

# Demir(II), demir(III) ve hidrojen peroksit gibi işletme parametrelerinin petrol endüstrisi atıksularının arıtımına etkisi

Rukiye ÖZTEKİN, Delya SPONZA \*

DEÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir

## Özet

Bu çalışmada, ortam koşulları (25°C), artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, demir (II) ( $Fe^{+2}$ ), demir (III) ( $Fe^{+3}$ ) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonlarının bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuya etkisi incelenmiştir. On yedi poliaromatik hidrokarbon (PAH) ve akut toksisite ( $EC_{50}$ ) giderim verimleri gözlenmiştir. Deneyler, sonikasyon frekansı 35 kHz, sonikasyon gücü 640 W, sonikasyon sıcaklıkları 25°C, 30°C ve 60°C'ye ayarlanabilen bir sonikatörde gerçekleştirilmiştir. Petrokimya endüstrisi atıksuyuna sırasıyla, artan sonikasyon süresi (0 dakika, 60 dakika, 120 ve 150 dakika), sonikasyon sıcaklığı (25°C, 30°C ve 60°C),  $Fe^{+2}$  (2 mg/L, 8 ve 20 mg/L),  $Fe^{+3}$  (10 mg/L, 20 ve 50 mg/L) ve  $H_2O_2$  (100 mg/L, 500 ve 1000 mg/L) konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Toplam PAH'lar bir gaz kromatografi-kütle spektrofotometrisiyle (GC-MS) analizlenmiştir. %79.65, %96.90, %96.90, %98.56, %96.76 ve %98.04 maksimum toplam PAH giderim verimleri sırasıyla, 25°C'de ortam sıcaklığında 150 dak. sonikasyon süresi sonunda, 60°C sıcaklıkta 150 dak.'lık sonikasyon süresi sonunda, 20 mg/L  $Fe^{+2}$ , konsantrasyonunda 60°C'de,  $Fe^{+3}$  içermeyen kontrolde ve 50 mg/L  $Fe^{+3}$  konsantrasyonunda 60°C'de, 150 dak. sonikasyon süresi sonunda ve  $H_2O_2$  içermeyen kontrolde ve 2000mg/L  $H_2O_2$  konsantrasyonunda 60°C sıcaklıkta 150 dak.'lık sonikasyon süresi sonunda gözlenmiştir. Tek başına sonikasyonun  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  içermeyen kontrol örneklerinde maksimum toplam PAH giderimini sağladığı gözlenmiştir. *Daphnia magna* ile yapılmış olan akut toksisite testlerinde,  $EC_{50}$  değerlerinin (*Daphnia magna* sayısının %50 sini inhibe eden PAH konsantrasyonu) sonikasyon süresi ve sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir. En yüksek akut toksisite giderimleri 150 dakikalık sonikasyon süresi sonunda elde edilmiştir. Yine en yüksek akut toksisite verimlerine en düşük  $Fe^{+2}$  (2 mg/L),  $Fe^{+3}$  (10 mg/L) ve  $H_2O_2$  (100 mg/L) konsantrasyonlarında ulaşılmıştır.  $EC_{50}$  değerleri sırasıyla başlangıç 102.74 mg/L'den 150 dak. sonunda  $EC_4=16.73$  mg/L'ye,  $EC_4=16.83$  mg/L'ye, ve,  $EC_2=4.34$  mg/L'ye düşmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** *Daphnia magna*, petrokimya endüstrisi atıksuyu, poliaromatik hidrokarbon, sonikasyon, demir (II) iyonu, demir(III) iyonu.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delya SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 19.

Makale metni 05.11.2009 tarihinde dergiye ulaşılmış, 06.11.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Effects of some operational conditions like ferrous ions, ferric ions and hydrogen peroxide on the treatment of petrochemical industry wastewaters

### Extended Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds which are widely distributed in the environment, formed by the incomplete combustion of organic materials during natural or antropogenic processes. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) comprise a large group of compounds with two or more fused benzene rings that are less soluble in  $H_2O$  and less volatile with increasing molecular weights. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are highly hydrophobic, with a low biodegradability in wastewater treatment plants. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are listed by the United States-Environmental Protection Agency (US-EPA) and the European Union (EU) as priority pollutants and their concentrations therefore need to be controlled in treated wastewater effluents. Due to their toxic, mutagenic and carcinogenic properties the US-EPA classifies sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as priority pollutants.

In Izmir-Turkey, the petrochemical industry wastewaters are treated with conventional activated sludge systems and are released to the receiving bodies since low chemical oxygen demand (COD) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) removal efficiencies was observed. Although, some studies have been performed to increase the biodegradation of some polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) (naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene and acenaphthalene) with sonication these have been limited to only three or five PAHs. Therefore, in this study it was aimed to investigate the effects of sonication time, sonication temperature, ferrous ions ( $Fe^{+2}$ ), concentrations, ferric ions ( $Fe^{+3}$ ) concentrations and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) concentrations increases on sonication of petrochemical industry wastewater taking from the influent of aeration tank of a petrochemical industry wastewater treatment plant. The concentrations of seventeen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their removal efficiencies were monitored. Furthermore, the acute toxicity was evaluated as  $EC_{50}$  (effective PAH concentrations

cause 50% inhibition in the number of *Daphnia magna*).

Sonication experiments have been realized at a sonication frequency of 35 kHz, at an ultrasonic power of 640 W and sonication temperatures of 25°C, 30°C and 60°C, with a sonicator. In the petrochemical industry wastewater the effects of ambient temperature (25°C), increasing sonication time (0 min, 60 min, 120 and 150 min), increasing sonication temperatures (25°C, 30°C and 60°C), increasing ferrous ions ( $Fe^{+2}$ ) (2 mg/L, 8 mg/L and 20 mg/L), ferric ions ( $Fe^{+3}$ ) (10 mg/L, 20 mg/L and 50 mg/L) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) (100 mg/L, 500 mg/L and 2000 mg/L) concentrations were investigated on total PAH removals. Total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measurements were analyzed with a gas chromatography-mass spectrophotometry (GC-MS). 79.65%, 96.90%, 96.90%, 98.56%, 96.76% and 98.04% maximum total PAH removals were found for ambient conditions at 25°C temperature after 150 min of sonication time, at a temperature of 60°C after 150 min of sonication time, at 20 mg/L  $Fe^{+2}$  concentration and at 60°C temperature and in control without  $Fe^{+3}$  and at 50 mg/L  $Fe^{+3}$  concentration at 60°C temperature, after 150 min of sonication time in control containing no- $H_2O_2$  and in samples containing 2000mg/L  $H_2O_2$  at 60°C temperature after 150 min of sonication time, respectively. The results of this study showed that sonication, alone, without  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  and  $H_2O_2$  provides maximum PAH removals. The acute toxicity tests performed with *Daphnia magna* showed that the  $EC_{50}$  values (PAH concentration inhibiting the 50% of *Daphnia magna* number) decreased significantly as the sonication time and temperature were increased. The maximum acute toxicity removals were found after 150 min of sonication time. Acute toxicity removals was reached at lowest  $Fe^{+2}$  (2 mg/L),  $Fe^{+3}$  (10 mg/L) and  $H_2O_2$  (100 mg/L) concentrations. The  $EC_{50}$  values decreased from initial 102.74 mg/L to  $EC_4 = 16.73$  mg/L, to  $EC_4 = 16.83$  mg/L and  $EC_2 = 4.34$  mg/ after 150 min of sonication time, respectively.

**Keywords:** *Daphnia magna*, ferric ions, ferrous ions, petrochemical industry wastewater, poliaromatic hydrocarbon, sonication.

## Giriş

PAH; su, hava, evsel ve endüstriyel atıksularda, sedimentte, mikroorganizma bünyesinde ve partiküler olarak çok yaygın bulunmaktadır. Atmosferde taşınım, su ve toprakta ise birikim yapma özelliğine sahip zor ayrışabilen bileşiklerdir (Suslick, vd., 1986; Wheat ve Tumeo, 1997; Taylor vd., 1999; Cataldo, 2000; Grishchenkov vd., 2000; Suslick, 2000; Kim vd., 2001; Huang vd., 2002; Psillakis vd., 2004; Banjoo ve Nelson, 2005; Busetti vd., 2006; Benabdallah El-Hadj vd., 2007). PAH; iki ve daha fazla benzen halkasıyla oluşmuş düz, küme veya açısız olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. İki ve üç halkalı düşük; üçten fazla halkalı ise yüksek moleküllü PAH olarak sınıflandırılmıştır. Çevre Koruma Ajansına (U.S. EPA) göre insan ve çevre sağlığı açısından öncelikli 16 PAH belirlenmiştir. Bu kirleticiler mutajenik, toksik ve kanserojendir (Chen vd., 2004; Cheollee vd., 2005).

Poliaromatik hidrokarbon (PAH) kirleticilerinin ses dalgaları ile parçalanmasında; hidroksil radikalleriyle (OH<sup>•</sup>) parçalanma, pirolizle parçalanma, süper kritik su oksidasyonu ve yanma olmak üzere dört temel mekanizma vardır (Laughrey vd., 2007). Ses dalgalarıyla PAH gideriminde OH<sup>•</sup> oksidasyonu ve pirolitik prosesler veya her iki proses birlikte kullanılmaktadır (David, 2009).

Petrokimya endüstrisi atıksularındaki PAH'ların düşük moleküllüleri aerobik arıtma tesislerinde uçma ile giderilebilmektedir. Anaerobik ortamlarda 4-6 karbon halkalı yüksek moleküllü PAH'ları metanojenik bakteriler parçalayamamaktadır. Türkiye'de bu tür endüstrilerdeki atıksular konvansiyonel aktif çamur sistemiyle verimli bir şekilde giderilememektedirler. Bu nedenle bu çalışmada, ses dalgalarının toksik olan 17 adet PAH içeren petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında; giderim verimine ortam koşulları, artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

## Materyal ve metot

### Deneysel yaklaşım

Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında; uzunluğu 32±1 cm, yüksekliği 29 cm, genişliği 26±1 cm, su yüksekliği 15 cm ve hacmi 24 L olan BANDELIN Electronic RK510 H sonikatör kullanılmıştır. Sonikatörün işletme frekansı 35 kHz ve gücü 650 W olup; deneyler kesikli olarak; 0., 60., 120. ve 150. dakikalarda numune olarak, pH=7.00'de, 30°C ve 60°C için paralel işletilmiştir. Deneylerde, petrokimya endüstrisi atıksuyunda PAH ve diğer uçucu bileşikler ölçebilmek için 500 mL'lik ağzı kapalı şeffaf cam kaplar kullanılmıştır. Numuneler 4°C'de saklanmıştır.

Tablo 1'de görüldüğü gibi, deneysel çalışmanın birinci basamağında (S1), artan sonikasyon süresinin etkisini görmek amacıyla, ham atıksu 25°C ortam sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. İkinci aşamada (S2), ham atıksu için sonikasyon sıcaklığı 30°C ve 60°C çıkartılmış ve paralel işletilmiştir. Üçüncü etap deneylerde (S3), 2-20 mg/L giriş Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında 30°C ve 60°C için paralel işletilmiştir. Dördüncü aşama deneylerinde (S4), giriş Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonları 10-50 mg/L için 30°C ve 60°C'de paralel yürütülmüştür. Deneylerin son aşamasında (S5) 100-2000 mg/L giriş H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 30°C ve 60°C'de paralel işletilmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışmada uygulanan işletme parametreleri

	Parametreler	Sıcaklık (°C)	Süre (dak) /Konsantrasyon (mg/L)
S1	Süre	25	60, 120 ve 150 dak
S2	Sıcaklık	30 ve 60	
S3	Fe <sup>+2</sup>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	2 8 20
S4	Fe <sup>+3</sup>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	10 20 50
S5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 ve 60 30 ve 60 30 ve 60	10 20 50

Uygulanan S1, S2, S3, S4 ve S5 deney basamaklarının tümünde petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuda sonikasyon öncesi ve sonrasında 17 PAH ve akut toksisite (EC değeri) giderim verimlerine etkileri değerlendirilmiştir.

### Numune alınması

Ham atıksu; bir petrokimya endüstrisi arıtma tesisi havalandırma ünitesi girişinden alınmıştır. Aşı çamuru; aynı tesisin son çökeltimden havalandırma ünitesine yapılan geri dönüş hattından alınmıştır. Petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan atıksuyun özellikleri (n= 3, ortalama değerler)

Parametreler	Birim	Değerler
Sıcaklık	°C	25
pH		7.53
Çözünmüş oksijen	mg/L	2.1
KOİ <sub>toplam</sub>	mg/L	1475
KOİ <sub>çözünmüş</sub>	mg/L	1150
Yağ-gres	mg/L	206.5
Askıda katı madde	mg/L	982
BOİ <sub>5</sub>	mg/L	584
Toplam N	mg/L	15.4
Nitrat-N	mg/L	1.8
Nitrit-N	mg/L	0.046
Amonyum-N	mg/L	2.20
Toplam P	mg/L	10.6
Toplam PAH	ng/mL	1378

Deneylerde Fe<sup>+2</sup> kaynağı olarak > %99 saflığa sahip FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (MERCK), Fe<sup>+3</sup> kaynağı olarak > %99 saflıkta FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (MERCK) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kaynağı ise 30% saflıkta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MERCK) kimyasalları kullanılmıştır. Bütün deneysel analizlerde deiyonize saf su kullanılmış olup Purelab UHQ ELGA distilasyon ins. cihazında distile edilmiştir.

Tablo 2’de verilen parametreler için bütün ölçümler Standart Metotlara göre gerçekleştirilmiştir (Standard Methods, 2005). PAH ekstraksiyonu ve analizinde; GC-MS (Agilent 7890N-Agilent 5975, taşıyıcı kolon olarak HP5-

MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kullanılmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon yoluyla; naphthalene (NAP), acenaphthylene (ACL), acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), carbozole (CRB), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benz[b]fluoranthene (BbF), benz[k]fluoranthene (BkF), benz[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA) ve benzo[g,h,i]perylene (BghiP) analizlenmiştir. PAH’ların tanımlanmasında alıkonma süreleri, hedef ve nitelikli iyonlar ve iç standart kalibrasyon prosedürü kullanılmıştır. PAH ekstraksiyonu ve analizinde kullanılan; aseton, hekzan, petrol eter, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaSO<sub>4</sub>, diklorometan ≥ %99 saflığa sahip GC grade olup MERCK firmasından alınmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si ≥ %99 saflığa sahip GC grade olup (Sigma-Aldrich) firmasından temin edilmiştir.

*Daphnia magna* akut toksisite testinde test solüsyonu içine 5 veya 10 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* ilave edilmiştir. Beherlerin etkili hacmi 100 mL, pH=7-8, minimum ÇO=6 mg/L ve 20-25°C ortam koşullarında çalışılmıştır. Toksikite testi için 24 saat alıkonma süresi sonunda *Daphnia magna* organizmalarının hayatta kalma oranlarına bakılmıştır. Hareketsiz *Daphnia magna*’lar ölü kaydedilmiştir (APHA, 2005).

### Deneysel sonuçlar

#### Ortam koşullarında (25°C) artan sonikasyon süresinin PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi

Başlangıçta 1378.77 ng/mL toplam PAH konsantrasyonu içeren petrokimya endüstrisi atıksuyunda ortam sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. Şekil 1’de görüldüğü gibi, 60 dak., 120 ve 150 dak. sonikasyon süresi sonunda sırasıyla, %54.92, %61.33 ve %79.65 maksimum toplam PAH giderimleri 60°C’de elde edilmiştir. Ortam koşullarında sonikasyon süresinin 60 dak.’dan 150 dak.’ya çıkarılması maksimum toplam PAH giderim verimini anlamlı bir şekilde artırmaktadır. Sonikasyon süresindeki artışla PAH’ların giderim verimleri artmıştır. Bu ça-

alışmada Little ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmanın aksine 150 dak. gibi uzun bir sonikasyon süresi sonunda PAH giderim verimleri azalmamıştır. Bu ekip tarafından yapılan çalışmada sonikasyon süresi 60 dakikadan, 150 dakikaya yükseltince kavitasyonda yüksek sıcaklık ve radikal reaksiyonlarından dolayı parçalanmış PAH'lar yeniden yapılanmakta ve PAH giderme verimi düşmektedir. Şekil 2'de açıklandığı gibi, *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde, 25°C'de, EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>10</sub>=20.38 mg/L'ye düşmüş ve % 80.16'lık bir toksisite giderimi gözlenmiştir. Toksisite giderimi sonikasyon süresinin 60 dakikadan 150 dakikaya çıkarılmasına bağlı olarak EC<sub>50</sub>=102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmesiyle 60°C sıcaklıkta %96.52'ye yükselmiştir.

#### **Artan sonikasyon sıcaklığının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

30°C'de, kontrole göre PAH giderim verimi 60. dak.'lık sonikasyon süresi sonunda %58'den %43'e düşmüştür (Şekil 1). 30°C'de, 120. dak. da PAH giderim veriminde bir artış olmamıştır. 150. dak.da 30°C'de, kontrole göre %12'lik bir artışla toplam PAH giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 60°C'ye çıkarılması 60. dak.'lık sonikasyon süresi sonunda kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır (Şekil 1). 60°C'de, 120 dak.'da kontrole göre PAH giderim verimi %62'den %79'a yükselmiştir. Yine 60°C'de, 150. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole göre artmış ve %98'lik bir toplam PAH giderme verimi elde edilmiştir. Sonikasyonda kavitasyon balonu içindeki boşluk sayesinde artan atıksu sıcaklığında PAH molekülleri daha hızlı taşınmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda (60°C) yayılımında, daha fazla oranda PAH moleküllerinin giderim hızları artmaktadır. Solüsyon sıcaklığında reaksiyon hızında başlangıçtaki artışlar sıcaklık artışıyla kavitasyon balonunun çökme hızını da arttırmaktadır (Laughrey vd., 2001; Psillakis vd., 2004; David, 2009). *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde, 60°C sıcaklıkta EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmüş ve %96.52 maksimum toksisite giderimi gözlenmiştir.

#### **Artan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

Şekil 3'de belirtildiği gibi, 30°C'de 2 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu toplam PAH giderme verimini kontrole kıyasla %48'den %63'e çıkarmıştır. 30°C'de 120. dak.'da toplam PAH giderme verimi %62'den %78'e çıkmıştır. Ancak 150 dak. sonikasyon süresi sonunda kontrole kıyasla PAH gideriminde bir artış gözlenmemiştir. 30°C'de, 8 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup> ilavesi 60. dak.'da toplam PAH giderme verimini %4'dan %65'ye çıkarmıştır. Aynı Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu 120. dak.'da PAH giderme verimini kontrole göre %63'den %84'e çıkarmıştır. Ancak 150. dak.da 8 mg/L'lik Fe<sup>+2</sup>, PAH giderme verimini anlamlı bir şekilde arttırmamıştır (%2). 30°C'de, 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de, kontrole göre toplam PAH giderme verimlerini anlamlı bir şekilde artmıştır. Maksimum toplam PAH giderme verimleri Fe<sup>+2</sup> ilave edilmemiş kontrolde, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de, 150. dak.'da maksimum olarak bulunmuştur. 60°C'de, 2 mg/L, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> için maksimum toplam PAH giderim verimleri 150. dak.'da sırasıyla %85, %95 ve %99 olmuştur (Şekil 4). 60°C'de, 2 mg/L Fe<sup>+2</sup> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonunda kontrole göre toplam PAH giderme verimini etkilememiştir. 60°C'de, 8 mg/L Fe<sup>+2</sup> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonrası kontrole göre toplam PAH giderme verimini etkilememiştir. 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de kontrole göre toplam PAH giderme verimi 60. dak., 120. ve 150. dak. sonunda sırasıyla %55, %82 ve %96'den, %73, %87 ve %99'a çıkmıştır. Fe<sup>+2</sup> ilavesiyle O<sub>2</sub> varlığında sonikasyonda oluşan OH<sup>•</sup> radikalleri PAH'lar gibi bazı organik bileşikler daha kolay ve daha hızlı parçalanırlar. Fe<sup>+2</sup> ile sonikasyon reaksiyonlarında açık kahverengi bir çökelek oluşarak çökme eğiliminde olduğundan reaksiyon hızlı başlar ve çabuk sonlanır. Yüksek benzen halkalı PAH'lar bu sonikasyon mekanizması ile yüksek oranlarda giderilmiştir (Yim vd, 2003; Psillakis vd., 2004). Yüksek molekül kütleleriyle PAH'ların yüksek giderimleri Fe<sup>+2</sup>'nin 35 kHz'de etkili sonikasyonuna dayanmaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin OH<sup>•</sup> formuyla Fe<sup>+2</sup>'nin azalma reaksiyonu; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketim hızı ve OH<sup>•</sup> azalmasıyla ilerlemektedir. Fe<sup>+2</sup> kaybı ve OH<sup>•</sup> ile HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (hidroperoksil radikali) ile Fe<sup>+3</sup> reaksiyonunun azalması; Fe<sup>+2</sup> formasyonu ile dengelen-

mektedir (Lindsey ve Tarr, 2000). Tablo 3'te, 60°C'de, EC<sub>50</sub> değeri başlangıç 102.74 mg/L'den EC<sub>20</sub>=1.70 mg/L'ye düşmüş ve %98.34 maksimum toksisite giderimi 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda bulunmuştur.

#### **Artan Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

30°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderme verimini %43'den %58'ye ve %62'den %79'a çıkarmıştır. Ancak 150. dak.'da 30°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. Şekil 5'te, 30°C'de, 20 mg/L'lik Fe<sup>+3</sup>, 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole kıyasla %46'dan %62'ye, %62'den %82'ye arttırmıştır. 150. dak.'da ise kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde bir artış gözlenmemiştir. 30°C'de, 50 mg/L'lik Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunda 60. ve 120. dak.'da, kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde %10 ve %15'lik artışlar gözlenmiştir. Ancak 150. dak.'da artış %1 olmuştur. Şekil 6'da, görüldüğü üzere 60°C'de, 10 mg/L Fe<sup>+3</sup> 60. dak., 120. ve 150. dak.'da kontrole kıyasla toplam PAH giderim veriminde bir artışa neden olmamıştır. 60°C'de, 50 mg/L Fe<sup>+3</sup>, 60. dak.'da toplam PAH giderim verimi kontrole kıyasla %60'dan %71'e çıkarmıştır. 120. ve 150. dak. ise kontrole kıyasla 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> toplam PAH giderme verimini arttırmamıştır.

Fe<sup>+3</sup> oksijen varlığındaki sonikasyonda OH<sup>•</sup>, PAH'ları Fe<sup>+2</sup> göre daha yavaş parçalar. Fe<sup>+2</sup> iyonlarının çabuk çökme eğilimine karşı Fe<sup>+3</sup> iyonlarının çökme eğilimi daha az olduğundan süre uzadıkça yavaş da olsa parçalanma devam eder (Yim vd., 2003). Tablo 3'de, 60°C'de, EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den 3.77 mg/L'ye düşmüş olup maksimum %98.97 toksisite giderimi 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonunda ölçülmüştür.

#### **Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının PAH ve akut toksisite giderim verimine etkisi**

Şekil 7'de, 30°C'de, 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin toplam PAH giderim verimini sırasıyla 60. ve 120. dak.'da %45'den, %60'ye ve %61'den %76'ya çıkardığı görülmektedir. Aynı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda 50. dak.'da toplam PAH gideriminde kontrole göre bir artış olmamıştır. 500 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kon-

santrasyonu 30°C'de, toplam PAH giderim verimini kontrole kıyasla %45'den %59'a ve %62'den %74'e çıkarmıştır. 150. dak.'da ise toplam PAH giderim verimini %1.5 oranında arttırmıştır. 30°C'de, 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 dak., 120 ve 150 dak. sonunda kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini %8, %6 ve %3 oranında arttırmıştır. Ancak 60°C'de, 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontrole göre toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. Aynı şekilde 60°C'de, 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontrole kıyasla toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. 60°C'de de 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toplam PAH giderim verimini kontrole kıyasla anlamlı bir şekilde arttırmamıştır (Şekil 8).

Chakinala ve diğerleri (2008) bir oksidan olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının artışı ile akustik kaviteasyon boyunca PAH giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. PAH'ların parçalanma dereceleri, sıvı ortamdaki OH<sup>•</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seviyelerinin artışı ile artmaktadır. PAH içeren atıksuların sonolizinde; OH<sup>•</sup> ve H<sup>•</sup>, suyun ısısal parçalanmasında oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> artışıyla üretilir. Bizim çalışmamızda PAH'ların parçalanma hızlarındaki azalma PAH'ları parçalamak üzere OH<sup>•</sup> radikallerinin yeniden yapılanamaması ve çalışmada kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının PAH'daki benzen halkasını parçalayamama durumundan kaynaklanmaktadır (Benabdallah El-Hadj vd., 2007). Tablo 3'te, akut toksisite değeri olan EC<sub>50</sub> seviyesinin 102.74 mg/L'den EC<sub>2</sub>=2.27 mg/L'ye düşmesiyle %97.80 maksimum toksisite giderimi 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ölçülmüştür.

#### **Sonuçlar**

Bu çalışmada, ortam sıcaklığı (25°C), artan sonikasyon süresi, sonikasyon sıcaklığı, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının bir petrokimya endüstrisi atıksu arıtma tesisinin havalandırma tankı girişinden alınan atıksuya etkisi incelenmiştir. On yedi PAH ve akut toksisite giderim verimleri izlenmiştir. Deneyler, sonikasyon frekansı 35 kHz, gücü 640 W, sıcaklıkları 25°C, 30°C ve 60°C'de bir sonikatörde, pH=7.00'de gerçekleştirilmiştir. Sonikasyon deneyleri sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

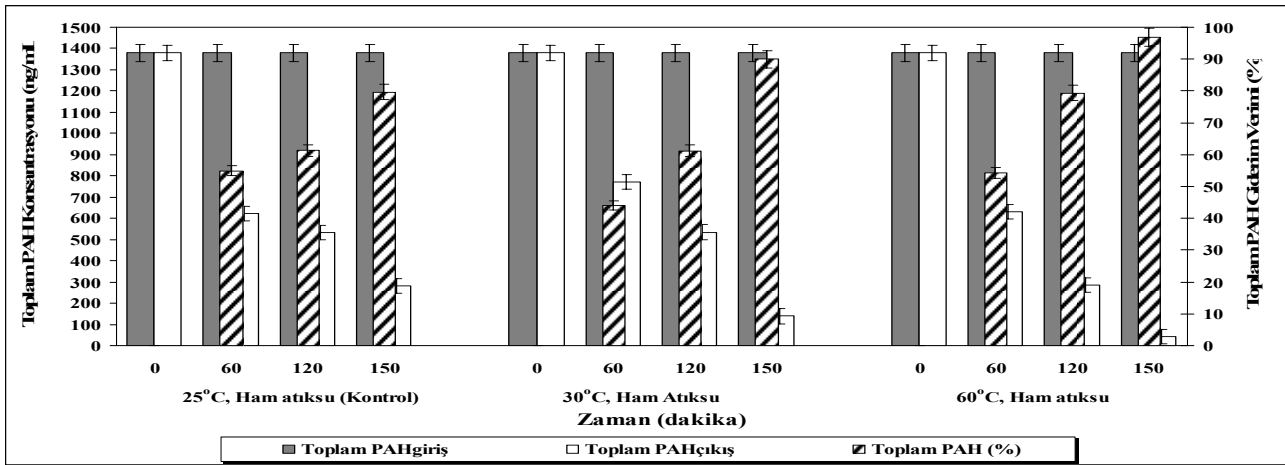
Sıcaklığın 25°C'den 30°C'ye çıkarılması 60. ve 120. dak.'larda PAH gideriminde etkin olmamıştır. Ancak 30°C'de, 150. dak.'da kontrole kıyasla %11'lik bir toplam PAH giderme verimi elde edilmiştir. *Daphnia magna* ile akut toksisite testinde 30°C'de, EC<sub>50</sub> değerinin 102.74 mg/L'den EC<sub>13</sub>=9.67 mg/L'ye azalmasıyla, %90.60 toksisite giderimi gözlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 60°C'ye çıkarılması PAH giderme verimini 120. ve 150. dak.'da sırasıyla, %60'dan %79'a, %80'den %98'e çıkarmıştır. Sıcaklık artınca PAH giderimi verimi artmıştır. 60°C'de, akut toksisite değerleri EC<sub>50</sub>=102.74 mg/L'den EC<sub>4</sub>=3.58 mg/L'ye düşmüş ve %96.52 toksisite giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 1).

30°C'de, 8 ve 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> kontrole göre 150. dak.'da maximum PAH giderme verimlerini %13.90 ve %16.20 arttırarak %92.51 ve %95.05'e çıkarmıştır. 2 ve 8 mg/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarında 60°C'de, 60 dak.'da kontrole göre anlamlı bir PAH giderimi olmazken 120. ve 150. dak.'da %7.7 ve %16.40 artışla verim; %86.28'e ve %95.27'e yükselmiştir. 60°C'de, 20 mg/L Fe<sup>+2</sup> ise 60., 120. ve 150. dak.'da max. PAH giderimi verimlerini kontrole göre %24.3, %29.67 ve %19.20 oranında arttırmıştır. 60°C'de, EC<sub>50</sub> değerinin 102.74 mg/L'den EC<sub>20</sub>=1.70 mg/L'ye düşmesiyle %98.34 maksimum toksisite giderimi 20 mg/L Fe<sup>+2</sup>'de bulunmuştur. 10 mg/L, 20 ve 50 mg/L Fe<sup>+3</sup>'in, 30°C'de, 150. dak.'da toplam PAH giderim

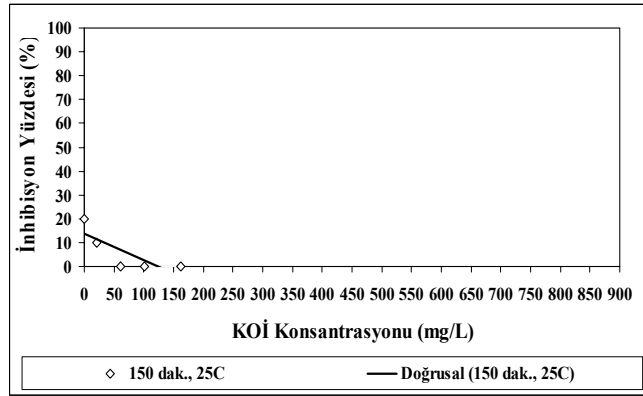
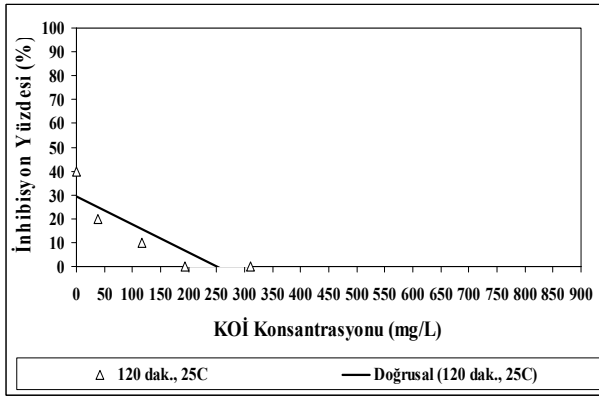
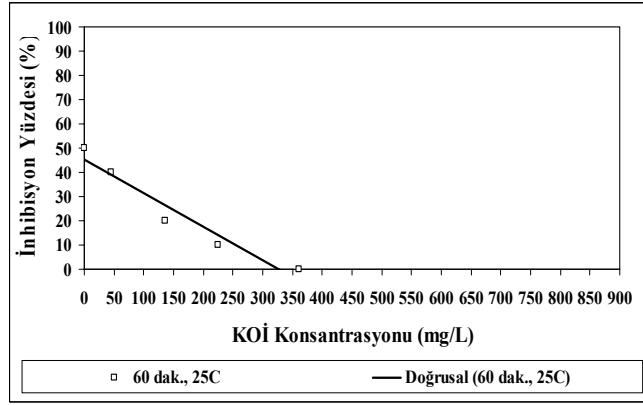
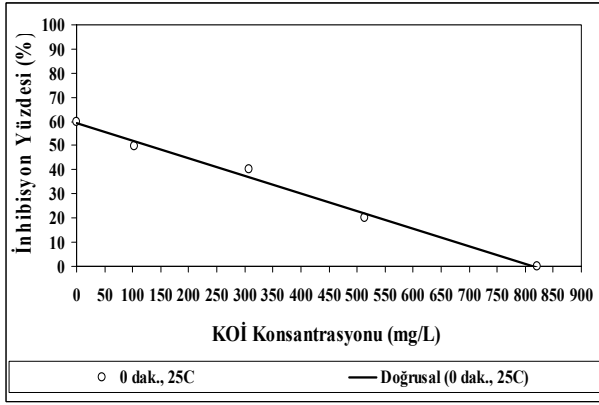
verimine etkisi olmamıştır. Ancak belirtilen Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonları 60. ve 120. dak.'da toplam PAH giderim verimlerini kontrole göre arttırmıştır. 60°C'de, 10 mg/L, 20 ve 50 mg/L Fe<sup>+3</sup> anlamlı bir şekilde toplam PAH giderim verimini arttırmamıştır. 20 mg/L Fe<sup>+3</sup> %98 maksimum toksisite giderimini sağlamıştır. 30°C'de, 100 mg/L, 500 ve 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60. ve 120. dak.'da kontrole kıyasla PAH verimini biraz arttırmış ancak 150. dak.'da arttırmamıştır. 60°C'de ise, 100 mg/L, 500 ve 2000 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları kontrole kıyasla toplam PAH giderimi verimini anlamlı bir şekilde arttırmamıştır. EC<sub>50</sub> değeri 102.74 mg/L'den EC<sub>2</sub>=2.27 mg/L'ye düşerek %97.80 maksimum toksisite giderimi 2000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda ölçülmüştür. Bu çalışma sonuçları tek başına sonikasyonun Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içermeyen kontrol örneklerinde maksimum toplam PAH giderimini sağladığını göstermiştir.

## Teşekkür

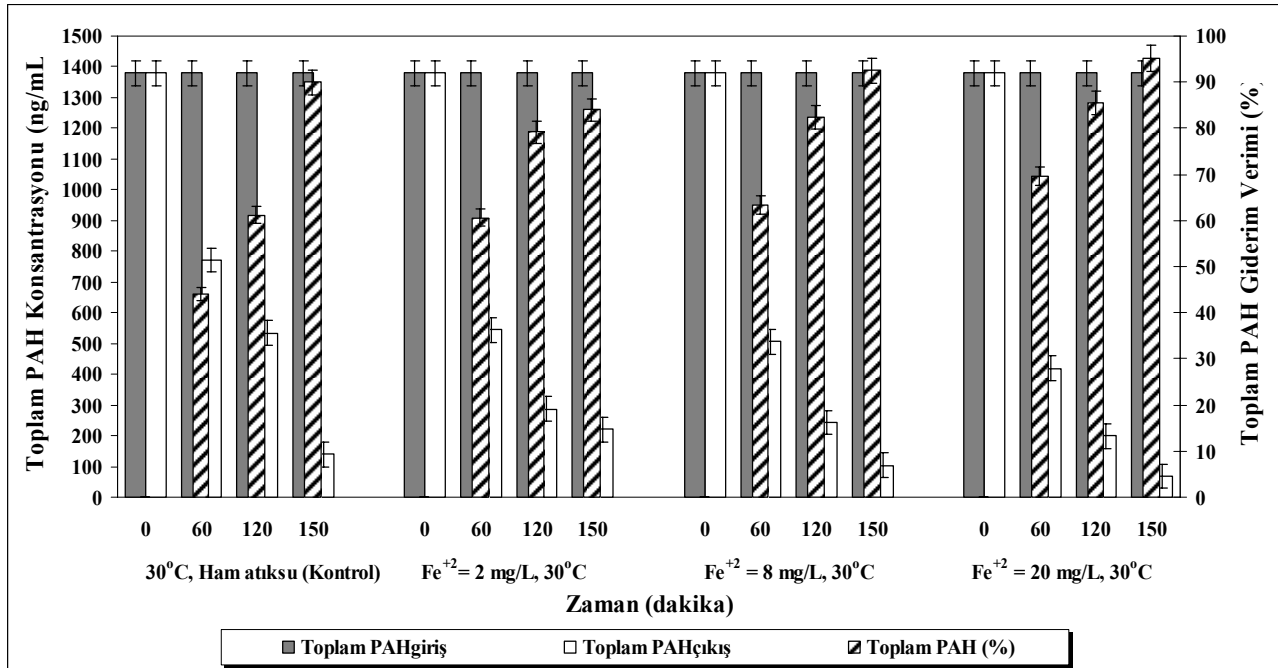
Bu çalışma, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarlarında yapılmıştır. PAH analizleri, Dokuz Eylül Üniversitesi 2007.KB.FEN.057 no'lu BAP projesinin katkıları ile gerçekleştirilmiştir. PAH analizleri için yöntemi oluşturmada yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na ve deneylerde yardımcı olan Yük. Çevre Müh. Oğuzhan Gök'e teşekkür ederiz.



Şekil 1. Artan sonikasyon süresi ve sıcaklığın petrokimya endüstrisi atıksuyunda PAH giderim verimine etkisi

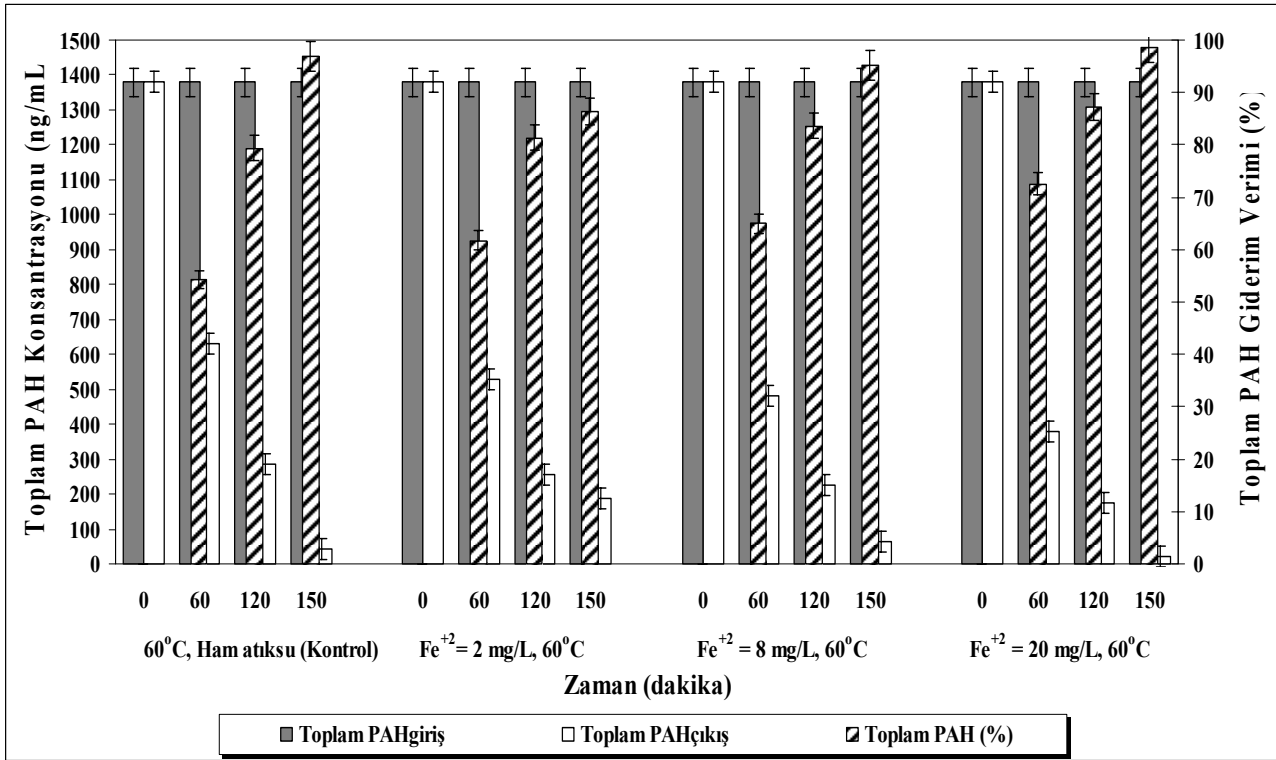


Şekil 2. Sonikasyon süresine bağlı olarak ortam koşullarında ( $25^{\circ}\text{C}$ ) *Daphnia magna* akut toksisite test sonuçları (a) 0. dakika (b) 60. dakika (c) 120. dakika (d) 150. dakika



Şekil 3. Artan  $Fe^{+2}$  konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda  $30^{\circ}\text{C}$ 'de PAH giderim verimine etkisi

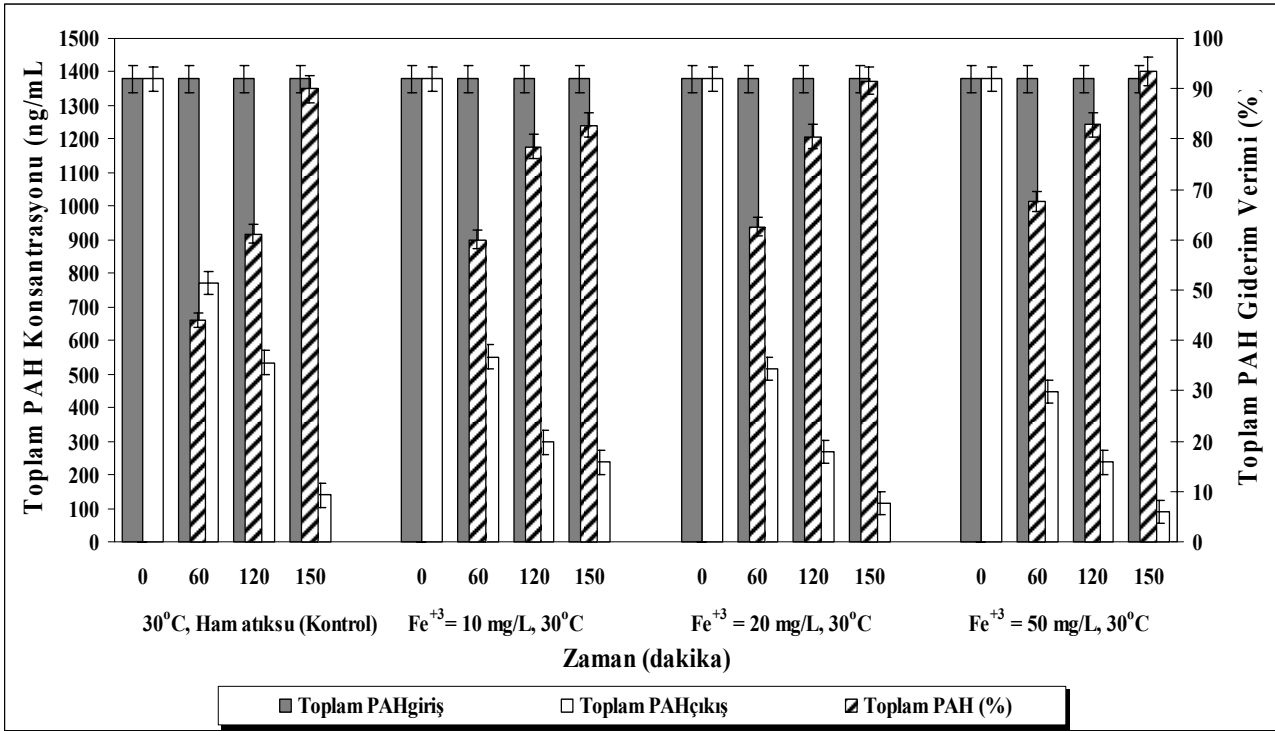




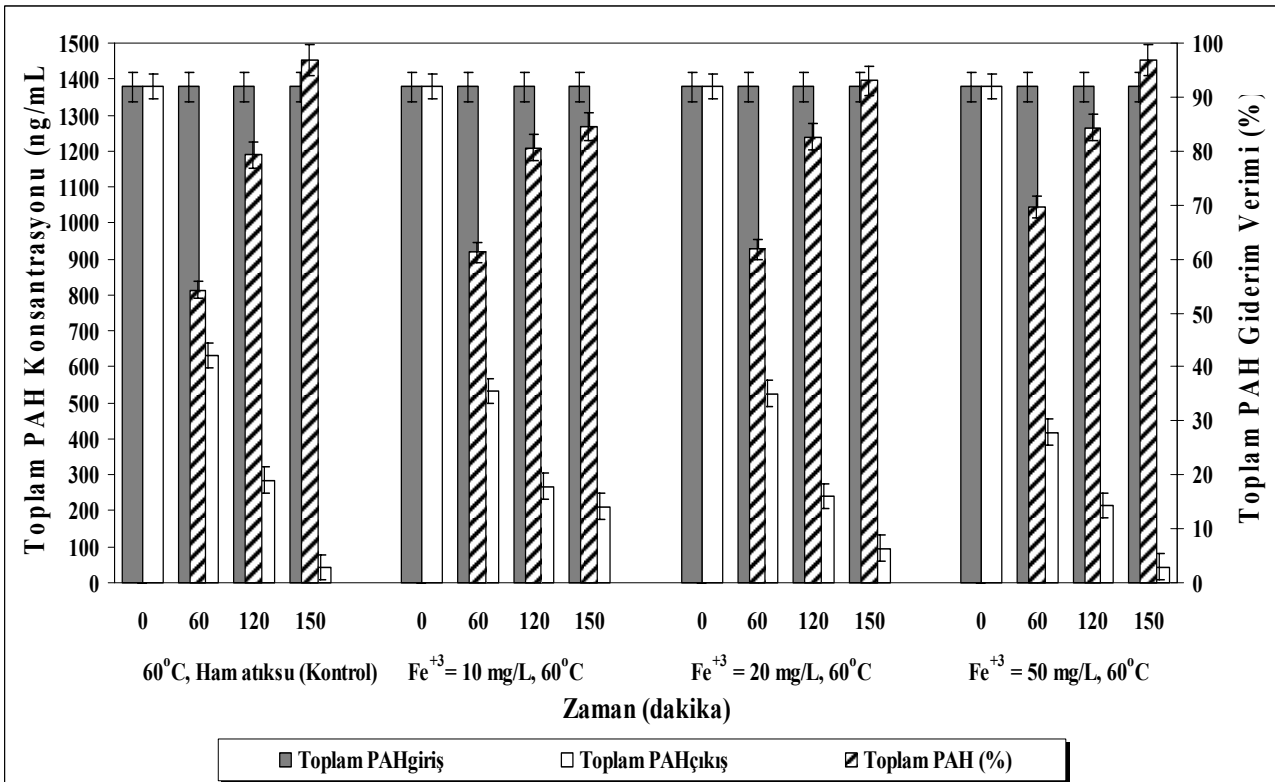
Şekil 4. Artan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 60°C'de PAH giderim verimine etkisi

Tablo 3. Petrokimya endüstrisi atıksuyunda sonikasyon deneyleri öncesi ve sonrasında *Daphnia magna* akut toksisite değerleri, EC(mg/L)

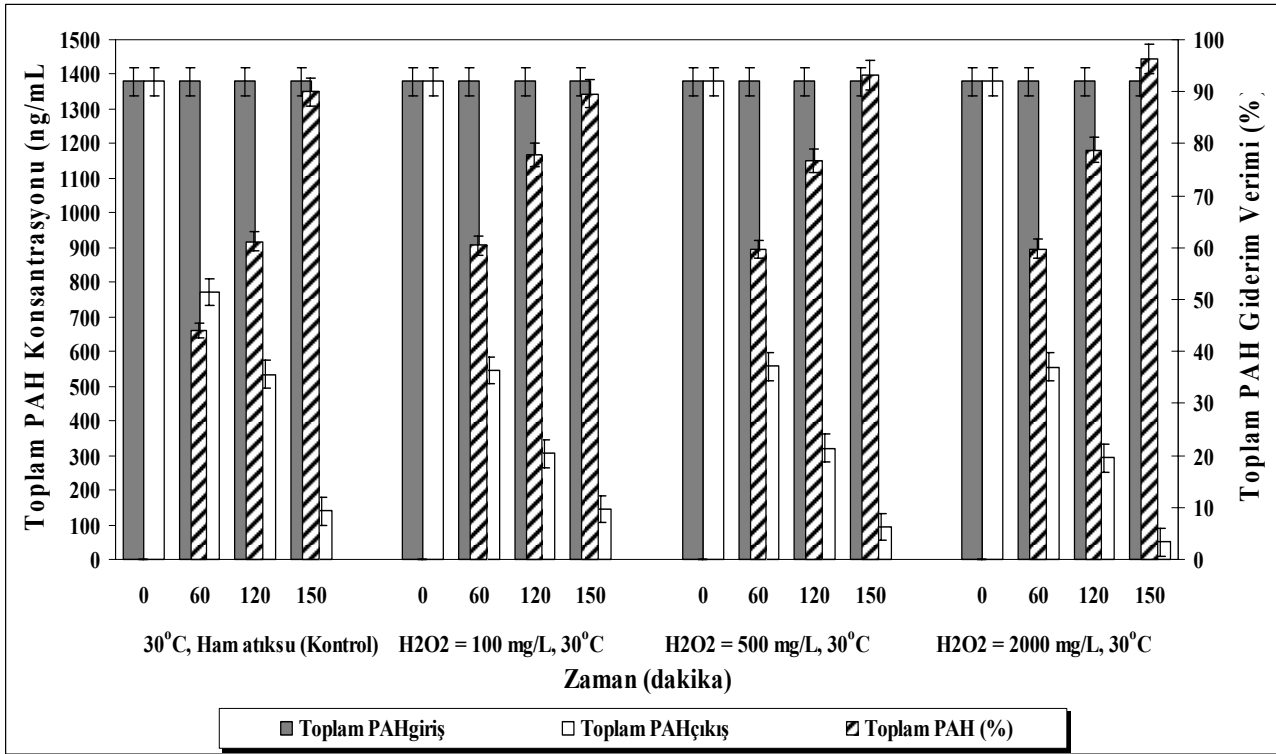
Set	Parametre	EC (mg/L)							
		30°C				60°C			
		0 dak.	60 dak.	120 dak.	150 dak.	0 dak.	60 dak.	120 dak.	150 dak.
S3	Fe <sup>+2</sup> =2 mg/L	102.74	EC <sub>30</sub> = 41.15	EC <sub>15</sub> = 21.72	EC <sub>4</sub> = 16.73	102.74	EC <sub>20</sub> = 41.82	EC <sub>14</sub> = 20.37	EC <sub>5</sub> = 15.01
	Fe <sup>+2</sup> =8 mg/L	102.74	EC <sub>33</sub> = 38.70	EC <sub>20</sub> = 18.59	EC <sub>12</sub> = 7.90	102.74	EC <sub>25</sub> = 37.82	EC <sub>17</sub> = 17.67	EC <sub>9</sub> = 5.10
	Fe <sup>+2</sup> =20 mg/L	102.74	EC <sub>50</sub> = 35.54	EC <sub>30</sub> = 16.81	EC <sub>20</sub> = 5.79	102.74	EC <sub>50</sub> = 32.33	EC <sub>30</sub> = 15.07	EC <sub>20</sub> = 1.70
S4	Fe <sup>+3</sup> =10 mg/L	102.74	EC <sub>23</sub> = 41.33	EC <sub>12</sub> = 22.21	EC <sub>4</sub> = 17.76	102.74	EC <sub>18</sub> = 42.37	EC <sub>10</sub> = 21.37	EC <sub>4</sub> = 16.83
	Fe <sup>+3</sup> =20 mg/L	102.74	EC <sub>42</sub> = 39.74	EC <sub>15</sub> = 20.75	EC <sub>15</sub> = 8.90	102.74	EC <sub>40</sub> = 41.03	EC <sub>18</sub> = 18.65	EC <sub>7</sub> = 7.52
	Fe <sup>+3</sup> =50 mg/L	102.74	EC <sub>50</sub> = 37.50	EC <sub>40</sub> = 19.81	EC <sub>10</sub> = 7.54	102.74	EC <sub>50</sub> = 35.28	EC <sub>40</sub> = 18.17	EC <sub>50</sub> = 3.77
S5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =100 mg/L	102.74	EC <sub>18</sub> = 41.45	EC <sub>10</sub> = 23.25	EC <sub>3</sub> = 10.98	102.74	EC <sub>11</sub> = 50.06	EC <sub>5</sub> = 19.77	EC <sub>2</sub> = 4.34
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =500 mg/L	102.74	EC <sub>22</sub> = 39.29	EC <sub>10</sub> = 22.65	EC <sub>4</sub> = 6.65	102.74	EC <sub>23</sub> = 48.71	EC <sub>10</sub> = 26.36	EC <sub>8</sub> = 6.72
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2000 mg/L	102.74	EC <sub>50</sub> = 39.19	EC <sub>50</sub> = 20.66	EC <sub>50</sub> = 3.55	102.74	EC <sub>50</sub> = 49.99	EC <sub>50</sub> = 20.61	EC <sub>50</sub> = 2.27



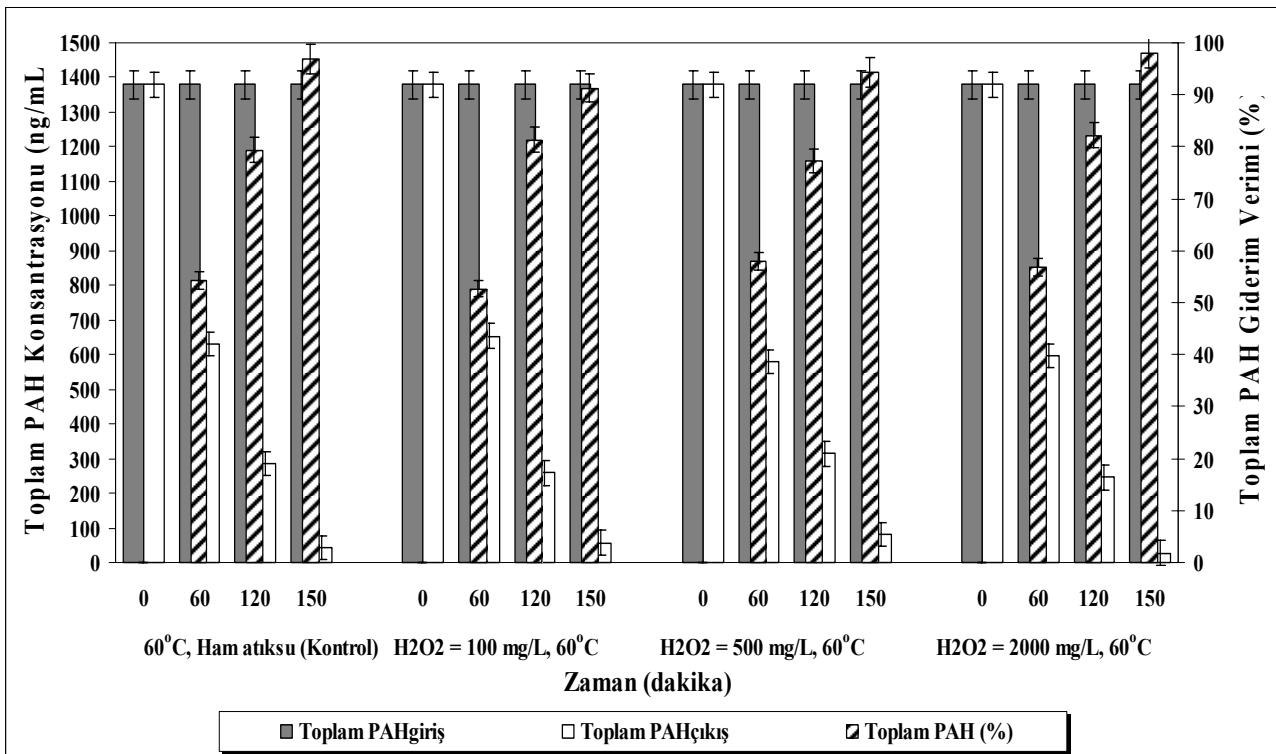
Şekil 5. Artan Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 30°C'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 6. Artan Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 60°C'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 7. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 30°C'de PAH giderim verimine etkisi



Şekil 8. Artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının petrokimya endüstrisi atıksuyunda 60°C'de PAH giderim verimine etkisi

## Kaynaklar

- APHA, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington D.C., USA.
- Banjoo, D.R. ve Nelson, P.K., (2005). Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, *Journal of Chromatography A*, **1066**, 9-18.
- Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, T., Marquez-Serrano, J. ve Mata-Alvaez, R., (2007). Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal, *Water Research*, **41**, 87-94.
- Busetti, F., Heitz, A., Cuomo, M., Badoer, S. ve Traverso, P., (2006). Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant, *Journal of Chromatography A*, **1102**, 104-115.
- Cataldo, F., (2000). Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic and naphthetic hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, **7**, 35-43.
- Chen, B.L., Xuan, X.D., Zhu, L.Z., Wang, J., Gao, Y.Z., Yang, K., Shen, X.Y. ve Lou, B.F., (2004). Distribution of poly aromatic hydrocarbon in surface water, sediment and soils of Hangzhou City, China, *Water Resource*, **38**, 3558-3568.
- Cheollee, B., Shimizu, Y., Matsuda, T. ve Matsui, S., (2005). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from Lake Biwa Area, Japan. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7402-7409.
- Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E. ve Bremner, D.H. (2008). Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 49-54.
- David, B., (2009). Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 260-265.
- Grishchenkov, G.V., Townsend, R.T., McDonald, T.J., Autenrieth, R.L., Bonner, J.S. ve Boronin, A.M., (2000). Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions, *Process Biochemistry*, **35**, 889-896.
- Huang, W., Tang, X., Felner, I., Kolytyn, Y., ve Gedanken, A. (2002). Preparation and characterization of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – TiO<sub>2</sub> via sonochemical synthesis, *Materials Research Bulletin*, **37**, 1721-1735.
- Kim, I.K., Huang, C.P. ve Chiu, P.C., (2001). Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Water Research*, **35**, 4370-4378.
- Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R. ve Tarr, M.A., (2001). Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species, *Ultrasonics Sonochemistry*, **8**, 353-357.
- Lindsey, M.E. ve Tarr, M.A., (2000). Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter, *Environmental Science and Technology*, **34**, 444-449.
- Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N. ve Mantzavinos, D., (2004). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation, *Journal of Hazardous Materials B*, **108**, 95-102.
- Suslick, K.S., Hammerton, D.A. ve Cline Jr., R.E., (1986). The sonochemical hot spot, *Journal of American Chemical Society*, **108**, 5641-5650.
- Suslick, K.S., (2000). Sonoluminescence and sonochemistry, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, **361**, 342-368.
- Taylor, J.E., Cook, B.B. ve Tarr, M.A., (1999). Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, **6**, 175-183.
- Wheat, P.E. ve Tumeo, M.A., (1997). Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity, *Ultrasonics Sonochemistry*, **4**, 55-59.
- Yim, B., Yoo, Y. ve Maeda, Y., (2003). Sonolysis of alkyphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III), *Chemosphere*, **50**, 1015-1023.