

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA
MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİNİN
BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞE ETKİSİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM ENROLU
BİLİMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Gülsüm Emel ZENGİN
501980242011**

104022

104022

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Ocak 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Şubat 2001**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Olcay TUNAY
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Kadir ALP (İTÜ)
Doç.Dr. Beyza ÜSTÜN (YTÜ)**

OCAK 2001

ÖNSÖZ

Tez çalışmamı yöneten ve yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a eğitimime değerli görüşleriyle katkıda bulunduğu, çalışmam boyunca ilgi ve desteğini esirgemediği için teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında emeği geçen, bilgi ve birikimiyle bana destek olan sevgili hocam sayın Doç. Dr. Işık KABDAŞLI'ya teşekkür ederim.

Numune alımı sırasında gösterdikleri yardım için Tuzla Organize Bölge Yönetimine ve özellikle Canan ÖRS'e, numune alımının son derece zor bir işlem olmasına karşın titiz ve özverili tutumlarıyla yardımcı olan tesis ilgililerine ve özellikle Bağrür KEBAPÇI'ya teşekkür ederim.

İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvar personeline deneysel çalışmam sırasında verdikleri destek için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, ilgi ve desteklerini esirgemeyen sevgili dostlarım Pelin ONGAN ve Serdar DOĞRUEL'e, bilgi ve tecrübeleriyle katkıda bulunan sevgili Melike GÜREL, Özlem KARAHAN, Güçlü İNSEL, Tuğba ÖLMEZ ve Hakan DULKADİROĞLU'na ve laboratuvarında aynı mekanı paylaştığım sevgili arkadaşlarım Atakan ŞAFAK, Mehmet ÇETİN, Berker YELMEZ, Gülşen AKGÜN, Pelin ÖZCAN ve Alpaslan EKDAL'a manevi destekleri için teşekkür ederim.

Sevgili hocam Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN ve her anımda yanımda olan sevgili aileme hoşgörülerini ve bana olan inançları nedeniyle teşekkür ederim.

Ocak 2001

Gülsüm Emel ZENGİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	
2.1. Deri Endüstrisi	3
2.1.1. Endüstrinin Genel Tanımı	3
2.1.2. Hammaddeler	3
2.1.3. Üretim Prosesleri ve İşlemleri	4
2.1.3.1. Büyükbaş derilerin işlenmesi	4
2.1.4. Alt kategorizasyon	8
2.1.5. Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Atıksu Karakterizasyonu	10
2.1.5.1. Su kullanımı ve atıksu kaynakları	10
2.1.5.2. Kirletici parametreler ve atıksu karakterizasyonu	11
2.2. Deri Endüstrisi Atıksuları Arıtma Alternatifleri	11
2.3. Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi	13
2.4. Biyolojik Arıtma	22
2.4.1. Aktif Çamur Sistemleri	22
2.4.2. Atıksu Karakterizasyonu	23
2.4.3. Proses Kinetiği	26
2.4.3.1. Mikrobiyal çoğalma	26
2.4.3.2. Mikrobiyal bozunma	28
2.4.3.3. İçsel solunum modeli	29
2.4.4. KOİ Bileşenlerinin Belirlenmesi	31
2.4.4.1. İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi	31
2.4.4.2. Kolay ayrışabilen KOİ (S _S) bileşeninin belirlenmesi	37
2.4.5. Kinetik ve Stokiyometrik Katsayıların Belirlenmesi	38
2.4.5.1. Heterotrofik Dönüşüm Oranı, Y _H	38
2.4.5.2. İçsel Solunum Hızı, b _H	39

2.4.5.3. Maksimum oğalma Hızı, $\hat{\mu}_H$	40
3. MAP ÇÖKTÜRMESİNİN DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDAKİ YERİ	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	46
4.1. Deneysel alıőmanın Planlanması	46
4.2. rnek Tesisin Tanıtımı ve zellikleri	47
4.3. Materyal ve Metod	50
4.3.1. Biyolojik Karakterizasyon Deneyleinin Yürütölüşü	51
4.4. Magnezyum Amonyum Fosfat öktürmesi	52
4.5 Magnezyum Amonyum Fosfat öktürmesi Sonrası Biyolojik Karakterizasyon	59
4.5.1 Basit öktürme ve MAP öktürmesi uygulanmış atıksularda inert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi	59
4.5.2 Kinetik ve stokiyometrik katsayıların belirlenmesi	62
4.5.2.1. Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H 'ın belirlenmesi ve kolay ayrışabilir substrat S_S 'in belirlenmesi	62
4.5.2.2. İçsel solunum hızı b_H 'ın belirlenmesi	67
4.5.2.3. Maksimum oğalma hızı $\hat{\mu}_H$ 'ın belirlenmesi	67
4.6 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	70
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	82

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Deri endüstrisi için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartları	10
Tablo 2.2 Altkategori bazında atıksu miktar ve karakteri	11
Tablo 2.3 Farklı sıcaklıklarda hesaplanan çözünlülük çarpımı değerleri	15
Tablo 2.4 İçsel solunum modelinin karbon giderimi için proses kinetikleri ve stokiyometrisi	33
Tablo 4.1 Proses Profili	48
Tablo 4.2 Atıksu Karakterizasyonu	52
Tablo 4.3 Basit çöktürme sonrası atıksu karakterizasyonu	53
Tablo 4.4 Toplam Atıksu I'de sülfür oksidasyonu sonuçları I	53
Tablo 4.5 Toplam Atıksu I'de sülfür oksidasyonu sonuçları II	54
Tablo 4.6 Toplam Atıksu I'de sülfür oksidasyonu sonuçları III	54
Tablo 4.7 Toplam Atıksu II'de sülfür oksidasyonu sonuçları I	54
Tablo 4.8 Toplam Atıksu II'de Yürütülen Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları	55
Tablo 4.9 Toplam Atıksu I'de krom giderimi için uygulanan işlemler ve çıkış konsantrasyonları	56
Tablo 4.10 Toplam Atıksu I'e Uygulanan Polielektrolit İlaveli Basit ve Kimyasal Çöktürme Sonuçları	56
Tablo 4.11 Toplam Atıksu I'e uygulanan MAP çöktürmesi sonuçları	57
Tablo 4.12 Toplam Atıksu II'de farklı magnezyum dozajlarında yürütülen MAPçöktürmesi sonuçları	57
Tablo 4.13 pH'ın MAP çöktürmesi verimine etkisi	58
Tablo 4.14 Atıksu Karakterizasyonu	59
Tablo 4.15 Basit çöktürülmüş atıksuda KOİ ölçüm sonuçları	60
Tablo 4.16 MAP çöktürmesi uygulanmış atıksuda KOİ ölçüm sonuçları	60
Tablo 4.17 Literatür değerleri	70
Tablo 4.18 Literatürde yer alan ham atıksu karakterizasyonu	71
Tablo 4.19 Literatürde ham atıksuya uygulanan kimyasal çöktürme sonuçları	72
Tablo 4.20 Literatür ve yapılan deneysel çalışma sonuçlarının KOİ bileşenleri açısından karşılaştırılması	73

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>	
Şekil 2.1	Büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinin işlenmesi akım şeması	9
Şekil 2.2	KOİ Bileşenleri	25
Şekil 2.3	Çözünmüş KOİ Bileşenleri	26
Şekil 2.4	Partiküler KOİ Bileşenleri	27
Şekil 2.5	Monod Bağıtısına ilişkin grafik	28
Şekil 2.6	İçsel solunum modeli proses şeması	30
Şekil 2.7	Ham atıksu, süzölmüş atıksu ve glikoz reaktörlerinin inert KOİ profilleri	34
Şekil 2.8	OTH profili	37
Şekil 2.9	OTH profili ve KOİ profili ile Y_H belirlenmesi	39
Şekil 2.10	Yüksek F/M oranında OTH profili	41
Şekil 2.11	$\hat{\mu}_H - b_H$ 'ın belirlenmesi	42
Şekil 4.1	Proses akım şeması	49
Şekil 4.2	Basit çöktürme – Y_H grafiği (OTH Profili)	64
Şekil 4.3	Basit çöktürme – Y_H grafiği (KOİ Profili)	64
Şekil 4.4	MAP çöktürmesi – Y_H grafiği (OTH Profili)	65
Şekil 4.5	MAP çöktürmesi – Y_H grafiği (KOİ Profili)	65
Şekil 4.6	Basit çöktürme – S_S grafiği	66
Şekil 4.7	MAP çöktürmesi – S_S grafiği	66
Şekil 4.8	Basit çöktürme – $\hat{\mu}_H$ grafiği	67
Şekil 4.9	MAP çöktürmesi – $\hat{\mu}_H$ grafiği	67
Şekil 4.10	Basit çöktürme – b_H grafiği	68
Şekil 4.11	MAP çöktürmesi – b_H grafiği	68

SEMBOL LİSTESİ

	<u>Birim</u>
b_H	: İçsel Solunum Hızı [T ⁻¹]
C_I	: Toplam inert KOİ konsantrasyonu [ML ⁻³]
C_S	: Toplam ayrışabilen KOİ konsantrasyonu [ML ⁻³]
C_T	: Toplam KOİ [ML ⁻³]
f_{ES}	: Çözünmüş inert mikrobiyal ürünlere dönüştürülen içsel solunum katsayısı [-]
f_{EX}	: Partiküler inert mikrobiyal ürünlere dönüştürülen içsel solunum katsayısı [-]
k_d	: Bozunma katsayısı [T ⁻¹]
K_h	: Hidroliz hız katsayısı [T ⁻¹]
K_s	: Yarı doygunluk sabiti [T ⁻¹]
S_H	: Hızlı hidroliz olabilen KOİ konsantrasyonu [ML ⁻³]
S_I	: Çözünmüş inert KOİ [ML ⁻³]
S_P	: Çözünmüş inert mikrobiyal ürünler [ML ⁻³]
S_S	: Kolay ayrışabilen KOİ [ML ⁻³]
S_T	: Toplam çözünmüş KOİ [ML ⁻³]
X	: Biyokütle konsantrasyonu [ML ⁻³]
X_H	: Heterotrofik biyokütle [ML ⁻³]
X_I	: Partiküler inert KOİ [ML ⁻³]
X_P	: Partiküler inert mikrobiyal ürünler [ML ⁻³]
X_S	: Yavaş hidroliz olabilen KOİ [ML ⁻³]
X_T	: Toplam partiküler KOİ [ML ⁻³]
Y_H	: Heterotrofik dönüşüm oranı [M KOİ/M KOİ]
Y_{SP}	: Çözünmüş inert mikrobiyal ürünlerin toplam ayrışabilen KOİ'ye oranı [-]
Y_{XP}	: Partiküler inert mikrobiyal ürünlerin toplam ayrışabilen KOİ'ye oranı [-]
α_D	: İçsel solunum modeli için çoğalmaya bağlı çözünmüş inert mikrobiyal ürünler oluşum katsayısı [-]
μ	: Spesifik çoğalma hızı [T ⁻¹]
$\hat{\mu}_H$: Maksimum heterotrofik çoğalma hızı [T ⁻¹]

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİNİN BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞE ETKİSİ

ÖZET

Günümüzde azot, çevrede oluşturduğu olumsuz etkileri nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Zira azot deşarj edildiğinde alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olmaktadır. Bu nedenle azot arıtılması gereken bir parametre olarak ele alınmakta ve araştırmalar, yüksek verimli azot giderme yöntemleri üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Bu çerçevede bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda azot bulundurabilen deri endüstrisi atıksularında azot giderimi üzerinde çalışmalar önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada deri endüstrisi atıksularından azot giderimi için kullanılabilir diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyeli olan magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi incelenmiştir.

Çalışmanın amacı doğrultusunda deri endüstrisi atıksularında azot giderimi için kullanılması düşünülen magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin bir ön arıtma olarak uygulama esasları belirlenmiştir. Bu esaslar doğrultusunda uygulanan MAP çöktürmesi sonucunda yüksek oranda amonyak azotu giderilmiş ve işlem sonunda kalan azot miktarı da biyolojik arıtmanın nütrient ihtiyacına karşı gelmesi nedeniyle nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin kullanım ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde ön arıtma olarak MAP çöktürmesinin ve yine deri endüstrisi atıksularında yaygın olarak kullanılan basit çöktürmenin karşılaştırmalı olarak biyolojik arıtılabilirliğe etkileri incelenmiştir. Bu çerçevede; atıksuyun biyolojik karakterini belirlerken esas alınan kriterler; atıksuyun inert KOİ bileşenlerindeki ve biyolojik arıtmayı karakterize eden katsayılarıdaki değişimler olmuştur. Çünkü arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan çözünmüş ve partiküler KOİ bileşenleri arıtma tesisinin çıkış suyu kalitesini, verimini etkilemekte ve sağlanması gereken deşarj limitlerini aşmasına neden olabilmektedir.

Bu parametrelerin belirlenmesiyle birlikte MAP çöktürmesinin ve basit çöktürmenin atıksuyun biyolojik karakterine etkileri, literatürde yer alan deri endüstrisi atıksuları üzerinde uygulanmış kimyasal çöktürme uygulamaları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda MAP çöktürmesinin basit çöktürmeye oranla çok daha yüksek düzeyde askıda madde ve organik madde giderdiği; bu giderimlerin kimyasal çöktürme performansına yakın olduğu ve biyolojik arıtılabilirlik açısından da kimyasal çöktürme ile benzer bir performans sergilediği belirlenmiştir. Sonuç olarak; deri endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürmeye alternatif bir arıtma yöntemi olarak MAP çöktürmesinin uygulanması ile hem amonyak giderilmekte hem de ön arıtma performansı ve biyolojik arıtılabilirlik açısından kimyasal çöktürme ile eşdeğer avantajlar sağlanmış olmaktadır. Ayrıca deri endüstrisi atıksularında kromun kaynak bazında arıtılması gerçekleştiğinde MAP çöktürmesi sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak değerlendirilmesi imkanı da bulunmaktadır.

MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE PRECIPITATION IN TANNERY WASTEWATERS AND ITS EFFECT ON THE BIOLOGICAL TREATABILITY

SUMMARY

Recently, because of its adverse effects on the environment, nitrogen has to be considered carefully. Because when nitrogen is discharged into the receiving body, it causes eutrophication and as a result deterioration of water quality. Therefore nitrogen is considered as a parameter to be treated and researches are focus on nitrogen treatment processes. Consequently, the studies focus on the treatment of tannery wastewaters including high concentrations of nitrogen is getting importance.

In this study, the magnesium ammonium phosphate precipitation will be studied in the tannery wastewaters to remove nitrogen because of its ease of operation when it's compared with the other methods and having an opportunity to use the sludge as a fertilizer.

The objective of the study was to determine the potential of MAP precipitation as a pretreatment in tannery wastewaters and according to the experimental results of MAP precipitation; ammonium was removed with a high efficiency that the need of nitrification-denitrification processes were eliminated. Within the results obtained, the impact of MAP precipitation and simple settling (which is a common process used in tannery wastewaters) on the biological treatability of the wastewater was investigated. To determine the biological characterization of the wastewater, inert COD fractions, kinetic and stoichiometric coefficients were taken as the main criteria. Because the change in the inert COD fractions in the effluent of the wastewater treatment system can affect the quality, the efficiency of the effluent and also can cause problems in reaching the discharge limitations.

By assessing the inert COD fractions, kinetic and stoichiometric coefficients, the impact of MAP precipitation and simple settling on the biological treatability of the wastewater was evaluated by comparing these two processes within the studies of chemical precipitation on tannery wastewaters in literature. As a result of the evaluation; it was clear that when it's compared with the simple settling; the suspended solids and the organic matter were removed in higher efficiencies with MAP precipitation and these removal efficiencies and the performance of biological treatability is found to be similar with the chemical precipitation. Consequently; the removal of ammonium in high efficiencies, the performance of pretreatment and biological treatability being similar to chemical precipitation and also the opportunity to use the sludge as a fertilizer if the chromium in the wastewater is removed makes MAP precipitation as an alternative treatment method to chemical precipitation in tannery wastewaters.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Hızla gelişen endüstri dallarının bir sonucu olarak endüstriyel atıksuların kirlilik yükleri, miktarları farklılaşmaktadır. Bu nedenle, uygulanmakta olan arıtma teknolojileri çoğunlukla yetersiz kalmaktadır. Buna paralel olarak artan çevre bilinci ve endüstriyel atıksuların çevre üzerinde oluşturduğu tahribatın boyutlarının büyümesi deşarj standartlarının sıkılaştırılmasına neden olmuştur. Sonuç olarak endüstri tiplerinin ve proseslerinin sürekli geliştiği, değiştiiği dikkate alındığında, günümüzde bunların oluşturduğu sorunlara cevap verebilecek arıtma teknolojilerinin oluşturulması zorunlu hale gelmiştir.

Farklı kirlilik kaynaklarından gelen azot, bu açıdan dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Azot, deşarj edildiğinde alıcı ortamlarda ötrofikasyona ve bunun sonucu olarak su kalitesinin bozulmasına yol açtığından, artık günümüzde öncelikle arıtılması gereken bir parametre olarak ele alınmaktadır. Azot arıtımında, yaygın olarak kullanılan biyolojik ve fiziksel-kimyasal yöntemlerin; maliyetinin yüksek olmasının yanı sıra işletmelerinde de güçlüklerle karşılaşılmaktadır. Özellikle bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda azot bulunduran deri endüstri atıksularının ve benzerlerinin bu kapsamda ele alınması ve bu parametrenin arıtılmasında güvenilir ve ekonomik teknolojilerin kullanımı gerekmektedir.

Bu çerçevede, azot gideriminde kullanılan diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek verimde amonyak azotu giderebilen ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyeli olan magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin uygulama esaslarının tanımlanması ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin sadece azot üzerinde etkisini de belirlemek yeterli olmayacağından diğer parametreler üzerinde de etkisinin belirlenmesi bu prosesin kullanımını yaygınlaştırmak açısından önemlidir. Bu nedenle magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi prosesinin azot giderilmesi açısından ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmesi ihtiyacının yanı sıra kullanıldığı

endüstrinin arıtma sistemi şemasına bağlı olarak diğer parametreler üzerine de etkisinin belirlenmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Çalışmanın amacı; deri endüstrisi atıksularında, magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ile amonyak azotu gideriminin uygulama esaslarının tanımlanması ve magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği üzerine etkisinin, deri endüstrisi atıksularının arıtımında kullanımı yaygın olan basit çöktürme ile karşılaştırmalı olarak, belirlenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda 2. bölümde deri endüstrisi ile ilgili genel bilgiler, MAP çöktürmesi ve biyolojik arıtılabilirliğin belirlenmesi üzerine yapılan literatür taramasının sonuçları verilmiştir.

3. bölüm MAP çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularının arıtımındaki yerinin belirlenmesi amacıyla yapılan değerlendirmeleri kapsamaktadır.

Deneysel çalışmanın yer aldığı 4. bölümde öncelikle deneysel çalışmanın planlaması yapılmıştır ve örnek tesisin tanıtımı, özellikleri ile materyal ve metot anlatılmıştır. Deney sonuçları ise bu bölümde iki ayrı alt bölümde sunulmuştur. MAP çöktürmesi ve MAP çöktürmesi sonrası biyolojik karakterizasyon deney sonuçları verildikten sonra bu sonuçların değerlendirilmesi diğer arıtma alternatiflerinin arıtılabilirliği ile ilgili değerlendirme ile birlikte verilmiştir.

5. bölümde ise çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve konu ile ilgili öneriler sunulmuştur.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1. Deri Endüstrisi

2.1.1. Endüstrinin Genel Tanımı

Deri endüstrisi, ham veya yarı işlenmiş hayvan derilerini vidala, yarma, süet, kürk, napa, kösele, güderi, küçükbaş vidala gibi işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere karşı gelen yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsamaktadır. İşlenmiş derilerin deri eşyalara dönüştürülmesi bu kategorinin kapsamı dışındadır. Krom talaşı, kösele kırpıntısı, tutkal ve diğer hammaddelerden genellikle ayakkabı taban astarı üretimi de kapsam dışındadır (Artan,1984).

Deri işlemenin Anadolu'da tarihten önceye uzanan bir geçmişi vardır. Selçuklu ve Osmanlı dönemlerinde de ayakkabı, giyim eşyası, koşum takımları, savaş araç ve donanımı, kitap cildi vb. yapımında kullanılmak üzere ham derilerin işlenmesi yaygındı. Ancak Avrupa'da endüstrileşme devrimi ile modern deri işleme endüstrisinin temelleri kurulurken, Osmanlı ülkesinde geleneksel deri işleme teknikleri devam etmiştir. Cumhuriyet döneminde, deri endüstrisi 1950'lere kadar geleneksel tekniklerle kösele üreten küçük imalathaneler olarak faaliyet göstermiş, 1950'lerden sonra modern tekniklerin uygulanmasına başlanmıştır. 1970'lerden sonra deri konfeksiyon ihracatının artması ile deri üretimi büyük gelişme göstermiş ve günümüzde tekstilden sonra en önemli ihracatı sağlayan endüstri durumuna gelmiştir (Artan, 1984).

2.1.2. Hammaddeler

Deri endüstrisinde ana hammadde ham deridir. Kullanılan ham deriler küçükbaş ve büyükbaş hayvan derileri olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Türkiye'de büyük miktarlarda kullanılan küçükbaş ham deriler; koyun, kuzu, keçi ve oğlak, büyükbaş ham deriler de sığır, dana, manda ve malaktır. Bunların yanı sıra daha az miktarlarda at, katır ve deve derileri ile av ve kürk hayvanlarının derileri de işlenmektedir (Artan, 1984).

Ham deriler birçok farklı işlenmiş deri çeşitlerine dönüştürülmektedir. Türk Standartları 219 (TS 219) ve TS 234 standartları; derileri işleme tarzları ve kullanma yerlerine göre sınıflandırmaktadır. Üretimi yaygın ve üretim miktarları diğerlerine göre daha büyük miktarlarda olan işlenmiş deri çeşitlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

Harçlı Kösele: Ağır sığır ve manda derilerinden bitkisel ve sentetik sepileme maddeleri kullanılarak hazırlanan bu köseleler ayakkabı ve terliklerin alt kısımlarının yapımında kullanılmaktadır.

Kromlu Kösele: Krom tuzlarıyla sepilene ağır sığır ve manda derilerinden elde edilen bu köseleler ayakkabı tabanının yapımında kullanılmaktadır.

Semikrom Kösele: İnek ve öküz derilerine önce bitkisel ve sentetik sepileme, sonra da krom sepileme olmak üzere iki aşamalı sepileme uygulanarak üretilen bu köselelerden spor malzemesi yapılmaktadır.

Vidalı: Büyükbaş hayvan derilerine genellikle krom sepilemesi uygulanarak ayakkabı yüzlüğü, çanta ve döşemelik yapımında kullanılmaktadır.

Süet: Her türlü büyük ve küçükbaş hayvan derilerinden krom sepilemesi yöntemiyle elde edilen ve derinin iç kısmı zımparalanarak kadife görünümü kazandırılan bu mamul konfeksiyon üretiminde kullanılmaktadır.

Napa: Koyun ve keçi derilerinin krom sepilemesiyle elde edilmektedir (Artan, 1984).

2.1.3. Üretim Prosesleri ve İşlemleri

Deri işleme proses ve işlemleri; kireçlik proses ve işlemleri, sepileme, ikinci sepi-boyama-yağlama ve son işlemler olmak üzere dört ana grupta toplanabilmektedir. Büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinin işlenmesinde kullanılan bu proses ve işlemlerden çalışmaya konu olan büyükbaş deri işlentisi aşağıda açıklanmıştır (Artan,1984).

2.1.3.1. Büyükbaş derilerin işlenmesi

Kanatlara ayırma ve budama: Tesise genellikle tuzlu kuru olarak gelen büyükbaş hayvan derilerinin önce baş derileri ve kenarlardaki işe yaramaz kısımları budanarak

ayrılmaktadır. Daha sonra, kolay işlenmesi için deri belkemiği boyunca kesilerek iki kanada bölünmektedir. Kanatlara ayırma bazı yerlerde kıl giderme veya sepilemeden sonra da yapılabilir (Artan, 1984).

Islatma ve yıkama: Üretime tuzlanmış olarak gelen deriler havuz, pervane veya dolaplarda ıslatılarak kurutma sırasında kaybettikleri nem geri verilmekte, yumuşatılmakta ve temizlenmektedir. Islatma sonrası yapılan yıkama ile toprak, tuz, kan, pislik ve lifli yapıda olmayan proteinler giderilmektedir. Bu işlem sırasında deriyi koruyan tuz uzaklaştırıldığından, bakteriyel aktiviteyi önlemek için bakterisit kullanılabilir. Ancak bakterisit ilavesi başlangıçtaki yıkama prosesinde ve belirli deri cinsleri için uygulanmaktadır. Derinin cinsine bağlı olarak kıl giderme, sama, sepi ve boyama adımlarından sonra da yıkama yapılabilir (Artan, 1984; Tünay, 1996).

Kavaleta: Derilerin iç yüzündeki fazla yağ ve et, kavaleta bıçakları ile ya da döner spiral bıçakların bulunduğu kavaleta makinelerinde giderilmektedir. Kavaleta işlemi kıl giderme işleminden sonra da yapılabilir. Deriden ayrılan parçalar sürekli akan su ile uzaklaştırılmakta ya da değerlendirilmek üzere toplanmaktadır (Artan,1984).

Kireçlik-kıl giderme: Derideki kılların, kimyasal yöntemlerle genellikle alkali ortamda sülfürle indirgeme yapılarak giderilmesi işlemine verilen addır. Alkali ortam kireç ilavesiyle sağlanırken, indirgeme işlemi; kıla ve kıl köklerini tahrip eden, üst deriyi gevşeterek çözünür deri proteinlerini gideren sodyum sülfür (zırnık), sodyum sülfhidrat gibi kimyasal maddeler kullanılarak sağlanmaktadır. Kireçleme işlemi pervane (genelde büyükbaş derilerinin işlenmesinde) veya dolaplarda (genelde küçükbaş derilerinin işlenmesinde) yapılmaktadır. Islatılmış deri ağırlığına göre %3-5 zırnık, %5 veya daha fazla kireç kullanılarak 12-36 saat (genelde 17-18 saat) kireçlik uygulanmaktadır. Emülgatör ve antiseptiklerin kullanılmasıyla derideki yağlar da büyük ölçüde giderilmektedir. Dolap veya pervane her saat 5-15 dakikada bir çalıştırılarak homojenlik sağlanmaktadır. Kireçlikte gevşetilen kıllar ve üst deri genellikle makineli bıçaklarla sökülerek giderilmektedir ve sürekli akan suyla uzaklaştırılmaktadır ancak kılın geri kazanılarak değerlendirilmesi de mümkündür (Artan, 1984; Tünay, 1996).

Kireç giderme: Kireçlik sonrası deride kalan alkali kimyasal maddelerin (kirecin) sepilemeden önce deriden uzaklaştırılması gerektiğinden bu adımda amonyum tuzları (amonyum sülfat veya amonyum klorür) kullanılmaktadır. Bu tuzlar kalıntı kireci çözünür hale getirip daha sonraki yıkama ile uzaklaştırılabilmesini sağlamakla birlikte derinin pH'sını da sama prosesi için uygun hale getirip alkali şişmeyi azaltmaktadır (Artan, 1984).

Sama: Tripsin gibi proteolitik enzimlerin kullanımı ile kolajen protein elyafı, kıl dipleri deriden uzaklaştırılmaktadır. Enzimler, amino asit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarının hidrolize uğratarak kolajen protein elyafının ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Sama prosesi ile ayrıca kıl kökleri ile istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilmektedir. Kireç giderme ve sama çoğu zaman tek bir adımda gerçekleştirilmektedir. Sama prosesi Türkiye'de genelde dolaplarda yapılmaktadır ve işlenen deriye bağlı olarak birkaç saatten bir güne kadar sürebilmektedir. İşlem tamamlandığında gevşemiş ve çözülmüş maddelerin giderilmesi için deriler iyice yıkanmaktadır. Sama prosesinde derinin kayganlığı ve gözenekliliği artırılmış ve kırıksıklıkları giderilmiş olmaktadır (Artan, 1984; Tünay, 1996).

Piklaj (Salamura): Sepileme öncesi asit ortam yaratılarak derinin sepiye hazırlanma işlemidir. Kromlu sepileme maddelerinin alkali koşullarda çözünürlükleri az olduğundan piklaj ile kromun deri üzerinde çökmesi önlenmiş olmaktadır. Bu işlemde asit ortam sülfürik asit kullanılarak sağlanmaktadır. Ancak sülfürik asit deriyi aşırı şişirdiğinden bunu önlemek için beraberinde sodyum klorür kullanılmaktadır. Piklaj işlemi genellikle dolaplarda yürütülmekle birlikte mikser kullanımı da söz konusu olabilmektedir. Çoğunlukla bu işlem birkaç saat (2-3 saat) içinde tamamlanmaktadır. Bu proses sırasında derinin hafif şişmesi kolajen protein elyafının ayrılmasını sağlayarak sepinin deriye daha iyi işlemesine zemin hazırlamaktadır (Artan, 1984).

Sepileme: Sepileme maddeleri derideki kolajen elyafı ayrışmaya, çürümeye dayanıklı kararlı hale getirmektedir. Sepileme maddeleri olarak krom (III) tuzları, bitkisel sepi maddeleri ve sentetik sepileyiciler kullanılmaktadır. Bitkisel sepi olarak genellikle mimoza ve meşe palamudu kullanılmaktadır. Dolaplarda yürütülen ve genelde 6-14 saat süren proseste ayrılmış kolajen elyafın kromla reaksiyonunu kolaylaştırmak için sodyum bikarbonat ve formik asit kullanılmaktadır. Bitkisel sepileme esas olarak ağır

derilerden kösele yapımında uygulanmakta ve 3-6 ay gibi uzun süreler devam edebildiği için genellikle havuzlarda yürütülmektedir (Artan, 1984).

Sıkma, yarma ve traşlama: Krom sepilemeden çıkan deri önce merdaneler arasından geçirilerek sıkılmakta ve fazla nemi alınmaktadır. Deri daha sonra üniform bir kalınlığa getirilmek üzere yarma makinesine verilmektedir. Deri yeterince kalınsa bu işlem sonucunda ayrılan ve yarma deri olarak adlandırılan iç kısmı süet vb. türde işlenmiş deri yapımında kullanılmaktadır. Yarma sonrasında asıl deride kalan, yarma bıçağının almadığı etli kısımlar traşlama işlemiyle giderilmektedir. Traşlama işlemi ile deriyi istenen kalınlığa getirmek mümkündür. Traşlama sonrası kalan artıklar krom talaşı olarak adlandırılmaktadır (Artan, 1984).

Ağartma: Kösele yapımında kullanılan bu işlem; bitkisel sepilemeden çıkan derilerin sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle ağartma prosesine tabi tutulmasıdır (Artan, 1984).

Nötralizasyon: Sepileme sonrası deri asiditesi sodyum bikarbonat, sodyum formiyat, tiyosülfat ve polifosfatlar gibi bazik maddeler kullanılarak giderilmektedir (Tünay, 1996).

İkinci sepi (retanaj): İşlenmiş deri kısa bir süre tekrar sepileme işlemine tabi tutulmaktadır. Dolaplarda birkaç saat süre ile yürütülen ikinci sepi işleminde ilkinden farklı sepileme maddeleri kullanılabilir (Artan, 1984).

Boyama-Yağlama: Dolaptaki ikinci sepi şerbeti dökülerek boya çözeltili doldurulmaktadır ve deriler boyanmaktadır. Kullanılan boyalar genellikle asidik ve direkt boyalardır. Yağlama işlemi ise dolaptaki boya çözeltilisinin boşaltılıp yerine bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonlarının konularak gerçekleştirilmektedir. Kullanılan maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve yırtılmaya karşı dayanıklılık vermektedir (Artan, 1984).

Son işlemler: Bunlar deriye çeşitli mekanik özellikler kazandırmak üzere yürütülen kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj gibi işlemlerdir. Kurutma açık havada veya fırınlarda yapılmaktadır. Tavlama deriye belli oranda nem vermek için yapılmaktadır. İskefe işleminde deriler bir makinede mekanik olarak

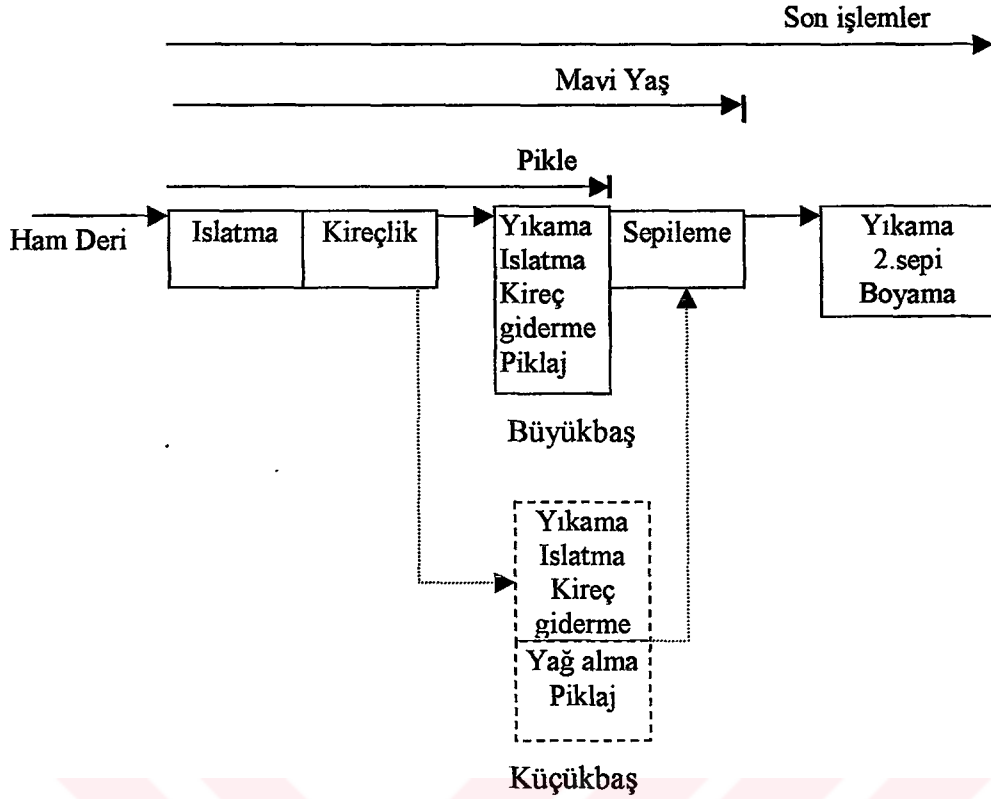
yumuşatılmaktadır. Yumuşatılmış deriler gergeflerde dört tarafından gerilmektedir. Derinin kenarlarındaki işe yaramayacak küçük parçalar budanmaktadır. Finisajda birkaç kat halinde su ve çözücü bazlı maddeler uygulanarak derinin aşınma direnci ve görünüşü iyileştirilmektedir (Artan, 1984; Tünay, 1996).

2.1.4. Altkategorizasyon

Altkategorizasyonunun amacı; aynı kategori içinde olmasına rağmen üretim farklılıkları olan veya aynı ürünü farklı proses ve yöntemlerle üreten tesislerin atıksularında oluşacak karakter farklılıklarını belirlemektir. Endüstrinin kendi içinde altkategorilere ayrılması sonucunda da atıksu kontrol ve kısıtlama esasları belirlenebilmektedir. Altkategorizasyon için dikkate alınan başlıca faktörler; üretim prosesi ve teknolojisi, hammaddeler, ürünler, su kullanımı, tesis büyüklükleri, tesislerin yaşı ve verimleri, personel durumları, atıksu özellikleri, atıksu arıtma teknolojisi, yatırım maliyetleri ve atıksu dışında diğer kirleticilerin durumu şeklinde sıralanabilmektedir (Tünay, 1996).

Deri endüstrisinde altkategorizasyon ham deri türü, işlenti düzeyi ve kullanılan maddeler esas alınarak yapılmaktadır. Deri endüstrisinde kullanılan ham derinin cinsi, deri işleme adımlarını büyük ölçüde değiştirmektedir. Ayrıca hammaddenin deri işleme endüstrisine ne durumda geldiği de önemlidir. Örneğin, pikle derilerin işlenmesi sadece sepilme ve sepilme sonrası işlem adımlarını içermektedir. Deri endüstrisi için iki önemli ham deri cinsi; büyükbaş ve küçükbaş hayvan derileri olarak sıralanabilmektedir.

Altkategorizasyona baz teşkil eden faktörler işlenti düzeyi ve işlem adımları olarak ele alınmaktadır. Özellikle kireçleme-kıl gidermenin varlığı ve tipi, büyük atıksu miktarlarına ve yüksek kirletici yüklerine sahip olması nedeniyle önemlidir. Kürsüet derilerinin ve pikle veya sepilenmiş derilerin işlenmesinde bu adım bulunmamaktadır. Sepilme işleminin varlığı ve bu proseste hangi sepilme maddesinin kullanıldığı altkategorizasyon için önemli bir etkidir. Sepilemede krom veya bitkisel sepiler gibi krom-dışı sepi maddelerinin kullanılması, sepilenmiş derilerin bu işlem adımını içermemesi; atıksu hacmini ve atıksuyun kirletici yüklerini önemli oranda etkilemektedir. Şekil 2.1.'de deri endüstrisine giren hammaddenin işlenti düzeylerine göre tabi tutulduğu işlem adımları gösterilmiştir (Tünay, 1996).



Şekil 2.1. Büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinin işlenmesi akım şeması

Bu çerçevede Türkiye’de deri endüstrisi 6 altkategoriyeye ayrılmaktadır ve bunlar aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Tünay, 1996):

1. Büyükbaş derilerin kromlu sepilenmesi ve son ürün eldesi
2. Büyükbaş derilerin bitkisel madde ile sepilenmesi ve son ürün eldesi
3. Büyükbaş sepilenmiş derilerden son ürün eldesi
4. Küçükbaş derilerden son ürün eldesi
5. Küçükbaş pikle derilerden son ürün eldesi
6. Küçükbaş derilerden kürk-süet eldesi

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde sadece atıksu deşarj kalitesi esas alınmış olup deşarj standartları tüm deri üretimleri için tek bir tablo ile verilerek bütün altkategorizasyonlar için tanımlanmamıştır. Deri endüstrisi için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartları Tablo 2.1.’de verilmektedir. Bu tabloda, azot parametresi yer almamaktadır. Ancak Avrupa Birliğinde getirilen azot standartları paralelinde Türkiye’de de azot standardının oldukça kısa süreler zarfında gelmesi beklenmektedir.

Tablo 2.1 Deri endüstrisi için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	mg/l	150	100
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	250	200
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	200	150
Yağ ve Gres	mg/l	30	20
Sülfür (S)	mg/l	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.3
Toplam Krom	mg/l	3	2
Balık Biyodeneyi (ZSF)		4	4
pH		6-9	6-9

2.1.5. Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Atıksu Karakterizasyonu

2.1.5.1. Su kullanımı ve atıksu kaynakları

Deri endüstrisinde son işlemler dışındaki tüm adımlarda önemli miktarlarda su kullanılmakta ve çoğu işlemde sonra da yıkama yapılmaktadır. Kullanılan suların tamamı atıksuya dönüşmektedir. Deri endüstrisinde su; ham derilerin yıkanması ve ıslatılması, kimyasal maddelerin derilerle reaksiyona girebilmesi için gerekli ortamı sağlaması, boyama ve yağlama adımlarında kullanılan kimyasal maddelerin taşıyıcı olması, işleme adımlarının sonunda istenmeyen ürün veya kalıntıların derinin üzerinden uzaklaştırılması ve üretim alanları ile donanımın temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Artan, 1984; Tünay, 1996).

2.1.5.2. Kirletici parametreler ve atıksu karakterizasyonu

Deri endüstrisi atıksularında deriden kaynaklanan organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres ve azot yanında işlem sırasında kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan krom, sülfür ve fenoller bulunmaktadır. Ayrıca kullanılan boya, yağ, emülgatör, çözücüler ve bakterisitler dolayısıyla çok sayıda mikrokirleticiler bulunmaktadır. Tablo 2.2’de altkategori bazında atıksu miktar ve karakteri verilmiştir (Tünay, 1996).

Tablo 2.2 Altkategori bazında atıksu miktar ve karakteri

Altkategori	Atıksu miktarı m ³ /ton işlenen deri	KOİ mg/l	AKM mg/l	Sülfür mg/l	T.Krom mg/l
1	29	5000	2000	1000	800
2	23	5000	1700	70	10
3	11.5	3000	800	-	50
4	36	10000	1500	150	100
5	25	1700	700	-	70
6	64	1000	400	-	10

2.2. Deri Endüstrisi Atıksuları Arıtma Alternatifleri

Deri endüstrisi atıksuları içerdiği çok sayıda kirletici madde ve bunların yüksek konsantrasyona sahip olması nedeniyle arıtılması zor olan atıksulardır. Deri endüstrisi atıksularının arıtımı akım ayırımı yapılarak arıtma veya toplam atıksularda arıtma uygulamaları olmak üzere iki açıdan ele alınmaktadır. Akım ayırımında genellikle krom içeren ve sülfür içeren atıksuların ayrı ayrı arıtılıp, bunların diğer atıksular ile birleştirilmeleri uygulanmaktadır.

Akım ayırımının yapıldığı sülfürlü atıksular; kireçlik prosesinde kıl sökme işlemi için kullanılan zırnık ve bu prosesin yıkama suları sonucu oluşmaktadır. Kireçlik ve kireçlik yıkama prosesleri esnasında oluşan atıksular ayrılarak sülfür giderme işlemi yapılabilmektedir. Sülfürün arıtılmasında genellikle dengeleme sonrası sülfür oksidasyonu, nötralizasyon ve karbonizasyon işlemleri uygulanmaktadır. Sülfür oksidasyonunun en büyük avantajı arıtma sonunda sülfür içeren tehlikeli ve katı atık oluşturmamasıdır. Oysaki kimyasal çöktürme işlemi sonucunda bu oluşumların yanısıra maliyet de artmaktadır. Ancak kimyasal çöktürmenin de belirli avantajları mevcuttur. Bu proses, askıda madde ve organik madde yükünü azaltarak bir sonraki arıtma kademelerinin yükünü de azaltmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992; Tünay ve diğ., 1998).

Kromlu atıksuların ayrılmasının pek çok açıdan önemi vardır. Kromlu atıksuların ayrılarak arıtılması durumunda kromun geri kazanımı sağlanarak tehlikeli atık sorunu azalmaktadır. Ayrıca ilerki adımlarda biyolojik arıtma öncesi basit çöktürme ön arıtma adımı olarak yeterli hale gelmektedir. Akım ayırımı yapılmadığı durumda da

krom, deri endüstrisi toplam atıksularının pH' ı krom çöktürmesi için gerekli pH aralığında olduğu için çoğunlukla basit çöktürme ile arıtılabilmektedir. Ancak bu durumda kromun geri kazanılması mümkün olmamaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992; Kabdaşlı ve diğ., 1993).

Akım ayrımı yapıldığı durumda birleştirilen atıksulara basit çöktürmenin uygulanması yeterli olmaktadır. Akım ayrımı yapılmadığında ise krom ve sülfür giderimi için kimyasal çöktürme gerekmektedir. Bir diğer uygulama ise sülfürlü atıksuların ayrılarak sülfürün giderilmesi ve diğer adımlarda basit çöktürme veya kimyasal çöktürmenin uygulanmasıdır. Çünkü atıksuyun pH aralığı uygun olduğu için krom, basit çöktürme işlemi ile çoğunlukla yüksek verimde giderilebilmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının organik madde içeriği çok yüksek olduğundan biyolojik arıtmanın uygulanması gerekmektedir. Genellikle uygulanan, basit veya kimyasal çöktürmeyi takiben aktif çamur prosesidir. Biyolojik arıtma proseslerinin tasarımında azot ve organik madde parametreleri özellikle dikkate alınmaktadır. Çünkü bu adıma kadar bu iki parametre dışındaki kirketiciler (krom, sülfür, AKM) giderilmektedir.

Azotun biyolojik sistemlerle giderilmesi durumunda önemli problemlerle karşılaşmaktadır. Nitrifikasyon prosesi genelde tek başına yeterli olmadığı için azotun tamamen giderilmesi için denitrifikasyon prosesine de ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu durumda bekletme sürelerinin uzatılması ile sistem karmaşık duruma gelmekte ve uygulaması pratik olmayan bir tablo oluşmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

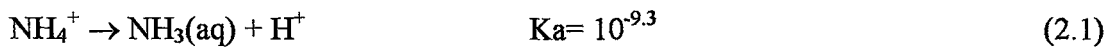
İleri arıtma düzenleri genellikle biyolojik arıtma çıkışında atıksu kalitesinin geliştirilmesi ve mikrokirleticilerin arıtılması için uygulanmaktadır. Bu iki amaç için en fazla kullanılan yöntem aktif karbon sistemidir. Ayrıca biyolojik arıtma dışında amonyağın arıtılması için de ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler evaporasyon, distilasyon, etanolde amonyum sülfat çöktürmesi, ters osmoz ve iyon değişimidir. Ancak, bu ileri yöntemlerden hiçbirinin kullanımı yaygın değildir (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

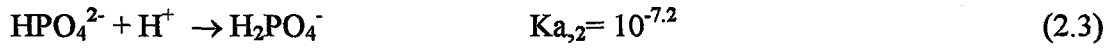
2.3. Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi

Atıksulardan amonyak ve fosfat giderimi için uygulanan magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi ile ilgili çalışmalara ağırlıklı olarak 90'lı yıllardan itibaren başlanmıştır. Yapılan ilk çalışmalar; MAP'ın anaerobik sistemlerde reaktörlerde, pompa sistemlerinde tıkanmalara yol açmasından dolayı MAP'ın oluşum koşullarını, yapısını tanımlayarak bu problemin çözülmesi amacıyla yöneliktir. Bununla birlikte nütrientler açısından zengin atıksulara magnezyum ekleyerek ortamdaki amonyak ve fosfat iyonlarının MAP çökmesi ile katı faz halinde çöktürülerek giderilmesi yaklaşımı da ortaya çıkmıştır. Özellikle azot ve fosforun alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olması ve son yıllarda bu problemi önleyebilmek için deşarj standartlarının sıkılaştırılması nütrient giderimi üzerine yapılan çalışmaları artırmıştır. MAP çöktürmesi diğer nütrient giderme yöntemleri ile karşılaştırıldığında; aynı anda amonyak ve fosfatı giderebilmesi, sistemin biyolojik yöntemlerden farklı olarak atıksudaki mevcut zehirli maddelerden etkilenmemesi, yüksek verime sahip olması ve işlem sonucunda oluşan çökeltinin nütrientlerce zengin olması ve zararlı ya da yararsız bileşen içermemesi durumunda gübre olarak kullanılabilmesi dolayısıyla ekonomik olması avantajlı yönleridir. Bu sebeple son yıllarda özellikle amonyak konsantrasyonu yüksek, zehirli madde içerebilen atıksularda; örneğin deri endüstrisi, mezbaha endüstrisi, gübre endüstrisi, baskı ve boyama işlemlerini içeren tekstil endüstrisi atıksuları, çöp sızıntı sularında MAP çöktürmesi uygulamaları nütrient gideriminde ağırlık kazanmıştır.

Bu bölümde özellikle MAP çöktürmesinin genel esasları ve MAP çöktürmesi ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar incelenmiştir.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde bulunan türlerden amonyak ve fosfat, çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Örneğin amonyak azotu atıksularda pH'a bağlı olarak amonyak (NH₃) veya (NH₄⁺) iyonları formlarında bulunmaktadır. Serbest amonyak ve amonyum iyonu arasındaki pH'a bağlı reaksiyonları ve fosfat iyonlarının yine pH'a bağlı oluşumları aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Snoeyink ve Jenkins, 1980).





Denklemlerden de görülebileceği gibi pH'taki artış amonyum iyonunun konsantrasyonunu azaltırken fosfat iyonu konsantrasyonunu artırmaktadır. $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{k})$ katı fazının çözünürlüğünün minimum olduğu dolayısıyla amonyak ve fosfat iyonlarının çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığında çalışmalıdır. Ortam koşullarına göre bu pH aralığı değişmektedir ancak genel olarak 8-10 arasındadır (Tünay ve diğ., 1999). Magnezyum amonyum fosfat için çözünürlük çarpımı;



$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \quad (2.6)$$

şeklinde gösterilmektedir. 6 sulu MAP katı fazının çözünürlük çarpımı aşağıda gösterilmektedir.



Çalışılan pH aralığına ve eklenen dozlara bağlı olarak ortamda $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{k})$ katı fazı dışında magnezyum fosfat ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) ve magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) katı fazları da oluşabilmektedir. Bu katı fazların oluşma durumları iyon çarpımları çözünürlük çarpımlarından yüksek olduğunda olasıdır. Magnezyum fosfatın çözünürlük çarpımı yine içerdiği su içeriğine göre değişmektedir. Bu tuzun; susuz, 8 sulu, 22 sulusunun oluşabildiği; çalışılan pH aralığında ise $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 'nun oluştuğu bilinmektedir. Magnezyum fosfat ve magnezyum hidroksit katı fazlarının çözünürlük çarpımları denklem 2.9 ve denklem 2.10'da verilmiştir:

$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 10^{-23.10} \quad (2.8)$$

$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-10.7} \quad (2.9)$$

MAP çöktürmesinde dikkate alınması gereken diğer iki önemli unsur ise komplekslerin oluşumu ve iyonik güçtür. Komplekslerin oluşumu MAP'ın çözünürlüğünü artırarak sistemin verimini düşürmektedir. MAP'ın çözünürlüğünü

artırıcı yönde rol oynayan iyonik güç, ortamdaki çözünmüş madde konsantrasyonuna bağlı olarak çökmeyi olumsuz yönde etkilemektedir.

MAP çöktürmesine etki eden diğer faktörler; sıcaklık, pH, dozaj, reaksiyon süresi, giriş amonyak konsantrasyonu ve kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağıdır. Literatürde yer alan çalışmalar; etki eden faktörlere, kristalin yapısına ve maliyet analizine göre sınıflandırılmıştır ve aşağıda özetlenmiştir.

MAP'ın çözünürlüğü, sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Schulze-Rettmer,1991). Soğuk iklime sahip bölgelerde azot giderme yöntemlerinden nitrifikasyon prosesinin verimi azalırken MAP çöktürmesinin veriminin artması bu yöntemin önemli avantajlarından biridir. MAP çöktürmesi uygulamalarında genelde optimum sıcaklık 25°C olarak verilmiştir (Maekawa ve diğ.,1995). Sıcaklığın bir diğer önemli etkisi de magnezyum amonyum fosfatın çözünürlük çarpımı üzerinedir. Burns ve Finlayson (1982) çalışmalarında, MAP'ın değişik sıcaklıklardaki çözünürlük çarpımlarını belirlemişlerdir. Değişik sıcaklıklarda hesaplanan MAP'ın çözünürlük çarpımı değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlük çarpımı değerleri dolayısıyla MAP'ın çözünürlüğü artmaktadır. Sonuç olarak uygulama esnasında sıcaklığın sistemin verimini belirlemede önemli etkisi bulunmaktadır.

Tablo 2.3. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan çözünürlük çarpımı değerleri

Sıcaklık(°C)	pKç
25	13.12
35	12.97
38	12.94
45	12.84

$$pKç = -\log ([Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}])$$
$$Kç = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]$$

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin verimini etkileyen en önemli unsur seçilen pH değeridir. MAP'ın çözünürlüğü büyük oranda pH'a bağlıdır. MAP çökelmesinin oluşabilmesi için ortamın alkali olması gerekmektedir çünkü asidik pH'larda MAP çözünmektedir. MAP oluşumu için pH'ın minimum 7 olması gerekmektedir (Burns ve Finlayson, 1982). Ancak seçilen pH aralığı ortam

koşullarına, suyun yapısına, oluşabilecek kompleks türlere ve diğer katı fazlara göre değişmektedir. Shin ve Lee (1997) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada pH aralığı 7.5 ile 10.5 arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda MAP çöktürmesinin veriminin pH'ın yükselmesiyle arttığı görülmüştür. pH 10.5'da amonyak ve fosfat sırasıyla %83 ve %97 oranlarında giderilmiştir.

İnsanların boşaltım sistemlerindeki taşların %16'sını oluşturan MAP'ın çözünürlüğünün pH'ın düşmesiyle artması nedeniyle, klinik uygulamalarda asidik çözeltiler (pH \approx 4) kullanılarak MAP çözülmektedir (Burns ve Finlayson,1982).

Tünay ve diğ.(1999) tarafından deri endüstrisi atıksularında ve sentetik numunelerde yapılan çalışmada amonyağın çözünürlüğünün en düşük olduğu pH aralığı 8 ile 10 arasında seçilmiştir. Bu çalışmada; 200 mg/l giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik numunede pH 8.5 ve 9.3'de uygulanan MAP çöktürmesi sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 24 mg/l olarak bulunmuştur. pH 10'da yürütülen deney sonucunda ise magnezyum amonyum fosfat ile birlikte magnezyum fosfat katı fazının da çökmesi nedeniyle çıkış amonyak konsantrasyonu 67 mg/l bulunmuştur.

MAP çökmesi için gerekli pH ayarı genellikle sodyum hidroksit (NaOH) ve magnezyum oksit (MgO) çözeltileri ile yapılmaktadır (Dempsey,1997).

Arnold ve Wolfram (1975) tarafından gübre endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada pH aralığı 8.5 ile 11.2 arasında seçilmiştir. Çalışma sonucunda kullanılan kostik çözeltilerin sistemin verimini etkilediği bulunmuştur. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında magnezyum ve fosfat stokiometrik dozda ilave edildiği pH 8.5 ile 11.2 arasındaki değerlere kireçle ayarlanmıştır. Ancak pH'ın artması amonyak giderimini %33'den %50'ye yükseltmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında fosforik asit ve kireç dozları sabit tutularak farklı magnezyum dozları denenmiştir. Ancak MAP çöktürmesinin verimi artmamıştır. Üçüncü aşamada ise; kirecin fosfatla reaksiyona girdiği ve MAP oluşumunu engellediği düşünülerek pH ayarı sodyum hidroksit ile yapılmıştır. pH'ın 8.2'ye sodyum hidroksit ile ayarlandığı bu durumda amonyak giderimi %96 bulunmuştur. Bu çerçevede MAP çöktürmesi için seçilen pH değeri kadar pH ayarında kullanılacak kimyasal da oluşturabileceği diğer katı fazlar nedeniyle önemlidir.

Zdybiewska ve Kula (1991) tarafından kok endüstrisi ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada pH 8, 9.5 ve 10.5 değerlerinde MAP çöktürmesi denenmiş ve optimum pH değerinin 9.5 olduğu saptanmıştır. Maekawa ve diğ. (1995) tarafından yürütülen çalışmada ise domuz çiftliği atıksularına uygulanan MAP çöktürmesi sonucu optimum pH değerinin 7.5 olduğu bulunmuştur. pH'nin etkisinin vurgulandığı bir diğer çalışma Booker ve diğ. (1999) tarafından anaerobik çürütücünün üst fazında yapılmıştır ve bu çalışma sonucunda MAP oluşumu için optimum pH'nin 8.8 ile 9.4 arasında olduğu bulunmuştur. Siegrist (1996) tarafından yürütülen çalışmada ise anaerobik çürütücünün üst fazına pH 9'da MAP uygulandığında amonyakın %85-90 oranlarında giderildiği görülmüştür.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi genellikle atıksulardan amonyak giderimi için magnezyum ve fosfat ilave edilerek uygulanmaktadır. İlave edilen magnezyum ve fosfat dozajı MAP'ın verimini önemli oranda etkilemektedir.

Shin ve Lee (1997) tarafından kok endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada MAP çöktürmesi farklı magnezyum dozlarında uygulanmıştır. Magnezyum, stokiyometrik dozda ve stokiyometrik dozun 2 katından fazla olduğu halde azot gideriminin yüksek olduğu; stokiyometrik dozun 1.5 katında ise en yüksek verimin elde edildiği bulunmuştur. Stokiyometrik dozun 2 katından fazla magnezyum ilave edildiğinde pH'nin düşmesi nedeniyle çıkış amonyak değerinin arttığı görülmüştür.

Tünay ve diğ. (1999) tarafından sentetik numunelerde ve deri endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada öncelikle 200 mg/l giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik numune için yapılan stokiyometrik çöktürme deneylerinde pH 8.5, 9.3 ve 10 değerlerinde amonyak çıkış konsantrasyonları sırasıyla 25, 24 ve 67 mg/l olarak ölçülmüştür. MAP çöktürmesi, sülfür oksidasyonu uygulanmış deri endüstrisi atıksuyuna üç farklı durumda uygulanmıştır. Birinci durumda atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve fosfat eklenmiştir, pH 7.82'de amonyak konsantrasyonu 1797 mg/l'den 312 mg/l'ye indirilmiş ve %83 azot giderme verimi elde edilmiştir. İkinci durumda atıksuya bir önceki stokiyometrik duruma $Ca_3(PO_4)_2$ katı fazında çökebileceğinden hareketle kalsiyum konsantrasyonunun 2/3'ü kadar fosfat aşırısı eklenmiştir, pH 8.08'de çıkış amonyak konsantrasyonu 244 mg/l olarak bulunmuş, giderme verimi ise %86'ya yükselmiştir. Üçüncü durumda ise atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum

amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum konsantrasyonlarının toplamı kadar fosfat eklenmiştir. pH 7.96'da gerçekleştirilen bu denemede çıkış amonyak konsantrasyonu 150 mg/l'ye düşürülmüş ve giderme verimi ise %92'ye çıkmıştır. Bu üç durumdan da görülebileceği gibi kalsiyum MAP çökmesine kalsiyum fosfat gibi çökelekler oluşturarak girişim yapmaktadır. Sisteme ilave edilen fosfat miktarı bu katı fazlar göz önüne alınarak arttıkça amonyak giderme verimi de yükselmektedir. Tünay ve diğ. (1999) tarafından yürütülen stokiyometrik altı kalan deneylerde ise pH 6.49 ile 7.30 arasında çıkış amonyak konsantrasyonunun 3290 mg/l'den 596-727 mg/l arasına düştüğü gözlenmiştir. Amonyak giderme veriminin düşük olmasına magnezyum ve fosfatın stokiyometrik altı dozlarda ilave edilmesi yol açmıştır. Son olarak stokiyometrik üstü çöktürme işlemi magnezyumun, amonyak konsantrasyonunun 1.3 katı kadar ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir ve amonyak giderme verimi %96 olarak bulunmuştur.

Zdybiewska ve Kula (1991) tarafından yürütülen çalışmada farklı magnezyum dozlarında MAP çöktürmesi, azot ve kok endüstrisi atıksularına uygulanmıştır. Kok endüstrisi atıksularında stokiyometrik dozda magnezyum ve fosfat ilave edildiğinde verim %47 iken, %200 stokiyometrik üstü doz kullanıldığında amonyak giderme verimi %85'e çıkmıştır. Azot endüstrisi atıksularında ise stokiyometrik dozda ve %200 stokiyometrik üstü dozda amonyak giderme verimleri sırasıyla %63 ve %82 bulunmuştur.

Maekawa ve diğ. (1995) tarafından domuz çiftliği atıksularında azot ve fosforu gidermek ve C/N oranını artırmak için atıksuya magnezyum ve fosfat eklenerek MAP çökmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın yapıldığı Japonya ve Tayvan'da domuz çiftliği atıksularında metan fermantasyonunu takiben aktif çamur uygulaması oldukça yaygındır. Ancak bu yöntem BOİ ve KOİ gideriminde etkili iken modifiye edilmediği için azot ve fosfor gideriminde etkili değildir. Dolayısıyla belirli periyotlarda aerobik ve anaerobik koşulların tekrarlandığı kesikli havalandırma prosesi üzerinde durulmuştur. Ancak domuz endüstrisi atıksularında C/N oranı çok düşük olduğundan denitrifikasyon için karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Genellikle denitrifikasyon işleminde metanol, karbon kaynağı olarak kullanılmakla birlikte bu yöntemin çok pahalı olması bir dezavantajdır. Bu nedenle C/N oranını artırmak için denitrifikasyon yerine MAP çöktürmesi uygulanmıştır. $NH_4:PO_4:Mg$

oranları 1:0.9:0.9 olacak şekilde atıksuya magnezyum ve fosfat ilave edildiğinde amonyak giderimi %90 bulunmuştur. Bu deneme ile C/N oranı ise 1.98'den 8'e yükselmiş ancak fosfor giderilememiştir. Diğer yandan $\text{NH}_4:\text{PO}_4:\text{Mg}$ oranları 1:0.6:0.9 olduğunda amonyak ve fosfor giderimi sırasıyla %79-87 ve %40-89 olarak bulunmuştur. MAP çöktürmesi sonrası kesikli havalandırma uygulandığında ise toplam azot %91, amonyak %99 oranlarında giderilirken toplam fosfor giderilememiştir. Fosfor ancak %3'lük CaCl_2 eklendiğinde %60 oranında giderilebilmiştir.

Booker ve diğ. (1999)'nin çalışmasında anaerobik çürütücünün üst fazında stokiyometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Biyolojik azot giderme prosesinin anaerobik çürütücü üst fazında ise MAP çöktürmesi pH 9.2'de iki farklı şekilde uygulanmıştır. İlk olarak atıksuya fosfor ilave edilmemiştir ve maksimum fosfat giderimi için gereken miktarda magnezyum klorür eklenmiştir. Deney sonucunda fosfat 360 mg/l'den 10 mg/l'ye düşmüştür. Stokiyometrik dozda $\text{NH}_4:\text{PO}_4:\text{Mg}$ oranlarını sağlamak için fosforik asit ve magnezyum klorür eklendiğinde ise fosfat yine aynı değere düşerken amonyak konsantrasyonu da 800 mg/l'den 20 mg/l'ye düşmüştür.

Anaerobik çürütücü üst fazında MAP çöktürmesinin uygulanması Siegrist (1996) tarafından da incelenmiştir. Bu çalışmada $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ oranları 1.3:1:1 olacak şekilde magnezyum oksit (MgO) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. pH 9'da yürütülen bu çalışma sonucunda amonyak %85-90 oranlarında giderilmiştir.

MAP çöktürmesinin oluşabilmesi için sisteme ilave edilen magnezyum kaynağı, sistemin verimine ve maliyetine olan etkisi nedeniyle önemli bir faktördür ve literatürde farklı magnezyum kaynaklarının denendiği çalışmalar incelenmiştir.

Bu çalışmalardan biri Shin ve Lee (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kok endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kuş gübresi ve deniz suyu denenmiştir ve sırasıyla %83, %72 ve %62 oranlarında amonyak; %97, %99 ve %95 oranlarında fosfor giderildiği yapılan deney sonuçlarında belirlenmiştir. Bu çerçevede deniz suyunun veriminin daha düşük olması nedeniyle giderme verimleri birbirine yakın olan kuş gübresi ve

magnezyum klorür üzerinde durulmuştur. Maliyeti daha düşük olması sebebiyle de kuş gübresinin magnezyum kaynağı olarak kullanılması önerilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genel olarak magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür ve magnezyum oksit kullanıldığı görülmektedir. Arnold ve Wolfram (1975)'in çalışmasında ise gübre endüstrisi atıksularına MAP çöktürmesi langbeinite yani potasyum magnezyum sülfat kullanılarak uygulanmıştır. Langbeinite veya ticari adıyla K-Mag kullanımında üst fazda çözünür formda potasyum oluşması nedeniyle magnezyum sülfat kullanımı önerilebilmektedir. Ancak maliyet göz önüne alınacak olursa K-Mag'ın kullanımı daha avantajlı görünmektedir.

Azot ve kok endüstrisiyle birlikte evsel atıksularda yürütülen bir çalışmada MAP çökmesi magnezyum klorür ve magnezyum oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zdybiewska ve Kula, 1991). Uygulamanın sonucunda magnezyum klorür yerine magnezyum oksit kullanıldığında amonyak giderme veriminin endüstriyel atıksularda düştüğü ve evsel atıksularda ise verimin değişmediği belirlenmiştir. Bu nedenle Zdybiewska ve Kula'nın yürüttüğü bu çalışmada magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür kullanılmıştır. Schulze-Rettmer'in(1991) çalışmasında ise MAP çökmesi için temelde ticari alkali fosfat tuzu disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve magnezyum tuzu magnezyum klorürün (MgCl_2) kullanılabildiği belirtilmiştir. Ancak bu durumda fazla miktarda sodyum klorür (NaCl) gibi nötral tuzların oluşmasının suyun tuzluluğunu artıracığından söz konusu tuzlar yerine, MAP çöktürmesi fosforik asit ve magnezyum oksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dempsey (1997) tarafından yürütülen çalışmada da MAP çöktürmesi için magnezyum oksit ve fosforik asit kullanılmıştır. Ancak bu iki çalışmanın uygulaması farklıdır. Dempsey'in (1997) çalışmasında; ortamın alkali olması için sodyum hidroksit kullanmak yerine magnezyum kaynağı ve alkali bir ayraç olan magnezyum oksidin kullanılması yeterli görülmüştür. Magnezyum oksidin alkali ortamı sağlayarak sodyum hidroksit kullanımını gereksiz kılması ve aynı zamanda MAP çökmesi için gerekli magnezyumu sağlaması maliyeti düşürmektedir. Ayrıca magnezyum oksit ile pH yükselmesinin sodyum hidroksite göre biraz daha fazla zaman almasının çökeleğin saflığını ve susuzlaştırılmasını geliştirdiği gözlemlenmiştir. Schulze-Rettmer (1991) tarafından evsel atıksuda yürütülen çalışmada ise pH ayarı Dempsey (1997)'den farklı olarak sodyum hidroksit ile

yapılmıştır. Bunun nedeni olarak da magnezyum oksidin çok yavaş çözündüğü ve pH ayarının kabaca yapılabilmesi olarak izah edilmiştir. pH ayarı için sodyum hidroksit kullanıldığında ise bu madde çabuk çözündüğünden istenilen pH değerinin hemen elde edilebildiği ve hassas pH ayarının yapılabilirdiği belirtilmiştir.

MAP çöktürmesinin uygulandığı atıksulardaki giriş amonyak konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda MAP çöktürmesi sonrası çıkış amonyak konsantrasyonu artmaktadır (Tünay ve diğ.,1999). Bunun nedeni; çözünür formdaki amonyağın yüksek olması durumunda iyonik gücün de çok yüksek düzeylere çıkmasıdır. İyonik güç, çöktürme ile elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonlarını artırmaktadır. Sentetik numunelerde yürütülen deneylerin sonucunda da bu etki açıkça görülmektedir. pH 8.5’da stokiyometrik çöktürme deneyleri sonucunda 200 mg/l ve 1800 mg/l giriş amonyak konsantrasyonlarına sahip sentetik numunelerde çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 195 mg/l olarak bulunmuştur.

Shin ve Lee (1997)’nin çalışmasında kok endüstrisi atıksularına uygulanan MAP çökeltmesi için reaksiyon süresi 1-60 dakika arasında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda da nütrientlerin giderilmesi için minimum 10 dakikalık reaksiyon süresinin gerekli olduğu bununla beraber 60 dakikadan sonra fosforun çok az bir miktarının çözündüğü görülmüştür. Schulze-Rettmer (1991)’in çalışmasında MAP çöktürmesi için gerekli reaksiyon süresinin 10 ile 40 dakika arasında olduğu belirtilmiştir. Kok ve azot endüstrisi atıksularında yürütülen bir diğer çalışmada optimum reaksiyon süresinin 25 dakika olduğu saptanmıştır (Zdybiewska ve Kula,1991). Maekawa ve diğ.(1995) tarafından domuz çiftliği atıksularında yürütülen çalışmada ise reaksiyon süresi 1 saat seçilmiştir.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi sonucunda oluşan katı fazın morfolojik yapısının ve partikül boyutlarının belirlenebilmesi için Tarayıcı Elektron Mikroskopi (SEM), Enerji Dispersiyonlu Spektroskopi (EDS) ve Partikül Ölçme ve Analiz Sistemi (PAMAS) analizleri kullanılabilir. Shin ve Lee (1997) tarafından yürütülen bu çalışmada çöktürme sonrası oluşan çökeltinin yapısı incelenmiştir. Analizlerin sonucunda, çökeltinin magnezyum ve fosfor kristallerinden oluşan magnezyum amonyum fosfat olduğu, hegzagonal şekilde beyaz renkli tozlardan oluştuğu bulunmuştur. Ayrıca pH’ın yükselmesiyle birlikte çökeltinin partikül

boyutunun arttığı ancak eklenen magnezyum dozunun partikül boyutuna etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin, işlem sırasında kullanılan kimyasallar nedeniyle maliyeti yüksektir. Yürütülen çalışmalarda farklı kimyasallar denenerek maliyetin nispeten düşürülmesi hedeflenmiştir. Ancak sistemin ekonomik olabilmesini esas olarak çöktürme sonrası oluşan çökeltinin gübre olarak kullanılabilmesi sağlayabilmektedir. Çünkü oluşan katı faz magnezyum dışında sadece azot ve fosfor nütrientlerini içermekte ve bitkiler için zararlı ya da yararsız bileşeni yoktur. Dolayısıyla MAP çökeltisi gübre olarak satıldığında, işletme maliyetinin çoğu karşılanabilmektedir. Japonya’da bu işlem uygulanmaktadır ve Unitika Ltd. şirketi tarafından MAP ton başına 150-200 ABD\$’a gübre şirketlerine satılmaktadır.

2.4. Biyolojik Arıtma

2.4.1. Aktif Çamur Sistemleri

Aktif çamur sistemleri, ağırlıklı olarak atıksudan organik madde giderimi için tasarlanmaktadır. Yakın zamana kadar kullanılan klasik model; aktif çamur sistemini iki bileşenle tanımlamaktadır. Tüm karbonlu organik maddeleri tanımlayan substrat (S) ve reaktördeki toplam biyokütleyi uçucu askıda katı madde cinsinden tanımlayan X parametreleri bu modeli oluşturan bileşenlerdir. İki bileşenli klasik model yaklaşımının prosesi tanımlamada iki temel eksiği bulunmaktadır. Birincisi, çözülmüş oksijen dışında sadece iki bileşenle sistemin tanımlanmasıdır. Organik maddeyi sembolize eden substratın ve biyokütlenin doğru olarak analiz edilmesinde yaşanan güçlükler; klasik model yaklaşımında karışıklığa yol açmaktadır ve bu da modelin güvenilirliğini engellemektedir. Bu bileşenleri ölçmede kullanılan kollektif parametreler; uçucu askıda katı madde (UAKM), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gerçek sistem değişkenlerine uymamaktadır. Uçucu askıda katı madde parametresi, canlı biyokütleyle birlikte cansız partiküler organik maddeyi de içermektedir. Substrat gözönüne alındığında, KOİ parametresi, BOİ’ye göre daha kullanışlıdır çünkü substrat, biyokütle ve çözülmüş oksijen arasında elektron eşdeğeri açısından uygun korelasyonu sağlamaktadır. Klasik model yaklaşımının ikinci eksikliği ise; çoğalma ve içsel solunumun; proses bileşenleri arasındaki bağıntı ve çevrimleri tam ve doğru şekilde

açıklamada yetersiz kalmasıdır. Ayrıca bu yaklaşım; KOİ cinsinden ölçülen çıkış substrat konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu kabul etmektedir. Oysa ki, yapılan birçok çalışma bunun aksini ispatlamaktadır; nedeni ise çıkış KOİ değerinin kısmen mikrobiyal aktivite sonucu ortama verilen organik maddeden oluştuğudur (Orhon ve Artan, 1994).

2.4.2. Atıksu Karakterizasyonu

Atıksuların organik madde içeriğinin kollektif parametrelerce belirlenmesi mümkünken, içerdiği organik ve inorganik türlerin spesifik olarak belirlenmesi uygulanabilir bir yöntem değildir. Bu kollektif parametreler; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olarak tanımlanmaktadır.

TOK parametresinin atıksudaki organik maddenin oksidasyon seviyesini belirleyememesi ve BOİ'nin ise atıksuyun organik madde içeriğini tanımlamada yetersiz kalması nedeniyle söz konusu bu parametrelerin biyolojik arıtma sistemlerinin tasarımında kullanılması uygun değildir. KOİ ise bazı aromatik bileşenler dışında atıksudaki tüm organik bileşenleri ölçebilen kollektif bir parametredir. Ölçüm yöntemi; yüksek sıcaklık ve düşük pH'ta katalizör eşliğinde organik maddenin oksitlenmesi esasına dayanmaktadır. KOİ parametresi; biyolojik olarak ayrışabilen ve ayrışamayan bileşenleri birlikte vermesi dezavantajına sahip olmasına rağmen atıksudaki mevcut organik madde içeriğini doğru yansıtabilmesi ve substrat, biyokütle ve oksijen arasındaki elektron alışverişini gösterebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir.

KOİ parametresi, organik karbonun farklı formlarını bir arada göstermektedir ve biyolojik ayrışma karakteristiklerine göre kapsamlı bir şekilde sınıflandırılması gerekmektedir. Bu sınıflandırmaya göre toplam giriş KOİ parametresi; toplam inert (veya biyolojik olarak ayrışamayan) KOİ (C_{I1}) ve toplam ayrışabilir KOİ (C_{S1}), olmak üzere iki temel bileşene ayrılmaktadır.

$$C_{T1} = C_{I1} + C_{S1} \quad (2.10)$$

İnert KOİ bileşeni, çözülmüş inert KOİ (S_{I1}) ve partiküler inert KOİ (X_{I1}) olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır.

$$C_{II} = S_{II} + X_{II} \quad (2.11)$$

Girişteki çözülmüş inert KOİ (S_{II}), reaktördeki biyokimyasal reaksiyonlardan etkilenmeksizin biyolojik sistemden çıkmaktadır. Partiküler inert KOİ (X_{II}) ise, aktif çamurun bünyesine alınarak birikime uğramakta ve sistemden atılan çamur akımıyla uzaklaştırılmaktadır (Orhon ve Artan, 1994).

Biyolojik olarak ayrışabilen KOİ (C_{S1}); kolay ayrışabilir KOİ (S_{S1}) ve yavaş ayrışabilir KOİ (X_{S1})

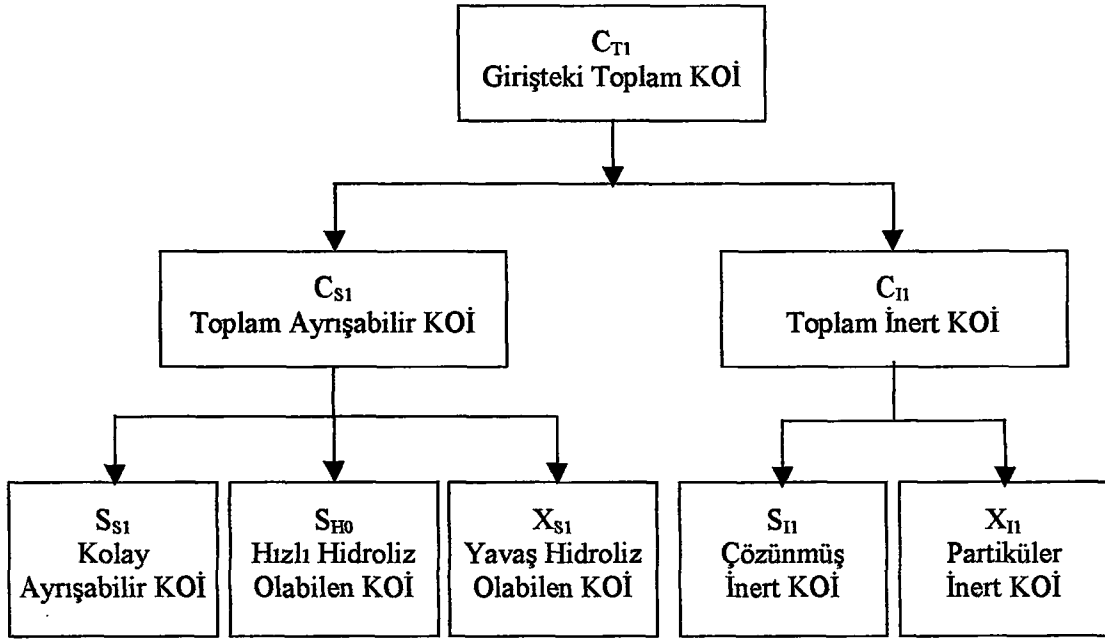
$$C_{S1} = S_{S1} + X_{S1} \quad (2.12)$$

olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır (Dold ve diğ., 1980). Bu iki bileşenin biyolojik ayrışma hızlarında belirgin bir fark vardır ve sınıflandırma bu esasa göre yapılmıştır. Kolay ayrışabilir KOİ; uçucu yağ asitleri, basit karbonhidratlar, alkoller ve amino asitler gibi sentez işlemi için kolaylıkla absorblanabilen çözülmüş bileşenlerden oluşmaktadır. Başlangıçta partiküler organik madde olarak tanınan yavaş ayrışabilir KOİ'nin çözülmüş maddeden kolloidallere ve kompleks yapıda daha büyük organik partiküllere kadar geniş bir aralığı kapsadığı bulunmuştur (Ubay Çokgör ve diğ., 1998). Bu maddeler hücre duvarından geçemedikleri için, tüketilmeden önce, hücre dışı hidrolize ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, yavaş ayrışabilir organik maddenin tüketim hızını hidroliz sınırlamaktadır. Söz konusu bileşeni hidroliz hızı açısından tek bir değerle karakterize etmek zor olduğu için,

$$C_{S1} = S_{S1} + S_{H1} + X_{S1} \quad (2.13)$$

hızlı hidroliz olabilen KOİ S_{H1} ve yavaş hidroliz olabilen KOİ X_{S1} olmak üzere iki ayrı bileşen olarak yeniden tanımlanmaktadır (Henze 1992).

Şekil 2.2'de atıksudaki KOİ bileşenleri gösterilmektedir (Orhon ve Artan, 1994).

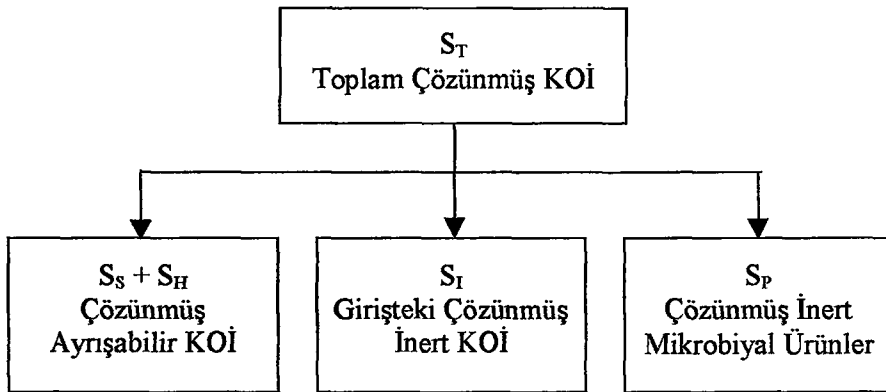


Şekil 2.2 KOİ Bileşenleri (Orhon ve Artan, 1994)

Biyolojik arıtmanın çıkış suyu, giriş akımından daha farklı bir KOİ yapısı sergilemektedir. Çıkıştaki toplam çözünmüş KOİ (S_T); atıksudan kaynaklanan ve reaksiyona girmeden sistemi terkeden biyolojik olarak ayrışmayan bileşeni (S_I), biyolojik oksidasyon sonrası kalan az miktarda ayrışabilir KOİ ($S_S + S_H$) ve çözünmüş kalıcı metabolik ürünlerden (S_P)'yi içermektedir. Dolayısıyla çıkış akımı, çoğunlukla giriş suyundan daha fazla çözünmüş inert KOİ içermektedir. Çünkü;

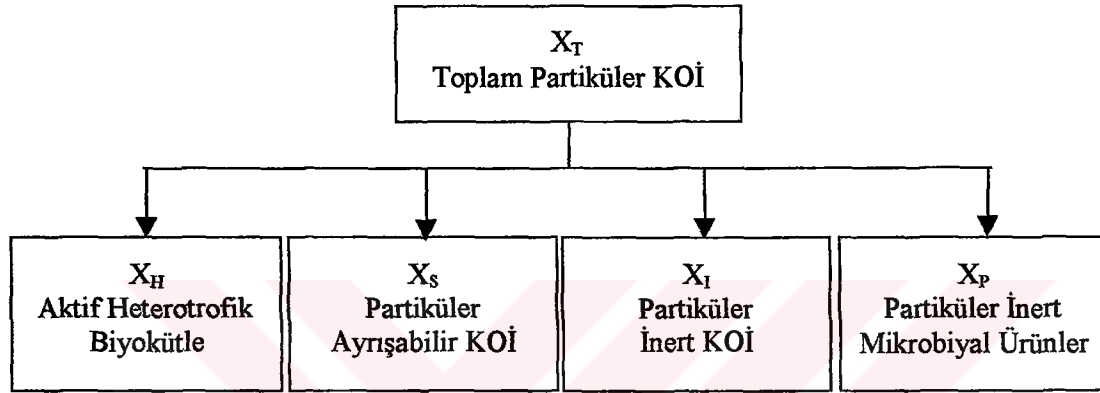
$$S_R = S_{I1} + S_P \quad (2.14)$$

çıkış akımında çözünmüş inert KOİ dışında, çözünmüş inert mikrobiyal ürünler de bulunmaktadır (Orhon ve Artan, 1994). Çıkış akımındaki çözünmüş KOİ bileşenlerinin dağılımı Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Çözünmüş KOİ Bileşenleri (Orhon ve Artan, 1994)

Partiküler KOİ'nin çıkış akımındaki dağılımı 4 grupta toplanmaktadır. Ayrışabilir KOİ'yi karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak reaktörde oluşan aktif biyokütle X_H ; hidroliz ve sonraki kullanım sonucunda kalan yavaş ayrışabilir KOİ X_S dışında aktif çamurda tutulup reaktörde birikime uğrayan girişteki partiküler inert KOİ X_I ve uygulanan modele göre içsel solunum veya ölüm yenileme fazları sırasında mikrobiyal metabolik aktivite sonucu oluşan partiküler inert organik ürünler X_P çıkış akımındaki KOİ bileşenlerini oluşturmaktadır. Çıkış akımındaki partiküler KOİ bileşenlerinin dağılımı Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Partiküler KOİ Bileşenleri(Orhon ve Artan, 1994)

2.4.3. Proses Kinetiği

2.4.3.1. Mikrobiyal çoğalma

Aktif çamur sistemlerinde; çoğalma prosesi için kullanılan bağıntı Monod Modelidir. Monod Modeli'ne göre mikrobiyal çoğalma hızı aşağıdaki diferansiyel denklemle ifade edilmektedir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.15)$$

Bu bağıntıda,

X : Biyokütle konsantrasyonu [M/L^3]

μ : Spesifik çoğalma hızı [T^{-1}]

olarak tanımlanmaktadır. Çoğalma denklemi; bakteriyel çoğalma ve substrat giderimi arasındaki dönüşüm ilişkisinin ifade edildiği denklemle birlikte düzenlenirse;

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (2.16)$$

olacaktır. Bu denklemde tanımlanan Y dönüşüm oranı, giderilen birim substrat başına üretilen biyokütle miktarını simgelemektedir. Çoğalmaya bağlı substrat giderim hızı

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu}{Y} X \quad (2.17)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. Spesifik substrat giderim hızı; q

$$\frac{dS}{dt} = -q \cdot X \quad (2.18)$$

substrat giderimine bağlı olarak Denklem 2.19'a göre tanımlanmaktadır. Spesifik substrat giderim hızı; q, aynı zamanda,

$$q = \frac{\mu}{Y} \quad (2.19)$$

spesifik çoğalma hızı; μ cinsinden ifade edilmektedir. Spesifik çoğalma hızı; μ

$$\mu = \hat{\mu} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.20)$$

denkleminin ifade edilmektedir. Bu denklemde,

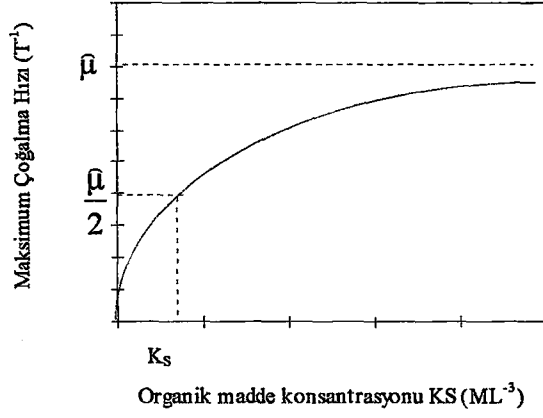
$\hat{\mu}$: Maksimum spesifik çoğalma hızı [T^{-1}]

K_s : Yarı doygunluk sabiti [M/L^3]

S: Çoğalmayı sınırlayıcı substrat konsantrasyonu [M/L^3]

olarak ifade edilmektedir.

Şekil 2.5'te verilen Monod denkleminin grafiği spesifik çoğalma hızı ile organik madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Maksimum çoğalma hızının yarısına eşit hızdaki substrat konsantrasyonu, yarı doygunluk sabiti; K_s olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.5. Monod Bağıntısına ilişkin grafik

2.16 ve 2.21 denklemleri birleştirildiğinde;

$$\frac{dX}{dt} = \hat{\mu} \frac{S}{K_s + S} X \quad (2.21)$$

denklemleri elde edilmektedir. 2.18 ve 2.21 nolu denklemler birleştirildiğinde de substrat giderim hızı Monod denklemine göre;

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\hat{\mu}}{Y} \frac{S}{K_s + S} X \quad (2.22)$$

olarak ifade edilmektedir (Orhon ve Artan, 1994).

2.4.3.2. Mikrobiyal bozunma

Mikrobiyal bozunma prosesi, hücresel kütle kaybı olarak tanımlanmaktadır. Mikrobiyal bozunmanın temel mekanizması, bakım enerjisi oluşturabilmek için biyokütlenin ayrışmasıdır. Biyokütle kaybına neden olan diğer mekanizmalar; mikrobiyal ölüm, hücre erimesi, bakteriler ve predatorler arasındaki etkileşimdir.

Mikrobiyal bozunma, biyokütle konsantrasyonuna bağlı olarak birinci derece hız ifadesiyle

$$\frac{dX}{dt} = -k_d \cdot X \quad (2.23)$$

ifadesiyle matematiksel olarak ifade edilmektedir.

Burada;

X: Biyokütle konsantrasyonu [M/L³]

k_d: bozunma katsayısı [T⁻¹]

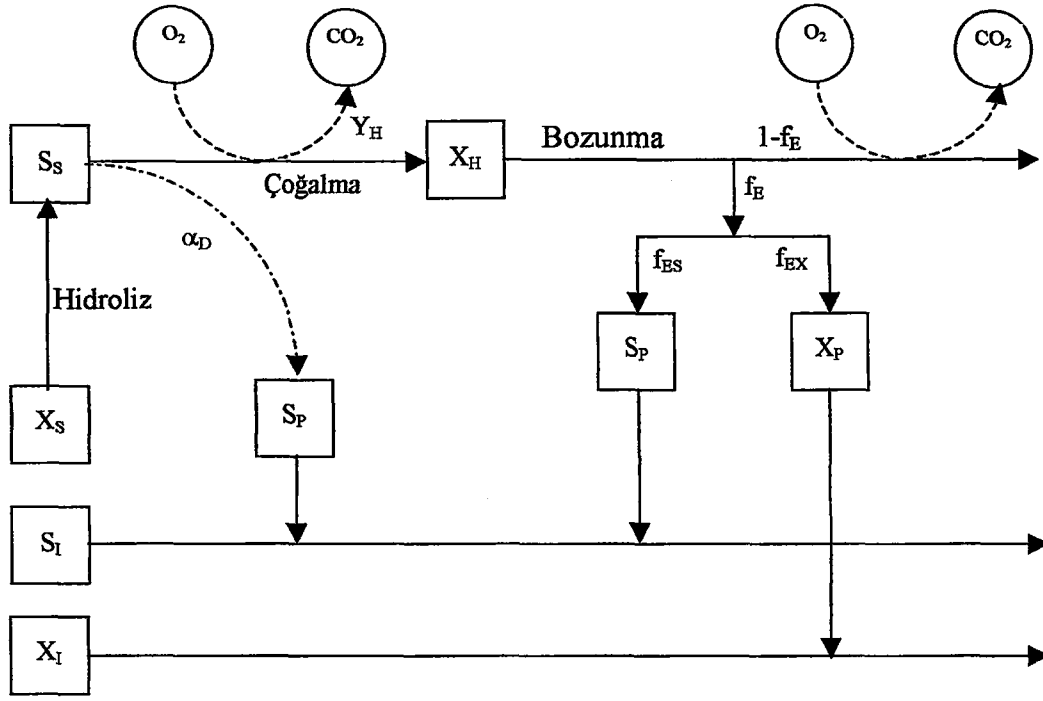
olarak ifade edilmektedir. Mikrobiyal bozunma; klasik model, ölüm yenilenme modeli ve içsel solunum modeli olmak üzere 3 farklı modelle matematiksel olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında içsel solunum modeli kullanıldığı için, bu kısımda içsel solunum modeli tanıtılmıştır.

2.4.3.3. İçsel solunum modeli

İçsel solunum modelinin proses şeması Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Orhon ve Artan, 1994). Şekilden de görüleceği gibi içsel solunum modeli çoğalma, hidroliz ve bozunma proseslerinden oluşan sekiz KOİ bileşenini kapsamaktadır. Bu bileşenler hakkında detaylı bilgi Bölüm 2.4.2.'de verilmiştir. İçsel solunum modelinde, çoğalma kolay ayrışabilir substrat üzerinden gerçekleşmekte ve aktif biyokütle dönüşüm oranına bağlı olarak S_s üzerinden doğrudan üremektedir. Partiküler formdaki ayrışabilir substrat X_s, hidrolizle S_s formuna dönüşmektedir ve yine dönüşüm oranına bağlı olarak heterotrofik biyokütle tarafından tüketilmektedir. Kolay ayrışabilen substrat S_s'in bir kısmı α_D katsayısı kadar çözülmüş inert mikrobiyal ürünlere dönüşmektedir. Ayrıca aktif heterotrofik biyokütlenin f_{ES} kadarı çözülmüş inert mikrobiyal ürüne, f_{EX} kadarı da partiküler mikrobiyal ürüne çevrilmektedir.

İçsel solunum modelinde yer alan çoğalma, bozunma ve hidroliz mekanizmaları matematiksel bağıntıda ifade edilecek olursa aşağıdaki denklemler elde edilecektir.



Şekil 2.6 İçsel solunum modeli proses şeması

Çoğalma:

Çoğalma mekanizması kolay ayrışabilir substratın tüketilmesi ile gerçekleştiğinden;

$$\frac{dS_s}{dt} = -\frac{\hat{\mu}_H}{Y_H} \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \quad (2.24)$$

bağıntısı ile çoğalma prosesi gösterilmektedir. Çözünmüş inert mikrobiyal ürün S_p

$$\frac{dS_p}{dt} = \alpha_D \hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \quad (2.25)$$

çoğalma mekanizması gerçekleşirken oluşmaktadır.

Hidroliz:

Partiküler formdaki ayrışabilir substrat; çözünmüş formdaki kolay ayrışabilir substrata;

$$\frac{dX_s}{dt} = -K_h \cdot X_s \quad (2.26)$$

hidroliz prosesiyle dönüşmektedir. Bu bağtımda, K_h birinci dereceden hidroliz hızı katsayısı olarak tanımlanmaktadır.

Bozunma:

Aktif biyokütlenin bozunması;

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_H \cdot X_H \quad (2.27)$$

denklemlle ifade edilmektedir. Bu bağtımda yer alan b_H aktif biyokütlenin içsel solunum katsayısıdır.

Çözünmüş ve partiküler formdaki mikrobiyal ürünler

$$\frac{dX_P}{dt} = -f_{EX} \cdot b_H \cdot X_H \quad (2.28)$$

$$\frac{dS_P}{dt} = -f_{ES} \cdot b_H \cdot X_H \quad (2.29)$$

bozunma mekanizması sonucu oluşmaktadır (Orhon ve Artan,1994). Tablo 2.4.'te içsel solunum modelinin karbon giderimi için proses kinetikleri ve stokiyometrisi verilmiştir.

2.4.4. KOİ Bileşenlerinin Belirlenmesi

2.4.4.1. İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi

İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi ile ilgili literatürde yer alan çalışmalarda farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bu çalışmada Germirli Babuna ve diğ.(1991.)'nın teorik ve deneysel olarak ortaya koyduğu, Orhon ve diğ. (1999)'nin modifiye ettiği yöntem kullanıldığından söz konusu yaklaşım aşağıda tanıtılmıştır.

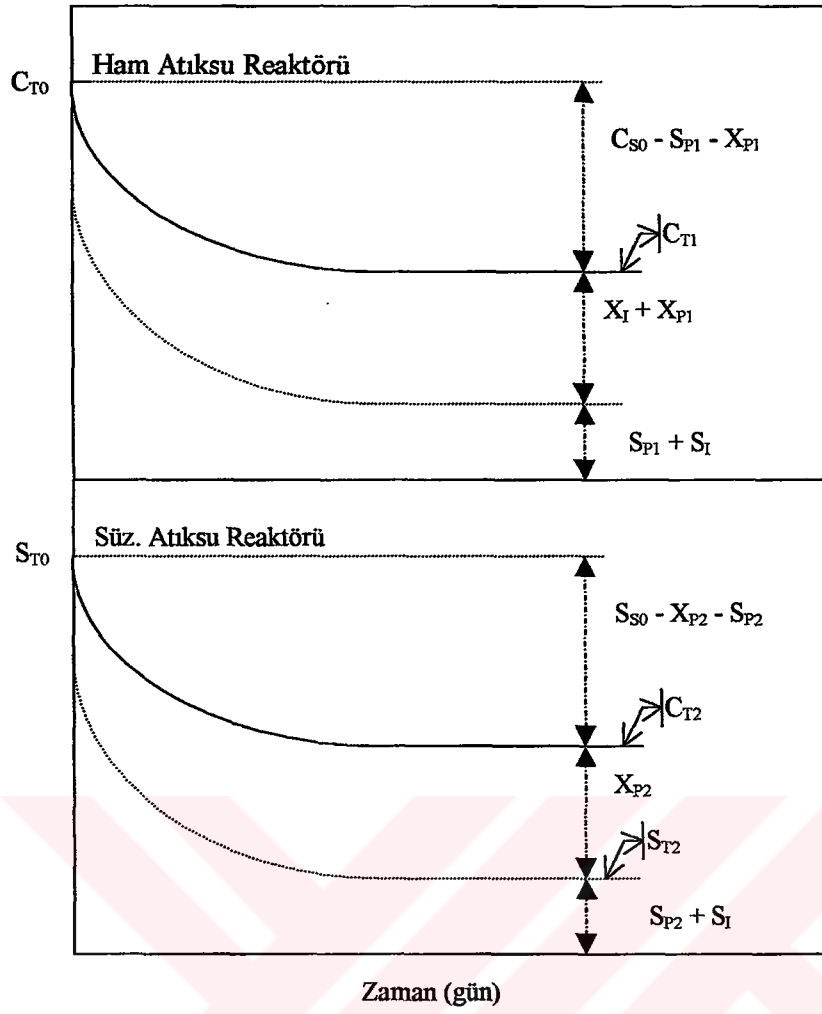
Biyolojik olarak arıtılmış atıksularda bulunan ve sistemin verimini etkileyen inert KOİ bileşenleri (S_I ve X_I) ile inert metabolik ürünlerin (S_P ve X_P) belirlenmesi; aerobik kesikli reaktörlerin KOİ ölçümlerinin değişmediği, yani tüm substratın ayrıştığı ve biyokütlenini mineralize olduğu duruma kadar işletilmesi esasına dayanmaktadır. Kullanılan reaktörlerin sayısı atıksuyun yapısına bağlı olarak

değişmektedir. Eğer atıksuda partiküler KOİ'nin toplam atıksu içindeki oranı fazla ise ham atıksu, süzölmüş atıksu reaktörleri ve süzölmüş atıksuya eşdeğer konsantrasyonda KOİ'ye sahip glikoz reaktörü; süzölmüş KOİ'nin toplam atıksu içindeki oranı fazla ise süzölmüş atıksu reaktörü ve süzölmüş atıksuya eşdeğer KOİ'ye sahip glikoz reaktörü deneysel çalışma için kullanılmaktadır. Deneysel çalışmada reaktörlere önceden aklime edilmiş biyokütle (10-50 mg UAKM/l) ilave edilmektedir. Ham atıksu, süzölmüş atıksu ve glikoz reaktörlerinin inert KOİ profilleri Şekil 2.7'de verilmiştir (Orhon ve diğ.,1999).

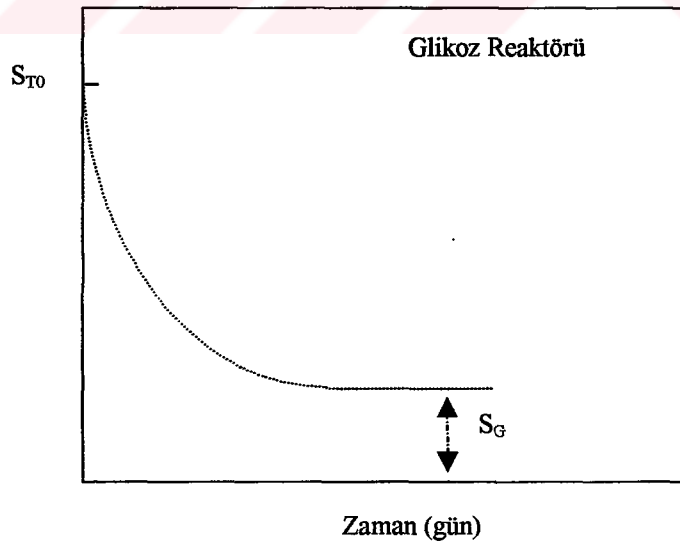


Tablo 2.4 İçsel solunum modelinin karbon giderimi için proses kinetikleri ve stokiyometrisi (Orhon ve Artan, 1994)

Bileşen →	S_i	S_s	X_i	X_s	X_H	X_P	S_P	S_O	Proses Hızı $ML^{-3}T^{-1}$
Proses ↓									
Çoğalma		$-\frac{1}{Y_H}$			1		α_{DP}	$-\frac{1 - \alpha_{DP} Y_H - Y_H}{Y_H}$	$\hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H$
Bozunma					-1	f_{EX}	f_{ES}	$-(1 - f_{EX} - f_{ES})$	$b_H X_H$
Hidroliz		1		-1					$K_H X_S$
Parametre, ML^{-3}	KOİ	KOİ	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	KOİ	KOİ	O_2	



(a) Ham Atıksu Reaktörü ile Süzölmüş Atıksu Reaktörü



(b) Glikoz Reaktörü

Şekil2.7 Ham atıksu, süzölmüş atıksu ve glikoz reaktörlerinin inert KOİ profilleri

Çözünmüş inert KOİ S_{II} ve biyokütle bozunmasında oluşan inert çözünmüş KOİ fraksiyonu f_{ES} 'in belirlenmesi:

Glikoz reaktörü çözünmüş inert KOİ içermediği için kalan KOİ, çözünmüş inert mikrobiyal ürün $(S_P)_G$ olacaktır. Bu reaktörün kurulması ile

$$Y_{SP} = \frac{(S_P)_G}{S_{G1}} \quad (2.30)$$

$$Y_{SP} = f_{ES} \cdot Y_H = \frac{(S_P)_G}{S_{G1}} \quad (2.31)$$

$$f_{ES} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(S_P)_G}{S_{G1}} \quad (2.32)$$

arasındaki ilişki kurulmaktadır. Süzülüş atıksu reaktöründe, kalan çözünmüş KOİ, $(S_T)_2$; çözünmüş inert KOİ, S_{II} ve çözünmüş metabolik ürün $(S_P)_2$ 'den oluşmaktadır.

$$(S_T)_2 = S_{II} + (S_P)_2 \quad (2.33)$$

$$(S_P)_2 = (S_T)_2 - S_{II} \quad (2.34)$$

$$(S_P)_2 = f_{ES} Y_H (S_{T1} - S_{II}) \quad (2.35)$$

olduğundan 2. 34 nolu bağıntı yeniden düzenlenirse;

$$(S_T)_2 = S_{II} + f_{ES} Y_H (S_{T1} - S_{II}) \quad (2.36)$$

olacaktır.

$$(S_T)_2 = S_{II} (1 - f_{ES} Y_H) + f_{ES} Y_H S_{T1} \quad (2.37)$$

Denklem düzenlenirse

$$(S_T)_2 - f_{ES} Y_H S_{T1} = S_{II} (1 - f_{ES} Y_H) \quad (2.38)$$

elde edilmektedir.

Bu bağıntıdan S_{II} ;

$$S_{II} = \frac{(S_T)_2 - f_{ES} \cdot Y_H \cdot S_{T1}}{1 - f_{ES} \cdot Y_H} \quad (2.39)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Biyokütle bozunmasında oluşan inert partiküler KOİ fraksiyonu f_{EX} 'in belirlenmesi:

Süzülmüş atıksu reaktöründe kalan partiküler KOİ, partiküler metabolik ürün $(X_P)_2$ 'den oluşmaktadır.

$$(X_P)_2 = f_{EX} Y_H C_S \quad (2.40)$$

$$(X_P)_2 = (C_T)_2 - (S_T)_2 = Y_{XP} (S_{T1} - S_{II}) \quad (2.41)$$

$$Y_{XP} = f_{EX} Y_H = \frac{(X_P)_1}{S_{S1}} \quad (2.42)$$

$$f_{EX} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(X_P)_1}{S_{S1}} \quad (2.43)$$

$$f_{EX} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(C_T)_2 - (S_T)_2}{S_{T1} - S_{II}} \quad (2.44)$$

Inert partiküler KOİ, X_{I1} 'in belirlenmesi:

Ham atıksu reaktöründe kalan partiküler KOİ, $(X_T)_1$; partiküler inert KOİ, X_{I1} ve partiküler metabolik ürün $(X_P)_2$ 'nin toplamından oluşmaktadır.

$$(X_T)_1 = (C_T)_1 - (S_T)_1 = X_{I1} + (X_P)_2 \quad (2.45)$$

$$C_{S1} = C_{T1} - X_{I1} - S_{II} \quad (2.46)$$

$$(X_P)_2 = f_{EX} Y_H C_{S1} \quad (2.47)$$

$$(X_P)_2 = f_{EX} Y_H (C_{T1} - X_{I1} - S_{II}) \quad (2.48)$$

$$(X_P)_2 = (X_T)_1 - (X_{I1}) \quad (2.49)$$

2.49 ve 2.48 bağıntıları birleştirildiğinde;

$$(X_{II}) = \frac{(X_T)_I - f_{EX} \cdot Y_H \cdot (C_{T1} - S_{II})}{(1 - f_{EX} \cdot Y_H)} \quad (2.50)$$

olacaktır. İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi için seçilen bu yöntem; sadece atıksuyun heterotrofik dönüşüm oranının bilinmesini gerektirmektedir.

2.4.4.2. Kolay ayrışabilen KOİ (S_S) bileşeninin belirlenmesi

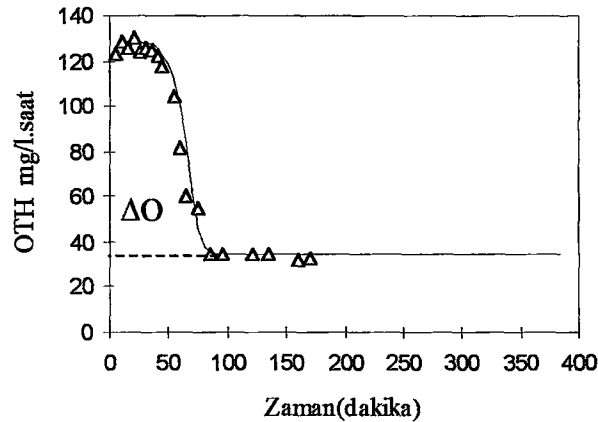
Kolay ayrışabilen KOİ, uçucu yağ asitleri, basit karbonhidratlar, alkoller, amino asitler gibi sentez için doğrudan absorblanabilen çözülmüş bileşenleri içermektedir. Kolay ayrışan organik maddenin belirlenmesi için önerilen yöntemlerin tümü aktif çamurda meydana gelen değişimlerin respirometrik analizlerine dayanmaktadır (Ubay Çokgör, 1998).

Kolay ayrışabilen KOİ, S_S 'in belirlenmesi için Ekama ve diğ. (1986) tarafından geliştirilen yöntem; aerobik ve anoksik koşullarda kesikli reaktörlerde zamana karşı oksijen tüketim hızını (OTH) ölçme esasına dayanmaktadır.

Kolay ayrışabilen KOİ (S_{S0}),

$$S_{S0} = \frac{\Delta S_0}{1 - f_X \cdot Y_H} \quad (2.51)$$

ifadesiyle hesaplanmaktadır (Bkz. Şekil 2.8).



Şekil 2.8 OTH profili

2.51 bağıntısında bulunan ΔS_0 alanı; kolay ayrışabilir substratın çoğalma prosesinde tükettiği toplam oksijen miktarını göstermektedir. Bu yöntemde OTH profilinin S_s üzerinde çoğalma süresince yatay kaldığı; S_s 'in tükenmeye başlamasıyla azaldığı ve hidroliz aşamasında ikinci bir plato yaptığı gözlenmektedir (Çokgör ve diğ., 1998).

2.4.5. Kinetik ve Stokiyometrik Katsayıların Belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında, maksimum çoğalma hızı, $\hat{\mu}_H$ içsel solunum hızı b_H kinetik katsayıları ile heterotrofik dönüşüm oranı Y_H içsel biyokütlenin çözünmüş inert ürün fraksiyonu f_{ES} ve içsel biyokütlenin partiküler ürün fraksiyonu f_{EX} stokiyometrik katsayıları belirlenecektir. Bu bölümde, bu katsayıların belirlenmesinde kullanılan yöntemler anlatılmıştır. f_{ES} ve f_{EX} stokiyometrik katsayılarının belirlenmesi Bölüm 2.4.4.1'de verilmiştir.

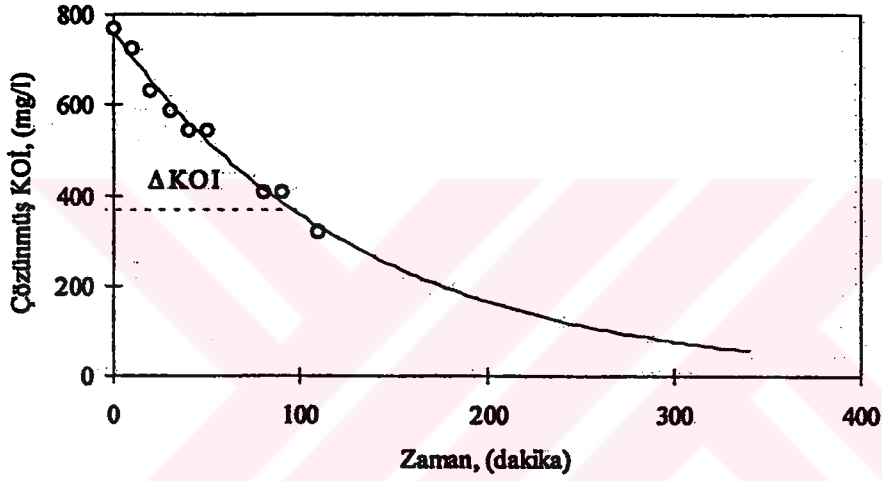
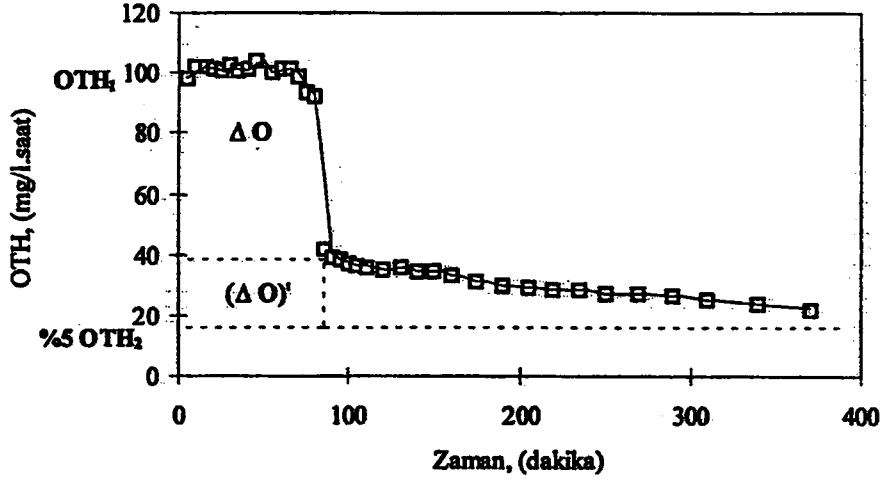
2.4.5.1. Heterotrofik Dönüşüm Oranı, Y_H

Heterotrofik Dönüşüm Oranı Y_H ; giderilen birim substrat başına üretilen biyokütle miktarını göstermektedir. Çalışma kapsamında, kullanılan yöntem Ubay Çokgör (1997) tarafından Ekama ve diğ. (1986) ile Kappaler ve Gujer (1992)'in önerdikleri yöntemlerin modifiye edilmiş şeklidir. Yöntemin esası; oksijen tüketim hızı ile ayrışabilir KOİ'nin tüketimi arasındaki ilişkiye dayanmaktadır. Bu yöntemde; zaman karşı ölçülen OTH'ye paralel olarak bu aralıktaki süzölmüş KOİ değerleri ölçülmektedir (Şekil 2.9).

OTH profiline göre; oksijen tüketim hızı, OTH_1 'den OTH_2 'ye düştüğünde, S_s tüketildiğinden, çoğalma mekanizması partiküler formdaki ayrışabilir substratın hidroliziyle devam etmektedir. OTH profilinde içsel solunum fazını gösteren b_H seviyesi başlangıç OTH'sinin %5'i olarak alınmaktadır. Heterotrofik dönüşüm oranı;

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_{ss} + \Delta O_{xs}}{\Delta KOI} \quad (2.52)$$

denklemleriyle hesaplanmaktadır (Ubay Çokgör ve diğ., 1998).



Şekil 2.9.OTH profili ve KOİ profili ile Y_H belirlenmesi

2.4.5.2. İçsel Solunum Hızı, b_H

Sürekli çalışan tam karışımli reaktördenaktif çamur alınarak kesikli bir reaktörde dışarıdan substrat verilmeden aerobik çürütme gerçekleştirilmektedir. OTH ölçümleri; son ölçülen değer başlangıçta ölçülen değer %5'i oluncaya kadar sürdürülmektedir. Genellikle bu süre 10 ile 20 gün arasında değişmektedir (Ekama ve diğ., 1986).

Bu yöntemde, dışarıdan substrat girişi olmadığı için çoğalma prosesi ihmal edildiğinden oksijen tüketim hızı sadece içsel solunuma bağlıdır.

$$\frac{dS_0}{dt} = -(1 - f_E) \cdot b_H \cdot f_X \cdot X_H \quad (2.53)$$

$$X_H = X_{H0} \cdot e^{-b_H \cdot t} \quad (2.54)$$

Bu iki bağıntıya göre;

$$\frac{dS_0}{dt} = -(1 - f_E) \cdot b_H \cdot f_X \cdot X_{H0} \cdot e^{-b_H \cdot t} = OTH \quad (2.55)$$

olmaktadır. Sonuçta;

$$\ln OTH = \ln [(1-f_E) \cdot b_H \cdot f_X \cdot X_{H0}] - b_H \cdot t \quad (2.56)$$

ifadesi elde edilecektir.

İçsel solunum hızı, b_H 'ın belirlenmesi için $\ln OTH$ değerleri zamana karşı çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi de içsel solunum hızı $b_H [T^{-1}]$ değerini vermektedir. Deneyin yürütülmesinde başlangıçta verilen biyokütlenin 2000-3000 mg UAKM/l aralığında olması gerekmektedir. Nitrifikasyondan kaynaklanabilecek oksijen tüketimini engellemek için nitrifikasyon inhibitörü kullanılmaktadır.

2.4.5.3. Maksimum çoğalma hızı, $\hat{\mu}_H$

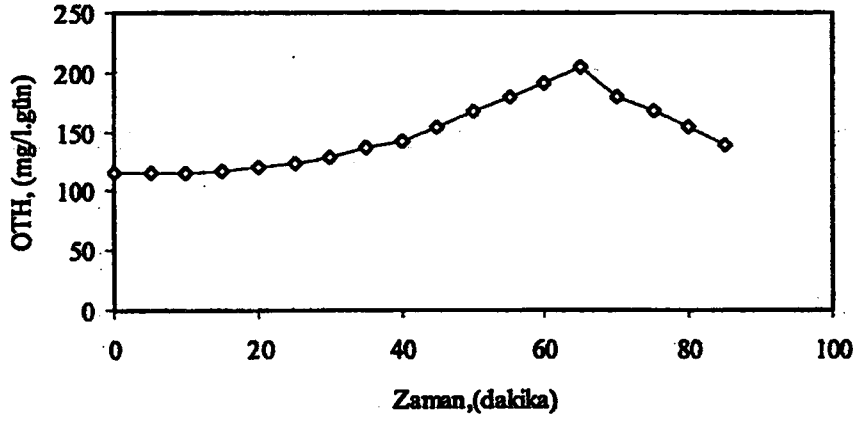
Kappaler ve Gujer (1992) tarafından önerilen yöntem; yüksek F/M oranında çalışılarak yani biyokütle konsantrasyonu düşük tutularak biyokütle konsantrasyonundan bağımsız yürütülebilmektedir. Kesikli düzende, zamana karşı oksijen tüketim hızının ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Deneyin başlangıcında; oksijen tüketim hızı heterotrofik çoğalmaya bağlı olarak artmaktadır. Kolay ayrışabilir substrat konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte OTH azalmaktadır. Bu noktada; oksijen tüketimi hidroliz sonucu oluşan substrat üzerinden olan çoğalmaya bağlıdır (Şekil 2.10).

OTH'nın kolay ayrışan organik maddelerin ve heterotrofik biyokütleye bağlı olduğu durumda;

$$r_{O_2}(t) = OTH(t) = [(1-Y_H)/Y_H] \hat{\mu} \cdot X_H(t) - (1-f_P) \cdot b_H \cdot X_H(t) \quad (2.57)$$

ifadesi elde edilecektir.



Şekil 2.10. Yüksek F/M oranında OTH profili

Heterotrofik biyokütle için kütle dengesi;

$$\frac{dX_H}{dt} = (\hat{\mu} - b_H) \cdot X_H(t) \quad (2.58)$$

olduğuna göre, $X_H(t_0) = X_{H_0}$ kabulü ile integrali alınır,

$$X_H(t) = X_{H_0} \cdot e^{(\hat{\mu} - b_H) \cdot t} \quad (2.59)$$

olacaktır. Bu bağıntı Denklem 2.58'de yerine konulursa

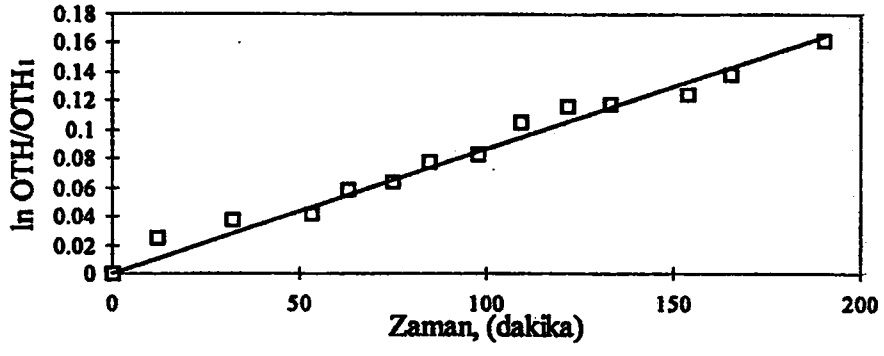
$$r_{O_2}(t) = - [(1 - Y_H)/Y_H] \hat{\mu} - (1 - f_p) \cdot b_H \cdot X_{H_0} \cdot e^{(\hat{\mu} - b_H) \cdot t} \quad (2.60)$$

ifadesi elde edilmektedir. t anındaki oksijen tüketim hızının başlangıçtaki oksijen tüketim hızına oranı,

$$r_{O_2}(t)/r_{O_2}(t_0) = e^{(\hat{\mu} - b_H) \cdot t} \quad (2.61)$$

$$\ln [r_{O_2}(t)/r_{O_2}(t_0)] = (\hat{\mu} - b_H) \cdot t \quad (2.62)$$

olacaktır. Bu ifadeye göre, grafik eğimi $\hat{\mu}_H - b_H$ olan doğruyu vermektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2 11. $\hat{\mu}_H - b_H$ 'in belirlenmesi

3. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİNİN DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDAKİ YERİ

Deri endüstrisi atıksuları içerdiği çok sayıda kirletici parametre ve bunların yüksek değerlere sahip olması nedeniyle arıtımı zor olan atıksulardır. Bu atıksuyun arıtımında literatür kısmında da değinildiği üzere çeşitli ünitelerden oluşan çok kademeli arıtma düzenleri uygulanmaktadır. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin yeri arıtma düzeninin yapısına bağlı olarak belirlenmektedir.

En genel halde deri endüstrisi atıksuları ayrılmış akımlar veya toplam atıksular olarak arıtmaya tabi tutulmaktadır. Ayrılmış akımlar halinde krom içeren ve sülfür içeren sular ayrı ayrı ön arıtmaya tutulmakta sonra birleştirilerek diğer arıtma aşamalarına verilmektedir. Toplam atıksular halinde ise; sülfürün kısmen dengeleme tankında kısmen de çökeltim aşamasında giderilebileceği esas alınmaktadır. Bu durumda kromun yine çökeltme aşamasında giderildiği düşünülmektedir. Akım ayırımı arıtmayı daha güvenli ve verimli hale getirmesine karşın çoğu zaman uygulanamamaktadır. Ülkemizdeki birçok arıtma tesisinde toplam atıksuların arıtılması söz konusudur. Ayrılmış atıksu akımlarında krom ve sülfür ön arıtmalarla giderilmekte; daha sonra diğer atıksularla birleştirilip dengelendikten sonra basit veya kimyasal çöktürülmeden geçirilmekte ve biyolojik arıtmaya beslenmektedir. Bu durumda biyolojik arıtma öncesi basit çöktürme uygulamasının yeterli olacağı düşünülebilir ancak bazı hallerde özellikle konsantre atıksular durumunda ve biyolojik arıtmanın girişimlerden uzak ve daha verimli çalışmasını temin için kimyasal arıtma uygulanabilmektedir. Böyle bir akım şeması çerçevesinde kromlu atıksuların hem miktarı hem de amonyak konsantrasyonu nispeten düşük olduğu için ayrı bir arıtma düşünülme de, geriye kalan 2 akımdan yani sülfürlü atıksu ve diğer atıksularda amonyak içeriği birbiriyle karşılaştırılabilir düzeydedir. Bu nedenle amonyak gideriminin toplam atıksularda veya akımlar birleştirildikten sonra yapılması daha uygundur. Buna göre MAP uygulamasının yeri biyolojik arıtma öncesi çöktürme işlemi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durumda sülfür ve krom önceden giderildiği için MAP çöktürmesi herhangi bir kısıtlama olmadan

uygulanabilir ve amonyak gideriminin yanı sıra kimyasal çöktürmeden beklenen yararların önemli bir kısmını da karşılayarak fonksiyon görür.

Ayrılmamış akımlar halinde MAP çöktürmesi için zaten alternatif uygulama imkanı bulunmamaktadır ve bu prosesin dengeleme işleminden sonra uygulanması gerekmektedir. Ancak bu durumda sülfür ve krom giderimi açısından kısıtlamalar bulunmaktadır. Bu kısıtlamalar arasında sülfür daha büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde daha yaygın bir uygulama olması ve MAP çöktürmesinin bütün kısıtlamaları itibariyle değerlendirilmesi amacıyla yönelik olarak bu çalışmada ayrılmamış akım durumunda dengeleme sonrası MAP çöktürmesinin uygulanması ve değerlendirilmesi esas alınmıştır. Toplam atıksularda yukarıda da değinildiği gibi basit çöktürme yapılacak ise sülfürün dengeleme aşamasında mümkün olduğunca giderilmesi amaçlanmakta, kromun ise birleştirilmiş akımların pH'ı kromun optimum pH'ına yakın olduğu için yine basit çöktürmede giderilebileceği düşünülmektedir. Böyle bir uygulama daha kolay ve maliyeti düşük olmasına karşın proses verimi ve işletilmesi bakımından belirli riskler taşımakta ancak çoğu zaman kimyasal arıtma uygulamasına tercih edilmektedir.

MAP uygulamasının basit çöktürme işleminin yerini alması bazı sakıncaları ortadan kaldırmamakta buna karşın basit çöktürmeye göre oldukça avantajlı ve yararları bakımından kimyasal arıtmayla karşılaştırılabilecek bir durumu simgelemektedir. Kısıtlamalar arasında en önemlisi sülfürdür. Sülfürün dengeleme aşamasında yeterince giderilememesi durumunda kimyasal çöktürme dışında tamamen uzaklaştırılması mümkün değildir. Ancak bu durumda dahi MAP uygulamasının basit çöktürmeye göre daha avantajlı olduğu söylenebilir. Çünkü sülfür her ne kadar çözülmüş bir bileşen ise de askıda maddelerin üzerine kısmen adsorbe olduğu için ve askıda maddelerin MAP çöktürmesinde basit çöktürmeye göre çok daha yüksek verimde giderilmeleri nedeniyle sülfür giderme verimi artacaktır. Krom basit çöktürmede toplam atıksuların pH aralığı olan 7.5 ile 8.5 arasında giderilmektedir. MAP çöktürmesinde aynı pH aralığının yanında 9'a kadar olan pH değerlerinin kullanılması söz konusudur. Kromun optimum pH'ı 8-8.5 arasında olduğundan MAP çöktürmesi halinde kromun düşük bir çözünürlükte elde edilmesi ve buna ilaveten askıda maddelerin giderme verimi yüksek olduğu için yine basit çöktürmeye nazaran daha güvenli ve daha yüksek oranda giderilmesi söz konusudur.

Ancak kromun önceden giderilmemesi MAP çamurunun gübre olarak geri kazanımını kısıtlayacak bir oluşumdur. MAP çöktürmesi askıda madde giderimi ve buna bağlı olarak çözünmemiş durumda bulunan organik madde ve organik azot bileşenlerinin kimyasal çöktürmeye yakın oranlarda giderimini sağlayacağı için de basit çöktürmeye göre avantajlıdır. Diğer taraftan MAP'ın çözünmüş bileşenler üzerindeki etkisi ve özellikle bu etkinin biyolojik arıtmanın performansını hangi yönde ve ne düzeyde değiştireceği bilinmemektedir. Bu bilgilerin elde edilmesi MAP uygulamasını hem amonyak hem de askıda azot bileşenlerini gidermek yanında sisteme göstereceği etkinin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada bu soruların cevapları araştırılmış ve MAP uygulamasının basit çöktürmeye göre durumunun değerlendirilmesi esas alınmıştır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4. 1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Bu çalışmanın amacı, magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Bu araştırmanın iki açıdan ele alınması düşünülmüştür:

- MAP'ın temel fonksiyonu olan amonyak gideriminin değerlendirilmesi,
- MAP'ın bir ön arıtma olarak performansının ve bunun biyolojik arıtılabilirliğe etkisinin incelenmesi.

MAP'ın performansını ve biyolojik arıtılabilirliğe olan etkilerini karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek ve değerlendirebilmek için 3. bölümde tartışıldığı üzere sistem şemasında yer alacak basit ve kimyasal çöktürme uygulamalarından yararlanılacaktır.

Bu amaçlar doğrultusunda yapılacak ilk çalışma MAP çöktürmesinin temel amacı olan amonyak gideriminin incelenmesidir. Bu çerçevede MAP çöktürmesi ile ilgili yapılan literatür araştırması da göz önüne alınarak, çökeltme prosesinin temel değişkenleri olan pH ve dozaj değerlerinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu belirlemenin temel amacı, amonyak giderilmesinin makul değişken değerlerinde en üst seviyeye çıkartılması ve bu halde uygulanacak MAP çöktürmesinin bir sonraki aşamada esas alınmasıdır. Bu amaç için de deneysel çalışmanın yürütülmesi planlanmıştır.

Bu çalışmanın sonuçları; MAP çöktürmesinin bir ön arıtma işlemi olarak uygulanması halinde amonyak gideriminin yanı sıra diğer parametreler açısından da etki ve yararlarını gösterecektir. Bu noktadan hareketle çalışmanın ikinci kısmına geçilecektir. Bu kısımda yüksek verimin elde edildiği MAP çöktürmesinin ve buna paralel olarak yürütülecek basit çöktürmenin gerçekleştirilmesi esas alınmıştır. MAP ve basit çöktürme işlemlerinin veriminin değerlendirilmesinin yanında biyolojik arıtılabilirliğe etkileri, çalışmanın önemli bir aşamasını oluşturmaktadır. Bu aşamada; MAP ve basit çöktürme işlemlerinin biyolojik arıtmaya etkilerini belirlemek üzere,

yine literatür kısmında verilen bilgilerin değerlendirilmesi ile inert KOİ bileşenleri ve biyolojik arıtmayı karakterize eden katsayılar belirlenecektir. Bu çalışma için, inert KOİ bileşenleri; Germirli Babuna'nın (1991) teorik ve deneysel olarak ortaya koyduğu, Orhon ve Karahan'ın geliştirdiği yöntemle, içsel solunum hızı b_H ; Ekama'nın (1986) yöntemiyle, maksimum çoğalma hızı μ_H ; Kappaler ve Gujer'in (1992) modifiye ettiği yöntemle, heterotrofik dönüşüm oranı Y_H ve ayrışabilir substrat S_s ; Ubay Çokgör'ün (1998) geliştirdiği sistemle deneysel olarak belirlenmesi esas alınmıştır. Böylelikle bu deneysel çalışma sonuçları; gerçeğe en yakın karşılaştırmayı sağlayacak inert KOİ bileşenleriyle birlikte biyolojik arıtmayı karakterize eden katsayıların da belirlenmesine imkan sağlayacaktır.

4.2. Örnek Tesisin Tanıtımı ve Özellikleri

Bu çalışma çerçevesinde incelenen endüstri, büyükbaş hayvan derilerinden vidala üretmektedir. İstanbul Organize Deri Sanayisi bölgesinde bulunan fabrikanın üretim kapasitesi 300 ton/ay'dır. İncelenen tesis; işlenen hammadde ve işlenti düzeyi nedeniyle "Büyükbaş derinin kromla sepilenmesi ve son ürün eldesi" altkategorisine girmektedir. Tesisin proses akım şeması, Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Büyükbaş hayvan derilerine 22 farklı proses uygulanarak vidala üretilmektedir. Tesiste, son işlemler dışında tüm adımlar dolaplarda gerçekleştirilmektedir.

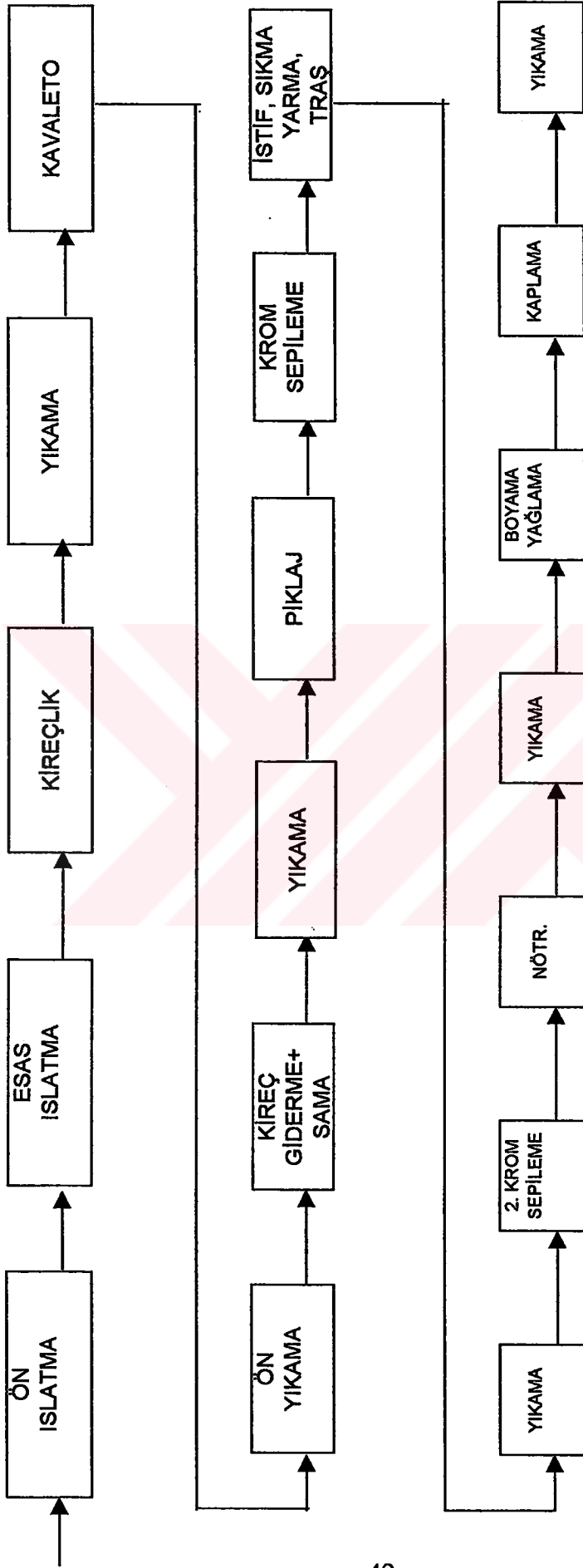
Tesisin üretimi zamana bağlı olarak değişim göstermektedir. Numune alma işlemi için fabrikanın tam kapasite ile çalıştığı zaman dilimi seçilmiştir. Numune alma işlemi birkaç günde gerçekleşmektedir. Çünkü proses ve boşaltma suları geniş bir zaman aralığında meydana gelmektedir. Ayrıca atıksuyun boşaltımı sırasında numune alma işlemine imkan verecek donanım bu fabrikada mevcuttur. Be sebeple gerek numunenin alındığı zaman gerekse numuneyi almayı kolaylaştıran düzenlerin bulunması açısından, seçilen fabrika bu çalışma için uygundur.

Atıksuyun karakterini, işlenen ham derinin cinsi ve işlenti düzeyi kadar ham derinin işlenmesi sırasında kullanılan kimyasallar da etkilemektedir. Bu kimyasallardan özellikle; ıslatma adımında kullanılan yüzey aktif maddeler, kireçlik prosesinde kıl sökme işlemi için kullanılan zırnık (Na_2S) ve kireç, kireç giderme prosesinde alkali kimyasal maddeleri gidermek için kullanılan sülfürik asit, sepilemede kullanılan likit krom, boyama-yağlama ve kaplama işlemlerinde kullanılan boya ve formik asit atıksuyun karakteri açısından oldukça önemlidir.

Deri endüstrisinde hemen hemen her adımda su kullanılmaktadır ve kullanılan su miktarı kadar atıksu oluşmaktadır. Tesiste ham derinin işlenmesi sırasında kullanılan su miktarı işlenen ham derinin ağırlığına bağlı olarak belirlenmektedir. İncelenen tesisin proses profili Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Proses Profili

PROSES	SU KULLANIMI ve ATIKSU OLUŞUMU	
	m ³ /gün	m ³ /ton
ÖN ISLATMA	8	1.3
ESAS ISLATMA	8	1.3
KİREÇLİK	6	1
YIKAMA	6	1
KAVALETO	-	-
YIKAMA	20	3.3
KİREÇ GİDERME + SAMA	1.5	0.25
YIKAMA	20	3.3
PİKLAJ	2.5	0.42
KROM SEPİLEME	2.5	0.42
SIKMA	0.5	0.08
YIKAMA	2.4	0.4
2.KROM+NÖTRALİZASYON	1.8	0.3
YIKAMA	1.2	0.2
BOYAMA + YAĞLAMA	2.4	0.4
KAPLAMA	1.8	0.3
YIKAMA	2.4	0.4
TOPLAM	87	14.5



Şekil 4.1. Akım Şeması

4.3. Materyal ve Metod

Tüm deneyler laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma tesisten kaynak bazında alınan numunelerin debileri oranında birleştirilmesi ile elde edilen kompozit numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Basit çöktürme uygulamaları imhof hunisinde gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilaveli basit çöktürme işlemi beherlerde Jar-Test düzeni kullanılarak yürütülmüştür. Polielektrolit ilavesinden sonra 1 dakika süreyle hızlı karıştırılan numune ardından 20 dakika süreyle yavaş karıştırılmıştır. Yarım saatlik çöktürme işleminden sonra üst fazdan alınan numunede deneyler yürütülmüştür. Kimyasal çöktürme uygulamasında $FeCl_3$ kullanılmıştır; numunenin pH'sı 9.5'a kireçle ayarlanmıştır. Çökelme özelliğini iyileştirmek için son olarak 5 mg/l anyonik polielektrolit ilave edilmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi 250 ml'lik beherlerde gerçekleştirilmiştir.

MAP çöktürmesi uygulamalarında magnezyum tuzu olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfat olarak da $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır. Deneylerin yürütülüşünde pH ayarı NaOH ile yapılmıştır. MAP çöktürmesi deneylerinde, atıksuya amonyak molar konsantrasyonu kadar magnezyum ve ortamdaki kalsiyumun da bir çökelti oluşturacağı dikkate alınarak kalsiyumfosfat ve amonyak molar konsantrasyonlarının toplamına eşdeğer fosfat ilave edilmiştir.. Magnezyum ilave edilmesinde iki farklı uygulama yapılmıştır. İlk uygulamada atıksudaki magnezyumun reaksiyona katılmadığı kabulü ile amonyak molar konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum ilave edilmiştir. İkinci durumda ise atıksuyun magnezyum içeriği dikkate alınarak yine toplam magnezyum miktarı amonyak molar konsantrasyonuna eşdeğer olacak şekilde magnezyum ilave edilmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720 marka pH metre ile yapılmıştır.

Metal ölçümleri için UNICAM 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler sırasında KOİ dışındaki tüm deneyler Standart Metodlara göre yapılmıştır (APHA 1998). KOİ ölçümleri ise KOİ konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda ISO, numunedeki klorür konsantrasyonu 1000 mg/l'den büyük ve KOİ değeri 15-300 mg/l arasında olduğu durumlarda ise DIN 384090 H41-2 yöntemlerine göre yapılmıştır. Çünkü KOİ

konsantrasyonunun düşük, klorür konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda kullanılan yöntem dışındaki metodlar, hassas KOİ ölçümleri için uygun değildir.

İçsel solunum hızı b_H dışındaki OTH ölçümleri Manotherm RA 1000 model respirometrede yapılmıştır. b_H 'nin belirlenmesi için yürütülen deneyde OTH ölçümleri WTW OXI 539 model oksijenmetrede yapılmıştır.

Biyolojik arıtma uygulamalarında fosfor gereksinimi K_2HPO_4 ve KH_2PO_4 içeren çözelti ile karşılanmıştır. Nitrifikasyonu önlemek için Formula 2533-Hach nitrifikasyon inhibitörü kullanılmıştır.

4.3.1. Biyolojik Karakterizasyon Deneylerinin Yürütülüşü

Aklımasyon:

Tuzla Organize Deri Sanayi arıtma tesisinden alınan aktif çamur çalışmada kullanılan atıksulara 2 ay süreyle aklime edilmiştir. İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılan biyokütle 0.8 mg KOİ/mg UAKM-gün F/M oranında, çamur yaşı 10 gün olacak şekilde % 50 atıksu ve aynı KOİ eşdeğerine sahip % 50 glikoz ile beslenmiştir. Kinetik ve stokiyometrik katsayıların belirlenmesinde kullanılan biyokütle 0.5 F/M oranında ve çamur yaşı 10 gün olacak şekilde atıksu ile beslenmiştir.

Aklımasyon reaktörlerinin fosfor ihtiyacını karşılamak ve pH 7 civarına tamponlamak için Bölüm 4.3. de tanımlanan fosfor çözeltisi kullanılmıştır.

İnert KOİ Reaktörleri

Partiküler KOİ 'si yüksek basit çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş atıksuyun toplam, süzölmüş atıksu ve süzölmüş atıksuya eşdeğer KOİ' ye sahip glikoz reaktörleri kurulmuştur. MAP çöktürmesi uygulanmış atıksuda ise partiküler KOİ 'si çok düşük olduğundan süzölmüş atıksu ve buna eşdeğer KOİ'ye sahip glikoz reaktörü kurulmuştur. Reaktörlere beslenecek biyokütlenin canlılığını arttırmak için 1-2 gün süreyle 1.5 F/M oranında besleme yapılmıştır. Reaktörlere 75 mg UAKM/l olacak şekilde biyokütle beslenmiştir. Nitrifikasyonu engellemek için nitrifikasyon inhibitörü ve fosfor çözeltisi reaktörlere eklenmiştir. Glikoz reaktörlerine ayrıca çeşitli eser elementlerden oluşan çözelti B ilave edilmiştir. Reaktörler havalandırılarak zamana karşı KOİ değerleri ölçülmüştür.

İnert KOİ reaktörleri 3'er litrelik hacimlerde kurulmuştur. Atıksular, klorür konsantrasyonu çok yüksek olduğu için 1/3 oranında seyreltilerek deneysel çalışma yürütülmüştür.

İçsel solunum hızı, b_H ; 1 litre hacimde, 2000 mg UAKM/l biyokütle içeren kesikli reaktörlerde 20 gün süreyle OTH ölçümü yapılarak belirlenmiştir.

4.4. MAP Çöktürmesi Deney Sonuçları

Deneysel çalışmada kullanılan kompozit numunelerin karakterizasyonu Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Toplam Atıksu I	Toplam Atıksu II
pH	-	9.17	8.32
Cl ⁻	mg/l	16140	14895
Toplam KOİ	mg/l	12300	12030
Süz. KOİ	mg/l	8430	5790
TKN	mg/l	1540	1280
Süz. TKN	mg/l	1220	885
NH ₃ -N	mg/l	649	560
Sülfür	mg/l	200	226
Toplam Cr	mg/l	276	85
Toplam P	mg/l	18	16
PO ₄ -P	mg/l	3	5
Toplam Sertlik	mg/l	830	Ö.Y.
Mg ²⁺	mg/l	128	84
Ca ²⁺	mg/l	305	242
Alkalinite	mg /l CaCO ₃	2885	3930
AKM	mg/l	6315	6200
UAKM	mg/l	3565	3470

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı

Toplam Atıksu I'de; deri endüstrisi atıksularında yaygın olarak kullanılan basit çöktürmenin performansını görebilmek amacıyla gerçekleştirilen deneyin sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Basit çöktürme sonrası atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Çıkış Konsantrasyonu
pH	-	9.16
Toplam KOİ	mg/l	10025
Süz. KOİ	mg/l	7855
AKM	mg/l	3055
UAKM	mg/l	1475
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	2300
Toplam Cr	mg/l	48
Toplam Fosfor	mg/l	6
Sülfür	mg/l	156
Cl ⁻	mg/l	16245

Basit çöktürmenin toplam krom ve sülfür üzerinde etkili olmaması nedeniyle bu parametrelerin giderilmesi için deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Toplam Atıksu I'de sülfürü gidermek üzere hava ile oksidasyon yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Toplam Atıksu I'de sülfür oksidasyonu sonuçları I

Zaman (saat)	Sülfür (mg/l)
0	200
1	138
2	137
3	127
5	116
7	112

Sülfürün katı madde üzerinde adsorbe olduğu düşünülerek kütle transferini hızlandırabilmek için numunenin karıştırılarak hava ile oksidasyonuna karar verilmiştir. Toplam Atıksu I'de yürütülen bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 Toplam Atıksu I’de sülfür oksidasyonu sonuçları II

Zaman (saat)	Sülfür (mg/l)
0	200
1	122
2	98
3	80
6.5	78

Havalandırma miktarı artırıldığında elde edilen deney sonuçları Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6 Toplam Atıksu I’de sülfür oksidasyonu sonuçları III

Zaman (dakika)	Sülfür (mg/l)
0	200
30	71
60	65
90	47

Toplam Atıksu II’de atıksuyun karıştırılarak havalandırma miktarının artırıldığı deneyde elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7 Toplam Atıksu II’de sülfür oksidasyonu sonuçları I

Zaman (dakika)	Sülfür (mg/l)
0	226
15	200
30	187
60	117
80	78
120	46

Sülfürün artırılabilirliği ile ilgili yapılan çalışmaların sonucunda, kimyasal oksidasyon süresinin 1 saati geçmesi durumunda atıksuyun çökelme özelliğinin bozulduğu görülmüştür. Dolayısıyla, hava ile oksidasyon prosesinin hava miktarının artırılarak 1 saat süreyle uygulanmasına karar verilmiştir.

Numuneler kaynak bazında alınıp kompozit numune oluşturulduğundan, çalışılan atıksu dengeleme işlemine tabi tutulmamıştır. Bu noktadan hareketle, çalışma

çerçevesinde önerilen ve uygulanan yöntem kompozit numunenin havalandırılarak dengelenmesi ile birlikte sülfür gideriminin optimizasyonudur.

Havalandırma işlemi sonucunda atıksuyun karakterindeki değişimleri görmek amacıyla yürütülen deneyin sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir. Bu deneyde kimyasal oksidasyon 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.8 Toplam Atıksu II’de Yürütülen Kimyasal Oksidasyon Deney Sonuçları

Parametre	Birim	Toplam Atıksu II	Havalandırılmış Toplam Atıksu II
pH	-	8.32	8.04
Toplam KOİ	mg/l	12030	11430
Süz. KOİ	mg/l	5790	5620
TKN	mg/l	1280	1100
Süz. TKN	mg/l	885	790
NH ₃ -N	mg/l	560	575
Sülfür	mg/l	226	46
PO ₄ -P	mg/l	5	2
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	3720	2420
Cl ⁻	mg/l	14895	14870

Deri endüstrisi atıksularında krom giderimi için uygulanan basit çöktürme, polielektrolit ilaveli basit çöktürme ve kimyasal çöktürme deneylerinin sonuçları Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9 Toplam Atıksu I' de krom giderimi için uygulanan işlemler ve çıkış konsantrasyonları (Giriş Toplam Cr = 276 mg/l)

Uygulama	Kimyasal Madde	Uygulama Süresi [dakika]	Dozaj [mg/l]	Toplam Cr [mg/l]
Basit Çöktürme	-	90	-	47
Basit Çöktürme	-	180	-	45
Basit Çöktürme	-	300	-	30
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	CP 400	30	5	20
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	CP 400	30	10	19
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	C 491	30	5	19
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	C 491	30	10	23
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	AP 273	30	5	14
Polielektrolit ilaveli Basit Çöktürme	AP 273	30	10	12
Kimyasal Çöktürme	FeCl ₃	30	500	7.5
Kimyasal Çöktürme	FeCl ₃	30	750	3.4
Kimyasal Çöktürme	FeCl ₃	30	1000	1.3
Kimyasal Çöktürme	FeCl ₃	30	2000	0.4

Bu deney sonuçlarına göre 5 mg/l anyonik polielektrolit ilaveli basit çöktürmenin ve 750 mg/l FeCl₃ ve 5 mg/l anyonik polielektrolit ilaveli kimyasal çöktürmenin Toplam Atıksu I'e uygulanması sonucu elde edilen giderme verimleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10 Toplam Atıksu I'e Uygulanan Polielektrolit İlaveli Basit ve Kimyasal Çöktürme Sonuçları

Parametre	Giriş (mg/l)	Basit çöktürme sonuçları (mg/l)	Verim (%)	Kimyasal çöktürme sonuçları (mg/l)	Verim (%)
Toplam KOİ	12300	8870	28	6870	44
Süz. KOİ	8430	7370	13	6715	20
Sülfür	200	65	68	10	95
Toplam Cr	276	14	95	3.4	99
AKM	6315	2620	59	1195	81
UAKM	3565	1075	70	295	92

MAP çöktürmesinin ilk uygulaması aklımasyon reaktörlerine beslenecek atıksuyu hazırlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, MAP çöktürmesinin uygulanacağı koşullar literatürden elde edilen veriler ışığında belirlenmiştir. Bu çalışmada pH 9.5'ta amonyak molar konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum ve fosfat ilave edilmiştir. Deneysel çalışmanın sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11 Toplam Atıksu I'e uygulanan MAP çöktürmesi sonuçları

Parametre	Giriş Konsantrasyonu [mg/l]	Çıkış Konsantrasyonu [mg/l]
NH ₃ -N	649	139
TKN	1540	700
Toplam KOİ	12300	7340
Süz. KOİ	8430	6980
AKM	6315	970
UAKM	3565	265
Sülfür	200	116

MAP çöktürmesi uygulamalarında pH ve dozaj faktörleri dikkate alınmıştır. MAP çöktürmesi ile ilgili yapılan tüm uygulamalarda atıksuda bulunan kalsiyumun, kalsiyum fosfat çökeleğini oluşturacağı dikkate alınarak kalsiyum fosfat ve amonyak molar konsantrasyonlarının toplamına eşdeğer fosfat ilave edilmiştir. Atıksudaki mevcut magnezyumun reaksiyonlarda kullanılamayacak formda olabilmesi örneğin MAP dışında katı fazlar ve kompleksler oluşturarak bağlı olabilmesi sebebiyle, reaksiyona ne oranda katıldığı bilinmemektedir. Bu sebeple, magnezyumun ilavesinde iki farklı uygulama yapılmıştır. Birinci uygulamada atıksudaki mevcut magnezyum miktarı ihmal edilerek amonyak konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum ilave edilmiştir. İkinci uygulamada ise atıksudaki magnezyum miktarı dikkate alınarak toplam magnezyum konsantrasyonunun stokiyometrik doza eşdeğer olmasını sağlayacak şekilde magnezyum ilavesi yapılmıştır. Bu iki çalışmanın sonuçları Tablo 4.12 'de verilmiştir.

Tablo 4.12 Toplam Atıksu II'de farklı magnezyum dozajlarında yürütülen MAP çöktürmesi sonuçları (Giriş NH₃-N konsantrasyonu = 575 mg/l)

pH	Mg ²⁺ = 0			Mg ²⁺ ≠ 0		
	8.5	9.0	9.5	8.5	9.0	9.5
NH ₃ -N [mg/l]	75	68	63	122	109	92

MAP çöktürmesine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmanın sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir. Bu çalışmada, atıksudaki mevcut magnezyum miktarı ihmal edilerek, magnezyum ve atıksudaki kalsiyum miktarı dikkate alınarak, fosfat dozlamaları yapılmıştır. Ayrıca, MAP çöktürmesine sürenin etkisini görebilmek amacıyla literatür taramasından elde edilen bilgiler doğrultusunda, reaksiyon süresi 15 dakika seçilmiştir.

Tablo 4.13 pH'ın MAP çöktürmesi verimine etkisi

Parametre	Toplam Atıksu II	Havalandırılmış Atıksu II	pH 7.5	pH 8.0	pH 8.5	pH 9.0
pH	7.86	8.65	-	-	-	-
Cl ⁻ [mg/l]	14110	14100	20630	20630	20630	20630
T. KOİ [mg/l]	13810	10300	-	-	-	-
S. KOİ [mg/l]	6310	6220	6710	6770	6650	6610
S. TKN [mg/l]	1300	1365	355	330	300	300
NH ₃ -N [mg/l]	1036	1076	208	176	154	137
Sülfür [mg/l]	263	33	-	-	-	-
Toplam Cr [mg/l]	43	29	0.75	0.67	0.65	0.63
PO ₄ -P [mg/l]	12	8	138	91	63	36
Mg ²⁺ [mg/l]	100	98	140	106	66	53
Ca ²⁺ [mg/l]	242	245	200	200	164	100
TÇM [mg/l]	31250	Ö.Y.	44860	45270	46510	46750

Ö.Y. Ölçüm Yapılmamıştır.

MAP çöktürmesinin uygulama esaslarını belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmanın sonucunda, atıksudaki mevcut magnezyumun ihmal edildiği ve atıksudaki kalsiyumun dikkate alındığı, pH'ın 9, reaksiyon süresinin emniyet açısından 1 gün olduğu durumda optimum giderme verimi elde edildiği bulunmuştur. Basit çöktürme prosesinin optimum koşullarda uygulanması için yürütülen deneysel çalışmanın sonucunda ise atıksuya 10 mg/l anyonik polielektrolit ilave edildiğinde en yüksek giderme verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen MAP çöktürmesinin ve basit çöktürmenin atıksudaki diğer kirletici parametrelere ve atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğine etkisi Bölüm 4.5.'te incelenmiştir.

Tablo 4.14 Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Toplam Atıksu	Havalandırılmış Atıksu	Basit Çöktürülmüş Atıksu	MAP çöktürmesi
pH	-	7.56	7.90	7.62	8.82
Cl ⁻	mg/l	14895	13870	14080	17290
Toplam KOİ	mg/l	12645	11890	9378	5865
Süz. KOİ	mg/l	7220	6990	5172	5133
Toplam TKN	mg/l	1300	1310	910	330
Süz. TKN	mg/l	1060	1100	580	310
NH ₃ -N	mg/l	826	793	782	91
Toplam P	mg/l	31	37	37	47
PO ₄ -P	mg/l	2	8	3	22
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	3930	4070	3420	3690
Sülfür	mg/l	240	46	-	-
AKM	mg/l	6200	9340	6080	2090
UAKM	mg/l	3470	4800	2980	810
Ca ²⁺	mg/l	-	198	-	43
Mg ²⁺	mg/l	175	-	-	117
Toplam Cr	mg/l	85	-	28.5	1.6

4.5 MAP Çöktürmesi sonrası Biyolojik Karakterizasyon

4.5.1 Basit çöktürme ve MAP çöktürmesi uygulanmış atıksularda inert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi

İnert KOİ bileşenleri; Germirli Babuna (1991)'nın teorik ve deneysel olarak ortaya koyduğu ve Orhon ve diğ.(1999)'in modifiye ettiği yöntemle belirlenmiştir.

İnert KOİ bileşenlerinin belirlenen deneysel çalışma biyolojik olarak ayrışabilen substratın tamamının tükenmesi ve oluşan biyokütlenin mineralizasyonunun tamamlanması için KOİ değerleri sabitlenene kadar sürdürülmüştür. Deneysel çalışma süresince zamana bağlı olarak alınan numunelerde yapılan KOİ ölçüm sonuçları Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda seçilen yöntemle göre inert KOİ bileşenleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.15 Basit çöktürülmüş atıksuda KOİ ölçüm sonuçları

Zaman (gün)	Toplam Basit Çöktürülmüş		Süzülmüş Basit Çöktürülmüş		Glikoz
	Toplam KOİ (mg/l)	Süzülmüş KOİ (mg/l)	Toplam KOİ (mg/l)	Süzülmüş KOİ (mg/l)	Süzülmüş KOİ (mg/l)
0	3126	1724	1724	1724	1724
1	2482	1408	1442	1407	1560
2	2202	742	1151	628	67
3	2036	509	936	510	55
4	1562	387	758	406	161
7	1128	283	576	208	148
9	1013	248	562	180	84
12	1029	205	563	150	92
17	1007	157	524	108	82
23	789	101	364	125	75
26	890	142	327	133	64
31	524	115	416	111	67
33	642	114	355	112	66
41	678	108	392	112	77
50	779	132	432	103	87
53	782	105	394	94	94
58	643	108	274	103	81
65	643	108	274	103	81

Tablo 4.16 MAP çöktürmesi uygulanmış atıksuda KOİ ölçüm sonuçları

Zaman (gün)	MAP		Glikoz
	Toplam KOİ (mg/L)	Süzülmüş KOİ (mg/L)	Süzülmüş KOİ (mg/L)
0	1711	1711	1711
1	1476	1252	1272
2	1068	558	53
3	1004	477	60
4	668	426	151
7	616	229	184
9	528	202	77
12	556	163	84
17	538	121	66
23	455	120	60
26	502	137	57
31	471	122	59
33	476	107	64
41	374	104	67
50	174	90	88
53	245	80	91
58	241	98	78
65	241	98	78

Basit çöktürülmüş atıksu

İnert KOİ deneyler 1/3 seyreltilmiş atıksu numunelerinde yürütülmüştür. Tablodaki değerler buna göre düzenlenecek olursa:

$$Y_H = 0.64 \text{ g KOİ/g KOİ}$$

$$S_{T1} = 5172 \text{ mg/l} \quad (\text{Toplam basit çöktürülmüş atıksuyun giriş süzölmüş KOİ'si})$$

$$(S_T)_2 = 309 \text{ mg/l} \quad (\text{Süzölmüş basit çöktürülmüş atıksuyun çıkış süzölmüş KOİ'si})$$

$$S_{G1} = 5172 \text{ mg/l} \quad (\text{Glikoz reaktörünün giriş süzölmüş KOİ'si})$$

$$(S_P)_G = 243 \text{ mg/l} \quad (\text{Glikoz reaktörünün çıkış süzölmüş KOİ'si})$$

$$(S_T)_{1'} = 324 \text{ mg/l} \quad (\text{Toplam basit çöktürülmüş atıksuyun çıkış süzölmüş KOİ'si})$$

$$(C_T)_2 = 822 \text{ mg/l} \quad (\text{Süzölmüş basit çöktürülmüş atıksuyun çıkış toplam KOİ'si})$$

$$C_{T1} = 9378 \text{ mg/l} \quad (\text{Toplam basit çöktürülmüş atıksuyun giriş toplam KOİ'si})$$

$$(C_T)_1 = 1929 \text{ mg/l} \quad (\text{Toplam basit çöktürülmüş atıksuyun çıkış toplam KOİ'si})$$

$$f_{ES} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(S_P)_G}{S_{G1}} = 0.073$$

$$Y_{SP} = f_{ES} \cdot Y_H = 0.047$$

$$S_{II} = \frac{(S_T)_2 - f_{ES} \cdot Y_H \cdot S_{T1}}{1 - f_{ES} \cdot Y_H} = 71 \text{ mg/l}$$

$$(S_P)_2 = (S_T)_2 - S_{II} = 238 \text{ mg/l}$$

$$(X_P)_2 = (C_T)_2 - (S_T)_2 = 513 \text{ mg/l}$$

$$S_{S1} = S_{T1} - S_{II} = 5172 - 71 = 5101 \text{ mg/l}$$

$$Y_{XP} = f_{EX} \cdot Y_H = \frac{(X_P)_2}{S_{S1}} = 0.1$$

$$f_{EX} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(X_P)_2}{S_{S1}} = 0.16$$

$$(X_T)_1 = (C_T)_1 - (S_T)_1 = 1605 \text{ mg/l}$$

$$(X_{II}) = \frac{(X_T)_1 - f_{EX} \cdot Y_H \cdot (C_{T1} - S_{II})}{(1 - f_{EX} \cdot Y_H)} = 726 \text{ mg/l}$$

MAP çöktürmesi

Hesaplamada kullanılan deneysel veriler aşağıda verilmiştir:

$$Y_H = 0.71 \text{ g KOİ/g KOİ}$$

$$S_{T1} = 5133 \text{ mg/l}$$

$$(S_T)_2 = 294 \text{ mg/l}$$

$$S_{G1} = 5133 \text{ mg/l}$$

$$(S_P)_G = 234 \text{ mg/l}$$

$$(C_T)_2 = 723 \text{ mg/l}$$

$$f_{ES} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(S_P)_G}{S_{G1}} = 0.064$$

$$Y_{SP} = f_{ES} \cdot Y_H = 0.046$$

$$S_{H1} = \frac{(S_T)_2 - f_{ES} \cdot Y_H \cdot S_{T1}}{1 - f_{ES} \cdot Y_H} = 64 \text{ mg/l}$$

$$(S_P)_2 = (S_T)_2 - S_{H1} = 230 \text{ mg/l}$$

$$f_{EX} = 0.12$$

4.5.2 Kinetik ve stokiyometrik katsayıların belirlenmesi

4. 5. 2.1. Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H 'ın belirlenmesi ve kolay ayrışabilir substrat S_S 'in belirlenmesi

Kolay ayrışabilir substratın belirlenmesinde Ekama'nın (1986) yöntemi; heterotrofik dönüşüm oranının belirlenmesinde Uday Gökçür'ün (1998) modifiye ettiği yöntem kullanılmıştır.

Basit çöktürülmüş atıksuyun heterotrofik dönüşüm oranının belirlendiği deneyde F/M oranı 0,2 seçilmiştir ve zamana karşı OTH ve KOİ oranı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. MAP çöktürmesi uygulanmış atıksuda heterotrofik dönüşüm oranının belirlenmesi için yürütülen deneyde F/M oranı 0,2 olarak seçilmiştir. Her iki atıksu için ölçüm sonucu elde edilen OTH ve KOİ profilleri Şekil- 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Hesaplama kullanılarak;

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_{ss} + \Delta O_{xs}}{\Delta KOİ}$$

bağlantısında yer alan “ $\Delta O_{ss} + \Delta O_{xs}$ ” ifadesi çoğalma prosesi için tüketilen toplam oksijen miktarını, $\Delta KOİ$ ise bu aralıktaki KOİ değişimini göstermektedir. “ $\Delta O_{ss} + \Delta O_{xs}$ ” alanı; OTH profilinde b_H seviyesi belirlendikten sonra hesaplanmıştır. Bu ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar :

Basit çöktürülmüş atıksu

Çoğalma prosesi için tüketilen toplam oksijen miktarı= 35.441 mg/l

$\Delta KOİ = 98$ mg/l

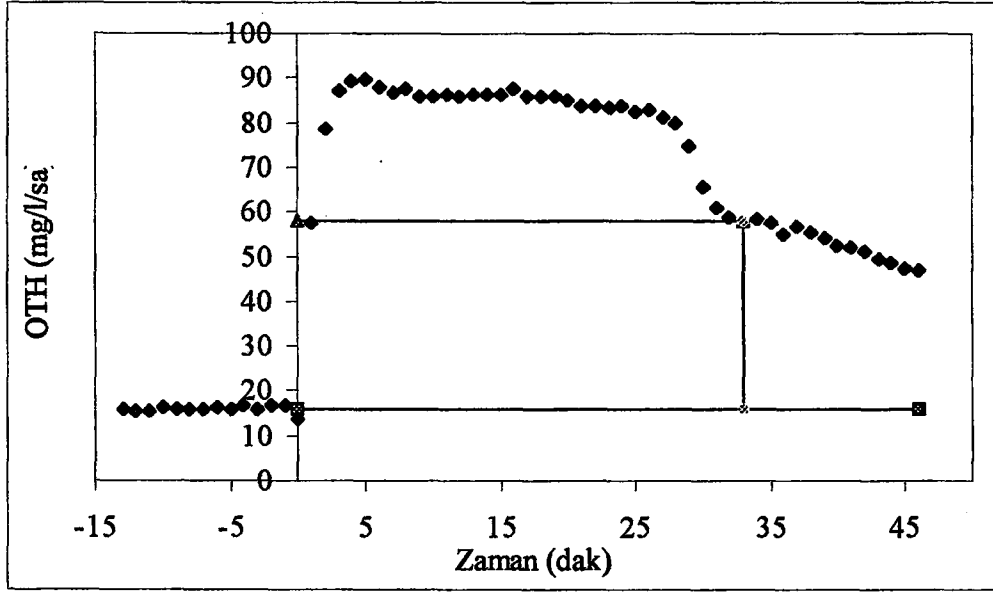
$Y_H = 0.64$ g KOİ/g KOİ

MAP çöktürmesi

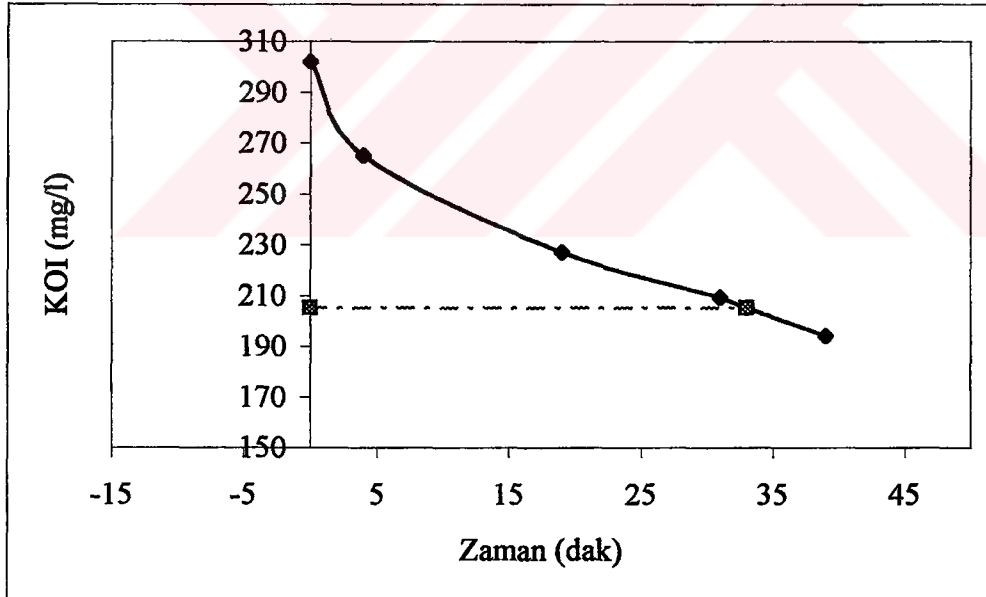
Çoğalma prosesi için tüketilen toplam oksijen miktarı= 27.99 mg/l

$\Delta KOİ = 98$ mg/l

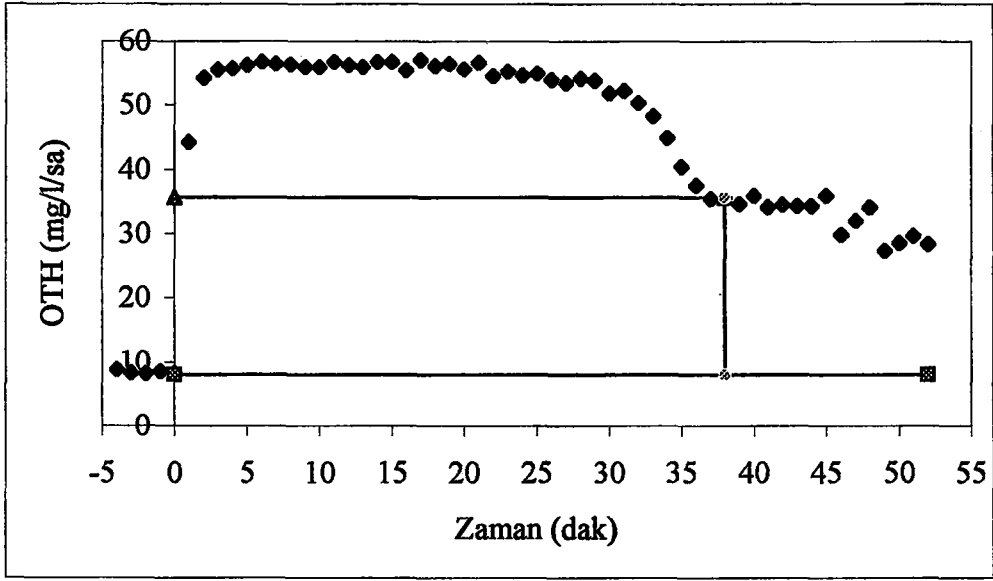
$Y_H = 0.71$ g KOİ/g KOİ



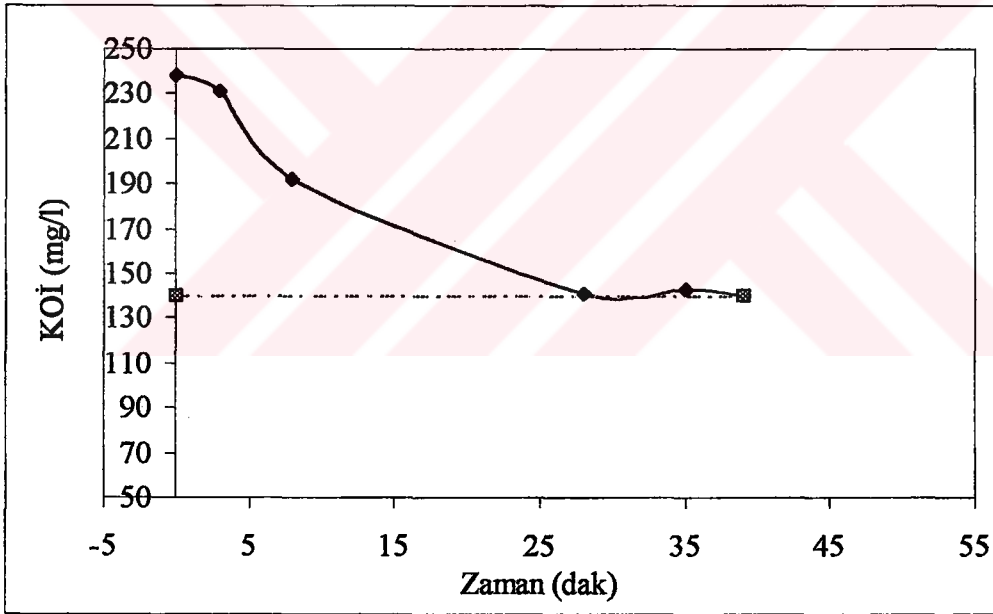
Şekil 4.2 Basit çöktürme – Y_H grafiği (OTH Profili)



Şekil 4.3 Basit çöktürme – Y_H grafiği (KOİ Profili)



Şekil 4.4 MAP çöktürmesi – Y_H grafiği (OTH Profili)

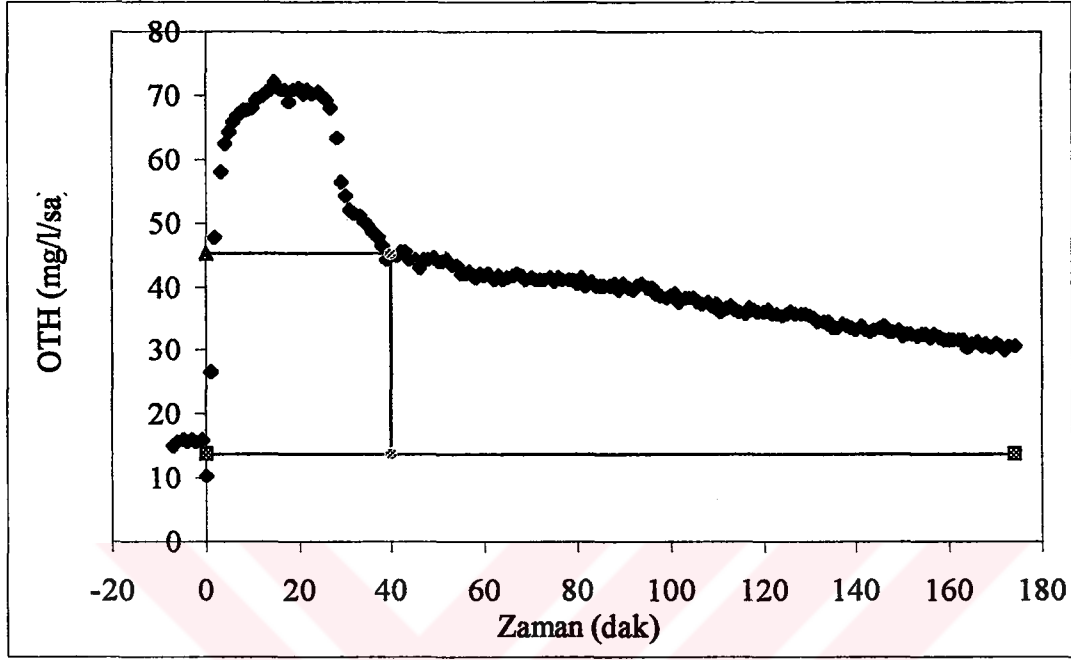


Şekil 4.5 MAP çöktürmesi – Y_H grafiği (KOİ Profili)

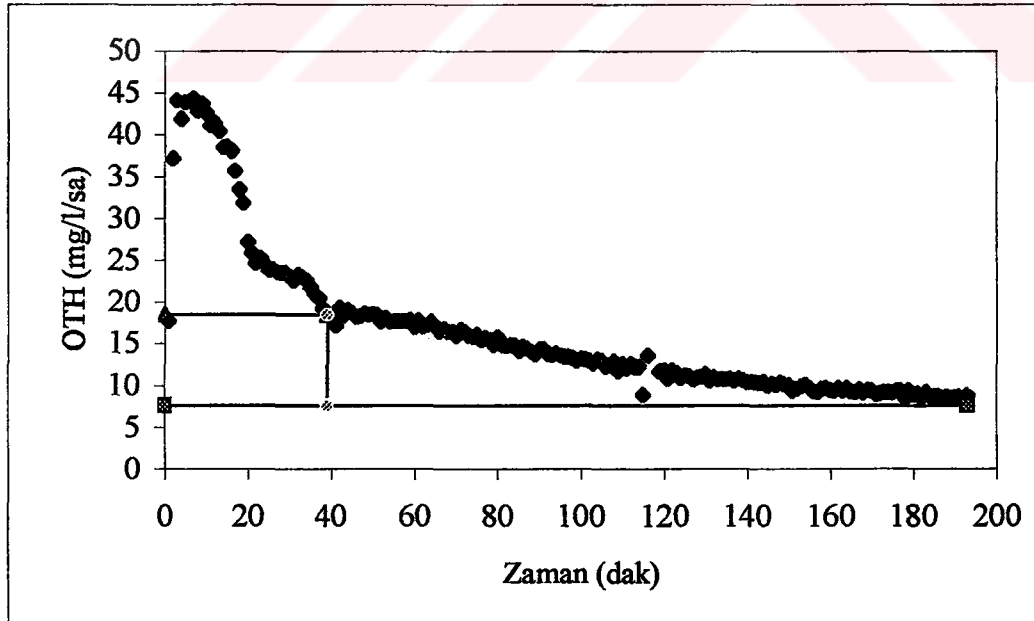
Kolay ayrışabilir substratın belirlenmesi için yürütülen deneyde F/M oranları basit çöktürülmüş atıksu için 0.17; MAP çöktürmesi uygulanmış atıksu için 0.1 seçilmiştir. Zamana bağlı OTH ölçümlerinin yapıldığı deneyde (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) S_s ,

$$S_s = \frac{\Delta S_o}{1 - Y_H} \cdot \frac{V_T}{V_{ww}}$$

bağıntısıyla hesaplanmaktadır. Deneysel çalışmanın sonucunda; kolay ayrışabilir substrat basit çöktürülmüş atıksuda 860 mg/l; MAP çöktürmesi uygulanmış atıksuda 2340 mg/l olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6 Basit çöktürme – S_s grafiği



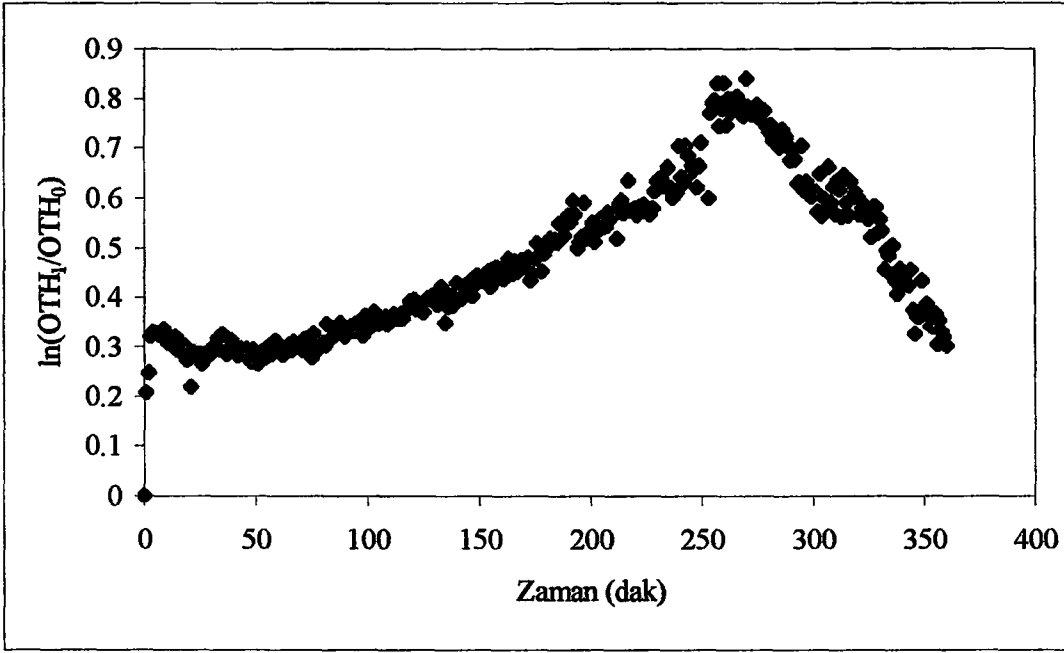
Şekil 4.7 MAP çöktürmesi – S_s grafiği

4.5.2.2. İçsel solunum hızı b_H 'ın belirlenmesi

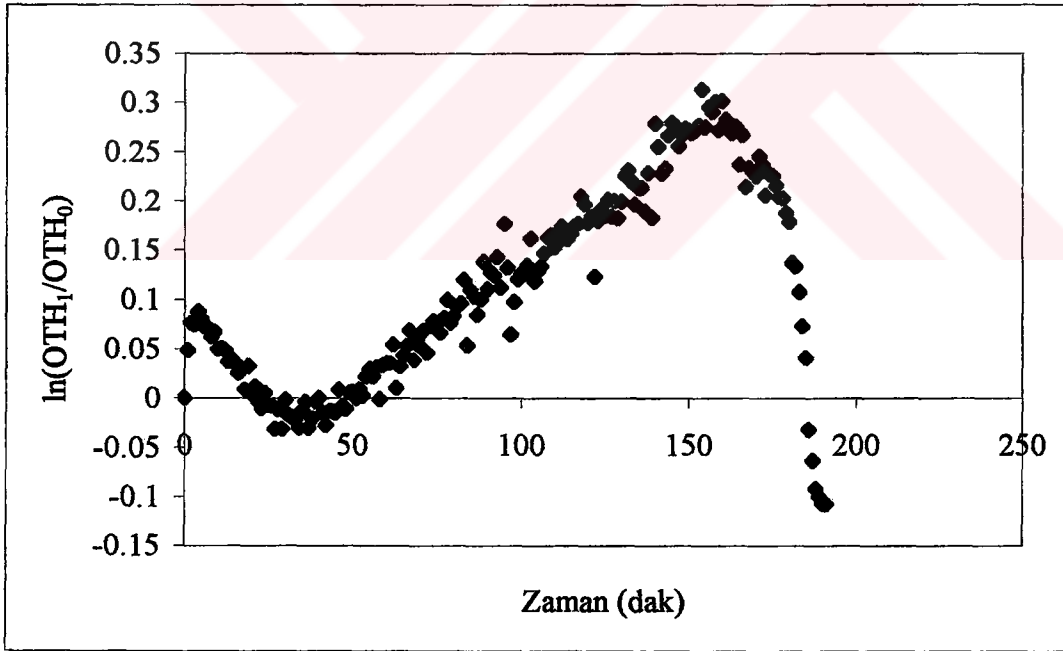
İçsel solunum hızı b_H ; Ekama (1986)'nın belirlediği yöntemle göre bulunmuştur. Başlangıç biyokütle konsantrasyonu yüksek tutulan reaktöre substrat verilmeden başlangıç OTH değerinin %10'u elde edilinceye kadar OTH ölçümleri sürdürülmüştür. Zamana karşı ölçülen OTH değerlerinin logaritmik ifadelerinin grafiği (Şekil 4.8 ve 4.9) çizildiğinde elde edilen denklemin eğiminden b_H hesaplanmıştır. Bu deneysel çalışmanın sonucunda ; her iki atıksuyun da İçsel solunum hızı b_H 0,12 1/gün olarak bulunmuştur.

4.5.2.3. Maksimum çoğalma hızı μ_H 'ın belirlenmesi :

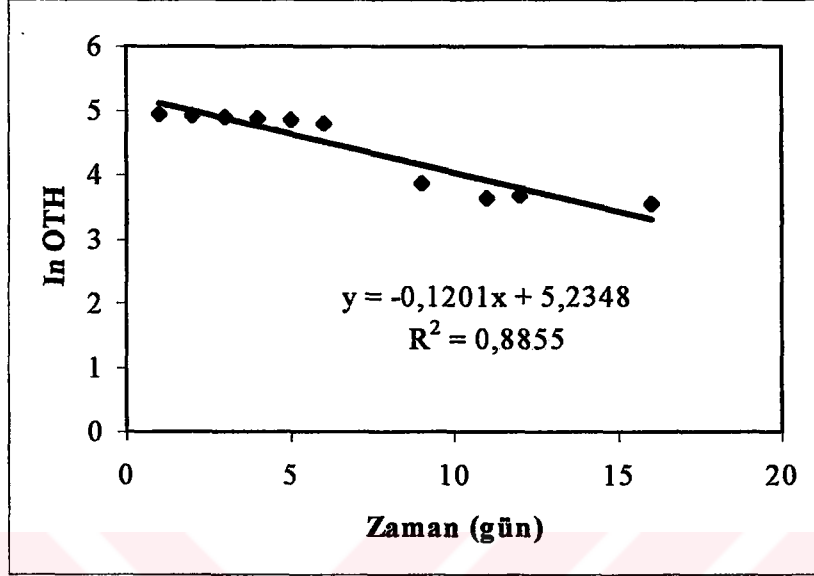
Maksimum çoğalma hızı, μ_H ; Kappeler ve Gujer (1992) tarafından geliştirilen yöntemle göre belirlenmiştir. Bu deneyin yürütülüşünde F/M oranı basit çöktürülmüş atıksu için 4 ; MAP çöktürülmesi uygulanmış atıksu için 5 seçilmiştir. Atıksuların zamana karşı OTH ölçümlerinin logaritmik ifadeleri Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. Çoğalma fazındaki noktalardan geçirilecek doğrunun eğimi $\mu_H.b_H$ değerini vermektedir. Bu deneysel çalışmanın sonucunda heterotrofik maksimum çoğalma hızı, μ_H , basit çöktürülmüş atıksu için 2.9 1/gün, MAP çöktürmesi uygulanmış atıksu için 3.9 1/gün bulunmuştur.



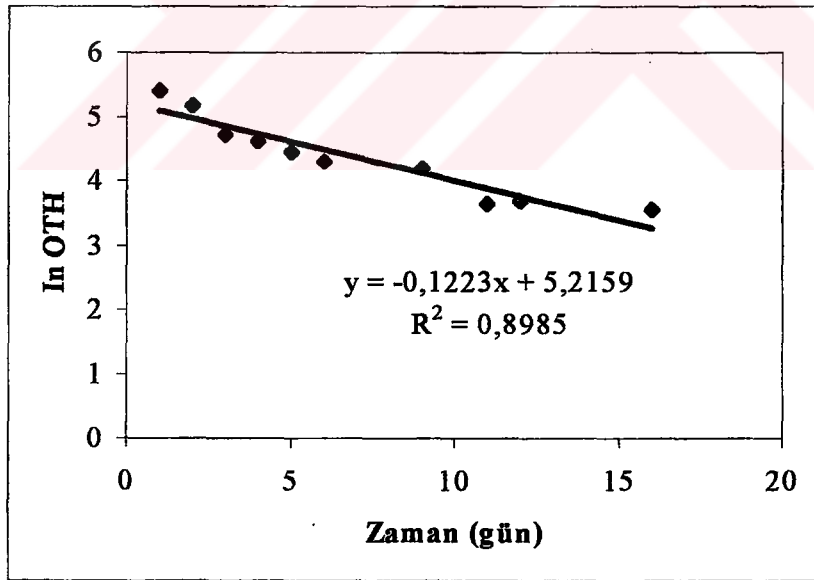
Şekil 4.10 Basit çöktürme – $\hat{\mu}_H$ grafiği



Şekil 4.11 MAP çöktürmesi – $\hat{\mu}_H$ grafiği



Şekil 4.8. MAP- bH grafiği



Şekil 4.8. Basit Çöktürme- bH grafiği

4.6 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Deneysel sonuçların değerlendirilmesi iki aşamada ele alınmıştır. Birinci aşamada; çalışmanın yürütüldüğü atıksuyun karakteri, ikinci aşamada ise atıksuya uygulanan prosesler literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Atıksuyun karakteri

Deneysel çalışma tesisten kaynak bazında alınan numunelerin debi oranında birleştirilmesi ile elde edilen kompozit numune üzerinden yürütüldüğünden çalışılan atıksuyun karakteri literatürde yer alan çalışmalardan farklılık göstermektedir. Tablo 4.17’de EPA’nın 1. altkategoriyeye giren deri endüstrisi atıksuları için verdiği değerler gösterilmiştir.

Tablo 4.17 Literatür değerleri

Parametre	EPA I. Altkategori	Toplam Atıksu I
Debi [m ³ /ton]	3.5-90	14.5
KOİ [mg/l]	182-27200	12030
Toplam Cr [mg/l]	3-345	276
Sülfür [mg/l]	0.8-198	200
TKN [mg/l]	90-626	1540

Tablo 4.17 incelendiğinde; deneysel çalışmanın yürütüldüğü atıksuyun sülfür ve TKN değerlerinin tabloda verilen aralığın dışında olduğu; krom ve KOİ’nin ise verilen aralık içinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu görülmüştür. Literatürde yer alan deri endüstrisi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde deneysel çalışmanın yürütüldüğü atıksuyun daha konsantre olduğu belirlenmiştir. Ateş ve diğ. (1997) tarafından deri endüstrisi atıksularında yürütülen çalışmada yapılan ham atıksu karakterizasyonu Tablo 4.18’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde; çalışmanın yürütüldüğü atıksu ile üç ayrı bölgede yer alan deri endüstrisi atıksularının karakterleri arasında yine belirgin bir farkın olduğu görülmektedir. Tabloda yer alan parametrelerin tamamının çalışılan atıksuda oldukça yüksek değerlere sahip olduğu ve deri endüstrisi atıksularının arıtımında özellikle önem taşıyan organik madde, azot, krom ve sülfür gibi parametrelerde ise bu farkın 2-3 katına çıktığı görülmektedir.

Tablo 4.18 Literatürde yeralan ham atıksu karakterizasyonu
(Ateş ve diğ., 1997)

Parametre	Tuzla Bölgesi	Çorlu Bölgesi	Biga Bölgesi	Toplam Atıksu I
T. KOİ [mg/l]	3235-7420	2513-8781	3180-6720	12300
S. KOİ [mg/l]	1040-3810	1284-3125	1320-2950	8430
TKN [mg/l]	112-640	208-220	195-325	1540
NH ₃ -N [mg/l]	48-245	56-136	65-185	649
TP [mg/l]	-	3.4-22.3	4.2-10.5	18
Toplam Cr [mg/l]	58-213	84-236	45-92	276
Sülfür [mg/l]	17-110	10-121	26-82	200
Alkalinite [mg /l CaCO ₃]	797-1818	259-1132	345-725	2885
Cl ⁻ [mg/l]	6370-12800	6150-9060	-	16140
PH	6.4-9.98	6.41-10.1	7.35-9.74	9.17

MAP çöktürmesi sonuçlarının değerlendirilmesi

MAP çöktürmesi ile ilgili yapılan uygulamanın amaçlarından biri de aklımasyon reaktörlerine besleme için gerekli atıksuyu hazırlamak olduğu için literatür taraması sonuçlarına göre belirlenen koşullar uygulanmıştır. 649 mg/l giriş amonyak konsantrasyonu için yapılan deneyde pH 9.5 değerinde çalışılmıştır. Atıksuya amonyak molar konsantrasyonu kadar magnezyum ve ortamdaki kalsiyumun da bir çökelti oluşturacağı dikkate alınarak kalsiyum ve amonyak molar konsantrasyonlarının toplamı kadar fosfat ilave edilmiştir. Deney sonucunda çıkış amonyak konsantrasyonu 139 mg/l'ye inmiştir.

Toplam atıksu II'de yürütülen çalışmada; atıksudaki mevcut magnezyumun MAP çöktürmesine etkisi araştırılmıştır. Atıksudaki mevcut magnezyumun atıksu bileşenleri tarafından reaksiyonlarda kullanılmayacak formda olması örneğin MAP dışında katı fazlar ve kompleksler oluşturarak bağlı olabilmesi sebebiyle reaksiyona ne oranda katıldığı bilinmemektedir. Bu sebeple, magnezyumun ilavesinde iki farklı uygulama yapılmıştır. Birinci uygulamada atıksudaki mevcut magnezyum miktarı ihmal edilerek amonyak konsantrasyonuna eşdeğer magnezyum ilave edilmiştir. İkinci uygulamada ise atıksudaki magnezyum miktarı dikkate alınarak toplam magnezyum konsantrasyonunun stokiyometrik doza eşdeğer olmasını sağlayacak

şekilde magnezyum ilave edilmiştir. Deneysel çalışmanın sonucunda pH 9.5'ta; magnezyumun ihmal edildiği durumda %89'luk giderme verimi elde edilmiş, ihmal edilmediği durumda ise %84'lük giderme verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle bundan sonraki MAP çöktürmesi uygulamalarında atıksudaki mevcut magnezyum miktarı ihmal edilmiştir.

pH'in MAP çöktürmesinin verimine etkisini belirleyebilmek için toplam atıksu II'de yürütülen deneylerde pH'ın 7.5'tan 9'a yükselmesi amonyak giderme verimini %81'den %87'ye yükseltmiştir. Giriş amonyak konsantrasyonu 575 mg/l olan numunede pH 9.5'ta yürütülen çalışmada ise giderme verimi %89'a yükselmiştir. Sonuç olarak MAP çöktürmesi için uygun pH aralığının 9-9.5 arasında olduğu belirlenmiştir.

MAP çöktürmesinin diğer parametreler üzerindeki etkisi literatürde deri endüstrisine uygulanan kimyasal çöktürme sonuçları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Zira literatürde MAP çöktürmesinin azot dışındaki kirletici parametrelere etkisini belirleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tablo 4.19'da deri endüstrisi atıksularına uygulanan kimyasal çöktürme sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.19 Literatürde ham atıksuya uygulanan kimyasal çöktürme sonuçları (Ateş ve diğ., 1997)

Parametre	Ham Atıksu (Tuzla)	Kimyasal Çöktürme Çıkışı	Verim %
T. KOİ [mg/l]	5756	1050	82
S. KOİ [mg/l]	1150	-	
AKM [mg/l]	2640	248	91
TKN [mg/l]	363	208	43
Sülfür [mg/l]	78	24	69
Toplam Cr [mg/l]	42	< 0.5	99

Sonuçlar incelendiğinde, kimyasal çöktürmenin sadece organik maddeyi giderme verimi açısından MAP çöktürmesine göre daha avantajlı olduğu görülmektedir. Askıda katı madde ve toplam krom açısından iki prosesin giderme verimleri benzerdir, MAP çöktürmesi için bu değerler sırasıyla %85 ve %99'dur. Azot türlerine bakıldığında ise kimyasal çöktürmenin TKN üzerinde %43 oranında etkili olurken amonyak azotu parametresinin artılmasında etkili olamadığı görülmektedir. MAP çöktürmesi sonucunda ise TKN ve amonyak azotu için elde edilen giderme verimleri sırasıyla %75 ve %90'dır.

Biyolojik karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Literatür ile yapılan deneysel çalışma sonuçlarının KOİ bileşenleri açısından karşılaştırılması Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20 (a) Literatür ve yapılan deneysel çalışma sonuçlarının karşılaştırılması

Parametre	(Orhon ve diğ., 1999)		Deneysel Çalışma Sonuçları	
	Basit Çöktürme	Kimyasal Çöktürme	Basit Çöktürme	MAP Çöktürmesi
C_{T1}	2155	1180	9378	5133
S_{S1}	530	365	856	2340
S_{T1}	1415	1180	5172	5133
S_{I1}	235	190	64	71
X_{I1}	285	-	724	-
Y_H	0.71	0.64	0.64	0.71
μ_H	1.75	1.5	2.9	3.9
b_H	0.12	0.12	0.12	0.12

Tablo 4.20 (b) Literatür ve yapılan deneysel çalışma sonuçlarının karşılaştırılması

Parametre	(Orhon ve diğ., 1999)		Deneysel Çalışma Sonuçları	
	*Basit Çöktürme	Kimyasal Çöktürme	Basit Çöktürme	MAP Çöktürmesi
C_{T1}	2158	1180	9378	5133
C_{S1}	1635	990	8590	5062
$Y_H * C_{S1}$	1161	634	5498	3594
Y_{SP}	0.083	0.044	0.047	0.046
S_P	136	44	404	233
Y_{XP}	0.142	0.128	0.1	0.085
X_P	232	127	859	430
$S_P / Y_H * C_{S1}$	0.12	0.07	0.07	0.07
$X_P / Y_H * C_{S1}$	0.20	0.20	0.16	0.12

*Burada deneysel Y_{XP} sonuçları hesaplanmamış, $f_{EX}=0.2$ kabulü ile yapılmıştır.

MAP çöktürmesi ile ilgili performansın ötesinde prosesin biyolojik artırılabilirliği üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu amaçla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmaların sonucunda giriş inert çözünmüş KOİ, MAP çöktürmesi sonucunda 64 mg/l ile basit çöktürmeye çok yakın bir değer olarak elde edilmiştir. Giriş inert çözünmüş KOİ; giriş akımının bir fonksiyonu olup uygulanan prosesler fiziksel yöntemler olduğu için bu proseslerden etkilenmemektedir dolayısıyla basit çöktürme ve MAP çöktürmesi sonucu elde edilen değerler birbirleriyle tutarlıdır. Çözünmüş inert mikrobiyal ürün, S_p açısından değerlendirilme yapıldığında yine MAP

çöktürmesi ile basit çöktürme aynı sonucu vermiştir. Üretilen toplam biyokütle içindeki S_p 'nin oranına bakılığında , bu değerin gerek basit çöktürme gerekse MAP çöktürmesi için literatürde bulunan oranlara çok yakın olduğu görülmüştür. MAP çöktürmesi ve basit çöktürme için bulunan değerler 0.07 iken literatürde verilen değerlerin kimyasal çöktürme için 0.07, basit çöktürme içinse 0.12 olduğu belirlenmiştir. diğer taraftan μ_H , basit çöktürmede ve MAP çöktürmesinde aynı mertebede görülmekle birlikte MAP çöktürmesinde daha yüksek bir değer aldığı görülmüştür. Elde edilen 3.9 1/gün değeri literatürde kimyasal çöktürme için elde edilen 1.5 değeri ile aynı mertebede ancak ondan belirgin şekilde yüksektir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen Y_H , b_H gibi diğer stokiyometrik ve kinetik parametrelerin literatür ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksuları için literatürde yer alan heterotrofik dönüşüm oranı Y_H değerleri 0.64-0.71 aralığında değişmektedir ve deneysel çalışma sonucunda bulunan değerlerde bu aralığa düşmektedir. İçsel solunum hızı b_H ise 0.12 1/gün bulunarak literatürde verilen 0.12 değeri ile tam bir uyum sağlamaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Azot, alıcı ortama deşarj edildiğinde ötrofikasyona ve bunun sonucu olarak su kalitesinin bozulmasına neden olduğundan, dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Bu nedenle bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda azot bulundurabilen endüstriler ve bu çerçevede deri endüstrisi atıksularında azot giderimi üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Azot giderimi için yaygın olarak biyolojik ve fiziksel-kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Hava ile sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değiştirme gibi fiziksel-kimyasal yöntemlerin kullanımı; yüksek maliyete, değişken verime ve işletme problemlerine sahip olmaları nedeniyle sınırlıdır. Biyolojik bir yöntem olan nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi ise, diğerlerine göre daha ucuz bir proses olmasına karşın sıcaklık, pH gibi birçok parametreden ve inhibitörden etkilenmesi nedeniyle problemlili bir yöntemdir. Bu nedenle, azot gideriminde kullanılan diğer yöntemlere göre uygulama kolaylığı olan, yüksek verimde azotu giderebilen ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyeli olan MAP çöktürmesi azot artırımında önem taşıyan bir proses olarak öne çıkmaktadır. Bugüne kadar çok fazla uygulanmamış olan bu prosesin uygulama esasları ve atıksuda mevcut diğer parametreler üzerindeki etkisi açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda yürütölen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Deneysel çalışmada bir büyükbaş hayvan deri işleme endüstrisinin atıksuları kullanılmıştır. Bu atıksular KOİ ve azot parametreleri açısından toplam atıksulara göre çok daha konsantredir. Ama bu haliyle de MAP çöktürmesi prosesi için en uygun karakteri simgelemektedir. Çünkü üretimde kullanılan teknolojilerin gelişmesine paralel olarak üretim sonucu oluşan atıksuların karakteri de daha konsantre hale dönüşmektedir. Dolayısıyla bu çalışma için seçilen atıksu gelecek için temsil edici özellikte olacaktır. Ayrıca atıksuların yapısının daha konsantre olması sonucunda görölen amonyak konsantrasyonundaki artış bu atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan nitrifikasyon prosesinin maliyetini çok yüksek oranlarda artırmaktadır.

Çalışmanın ilk kısmında MAP çöktürmesine etki eden faktörler değerlendirilmiştir. Bu çerçevede sıcaklık, pH, dozaj, reaksiyon süresi, kullanılan magnezyum ve fosfat kaynağı ile ilgili ayrıntılı bir literatür değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucunda pH ve reaksiyon süresi değişkenlerinin MAP çöktürmesinde önem taşıdığı belirlenmiştir ve deneysel çalışma önem taşıdığı belirlenen pH, ve reaksiyon süreleri dikkate alınarak yürütülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda MAP çöktürmesinin uygulandığı deri endüstrisi atıksuları için süreden fazla etkilenmediği, kısa sürelerde dahi yüksek verimlerde amonyak giderimleri elde edildiği belirlenmiştir. MAP çöktürmesinin 15 dakikadan 1 güne kadar değişen reaksiyon sürelerinde amonyak giderme veriminde belirgin bir değişimin olmadığı; aynı mertebelerde verimlerin elde edildiği görülmüştür. Bu noktadan hareketle deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulamasında reaksiyon süresinin, amonyak giderme verimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Yapılan literatür değerlendirmesi sonucunda MAP çöktürmesi uygulamasının yürütüldüğü pH'ın çöktürme sonrası ulaşılan amonyak konsantrasyonları açısından önem taşıdığı belirlenmiştir. Dolayısıyla deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin uygulanacağı pH'ın belirlenmesi amacıyla pH 7.5 ile 9.5 aralığında yürütülen deneysel çalışmada pH 9-9.5 aralığında en yüksek amonyak giderme verimlerinin elde edildiği saptanmıştır. Bu koşullarda %90 giderme verimiyle amonyak konsantrasyonu 575 mg/l'den 63 mg/l mertebesine düşürülmüştür.

Deri endüstrisinde bulunan magnezyumun bazı durumlarda yüksek değerler almasına karşın MAP çöktürmesi çerçevesinde, magnezyum kaynağı olarak tamamının fonksiyon görmediği dolayısıyla doz saptaması uygulaması yapılırken magnezyumun atıksu içindeki dağılımının ve kullanılabilirliğinin belirlenerek uygulanmasının gerektiği saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında MAP çöktürmesinin atıksu karakterine ve biyolojik arıtılabilirliğine etkisi değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda MAP çöktürmesinin basit çöktürmeye oranla çok daha yüksek düzeyde askıda madde ve organik madde giderdiği; bu giderimlerin kimyasal çöktürme performansına yakın olduğu belirlenmiştir. MAP çöktürmesi sonucunda KOİ giderimi yaklaşık olarak %60 bulunmuştur. Literatürde kimyasal çöktürme ile KOİ giderimi verimleri %60-80

arasında değişmektedir. MAP çöktürmesi ile ilgili performansın ötesinde biyolojik arıtılabilirlik üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu amaçla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmaların sonucunda giriş inert çözülmüş KOİ, MAP çöktürmesi sonucunda 64 mg/l ile basit çöktürmeye çok yakın bir değer olarak elde edilmiştir. Ancak literatürde yer alan deri endüstrisi atıksuları üzerinde yürütülen çalışmalarda; kimyasal çöktürme için elde edilmiş çözülmüş inert KOİ değerlerinin, atıksuyun toplam KOİ'ye oranı 0.3'e kadar yüksek değerler alabilmektedir; MAP çöktürmesinde ise 0.014 gibi düşük bir değer elde edilmiştir. Çözülmüş inert mikrobiyal ürün, S_p açısından değerlendirilme yapıldığında yine MAP çöktürmesi ile basit çöktürme aynı sonucu vermiştir. Üretilen toplam biyokütle içindeki S_p 'nin oranına bakılığında, bu değerlerin gerek basit çöktürme gerekse MAP çöktürmesi için literatürde bulunan oranlara çok yakın olduğu görülmüştür. MAP çöktürmesi ve basit çöktürme için bulunan değerler 0.07 iken literatürde verilen değerlerin kimyasal çöktürme için 0.07, basit çöktürme içinse 0.12 olduğu belirlenmiştir. diğer taraftan μ_H , basit çöktürmede ve MAP çöktürmesinde aynı mertebede görülmekle birlikte MAP çöktürmesinde daha yüksek bir değer aldığı görülmüştür. Elde edilen 3.9 1/gün değeri literatürde kimyasal çöktürme için elde edilen 1.5 değeri ile aynı mertebede ancak ondan belirgin şekilde yüksektir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen Y_H , b_H gibi diğer stokiyometrik ve kinetik parametrelerin literatür ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Buna göre MAP çöktürmesini askıda madde ve organik madde giderme veriminin yanında biyolojik arıtılabilirlik açısından da kimyasal çöktürme ile aynı düzeyde benzer bir yapı sergilediği ortaya konmuştur. Bu sonuç, uygulama açısından büyük bir önem taşımaktadır. Çünkü deri endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürme yerine MAP çöktürmesi uygulaması yapılması ile hem amonyak giderilerek azot parametresine çözüm getirilmekte hem de ön arıtma performansı ve biyolojik arıtılabilirliği açısından kimyasal çöktürme ile eşdeğer avantajlar sağlanmış olmaktadır. Buna ilave olarak deri endüstrisi atıksularında kromun kaynak bazında arıtılması gerçekleştiğinde çıkan çamurun değerlendirilmesi imkanı da bulunmaktadır. Halbuki kimyasal çöktürmede çamur yüksek oranda demir ve alüminyum tuzları içereceği için böyle bir olanak söz konusu değildir.

Sonuç olarak bu çalışmada, deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin kimyasal çöktürmeye alternatif bir arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. Bunun yanında MAP çöktürmesinin yüksek oranda amonyak azotunu

gidermesi ve prosesin sonunda kalan azot miktarının da biyolojik arıtmanın nütrient ihtiyacına karşı gelmesi nedeniyle nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin kullanım ihtiyacını ortadan kaldırdığı ve azot giderimi için de potansiyel bir arıtma yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmanın; kaynak bazında akım ayrımı yapılarak krom giderilmesinin, azot yükleri dikkate alınarak kaynak bazında MAP uygulaması alternatiflerinin araştırılmasının ve MAP çökeltisinin yararlı kullanımlar açısından incelenip değerlendirilmesinin yapılmasıyla genişletilmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Washington D.C.
- Arnold, D.W., Wolfram, W. E. (1975) Ammonia removal and recovery from fertilizer complex wastewaters. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 760-767.
- Artan, R. (1984) Deri endüstrisi, endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları, İTÜ Çevre ve Şehircilik UYG-AR Merkezi, Aralık.
- Ateş, E., Orhon, D., Tünay, O.(1997) Characterization of Tannery Wastewaters for pretreatment selected case studies, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.36, No.2-3, 217-223.
- Battistoni, P. , Fava, G. , Pavan, P. , Musacco, A. , Cecchi, F. , (1997) Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals preliminary results. *Wat. Res.* Vol. 311, No.11 , 2925-2929.
- Booker, N. A., Priestly, A.J., Fraser, I. H. (1999) Struvite formation in wastewater treatment plants : opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, Vol.20,777-782.
- Burns, J. R., Finlayson, B. (1982) Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *The Journal of Urology*, Vol.128, 426-428.
- Çokgör, E.U., Orhon, D., Sözen, S. (1998) Eysel ve endüstriyel atıksularda KOİ bileşenleri, İ.T.Ü 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu '98, 3-5 Haziran, Bildiri Kitabı, 149-158.
- Çokgör, E.U., Sözen, S., Orhon, D., Henze, M.(1998) Respirometric analysis of activated sludge behaviour –I.Assesment of the readily biodegradable substrate. *Wat. Res.*, Vol.32, No.2, 461-475.
- Dempsey, B. (1997) Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite.52nd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings , Michigan , 369-375.
- Dold, P. L., Ekama, G.A., Marais,G.vR. (1980) A general model for the activated sludge process. *Prog.Wat.Tech.*, Vol.12, 47-77.
- Dold, P. L., Ekama, G.A., Marais,G.vR (1986) Procedures for determining influent COD fractions and the maximum spesific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Wat.Sci.Tech.*, Vol.18, 91-114.

- Driver, J., Lijmbach, D., Steen, I. (1999)** Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, Vol.20, 681-695.
- Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I., Lester, J. N. (1999)** Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology*, Vol.20, 749-758.
- Germirli, F.,Orhon, D., Artan, N. (1991)** Assesment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Wat. Sci.Tech.*,Vol.23, 1077-1086.
- Henze, M. (1992)** Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. *Wat. Sci. Tech.*, Vol.25, No.6, 1-15.
- Hwang, H., Choi, E. (1998)** Nutrient control with other sludges in anaerobic digestion of BPR sludge. *Wat.Sci.Tech.*, No.1, 295-302.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O. (1992)** Deri endüstrisinde arıtma uygulamaları, İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu'92, Bildiriler, 7-9 Eylül, İstanbul.
- Kappaler, J., Gujer,W. (1992)** Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Wat. Sci. Tech.*, Vol.25, No.6, 125-139.
- Maekawa, T., Liao, C., Feng, X. (1995)** Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Wat. Res.*, No.12, 2643-2650.
- Maqueda, C., Perez Rodriguez, J.L., Lebrato, J. (1994)** Study of struvite precipitation in anaerobic digesters. *Wat. Res.*, Vol.28, No.2, 411-416.
- Orhon, D., Artan, N. (1994)** Modelling of Activated Sludge Systems. Technomic Press, Lancaster, PA.
- Orhon, D., Karahan, Ö., Sözen, S. (1999)** The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert COD in wastewaters, *Wat. Res.*, Vol.33, No.14, 3191-3203.
- Orhon, D., Karahan, Ö (1999)** Aktif çamur sistemlerinde inert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi, *SKKD*, Cilt 9, Sayı 2, 47-52.
- Orhon, D., Genceli, E.A., Çokgör, E.U. (1999)** Characterization and modelling of activated sludge for tannery wastewater, *Water Environment Research*, Vol.71, No.1, 50-63.
- Orhon, D., Çokgör, E.U.(1997)** COD fractionation in wastewater characterization-The state of the art, *J.Chem.Tech. Biotech.*, 61, 73-80.

- Schulze-Rettmer, R.** (1991) The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat.Sci.Tech.*, 659-667.
- Shin, H. S., Lee, S. M.** (1997) Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental Technology*, Vol.19, 283-290.
- Siegrist, H.** (1996) Nitrogen removal from digester supernatant comparison of chemical and biological methods. *Wat.Sci.Tech.*, Vol. 34 , No.1-2 , 399-406.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Kolçak, S.** (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Wat.Sci.Tech.*, Vol.36, No.2-3, 225-228.
- Tünay, O.** (1996) Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, 1.Baskı, İTÜ İnşaat Fakültesi
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., Ateş, E.** (1995) Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey, *Wat.Sci.Tech.*, Vol.32, No.12, 1-9.
- Zydbiewska, M.W., Kula, B.** (1991) Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method on the example of some selected wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, Vol.24, No.7, 229-234.

ÖZGEÇMİŞ

19.09.1974 tarihinde Konya’da doğdu. Orta ve lise öğrenimini Kadıköy Anadolu Lisesi’nde yaptı. 1998 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 1998-1999 öğretim yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans programına başladı. Kasım 1999’dan beri, İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

