



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

121 048

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İC. ...
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK KİRLİLİKTEKİ ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN AEROBİK VE
ANAEROBİK ARITIMINDA İNERT KOİ OLUŞUMUNU ETKİLEYEN
FAKTÖRLER

Arzu TEMİZSOY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman :

Prof. Dr. Semiha ARAYICI

HAZİRAN - 2002

121048

uygundur.
Prof. Dr. Semiha ARAYICI

İSTANBUL

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma 16.07.2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İMZA

Prof.Dr. Semiha ARAYICI
Danışman



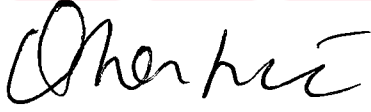
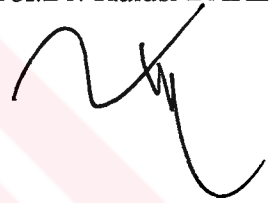
İMZA

Prof.Dr.Cuma BAYAT



İMZA

Prof.Dr. Hulusi BARLAS



İMZA

Doç.Dr.Orhan İNCE



İMZA

Yrd.Doç.Dr.Gülsüm YILMAZ

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi çalışmasında “Yüksek Kirlilikteki Endüstriyel Atıksuların Aerobik ve Anaerobik Arıtımında İnert KOİ Oluşumunu Etkileyen Faktörler” konusu ele alınmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında bu çalışmayı yöneten, çalışmanın her aşamasında değerli ilgi ve yardımlarını gördüğüm Danışman Hocam Sayın Prof Dr. Semiha ARAYICI’ ya, laboratuvar çalışmalarım boyunca yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Yalçın ÖKTEM’ e, can dostum ve arkadaşım Araş. Gör. Emine ELMASLAR’a, bölümde bana destek olan tüm hocalarıma ve dostlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, bu aşamaya kadar hep yanımda olan ve benden sevgi, emek ve sabırlarını esirgemeyen sevgili annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ARZU TEMİZSOY

Haziran 2002

İÇİNDEKİLER**SAYFA NO**

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
SEMBOL LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	IX
ÖZET	XI
SUMMARY	XII
1. GİRİŞ	
1.1 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	1
1.2 İnert KOİ	4
1.2.1 Literatürde İnert KOİ Kavramı	5
1.2.2 Mikrobiyal Aktiviteler Sonucu İnert KOİ Oluşumu	10
1.3 Biyolojik Arıtmanın Esasları	11
1.3.1 Aerobik Arıtma	15
1.3.1.1 Organik Madde Oksidasyonu	15
1.3.1.2 Aktif Çamur Prosesi	16
1.3.2 Anaerobik Arıtma	19
1.3.2.1 Anaerobik Arıtmayı Etkileyen Faktörler	22
1.4 Atıksularda KOİ Bileşenleri	26
1.4.1 KOİ Bileşenlerinin Belirlenmesi	29
1.4.1.1 Germirli Ve Diğerleri Tarafından Önerilen Metod	30
1.4.1.1.1 Karşılaştırmalı Metod	30
1.4.1.1.2 Kademeli Metod	32

1.4.1.1.2	Kademeli Metod	32
1.4.1.2	Orhon Ve Diğerleri Tarafından Önerilen Metod	33
1.5	İlaç Endüstrisi	38
1.5.1	İlaç Sanayi Endüstriyel Prosesinin Tanımlanması	38
1.5.2	Kimyasal Sentez	39

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1	Ham Atıksu Özellikleri	42
2.2	Biyolojik Arıtma Sistemlerinde Yüksek Kirlilikte Bir Atıksuyla İnert KOİ Oluşumları	43
2.2.1	Anaerobik Reaktör	43
2.2.2	Aerobik Reaktör	45
2.3	S_{T0}/X_0 Oranı, İnert KOİ Oluşumu Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	45
2.4	Aklımasyon	45
2.4.1	Anaerobik Reaktörlerde Aklımasyon	46
2.4.2	Aerobik Reaktörlerde Aklımasyon	46
2.5	Anaerobik İnert KOİ Setlerinde Mikrobiyolojik Sayım	47
2.6	Analiz yöntemleri	48

3. BULGULAR

3.1	Atıksu Karakterizasyonu	49
3.2	Ön Çalışma ($S_{T0}/X_0 = 2000$ mg KOİ / 50 mg UAKM Olan Anaerobik ve Aerobik Olan Tam Karışımli Kesikli Reaktörler	49
3.3	S_{T0}/X_0 oranının İnert KOİ Oluşumu Üzerine Etkisinin İncelenmesi	54
3.4	UYA Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirilmesi	65
3.5	Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları	72

4.	TARTIşMA VE SONUÇ	84
5.	KAYNAKLAR	87
6.	ÖZGEÇMİş	94

EKLER



SEMBOL LİSTESİ

b_H	: Aktif biyokütlenin içsel solunum hızı, (T^{-1})
C_S	: Biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
C_T	: Toplam organik madde konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
C_{T0}	: Başlangıçtaki toplam organik madde konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
C_{S0}	: Başlangıçtaki biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
f_{EX}	: İnert biyokütle fraksiyonu
f_{PM}	: Mikrobiyal aktivitelerle oluşan çözünmüş inert KOİ fraksiyonu.
K_S	: Yarı doygunluk sabiti, (M/L^3)
k	: Substrat giderim hızı sabiti, (T^{-1})
b	: Bozunma katsayısı, (T^{-1})
S	: Substrat konsantrasyonu, (M/L^3)
S_0	: Çözünmüş oksijen konsantrasyonu, (M/L^3)
S_R	: Çıkış akımında süzölmüş artık KOİ, (M/L^3)
S_S	: Kolay ayrışabilir organik madde konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
S_P	: İnert mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
S_I	: Çözünmüş inert KOİ, ($MKOİ/L^3$)
S_{T0}	: Başlangıçtaki toplam çözünmüş KOİ, ($MKOİ/L^3$)
S_T	: Toplam çözünmüş KOİ, ($MKOİ/L^3$)
$(S_P)_A$	: Atıksu reaktöründe inert mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
$(S_P)_G$	: Glikoz reaktöründe inert mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu, ($MKOİ/L^3$)
t	: Deney süresi, (T)
X	: Aktif biyokütle konsantrasyonu
X_I	: Partiküler inert KOİ, ($MKOİ/L^3$)
X_P	: Partiküler inert mikrobiyal ürünler, ($MKOİ/L^3$)
X_S	: Yavaş ayrışabilir KOİ, ($MKOİ/L^3$)
X_0	: Başlangıç biyokütle konsantrasyonu, ($MUAKM/L^3$)
X_T	: Toplam partiküler KOİ, ($MUAKM/L^3$)

X_H	: Aktif heterotrofik biyokütle, (MUAKM/L ³)
Y_H	: Heterotrofik dönüşüm oranı, (M hücre KOİ'si/MKOİ)
Y	: Toplam substrat başına toplam biyokütle dönüşüm oranı, (MUAKM/MKOİ)
Y_I	: Toplam çözünmüş KOİ başına çözünmüş inert KOİ dönüşüm oranı.
Y_P	: Mikrobiyal aktivite tarafından oluşturulan çözünmüş inert KOİ'nin dönüşümü.
Y_{XP}	: Partiküler mikrobiyal ürünler ve ayrışabilir KOİ arasındaki oran.
Y_{SP}	: Çözünmüş mikrobiyal ürünler ve ayrışabilir KOİ arasındaki oran.
μ	: Spesifik çoğalma hızı, (T ⁻¹)
μ_m	: Maksimum spesifik çoğalma hızı, (T ⁻¹)
TUM	: Toplam uçucu madde (M/L ³)
UYA	: Uçucu yağ asitleri (M/L ³)

Şekil 1.1	Substrat girişi ve atıksu arıtma sistemlerinde bakterilerin oluşturduğu inert organiklerin üretimi	11
Şekil 1.2	Monod grafiği	17
Şekil 1.3	Atıksudaki KOİ Fraksiyonları Dağılımı	27
Şekil 1.4	Çıkış Akımındaki KOİ Fraksiyonları Dağılımı	28
Şekil 1.5	Karşılaştırmalı Metoda Göre KOİ Profilleri	31
Şekil 1.6	Ham Atıksu-Süzülmüş Atıksu Reaktörleri İnert KOİ Profilleri	37
Şekil 1.7	Kimyasal Sentez için basitleştirilmiş Proses Akış Diyagramı	40
Şekil 3.1	$S_{T0}/X_0=2000/50$ olan Anaerobik İnert KOİ Seti	51
Şekil 3.2	$S_{T0}/X_0=2000/50$ olan Aerobik İnert KOİ Seti	52
Şekil 3.3	$S_{T0}/X_0=160$ İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları Değişimi	56
Şekil 3.4	$S_{T0}/X_0=80$ İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları Değişimi	57
Şekil 3.5	$S_{T0}/X_0=40$ İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları Değişimi	58
Şekil 3.6	$S_{T0}/X_0=8$ İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları Değişimi	59
Şekil 3.7	$S_{T0}/X_0=4$ İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları Değişimi	60

Şekil 3.8	S_{T0}/X_0 Oranına Göre S_I Değişimi	64
Şekil 3.9	$S_{T0}/X_0=160$ için Toplam UYA Değişimi	67
Şekil 3.10	$S_{T0}/X_0=80$ için Toplam UYA Değişimi	68
Şekil 3.11	$S_{T0}/X_0=40$ için Toplam UYA Değişimi	69
Şekil 3.12	$S_{T0}/X_0=8$ için Toplam UYA Değişimi	70
Şekil 3.13	$S_{T0}/X_0=4$ için Toplam UYA Değişimi	71
Şekil 3.14	Bakteri Kompozisyonu Değişimi	74

Tablo 1.1	Atıksudaki İnert Organik Fraksiyonların Hesaplanması İçin Metodlar	5
Tablo 1.2	Mezofilik Şartlarda Anaerobik Çürütücülerde Kinetik Sabitlerin Kıyaslanması	21
Tablo 1.3	Farklı Organik Maddeler İçin Optimum KOİ/N/P Oranı	24
Tablo 1.4	Bazı Katyonların Anaerobik Arıtmaya Yararlı ve İnhibisyon Konsantrasyonları	24
Tablo 1.5	Amonyum Azotunun Anaerobik Arıtmaya Etkisi	25
Tablo 1.6	Kimyasal Sentezle Üretim Yapan Bir Tesisin Atıksu Karakterizasyonu	41
Tablo 2.1	Atıksu Karakterizasyonu	42
Tablo 2.2	Anaerobik Reaktörlerde Kullanılan Besi Çözeltilisinin Kompozisyonu	44
Tablo 3.1	Biyolojik Arıtma Sistemlerinde İlaç Atıksuyuyla İnert KOİ Oluşumları	50
Tablo 3.2	Anaerobik Koşullarda İnert KOİ Bileşenleri	53
Tablo 3.3	S_{T0}/X_0 Oranı Farklı Anaerobik İnert KOİ Testi Sonuçları	56
Tablo 3.4	Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	56

Tablo 3.5	Farklı S_{T0}/X_0 Oranlarında S_I ve S_P Konsantrasyonları	57
Tablo 3.6	$S_{T0}/X_0=160$ olan İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları	58
Tablo 3.7	$S_{T0}/X_0=80$ olan İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları	59
Tablo 3.8	$S_{T0}/X_0=40$ olan İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları	60
Tablo 3.9	$S_{T0}/X_0=8$ olan İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları	64
Tablo 3.10	$S_{T0}/X_0=4$ olan İnert KOİ Seti KOİ Sonuçları	64
Tablo 3.11	Her bir S_{T0}/X_0 Oranında Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörlerinde UYA Değişimi	66
Tablo 3.12	$S_{T0}/X_0=160$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi	67
Tablo 3.13	$S_{T0}/X_0=80$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi	68
Tablo 3.14	$S_{T0}/X_0=40$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi	69
Tablo 3.15	$S_{T0}/X_0=8$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi	70
Tablo 3.16	$S_{T0}/X_0=4$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi	71
Tablo 3.17	Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları	72

YÜKSEK KİRLİLİKTEKİ ENDÜSTRİYEL ATIKSULARIN AEROBİK VE ANAEROBİK ARITIMINDA İNERT KOİ OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

ÖZET

Günümüzde endüstriyel atıksu kaynaklı kirlenmelere bağlı olarak ekolojik çevredeki kirlenme de önemli boyutlara ulaşmıştır. Bu kirlenmede organik yükü oldukça yüksek olan; ilaç, süt, deri, kağıt endüstrisi atıksularının payı büyüktür. Bu bağlamda biyolojik arıtma sisteminde hiçbir biyokimyasal reaksiyona katılmadan çıkan inert KOİ parametresi deşarj standartlarının sağlanmasında önem kazanmaktadır.

Yüksek kirlilikteki endüstriyel atıksulardan biri olan ilaç sanayi atıksuları bu çalışmada kullanılmıştır. Yüksek KOİ'ye sahip bu atıksu biyolojik sistemlerde aerobik sistemler üzerinde inhibe edici olabilmektedir. Bu toksisiteyi mikroorganizmaların kabul edebileceği düzeye indirebilmek için giriş atıksuyu seyreltilmelidir. Uçucu nitelikte maddeler içeren bu atıksu aerobik sistemlerde havalandırma ile sıyrılarak sistemi terk etmekte ve biyolojik arıtma veriminde önemli düşmelere yol açmaktadır. Bu çalışmada substratın uçucu nitelikteki kısmı hava yoluyla sıyrıldığında; 37 günde biyolojik olarak % 92 giderildiği sanılan KOİ' nin aslında sadece % 19'luk bir kısmının heterotrofik biyokütle tarafından giderildiği görülmüştür. Fakat aynı S_{T0}/X_0 oranına sahip anaerobik inert reaktörde 86 günde % 88' lik bir verim elde edilmiştir.

Çalışmada ayrıca 5 farklı S_{T0}/X_0 oranında kurulan anaerobik reaktörlerde çözünmüş inert KOİ' nin S_{T0}/X_0 oranı arttıkça değişmediği sonucuna ulaşılmıştır. Setlere ait KOİ eğrileri incelendiğinde eğrilerde görülen piklerin, atıksuyun zor ayrışabilir partiküler fraksiyonunun zamanla ayrışarak KOİ' ye bir katkısı olabileceği düşünülmüştür. Bunun yanında ham atıksu ve glikoz eğrileri birlikte irdelendiğinde bu pik noktalar, sistemde substrat tükenmesi sonucunda biyokütlenin ölüm ya da metabolik yıkımlarıyla su fazına geçişi olarak yorumlanmıştır. Çalışmanın bu kısmında ayrıca anaerobik inert setlerde UYA ve tür değişimi takip edilerek, bunların inert sistemlerdeki davranışları incelenmiştir.

FACTORS OF EFFECTING OF THE FORMATION OF INERT COD IN AEROBIC AND ANAEROBIC TREATMENT FOR STRONG INDUSTRIAL WASTEWATER

SUMMARY

Pharmaceutical wastewater that is one of the strong industrial wastewater was used in this research. This kind of wastewater with high concentration of COD can be inhibiting particularly in aerobic systems which could not be tolerated high organic loading. For this reason the influent of wastewater should be diluted and this toxicity can be decreased to a stage admirable by micro-organisms. Wastewater from pharmaceutical industry contains a lot of volatile organic compounds. These volatile compounds were stripped from aerobic treatment systems during the aeration and for this reason, it was resulted in a significantly decrease in the biological treatment efficiency so that in general, the efficiency of aerobic and anaerobic systems using in treatment for this kind of strong industrial wastewater could not be obtained. While it was thought that COD removed with the percentage of 92 % efficiency for 37 days; actually it was found out that only the percentage of 19 % removed by the heterothrophic biomass. However, in anaerobic inert reactor having the same S_{T0}/X_0 ratio, the percentage of 88 % efficiency was provided for 86 days.

Although In the anaerobic reactors had five different S_{T0}/X_0 ratio getting more; the soluble inert COD, S_I did not change. When the graphics of the raw wastewater COD was examined; it was seen a few unexpected picks in graphics. It was thought that the picks in graphics were came from additive effects of the particular fraction of wastewater which was increased the COD concentration by degradation by the time. However, it was also thought that the substrate was exhausted and destroyed cell material increased the COD concentration. In addition; in this part of study, the concentration of VFA, microbial activity and microbial species in anaerobic reactors were also determined, and the behaviours of these items in inert systems were discussed.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Günümüzde endüstriyel atıksu kaynaklı kirlenmelere bağlı olarak ekolojik çevredeki kirlenme de önemli boyutlara ulaşmıştır. Bu kirlenmede organik yükü oldukça yüksek olan; ilaç, süt, deri, kağıt endüstrisi atıksularının payı büyüktür.

Biyolojik artıma sistemlerinde, mikroorganizmaların çoğalma ve organik maddeyi kullanma hızları, sistemdeki hız kısıtlayıcı besin maddesi konsantrasyonu ile orantılıdır. Burada hız kısıtlayıcı olan madde, aynı zamanda sistemde giderilmesi istenen madde olduğu için, atıksulardaki organik maddenin substrat olarak belirlenmesi ve nasıl ölçüleceği önem kazanmaktadır [1].

Yirminci yüzyılın başında aktif çamur sistemleri kullanılmaya başlandığından beri organik karbon giderimi için tasarlanmış ve bu amaçla kullanılmıştır. Tüm bu uygulamalarda atıksular karmaşık yapıları nedeniyle, içerdikleri değişik türden ve çok farklı organik maddelerin konsantrasyonlarının rutin olarak ayrı ayrı belirlenmesi günümüze dek mümkün olmamıştır. Bunun yerine, tüm organik madde içeriğinin dolaylı bir gösterge olan kollektif parametrelerle tanımlanması yoluna gidilmiştir. Günümüzde atıksuların organik madde içeriğinin belirlenmesinde uçucu askıda katı madde (UAKM), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) kollektif parametrelerinden yararlanılmaktadır [2]. BOİ halen devam etmekte olan yaygın kullanımına karşın yetersiz bir organik substrat parametresi olarak değerlendirilmektedir. Buna karşın KOİ parametresi, laboratuvar koşullarında oluşturulan kuvvetli oksidasyon ortamında, organik maddenin oksijen eşdeğeri olarak ölçülmektedir. Bu şekilde ölçülemeyen bazı aromatik bileşenler dışında, çoğu karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir tüm organik bileşenleri kapsadığı denge denklemlerinde organik substratın stokiyometrik eşdeğeri

kullanılabilmektedir. Bu parametrenin tek sakıncası, biyolojik ayrışmaya dayanıklı (inert) organik maddeleri, ayrışabilir bileşenlerle birlikte vermesidir.

Günümüzde geliştirilen yeni ölçüm teknikleriyle tüm KOİ fraksiyonları ayrı ayrı hesaplanabildiğinden bu şekilde biyolojik arıtma sistemlerinde substrat olarak değerlendirilecek olan toplam ayrışabilir KOİ konsantrasyonu (C_s) da belirlendiğinden, toplam KOİ parametresinin yapısal özelliklerinden kaynaklanan bu mahzur ortadan kalkmaktadır [3].

Son yıllarda yapılan çalışmalar; biyolojik arıtma çıkış sularının, başlangıçta atıksuda kendiliğinden var olan veya biyolojik prosesler süresince mikrobiyal olarak üretilen, biyolojik olarak ayrışmayan organik fraksiyonları içerdiğini göstermiştir. KOİ öncelikle, biyolojik olarak ayrışabilen (C_s) ve inert KOİ olarak ikiye ayrılabilir. Daha sonra inert çözünürlük özelliklerine göre, çözünmüş ve partiküler olarak tekrar iki gruba ayrılmıştır. İntert KOİ; başlangıçtaki çözünmüş inert KOİ (S_I) , başlangıçtaki partiküler inert KOİ (X_I) olarak ayrılırken; biyolojik olarak ayrışabilen KOİ, ayrışma özelliklerine göre yavaş ve hızlı ayrışan KOİ olarak incelenir (X_s , S_s). Bu fraksiyonların yanında reaktörde metabolik prosesler tarafından üretilen bileşenler de, partiküler inert metabolik ürünler (X_P) , çözünmüş inert metabolik ürünler (S_P) olarak isimlendirilir. S_I ve X_I sistemi değişikliğe uğramadan terkeder. Çözünmüş inert KOİ fraksiyonu hiçbir biyokimyasal reaksiyona katılmadan atıksu ile deşarj edilir. Bu fraksiyon çıkış suyu KOİ seviyesi ve dolayısıyla sistemin performansı üzerinde direkt bir etkiye sahip olduğu için; atıksu karakterizasyonunda, çıkıştaki S_I değerinin doğru bir şekilde belirlenmesi deşarj standartları açısından büyük önem taşımaktadır[4], [5]. Daha önceki çalışmalarda çıkıştaki artık çözünmüş KOİ parametresinin S_I ve S_P arasındaki farklılık göz önüne alınmadan deneysel olarak belirlenmesi yoluna gidilmiştir [6], [7], [8].

TC MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN TAYYİN MERKEZİ

Ayrıca partiküler inert KOİ fraksiyonu da hiçbir biyokimyasal reaksiyona katılmaz, ancak aktif çamur içinde birikir ve sistemden sadece çamur atılması ile atıldığı için reaktörde çamur yaşına bağlı olarak birikir. Bu yüzden özellikle yüksek partiküler inert fraksiyonuna sahip atıksular söz konusu olduğunda işletme parametreleri ve sistemin

verimi çok iyi seçilmeli ve hesaplanmalıdır. Aksi takdirde havalandırma havuzundaki tüm askıda katı maddenin aktif çamur olduğu göz önüne alınarak sistemin giderim verimi konusunda da yanlış yapılmış olacaktır. Bu bağlamda inert KOİ parametresi yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip ve zor ayrışabilir atık suların arıtımında ve yönetmeliklerle belirlenen deşarj standartlarının sağlanmasında önemli bir yere sahip olmaktadır[9]. Bu durum da atıksuyun inert fraksiyonlarının ve biyolojik arıtma proseslerinin her bir adımında üretilen inert metabolik ürünlerin hesaplanması gerekliliğini doğurmaktadır.

Çalışmamızda yüksek kirlilikteki bir atıksu olan ilaç atıksuyunun aerobik ve anaerobik olarak arıtılmasında bu inert fraksiyonları oluşturacak faktörlerin araştırılması amaçlanmıştır.

Literatürde atıksularda inert KOİ parametresinin tayinine ilişkin bugüne kadar pek çok deneysel metod önerilmiştir [6], [5], [10], [11], [12]. Bu çalışmanın kapsamında; Germirli ve diğerleri (1991) tarafından önerilen “karşılaştırmalı yöntem” yer alacaktır [12]. Esas olarak metod; ilk ikisi sırasıyla ham ve süzölmüş atıksu numuneleriyle beslenen, üçüncüsü de glukozla beslenen üç paralel reaktörden kuruludur. Metoda göre tüm reaktörler daha önceden aklime edilmiş aynı aş çamuru ile minimum bir biyokütle miktarında aşılır. Ancak çalışmada kullanılan atıksu karakterizasyonu itibarıyla içerdiği düşük miktardaki partiküler madde ve $S_{T0}/C_{T0}=0,98$ olması nedeniyle metoddaki önerilen süzölmüş atıksuyla beslenen ikinci bir reaktör kurulmamıştır. Buna göre; aynı başlangıç KOİ'sine sahip birbirine paralel yürütölen, biri ham atıksu, diğeri glukozla beslenen, ikili reaktör setlerinde çalışılmıştır. Ön çalışma kısmında ikisi aerobik ve diğeri ikisi anaerobik olan dört; esas kısımda ise beş farklı S_{T0}/X_0 oranında on anaerobik tam karışımli reaktör hazırlanmıştır.

Bir ön çalışma olarak S_{T0}/X_0 oranı 2000/50 olan aerobik ve anaerobik iki ayrı set kurulmuştur. Setlerde daha önceden atıksuya aklime edilmiş biyokütle kullanılmış ve 2000 mg/L KOİ konsantrasyonuna seyreltilmiş ilaç atıksuyu kullanılmıştır. Ham atıksu ve glikoz reaktörlerine aşılana biyokütle tamamen mineralize olana dek deneyler sürdürülmüştür. Deney sırasında reaktörlerdeki çözünmüş KOİ bileşenleri ölçülerek, reaktörlerdeki çözünmüş KOİ profilleri elde edilmiştir. Ölçümler hep aynı nihai değerleri verdiğinde deney sona erdirilmiştir.

Ayrıca son kısımda kurulan setlerden günlük olarak alınan numunelerde UYA leri takip edilmiştir. Bunun yanında deneyin başlangıcında, ortasında ve sonunda belirlenen günlerde alınan numunelerde bakteri türleri ve S_{T0}/X_0 oranlarının bakteri türleri üstündeki etkisi araştırılmıştır.

1.2. İNERT KOİ

Literatürde yapılan inert KOİ çalışmalarında daha çok özel bir veya birkaç endüstriyel atıksuda aerobik veya anaerobik şartlar altında çözünmüş inert KOİ ya da partiküler inert KOİ gibi belli bir inert KOİ bileşeninin tespiti ya da çözünmüş mikrobiyal ürünlerin oluşumu ve tespiti incelenmiştir.

İnert KOİ oluşumuna ilişkin çok az sayıda kaynağa rastlanmıştır. Yapılan bu çalışmalarda da daha çok biyolojik proseslerde inert bileşenlerin oluşumu gözlenmiştir. Bu bölümde inert KOİ kavramına ilişkin çalışmalardan bahsedilecektir.

1.2.1. Literatürde İnert KOİ Kavramı :

Çok iyi işletilen ve iyi tasarlanmış bir aktif çamur tesisinin çıkışında bile bir miktar biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik madde bulunduğu bilinmektedir. Bu organik kalıntılar, uzun temas süreleri sonunda bile giderilememekte, belirli bir süreden sonra çözeltide organik madde artışı gözlenmektedir. Yapılan çalışmalar bu maddelerin biyokütle tarafından üretildiğini düşündürmektedir. Biyokütle tarafından üretilen bu kalıcı organik bileşikler, laboratuvarında basit ölçekte işletilen aktif çamur sistemlerinde, saf, basit ve tamamıyla ayrışabilir organik bileşiklerden oluşan sentetik organik maddeler kullanılarak gözlenebilir ve ölçülebilirler [13]. Tablo 1.2.1’de gösterildiği gibi atıksudaki inert fraksiyonların değerlendirilmesi için çok sayıda metod önerilmiştir.

Tablo1.1. Atıksudaki İnert Organik Fraksiyonların Hesaplanması İçin Metodlar

Organik Fraksiyon	Test Metodu	Referans
Çözünmüş İnert	Kesikli	Chudoba [13]
	Sürekli	Ekama ve diğ. [6]
	Kesikli	Henze ve diğ. [7]
	Kesikli	Boero ve diğ. [14]
	Kesikli	Germirli ve diğ. [12]
	Kesikli/Sürekli	Sollfrank ve diğ. [15]
	Kesikli	Lesouef ve diğ. [11]
	Kesikli	Orhon ve diğ. [5]
Partiküler İnert Organikler	Sürekli+Model Hesaplanması	Ekama ve diğ. [6]
	Çamur Üretimiyle Kalibre Edilmiş	Henze ve diğ. [7]
	Kesikli	Kappeler ve Guje [10]
	Kesikli	Orhon ve diğ. [5]
	Kesikli	Lesouef ve diğ. [11]
	Kesikli	Orhon ve diğ. [16]

Başlangıç çözünmüş inert organik madde, S_{10} 'ın önemi literatürde tanımlanmıştır [13]. Ekama ve diğ. [6], 10 ile 20 gün arasındaki çamur yaşlarında işletilen, tam karışimli bir laboratuvar sisteminin kullanımını önermiştir ve giriş suyundaki çözünmüş inert organiklerin, filtre edilmiş çıkış suyu KOİ'sine eşit olmasını şart koşmuştur. Daha sonra IAWPRC Task Grubu, 10 günden fazla bir çamur yaşında işletilen, sürekli beslemeli tam karışimli reaktörden alınan, karışmış sıvının belirli bir kısmının alınmasını ve onun kesikli bir reaktörde havalandırılmasını içeren, farklı bir metod önermiştir [7]; periyodik numune alma ve analizle hesaplanan nihai çözünmüş inert KOİ'nin, besindeki çözünmüş inert KOİ'ye eşit olduğu kabul edilmiştir. Bu tip metodların en büyük eksikliği, giriş suyundaki çözünmüş inertler ile mikrobiyal ürünlerin çözünmüş inert fraksiyonu arasında ayırım yapmaması ve bunları beraber ölçmesidir. İnert ürünlerin varlığını ve diğer organik fraksiyonların açıklanmasını sağlayan bu yaklaşım evsel atıksular için tolere edilebilir. Ancak arıtılması güç endüstriyel atıksuların karakterizasyonunda önemli problemlere neden olacağı muhtemeldir.

Gaudy ve Blachly inert KOİ'nin biyolojik arıtılabilirliği üstünde çalışmışlardır. İnert KOİ'nin yapısını ve uzun bir süre içindeki değişimini saptamak için, kesikli bir reaktör hergün glikozla beslenmiş, biyokütle ve KOİ'nin zamanla değişimi izlenmiştir. Çalışmanın dayandığı temel prensip şudur: Aklime edilmiş aşı ilaveli ve havalandırmalı kesikli veya sürekli bir sistem, 1000 mg/L glikoz (1060 mg/L KOİ) gibi biyolojik olarak kolay ayrışabilen bir substratla beslendiğinde, ulaşılabilen en düşük inert çözünmüş KOİ 30 ila 50 mg/L arasındadır. Bu düşünceden yola çıkarak, hergün 1000 mg/L glikozla beslemeden meydana gelen çözünmüş inert KOİ 30 ila 50 mg/L olursa, inert KOİ'nin biyolojik olarak ayrıştırılamayacağı düşünülecektir. Daha hızlı bir inert çözünmüş KOİ birikimi, son ürünlerin KOİ giderimine ve metabolizmaya engelleyici etkisinin olabileceğini gösterecekti. Oysaki, beklenenden daha az bir KOİ birikimi gözlenirse, artığın bir kısmının veya tamamının mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak giderilebildiğini kanıtlayacaktı.

Bu çalışmadan kesikli veya sürekli sistemlerde arıtılabilirlik çalışmalarında inert KOİ'nin biyolojik arıtma proseslerinde biyolojik olarak ayrıştırılamayacağı sonucu çıkarılmaktadır. Fakat inert KOİ uzun vadede hücre içinde metabolize olabilir. Uzun vadede bu atığın %90'dan fazlası biyolojik metabolizmaya dönüşür [17].

Chudoba ve arkadaşları yaptıkları çok sayıda deneyde basit ve kolay ayrışabilir bileşiklerin ayrıştırıldığı aktif çamur sistemlerinde ayrışabilir nitelikteki metabolik ara ürünlerin yanı sıra pratik olarak ayrışmadan kalan inert organik maddelerin oluşumunu incelemişlerdir [18].

Chudoba 1967'de yaptığı çalışmasında sakkaritler, amino asitler ve yağ asitlerinden oluşan çok sayıda bileşik, dört farklı başlangıç S_0 ve X_0 konsantrasyonunda ($S_0/X_0 < 3$) kesikli deney yapmıştır. Deneysel çalışma sırasında kullanılan aktif çamur, çamur yaşı 10 gün olan yarı kesikli bir sistemden alınmış ve her substrata en az 10 gün aklime edildikten sonra kesikli deneylere başlanmıştır. Deney sonuçları, kalıcı organik maddenin miktarı ve giriş substrat konsantrasyonu arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. Uzun havalandırma sürelerinde çıkışta çok düşük BOİ değerleri elde edilmiştir. Verilen maddelerin kalıcı BOİ'lerinin sabit olduğu ve giriş konsantrasyonu ile herhangi bir ilişkisinin olmadığı, buna karşın inert KOİ'nin artan giriş substrat konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Düşük çamur konsantrasyonunda uzun havalandırma sonunda BOİ değeri 1 mg/L'nin altında, KOİ değeri giriş KOİ'sinin % 0.3-0.7'si civarında bulunmuştur. Kesikli deneylerden elde edilen sonuçlarda sakkaritlerle giriş KOİ konsantrasyonu arasında lineer bir ilişkinin olduğu ve kalıcı KOİ'nin giriş S_0/X_0 (mg KOİ/ mgUAKM) oranına bağlı olduğu görülmüştür. Sakkaritlerde giriş KOİ'sinin % 0.7-1.3'ünün ayrışma sonrasında oluşan atık ürünler olduğu sonucuna varılmıştır. Bu deney sonuçlarından denenen tüm substratlar için aşağıdaki eşitlik bulunmuştur:

$$S_R = 0.00712S_0 + 2.69$$

Chudoba çalışmasında değişken kültür şartları altında aktif çamur mikroorganizmaları tarafından üretilen dayanıklı organik bileşiklerin miktarı üstünde çalışmış ve bu bileşiklerin üretimlerini etkileyen temel faktörleri incelemiştir. Bu amaçla kesikli ve sürekli sistem kültürleri karşılaştırılmış; kesikli çoğalmayan ve çoğalan; yüksek ve düşük hücre bekletme süresinde sürekli ve ayrıca ayrı bir çamur stabilizasyonuna sahip yarı sürekli sistemler üstünde çalışmıştır. Sonuç olarak her ikisi de KOİ birimiyle ifade edilen dayanıklı mikrobiyal ürünler ve başlangıçtaki substrat konsantrasyonu arasında lineer bir ilişkinin varolduğunu görmüştür [13].

İnce ve diğerleri anaerobik sistemlerle bira atık suyunda inert KOİ oluşumlarını gözlemlemiştir. Bu amaçla iki farklı metod kullanarak anaerobik şartlar altında, 80000-90000 mg/L aralığında KOİ konsantrasyonuna sahip, tümü çözünmüş formda KOİ içeren bir bira fabrikası atık suyunun inert çözünmüş KOİ kısmını tayin etmişlerdir. Karşılaştırmalı metod için dört farklı reaktör kullanılmıştır. Bunların ikisi, 1000 mg/L ve 2000 mg/L' lik başlangıç KOİ'sine sahip glikoz çözeltisi ile belenirken, diğer ikisi 1000 mg/L ve 2000 mg/L' ye seyreltilmiş bira fabrikası atıksuyuyla beslenmiştir. Her bir reaktör 40 mg/L UAKM' lik başlangıç konsantrasyonunda akline edilmiş biyokütle ile aşılanmıştır. Veriler periyodik olarak 518 saat için toplanmıştır. Anaerobik reaktörlerde test boyunca ölçülen UYA sonuçları reaktörlerde sekiz farklı UYA'nın (asetik, propiyonik, iso-valerik, iso-kaproik- iso-bütirik, n-valerik, n-kaproik, n-bütirik) oluştuğunu göstermiştir. Tüm anaerobik reaktörlerde üretilen toplam UYA'leri test süresi sonunda metanojen bakteriler tarafından tüketilmiştir. Sonuçlar bu atıksuyun pratik olarak hiç inert çözünmüş KOİ içermediğini göstermiştir. Anaerobik ayrışma prosesinin yaklaşık olarak tüketilen bir kg çözünmüş KOİ başına 0,04 kg inert çözünmüş KOİ'lik bir dönüşümle inert çözünmüş mikrobiyal yan ürünleri ürettiği bulunmuştur. Uygulanan iki metod da benzer sonuçlar vermiştir [19].

Chae ve diğerleri ise, başlangıçta atıksuyun kendisinde var olan çözünmüş inert KOİ ve mikrobiyal aktivitelerle oluşan çözünmüş inert KOİ'nin her ikisinde de çıkış suyunda mevcut çözünmüş inert KOİ üstündeki etkisinin incelenmesi ve biyokinetik sabitlerin

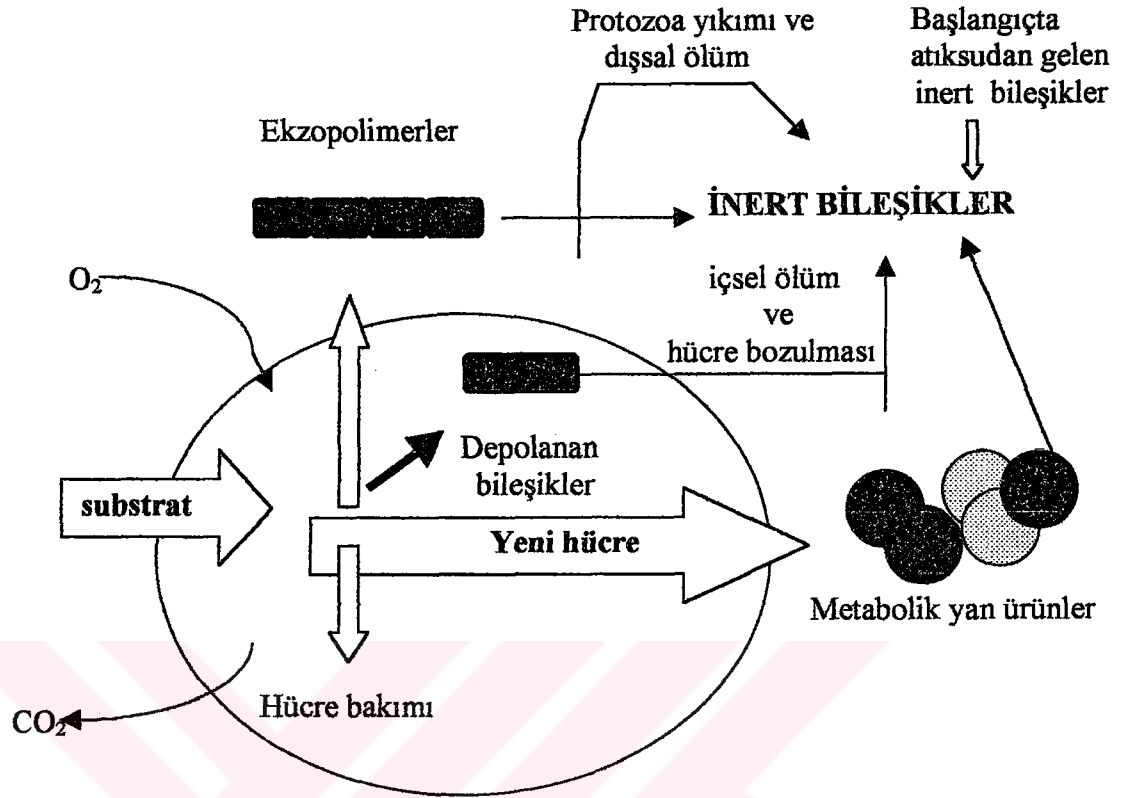
belirlenmesi için kesikli sistemlerde saf oksijen ile sızıntı suyu arıtımı üstünde çalışmışlardır. Bu amaçla Master Culture Reactor (MCR) adını verdikleri; oda sıcaklığında ve 8 ± 1.0 mg/L saf oksijen şartlarında, kesikli olarak çalışan; 16200 mg/L KOİ konsantrasyonuna sahip güçlü bir atıksu olan sızıntı suyuyla 2 günde bir beslenen; 400 mg/L-gün organik yükleme hızına sahip ve UAKM konsantrasyonu 3200 ± 100 mg/L'de sabit tutulan kararlı dengeye gelmiş bir reaktörden aldıkları çamurla aşıladıkları 2.0 L'lik cam kavanoz reaktörlerde çalışmışlardır. Dört aerobik kesikli reaktör işletilmiş ve KOİ 120 saat sonunda bir platoyu yakalayana dek periyodik olarak ölçülmüştür. Reaktörlerden ikisi karbon kaynağı olarak sırasıyla 250 mg/L KOİ konsantrasyonuna seyreltilmiş ham sızıntı suyuyla; diğer iki reaktör ise paralel olarak aynı başlangıç KOİ konsantrasyonuna sahip glikoz ile beslenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda ise çıkıştaki çözünmüş inert KOİ'nin tamamen S_I ve S_P ' den oluştuğunu; % 90-93 organik giderim verimine uygun şekilde toplam giriş çözünmüş KOİ'sinin %7-10'unun altına indirgenemeyeceğini bulmuşlardır. Sızıntı suyunun atıksu tipleriyle bağlantılı olan S_I değeri başlangıçtaki S_{TO} değerinin yaklaşık olarak % 7.84'ü olarak hesaplanmış ve mikrobiyal aktivitelerle oluşan çözünmüş inert KOİ ise 0.0474 değerindeki f_{PM} katsayısı aracılığıyla belirlenmiştir. Konunun esası; mikroorganizmaların yeni biyokütle sentezinden önce kendi enerji gereksinimlerini karşılamaları gerektiğidir. Bu amaçla onların aşırı biyokütle üretimi üstündeki etkilerini değerlendirmek üzere çeşitli S_{TO} / X_0 değerlerinde bir seri kesikli set sürdürülmüştür. Bir birim biyokütle başına verilen substrat miktarının azalması biyokütle dönüşümünde kademeli bir azalmayla sonuçlanmış fakat aynı zamanda bir yan etki olarak bakteri kaynaklı inert KOİ miktarında kademeli bir artış görülmüştür.

S_{TO} / X_0 'ın optimum değerleri net çamur dönüşümünün ve mikrobiyal aktivitelerden gelen inert KOİ'nin indirgenmesi üstündeki her iki görüşünde dikkatle incelenmesiyle 0.2-0.6 olarak bulunmuştur [20].

1.2.2. Mikrobiyal Aktiviteler Sonucu İnert KOİ Oluşumu :

Atıksu arıtma proseslerinde tüketilen substrat yeni hücre sentezi, hücre içi depolama bileşiklerinin sentezi, exopolimerlerin oluşumu ve hücre bakımı gibi kompleks hücresel fonksiyonlar için kullanılır [21,22,23,24,25]. Genel olarak, bir biyolojik arıtma tesisinin net çamur üretimi artan çamur yaşıyla azalır [21,24]. Çamur üretimindeki bu azalma hücre bakımı enerji gereksinimleri, hücrelerin içsel ve dışsal ölümü, içsel solunum, protozoa yıkımı ve olumsuz çevresel şartlar nedeniyle hücre ölümü gibi sayısız mekanizma ile açıklanabilir. Atıksu arıtma proseslerindeki bu farklı mikrobiyal aktiviteler nedeniyle mikrobiyal yan ürünler olarak çözünmüş inert organik bileşikler üretilir. Bu maddelerin dayanıklılığı gerçek biyolojik sistem şartlarına bağlıdır [13],[19],[26]. Birincil substratın yokluğunda meydana gelen içsel ölümün hücrelerin devamı için hücre içi depo bileşiklerinin sindirimiyle meydana geldiği daha önceki araştırmalardan da bilinmektedir. İçsel ölüm sonrasında hücre ölümü ve yeni biyokütle sentezi için ikincil bir substrat olarak yıkılmış hücre materyalinin tüketimi ile ölüm-yeniden çoğalma meydana gelir [24]. Hücrelerin bozulması ve dışsal ölüm ile oluşan inert KOİ, aktif çamur sistemlerinde gerçek şartlar altında metabolize edilmez. İnce ve diğerleri, bir bira fabrikası atık suyunun anaerobik olarak arıtıldığında çözünmüş inert KOİ oluşumun miktarını gözlemlemişlerdir. Başka bir çalışmada da, başlangıçta hiç inert fraksiyon içermeyen bir atıksuyun başlangıç ayrışabilir KOİ' sinin %6-7' sinin artık mikrobiyal inert materyallerden oluştuğu tespit edilmiştir [26].

Şekil 1.1'de atıksu arıtma sistemlerinde substratın dağıtılmasında ve atıksu arıtma sistemlerinde bakterilerin oluşturduğu inert organik bileşenlerin kaynakları gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Substrat girişi ve atıksu arıtma sistemlerinde bakterilerin oluşturduğu inert organiklerin üretimi[23].

1.3. BİYOLOJİK ARITMANIN ESASLARI

İyi analiz edilmiş ve çevresel koşullarının (pH, alkalinite, toksitite v.b.) sıkı kontrol edildiği koşullarda hemen her türlü atıksu biyolojik olarak arıtılabilir.

Biyolojik sistemler, ön çöktürmede giderilemeyen ve kolay çökemeyen kolloid maddelerin ve biyolojik olarak dönüştürülebilen organiklerin arıtımı yanında düşük konsantrasyondaki bazı toksik maddelerin ve nütrientlerin (N ve P) giderimi amacıyla da yaygın olarak kullanılan arıtma birimleridir. Kolloidal çözünmüş organik maddelerin

yeni hücre ve gazlara dönüşümünde mikroorganizmalar rol oynamakta ve bu arıtma prosesi başlıca ortam koşullarına bağlı olarak iki şekilde yürütülmektedir.

- Aerobik olarak çalışan arıtma
- Anaerobik olarak çalışan arıtma.

Biyolojik sistemlerde arıtma mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir ve arıtılan madde mikroorganizmalar tarafından çeşitli gazlara, enerjiye ve yeni hücreye (mikroorganizmaya) dönüştürülür. Bu dönüşüm işleminde rol oynayan ana bileşimler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

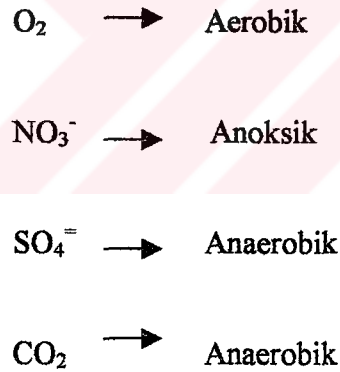
Biyolojik Arıtmannın Bileşenleri

1)Karbon kaynağı : Canlı organizmaların yaşamlarını sürdürebilmeleri için karbona gereksinimleri vardır ve farklı mikroorganizma türleri karbonu farklı kaynaklardan elde ederler. Karbon kaynağı olarak inorganik karbon bileşiklerini (CO_2) kullanan mikroorganizmalar **ototrofik** mikroorganizmalar olarak sınıflandırılırken, organik maddelerden karbon elde eden organizmalar **heterotrofik** canlılar olarak adlandırılır.

2)Enerji kaynağı : Enerji canlı yaşamı için zorunlu olan diğer bir bileşendir. Canlıların büyümeleri (metabolizma) ve iş yapabilmeleri için enerji zorunludur. Enerjilerini güneşten (solar enerji) alan organizmalar **fototrofik** organizmalar olarak adlandırılır. Buna karşın gereksinimleri olan enerjiyi kimyasal reaksiyonlardan elde eden canlılar **kemotrofik** canlılar olarak sınıflandırılır.

3)Elektron verici : Biyolojik reaksiyonlar da sonuçta yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme (redüksiyon) reaksiyonlarıdır. Genelde BOI toplam parametresi ile tanımlanan organik maddelerin tamamı biyolojik reaksiyonlarda elektron verici konumundadırlar. Şeker ve şeker türevleri , yağlar , karbonhidratlar , uçucu yağ asitleri , alkoller ve proteinler elektron verici organik maddelerdir. Ayrıca ototrofik reaksiyonlarda kullanılan Fe^{+2} , NH_4^+ ve $\text{S}^{=}$ inorganik elektron vericilerdir.

4)Elektron alıcı : Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarında elektron verici yanında bir de elektron alıcı olması zorunludur. Biyolojik reaksiyonlarda genelde elektron alıcı işlevi gören maddeler mikroorganizmaların tercih sırasına göre aşağıdaki şekildedir;



5)Nütrientler : Besi maddeleri olarak da adlandırılan nütrientler canlılarda hücre sentezi için bir zorunluluktur. N , P ve S gibi makronütrientler yanında birçok mikroorganizma türü mikronütrientler olarak adlandırılan Fe, Mg, Ca, Na, K, Zn, Mo, Ni, Co, W ve Se gibi elementlere de gereksinim duyarlar.

6)pH : Optimum mikroorganizma aktivitesi için pH'ın belirli bir aralıkta olması gerekir. Canlılar için optimum pH geniş bir aralıkta değişim gösterse de biyolojik sistemlerde 6,5 – 7,5 aralığındaki nötr pH değerlerinin optimum olduğu bilinmektedir.

7)Sıcaklık : Genelde sıcaklığa bağılı olarak mikroorganizma türleri mezofilik ve termofilik mikroorganizmalar olarak ikiye ayrılır. Biyolojik sistemin türüne (aerobik veya anaerobik) bağılı olarak mezofilik mikroorganizmalar 20 – 40 °C, termofilik mikroorganizmalar da 50 – 70°C sıcaklığında aktiftirler.

8)Toksik maddeler : Atıksu içerisindeki bazı organik ve /veya inorganik maddeler belirli konsantrasyonların üzerinde mikroorganizma aktivitesinin düşmesine yol açarlar. Bu olaya **inhibisyon** adı verilir. Mikrobiyal faaliyetin nihayete ermesi ise **toksisite** olarak adlandırılır. Ağır metaller toksisite konusunda klasik örneklerdir ve bütün ağır metaller belirli konsantrasyonların üzerinde her türlü mikroorganizma üzerinde toksik etki yaratırlar. Biyolojik sistemlerde toksik etki mikroorganizma türüne, kullanılan sistemin tasarımına, sistemdeki hidrolik bekletme süresine ve çamur yaşına bağılı olarak değişir. Ayrıca belirli bir konsantrasyonun altında ise mikroorganizmalar **aklimasyon** (alışma) olarak adlandırılan mekanizma ile toksik maddeye karşı zamanla bağılıklık kazanabilirler. Toksisite konusunda toksik maddeler ve biyolojik olarak ayrışamayan maddeler arasında ayırım yapmak gerekir. Örneğin aldehitler biyolojik olarak kolayca parçalanabilmelerine karşın mikroorganizmalar için oldukça toksiklerdir. Öte yandan ketonlar toksik değildirler ancak biyolojik olarak oldukça zor ayrıştırılırlar.

9)Karıştırma : Biyolojik ayrışmanın gerçekleşebilmesi için organik maddelerin mikroorganizmalarla kontakt (temas) halinde olması gerekir. Aerobik sistemlerde yüksek verimli havalandırma sistemleri kullanıldığında yeterli karışım sağlanabilir. Ancak anaerobik sistemlerde ya da düşük verimli havalandırma sistemleri kullanıldığında aerobik sistemlerde mekanik karıştırıcıların kullanılması yeterli karışımın elde edilmesi için zorunludur.

10)Zaman : Her organik maddenin biyolojik ayrışma hızı farklıdır. Bu nedenle biyolojik sistemlerde organik maddelerin arıtımı için gerekli zaman atıksu içeriğine bağılı olarak değişir. Biyolojik sistemlerde zaman iki farklı kavramla tanımlanır. 1)

Hidrolik bekletme süresi : Atıksuyun biyolojik sistemde kaldığı ortalama zaman dilimi hidrolik bekletme süresi olarak tanımlanır. 2) **Çamur yaşı :** Ortalama mikroorganizma bekletme süresi olarak da tanımlayabileceğimiz çamur yaşı mikroorganizmaların sistemde kaldıkları ortalama zaman dilimidir.

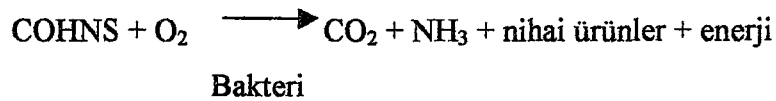
Bu arıtma işlemi, karbonlu organiklerin giderimi, çökelemeyen kolloidal katıların koagülasyonu ve organik maddelerin stabilize edilmesi aşamalarını kapsamaktadır [27].

1.3.1. Aerobik Arıtma

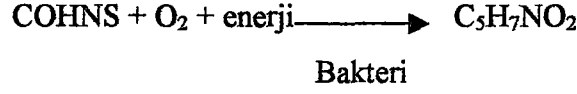
Aerobik arıtma prosesleri mikroorganizmaların, askıda çoğaldığı veya sabit bir film üzerine bağlı çoğaldığı sistemlerden oluşmaktadır. Mikroorganizmaların askıda çoğaldığı aerobik arıtma prosesleri, aktif çamur, havalandırmalı lagünler, ardışık kesikli reaktörler ve aerobik çürütme prosesleridir. Bunlardan aktif çamur prosesi bilinen en yaygın biyolojik arıtma prosesidir. Mikroorganizmaların sabit film üzerinde çoğaldığı aerobik arıtma prosesleri ise damlatmalı filtre, döner biyolojik filtre ve kaba filtrelerden oluşmaktadır [27].

1.3.1.1. Organik Madde Oksidasyonu

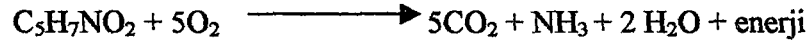
Aktif çamur sistemlerinde organik madde oksidasyonu 3 adımlı bir prosestir. Heterotrofik metabolizma stokiyometrik olarak üç procesten oluşur. Bu prosesler : Organik madde oksidasyonu (desimülasyon),



Hücre sentezi (asimülasyon),



İçsel solunum,



1.3.1.2. Aktif Çamur Prosesi

Aktif çamur prosesi, birinci aşamada atıksudaki organik maddenin bakteri kültürü tarafında metabolize edilmesi ve ikinci aşamada ise bakteri floklarının çökeltilmesiyle kirletici özellikteki organik maddenin su ortamından giderilmesi esasına dayanmaktadır.

Arıtma işleminde yer alan bakteri kültürünün çoğalması ve organik maddenin giderim mekanizması kompleks bir yapıdadır. Konvansiyonel reaksiyon kinetiğinde iki temel proses yer almaktadır. Bunlar mikrobiyal çoğalma ve mikrobiyal ölümdür. Her iki proses için de geliştirilmiş pek çok matematiksel model vardır.

Çoğalma prosesinde kullanılan en yaygın model ise Monod modelidir [28]. Buna göre, mikroorganizmaların çoğalma hızı;

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1.1)$$

denklemleriyle ifade edilmiştir. Bu denklemlerde;

μ : Spesifik çoğalma hızı [T^{-1}]

X : Biyokütle konsantrasyonu [ML^{-3}]

Bunlardan spesifik çoğalma hızı (μ) ;

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \quad (1.2)$$

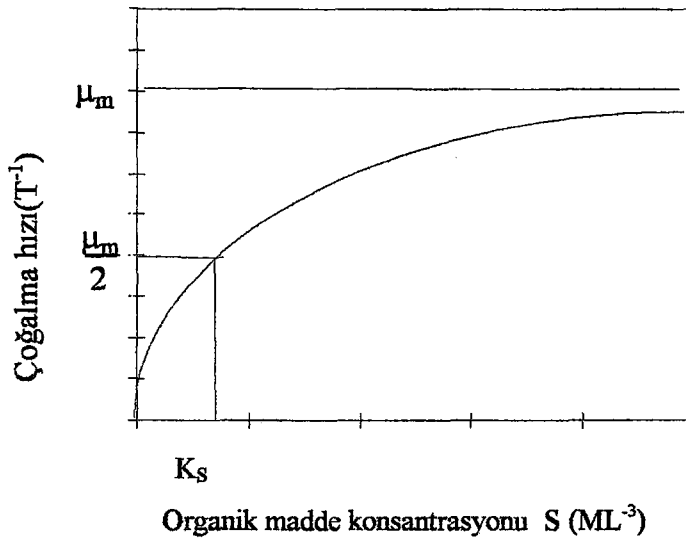
denklemleriyle ifade edilmektedir. Burada ise;

μ_m : Maksimum spesifik çoğalma hızı [T^{-1}]

S : Substrat konsantrasyonu [ML^{-3}]

K_S : Yarı doygunluk sabiti [ML^{-3}] olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 1.2' de spesifik çoğalma hızı ile organik madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren Monod denkleminin grafiği verilmiştir. Yarı doygunluk sabiti K_S 'in maksimum hızın yarısına eşit hızdaki substrat konsantrasyonu olduğu görülmektedir.



Şekil 1.2 Monod grafiği

Organizmanın substrat gideriminde:

1. Hücrenin substrat ile karşılaşması
2. Substrat molekülünün hücre içine taşınması
3. Hücre içinde substratın kullanılması

olmak üzere üç ardışık süreç yer almaktadır.

Görüleceği gibi, bu mekanizma çerçevesinde bakteri hücresinin substratı metabolize edebilmesi için hücre çeperinden içeri taşınması gerekmektedir. Hücre içine taşınamayan kompleks yapıdaki moleküller ise hücre içine taşınabilecek yapılara dönüştürülüp hücre içine alınırlar [28].

Denklem 1.1 ve 1.2 birleştirildiğinde;

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S}{K_S + S} X \quad (1.3)$$

denklemini elde edilir.

Çoğalma ifadesi, substrat giderimi ve bakteriyel çoğalma ifadeleriyle birlikte düzenlenirse;

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (1.4)$$

Denklemdaki Y dönüşüm oranı, giderilen birim substrat başına üreyen biyokütle (mg UAKM / mg KOİ) miktarını göstermektedir.

Organik madde (substrat) giderim hızı Monod denklemi ile ifade edildiğinde;

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y_H} \times \frac{S}{K_S + S} \times X \quad (1.5)$$

şeklini almaktadır.

Aktif çamur sistemlerinde biyokütle substratı kullanarak elde ettiği enerjinin bir kısmını çoğalma, aktif transport, hareket, hücre organellerinin yenilenmesi için kullanır. Bu nedenlerden dolayı daima gerçek dönüşüm oranının belirttiği değerden daha az biyokütle gözlenir. Bakım gereksinimleri yanı sıra, ölüm, hücre erimesi, protozoa gibi bakterileri yiyerek çoğalan organizmaların etkisi “Biyokütle Kaybı” olarak nitelendirilir.

Biyokütlenin bozunma kinetiği;

$$\frac{dX}{dt} = -b.X \quad (1.6)$$

şeklinde açıklanabilir. Burada $b (T^{-1})$ bozunma katsayısıdır.

1.3.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik arıtma, havasız ortamda organik maddelerin asit ve metan üreten bakteriler tarafından ayrışmasını gerçekleştiren biyokimyasal bir süreçtir. Organik maddelerin havasız ortamda ayrışarak son ürünlere dönüşümü başlıca üç aşamada gerçekleşmektedir.

1. Aşama : Yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin hidroliz ve fermentasyonu.
2. Aşama : İlk aşamada oluşan düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin asit üreten mikroorganizmalar tarafından uçucu yağ asitlerine ve bunu takiben asetik aside dönüştürülmesi.
3. Aşama : Asetik asitten ve karbondioksit ve hidrojenden metan üretimi.

Hidroliz

Hidroliz, kompleks organik maddelerin daha basit maddelere, aminoasitlere, şekere ve çok karbonlu uçucu asitlere hücre dışı enzimlerle dönüştürüldüğü oldukça yavaş bir süreçtir [29]. Yağlar gibi çok yavaş hidrolize olan maddeler içeren atıkların arıtımında hidroliz aşaması hız sınırlayıcı bir faktör olmaktadır. Özellikle bazı selülozlu atıkların havasız arıtımında da hidroliz yine sınırlayıcı olur. Arıtılan atıksuların özelliklerine göre her anaerobik arıtım işleminde hidroliz aşaması olmayabilir. Ancak, belirli atıksular (evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan biyolojik çamurlar, bazı yiyecek ve ilaç endüstrisi atıksuları ve benzeri) için, hidroliz anaerobik arıtmanın önemli bir parçasıdır [30].

Asit Üretimi

İlk aşamada oluşan düşük moleküllü organik maddelerin asit üreten bakteriler tarafından hidrojen ve asetik aside dönüştürülmesi safhasıdır. Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izo valerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülür ve bu aşamada iki farklı bakteri grubu görev yapmaktadır. Bunlar fermentasyon ve asitojenik bakterilerdir. Fermentasyon bakterileri organik polimerlerin hidrolizinde ve sonrasında da açığa çıkan oligo ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol oynarlar [30],[31]. Asitojenik bakterilerin H_2 üreten türleri asetat dışındaki kısa zincirli yağ asitlerini asetik asit, H_2 ve CO_2 'ye dönüştürürken, H_2 kullanan asitojenik bakteriler (homoasetojenler) ise H_2 ve CO_2 'den asetik asit üretiminde rol oynamaktadır. [32],[33].

Hidrojen üreten ve kullanan bakteriler için hidrojenin kısmi basıncı önem taşımaktadır [34]. Propiyonik asitin asetik asit ve hidrojene parçalanabilmesi için ortamdaki H_2 'nin kısmi basıncının 10^{-4} atmosferi aşmaması gerekmektedir. Bu değerin aşılması

durumunda metan üretimi inhibisyona uğramakta, ortamda propiyonik ve bütirik asit konsantrasyonu artmaktadır.

Metan Üretimi

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle havasız arıtmada hız sınırlayıcı safha olarak kabul edilmektedir. Metan asetik asitin parçalanması veya H_2 'nin CO_2 ile oksidasyonu sonucu üretilir. Anaerobik reaktörlerde üretilen CH_4 'ın yaklaşık % 30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i ise asetik asitin parçalanmasından oluştuğu belirtilmiştir [35]. H_2 ve CO_2 'den metan üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere oranla çok daha hızlı bir şekilde çoğalmaktadır. Dolayısı ile ortamda yeterli H_2 ve CO_2 olduğu ve H_2 kısmi basıncı da uygun olduğu sürece bu yolla CH_4 üretimi devam eder. Metanojenik bakteriler, asitojenik bakterilere göre çevresel koşullara (pH, sıcaklık, toksisite vb.) karşı çok daha hassastır. Mezofilik şartlarda anaerobik çürütücülerde asidojenler ve metanojenler için kinetik sabitlerin kıyaslanması Tablo 1.2' de verilmiştir [36].

Grup halinde metan bakterilerinin kullanabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, H_2 ve tek karbonlu bileşiklerdir. Anaerobik arıtmının üçüncü ve son aşamasında metan ve karbondioksit oluşur. Birçok organik atık için, metan ve karbondioksit asetik asitin anaerobik olarak parçalanmasından oluşur. Ancak metan, propiyonik asit ve diğer uçucu asitlerin parçalanmasından da oluşabilir.

Tablo 1.2. Mezofilik şartlarda anaerobik çürütücülerde kinetik sabitlerin kıyaslanması [36]

Proses	k, mg KOİ/UAKMgün	Y, mgUAKM/mgKOİ	K _s , mgKOİ/L	μ _m , gün ⁻¹
Asidojenler	13	0,15	200	2,0
Metanojenler	13	0,03	50	0,4
Ortalama	2	0,18	-	0,4

1.3.2.1. Anaerobik Arıtmayı Etkileyen Faktörler

Havasız arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanması gerekir. Mikroorganizma faaliyetleri üzerinde etkin olan bu koşullar aşağıda sıralanmıştır.

Sıcaklık

Havasız arıtmada başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Bunlar mezofilik 25~40 ve termofilik 50~60°C sıcaklık kademeleri olarak açıklanabilir. Metan üretimi sıcaklık arttıkça artarak ~35°C de pik değerine ulaşmaktadır. Ancak 45°C civarında bir sınır gözlenmektedir [37]. Bu değerin üzerinde termofilik kademe başlar ve metan üretimi 55°C de maksimum değerine ulaşmaya kadar yeniden artar. Bu nedenle havasız reaktörler mezofilik kademedede $\sim 35^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, termofilik kademedede ise $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında işletilir. Havasız arıtmada sıcaklık etkisi çamur yaşıyla da ilgilidir. Çamur yaşı arttıkça, havasız sistemler daha düşük sıcaklıklarda da KOİ giderim verimlerini muhafaza edebilirler. Dolayısıyla reaktörlerdeki biyokütle miktarı (aynı zamanda çamur yaşı) arttıkça sistemin düşük sıcaklık etkilerini dengeleme kapasitesi de artar. Yine de havasız arıtmada sıcaklığın olabildiğince sabit tutulması ve gün içinde 2°C den fazla değişmemesine dikkat edilir. Çünkü çoğalma hızları daha yüksek olan asit bakterileri sıcaklık değişimlerine daha çabuk uyum sağladıkları halde metan bakteri bu değişime aynı hızla uyum gösteremezler, sonuçta sistemde dengesizlik ve uçucu asit birikimi gözlenir.

pH ve Alkalinite

Anaerobik arıtma proseslerinde karbonat/bikarbonat dengesi için sistemde pH'ın 6,5-7,5 arasında olması istenmektedir. Anaerobik arıtmadaki asit ve metan bakterileri için

uygun pH aralığı farklılık göstermektedir. Asit bakterileri için uygun pH aralığı 5-6 iken metan bakterileri için bu değer 6,7-8 arasındadır. Anaerobik reaktörde özellikle pH değişiminde rol oynayan dört grup kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar; amonyak tüketimi veya serbest kalması, uçucu yağ asidi üretimi veya tüketimi, sülfat veya sülfidin indirgenmesi sonucu sülfür açığa çıkması ve nötral organik karbonun metan ve karbondioksite dönüşümüdür [38]. pH 6'nın altına düşerse iyonize olmamış uçucu yağ asitleri, pH'ın 8'in üstüne çıkması durumunda ise, çözünmüş amonyak, metan üreten mikroorganizmalara toksik etki yapmaktadır. pH kontrolüyle, metan bakterileri üzerine olabilecek inhibisyon etkisi önlenmektedir. Anaerobik reaktörlerde alkalinitenin 1000-4000 mg/L CaCO_3 düzeyinde olması uygundur. Alkalinite için optimum değer 2000 mg/L olduğu belirtilmektedir [30].

Nütrientler

Arıtılan atığın KOI/N/P bakımından dengeli olması çok önemlidir. Böyle bir denge yoksa üre, H_3PO_4 veya amonyum di bazik fosfat gibi kimyasal maddelerle bu sağlanır. Havasız arıtma süreci için gerekli optimum KOI/N/P oranlarının farklı organik maddelere göre değişimi Tablo 1.3. de verilmiştir [30]. Buradaki KOI değerleri, giderilen KOI miktarıdır. Toplam KOI esas alındığında tablodaki değerlerin daha düşük seviyelerde tutulması gerekir. Ayrıca çamur yaşının çok uzun tutulduğu durumlarda KOI/N/P oranı da nütrient ilavesi ile uygun şekilde düşürülmelidir. Biyokütle oluşumunun hızlı olduğu işletmeye alma dönemlerinde KOI/N/P oranı 300/5/1~500/5/1 aralığında tutulur. Kararlı işletme hallerinde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir.

N ve P gibi makro nütrientler yanında Na,K,Mg,Fe,S,Ni,Co,Mo,Se ve Wo gibi iz elementlerin de havasız arıtma için gerekli olduğu belirlenmiştir [39]. Özellikle diğer bütün çevre şartlarının optimum olduğu ancak yeterli KOI gideriminin sağlanmadığı ve yüksek miktarda uçucu yağ asit seviyelerinin bulunduğu durumlarda, iz element eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda en azından Fe, Co ve Ni gibi üç önemli iz

elementin reaktörde 0,1 mg/L seviyesi elde edilecek miktarda dozlanması gerekebilir [30].

Tablo 1.3. Farklı Organik maddeler için Optimum KOI/N/P Oranı[30]

Organik madde	Y(gUKM/g.KOI _{gid})	Optimum KOI/N/P
Asetik asit	0,038	1420/6.2/1
Propiyonik asit	0,12	451/6.7/1
Bütirik asit	0,16	338/6.7/1
Uzun zincirli yağ asitleri	0,14	386/6.7/1
Karbonhidratlar	0,22	246/6.7/1
Yağlar	0,14	386/6.7/1
Proteinler	0,13	-

Toksik Maddeler

Düşük konsantrasyonlarda anaerobik sistemlere olumlu etkileri olan birçok katyon (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum) yüksek konsantrasyonlarda toksik etkilere sahiptir. Bir maddenin toksisitesi, ortamdaki konsantrasyonuna, mikroorganizmalarla temas süresine, çamur yaşı ve benzeri parametrelere bağlıdır. Bazı metal iyonlarının yararlı ve inhibisyona sebep olan konsantrasyonları Tablo 1.4 'de verilmektedir [40].

Tablo 1.4. Bazı katyonların anaerobik arıtmaya yararlı ve inhibisyon konsantrasyonları [40]

Katyon	Konsantrasyon mg/L		
	Yararlı	Orta derecede inhibisyon	Kuvvetli inhibisyon
Sodyum	100-200	3500-5500	8000
Kalsiyum	100-200	2500-4500	8000
Magnezyum	75-150	1000-1500	3000
Potasyum	200-400	2500-4500	12000

Hidrojen sülfür özellikle metanojenler için oldukça toksik bir maddedir 200-300 mg/L' nin üzerindeki toplam çözünmüş sülfür konsantrasyonları anaerobik sistemler için toksiktir. Sülfür toksisitesi atıksuyun pH'sına bağlı olarak değişmekte olup, yüksek pH'larda sülfürün daha az toksik olan HS⁻ formu, düşük pH'larda ise daha toksik H₂S formu baskın hale gelmektedir. Nötral pH'da ise bu iki form ortamda eşit konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

Protein ve üre içeren organik maddelerin hidrolizi sonucu açığa çıkan amonyak, sistemin pH'sına bağlı olarak inhibisyona sebep olmaktadır. Yüksek pH'larda amonyum azotu (NH₄⁺), serbest amonyağa (NH₃) dönüşürken, düşük pH'larda (pH< 7,2) bunun tersi gerçekleşmektedir. Serbest amonyak anaerobik bakteriler için daha toksik olup, kritik konsantrasyonu 100-200 mg/L'dir. Amonyak gazının sebep olduğu inhibisyon etkisinin eşik konsantrasyonu amonyum iyonundan daha düşüktür. Tablo 1.5'de amonyum azotunun anaerobik arıtmaya etkisi verilmiştir [40].

Tablo 1.5 Amonyum azotunun anaerobik arıtmaya etkisi [40]

NH ₄ -N mg/L	Anaerobik arıtmaya etkisi
50-200	Yararlı
200-1000	Zararlı etkisi yok
1500-3000	pH 7,4-7,6 da inhibisyon
>3000	Toksik

Serbest uçucu asitler 1000-2000 mg/L konsantrasyonunda toksik olmaya başlar. Propiyonik asit, asetik asitten daha toksik olup uzun zincirli yağ asitleri de uçucu asitlerle aynı konsantrasyonlarda sistemi inhibe etmektedir.

Bakır, çinko, nikel ağır metallerin düşük fakat çözünmüş konsantrasyonları anaerobik prosesler için toksik olmaktadır. Ağır metallerin asetik asit ve n-bütirik asit üreten mikroorganizma türlerinde olan toksik etkisi, $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$ ve $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$ şeklinde ifade edilmektedir [41]. Buna göre en toksik bakır olup en az zararlı olan kurşundur.

1.4. ATIKSULARDA KOİ BİLEŞENLERİ

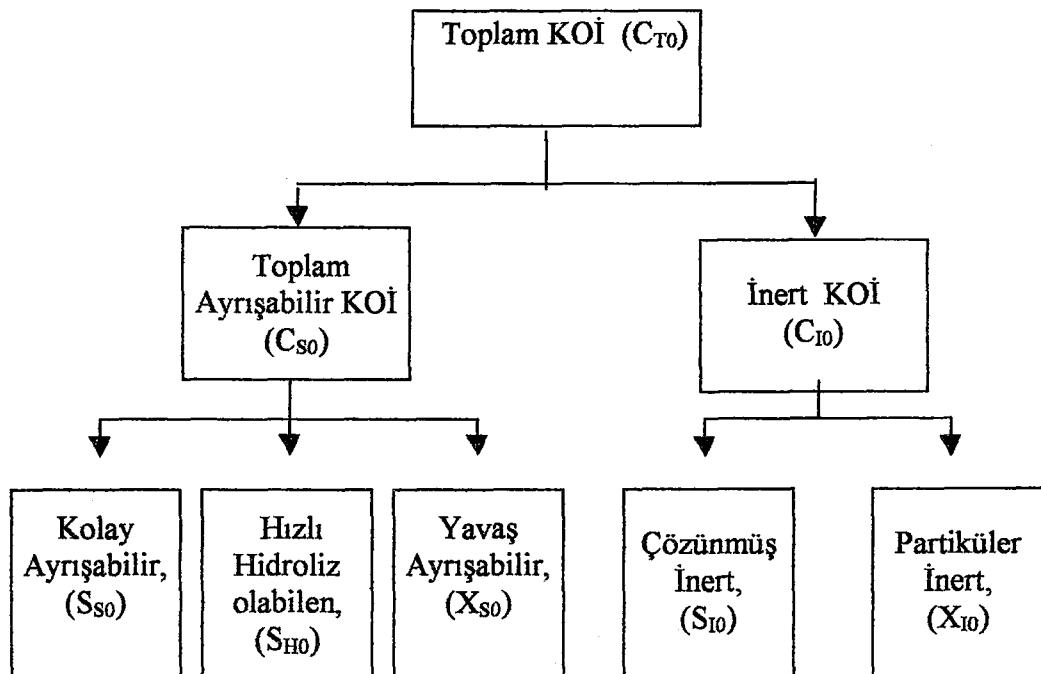
Atıksu karakterizasyonunda organik madde içeriği, hem proses kinetiği hem de çıkış suyu kalitesi açısından önem taşımaktadır. Biyolojik olarak ayrışabilir ve inert maddeler arasında bir ayırım yapamamasına karşın, biyokütle ve elektron eşdeğeri cinsinden çözünmüş oksijen arasında uygun ilişkiler kurulabilmesini sağladığından, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) parametresi fraksiyonların belirlenmesinde kullanılmaktadır [44].

Organik karbonu karakterize eden KOİ parametresi, biyolojik olarak farklı ayrışabilme özellikleri gösteren kısımlardan oluşmuştur. Bu durumda, toplam KOİ, C_{T0} , toplam ayrışabilir ve inert KOİ olarak iki kısma ayrılmaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan ya da inert KOİ, S_{I0} , reaktördeki biyokimyasal reaksiyonlardan etkilenmeksizin biyolojik arıtmaya girdiği gibi çıkarken, partiküler inert KOİ, X_{I0} , aktif çamur tarafından bünyesine alınır ve birikime uğrar, atılan çamur ile sistemden ayrılır.

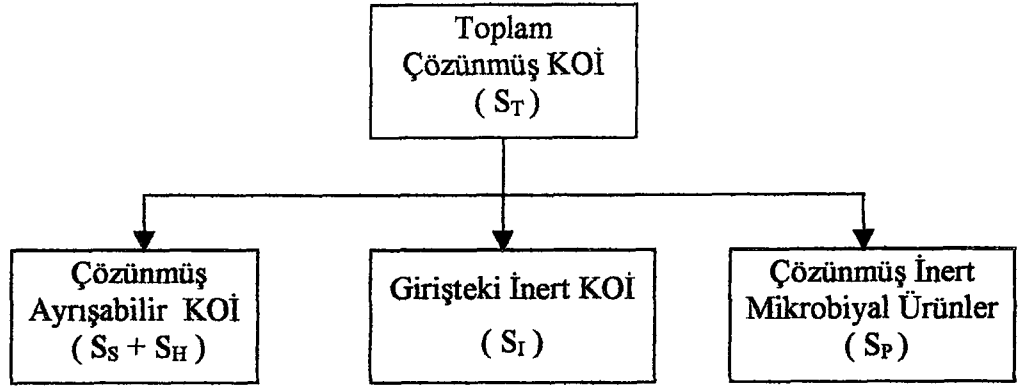
Biyolojik ayrışabilir KOİ, kolay ayrışabilir KOİ, S_{S0} ve yavaş ayrışabilir KOİ, X_{S0} den oluşmaktadır. Bu iki bileşen farklı biyolojik ayrışma hızlarına sahiptir. Her bir fraksiyon kendi içinde çok sayıda farklı biyolojik ayrışma hızlarına sahip fraksiyonlardan oluşup, bu farklılık dar bir aralıkta gerçekleştiğinden iki ana bileşen olarak tanımlanmıştır. [42]

Önerilen bir modelde partiküler organikler olarak tanımlanan, biyolojik olarak yavaş ayrışabilir kısım, partikül boyutuna göre çözünmüş, kolloidal ve kompleks yapıda organik maddelerden oluştuğu kabul edilmiştir [34]. Bu maddelerin kullanılabilmesi için hücre dışı hidrolize uğraması gereklidir. Hidroliz, biyolojik olarak yavaş ayrışan organik maddelerin kullanım hızından dolayı hız sınırlayıcı adımı oluşturmaktadır. Atıksuda bulunan farklı yapıdaki maddeler için hidroliz hızının tek bir değeri bu bileşenin karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır. Bu bileşenle ilgili yeni yaklaşım, hızlı hidroliz olabilen KOİ, S_{H0} ve yavaş hidroliz olabilen KOİ, X_{S0} şeklindedir [43,10]. Bu bileşenler Şekil 1.3' de gösterilmektedir.

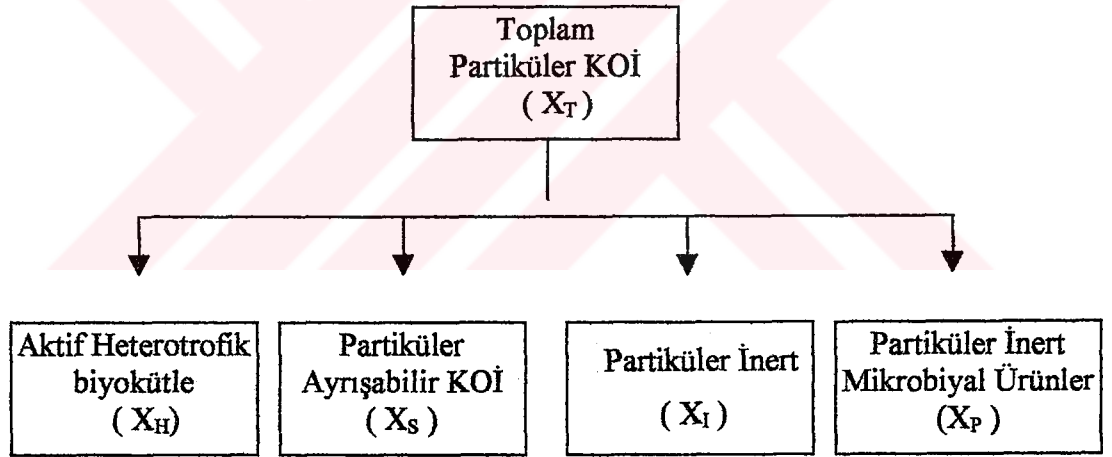
Biyolojik arıtmada çıkış akımında, giriş akımından farklı bir KOİ yapısı görülmektedir. Çözünmüş KOİ, S_T , atıksudan kaynaklanan ve sisteme girdiği gibi çıkan biyolojik olarak ayrışmayan kısım, S_I , biyolojik reaksiyonlardan kalan az miktarda biyolojik olarak ayrışabilir KOİ ve kalıcı çözünmüş KOİ, S_P 'yi içermektedir (Şekil 1.4a). Partiküler KOİ ise çıkış akımında 4 fraksiyona sahiptir (Şekil 1.4b). Bunlar, reaksiyonu gerçekleştiren aktif heterotrofik biyokütle X_H , partiküler yavaş ayrışabilir KOİ X_S , reaksiyona uğramadan çıkan girişteki partiküler inert X_I ve reaksiyon sırasında oluşan partiküler inert mikrobiyal ürünler (X_P) dir [6].



Şekil 1.3. Atıksudaki KOİ fraksiyonlarının dağılımı



(a) Çözünmüş KOİ Bileşenleri



(b) Partiküler KOİ Bileşenleri

Şekil 1.4. Çıkış akımındaki KOİ fraksiyonları dağılımı [29].

1.4.1. KOİ Bileşenlerinin Belirlenmesi

Yukarıda belirtildiği gibi atıksuda S_I , S_S , X_S , S_H , X_I fraksiyonları bulunmaktadır. Aşağıda bu fraksiyonlardan inert niteliktekilerin belirlenmesine ait yöntemler açıklanmaktadır.

- **Çözünmüş ve Partiküler İnert Madde (S_I , X_I) Belirleme Yöntemleri**

Arıtma tesisinden çıkan arıtılmış atıksuda, biyokütle tarafından üretilen çözünmüş ve partiküler formda (S_P , X_P) ürünler ile arıtma tesisine giren ayrışmayan çözünmüş ve partiküler inert (S_I , X_I) madde bulunmaktadır. Buna bağlı olarak arıtma tesisinin arıtma verimi büyük ölçüde değişmektedir.

Literatürde çeşitli türdeki atıksular üzerinde yapılan inert fraksiyonlar, araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Belli bir çamur yaşına sahip kesikli reaktörden alınan numunelerde değeri nihai çözünmüş kalıcı KOİ, S_I' ya eşit olduğu varsayılan değerler saptanmıştır [43]. Diğer bir çalışma çamur yaşı 10 ile 20 gün arasında olan aktif çamur sistemlerinde çıkıştaki çözünmüş KOİ nin girişteki inert KOİ' ye eşit olacağını ifade etmektedir [6]. Ancak yapılan bu çalışmalar bakteriler tarafından üretilen inert ürünleri (S_P) göz önüne almamış olmaktadır. Task Grup tarafında önerilen metoda göre, inert fraksiyonların (S_I , X_I , S_P , X_P) belirlenmesinde Y_H , b_H , f_{EX} kinetik sabitlerine ihtiyaç duymaktadır. Orhon ve diğerleri tarafından önerilen diğer bir yöntemde de toplam atıksu ve az miktarda biyokütle ilavesi yapılan kesikli reaktörde yürütülen deney metodunda da yukarıda ifade edilen 3 kinetik sabite ihtiyaç duyulmaktadır [5].

1.4.1.1. Germirli ve Diğerleri Tarafından Önerilen Metod :

Germirli [44], kesikli bir sistemde, kolay ayrışabilen organik madde S_s , tamamen tükendiği zaman, KOİ profilinin bir minimuma ulaştığını ve bu noktada kalan organik maddenin ise S_R ve S_I' nin toplamından ibaret olduğunu belirtmiştir. Germirli çalışmasında, giriş suyundaki S_I' in belirlenmesi için iki farklı yöntem önermiştir. Her iki yöntemde de inert fraksiyonu tayin edilecek atıksu yanında farklı bir organik madde olarak, organik kısmının tamamen ayrıştığı kabul edilen glikoz kullanılmıştır. Atıksuyun partiküler KOİ' sinin çözünmüş KOİ' sine yakın olması halinde Germirli ve diğ. (1991) tarafından önerilen metod kullanılmaktadır. [6] Deneylerde kullanılan biyokütlenin alıştırılma işlemi doldur-boşalt reaktörlerde, alışmış mikroorganizma ve besi maddesi ilavesiyle yürütülmektedir. Biyokütlenin alıştırılması % 50 glukoz çözeltisi ve % 50 atıksu kullanılarak gerçekleştirilir.

Aşağıda bu metodlar açıklanacaktır :

1.4.1.1.1 Karşılaştırmalı Metod :

Bu metodda daha önceden glukoz-atıksu karışımına alıştırılmış biyokütle ile aşılana bir süzölmüş atıksu, diğeri glukoz ile beslenen iki aerobik kesikli reaktör kullanılır ve çözönmüş KOİ değeri zamana karşı izlenir (Şekil 1.5). Çözönmüş KOİ profili minimuma ulaştığında, aradaki farktan çözönmüş inert madde S_I belirlenir. Deneyde aynı KOİ değeriyle başlayan iki reaktör kararlı hale geldiğinde;

$$(S_I)_{Atıksu} = (S_I + S_P)_{Atıksu} - (S_P)_{Glukoz} \quad (1.7)$$

sonucuna varılır. Bu yöntemde,

$$(S_P)_{\text{Atıksu}} \cong (S_P)_{\text{Glukoz}} \quad (1.8)$$

kabulü yapılmaktadır.

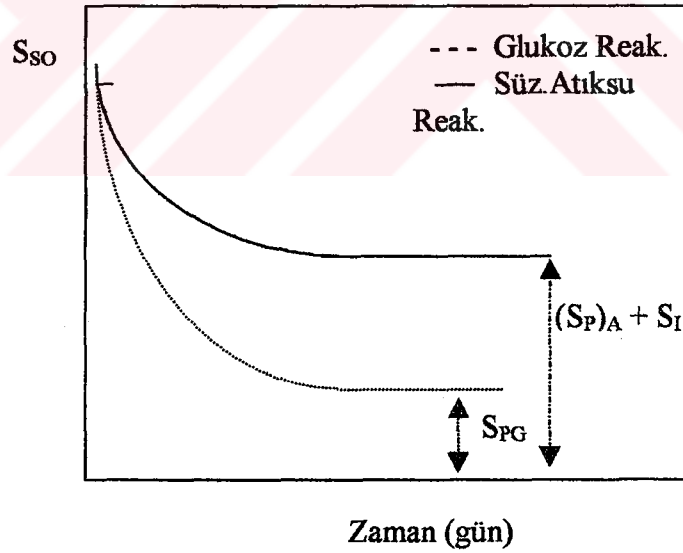
Bu yaklaşım iki reaktörü de aynı başlangıç KOİ'sine sahip olduğunda geçerlidir. Bir Y_I dönüşüm katsayısı tanımlamasıyla, S_I 'in S_{T0} 'la ilişkisi şöyledir:

$$Y_I = S_I / S_{T0} \quad (1.8)$$

Mikrobiyal aktivite tarafından oluşturulan çözünmüş inert KOİ'nin dönüşümü olan Y_P ise;

$$Y_P = (S_R - S_I) / (S_{T0} - S_I) = S_P / S_{S0} \quad (1.9)$$

olarak tanımlanmıştır.



Şekil 1.5. Karşılaştırmalı metoda göre KOİ profilleri

1.4.1.1.2 Kademeli Metod :

Bu yöntemle göre, kesikli reaktörde aynı konsantrasyonda seyreltik çözünmüş atıksu üzerine kademeli olarak artan konsantrasyonlarda glukoz ilavesi ile elde edilen sistemlerin, düşük konsantrasyonda aşı mikroorganizma ilave edilerek işletilmesi ve reaktördeki çözünmüş KOİ değerlerinin zamana karşı izlenmesi adımlarından oluşmaktadır [12]. Buna göre karşılaştırmalı yöntemde olduğu gibi reaktörler her birinde süzölmüş KOİ sabit bir S_R değerine ulaşana kadar işletilir. Bu artık KOİ'nin atıksudan veya mikrobiyal aktivitelerden gelen çözünmüş inert organiklerden kaynaklandığı farz edilir :

$$S_R = S_P + S_I \quad (1.10)$$

(1.8) ve (1.9) eşitlikleriyle birleştirilen bu ifade lineer bir denklem verir:

$$S_R = Y_P S_{T0} + (1 - Y_P) S_I \quad (1.11)$$

Bu yöntemle, her bir reaktördeki S_I konsantrasyonu (reaktörlerde eşit miktarda atıksu bulunduğu için) sabit tutulmakta, ancak S_{S0} konsantrasyonları farklı olduğundan farklı S_R değerlerine ulaşılmaktadır. Bütün reaktörlerdeki çözünmüş KOİ değerlerinin ulaştıkları nihai değerler esas alınarak çözünmüş KOİ'ye karşı, çözünmüş giriş KOİ değerleri çizilmiş ve bu doğrunun KOİ eksenini kestiği değer, atıksuyun çözünmüş inert KOİ değeri olarak hesaplanmıştır.

1.4.1.2. Orhon ve Diğerleri Tarafından Önerilen Metod :

Giriş atıksuyunda çözünmüş ve partiküler inert maddeleri belirleyen sadece deneysel ölçümlere dayalı yeni bir metod önerilmiştir [5], [16]. Atıksuyun partiküler KOİ' sinin yüksek olması durumunda kullanılması önerilmektedir.

Bu yöntemde, girişteki ve reaksiyon sırasında oluşan çözünmüş inert organikler ayrı olarak tanımlanmalı ve partiküler inert madde tayininde S_p girişiminden kaçınılmalıdır. Ayrıca Y_H , b_H ve f_{EX} gibi diğer stokiometrik ve kinetik sabitlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu deneysel yaklaşım, çözünmüş ve partiküler mikrobiyal ürünleri (S_p , X_p) ve girişteki biyolojik ayrışabilir KOİ (C_{s0})' nin bir fraksiyonu olarak kabul edilen X_p ' yi kullanır. Deneysel çalışmada biri süzölmüş (S_{T0}) diğeri toplam atıksu, (C_{T1}) reaktöründen oluşmaktadır. İki reaktörde de biyolojik olarak ayrışabilir tüm substratın kullanıldığı ve tüm biyokütlenin mineralize olduğuna emin olunan, bununla birlikte KOİ ölçümlerinin değişmediği bir eşik değere ulaşınca kadar yeterince uzun bir süre toplam ve çözünmüş KOİ değerleri izlenir. Her iki reaktöre önceden aklime olmuş çok az miktarda (10-50 mg UAKM/l) biyokütle ilave edilir [8]

Toplam atıksu için (1. Reaktör) deneyin başlangıcında KOİ içeriği,

$$C_{T0} = S_{s0} + X_{s0} + S_I + X_I = C_{s0} + S_I + X_I \quad (1.12)$$

İkinci reaktör için çözünmüş KOİ ise şu şekilde verilebilir:

$$S_{T0} = S_{s0} + S_I \quad (1.13)$$

Deneyin sonunda, tüm biyolojik aktivite sona erdiğinden ($X_H = 0$) ve tüm ayrışabilen substrat tükendiğinden ($S_S = 0$, $X_S = 0$) toplam atıksu ile beslenen birinci reaktör için toplam ve çözünmüş KOİ aşağıdaki gibi formüle edilebilir:

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1} \quad (1.14)$$

$$S_{T1} = S_{P1} + S_I \quad (1.15)$$

Buna göre;

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I \quad (1.16)$$

Süzülmüş atıksu ile beslenen ikinci reaktör için aynı değerler:

$$C_{T2} = S_{P2} + S_I + X_{P2} \quad (1.17)$$

$$S_{T2} = S_{P2} + S_I \quad (1.18)$$

Buna göre;

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} \quad (1.19)$$

Bu deneysel prosedür şu kabule dayanır: Mikrobiyal olarak üretilen partiküler ve çözünmüş KOİ, X_P ve S_P ; girişteki biyolojik olarak ayrışabilen KOİ' nin (C_{S0}) fraksiyonlarıdır.

Buna göre I. reaktörde;

$$X_{P1} = Y_{XP} \cdot C_{S0} \quad (1.20)$$

$$S_{P1} = Y_{SP} \cdot C_{S0} \quad (1.21)$$

Diğer taraftan ikinci reaktörde geçerli olan formüller:

$$X_{P2} = Y_{XP} \cdot S_{S0} \quad (1.22)$$

$$S_{P2} = Y_{SP} \cdot S_{S0} \quad (1.23)$$

I. reaktörde giderilen toplam KOİ;

$$\Delta C_{T1} = C_{T0} - C_{T1} = C_{S0} - S_{P1} - X_{P1} \quad (1.24)$$

olarak verilebilir.

(1.20) ve (1.21) eşitliklerinin kullanılmasıyla bu denklem düzenlenecek olursa:

$$\Delta C_{T1} = (1 - Y_{XP} - Y_{SP}) \cdot C_{S0} \quad (1.25)$$

Aynı şekilde II. reaktör için:

$$\Delta C_{T2} = S_{T0} - C_{T2} = S_{S0} - S_{P2} - X_{P2} \quad (1.26)$$

yazılabilir.

(1.22) ve (1.23) eşitlikleri kullanıldığında ;

$$\Delta C_{T2} = (1 - Y_{XP} - Y_{SP}) \cdot S_{S0} \quad (1.27)$$

olur.

X_{P2} deneylerde doğrudan ölçülmektedir. (1.20) ve (1.22) numaralı eşitlikler birleştirilirse;

$$X_{P1} = X_{P2} (C_{S0} / S_{S0}) \quad (1.28)$$

elde edilebilir.

Benzer şekilde (1.25) ve (1.27) eşitliklerinin birleştirilmesi C_{S0} / S_{S0} yerine doğrudan ölçülen $\Delta C_{T1} / \Delta C_{T2}$ oranının kullanılmasına imkan verir. Buna göre;

$$X_{P1} = X_{P2} (\Delta C_{T1} / \Delta C_{T2}) \quad (1.29)$$

(1.16) denkleminde X_I çekilirse;

$$X_I = C_{T1} - S_{T1} - X_{P1} \quad (1.30)$$

elde edilir. (1.29) denklemi bu eşitlikte yerine konulursa;

$$X_I = C_{T1} - S_{T1} - (C_{T2} - S_{T2}) \Delta C_{T1} / \Delta C_{T2} \quad (1.31)$$

elde edilir. Bu denklemdeki tüm değerler deneysel olarak ölçülebilmektedir.

(1.15) denkleminde (1.18) ifadesi çıkarılırsa;

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} \quad (1.32)$$

elde edilir. (1.19) ve (1.21) denklemleri birbirine oranlanırsa;

$$S_{P1}/S_{P2} = C_{S0}/S_{S0} \quad (1.33)$$

elde edilir. C_{S0} / S_{S0} yerine $\Delta C_{T1} / \Delta C_{T2}$ kullanılabildiğinden;

$$S_{P1}/S_{P2} = \Delta C_{T1}/\Delta C_{T2} \quad (1.34)$$

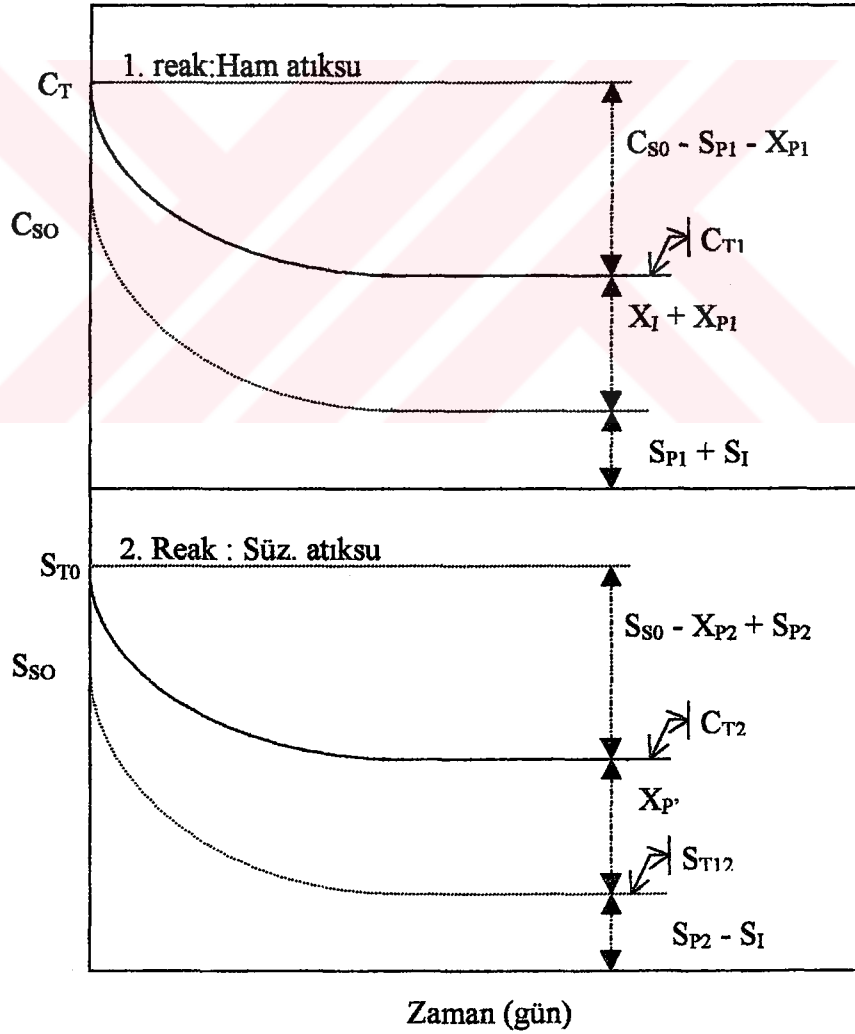
olur. Buna göre;

$$S_{P1} = (S_{T1} - S_{T2}) / [1 - (\Delta C_{T2} / \Delta C_{T1})] \quad (1.35)$$

yazılabilir. (1.15), (1.34) ve (1.35) eşitlikler kullanılırsa;

$$S_I = S_{T1} - \frac{S_{T1} - S_{T2}}{1 - (\Delta C_{T2} / \Delta C_{T1})} \quad (1.36)$$

elde edilir. (1.31) eşitliğinde verilen X_I denklemi gibi (1.36) eşitliğindeki tüm değerlerde deneysel olarak bulunabilir.



Şekil 1.6. Ham atıksu-Süzülmüş atıksu reaktörleri İnert KOİ profilleri

1.5. İLAÇ ENDÜSTRİSİ

1.5.1. İlaç Sanayi Endüstriyel Prosesinin Tanımlanması

İlaç endüstrisi kirlenme açısından önem taşıyan endüstriyel faaliyetlerden biridir. Hammadde üretimi, kullanılan proses, tesis büyüklüğü bakımından tesisten tesise farklılıklara sahiptir.

Bu endüstride, ilaçlar kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerle üretilmektedir. Bu proseslerin %87'sini kesikli prosesler oluşturmaktadır. Kullanılan bu farklı prosesler sebebiyle endüstride üretilen ürün cinsine, miktarına, tesis içi geri kazanımına bağlı olarak üretimden kaynaklanan atıksular miktar ve karakter bakımından oldukça değişken bir yapı sergilemektedir [45], [46].

İlaç endüstrisi beş alt kategoride sınıflandırılmaktadır. Bu kategoriler oluşturulurken üretim prosesi, kullanılan hammadde, oluşan ürün, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliği göz önüne alınmaktadır [45].

Bu alt kategoriler: A) Fermantasyon B) Biyolojik ve tabii ekstraksiyon C) Kimyasal sentez D) Formülasyon E) İlaç araştırma olarak isimlendirilir.

Çalışmamızda kullanılan atıksu kimyasal sentezle üretim yapan bir ilaç fabrikasından alınmıştır. Aşağıda kimyasal sentez prosesi tanıtılmıştır.

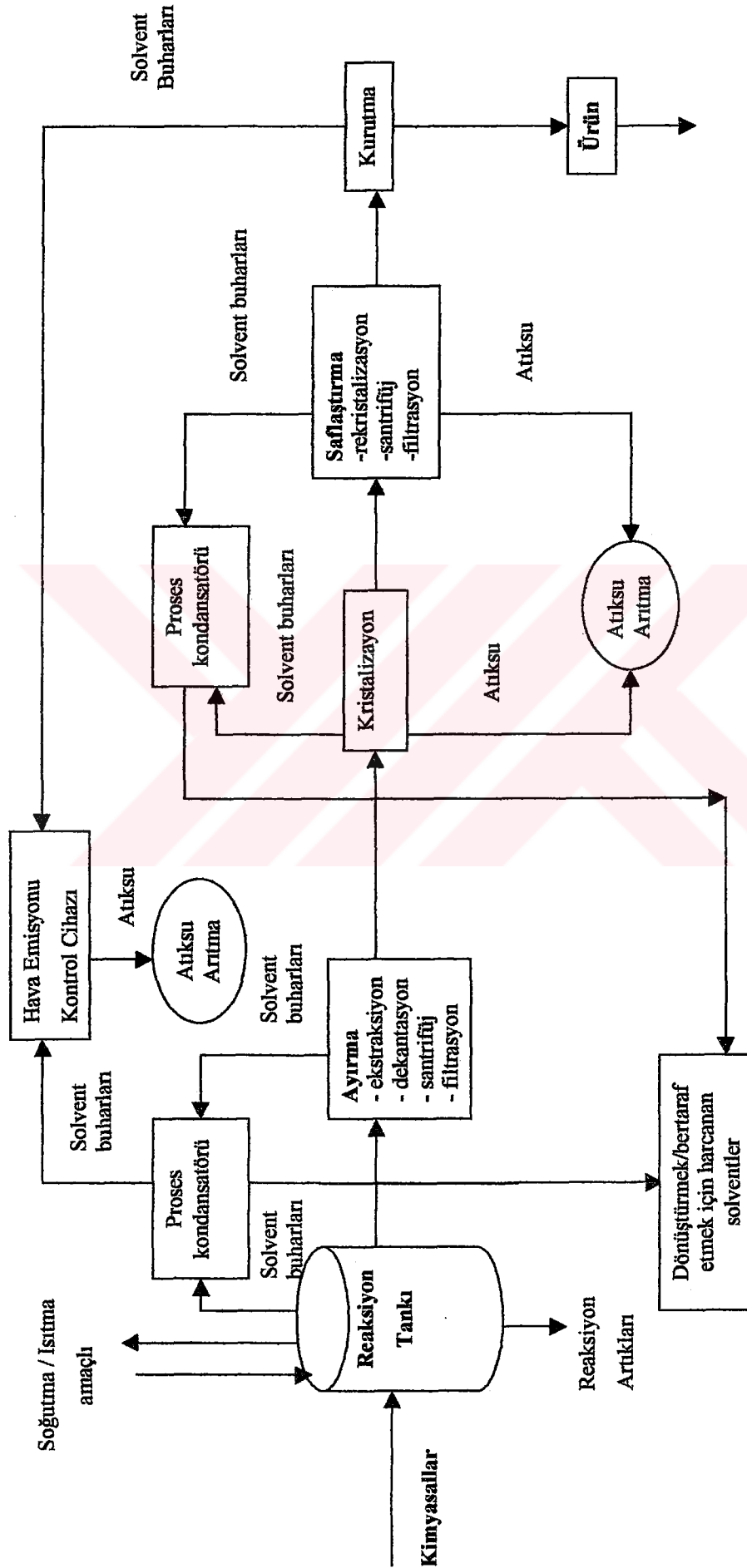
1.5.2. Kimyasal Sentez

Geniş bir çeşitliliğe sahip ilaçlar, sayısız tipte kimyasal reaksiyonlar, geri dönüşüm prosesleri ve organik ve inorganik reaktifler ve katalizörler gibi kimyasallar kullanılan kimyasal sentez ile üretilir. Ayrıca, bu kimyasal maddelerin bir çoğunu solventler ve önemli kirleticiler olarak sıralanmıştır. Proseslerde tüketilen birincil kirleticiler benzen, toluen, ksilen, sikloheksan, piridin gibi kimyasallar birincil kirleticilerdir [45].

Her bir ilaç genellikle piyasadaki üretim talebine bağlı olarak birkaç haftayı veya birkaç ayı bulan bir dönemde üretilir. Bu üretim dönemi sonunda, proses ekipmanları temizlenir ve farklı ham maddeler tüketilen, farklı bir reçete uygulanan ve farklı atıklar üretilen tamamen farklı bir üretim yapmak için kullanılır.

Genel olarak kimyasal sentez sırasında ardışık reaksiyonlarda arzu edilen üretimi sağlamak için karıştırma, kaynatma, soğutma, kristalizasyon gibi uygulamalar için farklı ekipmanlara sahip birkaç kesikli reaktör kullanılır. Reaktörlerde aynı zamanda solvent ekstraksiyonu da uygulanabilmektedir.

Solventler reaksiyon vasıtası olmaları kadar ürün geri kazanımı ve saflaştırma için de kullanışlıdır. Gazlar, katılar ve yüksek viskoz gibi maddeler çözünür ve moleküller solventler kullanılarak birbirlerine yaklaştırmaya zorlanır. Moleküllerin yüksek ayrılma hızından ileri gelen istenmeyen ısınmaları önlemek için reaksiyonların üstünde hız sınırlayıcılar olarak hareket ederek reaksiyon ısını kontrol etme özelliğine sahiptirler. Genel olarak tüm sistemlerde solventler ayrılabilir ve distilasyon kolonu üniteleri ve diğer solventler kullanımıyla esas sıvıdan ve ürün çözeltisinden geri kazanılabilirler[46]. Kimyasal sentez proseslerinin sıvı atıkları esas olarak şu işlemlerden kaynaklanır (Şekil 1.7.) :



Şekil 1.7. Kimyasal Sentez için basitleştirilmiş Proses Akış Diyagramı [47].

Kimyasal sentez proseslerinde üretilen atık akımları değişik işlemler, kullanılan reaksiyonlar ve ham maddeler nedeniyle sayısız ve oldukça komplekstir. Dönüşmemiş kimyasallar, organik solvent bazlı reaksiyon yan ürünlerinden oluşan esas bir sıvı organik sentezin neredeyse her aşamasında üretilmektedir. Proses aynı zamanda asitler, bazlar, siyanür ve metalleri üretebilir. Harcanan solventler distilasyon ve ekstraksiyonla yerinde geri kazanılabilir. Uçucu solventlerin kullanımı solvent buharlarını dönüştürmek için arıtıcılar veya kondansatörler kullanımıyla indirgenebilen hava emisyonlarına da yol açabilir.

Bu endüstri atıksuları karışabilir solventler, filtratlar, konsentratlar, ekipman yıkama suları, dökülmeler sonucu oluşan akıntıları içerir. Bu atık akımlarından bazıları biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olabilir [46]. Atık akımının konsantrasyonunu veya toksisitesini deşarja uygun hale getirmek amacıyla ön arıtma öncelikli olarak gerekli olabilir. Kimyasal sentez prosesi atıksuları yüksek BOİKOİ ve AKM konsantrasyonlarına sahiptir. Bu tip atıksuların pH'sı 1-11 aralığındadır. Türkiye'de kimyasal sentez prosesini kullanan bir tesise ait atıksu karakterizasyonu Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.6 Kimyasal Sentezle Üretim Yapan Bir Tesisin Atıksu Karakterizasyonu [48].

Parametre	Değer
BOİ ₅ (mg/L)	3370
KOİ (mg/L)	16100
TKN (mg/L)	540
BOİ/KOİ	0.21

2. MALZEME VE YÖNTEM

Yüksek kirliliğe sahip kuvvetli endüstriyel atıksuların aerobik ve anaerobik arıtımında inert KOİ oluşumlarının incelendiği bu çalışmada, sistemin S_{T0}/X_0 oranının, başlangıçtaki biyokütle konsantrasyonunun, X_0 inert fraksiyonlar üstündeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde aerobik ve anaerobik sistemlerden geçecek olan atıksuyun bu sistemler üzerindeki inhibisyon etkisinin ne olacağı belirlenmeye çalışılmıştır. İkinci bölümde ise yapılan inhibisyon çalışmaları sonucundan yola çıkılarak farklı S_{T0}/X_0 oranları kullanılmış ve anaerobik tam karışimli reaktörlerde atıksuda inert KOİ oluşum süreci incelenmiştir. Başlangıçtaki biyokütle konsantrasyonu ve çıkış suyu UYA konsantrasyonları, pH, alkalinite, mikrobiyolojik parametreler çalışılmış ve inert KOİ oluşumları araştırılmıştır.

2.1. Ham Atıksu Özellikleri

Tezin deneysel çalışmalarında; biyolojik sistemlerde bakteriyel topluluğu olumsuz yönde etkileyecek içeriğe ve toksisiteye sahip kuvvetli bir endüstriyel atıksu olan ilaç endüstrisi atıksuyu kullanılmıştır. Kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç fabrikasının biyolojik arıtmaya giriş kısmından 25.05.2001 ve 20.03.2002 tarihleri arasında farklı zamanlarda alınmış olan numunelerden elde edilen sonuçlara göre bu atıksuyun karakterizasyonu aşağıdaki gibidir:

Tablo 2.1 . Atıksu Karakterizasyonu.

Parametre	Değer
KOİ (mg/L)	12000-18000
BOİ ₅ (mg/L)	2500-3500
TKN	500-1700
NH ₄ -N	100-250
PO ₄ -P	0.05-0.25
Alkalinite(mg/l CaCO ₃)	800-1300
AKM	100-150
TUYA(mg/l HaC)	2000-3000
pH	5.9-6.8

2.2. Biyolojik Arıtma Sistemlerinde Yüksek Kirlilikte Bir Atıksuyla İnert KOİ Oluşumları

Bu bölümde aynı başlangıç KOİ'sine ve biyokütle konsantrasyonuna sahip biri anaerobik; diğeri aerobik olarak işletilen iki tam karışımlı kesikli inert KOİ seti kurulmuştur. Setlerde karşılaştırmalı metoda uyulmuştur.

2.2.1. Anaerobik Reaktör

Anaerobik kesikli reaktörlerde ilaç atıksuyuyla inert KOİ çalışması yürütülmüştür. Çözünmüş inert KOİ, S_I nın belirlenmesi için atıksuyun S_{T0} / C_{T0} oranı da gözönünde bulundurularak toplam atıksu ve aynı KOİ eşdeğerinde hazırlanmış glukoz çözeltisi 3'er litrelik hacimde iki ayrı reaktöre konarak 50 mg/L UAKM konsantrasyonunu sağlayacak şekilde biyokütle ilavesi yapılmıştır. Reaktörlere besi maddesi ilave edilmiştir (Tablo 2.2). Deneyler süzölmüş KOİ eğrilerinde bir platoya ulaşana dek sürdürölmüştür.

Anaerobik kesikli reaktör olarak 5 litrelik erlenler kullanılmıştır. Reaktörlerin sıcaklığı, ısısı termostatla 35 °C'de tutulan bir odada sabit tutulmuştur. Reaktörlerin ağzı, azot gazı girişı, gaz çıkışı ve numune çıkışını sağlayan lastik mantarlarla kapatılmıştır. Bu amaçla mantar üzerine cam borular yerleştirilmiştir. Gaz çıkışı borusu bir hortumla içi su dolu bir mezür içine daldırılmıştır.

Tablo 2.2 Anaerobik reaktörlerde kullanılan besi çözeltisinin kompozisyonu .

Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4Cl	400
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400
KCl	300
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	40
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
KI	10
$(\text{NaPO}_3)_4$	0.5
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5
NH_4VO_3	0.5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
ZnCl_2	0.5
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
H_3BO_3	0.5
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5
NaSeO_3	10
Sistein	400

2.2.2. Aerobik Reaktör

İlaç atıksuyuyla aerobik sistemde inert KOİ oluşumunun incelendiği bu bölümde kesikli reaktör olarak 1 litre hacimli silindirik cam reaktörler kullanılmıştır. Havalandırma amacıyla akvaryum tipi havalandırıcılar kullanılmıştır.

Çözünmüş inert KOİ, S_I nın belirlenmesi için bir önceki kısımda olduğu gibi atıksuyun S_{T0} / C_{T0} oranı dikkate alınarak, biri toplam atıksu, diğeri aynı başlangıç KOİ konsantrasyonuna sahip glukoz çözeltisi 1'er litrelik hacime sahip iki ayrı reaktöre ilave edilerek 50 mg/L UAKM konsantrasyonunu sağlayacak biyokütle ile aşılacaktır. Reaktörlerin süzölmüş KOİ eğrilerinde bir platoya ulaşana dek deneyler sürdürölmüştür. Atıksu içeriğindeki uçucu nitelikteki solvent, alkol, eter gibi aromatik orijinli uçucu maddelerin varlığı da göz önünde bulundurularak; söz konusu maddelerin havayla sıyrılma yoluyla atmosfere karışarak sistem KOİ'sinde bir azalmaya yol açabileceği varsayımından hareketle, diğeri reaktörlerle aynı başlangıç KOİ'sine sahip, fakat biyokütle içermeyen bir şahit reaktör kurulmuş ve aynı deney şartlarında diğeri iki reaktörle aynı periyodik süreçte süzölmüş KOİ değeri izlenmiştir.

2.3. S_{T0} / X_0 Oranı, İntert KOİ Oluşumu Üzerine Etkisinin İncelenmesi

S_{T0} / X_0 oranının İntert KOİ oluşumu üstündeki etkisinin incelenmesi amacıyla aynı başlangıç KOİ sine sahip fakat başlangıçtaki biyokütle oranı kademeli olarak artan farklı S_{T0} / X_0 oranına sahip 5 ayrı tam karışimli kesikli anaerobik inert KOİ seti kurulmuştur. 1 litrelik hacme sahip kesikli silindirik cam reaktörlerde çalışılmış; karıştırma ve ısıtma termostat ve karıştırma hızı ayarlanabilen, termostatl çalkalayıcı ile sağlanmıştır. Sıcaklık 35 °C de sabit tutulmuştur.

2.4. Aklimasyon

Bu bölümde anaerobik ve aerobik çamurun atıksuya alıştırılması işlemini anlatılacaktır.

2.4.1. Anaerobik Reaktörlerde Aklımasyon

Paşabahçe Tekel Rakı Fabrikası Anaerobik Arıtma Tesisi'nden alınan anaerobik granüle çamur, takriben 1 gün boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra aklımasyon çalışmalarına geçilmiştir. 5 litrelik erlen tipi anaerobik tam karışımli bir reaktörde %50 glukoz ve % 50 atıksu karışımıyla beslenmiştir.

Anaerobik proseslerde 300-500 / 5 / 1 aralığında olması istenen KOİ / N / P oranı; bu sistem için 400 / 5 / 1 olarak seçilmiş ve kullanılan ilaç atık suyunun da karakterizasyonu göz önünde bulundurularak bu değerlere uygun olarak sürdürülmüştür. (Tablo 2.1)

Reaktörlerde azot ve fosfor ihtiyacı; üre ve KH_2PO_4 ilavesi ile sağlanmıştır. Deneylerin başlangıcında asit bakterilerinin metanojenler üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak, dolayısıyla UYA lerinin nötralizasyonu ve karbondioksit dengesi için, herbir mg/L KOİ için 1 mg/L CaCO_3 ilave edilmiştir. Bu amaçla, pH ayarlamasında doğrudan bikarbonat alkalinitesi sağladığı ve kolay çözüldüğü için NaHCO_3 kullanılmıştır. Ancak atıksuyun içeriğindeki sodyum tuzu konsantrasyonu ve sodyumun, 3000 mg/L'nin üzerinde olması durumunda, inhibisyon etkisinden dolayı reaktörlerin başlangıç KOİ konsantrasyonları 5000 mg/L nin altında tutulmuştur [49].

2.4.2. Aerobik Reaktörlerde Aklımasyon

Aerobik inert KOİ çalışmasında kullanılacak heterotrofik biyokütle, meyve suyu atıksuyuyla beslenen laboratuvar ölçekli ardışık kesikli aerobik bir reaktörden alınarak alıştırma işlemine başlanmıştır. Laboratuvar şartlarında 1 litrelik doldur-boşalt reaktörlerde aynı KOİ eşdeğerine sahip %50 glikoz ve %50 atıksu karışımıyla

beslenmiştir. Sistemin C/N/P oranı 100/5/1 de tutulmuş, azot ve fosfor ihtiyacı üre ve KH_2PO_4 ilavesi ile sağlanmıştır.

2.5. Anaerobik İnert KOİ setlerinde Mikrobiyolojik Sayım

Bu kısımda 100 W' lık yüksek basınçlı cıva lambalı Epifluorescence mikroskop kullanılarak toplam bakteri popülasyonu ve toplam metan bakteri popülasyonu gözlenmiştir. Numuneler her bir görüş alanına 100-400 tane bakteri düşecek şekilde seyreltilip homojene edilmiş ve "Neubauer Chamber" kullanılarak sayılmıştır. Bu sayım kamerası 0,1 mm derinliğinde ve 1 mm² alanındadır. Bu işlemde Olympus marka 60x10 büyütmeli lensler kullanılarak sayımlar yapılmıştır. Kesin hacmi bilinen (4×10^{-6}) numune sayım kamerası üzerine konularak gerekli sayım işlemine başlanmıştır. Bahsedilen sayım kameralarının rasgele seçilen 5 tanesinde toplam bakteri popülasyonu (metan ve asit) sayılarak ortalaması alınmıştır. Reaktördeki biyokütle konsantrasyonundaki değişikliğin yapacağı etkilerden kaçınmak için bakteri sayımı ml' ye düşen yerine mg UAKM' ye düşen bakteri sayısı şeklinde hesaplanmıştır. Toplam bakteri sayısının ve metan bakterileri sayısının hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır [50], [51] :

$$S = M \cdot SF / V$$

S = Birim hacmindeki bakteri sayısı

M = Herbir karedeki ortalama sayı

SF = Seyrelme Faktörü

V = Hacim

Herbir küçük kare chamber alanı = 1/400 mm²

Alan = 16.1/400 = 0,04 mm²

Hacim = 0,04 mm² . 0,1 mm = 4. 10⁻⁶ mL

2.6. Analiz Yöntemleri

Tüm analizler, Standart Metodlar' da (APHA, 1989) belirtildiği şekilde yapılmıştır [50]. KOİ deneyleri standart metodlar bölüm 5220 B'de belirtilen open reflux metoduna göre, toplam kjehdahl azotu, bölüm 4500- N_{org}B'de belirtilen makro kjehdahl yöntemine göre, fosfor tayini ise bölüm 4500-PB'de belirtilen kalay klorür yöntemine göre yapılmıştır. Süzölmüş numunelerin elde edilmesi, AKM ve UAKM parametrelerinin bulunmasında 1.2 µm por çaplı Whatman GF/C cam elyaf filtre kullanılmıştır. pH ölçümleri için JENWAY 3040 iyon analizör kullanılmıştır.

Uçucu yağ asidi analizlerinde ise Hewlett Packard (HP 5860) marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihazda HP-FFAP 1 µm film kalınlığında 10 ID-(0.53 mm,sıcaklık sınırları 60-230 ° C (max 240) 'de çalışan kapiller kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

Mikrobiyolojik numune sayımlarında model CH30-213E florasan ataşmanlı,model CH-RFL Olympus bioküler laboratuvar mikroskobu kullanılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Atıksu Karakterizasyonu :

Çalışmada kullanılmak üzere bir ilaç fabrikasından 25.05.2001 ve 20.03.2002 tarihleri arasında farklı zamanlarda alınmış olan numuneler üzerinde yapılan analizlerden elde edilen bulgulara göre atıksuyun karakterizasyonu Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

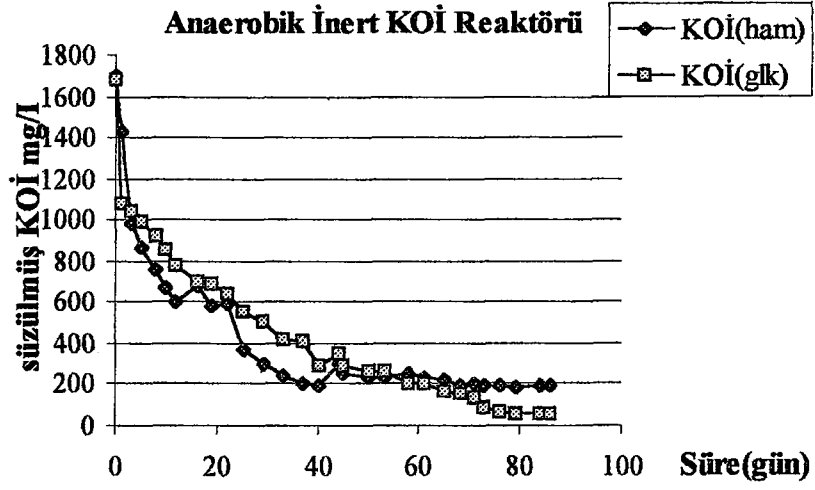
3.2. Ön Çalışma ($S_{T0} / X_0 = 2000 \text{ mg KOİ} / 50 \text{ mg UAKM}$ Olan Anaerobik Ve Aerobik Tam Karışımli Kesikli Reaktörler)

Bu bölümde yüksek kirlilikte bir atıksu olan ilaç atıksuyunun inert KOİ bileşenlerinin bulunması ve bu atıksuyun biyolojik sistemlerdeki davranışının gözlenmesi amacıyla bir ön çalışma yapılmıştır. Toplam KOİ’si 15000 mg/L olan atıksu seyreltilerek başlangıç KOİ’si 2000 mg/L, mikroorganizma konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde reaktörler aşılanmıştır. KOİ değerlerinde bir minimuma ulaşana dek, anaerobik kesikli reaktörlerde süzölmüş KOİ 86 gün süreyle; aerobik reaktörlerde ise 37 gün süreyle izlenmiştir. Anaerobik inert KOİ ve aerobik inert KOİ analiz sonuçları Tablo 3.1a ve Tablo 3.1b’de ve Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Biyolojik Arıtma Sistemlerinde İlaç Atıksuyuyla İnert KOİ Oluşumları.

a) Anaerobik inert KOİ Çalışması Sonuçları

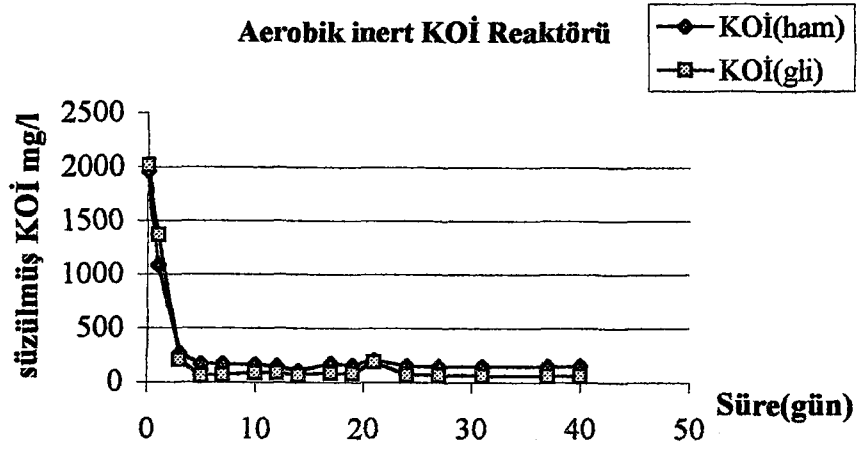
Süre (gün)	Ham atıksu Reaktörü mg/L KOİ	Glikoz Reaktörü mg/L KOİ
0	1700	1683
1	1431	1082
3	985	1037
5	870	990
8	757	925
10	667	859
12	603	777
16	680	696
19	580	693
22	589	641
25	370	551
29	297	510
33	241	415
37	209	410
40	194	289
44	300	355
45	253	296
50	231	261
53	238	264
58	256	207
61	233	201
65	228	163
68	193	158
71	200	139
73	195	89
76	190	70
79	189	54
84	190	55
86	191	55



Şekil 3.1. $S_{TO}/X_0=2000/50$ olan anaerobik inert KOİ seti KOİ değişimi.

b) Aerobik inert KOİ Çalışması Sonuçları.

Süre(gün)	Ham atıksu mg/L KOİ	Glikoz mg/L KOİ	Şahit mg/L KOİ
0	1964	2012	1944
1	1085	1366	1919
3	260	205	1444
5	166	55	1420
7	169	68	1333
10	164	85	1102
12	146	86	1041
14	101	64	808
17	176	83	741
19	153	79	661
21	202	184	645
24	150	63	548
27	144	67	531
31	142	59	505
37	144	54	502
40	149	54	435



Şekil 3.2. $S_{T0}/X_0=2000/50$ olan aerobik inert KOİ seti KOİ değişimi

Deney sonuçları bölüm 1.4.1.2.1'de anlatıldığı gibi değerlendirilmiştir. Buna göre başlangıçta; $S_{T0} / C_{T0} = 0,98$ oranı göz önünde bulundurularak $C_{T0} \cong S_{T0}$ kabulü yapılmıştır.

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 55 / 1683 = 0,033$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1700 = S_{S0} + S_I$$

$$191 = 55/1683 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$1509 = 0,967 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 1560 \text{ mg/L}$$

$$S_I = 1700 - 1560 = 140 \text{ mg/L}$$

olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 140 / 1700 = 0,082$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 191 - 140 = 51$ olarak bulunur.
 $S_P / S_{T0} = 51 / 1700 = 0,03$ olur.

Tablo 3.2 . Anaerobik koşullarda inert KOİ bileşenleri.

Bileşen	mg/L KOİ
S_{T0} , mg/L	1700
S_I , mg/L	140
S_{S0} ,mg/L	1560
S_P , mg/L	51
S_I / S_{T0}	0,082
S_P / S_{T0}	0,03

Aerobik sette ham atıksu ve glikoz reaktörlerinin yanında bir de bu reaktörlerle aynı başlangıç KOİ'sine sahip bir şahit reaktör kurulmuştur. Ham atıksu reaktörü ve çıkış KOİ konsantrasyonlarında bir platoya ulaşana dek, şahit atıksu reaktörü de bu reaktörlerin bitiş süresine dek sürdürülmüştür, ham atıksu ve şahit atıksu reaktörleri 37 gün; glikoz reaktörü ise 40 gün işletilmiştir. Bu setten elde edilen sonuçlara ait değerlendirme aşağıdaki gibidir:

Ham atıksu başlangıç KOİ'si : 1964 mg/L KOİ

Ham atıksu bitiş KOİ 'si : 149 mg/L KOİ

Şahit atıksu başlangıç KOİ'si : 1944 mg/L KOİ

Şahit atıksu 37. Gün KOİ'si : 502 mg/L KOİ

Ham atıksu ve şahit atıksu reaktörlerindeki KOİ giderim verimi incelendiğinde :

$$1964 - 149 = 1815 \text{ mg/L}$$

$$1944 - 502 = 1442 \text{ mg/L}$$

Net Giderim : $1815 - 1442 = 373$ mg/L olduğu görülür. Bu sonuç bize aerobik mikroorganizmalar tarafından giderilen kısmı verir. Başlangıç KOİ'sine göre net giderim verimi hesaplandığında;

$$1964 - 373 = 1591 \text{ mg/L}$$

$$= (1964 - 1591) / 1964$$

$$= \% 19 \text{ olduğu görülür.}$$

Bu sonuç bize ilaç atık suyunda aerobik arıtma ile başlangıç KOİ' sinin sadece %19'unun aerobik bakteriler tarafından giderildiğini gösterir. Yani bu durumda başlangıç KOİ' sinin % 81' i hava ile sıyrılma sonucu giderilmiş olacaktır. Bu da bize bu atıksuyla aerobik bir sette sistem performansının oldukça düşük olduğunu gösterecektir. Bu bağlamda çalışmanın bu bölümünden itibaren S_{T0} / X_0 oranı farklı anaerobik setlerde çalışılma yoluna gidilmiştir.

3.3. S_{T0} / X_0 Oranının İnert KOİ Oluşumu Üzerine Etkisinin İncelenmesi

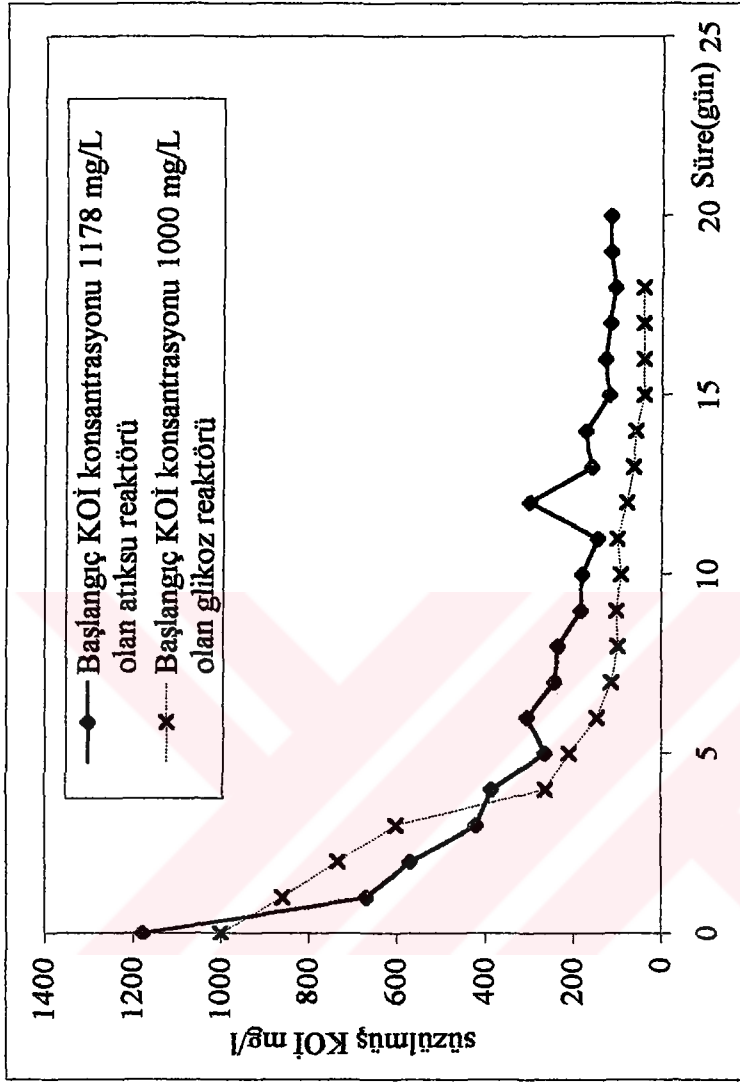
Bu aşamada , bir önceki çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda reaktörlerin biyokütle konsantrasyonu kademeli olarak artırılarak S_{T0} / X_0 oranı farklı 5 ayrı anaerobik set kurulmuştur. Toplam KOİ konsantrasyonu 18000 mg/L olan ham atıksu 1000 mg/L' ye seyreltilerek hazırlanan reaktörler sırasıyla $S_{T0} / X_0 = 160, 80, 40, 8$ ve 4 oranlarını sağlamak üzere, 6,25 mg/L, 12,5 mg/L, 25 mg/L, 125 mg/L ve 250 mg/L UAKM konsantrasyonlarında biyokütle ile aşılacaktır. Bu kısımda da inert KOİ bileşenlerinin hesaplanması için karşılaştırılmalı yöntem kullanılmış; atıksuyun S_{T0} / C_{T0} oranı da göz önünde bulundurularak biri ham atıksu; diğeri glikozla beslenen ikili inert KOİ setlerinde çalışılmıştır. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 3.3.te özetlenmiş ayrıca her bir sete ait süzölmüş KOİ değişimleri Tablo 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve Şekil 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. S_{T0}/X_0 oranı farklı anaerobik inert KOİ testi sonuçları.

Süre (gün)	$S_{T0}/X_0=160$ Ham Atıksu	$S_{T0}/X_0=80$ Ham Atıksu	$S_{T0}/X_0=40$ Ham Atıksu	$S_{T0}/X_0=8$ Ham Atıksu	$S_{T0}/X_0=4$ Ham Atıksu	$S_{T0}/X_0=160$ Glikoz	$S_{T0}/X_0=80$ Glikoz	$S_{T0}/X_0=40$ Glikoz	$S_{T0}/X_0=8$ Glikoz	$S_{T0}/X_0=4$ Glikoz
0	1178	1050	1041	1004	1059	1000	1009	1009	982	982
1	670	707	716	722	731	860	833	824	806	652
2	570	552	575	575	529	733	683	633	529	384
3	421	403	421	407	221	602	370	285	333	221
4	386	378	323	267	253	263	216	143	175	120
5	265	251	256	246	192	210		72	109	86
6	306	260	246	150	164	146	64	50	64	123
7	244	212	216	141	141	115	143	69	64	64
8	235	158	158	126	172	99	49	40	67	63
9	184	157	148	130	153	103	62	44	67	98
10	181	194	157	137	125	93	66	53	93	75
11	146	133	176	129	111	101	64	36	45	36
12	300	129	133	138	124	78	55	46	87	46
13	160	124	137	124	137	64	45	32	45	41
14	174	124	119	124	133	59	36	18	45	82
15	120	120	129	124	106	41	32	45		41
16	129	101	106	124	106	41	32	23		46
17	117	110	101		115	41	36	55		46
18	106	130	105		129	41	42	27		46
19	117	124	114		112		42	32		46
20	117	101	130		130		38	27		
21		101	100		129		33	32		
22		101	101		129		32	27		
23		101	101		129		32	27		
24			101				32	27		

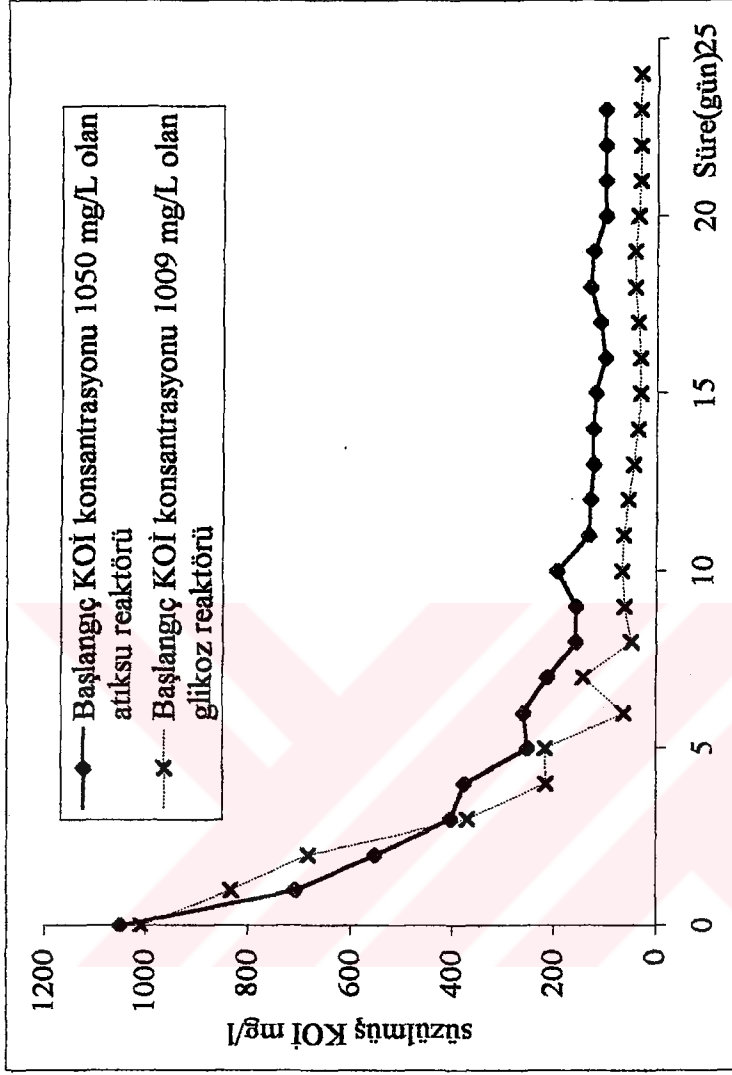
Tablo3.4. $Sto/Xo=160$ olan inert KOİ seti KOİ sonuçları.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	1178	1000
1	670	860
2	570	733
3	421	602
4	386	263
5	265	210
6	306	146
7	244	115
8	235	99
9	184	103
10	181	93
11	146	101
12	300	78
13	160	64
14	174	59
15	120	41
16	129	41
17	117	41
18	106	41
19	117	
20	117	
21		
22		
23		
24		

Şekil3.3. $Sto/Xo=160$ inert KOİ seti KOİ sonuçları değişimi.

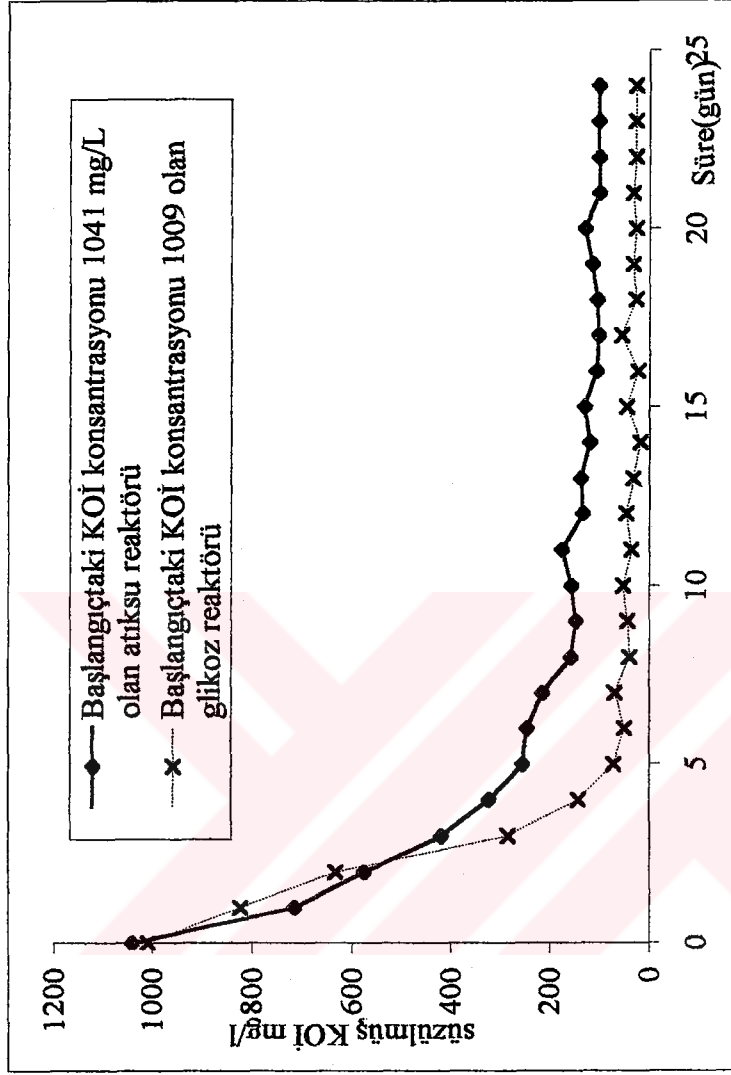
Tablo3.5. $S_{to}/X_o=80$ olan inert KOİ seti KOİ sonuçları.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	1050	1009
1	707	833
2	552	683
3	403	370
4	378	216
5	251	216
6	260	64
7	212	143
8	158	49
9	157	62
10	194	66
11	133	64
12	129	55
13	124	45
14	124	36
15	120	32
16	101	32
17	110	36
18	130	42
19	124	42
20	101	38
21	101	33
22	101	32
23	101	32
24		32

Şekil3.4. $S_{to}/X_o=80$ inert KOİ seti KOİ sonuçları değişimi.

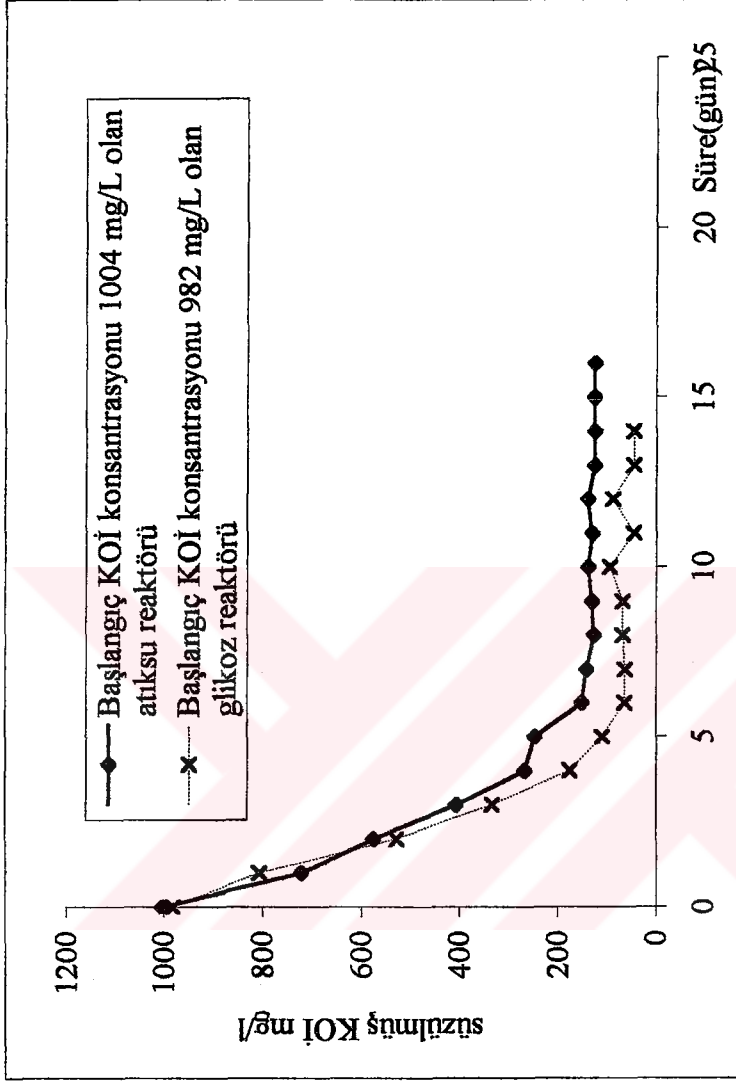
Tablo3.6. $Sto/Xo=40$ olan inert KOİ seti KOİ sonuçları.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	1041	1009
1	716	824
2	575	633
3	421	285
4	323	143
5	256	72
6	246	50
7	216	69
8	158	40
9	148	44
10	157	53
11	176	36
12	133	46
13	137	32
14	119	18
15	129	45
16	106	23
17	101	55
18	105	27
19	114	32
20	130	27
21	100	32
22	101	27
23	101	27
24	101	27

Şekil3.5. $Sto/Xo=40$ inert KOİ seti KOİ sonuçları değişimi.

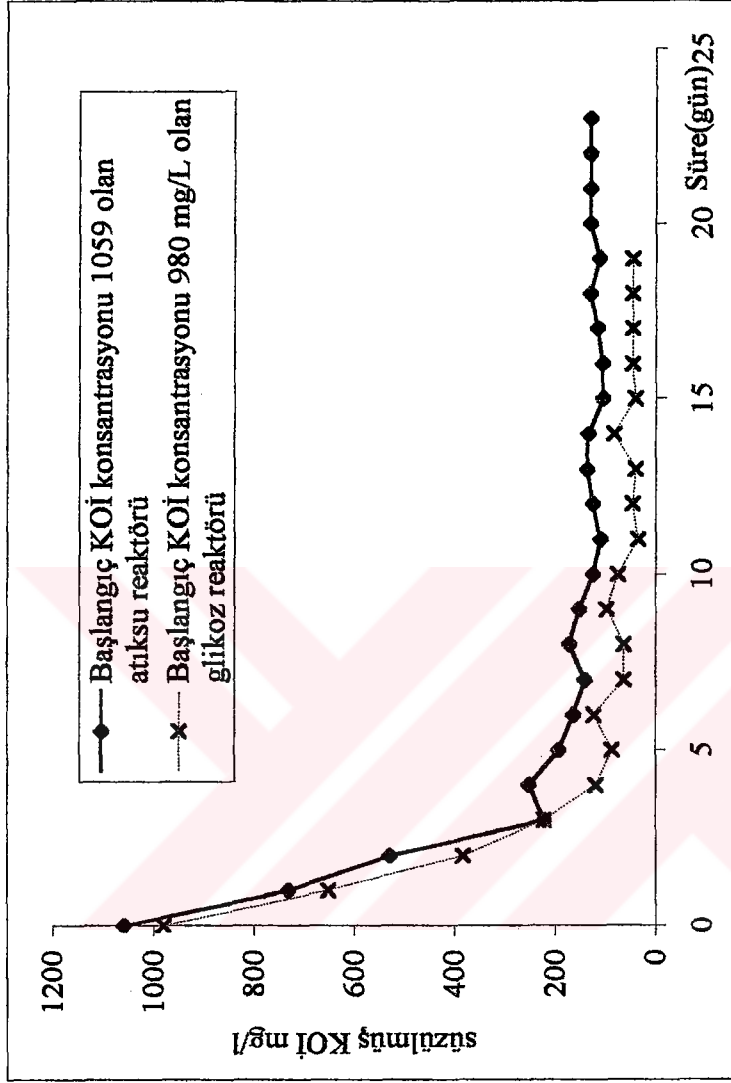
Tablo3.7. $Sto/Xo=8$ olan inert KOİ seti KOİ sonuçları.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	1004	982
1	722	806
2	575	529
3	407	333
4	267	175
5	246	109
6	150	64
7	141	64
8	126	67
9	130	67
10	137	93
11	129	45
12	138	87
13	124	45
14	124	45
15	124	
16	124	
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		

Şekil3.6. $Sto/Xo=8$ inert KOİ seti KOİ sonuçları değişimi.

Tablo3.8. $Sto/Xo=4$ olan inert KOİ seti KOİ sonuçları.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	1059	980
1	731	652
2	529	384
3	221	221
4	253	120
5	192	86
6	164	123
7	141	64
8	172	63
9	153	98
10	125	75
11	111	36
12	124	46
13	137	41
14	133	82
15	106	41
16	106	46
17	115	46
18	129	46
19	112	46
20	130	
21	129	
22	129	
23	129	
24		

Şekil3.7. $Sto/Xo=4$ inert KOİ seti KOİ sonuçları değişimi.

Set 1. $S_{T0} / X_0 = 1000 \text{ mg KOİ} / 6,25 \text{ mg UAKM} = 160$ Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörleri

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 41 / 1000 = 0,041$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1178 = S_{S0} + S_I$$

$$117 = 41/1000 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$1061 = 0,959 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 1106 \text{ mg/L}$$

$S_I = 1178 - 1106 = 72 \text{ mg/L KOİ}$
olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 72 / 1178 = 0,061$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 117 - 72 = 45 \text{ mg/L}$ olarak bulunur.

$S_P / S_{T0} = 45 / 1178 = 0,038$ olur.

Set 2. $S_{T0} / X_0 = 1000 \text{ mg KOİ} / 12,5 \text{ mg UAKM} = 80$ Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörleri

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 32 / 1009 = 0,0317$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1050 = S_{S0} + S_I$$

$$101 = 32/1009 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$949 = 0,969 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 976 \text{ mg/L}$$

$S_I = 1050 - 976 = 74 \text{ mg/L KOİ}$
olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 74 / 1050 = 0,07$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 101 - 74 = 27$ mg/L olarak bulunur.

$$S_P / S_{T0} = 27 / 1050 = 0,025 \text{ olur.}$$

Set 3. $S_{T0} / X_0 = 1000$ mg KOİ / 25 mg UAKM = 40 Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörleri

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 27 / 1009 = 0,0267$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1041 = S_{S0} + S_I$$

$$101 = 27/1009 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$940 = 0,9733 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 966 \text{ mg/L}$$

$S_I = 1041 - 966 = 75$ mg/L KOİ
olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 75 / 1041 = 0,072$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 101 - 75 = 26$ mg/L olarak bulunur.

$$S_P / S_{T0} = 26 / 1041 = 0,025 \text{ olur.}$$

Set 4. $S_{T0} / X_0 = 1000$ mg KOİ / 12,5 mg UAKM = 8 Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörleri

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 45 / 982 = 0,0458$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1004 = S_{S0} + S_I$$

$$124 = 45/982 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$880 = 0,9542 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 922 \text{ mg/L}$$

$S_I = 1004 - 922 = 82$ mg/L KOİ
olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 82 / 1004 = 0,081$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 124 - 82 = 42$ mg/L olarak bulunur.

$S_P / S_{T0} = 42 / 1004 = 0,0418$ olur.

Set 5. $S_{T0} / X_0 = 1000$ mg/L KOİ / 12,5 mg/L UAKM Ham Atıksu ve Glikoz Reaktörleri

$$Y_{SP} = S_{P0} / S_{G0} = 46 / 982 = 0,0468$$

$$S_{T0} = S_{S0} + S_I$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$$

$$1059 = S_{S0} + S_I$$

$$129 = 46/982 \cdot S_{S0} + S_I$$

$$930 = 0,9532 \cdot S_{S0}$$

$$S_{S0} = 976 \text{ mg/L}$$

$S_I = 1059 - 976 = 83$ mg/L KOİ
olarak bulunmuştur.

Buradan; $S_I / S_{T0} = 83 / 1059 = 0,078$ olarak bulunur.

$S_R = S_P + S_I$ ise buradan $S_P = 129 - 83 = 46$ mg/L olarak bulunur.

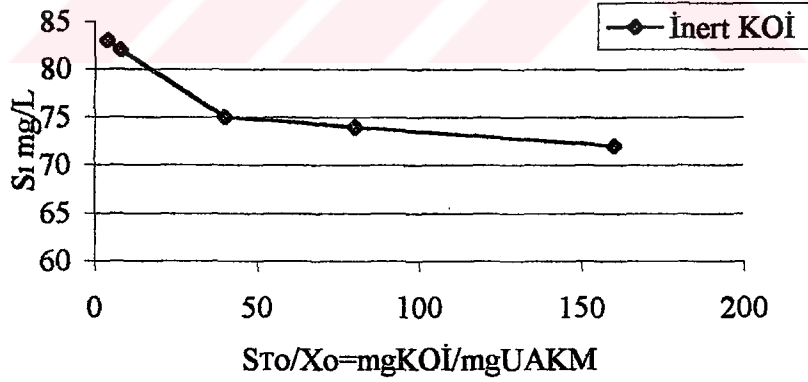
$S_P / S_{T0} = 46 / 1059 = 0,043$ olur.

Tablo 3.9. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.

Bileşen	$S_{T0}/X_0 = 160$	$S_{T0} / X_0 = 80$	$S_{T0} / X_0 = 40$	$S_{T0} / X_0 = 8$	$S_{T0} / X_0 = 4$
S_{T0} , mg/L	1178	1050	1041	1004	1059
S_I , mg/L	72	74	75	82	83
S_{S0} ,mg/L	1106	979	966	922	976
S_P , mg/L	45	27	26	42	46
S_I / S_{T0}	0,061	0,07	0,072	0,081	0,078
S_P / S_{T0}	0,038	0,025	0,025	0,0418	0,043

Tablo 3.10. Farklı S_{T0}/X_0 oranlarında S_I ve S_P konsantrasyonları.

S_{T0}/X_0	S_I , mg/L	S_P , mg/L
160	72	45
80	74	27
40	75	26
8	82	42
4	83	46

Şekil 3.8 . S_{T0}/X_0 oranına göre S_I değişimi.

İlaç endüstrisi atıksuyuyla anaerobik şartlarda yürütülen bu kısımda S_{T0}/X_0 oranı 160, 80, 40, 8 ve 4 değerleri için inert bileşenlerin oluşumu izlenmiştir. Her bir sistem için S_{T0}/X_0 oranı düşürüldüğünde S_I değerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

3.4. UYA ölçüm sonuçları ve değerlendirilmesi

Her bir setten günlük olarak alınan numunelerde asetik asit (HaC), propiyonik asit (HPro), isobütirik asit (HIsob), bütirik asit (HBut), isovalerik asit (HIsval), valerik asit (HVal), n-kaproik asit (HnCap) olarak UYA ölçülmüştür. Bunların toplam konsantrasyonlarının sistem KOİ'sine paralel olarak değişimleri izlenmiştir. Glikoz reaktörlerinde başlangıçta sıfır olan UYA konsantrasyonu sırasıyla $S_{T0}/X_0=160$ olan sette 4. günde, $S_{T0}/X_0=80$ olan sette 3. günde, $S_{T0}/X_0=40$ olan sette 3. günde, $S_{T0}/X_0=8$ olan sette 2. günde ve $S_{T0}/X_0=4$ sette 1. günde maksimum değerine ulaştıktan sonra takip eden günlerde azalan bir seyir izlemiştir. Buna karşılık ham atıksu setlerinde; belirli bir maksimum konsantrasyondan başlayan UYA leri daha sonra sırasıyla $S_{T0}/X_0=160$ olan sette 3., $S_{T0}/X_0=80$ olan sette 5., $S_{T0}/X_0=40$ olan sette 3., $S_{T0}/X_0=8$ olan sette 3. ve $S_{T0}/X_0=4$ olan sette 3. günlerde azalmanın ardından tekrar bir maksimum değeri yakalamış ve daha sonraki günlerde tekrar azalan bir seyir izlemiştir.

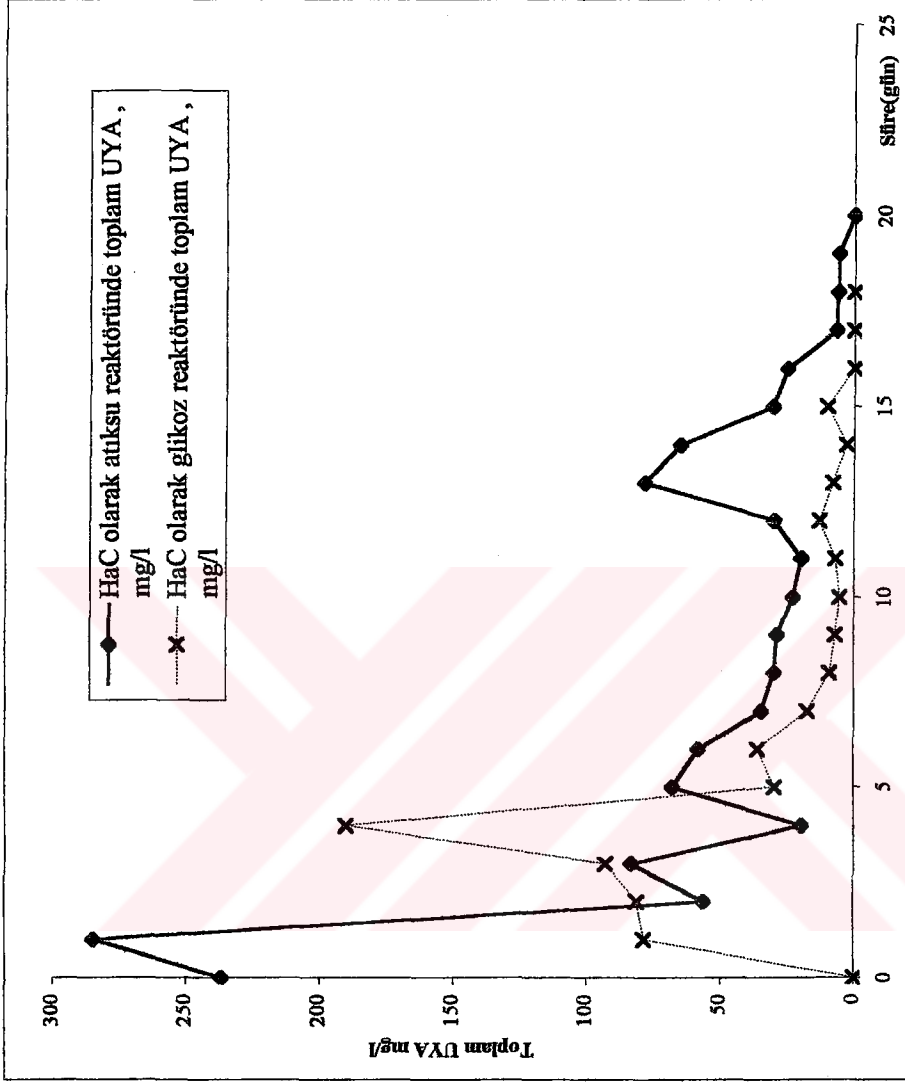
Tablo 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 ve Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13'te bu sonuçların değerlendirilmesi gösterilmiştir. Ayrıca UYA türlerinin değişiminin gösterildiği grafik ve tablolar da Eklerde verilmiştir.

Tablo 3.11. Her bir S_{T0}/X_0 oranında ham atıksu ve glikoz reaktörlerinde UYA değişimi.

UYA (mg/l HaC)	$S_{T0} / X_0=160$ Ham Atıksu	$S_{T0} / X_0=80$ Ham Atıksu	$S_{T0} / X_0=40$ Ham Atıksu	$S_{T0} / X_0=8$ Ham Atıksu	$S_{T0} / X_0=4$ Ham Atıksu	$S_{T0} / X_0=160$ Glikoz	$S_{T0} / X_0=80$ Glikoz	$S_{T0} / X_0=40$ Glikoz	$S_{T0} / X_0=8$ Glikoz	$S_{T0} / X_0=4$ Glikoz
0	237	206	235	228	240	0	0	0	0	0
1	285	192	182	158	184	78	99	104	99	185
2	56	87	79	82	113	81	124	130	155	150
3	84	84	86	94	173	93	175	195	110	91
4	20	14	55	78	125	190	86	80	89	57
5	68	71	38	12	34	30	121	40	37	19
6	58	53	21	54	16	36	89	12	25	21
7	35	27	17	5	13	17	78	10	24	33
8	30	30	33	8	12	9	53	16	21	16
9	29	28	6	7	11	7	23	6	10	12
10	23	20	4	5	16	6	26	8	8	13
11	20	34	2	4	8	7	12	10	17	22
12	30	12	2	3	4	13	5	9	10	11
13	78	13	8	8	4	8	6	8	5	6
14	65	9	10	0	2	3	5	8	0	14
15	30	8	12	0	15	10	2	10		16
16	25	10	13	0	2	0	1	12		7
17	7	11	3		2	0	1	14		3
18	6	6	2		2	0	1	16		3
19	6	3	2		2		1	8		0
20	0	2	2		2		2	5		
21		0	2		1		3	3		
22		0	2		0		1	3		
23		0	0		0		0	0		
24			0				0	0		

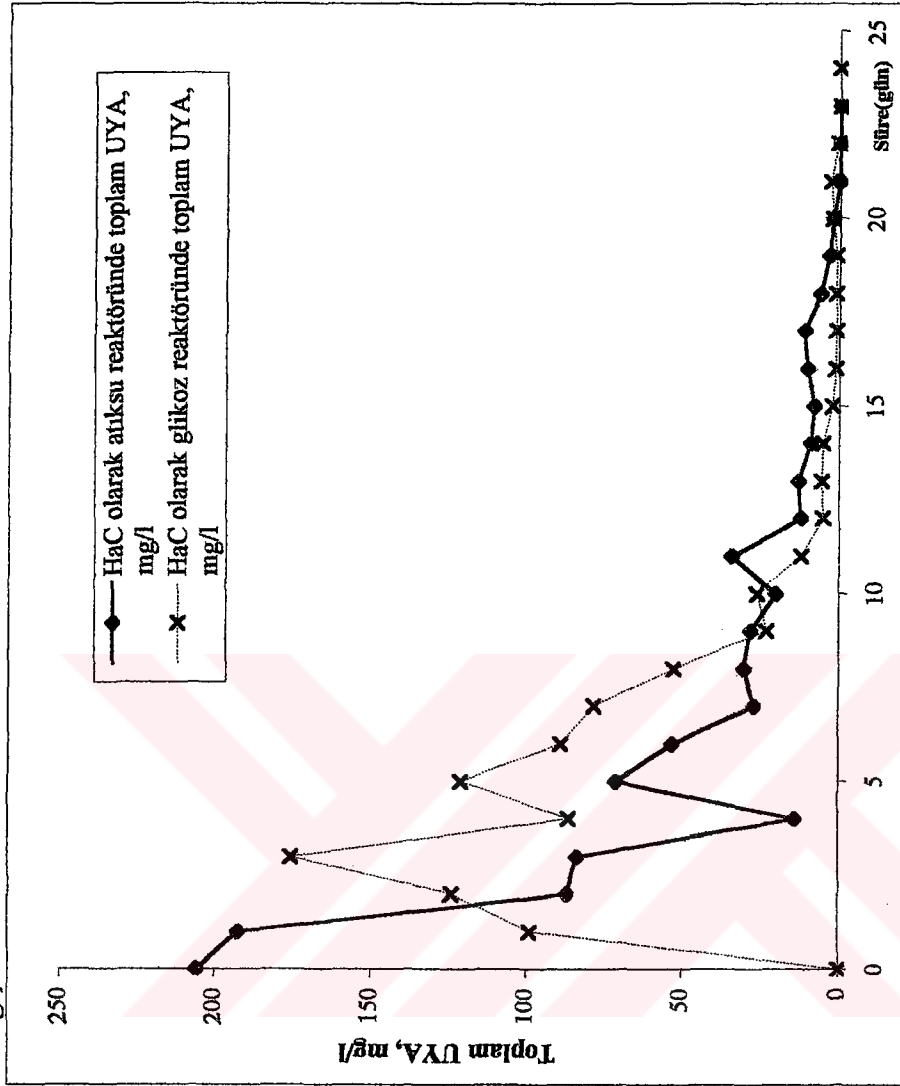
Tablo3.12. $S_{T0}/X_0=160$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	237	0
1	285	78
2	56	81
3	84	93
4	20	190
5	68	30
6	58	36
7	35	17
8	30	9
9	29	7
10	23	6
11	20	7
12	30	13
13	78	8
14	65	3
15	30	10
16	25	0
17	7	0
18	6	0
19	6	0
20	0	0

Şekil 3.9. $S_{T0}/X_0=160$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

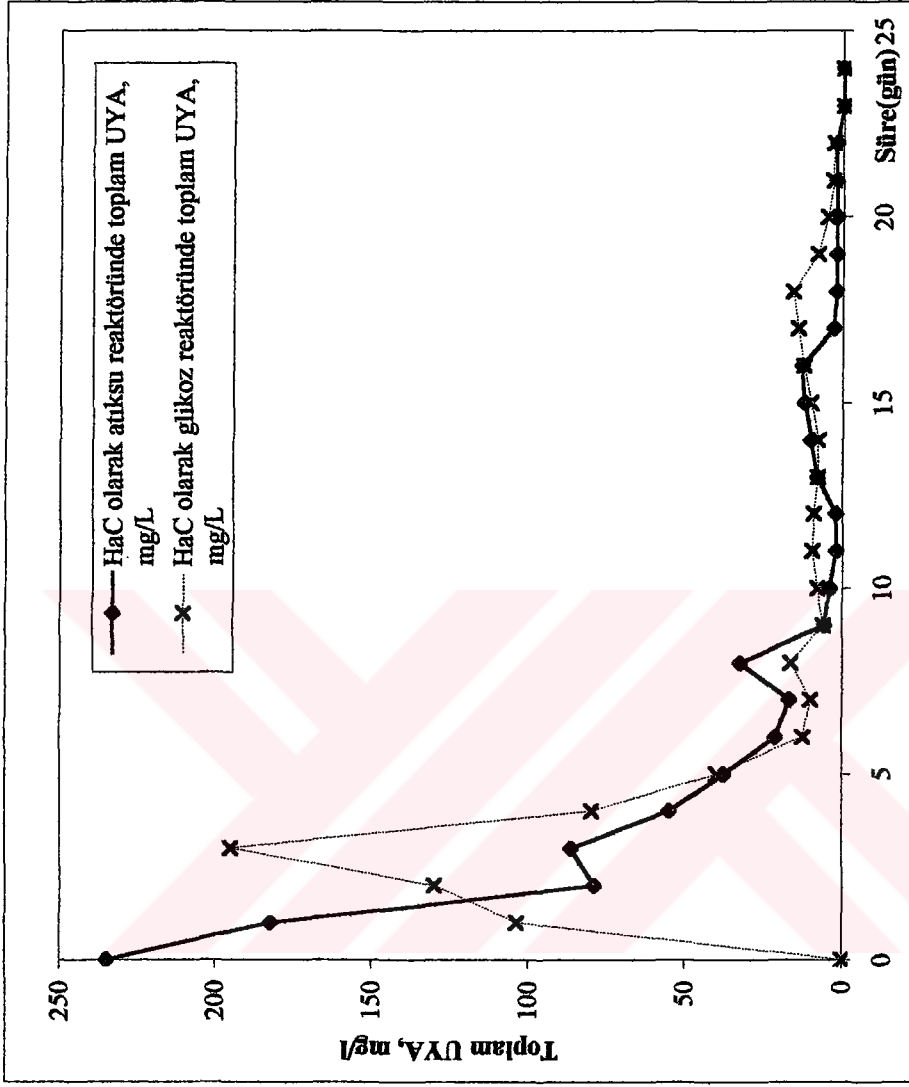
Tablo3.13. $S_{70}/X_0=80$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz (mg/L)
0	206	0
1	192	99
2	87	124
3	84	175
4	14	86
5	71	121
6	53	89
7	27	78
8	30	53
9	28	23
10	20	26
11	34	12
12	12	5
13	13	6
14	9	5
15	8	2
16	10	1
17	11	1
18	6	1
19	3	1
20	2	2
21	0	3
22	0	1
23	0	0
24		0

Şekil 3.10. $S_{70}/X_0=80$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

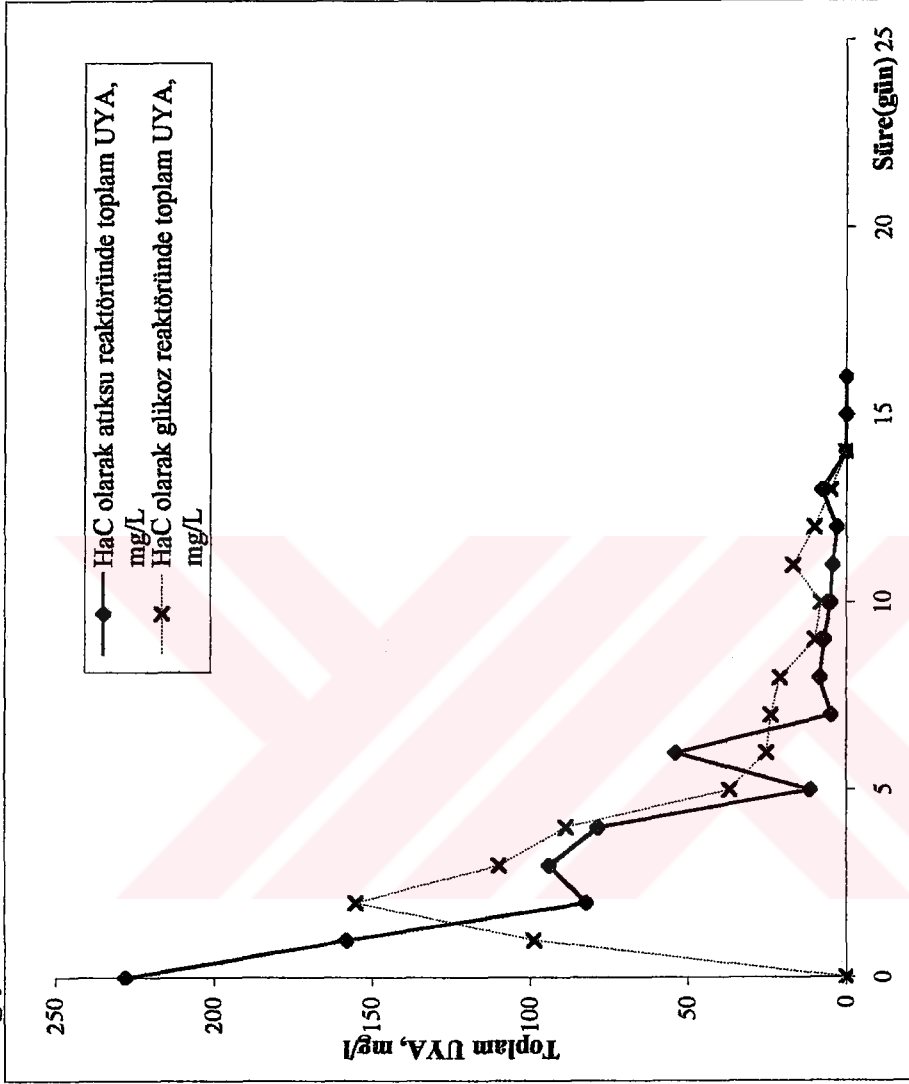
Tablo3.14. $S_{T0}/X_0=40$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	235	0
1	182	104
2	79	130
3	86	195
4	55	80
5	38	40
6	21	12
7	17	10
8	33	16
9	6	6
10	4	8
11	2	10
12	2	9
13	8	8
14	10	8
15	12	10
16	13	12
17	3	14
18	2	16
19	2	8
20	2	5
21	2	3
22	2	3
23	0	0
24	0	0

Şekil 3.11. $S_{T0}/X_0=40$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

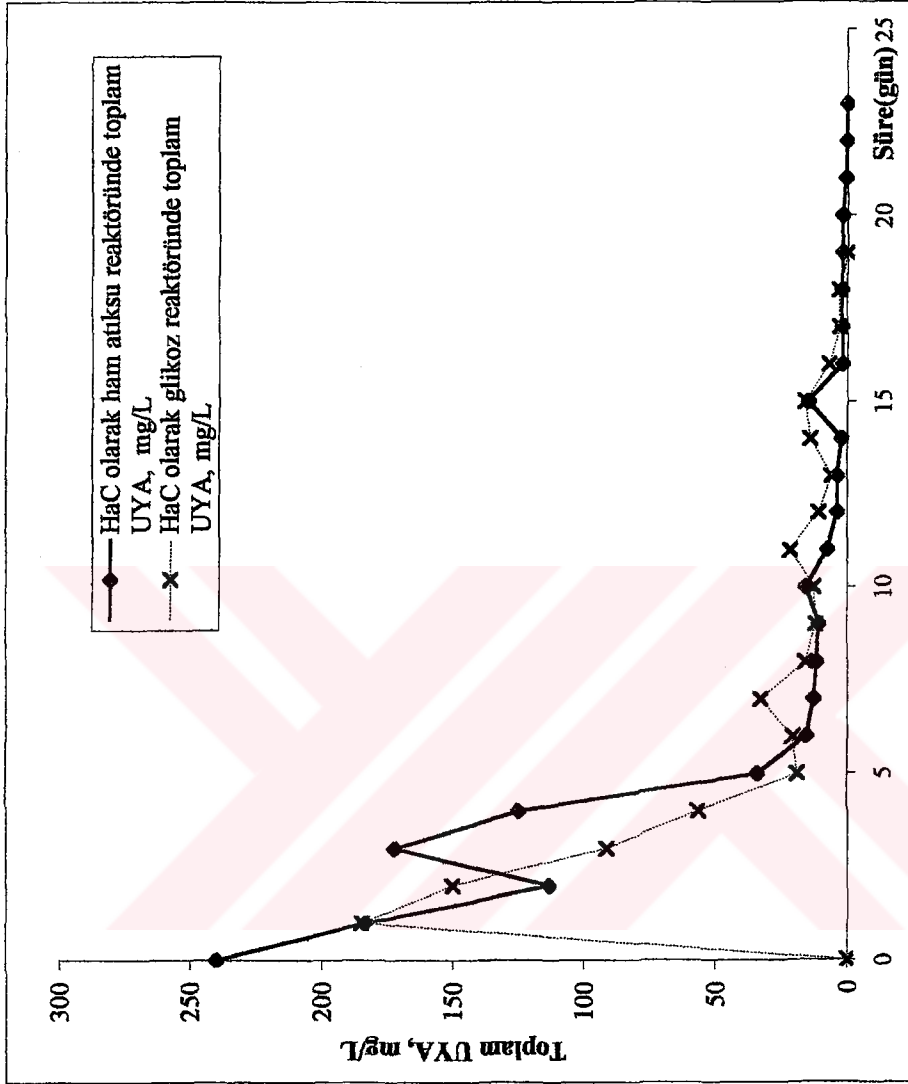
Tablo 3.15. $S_{T0}/X_0=8$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	228	0
1	158	99
2	82	155
3	94	110
4	78	89
5	12	37
6	54	25
7	5	24
8	8	21
9	7	10
10	5	8
11	4	17
12	3	10
13	8	5
14	0	0
15	0	
16	0	

Şekil 3.12. $S_{T0}/X_0=8$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Tablo3.16. $S_{T0}/X_0=4$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

Süre(gün)	Atıksu(mg/L)	Glikoz(mg/L)
0	240	0
1	184	185
2	113	150
3	173	91
4	125	57
5	34	19
6	16	21
7	13	33
8	12	16
9	11	12
10	16	13
11	8	22
12	4	11
13	4	6
14	2	14
15	15	16
16	2	7
17	2	3
18	2	3
19	2	0
20	2	
21	1	
22	0	
23	0	
24		

Şekil 3.13. $S_{T0}/X_0=4$ Reaktörlerinde Toplam UYA Değişimi.

3.5. Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları :

Bu kısımda bölüm 2.6'da anlatıldığı gibi anaerobik reaktörlerden deneyin başlangıcında-ortasında ve sonunda alınan numunelerde direkt mikroskopik sayım yöntemiyle metan bakterileri ve metan olmayan bakteri türleri ve farklı S_{T0}/X_0 oranlarının metan bakterilerinin sayıları üstündeki etkisi araştırılmıştır . Bu çalışmaya ait deney sonuçları Tablo 3.17 (a,b,c,d,e,f,g,h,i,i) ve Şekil 3.14(a,b,c,d,e,f,g,h,i,i)' de gösterilmiştir.

Tablo 3.17.Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları

a) $S_{T0} / X_0 = 160$ Ham Atıksu Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	500.000.000	1.567.000
8	220.000.000	9.740.000
19	375.000.000	23.400.000

b) $S_{T0} / X_0 = 80$ Ham Atıksu Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	100.000.000	12.500.000
11	674.000.000	70.000.000
23	145.000.000	45.000.000

c) $S_{T0} / X_0 = 40$ Ham Atıksu Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	750.000.000	33.000.000
12	96.900.000	1.300.000
24	134.000.000	6.200.000

d) $S_{T0} / X_0 = 8$ Ham Atıksu Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	197.000.000	12.500.000
8	141.000.000	8.300.000
16	385.000.000	16.800.000

e) $S_{T0} / X_0 = 4$ Ham Atıksu Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	110.000.000	10.700.000
8	362.000.000	112.000.000
16	92.000.000	7.600.000

f) $S_{T0} / X_0 = 160$ Glikoz Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	625.000.000	41.000.000
7	38.700.000	2.500.000
18	812.000.000	187.000.000

g) $S_{T0} / X_0 = 80$ Glikoz Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	312.500.000	6.250.000
11	15.000.000	1.660.000
24	68.750.000	6.250.000

h) $S_{T0} / X_0 = 40$ Glikoz Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	760.000.000	6.600.000
11	14.700.000	4.410.000
24	37.500.000	12.500.000

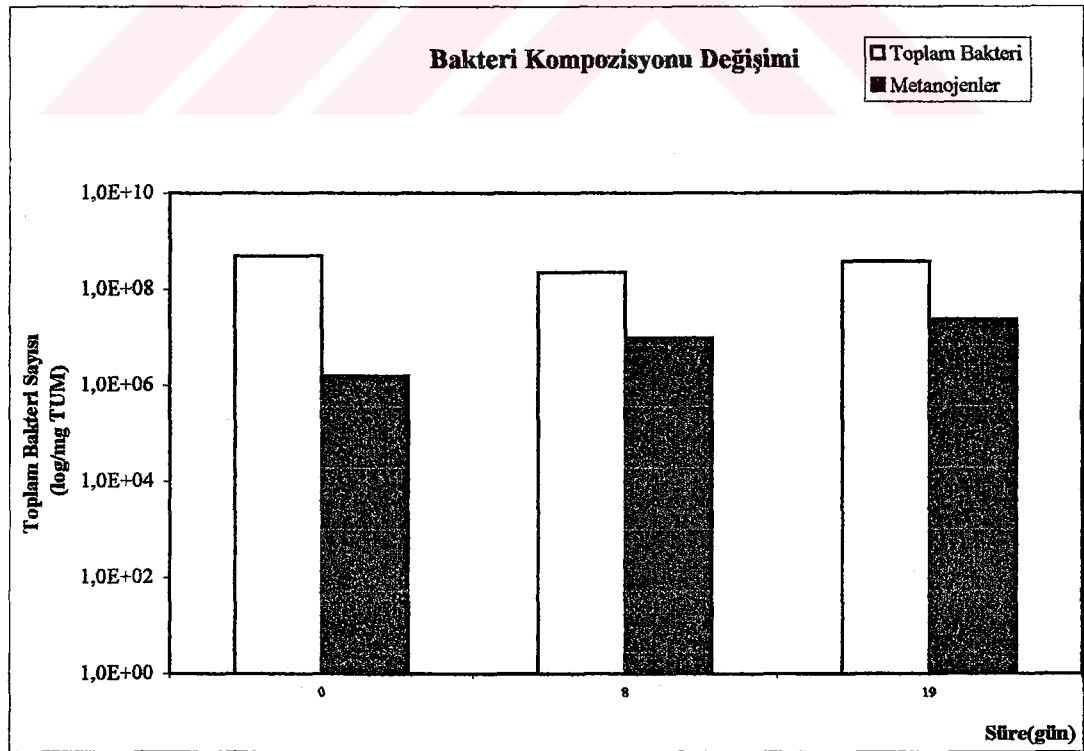
ı) $S_{T0} / X_0 = 8$ Glikoz Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	122.000.000	1.600.000
7	104.000.000	1.380.000
14	388.000.000	3.700.000

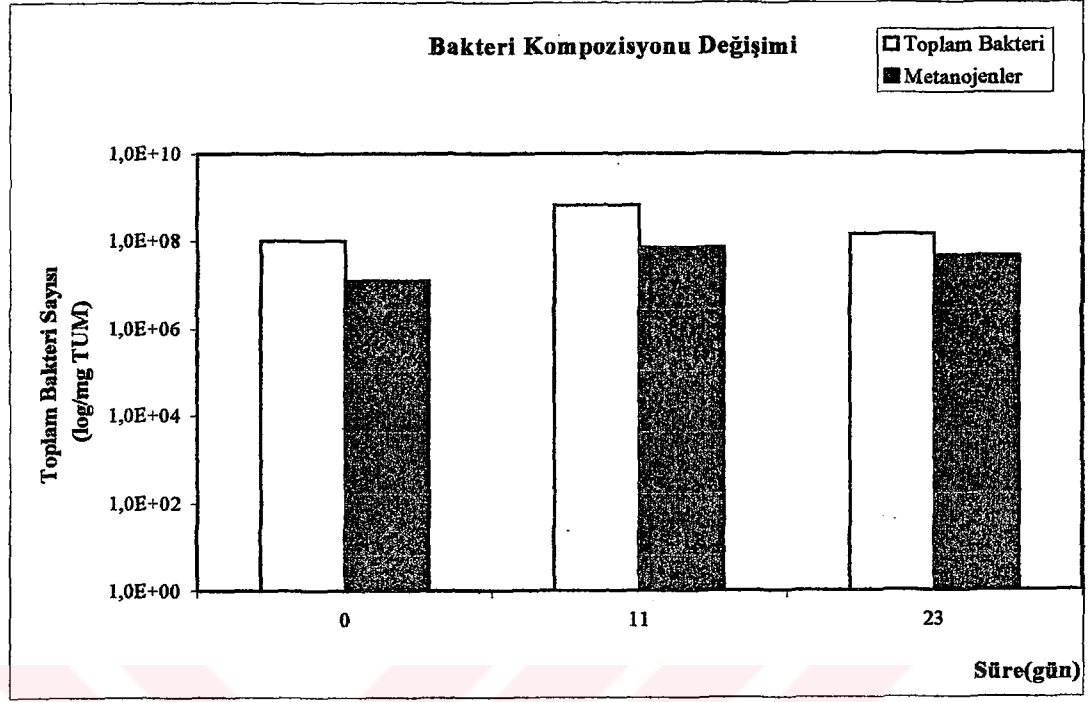
i) $S_{T0} / X_0 = 4$ Glikoz Seti Mikrobiyolojik Sayım Sonuçları.

Süre(gün)	Toplam Bakteri	Metan Bakterileri
0	110.000.000	7.600.000
8	275.000.000	5.000.000
19	363.000.000	1.170.000

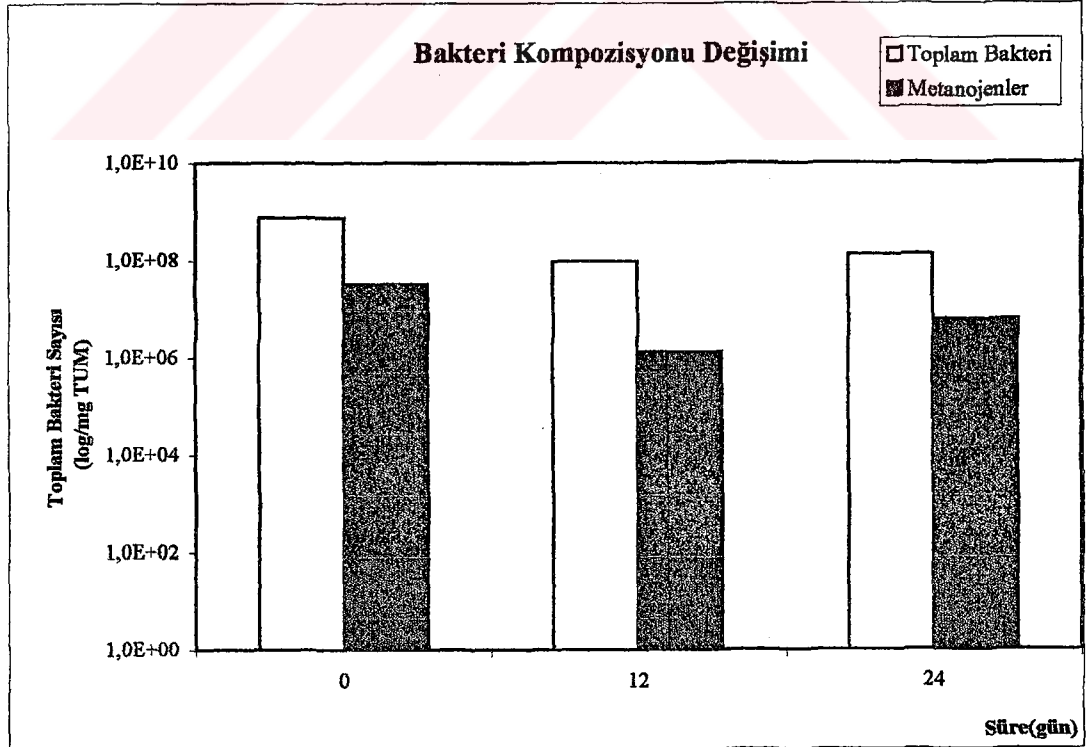
Şekil 3.14.Bakteri Kompozisyonu Değişimleri.



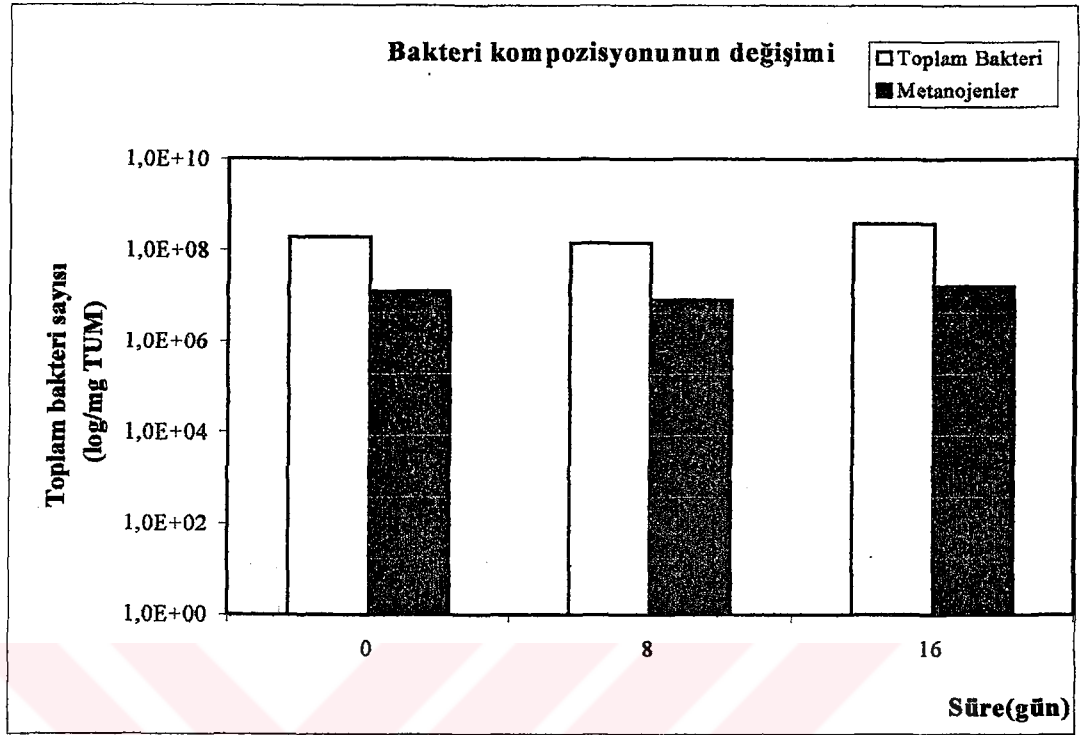
a) $S_{T0} / X_0 = 160$ Ham Atıksu Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



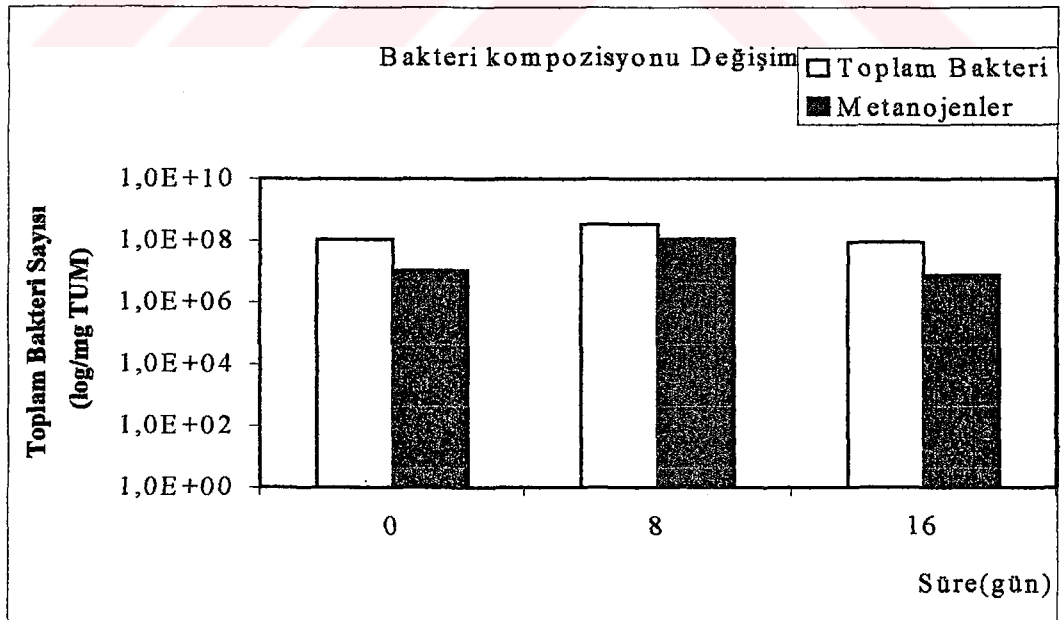
b) $S_{T0} / X_0 = 80$ Ham Atıksu Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



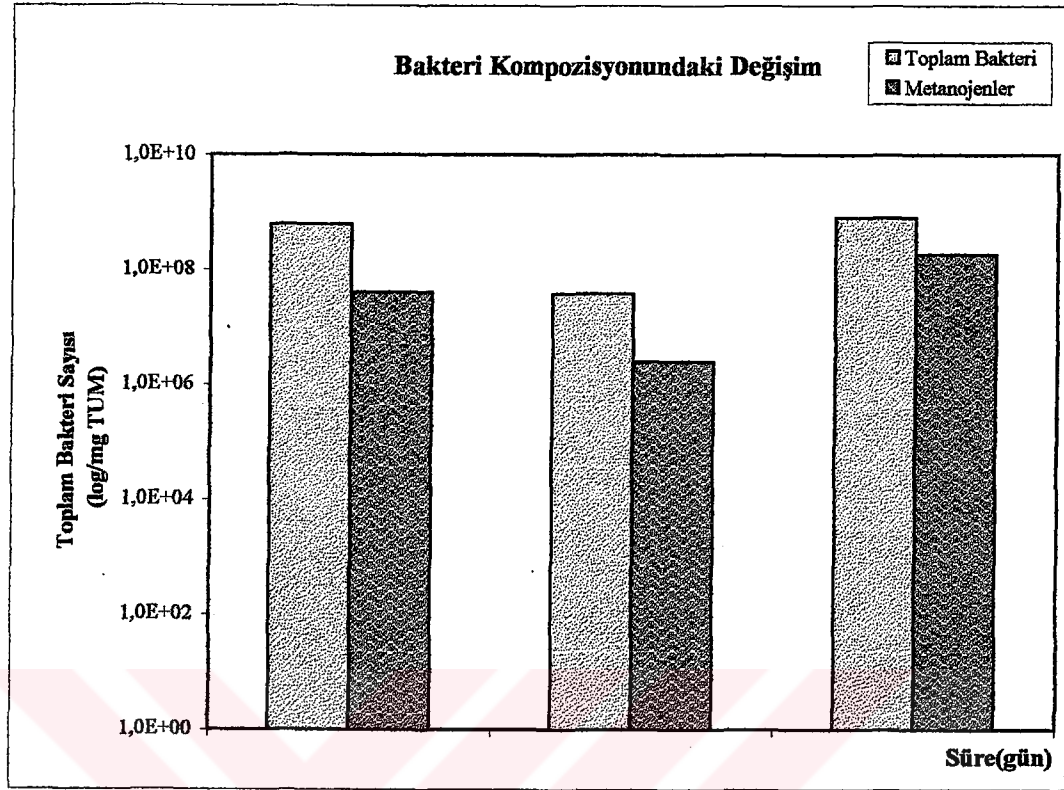
c) $S_{T0} / X_0 = 40$ Ham Atıksu Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



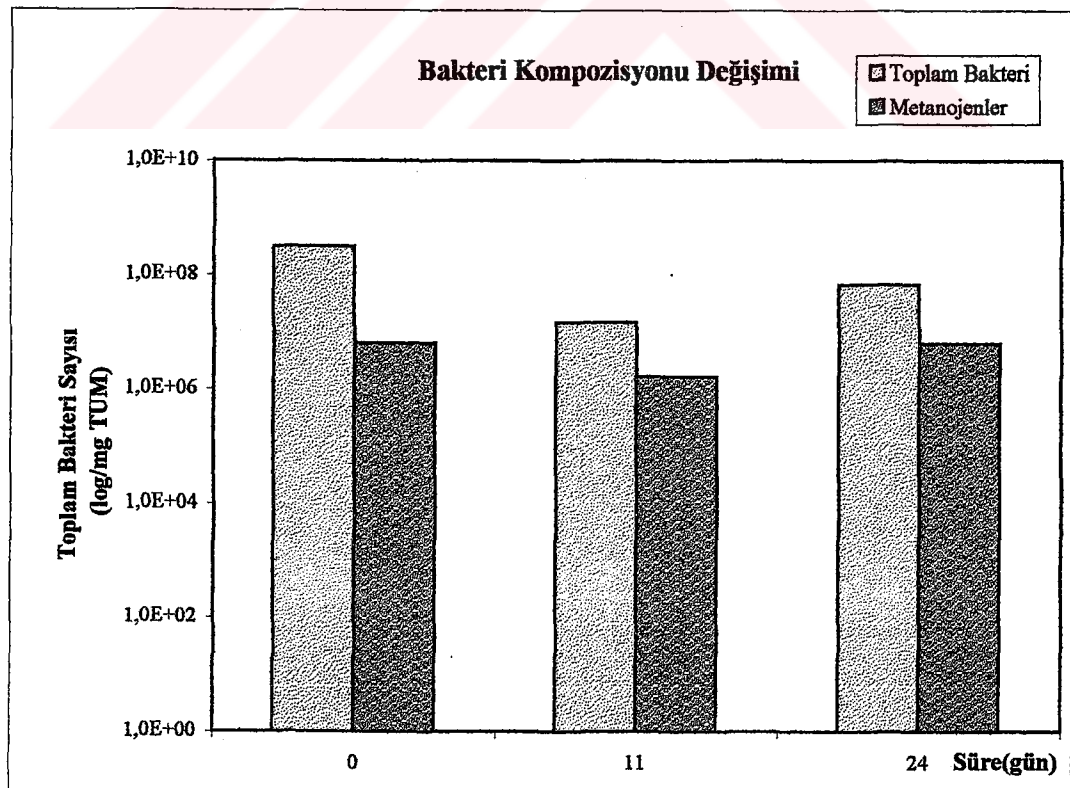
d) $ST_0/X_0 = 8$ Ham Atıksu Seti Bakteri Kompozisyonu



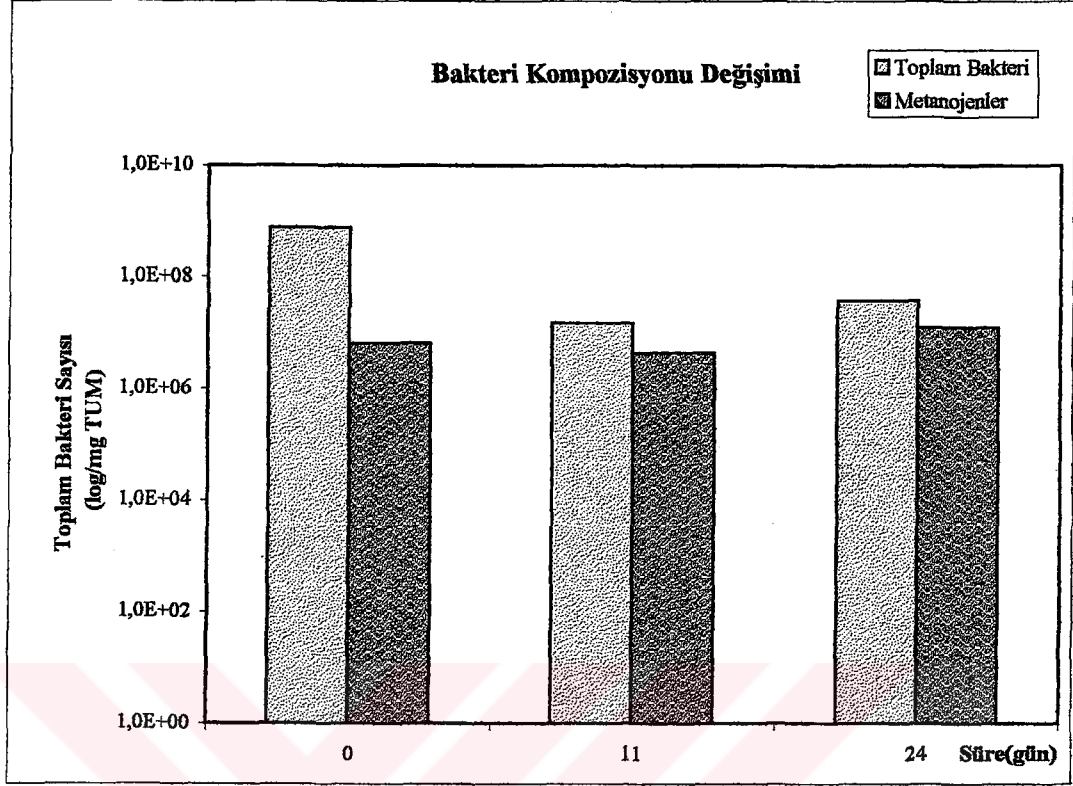
e) $ST_0/X_0 = 4$ Ham Atıksu Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



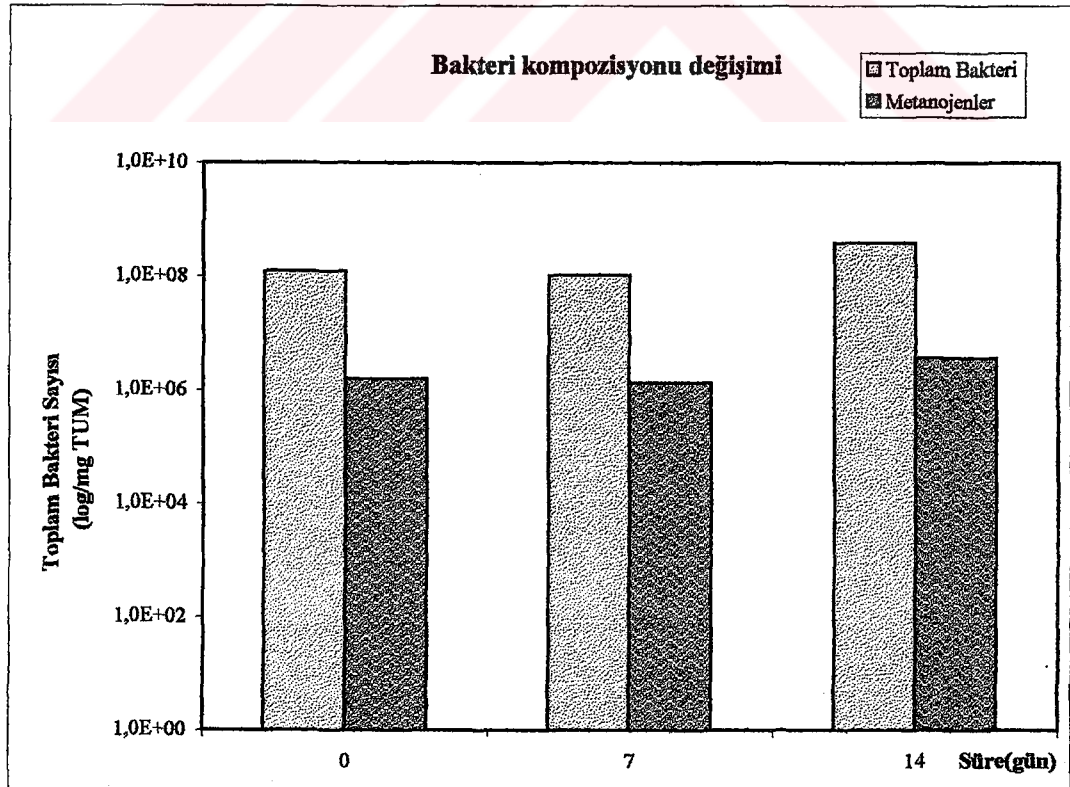
f) $ST_0/X_0 = 160$ Glikoz Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



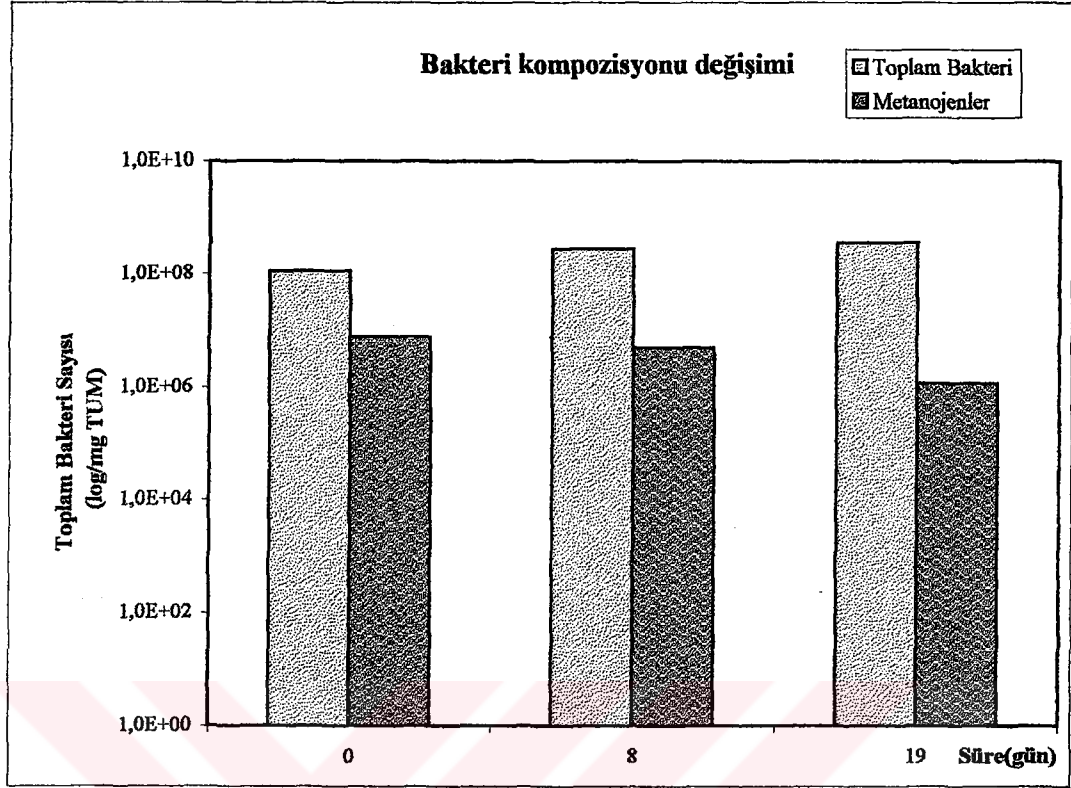
g) $ST_0/X_0 = 80$ Glikoz Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



h) $St_0/X_0 = 40$ Glikoz Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



i) $St_0/X_0 = 8$ Glikoz Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.



i) $S_{T0}/X_0 = 4$ Glikoz Seti Bakteri Kompozisyonu Değişimi.

Her bir reaktör setinde ham atıksu ve glikoz reaktörü için tür değişim yüzdeleri şöyledir:

- $S_{T0}/X_0 = 160$ Ham Atıksu Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	99,7	0,3
8	96	4
19	94	6

- $S_{T0}/X_0 = 80$ Ham Atıksu Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	87,5	12,5
11	90	10
23	69	31

- $S_{T0}/X_0 = 40$ Ham Atıksu Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	95,6	4,4
12	98,7	1,3
24	95,4	4,6

- $S_{T0}/X_0 = 8$ Ham Atıksu Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	93,7	6,3
8	94,1	5,9
16	95,6	4,4

- $S_{T0}/X_0 = 4$ Ham Atıksu Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	90,3	9,7
8	69	31
23	91,8	8,2

- $S_{T0}/X_0 = 160$ Glikoz Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	93,5	6,5
7	94	6
18	77	23

- $S_{T0}/X_0 = 80$ Glikoz Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	98	2
11	88,9	11,1
24	91	9

- $S_{T0}/X_0 = 40$ Glikoz Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	99,2	0,8
11	70	30
24	67	33

- $S_{T0}/X_0 = 8$ Glikoz Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	98,7	1,3
7	98,7	1,3
14	99,05	0,95

- $S_{T0}/X_0 = 4$ Glikoz Reaktörü :

Süre (gün)	Asit+Hidroliz Bakterileri (%)	Metan Bakterileri (%)
0	93,1	6,9
8	98,2	1,8
19	99,7	0,3

Mikrobiyolojik sayım sonuçları % olarak incelendiğinde her bir sistemde deney süresi sonunda halen canlılığını sürdüren bir metan bakterisi topluluğuna rastlanmıştır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yüksek miktarlarda solvent içeren ilaç endüstrisi, kimyasal sentez alt kategorisi atıksuları aerobik olarak arıtıldığında toksisite açısından önemli bir problem ortaya çıkmamakla birlikte havalandırma havuzlarından çok miktarda solventin uçarak hava kirliliğine sebep olma riski vardır [52]. Şahit bir reaktör gözetilmeden elde edilen bulgulara, 1964 mg/L' lik başlangıç KOİ' sinin; 37 günlük bir arıtma sonunda, bir plato çizerek % 92'lik bir giderim verimiyle 144 mg/L' lik çıkış KOİ değerine ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 3.1). Ancak ayrıntılı bir incelemede, inert KOİ deneyleri sırasında ham atıksu ve glikoz reaktörleri yanında sürdürülen, ilaç atıksuyuyla seyreltilerek, bu reaktörlerle aynı başlangıç KOİ' sinde kurulan (2000 mg/L KOİ) şahit çalışma sonuçları bize kimyasal sentezle ilaç üretimi yapan bir tesisten alınan bu atıksuyun % 81'inin hava ile sıyrılma yoluyla giderildiğini göstermiştir. Gerek aklimasyon çalışmaları; gerekse de inert çalışma sırasındaki analiz sonuçlarından bu atıksuyla çalışırken aerobik sistemlerde sistem performansının oldukça düşük olduğu görülmüş; % 19 gibi oldukça düşük bir biyolojik giderim gözlenmiştir.

Bu sonuçtan hareketle başlangıç KOİ konsantrasyonları aynı, biyokütle konsantrasyonu ise kademeli olarak artırılan; 5 farklı S_{T0}/X_0 oranında anaerobik inert KOİ setleri kurulmuştur. Bu çalışma sonucundan elde edilen eğriden de görüleceği gibi (Şekil 3.8) atıksuyun çözünmüş inert KOİ konsantrasyonu, S_L , S_{T0}/X_0 oranının artmasıyla değişmemektedir. S_L parametresi bu sonuçtan da anlaşılacağı gibi hiçbir biyokimyasal reaksiyona katılmadan sistemi terk etmektedir .

Elde edilen inert KOİ eğrileri tek tek incelendiğinde; eğrilerde bazı noktalarda azalarak seyretmesi beklenen KOİ konsantrasyonunda artış ve tekrar azalışlar gözlenmiştir (Şekil 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7). Ham atıksu eğrileri göz önüne alındığında bu kritik noktalardaki KOİ yükselmelerinin atıksu da mevcut olduğu düşünülen zor ayrışabilir partiküler KOİ fraksiyonunun zamanla ayrışarak çözünmüş KOİ' ye katkısı sonucu olabileceği düşünülmektedir. Ham atıksu ve glikoz reaktörleri birlikte ele alındığında ise bu

yükselme noktalarının sistemde deney bitişine doğru substratın tükenmesi nedeniyle hücrelerde meydana gelen yıkım, ölüm, bozulma gibi tahribatlar sonucu hücre materyalinin su fazına geçerek KOİ oluşturmaya ve KOİ'ye katkısı olarak düşünülmelidir.

Aynı başlangıç KOİ'sine ve başlangıç biyokütle konsantrasyonuna (2000 mg/L KOİ ve 50 mg/L UAKM = $S_{T0} / X_0 = 40$) (Tablo 3.1a, Şekil 3.1a) sahip anaerobik inert KOİ çalışmasında ise ilaç endüstrisi atıksuyunun çözünmüş inert KOİ konsantrasyonu, 86 gün süren deney sonunda $S_{I1} = 140$ mg/L olarak hesaplanmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L; başlangıç biyokütle konsantrasyonu 25 mg/L UAKM olan diğer bir anaerobik inert KOİ setinin deney sonuçlarından ise (Tablo 3.6, Şekil 3.5) atıksuyun çözünmüş inert KOİ konsantrasyonu, 24 gün süren deney sonunda $S_{I2} = 75$ mg/L olarak bulunmuştur.

$S_{T01}/S_{T02} = 2000 / 1000 = 2$ ve S_{I1}/S_{I2} oranlarına bakıldığında; $140/75 = 1,9 \approx 2$ olduğu görülür. Buradan görülmektedir ki; başlangıç konsantrasyonundaki 2 katlık değişimle çözünmüş inert KOİ fraksiyonu da 2 kat artmaktadır. Bu da sabit bir S_{T0}/X_0 oranında başlangıçtaki toplam KOİ konsantrasyonunu artırmanın sadece deney süresinde artışa yol açacağını fakat inert fraksiyonu etkilemeyeceğini göstermiştir.

UYA'lerinin belirli günlerdeki değişkenliği tüm deney günlerine ait mikrobiyolojik sayım yapılamadığından anlamlandırılmamıştır. Ancak bütünüyle deney periyodunun sonunda metan bakterileri tarafından tüketilmiştir.

Yapılan mikrobiyolojik sayım sonuçları ise tüm deney periyodunu kapsamadığından atıksu reaktörlerindeki toplam bakteri sayısının S_{T0}/X_0 oranına göre anlamlandırmak

mümkün olmamıştır. Ancak tüm reaktörlerde deney sonunda bakteri türlerinin halen canlılığını sürdürdükleri gözlemlenmiştir.



5. KAYNAKLAR

1. GRADY C. P. L. Jr. ve LIM C. H., 1980, Biological Wastewater Treatment. New York, NY: Marcel Dekker, Inc.
2. ORHON D. ve ARTAN N., 1994, Modelling of Activated Sludge Systems, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.
3. ORHON D. ve UBAY ÇOKGÖR E., 1997, COD fractination in wastewater characterization-the state of the art, J. Chem. Thec. Biotechnol. 68. 283-293.
4. ARTAN N. ve ORHON D., 1989, The Effect of Reactor Hydrolics on the Performance of Activated Sludge Systems II the Formulation of Microbial Products, Wat. Res. 23, 12, 1511-1518.
5. ORHON D., ARTAN N. ve CİMŞİT Y., 1989, The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modelling of Activated Sludge, Water Sci. Technol., 21, 339-350.
6. EKAMA G. A., DOLD P. L. ve MARAIS G. V. R., 1986, Procedures for Determining COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Hetetrophs in Activated Sludge Systems, Wat. Sci. Tech., 18(6), 91-114.
7. HENZE M., GRADY C. P. L. Jr., GUJER W., MARAIS G. V. R. ve MATSUO T., 1987, Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No.1.

8. EREMETAR G., GERMİRLİ BABUNA F. ve İNCE O., 1999, Fate of Inert COD Fractinations in Two-Stage Biological Treatment of a Strong Wastewater, J. Environ. Sci. Health, A34(6), 1329-1340.
9. KARAHAN Ö., 1997, Atıksularda Partiküler İnert KOİ Tayini, İTÜ İnşaat Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi.
10. KAPLER J. ve GUJER W., 1992, Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass Under Anaerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling, Water Sci. Technol., 25(6), 125-139.
11. LESOUEF A., PAYRAUDEAU M., ROGALLA F. ve KLIEBER B., 1992, Optimizing Nitrogen Removal Reactor Configurations by On-Site Calibration of the IAWPRC-activated sludge model, Water Sci. Technol., 25(6). 105-124.
12. GERMİRLİ F., ORHON D. ve ARTAN N., 1991, Assessment of the Initial Inert Soluble COD in Industrial Wastewaters., Water Sci. Technol., 23(4-6). 1077-1086.
13. CHUDoba J., 1985, Quantitative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganisms, Wat. Res, 19, 37-43.
14. BOERO G. J., ECKENFELDER Jr. W.W. ve BOWERS A. R., 1991, Soluble Microbial Product Formation in Biological Systems, Wat. Sci. Tech., 23(4-6),1067.
15. SOLLFRANK U., KAPPELER J. ve GUJER W., 1992, Temperature Effects on Wastewater Characterization and the Release of Soluble Inert Organic Material, Wat. Sci. Tech., 25(6). 33.

16. ORHON D., ARTAN N., BÜYÜKMURAT S. ve GÖRGÜN E., 1992, The Effect of Residual COD on the Biological Treatability of Textile Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 26(3-4).815.
17. GAUDY A. F. Jr. ve BLACHLY T.R., 1985, A Study of the Biodegradability of Residual COD, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 43, 332.
18. CHUDоба J., 1967, Residual Organic Matter in Activated Sludge Process Effluents-I: Degradation of Saccharides, Fatty Acids and Amino Acids Under Batch Conditions, *Sci. Pap. Inst. Chem. Technol., Prague*. F12, 39-76.
19. İNCE O., GERMİRLİ BABUNA F., KASAPGİL B., ANDERSON G. K., 1998, Experimental Determination of the Inert Soluble COD Fraction on a Brewery Wastewater under Anaerobic Conditions, *Environ. Tech.*, 19. 437-442.
20. CHAE K. J., OH S. E., LEE S. T., BAE J. W., KIM In S., 2000, The Optimum Substrate to Biomass Ratio to Reduce Net Biomass Yields and Inert Compounds in Biological Leachate Treatment Under Pure-Oxygen Conditions, *Bioprocess Engineering*, 23. 235-243.
21. LOW E. W., CHASE H. A., 1999, The Effect of Maintenance energy Requirements on Biomass Production During Wastewater Treatment, *Wat. Res.*, 33(3). 847-853.
22. PIRT S.J., 1975, *Principles of Microbe an Cell Cultivation*, 1 st ed., pp 66-74, Oxford, Blackwell Scientific.

23. POLLARD P. C., STEFENS M.A., BIGGS C.A., LANT P.A., 1998, Bacterial Growth Dynamics in Activated Sludge Batch Assays, *Wat. Res.*, 32(3). 587-596.
24. VAN LOOSDRECHT M.C.M., HENZE M., 1999, Maintenance, Endogenous Respiration, Lysis, Decay and Predation, *Wat. Sci. Tech.* 39 (1) 107-117.
25. VANROLLEGHEM P.A., SPANJERS H., PETERSEN B., GINESTET P., TAKACS I., 1999, Estimation (Combination of) Activated Sludge Model No. I, Parameters and Components by Respirometry, *Wat. Sci. Technol.* 39(1) 195-214.
26. ORHON D., GÖRGÜN E., GERMİLİ F., ARTAN N., 1993, Biological Treatment of Dairy Wastewaters, *Wat. Res.*, 27(4). 625-633.
27. METCALF and EDDY, 1991, *Wastewater Engineering Treatment and Disposal* McGraw-Hill, ISBN 0-07-100824-1.
28. MONOD J., 1949, The Growth of Bacterial Cultures, *Ann. Rev. Microbial.*, Vol. 3.
29. KENNEDY K.J., VAN DEN BERG L., 1982, Anaerobic Digestion of Piggery Waste Using Stationary Fixed Film Reactor, *Agricultural Wastes*, Vol. 4. Pp 151-158.
30. ÖZTÜRK İ., 1999, Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, *Su Vakfı Yayınları*, ISBN 975-97034-0-8.
31. ÖZTÜRK İ., DEMİR İ., 1989, Havasız Çismur Yataklı Reaktörlerde Granülasyona Etki Eden Faktörlerin Araştırılması, İTÜ UYGAR Araştırma Geliştirme Projesi.

32. GUJER P., ZEHNDER A.J.B., 1983, Conversion Processes in Anaerobic Digestion, Wat. Sci. Technol., Vol.15, No.8/9, pp. 127-167.
33. PARKIN G.F., OWEN W. F., 1986, Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges, J. Envi. Eng. Am Soc. Civil Eng., Vol. 112, pp. 867-920.
34. MC CARTY P., 1982, One Hundred Years of Anaerobic Treatment, in Proceeding of the 2nd Int. Symp. On Anaerobic Digestion, Elsevier Biomedical press.
35. JERIS J.S., MC CARTY P.L., 1965, Biochemistry of Methane Fermentation Using C14 Tracers, Jour. Wat. Poll. Control Fed., Vol. 37, pp. 178-192.
36. PAVLOSTTHIS S.G., GIROLDO-GOMEZ E., 1991, Kinetics of Anaerobic Treatment. Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewater, Wat. Sci. Technol., Vol.24, 99.35-65.
37. PRICE P.S., 1986, VOC Degradation, Mem. of U.S. EPA, Office of Water Washington, D.C.
38. ANDERSON G.K., YANG G., 1992, pH Control in Anaerobic Treatment of Industrial Wastewater, Jour. Envi. Eng., Vol.118, pp 551-567.
39. SPEECE R.E., 1996, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Vanderbilt University, ISBN 0-9650226-0-9.
40. WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1996, Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice, 5th edition, Vol. 3, pp 1066-1086.

41. LIN C.Y., 1993, Effect of Heavy Metals on Acidogenesis in Anaerobic Digestion, Water Researcj, Vol. 27, No:1, pp. 147-152.
42. DOLD P.L., EKAMA G.A. ve MARAIS G.V.R., 1980, A General Model for the Activated Sludge Process, Prog. Wat. Technol., Vol. 12, pp. 47-77.
43. HENZE M., GRADY C.P.L.Jr., GUJER W., MARAIS G.V.R. ve MATSUO T., 1987, Activated Sludge Model No. 1 IAWPRC, Sci. and Tech. Report No.1, London, England: IAWPRC.
44. GERMİRLİ F., 1990, The INCREMENTAL AND Comparison Methods for the Assessment of Initial Soluble Inert COD, Ph. D. Thesis, Istanbul Technical University.
45. US EPA, 1982, Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standarts for the Pharmaceutical, Point Source Category. EPA 440/1-82/084, Washington D.C.
46. US EPA, 1991, Guides to Pollution Prevention: The Pharmaceutical Industry, EPA/625/7-91/017.
47. Economic Impact and Regulatory Flexibility Analysis of Proposed Effluent Guidelines for Pharmaceutical Manufacturing Industry, 1995.
48. ŞAHİN D., 1984, İlaç Endüstrisinde Kirlenme Profili, İTÜ, Yüksek Lisans Tezi.

49. İNCE O., ANDERSON G.K. ve KASAPGİL B., 1994, Use of the Specific Methanogenic Activity Test for Controlling the Stability and Performance in anaerobic Digestion of Brewery Wastewater In Proc. 49th Purdue Industrial Waste Conference, pp. 189-204., Purdue University West Lafayette, Indiana, USA.
50. KASAPGİL İNCE B. ve İNCE O., 2000, Changes to Bacterial Community Make-Up in a Two-Phase anaerobic Digestion System, J. Chem. Technol Biotechnol, 75:500-508.
51. KASAPGİL İNCE B., SELÇUK A. ve İNCE O., 2002, Effect of a Chemical Synthesis-Based Pharmaceutical Wastewater on Performance, Acetoclastic Methanogenic Activity and Microbial Population in an Upflow Anaerobic Filter, J. Chem. Technol Biotechnol, 77: 6, pp 711-719.
52. ÇALLI B., 1997, A Study on Anaerobic Toxicity Measurement and Reduction for Chemical Synthesis Based Pharmaceutical Industry Wastewaters, Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümü, İstanbul.

6. ÖZGEÇMİŞ

Arzu TEMİZSOY 1978 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini İstanbul Bahçelievler Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1999-2000 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programını kazandı. Aynı yıl Yüksel Lisans İngilizce Hazırlık Sınıfını bitirdi. Kasım 2001' den beri İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.





Sto/Xo=160 Ham Atıksu Reaktöründe UYA Kompozisyonu.

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
HaC	217	49	13	21	13	21	33	9	11	11	8	7	9	41	27	5	20	4	2	1	0
HPro	15	82	12	24	3	15	18	14	11	11	6	8	17	41	21	14	6	0	1	1	0
HIsob	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	18	89	16	27	5	22	7	15	13	13	5	7	18	49	25	15	9	4	2	4	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	28	323	59	52	5	26	28	19	14	14	4	12	0	54	24	19	7	2	2	2	0
HnCap	24	0	24	24	2	33	0	4	4	0	3	2	0	0	7	0	4	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	302	543	124	148	28	117	86	61	53	49	26	36	44	185	104	53	46	10	7	8	0
Süzülmüş KOI mg/L	1178	670	570	421	386	265	306	244	235	184	181	146	300	160	174	120	129	117	106	117	117

Sto/Xo=160 Glukoz Reaktöründe UYA Kompozisyonu.

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
HaC	0	32	20	37	40	13	8	4	3	1	1	2	4	3	1	5	0	0	0
HPro	0	24	33	32	86	8	15	7	4	3	3	3	4	3	1	4	0	0	0
HIsob	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	0	29	36	36	87	11	14	7	5	3	2	3	5	3	2	6	0	0	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	0	38	47	40	113	9	19	9	0	5	2	5	7	2	2	0	0	0	0
HnCap	0	7	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	0	130	136	145	326	45	58	27	12	12	8	13	22	11	6	15	0	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1000	860	733	602	263	210	146	115	99	103	93	101	78	64	59	41	41	41	41

Sto/Xo=80 Ham Atıksu Reaktöründe UYA Kompozisyonu

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
HaC	186	98	25	62	13	6	9	4	13	11	4	5	5	4	1	3	2	1	1	1	1	0	0	0
HPro	0	63	25	20	0	34	36	12	12	12	7	22	3	6	4	0	4	4	3	1	0	0	0	0
HIsob	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	25	101	36	22	3	38	36	13	0	18	9	25	5	7	6	2	5	6	3	2	2	0	0	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	33	0	59	0	0	49	0	18	0	0	12	0	5	0	7	6	7	7	5	2	2	0	0	0
HnCap	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	244	262	145	108	16	127	81	47	46	41	32	52	18	17	18	13	18	20	12	6	5	0	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1050	707	552	403	378	251	260	212	158	157	194	133	129	124	124	120	101	110	130	124	101	101	101	101

Sto/Xo=80 Glikoz Reaktöründe UYA Kompozisyonu

Süre(gün)	0	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
HaC	0	54	31	65	35	22	40	11	0	0	3	1	3	2	1	0	1	0	1	2	1	1	0	0
HPro	0	0	43	45	0	42	0	0	12	15	6	3	0	1	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0
HIsob	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	0	41	53	71	45	36	36	36	11	12	5	2	3	2	2	2	0	2	0	0	2	0	0	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	0	47	87	103	66	47	47	54	21	21	7	2	5	2	0	2	2	2	0	0	2	2	0	0
HnCap	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	0	151	214	293	146	147	123	101	44	48	21	8	11	7	4	4	3	5	1	2	6	3	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1009	833	683	370	216	64	143	49	62	66	64	55	45	36	32	32	36	42	42	38	33	32	32	32

Sto/Xo=40 Ham Akısu Reaktöründe UYA Kompozisyonu

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
HaC	222	70	31	32	8	17	11	6	12	3	5	1	1	0	3	5	5	1	1	1	0	1	1	0	0
HPro	0	54	20	24	21	10	0	6	10	1	11	0	0	3	3	0	3	1	0	0	1	0	1	0	0
HIsob	32	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	21	56	30	29	24	13	9	5	14	2	12	2	2	3	4	5	5	2	2	0	2	2	0	0	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	28	111	49	52	40	16	14	9	19	2	29	0	2	7	4	7	7	2	2	2	2	0	0	0	0
HnCap	0	0	0	6	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	303	291	130	143	97	59	35	26	55	8	57	3	5	13	16	20	20	6	5	3	5	3	2	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1041	716	575	421	323	256	246	216	158	148	157	176	133	137	119	129	106	101	105	114	130	100	101	101	101

Sto/Xo=40 Glikoz Reaktöründe UYA Kompozisyonu

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
HaC	0	59	37	98	47	22	12	3	6	1	2	3	2	4	2	4	2	0	5	4	2	1	0	0	0
HPro	0	0	45	0	0	0	19	3	0	3	3	3	3	0	3	0	4	8	6	0	0	1	1	0	0
HIsob	0	0	0	0	4	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	0	27	54	89	27	16	20	3	7	2	3	3	3	3	3	3	5	7	5	3	2	2	2	0	0
HIsval	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	0	71	83	125	33	24	2	5	9	5	5	7	4	4	4	7	7	12	9	4	4	2	2	0	0
HnCap	0	0	0	0	4	0	4	2	2	0	0	0	2	0	0	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	0	164	219	312	115	63	57	16	25	11	13	16	14	11	12	16	22	27	25	11	8	6	5	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1009	824	633	285	143	72	50	69	40	44	53	36	46	32	18	45	23	55	27	32	27	32	27	27	27

Sto/X0=8 Ham Atıksu Reaktöründe UYA Kompozisyonu

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
HaC	211	119	35	27	28	3	9	0	4	3	1	2	1	3	0	0	0
HPPro	14	0	22	0	20	4	20	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0
HIsoB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
HBuT	12	40	27	54	29	5	22	3	2	3	2	2	2	3	0	0	0
HIsoVal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVAl	26	52	45	75	40	7	35	4	2	4	2	2	2	4	0	0	0
HnCap	4	0	0	15	9	0	11	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	267	211	129	171	126	19	97	8	9	10	6	7	6	13	0	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1004	722	575	407	267	246	150	141	126	130	137	129	138	124	124	124	124

Sto/X0=8 Glikoz Reaktöründe UYA Kompozisyonu.

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
HaC	0	39	68	35	48	14	8	14	7	4	1	6	0	0	0
HPPro	0	47	39	0	0	0	0	0	0	0	3	4	4	3	0
HIsoB	0	15	0	18	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBuT	0	45	53	43	34	14	11	9	11	5	3	5	4	2	0
HIsoVal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVAl	0	64	87	61	50	25	19	14	16	9	7	12	9	4	0
HnCap	0	9	0	26	4	7	6	2	2	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	0	219	247	183	136	63	44	39	36	18	14	27	17	9	0
Süzülmüş KOI mg/L	982	806	529	333	175	109	64	64	67	67	93	45	87	45	45

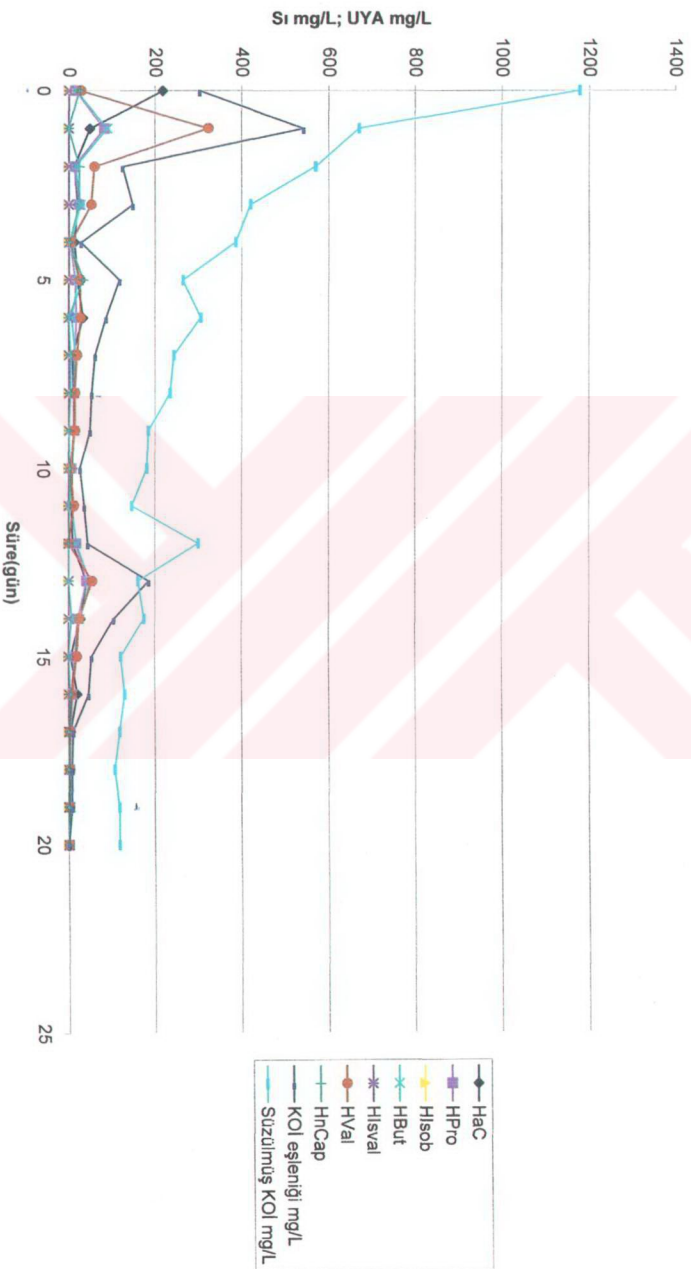
Sto/X0=4 Ham Atıksu Reaktöründe UYA Kompozisyonu.

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
HaC	159	67	5	37	36	7	3	4	4	3	5	3	1	2	1	5	1	0	0	0	0	0	0	0
HPPro	0	59	76	57	54	15	6	4	4	4	4	3	1	1	1	4	0	0	1	0	0	0	0	0
HIsoB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBuT	84	63	42	64	42	16	5	5	5	4	5	3	2	2	0	5	0	2	2	0	0	0	0	0
HIsoVal	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVAl	108	109	82	151	73	19	14	9	7	7	9	5	2	2	0	7	2	2	2	2	0	0	0	0
HnCap	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	351	298	205	309	205	57	28	22	20	18	23	14	6	7	2	21	3	0	5	2	0	0	0	0
Süzülmüş KOI mg/L	1059	731	529	221	253	192	164	141	172	153	125	111	124	137	133	106	106	115	129	112	130	129	129	129

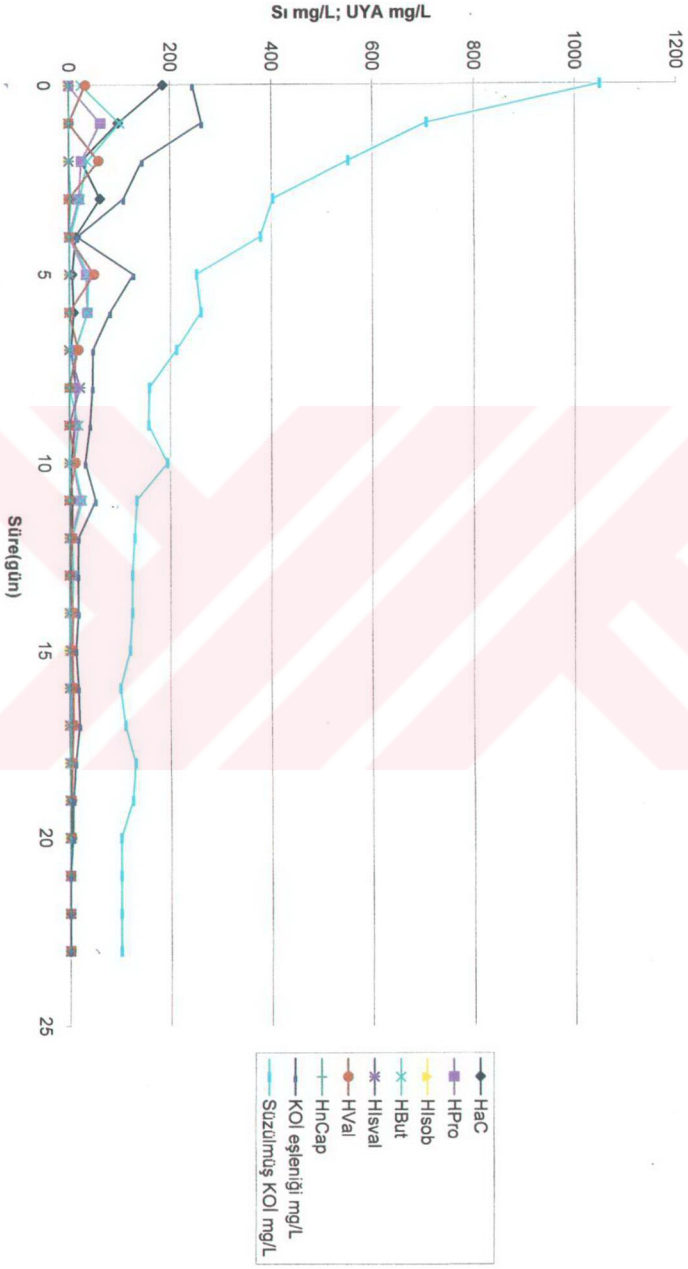
St0/X0=4 Glukoz Reaktöründe UYA Kompozisyonu.

Süre(gün)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
HaC	0	86	63	49	22	9	11	13	7	5	7	12	6	3	6	5	3	2	1	0
HPPro	0	0	7	7	23	6	4	3	0	0	3	4	1	1	3	3	1	1	1	0
HIsob	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HBut	0	78	58	25	12	4	3	7	7	5	4	5	2	0	2	2	0	0	2	0
HIsval	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HVal	0	144	132	61	33	9	17	35	12	9	9	12	7	5	12	19	5	0	2	0
HnCap	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KOI eşleniği mg/L	0	308	260	142	90	28	35	58	26	19	23	33	16	9	23	29	9	3	6	0
Sütilmiş KOI mg/L	982	652	384	221	120	86	123	64	63	98	75	36	46	41	82	41	46	46	46	46

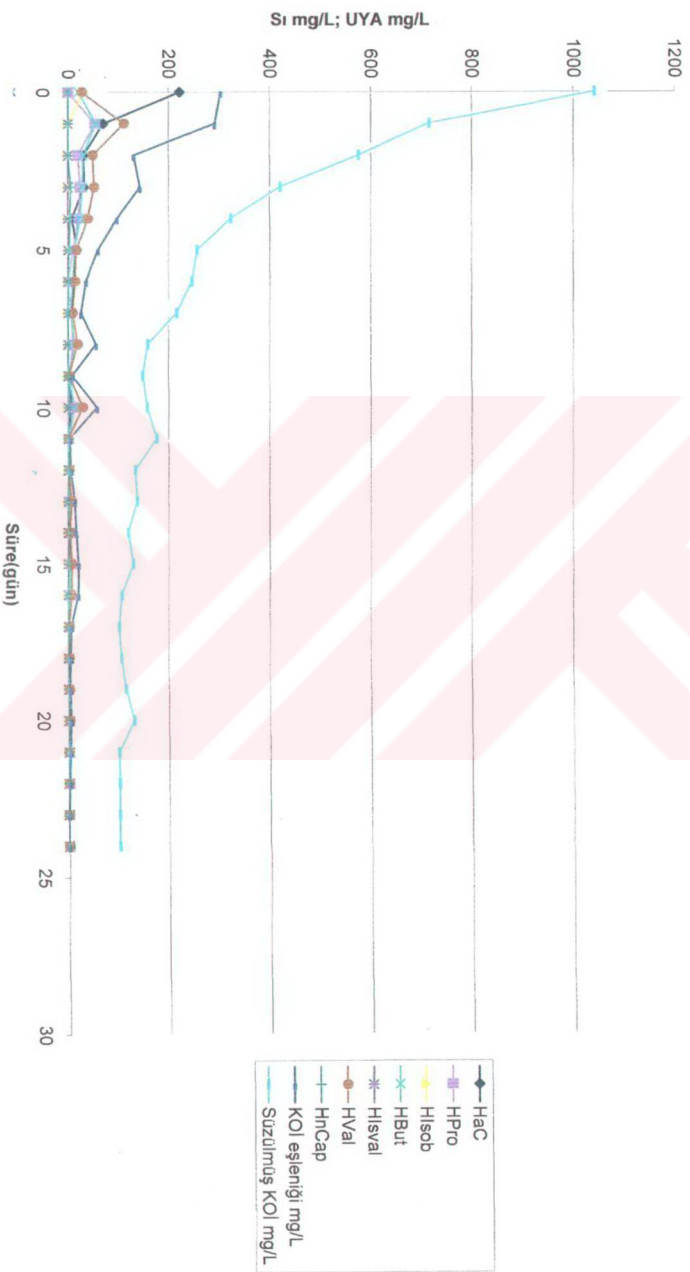
$S_{T0}/X_0=1000/6,25$ Ham Atıksu Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



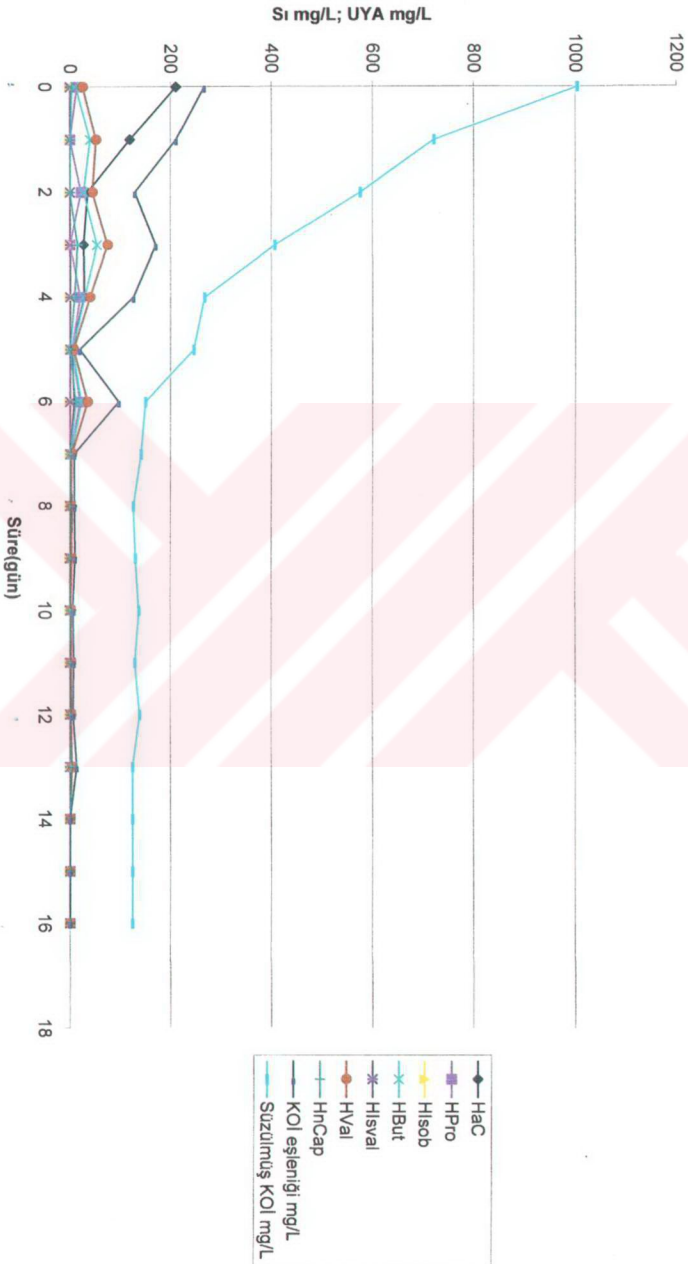
$Sto/X_0=1000/12,5$ Ham Atıksu Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



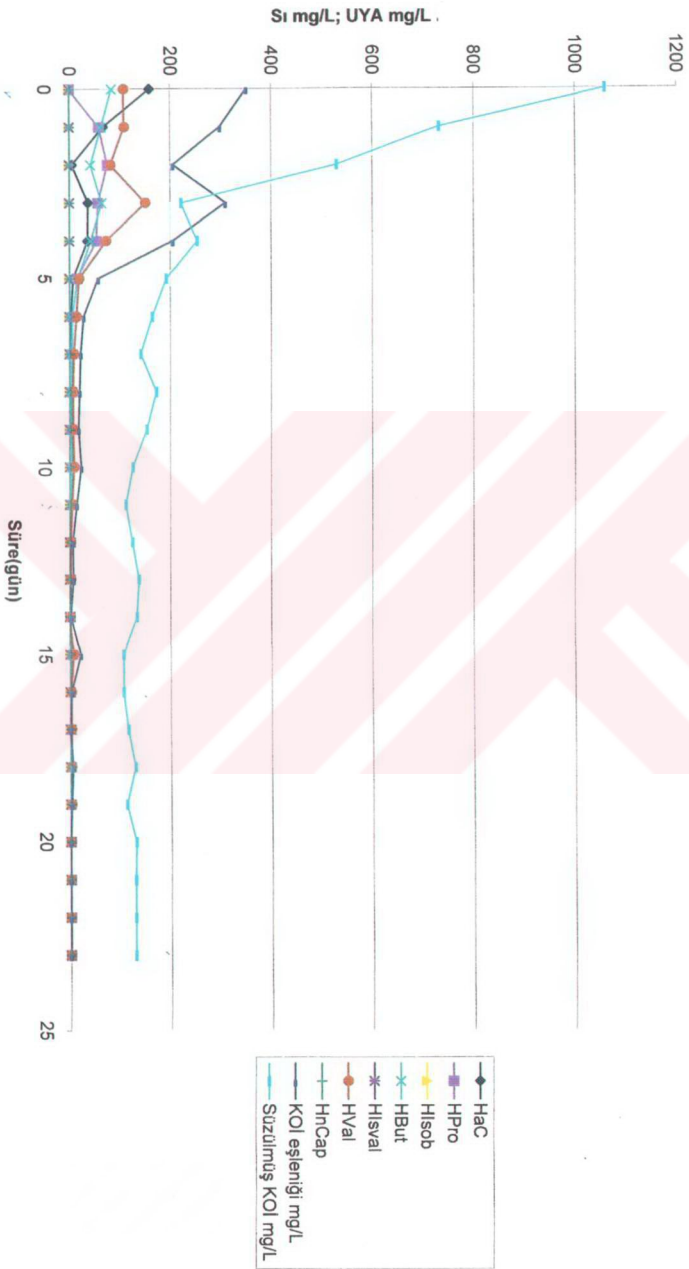
$St_0/X_0=1000/25$ Ham Atıksu Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



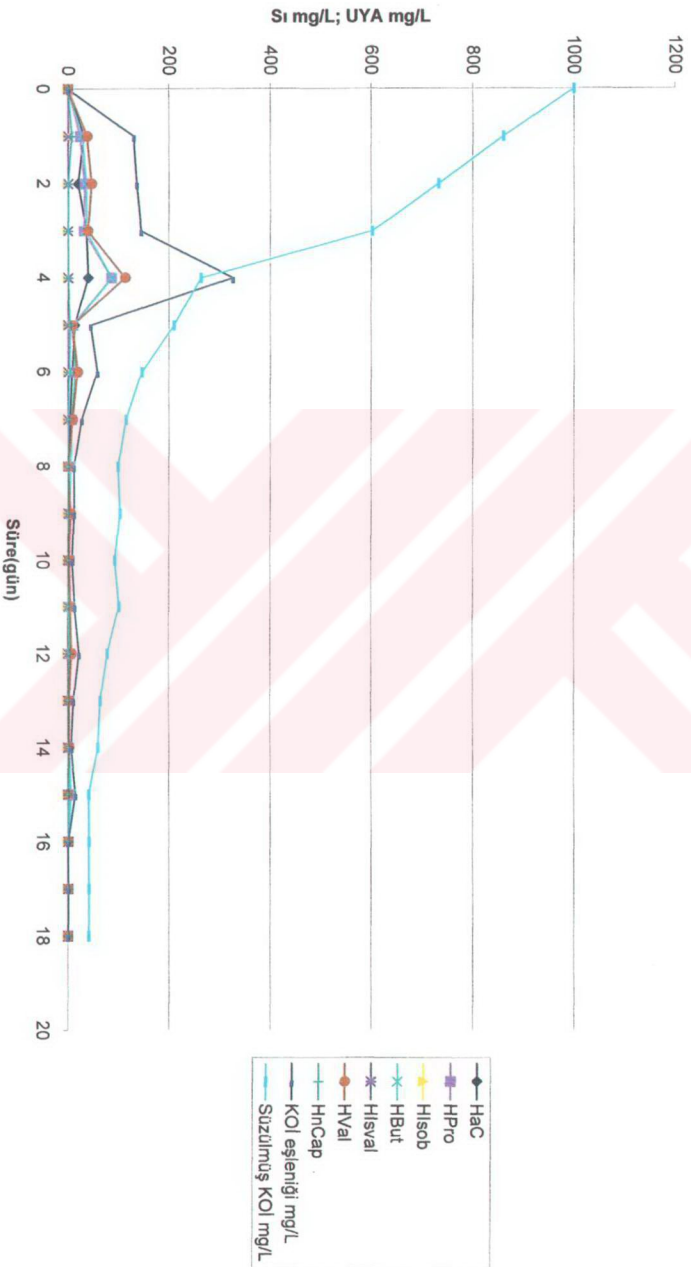
StoX₀=1000/125 Ham Atıksu Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



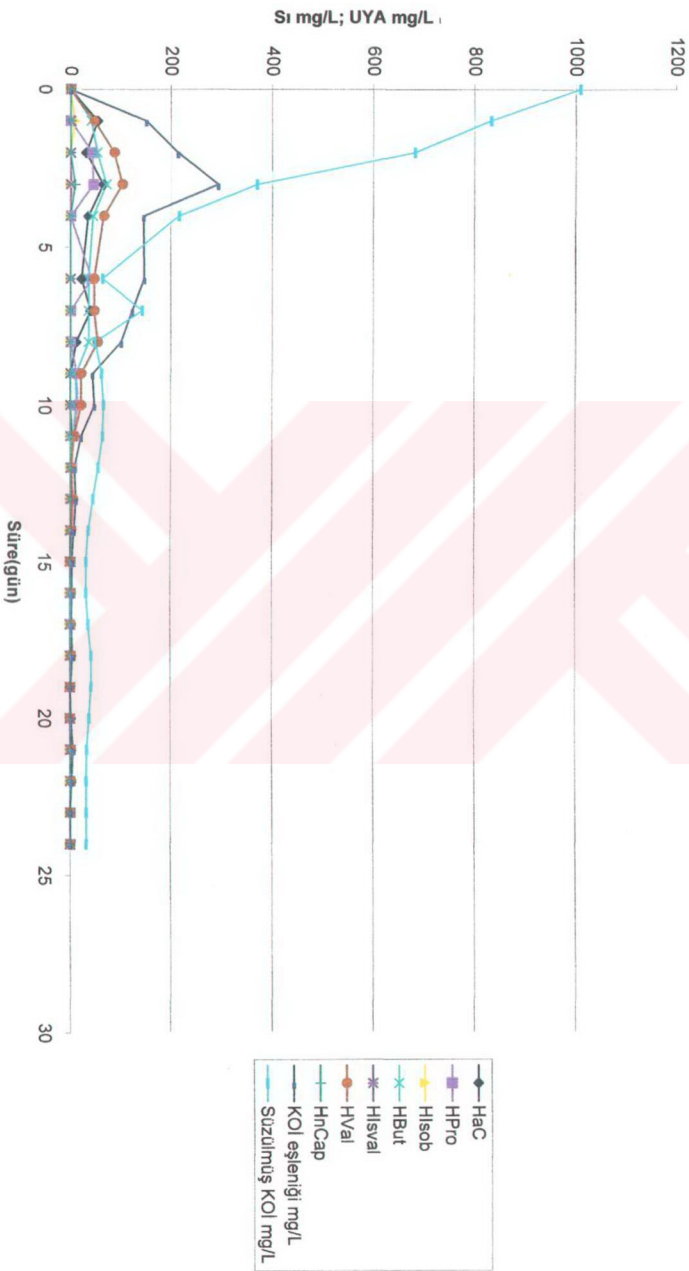
$S_{T0}/X_0=1000/250$ Ham Atıksu Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



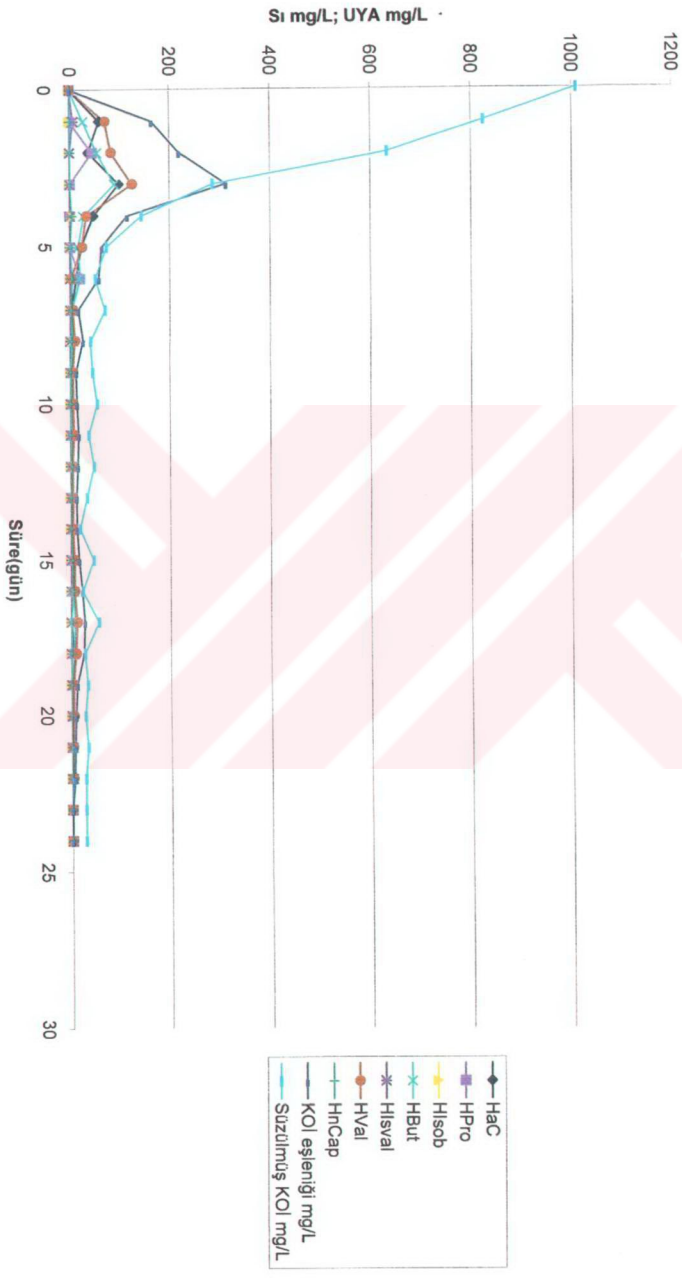
$S_{T0}/X_0=1000/6,25$ Glukoz Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



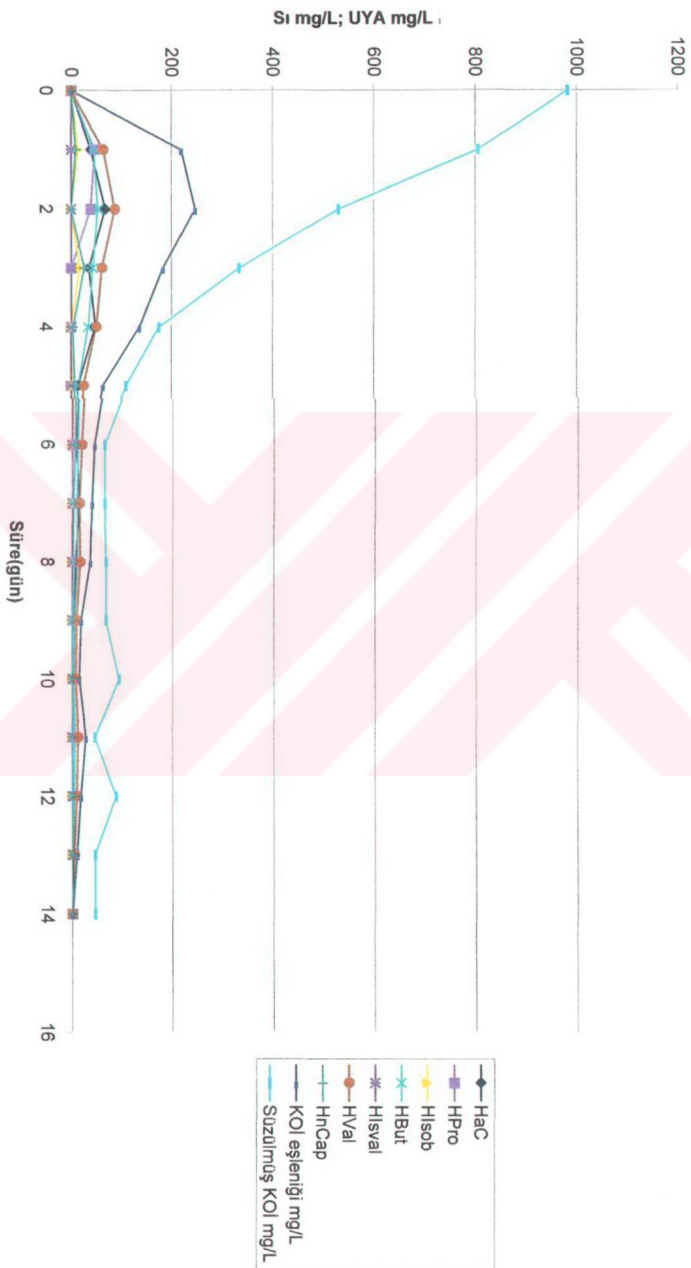
$S_0/X_0=1000/12,5$ Glukoz Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



S₀/X₀=1000/25 Glukoz Reaktöründe Sı ve UYA Tür Değişimi



S₀/X₀=1000/125 Glukoz Reaktöründe S_i ve UYA Tür Değişimi



S₀/X₀=1000/250 Glukoz Reaktöründe S_i ve UYA Tür Değişimi

