

HİDRODİNAMİK KAVİTASYON KULLANILARAK ARITMA ÇAMURLARINDAN SİLOKSAN GİDERİLMESİ

Cevdet DOĞAN¹, Ünal ŞEN^{1(*)}

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze/Kocaeli

ÖZET

Genellikle evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan çamurların anaerobik parçalanması sonucu oluşan biyogazlarda bulunan siloksanlar, özellikle biyogaz yakma ekipmanlarında büyük sorunlara sebep olmaktadır. Anaerobik arıtım sonucunda gaz fazına geçen siloksanlar çoğunlukla adsorpsiyon/desorpsiyon prosesine dayanan çeşitli sistemler kullanılarak arıtılmaktadır. Fakat gaz fazında düşük konsantrasyonlarda bulunan sikosanların bu tip gaz arıtım prosesiyle yüksek verimde ve düşük maliyetle giderilmesi halen tam olarak sağlanamamaktadır. Bu durum siloksanların biyogaz akışı içine girmeden önce arıtılması fikrini cazip kılmaktadır. Bu sebeple çalışmamızda literatürde ilk kez evsel atıksu arıtma çamurunun hidrodinamik kavitasyona maruz bırakılmasının siloksanın giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öncelikle siloksan giderim verimini gözlemleyebilmek için içerisine belirli miktarda siloksan eklenen arıtma çamuru kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde 10 L'lik hacme sahip kavitasyon reaktöründen 45 L/dk debide 400 mg/L siloksan konsantrasyonuna (oktametilsiklotetrasiloksan) sahip evsel çamur 1 saat süreyle kavitasyona maruz bırakılmıştır. Yapılan denemede, 1 saatin sonunda toplam siloksan konsantrasyonunda %57 giderim verimi elde edilmiştir. Daha sonra siloksan eklemesi yapılmadan ham çamura aynı şartlarda kavitasyon uygulanmış ve %18 toplam siloksan giderim verimi elde edilmiştir. Her iki çalışmada da neredeyse tüm giderim ilk 5 dakikalık periyotta gözlemlenmiştir. Aynı zamanda reaktörden çıkan gazda siloksan çıkışı takip edilmiştir. İlk çalışmada toplam siloksan içeriğinin %4'ü gaz halinde sistemden uzaklaşırken, ham çamurla yapılan denemede bu oran %13 olarak gözlemlenmiştir. Bu çalışma evsel atık çamurundan siloksan giderimi amacıyla hidrodinamik kavitasyon prosesinin kullanıldığı ilk çalışma olması bakımından önemli olmakla birlikte sadece bir ön çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. İleriki dönemlerde farklı kavitasyon şartları için bu çalışma tekrarlanacak ve kavitasyon işlemi sırasında siloksanların giderim mekanizması daha detaylı incelenecektir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Siloksan, biyogaz arıtımı, hidrodinamik kavitasyon, evsel atık su arıtma çamuru

ABSTRACT

Siloxanes, which are usually found in the biogases produced from anaerobic digestion of domestic wastewater sludges, can cause substantial damages, especially to the biogas combustion equipment. After anaerobic treatment, siloxanes release into gas phase and they are treated mainly by an adsorption/desorption process. However, this process cannot provide adequate removal efficiencies at low costs due to very low siloxane concentrations in gas phase. This

(*) usen@gtu.edu.tr

drawback makes another option, treating siloxanes before transferring them into gas phase, worth to be investigated. Thus, our study, for the first time, investigated the effect of hydrodynamic cavitation on siloxane removal from domestic wastewater sludge. Firstly, a sample with known amount of siloxane concentration was subject to the cavitation to monitor removal efficiency clearly. In this part, after adding 400 mg/L siloxane (octamethylcyclotetrasiloxane), the domestic wastewater sludge sample was delivered through a 10-L-cavitation-reactor at 45 L/min flow for 1 hour. This amount of cavitation resulted in 57% reduction of siloxane concentration in the sludge. In the second step, the same sludge sample with initial siloxane content was subjected to the same amount of cavitation and 18% total siloxane removal efficiency was obtained. In both cases, almost all siloxane removal was observed within 5 minutes of the experiments. The siloxane release into gas phase was also monitored during the experiments as 4% and 13%, respectively. This study was conducted as preliminary study before a more detailed study on determining siloxane removal efficiencies and the removal mechanism at different cavitation rates.

KEYWORDS

Siloxane, biogas treatment, hydrodynamic cavitation, domestic wastewater sludge

1. GİRİŞ

Genellikle düzenli depolama sahalarında oluşan çöp gazının ve evsel atıksu arıtma tesislerinde anaerobik arıtım sonucu oluşan biyogazın içinde bulunan siloksanlar, enerji elde etme ekipmanlarında büyük sorunlara sebep olmaktadır. Siloksanlar, silisyum-oksijen bağına sahip uçucu, hidrofobik, silikonlu organik (organosilikonlar) bileşiklerdir. Biyogazlarda genellikle sekiz tür siloksan bileşiği yoğun olarak tespit edilmektedir (Tablo 1). Özellikle kozmetik, kişisel hijyen ve plastik ürünlerin imalatında katkı maddesi olarak kullanılan bu bileşikler kanalizasyona deşarj edilen atık sularla arıtma tesislerine veya toplanan çöplerle katı atık depolama tesislerine ulaşmaktadırlar. Bu tür atıklardan üretilen biyogazın içerisindeki siloksan konsantrasyonu 3 ile 140 mg/m³ arasında değişmekte olup, genellikle büyük oranda oktametilsiklotetrasiloksan (D4) türü siloksan içermektedir (Popat ve Deshusses, 2008; Ajhar vd., 2010). Atıklardan üretilen ve bu tür bileşikler içeren bir biyogazın gaz motorlarında yakılması sonucunda siloksanlar oksitlenir ve oluşan silikondioksitler mikrokristal şekline dönüşür. Bu ürün fiziksel ve kimyasal olarak cama benzemektedir. Silikondioksitler valflerin, silindir duvarlarının ve motor gömleğinin üzerinde birikerek aşınmaya, pistonların silindir başlarının ve valflerin tıkanmasına sebep olmaktadır. Gaz türbinlerinde ise nozullarda ve türbin kanatlarında birikerek kanatlarda erozyona sebep olmakta, enerji dönüşüm verimini düşürmekte ve motorun ömrünü kısaltıp işletme maliyetlerini arttırmaktadır. Bu sorunları en aza indirmek için işletmeciler genellikle gaz motorlarının bakımları sıklaştırılmaktadır. Bu durumda motor deplasman maliyetleri artmaktadır. Ayrıca sık yapılan bakımlar, bu enerji elde etme ekipmanlarının yıllık çalışma sürelerini düşürmektedir. Bu durum ekonomik kayıplara sebep olmaktadır.

Bu sorunların üstesinden gelebilmek için, biyogazdan siloksan giderimi konusunda, adsorpsiyon, absorpsiyon, kriyojenik yoğunlaştırma, biyolojik parçalama, katalitik ayrıştırma ve membran filtrasyon gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmakta ya da halen geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden sadece adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik yoğunlaştırma endüstriyel ölçekli

kullanım alanı bulmuştur (Ajhar vd., 2010). Kriyojenik yoğunlaştırma ile siloksan giderimi mümkün olmakla birlikte ihtiyaç duyulan düşük sıcaklıklar enerji maliyetini çok yükseltmektedir (Wheless ve Pierce, 2014). Öte yandan, siloksan giderimi için çeşitli kimyasal absorpsiyon sistemleri geliştirilmiştir. Özellikle silikon yağının absorpsiyon sıvısı olarak kullanıldığı bu sistemlerin rejenerasyon için yüksek ısı enerjisi tüketmeleri ve oluşan atık yağın oluşturduğu çevresel risk nedeniyle kullanımı yaygınlaşmamıştır (Ghorbel vd., 2014). Arıtım maliyetlerini düşürmek amacıyla biyolojik sistemler de denenmiştir. Özellikle hidrojen sülfür giderimi için başarıyla kullanılan biyolojik damlatmalı filtreler (biotrickling filters) kullanılan bu sınırlı sayıda çalışmada ancak %43-74 arasında siloksan giderimi elde edilebilmiştir (Popat ve Deshusses, 2008; Accettola vd., 2008; Li vd., 2014; Soreanu, 2016). Bu çalışmalarda giderim verimlerinin düşük olmasında siloksanlarının suda çözünürlüğünün ve bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanabilirliğinin az olmasının etkili olduğu vurgulanmıştır (Popat ve Deshusses, 2008). Günümüzde çoğunlukla kullanılmakta olan adsorpsiyon/desorpsiyon sistemlerinde, aktif karbon, silika jel, alümina gibi poroz ve yüksek aktif yüzey alanına sahip çeşitli materyaller kullanılarak biyogazda yer alan siloksanlar büyük oranda (~%98) tutulabilmektedir (Matsui ve Imamura, 2010; Cabrera-Codony vd., 2014; Sigot vd., 2014). Ancak bu tip filtrelerde arıtılacak olan biyogazın filtre öncesinde büyük oranda neminin alınması ve soğutulması gerekmektedir. Ayrıca siloksan tutucu materyalin yüksek rejenerasyon kapasitesine sahip olması şarttır. Kullanılan tutucu malzemenin belirli aralıklarla yenilenmesi gerekmekte olup, bu da büyük bir maliyet oluşturmaktadır (Wheless ve Pierce, 2014).

Tablo 1. Biyogazlarda yaygın olarak görülen uçucu metil siloksan bileşiklerinin özellikleri

Bileşiğin adı	Kısaltma ^(*)	Moleküler ağırlık (g/mol)	Buharlaşma noktası (°C)	Sudaki çözünürlüğü (mg/L) 25 °C'de	Buhar basıncı (KPa) 25 °C'de	Hidrofobite (log K _{ow}) 25 °C'de
Hekzametil-disiloksan	L2	162	101	0,93	4,12	4,8
Hekzametilsiklo-trisiloksan	D3	223	134	1,56	1,14	4,5
Oktametil-trisiloksan	L3	237	153	0,035	0,52	5,4
Oktametilsiklo-tetrasiloksan	D4	297	175-176	0,056	0,13	5,1
Dekametil-tetrasiloksan	L4	311	194	-	0,07	5,9
Dekametilsiklo-pentasiloksan	D5	371	205	0,017	0,02	5,7
Dodekametil-pentasiloksan	L5	385	230	-	0,009	6,5
Dodekametilsiklo-pentasiloksan	D6	445	245	0,005	0,003	6,3

^(*) L, lineer siloksanlar; D, aromatik siloksanlar için kullanılmaktadır.

Günümüzde anaerobik çürütme işlemi öncesi arıtma çamurlarındaki organik yapıyı parçalayarak biyolojik parçanlamayı arttırmayı amaçlayan sonikasyon, ozonlama, mikrodalga, ısıl işlem, alkali arıtım ve hidrodinamik kavitasyon gibi çeşitli ön arıtım metotları geliştirilmiştir. Bu tür ön işlemlerin biyogaz üretim verimini arttırdığı bilinmekle beraber çamurun içinde bulunan uçucu siloksanların bu ön işlemlerden ne kadar etkilendiği ya da bu ön işlemlerin birer siloksan giderim yöntemi olarak kullanılıp kullanılamayacağı şimdiye kadar çok az incelenmiştir. Bu konuda yapılan az sayıdaki çalışmadan birinde Oshita ve arkadaşları (2014) evsel atıksu çamuruna anaerobik çürütme öncesi ısıl işlem uygulamanın siloksan giderimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada atık çamur 80 °C’de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra içinden geçirilen havayla içeriğindeki uçucu bir siloksan bileşiği olan dekametilsiklopentasiloksanın (D5) %90 oranında giderildiği ve aynı zamanda biyogaz üretiminin %60 oranında arttığı gözlenmiştir. Yine aynı araştırma gurubunun başka bir çalışmasında da ısıl işleme ek olarak sodyum hidroksitle muamele edilen atık çamurunda daha düşük sıcaklıklarda (55 °C) %80’e yakın D5 giderimine ulaşıldığı raporlanmıştır (Oshita vd., 2015). Çalışmada bu tür bir sistemin, ön işlem sırasında kullanılan ısı enerjisinin ve kimyasal maddenin beraberinde getirdiği maliyetin artan biyogaz üretiminden elde edilecek kazançla karşılanabileceği ve bu nedenle bu tür bir ön arıtım işleminin ekonomik olarak uygulanabilir bir siloksan giderim yöntemi olabileceği belirtilmiştir (Oshita vd., 2015).

Diğer bir çamur ayrıştırma yöntemi olan hidrodinamik kavitasyon, sıvı haldeki çamurun dar bir kesitten geçirilirken hızının ardı ardına azaltılıp yükseltilmesi sonucu azalıp artan sıvı basıncı neticesinde sıvı içerisinde hava boşlukları oluşturulmasına dayanmaktadır (Balasundaram ve Harrison, 2006). Oluşan boşlukların (kavitasyonların) yıkılması o bölgede yüksek sıcaklığa ve basınca ulaşılmasına ve aynı zamanda organik yapının parçalanmasına sebep olan serbest radikallerin oluşmasına neden olmaktadır (Andreottola ve Foladori, 2006; Balasundaram ve Harrison, 2006). Literatürdeki çalışmalar göstermektedir ki, yüksek enerji verimliliği ve düşük maliyeti göz önüne alındığında hidrodinamik kavitasyon, organik çamur içeriğinin ayrıştırılması için kullanılabilecek etkin bir metottur (Save vd., 1997; Biradar vd., 2010; Balasundaram ve Harrison, 2006; Gogate ve Kabadi, 2009). Düşük maliyetli ve enerji verimliliğine sahip bir teknoloji olmasının yanı sıra hidrodinamik kavitasyon, işlem için ihtiyaç duyulan ekipmanın basit olması, reaktör bakımının gereksiniminin düşük olması ve sistemin kolay bir şekilde boyutlandırılabilir olması yönünden avantajlıdır (Gogate ve Kabadi, 2009). Ayrıca Manchnicka ve arkadaşları (2012) hidrodinamik kavitasyonun aktif çamurun anaerobik çürütülmesi üzerindeki etkisini incelemişler ve biyogaz üretimini %131 oranında arttırabildiğini göstermişlerdir.

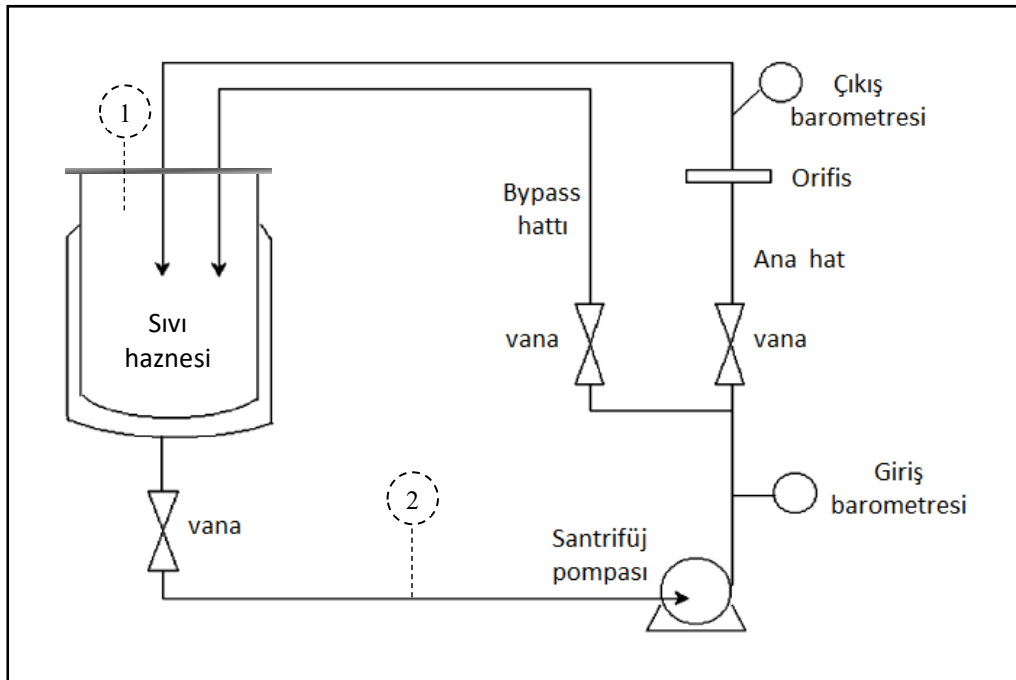
Sudaki çözünürlüğü düşük olan siloksanlar büyük oranda arıtma çamurunun yüzeyine tutunma eğilimindedirler (Oshita vd., 2014). Bu nedenle siloksanların çamur yüzeyinden başarılı bir şekilde ayrıştırılabilmesi için kompleks çamur yapısının parçalanıp, desorpsiyon için gerekli olan yüzey alanının artırılması gerekmektedir. Çamur ayrıştırma verimi açısından etkin bir yöntem olan hidrodinamik kavitasyon aynı zamanda çamur içerisinde oluşturduğu radikaller yardımıyla da organik yapıdaki siloksan moleküllerini oksidasyon yardımıyla parçalama potansiyeline sahiptir. Hidrodinamik kavitasyonun çamur ayrıştırma üzerine olan etkisi bilinmekle birlikte çamur içerisindeki siloksan bileşiklerinin hidrodinamik kavitasyon işleminden ne şekilde etkilendiği konusunda literatürde daha önce yapılmış herhangi bir çalışma yoktur. Bu nedenle, bu çalışmamızda, hidrodinamik kavitasyonun siloksan içeren arıtma çamurları üzerindeki etkisinin

incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, öncelikle siloksan giderim veriminin belirlenmesi için siloksan içeriği daha önceden belirlenmiş bir çamur kullanılmış ve daha sonra aynı deneyler hem bir evsel atıksu çamurunda tekrarlanmıştır. Bu deneyler sırasında hem çamurdaki hem de gazdaki siloksan konsantrasyonu izlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Deneyisel çalışmalarda kullanılan arıtma çamuru İstanbul Büyükşehir Belediyesi'ne ait olan Tuzla Atıksu Arıtma Tesisinin ikincil çöktürme havuzu çıkışından alınmıştır. Çamurun katı içeriği standart metot kullanılarak askıda katı madde miktarı (AKM) cinsinden belirlenmiştir (APHA, 2005). Bunun için daha önceden kurutulmuş, nemi alınmış ve tartılmış filtre kâğıdı kullanılarak 10 ml arıtma çamuru vakum altında süzülüş, süzme işlemi sonucundaki filtre alınarak etüvde 105°C'de 1 saat kurutulduktan ve desikatörde 20 dakika bekletilip sabit tartıma getirildikten sonra tartılmıştır. Her iki tartım arasındaki kütle farkı filtreden geçen sıvı hacmine oranlanarak çamurun AKM değeri yaklaşık 44.000 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Hidrodinamik kavitasyon düzeneği kavitasyona uğratılan arıtma çamurunun tutulduğu bir hazne, ana hat ve baypas hattı boyunca arıtma çamurunun sistem içerisinde devir daimini gerçekleştiren bir pompa ve ana hat üzerinde kesit alanının değiştirilerek kavitasyonun gerçekleştirildiği bir orifisten oluşmaktadır (Şekil 1). Ana hat ve baypas hattı üzerindeki vanalar vasıtası ile sıvı akış hızı düzenlenerek orifisteki kavitasyon yoğunluğu ayarlanmıştır. Kavitasyon sistemi 10 litrelik bir sıvı haznesine ve 50 litre/dk sıvı pompalama kapasitesine sahiptir. Kavitasyon işlemi sırasında sistemdeki gaz numunesi 1 no'lu, çamur numunesi de 2 no'lu noktadan alınmıştır.



Şekil 1. Hidrodinamik kavitasyon sistemi şeması

Çalışmada kullanılan arıtma çamuru kavitaston sistemindeki pompayı tıkamaması için bire dört oranında seyreltilmiştir. Seyreltme sonrasında 10 L çamur numunesine 4 ml octamethylcyclotetrasiloxane (D4) (Sigma Aldrich, %98) eklenerek bir gece (yaklaşık 16 saat) bekletilmiştir. Sonraki gün söz konusu çamur kavitasyon sistemine konulmuştur. Reaktörde bulunan çamurdan 0, 5, 10, 15, 30 ve 60. dakikalarda yaklaşık 100 ml numune alınarak sıcaklık ve pH değerlerine bakıldıktan sonra çamurun içindeki siloksan miktarının ölçülmesi amacıyla kapalı kaplarda saklanmıştır. Kapalı halde bulunan sıvı haznesinden çıkan gaz çamur numunesiyle eş zamanlı olarak vakum pompası ile 0-15., 15-30. ve 30-60. dakikalar arasında 1 lt/dakika debide çekilerek hekzan içeren gaz yıkama şişelerinden geçirilmiştir. Böylece eş zamanlı olarak çamur fazındaki D4'ün azalması ve gaz fazındaki D4'ün artışının izlenmesi amaçlanmıştır.

Çamurun içinde bulunan D4'ün ölçülmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılması amacıyla 30 ml çamur numunesine 30 ml hekzan eklenerek 4 saat 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar santrifüj cihazından 3000 rpm'de 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulup 2 fazın ayrılması sağlanmıştır. Üstteki hekzan fazından 1 ml numune alındıktan sonra viallere konulup gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Gaz fazında reaktörden çıkan D4, içinde hekzan bulunan gaz yıkama şişelerinde toplandıktan sonra, aynı şekilde 1 ml numune alınıp viallere konularak Agilent marka 6890N model FID detektörlü gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir. Ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi için daha önceden hazırlanan farklı konsantrasyondaki D4 standartları ile kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Analiz için HP5 kolonu kullanılmıştır. Fırın için seçilen başlangıç sıcaklığı 40 °C (2 dk) olup ve çalışma sıcaklığı sonrasında 12 °C/dk'da 60 °C'ye, 25 °C/dk'da 240 °C'ye artacak şekilde programlanmış, bu sıcaklıkta 4,5 dk tutulmuştur. Maksimum fırın sıcaklığı 325 °C olarak belirlenmiştir. Kolon içinde kullanılan taşıyıcı gaz helyum, süpürme gazı ise azottur. Ham çamurla yapılan kavitasyon çalışmasında çamurdaki toplam siloksan miktarı düşük olduğu için ölçümler daha hassas ölçüm aralığına sahip olan MS detektörü kullanılarak aynı GC fırın programı ve düzeneğiyle gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR

Çalışmanın ilk kısmında D4 eklenerek hazırlanan çamur numunelerinin kavitasyon işlemi sırasında çamurdaki sıcaklık ve pH değişimi takip edilmiş, D4 konsantrasyonu değişimleri ölçülmüş ve bu ölçülen değerlerle siloksan giderim verimi ve siloksan giderim hızları hesaplanmıştır (Tablo 2). D4'ün sudaki çözünürlüğü az olduğundan mevcut analizler sonucu elde edilen D4 miktarının çamurdaki katı maddeye adsorbe olduğu kabul edilmiştir ve çamurdaki D4 konsantrasyonu ölçülen D4 konsantrasyonun başlangıçtaki çamur miktarını gösteren AKM konsantrasyonuna bölünmesiyle mg/kg cinsinden hesaplanmıştır. Siloksan giderim hızı ise çamurun içinde bulunan siloksanın birim zamanda ne kadar azaldığını göstermektedir ve aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$R_s = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) \quad (1)$$

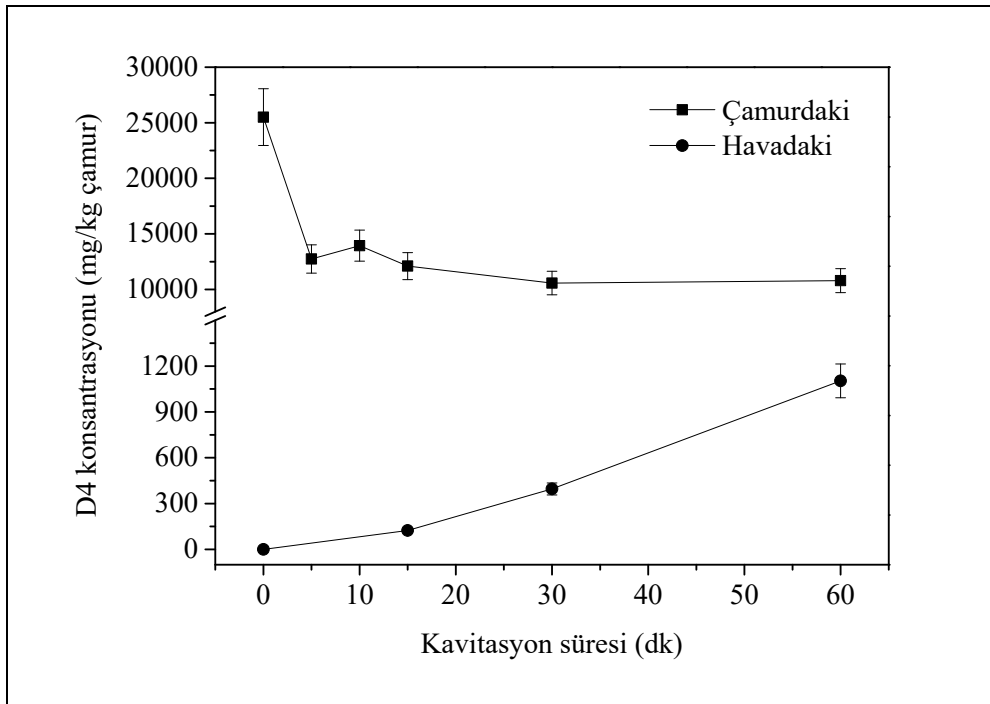
Burada R_s , siloksan giderim hızı (mg/kg·dk), C_1 ve C_2 , sırayla t_1 ve t_2 sürelerinde (dk) çamurdaki siloksan konsantrasyonunu (mg/kg) temsil etmektedir. Son olarak giderim verimleri arıtma çamuruna D4 eklendikten ve iyice karıştırıldıktan sonra alınan numunenin içindeki D4 miktarına

bağlı olarak hesaplanmıştır. 0. dakikadaki giderim verimi ise D4 içeren çamur hazırlandıktan sonra gece boyunca beklemesi sonucunda çamurdaki siloksanın 16 saat boyunca azalmasını temsil etmektedir.

Tablo 2. Çamurun içindeki siloksan (D4) miktarının kavitasyon işlemiyle değişimi

Numune zamanı (dakika)	Sıcaklık (°C)	pH	Siloksan miktarı (mg)	Çamurdaki siloksan konsantrasyonu (mg/kg)	Siloksan giderim hızı (R_s , mg/kg·dk)	Giderim verimi (%)
0	10,5	6,51	2.806	25.509	10	26,6 ^(*)
5	17,2	6,76	1.388	12.745	2.553	50,5
10	23,1	6,81	1.534	13.943	-	45,3
15	26,0	6,60	1.331	12.099	369	52,6
30	40,9	6,62	1.147	10.576	101	59,1
60	53,4	6,62	1.186	10.797	-	57,7

Kavitasyon işlemi sırasında aynı zamanda hem çamur numunelerinde hem de gaz numunelerinde siloksan konsantrasyonu takip edilmiş, kavitasyon süresiyle beraber çamurdaki ve havadaki siloksan konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 2’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2. D4 konsantrasyonunun kavitasyon uygulandıktan sonra zamanla değişimi

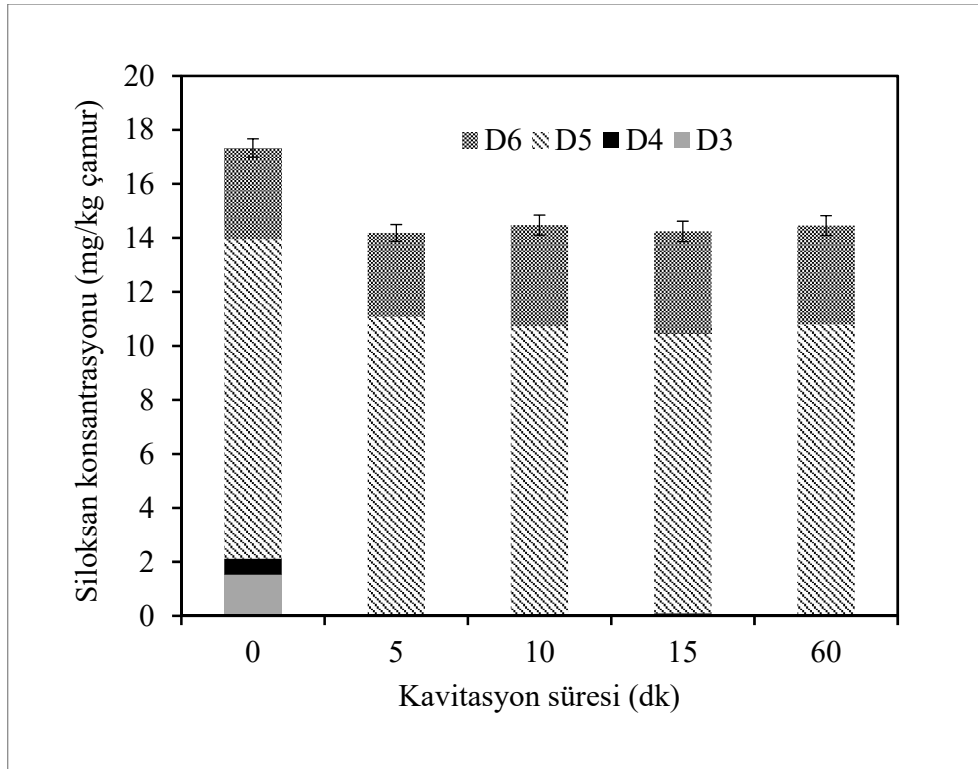
(*) Bu giderim verimi D4 eklenmiş çamurun gece boyunca (16saat) beklemesi sonucunda konsantrasyondaki azalma baz alınarak hesaplanmıştır

Ayrıca farklı zaman aralıkları için gaz fazına geçen siloksan miktarı kullanılarak çamurdan havaya doğru oluşan siloksan (D4) emisyon hızları hesaplanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Gaz fazına geçen D4 miktarının kavitasyon işlemiyle değişimi

Numune zaman aralığı (dk)	Gaz fazına geçen D4 miktarı (mg)	Çamurdan çıkan siloksan emisyon hızı (mg/kg·dk)
0-15	124	8,3
15-30	272	18,1
30-60	707	23,6

Çalışmanın ikinci kısmında ham çamur numunelerinin kavitasyona uğratılması sonucunda belirli aralıklarla alınan çamur numunelerinde toplam siloksan konsantrasyonlarındaki değişim takip edilmiş ve Şekil 3'te verilmiştir. Gaz fazına geçen toplam siloksan miktarı sadece 60 dakikalık kavitasyon işleminin sonucunda gaz yıkama şişesinden alınan numunede belirlenmiştir. Kavitasyon işlemi sonucunda gaz fazına toplam 2.16 mg/kg siloksan geçmiş ve bunun %19'u D4, %71'i D5 ve %9'u D6 türü siloksandan oluşmaktadır.



Şekil 3 Çamurdaki siloksan türlerinin konsantrasyonlarının kavitasyon süresiyle değişimi

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışmanın ilk bölümünde, D4 giderim veriminin doğru şekilde ölçülebilmesi için yüksek konsantrasyonlarda D4 içeren arıtma çamuru hazırlanmış ve bundan dolayı çamurun içindeki D4'ün kendiliğinden gaz fazına geçmesi beklenmektedir. Tablo 2'de de görüldüğü üzere çamurun gece boyunca (yaklaşık 16 saat) bekletilmesi sonucunda çamurdaki D4 konsantrasyonunda %26,6'lık bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu giderimin sebebi çamur içinde yüksek konsantrasyonda bulunan D4'ün yüksek konsantrasyonundan dolayı çamurdan gaz fazına geçme eğiliminin artmasıdır. Çamur beklerken kavitasyon işlemine göre çok uzun bir sürede D4 gaz fazına geçtiği için giderim hızı çok düşüktür. Fakat bu işlem için herhangi bir enerji harcanmaması proses ekonomisi açısından çok büyük bir artıdır. Buna karşın büyük miktarlarda arıtma çamurunu yüksek bekletme sürelerinde bekletmek için gereken havuz büyüklükleri düşünüldüğünde bu işlemin okadar da uygun bir seçim olamayacağı kolaylıkla görülebilir.

Siloksanlar uçucu organik bileşikler olduğundan yüksek sıcaklık veya düşük basınç şartlarında gaz fazına geçme eğilimindedirler. Dolayısıyla kavitasyon işlemi sırasında oluşan vakum şartlarında siloksanın daha verimli ve hızlı bir şekilde gaz fazına geçmesi beklenmektedir. Bu bilgiyi destekler şekilde kavitasyon işleminin ilk 5 dakikalık sonucunda giderim verimi %50,5'lere çıktığı gözlemlenmiştir (Şekil 2). Ancak aynı zamanda 5.dakikadan sonra çamurdaki D4 miktarının değişmediği de görülmüştür. D4'ün kavitasyonla giderim hızına bakıldığında ilk 5 dakikada çok yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir (Tablo2). 5. Dakikadan sonra bu hızın aniden düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi çamurun içinde yüksek konsantrasyonda bulunan D4'ün gaz fazına geçme eğiliminde olması, konsantrasyonu azaldıkça dengeye ulaşması ve bulunduğu fazda kalmak istemesi olduğu düşünülmektedir. Zira çamur içindeki konsantrasyonu azaldıkça D4'ün giderim hızı da azalmıştır. Ayrıca, ilk 5 dakikada çamur sıcaklığının sadece 7 °C artması bu yüksek siloksan gideriminin sadece kavitasyon işleminden kaynaklandığını göstermektedir.

Kavitasyon sonucunda D4'ün büyük oranda gaz fazına geçmesi beklendiğinden, sistem içerisinde oluşan gaz vakumla çekilerek gaz fazına geçen D4 miktarı sürekli olarak izlenmiştir. Ancak, gaz numunelerinden elde edilen veriler çamurda ölçülen siloksan giderim oranlarıyla tam olarak uyusmamaktadır (Tablo 3). Zira ilk 15 dakika boyunca gaz fazında yapılan numune alma işleminde 13,6 mg D4 bulunurken, bu zaman aralığında yaklaşık 1500 mg D4 çamur fazından ayrılmıştır. Diğer zaman aralığındaki gaz ve sıvı ölçümleri de birbiri ile uyum içinde değildir. Bu uyumsuzluğun, (i) gaz fazına geçen siloksanların reaktör içerisindeki katı yüzeylere tutunmasından, (ii) gazın vakumla çekilmesi sırasında oluşan muhtemel kayıplardan ve (iii) büyük oranda kavitasyon işlemi sonucunda oluşan radikallerin D4'ü oksitleyerek parçalamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında ham arıtma çamuru kullanılarak aynı işlemler tekrarlanmıştır. Öncelikle yapılan ölçümlerde ham çamurda düşük konsantrasyonlarda farklı siloksan türleri (D3, D4, D5 ve D6) tespit edilmiştir. Kavitasyon işlemi sonucunda da daha yüksek buhar basıncı olduğu bilinen D3 ve D4 türlerinin 5.dakikanın sonunda çamurdan uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 3). D5 ve D6 türlerinin ise 60. dakikada bile hala çamurun içinde bulunduğu görülmektedir. Bu durumda önemli olan nokta mevcut çamurun anaerobik arıtma tâbi tutulması durumunda çamurda bulunan D5 ve D6'nın gaz fazına geçip geçmeyeceğidir. Zira kavitasyon

işlemi sonucunda gaz fazına geçmeyen bu türlerin anaerobik arıtım sonucunda da gaz fazına geçmemesi istenilen bir durum olabilir. Çünkü bu türlerin çamurun içinde kalmasının ve kuru çamurla tesisin dışına çıkarılmasının bilinen hiçbir sakıncası bulunmamaktadır. Esas sorunu buhar basıncı yüksek olduğu için gaz fazına geçme eğiliminde olan türler oluşturmaktadır. Bu sebeple D3 ve D4 'ün ilk 5 dakikada uzaklaştırılması olumlu bir sonuçtur. Çünkü bu bileşiklerin konsantrasyonları daha düşük olmasına rağmen buhar basınçları yüksektir. Örneğin; D3'ün buhar basıncı D5 ve D6'nın buhar basıncının sırasıyla yaklaşık 50 ve 300 katıdır. Bu sonuçlar gösteriyor ki kavitasyon işlemi uzaklaştırılmasını istediğimiz bileşikleri uzaklaştırmaktadır. Fakat yine de kavitasyon işlemi gerçekleştikten sonra arıtma çamurunun anaerobik arıtmaya tabi tutulması ve D5 ve D6'nın ne kadarının biyogaza geçtiğinin incelenmesi elzemdir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma verimliği kanıtlanmış bir çamur parçalama yönetimi olan hidrodinamik kavitasyon işleminin evsel çamurlarda siloksanların anaerobik çürütme öncesi giderimi konusunda ne ölçüde etkili olabileceği konusunda bir öngörü oluşturmayı amaçlamıştır. Çalışma sonucunda hidrodinamik kavitasyonun düşük çalışma sürelerinde dahi gözle görülür giderim verimlerine ulaşabildiği ve özellikle uçuculuğu yüksek olan siloksan türlerini giderme konusunda başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak kavitasyon işlemi sırasında siloksan giderim mekanizmasının (desorpsiyon, oksidasyon, vb.) tam olarak belirlenebilmesi ve kavitasyon sonucunda daha yüksek siloksan giderim verimlerine ulaşılabilmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir. Ayrıca kavitasyon işlemi sonucunda oluşan çamurun anaerobik arıtmada daha verimli biyogaz oluşturduğu bilinmektedir ama bu çalışma kapsamında herhangi bir anaerobik arıtım gerçekleştirilmemiştir. Özellikle çalışmanın ikinci kısmında görüldüğü üzere D5 ve D6 için çok düşük giderim verimleri elde edildiğinden bu bileşiklerin anaerobik arıtım sonucunda nasıl davranacağını tam olarak anlaşılması önemlidir. Bu sebeple, gelecek çalışmalarda farklı kavitasyon şartlarında (farklı debi, farklı orifis çapı, farklı AKM, vb.) deneylerin tekrarlanarak optimum şartların belirlenmesi ve bu şartların bir sonraki adım olan anaerobik parçalanma işlemini ne ölçüde etkilediğinin belirlenmesi planlanmaktadır.

TEŞEKKÜRLER

Deneylerde hidrodinamik kavitasyon sistemini kullanmamıza izin verdiği için Çiğdem Balçık'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Accettola, F., Guebitz, G.M., Schoeftner, R., 2008. Siloxane removal from biogas by biofiltration: Biodegradation studies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10, 211-218.
- Ajhar, M., Travesset, M., Yuce, S., Melin, T., 2010. Siloxane removal from landfill and digester gas - a technology overview. *Bioresource Technology* 101, 2913-2923.
- Andreottola, G., Foladori, P. 2006. A review and assessment of emerging technologies for the minimization of excess sludge production in wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Science and Health part A* 41, 1853-1872.
- APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed., American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Balasundaram, B., Harrison, S. T. L. 2006. Study of physical and biological factors involved in the disruption of E. coli by hydrodynamic cavitation. *Biotechnology Progress* 22, 907-913.
- Biradar, P. M., Roy, S. B., D'Souza, S. F., Pandit, A. B. 2010. Excess cell mass as an internal carbon source for biological denitrification. *Bioresource Technology* 101, 1787-1791.
- Cabrera-Codony, A., Montes-Morán, M.A., Sánchez-Polo, M., Martín, M.J., Gonzalez-Olmos, R. 2014. Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal. *Environmental Science and Technology* 48, 7187-7195.
- Ghorbel, L., Tatin, R., Couvert, A. 2014. Relevance of an organic solvent for absorption of siloxanes. *Environmental Technology* 35, 372-82.
- Gogate, P. R., Kabadi, A. M. 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal* 44, 60-72.
- Li, Y., Zhang, W., Xu, J., 2014. Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240. *Journal of Hazardous Materials* 275, 175-184.
- Machnicka, A., Grubel, K., Rusin, A. 2012. Hygienisation of surplus activated sludge by hydrodynamic cavitation. *Ecological Chemistry and Engineering* 19, 415-421.

- Matsui, T., Imamura, S. 2010. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology* 101, 29-32.
- Popat, S.C., Deshusses, M.A., 2008. Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: Opportunities and challenges. *Environmental Science and Technology* 42, 8510-8515.
- Save, S. S., Pandi, A. B., Joshi, J. B. 1997. Use of hydrodynamic cavitation for large scale microbial cell disruption. *Food and Bioproducts Processing* 75, 41-49.
- Sigot, L., Ducom, G., Benadda, B., Labouré, C. 2014. Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification. *Fuel* 135, 205-209.
- Soreanu, G., 2016. Insights into siloxane removal from biogas in biotrickling filters via process mapping-based analysis. *Chemosphere* 146, 539-546.
- Wheless, E., Pierce, J. 2014. Siloxanes in landfill and digester gas update. *Proceedings of the 27th SWANA Landfill Gas Symposium*, March 22-25, San Antonio, USA.