşumunda etkendir. Yerleşim merkezlerinde oluşan hava kirliliğinin temel açıdan iki farklı nedeni olabilir:

- Lokal Kirletici kaynakları nedeniyle;

Bu durum dünyadaki kirliliğin en çok rastlanılan nedenlerinden biridir. Lokal olarak mevcut kirletici kaynaklarından çıkan kirleticilerin topografya ve atmosferik koşulların uygun olmaması nedeniyle hemen yakınında bulunan yerleşim alanlarını etkilemesi nedeniyle oluşur. Burada kirleticilerin oluşmasının temel nedeni ısınma amaçlı olacağı gibi üretim amaçlıda olabilir. Isınma amaçlı olarak konutların ideal standartlarda yapılmış olması halinde bile bazen üretim amaçlı kirleticilerde yerleşim merkezlerinde kirlilik olaylarının yaşanmasına yol açabilir. Son günlerde (2000'li yılların başlarından itibaren) Yatağan termik santralının yarattığı kirlilik nedeniyle Yatağan yerleşim biriminde olduğu

gibi önemli lokâl kirlilik olayı meydana gelmiştir (www.angelfire.com/fm/cukurcayir/kirlilik.htm).

- Taşınımlar yoluyla;

Taşınımlar yolu ile yaşanan kirlilikler yerleşim alanlarını bekleyen potansiyel tehlikelerden bir tanesidir. Böyle bir durumda yakın yerleşim veya sanayi tesislerinden çıkan kirleticilerin uygun atmosferik şartlar altında bir noktadan daha farklı noktalara taşınması söz konusudur. Bu tip bir olayın gerçekleşmesinde yerleşim merkezlerinden olacak kirliklerden daha çok sanayi tesislerinden olacak kirlilikler daha etken olmaktadır.

Türkiye'de Hava Kirliliği Standartları, 2 Kasım 1986 gün ve 19269 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan yönetmelikle belirlenmiştir. Sözü geçen yönetmelikte belirlenen hava kirleticilerinin uzun ve kısa vadeli sınır değerleri, Tablo I.1'de verilmiştir.

Tablo I.1: Hava Kirleticilerinin Uzun ve Kısa Süreli Sınır Değerleri (H.K.K.Y. 1986)

	Hava Kirleticileri	**Birim**	**UVS***	**KVS****
1	Kükürt Dioksit (SO_2, SO_3 dâhil)			
	a. Genel	$\mu g/m^3$	150	400(900)
	b. Endüstri Bölgeleri	$\mu g/m^3$	250	400(900)
2	Karbon Monoksit (CO)	$\mu g/m^3$	10000	30000
3	Azot Dioksit (NO_2)	$\mu g/m^3$	100	300
4	Azot Monoksit (NO)	$\mu g/m^3$	200	600
5	Klor (Cl_2)	$\mu g/m^3$	100	300
6	Klorlu Hidrojen (HCl) ve gaz halinde klorürler (Cl^-)	$\mu g/m^3$		300
7	Florlu Hidrojen (HF) ve gaz halinde florürler (F^-)	$\mu g/m^3$		10(30)
8	Ozon (O_3) ve fotokimyasal oksitleyiciler	$\mu g/m^3$		(240)

9	Hidrokarbonlar (HC)	µg/m^3		140(280)
10	Hidrojen sülfür (H_2S)	µg/m^3		40(100)
11	Havada asılı partiküler maddeler (PM, 10 µg ve daha küçük partiküller)			
	a.Genel	µg/m^3	150	300
	b.Endüstri Bölgeleri	µg/m^3	200	400
12	PM içinde kurşun (Pb) ve bileşikleri	µg/m^3	2	
13	PM içinde kadmiyum (Cd) ve bileşikleri	µg/m^3	0.04	
14	Çökelen Tozlar			
	a.Genel	µg/m^3	350	650
	b.Endüstri Bölgeleri	µg/m^3	450	800
15	Çökelen Tozlarda Pb ve bileşikleri	µg/m^2/gün	500	
16	Çökelen Tozlarda Cd ve bileşikleri	µg/m^2/gün	7.5	
17	Çökelen Tozlarda Ti ve bileşikleri	µg/m^2/gün	10	

**Uzun vadeli sınır değer*
***Kısa vadeli sınır değer*

I.2.1. Hava kirliliğinin kaynakları

I.2.1.1. Isınmadan kaynaklanan hava kirliliği

Ülkemizde özellikle ısınma amaçlı, düşük kalorili ve kükürt oranı yüksek kömürlerin yaygın olarak kullanılması ve yanlış yakma tekniklerinin uygulanması hava kirliliğine yol açmaktadır. Hava kirliliğinin esas kaynağı yanma olayıdır. Yanma olayının gerçekleşmesi için gerekli olan parametrelerden biri de yakıtlardır. Evsel ısınmada kullanılan düşük nitelikteki yakıt ve bunlar arasında da kükürt ve kül oranı yüksek, kalori değeri düşük kömürler hava kirliliğinin daha fazla yaşanmasına neden olmaktadır. Bu çerçevede, kullanılacak yakıtların seçimi önem arz etmektedir.

Isınmada kullanılan soba ve kalorifer kazanlarının standartları sağlamaması ve uygun koşullarda yakılmaması durumunda hava kirliliğini arttırdığı bilinmektedir. Bu çerçevede, soba ve kalorifer kazanların standartlara uygun olması, daha az yakıt tüketilmesi ve daha verimli yakılması önem taşımaktadır. Yakma standartlarına uygun yakma işlemi yakıt tüketiminin % 25–30 oranında azaldığı ve buna paralel olarak hava kirliliğine neden olan emisyonlarda da azalma olduğu ifade edilmektedir (Anonim 2006).

I.2.1.2. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliği:

Nüfus artışı ve gelir düzeyinin yükselmesine paralel olarak, sayısı hızla artan motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazları, hava kirliliğinde önemli bir faktör oluşturmaktadır. Konutlar ve endüstri gibi sabit emisyon kaynaklarından ileri gelen hava kirliliğinin yanı sıra motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz kirliliği de özellikle nüfus ve trafiğin yoğun olduğu büyük kent merkezlerinde önemli bir sorundur.

I.2.1.3. Sanayiden kaynaklanan hava kirliliği:

Sanayi tesislerinin kuruluşunda yanlış yer seçimi, çevre korunması açısından gerekli tedbirlerin alınmaması (baca filtresi, gaz arıtma sistemi olmaması vb. gibi), uygun teknolojilerin kullanılmaması, enerji üreten yakma ünitelerinde vasıfsız ve yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması, hava kirliliğine sebep olan etkenlerin başında gelmektedir.

I.2.2. Hava kirliliğinin etkileri

Yaşamın temel unsuru olan hava, insanlara solunum olanağı yarattığına göre, havadaki kirliliğin insan sağlığı yönünden önemi açıktır. Havanın taşıdığı karbon parçacıkları, ozon, karbon monoksit, kükürt dioksit, doymamış hidrokarbonlar, aldehitler, kanserojen maddeler gibi kirleticiler, insanların solunum yollarını etkileyerek normal mekanizmasını bozar; bronşlarda iltihaplara ve daralmalara sebep olur, bu değişmeler sonunda da, kronik bronşit ve amfizem gibi rahatsızlıklar meydana gelir. Ayrıca kirli hava aşırı nefes darlığına, sıkıntılara yol açar (Kalkan 2001).

Kirli hava, insanlarda solunum yolu hastalıklarının artmasına sebep olmaktadır. Örneğin; kurşunun kan hücrelerinin gelişmesini ve olgunlaşmasını engellediği, kanda ve idrarda birikerek sağlığı olumsuz yönde etkilediği, karbon monoksit (CO)'in ise, kandaki hemoglobin ile birleşerek oksijen taşınmasını aksattığı bilinmektedir. Bununla birlikte kükürt dioksitin (SO_2), üst solunum yollarında keskin, boğucu ve tahriş edici etkileri vardır. Özellikle duman akciğerden alveollere kadar girerek olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca kükürt dioksit ve ozon bitkiler için zararlı olup; özellikle ozon, ürün kayıplarına

sebep olmakta ve ormanlara zarar vermektedir (http://www.cevreorman.gov.tr/hava_01.htm).

Amonyak, gözler ve mukozalar ile solunum yolları üzerinde tahriş edici, dağlayıcı-yakıcı bir etki gösterir. Kornea üzerinde körlüğe kadar götüren lezyonlar meydana getirir. Bronşit, akciğer ödemi (bazen bronkopnömoni) görülür

(http://www.bcm.org.tr/pdf/bulten/2004).

Hidrojen sülfür ile kirlenmiş hava solunduğu zaman hidrojen sülfür kırmızı kan pigmentini değiştirir. Kan rengini kahverenginden zeytin rengine dönüştürür. Oksijen taşınmasını engeller, kişi derhal boğulur (Öztürk 2006).

Hidrojen sülfür geniş aralıkta zehirleme etkisine sahiptir. Özellikle sinir sistemi üzerin de çok etkilidir.

Sanayi, endüstri ve ısınmada kullanılan fosil yakıtlar ile ormanların tahribi ve arazi değişmesi sonucu, atmosferdeki karbondioksit miktarının %5 oranında arttığı tespit edilmiştir. Bunun ise küresel ısınmaya yol açabileceği öngörülmektedir (http://www.cevreorman.gov.tr/hava_01.htm).

Yapılan bir araştırmaya göre, havası çok kirli bir odada 2 saat kalmak, kalp damarlarını yüzde 2 ila yüzde 4 oranında daraltıyor (http:// www.cekud.org /site /page)**.** Dünya Sağlık Örgütü'nün araştırmasına göre, kalp düşmanı olan hava kirliliği, 2020 yılına kadar tüm dünyada 8 milyon insanın ölümüne sebep olacak Amerikan ve Kanadalı bilim adamları, hava kirliliğinin kalp rahatsızlığına yol açtığını, bu daralma sebebiyle sağlıklı insanların bile kalp ve dolaşım rahatsızlığı çekip, kriz geçirebileceğini belirtti. Michigan ve Toronto Üniversiteleri'nde görevli araştırmacı Robert ve Jeffrey Brook kardeşlerin yaptığı araştırma, "Circulation" dergisinde yayımlandı (www.cekud.org/site/). Brook kardeşler (www.cekud.org /site/), araştırmaya katılan deneklerin damarlarının, havası çok kirli bir odada 2 saat kaldıktan sonra, yüzde 2 ila 4 oranında daraldığını tespit etti. Diğer bilimsel araştırmalar da hava kirliliğinin, ölümle sonuçlanan çeşitli hastalıkları yol açtığını ortaya koyuyor. Bir araştırmada (http://www.cekud.org/site/) yer alan raporda, karbondioksit veya ozondan oluşan sera gazının, güneşin sıcaklığını atmosferde alıkoyarak dünyanın ısınmasına yol açtığı, insanların sağlığını etkileyerek ölümlere neden olduğu ifade edilmiştir (http://www.cekud.org/site/).

I.3. Koku Kirliliği

I.3.1. Koku kirliliğinin sebepleri

Çevre kirlenmesi sadece toprak, su ve hava ortamlarının kirlenmesi olarak görülmemelidir. Evsel, endüstriyel atıklar, kirlilikleri önlemek ve gidermek amacı ile yapılan arıtma tesisleri ve bu kaynaklardan oluşan katı atı atıklar koku kirliliği meydana getirir. Arıtma tesislerinde özellikle biyolojik işlemler sırasında anaerobiklerde yoğun, aerobiklerde ise pasif veya az olmak üzere insanı rahatsız eden koku saçan maddeler oluşmaktadır. Kompost tesislerine gelen çöpler daha biriktirildikleri yerde ve taşındıkları araçlarda ayrışmaya başlamakta ve çöpe özgü kokunun oluşmasına neden olmaktadırlar.

I.3.2. Koku kirliliğinin kaynakları

- **Noktasal Kaynaklar**: Noktasal kaynaklar havalandırma delikleri, bacalar, fabrikalar ve sızıntı suları emisyonları gibi yüksek konsantrasyon ve debiler sahip kirletici kaynakları ile sınıflandırılır.
- **Alansal Kaynaklar**: Atık su arıtma tesisi, domuz besiciliği, katı atık depolama sahaları, kompostlama alanları, zirai alanlarda yapılan gübreleme, çökeltme lagünleri ve büyük baş hayvan çiftlikleri gibi daha düşük konsantrasyon ve debilerde, aynı zamanda daha geniş alanlardan kaynaklan kirleticiler ile sınıflandırılır.
- **Çizgisel Kaynak**: Trafikte seyreden araçların egzozlarından veya araçların harekeleri ile sürtünme zeminlerinden ve araçların hareketli aksamlarından kaynaklanır.
- **Yığınsal Kaynaklar**: Tavuk ve domuz çiftliklerinden oluşan koku kaynaklarıdır.
- **Geçici Kaynaklar**: Biofiltre yüzeylerinden, toprakta yığılı atıklardan kaynaklanan emisyonlardır.

Koku birçok kaynaktan çıkabilir. Kaynakların birçoğu insan yapımı sonucu oluşur. Atıksu arıtma tesisleri, çeşitli endüstri kuruluşları, kompost tesisleri ve deponilerde koku kirlenmesi meydana gelmektedir. Kirlilikleri önlemek ve iyileştirmek amacı ile yapılan arıtma tesislerinde özellikle biyolojik işlemler sırasında anaerobiklerde yoğun, aerobiklerde ise pasif veya az olmak üzere insanı rahatsız eden koku şaçan maddeler oluşmaktadır Boş arazilerde yapılan düzensiz depolama hoş olmayan kötü koku oluşumuna neden olur. Depolanan çöpün çürümesi nedeniyle kötü koku artar. Koku kirliliğinde daha

büyük payı olan endüstri kuruluşları arasında; büyük hayvan çiftlikleri, kümes hayvanları, tabakhaneler, mezbahaneler, gıda ve et üretim endüstrileri yer alır. Gübre veya hayvan yemi gibi yaş organik maddelerin anaerobik bozunması ile kötü kokular oluşur. Yüksek sıcaklıklar anaerobik bozunmayı kötü koku oluşumunu artırır.

Kentsel alanlarda halkın kullandığı sinema salonlarının tuvaletlerinde, otobüs ve demiryolu istasyonlarında, hastanelerde, büyük marketlerde kötü kokular oluşabilir. Taşıtlar da koku kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Hızla artan taşıt sayısı zararlı kirleticilerin yayılmasına neden olur. Kokunun olumsuz etkileri yayalar ve yakınlarda oturanlar üzerinde oluşur.

Genellikle en çok koku yapan hidrojen sülfür çürük yumurta kokusunda ve amonyak keskin acı kokudadır. Anaerobik ayrışma (havasız ortamda biyokimyasal parçalanma) sonucu amonyak, hidrojen sülfür anorganik olarak; amin aldehit, alkol, karbonil merkaptan ve yağ asitleri organik olarak kötü koku yayan maddeler oluşturmaktadır (Erdin 1980). Bu kokuyu yayan gazlar yüksek konsantrasyonda zehir etkisi gösterebilmektedir.

Anorganik ve organik osmogen (kötü koku yayan) maddeler (NH_3, H_2S, merkaptan v.s) katı artıkların işlendiği kompost tesislerinde, atık suların işlem gördüğü pis su arıtma tesislerinde, yoğun hayvancılık yapılan işletmelerde, tarımsal ürünü hammadde olarak kullanan bazı sanayii'de ve çöp depolama yerlerinde oluşmaktadır (Erdin 1980).

Atık su arıtma tesislerinde damlatmalı filtreler, stabilizasyon havuzları ve çöktürme havuzlarında koku oluşumu gözlenebilir. Başlıca koku emisyonu yapan sektörler şunlardır:

- Atıksu arıtım tesisleri
- Katı atık depolama alanları
- Kompost tesisleri
- Kimya sanayi
- Gıda sanayi
- Besi çiftlikleri (tavuk, domuz, büyükbaş ve küçükbaş hayvan)
- Mezbaha ve et paketleme
- Yağ sanayi
- Kraft kâğıdı tesisleri
- Rafineri ve petrokimya
- Gübre sanayi
- Deri sanayi

- Lokanta, dönerci vb. gibi sıralanabilir.

Tablo I.2. endüstri faaliyetlerine göre çıkan koku özelliğinde kimyasalları göstermektedir.

Tablo I.2. Endüstri faaliyetlerine göre çıkan koku kimyasalları (www.cpcb.nic.in/odour)

Endüstri Kolu	Koku Materyali
Kâğıt	Merkaptanlar, Hidrojen sülfür
Tabakhaneler	Hayvan derileri, et
Gübre	Amonyak, nitrojen bileşikleri
Petrol	Ham petrolden oluşan sülfür bileşikleri, Merkaptanlar
Kimya	Amonyak, fenoller, merkaptanlar, hidrojen sülfür, klor, organik ürünler
Dökümhaneler	Soğutma yağları
İlaç	Biyolojik atıklar ve parçalar, kullanılmış fermantasyon çözeltileri
Gıda	Konserve fabrikası atığı, mandıra atıkları, et ürünleri, balık kokuları
Deterjan	Hayvansal yağlar
Genel	Lastik yanığı, çözücüler, atık yakma tesisi, duman
Domuz İşleme	Hidrojen sülfür ve amonyak
Atıksu Arıtma Tesisi	Hidrojen sülfür
Şehir Katı Atık Depolama Sahası	Hidrojen sülfür

I.3.3. Kokunun etkileri

Koku uzun mesafeler boyunca insanlara etki eder. Yoğun, istenmeyen ve çirkin kokular eğer sık sık veya devamlı iseler kişinin hayatını olumsuz yönde etkileyebilir. Kokunun olumsuz etkilerini artıran başlıca faktörler:

- Kokunun kötü olması,
- Kokuya maruz kalma süresi,

- Kokunun oluşum sıklığı.

Kokular bazen insanların hissedebileceği minimum seviyenin altında bile kalsa kokulu maddeler sağlık yönünden etkili olabilir. Etkiler; kalıcı veya geçici zehirlilik etkisi, sağlık etkisi, rahatsızlık, ekonomik etkiler olarak sınıflandırılabilir.

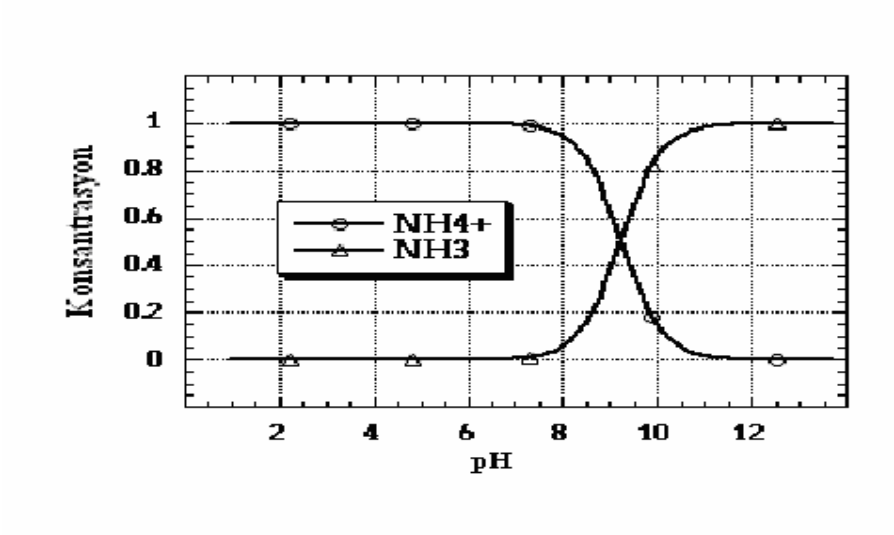
Kötü koku sağlığa direkt olarak etki etmeyebilir. Kokunun toksik uyarıcıları solunum yolu rahatsızlıklarına sebep olabilir. Aynı zamanda ikincil etkisi mide bulantısı, uykusuzluk ve rahatsızlığa sebep olmasıdır. Şiddetli kokular bireylerde nefes problemlerinin veya astımın tetiklenmesiyle sonuçlanabilir. Kötü koku, yakınındaki arazilerin, binaların değer kaybetmesine sebep olur (www.cpcb.nic.in/odour/).

I.4 Amonyak

I.4.1. Sebepleri

Amonyak, aminler ve indollerin parçalanması ile meydana gelir. Amonyak aerobik ve anaerobik ayrışmadan oluşur. Amonyağın kokusu pH>7.5'de fark edilir. Yüksek pH, sudan ve katı atıklardan amonyak kaybını arttırır (özellikle amonyakça zengin olan kümes hayvanlarının gübresi gibi ham maddelerden). Kompost maddelerinde amonyak iki şekilde bulunur; gaz amonyak (NH_3) ve su/kompost yığını içinde çözülmüş halde bulunan amonyum iyonu (NH_4^+) şeklinde. Bazı şartlarda her iki şekli de mevcut olup ve biri diğerine dönüşebilir. Yüksek pH'da NH_4^+ koku yayan gaz NH_3 formuna dönüşür (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost.doc). Amonyum ve amonyak arasındaki denge bağıntısı aşağıdaki gibidir (Eq. I.1). **Şekil I.1**'de pH'ya bağlı olarak amonyağın çözünürlüğü görülmeliktedir.

$$NH_4^+(aq) \longrightarrow NH_3\uparrow(g) + H^+(aq) \qquad (I.1)$$



Şekil I.1 pH'ya bağlı olarak amonyak ve amonyum konsantrasyonları arasındaki denge (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost.doc)

I.4.2. Amonyak kaynakları

Amonyak havadan daha hafif olduğundan (yoğunluğu havanın yoğunluğunun % 60'ı) kolayca dağılır ve alçak arazilerde çökelmez. Aminlerin kokusu balık kokusuna benzer. Eğer C:N<20:1 (azotça zengin) ise aerobik çözünmeyle amonyak oluşur. Amonyak kontrolünün en iyi yolu azot muhtevasını mikroorganizmalar için uygun seviyede tutmaktır. Mikroorganizmalar azotu karbon ile orantılı kullanırlar. Bu nedenle C:N oranı amonyak kaybını önler. Diğer azot kaynağı bileşen indolenin skatoledir. Bunlar insan ve hayvan atıklarının bozunmasıyla oluşur (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost.doc).

Proteinlerin parçalanması sırasında amonyok açığa çıkar. NH_3 miktarı soluduğumuz havada %5 oranını bulursa 10 dakika gibi kısa bir zaman sonra ölümlere sebep olabilmektedir. Amonyak konsantrasyonunun 25 ppm'i geçmemesi gerekir (Erdin 1980).

I.4.3. Amonyağın Etkileri

Kuvvetli toksik bir etki gösterir. 5000–10000 ppm' lik miktarları kısa süre için-de öldürür. Maksimum işyeri konsantrasyonu (MAK): 50 ppm (35 mg/m^3) (www.bcm.org.tr/pdf/bulten/2004).

Akut zehirlenme: Gözler ve mukozalar ile solunum yolları üzerinde tahriş edici, dağlayıcı-yakıcı bir etki gösterir. Kornea üzerinde körlüğe kadar götüren lezyonlar

meydana getirir. Bronşit, akciğer ödemi (bazen bronkopnömoni) görülür (www.bcm.org.tr/pdf/bulten/ 2004).

Hafif ve orta düzeyde olan maruziyetler solunum sıkıntısı yaratmadan, gözde yaşarma, üst solunum yolu ve öksürük nedenidir. Daha yüksek konsantrasyonlarda bronşlarda doku nekrozu oluşarak bu bölgelerde ödem, ölü dokular nedeniyle hava yollarında tıkaçlar oluşur. Çok yüksek konsantrasyon düzeylerinde maruz kalınması durumunda ödem ve hızla ölüm gerçekleşir. Olguların çoğunda göz tutulumu sıktır ve saniyeler içinde korneada hasar gelişebilir (Polatlı 2003).

I.5. Hidrojen sülfür

I.5.1. Sebepleri, kaynakları

Sülfür bileşikleri hidrojen sülfür (H_2S), organik sülfürler ve merkaptanlardır. Hidrojen sülfür normal şartlar altında renksiz bir gazdır. Hidrojen sülfür gazı çok zehirli, uçucu, renksiz ve yanıcı bir maddedir. Hidrojen sülfür gazı havadan %20 daha ağırdır. Dolayısıyla yeterli havalandırmanın olmadığı kuşatılmış yerlerde ve zemindeki çukurlarda birikir ve bu nedenle dibe çöker. Ortamdaki hidrojen sülfür konsantrasyonu %4,3- %46 ulaştığında patlama olur. 20 ^{o}C sıcaklıkta hidrojen sülfürün saf sudaki çözünürlüğü 2,7 litre H_2S/L havadır. Su sıcaklığının bir derece artışı ile hidrojen sülfürün sudaki çözünürlüğü %2,5 azalır. Kanal, çukur, hazne ve benzeri bölgelerde birikerek tehlike yaratır. Özellikle sakin havalarda kirliliğin oluştuğu yerlerde yoğun hidrojen sülfür gazı birikmesi olur (Öztürk 2006).

H_2S'nin kokusu çürük yumurta gibidir. Dimetil sülfür ve dimetil disülfür gibi organik sülfürler sarımsağımsı veya leş kokusuna benzer kokuları vardır. Diğer sülfürlü madde merkaptandır. Metil merkaptan ve etil merkaptan tipiktir. Merkaptanlar pırasa veya çürük lahana gibi koku yayarlar. pH'ı 6'dan büyük olan yığınlarda H_2S ve merkaptanlar oluşur. Aerobik bozunma bu sülfürleri kokusuz sülfatlarına indirger (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost.doc).

Evsel atık su içinde sülfat konsantrasyonu 20–100 mg/lt arasında değişir (Öztürk 2006). Atık su içinde bulunan sülfat (SO_4^{2-}) anaerobik (havasız ortamda) şartlarda (oksijen

ve nitrat yokluğunda) sülfat indirgeyici bakteriler tarafından biyokimyasal reaksiyon için oksijen kaynağı olarak sülfattaki oksijeni kullanarak sülfür'e dönüşür. Sülfür iyonu ortamdaki hidrojen iyonu ile reaksiyona girerek hidrojen sülfür gazı oluşur. Bu reaksiyonlar yaz aylarında daha hızlı olarak gerçekleşir. Atık sularda biyokimyasal reaksiyonlar sıcaklık arttıkça artmaktadır. Sıcaklık artıkça atık su içindeki biyolojik faaliyet ve hidrojen sülfür oluşumu artar. Özellikle atık suların derelere ve açık kanallara verildiği yerler ile kanalizasyonlarda türbülans artışından ve yaz aylarında hidrojen sülfürün sudaki çözünürlüğü azaldığından dolayı ciddi koku problemi oluşur. Atık su içinde bulunan sülfatın anaerobik şartlarda sülfat indirgeyici bakteriler tarafından hidrojen sülfüre dönüşümü aşağıda verilmiştir (Öztürk 2006). Suda çözünmüş halde bulunan kükürt, aşağıdaki denge reaksiyonu uyarınca suyun pH'sı düştüğünde H_2S gazı çıkışının artışına yol açar (Eq. I.2 ve 3).

$$SO_4^{2-} + \text{Organik Maddeler} \xrightarrow[\text{(Havasız Ortamda)}]{\text{Anaerobik Mikroorganizmalar}} S^{2-} + CO_2 + H_2O \qquad \text{(I.2)}$$

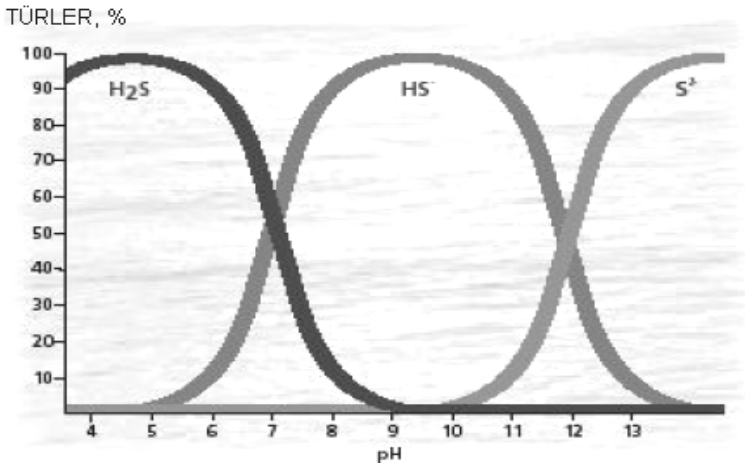
$$S^{-2} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad \text{(I.3)}$$

Özellikle anaerobik ayrışma sonunda indirgenen kükürt, ikinci aşamada kötü kokulu zehirli ve korozif bir gaz olan H_2S'e dönüşür. Kokunun meydana gelmesi için H_2S'in moleküler olarak havaya çıkması gerekir. Suyun pH değeri 7,0 iken yaklaşık olarak sudaki H_2S'in yarısı bu şekildedir. Suyun asitleşmesi halinde çok daha fazla H_2S moleküler halde havaya çıkar. Bazik koşullarda ise koku azalır (Şengül ve Müezzinoğlu 1993).

Hidrojen sülfür başlıca volkanlardan, bataklık ve nehir ağızlarındaki çürüyen bitkilerden açığa çıkar. Hidrojen sülfür renksiz, yoğun kötü kokulu bir gaz olup özellikle kirli suların arıtılması işlemleri sırasında, madencilik ve petrol arıtım işlemleri sırasında organik maddelerin anaerobik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan bir gazdır. Ayrıca birçok endüstriyel işlem sırasında yan ürün veya ara ürün olarak kullanılır. Kauçuk ve lastiklerin kükürtle sertleştirilmesi, lastik ve boya fabrikaları, kanalizasyon şebekesi, volkanik gazlar, kömür ve metal madenciliği, deri işlemeciliği, suni ipek imalatı, lağım

arıtım işlemleri, maden suyu üretimi, petrol ve gaz endüstrisi sırasında meydana çıkan bir gazdır (www.thb.hacettepe.edu.tr).

Sülfür, ortamın pH'na ve sıcaklığa bağlı olarak H_2S, HS^- ve S^{2-} halinde bulunur. **Şekil I.2.** de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde sülfür hidrojen sülfür halinde bulunmaktadır (Öztürk 2006).



Şekil I.2. Atık su içinde H_2S, HS^- ve S^{2-} bileşenlerinin ortam pH'a bağlı olarak değişimi (Öztürk 2006)

I.5.2. Hidrojen Sülfürün etkileri

Temiz havada 0.1-0.2 ppb arasında hidrojen sülfür bulunur. Standartlara göre havadaki hidrojen sülfür konsantrasyonu yıllık ortalama olarak 0,05 ppm'i ve saatlik ortalama olarak ise 0,125 ppm'i geçmemelidir (Öztürk 2006).

Hidrojen sülfür geniş aralıkta zehirleme etkisine sahiptir. Özellikle sinir sistemi üzerin de çok etkilidir. Hidrojen sülfür mitochondial cytochrome enzimlerindeki demirle kompleks bağ oluşturur. Böylece cellular solunuma bağlanarak ve durdurularak, oksijen bloke edilir. Birkaç soluk almadan sonra bilinç kaybı olur ve ölüm gerçekleşir (Öztürk 2006).

Hidrojen sülfür ile kirlenmiş hava solunduğu zaman hidrojen sülfür kırmızı kan pigmentini değiştirir. Kan rengini kahverenginden zeytin rengine dönüştürür. Oksijen taşınmasını engeller. Kişi derhal boğulur (Öztürk 2006).

Havada hidrojen sülfür gazı konsantrasyonu 0,002–0,2 ppm arasında olduğunda çürük yumurta kokusunda hissedilir.

Solunan havada hidrojen sülfür konsantrasyonu 0,0047 ppm'e ulaştığında insanlar tarafından algılanır.

- 2–3 ppm arasında; çevrede ciddi koku oluşturur. 5 ppm işyerleri için sınır değeridir.
- 10–50 ppm arasında; ciddi göz yaşarmasına, baş ağrısına ve mide bulantısına neden olur.
- 50–100 ppm arasında; göz tahribatına neden olur.
- 100 ppm ve üzerinde; ciddi solunum problemine neden olur.
- 150-250 ppm arasında; koku duyu sisteminde hassasiyeti kaybına neden olur.
- 300–500 ppm arasında; solunum sisteminin ciddi ölümcül tahribatına ve birkaç dakika içinde ölüme neden olur.
- 600 ppm'de; akciğer gazla dolduğu için soluk alma engellenir.
- 500–1000 ppm arasında ise; merkezi sinir sistemini ciddi olarak olumsuz etkiler. 500–1000 ppm hidrojen sülfür içeren ortama maruz kalındığında kısa sürede ölümle sonuçlanma olur.
- 1000 ppm ve üzerinde; ani ölüm etkisine neden olur (Öztürk 2006).

Havada en düşük konsantrasyonlarda bile tipik kokusu ile hissedilir. Biraz yüksek konsantrasyonda, bir süre sonra koku alma sinirlerinin felce uğraması ile artık hissedilemez olur. Çoğunlukla solunumla vücuda giren H_2S toksik etki gösterir; mukozaları etkiler (tahriş öksürükleri), konjuktivayı ve korneayı tahriş eder. Emilen H_2S, hücre içinde bileşimlerinde ağır madenler bulunan fermentleri (solunum fermentlerini) bloke eder. Maksimum işyeri konsantrasyonu 10 ppm veya 15 mg/m^3 (http://www.bcm.org.tr/pdf/bulten/2004).

Genel olarak irritan etkileri daha düşük konsantrasyonlarda ve erken dönemde ortaya çıkar. Başlıca etkileri gözde irritasyon, boğaz ağrısı, öksürüktür. Olay göğüs ağrısı ve nonkardiyojenik akciğer ödemine kadar ilerleyebilir (Polatlı 2003).

H_2S zehirlenmeleri, boğulmaları ve ölümlerinin yıllık insidansı hakkında güncel veriler yoktur. Bununla birlikte H_2S ile yüksek doz etkilenim sonucu oluşan endüstriyel kazalar ve ölümler hakkında bazı vaka serisi raporları mevcuttur. Örneğin 1950'de Meksika'nın Poza Rica kentinde 320 kişi petrol rafinerisinden sızan H_2S dumanı nedeniyle

hastaneye yatırılmış ve 22 ölüm meydana gelmiştir. Litreratür taramalarında İngilizce literatürde 1960-1974 arasında 14 vaka raporuna rastlanmıştır. Dakikada 0.025 ppm'den daha az yoğunlukta H_2S'e maruz kalmak (çürük yumurta kokusu benzeri koku ile) mukoz membranlar ve solunum yollarında irritasyon yapar. H_2S yüksek konsantrasyonlarda hızla ölüme götüren bir etki yapar (**Tablo I.3**; www.thb.hacettepe.edu.tr).

H_2S kokusu algılanabildiği konsantrasyonlarda sağlığa herhangi bir zararının olup olmadığı bilinmezken havada 320mg/m^3 sınır değerinden sonra kokusu alınmamaya başlar ve 1120 mg/m^3 konsantrasyonlarında hızlı, ani ölümlere neden olur. İnsan sağlığı açısından emniyetli bölgede kalmak için, bu değerin 30mg/m^3 havayı geçmemesi istenir (Erdin 1980).

Tablo I.3. Hidrojen Sülfür Düzeyleri ve Klinik Etkileri Arasındaki İlişki (www.thb.hacettepe.edu.tr)

H_2S Konsantrasyonu (ppm)	**Klinik Etki**
0.1–0,2	Koku eşiği
10–100	Göz ve üst solunum yollarında irritasyon
> 200	Geç dönemde anozmi, pulmoner ödem
> 500	Hiperpnea, apnea
>1000	Solunum felci, ölüm

I.6. Koku Kirliliği Giderim Yöntemleri

Koku kirliliği kontrolü ve giderilmesine, temiz üretim ve kirliliğin kaynağında önlenmesi ilkelerine göre yaklaşıldığında, kokunun oluşmasını önlemenin, arıtma ya da güvenlik mesafesi uygulama gibi yöntemlerden daha etkili ve tercih edilebilir olduğu görülmektedir. Bu açıdan yaklaşıldığında, koku önleme yöntemleri önlemin yapısına göre azalan tercih sırası ile aşağıdaki gibi belirtilmektedir (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004):

- Kaynakta önleme,
- Arıtma,
- Seyreltme,

- Etkinliğini azaltma/Maskeleme.

I.6.1. Kaynakta Önleme

Kokunun oluşmadan önlenmesi daha ekonomik ve etkin bir yöntem olacaktır. Bu ise tesisin üretim yapısı ve işletme koşulları iyileştirilerek yapılabilir.

- Uygun hammadde kullanımı: Alternatifler arasından koku oluşumuna neden olmayacak hammaddelerin tercih edilmesi. Aradaki olası maliyet farkının arıtma maliyeti göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi gerekmektedir.
- Uygun hammadde ve atık depolama: Depoların ve depolama koşullarının belirli standartlarda yapılması koku oluşumunu en fazla etkileyen yöntemlerdendir. Özellikle gıda ve hayvancılık sanayisinde önem kazanmaktadır.
- Proses kontrolü.
- Sızıntı ve kaçakların önlenmesi: İşlemlerin olabildiğince kapalı ortamlarda gerçekleştirilmesi, boru ve kazanlarda kaçakların önlenmesi, kokulu proses gazlarının toplanarak arıtılması (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

I.6.2. Arıtma

Kokulu gaz ve sıvıların koku oluşturan bileşiklerden arındırılması: Bunun için genel arıtma tekniklerinin yanında özgün tekniklerde kullanılmaktadır.

- Buhar Yoğuşturma
- Sulu Fırçalama/ Absorbsiyon
- Adsorpsiyon
- Yakma / Termal oksidasyon
- Katalitik Oksidasyon
- pH Düzenleyiciler
- Duman (Sis) Filtrasyonu
- Kimyasal Arıtım
- Radyasyon (Işınlama)
- Biyofiltrasyon

Birbirini izleyen faktörler tarafından teknolojinin seçimi sık sık etkilenir.

- Üretilen gazın hacmi ve gazın akım (akış) oranı
- Kokuya sebep olan karışımın kimyasal komposizyonu
- Sıcaklık
- Akımın su muhtevası

Yoğuşturma

Yoğuşturma, atık gazdaki çözücü buharları ya da diğer kokulu gazları, sıcaklıklarını çiğlenme noktalarının altına düşürerek ayırmaya yarayan bir tekniktir. Kokulu gazlarda genellikle suya doymuş gazdan yoğuşturularak ayrılan su kokulu gazlar içinde bir soğurucu görevi görmekte ve bu şekilde kokulu gaz arıtılmaktadır. Kokulu gazlar için uygulama sınırı 100.000 koku birimi/Nm^3'tür (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

Sulu Fırçalama/ Absorbsiyon

Gazları sulu fırçalama yöntemi uygun bir reaktif ile kimyasal arıtım veya uygun bir çözücüde koku karışımını gidermek için kullanılır. Sulu fırçalamanın sıcaklığı önemlidir. Sistem fırça çözücülerin temasından önce soğutulur. Eğer böyle yapılmazsa fırça çözücüsü ısınmış olacak ve daha az etkisi olacaktır ve sulu fırçalama yoğun su buharını seyreltecektir.

Kokuların giderimi için gazların sulu fırçalanması uygun bir çözeltide absorpsiyon veya uygun bir reaktif ile kimyasal arıtımı içerir. Sulu fırçalama yakmaya ve absorpsiyon yöntemine kıyasla ekonomik olarak daha uygun bir yöntemdir ve saatte 5000 m^3'ten daha büyük gazları arıtır.

Gaz absorpsiyon ekipmanlarının başlıca tipleri paket kuleler, disk veya tepsi kuleler, püskürtme kuleleri, venturi ve akışkan yataklı fırçaları içerir.

Venturi sistemler yüksek yoğunluklu bir sprey (püskürtücü) içerisinde gaz akışını hızlandıran akım fırçalarıdır. Su damlacıkları çarptıktan sonra gaz akımındaki katılar ile yüksek izafi hızda hareket ederler. Bunun sonucunda toplanan partiküller yüksek kuvvetin etkisiyle bir kulede gaz akımından ayrılırlar. Bu yüksek yoğunluklu püskürtücü ayrıca gazlı kirleticilerin adsorpsiyonu için uygun kütle transferini gerçekleştirir. Paketlenmiş kuleler yüksek yüzey alanında işletilen, fırça sıvısı ile gaz akışı için bir temas ortamı olan

sistemlerdir. Bu sistem gaz kirleticilerin % 99,9 oranında giderimini sağlayan etkisi yüksek kütle transfer sistemidir (www.cpcb.nic.in/odour/).

Sulu fırçalama diğer ekipmanın bozulmasına sebep olabilen partikülleri, gaz akımlarını ve asit gazları tutmak için faydalı bir yöntemdir. En sık kullanılan absorblama çözeltileri;

- Sodyum hidroksit–hidrojen sülfür ve mercaptanları absorplamak için idealdir.
- Amine–Petrol rafinerinden hidrojen sülfür ve hidrokarbon gazlarını tutmak için kullanılır.
- Klor, sodyum hipoklorit, potasyum permanganat, ozon ve hidrojen peroksit – doymamış organik bileşikleri absorplamak için etkilidir.
- Seyreltilmiş sülfirik asit–amonyağı absorblamak için kullanılır

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz moleküllerinin, belirli bileşikleri diğerlerine tercih eden katı yüzeylerde tutunduğu ve dolayısıyla sıvıdan ayrıldığı heterojen bir tepkimedir (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004). Adsorpsiyon yöntemi, kokulu gazların bir sıvıda çözülebilir olduğu zaman veya çözeltide kimyasal olarak tepkimeye sokulduğu zaman uygulanabilir bir metottur. Adsorblayıcılar olarak genellikle aktif karbon veya permanganat ile doyurulmuş alüminyum paletleri kullanılır. Bu maddeler yüksek derecede gözeneklidirler ve bu nedenle oluşan kokulu bileşiklerin adsorpsiyonu için yüksek yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbon genellikle organik gazlar ve buharlar, bazı inorganik gazlar ve bazı metalik (madeni) buharlar için kullanılır. Van der Waals kuvvetleri gözeneklerin yüzeyine molekülleri çeken ve bağlayan mekanizmadır.

Partikülleri içeren kokulu akımın sıcaklığı ve nem içeriği yüksekken aktif karbondan geçirmeden önce ön arıtımdan (işlemden) geçirilmelidir. Kokulu akımdaki tozların aktif karbon yüzeyini tıkamaması için uygun ön arıtımdan geçirmek gerekir. Aktif karbonun doyurulmadan önce değiştirilmesi gerekir. Aktif karbon kullanıldıktan sonra rejenere edilebilir ve böylece yeniden kullanımı sağlanır.

Termal Oksidasyon/Yakma

Termal oksidasyon, atık gaz akışı içindeki kokulu gazların, içeriğindeki karışımın hava veya oksijen ile birlikte, bir fırında, parlama noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması ve karbondioksit ve suya dönüşmek üzere tam yanma sağlayacak kadar yeterli bir süre yüksek sıcaklığın korunması yoluyla oksidasyon işlemidir (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

Termal oksidasyon / Yakma hava ve yakıt ile kokunun yanmasıyla su ve karbondioksit içerisinde kokunun oksidasyonudur. Bu reaksiyon 750-850 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Termal Oksidasyon ısı kayıpları ile seyrek konsantrasyonlarda reaksiyonu sürdürmek için gerekli olan ısının bir yansımasıdır. Bu yöntemde yıkım etkisi yeterli oksijen sağlandığı takdirde verimi hemen hemen %100'dür (http://www.cpcb.nic.in/odour/). Diğer bileşikler kullanılan hava ve yakıt karışımına, ateşleme sıcaklığına ve kokunun komposizyonuna bağlı olarak oluşabilirler. Bu bileşikler karbonmonoksit, nitrojen oksit ve sülfür oksitleri içerebilirler. Termal oksitleyici 2 tane yatak karışımından ve yanma odasından (hücresinden) oluşur. 3 çeşit termal oksitleyici vardır. Bunlar:

a-) Direkt–ateşlemeli termal oksitleyici
b-) Düzenleyici termal oksitleyici
c-) Yenilemeli (Yeniden üretimli) termal oksitleyici

Katalitik Oksidasyon

Katalitik oksitleyiciler, termal oksitleyicilere çok benzeyen bir şekilde çalışırlar. Aradaki en büyük fark, alev bölgesinden geçen gazın bir katalizör yatağından da geçmesidir. Katalizör, oksidasyon tepkimesi hızını artırarak daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar. Böylece, daha küçük oksitleyicilerin kullanımına olanak tanınır (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

Duman (Sis) Filitrasyonu

Gazlar pek çok kokuya sebep olurken ayrıca dumanlardaki aerasoller problemlere neden olabilir. Kokulu hava akımları sık sık nemin yüksek konsantrasyonunu içerirler. Eğer bunlar buhar deşarjı ise 40 ^{0}C'nin altına düşürmek için soğutulabilir ve böylece su buharının önemli miktarı yoğunlaşmış olacak ve gazların hacmi azalacaktır. Duman

filtreler bu amaç için kullanılabilir. Duman filtreler aynı zamanda gaz ortamından katıları ve sıvıları giderirler. Eğer kokuya bu partiküller sebep oluyorsa bu metotla koku azalacaktır.

Kimyasal Arıtım

Gaz akımı içerisine klor ve ozon miktarının kontrollü püskürtülmesi kokuyu kontrol edebilir. Benzer şekilde diğer arıtım kontrol çeşitlerine benzeyen klor dioksit kaynaktaki kokuyu yok eder. Klor dioksit pek çok zaman klordan, diğer kullanılan arıtma yöntemlerinden daha etkilidir ve orijinal kokudan daha fazla probleme neden olabilir ve klorlanmış organik ürünler gibi tehlikeli olmayacaktır.

Sudan ortaya çıkan kokular genellikle kokulu akışkana doğrudan klor dioksit ilave edilerek giderilebilir. Klor dioksitin ilk hareketi akışkan içerisindeki çözünmüş buhar gazlarını hızlıca oksitlemeyi sağlar. Çözünmüş gazlar oksitlenip klor dioksit artacaktır. Klor dioksitin diğer hareketi küçük moleküllü maddeleri (mikroorganizmaları) oksitler ve daha büyük moleküller ve bileşikler oksitlenmiş olacaktır. Klor dioksit tüm koku kontrol metotlarında kullanılabilir.

Radyasyon (Işınlama)

Ultraviyole radyasyon kokunun kontrolü için kullanılabilir. Buradaki hareket muhtemelen ozondan dolayıdır ve bakterileri etkiler.

Biyo-fırçalar

Biyofırçalar sulu fırçalamanın kombine(birleşik) sistemlerini kullanır ve atık gazlardan buhar kirleticilerini ortadan kaldırmak için kullanılır. Biyo-fırçalar su/aktif çamur içerisindeki atık gazları absorpsiyonla gidermek için kullanılabilir. Bundan başka kirleticiler biyolojik olarak azaltılabilir.

Biyo-Yıkama

Biyo-yıkama, ıslak gaz yıkamayı biyolojik parçalamayla birleştirir. Burada yıkama suyu kokulu gaz bileşenlerini oksidize edebilecek bakteri popülâsyonlarını barındırır. Bunun için, atık gaz içeriğinin yıkanabilir ve yıkanan bileşenlerin de aerobik koşullarda biyolojik olarak yıkılabilir olması gerekir (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

Biyo yıkama yöntemi absorpsiyon yöntemi ile rejenerasyon yöntemlerinin kombinasyonundan ibarettir. Yıkama suyu ile alınan kirleticiler (zararlı maddeler) bir atıksu arıtma tesisinin biyolojik kademesinde mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmaktadırlar. Biyo yıkama yönteminde Damlatmalı filtre ve Aktif çamur sistemi uygulaması vardır (Erdin 1980).

Biyolojik yıkayıcılar atık havadaki koku bileşenlerinin su tarafından emildiği ıslak yıkayıcılardan oluşur. Kirli hava basınç altında yıkayıcı sütununun dibine verilir, temiz hava yıkayıcının tepesinden çıkar. Biyolojik yıkayıcıdan çıkan ürün sudaki koku bileşenlerinin çözünürlüğüne bağlıdır. Biyolojik yıkayıcılar şu birimlerden oluşur:

- Kirli hava için dağıtım sistemi
- Suyla dolu filtre sütunu
- Su değiştirme sistemi (kirli suyun değişimi)
- Temiz hava emisyon sistemi

Biyolojik yıkayıcılarda kullanılan dolgu malzemeleri, piyasada kolaylıkla bulunan, yüzey alanı yüksek ve genellikle plastikten halka şeklinde üretilen maddeleridir (www.izaydas.com.tr/yonetmelikler/1.doc).

Biyolojik yıkayıcının verimi, biyofiltrelerin verimi kadar yüksek değildir. Biyolojik yıkayıcıların avantajı, düşük alan ihtiyaçları ve düşük işletme giderleridir. Biyolojik yıkayıcılar, alıcı ortama verilen temizlenmiş havanın türbülansla yayılıp seyreltilmesini sağlamak için, çoğu zaman bacalarla birleştirilir (www.izaydas.com.tr/yonetmelikler/1.doc)

Biyo-Damlatma

Biyo damlatma biyo yıkama ile aynı koşullarda çalışır. Biyo yıkamanın aksine, bakteri popülasyonu destek öğeleri yani bir yatak malzemesi üzerinde tutunmuşlardır. Burada, sıvı, inert maddelerden oluşan bir yataktan dolaştırılarak geçirilmektedir (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004).

Biyo-filtrasyon

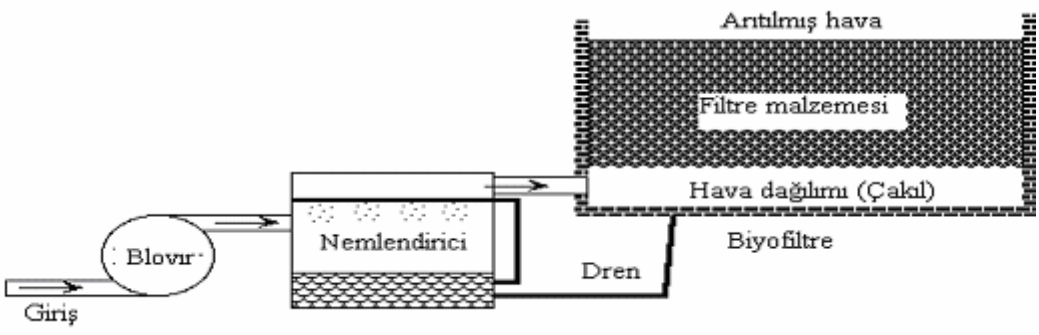
Biyofiltrasyon metodu, biyolojik yöntemle kokuların azaltılması için kabul edilen başarılı bir metottur. Biyofiltrasyon, ticari kullanım için kabul edilen toprakta meydana

gelen doğal bir yöntemdir. Biyofiltreler, ayrıştıran mikroorganizmaları, oksitlenmiş organik gazları, su ve karbondioksit olarak hoşkokulu bileşikleri içerirler. Bu bakteriler hareketsiz ortamda büyürler, kokulu gazlar ve bakteriler arasında temas sağlanması sağlanır. Sistem kendinden otomatiktir (kendini yenilemektedir) (www.cpcb.nic.in/odour/).

Biyofiltrelerde, kirli hava süzgeç görevini gören, çok gözenekli olan ve organik malzemeden teşkil edilen bir filtre tabakasından geçer. Biyofiltre olarak kullanılan malzemeler olgunlaşmasını tamamlamış kompost malzeme olabildiği gibi, saman, gübre, toprak içeren çeşitli materyaller, değişik tipte ağaç kökleri ve benzeri organik maddelerdir. Biyofiltre olarak üretilen herhangi bir sentetik malzeme yoktur. Bunlar tümü ile doğal organik maddelerdir. Koku bileşenleri filtre tabakasındaki mikro organizmalar tarafından tutulur. Biyofiltreler şu birimlerden oluşur (www.izaydas.com.tr/yonetmelikler/1.doc):

- Kirli hava için dağıtım sistemi
- Aktif filtre tabakası
- Nemlendirici ekipman (kirli hava veya filtre yüzeyi için)
- Biyofiltreden gelen sızıntı suyu için drenaj sistemi

Koku arıtımı için biyofiltrasyon hem en ucuz ham de en etkili arıtma olduğundan, kompost endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (**Şekil I.3**). Biyofiltre adsorbe etmek için ıslak organik maddeleri kullanarak kokulu bileşikleri biyolojik olarak indirger. Soğutulmuş ve nemlendirilmiş kompost işleminin havası, delikli borulardan filtrasyon yatağına verilir. Biyofiltrasyon inşasında kompost, toprak, turba, saz ve ağaç kabuğu kullanılır ve bu maddeler bazen poroziteyi iyileştirmek için çakıl gibi biyolojik inert maddelerle karıştırılır. Biyofiltre yatağının derinliği 1–1,5 m arasındadır. Daha sığ yataklar gazı kısa çevrime maruz bırakır. Daha derin yataklarda ise nemi üniform tutmak zorlaşır. Biyofiltre ile amonyak ve uçucu organik bileşikler (sülfür bileşikleri ve aminler) dahil, kompostlamadan kaynaklanan tüm kokular arıtılabilir (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost).



Şekil I.3 Biyo-filtre ile koku giderimi (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost)

Tasarım kriteri biyofiltrenin bir birim yüzey alanı başına düşen hava debisidir. Literatürde biyofiltredeki hava debisinin 0,005–0,0025 m/sn arasında ve genellikle 0,015-0,02 m/sn arasında olması tavsiye edilir (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost).

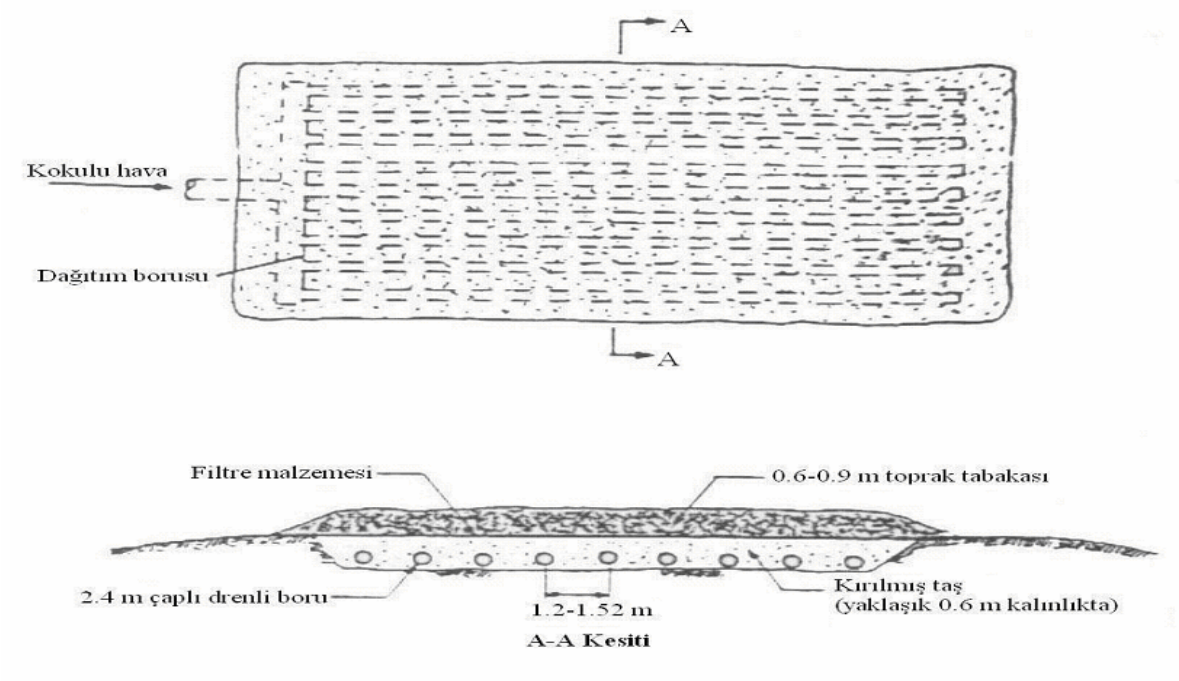
Kirli hava, uygun dağıtım sistemiyle (ör. delikli borular) filtreye aktarılıp filtre tabakasına dikey olarak püskürtülür. Filtre maddesi olarak kompost kullanıldığında, kirli hava dağıtım sisteminin üstünde bulunan 1 – 1,5 m kalınlığında bir tabakaya yayılır. Bu arada kirli hava akımı mikroorganizmalar için oksijen sağlar. Biyofiltredeki nem oranını sabit tutmak için nemlendirici donanım gereklidir. Nemlendirmeden gelen sızıntı suyu, çürüme alanlarından gelen sızıntı suyuyla beraber drene edilebilir ve arıtılabilir.

Biyofiltre maddesi 5 yıllık bir süre boyunca kullanılabilir. Biyofiltreler koku konsantrasyonlarını 50–200 KB (Koku Birimi)/m^3'e kadar indirebilir (www.izaydas.com.tr/ yonetmelikler/1.doc).

Biyofiltre teknolojisinin mahzurları aşağıda sıralandığı şekildedir:

- Yüksek alan ihtiyaçları
- Yüksek bakım ve işletme giderleri (özellikle yüksek miktarda kirli havaya sahip büyük ölçekli kompostlaştırma tesisleri için)
- Düşük emisyon yüksekliği ve deşarj edilen havanın yayılması ve seyreltilmesi ile ilgili problemler. Bu problem kapalı biyofiltrelerin yapılmasıyla çözülebilir. Fakat, kapalı biyofiltreler için yatırım giderleri son derece yüksektir (www.izaydas.com.tr/ yonetmelikler/1.doc).

Biyofiltrenin diğer bir tipi ise yatak filtredir (**Şekil I.4**). Burada kokulu gazın akışı 60 cm derinliğinde gözenekli toprak arasından geçerek gerçekleşir. Topraktaki bu bakteriler kokulu bileşiklerin yok edilmesi için görev yaparlar.



Şekil I.4. Toprak filtresi ile koku giderimi (www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/)

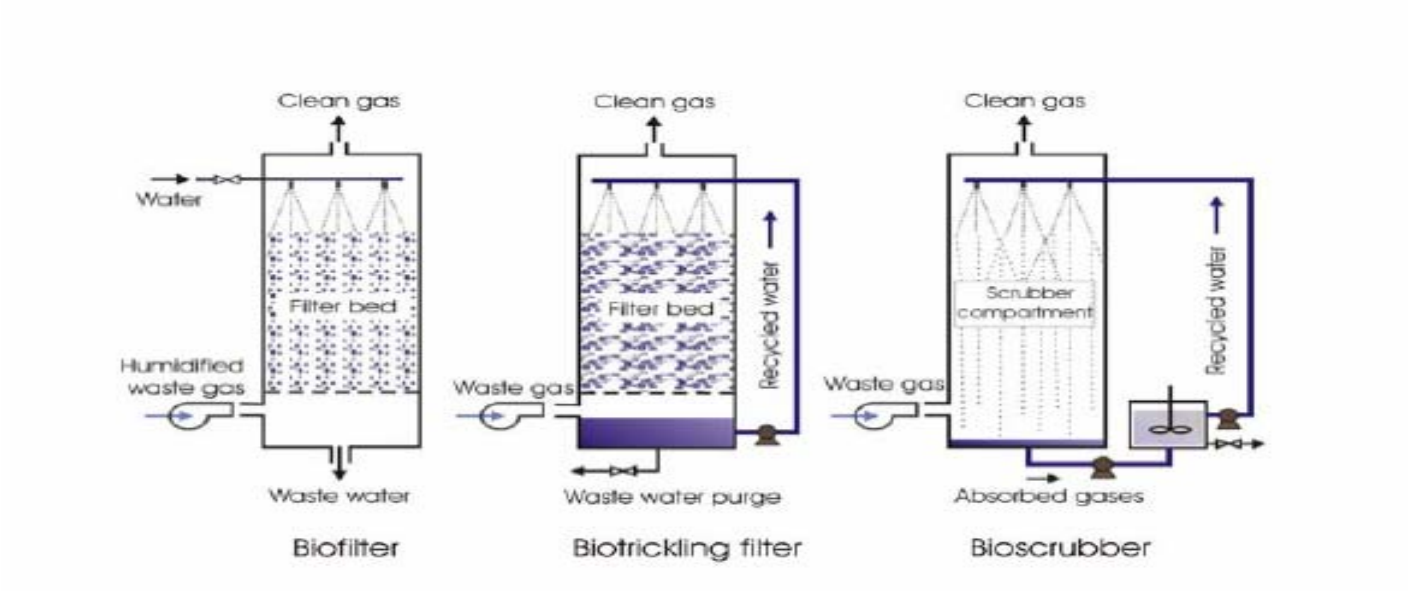
İnsanların % 50'sinin kokuyu algıladıkları konsantrasyon "1 koku birimi" (KB) olarak tanımlanır. Koku birimleri KB/m^3 cinsinden ölçülür. Biyofiltre veya yıkayıcılarla, emisyonlar 100 - 1000 KB/$m^{3'}$ye düşürülebilir. Küçük ve orta kompostlaştırma tesisleri (< 30 000 t/yıl) için, emisyon konsantrasyonunun 1000 KB/m^3, büyük tesisler için emisyon konsantrasyonunun 200 KB/m^3'yi geçmemesi tavsiye edilir (www.izaydas.com.tr/ yonetmelikler/1.doc).

Tablo I.4. Çeşitli Arıtma Tekniklerinin Verimlerinin Karşılaştırılması (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı 2004)

Teknik	Koku Önleme Verimi (%)
Yoğuşturma	60–90

Adsorpsiyon	80–95
Biyofiltrasyon	75–95
Biyo-yıkama	70–80
Biyo-damlatma	70–90
Termal Oksidasyon	80–95
Katalitik Oksidasyon	80–95

Biyofiltre, biyodamlatma ve biyoyıkama tekniklerinin aralarındaki farkları gösteren şekilleri, koku giderim verimlilikleri ve yöntem olarak avantaj ve dezavantajları sırayla aşağıda gösterilmiştir (**Şekil 1.5, Tablo I.5-6**)



Şekil I.5: Biyofiltre, biyodamlatma ve biyoyıkama (Yuwono and Lammers 2004).

Tablo I.5: Biyofiltre, biyo-damlatmalı filtre ve biyo-yıkama yöntemlerinin koku giderim verimleri (Yuwono and Lammers 2004)

Kullanılan Metod	Giderilen Koku Bileşimleri	Proses Verimi	Referans

Biyofiltre	- BTEX(benzen, toluen, etilbenzen, o-ksilen)	≥ 90%	Abumaizar et al. (1998)
	- Hidrojen sülfür(H_2S), amonyak (NH_3)	≥ 95%	Chung et al.(2000)
	- Trikloroetilen(C_2HCl_3)	30-60%	Cox et al. (1998)
	- Amonyak (NH_3)	≥ 95%	Liang et al. (2000)
	- Akrilonitril (C_3H_3N)	≥ 95%	Lu et al. (2000)
	- Toluen (C_7H_8)	84%	Parvatiyar et al.(1996)
		57-99%	Sorial et al. (1997)
Biyodamlatmalı	- Toluen (C_7H_8)	94%	Peixoto ve Mota (1998)
Filtre	- Sitren (C_8H_8)	97-99%	Sorial et al. (1998)
	- Dietileter ($C_4H_{10}O$)	72-99%	Zhu et al. (1996)
		95%	Zhu et al. (1998)
Biyoyıkama	- Hidrojen sülfür(H_2S)	99%	Hansen ve Rindel (2000);Koe, Yang (2000)
	- n- Butanol ($C_4H_{10}O$)	84-100%	Wuebker,Friedrich (1996)
Biyoreaktör bileşimleri:			
- Biyofiltre ve kolonu	- Benzen (C_6H_6)	65-100%	Yeom, Yoo(1999) hava
- Biyofiltre ve Biyoyıkama	- Amonyak (NH_3)	83%	Weckhuysen et al.
	- Butanal (C_4H_8O)	80%	(1994)

Tablo I.6: Biyoreaktörlerin hava aşamasında avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması (Yuwono and Lammers 2004)

Biyofiltre	Biyo damlatma fltreleri	Biyo yıkama

Avantajlar

- İşletme kolaylığı	- İşletme kolaylığı	-Başarılı proses kontrolü
- Düşük yatırım maliyeti	- Düşük yatırım maliyeti	-Yüksek kütle transferi
- Düşük işletme maliyeti	- Düşük işletme maliyeti	-Çok fazla kirletilmiş atık gaz için uygun
- Sudaki çözünmüş kirleticileri	- İyi pH kontrolü	-İşletme istikrarı yüksek
daha aza düşürmek	- Kısmen kirletilmiş atık gaz için uygun	-İyi nutrient toplayıcı
- Koku kirleticilerini azaltmak için elverişli	- İyi nutrient toplayıcı	

Dezavantajlar ;

- Yalnız düşük kirletici	- Sınırlı proses kontrolü	-Yüksek yatırım maliyeti
konsantrasyonlarında	-Kullandıktan sonra atılamayan aşırı biyokütle	-Yüksek işletme maliyeti
- Proses kontrolü imkansız		- Aşırı biyokütle üretimi
-Kullandıktan sonra atılamayan aşırı biyoküte	- filtre yatağında bakteri yaşamı sınırlı	-Su kullanımı
- Filtre yatağında bakteri yaşamı sınırlı		- Adsopsiyon safhasında tıkanma olabilir

I.7. Amonyak Giderim Yöntemleri

Azot giderimi çalışmaları son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Çünkü Azot bileşikleri alıcı ortam su yatağında oksijen azalmasına, alg büyümelerine ve halk sağlığını tehlikeli boyutlara getirmeye neden olmaktadır. Barnard'a (1973) göre azot, ya organik ya da amonyak formunda ortadan kaldırılabilir veya diğer formlarına dönüştürülebilir (Sarıoğlu 2001). Azot giderimi amonyağın nitrite, nitritin de nitrata dönüşümü (nitrifikasyon) ile ifade edilir. Bunu izleyen süreç ise nitratın oksijen yokluğunda azot gazına dönüştürülmesidir (denitrifikasyon). Mc Carty ve Haugh'a (1971) göre atık su çıkış derişimleri, ikincil arıtımdan sonra, 50 mg/L dolayındadır. Bunun da %85-90'ı ise

amonyum iyonu formundadır (Sarıoğlu 2001). Amonyak aynı zamanda çok düşük konsantrasyonlarda bile (~0,2 mg/L) balıklar ve sucul yaşamın diğer formları için toksiktir (Kuleyin ve Ergun 2004). Son yıllarda ise var olan atıksu arıtımı iyileştirme çalışmaları nitrifikasyonu sağlayarak gelişmiştir. Çünkü nitrat, amonyaktan daha az zararlıdır.

Atıksulardan azot gideriminde biyolojik süreçler genellikle ekonomik olmaktadır. Yerel bölgelerin çıkış suyu standartlarına bağlı olarak, ya azotun tüm formlarının ya da sadece amonyak azotunun giderimi istenebilir. Her iki durumda da ekonomik olarak, biyolojik arıtım başarılıdır. Barnard'a (1973) göre azotun atıksulardaki temel formları amonyak-azotu ve organik azottur (Sarıoğlu 2001). Amonyak suda amonyum şeklinde bulunur. Nitrifikasyon, amonyağın bakteriler tarafından önce nitritlere, sonra da nitratlara oksitlenmesi işlemine verilen isimdir. Amonyak-azotunun nitrat-azotuna dönüşümü olan nitrifikasyon, alıcı ortamdaki canlılara amonyak azotuna göre daha toksik olan evredir. Azot dönüşümleri; asimilasyon, mineralizasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon basamaklarından oluşur (Sarıoğlu 2001). Bu sistemlerden nitrifikasyon-denitrifikasyon, azotun giderimi için iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada nitrifikasyon; oksijenin varlığında amonyak azotunun nitrat azotuna dönüşümüdür. İkinci aşamada, nitrat azotunun oksijen varlığında denitrifikasyon bakterileriyle azot gazına dönüşümü olan denitrifikasyondur. Nitrifikasyon, aşağıdaki sistemlerde gerçekleştirilir (Sarıoğlu 2001).

a)Askıda (Süspanse) büyüme sistemleri

(i) Alışılagelmiş (conventional) aktif çamur sistemleri

(ii) Uzun havalandırmalı (extended) aktif çamur sistemleri, oksidasyon diskleri

(iii) İki çamurlu aktif çamur sistemleri

b) Bağlı (fixed) film sistemleri

(i) Damlatmalı filtreler (Trickling filter)

(ii) Dönen biyodiskler (Rotating disc)

(iii) Akışkan yataklı sistemler (Fluidized bed)

Denitrifikasyon ve nitrifikasyou sağlayan bileşik sistemler de vardır. Bu amaçla aktif çamur sistemleri modifiye edilir. Örneğin eğer sistem sadece karbon giderimi için projelendirilmişse, havalandırma tankının hacmi artırılarak, nitrifikasyon başarılır. Eğer sistem nitrifikasyonu sağlıyor ise; denitrifikasyonu da sağlamak üzere hem azot giderimi sağlamak için, hem de çökeltim havuzundaki çökeltim sorunlarını azaltmak için, anoksik

zon eklenebilir. Bağlı film sistemlerinden damlatmalı filtreler ise nitrifikasyonlu hale getirilip, azot giderimi amacıyla kullanılabilir.

Amonyak giderimi için uygulanan başlıca metodlar; iyon değişimi, yüksek pH'da amonyağın hava ile sıyırılması, denitrifikasyon, biyolojik nitrifikasyon ve kırılma noktası klorlamasıdır (Kuleyin ve Ergun 2004). Bu metodlar:

- Fiziksel–Kimyasal Arıtım

İyon Değişimi: Atık sudan ayrılmak istenen iyonların reçinedeki iyonlarla yer değiştirildiği bir işlemdir. İyon değişiminin genellikle ön arıtıma olan ihtiyacı, iyon değiştirici ortamın ömrünün kısa olması ve rejenerasyon işlemlerinin karışık olması yüzünden kullanımı sınırlı olmaktadır.

Hava ile Sıyırma: Bir atık suda amonyum iyonları amonyak ile denge halinde bulunur. pH 12 değerinde atık su çözünmüş gaz halinde yalnız NH_3 bulundururken pH 7 değerinde atık suda sadece amonyum iyonu bulunur. Amonyağın hava ile sıyrılması, atıksuyun pH değerinin 10-11,5'e yükseltilmesi ve çözeltiden amonyak gazını ayırmak için yeterli hava-su temasını sağlamaktan ibarettir. Klasik soğutma kuleleri genellikle amonyak gazı sıyırma işlemleri için kullanılmaktadır. Atık suyun pH'ının ayarlanmasında kostik soda ve kireç kullanılmaktadır. Soğutucuda buz oluşumu, pH ayarı için kireç kullanıldığı zaman ortamda kalsiyum karbonat birikmesi, muhtemel hava kirliliği problemleri ve bunlara bağlı olarak verim azalması gibi problemler görülebilir.

Kırılma Noktası Klorlaması: Amonyağın kimyasal olarak azot gazına oksitlendiği kırılma noktası klorlaması işleminin kullanılması ile bir atıksudan amonyak azotu giderilebilir. Temel reaksiyon amonyum iyonlarının monokloramine (NH_2Cl) dönüşmesidir.

- Biyolojik Prosesler

Atıklardan azot giderimi genellikle biyolojik yöntemlerle yapılır. Organik azot bileşikleri (proteinler, amin ve amidler) organizmalar tarafından parçalanarak amonyuma dönüşürler. Amonyumun bir kısmı organizmalar tarafından asimile edilerek hücresel proteine dönüştürülür. Amonyumun büyük bir kısmı da nitrifikasyon bakterileri tarafından önce nitrit ve sonra da nitrata dönüştürülür. Oluşan nitrat iyonları denitrifikasyon bakterileri tarafından önce nitrit sonrada azot gazına dönüştürülür.

Amonyak gideriminde iyon değiştirme proseslerinin diğer metotlara göre bir çok avantajları olduğu belirtilmektedir. Klasik olarak amonyak biyolojik yöntemlerle

giderilmektedir. Ancak özellikle giriş akımındaki pik ve değişken yüklere bağlı kararsızlıklar, arıtma tesisi çıkışında yeterli ve standartlara uygun çıkış kalitesine ulaşmasını engellemektedir. Bu çerçevede iyon değişimi, fizikokimyasal bir süreç olarak önemli bir alternatif gibi görülmektedir. Doğal zeolit, amonyak giderimi için iyon değiştirici olarak denenmiş, düşük maliyet potansiyeli ve amonyum iyonuna karşı yüksek seçiciliği nedeniyle en az diğer yöntemler kadar yaygın kullanılabileceği belirlenmiştir (Kuleyin ve Ergun 2004).

Keskin amonyak kokularını önlemek için karışıma karbon eklenmeli ve pH 8,5'un altında muhafaza edilmelidir.

I.8. Hidrojen Sülfür giderim yöntemleri

- Havalandırma

Suda istenmeyen koku ve tadın giderilmesi metallerin korozyonunun azaltılması ve çimentonun ayrışmasının önlenmesi için Hidrojen Sülfür'ün giderilmesi gerekir. Havalandırma ile H_2S büyük bir verimle giderilebilir (Eroğlu 1984).

Havalandırma uçucu maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan klasik bir metoddur. Havalandırma işlemi basit mekanik cihazlarla veya difüze havalandırma suretiyle yapılabilir (Şengül 1991).

Klorlama: Çeşitli çözeltide indirgenmiş sülfür türleri etkin bir şekildeklorla yükseltgenir. Reaksiyon oldukça hızlıdır. Komple oksidasyon için H_2S başına 8.5 kısım Cl_2 gereklidir (Şengül 1991).

Ozonlama: Ozon, O_3 (g) sülfür türlerini okside etmek için kullanılabilir (Şengül 1991).

Permanganat ile Muamele. Potasyum permanganat ($KMnO_4$) H2S giderimi için başarılı olarak kullanılmaktadır (Şengül 1991).

Hidrojen Peroksit ile Muamele. Endüstriyel ve evsel atıksularda H_2S giderimi için hidrojen peroksit (H_2O_2) yaygın olarak kullanılmaktadır (Şengül 1991).

Adsorbsiyon: Toz veya Granül halindeki aktif karbon sudan H_2S'i uzaklaştırmak üzere kullanılmaktadır (Şengül 1991).

- Katkılı Sönmüş Kireç İle

H_2S gazının neden olduğu kötü kokunun, katkılı sönmüş kireç ilave edilerek giderimi İzmir Körfezi'nde yapılan bir saha çalışması ile incelenmiştir. Sonuç olarak İzmir Körfezi'nde H_2S gazından kaynaklanan kötü kokunun, dip sediment kısmına katkılı kireç çözeltisi uygulanması ile kontrol edilebileceği ortaya konulmuştur. Kireç ilavesinden hemen sonra yaklaşık %90–99 mertebesinde koku giderimi sağlanmış; daha sonra gerek gelen yeni kirliliklerden, gerekse kirecin etkinliğinin azalmasından dolayı koku miktarı yavaş yavaş yükselerek, 7–10 gün sonra başlangıçtaki kötü kokunun yaklaşık yarısına eşdeğer bir koku seviyesine ulaşılmıştır. Körfezin rehabilitasyonu başlayıncaya kadar geçecek süreçte bu uygulama ara çözüm olarak önerilmiştir (Dölgen ve ark. 2001).

II. MATERYAL VE METOD

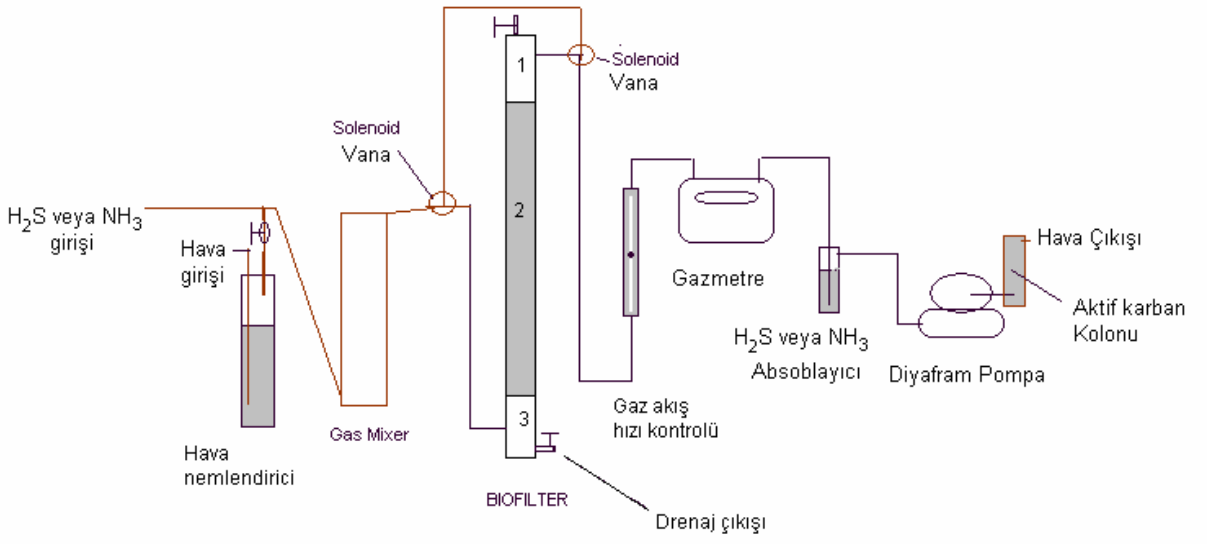
II.1 Materyal

II.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

HCl, H_2SO_4, NH_3 ve NaOH Merck marka analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. H_2S 1000 ppm Oksijen Aş. temin edilmiştir. NH_3 ve H_2S analizleri için *Dr. Lange (CADAS-200 Spektrofotometre*; Dr Lange GmbH & Co. KG Düsseldorf, Germany) küvet test kitleri kullanılmıştır.

II.1.2 Kullanılan malzemeler

100 ve 1000 ml'lik balon joje, 100 ml mezür, 1, 5 ve 10 ml'lik pipet çözelti hazırlamak için, 100 ve 1000 ml'lik beher, 1 ve 5 ml'lik otomatik pipet, Hassas Terazi (GEC/AVERY VA 204), küvet-test analizleri için *Dr. Lange (CADAS-200 Spektrofotometre*; Dr Lange GmbH & Co. KG Düsseldorf, Germany) Spektrofotometre kullanılmıştır. pH ölçümleri için Jenway 3010 pH metre kullanılmıştır. Deneyde **Şekil II.1**'de verilen respirasyon düzeneği kullanılmıştır.



Şekil II.1: Deneyde H_2S ve NH_3 gideriminde kullanılan biyo-filtre düzeneği

Düzenek hem H_2S hem de NH_3 biyolojik filtre yardımıyla giderim deneylerinde ayrı ayrı kullanılmıştır. Deneyler sırasında gazların sisteme kontrollü bir şekilde verilmesi ve

giderim işleminden sonra çıkış numunesinin alımı da sağlanmaktadır. Absorban çözelti içerisine alınan numunelerdeki H_2S veya NH_3 konsantrasyonları spektrofotometre yardımıyla analiz edilmiştir.

II.2 Metot

II.2.1 Respirasyon Düzeneği ve Çalışması

Amonyak ve H_2S giderim deneylerinde Şekil II.1'de verilen deney düzeneği kullanılıştır. Laboratuarda hazırlanan, çevredeki hava ile H_2S veya NH_3 karışımı bio-filtre den geçirilerek arıtılmıştır. Gaz akış hızı Flow metre yardımı ile kontrol edilen H_2S veya NH_3 akışı, hava akımı ile karıştırılmış ve deiyonize su bulunan nemlendirme kolonundan geçirilerek hava kabarcıkları oluşturularak su ile doygun hale getirilmiştir. Mikroorganizmaları beslemek için 250 mg L^{-3} nişasta çözeltisi bulunan besleyici çözelti bio-filtreye 12 ml $gün^{-1}$ ilave edilerek kullanılmıştır. Bioreaktör hacmi 510 ml'dir. Boyutları 18 cm uzunluk ve silindir iç çapı 6 cm'dir. PVC den yapılmış ve üç parçaya bölünmüştür (**1, 2** ve **3**). Filtre ikinci bölmeye yerleştirilmiş ve filtreden önceki ve sonraki bir ve üçüncü bölmeler boş tutulmuştur. Toplam hacim iki boş alan ile birlikte 710 ml'dir. Önceki ve sonraki bölmeler 0,01 mm gözenek çapındaki polietilen filtre ile kapatılmıştır. Oda sıcaklığı içeride 17–22 ^oC bio-filtrede 20 ^oC'dir. Çalışma bio-filtrede 24 saat sürekli sistemde tekrarlanmıştır. Filtrede gaz akış hızı 25, 50 ve 75 m s^{-1} olarak ayarlanmıştır. Her deneyin başlangıcında sabit gaz akış hızında 4 saat bekletilmiştir. H_2S veya NH_3 kütle yükleme oranı, en düşük konsantrasyon*gaz akış hızı ve en yüksek konsantrasyon*gaz akış hızı olmak üzere 0,4 ile 5,900 mg H_2S veya NH_3 $m^{-3}s^{-1}$ arasında değişmektedir.

Çalışmada kullanılan biyofiltre paket malzeme hazırlanırken: Toprak, organik toprak tabaka yüzeyinin en üstünden alınmıştır. 10 yaşında 14 cm çapında kayın ağacının tozu ve deri endüstrisinin son çökeltme havuzundan aktif çamur alınmıştır. Bu malzemeler, 100 g toprak ve 100 g talaş 20 ml aktif çamura eklenerek karıştırılmıştır. 6 cm çapındaki PVC boru, karışımla doldurularak her iki kenarın üzeri, doldurulan malzemeleri korumak için 0,01 mm gözenek büyüklüğündeki plastik filtre ile kapatılmıştır. Doldurulan malzeme damıtılmış su ile ıslatılarak %80 neme doygun hale getirilmiş ve drenaj yapılmıştır.

Hidrojen sülfür silindirinden verilen H_2S'ün başlangıç konsantrasyonu 1000 ppm'dir. Sisteme verilen konsantrasyon, her deneysel çalışma için nemlendirilmiş hava ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Her deneyden önce gaz karışımı bio-filtre üzerinden

geçirilmeden önce direk gaz emicinin içerisinden geçirilip gaz konsantrasyonu ölçülmüştür; ondan sonra sabit gaz konsantrasyonu biyolojik paket filtreden geçirilmiştir. Mikroorganizmaların filtre ünitesindeki oksidasyonundan sonra H_2S gazı minimumdan maksimum konsantrasyona 8 gün filtre içerisinden geçirilmiştir. Her gün 12 ml nişasta çözeltisi bio-filtre ünitesinin üstünden eklenmiştir ve drenaj suyu dip drenaj musluğundan alınmıştır.

Benzer şekilde amonyak giderim deneylerinde stok amonyak tankından alınan ve bir vana vasıtasıyla ayarlanan amonyak gazı, başka bir borudan gelen nemlendirilmiş hava ile karıştırılarak bir tank içerisine verilmekte ve burada homojen bir karışım olması sağlanmaktadır. İstenilen konsantrasyon ayarlandıktan sonra karışım gaz sabit gaz konsantrasyonunda biyolojik paket filtreden geçirilmiştir. Mikroorganizmaların filtre ünitesindeki oksidasyonundan sonra NH_3 gazı minimumdan maksimum konsantrasyona 8 gün filtre içerisinden geçirilmiştir. Her gün 12 ml nişasta çözeltisi bio-filtre ünitesinin üstünden eklenmiştir ve drenaj suyu dip drenaj musluğundan alınmıştır.

II.2.2. Giriş ve Çıkış Gaz Analizlerin Yapılması

Çalışmada H_2S ve NH_3 giriş ve çıkışta absorblayıcı çözelti içerisine alınmakta, daha sonra bu çözeltideki toplam miktar ölçülerek konsantrasyon hesap edilmektedir. Hem absorsiyon solüsyonundaki hem de drenaj sıvısı içerisindeki anyonların analizleri küvet test metodu ile Dr. Lange spekrofotometrsinde analiz edilmiştir (Dursun 2004). Süzüntülerin diğer kimyasal analizleri ise ICP cihazı ile yapılmıştır.

II.2.3. Sonuçların Değerlendirilmesinde Kullanılan Metotlar

Sonuçların değerlendirilmesinde reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Uygulamalarda en çok incelenen reaksiyon kinetiklei sıfırıncı, birinci ve ikinci derece reaksiyonlardır (Şengül ve Küçükgül1995).

Sıfırıncı dereceden reaksiyonlar: Herhangi bir reaktif maddenin derişimi ile reaksiyon hızı arasında bir bağıntı yoksa reaksiyon sıfırıncı derecedendir (Şengül ve Küçükgül,1995).

$$C = C_0 - kt \qquad \text{(II.1)}$$

Burada C, her hangi bir zamanda ortamda mevcut olan reaktifin konsantrasyonu; C_0, reaktifin başlangıç konsantrasyonu; k, reaksiyon hız sabiti ve t, zamandır. Elde edilen verilerden C'ye karşı t grafiğe alınmış, buradan regresyon grafiği (***y=a+bx***) ve korelasyon ($\boldsymbol{R^2}$) katsayıları bulunmuştur.

Birinci dereceden reaksiyonlar: Eğer reaksiyon hızı reaktiflerden sadece birinin derişimiyle doğru orantılıysa reaksiyon birinci derecedendir (Şengül ve Küçükgül1995).

$$LnC=LnC_0-kt \qquad (II.2)$$

İkinci dereceden reaksiyonlar: Bir reaktifin derişiminin karesi ile reaksiyon hızının doğru orantılı olduğu reaksiyonlardır.

$$1/C=1/C_0+kt, \qquad (II.3)$$

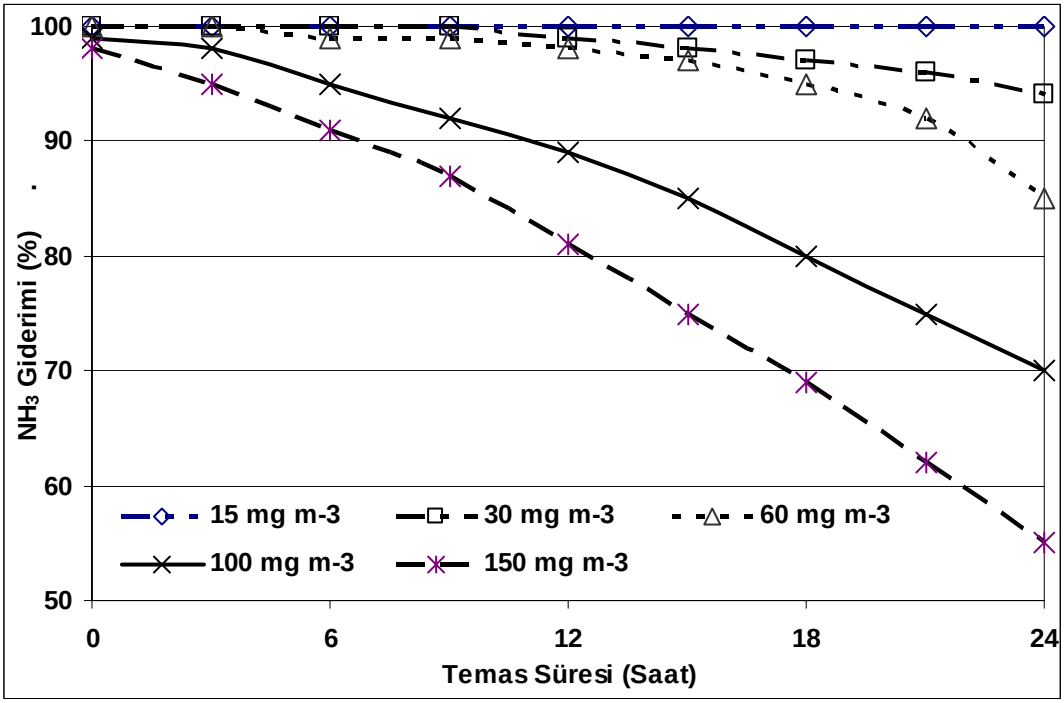
şeklinde aritmetik bir ilişki bulunur.

III. DENEYSEL BULGULAR

Hidrojen sülfür ve amonyağın biyolojik giderimi için laboratuarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen girdim sonuçları ve zamana bağlı olarak ortamda kalan reaktif konsantrasyonları, bunlar için hazırlanan grafikler **Şekil III.1-6**'da verilmiştir.

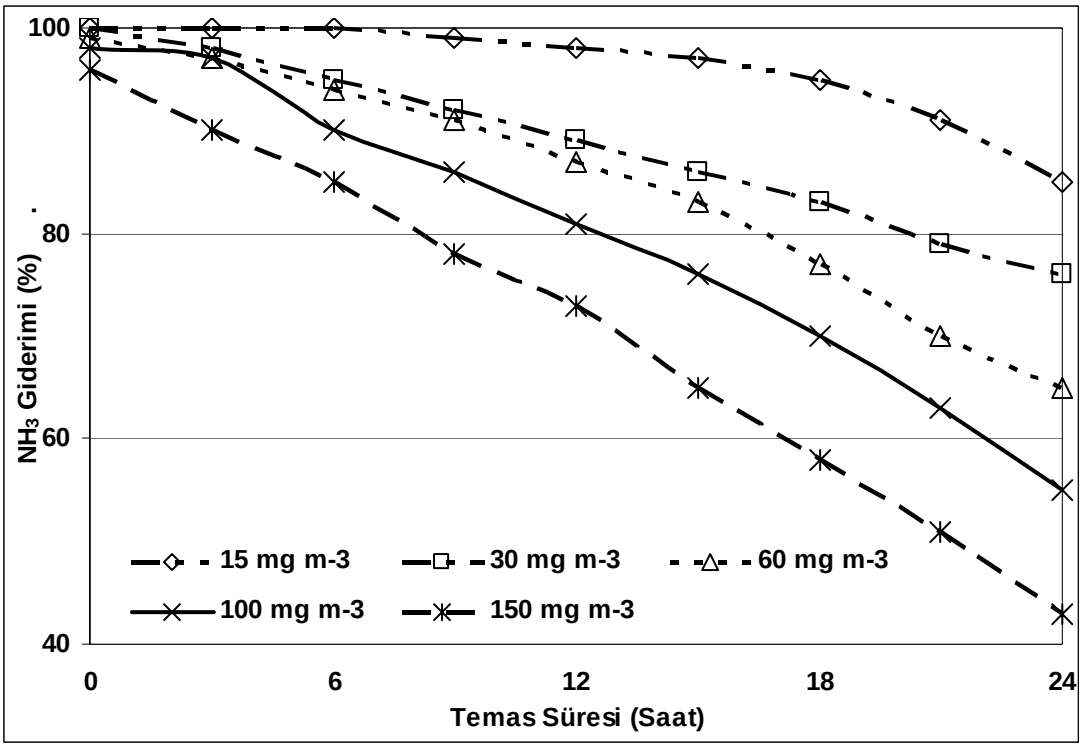
III.1. Amonyak Giderim Sonuçları

Deney süresince NH_3 giderimi 24 saat sürekli sistemde belli zaman aralıklarlarında ölçülmüştür. NH_3 gaz akış hızı 24 saatlik deney periyodunda üç aşamada artırılarak yüklenmiştir. Deneysel çalışma süresince gaz akış hızı 25, 50 ve 75 m s^{-1} olarak uygulanmıştır. Her deneysel çalışmada üç farklı gaz akış hızında beş farklı NH_3 konsantrasyonu 15, 30, 60, 100 ve 150 mg m^{-3} olarak uygulanmıştır.



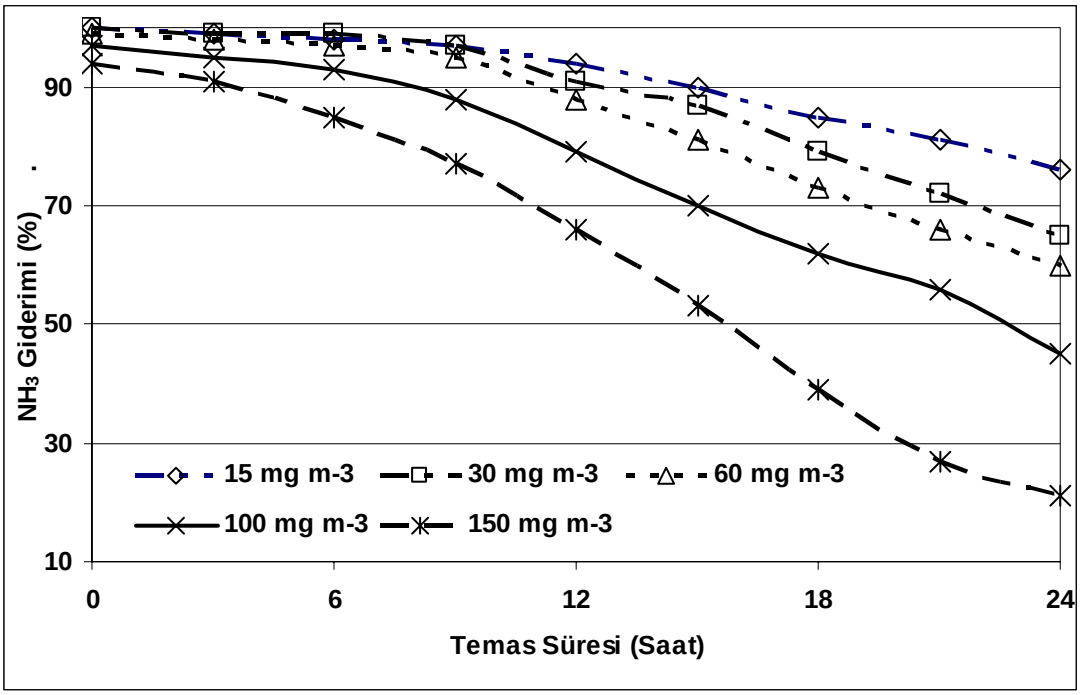
Şekil III.1: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) ve 25 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

İlk uygulamada sırayla 15, 30, 60, 100 ve 150 mg m^{-3} NH_3 konsantrasyonunda 25 m s^{-1} akış hızında NH_3 gazı sistemden geçirilerek giderim verimleri tespit edilmiştir. **Şekil III.1**'de görüldüğü gibi düşük NH_3 konsantrasyonunda temas süresi boyunca %100 giderim verimine ulaşılmıştır. NH_3 konsantrasyonu ve temas süresi arttıkça giderim verimi de düşmüştür. NH_3 konsantrasyonu maksimum 150 mg m^{-3}'e yükseltilmesi ile 24 saat sonunda giderim verimi % 60 civarına kadar düşmüştür.



Şekil III.2. Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) 50 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

İkinci uygulamada aynı 5 farklı konsantrasyonda NH_3, fakat farklı olarak gaz akış hızı 50 m s^{-1} olarak çalışılmıştır. Gaz akış hızı 25 m s^{-1} iken 15 mg m^{-3} NH_3 konsantrasyonunda verim 24 saat boyunca %100 verimlilik sağlanırken, akış hızı artınca en düşük NH_3 konsantrasyonda maksimum verim %85'e düşmüştür (**Şekil III.2**). En yüksek NH_3 konsantrasyonu olan 150 mg m^{-3}'de 24 saat sonra verim %43'e kadar düşmüştür.



Şekil III.3: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı NH_3 konsantrasyonunda (15; 30; 60; 100 ve 150 mg m^{-3}) ve 75 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

Üçüncü uygulamada ise sistemden geçen gaz akış hızı 75 m s^{-1}'ye çıkartılmıştır. Verim en düşük NH_3 konsantrasyonda **Şekil III.3**' de görüldüğü gibi %76'ya düşmüştür. 150 mg m^{-3} NH_3 konsantrasyonunda ise %20'e kadar azalmıştır..

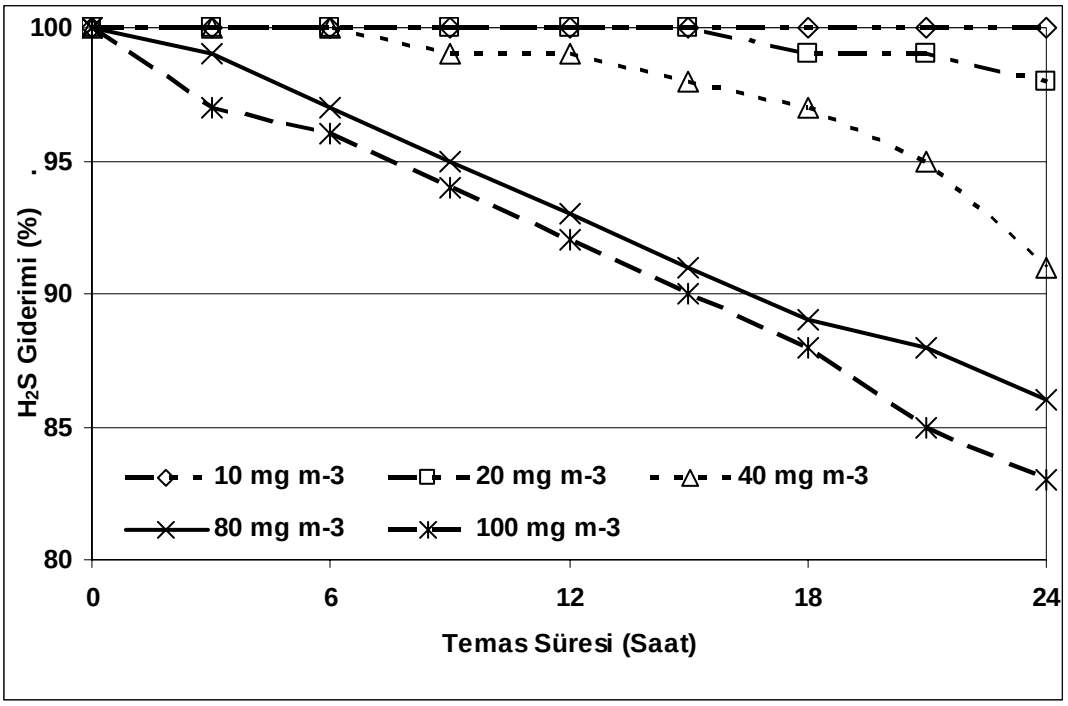
Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarının değerlendirilmesi için test edilen reaksiyon kinetiği hesaplamalarında Bütün konsantrasyon ve gaz akış hızı ile yapılan deneylerde korelasyon katsayıları üç kinetik (0, 1 ve 2) için de oldukça yüksek çıkmıştır (**Tablo III.1**). Bunların kendi aralarında yapılan karşılaştırmada giderim reaksiyonlarının sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine daha fazla uyduğu gözlenmiştir.

Tablo III.1: 150 ve 100 mg m^{-3} NH_3 konsantrasyonunda, ve 25, 50 ve75 m s^{-1} gaz akış hızında sıfırncı, birinci ve ikinci derece giderin reaksiyon kinetik denklemleri ve korelasyon katsayıları

NH_3 kons.	**Gaz akış hızı**	**Reaksiyon derecesi ve denklemi**		
(mg m^{-3})	(m/s)	**O,** *C=Co-kt*	**1,** *LnC=LnCo-kt*	**2,** *1/C=1/Co+kt*
150	25	y=101,0–1,817x R^2=0,985	y=4,64–0,024x R^2=0,962	y=0,009-0,0003x R^2=0,927
100	25	y=101,8-1,2333x R^2=0,9732	y=4,6336-0,0145x R^2=0,9574	y=0,0096+0,0002x R^2=0,9376
150	50	y=97,4-2,2x R^2=0,996	y=4,6222-0,0326x R^2=0,9711	y=0,009+0,0005x R^2=0,9221
100	50	y=101,16-1,8x R^2=0,9839	y=4,6419-0,0235 R^2=0,9595	y=0,0092+0,0003x R^2=0,9212
150	75	y=101,44-3,3333x R^2=0,9759	y=4,772-0,0643x R^2=0,9188	y=0,0039+0,0014x R^2=0,8129
100	75	y=103,11-2,25x R^2=0,9636	y=4,6816-0,0317x R^2=0,9302	y=0,0085+0,0005x R^2=0,876

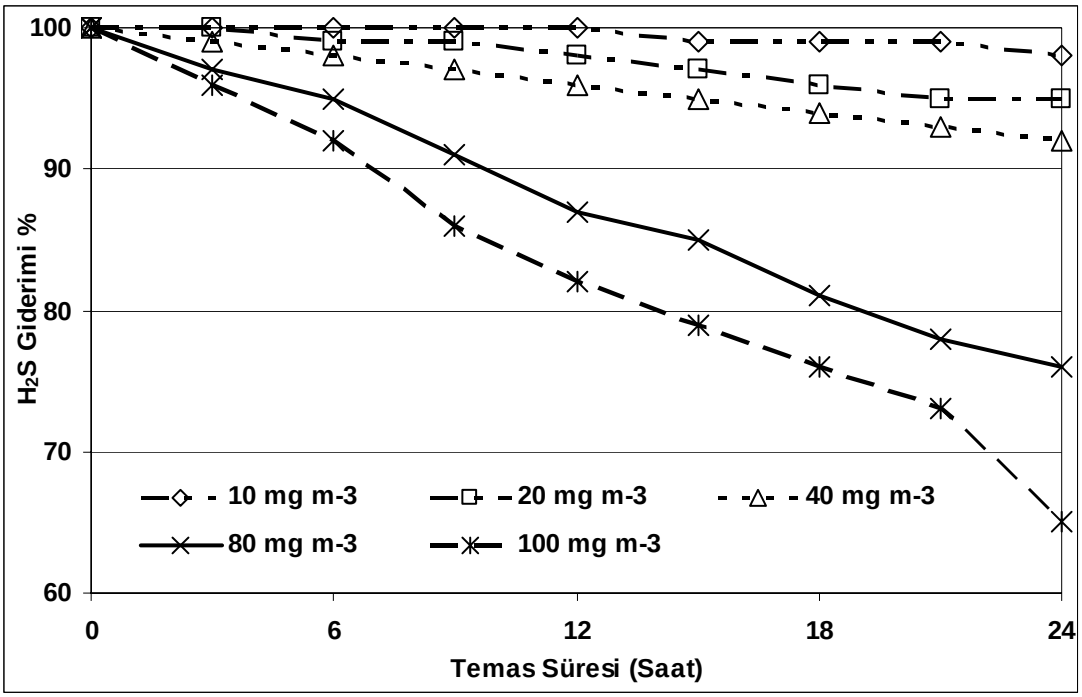
III.2. Hidrojen Sülfür Giderim Sonuçları

Deney süresince H_2S gaz akış hızı sabit tutularak biyofiltrenin giderimini bulmak için 24 saat sürekli sistemde belli aralıklarla ölçüleler yapılmıştır. H_2S gaz akış hızı 24 saatlik deney periyodunda üç farklı hızda denenmiştir. Deneysel çalışma süresince sistemdemden geçirilen gaz akış hızı 25, 50 ve 75 m s^{-1} olarak uygulanmıştır. Her deneysel çalışmada üç farklı gaz akış hızının her birisi için beş farklı H_2S konsantrasyonu (10, 20, 40, 80 ve 100 mg m^{-3}) test edilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sonuçları **Şekil III.4 - 6**'da verilmiştir.



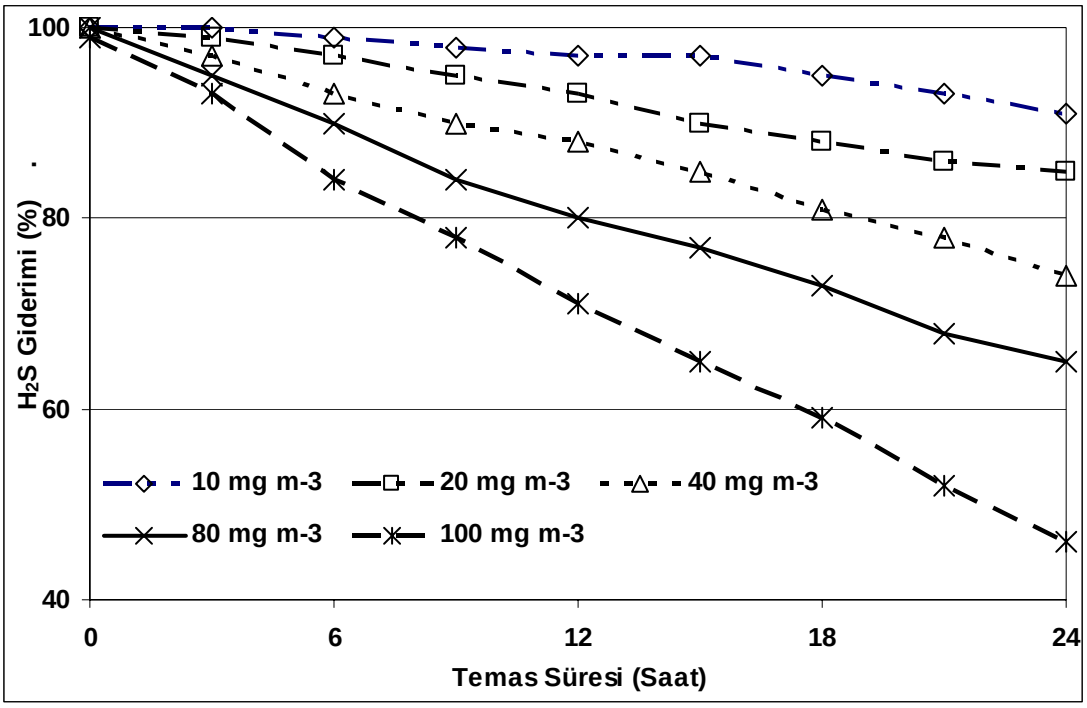
Şekil III.4: Bio-filtre sistemi ile 25 m s^{-1} gaz akış hızında 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

H_2S ile yapılan ilk çalışmada 10, 20, 40, 80 ve 100 mg m^{-3} H_2S konsantrasyonunda 25 m s^{-1} gaz akış hızında giderim verimleri araştırılmıştır. **Şekil III.4**'de görüldüğü gibi düşük H_2S konsantrasyonunda (25 mg m^{-3}) temas süresi boyunca %100 giderim verimine ulaşılmıştır. H_2S konsantrasyonunun 100 mg m^{-3}'e yükseltilmesi ile verim % 80 civarına düşmüştür.



Şekil III.5: Bio-filtre sistemi ile 50 m s^{-1} gaz akış hızında 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

İkinci çalışmada gaz akış hızı 50 m s^{-1}'ye yükseltilince düşük H_2S konsantrasyonunda verimde çok fazla azalma olmamakla beraber 100 mg m^{-3} H_2S konsantrasyonunda %65'e düşmüştür (**Şekil III.5**).



Şekil III.6: Bio-filtre sistemi ile 5 faklı H_2S konsantrasyonunda (10; 20; 40; 80 ve 100 mg m^{-3}) ve 75 m s^{-1} gaz akış hızında 24 saat sürekli sistemde %'de giderim verimleri

Son uygulamada akış hızı 75 m s^{-1}' ye yükseltilmiştir ve 10 mg H_2S konsantrasyonu için giderim verim 24 saat sonunda %95 civarında iken 100 mg H_2S konsantrasyonunda verim % 45'lere kadar düşmüştür **(Şekil III.6).**

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarının değerlendirilmesi için test edilen reaksiyon kinetiği hesaplamalarında Bütün konsantrasyon ve gaz akış hızı ile yapılan deneylerde korelasyon katsayıları üç kinetik (0, 1 ve 2) için de oldukça yüksek çıkmıştır (**Tablo III.2**). Bunların kendi aralarında yapılan karşılaştırmada giderim reaksiyonlarının sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine daha fazla uyduğu gözlenmiştir.

Tablo III.2: 100 ve 80 mg m^{-3} H_2S konsantrasyonunda, ve 25, 50 ve75 m s^{-1} gaz akış hızında sıfırncı, birinci ve ikinci derece giderin reaksiyon kinetik denklemleri ve korelasyon katsayıları

NH_3 kons.	**Gaz akış hızı**	**Reaksiyon derecesi ve denklemi**		
(mg m^{-3})	(m/s)	**O,** *C=Co-kt*	**1,** *LnC=LnCo-kt*	**2,** *1/C=1/Co+kt*
100	25	y=100–0,693x R^2=0,993	y=4,605–0,0074x R^2=0,99	y=0,01-0,00008x R^2=0,984
80	25	y=100-0,5833x R^2=0,9937	y=4,6052-0,0062x R^2=0,9923	y=0,01+7E-05x R^2=0,9896
100	50	y=100-1,3922x R^2=0,9878	y=4,6052-0,0162x R^2=0,9802	y=0,01+0,0002x R^2=0,9586
80	50	y=100-1,0245x R^2=0,9951	y=4,6052-0,0114x R^2=0,9926	y=0,01+0,0001x R^2=0,9859
100	75	y=98,422-2,2111x R^2=0,9982	y=4,6255-0,0317x R^2=0,9927	y=0,0091+0,0005x R^2=0,9628
80	75	y=98,8-1,4556x R^2=0,9931	y=4,6043-0,018x R^2=0,9975	y=0,0098+0,0002x R^2=0,994

IV. SONUÇ VE TARTIŞMA

Konsantrasyonu 10 ile 100 H_2S mg m^{-3} arasında değişen ve 15 ila 150 NH_3 mg m^{-3} arsında değişen ayrı ayrı 5 farklı konsantrasyonunda, ve gaz akış hızları 25 ile 75 m s^{-1} olan yapay olarak oluşturulan koku kirliliği giderimi için odun talaşı, deri endüstrisi aktif çamuru ve organik toprak kullanılarak oluşturulan biyofiltrede paket malzeme ile yapılan deneylerde %100'e varan giderim verimleri elde edilmiştir. Farklı gaz akış hızlarında biyofiltre ile çalışılarak birim zamanda sisteme verilen kirletici miktarlarının artırılması ve biyolojik aktivite belirlenmeye çalışılmıştır. Gaz akış hızı 25 m s^{-1} den 75 m s^{-1}'ye artarken giderim veriminin % 50'nin altına düştüğü görülmüştür. Düşük akış hızında biyofiltrede giderim verimi, bekleme süresi fazla olsa bile yüksektir. Paket biyofiltre sisteminde H_2S giderimi sırasında (-2) değerlikli sülfürün oksitlenmesi nedeniyle biyolojik giderim prosesinde başlıca yan ürün olarak sülfat elde edilmiştir. Oksidasyonun ön basamaklarındaki diğer yan ürünler triosülfat ve tetratiyonat toplam sülfür miktarını oluşturmaktadır. Meydana gelen sülfat günlük verilen karbon beslemesi sonrasında drenaj suyunda kolayca giderilmiştir. Biyoreaktörde sülfatın uzaklaştırılması ile 24 saatlik çalışmada sonrasında sülfatın sülfür veya H_2S'e indirgenmesine meydan verilmemektedir.

Mikroorganizmalar, birçok endüstriyel emisyon oranında yüksek kirlilik konsantrasyonunu arıtılmasında kullanılmaktadır (Brennan ve ark. 1996). Bu çalışmada, değişen H_2S konsantrasyonu ve gaz akış hızlılarında çalışılırken kirlilik yükü arttıkça giderim verimi % 50 civarına düşmüştür (**Şekil III.6**). Drenaj suyunun analizinde artan miktarlarda sülfat bulunması, biyolojik olarak gideriminde rol alan mikroorganizmaların H_2S'ü sülfata oksitlendiği ve drenaj suyunun pH'sının 7,5 civarında olduğu görülmüştür.
Literatür çalışmaları mikroorganizma popülâsyonun biyo-reaktörlerin girişi bölgesinde çok hızlı arttığını göstermiştir. Çoğunlukla bu mikroorganizma yoğunluğuna bağlı olarak bu bölgede kirlilik azalması meydana gelmektedir (Ergas ve ark. 1994, Medina ve ark. 1995). Operasyonun başlangıcında farklı yüklemelerde yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Fakat mikroorganizmaların giderim kapasiteleri hem yüksek NH_3 hem de H_2S miktarının atık gazların gideriminde yeterli olmamaya başladığı zaman verimin azalmaya başladığı görülmüştür.

IV. ÖNERİLER

Amonyak ve hidrojen sülfür giderimi hem biyolojik aktivitelerin yüksek olduğu yerlerde hem de endüstriyel alanlarda problem olarak ortaya çıkmaktadır. Kimyasal olarak bu kirleticilerin giderilme çalışmaları ek maliyetler, bazen de yüksek teknolojiler gerektirmektedir. Biyolojik olarak yapılacak girdimi işlemleri daha çok ekolojik şartlara uygun yöntem olup sistemden çıkan ürünler tabiata zarar vermeyecek türden olmakta ve sistem kurulduktan sonra işletme masrafları azalacaktadır. Kurulacak biyolojik sistemin performansı işletme şartlarının iyi belirlenmesi ve daha sonra mikroorganizmaların ortam şartlarında uyduktan sonra daha yüksek verimler elde edilecektir.

Her iki kirletici de atmosferik ortamda bulundukları zaman canlılar için akut toksisite etkisine sahip olabilmektedir. Bunların biyoljik olarak giderimlerinde gösterilen başarı yanında ortaya çıkan ürünler oksidasyonun son basamağındaki ürünler olup bunların bitki besi elementi olarak kullanılmaları da mümkündür.

Yapılan bu çalışma laboratuar ölçekli bir çalışma olup uygulamada birçok sıkıntılar ortaya çıkacaktır. Bunun için çalışmaların pilot ölçekli çalışmalarla desteklenmesi ve uygulanabilirliğinin araştırılması gerekir.

V. KAYNAKLAR

Abumaizar,R. J., W. Kocher and E. H. Smith, (1998), "Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon fitler media" Journal of Hazardous Materials 60: 11-126.

Anonim, 2006, Genelge (2006 /17) Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü "Hava Kirliliğinin Kontrolü" 04 Temmuz 2006

Barnard, J.L (1973), "Biological Denitrification" Journ Wat. Pol. Con. Fed., 72, 705-709.

Brennan BM, Donlon M, Bolton EB, (1996) "Peat biofiltration as an odour control technology for sulphur-based odours" J. Chartered Institution of Water and Environ. Management, 10:190-8.

Central Pollution Control Board, (2003), "Odour Pollution and Its Control", [http://www.cpcb.nic.in/odour/]

Chung, Y. C, C. Huang, C. P. Cheng and J. R. Pan, (2000), "Biotreatment of H_2S-NH_3- containing waste gases by co-immobilised cells biofilter" Chemosphere 41:329-336.

Cox, C. D., H-J. Woo and K.G. Robinson, (1998), "Water Science and Technology" Vol. 37 No.8 pp. 97-104.

Dölgen, D., Sponza, D., Alpaslan, M. N., Müezzinoğlu, A., Yılmaz, Z., Köken, İ., Akyarlı, A., Öztüre, N., (2001), "Kapalı Koy ve Körfezlerde Hidrojen Sülfürden Kaynaklanan Kokunun Giderimi: İzmir Körfezi Uygulaması" Türkiye'nin Kıyı ve Deniz Alanları III. Ulusal Konferansı, Türkiye Kıyıları 01 Konferansı Bildiriler Kitabı

Dursun S, (2004), "Nitrite removal form the water using the wood sawdust" Cellulose Chemistry & Technology, **38**:457-463.

Ergas SJ, Schroeder E, Chang D, Scow K, (1994), "Spatial distributions of microbial populations in biofilters" In: Proceedings of the 78th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Cincinnati, OH, pp. 19-24.

Eroğlu, V., (1984), "Su Tasfiyesi" İstanbul Teknik Üniversitesi, Ayazağa

Erdin, E. (1980), "Katı Artık Ürünü Kompost İle Koku Giderilmesi" Kimyagerler Derneği . İzmir Şubesi Konferna sı 15.03.1980. Talatpaşa Bulvarı 17/1 Alsancak.

Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Azize Ayol, A., (2000), "Anaerobik Arıtma", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 280, pp: 206, İzmir, 2000

Hansen, N.G. and K. Rindel, (2000), "Bioscubbing, an effective and economic solution to odour control at wastwater treatment plants" Water Science and Technology Vol. 41 No. 6 pp. 155-164.

H.K.K.Y., Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Başbakanlık Çevre Genel Müd., Ankara, 1986

[http://www.angelfire.com/fm/cukurcayir/kirlilik.htm]

[http://www.bcm.org.tr/pdf/bulten/2004]

[http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler1/kompost.doc]

[http://www.cekud.org/site/]

[http://www.cevreorman.gov.tr/hava_01.htm]

[http://www.izaydas.com.tr/yonetmelikler/1.doc]

[http://www.thb.hacettepe.edu.tr/99/991.shtml]

Kalkan, O., (2001), "Hava Kirliliği" [http://www.bsm.gov.tr/makale/]

Koe, L. C. C. and F. Yang, (2000), "A bioscrubber for hydrogen sulphide removal" Water Science and Technology Vol. 41 No 6pp. 141-145.

"Koku Kontrolü Yönetmeliği Taslağı ve Yönetmelikle İlgili Kılavuzlar", (2004), [http://www.cevreorman.gov.tr/]

Kuleyin, A., Ergun, O.N., (2004), " Doğal Çankırı-Çorum Zeoliti Kullanılarak Sulu Ortamdan Amonyak-Azotunun Gideriminin İncelenmesi" I. Ulusal Çevre Kongresi

Liang, Y., X. Quan, J.Chen, J. S. Chung, J. Y. Sung, S. Chen, D. Sue and Y. Zhao, (2000), "Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration" Journal of Hazardous Materials B 80: 259-269.

Lu, C., M.-R. Lin and J. Lin., (200), "Removal of acrylonitrile vapor from wastw gases by a trickle-bed air biofilter." Bioresource Technology 75:35-41.

Mc Carty P.L and Haugh R.T (1971), "Microbialaspects of pollutions" Academic Press, New York, U.S.A.

Melcer & Schnell (1996), Biologic Treatment for the Control of Toxic Contaminants in Bleached Kraft Mill Effluents. In: Biotechnology in Industrial Waste Treatment and Biorediation. Eds: RF. Hickey, GL. Smith, JRC press. Inc. Florida

Medina VF, Webster T, Ramaratnam M, Devinny JS, (1995), "Treatment of gasoline residuals by granular activated carbon based biological filtration" J. Environ. Science & Health, A30:407-22.

Öztürk, M., (2006) "Kanalizasyonlarda Hidrojen Sülfür Gazı Oluşumu ve Sağlık Üzerine Etkileri" Ankara

Parvatiyar, M. G., R. Govind and D. F. Bishof, (1996) "Biodegradation of Toluene in a membrane biofilter." Journal of Membrane Science 119:17-24.

Peixoto, J. and Mota, M., (1998) "Biodegradation of toluene in a trickling filter." Bioprocess Engineering 19:393-397.

Pritchard PH, et al, (1996), Bioremediation Research in EPA., In: Biotechnology in Industrial Waste Treatment and Biorediation. Eds: RF. Hickey, GL. Smith, JRC press. Inc. Florida

Polatlı, M., (2003) "Toksik gaz İnhalasyonu" [http://www. solunum.org.tr /pdfs /dergi/]

Ravoni, JL. et al, (1975), Handbook of the Solid Waste Disposal, Van Nostrand Reinhold Inc. New York

Sarıoğlu, M., (2001), "Amonyak Giderimi İçin Atıksu Arıtma Tesislerinin İyileştirilmesi Seçeneklerinin Karşılaştırılması (Çevre Sorunları Araştırma Merkezi)", [http://www.cumhuriyet.edu.tr/akademik/merkez_cevre/]

Snell, F.D. et. al., Analysis methods, 1959 1-4 volume , Dudn Mostremd Comp. Inc., London

Sorial, G. A., F. L., Smith, M. T. Suidan, P. Biswas and R. C. Brenner, (1997) "Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading" Journal of Hazardous Materials 53:19-33.

Sorial, G. A., F. L., Smith, M. T. Suidan, A. Pandit, P. Biswas and R. C. Brenner, (1998) "Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal" Water Resources Vol. 32 No.5 pp. 1593-1603

Şengül, F., (1991) "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması" D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir

Şengül, F., Müezzinoğlu, A., (1993), "Çevre Kimyası", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

Şengül, F., Küçükgül, E.Y, (1995), "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler" D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir

Weckhuysen, B., L. Vriens and H. Verachtert, (1994), “Biotreatment of ammonia- and Butanal-containing waste gases” Applied Microbiology and Biotechnology Vol. 42 Issue 1 pp.147-152

Wuebker, S.-M. and C.G. Friedrich, (1996), “Reduction of biomass in a bioscrubber for waste gas treatment by limited supply of phosphate and potassium ions” Applied Microbiology and Biotechnology 46:475-480

Yeom, S.H. and Y.J. Yoo, (1999), “Removal of benzene in a hybrid bioreactor” Process Biochemistry 34:281-288

Yuwono, A. S., and Lammers, P. S., (July, 2004), “Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation”. Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Invited Overview Paper. Vol. VI.

Zhu, X., M.J. Rihn, M.T. Suidan, B.J. Kim and B. R. Kim, (1996), “The effect of nitrate on VOC removal in trickle-bed biofilters” Water Science and Technology Vol 34 No 3-4 pp 573-581

Zhu, X., C. Alonso, M.T. Suidan, H.Cao, B.J. Kim and B. R. Kim, (1998) “The effect of liquid phase on VOC removal in trickle-bed biofilters” Water Science and Technology Vol 38 No 3 pp. 315-322