

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK
ARITILABİLİRLİĞİ VE KİNETİK
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Esra ATEŞ GENCELİ

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ARALIK 1997

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK
ARITILABİLİRLİĞİ VE KİNETİK
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Esra ATEŞ GENÇELİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 12 Ağustos 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Aralık 1997

Tez Danışmanı :Prof Dr. Derin ORHON

Diğer Jüri Üyeleri. :Prof.Dr. İlhan TALINLI

Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK

Prof.Dr. Nilsun İNCE

Doç.Dr. Ferhan ÇEÇEN

ARALIK 1997

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesinde değerli katkılarından dolayı hocam Prof. Dr. Derin ORHON'a, çalışma süresi boyunca atıksu temininde yardımlarını esirgemeyen İstanbul Kazlıçeşme Organize Deri Sanayicileri Derneği yöneticilerine, Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı çalışanlarına, deneysel çalışmalardaki yardımlarında dolayı Özlem KARAHAN'a, çalışmanın her aşamasında manevi desteğinden dolayı sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ağustos, 1997
İSTANBUL

Esra ATEŞ GENCELİ



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	(ii)
İÇİNDEKİLER	(iii)
SEMBOL LİSTESİ	(vii)
ŞEKİLLER LİSTESİ	(xi)
TABLolar LİSTESİ	(xxi)
ÖZET	(xxvi)
SUMMARY	(xxvii)
BÖLÜM 1 GİRİŞ	(1)
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	(1)
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	(3)
BÖLÜM 2 DERİ İŞLEME ENDÜSTRİSİ	(5)
2.1 Ham Madde ve Ürünler	(5)
2.2 Üretimde Yer Alan Proses ve İşlemler	(6)
2.3 Altkategori Yaklaşımı	(15)
2.4 Dünya'da ve Türkiye'de Deri Endüstrisi Altkategorileri	(17)
2.5 Su Kullanımı ve Atıksu Özellikleri	(21)
2.5.1. Deri Endüstrisi Atıksularının Karakteri	(23)
2.5.2 İstanbul Aydınli Organize Sanayii Bölgesi ile İlgili Genel Bilgiler	(24)
2.5.3 Organize Sanayii Bölgelerinin Organizasyonu ve Atıksu Karakteri	(32)
2.6 Deri Endüstrisi Atıksu Arıtma Alternatifleri	(34)
2.6.1 Ham Atıksu Kalitesi	(36)
2.6.2 Dengeleme ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(38)
2.6.3 Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi:	(42)
2.6.4. Biyolojik Arıtmanın Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi:	(48)
2.6.5 Deri Endüstrisi Atıksularının Kinetik Karakterizasyonu	(52)
2.6.6 Nitritfikasyon-Denitritfikasyonun Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(53)

BÖLÜM 3 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ	(57)
3.1 Deri Endüstrisi Atıksularının Karakteri	(58)
3.1.1 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi Ham Atıksu Karakterizasyonu	(58)
3.2 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi Ön Çöktürme Sonrası Atıksu Karakterizasyonu ve Dengeleme ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(64)
3.3 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi Kimyasal Çöktürme Sonrası Atıksu Karakterizasyonu ve Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(69)
3.4 Deri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Karakterizasyonu	(73)
3.4.1. Çok bileşenli aktif çamur modelleri	(73)
3.4.1.1 İçsel solunum modeli	(74)
3.4.1.2 Ölüm-Yenilenme Modeli	(77)
3.4.2 Atıksu Karakterizasyonu	(78)
3.4.2.1 Atıksu Yapısındaki Çözünmüş ve Partiküler Organik Bileşenlerin Belirlenmesi	(82)
3.4.2.2 Atıksudaki kolay ayrışabilir bileşenin belirlenmesi	(85)
3.4.2.3 Atıksudaki yavaş ayrışabilir bileşenin belirlenmesi	(89)
3.5 Stokiyometrik ve Kinetik Sabitlerin Deneysel Olarak Belirlenmesi	(90)
3.5.1. Heterotrofik dönüşüm oranı Y_H 'ın belirlenmesi	(90)
3.5.2. Heterotrofik Maksimum Çoğalma Hızı, μ_H ve Yarı Doygunluk Sabiti K_S 'nin Belirlenmesi	(93)
3.5.3 İçsel Solunum Hızı b_H 'ın Belirlenmesi	(96)
3.5.4 Hidroliz Sabiti K_h , ve Hidroliz Doygunluk Sabiti K_X 'in Belirlenmesi	(98)
3.6 Deri Endüstrisi Atıksuları Üzerinde Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon Mekanizmasının İncelenmesi	(99)
3.6.1 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Açısından Nitrifikasyon Prosesini Önemi	(99)
3.6.1.1 Nitrifikasyon Prosesini ve Prosesi Etkileyen Süreçler	(100)
3.6.1.2 Ototrof Mikroorganizmaların Maksimum Büyüme Hızının Belirlenmesi	(104)
3.6.2 Deri Atıksularının Arıtımı Açısından Denitrifikasyon Prosesinin Önemi	(109)
3.6.2.1 Respirometrik Yöntemlerle Anoksik Koşullarda Organik Maddenin Belirlenmesi	(116)
3.6.2.2 Anoksik Koşullarda Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	(119)
3.6.2.3 Heterotrofların Anoksik Koşullarda Dönüşüm Oranının Belirlenmesi	(122)
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMA	(125)
4.1 Ototrofik Mikroorganizmalar ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar	(125)
4.1.1 Deney Düzeni	(125)

4.1.2 Analiz Yöntemleri	(127)
4.2 Heterotrofik Mikroorganizmalar ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar	(127)
4.2.1 Deney Düzeni	(127)
4.2.2 Analiz Yöntemleri	(130)
BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMANIN SONUÇLARI	(131)
5.1 Heterotrofik Mikroorganizmalar ile Yürütülen Deneysel Çalışmaların Sonuçları	(132)
5.2 Ototrofik Mikroorganizmalar ile Yürütülen Deneysel Çalışmaların Sonuçları	(159)
BÖLÜM 6 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	(164)
6.1 Atıksu Karakterizasyonu	(164)
6.1.1 Dengeleme Ünitesinin Deri Endüstrisi Atıksuyu Kalitesi Üzerine Etkisi	(166)
6.1.2 Ön Çöktürme Prosesinin Deri Endüstrisi Atıksuyu Karakteri Üzerine Etkisi	(166)
6.1.3 Deri Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtılması Sonucu Atıksu Kalitesi Üzerindeki Etkisi	(167)
6.2 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Aerobik Ortamda Heterotrofik Çoğalmadaki Sistem Bileşenlerinin ve Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	(169)
6.2.1 Deri Endüstrisi Atıksularında Kolay Ayrışan Organik Madde S_{SO} 'ın Belirlenmesi	(169)
6.2.2 Deri Endüstrisi Atıksularında Çoğalma ile İlgili Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	(173)
6.2.3 İçsel Solunum Katsayısının (b_H) Belirlenmesi	(176)
6.2.4 Deri Endüstrisi Atıksularında Hidroliz İle İlgili Sabitlerin Belirlenmesi	(177)
6.2.5 Deri Endüstrisi Atıksularında Çok Bileşenli Hidroliz Prosesinin İncelenmesi	(179)
6.3 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Anoksik Ortamda Heterotrofik Çoğalmadaki Sistem Bileşenlerinin ve Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi	(183)
6.3.1 Deri Endüstrisi Atıksularında Anoksik Koşullarda Kolay Ayrışabilir Substratın Belirlenmesi.	(183)
6.3.2 η_g 'nin Belirlenmesi	(186)
6.3.3 η_h 'nin Belirlenmesi	(186)
6.3.4 Denitrifikasyon Hızlarının Belirlenmesi	(187)
6.4 Deri Endüstrisi Atıksularında İnert Bileşenlerin Belirlenmesi	(188)
6.5 Ototrofik Çoğalmadaki Kinetik Sabitler	(190)
BÖLÜM 7 SONUÇ VE ÖNERİLER	(198)

KAYNAKLAR

(206)

EKLER

(215)

ÖZGEÇMİŞ

(354)



SEMBOL LİSTESİ

İndis A: Ototrofik biyokütle

İndis H: Heterotrofik biyokütle

İndis HD : Denitrifikasyon yapabilen biyokütle

İndis 0 : Giriş akımı

b_H : Heterotrofik biyokütlenin spesifik bozunma hızı (1/T)

b_H' : Ölüm-yenilenme modelinde bozunma katsayısı (1/T)

b_A : Ototrofik biyokütlenin spesifik bozunma hızı (1/T)

C_I : Toplam inert madde konsantrasyonu (M KOİ /L³)

C_S : Biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonu (M KOİ/L³)

C_T : Toplam organik madde konsantrasyonu (M KOİ/L³)

f_a : Aktivite katsayısı

f_E : İçsel solunum yaklaşımında biyokütlenin inert fraksiyonu

f_{ES} : İçsel solunum yaklaşımında biyokütlenin çözünmüş inert fraksiyonu

f_{EX} : İçsel solunum yaklaşımında biyokütlenin partiküler inert fraksiyonu

f_{PX} : Ölüm-yenilenme modelinde biyokütlenin inert fraksiyonu

f_{SS} : Giriş KOİ miktarının kolay ayrışabilir kısmı

f_X : KOİ/UAKM dönüşüm oranı

i_{XB} : Biyokütle bünyesine alınan azot (M N/M hücre KOİ)

$k_{1,2,3}$: Maksimum çoğalma, hidroliz ve içsel solunum fazlarında gözlenen denitrifikasyon hızları (M N /M UAKM.T)

k_H : Spesifik hidroliz hızı (M KOİ/M KOİ.T)

k_{HD}	: Anoksik koşullardaki maksimum spesifik hidroliz hızı ($M\ KOI / M\ KOI.T$)
K_{NH}	: Amonyak için yarı doyumluk sabiti (M/L^3)
K_{OA}	: Ototrofik çoğalmada oksijen yarı doyumluk sabiti (M/L^3)
K_{OH}	: Heterotrofik çoğalmada oksijen yarı doyumluk sabiti (M/L^3)
K_{NO}	: Nitrat azotunun yarı doyumluk sabiti ($M\ NO_3^- - N/L^3$)
K_S	: Organik maddenin yarı doyumluk sabiti ($M\ KOI / M\ UAKM$)
K_X	: Yavaş ayrışan substratın hidroliz hızı için yarı doyumluk katsayısı ($M\ KOI / M\ hücre\ KOI$)
NTH_1	: Kolay ayrışabilen substrat üzerinde çoğalmaya karşı gelen (birinci faz) nitrat tüketim hızı ($M/L^3.T$)
NTH_2	: Yavaş ayrışabilen substrat üzerinde çoğalmaya karşı gelen (ikinci faz) nitrat tüketim hızı ($M/L^3.T$)
NTH_3	: İçsel solunum fazına karşı gelen (üçüncü faz) nitrat tüketim hızı ($M/L^3.T$)
OTH	: Oksijen tüketim hızı ($M\ O_2/L^3.T$)
OTH_0	: KAPPELER ve GUJER yönteminde başlangıç anında ölçülen oksijen tüketim hızı ($M\ O_2/L^3.T$)
OTH_1	: EKAMA ve MARAIS yönteminde maksimum çoğalma koşullarını gösteren, başlangıç anında ölçülen oksijen tüketim hızı ($M\ O_2/L^3.T$)
OTH_2	: Hidroliz fazında ölçülen oksijen tüketim hızı ($M\ O_2/L^3.T$)
r_N	: Nitrifikasyon hızı ($M\ N / M\ UAKM .T$)
$r_{O_2,T}$	: Toplam oksijen tüketimi hızı
q	: Spesifik substrat giderim hızı ($M\ N / M\ UAKM.T$)
q_D	: Spesifik nitrat tüketim hızı ($M\ N / M\ UAKM.T$)
S	: Substrat konsantrasyonu ($M\ KOI/L^3$)
S_H	: Hızlı hidroliz olabilen KOI ($M\ KOI/L^3$)
S_I	: Çözünmüş inert KOI ($M\ KOI/L$)

S_{NH}	: Amonyak konsantrasyonu ($M N/L^3$)
S_{NO}	: Oksitlenmiş azot konsantrasyonu ($M N/L^3$)
S_O	: Çözünmüş oksijen konsantrasyonu ($M O_2/L^3$)
S_P	: İnert mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu ($M KOİ/L^3$)
S_R	: Kalıcı inert organik madde konsantrasyonu ($M KOİ/L^3$)
S_S	: Kolay ayrılan çözünmüş organik madde konsantrasyonu ($M KOİ/L^3$)
S_T	: Toplam çözünmüş KOİ ($M KOİ/L^3$)
S_C	: Kimyasal arıtma sonrası KOİ konsantrasyonu ($M KOİ/L^3$)
t	: Deney süresi (T)
X	: Aktif biyokütle konsantrasyonu ($M UAKM/L^3$)
X_I	: Partiküler inert KOİ, ($M KOİ /L^3$)
X_P	: Aktif biyokütlenin parçalanması sonucu oluşan inert partiküler madde ($M KOİ/L^3$)
X_S	: Yavaş ayrılan partiküler organik madde konsantrasyonu ($M KOİ/L^3$)
X_T	: Reaktördeki toplam biyokütle konsantrasyonu ($M UAKM/L^3$)
X_V	: Aşılana biyokütlenin çökelmiş haldeki konsantrasyonu ($M UAKM/L^3$)
V_{ml}	: Aşılana biyokütle hacmi (L^3)
V_{ww}	: Atıksu hacmi (L^3)
Y	: Biyokütle dönüşüm oranı ($M UAKM/M KOİ$)
Y_D	: Denitrifikasyon sürecinin dönüşüm oranı ($M UAKM/ M NO_3^- -N$)
Y_N	: Net dönüşüm oranı ($M UAKM/ M KOİ$)
Y_{SP}	: Çözünmüş ürünün toplam KOİ'ye oranı
α_D	: Çoğalmaya bağlı çözünmüş ürün oluşum katsayısı
μ	: Spesifik çoğalma hızı ($1/T$)

$\hat{\mu}$	: Maksimum spesifik çoğalma hızı (1/T)
θ	: Hidrolik bekletme süresi (T)
θ_x	: Çamur yaşı (1/T)
η_g	: Çoğalma fazında anoksik solunum hızının aerobik solunum hızına oranı
η_h	: Hidroliz fazında anoksik solunum hızının aerobik solunum hızına oranı
η_E	:İçsel solunum fazında anoksik solunum hızının aerobik solunum hızına oranı
ΔN_1	: Birinci fazda sadece kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalma ile tüketilen anoksik elektron alıcısı (M N / L ³)
ΔN_2	: Birinci fazda kolay ve yavaş ayrışan substrat üzerindeki çoğalma ile tüketilen anoksik elektron alıcısı (M N / L ³)
ΔO	: Birinci fazda sadece kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalma ile tüketilen elektron alıcısı (M O ₂ /L ³)
$\Delta O'$	: Birinci fazda sadece yavaş ayrışan substrat üzerindeki çoğalma ile tüketilen elektron alıcısı (M O ₂ /L ³)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Deri işleme endüstrisi akım şeması	(7)
Şekil 2.2 Islatma prosesi kütle dengesi	(8)
Şekil 2.3 Kireçlik prosesi genel kütle dengesi	(9)
Şekil 2.4 Kireç giderme prosesi kütle dengesi	(10)
Şekil 2.5 Yağ giderme prosesi kütle dengesi	(11)
Şekil 2.6 Piklaj giderme prosesi kütle dengesi .	(12)
Şekil 2.7 Tabaklama prosesi kütle dengesi .	(13)
Şekil 2.8 Retenaj prosesi kütle dengesi	(14)
Şekil 2.9 İstanbul Organize Deri Sanayii Bölgesi Konumu	(26)
Şekil 2.10 İstanbul Organize Deri Sanayii Bölgesi Yerleşim Planı	(28)
Şekil 3.1 Atıksuda KOİ bileşenlerinin dağılımı	(80)
Şekil 3.2 Çıkış akımındaki KOİ bileşenlerinin dağılımı	(81)
Şekil 3.3 OTH profili ile S_{S1} belirlenmesi	(89)
Şekil 3.4 OTH profili ve KOİ profili ile Y_H belirlenmesi	(92)
Şekil 3.5 Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili	(94)
Şekil 3.6 OTH ölçümü ile $\hat{\mu}_H - b_H$ 'ın belirlenmesi	(96)
Şekil 3.7 OTH ölçümü ile b_H belirlenmesi	(97)
Şekil 3.8 Lineerleştirme ile Nitrosomonasların maksimum çoğalma hızlarının belirlenmesi	(107)
Şekil 3.9 Faz ayrımlarını gösteren NTH profili	(119)
Şekil 5.1 V..set ön çöktürme sonrası atıksuyuna ait deney sonuçları (a) OTH'nın zamanla değişimi (set 5) (b) Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (set 5) (c) $\ln OTH / \ln OTH1$ oranının zamanla değişimi(set 5)	(139)
Şekil 5.2 Deri endüstrisi atıksuyu model ve deney sonucu (8. set)	(141)

Şekil 5.3 Deri endüstrisi atıksuyu model ve deney sonucu (8. set)	(143)
(a) Yavaş ayrıışan organik maddenin tek bir hız ile hidroliz olması hali	
(b) Yavaş ayrıışan organik maddenin çok bileşenli hız ile hidroliz olması hali	
Şekil 5.4 13.Sete ait anoksik reaktörden elde edilen deney sonuçları (kimyasal çöktürme sonrası)	(149)
(a) N profilleri, (b) NO_2^- -N profili (c) NO_x -N profili	
(d) Çözünmüş oksijen profili	
Şekil 5.5 13.Sete ait aerobik reaktörden elde edilen deney sonuçları (kimyasal çöktürme sonrası)	(150)
(a) OTH prifilleri, (b) Çözünmüş oksijen profili	
(c) $\ln \text{OTH}/\text{OTH}_1$ profili	
Şekil 5.6 Deri endüstrisi atıksularında S_I belirlemesi için elde edilen KOİ-Zaman profili	(154)
Şekil 5.7 Deri endüstrisi atıksularında S_{II} ve X_{II} belirlenmesi için toplam ve süzölmüş reaktörlerde zamana karşı izlenen toplam ve süzölmüş KOİ profilleri (set 11) (Reaktör 1 toplam atıksu reaktörü, reaktör 2 süzölmüş atıksu reaktörü)	(156)
Şekil 5.8 Deri endüstrisi atıksuyunda b_H 'nın belirlenmesi (14-15 $^{\circ}\text{C}$ 'da, oda sıcaklığı)	(159)
Şekil 5.9 Deney ve fibonacci sonuçlarının karşılaştırılması (24. set)	(163)
Şekil B.1 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.73$ (I.Set Biyolojik sistem girişı)	(222)
Şekil B 2 $\ln \text{OTH}/\text{OTH}_1$ oranının zamanla değişimi (I.Set Biyolojik sistem girişı)	(222)
Şekil B 3 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.69$ (I.Set Biyolojik sistem girişı)	(223)
Şekil B. 4 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.86$ (II.Set Biyolojik sistem girişı)	(224)
Şekil B 5 $\ln \text{OTH}/\ln \text{OTH}_1$ oranının zamanla değişimi (II.Set Biyolojik sistem girişı)	(224)
Şekil B 6 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.9$ (II.Set Biyolojik sistem girişı)	(225)
Şekil B 7 $\ln \text{OTH}/\ln \text{OTH}_1$ oranının zamanla değişimi (II.Set Biyolojik sistem girişı)	(225)

Şekil B 8 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.8$ (III.Set Biyolojik sistem girişi)	(226)
Şekil B 9 Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (III.Set Biyolojik sistem girişi)	(226)
Şekil B 10 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.59$ V. Set Biyolojik sistem girişi)	(227)
Şekil B 11 Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (V.Set Biyolojik sistem girişi)	(227)
Şekil B 12 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (V. Set Biyolojik sistem girişi)	(228)
Şekil B 13 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.96$ (V. Set Biyolojik sistem girişi)	(229)
Şekil B 14 OTH'nın zamanla değişimi (VI. Set Biyolojik sistem girişi)	(230)
Şekil B. 15 Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VI. Set Biyolojik sistem girişi)	(230)
Şekil B 16 OTH'nın zamanla değişimi (VII. Set Biyolojik sistem girişi)	(231)
Şekil B 17 Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VII.Set Biyolojik sistem girişi)	(231)
Şekil B 18 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (VII Set Biyolojik sistem girişi)	(231)
Şekil B 19 OTH'nın zamanla değişimi (VIII. Set Biyolojik sistem girişi)	(233)
Şekil B 20 Çözülmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VIII.Set Biyolojik sistem girişi)	(233)
Şekil B 21 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (VIII Set Biyolojik sistem girişi)	(234)
Şekil B 22 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.55$ (V. Set Kimyasal sistem çıkışı)	(235)
Şekil B 23 OTH'nın zamanla değişimi (V. Set Kimyasal sistem çıkışı)	(236)

Şekil B.24 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.45$ (VI. Set Kimyasal çöktürme sonrası)	(237)
Şekil B25 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(237)
Şekil B 26 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.41$ (VI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(238)
Şekil B 27 OTH'nın zamanla değişimi (VII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(239)
Şekil B 28 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VII Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(239)
Şekil B 29 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (VII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(239)
Şekil B 30 OTH'nın zamanla değişimi (VIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(241)
Şekil B 31 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VIII.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(241)
Şekil B 32 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (VIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(241)
Şekil B 33 OTH'nın zamanla değişimi (IX. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(243)
Şekil B 34 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (IX.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(243)
Şekil B 35 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (IX. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(243)
Şekil B 36 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=1.4$ (X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(245)
Şekil B 37 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (X.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(245)
Şekil B 38 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(245)
Şekil B 39 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.53$ (X. Set Biyolojik sistem girişi)	(247)

Şekil B 40 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (X.Set Biyolojik sistem girişi)	(247)
Şekil B 41 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi (X. Set Biyolojik sistem girişi)	(247)
Şekil B 42 OTH'nın zamanla değişimi (X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(249)
Şekil B 43 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (X.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(249)
Şekil B 44 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi (X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(249)
Şekil B 45 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (2.set)	(252)
Şekil B46 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Biyolojik sistem girişi, 10.set)	(254)
Şekil B47 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Kimyasal çöktürme sonrası 10 .set)	(255)
Şekil B48 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Kimyasal çöktürme sonrası, 5.set)	(257)
Şekil B49 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Biyolojik sistem girişi, 5.set)	(258)
Şekil B50 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (4.set) Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili	(261)
Şekil B51 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (7.set) Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili	(263)
Şekil B52 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (11.set) Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili	(265)
Şekil B53 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (17.set) Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili	(267)
Şekil B54 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (18.set) Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili	(269)

Şekil B 55 10 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 19)	(271)
Şekil B 56 14-15 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi(Set 20)	(271)
Şekil B 57 20 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 21)	(272)
Şekil B 58 22-23 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi(Set 22)	(272)
Şekil B. 59 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi) Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_S)	(274)
Şekil B. 60 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzülmüş atıksu)	(274)
Şekil B. 61 KOİ'nin zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)	(274)
Şekil B. 62 $\ln OTH/OTH_1$ 'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)	(275)
Şekil B. 63 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi) Tek bileşenli hidroliz	(276)
Şekil B. 64 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Çok Bileşenli hidroliz(S_H , X_S)	(277)
Şekil B. 65 KOİ'nin zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(277)
Şekil B. 66 $\ln OTH/OTH_1$ 'nın zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(277)
Şekil B. 67 OTH'nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi) Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_S)	(279)
Şekil B. 68 OTH'nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzülmüş atıksu)	(279)
Şekil B. 69 KOİ'nin zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi)	(279)
Şekil B. 70 $\ln OTH/OTH_1$ 'nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi)	(280)
Şekil B. 71 OTH' nın zamanla değişimi (VIII.Set.kimyasal çöktürme çıkışı)	(281)

Şekil B. 72 KOİ' nin zamanla değişimi (VIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(281)
Şekil B. 73 $\ln OTH/OTH_1$ nin zamanla değişimi (VIII.Set.Kimyasal çöktürme çıkışı)	(281)
Şekil B. 74 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi) Çok bileşenli Hidroliz(S_H, X_S)	(283)
Şekil B. 75 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi, Süzülmüş atıksu)	(283)
Şekil B. 76 KOİ'nin zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi, Süzülmüş atıksu)	(283)
Şekil B. 77 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Çok bileşenli hidroliz(S_H, X_S)	(285)
Şekil B. 78 KOİ'nin zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(285)
Şekil B. 79 $\ln OTH/OTH_1$ zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(286)
Şekil B. 80 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Tek bileşenli hidroliz (X_S)	(286)
Şekil B. 81 OTH'nın zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi) Çok bileşenli hidroliz (S_H, X_S)	(287)
Şekil B. 82 OTH'nın zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzülmüş atıksu)	(287)
Şekil B. 83 $\ln OTH/OTH_1$ 'nın zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi)	(288)
Şekil B. 84 OTH zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi) Tek bileşenli hidroliz(X_S)	(288)
Şekil B. 85 OTH zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Çok bileşenli hidroliz(S_H, X_S)	(289)
Şekil B. 86 KOİ'nin zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(289)
Şekil B. 87 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(290)

Şekil B. 88 OTH'in zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Tek bileşenli hidroliz(X_S)	(290)
Şekil B. 89 IOTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi) Çok bileşenli hidroliz(S_H, X_S)	(291)
Şekil B. 90 IOTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)	(291)
Şekil B. 91 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)	(292)
Şekil B. 92 OTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi) Tek bileşenli hidroliz(X_S .)	(292)
Şekil B. 93 OTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı) Çok bileşenli hidroliz(S_H, X_S .)	(293)
Şekil B. 94 KOİ'nin zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(293)
Şekil B 95 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(294)
Şekil B. 96 OTH'nın zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)/Tek bileşenli hidroliz (X_S)	(294)
Şekil B 97 (a) OTH profil, (b) Çözünmüş oksijen profili (XII. Set Biyolojik sistem girişi)	(296)
Şekil B 98 (a) N profili (b) NO_2 -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili(XII. Biyolojik sistem girişi)	(297)
Şekil B 99 (a) OTH profil, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(299)
Şekil B 100 (a) N profilleri, (b) NO_2 -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(301)
Şekil B 101 (a) OTH profil, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)	(303)
Şekil B 102 (a) N profilleri, (b) NO_2 -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)	(305)
Şekil B 103 (a) OTH profil, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(307)

Şekil B 104 (a) N profilleri, (b)NO ₂ ⁻ -N profili (c) NO _x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(308)
Şekil B 105 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) ln OTH/OTH ₁ (XIV. Set Biyolojik sistem girişi)	(310)
Şekil B 106 a)NO ₂ ⁻ -N profili (b) NO _x -N profili (c) Çözünmüş oksijen profili (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)	(312)
Şekil B 107 (a) OTH profilleri, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) ln OTH/OTH ₁ profili	(314)
Şekil B 108 (a), NO _x -N profili (b) Çözünmüş oksijen profili (kimyasal çöktürme sonrası)	(316)
Şekil B 109 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(318)
Şekil B 110 (a) N profilleri, (b)NO ₂ ⁻ -N profili (c) NO _x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(319)
Şekil B 111 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(321)
Şekil B 112 (a) N profilleri, (b)NO ₂ ⁻ -N profili (c) NO _x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(322)
Şekil B 113 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(324)
Şekil B 114 (a) N profilleri, (b) NO _x -N profili (c) Çözünmüş oksijen profili(XV. Set Biyolojik sistem girişi)	(325)
Şekil B 115 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) ln OTH/OTH ₁ profili (XVI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)	(327)
Şekil B 116 (a) NO _x -N profili (b) Çözünmüş oksijen profili (XVI. Kimyasal çöktürme çıkışı)	(329)
Şekil B 117 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) ln OTH/OTH ₁ profili (XVI. Set Biyolojik sistem girişi)	(331)
Şekil B 118 (a) NO _x -N profili (b) Çözünmüş oksijen profili (XVI. Biyolojik sistem girişi)	(333)
Şekil D.1 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (23.set)	(339)
Şekil D2 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (24.set)	(340)

- Şekil D3 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (24.set)
 (a) 200 mg UAKM/l (b) 300 mg UAKM/L (c) 400 mg UAKM/l (341)
- Şekil D4 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (25.set 20 °C Sabit sıcaklık) (a) Toplam krom ve NH₄Cl
 (b) Çözülmüş krom (342)
- Şekil D5 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)(a) NH₄Cl (b) Toplam Cr=0
 (c) Toplam Cr=15 (343)
- Şekil D6 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)(a)Toplam Cr=30 (b) Toplam Cr=45.
 (c) Çözülmüş Cr=1 (344)
- Şekil D7 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (25.set 20 °C Sabit sıcaklık) (a)Çözülmüş Cr=2
 (b) Çözülmüş Cr=3 (345)
- Şekil D8 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)(a)Toplam Cr (b) Çözülmüş Cr (346)
- Şekil D9 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 20 °C Sabit sıcaklık) (a)NH₄Cl (b)Toplam Cr =0
 (c)Toplam Cr=15 (347)
- Şekil D10 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)(a)Toplam Cr=30 (b)Toplam Cr =45
 (c) Çözülmüş Cr=1 (348)
- Şekil D11 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 20 °C Sabit sıcaklık) (a)Çözülmüş Cr=2
 (b) Çözülmüş Cr=3 (349)
- Şekil D12 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)(a)Toplam Cr (b) Çözülmüş Cr (350)
- Şekil D13 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)(a) NH₄Cl (b)Toplam Cr=0
 (c)Toplam Cr=15 (351)
- Şekil D14 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)(a) Toplam Cr=30 (b)Toplam Cr=45
 (c)Çözülmüş Cr=1 (352)
- Şekil D15 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları
 (27.set 10 °C Sabit sıcaklık) (a) Çözülmüş Cr=2
 (b)Çözülmüş Cr=3 (353)

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Türkiye’de Deri Endüstrisinde Uygulanmakta Olan Hammadde-Proses İlişkisi ve Altkategorizasyon Yaklaşımı.	(18)
Tablo 2.2 Türkiye Koşullarına Uygun Olan Altkategorizasyonun Literatür İle Karşılaştırması.	(20)
Tablo 2. 3 Deri Endüstrisi Atıksu Karakteri	(25)
Tablo 2.4 Türkiye’deki Organize Sanayii Bölgelerindeki Ham Atıksu Değerlerinin Karşılaştırılması	(33)
Tablo 2.5 Dünya’da Organize Sanayii Bölgelerinden Kaynaklanan Ham Atıksu Değerlerinin Karşılaştırılması	(34)
Tablo 2.6. Atıksu Karakterizasyonu	(36)
Tablo 2.7 Deri Endüstrisi Temel Parametreleri Arası İlişki(ATEŞ ve diğ, 1997)	(37)
Tablo 2.8 Akımlardan kaynaklanan kirliliğin toplam kirlilik içerisindeki dağılımı (ARTAN 1984).	(39)
Tablo 2.9 Dengelemenin ve Ön Çöktürme Ünitelerinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi (ATEŞ ve diğ., 1997)	(40)
Tablo 2.10 Ön Çöktürme Ünitesinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi (THACKSTON, L.E., 1973)	(41)
Tablo 2.11 H ₂ S’in pH’ya bağlı olarak ortamda değişim %’si (LLC, 1969).	(43)
Tablo 2.12. Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(46)
Tablo 2.13 Kimyasal Arıtma Sonrası Hesaplanan KOİ Fraksiyonları	(47)
Tablo 2.14. Ön Çöktürme ve Kimyasal Çöktürme Sonrası KOİ ve KOİ Fraksiyonlarının Karşılaştırılması:	(48)
Tablo 2.15 Literatürde verilen kinetik-stokiyometrik sabitler	(53)
Tablo 3.1 Toplam Atıksu Yükleri	(61)
Tablo 3.2 Atıksu Akımlarının Özellikleri	(61)

Tablo 3.3 Tasarlanan Arıtma Tesisi Çıkış Değerleri	(62)
Tablo 3.4 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Ham Atıksu Karakteri	(63)
Tablo 3.5 Deri Endüstrisi Temel Parametreler Arası İlişki (Ham Atıksu)	(64)
Tablo 3.6 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Ön Çöktürme Sonrası Atıksu Karakteri ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(66)
Tablo 3.7 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Kimyasal Çöktürme Sonrası Atıksu Karakteri ve Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(67)
Tablo 3.8 Kimyasal Arıtma Sonrası Hesaplanan KOİ Fraksiyonları	(70)
Tablo 3.9 Ön Çöktürme ve Kimyasal Çöktürme Sonrası KOİ Değişimi ve KOİ Fraksiyonlarının Karşılaştırılması:	(71)
Tablo 3.10 İçsel Solunum Modelinde Karbon Giderim Mekanizmasının Stokiometri ve Kinetiği	(72)
Tablo 3.11 İçsel Solunum Modelinde Karbon Giderim Mekanizmasının Stokiometrisi ve Kinetiği	(77)
Tablo 3.12 Atıksulardaki İnert Organik Bileşenlerin Belirlenmesi İçin Önerilen Yöntemler	(82)
Tablo 3.13-Literatürde Yer Alan S_1 ve X_1 Değerleri	(86)
Tablo 3.14- Ototrofların Büyüme Hızının Belirlenmesi İçin Önerilen Yöntemler	(105)
Tablo 4.1 A ve B Çözeltilerinin Bileşimi	(126)
Tablo 5.1-Deri Endüstrisi Atıksu Karakterizasyondaki Bir Yıllık Değişim.	(133)
Tablo.5.2 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Kimyasal Çöktürme Sonrası Atıksu Karakteri ve Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(134)
Tablo 5.3-Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	(135)
Tablo 5.4-KOİ Fraksiyonlarının Belirlenmesi, S_{S1}	(137)
Tablo 5.5 -Kinetik ve Stokiometrik Sabitler	(138)

Tablo 5.6 Modifiye edilmiş içsel solunum yaklaşımı kullanılan karbon gideren aktif çamur sisteminin proses kinetiği ve stokiometrisi	(142)
Tablo 5.7-Hidroliz hızının belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonu	(144)
Tablo 5.8 Deri Endüstrisi atıksuları üzerinde hidroliz hız sabitlerinin bulunması çalışmalarında kullanılan atıksu karakterizasyonu	(144)
Tablo 5.9 Deri endüstrisi atıksuyu model sonuçları	(145)
Tablo 5.10 Sadece X_s Olması Hali İçin Atıksu Model Sonuçları	(145)
Tablo 5.11 Heterotrofların aerobik-anoksik koşullara adaptasyonunun belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonu	(147)
Tablo 5.12- Heterotrof mikroorganizmalar ile yürütülen deney sonuçları	(147)
Tablo 5.13 Heterotrof mikroorganizmalar ile yürütülen deney sonucunda elde edilen kinetik ve stokiometrik sabitler	(150)
Tablo 5.14- S_I ve X_I belirlenmesinde kullanılan atıksuların karakterizasyonu.	(158)
Tablo 5.15 Deri endüstrisi atıksularında belirlenen inert madde miktarı ve atıksu içerisindeki %'leri	(158)
Tablo 5.16 Deri endüstrisi için respirometrik olarak belirlene b_H değerleri	(159)
Tablo 5.17 Ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde kullanılan atıksuların karakterizasyonu	(161)
Tablo 5.18 Ototroflar İçin En Uygun UAKM Miktarının Belirlenmesi	(162)
Tablo 5.19 Ototrofların Büyüme Hızı	(162)
Tablo 5.20 Toplam Cr'un ototrofların büyüme hızı üzerine etkisi	(163)
Tablo 5.21 Çözülmüş Cr'un ototrofların büyüme hızı üzerine etkisi	(163)
Tablo 5.22 Klorürün ototrofların büyüme hızı üzerine etkisi	(163)
Tablo 6.1 Tuzla Organize Sanayii Bölgesi Ham Atıksu Karakteri	(164)
Tablo 6.2 Ön Çöktürme Ünitesinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(167)
Tablo 6.3 Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi	(168)

Tablo 6.4 OTH Hızı Ölçümleri İle Deneysel Olarak Belirlenen S_{SO} Konsantrasyonlarındaki Değişim ve KOİ Fraksiyonları	(170)
Tablo 6.5 Farklı Atıksularda KOİ Fraksiyonları	(171)
Tablo 6.6 OTH Ölçümleri Belirlenen Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler	(172)
Tablo 6.7 Farklı Atıksular İçin Belirlenmiş Olan Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler	(176)
Tablo 6.8 Respirometrik Olarak Belirlenen b_H Değerleri	(176)
Tablo 6.9 Deri Endüstrisi Atıksuları İçin Modelleme İle Belirlenen Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler	(178)
Tablo 6.10 Farklı Atıksular İçin Belirlenmiş Olan Hidroliz Sabitleri	(178)
Tablo 6.11 Atıksu KOİ Fraksiyonları	(182)
Tablo 6.12 Çeşitli Endüstriler İçin Belirlenmiş Olan Y_H ve Y_{HD} Değerleri	(184)
Tablo 6.13 Heterotrofik Mikroorganizmalar ile Yürütülen Deneyler Sonucunda Elde Edilen Atıksu KOİ Fraksiyonları	(185)
Tablo 6.14 Çeşitli Endüstriler İçin Belirlenmiş Olan η_g Değerleri	(187)
Tablo 6.15 Çeşitli Endüstriler İçin Belirlenmiş Olan S_I Değerleri	(189)
Tablo 6.16 Çeşitli Endüstriler İçin Belirlenmiş Olan X_I Değerleri	(190)
Tablo 6.17 Deri Endüstrisi Atıksularında Belirlenen İnert Madde Miktarları ve Atıksu İçerisindeki %'leri	(191)
Tablo 6.18 Ototroflar İçin En Uygun UAKM Miktarının Belirlenmesi	(192)
Tablo 6.19 Toplam Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi	(193)
Tablo 6.20 Çözülmüş Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi	(194)
Tablo 6.21 Klorürün Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi	(194)
Tablo 6.22 Ototrofların Büyüme Hızı	(195)
Tablo 6.23 Çeşitli Endüstriyel Atıksular İçin Belirlenen $\hat{\mu}_A - b_A$ Değerleri	(195)
Tablo B1 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 2)	(252)
Tablo B2 KOİ'nin zamanla değişimi (Biyolojik sistem girişi Set 10)	(254)

Tablo B3 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 10)	(255)
Tablo B4 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 5)	(257)
Tablo B5 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 5)	(258)
Tablo B6 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 4)	(260)
Tablo B7 KOİ'nin zamanla değişimi (Set7)	(262)
Tablo B8 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 11)	(264)
Tablo B9 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 17)	(266)
Tablo B10 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 18)	(268)
Tablo D.1 En uygun UAKM miktarının belirlenmesi(23. set)	(339)
Tablo D2 En uygun UAKM miktarının belirlenmesi(24. set)	(340)
Tablo D.3 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_A$) üzerine etkisinin belirlenmesi (25.set; 20 °C Sabit sıcaklık)	(342)
Tablo D4 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_A$) üzerine etkisinin belirlenmesi (27.set; 20 °C Sabit sıcaklık)	(346)
Tablo D5 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_A$) üzerine etkisinin belirlenmesi (27.set; 10 °C Sabit sıcaklık)	(350)

ÖZET

Deri ve deri ürünleri işlenmesi ve üretimi sanayii Türkiye'nin en önemli endüstriyel faaliyetleri arasında yer almaktadır. Günümüzde deri sanayii üretiminin toplam imalat sanayii üretimi içinde % 5 dolayında bir paya sahip olduğu bilinmektedir. Deri üretim ve iş gücü potansiyeli yanındaki kayda değer önemli özelliğide, yeterince kontrol edilememesi halinde, yaratması söz konusu olan çevre sorunlarıdır. Deri sanayinin çevre kirlenmesi yönünden en önemli sorunu üretim prosesinden kaynaklanan atıksulardır. Üretim ve atıksu kontrolü açısından karmaşık bir yapıya sahip olan bu atıksular yüksek miktarda organik madde içermesinin yanı sıra, yüksek miktarda azot konsantrasyonuna da sahip olmaları dolayısıyla ileri arıtma teknikleri gerektirmektedir. Bu suların arıtımında doğru sistem seçimi ve tasarımı, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik verilerine dayandırılarak gerçekleştirilebilir. Deri endüstrisi atıksularının arıtımında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri, atıksu karakteri ve arıtılabilirlik açısından son zamanlarda getirilen yeni yaklaşımlar çerçevesinde değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirlik açısından karakterizasyonunun ve aerobik-anoksik koşullarda kinetik ve stokiometrik sabitlerin belirlenerek, yeni verilerin oluşturulmasıdır.

Birinci bölümde, deri endüstrisi atıksularının arıtılmasının önemi belirtilerek, çalışmanın amaç ve kapsamı tanımlanmıştır.

İkinci bölümde, geniş bir literatür araştırması ile deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmiş, biyolojik arıtılabilirlik ve kinetik karakterizasyon konusundaki araştırmalar incelenmiştir. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

Üçüncü bölümde, teorik yaklaşım ve çalışmada kullanılan deneysel yöntemler özetlenmiştir. Analizlerin yapıldığı atıksuların temin edildiği bölge ve atıksu karakteri, ön arıtmanın atıksu karakteri üzerindeki etkisi belirtilmiştir.

Dördüncü bölümde, heterotrofik ve ototrofik mikroorganizmalar ile yürütülen deneysel çalışmanın düzeni ve analiz yöntemleri verilmiştir.

Beşinci bölümde, heterotrofik ve ototrofik mikroorganizmalar ile biyolojik sistem girişi ve kimyasal olarak çöktürülmüş atıksular üzerinde yürütülen deneyler ile elde edilen sonuçlar detaylı olarak verilmiştir. Deri endüstrisi atıksularında bulunan yavaş ayrışabilir organik maddenin hidrolizi modifiye edilmiş içsel solunum modeli kullanılarak değerlendirilmiş ve hidroliz sabitleri belirlenmiştir.

Altıncı bölümde, deneysel sonuçlar atıksu cinsine bağlı olarak değerlendirilmiş ve literatürde mevcut olan bilgiler ile karşılaştırılmıştır.

Yedinci bölümde, sonuçlar ve öneriler tartışılmıştır.

THE BIOLOGICAL TREATABILITY AND KINETIC CHARACTERIZATION OF LEATHER TANNING INDUSTRY

SUMMARY

Tannery industry is one of the most important industries in Turkey. The wastewater management of tannery industry, has great importance in the word and in Turkey both economically and pollution-wise. The production methods used in the industry throughout the world are more or less the same. Due to the high pollution potential based on the variable structure of the industry, treatment studies necessitate systematic approach and optimization techniques. This approach enforces the establishment of organized industrial zones and the application combined treatment instead of separate treatment.

Depending on the different production processes the wastewaters originating from the tannery industry have variable flowrates with different characteristics. Therefore wastewater management should be performed in a way to consider this variability. Industrial subcategorization is a useful tool to accomplish a sound wastewater management. The determination of the sub-categories of a complex industry like tannery, has some basic aspects. The aspects to be considered in tannery industry sub-categorization are, the amount of wastewater, the characterization of wastewater and treatability. Since these factors depend on the raw materials and processes used in the industry, the production processes should also be considered . The raw material, process relation and sub-categorization of tannery industry in Turkey are tabulated in Table 1. The comparison of the subcategories defined for Turkey & USA (EPA, 1979) is given in Table 2

**Table 1 The raw Material- Process Relation and Sub-Categorization
of Tannery Industry in Turkey**

Cattle	Sheep	Goat
Raw- finished (chrome tanned)	Raw- finished	Raw- finished
Raw- finished (vegetable tanned)	Raw- shearling	
Raw-pickle	Raw-pickle	
Raw- wet blue	Raw- wet blue	
Pickle- finished	Wet Blue- finished	
Wet blue- finished	Pickle-finished	

Table 2. Subcategory comparison

TURKEY	EPA(1979)
Cattle raw hide-finished chrome	Hair pulp-chrome tanning-retanning-wet finishing
Cattle raw hide-vegetable chrome	-
Cattle wet blue-finished	Retanning-wet finishing
Sheep raw to finished	-
Sheep pickle to finished	No beamhouse
Sheep fur-suede	Shearling
-	Hair save-chrome tanning-retanning-wet finishing
-	Hair save- non chrome tanning-retanning-wet finishing
-	Through-the-blue

In this context the aim of this study is conduct wastewater characterization and treatability studies of Istanbul Organized Tannery Industry District. Treatability studies, involve, chemical settling and biological treatability, kinetic and stoichiometric constants determination and the investigation of nitrification-denitrification kinetics.

Istanbul Aydınli Organized Tannery Industry District, has 217 parts reserved for tannery industry. 107 plants are in operation. 9 of the plants perform dry processes. 49 of the plants in operation process cattle hide, 35 of the plant sheep skin, 5 of the plant both and 9 of them process half processed products. One of the plants in the district is a confectionary warehouse, another is a shoe producer and one produces velvet car covers. The district involves 6 deposit areas.

Istanbul Aydınli Organized Industry District has a production potential of 600 t/day. This figure covers Turkey's whole production for the present time. This production level is forecasted to be 2000 t/day with a two shift production system. Although detailed information is not available on production, wastewater production is estimated to be 12000-15000m³/day.

The treatment plant planned to receive the wastewaters of 200 (tannery) tannery industries as a member of Istanbul Kazlıçeşme Organized Tannery Industries Union rebuilt in İstanbul Aydınli Organized Tannery Industry District. Total daily capacity is planned to be 300 tons salted cow leather and 300 tons sheep leather (HARRISSART, Ph., 1992)

For the Turkish tannery industry the combined treatment requirement led to the development of organized industrial districts. In Turkey many leather producers are grouped together. Table 3 compares the characteristics of raw wastewaters of organized industrial districts in Turkey.

Table 3. The Comparison of raw wastewater characteristics of Organized Industrial Districts in Turkey

Parameter	Tuzla Org. Dist.		Çorlu Org. Dist.		Biga Org. Dist.		Manisa Org. Dist.	
	Mean (mg/l)	Range (mg/l)	Mean (mg/l)	Range (mg/l)	Mean (mg/l)	Range (mg/l)	Mean (mg/l)	Range (mg/l)
Total COD	5094	3235-7420	4947	2513-8781	4850	3180-6270	4465	3520-4590
Soluble COD	2336	1040-3810	1770	1284-3125	2150	1320-2950	945	640-1240
DO ₅	1760	600-2600	-	-	-	-	-	-
SS	2229	1470-3474	2239	1000-4740	2175	1365-2975	2145	1470-2895
BOD ₅	1050	540-1215	1131	650-1540	-	-	845	605-1230
Total N	358	112-640	214	208-220	265	195-325	-	-
Ammonia-N	223	102-347	119	84-159	120	76-172	-	-
Nitrate-N	135	48-245	95	56-136	145	65-185	-	-
Total P	-	-	8.6	3.4-22.3	72	4.2-10.5	3.25	2.83-3.5
Total Cr	115.6	58-213	168	84-236	65	45-92	34.8	21.5-59.4
	51	17-110	52	10-121	50	26-82	20	10.2-24
Hardness	1350	797-1818	665	259-1132	490	345-725	790	750-820
	10300	6370-12800	7601	6150-9060	-	-	3465	3049-4249
pH	8.1	6.4-9.98	8.4	6.41-10.1	8.3	7.35-9.74	7.25	6.45-7.68

As can be seen in Table 3 although the wastewater characterization of Turkey Organized Industrial Districts do not exhibit significant variation, the differences present in different districts are due to the raw material-product relationships.

The determination of wastewater quality is important for the development of treatment alternatives. The first step of wastewater management is a detailed characterization study. The literature values and the wastewater characterization results of a 2 year study for two organized industrial districts (ATEŞ et al., 1997) are given in Table 4.

Table 4 . Wastewater characterization

Parameter	Tuzla ATEŞ et al.(1997)	Çorlu ATEŞ et al.(1997)	SZPYRKOWICZ, L. et al., (1991)	KHURSHED, A., et al, (1990)	BALLEY, D.G. et al (1983)
Total COD	5094	4947	2595	6200	8000
Soluble COD	2336	1770			
DO ₅	1760	-	1030	3200	3000
SS	2229	2239	845	6000	5000
BOD ₅	1050	1131			
Total N	358	214	380		
Ammonia-N	223	119			
Nitrate-N	135	95	199		600
Total P	-	8.6			
Total Cr	115.6	168	32.5	225	150
	51	52	49	150	300
Hardness	1350	665			
	10300	7601			
pH	8.1	8.4	7.22	9.4	

According to the Table 4, average total COD is in the range of 5000-6000 mg/l, average soluble COD is 2000 mg/l, average SS is in the range of 2000-6000 mg/l,

sulfur is between 50-300 mg/l, total chromium is between 115-225 mg/l and TKN is in the range of 215-380 mg/l. Depending on the chemicals used in the industry, wastewaters show highly alkaline characteristics. pH is around 8.2 and chloride varies around 10000 mg/l.

Tuzla Organized Tannery Industrial Districts treatment plant which consists of homogenization, primary settling and activated sludge units is fed with 3 separate streams. Furthermore chromium and sulphur wastewater lines have chemical settling, and chemical oxidation unit respectively. Nevertheless, stream separation is not performed at the moment and all the wastewaters are fed to the primary settling unit and treated in activated sludge unit (ORHON et al. 1995). In this study the wastewater character is monitored and the effects of homogenization and primary settling are examined.

Homogenization Due to the great fluctuations of wastewater loads and flowrates of leather industries difficulties are encountered in the operation of treatment plants. For this reason homogenization process is inevitable for the treatment of tannery industry wastewaters. The unit collects separate streams and homogenize the wastewater.

Primary Settling: In wastewater treatment, the distribution of settleable solids gives important information about primary settling process. Primary settling reduces the parameters like SS, BOD₅ and chromium at a considerable extent. The removals are 40-90 % for SS, 30-50 % for BOD₅ and more than 10 mg/l chromium levels are experienced in the effluent stream.

The effects of homogenization and primary settling on the wastewater quality are given in Table 5.

Table 5 The effects of homogenization and primary settling in wastewater quality (ATEŞ et al., 1997)

Parameter	Raw wastewater	Homogenization effluent	Primary settling effluent
Total COD	5094	4506	2216
Soluble COD	2336	1345	1187
BOD ₅	1760	1402	958
SS	2229	2988	794
VSS	-	-	506
TKN	358	367	226
Org-N	223	209	62
NH ₃ -N	135	158	164
Total P	-	-	5.1
Total Cr (Cr ³⁺)	116	132	41
Sulphur (S ⁼)	51	47	27

The Effect of Chemical Settling on Wastewater Quality:

Since tannery industry wastewaters are complex and strong wastewaters, they need to pass through pre-treatment before biological treatment. Readily biodegradable COD is determined by the methods proposed by EKAMA et al. (1986). Inert COD fractions are found by the methods proposed by GERMİRLİ et al. (1991) and ORHON et al. (1994). Experimental results show that 18 % of total COD is inert, 36 % is readily biodegradable and 46 % is slowly biodegradable COD.

The Effect of Biological Treatment on Wastewater Quality:

In order to meet the discharge limits, tannery wastewaters require biological treatment. The most important point in the reduction of organic matter by biological treatment is the biodegradation rate of organic matter. Tannery wastewaters have two main problems; a portion of the organic matter is not biodegradable and the biodegradable portion has different rates of biodegradation. The non-biodegradable part not only reduces the efficiency of the treatment plant but also makes it harder to meet the effluent standards. For this reason residual COD should be determined in order to have sound design and to determine the system efficiency.

Likewise, the treatment of slowly degradable COD needs low loads, and long residence times. Since leather tanning wastewaters include complex materials that hydrolyze slowly, these wastewaters need long residence times for treatment. For the design and operation of the biological systems, the organic loads should be determined.

For biological treatability, the examination of aerobic and anoxic growth kinetics of heterotrophic organisms and the determination of readily biodegradable COD is the first step. Respirometric measurement methods, showing biomass electron utilization rates, are used to determine these parameters. With the respirometric measurements, maximum growth rate, decay rate, readily biodegradable organic matter are determined as shown in Table 6. In the determination of readily biodegradable organic matter, COD is measured in parallel with respirometric measurements, in order to identify the yield coefficient of heterotrophic and autotrophic microorganisms. For the identification of wastewater characterization for biological treatability, soluble and particular COD are determined. Oxygen uptake rates for raw and filtered wastewater are measured according to the method proposed by EKAMA & MARAIS (1986). Since filtered wastewater contains readily biodegradable COD and soluble slowly biodegradable COD, the experimentally determined values and OUR profiles are used to determine the kinetic constants, K_S , k_{hs} and K_{XX} by curve fitting. Using these kinetic constants, k_h , K_X are determined from the raw wastewater profiles (Table 7). The hydrolysis rate of slowly biodegradable organic matter present in tannery wastewater, is examined for the two cases where, slowly biodegradable matter is composed of on particular form and of particular and soluble forms. The hydrolysis rate of soluble slowly biodegradable organics is, 1.08/ day primary settling effluents and 1.18/day for the effluent of chemical settling. The parameter K_{XX} is determined to be 0.226 mg COD/ mg COD. day after primary settling and 2.83 mg COD/ mg COD day after chemically settling. The hydrolysis rates of slowly biodegradable COD after primary

Table 6-Assessment of the readily biodegradable COD component S_{SI}

Set No	Sample Type	C_{Ti}/X_{Ti}	$g\text{ COD/g VSS}$	C_{Ti}	S_{Ti}	S_c	S_c/S_{Ti}	S_{SI} mg/l	S_{SI}/C_{Ti}	S_{SI}/S_{Ti}	S_{SI}/S_c
1	PS ¹	0.73		2500	1295			460	18.4	35.5	
		0.69						490	19.6	37.8	
2	CS	0.86		2410	1260			415	17.2	32.9	
		0.90						417	17.3	33	
3	PS	0.80		2745	1245			260	9.5	20.9	37.5
4	CS	0.5		1920	1300	1200	0.72		18.4	30.8	
5	PS	0.59		2175	1300			400	18.8	31.5	
		0.96						409			
	CS ²	0.55				1080	0.83	365			33.8
		1.10						350			32.4
6	PS	0.49		2285	1470			581	25.4	39.5	
	CS	0.45				1450	0.98				40.3
		0.41						480			33.1
7	PS	0.59		2155	1415			530	24.6	37.5	
	CS	0.45				1180	0.83				30.9
8	PS	0.75		2290	1065			375	16.4	35.2	
	CS	0.40				1010	0.94				29.7
9	CS	0.72		1600	980	775	0.79				34.8
10	CS	1.40		2500	1220	875	0.72				30.8
		0.53						300			34.3
11	CS	0.84		2295	1365	1160	0.85				40.5
Mean		0.7		2285	1298	1091	0.83	434	18.5	33.5	34.4
Maximum		1.4		2745	1660	1450	0.98	581	25.4	39.5	40.5
Minimum		0.4		1600	980	775	0.72	260	9.5	20.9	29.7

¹ PS : Primary Settling

² CS : Chemical Settling

Table 7 Experimental assessment of kinetic and stoichiometric coefficients

Set No.	Sample Type	F/M g COD/g VSS	Y _H g cell COD/g COD	$\bar{\mu}_H$ day ⁻¹		b _H day ⁻¹		K _S mg/l		K _S mg COD/mg cell COD day		K _X mg COD/g cell COD	
				PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS	PS	CS
1	PS ¹	0.73	0.64	2	-	-	25	-	1.5	-	-	0.23	-
		0.69		2			25		1.5			0.20	
2	PS	0.86	0.64	2.1	-	-	30	-	1.05	-	-	0.50	-
		0.90		2.3			30		1.05			0.50	
3	PS	0.80	0.64	2.5	-	-	30	-	1.0	-	-	0.55	-
4	CS	0.5	0.67	-	4.5	-	-	20	-	2.2	-	-	0.04
5	PS	0.59	0.64	2.5	-	-	30	-	0.9	-	-	0.30	-
		0.96		2.5			30		0.9			0.40	
	CS ²	0.55	0.62	-	5.6	-	-	30	-	1.7	-	-	0.05
		1.10			5.6			30		1.6			0.05
6	PS	0.49	0.66	2.3	-	-	30	-	0.9	-	-	0.30	-
	CS	0.45	0.63	-	4	-	-	30	-	1.5	-	-	0.10
		0.41		4				30		1.5			0.10
7	PS	0.59	0.71	1.75	-	0.12	30	-	0.45	-	-	0.14	-
	CS	0.45	0.64	-	1.5*	0.12	-	15	-	0.8	-	-	0.10
8	PS	0.75	0.66	1.80	-	-	15	-	0.60	-	-	0.20	-
	CS	0.40	0.64	-	1.6*	-	-	10	-	0.55	-	-	0.10
9	CS	0.72	0.62	-	5.2	-	-	30	-	2	-	-	0.05
10	CS	1.40	0.61	-	5.6	0.14	-	30	-	3.9	-	-	0.10
		0.53			5.6	0.14		30		4.1			0.08
11	CS	0.84	0.61	-	3.7	0.10	-	30	-	2.2	-	-	0.10
Mean.			0.64	2.2	4.3	0.12	28	23	0.90	2		0.30	0.08

¹ PS : Primary Settling

² CS : Chemical Settling

and chemical settling are 0.161/day and 0.267/day respectively. Half saturation constant is determined to be 0.067 mg COD/ mg COD day for primary settling wastewaters and 0.058 mg COD/ mg COD day for chemical settling wastewaters. Experiments performed on the effluent of primary settling show that 16 % of wastewater is readily biodegradable organic matter, 37 % is readily hydrolyzable organics, 24 % is slowly hydrolyzable organics, 15 % soluble inerts, and 11% is particular inert organic materials. The chemically settled wastewater contains, 22 % readily biodegradable organics, 47 % readily hydrolyzable organics, 16 % slowly hydrolyzable organics, and 19 % soluble inerts. After chemical treatment, slowly hydrolyzable particulate organics are reduced. The reason for this is that the particular matter present in wastewater is effectively reduced by chemical settling.

The System Components and Kinetic Constants Heterotrophic Growth Under Anoxic Conditions:

The determination of readily biodegradable substrate under anoxic conditions:

By using the proposed by EKAMA and MARAIS (1986), NUR (nitrate utilization rate) and OUR(oxygen utilization rate), are examined in batch reactors under anoxic and aerobic conditions with selected (F/M) C_{T1}/X_{T1} ratios. In parallel to this study, OUR is measured batch-wise under aerobic conditions by the method of KAPPELER and GUJER (1992). The results of the experiment on maximum growth rate ($\hat{\mu}_H$) is determined independent of the biomass concentration. By the comparison of two methods the determination of the biomass activity is aimed. By measuring electron acceptor consumption rates, $S_{S1}, \eta_g, \eta_h, k_1, k_2, k_3$ values are estimated. Similar to the aerobic conditions heterotrophic yield coefficient under anoxic conditions is determined with COD measurements parallel to electron acceptor consumption rates. The yield coefficients found experimentally, are used to estimate the amount readily biodegradable organic matter and similar results for the effluent of primary settling are obtained. The value of readily biodegradable COD, for aerobic conditions is 350 mg/l, for anoxic conditions it is 346 mg/l and for chemical settling effluent in aerobic conditions the value is 228 mg/l and for anoxic conditions it is 289 mg/l. The average yield coefficient for primary settling effluents is 0.66 mg COD/ mg COD and for chemically settled effluents it is 0.655 mg COD/ mg COD under aerobic conditions. the average yield coefficient under anoxic conditions, for primary settling effluents is 0.45 and for chemically treated wastewaters is 0.485 mg COD/mg COD. The S_{S1} concentrations determined with the experimental studies using the yield coefficients, gave very similar results.

Determination of η_g

In order to determine electron acceptor consumption rate under aerobic and anoxic conditions 5 sets of experiments are performed on the leather tanning wastewaters after primary settling and chemical settling,. The results have shown that primary settling effluents have η_g between 0.25-0.81. The average value is 0.46. Chemical settling effluents have η_g between 0.45-0.59 having an average 0.52.

Determination of η_h

The experiments performed on tannery wastewaters have shown that η_h values for primary settling effluents are between 0.55-1.27. An average value of 0.83. The results of similar experiments on chemical settling effluents have given η_h values between 0.43-1.12, and an average of 0.82. No previously determined η_h value is found for tannery effluents.

Determination of Denitrification Rates.

Denitrification rates based on active biomass concentration during growth phase for primary settling effluents are found to be in the range of between 0.016-0.0758 mg NO_3^- -N / mg VSS. hr. Denitrification rates are between 0.015-0.032 mg NO_3^- -N / mg VSS. hr. for chemical settling effluents. In the second hydrolysis phase, the denitrification rates of primary settling effluents are between 0.0045-0.0189 mg NO_3^- -N / mg VSS hr. and 0.0031-0.0186 mg NO_3^- -N / mg VSS.hr. for chemical settling effluents. The average values are 0.096 mg NO_3^- -N / mg VSS.hr. and 0.0087 mg NO_3^- -N / mg VSS. hr. respectively. The third phase (endogenous decay phase) is not observed for chemical treatment effluents whereas it is monitored on the two sets conducted for primary settling effluents.

The Determination of The Inert Components in Tannery Wastewaters

The inert components are determined by the methods proposed by GERMİRLİ et al. (1991) and ORHON et al. (1994). The results of the 6 set of experiments showed S_I values of 212 mg/l and 173 mg/l for primary and chemical settling effluents respectively. X_I average value of 253 mg/l is observed for primary settling effluents. The raw wastewaters 11 % of the raw wastewaters is made up of particulate inert matter and 10 % is made up of soluble inert matter.

Kinetic Constants of Autotrophic Growth

The second part of the study aims to identify the growth rate of autotrophic microorganisms and the factors affecting this rate. For this purpose, for the determination of the maximum net growth rate of autotrophs NO_x -N measurements are performed in batch reactors. The data obtained experimentally are determined by Fibonacci non-linear equation solution technique. Autotrophic maximum net growth rate is determined to vary between 0.25-0.36 / day⁻¹. Chromium and chloride present in the wastewater do not affect the autotrophic maximum net growth rate.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Endüstrileşmenin doğal sonucu olarak oluşan kirlenmenin, giderek artmakta olan çevre bilinci çerçevesinde giderilmesi amacıyla yapılan araştırmalar giderek artmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik arıtma yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri arasında aktif çamur sistemi en yaygın olarak kullanılan prosestir. Günümüzde alıcı ortamlardaki oksijen eksikliğini gidermek amacı ile organik karbon gideren sistemlerin yanında azot ve fosfor gideriminide içeren biyolojik sistemlerin modellenmesi üzerine araştırmalar artmıştır.

Deri endüstrisi, Türkiye'nin sanayileşme sürecinde en önemli endüstri dallarından biridir. Dünya'da ve Türkiye'de gerek ekonomik, gerekse kirlenme yönünden önem taşıyan deri endüstrisi, üretim ve atıksu kontrolü açısından karmaşık bir yapıya sahiptir. Endüstride kullanılan yöntemler hemen hemen bütün dünyada aynıdır. Hatta bu yöntemler, üretimde büyük değişim göstermemektedir. Günümüzde çevre koruması ile ilgili geliştirilen yeni kavramlar çerçevesinde bu endüstrinin arıtma ihtiyacı giderek artmaktadır. Endüstrinin yapısından kaynaklanan yüksek kirlilik potansiyeli, değişken ve karmaşık atık yükü nedeniyle arıtma çalışmalarında sistematik yaklaşımların ve optimizasyon tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Bu yaklaşım organize sanayii bölgelerinin kurulmasını ve ayrık arıtmadan, bileşik arıtmaya geçilmesini gerektirmektedir. Organize sanayii bölgelerinde, atık minimizasyonu, geri kazanım-yeniden kullanım ve en uygun arıtma alternatifleri araştırılmalıdır. Deri endüstrisi atıksularının karmaşık yapısı dolayısıyla, bu endüstriye uygulanacak arıtma alternatiflerinin belirlenmesi için atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Deri

endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin belirlenmesinde, biyolojik olarak ayrışabilir ve inert fraksiyonların ortaya konması deşarj standartlarının sağlanması açısından son derece önemlidir. Biyolojik olarak kolay ayrışabilir ve yavaş ayrışabilir fraksiyonların belirlenmesi sistem dizaynı ve işletilmesi açısından gereklidir. Belirlenen fraksiyonlara bağlı olarak uygun arıtma alternatiflerinin çeşitli koşullar altındaki davranışlarının irdelenmesi için matematik modellerin kullanılması yaygınlaşmaktadır. Modellerin güvenilirliği ise doğru belirlenmiş kinetik ve stokiometrik sabitlerin kullanılması ile mümkün olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksuları, karakteri dolayısıyla biyolojik arıtmayı etkileyen çeşitli parametreleri içermektedir. Bu parametrelerin biyolojik sistem üzerindeki etkisinin belirlenmesi, kimyasal çöktürme sonrası atıksular üzerinde benzer araştırmaların yapılması ve ham atıksu değerleri ile kıyaslanmasıyla mümkün olmaktadır.

Endüstriden kaynaklanan yüksek azot yükü, alıcı ortamlarda oksijen tüketimine, balık ölümlerine ve ötrofikasyona sebep olmaktadır. Bu etkileri gidermek amacı ile azot yükünün biyolojik arıtma ile giderilmesi en uygun yaklaşımdır. Biyolojik azot giderimi, amonyak azotunun aerobik ortamda otorofik organizmalar tarafından nitrat azotuna yükseltgendiği nitrifikasyon, nitrat azotunun anoksik ortamda heterotrofik organizmalar tarafından azot gazına indirgendiği denitrifikasyon adımlarından oluşmaktadır. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde biyolojik azot giderimi, kinetiği-stokiometrisi incelenmeli, proses kinetiğini etkileyen unsurlar tesbit edilmelidir. Heterotrofik biyokütlenin anoksik koşullardaki davranışının ve dönüşüm oranının belirlenmesi sistem tasarımı açısından gereklidir.

Literatürde, deri endüstrisi atıksuları üzerine çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu araştırmaların büyük bir çoğunluğu mevcut problemlere çözüm olmaktan öteye gidememiştir. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan araştırmaların biyolojik arıtılabilirlik açısından atıksu karakterizasyonunu ortaya koymadığı, kinetik ve stokiometrik sabitlerin ise belirlenmediği görülmüştür.

1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, deri endüstrisi atıksularının karakterinin belirlenmesi, ön arıtma öncesi ve kimyasal arıtma sonrası atıksu karakterizasyonunun biyolojik arıtılabilirlik açısından irdelenmesi, ototrofik ve heterotrofik mikroorganizmaların kinetik ve stokiometrik karakterinin belirlenmesini içermektedir.

Bu amaç çerçevesinde yapılan çalışmanın kapsamı;

Geniş bir literatür araştırması ile deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan çalışmalar ve sonuçları irdelenerek, eksik noktalar ve araştırılması gerekli olan konular belirlenmiştir.

Konvansiyonel atıksu karakteri belirlenerek, ön arıtmanın atıksu karakteri üzerindeki etkisi biyolojik arıtılabilirlik açısından irdelenmiştir.

Çıkış standartlarının kontrolü açısından önemli olan çözünmüş inert madde ve sistem dizaynı ve işletilmesi açısından önemli olan partiküler madde miktarı deneysel olarak belirlenmiştir.

Biyolojik arıtılabilirlik açısından atıksuyun karakteri belirlenerek KOİ fraksiyonları hesaplanmıştır. Biyolojik olarak kolay ve yavaş ayrışabilir organik madde miktarları respirometrik ölçümlerle belirlenmiştir.

Respirometrik ölçümler esnasında zamana karşı KOİ ölçümleri de yapılarak heterotrofik mikroorganizmaların aerobik ve anoksik koşullardaki dönüşüm hızı belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksularının içermiş olduğu yavaş ayrışabilir organik maddenin hidroliz hızı(k_h) ve yarı doygunluk sabiti (K_X) içsel solunum modeli kullanılarak belirlenmiştir. Model deri endüstrisi atıksularında hidrolizin tek bir hız ile belirlenemeyeceğini ortaya koymuş ve hidroliz prosesi modifiye edilerek hidroliz hız sabitleri belirlenmiştir.

Heterotrofik organizmaların maksimum çoğalma hızı kesikli reaktörlerde zamana karşı OTH ölçümleri ile belirlenmiştir.

Ototrofik mikroorganizmaların maksimum çoğalma hızı kesikli reaktörlerde zamana karşı $\text{NO}_x\text{-N}$ ölçümleri ile belirlenmiştir. Ototrofların maksimum çoğalma hızını etkileyen unsurların varlığı araştırılmıştır. Ototrofların maksimum büyüme hızı üzerinde Cr, Cl, sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Kesikli reaktörlerde respirometrik ölçümlerle heterotrofların içsel solunum katsayısı belirlenmiştir.

Heterotrofik mikroorganizmaların anoksik ve aerobik ortamda elektron alıcısı tüketim hızları oranı ile önemli bir tasarım parametresi olan η faktörü belirlenmiştir.

Elektron alıcısı tüketim hızı profilleri yardımıyla atıksulardaki kolay ayrışabilir substrat konsantrasyonu, denitrifikasyonu hızları k_1 , k_2 , k_3 belirlenmiştir.

Deneysel sonuçlar bir bütün içinde değerlendirilerek, uluslararası veriler ile karşılaştırılmıştır. Özellikle kinetik ve stokiometrik karakterizasyon ile ilgili ilave bilgilere gereksinimler olduğu ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2

DERİ İŞLEME ENDÜSTRİSİ

Deri İşleme Endüstrisi, her çeşit ham ve yarı işlenmiş hayvan derilerinin (büyükbaş, küçükbaş, vb.) vidala, yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele, vb., işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere karşı gelen yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsar. Bu kuruluşların bünyesinde yer alan prosesler;

- a) Kireçleme/kıl giderme (beamhouse operations)
 - b) Tabaklama = Sepileme (tanyard processes)
 - c) II. Sepileme ve son işlemler (retanning & wet finishing processes)
- dir.

2.1 HAM MADDE VE ÜRÜNLER

Deri İşleme Endüstrisinde ana hammadde ham veya yarı işlenmiş deridir. Kullanılan ham deriler küçükbaş ve büyükbaş hayvan derileri olarak iki ana grupta toplanır. Türkiye’de kullanılan küçükbaş hayvan derileri koyun, kuzu, keçi, oğlak, büyükbaş hayvan derileri, sığır, dana, manda ve malaktır. Bunların yanı sıra nadir olmakla birlikte at, katır, deve ile yaban hayvanları (av ve kürk hayvanları, sürüngen) işlenmektedir. Halbuki bazı ülkeler için domuz derisi oldukça önemli bir hammadde. Ham derinin işlenmesi sonucu ayakkabı ve terlik yapımında kullanılan harçlı kösele, spor malzemesi yapımında kullanılan semikrom kösele, çanta, döşemelik yapımında kullanılan vidala, konfeksiyonda kullanılan süet, napa, güderi, kürk-süet, vd’leri üretilmektedir. (EPA 1979; ARTAN 1984)

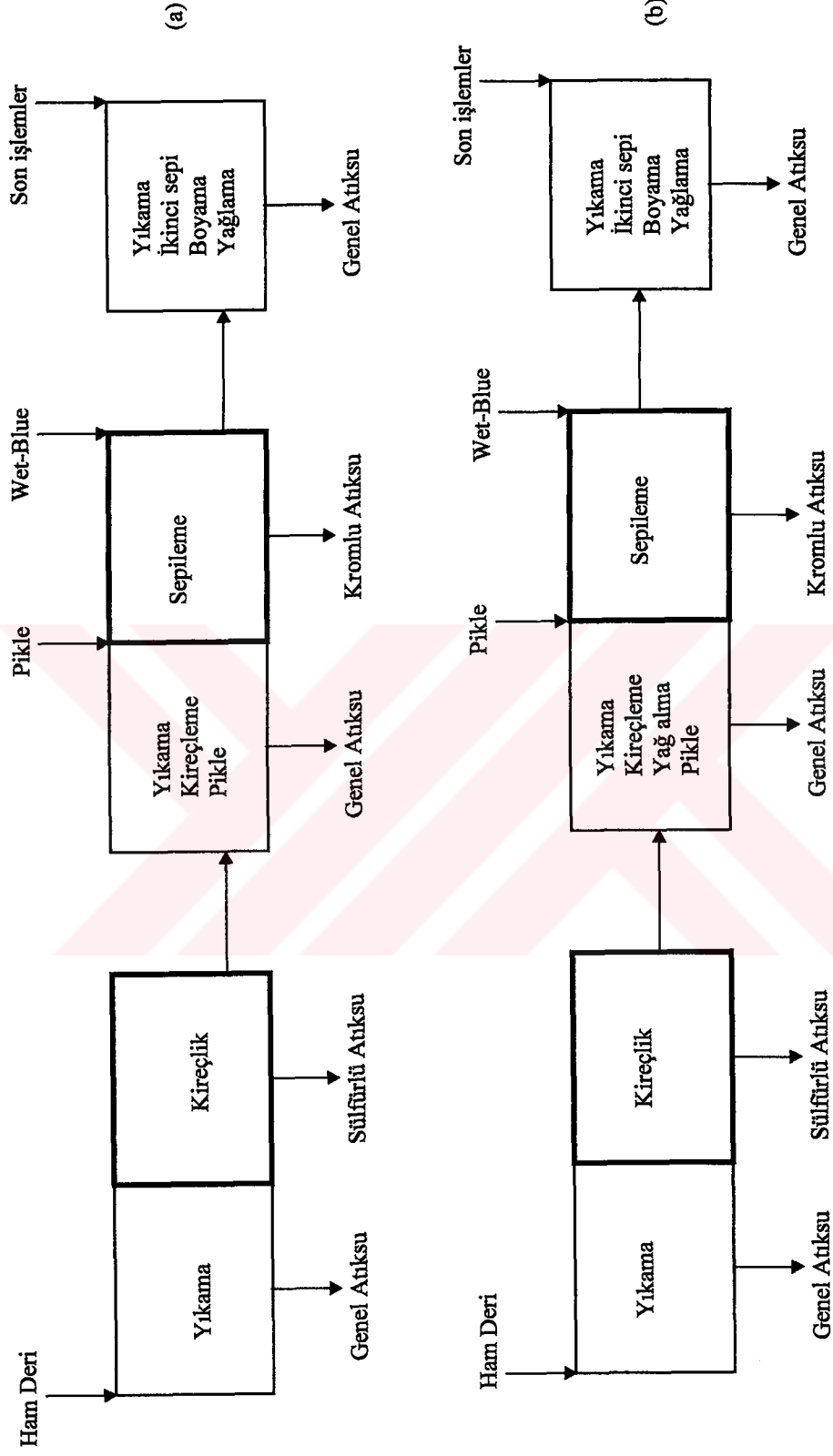
2.2 ÜRETİMDE YER ALAN PROSES VE İŞLEMLER

Hayvan derilerinin kesitleri incelendiğinde yapı, gelişim, fizyolojik görev ve kimyasal yapısı farklı olan üç ayrı tabaka tesbit edilir. Üst deri veya epidermis olarak adlandırılan en dışdaki tabaka, kıl, yün, tırnak ve bezleri içerir (TOPTAŞ, 1993). Alt tabaka kas, yağ dokusu ve kan damarlarını içermektedir. Deri üretimi sırasında alt deri ve üst deri tabakası uzaklaştırılır. Corium (deri) tabakası ürün deriye dönüştürülür. Kürk üretiminde üst deri tabakası da korunur. Üst deri ve deri tabakası kimyasal olarak proteinden meydana gelmiştir. Ancak üst deri yapı olarak farklı keratinden, deri tabakası ise kolagen ($C_{102} H_{149} N_{31} O_{38}$) ve az miktarda elastinden oluşur (TOPTAŞ, 1993; TSOOTSOS, 1986). Deri (corium) tabakası krom, bitkisel tanenler, alüminyum veya diğer sepileme araçları kullanılarak kararlı, dayanıklı deri haline getirilir.

Deri işleme proses ve işlemleri 4 ana grupta toplanabilir: Kireçleme / kıl giderme, sepileme, 2. sepi-boyama-yağlama, son işlemler. Bu proses ve işlemlerin yer aldığı genel proses akım şeması Şekil 2.1’de verilmektedir.

Kanatlara ayırma ve budama: Tesise tuzlu olarak gelen büyükbaş hayvan derilerinin baş derileri ve işe yaramaz kısımlar budanarak ayrılır. daha sonra derinin kolay işlenmesi için deri belkemiği boyunca kesilerek iki kanada ayrılır.

Islatma ve yıkama: Derilerin, konservelenmesi ve depolanması sırasında kaybetmiş olduğu suyun deriye tekrar kazandırılması işlemidir. Deri işlemenin ilk adımıdır. Deriler havuz, pervane veya dolaplarda 6-24 saat (EPA, 1979), (TSOTSOS,1986) su içinde tutularak kurutma sırasında kaybettikleri nemi yeniden kazanmaları sağlanır. Deriler su absorblayarak yumuşar ve temizlenir. Bunu takip eden yıkama ile toprak, tuz, kan, pislik ve lifli yapıda olmayan proteinler giderilirler. Tuzlanmış deri % 15’den fazla tuz içerir ve deşarjda geniş miktarda tuz bulunur (EEC, 1977). Şekil 2.2’de ıslatma prosesi için genel kütle dengesi verilmektedir (ÇALIŞMA GRUBU, 1996).

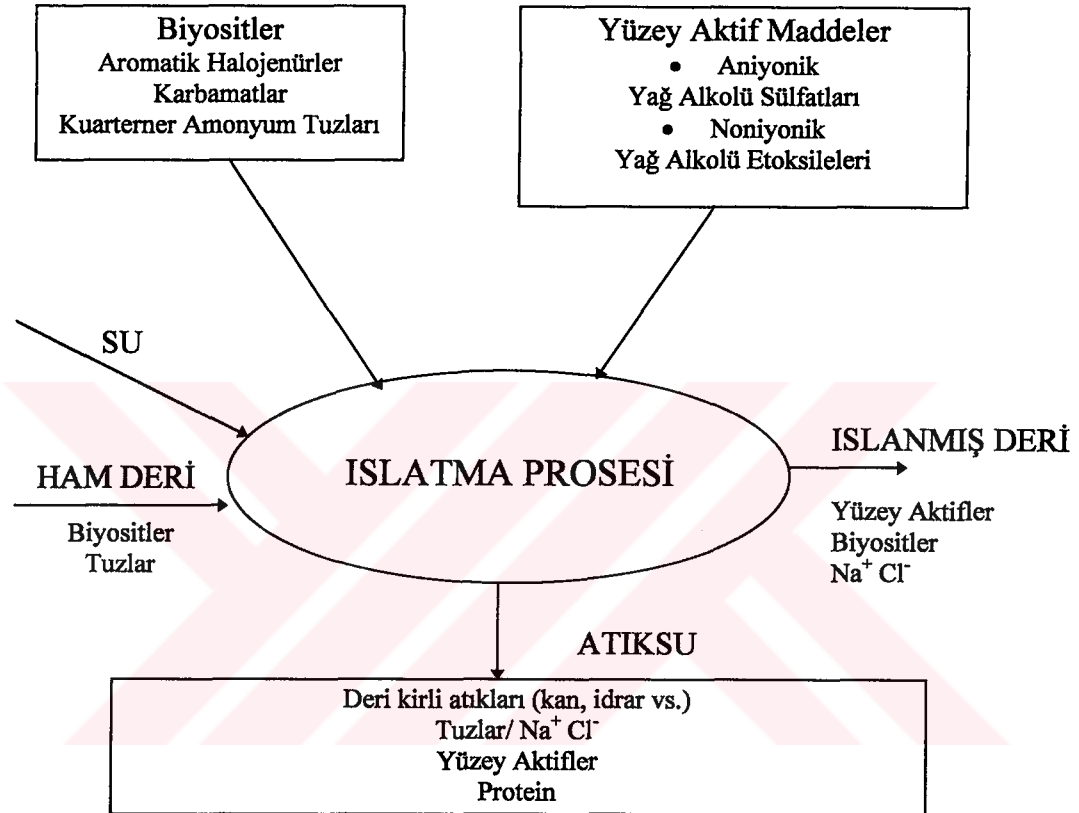


Şekil 1.1.1. Deri İşleme Endüstrisi Akım Şeması

a) Büyükbaş hayvan derisi işlentisi

b) Küçükbaş hayvan derisi işlentisi

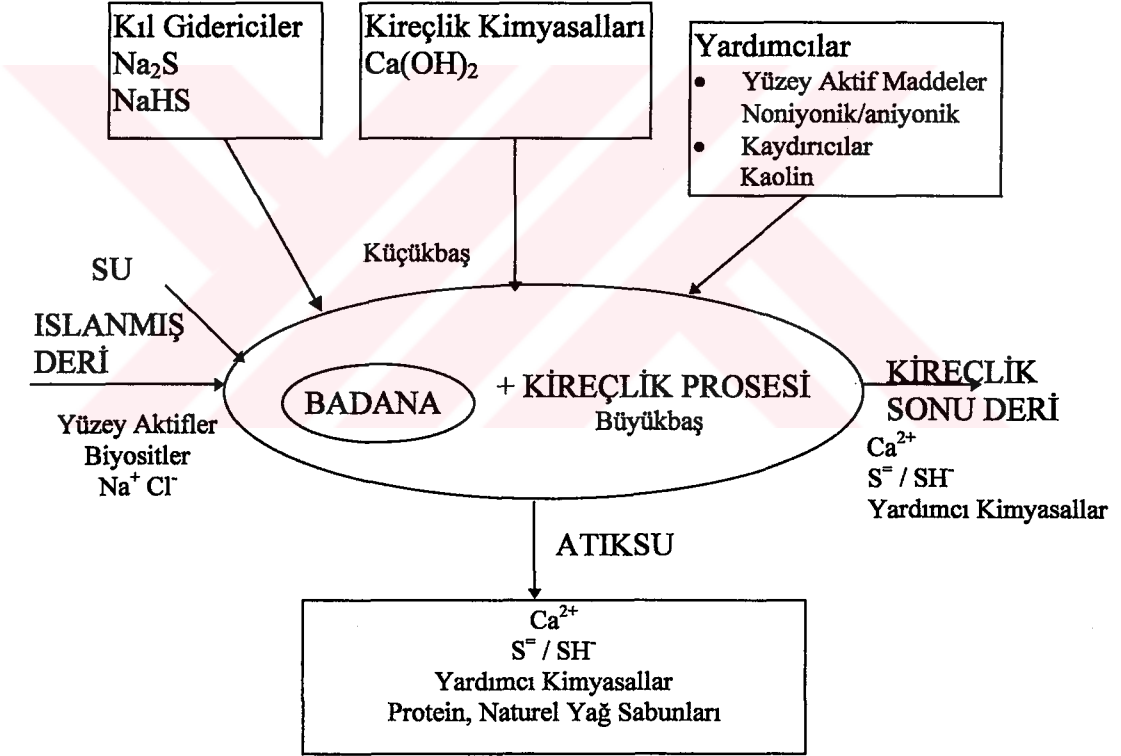
Kavaleta: Derilerin iç yüzündeki fazla yağ ve et tabakasının elde kavaleta bıçakları ile veya döner spiral bıçakların bulunduğu kavaleta makinaları ile giderilmesi işlemine verilen addır. Deriden ayrılan parçalar sürekli akan suyla uzaklaştırılır veya toplanarak değerlendirilebilir. Çoğunlukla bu işlem kireçleme ve kıl giderme prosesinden sonra uygulanmaktadır.



Şekil 2.2 Islatma prosesi kütle dengesi

Kireçleme-kıl giderme: Derinin üzerindeki kılın giderilmesi için kılı ve kıl köklerini tahrib eden, üst deriyi gevşeten ve çözünür deri proteinlerini de gideren bir prosesdir. Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, kireç), sodyum sülfür (zırnık, Na_2S), sodyum sülfhidrat ve prosesi hızlandırmak amacı ile dimethylamine gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Proses pervane veya dolaplarda, ıslatılmış deri ağırlığına göre % 3-5 zırnık, % 2-10 sönmüş kireç kullanılarak, 0.5 ila 10 gün gibi çok geniş aralıklarda değişen sürelerde gerçekleştirilir (EPA 1979, TSOTSOS 1986, UNEP/IEO 1991). Emülgatör ve antiseptiklerin de kullanıldığı bu proseste derilerdeki yağlar da büyük ölçüde giderilir. Dolap veya pervane her saat 5-15 dk.

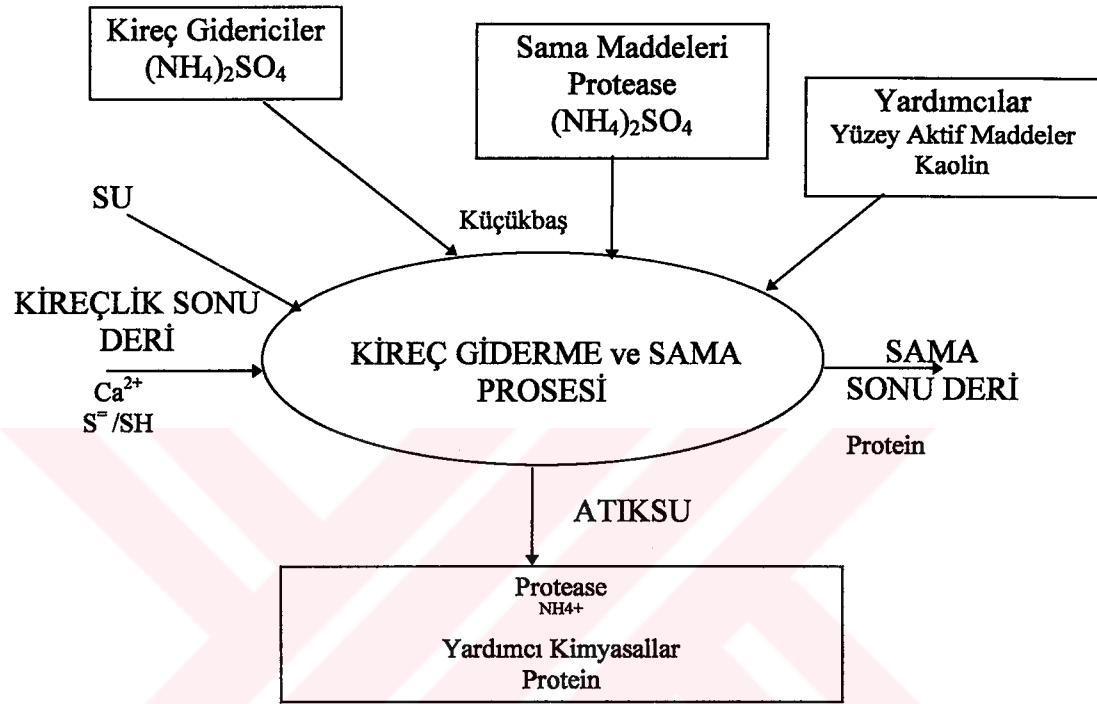
çalıştırılarak homojenlik sağlanır. Prosesin hızı kimyasal maddelerin konsantrasyonlarına, sıcaklığa ve karıştırmaya bağlıdır. Söz konusu faktörlerin ayarlanması ile kılın sadece deriden sökülmesi ve geri kazanılarak değerlendirilmesi de mümkündür. Yaygın uygulama kireçlikte gevşetilen kıllar ve üst derinin daha sonra makineli bıçaklarla sökülerek giderilmesi ve sürekli akan suyla uzaklaştırılmasıdır. Kıl giderme ve kireçleme işlemi ile, *epidermal* sistemin kimyasal yolla parçalanması sonucu deri yapıları sabunlaşır, deri proteinlerine su verilir ve etkili şekilde şişme sağlanır. Bu işlem sonucunda deri daha sonraki işlemlere, fiziksel ve kimyasal olarak hazırlanmış olur. Kireçlik prosesi kütle dengesi Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Kireçlik prosesi genel kütle dengesi (Çalışma Grubu, 1996)

Kireç giderme: Kıl gidermede kullanılan alkali kimyasal maddelerin sepilemeden önce deriden uzaklaştırılması gerekmektedir. Kıl gidermede kullanılan kireç, deriye bağlanmış kalsiyum olarak, deriye bağlanmamış, deri lifleri arasındaki çözeltide asılı formda veya kalsiyum sabunları halinde bulunur. Bu kireci gidermek için amonyum

sülfat, amonyum klorür gibi tuzlar kullanılır. Bunlar, kalıntı kireci çözünür tuzlara çevirerek daha sonraki yıkama işlemi ile uzaklaştırılmasını, derinin pH'ını ise sama prosesi için uygun duruma getirerek derideki alkali şişmeyi azaltırlar. Şekil 2.4'te kireç giderme prosesi verilmektedir

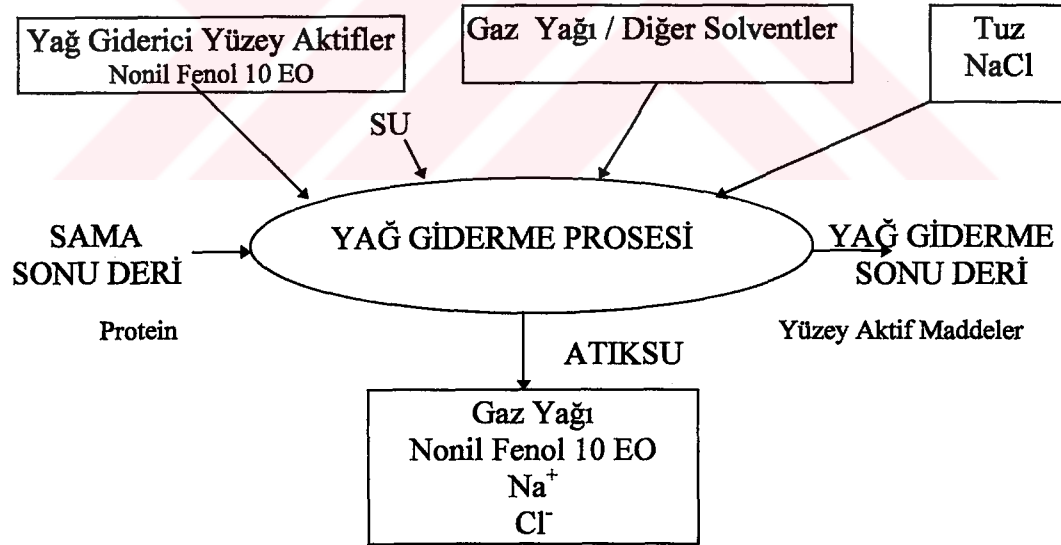


Şekil 2.4 Kireç Giderme Prosesi Kütile Dengesi (Çalışma grubu, 1996).

Sama: Sama prosesinde kimyasal proseslerin yerini enzimatik prosesler alır. Sama maddesi olarak pankreas enzimleri yanında, % 1-5 bakteri ve mantar, (UNEP/IEO 1991), içeren karışımlar kullanılmaktadır. Sama prosesinde proenzimlerin aktifleştirilmesi amacı ile ortama az miktarda aktif tripsin ilave edilmesi gerekmektedir. Bu doğal katalizörler, amino asit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarını hidrolize uğratarak kolajen protein elyafının ayrılmasını kolaylaştırırlar. Sama prosesi ile kıl kökleri, pigmentler gibi istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilebilir. Modern deri işlemeciliğinde kireç giderme ve sama çoğu zaman tek bir adımda gerçekleştirilmektedir. Sama prosesi işlenen deri ve diğer etkenlere bağlı olarak birkaç saatten bir güne kadar sürebilir. Süre tamamlandığında gevşemiş veya çözünmüş maddelerin giderilmesi için deriler iyice yıkanır. Bu

aşamada derinin kayganlığı, pürüzsüzlüğü ve gözenekliliği artırılmış, kırıksıkları giderilmiş olur.

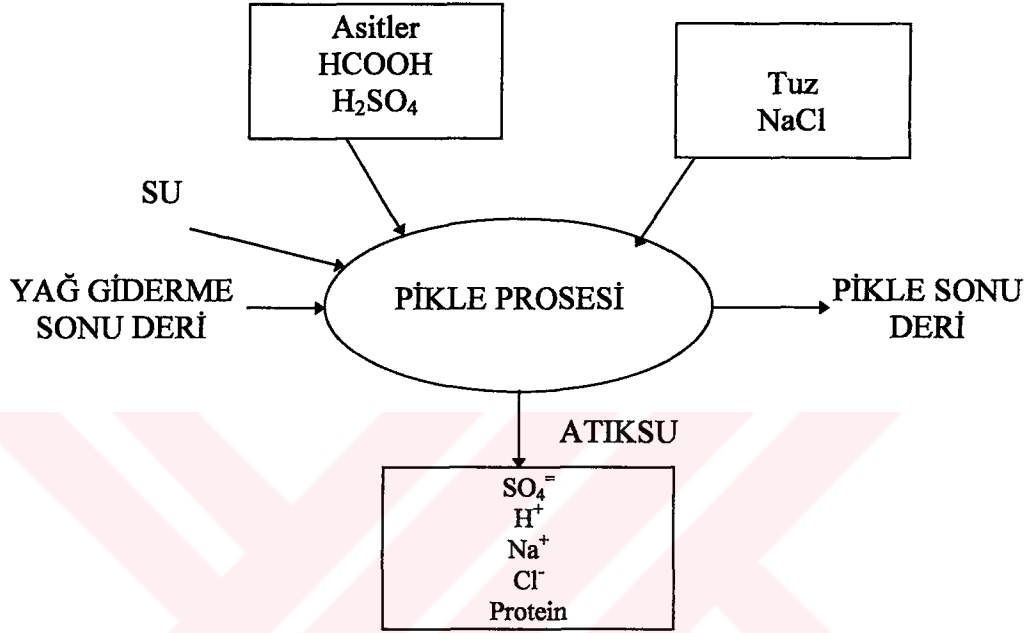
Yağ giderme: Ham derinin esas bileşeni protein olmakla birlikte, özellikle küçükbaş hayvanların derileri ihmal edilemeyecek ölçüde *lipid* içermektedir. Bu natürel yağ, giderilemediği takdirde yağın hidrofob karakterinden dolayı, yağ kusmalarına, boya ve finisajda lekeler, krom lekelerine sebep olması söz konusudur. Ayrıca, kimyasal maddelerin ve tabaklayıcı maddelerin deriye girişini ve homojen dağılımını aksatırlar. Bu nedenle fazla miktarda natürel yağ, özellikle küçükbaş hayvan derilerinden, tabaklamadan önce giderilmelidir. Yağ alma için günümüzde genellikle non-iyonik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Susuz ortamda yüzey aktif maddeler, yağ molekülündeki hidrofob gruba bağlanarak, hidrofil hale getirmekte, böylece suyla karışabilir hale gelen moleküller su ilavesi ile yaklaşık bir saat süren bir prosesle emülsiyon haline getirilmekte, çok iyi bir yıkamayla büyük ölçüde sudan uzaklaştırılabilmektedir.



Şekil 2.5 Yağ Giderme Prosesi Kütile Dengesi (Çalışma grubu, 1996).

Piklaj: Piklajın amacı asit bir ortam yaratarak deriyi sepiye hazırlamaktır. Kromlu sepileme maddelerinin alkali koşullarda çözünürlükleri azdır; piklaj ile kromun deri üzerinde çökmesi önlenmiş olur. Piklajda genellikle sülfürik asit veya formik, asetik asit gibi asitler kullanılmakla beraber, bunların deriyi aşırı şişirmesini önlemek için

sodyum klorür veya sodyum sülfat kullanılır. Proses sırasında derinin hafif şişmesi kolajen protein elyafının ayrılmasını sağlayarak sepinin deriye daha iyi işlemesine zemin hazırlar. Bu proseste az miktarda fungusitler (paraklorometakrezol vb) kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da ise piklaj prosesi kütle dengesi verilmektedir.

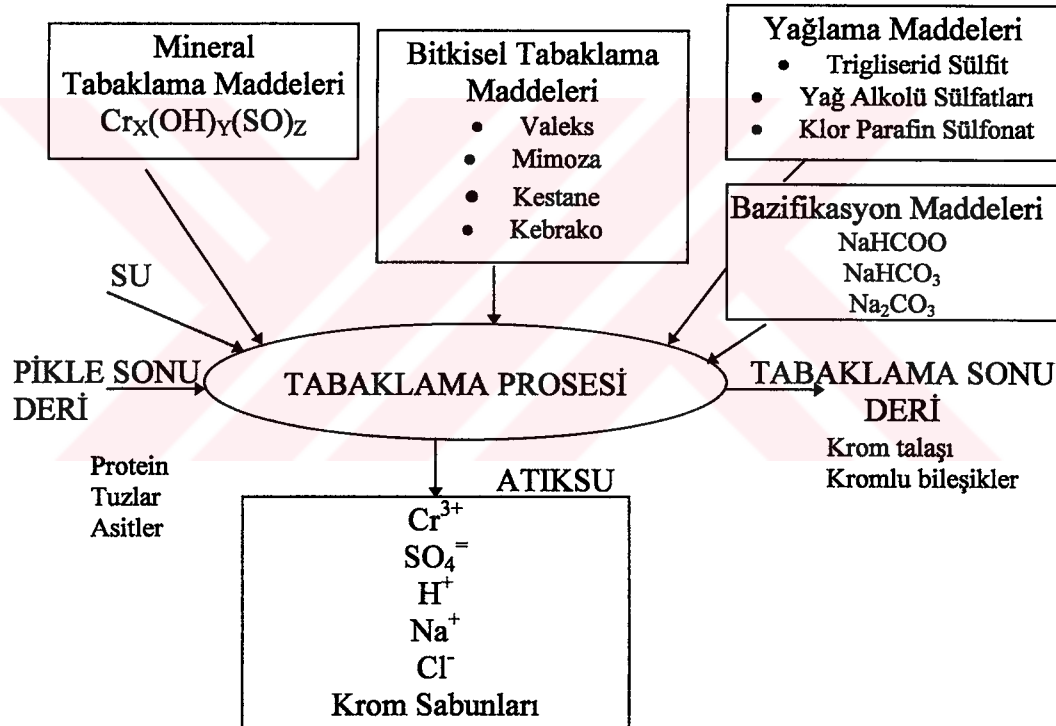


Şekil 2.6 Piklaj Giderme Prosesi Kütle Dengesi (çalışma grubu, 1996).

Sepileme: Doğal ve sentetik kimyasallar yardımı ile kolajen yapısının ayrışmayan, çürümeye uğramayan kararlı bir ürün haline getirilme işlemi sepileme olarak adlandırılır. Proses, malzemenin boyut stabilitesi, sürtünmeye, aşınmaya direnci, kimyasal direnci, ısı direnci, esnekliği, ıslanıp kurumaya dayanıklılığı gibi mekanik özellikleri de iyileştirir. Sepileme prosesinde en çok krom, bitkisel tanen (mimoza veya meşe palamutundan elde edilen valeks gibi tannik asit glukozitleri) veya her ikisi birlikte kullanılmaktadır. Ancak bunların yanı sıra kroma alternatif olarak sentetik tanenler (akrilik esaslı maddeler) ve alüminyum kullanılabilir. Kromla sepileme prosesinde, ayrılmış kolajen elyafın kromla reaksiyonunu kolaylaştırmak için sodyum bikarbonat ve formik asit kullanılır. Krom sepileme 4-12 saat gibi kısa sürede sonuçlanmasına rağmen, bitkisel sepileme ağır derilere uygulanmakta ve 3-6 ay gibi uzun sürelerde genellikle havuzlarda yürütülmektedir.

Sıkma, yarma, traşlama: Krom sepisinden çıkan deri önce merdaneler arasından geçirilerek sıkılır ve fazla nemi alınır. Deri daha sonra üniform bir kalınlığa getirilmek üzere yarma makinasına verilir. Deri yeterince kalınsa bu işlem sonucunda ayrılan ve yarma deri olarak adlandırılan iç kısmı süet vb. türde işlenmiş deri yapımında kullanılır. Yarma sonrasında asıl deride kalan yarma bıçağının almadığı etli kısımlar traşlama işlemi ile giderilir. Traşlama ile deri istenilen kalınlığa getirilebilir. Traşlama artıkları krom talaşı olarak adlandırılır.

Ağartma: Kösele yapımında, tanen sepisinden çıkan deriler sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle bir ağartma prosesinden geçirilebilir.



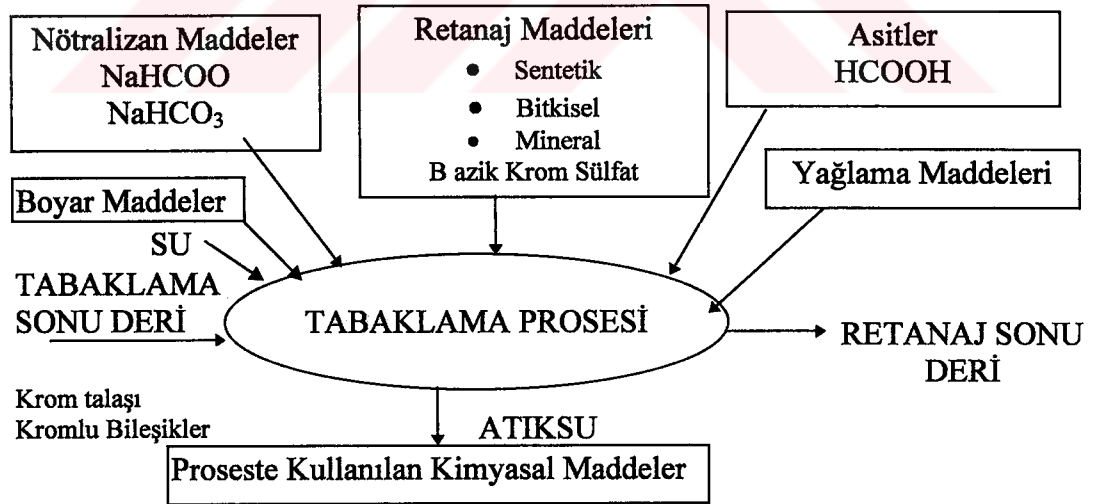
Şekil 2.7 Tabaklama Prosesi Kütle Dengesi (Çalışma grubu, 1996)

Nötralizasyon: Kromla sepilenen derilerdeki asiditeyi kontrol etmek ve genellikle anyonik olan yağlama ve dolgu maddelerinin deriye penetrasyonunu sağlamak amacı ile deriler, sodyumbikarbonat, sodyumformiat, tiyosülfat ve polifosfatlar gibi maddelerle işlem görerek yaklaşık 5-5.5 pH'a sahip hale getirilirler.

İkinci sepi (retanaj)-boyama-yağlama :İşlenmiş deri özelliklerine bağlı olarak, derilere ek sepileme işlemleri uygulanır. Dolaplarda birkaç saat süre ile yürütülen bu proseste deriler ilk sepileme maddelerinden farklı sepileme maddeleri ile de işleme tabi tutulabilir. İşlemin amacı, sepileme işleminde kolajen lifleri arasında stabil bağlar oluşturulmakla beraber yeterli büyüklükteki krom kompleksleri ile tamamen doldurulmuş bir yapı oluşturmaktır. İkinci sepi ile deriler, daha fazla dolgunluk, yumuşaklık kazanırlar .

İkinci sepi şerbeti boşaltılarak, dolaba boya verilerek deriler boyanır. Kullanılan boyalar ise genellikle asidik ve direkt boyalardır.

Yağlama işlemi sülfonasyon, sülfıtasyon veya sülfatasyona uğratılmış ya da oksitlenmiş bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonları ve diğer yağlama maddeleri ile gerçekleştirilir. Sözü edilen maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve dayanıklılık verir. Şekil 2.8 ‘de retenaj prosesi kütle dengesi verilmektedir.



Şekil 2.8 Retenaj Prosesi Kütle Dengesi, (Çalışma grubu, 1996)

Son işlemler: Yağlama prosesi sonrası deri normal olarak atıksu oluşumuna yol açmayan bir dizi işleme sokularak ürün, işlenmiş deri haline getirilir. Bunlar işlenen derinin cinsine ve ürünün istenen kalitesine göre değişmekle birlikte kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj işlemleridir.

2.3 ALTKATEGORİZASYON YAKLAŞIMI

Deri endüstrisi üretim aktivitesine bağlı olarak atıksu miktarı ve atıksu karakteri açısından çok geniş aralıklarda değişim göstermektedir. Atıksu yönetiminde, atıksu karakterinin ve kirlenme profilinin tüm faktörler göz önüne alınarak değerlendirilmesi gereklidir. Endüstrinin kirlilik karakterinin belirlenmesinde ve kontrol yaklaşımlarında altkategorizasyon temeldir. Deri gibi kompleks bir endüstrinin altkategorizasyonunun belirlenmesinde bir takım temel unsurlar ele alınmalıdır. Deri endüstrisi altkategorizasyon yaklaşımında esas alınacak unsurlar atıksu miktarı, atıksu karakteri ve arıtılabilirliğidir. Ancak bu özellikler, belirli oranlarda kullanılan hammadde ve uygulanan işlemlere bağlı olduğundan üretimle ilgili proseslerinde bu çerçevede değerlendirilmesi gereklidir.

Hammadde: Deri endüstrisinde, deriye uygulanan işlemler büyük ölçüde ham derinin cinsine bağlıdır. İşlenen deri de şüphesiz ürüne bağlı olmakla birlikte, işlenmiş deri çeşitlerinin fazla olması, ham deri çeşitlerini altkategorizasyon belirlemesi açısından pratik kılmaktadır. Hammaddenin cinsi kadar deri işleme tesisine ne durumda geldiği deriye uygulanacak işlemlerin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Alt kategorizasyon açısından iki ana ham deri çeşidi önemlidir.

1- Büyükbaş hayvan derileri: Ağır ve kılları kısa olan deriler bu grupta yer alırlar. Sığır, manda, deve, at, katır, geyik vb. deriler ile yarma deriler bu grup içine alınmaktadır.

2- Küçükbaş hayvan derileri: Hafif ve kılları uzun olan deriler bu grupta yer almaktadır. Koyun, keçi derileri bu grup içine alınmaktadır.

Uygulanan işlemler: Endüstride kireçleme -kıl giderme prosesinin varlığı ve türü altkategorizasyon açısından önemlidir. Proses sonucu büyük atıksu hacimleri ve yüksek kirlilik oluşmaktadır. Kıl giderme prosesinde kıllar ya eritilerek veya geri kazanılarak giderilmektedir. Bu uygulama atıksu miktar ve kirliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Tesise pikle olarak gelen derilere ise kireçleme-kıl giderme işlemi uygulanmamaktadır. Kireçleme-kıl giderme prosesi açısından, altkategorizasyona temel olacak ayrımlar aşağıda yapılmıştır.

- * Eriterek kıl giderme,
- * Geri kazanarak kıl giderme,
- * Pikle veya sepi işlemi uygulanmış derilerin veya yarma derilerin işlenmesi (kireçleme-kıl giderme prosesi yok).

Sepileme işleminin varlığı ve uygulanış şekli altkategorizasyonu etkileyen diğer önemli noktadır. Proseste belirleyici unsur, sepileme amacı ile kullanılan sepi maddeleridir. Proses sonucu atıksu miktar ve kalitesi önemli ölçüde etkilenmektedir. Sepileme prosesi atıksu açısından ele alındığında aşağıdaki şekilde ayrımların yapılması uygun olur;

- Kromla sepileme,
- Krom dışı maddeler ile sepileme,
- Sepilenmiş derinin işlenmesi.

Atıksu karakteri ve arıtılabilirlik: Deri endüstrisi atıksularının benzer veya aynı arıtma teknolojileri ile arıtılmaları mümkündür. Ancak yukarıda belirtilen kireçleme kıl giderme ve sepileme prosesinin varlığı ve uygulanış şekli, bu prosesler sonucu oluşan atıksuların ön arıtılmasına ihtiyaç göstermektedir. Ön arıtma sonrası atıksular benzer arıtma teknolojileri ile arıtılabilmektedir. Bu bilgiler ışığında atıksu karakteri ve arıtılabilirlik açısından altkategorizasyon gereksizdir.

İşlenen hammadde başına deşarj edilen atık yükü, kullanılan su miktarına bağlı olarak değişmektedir. Altkategorizasyonda gözönünde tutulan en önemli kirletici

parametre işlenen ham deri başına oluşan organik yük ve oluşan atıksudur. Tesiste oluşan atıksu ham derinin cinsini, sepi öncesi, sepi ve sepi sonrası işlemlerden her birinin varlığını, proses çeşitliliğinin derecesini ve tesisin genel durumunu ve bakımını yansıtır niteliktedir. Atıksulardaki toplam askı maddeleri (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sülfür düzeyleri kireçleme-kıl giderme prosesinin atıksu özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Toplam krom parametresi kullanılan sepi maddesinin cinsini yansıtmaktadır. Atıksu bünyesinde bulunan Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), amonyak azotu, yağ-gres, toplam alkalinite, klorür, fenol parameterleri de mevcut proseslerin ve altkategorinin belirlenmesini sağlar.

Altkategorizasyonda gözönünde tutulan unsur hammadde ve uygulanan prosesler olmakla birlikte, atıksu miktarı, atıksu karakteri ve arıtılabilirliği de dikkate alınmalıdır.

2.4 DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE DERİ ENDÜSTRİSİ ALTKATEGORİ YAKLAŞIMI

Deri endüstrisinde hammadde, üretim prosesi ile birlikte atıksu miktarı ve kalitesi altkategori belirleme açısından temel unsurları oluşturmaktadır. Kirletici parametrelerin arıtılma düzeyleri altkategoriler için birbirine benzer olduğunda, altkategorilere getirilen kısıtlama farklılıkları kirletici yük olarak ifade edilmektedir. Bu çerçevede ABD'de yedi ayrı altkategori için ayrı ayrı yük standartları getirilmiştir (EPA, 1979). Türkiye'de deri endüstrisinde altkategorizasyon yapılmadan, su kirliliği kontrol yönetmeliğinde konsantrasyon bazında tek bir standart tablosu tanımlanmıştır (SU KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNETMELİĞİ 1988, KABDAŞLI VE TUNAY, 1992).

Deri endüstrisinde ham derinin cinsi, büyüklüğü ve uygulanan prosesler ürünün türünü belirlemektedir. Türkiye'de altkategorizasyon bazında inceleme yapıldığında esas olarak sığır, koyun, keçi derileri temel hammadde olarak görülmektedir. Bunun yanında yaban ve sürüngen hayvan derileride nadir olarak işlenmektedir. Ham deriler son işlemlere kadar işlenebildiği gibi, pikle prosesi veya tabaklama prosesi ile de işlemlere son verilebilmektedir. Veya pikle ya da sepisi yapılmış deri son

işlemlere kadar da işlenebilmektedir. Bu durum sonucu 9 farklı hammaddeden bahsedilebilmektedir. Türkiye’de pikle veya sepilenmiş keçi derisinin son işlemlere kadar işlenmesine oldukça az rastlandığı için 7 hammadde önem kazanmaktadır. Tablo 2.1’de çerçeve içinde, Türkiye’de ihmal edilebilir altkategoriler belirtilerek altkategorizasyon yaklaşımı verilmektedir (TÜNAY ve diğ., 1995).

Ham derilerin işlenmesi birbirine oldukça benzemektedir. Fakat küçükbaş (koyun, keçi) hayvan derilerinde uygulanan yağ alma prosesi bir ayrıcalık oluşturmaktadır. Deri endüstrisinde uygulanan prosesler kesikli proseslerden oluştuğu için birbirini bir zincir gibi takip etmektedir. Bu nedenle hammadde ve ürün cinsi prosesin nerede başladığı ve bittiği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Dolayısı ile prosesin başlanıncını ve bitişini belirleyen hammadde ve ürün tipi daha önemli bir kriter olarak ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2.1 Türkiye’de Deri Endüstrisinde Uygulanmakta Olan Hammadde-Proses İlişkisi ve Altategorizasyon Yaklaşımı.

Sığır	Koyun	Keçi
Ham deri- Son işlemler (Krom tabaklama)	Ham deri- Son işlemler	Ham deri- Son işlemler
Ham deri- Son işlemler (Bitkisel tabaklama)	Ham deri- Kürk-Süet	
Ham deri-Pikle deri	Ham deri-Pikle deri	
Ham deri-Wet Blue	Ham deri-Wet Blue	
Pikle deri- Son işlemler	Wet Blue- Son işlemler	
Wet Blue- Son işlemler	Pikle deri- Son işlemler	

Üretim prosesinde tabaklama ve kıl giderme prosesi ve bu proseslerde uygulanan yöntemler, ürün türünün belirlenmesinde yer alan iki önemli adımdır. Yağ alma prosesi atıksu miktarı ve kalitesi açısından önemli bir adım olmakla beraber son zamanlarda solventlerin (özellikle kuvvetli solventler, trikloroetilen gibi) geri kazanımı önem kazanmıştır. Deri endüstrisinde krom tabaklama-son işlemler, bitkisel tabaklama-son işlemler, pikle, wet blue, kürk işlentisi sonucu çeşitli ürünler oluşmaktadır. Bitkisel sepilme sadece büyükbaş hayvan derilerine uygulanmaktadır. Kürk üretimi ise koyun derisi kullanılarak yapılmaktadır. Bu çerçevede 9 adet ürün türünden bahsedilebilir. Tablo 2.1’den de görüleceği üzere

hammadde-ürün grup kombinasyonu 13 tanedir. Çerçeve içine alınan hammaddelerin işlenmesi ve ürünlerin oluşumuna rastlamak oldukça güçtür. Bundan dolayı grup kombinasyonunda sadece 7 gruptan söz etmek doğru olacaktır.

Deri endüstrisi atıksu karakteri ve arıtılabilirlik yaklaşımı iki grupta değerlendirilebilir. Bunlar atıksu grupları ve atıksuyun miktar ve arıtılabilirliğidir. Endüstriden kaynaklanan atıksular, ön arıtma ihtiyacı, arıtılabilirlik, yeniden kullanım ve çamur kalitesi açısından da üç gruba ayrılabilir. Bu çerçevede atıksular sülfür içeren atıksular, krom içeren atıksular ve bunların dışında yer alan, genel atıksular olarak gruplandırılmaktadır. Ham deriden-işlenmiş deriye kadar bütün hayvan derilerinin işlentisinde bu üç tür atıksu oluşmaktadır. Kürk-süet ve pikle derinin son işlemlere kadar işlenmesi esnasında sadece krom içeren atıksular ve genel atıksular oluşmaktadır. Bitkisel tabaklama-son işlemler prosesi sonucu sülfürlü atıksular ve genel atıksular oluşurken wet-blue'nun son işlemlere kadar işlenmesi esnasında ise sadece genel atıksular oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak 7 tür ürünün üretilmesi sırasında 4 ayrı grup atıksu meydana gelmektedir. Ham derinin son işlemlere kadar işlenmesi sonucu oluşan atıksu karakteri ve miktarı, büyükbaş hayvan ve küçükbaş hayvan derilerinde farklılık göstermektedir. Ancak koyun ve keçi derilerinin işlenmesi sırasında oluşan atıksuda anlamlı bir farklılık oluşmamaktadır. Sonuç olarak Türkiye koşullarına uygun olabilecek alt kategorizasyon yaklaşımı aşağıda verilmiştir (TÜNAY ve diğ., 1995).

Altkategori I: Büyükbaş hayvan derilerinin krom tabaklama ile son işlemlere kadar işlenmesi (yarma deri prosesleri ve 2. tabaklamanın bitkisel tabaklama olarak yapıldığı prosesler dahil).

Altkategori II: Büyükbaş hayvan derilerinin bitkisel tabaklama ile son işlemlere kadar işlenmesi.

Altkategori III: Sepilenmiş büyükbaş hayvan derilerinin son işlemlere kadar işlenmesi.

Altkategori IV: Küçükbaş hayvan derilerinin son işlemlere kadar işlenmesi.

Altkategori V: Pikle küçükbaş hayvan derisinin son işlemlere kadar işlenmesi.

Altkategori VI: Koyun derisinden kürk yapımı.

Türkiye koşullarına uygun altkategori yaklaşımı literatür ile karşılaştırıldığında aşağıdaki tablo oluşmaktadır (TÜNAY ve diğ.,1995).

Tablo 2.2'den de görüleceği üzere ABD ve Türkiye altkategorileri arasındaki ayırımın temelini üretim kademeleri oluşturmaktadır. EPA altkategorileri ile Türkiye için geliştirilen altkategoriler karşılaştırıldığında ham büyükbaş hayvan derilerine krom tabaklama prosesi uygulanarak son işlemlere kadar işlenmesi, sepilenmiş büyükbaş hayvan derilerine son işlemlerin uygulanması, pikle küçükbaş hayvan derilerinin son işlemlere kadar işlenmesi ve kürk üretimi EPA altkategorilerinde bire-

Tablo 2.2 Türkiye Koşullarına Uygun Olan Altategorizasyonun Literatür İle Karşılaştırması.

Türkiye'deki Altategorizasyon Yaklaşımı	ABD'de Uygulanmakta Olan Altategorizasyon, (EPA, 1979)
Ham büyükbaş hayvan derisi-krom tabaklama-son işlemler	Eritilerek kıl giderme - krom tabaklama-son işlemler
Ham büyükbaş hayvan derisi-bitkisel tabaklama-son işlemler	-
Sepilenmiş büyükbaş hayvan derisi-son işlemler	II. sepi-son işlemler
Ham küçükbaş hayvan derisi-krom tabaklama-son işlemler	-
Pikle küçükbaş hayvan derisi-krom tabaklama-son işlemler	Kireçleme-kıl giderme prosesi mevcut değil
Kürk yapımı	Kürk yapımı
-	Geri kazanarak kıl giderme-krom tabaklama-II. sepi - son işlemler
-	Geri kazanarak kıl giderme-bitkisel tabaklama-II. sepi - son işlemler
-	Ham büyükbaş hayvan derisinde eriterek veya geri kazanarak kıl giderme-krom tabaklama(through-the-blue)

bir karşılık bulurken, ham koyun derisinin son işlemlere kadar işlenmesi EPA altkategorilerinde yer almamaktadır. Buna karşılık ABD'de ham büyükbaş hayvan derilerinin-sepilenmiş deri kademesine kadar işlenmesi yaygın olarak görülmektedir.

2.5. SU KULLANIMI VE ATIKSU ÖZELLİKLERİ

Deri endüstrisi üretiminde önemli ölçüde su kullanılmaktadır. Tesiste su;

- Ham derilerin ıslanması ve yıkanması,
- Kimyasal maddelerin, deriler ile temasını sağlayacak bir ortam oluşturmak,
- Boyama-yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması,
- Uygulanan prosesler sonucu istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması,
- Üretim alanlarının ve donanımın temizliği amacı ile

kullanılmaktadır.

Endüstride su kullanımı, yıkamada kullanılan suya, üretim proseslerine, derinin cinsine, işlemlerin dolap veya havuzlarda gerçekleşmesine bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Literatürde verilen geniş su kullanım aralıklarının nedeni de budur.

Deri endüstrisi üretim prosesi kesikli ve genellikle dolaplarda gerçekleştirilen proseslerdir. Dolaplardaki proses suları boşaltıldıktan sonra dolaplar ya dolap hacmi kadar suyla doldurularak yıkanmakta ya da dolap dönerken içine su püskürtülerek yıkanmaktadır.

Deri endüstrisinde su kullanımı uygulanan proseslere bağlı olmakla beraber, oluşan atıksu miktarının kullanılan su miktarına eşit olduğu kabul edilir. Su kullanımı ve atıksu oluşumu bakımından önemli prosesler şunlardır:

Islatma ve yıkama: Prosesin amacı derideki tuzu gidermek ve derinin kaybetmiş olduğu nemi geri vermek, toprak, dışkı gibi maddeleri deriden uzaklaştırmaktır. Proseste oluşan atıksu toplamın % 20'si kadardır (EPA, 1979). TSOTSOS (1986), bu proseste oluşan atıksu miktarını 5-10 m³/ton-ham deri olarak vermektedir ve toplam atıksu içerisinde % 42'lik bir oranı oluşturduğunu ifade etmektedir. Proses sonucu oluşan kirleticiler ise BOİ₅, KOİ, AKM, çözülmüş maddelerdir. EEC (1977), raporunda tuzlanmış derinin % 15'ten fazla tuz içerdiği ve proses sonucu deşarj edilen suda geniş miktarda tuz bulunduğu belirtilmiştir.

Kavaleta: Deriden uzaklaştırılan et, yağ vb. parçaların suya karıştırılmaması durumunda oluşan atıklar, katı atık olarak işlem görmektedir. Bu parçaların su ile uzaklaştırılması durumunda su kullanımının önemli ölçüde artması yanında, kirletici kaynağı olarak prosesin önemi artar. Proses sonucu oluşan başlıca kirleticiler BOİ_5 , KOİ , TAKM, yağ-grestir. TSOTSOS, (1986), bu proses sonucu oluşan atıksu miktarını $1.5-2 \text{ m}^3/\text{ton}$ ham deri olarak vermektedir.

Kireçleme-kıl sökme: Eritilerek kıl gidermede yüksek konsantrasyonlarda kireç ve zırnık kullanıldığı için proses sonucu oluşan atıksular kuvvetli alkali karakterdedir. Bu sular yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş ve askıda katı madde, sülfür, organik madde (eriyen kıllar) içermektedir. Bu proses sonucu oluşan atıksu toplamın % 20-38'i civarındadır (EPA,1979). Geri kazanarak kıl gidermede su kullanımı, kılların makinede giderilmesi ve yıkanması dolayısı ile % 20 oranında artar. Kıl satılmıyorsa, yıkanmaz ve katı atık olarak işlem görür. TSOTSOS (1986), çalışmasında kireçleme prosesi, kıl giderme ve yıkama prosesini ayrı ayrı ele almıştır. Kireçleme prosesi sonucu, $1-1.5 \text{ m}^3/\text{ton}$ ham deri atıksu oluşurken, kıl giderme ve yıkama prosesi sonucu $10-15 \text{ m}^3/\text{ton}$ ham deri atıksu oluşabileceğini belirtmiştir.

Kireç giderme-sama-piklaj: Kireç giderme, sama, piklaj atıksuları toplamın % 9 ila % 50'si aralığında değişmektedir. Ortalama % 25 civarındadır (EPA, 1979). Kireç giderme sırasında kalıntı kireç amonyumsülfat tuzu ile reaksiyona girerek çözünürleşmektedir. Kireç giderme prosesinde amonyum tuzlarının kullanılması bu sularda amonyak yükünün artmasına neden olmaktadır. Piklaj prosesi sonucu ise sülfürik asit ve tuz deşarj edilmektedir. Bu sularda az miktarda yüzey aktif maddeler ve biyositlerde bulunur. TSOTSOS (1986), toplam atıksuyun % 10'unun kireç giderme-sama prosesi sonucu, % 6'sının ise piklaj prosesi sonucu oluştuğunu belirtmiştir.

Yağ giderme: Küçükbaş hayvan derilerinde bulunan doymuş yağ asitlerinden oluşmuş natürel yağların giderilmesi için sepileme öncesi uygulanan bir prosestir. Dolaplarda deterjan ve alkalilerle, ya da gazyağı gibi çözücüler kullanılarak yürütülen bu işlemde, geri kazanma uygulanmadığı zaman atıksulara önemli

miktarda yağ karışabilmektedir. Çözücü ile yağ gidermede de çözücü yeniden kullanılmak üzere geri kazanılmıyorsa önemli bir atık bileşeni haline gelir. Yağ gidermede atıksulardaki önemli kirletici parametreler ise yağ, BOİ₅, KOİ, TAM'dir.

Sepileme: Krom sepileme maddelerinin esas bileşeni çözünmüş krom 3 tuzları ve asittir. Proses sularında az miktarda formiyat ve karbonat da bulunur. Proseste su kullanımı toplamın % 4-% 7'si arasında değişmektedir (EPA,1979). Sepileme prosesinde krom dışı maddeler, bitkisel tanenler, alum, zirkonyum, diğer metal tuzları, sentetik sepileyiciler, aldehitler vb. kullanılabilir. Krom sepileme sonucu oluşan sular krom (III), bitkisel sepileme sonucu oluşan sular ise BOİ₅ ve renk parametreleri ile karakterize edilebilir. TSOTSOS (1986), çalışmasında bitkisel tabaklama sonucu ton ham deri başına 1.5-2 m³'lük atıksu oluştuğunu ve bu suların yüksek organik yüke ve renge sahip olduğunu toplam atıksuyun ise % 5'ini oluşturduğunu belirtmiştir. Krom tabaklama sonucu ise bitkisel tabaklamaya benzer ton ham deri başına 1.5-2 m³'lük atıksu oluştuğunu ve toplam atıksuyun ise % 5'ini oluşturduğunu ifade etmiştir.

Son işlemler: Su kullanımı ve atıksu oluşumu açısından önem taşımamaktadır.

Toksik Kirleticiler: Deri işleme adımlarında kullanılan kimyasal maddelerden bir çoğu toksik bileşenler içerirler; yine birçok toksik madde çözücü veya boya taşıyıcısı olarak kullanılır. En çok kullanılan toksik kirletici kromdur.

2.5.1. Deri Endüstrisi Atıksularının Karakteri

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksulardaki en önemli kirletici parametreler, BOİ₅, TAKM, pH, KOİ, yağ-gres, amonyak, TKN, sülfür, TÇM, klorür, yüzey aktif maddeler, biyositler ve toksik kirleticilerdir (ARTAN, 1984). Tablo 2.3 Deri endüstrisi atıksu karakterizasyonunun değişimini göstermektedir.

Tablo 2.3'den de görüleceği üzere deri endüstrisi atıksuyu çok geniş aralıklarda değişim göstermektedir. Bunun sebebi üretim prosesinin, su kullanımının, endüstriden endüstriye farklılık göstermesidir. Bu nedenle endüstrinin atıksu

karacterinin genellenmesi ve endüstrinin tek bir atıksu karakteri ile temsil edilmesi doğru olmaz (ATV, 1980)

Bu çalışmada, İstanbul Organize Deri Sanayii Bölgesi atıksuları üzerinde, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Arıtılabilirlik çalışmaları, kimyasal çöktürme ile biyolojik arıtılabilirlik, kinetik ve stokiometrik sabitlerin belirlenmesi ve nitrifikasyon-denitrifikasyon kinetiğinin belirlenmesi aşamalarını içermektedir.

2.5.2. İstanbul Aydınli Organize Sanayii Bölgesi ile İlgili Genel Bilgiler

Bölgenin konumu: İstanbul Aydınli Organize Sanayii Bölgesi Şekil 2.9'da görüldüğü gibi Tuzla'da Aydınli ve Orhanlı beldeleri arasında yer almaktadır. Bölge, E5 karayoluna 6.5 km'lik bir bağlantı yolu ile Aydınli-İçmeler kavşağından bağlanmaktadır. TEM otoyoluna da 2 km'lik benzer bir bağlantı ile Şeker Pınar Kavşağından giriş sağlanmaktadır (ORHON ve diğ., 1994).

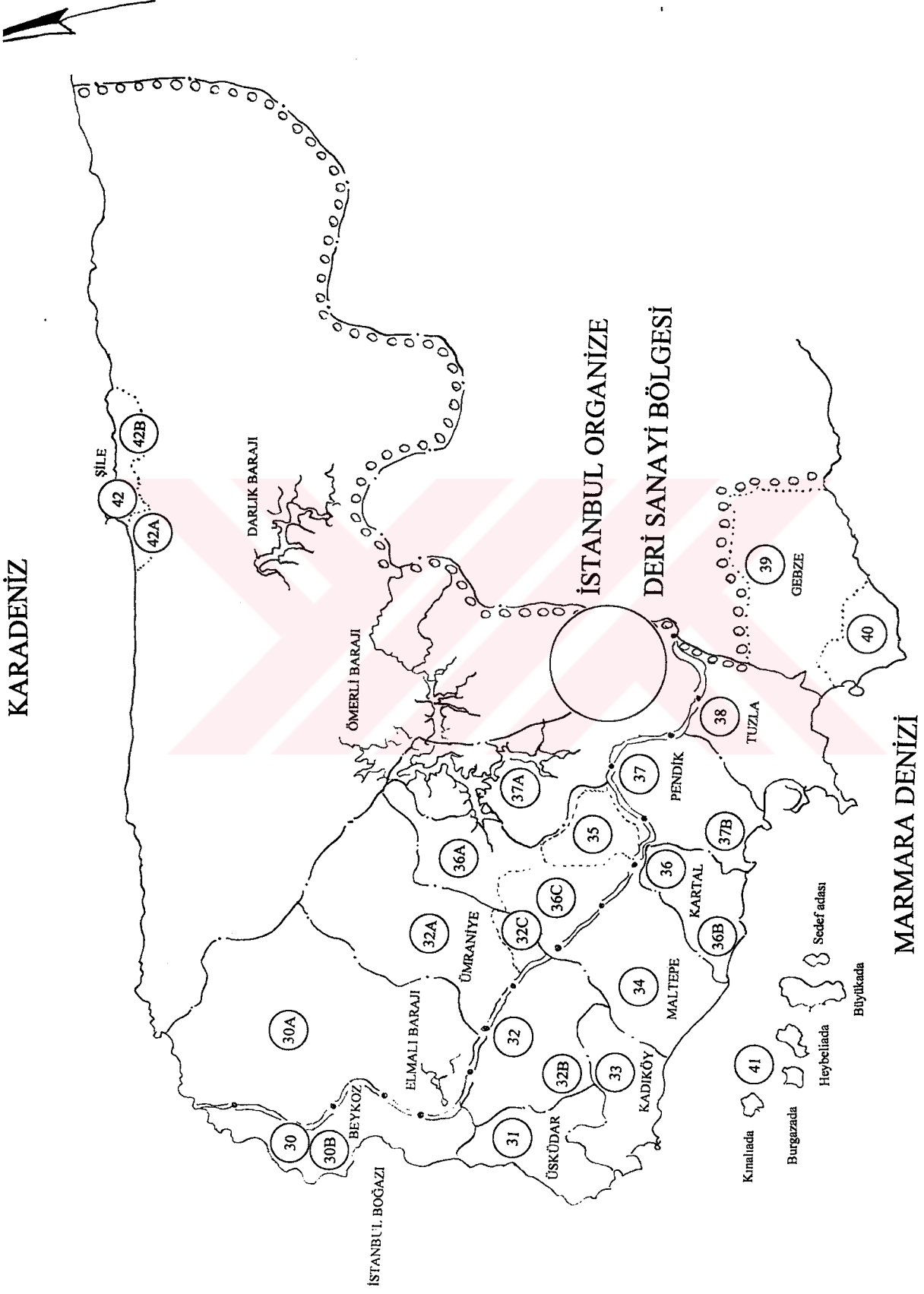
Bölge 6.4 milyon m²'nin üzerinde bir toplam alana sahiptir. Bunun 2 milyon m² üzerindeki bölümü doğrudan deri sanayiine, 220 dolayında parsel olarak ayrılmıştır. Deri üreticileri dışında bölgede 37 adet yan sanayii bulunmaktadır.

Bölgedeki arazi kullanımı aşağıdaki gibidir:

• Deri sanayiine ayrılmış olan alan	2.170 milyon m ²
• Deri sanayiine ayrılmış olan parsel sayısı	221 adet
• Yan sanayiine ayrılmış olan alan	550.000 m ²
• Arıtma ve geri kazanma tesisine ayrılmış olan alan	105.000 m ²
• İdari, sosyal ve sportif tesislere ayrılmış olan alan	170.000 m ²
• Göletler ve rezerv alanları	725.000 m ²
• Yeşil alan	2.700 milyon m ²
• Toplam arazi	6.420 milyon m ²

Tablo 2. 3 Deri Endüstrisi Atıksu Karakteri

Altkategori	Debi (m ³ /ton)	KOİ (mg/l)	BOİ ₅ (mg/l)	TKN (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	TAKM (mg/l)	Sülfür (mg/l)	Top. Cr (mg/l)	Kaynaklar
II	-	26500	4648	78.6	12	13639	-	-	PARKER, 1970
I	-	2950	650-950	192	145	10430	-	300	THACKSTON, 1973
I	-	-	1000	250	-	2500	280	140	HUBER ve JONES, 1974
I	-	-	1323	180-445	-	1530	-	0.17	NEMEROW ve diğ., 1978
III	-	1320	440	-	-	710	-	47	BISHOP, 1978
I	-	-	3734	-	-	4806	300	82	HUBER ve DOANE, 1980
I	-	1500-4500	600-1600	-	-	1000-3000	100-300	20-80	KALENDER, 1981
II	-	536	460	-	-	1630	224	-	CHEDA ve diğ., 1984
II	-	3600	3100	-	-	1500	-	-	CHEDA ve diğ., 1984
II	-	3087	930	-	-	952	200	-	CHEDA ve diğ., 1984
I	-	609	380	-	-	640	95	104	CHEDA ve diğ., 1984
I	-	5000	100	-	-	360	300	23.5	KAUL ve diğ., 1996
I	-	4775-6400	-	993-1280	560-568	1232-2993	59-158	367-1329	KABDAŞLI ve diğ., 1993
IV(Koyun)	41.3	4230	1500	-	-	3270	134	61	ŞENGÜL ve GÜREL, 1993
IV(Koyun)	22.5	10380-26100	-	-	-	-	20	192	KABDAŞLI ve diğ., 1993
IV(Keçi)	41.37	3250	1844	-	-	6840	49.8	209	ŞENGÜL ve GÜREL, 1993
IV(Keçi)	-	3500-11200	2100-5400	24-106	-	780-2030	150	5-168	TALINLI, 1994
I	-	7450-9635	-	1068-1180	900-906	-	10	10-110	TÜNAY ve diğ., 1994
I	-	11145	-	-	-	-	278	76	TÜNAY ve diğ., 1994



Şekil 2.9 İstanbul Aydınlı Organize Deri Sanayii Bölgesi

Bölge içinde 17 km, bölge dışında 2 km uzunluğunda yol bulunmaktadır. Bu yolların tamamı yapılmış ve asfalt kaplanmıştır. Bunun dışında bölge içi 10 km'lik stabilize servis yolu yapılmıştır.

İçme suyu şebekesi 17.1 km, kullanma suyu 12.4 km olarak tamamen döşenmiştir. Şebekelerin İSKİ'nin genel su dağıtım şebekesine bağlanması için tüm tesisat ve inşaat işleri bitirilmiştir. Kullanma suyu şebekesine gereğinde göletlerden su sevk edilecek tesisat hazırdır.

Bölgenin yağmur sularının uzaklaştırılması için 10.5 km'lik bir şebeke yapılmıştır. Toplanan yağmur suları ise göletlere boşaltılmaktadır.

Deri sanayiine ait kısımdan sanayiinin atık suları, 3 ayrı boru hattı ile toplanarak arıtma tesisine ulaştırılmaktadır.

- Genel atıksu hattı: 16.5 km
- Sülfürlü atıksu hattı: 15 km
- Kromlu atıksu hattı 13.1 km

İstanbul Aydınli Organize Sanayii Deri Bölgesi yerleşim planı Şekil 2.10'da verilmiştir. Organize bölgede 217 adet parsel deri endüstrisi için ayrılmıştır. Bölgede 107 adet fabrika faaliyettedir. 9 adet fabrika kuru prosesleri (yarma vb.) gerçekleştirmektedir. Faaliyette olan fabrikalardan, 49 adet fabrika büyükbaş hayvan derisi, 35 adet fabrika ise küçükbaş hayvan derisi, 5 adet fabrika küçük ve büyükbaş hayvan derisi, 9 adet fabrika yarı mamül işlemektedir. Bölgede 1 adet fabrika ise konfeksiyon atölyesi, 1 adet fabrika ayakkabı imalathanesi ve 1 adet fabrika ise kadife oto kılıfı üretimi şeklinde faaliyet göstermektedir. Bu yerleşim alanında 6 adet de depo bulunmaktadır.

Toplam 3.5 milyon m³ su tutma kapasitesi olan 3 adet gölet yapımı planlanmış, 1 ve 2 numaralı göletler tamamlanmıştır.



Su deri işleme sanayiinin önemli bir girdisi olması nedeniyle, herhangi bir kriz zamanında göletlerdeki suyun sanayiinin ihtiyacını karşılaması öngörülmüştür.

Üretim potansiyeli: İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayiinin üretim potansiyeli planlama aşamasında 600 ton/gün olarak tanımlanmıştır. Bu değer günümüzde, Türkiye’deki toplam üretim seviyesine eşit bir düzeydir. Ön görülen bu kapasitenin 2 vardiyalı bir işletme düzeni ile 2000 ton/gün düzeyindeki bir üretime yükseltileceği ön görülmüştür. Halen konu ile ilgili ayrıntılı bir bilgi mevcut olmamakla beraber, üretim düzeyinin, oluşan atıksu miktarının değerlendirilmesi ile ilgili veriler sonucunda yaklaşık 12.000-15.000 m³/gün olacağı hesaplanmaktadır.

Arıtma düzeni: Arıtma tesisinde İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesinde yeniden kurulan İstanbul Kazlıçeşme Organize Deri Sanayicileri Derneği’ne üye 200 kadar tabakhanelerden gelen atıksuların arıtılması planlanmıştır. Toplam günlük kapasite 300 ton tuzlu sığır derisi ve 300 ton koyun derisi olarak tahmin edilmiştir. (HARRISSART, Ph., 1992).

Farklı karakterdeki atıksu ve sıvıların arıtılması gerektiği gözönünde tutularak, tesisin 4 arıtma birimine ayrılması planlanmıştır:

- Genel atıksuların arıtılması,
- Kireçlik ve kıl giderme işlemlerinden kaynaklanan “sülfürlü atıksuların” arıtılması,
- Kromla sepilme işlemlerinden kaynaklanan “kromlu atıksuların” arıtılması ve kromun geri kazanılması,
- Solventlerin geri kazanılması,

Atıksuların, arıtma tesisine 3 ayrı kanal ile ulaştırılması planlanmıştır. Solvent içeren atıksuların, tesise kamyonlar yardımı ile taşınması öngörülmüştür.

Atıksular ile arıtma tesisine gelecek atıksu kirletici yükleri ise aşağıdaki gibi tahmin edilmiştir

Toplam Atıksu Yükleri

Günlük Akış	36,000 m ³ /gün
Max. saatlik akış	4,800 m ³ /saat
KOİ	200 ton/gün
BOİ ₅	65 ton/gün
AKM	72 ton/gün
Sülfür (S ⁼)	2,16 ton/gün
Krom (Cr ⁺³)	3 ton/gün
NH ₄ / NH ₃ -N	6,25 ton/gün
NaCl / Na ₂ SO ₄	100 ton/gün

Atıksu akımlarının özellikleri ise aşağıdaki gibi varsayılmıştır.

Genel Atıksu

Günlük Akış	30,500 m ³ /gün
Max. saatlik akış	4000 m ³ /saat
pH	yaklaşık 7
Sülfür (S ⁼)	0,3 ton/gün (toplam sülfürün % 15'i)
Krom (Cr ⁺³) Maksimum	1,5 ton/gün (toplam kromun % 50'si)

Kromlu Atıksu

Günlük Akış	500 m ³ /gün
Max. saatlik akış	150 m ³ /saat
pH	3-4
Krom (Cr ⁺³) Maksimum	3 ton/gün

Sülfürlü Atıksu

Günlük Akış	5,000 m ³ /gün
Max. saatlik akış	2,000 m ³ /saat
pH	10-13.5
Sülfür (S ⁼)	2,16 ton/gün

Solventler:

Günlük kirli solvent miktarı 10 m³

Solvent geri kazanma tesisi dizayn kapasitesi 1.200 l/saat

Esas olarak aşağıdaki solventlerin geri kazanılacağı varsayılmıştır.

- Beyaz ispirto
- Trikloretilen
- Perkloretilen

Tasarlanan arıtma tesisi çıkış değerleri ise aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Sıcaklık	30 °C
pH	6.5-9
Çökebilir madde	1 ml/l(sedimentasyon süresi 1/2 saat)
Askıda katı madde	60 mg/l
Cr ⁺³ (krom 3)	4 mg/l
Cr ⁺⁶ (krom 6)	0.5 mg/l
Sülfür (S ⁻)	2 mg/l
KOİ giderme verimi	% 80 oranında
BOİ ₅ giderme verimi	% 90 oranında

Atıksu arıtma düzeninin değerlendirilmesi: Mevcut sistemin projesi Fransız Degremont şirketi tarafından yapılmıştır. Sistemin avan projesi 1986-1987 yıllarında yapılmıştır. İhalesi ise 1988 yılında hazırlanmış, 1989 Ağustos ayında onaylanmıştır. Sistemin inşasına 1989 Aralık ayında başlanmıştır.

Proje esasları çerçevesinde sistem inşaa edilmiştir ve devreye alınmıştır. Haziran 1994 tarihinden bu yana biyolojik sistemde devreye alınarak işletilmektedir.

Atıksular, mekanik arıtma (ızgara ve süzgeç, yağ-kum tutucu) ve kimyasal arıtma (krom giderimi, sülfür oksidasyonu) ünitelerini takiben dengeleme havuzu ve ön çöktürme birimlerinden sonra biyolojik arıtma ünitesine geçmektedir. Biyolojik arıtma sonrası atıksular son çöktürmeden sonra deşarj edilmektedir. Fazla çamur,

çamur yoğunlaştırıcılardan sonra filtre preste çamur keki haline getirilerek uzaklaştırılmaktadır.

Şubat 1994-Haziran 1994 tarihleri arasında ön arıtma üniteleri devreye alınmıştır. Haziran 1994 tarihinden sonra diğer ünitelerde devreye alınarak çalıştırılmıştır. Halen arıtma tesisinin bütün üniteleri çalışmaktadır ve atıksular son çöktürme havuzu çıkışı Marmara Denizi'ne deşarj edilmektedir.

Atıksu miktar ve kalitesi: Halen konu ile ilgili ayrıntılı bir bilgi mevcut olmamakla beraber, üretim düzeyinin, oluşan atıksu miktarının değerlendirilmesi ile ilgili veriler sonucunda yaklaşık 12.000-15.000 m³/gün olacağı hesaplanmaktadır.

2.5.3. Organize Sanayii Bölgelerinin Organizasyonu ve Atıksu Karakteri

Deri üretiminde Türkiye, Dünya'da başta gelen ülkeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle çeşitli uluslararası baskı ve zorlu bir rekabetle karşı karşıyadır. Bundan dolayı deri üreticilerinin Türkiye genelinde bölgesel olarak organize olmaları büyük önem taşımaktadır. Organizasyon çevre ve arıtma yönünden de gereklidir. Bu çerçevede konunun daha ayrıntılı olarak ele alınması gerekmektedir. Deri endüstrisinde karşılaşılan problemlerin organize sanayii bölgelerinde daha kolay gerçekleştirilebilecek çözümleri mevcuttur. Bunların arasında kimyasal madde ve ekipman kullanımı ve proseslerin standardizasyonu sayılabilir. Organize bölgelerin oluşturulması kirlenme kontrolü açısından da önem taşımaktadır. Ortak arıtma tesisi, tesis içi önlemlerin organizasyonu, çamur ve tehlikeli atık kontrolü, yan ürün geri kazanımı bu çerçevede ele alınabilir.

Deri atıksularının gerek kalite gerekse debi değişkenliğinin ortak arıtmada kısmen dengelenmesi söz konusudur. Büyük arıtma sistemlerinde modüler dizayn, paralel ekipmanlar gibi uygulamaların çok daha kolay bir şekilde yapılabilmesi sistemin daha ekonomik ve verimli çalıştırılmasını sağlayacaktır. Bunun yanında akım ayrımlarının yapılması bu sistemlerde önemli bir alt yapı yatırımı gerektirmektedir. Kanal sisteminin ve ortak arıtmanın korunması için tesis içi önlemlerin (ızgara sistemleri vb.) alınması gerekmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının ortak arıtma ihtiyacı, organize sanayii bölgelerin gündeme gelmesine neden olmuştur. Türkiye’de bir çok bölgede deri üreticileri toplu halde bulunmaktadır. Tablo 2.4’de Türkiye’deki Organize Sanayii Bölgelerindeki ham atıksu değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 2.4’den de görüleceği üzere Türkiye’de organize sanayii bölgelerinden kaynaklanan atıksu karakteri çok büyük bir farklılık göstermemekle beraber, mevcut farklılık hammadde ve ürün ilişkisinden kaynaklanmaktadır. Tablo 2.5’de ise Dünya’da Organize Sanayii Bölgelerinden kaynaklanan ham atıksu değerleri karşılaştırılmıştır. Tablo 2.5 değerleri incelendiğinde SZPYRKOWICZ, L, ve diğ. (1991) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçların oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çalışmada organize bölgeden kaynaklanan evsel-endüstriyel atıksuların arıtıldığı belirtilmekle beraber, ham madde girdisi ve ürün çıktısı belirtilmemiştir.

Tablo 2.4 Türkiye’deki Organize Sanayii Bölgelerindeki Ham Atıksu Değerlerinin Karşılaştırılması

Parametre	Tuzla Org. San.		Çorlu Org.San.		Biga Org. San.		Manisa Deri Sa	
	Ort. (mg/l)	Aralık (mg/l)	Ort. (mg/l)	Aralık (mg/l)	Ort. (mg/l)	Aralık (mg/l)	Ort. (mg/l)	Aralık (mg/l)
Toplam KOİ	5094	3235-7420	4947	2513-8781	4850	3180-6270	4465	3520-4590
Çözülmüş KOİ	2336	1040-3810	1770	1284-3125	2150	1320-2950	945	640-1240
BOİ ₅	1760	600-2600	-	-	-	-	-	-
TAKM	2229	1470-3474	2239	1000-4740	2175	1365-2975	2145	1470-2895
UAKM	1050	540-1215	1131	650-1540	-	-	845	605-1230
TKN	358	112-640	214	208-220	265	195-325	-	-
Org. Azot	223	102-347	119	84-159	120	76-172	-	-
NH ₃ -N	135	48-245	95	56-136	145	65-185	-	-
Toplam P	-	-	8.6	3.4-22.3	72	4.2-10.5	3.25	2.83-3.5
Toplam Cr	115.6	58-213	168	84-236	65	45-92	34.8	21.5-59.4
S ²⁻	51	17-110	52	10-121	50	26-82	20	10.2-24
Alkalinite	1350	797-1818	665	259-1132	490	345-725	790	750-820
Klorür	10300	6370-12800	7601	6150-9060	-	-	3465	3049-4249
pH	8.1	6.4-9.98	8.4	6.41-10.1	8.3	7.35-9.74	7.25	6.45-7.68

Tablo 2.5 Dünya’da Organize Sanayii Bölgelerinden Kaynaklanan Ham Atıksu Değerlerinin Karşılaştırılması.

Parametre	RAJAMANİ, S. ve diğ., (1992)	SZPYRKOWICZ, L.. ve diğ., (1991)	KHURSHEED, A. ve diğ., (1990)	BALLEY,D. G. ve diğ., (1 983)	ATEŞ ve diğ. (1997)
BOİ ₅	2500	1105	3200	3000	1760
KOİ	6000	2766	6200	8000	5094
NH ₄ -N ⁺	-	280	-	600	135
AKM	4900	1042	6000	5000	2229
TKM	31600	-	36000	16000	-
TÇM	26600	-	30000	-	-
S ²⁻	90	56	150	300	51
SO ₄	2400	-	-	-	-
Cr ⁺³	200	34.2	225	150	116
Cl	12800	-	13000	-	10300
pH	8.7	7.3	9.4	-	8.1

Atıksu karakterindeki geniş aralıklarda görülen değişim, endüstrinin dinamik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle deri endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği ile ilgili çalışmaların ilk aşamasını atıksu karakterizasyonunun oluşturması doğrudur. Karakterizasyon çalışmasının temsil edici olabilmesi için, mevsimsel ve üretim farklılıklarında oluşabilecek değişimlerin yansıtılması açısından, yeterli sıklıkta ve zaman aralığında yapılması gerekmektedir.

2.6 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITMA ALTERNATİFLERİ

Deri endüstrisi kirlenme yönünden önem taşıyan ve önemli oranda arıtma gereksinimi olan bir endüstri dalıdır. Günümüzde çevre korunması ile ilgili çalışmalar çerçevesinde bu endüstrinin arıtma ihtiyacı giderek artmaktadır. Üretim ve atıksu kontrolü açısından karmaşık bir yapıya sahip olan deri endüstrisi atıksularının arıtılması, çok kademeli ve farklı proseslerin kombinasyonunu içeren sistemlerin işletilmesini gerektirir (EPA, 1979).

Günümüzde gittikçe sıkılaştıran deşarj standartlarının sağlanabilmesi için, tesis içinde su kullanımının azaltılması uygulamasının getireceği sıkıntılar da göz ardı edilmemelidir.

Su kullanımının azaltılması, kirlilik yükünün artmasına neden olacaktır (TÜNAY ve diğ.,1995). Kirlilik yükünün artması aşağıdaki problemleri meydana getirecektir.

- Kirlilik yükünün artması ile tuzluluk artacak ve tuz biyolojik sistem üzerinde, özellikle nitrifikasyon üzerinde olumsuz etki yaratacaktır.
- Artan toksisite biyolojik sistem üzerinde de etkisini gösterecektir.
- Artan askıda katı miktarının giderimi için ilave kimyasallara gerek duyulacaktır.
- Çıkış akımında, girişteki yüksek inert KOİ konsantrasyonundan dolayı, yüksek KOİ konsantrasyonları ile karşılaşılacaktır.
- Artan azot konsantrasyonunun azaltılması için uygulanacak arıtma alternatifi daha komplike bir hale gelecektir.

Atıksulara uygulanacak arıtma alternatiflerinin seçiminde atıksu miktarı ve kalitesi gözönünde bulundurulmalıdır. Deri endüstrisi atıksularının arıtımında temel iki faktör dikkate alınarak sistem belirlenmelidir. Birincisi, sistemin akım şemasının oluşturulması, ikincisi ise ünitelerin dizaynıdır. Sistem şeması ile ilgili temel hususlar, ayrılmış akımlar esas alınarak aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

Tabaklama prosesinden kaynaklanan kromlu suların, kimyasal çöktürme sonrası dengeleme havuzunda diğer sularla dengelenmesi gereklidir. Dengeleme sırasında eğer sülfür içeren sular ayrılmamış ise sülfür oksidasyonu gerçekleşebilir. Dengeleme sonrası basit çöktürmeyi takiben biyolojik arıtmaya geçilebilir.

Sülfür içeren akımın ayrılması sonucu, sülfür oksidasyonunu takiben atıksular dengeleme tankına verilebilir. Sülfür oksidasyonu kimyasal madde takviyeli bir çöktürme şeklinde gerçekleştirilirse daha verimli olmaktadır. Kromlu sularda olduğu gibi, basit çöktürmeyi takiben biyolojik arıtmaya geçilebilir

Eğer akım ayrımı yapılmıyor ise, dengelemeyi takiben kimyasal arıtma sonrası biyolojik arıtmaya geçilebilir. Böylece biyolojik sistemin stabilitesi arttırılmış ve çamur problemi yaratılmamış olur.

Deri endüstrisi atıksularının arıtımında dengeleme tankında atıksuyun yapısında değişimin olacağı düşünülerek dikkatle dizayn edilmelidir. Dengeleme tankında suyun pH'ı ayarlanmakta, sülfür oksidasyonu gerçekleşmekte olduğundan bu ünitenin bir reaktör olarak ele alınıp dizayn edilmesi gerekmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının arıtımında, her bir ünitenin işlevine göre ele alınarak değerlendirilmesi, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliğine göre dizayn edilmesi doğrudur.

2.6.1 Ham Atıksu Kalitesi

Atıksu kalitesinin belirlenmesi arıtma alternatiflerinin ortaya konması açısından son derece önemlidir. Atıksu yönetiminin ilk adımını ayrıntılı bir karakterizasyon çalışması oluşturmaktadır. 2 yıl boyunca atıksu karakterindeki değişimlerin izlendiği iki organize bölge sonuçları (ATEŞ ve diğ. 1997) ve literatürden alınan sonuçlar Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Tuzla ATEŞ ve diğ.(1997)	Çorlu ATEŞ ve diğ.(1997)	SZPYRKOWICZ, I. ve diğ., (1991)	KHURSHEED, A., ve diğ., (1990)	BALLEY, D.G. ve diğ. (1983)
Toplam KOİ	5094	4947	2595	6200	8000
Çözünmüş KOİ	2336	1770			
BOİ ₅	1760	-	1030	3200	3000
TAKM	2229	2239	845	6000	5000
TUAKM	1050	1131			
TKN	358	214	380		
Organik Azot	223	119			
NH ₃ -N	135	95	199		600
Toplam-P	-	8.6			
Toplam Cr.	115.6	168	32.5	225	150
S ²⁻	51	52	49	150	300
Alkalinite	1350	665			
Klorür	10300	7601			
pH	8.1	8.4	7.22	9.4	

Tablo 2.6'dan da görüleceği üzere ortalama toplam KOİ 5000-6000 mg/l, aralığında çözünmüş KOİ ise 2000 mg/l ve AKM 2000-6000 mg/l aralığındadır. Diğer önemli

kirletici parametre olan sülfürün 50-300 mg/l aralığında olduğu görülmektedir. Toplam krom değeri 115-225 mg/l aralığında değişirken, TKN parametresi ise 215-380 mg/l arasında değişmektedir. Endüstride kullanılan kimyasallara bağlı olarak, atıksu yüksek alkali karakter göstermektedir. pH 8.2 ve klorür 10000 mg/l civarında değişmektedir. Deneysel datalar Tablo 2.7’de temel parametreler arasında ilişki kurularak daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 2.7 Deri Endüstrisi Temel Parametreleri Arası İlişki (ATEŞ ve diğ, 1997)

Parametre	I. Bölge (Tuzla)	II. Bölge (Çorlu)	SZPYRKOWICZ, I. ve diğ., (1991)	BALLEY, D.G. ve diğ. (1983)	Evsel Atıksu (ORHON ve diğ., 1996)
Çözünmüş KOİ/ KOİ	0.46	0.36	-	-	0.35
BOİ ₅ /KOİ	0.35	-	0.40	0.375	0.47
UAKM/AKM	0.47	0.48	-	-	0.7
Partiküller KOİ/UAKM	-	2.8	-	-	1.35
Cr/UAKM (%)	5.1	7.5	-	-	0.006
NH ₃ /TKN	0.35	0.44	0.52	-	0.8
KOİ/N	14	23	6.8	13	9.2
KOİ/P	-	575	-	-	57
KOİ/N/P	-	150/6.5/0.2	-	-	-

Tabloda evsel atıksular üzerinde yapılan benzer çalışmanın sonuçları da verilmektedir (ORHON ve diğ., 1996). Atıksu karakteri incelendiğinde çözünmüş KOİ’nin toplam KOİ’nin % 36-46’sını oluşturduğunu göstermektedir. BOİ₅ / KOİ oranının evsel atıksuya göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Deri endüstrisi atıksuları için organik madde ölçümünde BOİ₅ parametresinin kullanılması, atıksuyun içindeki kimyasalların inhibisyon etkisi dolayısı ile uygun olmamaktadır. Dolayısı ile BOİ₅/KOİ parametresinin değerlendirilmesi bu husus göz önüne alınarak yapılmalıdır. UAKM/AKM oranının evsel atıksuya göre düşük olması ise, atıksu içinde üretimden kaynaklanan (kıl, yağ, vb.) partiküllerin fazla olması ile açıklanabilir. Deri endüstrisi atıksularında göze çarpan en belirgin özellik ise azot konsantrasyonunun oldukça yüksek buna rağmen fosfor konsantrasyonunun oldukça düşük olmasıdır. Biyolojik arıtma prosesinin uygulanmasında bu özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

2.6.2 Dengeleme ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksuları iki ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan ilki kireçlik/kıl sökme prosesinden kaynaklanan, kuvvetli alkali karakterde ve erimiş veya askıda olan kıllardan meydana gelen yüksek inorganik ve organik yük, sülfür içeren atıksulardır. Kireçlik prosesi atıksuları toplam atıksuların % 30'unu oluşturmalarına rağmen kirlilik yükünün % 80'ine sahiptir (COOPER ve diğ., 1984). İkincisi ise asidik karakterdeki ve yüksek krom konsantrasyonuna sahip sepileme sularıdır. Bu akımlardan kaynaklanan kirliliğin toplam kirlilik içerisindeki dağılımı Tablo 2.8'de verilmektedir (ARTAN, R. 1984). Deri endüstrisi üretim prosesinden kaynaklanan akımların ayrılması, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik açısından son derece önemlidir. Tablo 2.8'den de görüleceği üzere kirlетici parametrelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılması gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal çöktürme sonrası yapılan atıksu karakterizasyonu ise biyolojik arıtma öncesi bir veri tabanı oluşturması bakımından ayrı bir önem taşımaktadır (TÜNAY ve diğ., 1994).

Tablo 2.8 Akımlardan kaynaklanan kirliliğin toplam kirlilik içerisindeki dağılımı (ARTAN 1984).

Parametre	Kireçleme/kıl giderme (%)	Krom sepi/2. sepi/ son işlemler (%)
Atıksu Akımı	40	60
BOİ ₅	65	35
KOİ	56	44
TAM	69	31
Yağ-gres	49	51
TKA	46	54
Amonyak	-	100
Krom	-	100

İstanbul Organize Deri Sanayii Bölgesi arıtma tesisinden 2 yıl boyunca elde edilen deneysel değerler Tablo 2.9'da verilerek dengeleme ve ön çöktürmenin atıksu karakteri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Arıtma tesisi 3 ayrı akımla beslenen, dengeleme, ön çöktürme ve aktif çamur ünitelerini kapsamaktadır. Ayrıca kromlu

suların kanalı sonunda kimyasal çöktürme, sülfürlü suların kanalı sonunda ise kimyasal oksidasyon üniteleri yer almaktadır. Ancak tesiste hali hazırda akım ayırımı yapılamamaktadır ve bütün sular ön çöktürme ünitesini takiben aktif çamur ünitesinde arıtılmaktadır (ORHON ve diğ. 1995).

Dengeleme:

Deri işleme proses ve işlemlerinin kesikli karakterde olması nedeniyle atıksu debisinde ve kirletici içeriğinde herhangi bir arıtma sisteminin çalışmasını imkansızlaştıracak kadar büyük dalgalanmalar meydana gelir. Bu nedenle dengeleme işlemi deri endüstrisi atıksularının arıtımında kaçınılmaz bir prosestir. Farklı karakterde akımların toplandığı ve dengelemenin sağlandığı bir ünedir. Ek bir havalandırma ve karıştırma ile içinde biyolojik reaksiyonun cereyan etmesi ve KOİ giderimine önemli ölçüde katkıda bulunması dolayısı ile bu proses geri devirsiz biyolojik proses olarak tanımlanabilir. Dengeleme havuzuna sülfür içeren sular oksidasyon ünitesine tabi tutulmadan geliyorsa, uygun pH'ta sülfür oksidasyonu da sağlanabilmektedir. Eğer dengeleme tankına gelen akımlar ön arıtma işlemine uğruyorsa, dengelemeyi basit çöktürme takip edebilir.

Tablo 2.9'da verilen değerler çerçevesinde dengeleme havuzunda toplam KOİ'de % 11 giderim sağlanıyormuş gibi görülse bile, üniteye susuzlaştırma biriminden geri devirin yapıldığı düşünülerek, bu prosesin veriminin toplam KOİ üzerinden değerlendirilmemesi gerektiği anlaşılmaktadır. AKM parametresinin ham suya göre yüksek olması bu görüşü desteklemektedir. Tablodan da görüleceği üzere çözünmüş KOİ'de % 42'lik , BOİ₅'te % 20'lik azalma olduğu görülmektedir. Organik azot ise % 10 mertebesinde hidrolize uğrayarak NH₃-N 'una dönüşmektedir.

Ön Çöktürme:

Atıksuların arıtımında çökebilir katıların dağılımı ön çöktürme prosesi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ön çöktürme prosesi ile AKM, BOİ₅ ,krom parametrelerinde önemli ölçüde giderim sağlanmaktadır. Bu değer AKM için % 40-90, BOİ₅ için %30-50 arasında değişirken, çıkış akımında 10 mg/l'den fazla krom

kalır (EEC, 1977, KALENDER, 1981). Ön çöktürme prosesinde toplam katıların

Tablo 2.9 Dengeleme ve Ön Çöktürme Ünitelerinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi (ATEŞ ve diğ., 1997)

Parametre	Ham Atıksu	Dengeleme Çıkışı	Ön Çöktürme Çıkışı
Toplam KOİ	5094	4506	2216
Çözünmüş KOİ	2336	1345	1187
BOİ ₅	1760	1402	958
AKM	2229	2988	794
UAKM	-	-	506
TKN	358	367	226
Organik Azot	223	209	62
NH ₃ -N	135	158	164
Toplam P	-	-	5.1
Toplam Cr (Cr ³⁺)	116	132	41
Sülfür (S ⁻)	51	47	27

giderme verimindeki salınım, kıl ve yağdan meydana gelen uçucu katıların çökmemesi, giriş akımında AKM'nin, yağ ve kıl tıkanmalarından dolayı gerçeği yansıtmaması ve üniteye çamur birikmesi sonucu washout olması ile açıklanabilir. Tablo 2.9'dan da görüleceği üzere ön çöktürme prosesi sonucu AKM'de % 73'lük, KOİ'de % 51'lik, krom da ise % 64'lük giderim sağlanmıştır. Çözünmüş KOİ, ham suyun çözünmüş KOİ değeri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde % 49'luk giderimin sağlandığı görülmektedir. Benzer değerlendirme yapıldığında BOİ₅'te % 45, sülfürde ve TKN'de ise % 37'lik azalma elde edilmektedir. Ön çöktürme sonrası UAKM/AKM oranı 0.63 olarak hesaplanmıştır. Ön çöktürme sonrası Cr/AKM oranının % 5.1 olduğu bunun ham atıksu ile aynı değerde olduğu görülmektedir.

THACKSTON, L.E., (1973), ön çöktürme ünitesinin atıksu kalitesi üzerine etkisini incelemiş ve elde ettiği sonuçları Tablo 2.10'da özetlemiştir. Tablo 2.10'dan da görüleceği üzere BOİ₅'te % 57, KOİ'de % 71, AKM'de % 96 giderim verimi sağlanmış olup BOİ₅/KOİ oranı giriş akımında % 35 iken, çıkış akımında % 54'e yükselmiştir. BOİ₅/KOİ oranı biyolojik arıtılabilirlik hakkında bilgi vermesi dolayısı ile çöktürme prosesi sonrası öncelikle değerlendirilmelidir. BOİ₅/KOİ oranı ham suda 0.26-0.35 değerindedir (YANG ve FON, 1990). Bu değer ham su içerisinde biyolojik olarak yavaş ayrışabilir maddelerin ağırlıkta olduğunu

göstermektedir. Basit çöktürme veya kimyasal çöktürme sonrası BOI_5/KOI oranı sırasıyla 0.54 ve 0.51-0.64 değerlerine ulaşmaktadır (THACKSTON, L.E., 1973, KABDAŞLI ve TUNAY, 1993). BOI_5/KOI oranının artması, yavaş ayrışan organiklerin büyük ölçüde basit çöktürme ve kimyasal çöktürme ile giderildiğinin göstergesidir.

Tablo 2.10 Ön Çöktürme Ünitesinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi (THACKSTON, L.E., 1973)

Parametre	Ön Çöktürme Girişi (mg/l)		Ön Çöktürme Çıkışı (mg/l)	
	THACKSTON, L.E., (1973)	TUZLA	THACKSTON, L.E., (1973)	TUZLA
BOI_5	1437	1402	619	958
Toplam KOI	4016	4506	1149	2216
Çözünmüş KOI	987	1345	975	1187
TKN	490	367	-	226
Organik-N	328	209	-	62
NH_3-N	162	162	-	164
AKM	3135	2988	110	794
Toplam Cr	6.5	132	-	41
Sülfür	7.9	47	7.5	27

Tablo 2.9 ve 2.10'dan da görüleceği üzere biyolojik arıtma öncesi, deri endüstrisi atıksularına ön arıtma uygulanması, biyolojik sistemin yükünü azaltmamaktadır. Biyolojik arıtılabilirlik açısından daha uygun bir atıksu yapısının sağlanması açısından ise ön arıtma kaçınılmazdır.

Deri endüstrisinden kaynaklanan, tabaklama prosesi atıksularının asidik yapısı, biyolojik aktiviteyi inhibe ederek, biyolojik ayrışabilirliği engellemektedir. Aynı zamanda asidik karakterdeki atıksu içerisinde bulunan krom ve organik maddenin çökmemesine neden olmaktadır. Bitkisel tabaklama sularının basit çöktürme ile çökmediği ancak 10 mg/l anyonik polielektrolitin sisteme ilave edilmesi ile istenen çökmenin sağlandığı görülmüştür (EYE, D.J., 1969). Kireçlik prosesi atıksularının ayrılarak çöktürülmesinde pH'nın 8.5-9.5 aralığına getirilerek sadece anyonik polielektrolit kullanılarak çöktürülmesinde başarılı olunmuştur (EYE, D., 1968). Kireçlik prosesi atıksularının $MgCO_3$ ve alum ile arıtılmasında sırasıyla % 32 ve % 36'lık verim elde edilmiştir. Bu verim 1.5 mg/l anyonik polielektrolit ilavesi ile

MgCO₃ için % 85'e, alum için ise % 80'e çıkmıştır. MgCO₃'ın flokülasyon üzerinde olumsuz etkisi olduğu ve flokülasyonu inhibe ettiği AKM giderimindeki düşüş ile tesbit edilmiştir. 50 mg/l katyonik polielektrolit ilavesi ile % 32'lik verim sağlanması, 3 mg/l anyonik polielektrolit ile % 83'lük verim elde edilmesi, anyonik polielektrolitlerin, katyonik polielektrolitlere oranla daha uygun koagülant yardımcısı olduğunu ortaya koymuştur (COOPER, J.E., 1974). Basit çöktürmenin gerçekleşebilmesi için optimum pH'ın sağlanması gerekmektedir. pH=6.5 değerinin altında çökeltme verimi çok düşük olmaktadır (BISHOP, P.L. , 1978). Çöktürme prosesi ile atıksu içerisinde bulunan inert partiküler maddelerin ve askıda bulunan yavaş ayrılan partiküler maddelerin bir kısmı giderilmektedir. Bunun sonucu olarak ön çöktürme prosesinin verimi, biyolojik sistemin verimini etkileyecektir (KABDAŞLI VE TÜNAY, 1993). Biyolojik sistemin üzerindeki etkisi dolayısı ile ön çöktürmenin önemi daha da artmaktadır.

Yapılan kimyasal arıtılabilirlik sonuçlarının farklılığı atıksu karakteri ve kullanılan kimyasallara bağlıdır. Kimyasal arıtılabilirlik sonuçlarının anlamlı olarak değerlendirilmesi için atıksu karakterinin arıtma öncesi ve sonrası yapılması, temel kirlenici parametreler arasında ilişki kurularak verilmesi gerekmektedir.

2.6.3 Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi:

Deri endüstrisi atıksuları oldukça kompleks ve kuvvetli atıksular oldukları için biyolojik arıtma öncesi ön arıtmaya ihtiyaç duyarlar. Ön arıtma için iki alternatif verilebilir.

- 1) Kromlu, sülfürlü, genel atıksuların ayrılarak , kromlu suların kimyasal çöktürülmesi, sülfürlü suların kimyasal oksidasyonu ve üç akımın birleştirilerek çöktürülmesi,
- 2) Bütün akımların birleştirilerek ön çöktürmenin yapılması.

Sülfürlü suların kaynağı kıl giderme prosesidir. Proseste kullanılan Na₂ S ve NaSH.2H₂O kıl giderimini sağlarken sülfür tiyosülfata da dönüşebilmektedir. Tablo

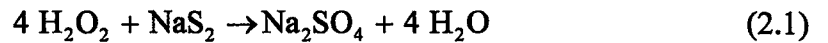
2.11'de H_2S 'in pH'ya bağılı olarak ortamdaki değişim %'si verilmektedir(LLC, 1969).

Aerobik proseste ise bakteriyel aktivite sonucu sülfür $SO_4^{=}$ 'a oksitlenir. $SO_4^{=}$ ve NaCl'nin bu sulardan giderilmesi için ileri arıtma yöntemlerinin kullanılması gereklidir (EEC, 1977). İyonik formda sülfürün ortamda bulunması hidrojen iyonuna yani pH'a bağılıdır. Yüksek konsantrasyonda sülfür içeren deri atıksularındaki sülfür, 10 mg/l'nin üzerinde alıcı ortamlarda balık zehirliliğine sebep olmaktadır. Ancak bu

Tablo 2.11 H_2S 'in pH'ya bağılı olarak ortamda değişim %'si (LLC, 1969).

pH	H_2S (%)
5	99.3
6	91.6
7	52.4
8	9.9
9	1.09
10	0.11

konsantrasyon biyolojik arıtma ünitelerinde tolere edilebilmektedir (EEC, 1977). Düşük pH'larda H_2S 'in oluşması kötü kokunun ve aşındırıcı, toksik etkinin meydana gelmesine neden olur. Bu nedenle birinci alternatifin uygulanması, sülfürlü suların, hava ile oksidasyon, kimyasal oksidasyon ya da hava ile katalitik oksidasyondan geçirilmesi gerekmektedir. Hava ile oksidasyonun daha verimli kılınabilmesi için $MnSO_4$ gibi reaksiyonu hızlandıracak katalizörlerin ilavesi ile katalitik oksidasyon gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidantların ilavesi ile sülfür gideriminde en verimli oksidant H_2O_2 'dir. 4 birim H_2O_2 kullanılması ile 1 birim Na_2S_2 okside olmakta ve oluşan Na_2SO_4 arıtma tesisinde oksijen tüketmemektedir (O'NEIL, E.T., 1978).



Sülfürlü atıksular genellikle dengeleme tankında diğer sular ile dengelenmekte ve hava ile okside olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularının kimyasal çöktürme ile arıtılmasında, alum, sodyum aluminat, demir klorür, demir sülfat, kireç gibi koagülantlar ve koagülant yardımcısı

olarak polielektrolit yaygın olarak kullanılmaktadır. Denenen bütün koagülantlar içerisinde demir klorürün en iyi koagülant olduğu belirlenmiştir. PH'sı 11 olan atıksulara evsel atıksu karıştırılarak pH'sı 9.5'e ayarlanan suya FeCl_3 ilavesi ile çıkışta düşük krom ve AKM konsantrasyonu sağlanmıştır (HUBER, C.V., 1974) . Kromun kimyasal olarak arıtılmasında, kromun çözünürlüğünün en az olduğu pH değerinde çöktürülmesi gerekmektedir. Kromun optimum giderilmesi için pH'nın 11.5'e ayarlanması gerektiği ve pH=9'da % 90 krom giderildiği belirtilmektedir. (THACKSTON, 1973), krom gideriminin pH 8.0-8.5 aralığında optimum düzeyde gerçekleştiğini deneysel olarak gösterilmiş ve pH=8.0'de % 90 krom gideriminin sağlandığını ifade etmiştir. Deri atıksularının kimyasal arıtımında, pıhtılaştırma-yumaklaştırma (koagülasyon-flokülasyon) ünitelerinin, bulanıklık, AKM, BOI_5 parametreleri üzerinde de etkili olduğu belirtilmiştir. pH=6'nın üzerinde AKM'de % 90, BOI_5 'te % 67 oranında azalmanın sağlandığı ifade edilmiştir (BISHOP 1978).

Literatürde kireçlik ve tabaklama sularının ayrı arıtılması gerekliliği vurgulanmaktadır (BAILEY ve diğ., 1980, YANG,Z ve FAN,Z, 1990). Kimyasal arıtma çalışmaları sonunda 100-200 mg/l'lik koagülant dozajları ve polielektrolit yardımı ile krom ve AKM gideriminde efektif bir verim sağlanabilmiştir (HUBER, 1980). Kimyasal arıtma prosesinin verimi, kullanılan koagülant dozajı ve KOİ giderimine bağlı olarak formüle edilebilmektedir (CHEDA, P.V. ve diğ., 1980). CHEDA, çalışmasında alum, FeCl_3 ve FeSO_4 kullanarak KOİ gideriminde elde ettiği verimlerle fiziko-kimyasal arıtmanın verimini formüle etmiştir. Kendi çalışmasında % 52-% 68 KOİ giderimi elde etmiş ve formülasyonunun 500-3000 mg/l dozajlarında geçerli olduğunu belirtmiştir.

$$\text{Alum için} \quad S = \left| \frac{D}{4.75 + 0.01356 D} \right| \quad (2.2)$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ için} \quad S = \left| \frac{D}{3.38 + 0.01438 D} \right| \quad (2.3)$$

$$\text{Fe Cl}_3 \text{ için} \quad S = \left| \frac{D}{3.58 + 0.01366 D} \right| \quad (2.4)$$

S: KOİ giderimi (%)

D: Koagülant dozajı (mg/l)

Kimyasal oksidasyon ile krom, KOİ, AKM konsantrasyonunda azalma olduğu gibi sülfürde önemli mertebelerde artılmaktadır. 400 mg/l MnSO_4 katalizörlüğünde sülfür oksidasyonunda % 72 verim sağlanırken, 400 mg/l FeCl_3 ile % 87'e varan bir verim elde edilebilmektedir. 900 mg/l FeCl_3 dozajında ise %93 sülfür giderimi sağlanırken %52 KOİ ve %100'e varan krom giderimi elde edilebilmektedir (ŞENGÜL ve diğ., 1993). Deri atıksularında toplam KOİ ve çözünmüş KOİ arasındaki fark AKM konsantrasyonu ile ilişkilidir. FeCl_3 ve Ca(OH)_2 kullanılarak alkali ortamda FeO(OH) ve Fe(OH)_3 gibi kararlı ürünlerin oluşması ile partiküler maddelerin çökmesi sağlanmaktadır. Üst faz ayrılarak benzer işlemler uygulandığında % 84-86 KOİ giderimi sağlanmakta ve krom konsantrasyonu 0.2 mg/l, sülfür konsantrasyonu ise 0.5 mg/l gibi oldukça düşük değerlere ulaşmaktadır. Üçüncü çevrimde ise belirgin bir azalma olmamaktadır (GARROTE, J.I., 1995).

Deri endüstrisinden kaynaklanan krom tuzlarının negatif çevresel etkilerini önlemek için özel bir dikkat gerekmektedir. Tabaklama prosesinde genellikle $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzu kullanılmakta ve bunun % 70-80'i deri tarafından alınmakta, kalanı ise biyolojik arıtma çamurunda tutularak uzaklaştırılmaktadır. Uzaklaştırılan çamur bünyesindeki krom toprakta birikmekte (DREISS, 1988; LO & CHEN, 1990), bitki ve hayvanların bünyesinde birikerek ciddi hastalıklara sebep olmaktadır (RICHARD & BOURG, 1991).

Günümüzde birçok ülkede arıtma teknolojileri çerçevesinde kromun geri kazanımı ve tekrar kullanımı amaçlanmaktadır. Kromun geri kazanımı atıksu tipi, çöktürme işleminin türü, çamur susuzlaştırma ve çamur kekine bağlıdır. PANSWAD, T. ve diğ. (1995), tarafından kromun MgO ve Na_2CO_3 ile çöktürülmesi sonucu elde edilen

çamurun H_2SO_4 ile çözünürleştirilerek geri kazanımı incelenmiştir. H_2SO_4 ile pH=3.5'te çözünen kromun % 85-98 oranında geri kazanılabileceği belirlenmiştir.

Kimyasal çöktürmenin atıksu kalitesi üzerine etkisinin ortaya konması için Tuzla ve Çorlu Organize Deri Sanayii Bölgesi atıksuları incelenmiştir. $FeSO_4$, $FeCl_3$ tuzları ve alum tuzu kullanılarak yürütülen laboratuvar ölçekli jar-test deneyleri Tablo 2.12'de verilmiştir. Deneyde pH ayarı için kireç koagülant yardımcısı olarak anyonik polielektrolit kullanılmıştır. II. bölgede, dengelemeyi takiben demir tuzları kullanılarak pıhtılaştırma-yumaklaştırma (koagülasyon-flokülasyon) ve çöktürme ünitelerini içeren kimyasal arıtma ve aktif çamur üniteleri halihazır durumda çalışmaktadır. Demir tuzlarının kullanılması sonucu bitkisel tabaklama maddelerinin varlığı sonucu koyu bir renk oluşmaktadır.

Her iki bölge atıksuları üzerinde laboratuvar ölçekli kimyasal çöktürme analiz sonuçları Tablo 2.12'de literatür ile karşılaştırılarak verilmektedir. Kimyasal çöktürme sonucu çıkış akımında KOİ 1100 mg/l civarına düşmektedir. Talinli'nin çalışmasında bu değer 2900 mg/l olarak bulunmuştur. AKM konsantrasyonu ise 200 mg/l civarına düşmektedir. Krom konsantrasyonu ise pH 7.5-8.5 aralığında % 98.8-%100 giderilmektedir. Toplam TKN giderimi ise %30-35 civarında gerçekleşmektedir. Jar test deneyinde 500-1000 mg/l $FeCl_3$ ve 250-600 mg/l alum kullanılmış ve pH ayarı kireç ile yapılmıştır. Analiz sonuçları, arıtma veriminin koagülant dozajından bağımsız olduğunu göstermiştir. Bu oranların yukarıda verilen literatür değerleri ile uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 2.12. Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Parameter	I.Bölge (Tuzla)		II. Bölge (Çorlu)		HUBER ve DOANE,(1980)		TALINLI, (1994)	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Toplam KOİ	5756	1050	4705	1108	-	-	7800	2900
Çözünmüş KOİ	1170	-	1600	-	-	-	-	-
BOİ ₅	-	-	-	-	3734	900	-	-
AKM	2640	248	2300	128	4806	375	-	-
TKN	363	208	-	-	-	-	-	-
Toplam Cr	42	< 0.5	167	1.9	82	3	100	3
Sülfür	78	24	42	10.6	300	7	-	-

Kimyasal Arıtmanın KOİ Fraksiyonu Üzerine Etkisi:

Deri atıksularının deşarj limitlerini sağlayabilmesi için biyolojik arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Biyolojik sistemin dizaynı ve işletilmesi için organik yüklemenin belirlenmesi gerekmektedir. KOİ parametresi uygun bir parametre olmakla birlikte, değişen biyolojik ayrışma (biyolojik olarak inert, mikrobiyal ürün) (ORHON, ve diğ., 1989) özelliğine sahip bileşenler içermesi dolayısı ile bu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Proses modellemesi açısından önemli ve kullanılabilir olan atıksu karakterizasyonuna KOİ fraksiyonunu da dahil etmek gerekmektedir. Genel olarak KOİ biyolojik olarak ayrışabilir ve biyolojik olarak inert olarak iki gruba ayrılmaktadır. Altkategorizasyon bazında ise biyolojik olarak kolay ayrışabilir ve biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ olarak ayrılmaktadır (HENZE 1992).

Bu çalışmada Tuzla Organize Sanayii Bölgesi atık sularının biyolojik arıtılabilirliğinin ortaya konması için yapılan kimyasal arıtma sonrası hesaplanan KOİ fraksiyonları Tablo 2.13’de verilmiştir. Biyolojik olarak kolay ayrışabilir KOİ, EKAMA ve diğ., (1986) tarafından önerilen yöntemle belirlenmiştir. İnert KOİ bileşenleri GERMİRLİ ve diğ., (1991) ve ORHON ve diğ., (1994) tarafından önerilen yöntemle bulunmuştur. Deney sonuçları toplam KOİ’nin % 18’inin biyolojik olarak giderilemeyen (inert), % 36’sinin biyolojik olarak kolay ayrışabilen, % 46’sinin ise biyolojik olarak yavaş ayrışabilen KOİ olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.13 Kimyasal Arıtma Sonrası Hesaplanan KOİ Fraksiyonları

Set No	Toplam KOİ C_{T1} (mg/l)	Biyolojik olarak kolay ayrışabilir KOİ S_{S1} , (mg/l)	İnert KOİ S_{I1} , (mg/l)	Biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ S_{S1} , (mg/l)	S_{S1}/C_{T1}	S_{I1}/C_{T1}	S_{H1}/C_{T1}
4	1200	450	190	560	0.37	0.16	0.47
5	1080	365	200	515	0.34	0.185	0.476
6	1450	480	250	720	0.33	0.17	0.5
9	775	270	120	385	0.35	0.155	0.496
10	775	270	120	385	0.35	0.155	0.496
11	1160	470	290	400	0.44	0.25	0.345
Ort.	1075	385	195	495	0.36	0.18	0.46

Tablo 2.13' de kimyasal arıtma sonrası inet KOİ belirlemesi yapılan 6 set deney datası alınarak değerlendirme yapılmıştır. Bu nedenle Tablo 2.12'de verilen toplam KOİ ile az da olsa bir farklılık görülmektedir.

Kimyasal arıtma öncesi ve sonrası KOİ fraksiyonlarının değişimi Tablo 2.14'de özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere kimyasal çöktürme sonrası toplam KOİ değeri, çözünmüş KOİ değerine yakın bir değere düşmektedir. Kolay ayrışabilir KOİ'de ise bir değişme olmamaktadır. Partiküler maddeden gelebilecek KOİ değeri kimyasal çöktürme ile giderileceği için biyolojik sistemin yükü de azaltılmış olacaktır. Kimyasal arıtma prosesi, sonucu biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ % 65 oranında azalmaktadır. Deri endüstrisi atıksularına uygulanan kimyasal arıtma atıksu karakterizasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Bunun sonucunda biyolojik sistem verimi artmaktadır.

Tablo 2.14. Ön Çöktürme ve Kimyasal Çöktürme Sonrası KOİ ve KOİ Fraksiyonlarının Karşılaştırılması:

	Ön Çöktürme Çıkışı	Kimyasal Çöktürme Çıkışı
C _{T1} (mg/l)	2216	1075
S _{T1} (mg/l)	1186	1075
S _{S1} (mg/l)	435	385
S _{H1} (mg/l)	537	495
S _{I1} (mg/l)	215	195
X _{S1} (mg/l)	759	-
X _{I1} (mg/l)	270	-
S _{S1} / C _{T1} (%)	19.6	0.36
S _{H1} / C _{T1} (%)	24.2	0.46
S _{I1} / C _{T1} (%)	9.7	0.18
X _{S1} / C _{T1} (%)	34.2	-
X _{I1} / C _{T1} (%)	12.2	-

2.6.4. Biyolojik Arıtmanın Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi:

Deri endüstrisi atıksularından, konvansiyonel parametrelerin giderimi ile ilgili çalışmalar ağırlıktadır. Spesifik organik madde giderimi ile ilgili çalışmalar olmakla beraber ayrıntılı bilgiye rastlanmamaktadır. Deri endüstrisinde 200 kadar kimyasal kullanılmaktadır (EEC, 1977). Biyolojik arıtılabilirlik ile ilgili çalışmalarda organik

maddenin ayrışabilir miktarı verilmesine karşın, seyreltme ve atıksu yapısı gözönünde bulundurularak ayrışabilirlik hakkında bir bilgi verilmemektedir. Anaerobik arıtmada seyreltilmiş atıksu kullanıldığı için arıtma evrelerinde sülfür ile ilgili problemlere rastlanmamış, sülfat ile ilgili çalışmalar ise yapılmamıştır.

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtma öncesi inhibisyon yapabilecek maddelerden arındırılması gerekir. Sülfür ve krom, bu maddelerin başında yer alır. Kromun 5-15 mg/l aralığında biyolojik sistemi, toplam Cr^{3+} 'ün ise 50 mg/l konsantrasyonunda biyofiltreleri etkilemediği BOI_5 ve AKM ölçümleri ile tesbit edilmiştir (HUBER, C.V., 1974; EEC, 1977). Böyle bir durumda fiziko-kimyasal arıtmanın işletme maliyeti yanında, aktif çamur sisteminin işletilmesi daha uygun görülmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının organik yükü KOI ve BOI_5 parametresi ile karakterize edilmektedir. Ancak deri atıksularının kompleks yapısı dolayısı ile deriden kaynaklanan organik maddelerin, ve de üretim prosesinden kaynaklanan organik yapıdaki kimyasalların, biyolojik ayrışabilirliğinin bilinmemesi sonucu sistem performansı KOI parametresi dikkate alınarak değerlendirilmektedir. Biyolojik arıtma ile organik maddelerin gideriminde en önemli husus organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliği ve ayrışma hızıdır. Deri endüstrisi atıksularında hem organik maddenin bir kısmının biyolojik olarak ayrışmaması, hem de biyolojik olarak ayrışabilen kısmın oldukça yavaş ayrışması gibi iki temel sorun vardır. Biyolojik olarak ayrışamayan kısım hem arıtma tesisinin verimini etkilemekte, hem de standartların sağlanmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle anlamlı bir dizayn ve sistem veriminin belirlenmesi açısından kalıcı KOI 'nin önceden belirlenmesi gerekmektedir. Benzer şekilde yavaş ayrışan organik maddenin giderimi için ise düşük organik yükleme ve uzun bekletme süresi gerekmektedir. Deri endüstrisi atıksularının kompleks maddeler içermesi ve bu maddelerin yavaş hidroliz olabilmeleri nedeni ile uzun bekletme süreleri sonunda arıtılması mümkün olmaktadır. Yavaş ayrışan organik maddeler mikroorganizmaların aktivitesi üzerinde de etkili olmaktadır. Deri endüstrisi atıksularının dengeleme havuzunda kısmen havalandırılması ile yavaş ayrışan organik maddelerin hidrolizi sağlanabilir (YANG, H.,1987; YANG, Z. ve FON, Z., 1990).

Deri endüstrisi atıksularının anaerobik-aerobik arıtılması esnasında uzun bekletme sürelerinin uygulanması nedeniyle yavaş ayrışan organik maddelerin büyük bir bölümünün ayrışması sağlanmış olacaktır. Ancak bu sistemlerin uzun bekletme süreleri dolayısı ile koku problemi yaratması mümkündür. Kıl giderme ve sepilme sularının lagünlere beraber verilmesi ile koku problemi olmayacağı ve organik madde gideriminde % 70-90 gibi oldukça yüksek değerlere ulaşacağı belirtilmektedir (EYE, D., 1968; EYE, D., ve LIN, L., 1971). Anaerobik sistemlerin deri atıksularının arıtımında tercih edilmesinin sebebi toksik ve şok yüklemelere karşı daha dayanıklı olmasıdır. Halbuki 200 mg/l'den büyük sülfür konsantrasyonları biyodiskler üzerinde etkili olurken anaerobik sistem tarafından tolere edilebilmektedir. 3000 mg/l'den büyük KOİ yüklemelerinde dahi toplam KOİ'de % 65, çözünmüş KOİ'de % 70 verim elde edilebilmektedir (BALLEY, G.D., ve diğ., 1983). Deri endüstrisinin kompleks yapısı dolayısı ile anaerobik reaktörde fazların dikkatle izlenmesi gerekir. Özellikle sülfürün inhibisyon etkisi dolayısı ile ihmal edilmemesi gerekmektedir. Anaerobik arıtmanın temeli olan metan fermentasyonunun tam olarak gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunun için organik maddenin tam kullanılması ve dolayısı ile hidrolik bekletme süresinin uzun tutulması, yükleme oranının düşük tutulması gerekmektedir. Sonuçta % 60-80 giderme verimi elde edilebilir (YANG, H., 1987). Anaerobik arıtmada toplam Cr^{3+} 'nın biyolojik sistem üzerinde inhibisyon etkisi olmadığından, krom çamur ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. 250 mg/l'ye ulaşan sülfür konsantrasyonlarında pH=6.4-7.2'de asedik fazdaki aktiviteyi % 50 inhibe etmektedir (KHURSHEED, A., VE SIDDIQI, R.H., 1990; RAJAMANI, 1992). Deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında genellikle evsel atıksularla birleştirilerek kademeli olarak arıtılması sağlanmaktadır. Bunun sonucunda sülfür ve diğer organik tuzların bakteriyel aktivite üzerindeki etkisi azaltılmış olmaktadır. KOİ'de ise % 40-98 oranında giderme verimi elde edilebilmektedir (BISHOP, P.L., 1978; KHURSHEED, A., ve SIDDIQI, R.H., 1990; RAJAMANI, 1992, CHERNICHARO, C.A.L. ve diğ., 1996).

Deri endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda organik madde içermektedir. Organik maddelerin büyük bir çoğunluğu proteinlerden oluşmaktadır. Proteinler biyolojik olarak yavaş ayrışabilir yapıda olduklarından bu suların uzun bekletme süreleri sonunda arıtılmaları mümkündür. Bu suların biyolojik arıtma öncesi

karacterinin bilinmesi gerekmektedir BOI_5/KOI oranı biyolojik ayrışabilirlik hakkında bilgi vermesi dolayısı ile biyolojik arıtma öncesi tanımlanması gerekli olan bir parametredir. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan ölçümler, ham atıksuda BOI_5/KOI oranının 0.26-0.46 arasında değiştiğini göstermektedir (THACKSTON, L.E., 1973; YANG, Z. ve FON, Z., 1990, ATEŞ, E. ve diğ., 1997). Ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası bu oran 0.50-0.54'e kadar çıkmaktadır (THACKSTON, L.E., 1973; TALINLI, İ., 1994; KAUL, S.N., ve SZPYRKOWICZ, L., 1996). Bu oranlar atıksuyun yavaş ayrışabilir karakterini ortaya koyarken, ön çöktürme ve kimyasal çöktürmenin uygulanması ile biyolojik arıtma öncesi atıksu karakterinin biyolojik arıtılabilirlik açısından iyileştirildiğini ortaya koymaktadır. Yavaş ayrışabilir organik maddelerin giderilmesi için organik yüklemenin düşük tutulması ve uzun bekletme sürelerinin dikkate alınması gerekmektedir (RAO, 1986; NEMEROW, 1978). Organik yüklemenin düşük tutulması amacı ile havalandırılmalı lagünlerin veya uzun havalandırılmalı arıtma sistemlerinin kullanılması uygun olur (EYE, 1971; TALINLI, 1994). Yavaş ayrışabilir organik maddelerin gideriminde uzun bekletme sürelerinin dikkate alınması sonucu sistem çıkışında kalıcı organik maddelerin konsantrasyonunda artış olmaktadır. Kalıcı organik maddelerin giderilmesi için biyolojik arıtma öncesi fiziko-kimyasal oksidasyonun verimliliği araştırılmaktadır. Bu kalıcı organik maddelerin toksik etkilerinin ve dayanıklılığının belirlenmesi gerekmektedir (REEMTSMA, T., ve JEKEL, M., 1997).

Deri endüstrisi atıksularına uygulanan biyolojik arıtma verimi ve çıkış konsantrasyonu atıksu karakterine bağlıdır. Endüstrinin atıksu yapısı yavaş ayrışabilir organik madde ağırlıklı olduğu için uzun bekletme süreleri gerektirmekte, bunun sonucunda yüksek konsantrasyonda mikrobiyal ürünler oluşmaktadır. Endüstrinin yapısından kaynaklanan biyolojik olarak inert KOI 'nin partiküler kısmı ön çöktürme veya kimyasal çöktürme ile giderilebilmektedir. Ancak çözünmüş yapıda olan inert KOI , sisteme girdiği gibi sistemi terk etmektedir. Sonuçta sistem çıkışında yüksek konsantrasyonda KOI değerleri ölçülmektedir. Bu nedenle atıksu yapısından kaynaklanan çözünmüş ve inert KOI 'nin bilinmesi gerekmektedir. Deri endüstrisi atıksularında çözünmüş inert KOI 120-550 mg/l olarak geniş bir değişim aralığı göstermektedir (KABDAŞLI ve TUNAY, 1993, ORHON ve diğ. 1997). Anaerobik-aerobik arıtma sonrası % 85-90 KOI giderimine rağmen 300-800 mg/l

KOİ değerlerine rastlanmaktadır. Aerobik arıtma sonrası kalan KOİ başlangıç KOİ'sinin % 15-20'si mertebesinde bulunmaktadır. Bu değer ise deşarj limitleri için uygun olmamaktadır . Bunun için ileri arıtma yöntemlerinin uygulanması gereklidir (JOCHIMSEN, J.C., 1996; KAUL, S.N., ve SZPYRKOWICZ 1996).

2.6.5 Deri Endüstrisi Atıksularının Kinetik Karakterizasyonu

Son zamanlarda karbon gideren aktif çamur sistemlerinin modellenmesinde, çok bileşenli modeller kullanılmaya başlanmış, bu sistemlerde proses kinetiği ve stokiometrisi incelenmiştir. Deri endüstrisi atıksularının bu şekilde modellenmesi için son zamanlara kadar böyle bir çalışma yapılmamıştır. Bitkisel tabaklama atıksularının arıtılması çalışmalarında laboratuvarında kullanılan tam karışımli geri devirsiz sistemlerde $Y_H = 0.64$ mg UAKM/ mg KOİ ve $b_H = 0.045$ /saat olarak bulunmuş ve atıksu yapısına göre Y_H ve b_H değerinin değiştiği belirtilmiştir (PARKER, C.E., 1970). KALENDER, A., (1981), büyükbaş hayvan derisi işleyen tesisten aldığı atıksuları ön havalandırma ve dengeleme ünitesinden geçirdikten sonra, laboratuvarında sürekli aktif çamur sistemi ile arıtmayı denemiştir. Çalışmada değişen θ_x değerlerine karşılık elde edilen KOİ giderimi ile Monod eşitliği kullanılarak $k_d = 0.186$ gün⁻¹, $K_S = 133$ mg/l, $Y_H = 0.64$ mg KOİ/mg KOİ olarak hesaplanmış ve verilen k değerinden de $\hat{\mu}_H = 1$ gün⁻¹ civarında olduğu bulunmuştur. CHEDA ve diğ., (1984) bitkisel tabakalama atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin incelenmesinde % 81 KOİ, % 78.5 tanen gideriminin sağlandığını belirtmiş ve elde edilen KOİ giderimlerinde $Y_H = 0.4642$ mg UAKM/ mg KOİ, $k = 0.3251$ / gün, $K_S = 283.8$ mg KOİ/l, $k_d = 0.01365$ /gün değerlerinin elde edildiğini ifade etmiştir. Anaerobik arıtma çalışmalarında, KOİ giderimi baz olarak alınarak Monod ifadesi kullanıldığında $K_S = 9200$ mg/l, $k = 0.266$ /gün sonucu elde edilmiştir (YANG, H., 1987). Bu değer biyolojik arıtılabilirlik açısından anlamsızlığı, literatürde bu konu ile ilgili bilgi ve deneyim eksikliğini göstermektedir. Deri atıksularının arıtılmasında ardaşık kesikli sistemlerin kullanılması ile elde edilen KOİ giderimleri dikkate alınarak, biyokütle için yazılan kütle dengeleriyle $Y_H = 0.62$ mg UAKM/ mg KOİ, $b_H = 0.15$ /gün, değerleri belirlenmiştir (YAMAMOTO, K, ve WIN, K.M. 1991). Bu verilerin açık ve yeterli düzeyde olmaması sonuçların değerlendirilmesini

güçleştirmektedir. ORHON, D.,(1997), deri endüstrisi atıksularını biyolojik arıtılabilirlik açısından incelemiş ve biyolojik ayrışabilirlik açısından KOİ bileşenlerini tanımlamış ve kinetik sabitler ile ilgili ayrıntılı bilgi vermiştir. Çalışmada kullanılan yöntemler ayrıntılı olarak verilirken, ön çöktürme ve kimyasal arıtma sonrası kinetik sabitlerin değişimi verilerek değerlendirilmiştir. Çalışmada ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası arıtılan sularda, Y_H 'ın 0.64 mg KOİ/KOİ, b_H 'ın 0.12 gün⁻¹ değerlerine sahip olduğu ve her iki suda da değişmediği belirtilmiştir. $\hat{\mu}_H$ 'ın ise ön çöktürme sonrası arıtılan sularda ortalama 2.2 gün⁻¹, kimyasal arıtma sonrası ise 4.3 gün⁻¹ değerlerinde olduğu ölçülmüştür. Bu sonuçlar (Tablo 2.15) çerçevesinde, literatür verilerinin yetersizliği ve ilave çalışmalar ile kuvvetlendirilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Tablo 2.15 Literatürde verilen kinetik-stokiyometrik sabitler

Y_H	b_H	$\hat{\mu}_H$ (1/gün)	K_S (mg/l)	k_d (1/gün)	k (1/gün)	Kaynak
0.64 mg KOİ/mg KOİ	0.045/saat	-	-	-	-	PARKER, C.E., 1970
0.64 mg KOİ/mg KOİ	-	1.0	133	0.186	-	KALENDER, A.,(1981)
0.46 mg UAKM/mg KOİ	-	-	283.8	0.0137	0.325	CHEDA ve diğ., (1984)
-	-	-	9200	-	0.266	YANG, H., 1987
0.62 mg UAKM/ mgKOİ	0.15/gün	-	-	-	-	YAMAMOTO ve WIN, (1991)
0.64 mg KOİ/mg KOİ	0.12/gün	2.2* 4.3**/	10-30	-	-	ORHON ve diğ.,(1996)

* ön çöktürme çıkışı atıksuları

** kimyasal çöktürme çıkışı atıksuları

2.6.6 Nitrifikasyon-Denitrifikasyonun Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Deri endüstrisi atıksuları içerdikleri yüksek proteinden dolayı azot parametresi açısından kuvvetli atıksulardır. Azot deri atıksularına hammadde dolayısı ile geçmekle birlikte, üretim prosesinde yer alan kireç giderme ve boyama prosesleri sonucunda da katılmaktadır. Azot, basit çöktürme ile, ağır metal tuzları kullanılarak çöktürme ile arıtılabildiği gibi protein çözünürlüğünün en az olduğu izoelektrik

noktası ayarlanarak da arıtılabilmektedir. Metal tuzlarının kullanılması ile % 30 verimle azot giderilirken, H_2SO_4 ilavesi ile izoelektrik noktası civarına ($pH=4.6$) getirilerek çöktürüldüğünde %90 verim elde edilmiştir (KOCA, T., 1997). Deri endüstrisi atıksularına kimyasal arıtma uygulanması sonucu oluşan çamurun uzaklaştırılması ile ilgili problemler meydana geleceği için aerobik arıtma daha cazip görülmektedir (MACCHI ve diğ., 1991; SZPYRKOWICZ, 1991).

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik olarak arıtılmasında giderilen ikinci temel parametre azottur. Azot üretim prosesine bağlı olarak atıksularda, yüksek ve geniş değişim aralığında bulunmaktadır ve nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi ile giderilmektedir. Bu ise organik maddenin giderimini takiben ilave bekletme sürelerini gerektirir (PANZER, 1980; YAMAMOTO, K. ve WIN, K.M. 1991 ; SZPYRKOWICZ, 1991).

THACKSTON, L.E., (1973) yapmış olduğu çalışmada, havalandırmalı dengeleme ünitesini takip eden basit çöktürme ve aktif çamur sistemi ile arıtılan deri atıksularında ölçülen azot türlerini incelediğinde, organik azotun, amonyak azotuna dönüştüğünü ve nitritin sistem içinde birikerek nitrata dönüşmediğini görmüştür. İstenen oranda nitrifikasyonun olmaması, sistemde yeterli oksijen olmasından dolayı, nitrifikasyonu inhibe eden başka etkenlerin varlığı ile açıklanmıştır. Deri endüstrisi atıksularının bünyesinde bulunan krom, sülfür, vb. maddelerin nitrifikasyonu engellememesi için kimyasal arıtmayı takiben nitrifikasyon prosesi ile arıtılmasında, düşük $FeCl_3$ uygulanması durumunda nitrifikasyonun gözlemlendiği belirtilmiştir (PANZER, 1979). PANZER, (1980), modifiye edilmiş Ludzack-Ettinger sistemi ile nitrifikasyon-denitrifikasyonu hedeflemiş ve kimyasal arıtmadan geçirilmiş olan deri atıksularının, $KOİ/P$ oranının istenen düzeyde tutulması için sisteme KH_2PO_4 ilave etmiştir. Alkalinite ilavesi için $NaHCO_3$ ilave edilmiş ve pH $NaOH$ ile ayarlanmıştır. Deneyler sonunda NO_3 gideriminin düşük olduğunu, bunun giriş akımındaki düşük $KOİ$ 'den kaynaklandığını göstermiştir. Sistemde ortalama % 97 TKN, % 93'lük $KOİ$ giderimi elde edilmiştir. Ardaşık kesikli reaktörlerle yapılan deneylerde, 20 günlük çamur yaşında en yüksek azot giderimine ulaşılmış olup organik yüklemenin arttırılması ile nitrifikasyon veriminin arttığı belirtilmiştir (YAMAMOTO, K., ve WIN, K.M., 1991). SZPYRKOWICZ (1990), tarafından gerçekleştirilen çalışmada,

krom sepisi atıksuları fiziko-kimyasal arıtma yapmaksızın dengelemeyi takiben karbon giderme-nitrifikasyon-denitrifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. F/M oranı 0.25-0.34 kg/kg-gün ve TKN/KOİ oranı 0.13-0.16 kg/kg olarak alınmıştır. Bu yükleme oranları ile fiziko-kimyasal arıtma yapmaksızın KOİ'de % 94, NH₃-N'da % 97 giderme verimleri elde edilmiştir. Çalışmada dikkati çeken bir nokta ise İtalya'da deri endüstrisi atıksu karakterinin oldukça düşük olmasıdır. Öyleki KOİ değeri Türkiye'de kimyasal arıtma sonrasına denk gelmektedir.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde nitrifikasyon prosesi incelendiğinde tuz (klorür) ve organik maddenin nitrifikasyon üzerinde inhibisyon etkisi görülmüştür. Klorür konsantrasyonunun 6000 mg/l'nin üzerinde olması durumunda nitrifikasyonun durduğu gözlenmiştir. *Nitrosomonaslar*ın klorürden kısmen etkilendiği koşullarda *nitrobakterlerin* aktivitesi durmuş ve sistem içinde nitrit birikmesi olmuştur. 4300 mg/l'den fazla klorür konsantrasyonlarında *nitrobakterlerin* inhibe olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları klorüre nazaran sülfatın daha fazla inhibisyon etkisi olduğunu ortaya koymuştur. 500 mg/l'lik sülfat konsantrasyonunun sistemde önemli ölçüde nitrit birikimine sebep olduğu belirtilmiştir. Anaerobik ön arıtmadan geçmiş atıksular fosforik asitle nötralize edildikten sonra iki aylık adaptasyon süresinden sonra tam nitrifikasyon gözlenmiştir. Bazı atıksular seyreltme yapılmaksızın nitrifiye olamazken, bazı sular seyreltilmeksizin tam olarak arıtılmaktadır. Kalıcı organiklerinde nitrifikasyonu etkilediği, ancak bu sonuçların iyi açıklanabilmesi için deneylere devam edilmesi gerektiği belirtilmiştir (SCHENK, H. ve HEGEMENN, W., 1995; DAHL, C. ve diğ., 1996).

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde anaerobik arıtma sonrası KOİ'de % 50-80 giderim sağlanırken, aerobik arıtma sonrası toplamda % 85-90 giderim sağlanabilmektedir. Bu durumda dahi 300-500 mg/l'lik KOİ konsantrasyonları direkt deşarja uygun olmamaktadır. Deri endüstrisi, tabaklama prosesi sonucu bazı kimyasalların, bitkisel ve sentetik tabaklama maddelerinin ve boyaların ilave edilmesi ile konvansiyonel atıksu arıtımında bazı problemlerin oluştuğu görülmüştür. Bu maddelerin biyolojik sistem çıkışında kalıcı karakter göstermeleri, nitrifikasyon prosesini inhibe etmeleri dolayısı ile ayrıntılı olarak ele alınmaları gerekmektedir. Atıksu kalitesinin değişken olması, biyolojik ön arıtmanın her zaman kararlı olmadığını ve nitrifikasyon

prosesinin bazı zamanlar inhibe olduğunu göstermektedir. Biyolojik arıtma sonrası kalıcı organiklerin (refractory organics) ozonlama ile kararlı ürünlere dönüştürülmesi nitrifikasyon kapasitesini arttırmış ve tam nitrifikasyon görülmüştür. Optimum spesifik ozon tüketimi 2 gr O_3 /gr DOC olarak kesikli ve sürekli sistemlerde deneysel olarak bulunmuştur. Oksidasyon (ozonlama), adımı kalıcı (refractory) organikleri ve toksik organik maddeleri parçalamakta, mümkün olan nitrifikasyon inhibitörlerinin parçalanmasından sonra II. kademe aerobik arıtmada oksidasyon ürünleri biyolojik olarak parçalanmakta ve tam nitrifikasyon gözlenmektedir. Klor ve sülfat nitrifikasyonu inhibe etmekte, fungusitler ise biyolojik azot gideriminde yüksek inhibitör potansiyeline sahip olmaktadır. Bitkisel tanen mimoza % 40, chestnut % 10, sentetik fenolik polimerler % 35 oranında nitrifikasyonu inhibe etmektedir (JOCHIMSEN, J. C. ve diğ., 1996). Deri endüstrisi atıksularına anaerobik-aerobik arıtma sonrası elektrokimyasal arıtma uygulanarak KOI , TOC , NH_4^+ ve renk giderimi sağlanmaktadır. Yüksek klor konsantrasyonunun elektrokimyasal arıtmayı zorlaştırdığı, H_2S in inhibisyon etkisi nedeniyle arıtmanın gerçekleşemediği belirtilmiştir. Elektrokimyasal arıtmanın kinetiği inhibitörler ve sıcaklık nedeniyle çıkartılamamıştır (KAUL, S.N. ve SZPYRKOWICZ, L., 1996).

Yapılan çalışmalar deri endüstrisi atıksuları üzerinde nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesinin daha ayrıntılı ele alınarak incelenmesi ve bu prosesleri etkileyen etkenlerin sınır değerleri ile belirlenmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

BÖLÜM 3

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ

Deri endüstrisi kirlenme yönünden önem taşıyan ve önemli oranda arıtma gereksinimi olan bir endüstri dalıdır. Günümüzde çevre korunması ile ilgili çalışmalar çerçevesinde bu endüstrinin arıtma ihtiyacı giderek artmaktadır. Üretim ve atıksu kontrolü açısından karmaşık bir yapıya sahip olan deri endüstrisi atıksularının arıtılması, çok kademeli ve farklı proseslerin kombinasyonunu içeren sistemlerin işletilmesini gerektirir .

Deri endüstrisi atıksu karakteri ve arıtılabilirlik yaklaşımı iki ana grupta değerlendirilebilir. Bunlar atıksu grupları ve atıksuyun miktar ve arıtılabilirliğidir. Endüstriden kaynaklanan atıksular, ön arıtma ihtiyacı, arıtılabilirlik, yeniden kullanım ve çamur kalitesi açısından da üç gruba ayrılabilir. Bu çerçevede atıksular üretim prosesinin varlığı ve uygulanış şekline bağlı olarak, sülfür içeren atıksular, krom içeren atıksular ve bunların dışında yer alan, genel atıksular olarak gruplandırılmaktadır. Farklı üretim prosesleri sonucu oluşan atıksuların, ön arıtmadan geçirilmesi gerekmektedir. Ön arıtma sonrası atıksular benzer arıtma teknolojileri ile arıtılabilmektedir.

Deri endüstrisi üretim aktivitesine bağlı olarak atıksu miktarı ve atıksu karakteri açısından çok geniş aralıklarda değişim göstermektedir. Su kullanımı uygulanan proseslere bağlı olmakla beraber, oluşan atıksu miktarının kullanılan su miktarına eşit olduğu kabul edilir. Atıksu yönetiminde, atıksu karakterinin ve kirlenme profilinin tüm faktörler göz önüne alınarak değerlendirilmesi gereklidir.

3.1. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KARAKTERİ

Deri endüstrisi atıksu karakteri üretim prosesine bağlı olarak çok geniş aralıklarda değişim göstermektedir. Üretim prosesinde yer alan kireçlik ve sepileme proseslerinin varlığı atıksu kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Üretimin kesikli olması ve kullanılan suyun tamamının atıksu olarak atıldığı kabulü atıksu miktarının çok geniş aralıklarda değişim göstermesinin temel nedenidir. Deri endüstrisi atıksulardaki en önemli kirletici parametreler, BOİ₅, TAKM, pH, KOİ, yağ-gres, amonyak, TKN, sülfür, TÇM, klorür, yüzey aktif maddeler, biyositler ve toksik kirleticilerdir (ARTAN, N.,1984).

Bu çalışmada, İstanbul Organize Sanayii Bölgesi atıksuları üzerinde, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Arıtılabilirlik çalışmaları, ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları ile biyolojik arıtılabilirlik, kinetik-stokiometrik sabitlerin belirlenmesi aşamalarını içermektedir.

3.1.1. İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi Ham Atıksu Karakterizasyonu

Deri üretiminde Türkiye, Dünya'da başta gelen ülkeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle çeşitli uluslararası baskı ve zorlu bir rekabetle karşı karşıyadır. Bundan dolayı deri üreticilerinin Türkiye genelinde bölgesel olarak organize olmaları büyük önem taşımaktadır. Organizasyon çevre ve arıtma yönünden de gereklidir. Bu çerçevede konunun daha ayrıntılı olarak ele alınması gerekmektedir. Deri endüstrisinde karşılaşılan problemlerin organize sanayii bölgelerinde daha kolay gerçekleştirilebilecek çözümleri mevcuttur. Bunların arasında kimyasal madde ve ekipman kullanımı ve proseslerin standardizasyonu sayılabilir. Organize bölgelerin oluşturulması kirlenme kontrolü açısından da önem taşımaktadır. Ortak arıtma tesisi, tesis içi önlemlerin organizasyonu, çamur ve tehlikeli atık kontrolü, yan ürün geri kazanımı bu çerçevede ele alınabilir.

Deri atıksularının gerek kalite gerekse debi değişkenliğinin ortak arıtmada kısmen dengelenmesi söz konusudur. Büyük arıtma sistemlerinde modüler dizayn, paralel

daha ekonomik ve verimli çalıştırılmasını sağlayacaktır. Bunun yanında akım ayrımlarının yapılması bu sistemlerde önemli bir alt yapı yatırımını gerektirmektedir. Kanal sisteminin ve ortak arıtmanın korunması için tesis içi önlemlerin (ızgara sistemleri vb.) alınması gerekmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının ortak arıtma ihtiyacı organize sanayii bölgelerinin gündeme gelmesine neden olmuştur. Türkiye’de bir çok bölgede deri üreticileri toplu halde bulunmaktadır.

İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi Tuzla’da Aydınli ve Orhanlı beldeleri arasında yer almaktadır. Bölge 6.4 milyon m² 'nin üzerinde bir toplam alana sahiptir. Bunun 2 milyon m² üzerindeki bölümü doğrudan deri sanayiine, 220 dolayında parsel olarak ayrılmıştır. Deri üreticileri dışında bölgede 37 adet yan sanayii bulunmaktadır.

Deri sanayiine ait kısımdan sanayiinin atık suları, 3 ayrı boru hattı ile toplanarak arıtma tesisine ulaştırılmaktadır.

- Genel atıksu hattı: 16.5 km
- Sülfürlü atıksu hattı: 15 km
- Kromlu atıksu hattı 13.1 km

Organize bölgede 217 adet parsel deri endüstrisi için ayrılmıştır. Bölgede 107 adet fabrika faaliyettedir. 9 adet fabrika kuru prosesleri (yarma vb.) gerçekleştirmektedir. Faaliyette olan fabrikalardan 49 adet fabrika büyükbaş hayvan derisi, 35 adet fabrika ise küçükbaş hayvan derisi, 5 adet fabrika küçük ve büyükbaş hayvan derisi, 9 adet fabrika yarı mamül işlemektedir. Bölgede 1 adet fabrika ise konfeksiyon atölyesi, 1 adet fabrika ayakkabı imalathanesi ve 1 adet fabrika ise kadife oto kılıfı üretimi şeklinde faaliyet göstermektedir. Bu yerleşim alanında 6 adet de depo bulunmaktadır.

Toplam 3.5 milyon m³ su tutma kapasitesi olan 3 adet gölet yapımı planlanmış, 1 ve 2 numaralı göletler tamamlanmıştır. Su deri işleme sanayiinin önemli bir girdisi

olması nedeniyle, herhangi bir kriz zamanında göletlerdeki suyun sanayiinin ihtiyacını karşılaması öngörülmüştür.

Üretim potansiyeli: İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayiinin üretim potansiyeli planlama aşamasında 600 ton/gün olarak tanımlanmıştır. Bu değer günümüzde, Türkiye'deki toplam üretim seviyesine eşit bir düzeydir. Ön görülen bu kapasitenin 2 vardiyalı bir işletme düzeni ile 2000 ton/gün düzeyindeki bir üretime yükseltileceği ön görülmüştür. Halen konu ile ilgili ayrıntılı bir bilgi mevcut olmamakla beraber, üretim düzeyinin, oluşan atıksu miktarının değerlendirilmesi ile ilgili veriler sonucunda yaklaşık 12.000-15.000 m³/gün olacağı hesaplanmaktadır (ORHON 1997).

Arıtma düzeni: Arıtma tesisinde İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesinde yeniden kurulan İstanbul Kazlıçeşme Organize Deri Sanayicileri Derneği'ne üye 200 kadar tabakhanelerden gelen atıksuların arıtılması planlanmıştır. Toplam günlük kapasite 300 ton tuzlu sığır derisi ve 300 ton koyun derisi olarak tahmin edilmiştir. (HARRISSART, Ph., 1992).

Farklı karakterdeki atıksu ve sıvıların arıtılması gerektiği gözönünde tutularak, tesisin 4 arıtma birimine ayrılması planlanmıştır:

- Genel atıksuların arıtılması,
- Kireçlik ve kıl giderme işlemlerinden kaynaklanan “sülfürlü atıksuların” arıtılması,
- Kromla sepilme işlemlerinden kaynaklanan “kromlu atıksuların” arıtılması ve kromun geri kazanılması,
- Solventlerin geri kazanılması,

Atıksuların, arıtma tesisine 3 ayrı kanal ile ulaştırılması planlanmıştır. Solvent içeren atıksuların, tesise kamyonlar yardımı ile taşınması öngörülmüştür.

Atıksular ile arıtma tesisine gelecek kirletici yükleri aşağıdaki gibi tahmin edilmiştir

Tablo 3.1 Toplam Atıksu Yükleri

Günlük Akış	36,000 m ³ /gün
Max. saatlik akış	4,800 m ³ /saat
KOİ	200 ton/gün
BOİ ₅	65 ton/gün
AKM	72 ton/gün
Sülfür (S ⁻)	2,16 ton/gün
Krom (Cr ⁺³)	3 ton/gün
NH ₄ / NH ₃ -N	6,25 ton/gün
NaCl / Na ₂ SO ₄	100 ton/gün

Atıksu akımlarının özellikleri ise aşağıdaki gibi varsayılmıştır.

Tablo 3.2 Atıksu akımlarının özellikleri

	Genel Atıksu	Kromlu Atıksu	Sülfürlü Atıksu
Günlük Akış	30,500 m ³ /gün	500 m ³ /gün	5,000 m ³ /gün
Max. saatlik akış	4000 m ³ /saat	150 m ³ /saat	2,000 m ³ /saat
pH	yaklaşık 7	3-4	10-13.5
Sülfür (S ⁻)	0,3 ton/gün (toplam sülfürün % 15'i)	-	2,16 ton/gün
Krom (Cr ⁺³) Maksimum	1,5 ton/gün (toplam kromun % 50'si)	3 ton/gün	-

Solventler

Günlük kirli solvent miktarı 10 m³

Solvent geri kazanma tesisi dizayn kapasitesi 1.200 l/saat

Esas olarak aşağıdaki solventlerin geri kazanılacağı varsayılmıştır.

- Beyaz ispirto
- Trikloretillen
- Perkloretillen

Atıksu arıtma düzeninin değerlendirilmesi: Mevcut sistemin projesi Fransız Degrémont şirketi tarafından yapılmıştır. Sistemin avan projesi 1986-1987 yıllarında yapılmıştır.

İhalesi ise 1988 yılında hazırlanmış, 1989 Ağustos ayında onaylanmıştır. Sistemin inşasına 1989 Aralık ayında başlanmıştır.

Tablo 3.3 Tasarlanan arıtma tesisi çıkış değerleri

Parametre	Değer
Sıcaklık	30 °C
pH	6.5-9
Çökebilir madde	1 ml/l(sedimentasyon süresi 1/2 saat)
Askıda katı madde	60 mg/l
Cr ⁺³ (krom 3)	4 mg/l
Cr ⁺⁶ (krom 6)	0.5 mg/l
Sülfür (S ⁻)	2 mg/l
KOİ giderme verimi	% 80 oranında
BOİ ₅ giderme verimi	% 90 oranında

Proje esasları çerçevesinde sistem inşaa edilmiştir ve devreye alınmıştır. Haziran 1994 tarihinden bu yana biyolojik sistemde devreye alınarak işletilmektedir.

Atıksular, mekanik arıtma (ızgara ve süzgeç, yağ-kum tutucu) ve kimyasal arıtma (krom giderimi, sülfür oksidasyonu) ünitelerini takiben dengeleme havuzu ve ön çöktürme birimlerinden sonra biyolojik arıtma ünitesine geçmektedir. Biyolojik arıtma sonrası atıksular son çöktürmeden sonra deşarj edilmektedir. Fazla çamur, çamur yoğunlaştırıcılardan sonra filtre preste çamur keki haline getirilerek uzaklaştırılmaktadır.

Şubat 1994-Haziran 1994 tarihleri arasında ön arıtma üniteleri devreye alınmıştır. Haziran 1994 tarihinden sonra diğer ünitelerde devreye alınarak çalıştırılmıştır. Halen arıtma tesisinin bütün üniteleri çalışmaktadır ve atıksular son çöktürme havuzu çıkışı Marmara Denizi'ne deşarj edilmektedir.

İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesinde, atıksular arıtma tesisine ayrı akımlar halinde getirilememektedir. Üretim proseslerinde akımların ayrılması ve arıtma tesisine ayrı akımlar halinde getirilmesi mümkün olamamıştır. Atıksular ızgara, kum tutucudan geçirildikten sonra dengeleme havuzunda 12 saat havalandırılarak bekletilmektedir. Ön çöktürme ünitesinde 2 saat bekletilen atıksular, 2.5 günlük hidrolik bekletme süresi ve 15 günlük çamur yaşımda aktif çamur sistemi ile biyolojik olarak arıtılmaktadır.

Atıksu miktar ve kalitesi: Halen konu ile ilgili ayrıntılı bir bilgi mevcut olmamakla beraber, üretim düzeyinin, oluşan atıksu miktarının değerlendirilmesi ile ilgili veriler sonucunda yaklaşık 12.000-15.000 m³/gün olacağı hesaplanmaktadır (ORHON 1997).

Atıksu kalitesinin belirlenmesi arıtma alternatiflerinin ortaya konması açısından son derece önemlidir. Atıksu yönetiminin ilk adımını ayrıntılı bir karakterizasyon çalışması oluşturmaktadır. 1995-1996 yılları arasında atıksu karakterindeki değişimlerin izlendiği İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) atıksu karakteri Tablo 3.4'de verilmektedir.

Tablo 3.4 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Ham Atıksu Karakteri

PARAMETRE	TUZLA	
	Ortalama	Aralık
Toplam KOİ	5094	3235-7420
Çözünmüş KOİ	2336	1040-3810
BOİ ₅	1760	600-2600
TAKM	2229	1470-3474
TUAKM	-	-
TKN	358	112-640
Organik Azot	223	102-347
NH ₃ -N	135	48-245
Toplam-P	-	-
Toplam Cr.	115.6	58-213
S ²⁻	51	17-110
Alkalinite	1350	797-1818
Klorür	10300	6370-12800
pH	8.1	6.4-9.98

Tablo 3.4'de ham atıksu karakteri incelendiğinde ortalama toplam KOİ 5000 mg/l, çözünmüş KOİ ise 2000 mg/l ve AKM 2220 mg/l civarındadır. Diğer önemli kirletici parametre olan sülfürün 50 mg/l civarında olduğu görülmektedir. Toplam krom değeri 115-170 mg/l aralığında değişirken, TKN parametresi ise 215-360 mg/l arasında değişmektedir. Endüstride kullanılan kimyasallara bağlı olarak, atıksu yüksek alkali karakter göstermektedir. pH 8.2 ve klorür 10000 mg/l civarında değişmektedir. Literatürde yer alan organize deri sanayii bölgelerine ait atıksu karakteri ise Bölüm 2'de verilmişti.

Deneysel datalar Tablo 3.5’de temel parametreler arasında ilişki kurularak verilmektedir. Tabloda evsel atıksular üzerinde yapılan benzer çalışmanın sonuçları da verilmektedir (ORHON ve diğ., 1996). Atıksu karakteri incelendiğinde, çözünmüş KOİ’nin toplam KOİ’nin % 36-46’sını oluşturduğunu göstermektedir. BOİ₅ / KOİ oranının evsel atıksuya göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Deri endüstrisi atıksuları için organik madde ölçümünde BOİ₅ parametresinin kullanılması, atıksuyun içindeki kimyasalların inhibisyon etkisi dolayısı ile uygun olmamaktadır. Dolayısı ile BOİ₅/ KOİ parametresinin değerlendirilmesi bu husus göz önüne alınarak yapılmalıdır. UAKM/AKM oranının evsel atıksuya göre düşük olması ise, atıksu içinde üretimden kaynaklanan (kıl, yağ vb.) partiküllerin fazla olması ile açıklanabilir. Deri endüstrisi atıksularında göze çarpan en belirgin özellik ise azot konsantrasyonunun oldukça yüksek buna rağmen fosfor konsantrasyonunun oldukça düşük olmasıdır. Biyolojik arıtma prosesinin uygulanmasında bu özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Tablo 3.5 Deri Endüstrisi Temel Parametreler Arası İlişki (Ham Atıksu)

Parametre	I. Bölge (Tuzla)	II. Bölge (Çorlu)	SZPYRKOWICZ, L ve diğ., (1991)	BALLELY, D.G. ve diğ. (1983)	Evsel Atıksu (ORHON ve diğ., 1996)
Çözünmüş KOİ/ KOİ	0.46	0.36	-	-	0.35
BOİ ₅ /KOİ	0.35	-	0.40	0.375	0.47
UAKM/AKM	0.47	0.48	-	-	0.7
Partiküler KOİ/UAKM	-	2.8	-	-	1.35
Cr/UAKM (%)	5.1	7.5	-	-	0.006
NH ₃ /TKN	0.35	0.44	0.52	-	0.8
KOİ/N	14	23	6.8	13	9.2
KOİ/P	-	575	-	-	57
KOİ/N/P	-	150/6.5/0.2	-	-	-

3.2 İSTANBUL AYDINLI ORGANİZE DERİ SANAYİİ BÖLGESİ ÖN

ÇÖKTÜRME SONRASI ATIKSU KARAKTERİZASYONU VE DENGELEME VE ÖN ÇÖKTÜRMEİNİN ATIKSU KALİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksuları iki ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan ilki kireçlik/kıl sökme prosesinden kaynaklanan, kuvvetli alkali karakterde ve erimiş veya askıda olan kıllardan meydana gelen yüksek inorganik ve

organik yük, sülfür içeren atıksulardır. Kireçlik prosesi atıksuları toplam atıksuların % 30'unu oluşturmalarına rağmen kirlilik yükünün % 80'ine sahiptir (COOPER ve diğ., 1984). İkincisi ise asidik karakterdeki ve yüksek krom konsantrasyonuna sahip sepileme sularıdır. Bu akımlardan kaynaklanan kirletici parametrelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılması gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal çöktürme sonrası atıksu karakterizasyonu ise biyolojik artıma öncesi bir veri tabanı oluşturması bakımından ayrı bir önem taşımaktadır (TÜNAY ve diğ., 1994).

İstanbul Organize Deri Sanayii Bölgesi arıtma tesisinden 2 yıl boyunca elde edilen deneysel değerler Tablo 3.6'da verilerek dengeleme ve ön çöktürmenin atıksu karakteri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Arıtma tesisi 3 ayrı akımla beslenen, dengeleme, ön çöktürme ve aktif çamur ünitelerini kapsamaktadır. Ayrıca kromlu suların kanalı sonunda kimyasal çöktürme, sülfürlü suların kanalı sonunda ise kimyasal oksidasyon üniteleri yer almaktadır. Ancak tesiste hali hazırda akım ayırımı yapılamamaktadır ve bütün sular ön çöktürme ünitesini takiben aktif çamur ünitesinde arıtılmaktadır (ORHON ve diğ. 1995).

Dengeleme Ünitesi:

Deri işleme proses ve işlemlerinin kesikli karakterde olması nedeniyle atıksu debisinde ve kirletici içeriğinde herhangi bir arıtma sisteminin çalışmasını imkansızlaştıracak kadar büyük dalgalanmalar meydana gelir. Bu nedenle dengeleme işlemi deri endüstrisi atıksularının arıtımında kaçınılmaz bir prosestir. Farklı karakterde akımların toplandığı ve dengelemenin sağlandığı bir ünitedir. Ek bir havalandırma ve karıştırma ile içinde biyolojik reaksiyonun cereyan etmesi ve KOİ giderimine önemli ölçüde katkıda bulunması dolayısı ile bu proses, geri devirsiz biyolojik proses olarak tanımlanabilmektedir. Dengeleme havuzuna sülfür içeren sular oksidasyon ünitesine tabi tutulmadan geliyorsa, uygun pH'ta sülfür oksidasyonu da sağlanabilmektedir. Eğer dengeleme tankına gelen akımlar, ön arıtma işlemine uğruyorsa, dengelemeyi basit çöktürme takip edebilir.

Tablo 3.6 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Ön Çöktürme
Sonrası Atıksu Karakteri ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Parametre	Ham Atıksu	Dengeleme Çıkışı	Ön Çöktürme Çıkışı
Toplam KOİ	5094	4506	2216
Çözünmüş KOİ	2336	1345	1187
BOİ ₅	1760	1402	958
AKM	2229	2988	794
UAKM	-	-	506
TKN	358	367	226
Organik Azot	223	209	62
NH ₃ -N	135	158	164
Toplam P	-	-	5.1
Toplam Cr (Cr ³⁺)	116	132	41
Sülfür (S ²⁻)	51	47	27

Tablo 3.6'da verilen değerler çerçevesinde dengeleme havuzunda toplam KOİ'de % 11 giderim sağlanıyormuş gibi görülse bile, üniteye susuzlaştırma biriminden geri devirin yapıldığı düşünülerek, bu prosesin veriminin toplam KOİ üzerinden değerlendirilmemesi gerekmektedir. AKM parametresinin ham suya göre yüksek olması bu görüşü desteklemektedir. Tablodan da görüleceği üzere çözünmüş KOİ'de % 42'lik , BOİ₅'te % 20'lik azalma olduğu görülmektedir. Organik azot ise % 10 mertebesinde hidrolize uğrayarak NH₃-N 'una dönüşmektedir.

Ön Çöktürme Havuzu:

Atıksuların arıtımında çökebilir katıların dağılımı ön çöktürme prosesi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ön çöktürme prosesi ile AKM, BOİ₅, krom parameterlerinde önemli ölçüde giderim sağlanmaktadır. Bu değer AKM için % 40-90, BOİ₅ için %30-50 arasında değişirken, çıkış akımında 10 mg/l'den fazla krom kalabilmektedir (EEC,1977, KALENDER,1981). Ön çöktürme prosesinde toplam katıların giderme verimindeki salınım, kıl ve yağdan meydana gelen uçucu katıların çökmemesi, giriş akımında AKM'nin, yağ ve kıl tıkanmalarından dolayı gerçeği yansıtamaması ve üniteye çamur birikmesi sonucu washout olması ile açıklanabilir. Tablo 3.6'dan ve 3.7'den de görüleceği üzere ön çöktürme prosesi sonucu AKM'de % 73'lük, KOİ'de % 51'lik, krom da ise % 64'lük giderim sağlanmıştır. Çözünmüş KOİ, ham suyun çözünmüş KOİ değeri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde

% 49'luk giderimin sağlandığı görülmektedir. Benzer değerlendirme yapıldığında BOİ₅'te % 45, sülfürde ve TKN'de ise % 37'lik azalma elde edilmektedir. Ön çöktürme sonrası

Tablo 3.7 Ön çöktürmenin atıksu kalitesi üzerine etkisi

Parametre	Ön Çöktürme Girişi (mg/l)		Ön Çöktürme Çıkışı (mg/l)	
	THACKSTON, L.E., (1973)	TUZLA	THACKSTON, L.E., (1973)	TUZLA
BOİ ₅	1437	1402	619	958
Toplam KOİ	4016	4506	1149	2216
Çözülmüş KOİ	987	1345	975	1187
TKN	490	367	-	-
Organik-N	328	209	-	226
NH ₃ -N	162	162	-	62
AKM	3135	2988	110	794
Toplam Cr	6.5	132	-	41
Sülfür	7.9	47	7.5	27

UAKM/AKM oranı 0.63 olarak hesaplanmıştır. Ön çöktürme sonrası Cr/AKM oranının % 5.1 olduğu bunun ham atıksu ile aynı değerde olduğu görülmektedir.

BOİ₅/KOİ oranı biyolojik arıtılabilirlik hakkında bilgi vermesi dolayısı ile çöktürme prosesi sonrası öncelikle değerlendirilmelidir. BOİ₅/KOİ oranı literatür ile uygun görülmekte ve ham suda 0.35 iken ön çöktürme sonrası bu değer 0.43 değerine yükselmektedir. BOİ₅/KOİ oranı ham suda 0.26-0.35 değerindedir (YANG ve FON, 1990). Bu değer ham su içerisinde biyolojik olarak yavaş ayrışabilir maddelerin ağırlıkta olduğunu gösterir. Basit çöktürme veya kimyasal çöktürme sonrası BOİ₅/KOİ oranı sırasıyla 0.54 ve 0.51-0.64 değerlerine ulaşmaktadır (THACKSTON, L.E., 1973, KABDAŞLI ve TÜNAY, 1993). BOİ₅/KOİ oranının artması, yavaş ayrışan organiklerin büyük ölçüde basit çöktürme ve kimyasal çöktürme ile giderildiğinin göstergesidir. Çöktürme prosesi ile atıksu içerisinde bulunan inert partiküler maddelerin ve askıda bulunan yavaş ayrışan partiküler maddelerin bir kısmı giderildiği için, ön çöktürmenin verimi biyolojik sistemin verimini etkileyecektir (KABDAŞLI VE TÜNAY, 1993).

Deri endüstrisi tabaklama atıksularının asidik yapısı, biyolojik aktiviteyi inhibe ederek biyolojik ayrışabilirliği engellemektedir. Aynı zamanda asidik karakterdeki atıksu içinde krom ve organik maddenin çökmemesine neden olmaktadır. Bitkisel tabaklama sularının basit çöktürme ile çökmediği ancak 10 mg/l anyonik polielektrolitin sisteme ilave edilmesi ile istenen çökelmenin sağlandığı görülmüştür (EYE, D.J., 1969). Kireçlik prosesi atıksularının ayrılarak çöktürülmesinde pH'nın 8.5-9.5 aralığına getirilerek sadece anyonik polielektrolit kullanılarak çöktürülmesinde başarılı olunmuştur (EYE, D., 1968). Basit çöktürmenin gerçekleşebilmesi için optimum pH'ın sağlanması gerekmektedir. pH=6.5 değerinin altında çökeltme verimi çok düşük olmaktadır (BISHOP, P.L. , 1978). Çöktürme prosesi ile atıksu içerisinde bulunan inert partiküller maddelerin ve askıda bulunan yavaş ayrışan partiküller maddelerin bir kısmı giderildiği için, ön çöktürmenin verimi biyolojik sistemin verimini etkileyecektir (KABDAŞLI VE TÜNAY, 1993). Biyolojik sistemin üzerindeki etkisi dolayısı ile ön çöktürmenin önemi daha da artmaktadır.

Ön çöktürme sonrası ortalama 2215 mg/l'lik KOİ ve 0.57'lik çözünmüş KOİ/toplam KOİ oranı ile deri endüstrisi atıksuları oldukça kuvvetli bir yapıdadır. Ortalama AKM değeri 795 mg/l , UAKM değerleri ise 505 mg/l'dir. UAKM/AKM oranı 0.6 değeri ile evsel atıksu değerinden oldukça düşük görülmektedir. Bu oranın düşük olmasının sebebi endüstrinin üretiminden kaynaklanan lifli yapıdaki katıların ve diğer partiküllerin sistemden kaçması ve AKM konsantrasyonunu artırmasıdır. Sonuçta atıksu bünyesinde 300 mg/l'lik sabit bir katının varlığı AKM ve UAKM değerleri ile belirlenebilmektedir KOİ/UAKM oranının 2.06 gibi yüksek bir değerde olması, önemli bir kısım partiküller organik maddenin AP 40 filtre kağıdından geçerek çözünmüş KOİ olarak ölçülmesinden kaynaklanmaktadır. Deri endüstrisi atıksuları ön çöktürme sonrası 225 mg/l TKN ve 165 mg/l'lik NH₃-N konsantrasyonları ile de kuvvetli bir atıksu karakteri gösterirken, toplam fosfor açısından oldukça fakirdir. Krom konsantrasyonu 40 mg/l, sülfür konsantrasyonu ise 27 mg/l olarak ölçülmektedir.

3.3 İSTANBUL AYDINLI ORGANİZE DERİ SANAYİİ BÖLGESİ

KİMYASAL ÇÖKTÜRME SONRASI ATIKSU KARAKTERİZASYONU VE KİMYASAL ÇÖKTÜRMEİNİN ATIKSU KALİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ.

Deri endüstrisi atıksuları oldukça kompleks ve kuvvetli atıksular oldukları için biyolojik arıtma öncesi ön arıtmaya ihtiyaç duyarlar. Ön arıtma için iki alternatif verilebilir.

1) Kromlu, sülfürlü, genel atıksuların ayrılarak, kromlu suların kimyasal çöktürülmesi, sülfürlü suların kimyasal oksidasyonu ve üç akımın birleştirilerek çöktürülmesi,

2) Bütün akımların birleştirilerek ön çöktürmenin yapılması.

Deri endüstrisinden kaynaklanan krom tuzlarının negatif çevresel etkilerini önlemek için özel bir dikkat gerekmektedir. Tabaklama prosesinde genellikle $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzu kullanılmakta ve bunun % 70-80'i deri tarafından alınmakta, kalanı ise biyolojik arıtma çamurunda tutularak uzaklaştırılmaktadır. Uzaklaştırılan çamur bünyesindeki krom toprakta birikmekte (DREISS, 1988; LO & CHEN, 1990), bitki ve hayvanların bünyesinde birikerek ciddi hastalıklara sebep olmaktadır (RICHARD & BOURG, 1991).

Günümüzde birçok ülkede arıtma teknolojileri çerçevesinde kromun geri kazanımı ve tekrar kullanımı amaçlanmaktadır. Kromun geri kazanımı atıksu tipi, çöktürme işleminin türü, çamur susuzlaştırma ve çamur kekine bağlıdır. PANSWAD, T. ve diğ. (1995), tarafından kromun MgO ve Na_2CO_3 ile çöktürülmesi sonucu elde edilen çamurun H_2SO_4 ile çözünürleştirilerek geri kazanımı incelenmiştir. H_2SO_4 ile $\text{pH}=3.5$ 'te çözünen kromun % 85-98 oranında geri kazanılabileceği belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksularının kimyasal çöktürme ile arıtılmasında, alum, sodyum alüminat, demir klorür, demir sülfat, kireç gibi koagülantlar ve koagülant yardımcısı olarak polielektrolit yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma çalışmalarında

100-200 mg/l'lik koagülant dozajları polielektrolit yardımı ile krom ve AKM gideriminde efektif bir verim sağlayabilmektedir (HUBER, 1980).

Kimyasal çöktürmenin atıksu kalitesi üzerine etkisinin ortaya konması için Tuzla Organize Deri Sanayii atıksuları incelenmiştir. FeSO_4 , FeCl_3 tuzları ve alum tuzu kullanılarak yürütülen laboratuvar ölçekli jar-test deneyleri Tablo 3.8'de verilmiştir. Deneyde pH ayarı için kireç koagülant yardımcısı olarak anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Kimyasal çöktürme sonucu çıkış akımında KOİ 1100 mg/l civarına düşmektedir. AKM konsantrasyonu ise 200 mg/l civarına düşmektedir.

Tablo 3.8 İstanbul Aydınlı Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Kimyasal Çöktürme Sonrası Atıksu Karakteri ve Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Parameter	I.Bölge (Tuzla)		II. Bölge (Çorlu)		HUBER ve DOANE,(1980)		TALINLI,İ., (1994)	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Toplam KOİ	5756	1050	4705	1108	-	-	7800	2900
Çözünmüş KOİ	1170	-	1600	-	-	-	-	-
BOİ ₅	-	-	-	-	3734	900	-	-
AKM	2640	248	2300	128	4806	375	-	-
TKN	363	208	-	-	-	-	-	-
Toplam Cr	42	< 0.5	167	1.9	82	3	100	3
Sülfür	78	24	42	10.6	300	7	-	-

Tablo 3.8'den de görüleceği üzere, kimyasal çöktürme sonrası atıksu karakteri oldukça farklıdır. Biyolojik sistem girişinde, kimyasal çöktürme ile AKM konsantrasyonunun 200 mg/l'den daha düşük konsantrasyonda tutulabilmesi sağlanabilmektedir. Çözünmüş KOİ konsantrasyonu 1100 mg/l civarında ölçülmüştür. Bu değer ön çöktürme çıkışındaki çözünmüş KOİ konsantrasyonundan % 20 daha düşüktür. Effektiv bir koagülasyon ile atıksu içerisindeki ince partiküllerinde uzaklaştırılması dolayısıyla ölçülen KOİ değeri ön çöktürme çıkışındaki değerden düşük ölçülmüştür. Kimyasal çöktürme esnasında partiküler organik maddenin giderimi dolayısıyla, toplam TKN'de de % 30-35 oranında

azalma görülmektedir. Krom konsantrasyonunun <0.5 mg/l olması ayrıca biyolojik sistem girişi için bir emniyet teşkil etmektedir. Sülfür konsantrasyonunda da % 73'lük azalma görülmektedir.

Kimyasal Arıtmanın KOİ Fraksiyonu Üzerine Etkisi:

Deri atıksularının deşarj limitlerini sağlayabilmesi için biyolojik arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Biyolojik sistemin dizaynı ve işletilmesi için organik yüklemenin belirlenmesi gerekmektedir. KOİ parametresi uygun bir parametre olmakla birlikte, değişen biyolojik ayrışma (biyolojik olarak inert, (C_I), mikrobiyal ürün, (C_P)) (ORHON, ve diğ., 1989) özelliğine sahip bileşenler içermesi dolayısı ile bu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Proses modellemesi açısından önemli ve kullanılabilir olan atıksu karakterizasyonuna KOİ fraksiyonunu da dahil etmek gerekmektedir. Genel olarak KOİ biyolojik olarak ayrışabilir ve biyolojik olarak inert olarak iki gruba ayrılmaktadır. Alt kategorizasyon bazında ise biyolojik olarak kolay ayrışabilir ve biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ olarak ayrılmaktadır (HENZE 1992).

Bu çalışmada Tuzla Organize Deri Sanayii Bölgesi atık suları üzerinde yapılan kimyasal arıtma sonrası hesaplanan KOİ fraksiyonları Tablo 3.9'da verilmiştir. Biyolojik olarak kolay ayrışabilir KOİ, EKAMA ve diğ., (1986) tarafından önerilen yöntemle belirlenmiştir. İnert KOİ bileşenleri GERMİRLİ ve diğ., (1991) ve ORHON ve diğ., (1994) tarafından önerilen yöntemle bulunmuştur.

Tablo 3.9 Kimyasal Arıtmanın KOİ Fraksiyonları Üzerine Etkisi

Set No	Toplam KOİ C_{T1} (mg/l)	Biyolojik olarak kolay ayrışabilir KOİ S_{S1} (mg/l)	İnert KOİ S_{I1} (mg/l)	Biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ X_{S1} (mg/l)	S_{S1}/C_{T1}	S_{I1}/C_{T1}	S_{S1}/C_{T1}
4	1200	450	290	560	0.37	0.16	0.47
5	1080	365	200	515	0.34	0.185	0.476
6	1450	480	250	720	0.33	0.17	0.5
9	775	270	120	385	0.35	0.155	0.496
10	775	270	120	385	0.35	0.155	0.496
11	1160	470	290	400	0.44	0.25	0.345
Ort.	1075	385	195	495	0.36	0.18	0.46

Kimyasal arıtma sonrası toplam KOİ'de % 50'den fazla giderim sağlanmakta ve ön çöktürme sonrası atıksu karakterinden tamamen farklı bir atıksu karakteri elde edilmektedir. Kimyasal çöktürme sonrası partiküler maddelerin tamamı giderilmektedir. Kimyasal çöktürme sonrası atıksu % 18 çözünmüş inert KOİ, % 36 biyolojik olarak çabuk ayrışabilir KOİ, % 46 biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ içermektedir.

Kimyasal arıtma öncesi ve sonrası KOİ fraksiyonlarının değişimi Tablo 3.10'da özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere kimyasal çöktürme sonrası toplam KOİ değeri, çözünmüş KOİ değerinden de düşük ölçülmüştür. Kolay ayrışabilir KOİ'de ise bir değişme olmamaktadır. Partiküler maddeden gelebilecek KOİ değeri kimyasal çöktürme ile giderileceği için biyolojik sistemin yükü de azaltılmış olacaktır. Kimyasal arıtma prosesi, sonucu biyolojik olarak yavaş ayrışabilir KOİ % 65 oranında azalmaktadır.

Tablo 3.10 Ön Çöktürme ve Kimyasal Çöktürme Sonrası KOİ ve KOİ Fraksiyonlarının Atıksu Kalitesi Üzerindeki Etkisinin Karşılaştırılması:

	Ön Çöktürme Çıkışı	Kimyasal Çöktürme Çıkışı
C _{T1} (mg/l)	2216	1075
S _{T1} (mg/l)	1187	1035
S _{S1} (mg/l)	435	385
S _{H1} (mg/l)	537	495
S _{I1} (mg/l)	215	195
X _{S1} (mg/l)	759	-
X _{I1} (mg/l)	270	-
S _{S1} / C _{T1} (%)	19.6	0.36
S _{H1} / C _{T1} (%)	24.2	0.46
S _{I1} / C _{T1} (%)	9.7	0.18
X _{S1} / C _{T1} (%)	34.2	-
X _{I1} / C _{T1} (%)	12.2	-

Deri endüstrisi atıksularına uygulanan kimyasal arıtma atıksu karakterizasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Bunun sonucunda biyolojik sistem verimi artmaktadır.

3.4 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalar mevcut olmakla birlikte, yeterli birikim ve açıklayıcı bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada deri endüstrisi atıksu karakteri biyolojik arıtılabilirlik açısından tanımlanmış ve aktif çamur sistemlerinin modellenmesi ve dizaynı için son derece önemli olan kinetik karakterizasyon deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Bu çerçevede öncelikle atıksuyun biyolojik arıtılabilirlik açısından karakterizasyonu ve çok bileşenli aktif çamur model yaklaşımları incelenerek kinetik karakterizasyonun belirlenmesi için en uygun yöntem belirlenmiştir.

3.4.1. Çok bileşenli aktif çamur modelleri

Son yıllarda substrat ve biyokütle bileşenlerinden oluşan konvansiyonel aktif çamur modelleri, yerini çok bileşenli modellere bırakmıştır. Çok bileşenli modeller gerek atıksu karakterizasyonunun belirlenmesi gerekse aktif çamur sistemlerinin anlaşılması açısından giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Yakın geçmişe kadar yaygın olarak kullanılan aktif çamur modellerinin, çıkış substrat konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonundan bağımsız olduğu ve çıkış substrat karakterinin giriş substrat karakteri ile aynı olduğu savunularak gerçekleştirildiği bilinmektedir. Yapılan çok sayıda araştırma çıkış akımındaki substratın büyük bir çoğunluğunun biyokütle tarafından üretildiğini ve çıkış substrat konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur.

Aktif çamur sistemlerinde substratın biyolojik arıtılması esnasında biyolojik olarak inert ürünlerin oluştuğu araştırmalar sonucunda belirlenmiştir. Günümüzde çok bileşenli aktif çamur modelleri kullanılarak hem biyokütlenin bileşenleri hem de giriş ve çıkış akımındaki substrat bileşenleri belirlenebilmektedir.

Matematik modeller kullanılarak, karakteri belli olan atıksuyun istenilen standartları sağlayacak düzeyde arıtılması, bunun için uygun sistemin tasarlanması ve bu

sistemin çeşitli işletme koşullarında davranışının incelenmesi mümkün olmaktadır. Matematik modellerin başarısı deneysel verilerin doğruluğu ve güvenilirliğine bağlıdır.

Organik içeriği açısından atıksu karakterizasyonunun belirlenmesi, kararlı hal için proses kinetiğinin ve çıkış suyu kalitesinin belirlenmesinde son derece önemlidir. Atıksu karakterizasyonunda KOİ, substrat, biyokütle ve elektron ekivalenti cinsinden çözülmüş oksijen arasında uygun ilişki kurulabilmesini sağladığı için BOİ'den daha sık kullanılan bir parametre olmaktadır. Ancak özellikle endüstriyel atıksular gibi kompleks ortamlarda KOİ'de proses hız ifadeleri ile doğrudan ilgili olan hız sınırlayıcı bileşenleri tanımlayamaz (UBAY, E.Ç. 1997).

Modelleme açısından önemli olan biyolojik olarak ayrışabilir organik madde veya biyolojik olarak hızlı ve yavaş ayrışabilir organik madde fraksiyonlarını, konvansiyonel KOİ parametresi ölçümü ile elde etmek mümkün olmamaktadır. İnert KOİ atıksu yapısında bulunan ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeyi temsil eder ve sisteme girdiği gibi sistemi terk eder. Biyolojik olarak inert kabul edilen ve arıtma esnasında mikroorganizmal faaliyetler sonucu oluşan mikrobiyal ürünler çıkış suyu kalitesini etkilemektedir. İnert ve kalıcı KOİ fraksiyonları konvansiyonel atıksular yanında kuvvetli endüstriyel atıksularda oldukça önemlidir. UBAY, E.Ç., (1997), halihazırda karbon ve azot giderimi için kullanılan aktif çamur modellerinde 20'den fazla kinetik ve stokiometrik katsayı bulunduğunu belirtmektedir ve bu katsayıların atıksu özelliklerinden etkilenmeyen kısmı model içinde özel fonksiyonlarla tanımlanmaktadır. Ancak maksimum heterotrofik ve ototrofik çoğalma hızları ($\hat{\mu}_H, \hat{\mu}_A$), heterotrofik ve ototrofik dönüşüm oranı, (Y_H, Y_A), hidroliz hız sabiti, K_h ve anoksik şartlar için düzeltme faktörleri, (η_g, η_h) gibi sabitlerin atıksu yapısına bağlı olarak her durum için deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir (UBAY, E.Ç., 1997).

3.4.1.1 İçsel solunum modeli

İçsel solunum modeli atıksu yapısındaki organik maddenin çözülmüş (S) ve partiküler (X) formlarda olacağını kabul etmektedir. Bu çerçevede atıksu yapısındaki

organik madde çözünmüş ve partiküler biyolojik olarak ayrışabilir (S_s, X_s) , çözünmüş ve partiküler biyolojik olarak inert (S_i, X_i) olarak tanımlanmaktadır. Modelin diğer bileşenleri ise reaktörde mikrobiyal faaliyetler sonucu oluşan patiküler ve çözünmüş ürünler, (X_p, S_p) ve aktif biyokütle, (X_H)'dir. Modelde içsel solunum esnasında aktif biyokütlenin f_{EX} kadarının partiküler mikrobiyal ürüne ve f_{ES} kadarının da çözünmüş mikrobiyal ürüne dönüşeceği belirtilmiştir. Partiküler mikrobiyal ürünlerin biyokimyasal reaksiyonlara girmeyerek aktif çamur bünyesinde birikeceği, aktif çamur bünyesinde biriken giriş akımındaki partiküler inert ürünlerle birlikte çamur atılması ile sistemi terk edeceği belirtilmiştir (ORHON ve ARTAN 1994).

MC KINNEY (1962) tarafından toplam biyokütledeki, (X) azalma hızı, aktif biyokütlenin azalma hızı ile partiküler inert ürünlerin oluşum hızının toplamı şeklinde ifade edilmiştir.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_H}{dt} + \frac{dX_P}{dt} \quad (3.1)$$

Partiküler inert ürünlerin oluşum hızı,

$$\frac{dX_P}{dt} = -f_{EX} \frac{dX_H}{dt} \quad (3.2)$$

olarak ifade edilmiştir. (3.2) ifadesindeki

f_{EX} = biyokütlenin inert fraksiyonunu tanımlamaktadır.

Aktif biyokütlenin içsel solunum hızı ile azalması birinci dereceden ifade edildiğinde,

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_H X_H \quad (3.3)$$

ve (3.3) eşitliği (3.2) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$\frac{dX_p}{dt} = f_{EX} b_H X_H \quad (3.4)$$

eşitliği elde edilir.

İçsel solunum prosesi esnasında aktif biyokütlenin azalması ile f_{EX} fraksiyonu kadar partiküler inert ürün oluşmaktadır. Partiküler yavaş ayrışabilir substrat, (X_S), hidroliz prosesi ile kolay ayrışabilir substrat, (S_S)' e dönüşürken, kolay ayrışabilir substrat çoğalma prosesi ile azalacaktır. İçsel solunum modelinde S_S konsantrasyonundaki azalma,biyokütlenin çoğalmasından etkilenecektir.

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{\hat{\mu}_H}{Y_H} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \quad (3.5)$$

Bir çok araştırmacı (SYKES,R.M., 1981, DAIGGER,G.T. & GRADY, C.P.L., 1977, BASKIR,C.I. & HANSFORD, G.S., 1980) çözünmüş mikrobiyal ürünlerin biyolojik olarak ayrışabilir yapıda olduklarını ifade etmiştir. Ancak bu ayrışma hızının, oluşma hızı yanında ihmal edilebilecek kadar az olması dolayısı ile bu ürünlerin biyolojik olarak inert kabul edilmesinin daha gerçekçi bir yaklaşım olacağı vurgulanmıştır. Çözünmüş inert ürünlerin oluşumu, çoğalma ve bozunma mekanizmaları sonucu gerçekleşmektedir (ARTAN, N. 1987). Model simülasyonları çoğalma veya bozunma mekanizmalarından etkin olanının ele alınarak çekinik olanın ihmal edilmesi ile aynı sonuçların elde edileceğini göstermiştir (ORHON ve diğ., 1987).

İçsel solunum modeli çerçevesinde , benzer yaklaşım ile çoğalma mekanizması sonucu çözünmüş inert ürünlerin oluştuğu varsayımı ile,

$$\frac{dS_P}{dt} = -\alpha_D \frac{\hat{\mu}_H}{Y_H} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilir. (3.6) eşitliğinde α_D , çoğalma mekanizması sonucu çözünmüş inert ürün oluşum katsayısıdır. Bozunma mekanizmasının baskın olması durumunda ise,

$$\frac{dS_P}{dt} = -f_{ES} b_H X_H \quad (3.7)$$

içsel solunum mekanizması ile azalan aktif biyokütlenin f_{ES} fraksiyonu kadarının okside olmadığı ve çözünmüş inert ürünleri oluşturduğu varsayılmaktadır. (3.7) eşitliğindeki f_{ES} çözünmüş inert ürün oluşumu katsayısıdır.

Tablo 3.11 İçsel solunum modelinde karbon giderim mekanizmasının stokiometri ve kinetiği

Bileşen →	1	2	3	4	5	6	Proses Hızı ML ⁻³ T ⁻¹
Proses ↓	S _s	X _s	X _H	X _P	S _P	S _O	
Çoğalma	$-\frac{1}{Y_H}$		1		α_D	$-\frac{(1-Y_H)}{Y_H}$	$\hat{\mu}_H \frac{S_s}{(K_S + S_s)} X_H$
Hidroliz	1	-1					$k_h \frac{X_S / X_H}{(K_X + X_S / X_H)} X_H$
Ölüm			-1	f_{EX}	f_{ES}	$-(1-f_{EX}-f_{ES})$	$b_H X_H$
Parametre ML ⁻³	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	KOİ	KOİ	O ₂	

Tablo 3.11’de içsel solunum modeli ile karbon giderim mekanizmasının stokiometrisi ve kinetiği verilmektedir. Matriste inert bileşenler (S_I ve X_I) biyokimyasal süreçlerden etkilenmediği için yer almaktadır.

3.4.1.2 Ölüm-Yenilenme Modeli

Ölüm-yenilenme modeli, HENZE ve diğ. (1987) tarafından önerilmiştir. Modelde aktif biyokütlenin (X_H), aktivitesini kaybetmesi sonucu inert partiküler madde (X_P), ve yavaş ayrışabilir partiküler madde (X_S) olduğu varsayılmaktadır. Yavaş ayrışabilen

$$\frac{dX_P}{dt} = f_{PX} b_H X_H \quad (3.8)$$

organik maddenin, X_S hidroliz mekanizması ile biyolojik olarak kolay ayrışabilir çözülmüş madde, S_S ve çözülmüş mikrobiyal ürünlere, S_P dönüştüğü kabul edilmektedir.

3.4.2 Atıksu Karakterizasyonu

Atıksu yapısında bulunan organik karbon miktarı yaygın olarak $KOİ$ parametresi ile belirlenmektedir. Organik karbon, biyolojik olarak ayrışabilme özelliği açısından farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Bu açıdan $KOİ$ parametresi ele alındığında toplam $KOİ$, C_{T1} , iki bileşen olarak sınıflandırılabilir: Biyolojik olarak ayrışamayan (inert) $KOİ$, C_{I1} , biyolojik olarak ayrışabilir $KOİ$, C_{S1} .

$$C_{T1} = C_{I1} + C_{S1}$$

İnert $KOİ$, C_{I1} çözülmüş inert $KOİ$, S_{I1} ve partiküler inert $KOİ$, X_{I1} toplamından oluşmaktadır. Çözülmüş inert $KOİ$, S_{I1} reaktörde biyokimyasal süreçlerden etkilenmeyerek sistemi terk etmekte, partiküler inert $KOİ$, X_{I1} ise sistem içinde aktif çamur bünyesinde birikmekte ve çamur atılması ile sistemden uzaklaştırılmaktadır.

$$C_{I1} = S_{I1} + X_{I1}$$

Biyolojik olarak ayrışabilir $KOİ$, (DOLD ve diğ. 1980) tarafından iki ana grupta tanımlanmıştır: Biyolojik olarak çabuk ayrışabilir $KOİ$, S_{S1} ve biyolojik olarak yavaş ayrışabilir $KOİ$, X_{S1} .

$$C_{S1} = S_{S1} + X_{S1}$$

Biyolojik ayrışabilirlik özelliği açısından ele alınan her iki fraksiyonda farklı hızlarda ayrılan birçok bileşenden oluşmaktadır. Bileşenlerin ayrışma hızlarının kıyaslanması sonucu bu farklılığın ihmal edilebilecek kadar küçük olması, organik bileşenlerin biyolojik ayrışabilirlik açısından iki ayrı fraksiyonda ele alınmasına neden olmuştur(DOLD ve MARAIS, 1986). Biyolojik olarak çabuk ayrışabilir $KOİ$ 'nin çözülmüş formda olduğu ve sentez için doğrudan absorblanabilen yapıda oldukları

(uçucu asitler, basit karbonhidratlar, alkoller, amino asitler vd.) kabul edilmektedir (ORHON ve ARTAN 1994). (DOLD ve MARAIS, 1986) tarafından önerilen modelde partiküler organikler, biyolojik olarak yavaş ayrışabilir olarak tanımlanmıştır. Biyolojik olarak yavaş ayrışabilir kısmın, partikül boyutuna bağlı olarak çözünmüş, kolloidal ve kompleks yapıda büyük moleküler yapıya sahip organik maddeler olduğu kabul edilmiştir. Bu bileşen hücre duvarından geçemediği için hücre dışında hidrolize uğradıktan sonra adsorpsiyon mekanizması ile hücre içine transfer olabilmektedir. Bu nedenle hidroliz mekanizması, biyolojik olarak yavaş ayrışabilen organik maddelerin kullanım hızını etkilemekte ve hız sınırlayıcı adım olarak ele alınmaktadır.

Özellikle endüstriyel atıksuların içermiş oldukları yavaş ayrışabilir organik maddelerin, farklı gruplardan oluşması hidroliz hızının tek bir hız ile karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Yavaş ayrışabilir organik maddenin hidrolizi ile ilgili geliştirilen yeni yaklaşımlar çerçevesinde, hidroliz mekanizması iki kademeli olarak ele alınmakta ve yavaş ayrışabilir organik madde, hızlı hidroliz olabilen, (S_H) ve yavaş hidroliz olabilen, (X_S) organik madde olarak sınıflandırılmaktadır (HENZE, 1992, ORHON ve ARTAN 1994). Çabuk hidroliz olabilen bileşenlerin çözünmüş formda oldukları belirtilmektedir.

$$S_{H1} = S_{T1} - S_{I1} - S_{S1}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Yavaş hidroliz olabilen organik madde fraksiyonu ise,

$$X_{S1} = C_{S1} - S_{S1} - S_{H1}$$

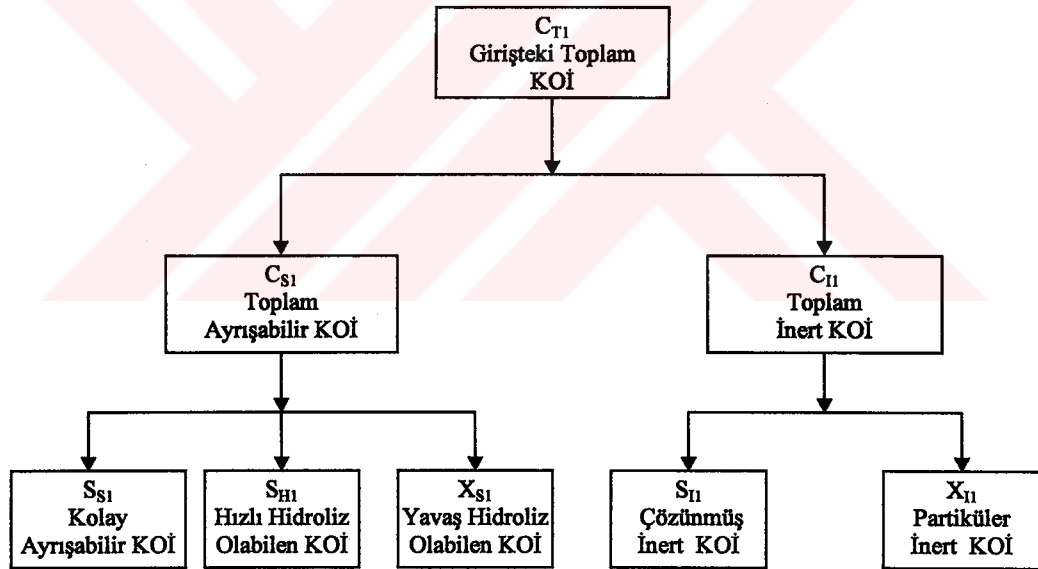
şeklinde ifade edilmektedir. Atıksularda bulunan KOİ fraksiyonları Şekil 3.1'de verilmektedir.

Biyolojik arıtma sistemlerinde çıkış akımı kalitesi, limitlerin sağlanması açısından son derece önemlidir. Biyolojik sistem çıkışındaki atıksu kalitesi, giriş suyu kalitesine bağlı olmakla beraber, farklı bir yapı göstermektedir (Şekil 3.2). Çıkış akımındaki çözünmüş KOİ, (S_{T1}), atıksu yapısında bulunan ve biyolojik olarak

ayrışamayan KOİ, (S_{II}), reaktörde metabolik faaliyetler sonucu oluşan kalıcı KOİ, (S_P), reaktörde kalan az miktardaki biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'den oluşmaktadır. Reaktörde mikrobiyal faaliyetler sonucu kalıcı KOİ'nin oluşması, çıkış akımında genellikle atıksudan daha fazla çözünmüş inert KOİ'nin bulunmasına neden olmaktadır.

$$S_R = S_{II} + S_P$$

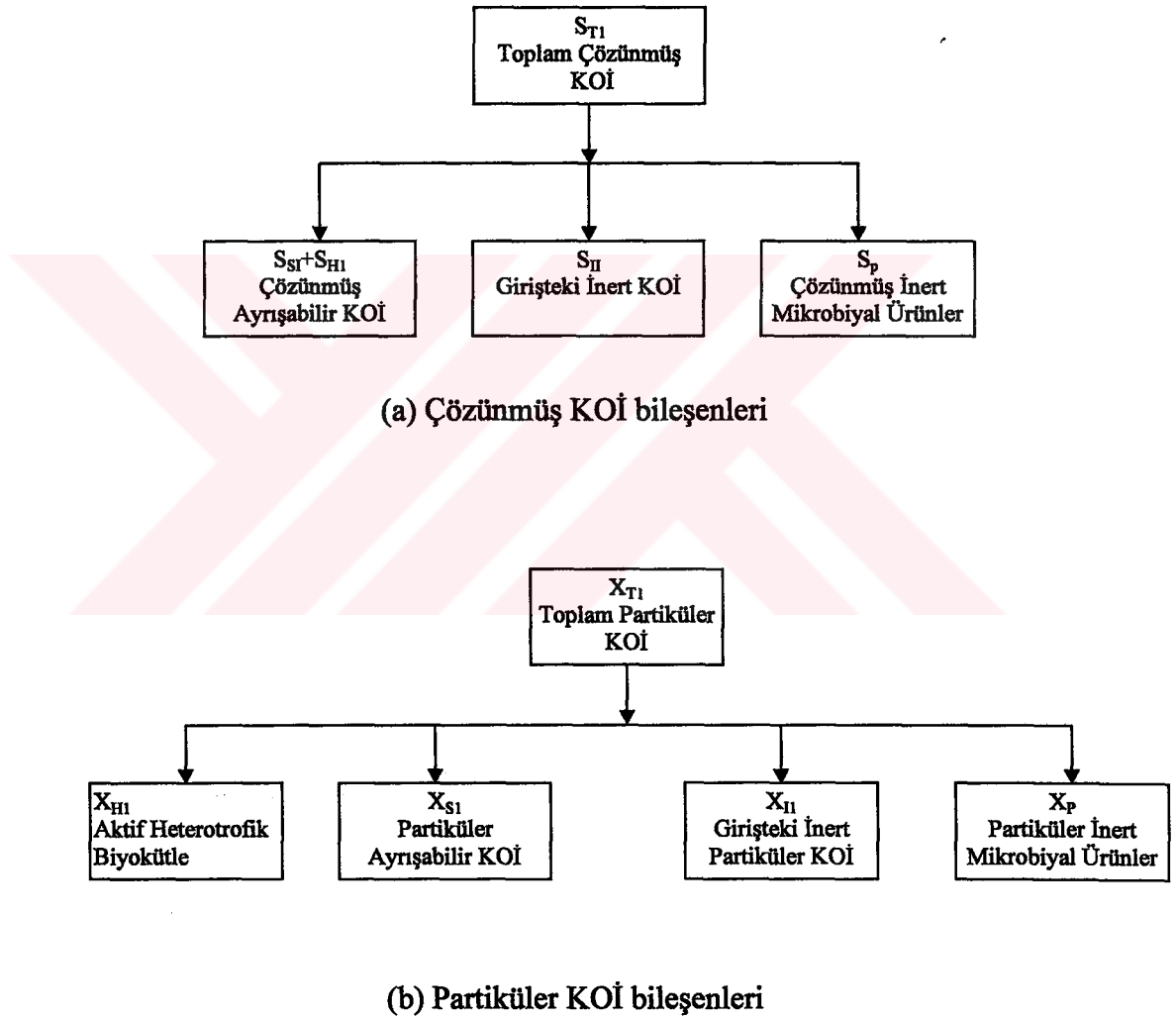
Çözünmüş inert ürünlerin oluşumu, çoğalma veya bozunma prosesleri vasıtasıyla matematik modellere dahil edilmektedir (ORHON ve diğ. 1989, ARTAN 1987). Matematik modellerde çözünmüş inert ürünleri, toplam kalıcı KOİ(S_R) olarak tanımlanmakta ve simülasyon çalışmalarında giriş inert KOİ, (S_I) değeri tahmin edilmektedir.



Şekil 3.1 Atıksuda KOİ bileşenlerinin dağılımı(ORHON ve ARTAN, 1994)

Model çerçevesinde, sistem çıkışındaki KOİ 4 bileşen olarak tanımlanmaktadır. (Şekil 3.2b). Temel bileşen olan aktif biyokütle, X_H karbon ve enerji kaynağı olarak biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'yi kullanmakta ve sistem içinde tutulmaktadır. Diğer bileşenler ise hidroliz ve mikrobiyal faaliyetler sonucu kalan partiküler yavaş

ayırışabilen organik madde, (X_S), aktif çamur tarafından tutulan ve reaktörde biriken giriş akımından kaynaklanan partiküler inert KOİ, (X_I), ve mikrobiyal faaliyetler sonucu oluşan partiküler inert organik ürünler X_P 'dir. Bu bileşenlerin dağılımı UAKM cinsinden ifade edilerek aktif çamur sisteminin organik yapısı tanımlanmaktadır. Sistem dizaynı açısından önemli olan inorganik fraksiyon, atıksu yapısındaki AKM ve UAKM konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmalıdır.



Şekil 3.2 Çıkış akımındaki KOİ bileşenlerinin dağılımı (ORHON ve ARTAN, 1994)

3.4.2.1 Atıksu Yapısındaki Çözünmüş ve Partiküler Organik Bileşenlerin Belirlenmesi

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında, atıksu yapısında bulunan çözünmüş inert KOİ fraksiyonunun ve diğer çözünmüş fraksiyonların belirlenmesi, sistem performansının ve deşarj standartlarının sağlanıp sağlanamayacağının tesbit edilmesi açısından son derece önemlidir. Aktif çamur sistemi çıkışındaki toplam organik madde, giriş akımındaki çözünmüş (S_{II}) ve partiküler (X_{II}) inert bileşenler ve metabolik faaliyetler sonucu üretilen çözünmüş (S_p) ve partiküler (X_p) kalıcı ürünlerden oluşmaktadır.. Atıksulardaki inert bileşenlerin belirlenmesi için literatürde yer alan metodlar Tablo 3.12’de özetlenmiştir.

Tablo 3.12 Atıksularda inert organik bileşenlerin belirlenmesi için önerilen yöntemler.

Organik Bileşen	Test Metodu	Kaynaklar
Çözünmüş Madde	İnert Kesikli	(CHUDOKA 1985)
	Sürekli	(EKAMA ve diğ. 1986)
	Kesikli	(HENZE ve diğ. 1987)
	Kesikli	(GERMİRLİ ve diğ. 1991)
	Kesikli/Sürekli	(SOLLFRANK ve diğ. 1992)
	Kesikli	(LESOUF ve diğ. 1992)
	Kesikli	(GERMİRLİ ve diğ. 1993)
	Kesikli	(ORHON ve diğ. 1994)
Partiküler Madde	İnert Sürekli+model kalibrasyonu	(EKAMA ve diğ. 1986)
	Çamur üretimi ile kalibrasyon	(HENZE ve diğ. 1987)
	Kesikli	(ORHON ve diğ. 1992)
	Kesikli	(LESOUF ve diğ. 1992)
	Kesikli	(GERMİRLİ ve diğ. 1991)
	Kesikli	(ORHON ve diğ. 1994)
	Kesikli	(KAPPELER ve GUJER 1992)

Çözünmüş mikrobiyal ürünler, aktif çamur sisteminde, çözünmüş inert madde kadar öneme sahiptir. Bu nedenle çözünmüş inert ürünlerin yapısının iyi bir şekilde

tanımlanması gerekmektedir. Çalışmaların büyük bir çoğunluğunda bu maddelerin kalıcı olduklarından, bazı çalışmalarda ise girişteki biyolojik ayrışabilir KOİ'den daha yavaş ayrışabilir niteliğe sahip olup arıtma süresi boyunca giderilemediğinden bahsedilmektedir (DAIGGER, G.T., ve GRADY, C.P.L., 1977, BASKIR, C.I., HANSFORD, G.S.,1980). Bu ürünlerin oluşum hızlarının ve miktarının bilinmesi özellikle kuvvetli atıksularda önem taşımaktadır.

Sistem girişinde atıksu içerisinde bulunan partiküler inert KOİ'nin, sadece çamur atılması ile sistemden giderilmesi nedeniyle belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada partiküler ve çözünmüş inert KOİ'nin belirlenmesi için ORHON ve diğ. (1994) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Yöntem sadece KOİ ölçümlerine dayanmaktadır. Giriş akımındaki inert organikler ve sistemde oluşan inert ürünler (S_p) ayrı olarak tanımlanmalıdır. Y_H , b_H ve f_{EX} gibi kinetik ve stokiometrik büyüklüklerin bilinmesine gerek yoktur. Deneysel çalışma, süzölmüş (S_{T0}) ve toplam (C_{T0}) atıksu üzerinde iki kesikli reaktörde gerçekleştirilmektedir. Her iki reaktörde de deneyler, toplam ve çözünmüş KOİ değerlerinin ölçülmesine dayanmaktadır. KOİ ölçümlerine, biyolojik olarak ayrışabilir tüm substratın tükendiği ve tüm biyokütlenin mineralize olduğu, yalnız başlangıçtaki inert KOİ'nin ve kalıcı ürünlerin kaldığı eşik değerine erişildiği zaman son verilmektedir. Reaktörlere 10-50 mg UAKM/l miktarında aklime edilmiş biyokütle ilave edilmektedir. Deney başlangıcında toplam atıksu içeren reaktördeki toplam KOİ,

$$C_{T0}=S_{S0}+X_{S0}+S_I+X_I \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Deney sonunda biyolojik olarak ayrışabilir organik madde tükendiği için toplam ve çözünmüş KOİ değerleri sabit bir değere ulaşmaktadır. C_S ve $X_S \approx 0$ kabul edilerek, toplam atıksu içeren reaktörde deney sonunda ölçülen toplam ve çözünmüş KOİ değerleri,

$$C_{T1}=S_{P1}+S_I+X_I+X_{P1} \quad (3.10)$$

$$S_{T1}=S_{P1}+S_I \quad (3.11)$$

çözünmüş atıksu içeren reaktörde toplam KOİ,

$$S_{T0}=S_{S0}+S_I \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Çözünmüş atıksu içeren reaktörde nihai toplam ve çözünmüş KOİ değerleri,

$$C_{T2}=S_{P2}+S_I +X_{P2} \quad (3.13)$$

$$S_{T2}=S_{P2}+S_I \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerin kullanılması ile atıksu yapısındaki çözünmüş inert madde S_I ve partiküler inert madde X_I , hesaplanabilmektedir.

Deneyssel çalışmanın doğruluğundan emin olunabilmesi amacı ile GERMİRLİ ve diğ. (1991) tarafından önerilen çözünmüş atıksu ve glukoz reaktörleri kurularak KOİ değişimi izlenmiştir. GERMİRLİ ve diğ. (1991) tarafından önerilen yöntemin esası, glukozun biyolojik olarak inert fraksiyon içermemesine dayanmaktadır. Deneylerde % 50 atıksu-% 50 glukoz karışımı ile beslenerek aklime edilmiş biyokütle kullanılmaktadır. Benzer şekilde az miktarda biyokütle ile aşılınmış olan çözünmüş atıksu içeren reaktör ile glukoz reaktöründe zamana karşı KOİ'deki değişim izlenmektedir. KOİ'nin ulaştığı plato(nihai KOİ) değeri glukoz reaktöründe, mikrobiyal ürünü (S_P) ifade etmekte, çözünmüş atıksuyun bulunduğu reaktörde ölçülen KOİ değeri ise inert ve mikrobiyal KOİ (S_I+S_P) ifade etmektedir. S_{T0} başlangıç anında atıksu reaktöründeki KOİ değerini, S_T ise nihai KOİ değerini, S_{G1} glukoz içeren reaktördeki başlangıç KOİ değerini, S_{PG} ise nihai KOİ değerini tanımlamaktadır.

$$Y_{SP} = \frac{S_{PG}}{S_{T1}} \quad (3.15)$$

$$(S_P)_{Atıksu} \approx (S_P)_{Glukoz} \quad (3.16)$$

Bu metodun, her iki reaktörde de çözünmüş KOİ değerlerinin aynı olması ve aşı mikroorganizmanın hem atıksuya hem de glukoz aklime edilmesi sonucu geçerli olduğu belirtilmektedir.

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

$$S_{T1} = Y_{SP} \cdot S_{S0} + S_I$$

$$S_I = S_{T1} - S_{P1}$$

şeklinde hesaplanmaktadır.

Literatürde çeşitli endüstriler için verilen S_I ve X_I değerleri Tablo 3.13'de özetlenmiştir.

Özellikle endüstriyel atıksularda deşarj standartlarının sağlanabilirliğinin kontrolü için çözünmüş inert madde miktarının, sistem dizaynı ve işletilmesi açısından da inert partiküler madde miktarının bilinmesi gereklidir.

3.4.2.2 Atıksudaki kolay ayrışabilir bileşenin belirlenmesi

Atıksu yapısındaki toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ, ,inert fraksiyonların bilinmesi sonucu (S_I ve X_I) kütle dengesi ifadesinin kullanılması ile belirlenebilmektedir. Bu bilgiler ışığında, kararlı halde çalışan tam karışımli aktif çamur sistemlerinde, karbon giderimi için gerekli olan oksijen miktarı ve oluşacak çamur miktarı hesaplanabilmektedir. Değişen akım ve organik yüklemelerde çalışan sistemlerin kontrolünde, kinetik modellerin kullanılması, çabık ve yavaş ayrışabilir

Tablo 3.13 Literatürde yer alan S_I ve X_I değerleri

Atıksu Tipi	C_{T1} (mg KOİ/l)	S_{T1} (mg KOİ/l)	S_I (mg KOİ/l)	X_I (mg KOİ/l)	Y_{SP} (S_P/C_{T1})	Kaynaklar
Evsel Atıksu	314	150	8	29	0.096	ORHON ve diğ.(1994a)
	360	164	13	36	0.064	ORHON ve diğ. (1994a)
	440	250	15	30	0.062	LESOUF ve diğ.(1992)
Deri	2410	1210	140	265	0.1	ORHON ve ÇOKGÖR(1997)
Endüstrisi		1500	323	-	0.04	KABDAŞLI ve diğ., (1992)
		1075	262	-	0.04	KABDAŞLI ve diğ., (1992)
		1870	464	-	0.045	KABDAŞLI ve diğ., (1992)
Tekstil						
(örgü kumaş)	535	535	117	73	0.088	ORHON ve diğ.(1992)
	994	686	150	12	0.083	EREMEKİTAR ve diğ.,(1991)
Süt						
Entegre	-	480	-	-	0.068	ORHON ve diğ., (1993)
Yoğ.&T.yağı	-	1190	-	-	0.062	ORHON ve diğ., (1993)
Et	-	1990	110	-	0.057	GERMİRLİ ve diğ.,(1991)

organik maddelerin fraksiyonlarının bilinmesini gerektirmektedir. Mikroorganizmalar tarafından doğrudan absorplanabilen organik maddelerin toplamı kolay ayrışabilir KOİ, S_S olarak tanımlanmaktadır. Matematik modellerin kullanımında kolay ayrışabilir KOİ, heterotrofik mikroorganizmaların büyümesinde hız sınırlayıcı substrat olması dolayısı ile ayrı bir öneme sahiptir ve doğru olarak tahmin edilmesi gerekmektedir. Kolay ayrışabilir KOİ, toplam KOİ'nin bir fraksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$S_{S1} = f_{SS} C_{T1} \quad (3.17)$$

f_{SS} , giriş KOİ konsantrasyonunun çabuk ayrışabilir fraksiyonudur.

Kolay ayrışabilir organik maddenin belirlenebilmesi için genellikle kesikli olarak yürütülen respirometrik ölçüm yöntemleri önerilmiştir. Oksijen Tüketim Hızı (OTH)

ölçümleri EKAMA ve diğ. (1986), tarafından S_s belirlenmesi için önerilen yöntemler arasında yer almaktadır.

Respirometrik ölçümlerin esası, heterotrofik mikroorganizmaların çoğalmasına paralel olarak, organik maddeden 1 e⁻ transfer edilmesi halinde bu e⁻'nu alacak elektron alıcısının miktarının deneysel olarak belirlenmesine dayanmaktadır. Aerobik koşullarda elektron alıcısı oksijen iken anoksik koşullarda elektron alıcısı nitrat azotudur. Respirometrik ölçümler biyolojik olarak ayrışabilen organik madde üzerindeki çoğalmanın göstergesi olarak en genel halde,

$$\frac{e^- \text{ alıcısı miktarı}}{\Delta t} = -(1 - f_x Y) \frac{(C_{s1} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) b f_x X \quad (3.18)$$

şeklinde verilmektedir. Eşitlikte yer alan,

Y	: dönüşüm oranını, (mg UAKM/mg KOİ)
b	: içsel solunum hızını, (gün ⁻¹)
f _E	: inert biyokütle fraksiyonu
f _X	: KOİ/UAKM oranını
X	: aktif biyokütle konsantrasyonunu, (mgUAKM/l),
C _{s1} , C _s	: giriş ve çıkış akımındaki biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonunu, (mg KOİ/l)

göstermektedir. Oksijenin elektron alıcısı olması durumunda,

$$OUR = r_{s0} = -(1 - f_x Y_H) \frac{(C_{s1} - C_s)}{\Delta t} - (1 - f_E) b_H f_x X_H \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilmektedir. H indisi, aerobik solunum yapan heterotrofik mikroorganizmaları, S_O, oksijen konsantrasyonunun göstermektedir.

Task Grup modeline göre, biyolojik olarak ayrışabilen organik madde ; biyolojik olarak kolay ayrışabilir organik madde S_s, biyolojik olarak yavaş ayrışabilir organik madde X_s, olarak sınıflandırılmakta ve çoğalmanın öncelikle S_s üzerinden

gerçekleştiği, daha sonra X_S 'in hidrolizi sonucu oluşan S_S üzerinden gerçekleştiği belirtilmektedir (HENZE ve diğ. 1987). Respirometrik ölçümler ile S_S ve X_S üzerinde gerçekleşen çoğalma sırasıyla belirlenebilmektedir. Yavaş ayrışan organik maddenin spesifik hidroliz hızı, genellikle kolay ayrışan organik maddenin kullanım hızından düşük olması nedeniyle ortamda S_S 'in tükenmesi ile X_S çoğalma prosesi üzerinde hız kısıtlayıcı faktör olmaktadır. Yavaş ayrışan organik maddenin çoğalma prosesinde kullanılması ancak bu maddenin hidrolizi ile mümkün olduğundan, yavaş ayrışan organik madde üzerindeki çoğalma esnasında elektron alıcısı tüketim hızı, hidroliz hızına bağlı olarak yavaşlamaktadır.

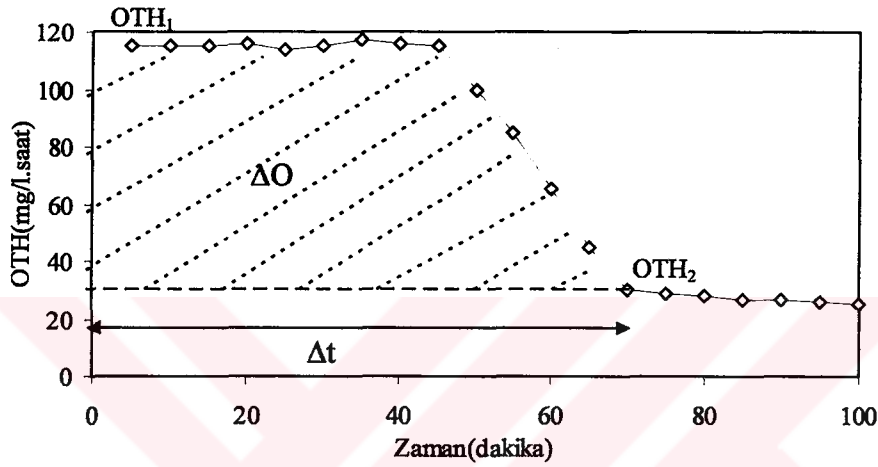
EKAMA ve diğ.,(1986) tarafından önerilen yöntemde, aerobik ve anoksik koşullarda kesikli reaktörlerde zamana karşı elektron alıcısı tüketim hızı ölçümleri sonucu atıksu içindeki kolay ayrışabilen organik madde konsantrasyonu ve organizmaların çoğalma hızları belirlenebilmektedir.

Önerilen yöntemde, aerobik kesikli reaktörlerde belirlenen atıksu ve biyokütle hacminde, zamana karşı deney başlangıcında her 5 dakikada bir, sonraları her 10 dakikada bir olmak üzere yaklaşık 4-5 saat OTH ölçümleri sonucu elde edilen OTH-zaman profilleri yardımı ile kolay ayrışabilir organik madde, S_S belirlenebilmektedir. Atıksu içerisinde bulunan kolay ayrışabilen organik maddenin kullanıldığı süre içinde OTH profili yatay olarak sabit bir seviyede (OTH_1) kalmaktadır. (OTH_1) kolay ayrışabilir ve yavaş ayrışabilir organik madde üzerinden çoğalma ve içsel solunum sonucu oluşan oksijen tüketim hızının toplamını ifade etmektedir. Kolay ayrışabilir organik maddenin sınırlı olması ile OTH profilinde zamanla oluşan bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma hidroliz mekanizmasının çoğalma prosesi üzerinde etkili olduğu OTH_2 seviyesine kadar devam etmektedir. (OTH_2) seviyesindeki oksijen tüketimi ise yavaş ayrışabilir organik maddenin çoğalma prosesinde kullanılması ve içsel solunum prosesi sonucu oluşan oksijen tüketimini yansıtmaktadır. Sonuç olarak kolay ayrışabilir organik madde üzerindeki çoğalmadan meydana gelen oksijen tüketimi Δt süresi boyunca OTH_1 ve OTH_2 seviyeleri arasındaki farkla ifade edilmektedir. OTH profilinden kolay ayrışabilir organik madde miktarına karşılık gelen ve iki seviye arasında kalan alan (ΔO) yardımı ile

organik madde miktarına karşılık gelen ve iki seviye arasında kalan alan (ΔO) yardımı ile

$$S_{s1} = \frac{\Delta O}{(1 - f_x Y_H)} \frac{V_{ml} + V_{ww}}{V_{ww}} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilerek hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.3 OTH profili ile S_{s1} belirlenmesi

Deneysel olarak belirlenen konsantrasyondan gerekli hacim düzeltmeleri yapılarak atıksu içerisindeki konsantrasyon belirlenebilmektedir.

Literatürde deri endüstrisi atıksuları üzerinde organik bileşenlerin belirlenmesine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada respirometrik ölçümler yardımı ile deri endüstrisi atıksularındaki KOİ fraksiyonları belirlenmiştir

3.4.2.3 Atıksudaki yavaş ayrışabilir bileşenin belirlenmesi

Atıksuda bulunan organik madde biyolojik arıtılabilirlik açısından kolay ve yavaş ayrışan organik madde olarak ayrılmaktadır. Özellikle endüstriyel atıksuların ağırlıklı olarak yavaş ayrışan organik madde içerdikleri bir gerçektir. Atıksu içerisinde bulunan yavaş ayrışabilir organik maddenin oranı atıksuya bağlıdır. Yavaş

ayırışabilir organik maddenin hidroliz hızı, sistem tasarımında gözönünde bulundurulması gereken unsurlardan biridir. Yavaş ayırışan organik madde hidroliz kademesinden geçerek kolay ayırışan organik maddeye dönüşmekte ve çoğalmada kullanılmaktadır. Çözünmüş ve partiküler formda olan bazı yüksek moleküler yapıları organik maddeler yavaş ayırışabilir madde olarak kabul edilmektedir. Bu kabule göre partiküler formda yavaş ayırışabilir organik maddeler X_{S1} , çözünmüş formda olanlar ise S_{H1} olarak tanımlanmaktadır (ORHON ve ARTAN 1994).

$$S_{H1} = S_{T1} - S_I - S_{S1} \quad (3.21)$$

$$X_{S1} = C_{S1} - S_{S1} - S_{H1} \quad (3.22)$$

eşitlikleri ile ifade edilmektedir.

Bu bağıntılar yardımı ile inert fraksiyonları ve kolay ayırışabilir organik madde miktarı belirlenen atıksular için yavaş ayırışabilir organik madde miktarları hesaplanabilir.

Deri endüstrisi atıksuları yüksek miktarda yavaş ayırışabilen organik madde içermektedir. Deneysel çalışma sonuçları bu maddelerin farklı hızlarda hidroliz olduğunu göstermektedir. Modelleme çalışmaları sırasında deri endüstrisi atıksularının çözünmüş ve partiküler yavaş ayırışabilir organik madde içerdiği düşünülmüş ve değerlendirilmesi gerektiği bir kez daha doğrulanmıştır.

3.5 STOKİOMETRİK VE KİNETİK SABİTLERİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENME ESASLARI

3.5.1. Heterotrofik dönüşüm oranı Y_H 'ın belirlenmesi

Aktif çamur sistemlerinde dönüşüm oranının belirlenmesi oksijen tüketiminin ve çamur üretiminin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Dönüşüm oranı, parçalanmayı gerçekleştiren heterotrofik mikroorganizmaya bağlı olduğu kadar atıksuda bulunan organik maddeye de bağlıdır.

Y_H , dönüşüm oranının belirlenebilmesi için HENZE ve diğ., (1987) tarafından önerilen yöntemde, süzölmüş atıksu üzerine, süzölmüş atıksu ile aklımasyonu yapılmış biyokütleden az miktarda ilave edilerek zamana karşı çözönmüş ve toplam KOİ değerlerinin izlenmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu değerler ile Y_H aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Hücre KOİ} = \text{Toplam KOİ} - \text{Çözönmüş KOİ} \quad (3.23)$$

$$Y_H = \frac{\Delta \text{Hücre KOİ}}{\Delta \text{Çözönmüş KOİ}} \quad (3.24)$$

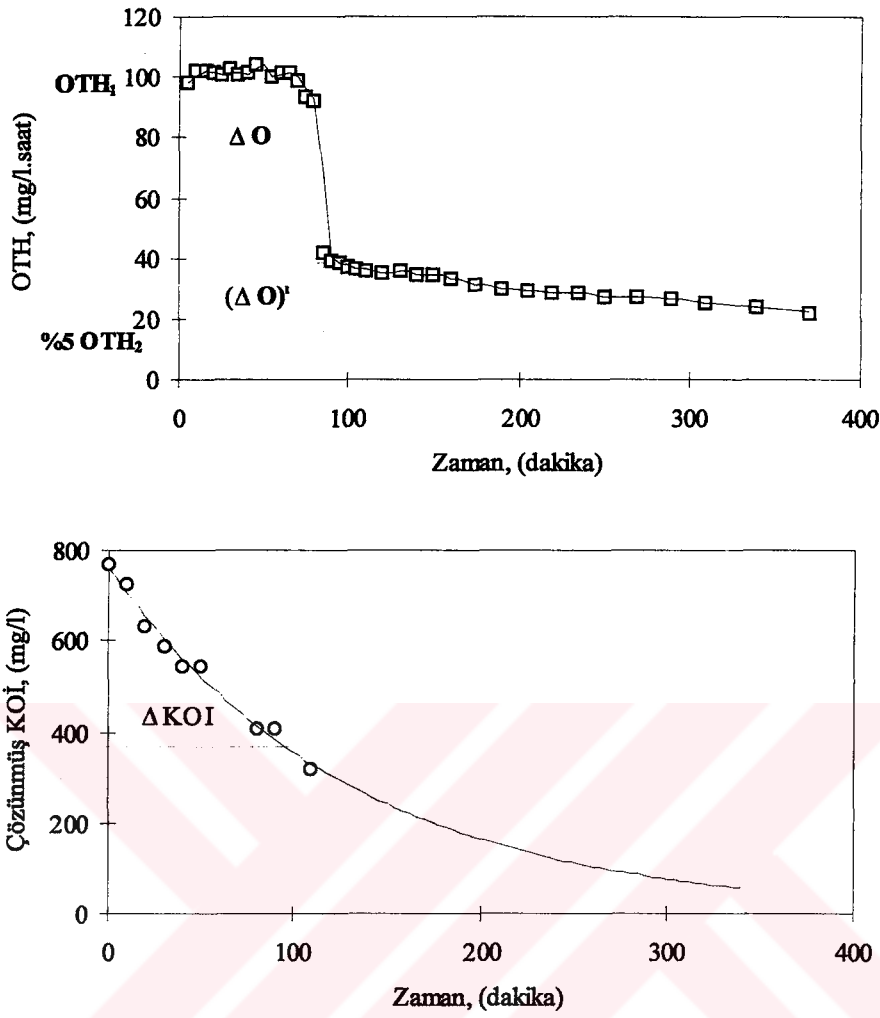
CLINTOCK ve diğ.,(1988) tarafından önerilen yöntemde ise kemostat sistemlerin farklı θ_x değerlerinde işletilmesi sonucu spesifik substrat giderim hızı ölçölmüş ve $1/\theta_x - q_H$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminin maksimum dönüşüm oranı Y_H' 1, y eksenini kestiği noktanın ise k_d değerini verdiği belirtilmiştir.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde dönüşüm oranı UBAY ÇOKGÖR,E., (1997) tarafından önerilen yöntem ile belirlenmiştir. Yöntem uyarınca kesikli reaktörde OTH ölçömleri yapılırken, aynı anda çözönmüş KOİ ölçömlerininde yapılmasının gerektiği belirtilmiştir.

Rektörde başlangıç anında substrat kısıtının olmadığı ve biyokütlenin kolay ayrışabilir substrat üzerinden çoğaldığı dikkate alınarak dönüşüm oranı Y_H' ın,

$$Y_H = 1 - \frac{[\Delta O + \Delta(O')]}{\Delta \text{KOİ}_{\text{çözönmüş}}} \quad (3.25)$$

eşitliği ile hesaplanabileceği belirtilmiştir (şekil 3.4).



Şekil 3.4 OTH profili ve KOİ profili ile Y_H belirlenmesi

Atıksularda kolay ve yavaş ayrışabilir KOİ (S_s , S_H) giderilirken, inert KOİ (S_I) biyolojik reaksiyona girmeyerek oksijen tüketmemektedir. Ancak kolay ayrışabilir KOİ giderilirken yavaş ayrışabilir KOİ'de hidroliz olarak kolay ayrışan KOİ'ye dönüşerek çoğalma prosesi ile giderilmektedir. Bu iki büyüklüğü KOİ ölçümleri ile ayırmak mümkün değildir. Kolay ayrışabilen KOİ'nin tükendiği anda S_s 'den dolayı tüketilen toplam oksijen konsantrasyonu ΔO ve yavaş ayrışabilen KOİ S_H 'dan dolayı tüketilen toplam oksijen konsantrasyonu $\Delta O'$ olarak tanımlanmaktadır. İçsel solunum fazını karakterize eden seviyeninde bilinmesi gerekmektedir (OTH_2). KAPPELER ve GUJER (1992) tarafından maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde yapılan kabulde $b_H / \hat{\mu}_H$ oranı % 5 olarak kabul edilmektedir.

Dönüşüm oranının belirlenmesinde de benzer kabul yapılarak, içsel solunum fazının ilk OTH'nın % 5 seviyelerine ($OTH_1=0.05$ OTH_2) ulaştığı anda başlayacağı düşünülmüştür. Bu düşünce ile belirlenen dönüşüm oranı belirlemede yapılan hatanın % 5'ten az olduğu belirtilmektedir (UBAY ÇOKGÖR, E., 1997).

3.5.2 Heterotrofik Maksimum Çoğalma Hızı, $\hat{\mu}_H$ ve Yarı Doygunluk Sabiti K_S 'nin Belirlenmesi

Deri endüstrisi atıksularının maksimum çoğalma hızının belirlenebilmesi için KAPPELER ve GUJER (1992) tarafından önerilen respirometrik ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Respirometrik ölçümler aktif biyokütle bazında sonuç vermekte ve bazı kabullerin yapılmasını gerektirmektedir. Yöntemde, maksimum spesifik çoğalma hızının, kolay ayrışabilen organik madde giderim hızı ile belirlendiği ifade edilmiştir.

EKAMA ve diğ., (1986) tarafından önerilen respirometrik ölçümlerde, kolay ayrışabilen organik maddenin kısıtlayıcı olmadığı koşullarda ($S_S \gg K_S$) elektron alıcısı tüketiminin maksimum olacağı belirtilmektedir. Elektron alıcısı tüketiminin maksimum olduğu zaman (OTH_1) ortamdan hem kolay ayrışabilir organik madde, hem de hidroliz sonucu oluşan kolay ayrışabilir organik madde giderilmektedir. Bu durum ortamda hidroliz mekanizmasının hakim olduğu ikinci OTH_2 seviyesine kadar sürmektedir. Yöntemde maksimum çoğalma koşullarında içsel solunum mekanizmasından kaynaklanan elektron alıcısı tüketiminin kolay ayrışabilen substrat üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan tüketim yanında ihmal edilebileceği kabul edilerek,

$$\hat{\mu}_H = \frac{Y_H}{1 - f_X Y_H} \frac{OTH_1}{X_{H1}} \quad (3.26)$$

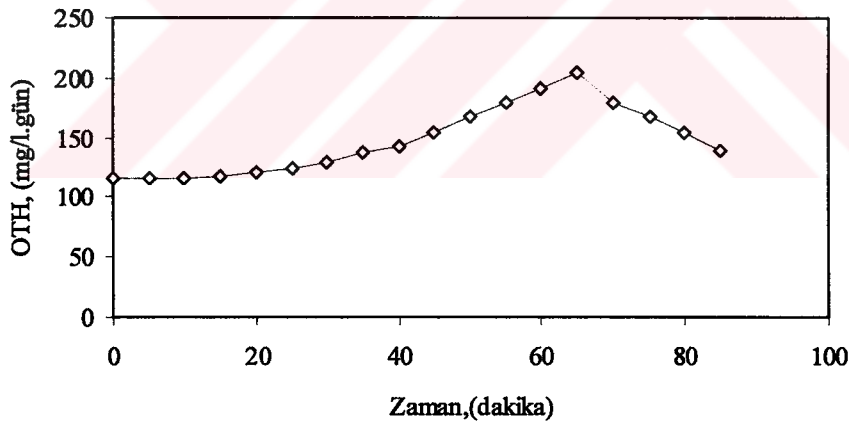
şeklinde ifade edilmiştir. Bağtıda X_{H1} , ile ifade edilen aktif biyokütle konsantrasyonunun deney süresince olan değişimlerinin dikkate alınmadığı

belirtilmiştir. Aktif biyokütle aşıl原因 biyokütlenin toplam hacim içerisinde aktivite katsayısı ile belirlenen miktarı olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle , X_{H1} 'in,

$$X_{H1} = \frac{f_a X_T V_{ml}}{V_{ww} + V_{ml}} \quad (3.27)$$

şeklinde belirlenmesi gerekmektedir.

KAPPELER ve GUJER (1992), tarafından önerilen yöntemde santrifüjlenmiş atıksu üzerine çok az miktarda mikroorganizma aşıl原因arak (atıksu/mikroorganizma >4-5) OTH ölçülmektedir. Deneyin ilk aşamasında çoğalmanın kolay ayrışabilir organik madde üzerinden olması ve biyokütlenin zamanla artması dolayısı ile artan OTH değerleri ölçülmektedir. Kolay ayrışabilir organik maddenin tükenmesi durumunda hidroliz mekanizması çoğalma prosesi üzerinde etkili olacağından hidroliz hızına bağlı olarak OTH değerleri düşmektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili

Başlangıç anında ölçülen OTH, kolay ayrışabilir substratın aktif biyokütle tarafından maksimum çoğalma koşullarında giderilmesi sonucu elde edilen değeridir. Bu nedenle,

$$OTH_1 = \frac{(1 - f_X Y_H)}{Y_H} \hat{\mu}_H X_{H1} + (1 - f_E) b_H f_X X_{H1} \quad (3.28)$$

şeklinde yazılabilir. Maksimum çoğalmanın gözlemlendiği herhangi bir andaki OTH ise,

$$OTH_t = \frac{(1 - f_X Y_H)}{Y_H} \hat{\mu}_H X_H + (1 - f_E) b_H f_X X_H \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Heterotrofik biyokütlenin net çoğalması,

$$X_H = X_{H1} e^{(\hat{\mu}_H - b_H)t} \quad (3.30)$$

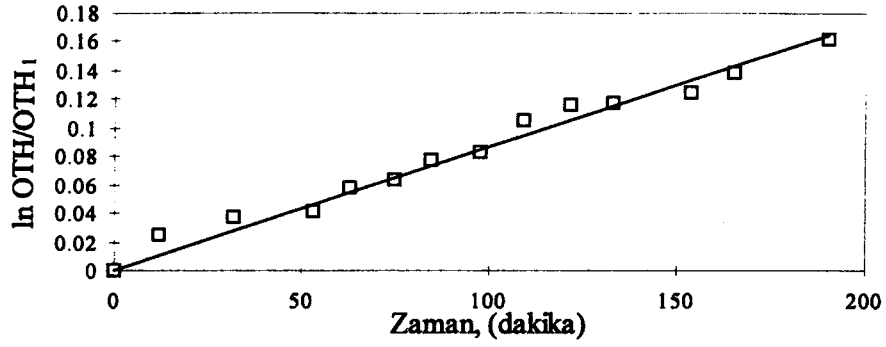
şeklinde ifade edildiğinde, başlangıçtaki ve herhangi bir andaki OTH oranları,

$$\frac{OTH_t}{OTH_1} = e^{(\hat{\mu}_H - b_H)t} \quad (3.31)$$

yazılabilmektedir ve bu oranın e tabanına göre logaritması alındığında,

$$\ln \frac{OTH_t}{OTH_1} = (\hat{\mu}_H - b_H)t \quad (3.32)$$

ifadesi elde edilmektedir. Bu ifadenin grafiği çizildiğinde, eğimi $\hat{\mu}_H - b_H$ olan bir doğru verecektir. KAPPELER ve GUJER (1992) tarafından $\hat{\mu}_H$ ve b_H 'ın ayrı ayrı belirlenebilmesi için yaklaşık olarak $\hat{\mu}_H = 1.05 (\hat{\mu}_H - b_H)$ kabulü yapılmıştır.



Şekil 3.6 OTH ölçümü ile $\hat{\mu}_H - b_H$ 'ın belirlenmesi

KAPPELER ve GUJER (1992), yarı doygunluk sabiti K_S 'nin çoğalma kademesinin baskın olduğu koşullarda yapılan OTH ölçümleri kullanılarak model simülasyonları ile belirlenebileceğini belirtmiştir. Deri atıksuları K_S değerinde OTH profillerinin içsel solunum modeli ile değerlendirilmesi sonucu eğri uydurma yöntemi ile belirlenmiştir.

3.5.3 Heterotrofik Biyokütlenin İçsel Solunum Hızı, b_H 'ın Belirlenmesi

Heterotrofik biyokütlenin içsel solunum hızının belirlenmesi çamur üretiminin ve oksijen tüketiminin hesaplanması açısından önemlidir. Bu nedenle artırılacak olan atıksuyun içsel solunum hızının deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. İçsel solunum hızının belirlenmesine yönelik çalışmalar yüksek biyokütle konsantrasyonuna sahip kesikli reaktörlerde OTH ölçümüne dayanmaktadır. OTH ölçümleri, başlangıç anında ölçülen OTH değerinin 1/10'una erişilinceye kadar sürdürülür. İçsel solunum fazında ölçülen OTH,

$$\frac{dS_o}{dt} = -(1 - f_E) b_H f_X X_H \quad (3.33)$$

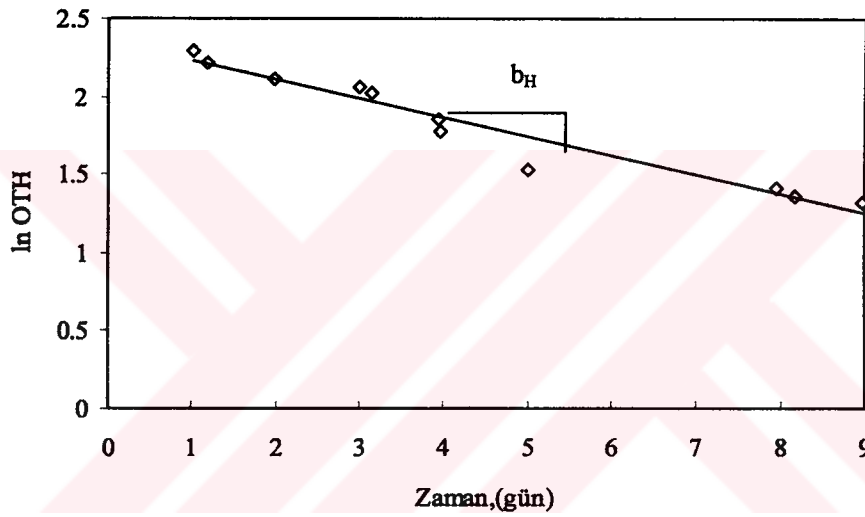
şeklinde ifade edilmiştir. İçsel solunum fazında herhangi bir andaki biyokütle konsantrasyonu, başlangıç anındaki biyokütle miktarına bağlı olarak

$$X_H = X_{HI} e^{-b_H t} \quad (3.34)$$

bağıntısı ile ifade edildiğinde ve (3.34) eşitliği (3.33) eşitliğinde yerine yazılarak e tabanına göre logaritması alındığında,

$$\ln OTH = \ln[-(1 - f_E) b_H f_X X_{HI}] - b_H \quad (3.35)$$

bağıntı ile başlangıç biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak elde edilen doğrunun eğiminden b_H belirlenmektedir.



Şekil 3.7 OTH ölçümü ile b_H belirlenmesi

Deri endüstrisi atıksuları için b_H benzer şekilde kesikli reaktörlerde aklime edilmiş biyokütle ile OTH ölçülerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

3.5.4 Hidroliz Hız Sabiti K_h ve Hidroliz Yarı Doygunluk Sabiti K_X 'in Belirlenmesi

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda hidroliz hızı birinci derece olarak kabul edilmiş ve genellikle model simülasyonları ile hidroliz sabiti belirlenmiş (SOLLFRANK ve GUJER, 1991) veya tahmin edilen değerler benimsenmiştir (HENZE ve MLADENOVSKI 1991). Özellikle endüstriyel atıksuların arıtılmasında organik

maddenin bileşenlerinin ve bu bileşenlerin karakterinin bilinmesi gerekmektedir. Atıksu içerisinde bulunan yavaş ayrışabilir organik maddenin miktarının bilinmesi ve hidroliz hızının belirlenmesi sistem tasarımı ve işletilmesi açısından son derece önemlidir. Bu nedenle konu ile ilgili ayrıntılı çalışmaların yapılması ve deneysel yöntemlerin belirlenmesi gerekmektedir.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yürütülen OTH ölçümleri sonucu elde edilen OTH profilleri içsel solunum modeli çerçevesinde değerlendirilmiştir. Değerlendirmede elde edilen OTH profili kullanılarak, eğri uydurma yöntemi sonucu k_h ve K_X değerleri model yardımı ile belirlenebilmiştir.

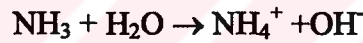
Ön çöktürme sonrası ve kimyasal arıtma sonrası atıksular üzerinde yapılan çalışmalar kinetik ve stokiometrik sabitlerin farklı değerler aldığını göstermektedir. Bu nedenle deri endüstrisi atıksularının arıtılması ile ilgili çalışılarda, suyun kinetik karakterizasyonunun belirlenmesi son derece önemlidir. Literatürde deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan kinetik karakterizasyon çalışmaları yetersizdir. Literatürde verilen yarı doygunluk sabiti K_S değeri için oldukça yüksek (283.8mg KOİ/l; 9200 mg KOİ/l) değerler verilmektedir(CHEDA ve diğ., 1984; YANG,1987). İçsel solunum hızı ise bu çalışmada bulunan değerlere yakın görülmektedir (YAMAMOTO ve WIN, 1991; ORHON ve diğ., 1997). Maksimum çoğalma hızı ile ilgili yeterli bilgi bulunmamakla beraber, dönüşüm oranı ile ilgili verilen değerlerin hemen hemen hepsi birbirinden ayrılmaktadır. Bu tablo literatür verilerinin ilave çalışmalar ile kuvvetlendirilmesi gerekliliğini bir kez daha ortaya koymaktadır.

3.6 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ÜZERİNDE NİTRİFİKASYON VE DENİTRİFİKASYON MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

3.6.1 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Açısından Nitritifikasyon Prosesinin Önemi

Deri endüstrisi atıksularında azot, organik azot ve amonyak azotu formunda bulunmaktadır. Partiküler organik azot konvansiyonel arıtma sistemleri ile % 10-20 oranında giderilirken, çözünmüş formdaki organik azot % 15-50 oranında giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürme ile % 50-70 oranında partiküler organik azot giderimi elde edilebilmektedir (METCALF & EDDY, 1991).

Atıksuda amonyak azotu, amonyum iyonu (NH_4^+) ve serbest amonyak formunda bulunur. Bu bileşenlerin molar konsantrasyonlarındaki değişim ise pH'ya bağlı olarak,



reaksiyonu ile ifade edilir. Serbest NH_3 azotunun atıksudaki miktarı,

$$\% \text{NH}_3 = \frac{100}{1 + \left(\left[\text{H}^+ \right] \frac{k_b}{k_w} \right)} \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. (3.36) eşitliğinden amonyak azotunun artan pH ve sıcaklık ile artacağı görülmektedir.

Atıksuda bulunan üre ise enzimatik reaksiyonlar sonucu hızlı bir şekilde hidroliz olarak $\text{NH}_3\text{-N}$ ve CO_2 'e dönüşmektedir.

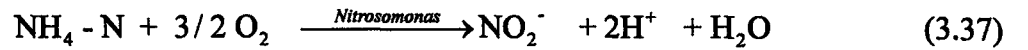
Atıksuda bulunan amonyak teorik olarak 4.57 g O_2/g $\text{NH}_3\text{-N}$ tüketerek okside olmaktadır. Serbest $\text{NH}_3\text{-N}$ ise toksik etkiye sahiptir. Çalışmalar balıklar için akut

toksik etkinin $TL_{50} = 0.083-460$ mg/l değerinde olduğunu göstermiştir (USEPA, 1985). Su yaşamı için verilen serbest amonyak limiti 0.02-0.03 mg/l'dir. Alman yönetmeliklerinde (BILLMEIER, E., 1991) toplam inorganik azot için (amonyak, nitrit ve nitrat) 15 mg/l limit değeri verilirken, Danimarka'da (LA COUR JANSEN, J ve diğ., 1991) toplam azot için 8 mg/l, İsviçre (TENDAG, M., ve diğ., 1991) ise 15 mg/l limit değeri vermektedir.

Yüksek konsantrasyonlarda TKN ve NH_3-N içeren deri endüstrisi atıksularının alıcı ortamlara verilmeden önce getirilen kısıtlamalar çerçevesinde organik madde giderimi yanı sıra azot parametresinin de giderilmesi gerekmektedir. Deri endüstrisi atıksularının alıcı ortamlara verilmeden önce azot parametresi açısından istenilen sınırlara getirilmesi için en uygun arıtma şekli nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi olarak görülmektedir.

3.6.1.1 Nitrifikasyon Prosesi ve Prosesi Etkileyen Süreçler

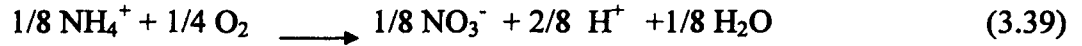
Nitrifikasyon prosesi kemoototrofik mikroorganizmaların karbon kaynağı olarak inorganik karbonu, enerji kaynağı olarak inorganik azotu kullanarak, aerobik ortamda NH_3-N 'unu NO_3-N 'na yükselttikleri bir prostir. Nitrifikasyon prosesinde *Nitrosomonas* bakterileri NH_3-N 'unu önce NO_2-N 'na, sonra *Nitrobakterler* NO_2-N 'unu, NO_3-N 'na



yükseltmektedir.

Nitrifikasyon prosesini etkileyen  önemli stokiometrik parametre: oksijen ihtiyaı, alkalinite ve biyokütle çoğalmasıdır.

Oksijen İhtiyacı



enerji denklemi gereğince 1 mol azotun oksitlenmesi için 2 mol O_2 'in tüketilmesi gerektiği (3.39) eşitliğinden görülmektedir. Bu 1 gr. azotun oksitlenmesi için 4.57 gr. O_2 'nin tüketilmesi anlamına gelmektedir. Nitrifikasyon bakterilerinin büyümesine bağlı olarak oksijen ihtiyacı,

$$(1-Y_A) e^- e. \text{O}_2 / e^- e. \text{N}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Y_A için 0.07-0.28 gr. hücre $\text{KOİ}/\text{gr. N}$ aralığı verilmektedir (HENZE, 1987).

Deneysel gözlemler okside olmuş $\text{NO}_3^- \text{N}$ başına, 4.33 gr. O_2 tüketimi olduğunu göstermektedir. Bu koşullarda oluşan biyokütlenin oksijen eşdeğeri,

$$4.57 - 4.33 = 0.24 \text{ gr. O}_2 / \text{gr. N}$$

şeklinde hesaplanmaktadır.

Ototrofik biyokütlenin dönüşüm oranı $Y_A = 0.24 \text{ gr. hücre KOİ}/\text{gr. N}$ veya $Y_A = 0.0525 e^- e \text{ hücre KOİ}/e^- e \text{ N}$ şeklinde ifade edilmektedir.

Oksijen tüketimi;

$$(4.57 - f_X Y_A) \text{ gr O}_2 / \text{gr N}$$

veya

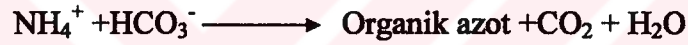
$$\frac{(4.57 - Y_A)}{Y_A} \text{ gr O}_2 / \text{ gr hücre KO}$$

yazılabilmektedir. f_X biyokütlenin KOİ/UAKM dönüşüm oranını göstermektedir.

Aktif çamur sistemlerinde ototrofların dönüşüm oranının 0.04-0.29 gr UAKM / gr N aralığında değiştiği belirtilmiştir (SÖZEN 1995)

Alkalinite Tüketimi

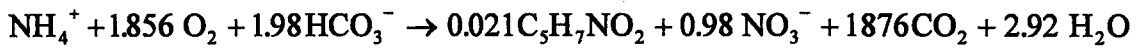
Nitrifikasyon prosesinde enerji denklemi gereğince 1 mol NH_4^+ -N'in oksitlenmesi esnasında 2 mol H^+ protonu serbest bırakılmaktadır. Bu ise serbest bırakılan proton miktarına eşdeğer alkalinite tüketimi anlamına gelmektedir. 1 mol NH_3 -N'unun hücre sentezinde kullanılması için,



eşitliği gereğince 1 mol HCO_3^- alkalinitesi tüketilmektedir. Nitrifikasyon prosesinde alkalinite tüketimi,

$$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7 Y_A} \text{ mol HCO}_3^- / \text{ gr hücre KOİ}$$

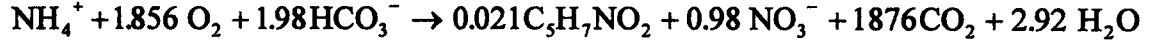
şeklinde ifade edilmektedir.



eşitliği gereğince 1 mol NH_4^+ oksitlenmesi için 1.98 mol HCO_3^- alkalinitesi tüketilmektedir. Bu ise 7.07 gr. CaCO_3 / gr. NH_4^+ -N alkalinite azalmasına eşdeğerdir.

Biyokütle Çoğalması

Ototrofik mikroorganizmaların dönüşüm oranı (Y_A), heterotrofik mikroorganizmaların dönüşüm oranı (Y_H), ile kıyaslandığında (Y_A)'nın oldukça düşük olduğu görülmektedir.



eşitliği giderilen 1 mol $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'una karşılık 0.021 mol biyokütlenin oluştuğunu göstermektedir. Eşitlikten hesaplanan $Y_A = 0.17$ gr. hücre/gr. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ olarak verilebilmektedir.

Nitrifikasyon sürecinde *nitrosomonasların* çoğalmasında hız sınırlayıcı substrat $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iken *nitrobakterler* için $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 'udur. Bu nedenle nitrifikasyon prosesinde amonyak azotunun nitrit azotuna oksitlenmesi hız sınırlayıcı adım olarak ele alınmaktadır.

Nitrifikasyon prosesinde önemli olan süreçlerden biride organik azotun amonyak azotuna dönüşmesidir. Deri endüstrisi atıksularında bulunan organik azot suda çözünmüş ve partiküler formda bulunmaktadır. Partiküler organik azotun hidroliz mekanizması ile çözünmüş organik azota dönüşmesi esnasında, çözünmüş organik azotta amonifikasyon süreci ile amonyak azotuna dönüşmektedir. Her iki aşamada da hız kısıtlayıcı substratın oluşumu söz konusu olduğu için bu süreçler nitrifikasyon sürecinin hızını etkilemektedir.

Ototrofik mikroorganizmaların çoğalmasını etkileyen diğer etkenler ise oksijen, pH ve sıcaklıktır. Oksijen seviyesinde görülen düşmeler nitrifikasyon hızını % 10 azaltırken, pH 6.3'ün altında nitrifikasyon prosesinin durduğu belirlenmiştir (WPCF, 1983). Deneyisel çalışmalar aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi için optimum pH'nın 7.5-8.5 aralığında olması gerektiğini göstermiştir (ORHON ve ARTAN, 1994). Nitrifikasyon süreci sıcaklık değişimlerine de oldukça duyarlıdır. SÖZEN(1995), evsel atıksu ile yapmış olduğu araştırmalar sonucunda 10 °C'da μ_A 'nın

0.1-0.3 /gün, 15 °C'da $\hat{\mu}_A$ 'nın 0.18-0.47 /gün, 20 °C'da $\hat{\mu}_A$ 'nın 0.26-0.8 /gün, aralığında değiştiğini belirlemiştir

3.6.1.2 Ototrofik Mikroorganizmaların Maksimum Büyüme Hızının Belirlenmesi

Ototrofik mikroorganizmaların maksimum büyüme hızının belirlenmesi azot gideren sistemlerin dizayn edilmesi ve modellenmesi açısından son derece önemlidir. Ototrofik mikroorganizmaların maksimum büyüme hızının belirlenmesi, bu organizmaların sistem içinde tutulabilmesi için gerekli olan minimum çamur yaşının hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. Kinetik sabitin atıksuyun karakterine bağlı olarak değişmesi, arıtılacak her atıksu için bu sabitin belirlenmesini gerektirmektedir. Ototrofik bakterilerin kinetik karakterizasyonunun belirlenmesi için literatürde saf kültürler üzerinde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Pür kültürler ile yürütülen çalışmalarda substrat gideriminin ölçümü sonucunda Monod ifadesinin lineerleştirilmesi ile kinetik sabitler belirlenebilmektedir.

Karışık kültürlerde ototrofik bakterilerin büyüme hızı izlenememiş ve direkt olarak bakterilerin ölçümü ile $\hat{\mu}_A$ belirlenmiştir. Aktif çamur sistemlerinde, $\hat{\mu}_A$ belirlenmesi için önerilen yöntemler, OTH gibi aktivite ölçümü veya model bileşenlerinin (NH_4^+-N , NO_2-N ve NO_3-N) izlenmesini içermektedir (Tablo 3.14)(ORHON ve ARTAN, 1994)

Karışık kültür içeren aktif çamur sistemlerinde, aktivite ölçümüne dayanılarak, nitrifikasyon inhibitörü kullanılmadan önce ve sonra yapılan ölçümler arasındaki fark alınarak direkt nitrifikasyon kapasitesi belirlenmiştir. Deney süresi boyunca oluşan NO_x ölçümü ile nitrifikasyon bakterilerinin konsantrasyonu belirlenmiştir (NOVAK, O., & SVARDAL, K.,1992) .

Nitrifikasyon bakterilerinin maksimum büyüme hızının belirlenmesinde NH_3-N ölçümü, heterotrofik mikroorganizmaların asimilasyonunda azot kaynağı olarak NH_3-N 'unun kullanılmaları nedeniyle gerçekçi sonuçlar vermemektedir. Direkt olarak ototrofik

mikroorganizmaların büyüme hızı ile ilişkili olması dolayısıyla azot oksitlerin ölçümü daha gerçekçi sonuçlar verecektir.

Tablo 3.14 $\hat{\mu}_A$ belirlenmesi için önerilen yöntemler

Analiz yöntemi	Ölçülen parametre	Kaynaklar
Doldur-boşalt	NO ₂ -N ve NO ₃ -N	DOWNING, A.L. ve diğ.(1964)
Doldur-boşalt	NO _x -N	HALL, I.R. (1974)
Kesikli	NO ₂ -N ve NO ₃ -N	HALL, I.R. & MURPHY, K.L.(1980)
Doldur-boşalt	NO _x -N	PAINTER, H.A. ve diğ.(1983)
Sürekli	NO ₃ -N	EKAMA, G.A. & MARAIS, G.v.R.(1984)
Sürekli	NH ₄ ⁺ -N	GUPTA, S.K.(1984)
Kesikli	NO _x -N	ANTONIOU, P.J., ve diğ.,(1990)
Sürekli/Kesikli	NO _x -N	HANAKİ, K.C. ve diğ.,(1990)
Kesikli	NO _x -N	GIVENS, S.W.E.V. ve diğ., (1991)
Kesikli	NO _x -N	LESOUF, A. M. ve diğ.,(1992)
Kesikli	OTH	NOVAK, O., & SVARDAL, K.,(1992)

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = \frac{\hat{\mu}_A}{Y_A} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A \quad (3.40)$$

Y_A : Ototrofik mikroorganizmaların dönüşüm oranıdır.

Reaktör hidroliğinden bağımsız sonuçların elde edilmesi nedeniyle ototrofik mikroorganizmaların maksimum büyüme hızının belirlenmesinde kesikli sistemler tercih edilmektedir.

Nitrifikasyon bakterilerinin net çoğalma hızı,

$$\frac{dX_A}{dt} = (\hat{\mu}_A - b_A) X_A \quad (3.41)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $\text{NH}_3\text{-N}$ 'unun kısıtlı olmadığı kesikli reaktörlerde nitrifikasyon bakterilerinin konsantrasyonu (3.41) ifadesinin integrali alınarak hesaplanabilir.

$$X_A = X_{A0} e^{(\hat{\mu}_A - b_A)t} \quad (3.42)$$

(3.42) eşitliği (3.40) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$\frac{dS_{\text{NO}}}{dt} = \frac{1}{Y_A} \hat{\mu}_A X_{A0} e^{(\hat{\mu}_A - b_A)t} \quad (3.43)$$

(3.43) eşitliğinin sınır koşulları belirlenerek integrali alındığında,

$$S_{\text{NO}} = S_{\text{NO0}} + \frac{1}{Y_A} \frac{\hat{\mu}_A}{(\hat{\mu}_A - b_A)} X_{A0} e^{(\hat{\mu}_A - b_A)t} - \frac{1}{Y_A} \frac{\hat{\mu}_A}{(\hat{\mu}_A - b_A)} X_{A0} \quad (3.44)$$

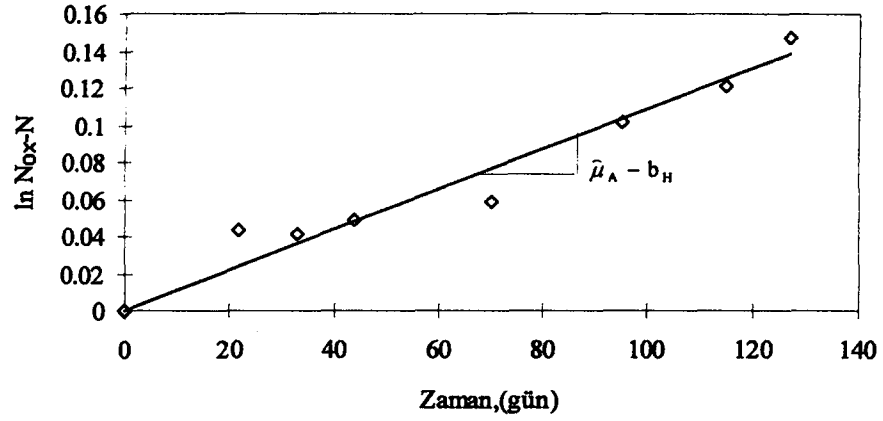
eşitliği elde edilir. Başlangıç koşullarında S_{NO0} ve X_{A0} ihmal edildiğinde (3.44) eşitliği,

$$S_{\text{NO}} = \frac{1}{Y_A} \frac{\hat{\mu}_A}{(\hat{\mu}_A - b_A)} X_{A0} e^{(\hat{\mu}_A - b_A)t} \quad (3.45)$$

şeklini almakta ve ifadenin e tabanına göre logaritması alındığında

$$\ln S_{\text{NO}} = \ln \frac{1}{Y_A} \frac{\hat{\mu}_A}{(\hat{\mu}_A - b_A)} X_{A0} + (\hat{\mu}_A - b_A)t \quad (3.46)$$

eşitliği elde edilmektedir. Oksitlenen azot miktarının NO_x , e tabanına göre logaritmasının alınarak zamana karşı çizilmesi ile elde edilen eğrinin eğiminden *Nitrosomonaslar*ın net çoğalma hızı belirlenebilmektedir.



Şekil 3.8 Lineerleştirme ile *Nitrosomonas*ların maksimum çoğalma hızlarının belirlenmesi (ANTONIOU, P., ve diğ., 1990)

Yukarıda yapılan kabullerin geçerli olabilmesi için başlangıç anında reaktöre az miktarda (20-50 mg/l) aşı mikroorganizma ilave edilmelidir.

SÖZEN (1995) lineerleştirme metodunda başlangıç koşulları açısından yapılan kabullerin, başlangıçta bir kaç datanın lineerlikten uzaklaşmasına neden olacağını, benzer sapmaların amonyak azotunun kısıtlı hale geçmesi durumunda da söz konusu olacağını belirtilmiştir.

SÖZEN,(1995) yapılan ihmallerin matematiksel olarak değerlendirilmesi sonucu lineerliğin her koşulda sağlanabilmesi için S_{NO0} ile $X_{A0} \hat{\mu}_A / [Y_A (\hat{\mu}_A - b_A)]$ terimlerinin aynı mertebelerde olması gerektiğini ifade etmiştir. Başlangıç anında atıksuda azot oksitlerin bulunmaması dolayısı ile ölçülen miktarın çamur aşılmasından kaynaklanabileceği düşüncesi sonucunda $X_{A0} \hat{\mu}_A / [Y_A (\hat{\mu}_A - b_A)]$ teriminin gelecek hatayı minimize etmek için az miktarda aşılama yapılması gerektiği belirtilmiştir. Başlangıç koşullarında S_{NO0} 'yı ihmal ederek lineerleştirme yapıldığında, farklı sıcaklıklarda bile birbirine yakın eğimli doğruların elde edilebileceği ifade edilmektedir.

SÖZEN(1995), deney sonuçlarının büyük bir bölümünün lineerleştirme yöntemi ile bir doğru yerine hiperbol çizdiğini tesbit etmiş ve (3.44) eşitliği ile verilen bağıntının kullanılmasıyla daha gerçekçi sonuçların elde edilebileceğini vurgulanmıştır. Zamana karşı $\text{NO}_x\text{-N}$ ölçümüne dayanan yöntemde elde edilen verilerin, eğri uydurma metodu ile değerlendirilmesi gerekliliği ifade edilmiştir.

Deneyin hassasiyetinin attırılması için çok düşük mikroorganizma konsantrasyonları ile çalışılmasının gerekli olduğu belirtilmiş ve yüksek biyokütle konsantrasyonunun kullanılması halinde substrat kısıtının kısa süre sonra gözlemlendiği, çok düşük konsantrasyonlarda ise $\text{NO}_x\text{-N}$ konsantrasyonundaki artışın izlenemediği ifade edilmiştir. (3.44) eşitliği

$$(S_{\text{NO}} - S_{\text{NO0}}) \frac{Y_A}{X_{A0}} \frac{(\hat{\mu}_A - b_A)}{\hat{\mu}_A} + 1 = e^{(\hat{\mu}_A - b_A)t} \quad (3.47)$$

Şeklinde ifade edilerek , belirli bir deney süre için sabit olduğu bilinen terimler için

$$k = \frac{Y_A}{X_{A0}} \frac{(\hat{\mu}_A - b_A)}{\hat{\mu}_A} \quad (3.48)$$

tanımlaması getirilmiştir.

$$\ln[(S_{\text{NO}} - S_{\text{NO0}})k + 1] = (\hat{\mu}_A - b_H)t = a t \quad (3.49)$$

k'ya göre nonlineer bir denklem elde edilmiştir. Fibonacci hesap yönteminin kullanılması ile model ve deney sonuçları, verilen bir aralıkta ardışık iterasyonla en küçük kareler yöntemi kullanılarak değerlendirilmiş ve optimum çözüm elde edilmiştir (SÖZEN, 1995).

Deri endüstrisi atıksularıda bu yaklaşım içerisinde ele alınarak değerlendirilmiştir. Deneyin yürütülmesi için en uygun UAKM oranı belirlendikten sonra toplam ve çözünmüş kromun, klorürün ototrofların maksimum çoğalma hızını etkileyip etkilemediği, araştırılmıştır.

Literatürde ototrofların maksimum çoğalma hızı ile ilgili veriler incelendiğinde çalışmaların büyük bir çoğunluğunun evsel atıksular üzerinde yapıldığı görülmektedir. SÖZEN(1995) tarafından evsel atıksular ile yürütülen deneysel çalışma sonucu $\hat{\mu}_A$ ortalama olarak 0.38/gün olarak bulunmuştur. HENZE(1987), evsel atıksularda 20°C'de $\hat{\mu}_A$ değerini 0.80/gün olarak belirlerken, LESOUEF ve diğ. (1992), bu değeri 0.59/gün, EKAMA ve MARAİS (1984) ise 0.45/gün olarak belirlemiştir. SÖZEN(1995) et endüstrisi atıksularında $\hat{\mu}_A$ değerini 0.59/gün olarak bulmuştur.

Deri endüstrisi atıksularının içermiş olduğu yüksek konsantrasyondaki azot yükünün biyolojik olarak arıtılmasında, nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi en uygun arıtma alternatifi olarak görülmektedir. Deri endüstrisi atıksularından biyolojik olarak azot gideriminde krom etkisi araştırılmış ve 45 mg/l'lik krom konsantrasyonunun bu proses üzerinde etkisi olmadığı belirtilmiştir (SZPYRKOWICZ ve diğ.,1991).

Deri endüstrisi atıksularından azot giderimi ile ilgili çalışmalarda nitrifikasyon-denitrifikasyon kinetiği ile ilgili bilgiye rastlanmamıştır. Çalışmalar giderim verimi ele alınarak değerlendirilmiştir.

3.6.2 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtımı Açısından Denitrifikasyon Prosesini Önemi

Atıksulardan azot giderilmesinde denitrifikasyon prosesi çok sık kullanılmaktadır. Denitrifikasyon prosesinin temeli biyokimyasal reaksiyonlar ile okside olmuş, inorganik azotun, azot gazı formuna dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Anoksik solunum olarak adlandırılan bu proses, elektron alıcısı olarak oksijen yerine nitrat azotunu, karbon ve enerji kaynağı olarak organik karbonu kullanan fakültatif bakteriler tarafından

gerçekleştirilmektedir. Nitrat disimilasyonu iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda organik maddenin oksidasyonundan iki elektron transferi ile nitrat, nitrite indirgenirken, ikinci adımda nitrit azot gazı formuna indirgenmektedir.



Denitrifikasyon prosesi ve karbon gideren prosesler prensip olarak birbirlerine benzemektedir. Karbon gideren sistemlerde elektron vericisi olan organik maddenin, biyokütle ve CO_2 'e dönüşmesi için sisteme elektron alıcısı olarak O_2 verilirken, denitrifikasyon prosesinde elektron alıcısı $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun sistemden giderilmesi amaçlanmaktadır. Denitrifikasyon prosesi ile $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun giderilmesi için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekmektedir.

1. Elektron alıcısı olarak $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun veya $\text{NO}_2\text{-N}$ 'unun bulunması
2. Çözünmüş oksijenin bulunmaması
3. Fakültatif biyokütlenin bulunması
4. Elektron vericisinin bulunması(organik maddenin bulunması)

Denitrifikasyon mekanizmasının gerçekleşmesi için elektron vericisi olarak üç farklı karbon kaynağı kullanılabilmektedir.

1. Dışarıdan organik madde ilave edilmesi(metanol vb.)
2. Atıksudaki organik maddenin kullanılması
3. Biyokütlenin içsel solunumu sonucu oluşan organik maddenin kullanılması mümkün olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularında bulunan azot organik azot ve amonyak formunda olduğu için öncelikle nitrifikasyon prosesi ile nitrit ve nitrat azotuna yükseltgenmelidir. Atıksulardan azotun giderilmesi için öncelikle azotun $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ formuna yükseltgenmesi, azot gideriminde nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin birlikte

dizayn edilmesini gerektirir. Nitrifikasyon prosesi esnasında amonyak azotu oksitlenirken organik maddenin büyük bir kısmında CO₂'e yükseltgenmektedir. Denitrifikasyon prosesi için gerekli olan karbon kaynağının temini ise dışarıdan karbon ilave edilmesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Anoksik koşullarda yavaş ayrışabilir organik maddenin hidrolizi ve heterotrofik mikroorganizmaların bozunması sonucu oluşan organik madde de karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle hidroliz ve bozunma süreçleri denitrifikasyonda etkili olan süreçlerdir.

Denitrifikasyon bakterilerinin çoğalma kinetiği, organik madde ve nitratın dahil edildiği,

$$\mu_{HD} = \hat{\mu}_{HD} \frac{S_s}{K_s + S_s} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \quad (3.50)$$

Monod eşitliği ile verilmektedir. Monod eşitliğinde,

- μ_{HD} : denitrifikasyon bakterilerinin spesifik çoğalma hızını (1/gün),
 - $\hat{\mu}_{HD}$: denitrifikasyon bakterilerinin maksimum spesifik çoğalma hızını (1/gün),
 - K_s : organik maddenin yarı doygunluk sabitini (gr KOİ/ m³)
 - K_{NO} : nitrat azotunun yarı doygunluk sabitini (gr NO₃⁻-N/m³)
 - S_s : elektron vericisi konsantrasyonunu (gr KOİ/ m³)
 - S_{NO} : nitrat azotu konsantrasyonunu (gr NO₃⁻-N/m³)
- göstermektedir.

Nitrat azotunun yarı doygunluk sabiti (K_{NO}) 0.1-0.5 mg NO₃-N/l değerinde olması ve NO₃-N konsantrasyonunun 1'den büyük olması durumunda (3.50) eşitliğinin sağ tarafı ihmal edilmekte ve denitrifikasyon kinetiği sıfırıncı derece reaksiyon ifadesi ile tanımlanmaktadır.

Denitrifikasyon bakterilerinin anoksik koşullardaki çoğalma hızı,

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = \mu_H X_{HD} \quad (3.51)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte

X_{HD} : denitrifikasyon yapabilen organizmaların konsantrasyonunu (mg UAKM/l)

μ_{HD} : denitrifikasyon yapabilen organizmaların spesifik çoğalma hızını (1/gün)

tanımlamaktadır.

Denitrifikasyon bakterilerinin anoksik koşullarda çoğalma prosesi ile çoğaldığı, ölüm prosesi ile azaldığı kabul edilerek, ölüm hızı aktif biyokütleden bağımsız olarak birinci derece ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = -b_H X_{HD} \quad (3.52)$$

b_{HD} : denitrifikasyon yapabilen organizmaların içsel solunum hızını (1/gün)

tanımlamaktadır.

Anoksik koşullarda net çoğalma hızı,

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = \mu_H X_{HD} - b_H X_{HD} \quad (3.53)$$

ifadesi ile verilmektedir.

Anoksik koşullarda organik madde giderimi,

$$\frac{dS_s}{dt} = -\frac{\hat{\mu}_{HD}}{Y_{HD}} \frac{S_s}{K_s + S_s} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} X_{HD} \quad (3.54)$$

$\hat{\mu}_{HD}$: anoksik koşullardaki maksimum spesifik çoğalma hızını,
ifade etmektedir.

Atıksu bünyesinde bulunan organik madde kolay ayrışan (S_s) ve yavaş ayrışan(X_s) organik madde olarak ikiye ayrılmaktadır. Yavaş ayrışan organik madde hidroliz kademesinden geçtikten sonra çoğalma sürecinde kullanılmaktadır.

$$\frac{dX_s}{dt} = -k_{HD} \frac{X_s / X_{HD}}{K_X + X_s / X_{HD}} f_X X_{HD} \quad (3.55)$$

k_{HD} : anoksik koşullardaki maksimum spesifik hidroliz hızını
(mg KOİ/ mg KOİ.gün)

K_X : hidroliz kademesinin yarı doyumluk sabitini (mg KOİ/ mg UAKM)
ifade etmektedir.

Çoğalma mekanizması öncelikle kolay ayrışan organik madde üzerinde gerçekleşmektedir. Kolay ayrışan organik maddenin değişimi,

$$\frac{dS_s}{dt} = -\frac{\hat{\mu}_{HD}}{Y_{HD}} \frac{S_s}{K_S + S_s} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} X_{HD} + k_{HD} \frac{X_s / X_{HD}}{K_X + X_s / X_{HD}} f_X X_{HD} \quad (3.56)$$

ifadesi ile verilmektedir.

Anoksik koşullarda harcanan elektron alıcısı,

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = -\frac{(1 - f_X Y_{HD})}{2.86} q_D X_{HD} - \frac{(1 - f_E)}{2.86} b_{HD} f_X X_{HD} \quad (3.57)$$

eşitliği ile verilmektedir.

Karbon ve azot gideren tek çamurlu aktif çamur sistemlerinde heterotrofik biyokütlelerin ortama adaptasyonu çoğalma hızındaki farklılık ile ortaya konmaktadır. Anoksik koşullardaki organik madde giderimi, aerobik koşullara göre daima daha düşüktür. Değişen koşullardaki bu farklılık;

- Heterotrofik biyokütlelerin maksimum çoğalma hızının anoksik koşullarda azalması,
- Heterotrofik biyokütlelerin bir kısmının anoksik koşullarda elektron alıcısı olarak $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unu kullanamaması ile açıklanabilir.

(3.54) eşitliğine göre organik madde giderimini, $\hat{\mu}_{\text{HD}}$, X_{XD} ve Y_{HD} büyüklükleri etkilemektedir. Anoksik koşullarda $\hat{\mu}_{\text{HD}}$, X_{XD} ve Y_{HD} değerlerinin aerobik koşullara göre düşük olduğu gözlenmiştir (Mc CLINTOCK, S.A., ve diğ., 1988). Bu farklılığın kaynağını ve büyüklüğünü ortaya koyacak deneysel bir yöntem bulunmamaktadır. Bu nedenle aerobik ve anoksik koşullarda elektron alıcılarının tüketim hızının izlenmesi ve bu hızların oranlanması η faktörü tanımını getirmektedir. η faktörü ile aerobik ve anoksik koşulların birbiri ile kıyaslanması sağlanmıştır (ORHON ve ARTAN, 1994).

Elektron alıcısı tüketimi organik madde giderimine karşı gelen elektron alıcısı tüketim hızlarının oranı (η_g), çoğalma hızlarının ya da adapte olabilen mikroorganizmaların miktarının göstergesi olmaktadır. Anoksik koşullarda kolay ayrışan organik maddenin çoğalma prosesinde kullanılması,

$$\frac{dS_s}{dt} = -\eta_g \frac{\mu_H}{Y_H} X_H \quad (3.58)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. DOLD ve MARAIS, (1986), tarafından η_g düzeltme faktörü 0.7-1.0 aralığında verilmektedir.

Yavaş ayrışan substratın çoğalma mekanizmasında kullanılması için hidroliz sürecinden geçmiş olması gerekmektedir. Dolayısı ile yavaş ayrışan substratın nitrat tüketim hızı kolay ayrışabilir substrata oranla daha düşük olmaktadır. Heterotrofik organizmaların aerobik ve anoksik koşullarda çoğalma hızları birbirinden farklılıklar göstermektedir. Her iki ortamdaki hidroliz hızlarının farklılığı η_h faktörü ile tanımlanmaktadır. Bu durumda X_S giderimi,

$$\frac{dX_S}{dt} = -\eta_h k_h \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} f_X X_H \quad (3.59)$$

şeklini almaktadır.

İçsel solunum modelinde bozunma mekanizması elektron alıcısı tükettiği için mekanizmanın anoksik koşullardaki ifadesi

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = \eta_E b_H X_H \quad (3.60)$$

şeklinde verilmektedir. Nitrat tüketim hızının değişimi ise

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = -\frac{1 - f_X Y_H}{2.86 Y_H} \eta_s \mu_H X_H - \frac{(1 - f_E)}{2.86} \eta_E b_H f_E X_H \quad (3.61)$$

olarak verilmektedir.

Denitrifikasyon hızının proste kullanılan karbon kaynağına bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir. Kolay ve yavaş ayrışan organik maddeye bağlı olarak denitrifikasyon hızı önemli ölçüde değişmektedir. Organik madde bileşimine bağlı olarak denitrifikasyon hızı k katsayısı ile tanımlanmıştır. k_1 hızı ile sadece kolay ayrışabilir substrat, k_2 ile yavaş ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan

denitrifikasyon hızı ifade edilmiştir. k_3 hızı ile içsel solunum sürecinin hakim olduğu, çok düşük nitrat tüketim hızları belirtilmiştir. Denitrifikasyon hızlarının aktif biyokütle bazında değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

3.6.2.1 Respirometrik Yöntemlerle Anoksik Koşullarda Organik Madde Miktarının Belirlenmesi

Anoksik koşullarda respirometrik yöntemler ile organik madde miktarının belirlenmesi, aerobik koşullarda yürütülen respirometrik ölçümlere benzer olarak, organik maddeden transfer edilen 1 e⁻ alacak olan elektron alıcısı tüketim hızının belirlenmesine dayanmaktadır. Respirometrik yöntemlerde farklılık aerobik ve anoksik koşullardaki elektron alıcısında kaynaklanmaktadır. Aerobik koşullarda oksijen tüketim hızındaki (OTH) değişim ölçülürken, anoksik koşullarda nitrat tüketim hızındaki (NTH) değişim ölçülmektedir. Her iki koşulda da elektron alıcısı tüketim hızındaki değişim ortamdaki biyolojik olarak ayrışabilir organik maddeye ve organik madde üzerindeki çoğalmaya bağlıdır.

HENZE ve diğ. (1987), tarafından tanımlanan biyolojik olarak ayrışabilir organik madde sınıfları (kolay ayrışabilir organik madde, S_s , yavaş ayrışabilir organik madde, X_s) respirometrik ölçümler ile belirlenmektedir. Çoğalmanın öncelikle kolay ayrışabilir organik madde üzerinden gerçekleştiği düşüncesi ile elektron alıcısı tüketim hızındaki değişimlerin izlenmesi sonucu sırasıyla S_s ve X_s tesbit edilebilmektedir.

EKAMA ve MARAIS,(1986), tarafından önerilen yöntemde aerobik ve anoksik koşullarda kesikli olarak çalıştırılan reaktörlerde, elektron alıcısı tüketim hızının değişimi zamana karşı izlenmektedir. Önerilen yöntem ile atıksu içerisindeki kolay ayrışabilir organik madde miktarı belirlenebildiği gibi aerobik ve anoksik koşullardaki çoğalma hızları da karşılaştırılabilmektedir. Anoksik koşullarda gerçekleştirilen kesikli deney yöntemi, toplam KOİ'si bilinen(S_t) atıksudan belirli hacim (V_{ww}) alınarak, konsantrasyonu bilinen biyokütleden (X_v , UAKM) belirli hacim(V_{ml}), ilave edilerek

KOI konsantrasyonuna bağı olarak $\text{NO}_3\text{-N}$ ilavesi yapıldıktan sonra atmosfere kapalı bir ortamda nitrat azotu konsantrasyonundaki değişimin zamana karşı izlenmesi şeklinde yürütülmektedir. Numune alınması sırasında atmosferden O_2 girişini engellemek amacı ile deney süresince reaktörden azot gazı geçirilmektedir. Aerobik kesikli reaktörlerde, anoksik reaktörlere paralel olarak aynı başlangıç koşullarında aerobik şartlarda çalıştırılarak zamana karşı oksijen tüketimindeki değişim izlenmektedir. Nitrifikasyondan kaynaklanacak ilave oksijen tüketiminin gelecek hatayı engellemek amacı ile nitrifikasyon inhibitörü kullanılmaktadır. Her iki reaktörde de başlangıç anında itibaren 5-10 dakika aralıklarla yürütülen numune alımı işlemi 5-6 saat sürdürülmektedir.

Anoksik koşullarda sürdürülen respirometrik ölçümlerin sonucu elde edilen NTH-zaman profillerinin hızı gittikçe azalan ardaşık fazlardan oluştuğu görülmektedir. Birinci faz kolay ayrışabilir substrat üzerindeki çoğalmayı, ikinci faz ise yavaş ayrışabilir substrat üzerindeki çoğalmayı, üçüncü faz ise biyokütle dışında elektron vericisi olarak herhangi bir kaynağın bulunmadığı süreci göstermektedir. İlk kademedeki ölçülen tüketim, atıksuda mevcut olan kolay ayrışabilir substrat ile hidroliz sonucu oluşan substrat üzerindeki çoğalmayı ve içsel solunumu bir arada karakterize etmektedir. Sadece kolay ayrışabilir substratın belirlenebilmesi için birinci ve ikinci fazdaki tüketim hızlarının farkının alınması gerekmektedir. Hidrolizden ve içsel solunumdan kaynaklanan elektron alıcısı tüketimlerinin deney süresi boyunca her üç fazda da sabit olduğu varsayılarak 1. ve 2. fazlar arasındaki fark alınarak kolay ayrışabilir organik madde miktarı belirlenmiştir. Atıksuda bulunan ve Δt süresi içinde tamamiyle çoğalmada kullanılan kolay ayrışan substrat (S_{s0})'ın konsantrasyonu elektron alıcısı tüketim hızı kullanılarak ,

$$\Delta N_1 = (NTH_1 - NTH_2) \Delta t \quad (3.62)$$

$$NTH_1 - NTH_2 = \frac{(1 - f_x Y_H) S_{s0}}{2.86 \Delta t} \quad (3.63)$$

şeklinde hesaplanmaktadır.

NTH_1 : ilk fazda ölçülen nitrat tüketim hızını (mg N/l.saar)

NTH_2 : ikinci fazda ölçülen nitrat tüketim hızını (mg N/l.saar)

göstermektedir.

Reaktördeki kolay ayrışabilir organik madde konsantrasyonu,

$$S_{so} = \frac{2.86}{(1 - f_x Y_H)} \Delta N_1 \quad (3.64)$$

bağıntısı ile belirlenebilmektedir. Gerekli hacim düzeltmeleri yapılarak atıksudaki kolay ayrışabilir organik madde

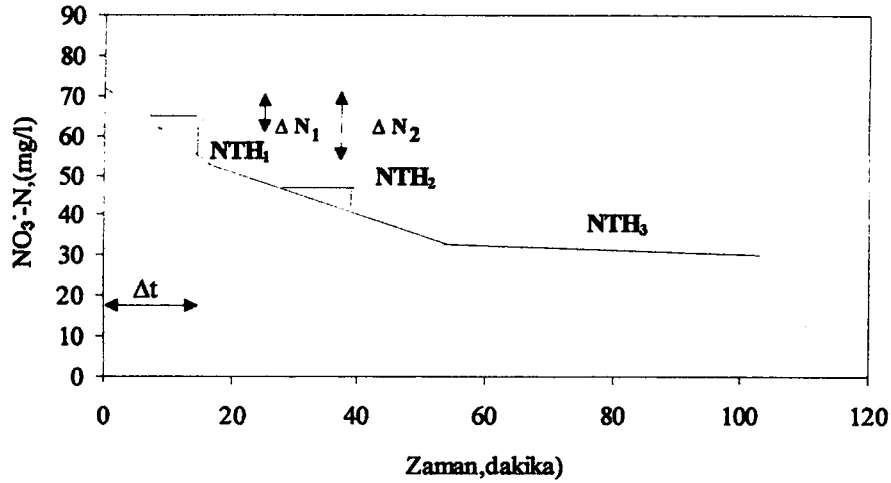
$$S_{so} = \frac{2.86}{(1 - f_x Y_H)} \Delta N_1 \frac{(V_{ml} + V_{ww})}{V_{ww}} \quad (3.65)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir.

(3.65) eşitliği, nitrat azotunun tamamının azot gazına indirgenmesi ve ortamda nitrit birikiminin gözlenmemesi durumunda geçerlidir. Bu nedenle anoksik koşullarda elektron alıcısı tüketim hızının oksijen eşdeğeri

$$2.86 \Delta N = 2.86 (\Delta NO_3^- - N - 0.6 \Delta NO_2^- - N) \quad (3.66)$$

şeklinde düzeltilmelidir. Şekil 3.9'da faz ayrımlarını gösteren NTH profili verilmektedir.



Şekil 3.9 Faz ayrımlarını gösteren NTH profili

3.6.2.2 Anoksik Koşullarda Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Karbon ve azot gideren aktif çamur sistemlerinde heterotrofik mikroorganizmaların anoksik ve aerobik koşullardaki davranışı bilinmemektedir. Sistem tasarımı açısından heterotrofik mikroorganizmaların davranışlarının bilinmesi önem kazanmaktadır. Aerobik koşullardan anoksik koşullara geçilmesi durumunda heterotrofik mikroorganizmaların maksimum çoğalma hızındaki değişim veya anoksik koşullara adapte olabilme oranı birbirinden bağımsız olarak belirlenmemektedir. Deneysel çalışmalar ile maksimum çoğalma hızındaki değişim ve adapte olabilme oranı birbirinin çarpımı şeklinde belirlenebilmektedir.

Aerobik ve anoksik koşullarda mikroorganizmaların çoğalma ve organik madde kullanım oranı iki önemli parametre olan η_g ve η_h ile tanımlanmıştır. η faktörü paralel çalıştırılan aerobik ve anoksik reaktörlerde elektron alıcısı tüketim hızı ölçümü ile belirlenmektedir. Respirometrik ölçümler sonucu her iki ortamdaki elektron alıcısı tüketim hızları birbiri ile karşılaştırıldığında,

$$\frac{\frac{dS_{NO}}{dt}}{\frac{dS_O}{dt}} = 2.86 \left[-\frac{\frac{(1-f_X Y_{HD})}{2.86 Y_{HD}} \mu_{HD} X_{HD}}{\frac{(1-f_X Y_H)}{Y_H} \mu_H X_H} - \frac{\frac{(1-f_E)}{2.86} b_{HD} f_X X_{HD}}{(1-f_E) b_H f_X X_H} \right] \quad (3.67)$$

elde edilmektedir. Her iki koşulda kinetik ve stokiometrik parametreler arasındaki farklılıklar en genel haliyle e^- alıcısı tüketim hızları arasındaki farklılık şeklinde ortaya konulduğunda η tanımlanmış olmaktadır.

$$\eta = 2.86 \frac{dS_{NO} / dt}{dS_O / dt} = 2.86 \frac{NTH}{OTH} \quad (3.68)$$

Respirometrik yöntemler ile kolay ayrışan substratın kullanıldığı maksimum çoğalma koşullarında η faktörü ile aerobik ve anoksik çoğalma hızlarının oranı ifade edilmektedir.

$$\eta_g = 2.86 \frac{NTH_g}{OTH_g} \quad (3.69)$$

Kolay ayrışabilir substratın bitmesi ve yavaş ayrışabilir substrat üzerinden çoğalmanın gerçekleşmesi durumunda, respirometrik değerlendirmeler ile hidroliz hızlarındaki değişim,

$$\eta_h = 2.86 \frac{NTH_h}{OTH_h} \quad (3.70)$$

şeklinde ifade edilir.

Yapılan çalışmalarda η_g değerinin 1'den büyük değerler alması bu parametrenin yanlış değerlendirildiğini göstermiştir. ORHON ve diğ.(1996) bu yanlışlığın heterotrofların aerobik ve anoksik koşullarda dönüştürme oranının eşit olduğu kabulünden kaynaklandığını belirlemişler ve η_g için düzeltme faktörü tanımlamışlardır.

$$\frac{(1 - Y_{HD})Y_H}{(1 - Y_H)Y_{HD}} \quad (3.71)$$

Belirlenen η değeri düzeltme faktörü ile oranlandığında η_g bulunmaktadır.

Denitrifikasyon prosesinde ilk kademesinde oldukça düşük değerde olan K_{N0} değeri yanında nitrat konsantrasyonunun sınırlı olmadığı ve çoğalmanın kolay ayrışabilir organik madde ve hidroliz ile oluşan organik madde üzerinden gerçekleştiği koşullarda,

$$\left(\frac{dS_{N0}}{dt} \right)_1 = -\frac{1 - f_X Y_H}{2.86} \hat{\mu}_H \eta_g X_H - \frac{1 - f_{EX}}{2.86} \eta_e b_H X_H \quad (3.72)$$

denitrifikasyon hızı,

$$k_1 = \frac{NTH_1}{X_H} = \frac{1 - f_X Y_H}{2.86 Y_H} \eta_g \hat{\mu}_H \quad (3.73)$$

şeklinde ifade edilmektedir. İkinci kademe gözlenen hız, kolay ayrışan organik maddenin tükenmesi sonucu yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi ile oluşan S_s ve içsel solunum süreci sonucu oluşmaktadır. İkinci kademe hız kısıtlayıcı faktör hidroliz hızıdır ve denitrifikasyon hızı

$$\left(\frac{dS_{N0}}{dt}\right)_2 = k_2 = \frac{NTH_2}{X_H} = \frac{1-f_X Y_H}{2.86 Y_H} \eta_h k_H \frac{X_S / X_H}{(K_X + X_S / X_H)} f_X + \frac{(1-f_E)}{2.86} b_H f_X \quad (3.74)$$

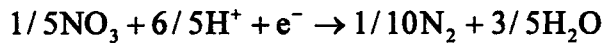
olmaktadır. Üçüncü kademede ortamda biyokütleden başka elektron vericisinin bulunmamaktadır ve denitrifikasyon hızı (k_3) hızını içsel solunum mekanizması belirlemektedir.

$$k_3 = \frac{NTH_3}{X_H} = \frac{(1-f_E)}{2.86} \eta_E b_H f_X \quad (3.75)$$

Deri endüstrisi atıksuları ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılan deneylerde k_1 hızı ortalama 0.035 mg N/mg UAKM.saat , k_2 hızı ise 0.017 mg N/mg UAKM.saat olarak belirlenmiştir. k_3 hızı ise sadece iki set deneyde 0.0105-0.0072 mg N/mg UAKM.saat olarak belirlenebilmiştir. Kimyasal çöktürülmüş atıksu ile yürütülen deneylerde ise k_1 hızı ortalama 0.027 mg N/mg UAKM.saat , k_2 hızı ise 0.0087 mg N/mg UAKM.saat olarak belirlenmiştir. SÖZEN(1995), çeşitli endüstriyel atıksular üzerinde yapmış olduğu deneylerde k_1 , k_2 , k_3 , hızlarını belirlemiştir. Süt endüstrisi için bu hızlar sırasıyla 0.079, 0.039, 0.028 mg N/mg UAKM.saat , et endüstrisi için, 0.064, 0.027, 0.016 mg N/mg UAKM.saat, şekerleme endüstrisi için ise 0.0111, 0.074, 0.006 mg N/mg UAKM.saat olarak verilmiştir.

3.6.2.3 Heterotrofların Anoksik Koşullarda Dönüşüm Oranının Belirlenmesi

Denitrifikasyon prosesinde karbon ve enerji kaynağı olarak organik maddenin, elektron alıcısı olarak NO_3-N 'unun kullanılması durumunda ,



yarı reaksiyonuna göre elde edilen enerji elektron alıcısı olarak O_2 'nin kullanılması durumunda elde edilen enerjiden daha az olacaktır. Dönüşüm oranı tanımından, tüketilen her bir e^- e substrat için $(1-Y_{HD}) e^-$ e elektron alıcısı kullanılmaktadır.

$$1 e^- \text{ e } NO_3-N = 14/5 = 2.8 \text{ gr. } NO_3-N$$

1 e^- e veya 8 gr. O_2 eşdeğeri substratın tüketilmesi için $(1-Y_{HD})$ 2.8 gr. NO_3-N gerekmektedir. 1 gr. O_2 eşdeğeri organik maddenin yükseltgenmesi için

$$(1-Y_{HD}) \frac{2.8}{8} = \frac{(1-Y_{HD})}{2.86} \text{ gr } NO_3^- - N / \text{ gr KOİ} \quad (3.76)$$

nitrat azotunun indirgenmektedir. (3.76) eşitliği üretilen hücre KOİ'si olarak

$$\frac{(1-Y_{HD})}{2.86 Y_{HD}} \text{ gr } NO_3^- - N / \text{ gr hücre KOİ} \quad (3.77)$$

şeklinde ifade edilmektedir. (3.77) eşitliği ile ifade edilen stokiometrik sabit okside olan azot konsantrasyonu ile ilişkili olarak denitrifikasyon kinetiğini ifade etmektedir.

İşsel solunum fazında nitratın elektron alıcısı olarak tüketildiği dikkate alınarak giderilen KOİ için tüketilen elektron alıcısı,

$$\frac{(1-Y_{NHD})}{2.86} \text{ gr } NO_3^- - N / \text{ gr KOİ} \quad (3.78)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Organik maddenin denitrifikasyon süresi sonunda sadece CO_2 ve H_2O 'ya dönüştüğü düşünüldüğünde, giderilen KOİ için $1/2.86 = 0.35$ gr. NO_3-N gerekmektedir. Bu teorik

değer, organik maddenin denitrifikasyon bakterileri tarafından sadece enerji reaksiyonundaki kullanımını yansıtmaktadır. Ancak organik maddenin bir kısmının sentezde kullanıldığı düşünüldüğünde $\text{NO}_3\text{-N}$ ihtiyacı $0.35 \text{ gr } \text{NO}_3\text{-N/ gr. KOİ}$ değerinden her zaman az olacaktır. Yani teorik değer mikroorganizmaların dönüşüm oranı kadar az olacaktır. Net elektron alıcısı tüketimi,

$$0.35 (1-f_X Y_{\text{NHD}}) \text{ gr } \text{NO}_3\text{-N/ gr KOİ} \quad (3.79)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Biyokütlelerin sentezi için ortamda amonyak azotunun bulunması durumunda, $\text{NO}_3\text{-N}$ 'unun kullanılması ve biyokütlelerin bünyesine aldığı azot miktarının $0.086 \text{ gr N/ gr. hücre KOİ}$ (ORHON ve ARTAN, 1994, HENZE ve diğ., 1987) olarak kabul edilmesi sonucu (3.79) eşitliği,

$$(0.35 (1-f_X Y_{\text{NHD}}) + 0.086 f_X Y_{\text{NHD}}) \text{ gr } \text{NO}_3\text{-N/ gr KOİ} \quad (3.80)$$

şeklinde yazılmaktadır.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yürütülen deneysel çalışmada anoksik koşullarda organik madde giderimine paralel olarak nitrat tüketimi ölçümlerinde, KOİ giderimi de ölçülerek, aerobik koşullarda dönüşüm oranı için getirilen yaklaşım çerçevesinde, anoksik koşullarda heterotrofların dönüşüm oranı belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 OTOTROFİK MİKROORGANİZMALAR İLE YÜRÜTÜLEN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1.1 Deney Düzeni

Ototrofik mikroorganizmalar ile yürütülen deneysel çalışmaların amacı, deri endüstrisi atıksuyunda bulunan ve nitrifikasyon prosesini etkileyen toplam ve çözünmüş krom, klorür, sıcaklık parametrelerinin maksimum çoğalma hızı üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmalar, aklimasyon ve kinetik sabit (maksimum çoğalma hızı) belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır.

Aklımasyon çalışmalarında Tuzla Organize Deri Sanayii Bölgesi Ortak Arıtma Tesisi biyolojik çamuru kullanılmıştır. Laboratuvardaki aklimasyon çalışmaları çamur yaşı 20 gün olan oda sıcaklığında aerobik olarak çalıştırılan 3lt hacimli silindirik doldur-boşalt sistemlerde yapılmıştır. Aklımasyon çalışmalarına çamur yaşı 10 gün alınarak başlanmış ancak nitrifikasyon bakterilerinin oluşması için çamur yaşı kademeli olarak 20 güne çıkartılmıştır. Atıksu yapısındaki alkalinite miktarı belirlenerek, nitrifikasyon bakterilerinin çoğalması için gerekli olması durumunda sisteme 1 N NaHCO_3 ilave edilmiştir. Reaktördeki pH değişimleri kontrol edilerek 1+1 HCl ile pH 7.5-8.5 aralığında sabit tutulmuştur. Atıksuyun yapısında mikroorganizmaların çoğalması için gerekli fosfor bulunmadığı için Tablo 4.1’de verilen çözelti A ve eser elementlerin temini için çözelti B ilave edilmiştir (J.T. O’CONNOR, 1972). Çözelti A, deri endüstrisi atıksularının yüksek konsantrasyonda azot içermeleri dolayısı ile NH_4Cl ilave edilmeden hazırlanmıştır.

Kinetik sabitlerin bulunmasına yönelik deneyler, aklime edilmiş biyokütleden 300 mg UAKM/l konsantrasyonunda aşı çamuru alınarak sabit ve oda sıcaklığında çalıştırılan 1 lt hacimli silindirik kesikli reaktörlerde yürütülmüştür. Deneylerde kimyasal çöktürme ile çöktürülmüş atıksu kullanılmıştır. Sabit sıcaklık koşulları 10°C-20°C'de çalıştırılan inkübatörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerde, çözünmüş

Tablo 4.1 A ve B Çözeltilerinin Bileşimi

A Çözeltisi	K ₂ HPO ₄	320 g/l
	KH ₂ PO ₄	160 g/l
	NH ₄ Cl	120 g/l
B Çözeltisi	MgSO ₄ 7 H ₂ O	15 g/l
	FeSO ₄ 7 H ₂ O	0.5 g/l
	ZnSO ₄ 7 H ₂ O	0.5 g/l
	MnSO ₄ 3 H ₂ O	0.5 g/l
	CaCl ₂	2.0 g/l

oksijen konsantrasyonu havalandırma sırasında 2 mg/l'nin üzerinde olacak şekilde, hava debisi verilerek ayarlanmıştır. Reaktörlerde pH çalışma aralığı 7.5-8.5 olarak belirlenmiştir. Otomatik pH kontrol sistemi olmadığı için, günde 3-4 defa pH kontrol edilerek, sistemden CO₂ gazı geçirilmek suretiyle ayarlanmıştır. Reaktörlerden alınan numunelerde zamana karşı NO_x-N artışı izlenmiştir. Deney başlangıcında NO_x-N artışının az olması dolayısıyla günde bir defa, deneyin ikinci gününden sonra iki defa numune alınmıştır. Deneylerin izlenme süresi ise 7-10 gün arasında değişmektedir.

Atıksu yapısında bulunan ve ototrofların max büyüme hızını etkileyen etkenlerin varlığının belirlenmesi için kullanılan sentetik atıksu, organik madde içermemekte, sadece NH₄Cl ve NaHCO₃'den oluşmaktadır. Reaktörlere, mikrobiyal faaliyetler için gerekli olan eser elementler ve nütrientler çözelti A ve B ilavesi ile temin edilmiştir. Sentetik atıksu ve deri endüstrisi atıksuyu yeterli miktarda azot içerdiği için çözelti A,

NH_4Cl ilave edilmeden hazırlanmıştır. Reaktörlere her bir çözeltiden 10 ml/ 1000 mg KOI/l olacak şekilde ilave edilmiştir.

4.1.2 Analiz Yöntemleri

Tüm analizler Standart Methodlar'da (APHA, 1989) belirtildiği şekilde yapılmıştır. Deri endüstrisi atıksularında bulunan kromun giderilmesi için atıksuya öncelikle kimyasal çöktürme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal çöktürmede 500 mg/l FeCl_3 dozajı kullanılmıştır. Atıksudan kromun giderilmesi amaçlandığı için kireç ile pH 8.5'a ayarlanmıştır. Koagülant yardımcısı olarak 2 mg/l'lik anyonik polielektrolit ilavesi yapılmıştır. Kimyasal madde ilavesinden sonra 5 dakika hızlı karıştırma, 15 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çöktürme süreleri uygun görülmüştür. Çözünmüş parametrelerin analizi AP 40 filtreden süzölmüş numunelerde yapılmıştır. AKM ve UAKM bazında ölçülen partiküler bileşenler için de AP 40 filtreler kullanılmıştır.

Oksitlenmiş azot ($\text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N}$) ölçümleri süzölmüş numunelerde CHEM LAB otoanalizöründe hidrazin indirgeme, sülfanilamid ile renklendirme yöntemine göre yapılmıştır.

4.2 HETEROTROFİK MİKROORGANİZMALAR İLE YÜRÜTÜLEN DENEYSEL

4.2.1 Deney Düzeni

Heterotrofik mikroorganizmalar ile yürütölen deneysel çalışmalarda, OTH(oksijen tüketim hızı), NTH (nitrat tüketim hızı) ölçümleri ile, organizmaların aerobik ve anoksik koşullardaki çoğalma hızlarının farklılığının ortaya konması, çeşitli koşullarda denitrifikasyon hızlarının belirlenmesi, ve kolay ayrışabilir substrat (S_{S1}) miktarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç çerçevesinde yürütölen deneysel çalışmalar

aklimasyon ve kinetik sabit (maksimum çoğalma hızı) belirlenmesi aşamalarını içermektedir.

Mikroorganizmaların atıksuya aklimasyonu için çamur yaşı 10 ve 15 gün olan oda sıcaklığında bir gün aerobik, bir gün anoksik olarak çalıştırılan, 3 lt hacimli silindirik doldur-boşalt sistemler kullanılmıştır. Aklimasyon çalışmaları Tuzla Organize Sanayii Bölgesi Ortak Arıtma Tesisi biyolojik çamuru üzerinde yapılmıştır. Aklimasyon çalışmaları esnasında aerobik koşullarda reaktörde 2 mg/l üzerinde çözünmüş oksijen konsantrasyonu sağlanmıştır. Anoksik beslemelerde KO_2/NO_3^- -N oranı 5 olacak şekilde her bir reaktöre dışarıdan KNO_3 ilave edilmiş, reaktördeki mevcut oksijenin sıyrılması için beslemeden sonra N_2 gazı geçirilmiştir. Reaktörlere dışarıdan oksijen girişini engellemek amacıyla strech folyo kullanılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcılar ile yapılmıştır.

Aerobik ve anoksik koşullardaki kinetik sabitlerin bulunmasına yönelik çalışmalarda aynı koşullar ile biri aerobik, diğeri ise anoksik ortamda kesikli olarak çalıştırılan iki paralel reaktör kullanılmıştır. Kesikli reaktörlerde seçilen belirli bir C_{T1}/X_{T1} (F/M) oranında 0.7 ve 1 lt'lik hacimlerde oda sıcaklığında yürütülmüştür. Hava debisi, aerobik ortamdaki OTH ölçümlerinin en az 6-7 mg/l çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile başlanmasını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. OTH ölçümlerinde, ototrofların çoğalmasından kaynaklanan hatayı engellemek amacıyla Formüla 2533TM (Hach Company) inhibitörü kullanılmıştır. Hem havalandırılan, hem de manyetik karıştırıcı ile karıştırılan aerobik kesikli reaktörün tam karışımından aktif çamur süspansiyonu olarak nitelendirilebilecek numune ayrı bir hücreye alınmış ve 4-5 dakika boyunca çözünmüş oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür. Numune kabının ağzı oksijen probu genişliğinde olduğundan ölçüm sırasında dışarıdan oksijen girişi olmamıştır. Deney başlangıcında her 5 dakikalık, daha sonra her 10-15 dakikalık zaman aralıklarında numune alınarak ölçüm yapılmıştır. Bu süre zarfında elde edilen çözünmüş oksijen konsantrasyonu farkı, o zaman dilimindeki OTH olarak işaretlenmiştir. OTH ölçümleri, F/M oranına bağlı olarak 3-6 saat boyunca sürdürülmüştür. Elde edilen OTH profili

yardımı ile kolay ayrışabilir KOİ, S_{S1} belirlenmiştir. Deney süresince OTH ölçümlerine paralel olarak süzölmüş numunelerde KOİ ölçümleri yapılmıştır. OTH ve KOİ profillerinin değişimleri ile stokiometrik sabit, Y_H belirlenmiştir.

Maksimum heterotrofik çoğalma hızının (μ_H) belirlenmesinde F/M oranı (C_{T1}/X_{T1}) yaklaşık 4 olan santrifüjlenmiş atıksu kullanılmıştır. Kesikli reaktörlerde havalandırılan ve karıştırılan aktif çamur süspansiyonundan alınan numunelerde OTH ölçümleri yapılarak, maksimum çoğalma hızı belirlenmiştir. Bu yöntemle , maksimum çoğalma hızı başlangıçtaki biyokütle miktarından bağımsız olarak belirlenebilmektedir. Deneylerde UAKM bazında kullanılan biyokütlede aktif kısmının belirlenebilmesi için S_{S1} tayini için yürütülen deneye paralel olarak çalıştırılmış ve aktif biyokütle miktarı belirlenmiştir.

İşsel solunum hızının belirlenebilmesi için yürütülen deneyler biyokütle konsantrasyonu 1500 mg UAKM/l olacak şekilde başlatılmıştır. Düşük miktarda organik madde ilave edilerek ve uygun aerobik koşullar sağlanarak, zamana karşı OTH hızı ölçülmüş ve ölçümlere başlangıçtaki OTH değerinin 1/10'u elde edilinceye kadar devam edilmiştir.

Kesikli anoksik reaktörlerde yapılan çalışmalarda KOİ/N oranı 5 olacak şekilde dışarıdan KNO_3 ilavesi yapılmıştır. Deney başlangıcında atıksu içerisinde bulunabilecek çözünmüş oksijeni sistemden atabilmek için azot gazı geçirilmiş ve daha sonra biyokütle ilave edilmiştir. Deney süresi boyunca dışarıdan oksijen girişini engellemek için reaktörün üzeri tamamen kapatılarak azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Atıksu içerisinde fosforun kısıtlı olması dolayısıyla mikrobiyolojik faaliyetlerin sürdürülebilmesi için nütrient ve eser elementler 10 ml/1000 mg KOİ olacak şekilde A ve B çözeltileri şeklinde sisteme ilave edilmiştir. Deney başlangıcında her 5 dakika, daha sonra ise 10, 15, 20, 30 dakikalık zaman aralıklarında numuneler alınmış ve süzölen numunelerde NO_2^- -N ve NO_x -N ölçülmüştür. Deneyler 4-6 saat sürdürülmüştür.

İnert organik madde bileşenlerinin belirlenmesi için iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Kullanılan yöntemlerin biri atıksu ve glukoz üzerinde yürütülmüştür. Deneyde kullanılacak mikroorganizmaların atıksu ve glukozla alıştırılması amacıyla ile 2 lt hacimli reaktörler % 50 atıksu ve % 50 glukoz ile beslenmiştir. Aynı KOİ konsantrasyonuna sahip 1.5 lt hacimli süzölmüş atıksu ve glukoz reaktörleri kurularak aktime edilmiş biyokütleden 50 mg UAKM/l ilave edilmiştir. Zamana karşı KOİ konsantrasyonundaki değişim izlenerek, KOİ'nin sabit bir plato değerine ulaştığı noktada deney sonuçlandırılmıştır. Yöntemin esas % 50 atıksu ve % 50 glukozla aktime olan biyokütlenin her iki reaktörde de aynı miktarda kalıcı KOİ üreteceğine dayanmaktadır. Bu kabul ile nihai KOİ değerleri arasındaki farktan S_{II} değeri hesaplanmıştır. Kullanılan yöntemlerin ikincisi ile atıksudaki partiköler inert madde (X_{II}) ve çözölmüş inert madde (S_{II}) konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu yöntemle toplam atıksu ile beslenen atıksuya aktime olmuş 50 mg UAKM/l biyokütle ile aşılana, 1.5 lt hacimli toplam atıksu ve süzölmüş atıksu içeren iki paralel kesikli reaktörde zamana karşı toplam ve süzölmüş KOİ ölçömleri yapılmıştır. KOİ ölçömlerinin en düşük değere ulaştığı ve artık değişmediği noktada deneyler sonuçlandırılmıştır. Deney sonunda çözölmüş ve partiköler inert KOİ miktarı belirlenirken çözölmüş ve partiköler ürünlerde hesaplanmıştır.

4.2.2 Analiz Yöntemleri

Tüm analizler Standart Methodlar'da (APHA, 1989) belirtildiği şekilde yapılmıştır. Çözölmüş parametrelerin analizi AP 40 filtreden süzölmüş numunelerde yapılmıştır. AKM ve UAKM bazında ölçölen partiköler bileşenler için de AP 40 filtreler kullanılmıştır. Oksitlenmiş azot NO_x-N ölçömleri süzölmüş numunelerde hidrazin indirgeme, sülfanilamid ile renklendirme yöntemi ile nitrit NO_2^-N ölçömleri de hidrazin ile indirgenme yapılmadan sülfanilamid renklendirme yöntemi ile CHEM LAB otoanalizöründe yapılmıştır. Çözölmüş oksijen konsantrasyonu WTW OXI DIGI 550 oksijenmetre ve buna bağı Rang Hilger W+W Recorder 600 yazıcısı ve WTW OXI 2000 oksijenmetre ve buna bağı WTW P2000 yazıcıları kullanılarak ölçölmüştür.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMANIN SONUÇLARI

Deri endüstrisi atıksularının karakterizasyonunun belirlenmesi arıtılabilirlik çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Endüstrinin atıksu karakterinin ortaya konması, belirlenecek arıtma alternatiflerinin tasarımı ve modellenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Deri endüstrisi atıksularının arıtımında en uygun arıtma alternatifi olarak görülen biyolojik arıtmanın, atıksuyun biyolojik, kinetik ve stokiometrik karakterizasyonu gözönüne alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Biyolojik arıtılabilirlik çerçevesinde atıksuyun yapısından kaynaklanan yüksek konsantrasyonlardaki azot yükü ve giderim mekanizmaları dikkate alınmalıdır. Biyolojik arıtılabilirlik açısından heterotrofik organizmaların aerobik ve anoksik koşullardaki çoğalma kinetiğinin araştırılması ve kolay ayrışabilir organik madde konsantrasyonunun belirlenmesi çalışmanın ilk aşamasını oluşturmaktadır. Bu parametrelerin belirlenmesi için, biyokütlenin elektron kullanım hızının bir göstergesi olan respirometrik ölçüm yöntemleri kullanılmıştır. Respirometrik ölçümler ile maksimum çoğalma hızı, ölüm hızı, kolay ayrışabilir organik madde miktarı belirlenmiştir. Kolay ayrışabilir organik madde miktarının belirlenmesinde, respirometrik ölçümlere paralel olarak KOİ ölçümleri yapılarak, heterotrofik ve ototrofik mikroorganizmalar için dönüşüm oranı hesaplanmıştır. Biyolojik arıtılabilirlik açısından atıksuyun karakterinin ortaya konması amacıyla çözünmüş ve partiküler KOİ fraksiyonları belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında azot gideren sistemlerin kinetiğinin belirlenmesi amacıyla ototrofik mikroorganizmaların çoğalma hızı ve çoğalma hızını etkileyen unsurların araştırılması hedeflenmiştir. Heterotrofik biyokütlenin anoksik koşullardaki davranışının ortaya konması amacı ile paralel çalıştırılan aerobik ve anoksik reaktörlerde elektron tüketim hızı ve KOİ ölçülerek kinetik ve stokiometrik katsayılar arasındaki farklılık ortaya konmuştur. Yapılan ölçümler ile denitrifikasyon hızları belirlenmiştir. Ayrıca kesikli reaktörlerde çözünmüş ve partiküler inert KOİ deneysel olarak belirlenmiştir. Deri

endüstrisi atıksularına yaygın olarak uygulanan ön arıtma alternetifi olan kimyasal arıtmanın biyolojik karakterizasyonu ne şekilde etkileyebileceğinin ortaya konması için çalışmanın her aşamasında, kimyasal arıtılmış atıksu üzerinde de benzer çalışmalar yürütülmüştür.

5.1 HETEROTROFİK MİKROORGANİZMALAR İLE YÜRÜTÜLEN DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

Çalışmada Tuzla Organize Deri Sanayii Bölgesi ortak arıtma tesisi ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde çalışmalar sürdürülmüştür. Bütün analizler sistem çıkışından alınan 24 saatlik debi orantılı kompozit numuneler üzerinde yapılmıştır. Atıksuların biyolojik arıtılabilirlik açısından karakterizasyonunun ortaya konulması amacı ile ön çöktürme sonrası atıksuları ele alınmıştır. Bölge ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.5.2’de verilmiştir. Bölgede tesislerden kaynaklanan atıksu akımlarının ayrımı hali hazırda yapılamamaktadır. Arıtma tesisine gelen atıksular ızgara, kum tutucu, havalandırmalı dengeleme ünitelerini takiben ön çöktürme sonrası biyolojik arıtma ünitesine verilmektedir. Ön çöktürme çıkışı atıksularının karakterizasyonundaki değişimin ortaya konulması için atıksular üzerinde 1 yıl boyunca 23 adet numune üzerinde karakterizasyon çalışmaları sürdürülmüştür. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir. Karakterizasyon çalışması sonucu incelenen örneklerde toplam KOİ 733-3045 mg/l, çözülmüş KOİ 245-1665 mg/l, toplam TKN 107-287 mg/l, çözülmüş TKN 89-245 mg/l, NH₃-N 73-204 mg/l, toplam fosfor 1.15-11.3 mg/l, alkalinite 440-1780 mg/l, AKM 190-1405 mg/l, UAKM 40-875 mg/l, sülfür 4-116 mg/l, krom 10-140 mg/l, pH 7.1-8.5 aralığında değiştiği görülmektedir. Bu parameterlerin ortalama değerleri toplam KOİ 2147 mg/l, çözülmüş KOİ 1167 mg/l, toplam TKN 217 mg/l, çözülmüş TKN 183 mg/l, NH₃-N 158 mg/l, toplam fosfor 5.11 mg/l, alkalinite 1202 mg/l, AKM 755 mg/l, UAKM 476 mg/l, sülfür 30.3 mg/l, krom 44.1 mg/l, pH 7.82 olarak belirlenmiştir.

Atıksuyun içermiş olduğu kolay ayrışabilir organik maddenin ve kinetik-stokiyometrik sabitlerin belirlenebilmesi için EKAMA ve MARAIS (1986), KAPPELER ve GUJER (1992) tarafından önerilen yöntemler kullanılmıştır.

Tablo 5.1-Devi Endüstrisi Atıksu Karakterizasyondaki Bir Yıllık Değişim.

Tarih	KOİ mg/l		TKN mg/l		NH ₄ ⁺ -N mg/l		Top. P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ² mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.									
06/01/95	1386	558	168	136	112	1.65	660	605	440	440	18	35.5	7.3
16/01/95	733	245	107	89	73	4.9	440	490	350	350	8	45	7.9
01/02/95	2352	1240	287	185	129	4.1	680	485	385	385	34	36	8.5
16/02/95	2500	1296	256	218	171	4.65	920	850	605	605	26	65	7.5
28/02/95	2572	1408	252	245	204	1.15	892	1005	640	640	28	70	7.3
16/03/95	2407	1260	183	159	158	1.8	883	765	520	520	4	29	7.3
17/04/95	1266	958	275	160	140	4.25	900	470	337	337	12	20	7.5
05/05/95	1890	476	204	201	184	4.1	1174	843	463	463	16	30	7.1
23/05/95	2746	1244	211	204	170	5.4	1341	616	412	412	27	23	7.7
14/06/95	1970	1476	224	210	199	4.1	1470	338	224	224	8	11.5	7.8
19/06/95	1487	1090	220	186	178	5.4	1632	367	218	218	12	14	8.1
05/07/95	1920	1310	221	186	168	8.1	1632	685	385	385	22	35	7.9
17/07/95	1598	978	146	114	114	5.3	1020	190	40	40	38	10	7.8
25/07/95	2500	1218	185	156	136	6	1295	562	372	372	22	46	7.8
04/09/95	2174	1300	194	172	160	4.6	1655	790	315	315	58	50	8
29/09/95	1992	1313	238	205	186	6	1780	770	430	430	116	40	8
23/10/95	2296	1365	277	220	188	5	1768	936	612	612	38	15	8.2
30/10/95	2285	1370	238	200	194	6.72	1716	912	600	600	80	42.7	8.3
13/11/95	2860	1300	230	190	158	6	1384	1405	875	875	18	140	8
27/11/95	2635	1200	200	172	150	4	1205	1160	805	805	33	75	7.75
12/12/95	3045	1665	210	165	136	11.3	1060	1230	740	740	46	60	8.4
18/12/95	2670	1360	230	200	150	6.4	920	1000	635	635	22	62	8
25/12/95	2100	1222	240	230	175	6.5	1230	880	545	545	10	59	7.58
Ortalama	2147	1167	217	183	158	5.11	1203	755	476	476	30.3	44.1	7.82
Maks.	3045	1665	287	245	204	11.3	1780	1405	875	875	116	140	8.5
Minim.	733	245	107	89	73	1.15	440	190	40	40	4	10	7.1

Debi orantılı kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

Deneylerde kullanılan biyokütleinin aklımasyonu, Tuzla Organize Sanayii bölgesi ortak arıtma tesisinden alınan biyolojik çamur ile çamur yaşı 10 gün alınarak yapılmıştır. Atıksu fosfor açısında yetersiz olduğu için aklımasyon reaktörüne ve deney reaktörlerine K_2HPO_4 , KH_2PO_4 ilave edilmiştir. Deneyler Tuzla Organize Sanayii Bölgesi ön çöktürme sonrası atıksuları ve kimyasal arıtılmış atıksular üzerinde yürütülmüştür. Kimyasal çöktürme laboratuvarında jar-test uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal çöktürmede $FeCl_3$, $FeSO_4$ tuzları ve alım tuzu kullanılarak, kireç ile pH 8.5'a ayarlanmıştır. pH'nın 8.5'a ayarlanmasının nedeni kimyasal çöktürme sırasında kromunda çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Koagülant yardımcısı olarak anyonik polielektrolit kullanılmıştır Kimyasal çöktürme sonucu çıkış akımında KOİ 1100 mg/l civarına düşmektedir. AKM konsantrasyonunun ise 200 mg/l civarında olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.2). Kolay ayrışabilir organik madde deneyine paralel olarak çözünmüş KOİ ölçümleride yapılarak heterotrofların dönüşüm oranı bulunmuştur. Yürütülen 11 set deneyde kullanılan atıksuyun karakteri Tablo 5.3'de verilmektedir. Deneylerde kullanılan atıksuyun karakteri,

Tablo 5.2 İstanbul Aydınli Organize Deri Sanayii Bölgesi (Tuzla) Kimyasal Çöktürme Sonrası Atıksu Karakteri ve Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Parametre	Ön Çöktürme Çıkışı (mg/l)	Kimyasal Çöktürme Çıkışı (mg/l)
Toplam KOİ	2255	1075
Çözünmüş KOİ	1290	1035
AKM	768	157
UAKM	467	56
Toplam TKN	214	197
Çözünmüş TKN	180	175
NH ₃ -N	164	164
Toplam P	5.9	1.8
Alkalinite	1417	1140
Sülfür	37	10
Toplam Cr	40	0.03
pH	7.9	8.4

Tablo 5.3-Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu.

Set No.	KOİ mg/l		TKN mg/l	NH ₄ ⁺ -N mg/l	Top P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ²⁻ mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.							
Set 1	2500	1295	256	218	4.7	920	850	605	26	65	7.5
Set 2	2410	1260	183	159	1.8	885	765	520	4	29.4	7.3
Set 3	2745	1245	211	204	5.4	1340	615	410	27	23	7.7
Set 4	1920	1300	221	186	8.1	1630	685	385	22	35	7.9
Set 5	2175	1300	194	172	4.6	1655	790	315	58	50	8.0
Set 6	2285	1370	238	200	6.7	1715	910	600	80	42.7	8.3
Set 7	2155	1415	193	160	6.4	1875	1110	680	22	30	8.6
Set 8	2290	1065	238	196	-	1425	1310	650	36	62.5	7.9
Set 9	1600	980	146	114	5.3	1020	190	40	38	40	7.8
Set 10	2500	1220	185	156	6.0	1295	560	370	22	46	7.8
Set 11	2295	1365	277	220	5.0	1770	935	610	38	15.3	8.2
Ortalama	2263	1256	213	176	5.4	1385	753	454	32.8	39.89	7.9
Maksim.	2745	1370	277	220	8.1	1875	1310	680	80	65	8.6
Minim.	1600	980	146	114	1.8	885	560	40	4	15.3	7.3

Debi oranlıli kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

ortalama toplam KOİ 2263 mg/l, çözünmüş KOİ 1256 mg/l, toplam TKN 213 mg/l, çözünmüş TKN 176 mg/l, NH₃-N 162 mg/l, toplam fosfor 5.4 mg/l, alkalinite 1385 mg/l, AKM 753 mg/l, UAKM 454 mg/l, sülfür 32.8 mg/l, krom 39.89 mg/l, pH 7.9 olarak belirlenmiştir.

EKAMA ve MARAIS (1986), yöntemi ile aklımasyon reaktöründen alınan biyokütle ile seçilen bir F/M (C_{T1}/X_{T1}) oranında aerobik koşullarda kesikli reaktörler işletilerek zamana karşı OTH (oksijen tüketim hızı) ölçümleri yapılmıştır. Çalışmaya paralel olarak, KAPPELER ve GUJER (1992) yöntemine göre yaklaşık F/M (C_{T1}/X_{T1}) oranı 4 olan kesikli sistemlerde OTH ölçümleri yapılarak biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak maksimum çoğalma hızı, μ_H belirlenmiştir. Her iki deney paralel yürütülerek biyokütlenin aktivitesi belirlenmiştir. Kolay ayrışabilir organik madde konsantrasyonunun, S_{S1} ön çöktürme sonrası atıksulardaki ve kimyasal çöktürme sonrası atıksulardaki oranı Tablo 5.4'de verilmiştir. Tablo 5.5'de deneysel olarak belirlenen kinetik ve stokiometrik sonuçlar özetlenmiştir. Set 5 (Şekil 5.1 a-c) referans alınarak kolay ayrışabilir organik madde S_S , OTH profili ve KOİ ölçüm sonuçları ile dönüşüm oranı Y_H , gerekli hacim düzeltmeleri yapılarak hesaplanmıştır.

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.59 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$354 = \frac{1}{1 - Y_H} 126.163 \Rightarrow Y_H = 0.64 \text{ mg KOİ / mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/mg KOİ}$$

$$S_{S1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (101.4) \frac{(1 + 0.42)}{1} = 400 \text{ mg KOİ/l}$$

KAPPELER ve GUJER (1992), yöntemi kullanılarak 5.set'e ait maksimum çoğalma hızı 2.1 gün⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 5.1). Aktif biyokütlenin oranı, f_a 'nın

Tablo 5.4-KOİ Fraksiyonlarının Belirlenmesi, S_{SI}

Set No	Numune Şekli	C _{Tİ} /X _{Tİ}	g KOİ/g UAKM	C _{Tİ}	S _{Tİ}	Giriş KOİ mg/l	S _C /S _{Tİ}	S _{SI} mg/l	S _{SI} /C _{Tİ}	%	S _{SI} /S _{Tİ}	S _{SI} /S _C
1	ÖÇ ¹	0.73		2500	1295			460	18.4	35.5		
2	KÇ	0.69						490	19.6	37.8		
3	ÖÇ	0.86		2410	1260			415	17.2	32.9		
4	KÇ	0.90						417	17.3	33		
5	ÖÇ	0.80		2745	1245			260	9.5	20.9		37.5
	KÇ	0.5		1920	1300	1200	0.72	400	18.4	30.8		
	ÖÇ	0.59		2175	1300			409	18.8	31.5		
	KÇ ²	0.96				1080	0.83	365				33.8
6	ÖÇ	0.55						350				32.4
	KÇ	1.10		2285	1470	1450	0.98	581	25.4	39.5		40.3
7	ÖÇ	0.49										33.1
	KÇ	0.45		2155	1415			530	24.6	37.5		30.9
8	ÖÇ	0.75		2290	1065	1180	0.83	375	16.4	35.2		29.7
	KÇ	0.40				1010	0.94	300				34.8
9	KÇ	0.72		1600	980	775	0.79	270				30.8
10	KÇ	1.40		2500	1220	875	0.72	270				34.3
	ÖÇ	0.53						300				40.5
11	KÇ	0.84		2295	1365	1160	0.85	470				
Ortalama		0.7		2285	1298	1091	0.83	434	18.5	33.5		34.4
Maksimum		1.4		2745	1660	1450	0.98	581	25.4	39.5		40.5
Minimum		0.4		1600	980	775	0.72	260	9.5	20.9		29.7

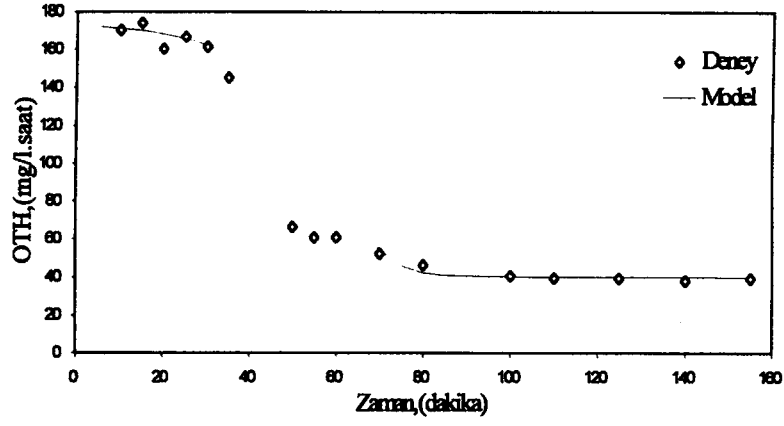
¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

Ortalamlar aritmetik ortalama olarak verilmiştir

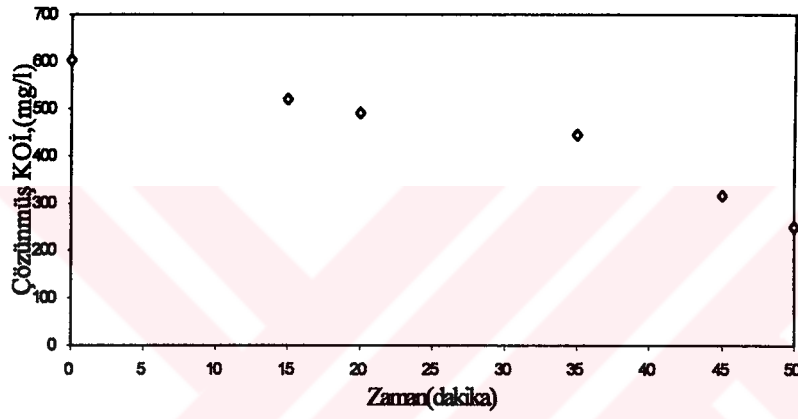
Tablo 5.5 -Kinetik ve Stokiyometrik Sabitler.

Set No.	Numune Şekli	F/M g KOİ/g UAKM	Y_H g hücresel KOİ/g KOİ	μ_H gün ⁻¹ ÖÇ KÇ	b_H gün ⁻¹ ÖÇ KÇ	K_S mg/l ÖÇ KÇ	K_A mg KOİ/mg hücre KOİ-gün ÖÇ KÇ	K_X mg KOİ/mg hücre KOİ KÇ
1	ÖÇ ¹	0.73	0.64	2	-	25	1.5	0.23
2	ÖÇ	0.69	0.64	2	-	25	1.5	0.20
3	ÖÇ	0.86	0.64	2.1	-	30	1.05	0.50
4	KÇ	0.90	0.64	2.3	-	30	1.05	0.50
5	ÖÇ	0.80	0.64	2.5	-	30	1.0	0.55
	KÇ ²	0.5	0.67	-	4.5	-	-	0.04
		0.59	0.64	2.5	-	30	0.9	-
		0.96	0.62	2.5	-	30	0.9	0.40
6	ÖÇ	0.55	0.66	-	5.6	-	-	0.05
	KÇ	1.10	0.63	2.3	-	30	0.9	0.05
7	ÖÇ	0.49	0.71	-	4	-	-	-
	KÇ	0.45	0.64	1.75	-	30	0.45	0.10
8	ÖÇ	0.75	0.66	1.80	-	15	0.60	0.10
9	KÇ	0.40	0.64	-	1.5*	-	-	-
10	KÇ	0.72	0.62	-	1.6*	-	-	-
11	KÇ	1.40	0.61	-	5.2	-	-	-
Ort		0.53	0.61	2.2	4.3	28	0.90	0.30

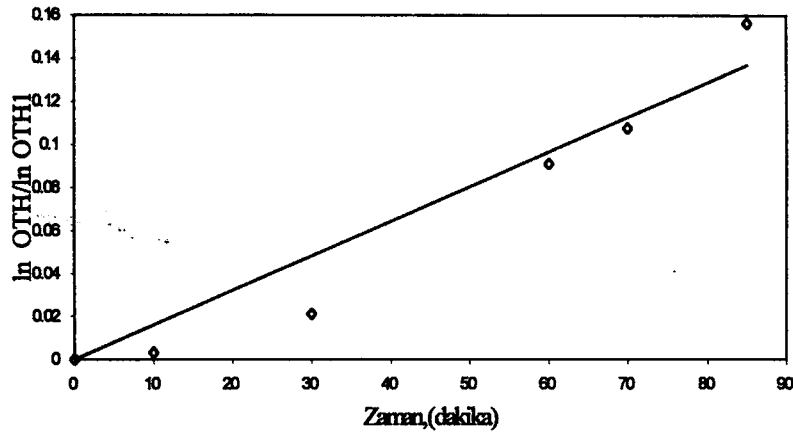
¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı
Ortalamlar aritmetik ortalama olarak verilmiştir



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1 5.set ön çöktürme sonrası atıksuyuna ait deney sonuçları

(a) OTH'nın zamanla değişimi (set 5)

(b) Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (set 5)

(c) $\ln OTH / \ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (set 5)

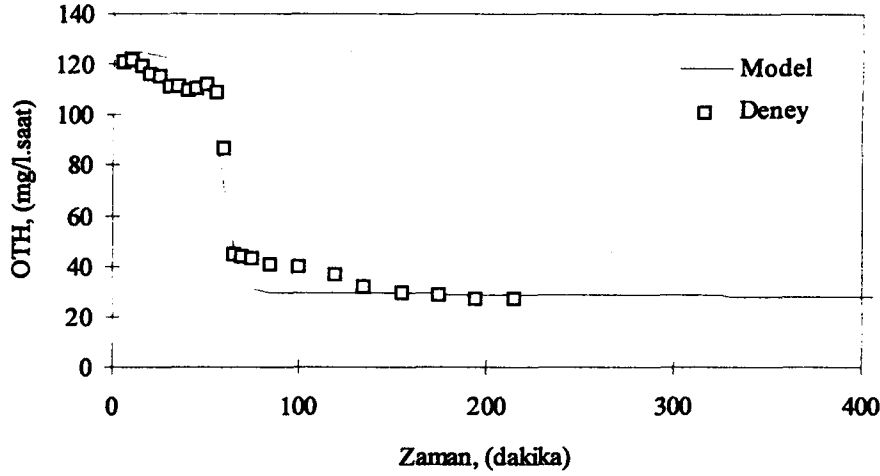
belirlenebilmesi için, EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi ile KAPPELER ve GUJER (1992) yönteminin OTH ölçümleri birlikte değerlendirilmiştir. Maksimum çoğalma hızı kullanılarak, EKAMA ve MARAIS (1986) yönteminden OTH profilinde elde edilen ilk OTH değeri kullanılarak, aktivite katsayısı, $f_a=0.80$ olarak hesaplanmıştır.

$$\hat{\mu}_H = 2.1 = \frac{0.43 \text{ mg UAKM / mg KOİ}}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \cdot \frac{170.4 \text{ mg / l.saat} \cdot 24 \text{ saat / gün} \cdot 1.42 \text{ l}}{f_a \cdot 3690 \text{ mg UAKM / l}} \Rightarrow f_a = 0.80$$

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik karakterizasyonunun belirlenmesi için respirometrik ölçüm yöntemleri kullanılarak S_s , $\hat{\mu}_H$, b_H belirlenmiştir. Atıksu yapısında bulunan yavaş ayrışabilir organik maddelerin hidroliz hızı respirometrik ölçümlerle belirlenememektedir. Bu amaçla çok bileşenli içsel solunum yaklaşımı kullanılarak karbon gideren askıda çoğalan sistemler için Bölüm 3.4.1.1.'de verilen model matrisinden elde edilen reaksiyon ifadelerinin 4. derece Runge Kutta metodu ile çözümünü yapan Basic programlama dili ile yapılmış olan bir program hazırlanmıştır ve Ek A'da verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen OTH profilleri ve model kullanılarak eğriye uydurma (curve fitting) yöntemi ile k_h , K_X , K_S kinetik sabitleri belirlenmiştir. 1-11 setleri için model yardımı ile elde edilen kinetik sabitler k_h , K_X , K_S Tablo 5.5'de verilmiştir.

Deri endüstrisi atıksularının modellenmesinde, özellikle hidrolizi karakterize eden ikinci platonun simülasyonunda başarılı olunamadığı görülmüştür (Şekil 5.2).

DOLD ve MARAIS (1986) tarafından önerilen modelde, partiküler organik madde olarak tanımlanan, biyolojik olarak yavaş ayrışabilen kısmın, partiküler boyutlarına göre çok sayıda çözünmüş, kolloidal ve kompleks yapıda büyük organik partiküllerden oluştuğu belirtilmiştir. Bu partiküllerinde hidroliz hızlarında birbirinden farklı olması beklenmektedir. Deri endüstrisi atıksularının modellenmesinde, özellikle hidrolizi karakterize eden ikinci platonun simülasyonunda başarılı olunamaması modelleme çalışmalarında yeni yaklaşımlar gerektirmektedir. DOLD ve MARAIS,(1986) tarafından önerilen model çerçevesinde



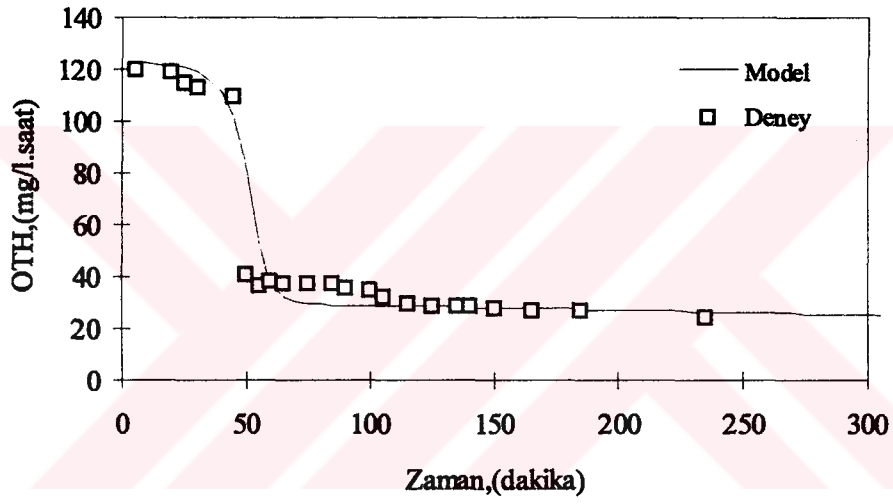
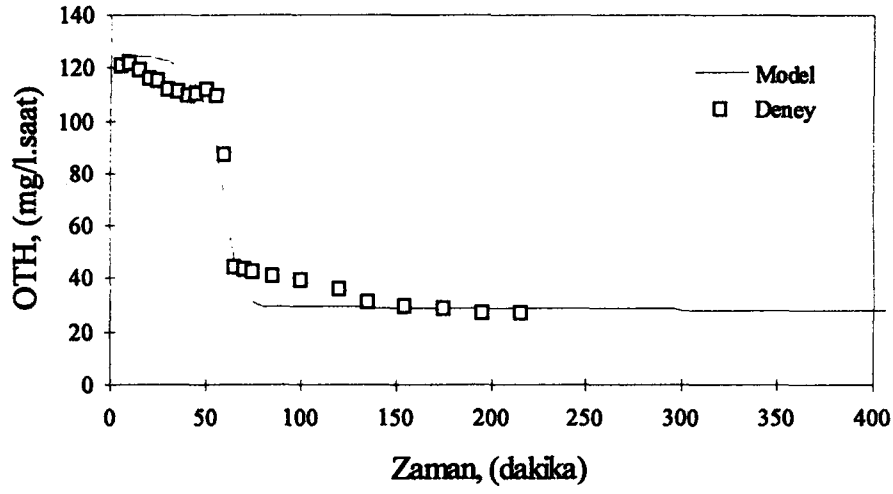
Şekil 5.2 Deri endüstrisi atıksuyu model ve deney sonucu (8. set)

ayrışan organik maddenin, hızlı hidroliz olabilen ve yavaş hidroliz olabilen organik madde şeklinde sınıflandırılması yapılmıştır. Yavaş ayrışan organik maddenin ve partiküler maddenin hidroliz hızlarının ve doygunluk sabitlerinin sırasıyla k_{hs} , K_{XS} , k_h , K_X olduğu ve doygunluk ifadesinin bu modelde de geçerli olduğu kabul edilmiştir. Tablo 5.6'da modifiye edilmiş içsel solunum yaklaşımının matrisi verilmektedir.

EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi çerçevesinde toplam ve süzölmüş atıksuda oksijen tüketim hızı değerleri ölçölmüştür. Süzölmüş atıksuda biyolojik olarak ayrışabilen organik madde olarak sadece kolay ayrışabilir KOİ ve çözülmüş yavaş ayrışabilir KOİ bulunduğu için, deneysel olarak belirlenen büyüklükler ve OTH profili kullanılarak eğriye uydurma yöntemi yardımı ile K_S , k_{hs} , ve K_{XS} kinetik sabitleri bulunmuştur. Elde edilen kinetik sabitlerde kullanılarak, toplam atıksu profili üzerinde k_h ve K_X kinetik sabitleri belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksularında bulunan yavaş ayrışabilen organik maddenin hidroliz hızı, yavaş ayrışabilen organik maddenin tek bir bileşen olması ve iki bileşenden oluşması hali için incelenmiştir. İncelenen atıksuyun karakterizasyonu Tablo 5.7'de verilmiştir. Tablo 5.8'de deney sonuçları özetlenmiş ve Tablo 5.9'da hidroliz hız sabitleri verilmiştir. Tablo 5.10 ise yavaş ayrışan organik maddenin hidroliz hızının tek bir sabit ile belirlenmesi sonucu elde edilen değerler özetlenmiştir.

Tablo 5.6 Modifiye edilmiş içsel çözünüm yaklaşımı kullanılan karbon gideren aktif çamur sisteminin proses kinetiği ve stokiometrisi (ORHON ve diğ., 1997)

Bileşen →	1	2	3	4	5	6	7	Proses Hızı ML ⁻³ T ⁻¹
Proses ↓	S _s	S _H	X _s	X _H	X _p	X _p	S ₀	
Çöğalma	$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{(1-Y_H)}{Y_H}$	$\hat{\mu}_H \frac{S_s}{(K_s + S_s)} X_H$
Çözünmüş ve yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi	1	1						$k_{ls} \frac{S_H / X_H}{(K_{xs} + S_H / X_H)} X_H$
Partiküller ve yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi	1		1					$k_h \frac{X_s / X_H}{(K_x + X_s / X_H)} X_H$
Ölüm				-1	f _{EX}	f _{ES}	-(1-f _{EX} -f _{ES})	b _H X _H
Parametre, ML ⁻³	KOİ	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	KOİ	KOİ	O ₂	



Şekil 5.3 Deri endüstrisi atıksuyu model ve deney sonucu (8. set)

(a) Tek bileşen (X_S)'in hidrolizi

(b) Çok bileşenli (S_H) ve (X_S)'in hidrolizi

Tablo 5.7-Hidroliz hızının belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonu

Set No	KOİ mg/l	TKN mg/l	NH ₄ ⁺ -N mg/l	Top. P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ² mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.						
7	2155	1413	193	160	160	1875	1110	680	30	8.6
8	2290	1065	238	196	179	1426	1310	650	62.5	7.9
12	1630	1400	202	193	164	900	330	197	15.8	7.7
13	1631	1258	265	235	164	750	438	328	10.5	8.4
14	2190	1585	280	255	175	900	535	370	15	7.98
Ort.	1980	1344	235	208	168	1170	745	445	23.96	8.12
Mak.	2290	1585	280	160	160	1875	1310	680	62.5	7.7
Min.	1630	1065	193	255	179	750	438	197	10.5	8.6

Debi orantılı kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

Tablo 5.8 Deri Endüstrisi atıksuları üzerinde hidroliz hız sabitlerinin bulunması çalışmalarında kullanılan atıksu karakterizasyonu

Set No	C _{Ti} /X _{Ti}		T °C	S _s		μ _H (1/gün)	Y _H	
	mg KOİ/mg UAKM	KÇ		ÖÇ	KÇ		(mg KOİ/mg KOİ)	KÇ
7	0.59	0.45	17	530	365	1.75	0.71	0.64
8	0.75	0.4	16	375	300	1.8	0.66	0.64
12	0.57	0.52	14	320	272	2.1	0.69	0.68
13	0.7	0.84	17	175	123	1.7	0.62	0.6
14	1.82	0.83	15	250	218	2.2	0.68	0.68

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

Tablo 5.9 Deri endüstrisi atıksuyu model sonuçları

Set No	K_s (mg KOI/l)		k_{as} (1/gün)		K_{xs} mg KOI/mg KOI		k_a (1/gün)		K_x mg KOI/mg KOI	
	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
7	30		0.7		0.1		0.23		0.1	
8	15		1.4		0.1		0.1		0.1	
12	10		1.6		0.4		0.1		0.1	
		10		1.6		0.55		0.1		0.1
13	10		0.55		0.065		0.2		0.06	
		10		0.8		0.11		0.4		0.11
14	10		1.15		0.14		0.6		0.55	
		10		1.15		0.14		0.35		0.15

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışıTablo 5.10 Sadece X_s Olması Hali İçin Atıksu Model Sonuçları

Set No	K_s (mg KOI/l)		k_a (1/gün)		K_x mg KOI/mg KOI	
	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
7	30		0.6		0.15	
		15		1		0.15
8	15		0.45		0.14	
		10		0.55		0.1
12	10		1.3		0.4	
		10		1.6		0.55
13	10		0.7		0.09	
		10		0.8		0.04
14	10		1.6		0.19	
		10		1.3		0.19

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

Çalışmanın ikinci aşamasında aklımasyon reaktöründe çamur yaşı 15 güne çıkartılmıştır. Çamur yaşının 15 güne çıkartılması ile sistemde nitrifikasyon bakterilerinin çoğalması amaçlanmıştır. Ancak 15 günlük çamur yaşının yetersiz olması dolayısıyla ile nitrifikasyon için ayrı bir reaktör kurularak çamur yaşı 20 günde aklımasyon gerçekleştirilmiştir. Heterotrofik mikroorganizmaların aerobik ve anoksik koşullara adaptasyonunun ve kinetik-stokiyometrik sabitlerin belirlenmesi için çamur yaşı 15 gün olarak belirlenen reaktörler doldur-boşalt sistemler şeklinde bir gün aerobik, bir gün anoksik olarak beslenmiştir. Aklımasyon reaktöründen alınan biyokütle ile EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi çerçevesinde, seçilen bir F/M (C_{T1}/X_{T1}) oranında aerobik ve anoksik koşullarda kesikli reaktörler kurularak zamana karşı OTH ve NTH değişimi izlenmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak KAPPELER ve GUJER (1992) yöntemine göre aerobik koşullarda kesikli olarak oksijen tüketim hızı ölçülmüştür. Deney sonunda biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak maksimum çoğalma hızı (μ_H) belirlenmiştir. Her iki yöntemin karşılaştırılması ile biyokütlenin aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elektron alıcıları tüketimi ile Bölüm 3’de belirtilen esaslar çerçevesinde S_{SO} , η_g , η_h , k_1 , k_2 , k_3 değerleri hesaplanmıştır. Bu analizlerin yapıldığı atıksuların karakterizasyonu Tablo 5.11’de verilmiştir. Tablo 5.12’de deney sonuçları, Tablo 5.13’de kinetik ve stokiyometrik sabitler özetlenmiştir. Tabloların oluşturulmasına esas teşkil eden hesap yöntemi Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilen 13.set deney verileri üzerinde aşağıda açıklanmıştır.

Tablo 5.11-Heterotrofların aerobik-anoksik koşullara adaptasyonunun belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonu

Set No	KOİ mg/l		TKN mg/l		NH ₄ ⁺ -N mg/l	Top. P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ² mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.								
12	1630	1400	202	193	164	4.2	900	330	197	27	15.8	7.7
13	1631	1258	265	235	164	5.6	750	438	328	30	10.5	8.4
14	2190	1585	280	255	175	6.3	900	535	370	42	15	7.98
15	2150	1335	246	200	177	7.2	2045	905	515	48	38	7.86
16	2175	1660	229	181	169	11.5	1470	795	415	66	40	7.8
Minim.	1630	1258	202	181	164	4.2	750	330	197	27	10.5	7.7
Maksm.	2190	1660	280	255	177	11.5	2045	905	515	66	40	8.4
Ort.	1955	1448	245	213	170	6.96	1213	600	365	43	23.86	7.9

Debi orantılı kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

Tablo 5.12 Hetetrof mikroorganizmalar ile yürütülen deney sonuçları

Set No	C _{Ti} /X _{Ti} mg KOI/mg UAKM		T °C		S _{So} (NTH) (mg/l)		S _{So} (OTH) (mg/l)		μ _H (1/gün)		Y _N (mg KOI/mg KOI)		Y _{ND} (mg KOI/mg KOI)	
	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
12	0.57		14	320	322		2.1		0.69		0.42			
13	0.68	0.52	14.5	175	162	262	1.7	1.84	0.62	0.68	0.42		0.46	
14	1.82	0.84	17.5	250	240	162	2.2	1.5	0.68	0.6	0.49		0.49	
15	0.35	0.83	15	218	230		2.7	1.84	0.66	0.68	0.46		0.46	
	0.63		20	430	415		2.7		0.65		0.47			
	0.61		19.5	385	395		2.7		0.665		0.44			
16	0.51		21	460	440		-		0.67		0.48			
			22	424	448		2.2	4.5		0.66				
		0.74	22.5	297	501								0.53	

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı

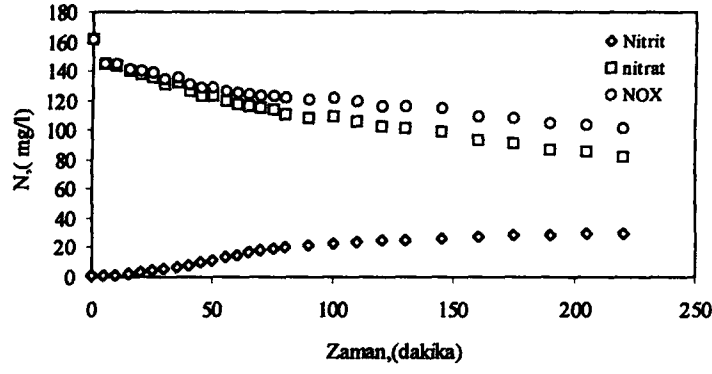
² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

Tablo 5.13 Hetetrof mikroorganizmalar ile yürütülen deney sonucunda elde edilen kinetik ve stokiyometrik sabitler

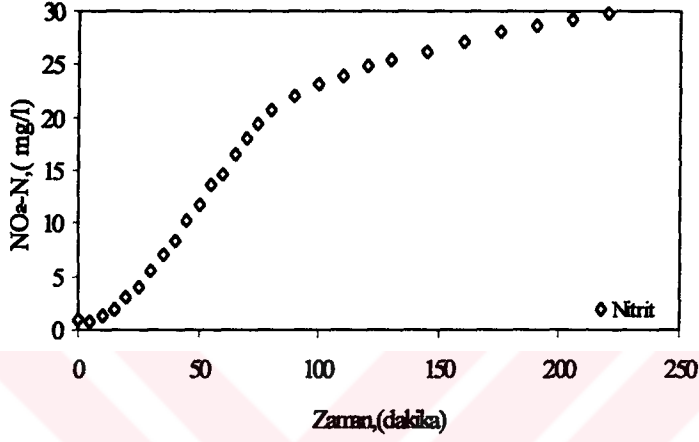
Set No	C_T/X_T mg KOI/mg UAKM	T °C	η_s		η_h		k_1		k_2		k_3
			ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	
12	0.57	14	0.5	0.59	0.72	0.87	0.031	0.027	0.0045	0.006	-
13	0.68	14.5	0.25	0.52	0.55	0.86	0.018	0.015	0.005	0.007	-
14	1.82	17.5	0.81	0.53	0.68	0.43	0.038	0.032	0.009	0.0032	-
15	0.35	15	0.3	0.46	0.6	0.93	0.016	0.0254	0.0054	0.0099	-
	0.63	20	0.46	0.48	0.93	1.27	0.041	0.0758	0.0099	0.0189	0.0105
	0.61	19.5	0.48	0.43	1.05	1.12	0.032	0.0146	0.0072	-	0.0072
16	0.51	21	0.43	0.45	1.05	1.12	0.032	0.0186	-	-	-
		22	0.43	0.45	1.05	1.12	0.032	0.0186	-	-	-
		22.5	0.74	0.45	1.05	1.12	0.032	0.0186	-	-	-

¹ ÖÇ : Öç çıkarma çıkışı

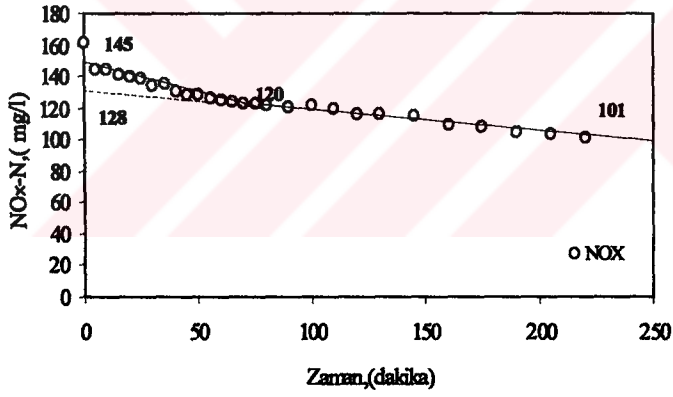
² KÇ : Kimyasal çıkarma çıkışı



(a)



(b)

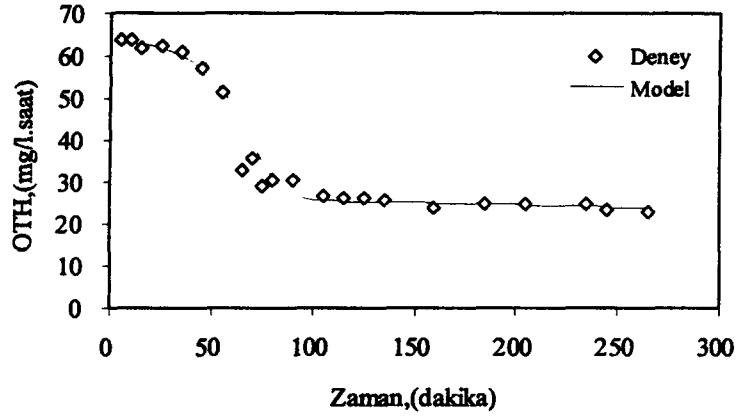


(c)

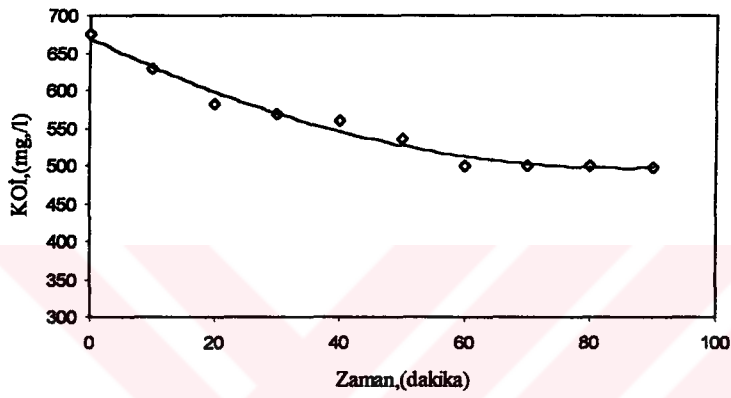


(d)

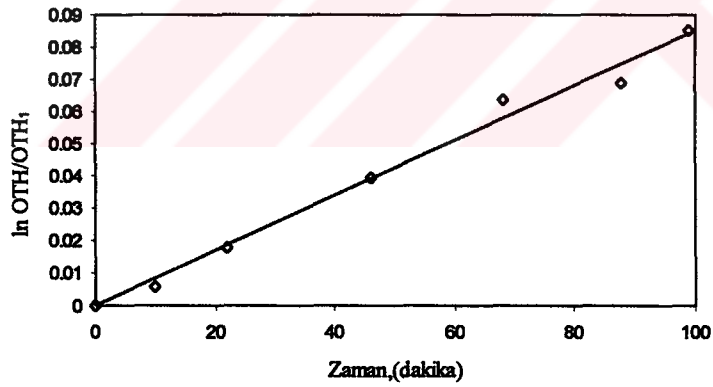
Şekil 5.4 13.Sete ait anoksik reaktörden elde edilen deney sonuçları (kimyasal çöktürme sonrası)
(a) N profilleri, (b) NO_2^- -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözülmüş oksijen profili



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.5 13.Sete ait aerobik reaktörden elde edilen deney sonuçları (kimyasal çöktürme sonrası)
(a) OTH profilleri, (b) Çözünmüş KOİ profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ profili

Aerobik ve anoksik ortamlarda dönüşüm oranı elektron alıcısı tüketiminin zamanla değişimini veren profilin ve bu deneye paralel yürütülen çözünmüş KOİ değerlerinin kullanılması ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Aerobik koşullarda heterotroların dönüşüm oranı

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O$$

$$676 - 501 = \frac{1}{1 - Y_H} * 69.825$$

$$Y_H = 0.6 \text{ mg KOİ/mgKOİ}$$

şeklinde belirlenerek

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

hesaplanan dönüşüm oranı ile belirlenen kolay ayrışabilir KOİ (S_s),

$$S_s(\text{OTH}) = \frac{50.83}{1 - 0.6} * \frac{1.275}{1} = 262 \text{ mg/l}$$

olarak bulunmuştur. Anoksik koşullarda elde edilen deneysel verilerle,

$$\Delta N = (177 - 139)0.95 = 36.1 \text{ mgN/l}$$

$$36.1 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (839 - 648)$$

$$Y_{HD} = 0.46 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.46} (177 - 140) \frac{0.7 + 0.273}{0.7} = 272 \text{ mg/l}$$

elde edilmiştir.

η_g ve η_h ise çoğalma ve hidroliz fazlarını karakterize eden elektron alıcısı tüketim hızlarının birbirlerine oranlarını yansıtmaktadır. Bunun sonucu olarak

$$\eta_g = 2.86 \frac{\frac{(177 - 139) \text{ mgN/l}}{55 \text{ dakika}} 60 \text{ dakika / saat}}{80 \text{ mg/l.saat}} = 1.482$$

$$\eta'_s = 1.482 = \frac{1 - 0.46 \cdot 0.68}{1 - 0.68 \cdot 0.46} \eta_s$$

$$\eta_s = 0.594$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(139 - 103.7) \text{ mg N / l}}{(300 - 55) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{28.46 \text{ mg / l.saat}} = 0.8687$$

bulunmaktadır.

Denitrifikasyon hızlarının (k_1 , k_2 , k_3) belirlenmesi için biyokütlenin aktif kısmının bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi ile birlikte KAPPELER ve GUJER(1992) yönteminden elde edilen OTH profillerinden yararlanılmıştır. 13. set'de Şekil 5.5c'de gösterilen profil ile bu sete ait $\hat{\mu}_H$ değerlerinin 1.85 gün^{-1} olduğu belirlenmiştir. Bu değer EKAMA ve MARAIS(1986) yöntemi profilinin değerlendirilme esaslarında dikkate alındığı zaman (Şekil 5.5a)

$$\hat{\mu}_H = 1.85 \text{ l / gün} = \frac{\frac{1 - 0.68}{1 - 0.68 \cdot 1.48} \cdot 80 \cdot 24}{1557 f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$

olarak hesaplanmaktadır. Bu sonuç aktif biyokütle bazında denitrifikasyon hızlarının hesaplanmasında kullanıldığında,

$$k_1 = \frac{(177 - 139) \text{ mg N / l}}{55 \text{ dakika}} \cdot \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.991557 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0267$$

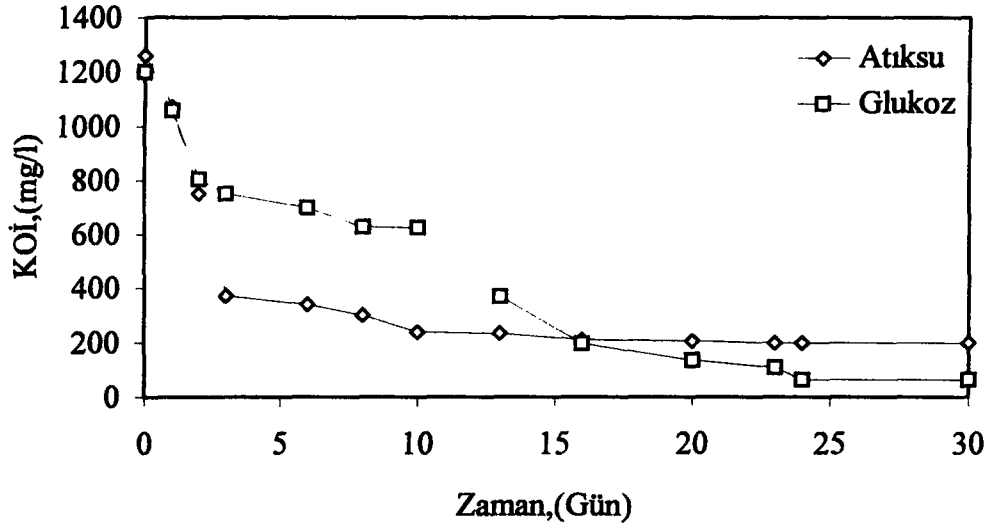
$$k_2 = \frac{(139 - 103.7) \text{ mg N / l}}{(300 - 55) \text{ dakika}} \cdot \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.991557 \text{ mg UAKM / l}} = 0.00557$$

olarak bulunmaktadır.

İnert Organik Madde Bileşenlerinin Belirlenmesi

Çözünmüş inert organik madde miktarının belirlenmesi için iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Kullanılan yöntemlerin biri atıksu ve glukoz üzerinde yürütülmüştür. Deneyde kullanılacak mikroorganizmaların atıksu ve glukozla alıştırılması amacıyla ile 2 lt hacimli reaktörler % 50 atıksu ve % 50 glukoz ile beslenmiştir. Atıksu içerisinde yeterince fosfor olmaması dolayısıyla mikroorganizmaların çoğalması için fosfor ve eser element, çözelti A ve B olarak sisteme verilmiştir. Aynı KOİ konsantrasyonuna sahip 1.5 lt hacimli süzölmüş atıksu ve glukoz reaktörleri kurularak akline edilmiş biyokütleden 50 mg UAKM/l ilave edilmiştir. Zamana karşı KOİ konsantrasyonundaki değişim izlenerek, KOİ'nin sabit bir plato değerine ulaştığı noktada deney sonuçlandırılmıştır. Yöntemin esas % 50 atıksu ve % 50 glukozla akline olan biyokütlenin her iki reaktörde de aynı miktarda kalıcı KOİ üreteceğine dayanmaktadır. Bu kabul ile nihai KOİ değerleri arasındaki farktan S_{II} değeri hesaplanmıştır. Bu yöntemle belirlenen S_{II} konsantrasyonu Şekil 5.6'da verilen set 2'de hesaplanarak belirlenmiştir.

Zaman (gün)	Süzölmüş Atıksu KOİ (mg/l)	Glukoz KOİ (mg/l)
0	1260	1200
1	1070	1060
2	750	805
3	371	750
6	342	700
8	301	628
10	240	625
13	235	369
16	210	196
20	205	136
23	200	110
24	200	65
30	200	65



Şekil 5.6 Deri endüstrisi atıksularında S_I belirlemesi için elde edilen KOİ-Zaman profili

$$S_{T0} = 1260 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{G0} = 1200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 65 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{65}{1200} = 0.054$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) \cdot Y_{SP} = S_{R1}$$

$$S_I + (1200 - S_I) \cdot 0.054 = 200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_I + 68 - 0.054 \cdot S_I = 200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$0.946 \cdot S_I = 132$$

$$S_I = 140 \text{ mg KOİ/l}$$

Kullanılan yöntemlerin ikincisi ile atıksudaki partiküler inert (X_{II}) ve çözünmüş inert (S_{II}) konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu yöntemle toplam atıksu ile beslenen atıksuya aklime olmuş 50 mg UAKM/l biyokütle ile aşılana, 1.5 lt hacimli toplam atıksu ve süzölmüş atıksu içeren iki paralel kesikli reaktörde zamana karşı toplam ve süzölmüş KOİ ölçömleri izlenmiştir. KOİ ölçömlerinin en düşük değere ulaştığı ve artık değışmediğı noktada deneyler sonuçlandırılmıştır. Deney sonunda çözönmüş ve partiküler inert KOİ miktarı belirlenirken çözönmüş ve partiküler ürünlerde hesaplanmıştır. Şekil 5.7’de 11. sete ait toplam ve süzölmüş atıksu içeren reaktörlerde, toplam ve süzölmüş KOİ’nin zamanla değışimi verilmektedir.

Zaman (Gün)	C_{T1} KOİ(mg/l)	S_{T1} KOİ(mg/l)	C_{T2} KOİ(mg/l)	S_{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	2000	1600	1280	1280	1300
2	1846	830	1070	1062	1200
5	1826	548	1005	485	350
8	1260	476	850	470	345
9	1256	404	756	466	300
12	1200	395	720	395	275
14	1072	380	628	375	240
16	1050	405	628	358	210
19	1005	372	600	356	190
21	982	415	587	371	150
23	915	420	570	370	120
27	917	417	560	370	99
28	900	415	555	371	105
30	895	410	550	369	100
33	900	410	550	370	100

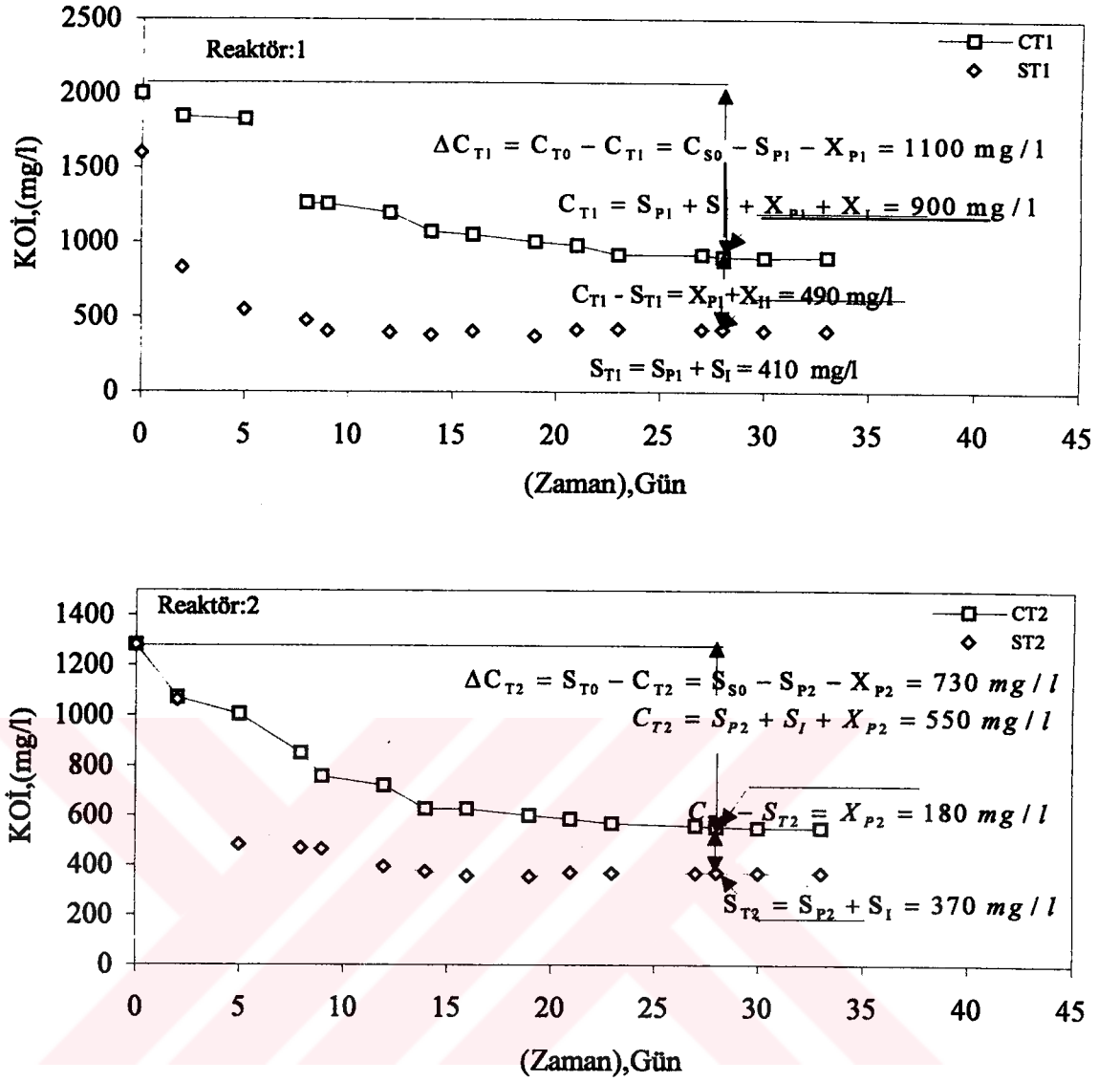
$$C_{T0} = 2000 \text{ mg KOİ/l} \quad S_{T0} = 1280 \text{ mg KOİ/l} \quad S_G = 1300 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 900 \text{ mg KOİ/l} \quad C_{T2} = 550 \text{ mg KOİ/l} \quad S_{PG} = 100 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 410 \text{ mg KOİ/l} \quad S_{T2} = 370 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 900 - 410 = 490 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 550 - 370 = 180 \text{ mg KOİ/l}$$



Şekil 5.7 Deri endüstrisi atıksularında S_{I1} ve X_{I1} belirlenmesi için toplam ve süzölmüş reaktörlerde zamana karşı izlenen toplam ve süzölmüş KOİ profilleri (set 11)
(Reaktör 1: toplam atıksu reaktörü; reaktör 2: süzölmüş atıksu reaktörü)

$$\Delta C_{T1} = 2000 - 900 = 1100 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1280 - 550 = 730 \text{ mg KOİ/l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 180 * \frac{1100}{730} = 270 \text{ mg KOİ/l}$$

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

$$X_I = (900 - 410) - 270 = 220 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} = 410 - 370 = 40 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{40}{\left(1 - \frac{730}{1100}\right)} = 120 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$900 = 120 + S_I + 220 + 270$$

$$S_I = 290 \text{ mg KOİ/l}$$

Deri endüstrisi atıksularında inert çözülmüş ve partiküler madde miktarının belirlenmesi için yapılan analizlerde kullanılan atıksuyun karakterinin değişimi Tablo 5. 14’de verilmiştir. Tablo 5.15’de deneysel olarak elde edilen inert partiküler ve çözülmüş madde miktarı özetlenmiştir.

İçsel solunum hızının belirlenebilmesi için yürütülen deneylerde başlangıç koşulu olarak biyokütle konsantrasyonu, 1500 mg UAKM/l olarak alınmıştır. Düşük miktarda organik madde ilave edilerek ve uygun aerobik koşullar sağlanarak, zamana karşı OTH hızı ölçülmüş ve ölçümlere, başlangıçtaki OTH değerinin 1/10’u elde

Tablo 5.14-S₁ ve X₁ belirlenmesinde kullanılan atıksuların karakterizasyonu.

Set No.	KOİ mg/l		TKN mg/l	NH ₄ ⁺ -N mg/l	Top P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ² mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.							
2	2410	1260	183	159	1.8	885	765	520	4	29.4	7.3
4	1920	1300	221	186	8.1	1630	685	385	22	35	7.9
5	2175	1300	194	172	4.6	1655	790	315	58	50	8.0
7	2155	1415	193	160	6.4	1875	1110	680	22	30	8.6
10	2500	1220	185	156	6.0	1295	560	370	22	46	7.8
11	2295	1365	277	220	5.0	1770	935	610	38	15.3	8.2
17	2034	1000	213	160	1.3	1075	1480	940	10	53	8.2
18	2446	1269	197	173	3.6	905	825	440	30	46	8.5
Ortalama	2242	1266	208	173	4.6	1285	894	533	25.75	38	8.1
Maksim.	2500	1415	277	220	8.1	1875	1480	940	58	53	8.6
Minim.	1920	1000	183	156	1.3	885	560	315	4	15.3	7.3

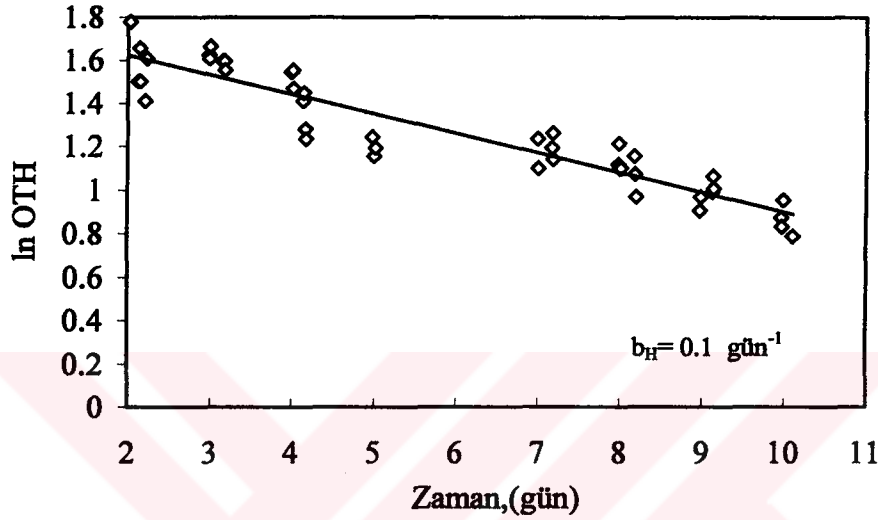
Debi oranlı kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

Tablo 5.15 Deri endüstrisi atıksularında belirlenen inert madde miktarı ve atıksu içerisindeki %'leri

Set	C _{тп}	S _{тп}	S _к	S _т		X _т
No	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	ÖÇ	KÇ	(mg/l)
2	2410	1260	-	140	-	270
4	1920	1300	-	219	-	110
5	2175	1300	1080	198	191	250
7	2155	1415	-	237	-	283
10	2500	1220	1180	123	122	-
11	2295	1365	-	290	-	220
17	2034	1000	-	270	-	359
18	2446	1269	-	234	-	276

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

edilinceye kadar devam edilmiştir. Laboratuvarında çamur yaşı 10 gün olan aklımasyon reaktörlerinden alınan biyokütlenin ölüm hızını belirlemek için respirometrik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.8'de içsel solunum hızının belirlenmesi için kullanılan grafik verilmiştir. İçsel solunum hızı iki set deneyde de oda sıcaklığında belirlenirken, bir set deneyde 20 °C'da ve bir set deneyde ise 10 °C'da inkübatörde sabit sıcaklıkta belirlenmiştir.



Şekil 5.8 Deri endüstrisi atıksuyunda b_H 'nın belirlenmesi (14-15 °C'da, oda sıcaklığı)

Tablo 5.16 Deri endüstrisi için respirometrik olarak belirlenen b_H değerleri

Set No	Sıcaklık (°C)	b_H (1/gün)
19	10 (sabit)	0.11
20	14-15	0.1
21	20 (sabit)	0.12
22	22-23	0.14

5.2 OTOTROFİK MİKROORGANİZMALAR İLE YÜRÜTÜLEN DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

Ototrofik mikroorganizmaların aklımasyon çalışmalarında Tuzla Organize Deri Sanayii Bölgesi Ortak Arıtma Tesisi biyolojik çamuru kullanılmıştır. Laboratuvarındaki aklımasyon çalışmaları çamur yaşı 20 gün olan oda sıcaklığında aerobik olarak çalıştırılan 3lt hacimli silindirik doldur-boşalt sistemlerde yapılmıştır.

Aklımasyon çalışmalarına çamur yaşı 10 gün alınarak başlanmış ancak nitrifikasyon bakterilerinin oluşması için çamur yaşı kademeli olarak 20 güne çıkartılmıştır. Atıksu yapısındaki alkalinite miktarı belirlenerek, nitrifikasyon bakterilerinin çoğalması için gerekli olması durumunda sisteme 1 N NaHCO₃ ilave edilmiştir. Reaktördeki pH değişimleri kontrol edilerek 1+1 HCl ile pH 7.5-8.5 aralığında sabit tutulmuştur. Atıksuyun yapısında mikroorganizmaların çoğalması için gerekli fosfor bulunmadığı için zelti A ve eser elementlerin temini için zelti B ilave edilmiştir. Çözelti A, deri endüstrisi atıksularının yüksek konsantrasyonda azot içermeleri dolayısı ile NH₄Cl ilave edilmeden hazırlanmıştır.

Kinetik sabitlerin bulunmasına yönelik deneyler, aklime edilmiş biyokütleden 300 mg UAKM/l konsantrasyonunda aşı çamuru alınarak sabit ve oda sıcaklığında çalıştırılan 1 lt hacimli silindirik kesikli reaktörlerde yrtlmştır. Deneylerde kimyasal çöktürme ile ktrlmş atıksu kullanılmıştır. Sabit sıcaklık koşulları 10°C-20°C'de çalıştırılan inkübatörlerde gerçekleştirilmiştir.

Atıksu yapısında bulunan ve ototrofların max büyüme hızını etkileyen etkenlerin varlığının belirlenmesi için kullanılan sentetik atıksu, organik madde içermemekte, sadece NH₄Cl ve NaHCO₃'den oluşmaktadır. Reaktörlere, mikrobiyal faaliyetler için gerekli olan eser elementler ve nütrientler zelti A ve B ilavesi ile temin edilmiştir. Sentetik atıksu ve deri endüstrisi atıksuyu yeterli miktarda azot içerdiği için zelti A, NH₄Cl ilave edilmeden hazırlanmıştır. Reaktörlere her bir çözeltiden 10 ml/ 1000 mg KOİ/l olacak şekilde ilave edilmiştir. Tablo 5.17'de ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde kullanılan atıksuların karakterizasyonu verilmektedir .

Ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde aşılanacak biyokütlenin konsantrasyonunun belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları Tablo 5.18'de özetlenmiştir. Kimyasal arıtma uygulanmış atıksu ile yürütülmüş olan deneylerin sonunda en uygun UAKM miktarının 300 mg UAKM/l olduğu belirlenerek, takip eden deneylerde reaktörlere aklime edilmiş biyokütleden 300 mg UAKM/l olacak şekilde aşılama yapılmıştır. Biyokütlenin yüksek konsantrasyonlarda ilave

Tablo 5.17 Ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde kullanılan atıksuların karakterizasyonu.

Set No.	KOİ mg/l		TKN mg/l	NH ₄ ⁺ -N mg/l	Top P mg/l	Alkalinite mg CaCO ₃ /l	AKM mg/l	UAKM mg/l	S ²⁻ mg/l	Top. Cr mg/l	pH
	Top.	Çöz.	Top.	Çöz.							
23	2150	1335	246	200	177	7.2	2045	905	515	38	7.86
24	2140	1100	196	170	166	7.5	2070	1160	730	45	8.1
25	2343	1200	216	178	157	5.9	1200	970	640	54	7.4
26	1911	1049	232	189	168	6.5	1050	860	555	51.5	8.1
27	2230	1475	250	203	172	4.3	970	679	448	66	7.5
Ortalama	2155	1236	228	188	168	6.3	1467	915	578	50.9	7.79
Maksim.	2343	1475	250	203	177	7.5	2070	1160	730	66	8.1
Minim.	1911	1049	196	170	157	4.3	970	679	448	38	7.4

Debi orantılı kompozit numunelerde yapılan ölçüm sonuçları

edilmesi amonyak azotunun kısıtlı hale gelmesine neden olmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda da ölçülen $\text{NO}_x\text{-N}$ miktarının ölçülebilecek aralıklarda olması gerekmektedir. Bu çalışmada en uygun UAKM miktarı 300 mg/l olarak belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksuyunun yapısında bulunan kromun maksimum çoğalma hızı üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için yürütülen deneylerde reaktörlere kademeli olarak arttırılan dozajlarda toplam ve çözünmüş krom ilave edilmiştir. İlave edilen kromun mertebesi, ön arıtma sonrası biyolojik sisteme gelebilecek krom konsantrasyonu bağlı olarak belirlenmiştir. Klorürün ototrofların maksimum çoğalma hızı üzerine etkisinin belirlenmesi için kimyasal arıtmadan geçirilmiş atıksu % 25 artan oranlarda seyreltilerek $\hat{\mu}_A$ belirlenmiştir. Seyreltmeden dolayı olabilecek azot konsantrasyonundaki azalma NH_4Cl ilavesi ile giderilmiştir. Bütün deneylerde sentetik atıksu ile kurulan reaktör kontrol amacı ile kullanılmıştır. Sentetik atıksu NH_4Cl , NaHCO_3 , çözelti A ve B içermektedir. Deney sonucunda elde edilen veriler Bölüm 3'te belirtilen Fibonacci yöntemine göre değerlendirilmiş ve Tablo 5.18-5.22 özetlenmiştir. Fibonacci yöntemine göre değerlendirilmiş olan deney sonucu Şekil 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.18 Ototroflar İçin En Uygun UAKM Miktarının Belirlenmesi

Set No	$\hat{\mu}_A - b_A$ (1/ gün)		
	200 mg UAKM/l	300 mgUAKM/l	400 mgUAKM/l
23	0.25	-	-
24	0.34	0.36	0.36

Tablo 5.19 Ototrofların Büyüme Hızı

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A$ (1/ gün)
23	Oda Sıcaklığı	0.25
24	Oda Sıcaklığı	0.36
25	20	0.41
26	20	0.26
27	20	0.38

Tablo 5.20 Toplam Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

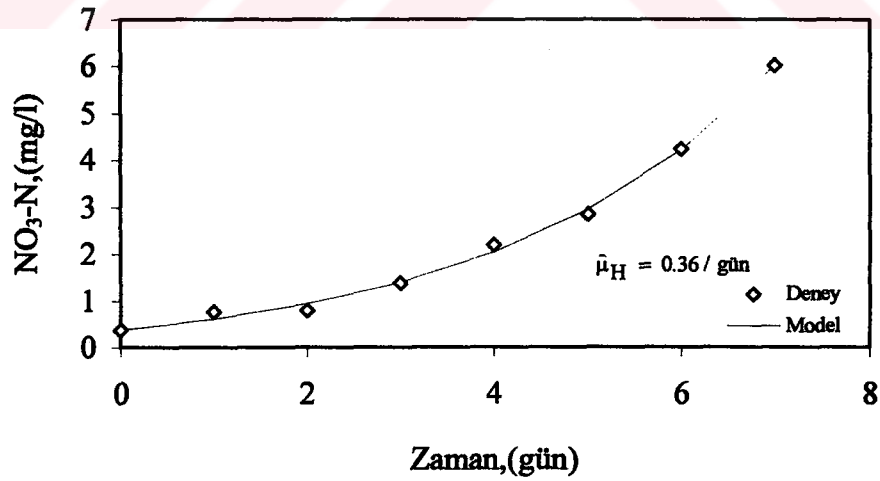
Set No	T °C	$\hat{\mu}_A - b_A$ (1/ gün)				
		Toplam Krom				
		NH ₄ Cl	0 mg/l	15 mg/l	30 mg/l	45 mg/l
25	20	0.41	0.41	0.39	0.39	0.39
27	20	0.39	0.38	0.37	0.37	0.37
27	10	0.17	0.14	0.13	0.12	0.12

Tablo 5.21 Çözünmüş Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A - b_A$ (1/ gün)			
		Çözünmüş Krom			
		NH ₄ Cl	1 mg/l	2 mg/l	3 mg/l
25	20	0.41	0.41	0.39	0.39
27	20	0.39	0.38	0.37	0.37
27	10	0.17	0.14	0.13	0.12

Tablo 5.22 Klorürün Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A - b_A$ (1/ gün)					
		Seyreltme Oranları					
		NH ₄ Cl	Ham Su	% 0	% 25	% 50	% 75
26	20	0.39	0.26	0.26	0.26	0.27	0.30



Şekil 5.9 Deney ve Fibonacci sonuçlarının karşılaştırılması (24. set)

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYONU

Deri endüstrisi atıksuları, endüstrinin dinamik yapısının sonucu kuvvetli ve kompleks bir yapıya sahiptir. Bu suların oldukça sıkı olan deşarj limitlerini sağlayabilmesi için biyolojik olarak arıtılmaları kaçınılmazdır.

Deri endüstrisi atıksularının yönetimi, atıksuyun kompleks ve değişken yapısı dolayısı ile altkategorizasyon tanımının yapılmasını gerektirmektedir. Alt kategorizasyon, atıksu kalitesi, uygulanacak arıtma teknolojisi ve deşarj limitlerine bağlı olarak belirlenmektedir.

Deri endüstrisi atıksuyunda, üretimden kaynaklanan Cr^{3+} , S^{2-} ve çok sayıda toksik organiklerin varlığı, biyolojik arıtma üzerinde inhibisyon etkisini kuvvetlendirmektedir. Biyolojik sistemin korunması için inhibisyon etkisinin efektif bir ön arıtma ile giderilmesi gerekmektedir. Bunun için en uygun yöntem, üretim esnasında oluşan akımların ayrılması ve Cr^{3+} ve S^{2-} içeren atıksuların kimyasal arıtma sonrası genel atıksularla birleştirilerek arıtılmasıdır.

Tablo 6.1 Tuzla Organize Sanayii Bölgesi Ham Atıksu Karakteri

Parametre	Ortalama (mg/l)	Aralık (mg/l)
Toplam KOİ	5094	3235-7420
Çözünmüş KOİ	2336	1040-3810
BOİ ₅	1760	600-2600
AKM	2229	1470-3474
TKN	358	112-640
Org-N	223	102-347
NH ₃ -N	135	48-245
Toplam Cr ³⁺	115.5	58-213
Sülfür	51	17-110
Alkalinite	1350	797-1818
Klorür	10300	6370-12800
pH	8.1	6.4-9.98

Tuzla Organize Sanayii Bölgesi 24 saatlik kompozit debi orantılı ham atıksu numuneleri üzerinde yapılan (1 yıllık) konvansiyonel karakterizasyon incelendiğinde toplam KOİ'nin 5094 mg/l, çözünmüş KOİ'nin 2336 mg/l, AKM'nin 2229 mg/l, UAKM'nin 1050 mg/l, TKN'nin 358 mg/l, organik azotun 223 mg/l, amonyak azotunun 135 mg/l, sülfürün 51 mg/l, kromun 115.5 mg/l, alkalinitenin 1350 mg/l, klorürün 10300 mg/l ve pH'nın 8.1 olduğu görülmektedir. Bu değerlerin Bölüm 2'de verilen Türkiye'deki sanayii bölgelerindeki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Dünya'daki organize sanayii bölgelerinin atıksuları ile kıyaslandığında ise toplam KOİ bazında fazla bir değişikliğin olmadığı ancak AKM ve sülfür parametresinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılık ise üretim ve mevsimsel değişikliklerden kaynaklanabilmektedir.

Bu değerler temel parametreler arasında ilişki kurularak incelendiğinde, çözünmüş KOİ konsantrasyonunun toplam KOİ konsantrasyonunun yaklaşık % 46'sını oluşturduğu görülmektedir. Bu değer Çorlu Organize Deri Sanayii Bölgesi için % 36, Biga Organize Sanayii Bölgesi için %44, olarak belirlenmiştir (ATEŞ ve diğ.,1997). Çözünmüş KOİ'nin toplam KOİ'ye oranının belirlenmesi, biyolojik arıtılabilirlik açısından bilgi vermesi dolayısıyla son derece önemlidir. Literatürde genellikle BOİ₅/ KOİ oranı verilerek bu oranın % 26-46 arasında değiştiği, ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası bu oranın % 50-54 değerlerine yükseldiği belirtilmiştir (THACKSTON, L.E., 1973; YANG, Z. ve FAN Z. , 1990). Tuzla Organize Sanayii Bölgesi'nde bu oran % 35'dir. Bu çalışmada deri endüstrisi atıksuları içinde biyolojik aktiviteyi inhibe edebilecek inhibitörlerin olabileceği düşüncesi ile BOİ₅, deri endüstrisi için temsil edici bir parametre olarak ele alınmamıştır. Bu nedenle çözünmüş KOİ/toplam KOİ oranı dikkate alınmıştır. Endüstrinin yapısı dolayısı ile bu değer geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Organize sanayi bölgesi atıksuları üzerinde yapılmış olan atıksu karakterleri incelendiğinde BOİ₅/KOİ oranı % 42 (RAJAMANI, S., 1992), % 0.40 (SZPYRKOWICZ, L., ve diğ., 1991), % 52 (KHURSHEED, A., 1990), % 37.5 (BALLEY, D. G. ve diğ., 1983) olarak verilmektedir. NH₃/TKN oranı Tuzla Organize Sanayii Bölgesi atıksularında % 35 olarak, Çorlu Organize Sanayii Bölgesi atıksularında %44 olarak belirlenmiştir (ATEŞ ve diğ., 1997). (KABDAŞLI, 1993) çalışmasında bu değer % 44-56 arasında değişebileceği vurgulanmıştır. Bu

değerlerin evsel atıksu yanında oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, azot açısından oldukça zengin olan bu atıksuların organik azot konsantrasyonunun oldukça yüksek olmasıdır. Deri endüstrisi atıksularından azot giderilmesi açısından NH_3/TKN oranının bilinmesi son derece önemlidir.

6.1.1 Dengeleme Ünitesinin Deri Endüstrisi Atıksuyu Kalitesi Üzerine Etkisi

Deri endüstrisi üretim prosesi oldukça dinamik bir yapıya sahip olduğu için atıksu akımlarında ve kirletici yüklerinde oldukça büyük salınımlar görülebilmektedir. Bu amaçla yapılan dengeleme ünitesi biyolojik proses öncesi salınımları dengeleyerek, biyolojik sistemin şok yüklemelere karşı korunmasını sağlamaktadır. Dengeleme ünitesine Bölüm 2’de de belirtildiği üzere ek bir havalandırma yapıldığı zaman organik maddenin bir kısmı okside olmaktadır. Tuzla Organize Sanayii Bölgesi 24 saat debi orantılı kompozit atıksular üzerinde yapılan analiz sonuçları, toplam KOİ’de % 11 oranında giderim sağlanırken, çözünmüş KOİ’de bu oranın % 42’lere ulaştığını göstermektedir. AKM konsantrasyonundaki artış ise çamur arıtımı ile geri devrettirilen akımdan kaynaklanmaktadır. Organik azotta % 6 oranında azalma, dengeleme ünitesinde organik azotun az bir bölümünün hidroliz olabildiğini göstermektedir. Amonyak azotundaki artış ise bu görüşü doğrulamaktadır. Sülfür konsantrasyonunda ise havalandırma sonucu % 8 civarında bir giderim söz konusu olabilmektedir. Literatürde dengeleme sonrası atıksu karakteri ile ilgili veri bulunamadığı için bu değerlerin irdelenmesi yapılamamıştır.

6.1.2 Ön Çöktürme Prosesinin Deri Endüstrisi Atıksuyu Karakteri Üzerine Etkisi

Atıksuların arıtımında çökebilir katıların dağılımı ön çöktürme prosesi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Tablo 6.2’de ön çöktürme ünitesinin atıksu karakteri üzerine etkisi literatür değerleri ile özetlenmiştir.

Tuzla Organize Sanayii Bölgesi, ön çöktürme ünitesi verimini belirlemek üzere yapılan analizler toplam KOİ’de % 51, çözünmüş KOİ’de % 11, BOİ₅’de %32, TKN’de % 38, organik azotta % 70, AKM’de % 73, toplam Cr’de % 69, sülfürde

Tablo 6.2 Ön Çöktürme Ünitesinin Atıksu Kalitesi Üzerine Etkisi

Parametre	Ön Çöktürme Girişi (mg/l)		Ön Çöktürme Çıkışı (mg/l)	
	Tuzla	THACKSTON, L.E., (1973)	Tuzla	THACKSTON, L.E., (1973)
BOİ ₅	1402	1437	958	619
Toplam KOİ	4506	4016	2216	1149
Çözünmüş KOİ	1345	987	1187	975
TKN	367	490	226	-
Organik-N	209	328	62	-
NH ₃ -N	162	162	164	-
AKM	2988	3135	794	110
Toplam Cr	132	6.5	41	-
Sülfür	47	7.9	27	7.5

ise % 42'lik bir giderim verimi elde edilebildiğini göstermektedir. THACKSTON, L.E., (1973), çalışmasında toplam KOİ'de % 71, AKM'de % 97 gibi oldukça yüksek değerler elde etmiştir. Bu sonuçların .5 saat hidrolik bekletme süresine sahip olan tankta çökelme prosesini kolaylaştırmak için anyonik polielektrolitin ilave edilmesi ile elde edildiği belirtilmektedir. Elde edilen yüksek KOİ ve organik azot giderimi partiküler formda olan organik madde gideriminden kaynaklanmaktadır. Bu görüşü yüksek AKM giderim verimi desteklemektedir. Literatürde genellikle ön çöktürme verimi AKM ve BOİ₅ giderim verimi ile tanımlanmakta ve bu değerler AKM için % 40-90, BOİ₅ için % 30-50 aralığında verilmektedir (EEC, 1977; KALENDER, A., 1981). Tuzla Organize Sanayii Bölgesi atıksuları ön çöktürme ünitesi verimi mevcut literatür değerleri ile uygun bulunmuştur. Literatürde ön çöktürme ünitesinin atıksu karakteri üzerindeki etkisinin ayrıntılı bir karakterizasyon çalışması ile verilmediği, çalışma çerçevesinde değerlendirilen bir iki parametre ile sınırlandırıldığı görülmektedir.

6.1.3 Deri Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtılması Sonucu Atıksu Kalitesi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi

Tuzla Organize Sanayii Bölgesi atıksularının kimyasal çöktürme ile kalitesindeki değişimin ortaya konması için laboratuvarında yürütülen jar-test analizlerinde FeCl₃, FeSO₄, alum ve pH ayarı için kireç, koagülant yardımcısı olarak anyonik

polielektrolit kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür verileri ile birlikte Tablo 6.3’de özetlenmiştir.

Tablo 6.3 Kimyasal çöktürmenin atıksu kalitesi üzerine etkisi

Parametre	TUZLA		ATEŞ ve diğ., (1997) İLBölge		TALINLI İ. (1994)		HUBER ve DOANE, (1980)	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Toplam KOİ	5756	1050	4705	1108	7800	2900	-	-
Çözünmüş KOİ	1170	-	1600	-	-	-	-	-
BOİ ₅	-	-	-	-	-	-	3734	900
AKM	2640	248	2300	128	-	-	4806	375
TKN	363	208	-	-	-	-	-	-
Toplam Krom	42	< 0.5	167	1.9	100	3	82	3
Sülfür	78	24	42	10.6	-	-	300	7

Tablo 6.3’den de görüleceği gibi kimyasal arıtma sonrası atıksu karakteri biyolojik arıtılabilirlik açısından tamamen farklı bir yapı sergilemektedir. Toplam KOİ’nin % 82’lik giderme verimi sonucu 1000-1100 mg/l civarına, AKM konsantrasyonunun ise % 92’lik giderme verimi ile 200 mg/l dolayına düştüğü görülmektedir. pH 7.5-8.5 aralığında emniyetli olarak kromun yaklaşık tamamı (% 98.8) giderilirken, kimyasal arıtma ile partiküler organik azotta giderilmektedir. Bu giderim oranı TKN’nin % 35-40’ı civarındadır. ORHON ve diğ. (1997) aynı bölge atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmada benzer sonuçları elde etmişlerdir. ORHON ve diğ. (1997), çalışmasında ham atıksuda belirlenen çözünmüş KOİ/toplam KOİ oranının kimyasal arıtma sonrası % 46’dan % 54’e yükseldiğini belirtmiştir. Bu değer partiküler organik maddeden kaynaklanan KOİ’nin büyük bir çoğunluğunun, kimyasal arıtma ile giderildiğini göstermektedir. Partiküler KOİ/ UAKM oranının ise 2.8’den 1’e düşmesi atıksu yapısından kaynaklanan liflerin ve inorganik yapıdaki partiküllerin efektif bir kimyasal arıtma ile tamamının giderilebileceğini ifade etmektedir. Kimyasal arıtma sonrası elde edilen bu değerler özellikle biyolojik arıtılabilirliğin değerlendirilmesi ve sistem dizaynında büyük önem taşımaktadır. Sistem tasarımı, işletilmesi ve ön arıtma alternatiflerinin değerlendirilmesi açısından, kimyasal arıtmanın veriminin değerlendirilmesi gerekmektedir.

HUBER ve DOANE, (1980), ve TALINLI, İ., (1994) ’da FeCl₃ ve kireç kullanarak gerçekleştirdikleri jar-test deneyi ile benzer sonuçları elde etmişlerdir. Bu çalışmada kimyasal arıtma sonrası atıksu karakterizasyonundaki değişim biyolojik arıtılabilirlik

dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Ancak literatürde kimyasal arıtma sonuçları sadece organik madde, krom, sülfür gibi parametreler dikkate alınarak değerlendirildiği için bu parametreler baz alınarak verilmiştir.

6.2 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMASINDA AEROBİK ORTAMDA HETEROTROFİK ÇOĞALMADAKİ SİSTEM BİLEŞENLERİNİN VE KİNETİK SABİTLERİN BELİRLENMESİ

6.2.1 Deri Endüstrisi Atıksularında Kolay Ayrışan Organik Madde S_{s0} 'ın Belirlenmesi

Deri endüstrisi atıksuları ile yapılan karakterizasyon işlemi biyolojik arıtmaya girişinden alınan numunelerde yapılmıştır. Üretim ve atıksu açısından karmaşık bir yapıya sahip olan bu sular organik madde ve azot açısından yüksek kirlilik potansiyeline sahip olmalarına rağmen fosfor açısından oldukça fakirdir.

Respirometrik ölçümlerle S_s belirlenmesinde kullanılan atıksuyun karakterizasyonu ortalama değerler olarak toplam KOİ'de 2263 mg/l, çözünmüş KOİ'de 1265 mg/l, toplam TKN'de 213 mg/l, çözünmüş TKN'de 176 mg/l, NH_3 -N'de 162 mg/l, toplam fosforda 5.4 mg/l, alkalinite 1385 mg/l, AKM'de 753 mg/l, UAKM'de 454 mg/l, sülfürde 32.8 mg/l, toplam kromda 40 mg/l ve pH'da 7.9 belirlenmiştir.

Çeşitli yükleme oranlarında aerobik koşullarda yürütülen deneylerde OTH ölçümlerine dayanarak ön çöktürme çıkışı atıksuları ve kimyasal arıtma sonrası atıksuları için S_{s0} konsantrasyonları, deneysel olarak belirlenen dönüşüm oranı (Y_H) kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen S_{s0} 'ın atıksuyun toplam KOİ'sine ve çözünmüş KOİ'sine oranı Tablo 6.4'de verilmiştir. Kimyasal arıtma

Tablo 6.4-OTH Hızı ölçümleri ile deneysel olarak belirlenen S_{50} konsantrasyonundaki değişim ve KOİ fraksiyonları

Set No	Numune Şekli	C_{T1}	Giriş KOİ mg/l	S_{T1}	Sc	Sc/S_{T1}	S_{51} mg/l	S_{51}/C_{T1}	S_{51}/S_{T1}	S_{51}/Sc
1	ÖÇ ¹	2500	1295				ÖÇ	KÇ		
				1295			460	18.4	35.5	
2	KÇ	2410	1260				490	19.6	37.8	
				1260			415	17.2	32.9	
3	ÖÇ	2745	1245				417	17.3	33	
4	KÇ	1920	1300		1200	0.72	260	9.5	20.9	37.5
5	ÖÇ	2175	1300				400	18.4	30.8	
				1300			409	18.8	31.5	
	KÇ ²			1080		0.83	365			33.8
6	ÖÇ	2285	1470				581	25.4	39.5	32.4
	KÇ			1450		0.98	350			40.3
							585			33.1
7	ÖÇ	2155	1415				530	24.6	37.5	30.9
	KÇ			1180		0.83	365			29.7
8	ÖÇ	2290	1065				375	16.4	35.2	34.8
	KÇ			1010		0.94	300			30.8
9	KÇ	1600	980		775	0.79	270			34.3
10	KÇ	2500	1220		875	0.72	270			40.5
				1220			300			
11	KÇ	2295	1365		1160	0.85	470			
Ortalama		2285	1298	1091	0.83		434	18.5	33.5	34.4
Maksimum		2745	1660	1450	0.98		581	25.4	39.5	40.5
Minimum		1600	980	775	0.72		260	9.5	20.9	29.7

¹ ÖÇ : Öç çöktürme çıkışı

² KÇ : Kimyasal çöktürme çıkışı

Ortalamlar aritmetik ortalama olarak verilmiştir.

Tablo 6.5 Farklı atıksularda KOİ fraksiyonları(mg/l)

Atıksu	C _{Tİ}	S _{Tİ}	X _{Tİ}	S _{Sİ}	S _{İİ}	X _{İİ}	S _{Şİ}	X _{Şİ}	Kaynaklar
Tekstil	935	470	465	135	12	188	323	277	ORHON ve diğ., 1995
Et endüstrisi	2600	1140	1460	380	30	305	730	1105	GÖRGÜN ve diğ., 1995
Süt endüstrisi	1410	1075	335	400	-	105	675	230	SÖZEN 1995
Şekerleme	3380	3120	260	735	77	-	2308	260	ORHON ve diğ., 1995
	2540	2235	305	1110	105	-	1020	305	
Deri endüstrisi									
Ön çöktürme	2300	1100	1000	435	215	270	650	730	ORHON ve diğ., 1997
Kimyasal çöktürme	1300	1100	-	385	175	-	540	-	
	1000	1000	-	377	184	-	439	-	ATEŞ ve diğ., 1997
Evsel	585	150	435	75	16	60	59	375	UBAY, Ç., 1997

sonrası atıksuyun KOİ değerinin çözünmüş KOİ değerinden de düşük olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde kimyasal arıtma sonrası ölçülen KOİ değerlerinin, çözünmüş KOİ değerinin ortalama % 83'ü olduğu tesbit edilmiştir. Kimyasal arıtma sonrası ölçülen KOİ değerinin çözünmüş KOİ değerinden düşük ölçülmesinin nedeni, çözünmüş KOİ ölçümlerinde kullanılan AP 40 filtre

Tablo 6.6 OTH ölçümleri ile belirlenen kinetik ve stokiometrik sabitler .

Set No.	Numune Şekli	F/M g KOİ/g UAKM	Y_H g hücreKOİ/g KOİ	μ_H ÖÇ	g_{H}^{-1} KÇ	b_H g_{H}^{-1}
1	ÖÇ ¹	0.73 0.69	0.64	2 2	-	-
2	ÖÇ	0.86 0.90	0.64	2.1 2.3	-	-
3	ÖÇ	0.80	0.64	2.5	-	-
4	KÇ	0.5	0.67	-	4.5	-
5	ÖÇ	0.59 0.96	0.64	2.5 2.5	-	-
	KÇ ²	0.55 1.10	0.62	-	5.6 5.6	-
6	ÖÇ	0.49	0.66	2.3	-	
	KÇ	0.45 0.41	0.63	-	4 4	
7	ÖÇ	0.59	0.71	1.75	-	0.12
	KÇ	0.45	0.64	-	1.5*	0.12
8	ÖÇ	0.75	0.66	1.80	-	-
	KÇ	0.40	0.64	-	1.6*	-
9	KÇ	0.72	0.62	-	5.2	-
10	KÇ	1.40 0.53	0.61	-	5.6 5.6	0.14 0.14
11	KÇ	0.84	0.61	-	3.7	0.10
Ort.			0.64	2.2	4.3	0.12

Ortalamlar aritmatik ortalama olarak verilmiştir.

kağıdından süzülen numunede, filtreden geçebilen kolloidal formda partiküler organik maddelerin varlığı ile açıklanabilir.

Yapılan deneyler kolay ayrışabilir KOİ'nin ön çöktürme sonrası atıksularında 260-581 mg/l aralığında değişerek, ortalama 434 mg/l , kimyasal arıtma sonrası ise 270-585 mg/l aralığında değişirken ortalama 382 mg/l değerini aldığını göstermektedir.

Biyolojik arıtma öncesi, ön arıtma alternatifi olarak ön çöktürme ve kimyasal çöktürme üniteleri kullanılmaktadır. Bu prosesler biyolojik arıtılabilirlik açısından atıksuyun yapısını etkilemektedir. Ön çöktürme sonrası belirlenen kolay ayrışabilir

KOİ'nin toplam KOİ'ye oranı % 18.5, çözünmüş KOİ'ye oranı ise % 33.5 olarak belirlenmiştir. Bu değer evsel atıksular için verilen % 9 ve % 28 değerlerinden oldukça fazladır (KAPPELER ve GUJER, 1992; SOLLFRANK,U., VE GUJER,W., 1991, HENZE,M.,1992), et, süt, tekstil endüstrisi atıksularına oldukça yakındır. Ancak şekerleme endüstrisi atıksu değerlerinden oldukça küçüktür. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılan çalışmalar sonucu, bu suların % 79 oranında biyolojik olarak ayrışabilir organik madde içerdiği belirlenmiştir. Kimyasal olarak ön arıtmadan geçirilen suyun toplam KOİ'sinin % 50 oranında azaldığı belirlenmiştir. Kimyasal arıtma sonrası belirlenen kolay ayrışabilir KOİ'nin, kimyasal arıtma sonrası KOİ değerine oranı ise % 34.4'e yükseldiği tesbit edilmiştir. ORHON ve diğ., (1997) tarafından aynı bölge atıksuları üzerinde yapılan çalışma sonunda toplam atıksuyun % 12'sinin kolay ayrışabilir KOİ, %6'sının çözünmüş inert KOİ, % 11'inin de patiküler inert madde olduğu belirtilmiştir. UBAY,.E., (1997) ise aynı bölge atıksuları için kolay ayrışabilir KOİ'nin toplam KOİ'ye oranını %25, inert madde miktarının toplam KOİ'ye oranını % 11, kolay hidroliz olabilen madde miktarının toplam KOİ'ye oranını % 19, yavaş hidroliz olabilen maddenin toplam KOİ'ye oranını % 32 ve inert partiküler madde miktarının toplam KOİ'ye oranını ise % 13 olarak belirlemiştir. Belirlenen oranların bu derece farklı olması, endüstrinin dinamik yapısının sonucudur. Endüstriden kaynaklanan atıksu miktarı, kirlilik potansiyeli mevsimsel ve üretime bağlı olarak değişmektedir. Bunun doğal sonucu olarak farklılıklar belirmektedir.

Aynı atıksu üzerinde farklı F/M oranlarında yürütülen deneylerde (0.5-1.0 gr. KOİ/gr. UAKM) ön çöktürme sonrası atıksularında 400-409 mg/l, kimyasal arıtma sonrası atıksularında ise 350-365 mg/l kolay ayrışabilir organik madde belirlenmiştir. Belirlenen yakın değerler deneysel yöntemin duyarlılığını göstermektedir.

6.2.2 Deri Endüstrisi Atıksularında Çoğalma ile İlgili Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Aktif çamur sistemlerinin modellenmesinde çok bileşenli modellerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Karbon gideren çok bileşenli modellerin kullanılmasında kinetik ve stokiometrik sabitlerin doğru verilmesi gerekmektedir. Çok bileşenli karbon

gideren içsel solunum modellerinin hesaplanmasında f_{EX} , f_{ES} , Y_H , $\hat{\mu}_H$, K_S , b_H , k_h , K_X , kinetik ve stokiometrik sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir. f_{EX} için genellikle 0.2 gr. KOİ/ gr. hücre KOİ değeri alınmaktadır (HENZE ve diğ., 1987). Y_H , $\hat{\mu}_H$, b_H , respirometrik olarak ölçümlerle belirlenmekte, f_{ES} ise Y_H ve Y_{SP} 'nin fonksiyonu olarak kütle dengesinden hesaplanmaktadır. K_S , k_h , K_X , ise OTH profili ve model sonuçları kullanılarak eğriye uydurma yöntemi ile belirlenmektedir.

Heterotrofik dönüşüm oranı (Y_H)

UAKM ölçümüne dayanan deneysel yöntemler çok bileşenli modellerin üç farklı partiküler bileşen içermesi dolayısıyla analitik hatalar içermektedir. Bu nedenle bu çalışmada Bölüm 3'de tanımlanan yöntem çerçevesinde, ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen analizler sonucu dönüşüm oranı belirlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen analizler sonucu dönüşüm oranının, 0.64-0.71 mg KOİ/ mg KOİ aralığında değiştiği, kimyasal arıtma sonrası atıksuları üzerinde yürütülen analizler sonucunda bu değer 0.61-0.67 mg KOİ/ mg KOİ aralığında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 6.6). Dar olan değişim aralığı enerji dönüşümlerine dayanan hesaplamalar ile elde edilen ve Tablo 6.7'de verilen değerlerle uyushmaktadır (ORHON ve diğ., 1996). UBAY,Ç.E. (1997), kimyasal arıtma sonrası atıksuları için dönüşüm oranının aynı bölge atıksuları için 0.64-0.67 mg KOİ/ mg KOİ olarak belirlemiştir. PARKER, C.E., (1970) bu değeri 0.64 mg UAKM/ mg KOİ, KALENDER, A., (1981), 0.64 mg KOİ/ mg KOİ, CHEDA ve diğ., (1984), 0.4642 mg UAKM/mg KOİ, YAMAMOTO, K., ve WIN, K.M., (1991) ise 0.62 mg UAKM/ mg KOİ olarak belirlemiştir. Literatürde verilen değerlerin birbirleri ile uyushmaması, deneysel olarak belirlenen bu değerlerin mevcut boşluğu tamamlayarak önemli bir veri birikimi olacağını düşündürmektedir.

Maksimum Heterotrofik Çoğalma Hızı ($\hat{\mu}_H$)

Maksimum çoğalma hızı KAPPELER ve GUJER, (1992) tarafından önerilen X_H 'dan bağımsız yüksek F/M oranında rölatif OTH ve zaman arasında lineer bir ilişki kurularak belirlenmiştir. F/M'in büyük olması ile S_S 'in sınırlı olmadığı $S_S \gg K_S$

koşullar sağlanmıştır. Maksimum çoğalma hızı, ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılan respirometrik analizler sonucu 1.75-2.5 /gün aralığında, ortalama olarak ise 2.2/ gün olarak belirlenmiştir. Benzer çalışmaların kimyasal arıtılmış atıksular üzerinde yapılması sonucu 1.5-5.6/gün aralık ve ortalama 4.3/gün değerleri elde edilmiştir. UBAY, Ç.E.(1997), aynı bölge atıksuları üzerinde yapmış olduğu çalışmada, kimyasal arıtma sonrası maksimum çoğalma hızını ortalama 2.5/gün olarak belirlemiştir. Bu değer bu kadar farklı olması çoğalmayı engelleyen bazı etkenlerin bulunabileceğini düşündürmektedir. Ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılan analizlerle belirlenen $\hat{\mu}_H$ değerleri kıyaslandığında ön çöktürme sonrası atıksularında heterotrofik mikroorganizmaların çoğalmasını etkileyen hala bir takım inhibitörlerin olduğu görüşünü doğrulamaktadır. KALENDER, A.(1981) maksimum çoğalma hızını 1 / gün olarak rapor etmiştir.

Çeşitli atıksular üzerinde yapılan çalışmalar ile elde edilen sonuçlar Tablo 6.7’de özetlenmiştir. Deri endüstrisi atıksularının kimyasal olarak arıtılmasından sonra elde edilen $\hat{\mu}_H$ değerleri et endüstrisi $\hat{\mu}_H$ değerlerine yakın görülmektedir. Yapılan analizler ile elde edilen 1.5/gün değerinin ekstrem bir değer olduğu ve her zaman rastlanmadığı düşünüldüğünde, ortalama $\hat{\mu}_H$ değerlerinin İstanbul evsel atıksuları için elde edilen değer (SÖZEN ve diğ., 1997) ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Yarı Doygunluk Sabiti ,(K_S)

Deneyssel olarak belirlenemeyen kinetik sabitler Bölüm 3’de belirtildiği şekilde içsel solunum modeli çerçevesinde model simülasyonları ile belirlenmiştir. Model simülasyonu sonucu deneyssel olarak belirlenen f_{EX} , f_{ES} , Y_H , $\hat{\mu}_H$, b_H , değerlerinin kullanılması ile , deneyssel olarak elde edilen OTH profillerine uyabilecek eğriyi veren K_S , k_h , K_X değerleri belirlenmektedir. Ön çöktürme sonrası ve kimyasal arıtma sonrası atıksu yarı doygunluk sabiti 15-30 mg/l aralığında değişmekte, ön çöktürme sonrası atıksuları için ortalama 28 mg/l, kimyasal çöktürme sonrası atıksuları için 23 mg/l değerini almaktadır. Literatürde deri endüstrisi için verilen K_S değerleri 133-9200 mg/l gibi oldukça geniş bir aralıkta değişmekle beraber, K_S belirlenmesi için kullanılan ve/veya önerilen yöntem belirtilmemiştir. Deri endüstrisi

için belirlenen K_S değeri evsel atıksu için verilen $K_S=3.5-10$ mg/l (HENZE ve diğ., 1987, SÖZEN, 1996, KAPPELER ve GUJER, 1992), değerlerinden oldukça büyüktür. Bu ise deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımı esnasında enzimatik reaksiyonlarda görülebilecek kuvvetli substrat rekabetinin varlığı ile açıklanabilir.

Tablo 6.7 Farklı atıksular için belirlenmiş olan kinetik ve stokiometrik sabitler

Atıksu	T °C	Y_{NH} (g.KOİ/g.KOİ)	μ_H (1/gün)	b_H (1/gün)	Kaynaklar
Deri end.					
Ön çök.	15	0.64	2.2	0.1	Bu çalışma
Kimyasal çök.	20	0.63	4.8	0.14	Bu çalışma
Tekstil					
Ham atıksu	19	0.62	4	0.2	ORHON ve diğ., (1995)
Kimyasal çök.	20	0.62	3.5	-	ORHON ve diğ., (1995)
Et end.					
Et end.	15	0.68	4.2	0.1	UBAY, Ç. E., (1997)
Süt end.	20	0.65	3	0.14	UBAY, Ç.,E. (1997)
Şekerleme	15	0.69	5.8	0.1	ORHON ve diğ., (1995)
Evsel	20	0.66	4.8	0.24	SÖZEN ve diğ., (1996)

6.2.3 İçsel Solunum Katsayısının (b_H) Belirlenmesi

Deri endüstrisi atıksuları ile aklime edilmiş biyokütlenin içsel solunum hızının belirlenmesi için respirometrik analizler kullanılmıştır. Analizler oda sıcaklığında ve sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Sabit sıcaklıkta ölçümlerde inkübatör kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları Tablo 6.8'de özetlenmiştir.

Tablo 6.8 Respirometrik olarak belirlenen b_H değerleri

Set No	Sıcaklık (°C)	b_H (1/gün)
19	10 (sabit)	0.11
20	14-15	0.1
21	20 (sabit)	0.12
22	22-23	0.14

Deri endüstrisi atıksuları için içsel solunum katsayısı ortalama 0.12/gün olarak belirlenmiştir. YAMMOTO, K., ve WIN, K.M. (1991), içsel solunum hızını 0.15/gün olarak vermişlerdir. Deri endüstrisi için verilen içsel solunum katsayısı Tablo 6.7'den de görüleceği gibi evsel (0.24/gün, HENZE ve diğ., 1987) atıksulara nazaran oldukça düşük olarak belirlenmiştir.

6.2.4 Deri Endüstrisi Atıksularında Hidroliz İle İlgili Sabitlerin Belirlenmesi

Deri endüstrisi, atıksuları üzerinde yürütülen deneyler sonucu elde edilen datalar kullanılarak model simülasyonu ile hidroliz hız sabitleri belirlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen deneysel çalışmanın sonuçları ile elde edilen hidroliz sabitinin 0.45-1.5 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün aralığında, ortalama 0.9 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün değerinde olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde model simülasyonları ile kimyasal arıtma sonrası atıksuları için bu değer 0.55-4.1 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün aralığında, ortalama 2 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün olarak tesbit edilmiştir. Hidroliz doygunluk sabitinin ön çöktürme sonrası atıksuları için 0.14-0.5 mg KOİ/mg hücre KOİ aralığında değiştiği, ortalama 0.3 mg KOİ/mg hücre KOİ değerini aldığı belirlenmiştir. Kimyasal arıtılmış atıksular üzerinde yapılan benzer çalışmalarda ise 0.04-0.1 mg KOİ/mg hücre KOİ aralık değeri, 0.08 mg KOİ/mg hücre KOİ ortalama değeri belirlenmiştir.(Tablo 6.9) ÇOKGÖR U.E.,(1997) deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapmış olduğu çalışmasında k_h 0.6 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün, K_x için 0.15-0.2 mg KOİ/ mg KOİ olarak belirlemiştir.

UBAY,Ç.,(1997), endüstriyel atıksular üzerinde yapmış olduğu çalışmasında hidroliz sabitini süt endüstrisi için 1.1 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün, et endüstrisi için 1.4 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün, şekerleme ve tekstil endüstrileri için ise 2 mg KOİ/ mg hücre KOİ gün olarak belirlemiştir. Hidroliz yarı doygunluk sabitini ise süt endüstrisi için 0.1 mg KOİ/ mg KOİ, et endüstrisi için 0.13 mg KOİ/ mg KOİ, şekerleme endüstrisi için 0.05 mg KOİ/ mg KOİ, tekstil için ise 0.34 mg KOİ/ mg KOİ, olarak belirlemiştir.

Tablo 6.9 Deri endüstrisi atıksuları için modelleme ile belirlenen kinetik ve stokiometrik sabitler

Set No	Numune Şekli	F/M g KOİ/g KOİ	K _s (mg/l)		k _h mg KOİ/mg hücre KOİ.gün		K _x mg KOİ/mg hücre KOİ.	
			ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
1	ÖÇ	0.73	25	-	1.5	-	0.23	-
		0.69	25	-	1.5	-	0.2	-
2	ÖÇ	0.86	30	-	1.05	-	0.5	-
		0.9	30	-	1.05	-	0.5	-
3	ÖÇ	0.8	30	-	1	-	0.55	-
4	KÇ	0.5	-	20	-	2.2	-	0.04
5	ÖÇ	0.59	30	-	0.9	-	0.3	-
		0.96	30	-	0.9	-	0.4	-
	KÇ	0.55	-	30	-	1.7	-	0.05
		1.1	-	30	-	1.6	-	0.05
6	ÖÇ	0.49	30	-	0.9	-	0.3	-
	KÇ	0.45	-	30	-	1.5	-	0.1
		0.41	-	30	-	1.5	-	0.1
7	ÖÇ	0.59	30	-	0.45	-	0.14	-
	KÇ	0.45	-	15	-	0.8	-	0.1
8	ÖÇ	0.75	15	-	0.6	-	0.2	-
	KÇ	0.4	-	10	-	0.55	-	0.1
9	KÇ	0.72	-	30	-	2	-	0.05
10	KÇ	1.4	-	30	-	3.9	-	0.1
		0.53	-	30	-	4.1	-	0.08
11	KÇ	0.84	-	30	-	2.2	-	0.1
Ort.			28	23	0.9	2	0.3	0.08

Hidroliz sabitinin endüstriden endüstriye değişim göstermesi bu sabitin, özellikle sistem tasarımı ve işletilmesi açısından her atıksu için belirlenmesini kaçınılmaz hale getirmektedir.

Tablo 6.10 Farklı atıksular için belirlenmiş olan hidroliz sabitleri

Atıksu	K _s (mg/l)	k _h (mg KOİ/ mg hücre KOİ)	K _x (mg KOİ/mg KOİ)	Kaynaklar
Deri				
Ön çök.	28	0.9	0.3	ORHON ve diğ.,1997
Kimyasal çök.	23	2.0	0.08	ORHON ve diğ.,1997
Tekstil				
Ham atıksu	10	2	0.35	ORHON ve diğ., 1995
Kimyasal çök.	10	2	0.35	ORHON ve diğ., 1995
Et end.	30	1.4	0.13	UBAY,Ç., 1997
Süt end.	25	1.1	0.1	UBAY, Ç.,1997
Şekerleme end.	75	0.8	0.1	ORHON ve diğ. 1997
Eysel	10	3	0.45	SÖZEN ve diğ.,1996
	5	2	0.4	UBAY, Ç.,1997

6.2.5 Deri Endüstrisi Atıksularında Çok Bileşenli Hidroliz Prosesinin İncelenmesi

Deri endüstrisi atıksularının modellenmesinde yavaş ayrışabilir organik madde tek bir parametre olarak ele alınmıştır. Ancak modelleme çalışmalarında hidrolizi karakterize eden ikinci platonun simülasyonunda başarılı olunamaması, yapılan kabulün geçerliliğini yitirmesine neden olmuştur. Deri endüstrisi atıksularında bulunan yavaş ayrışabilir organik maddenin farklı hızlarda hidroliz olabilen maddelerden oluştuğu düşüncesi ile modelde bir modifikasyon yapılmıştır.

DOLD ve MARAIS (1986) tarafından önerilen modelde, partiküler organik madde olarak tanımlanan, biyolojik olarak yavaş ayrışabilen kısmın, partiküler boyutlarına göre çok sayıda çözünmüş, kolloidal ve kompleks yapıda büyük organik partiküllerden oluştuğu belirtilmiştir. Bu çerçevede düşünüldüğünde hidroliz mekanizması farklı hızlarda hidroliz olabilen organik madde gruplarından oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak içsel solunum modelinin basit bir modifikasyonu yapılarak yavaş ayrışan organik maddenin, hızlı hidroliz olabilen ve yavaş hidroliz olabilen organik madde şeklinde sınıflandırılması yapılmıştır. Yavaş ayrışan çözünmüş organik maddenin ve partiküler organik maddenin hidroliz hızlarının ve doyumluk sabitlerinin sırasıyla k_{hs} , K_{XS} , k_h , K_X olduğu ve doyumluk ifadesinin bu modelde de geçerli olduğu kabul edilmiştir.

EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi çerçevesinde toplam ve süzölmüş atıksuda oksijen tüketim hızı değerleri ölçölmüştür. Süzölmüş atıksuda biyolojik ayrışabilen organik madde olarak sadece kolay ayrışabilir KOİ ve çözönmüş yavaş ayrışabilir KOİ bulunduğu için, deneysel olarak belirlenen büyüklükler ve OTH profili kullanılarak eğriye uydurma yöntemi yardımı ile K_s , k_{hs} , ve K_{XS} kinetik sabitleri bulunabilmektedir. Elde edilen kinetik sabitlerde kullanılarak, toplam atıksu profili üzerinde k_h ve K_X kinetik sabitleri belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksularında bulunan yavaş ayrışabilen organik maddenin hidroliz hızı, yavaş ayrışabilen organik maddenin tek bir bileşen olması ve iki bileşenden oluşması hali için incelenmiştir. Deneysel çalışmaların yürütöldüğü atıksuyun karakteri incelendiğinde toplam KOİ'nin 1630-2290 mg/l aralığında, ortalama olarak ise 1980 mg/l değerinde

olduğunu göstermektedir. Parametrelerin değişim aralığı çözünmüş KOİ'de 1065-1585 mg/l, toplam TKN'de 280-193 mg/l, çözünmüş TKN'de 160-255 mg/l, $\text{NH}_3\text{-N}$ 'de 160-179 mg/l, fosforda 4.2-6.8 mg/l, alkalinite 750-1870 mg/l, AKM'de 438-1310 mg/l, UAKM'de 197-680 mg/l, sülfürde 22-42 mg/l, kromda 10.5-62.5 mg/l, pH'da 7.7-8.6 olarak belirlenmiştir. Ortalama değerler ise; toplam KOİ 1980 mg/l, çözünmüş KOİ'de 1344 mg/l, toplam TKN'de 235 mg/l, çözünmüş TKN'de 208 mg/l, $\text{NH}_3\text{-N}$ 'de 167 mg/l, fosforda 5.86 mg/l, alkalinite 1170 mg/l, AKM'de 745 mg/l, UAKM'de 445 mg/l, sülfürde 31 mg/l, kromda 24 mg/l, pH'da 8.1 olarak belirlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılan analizler, kolay ayrışabilir organik maddenin ortalama 330 mg/l, maksimum çoğalma hızının ortalama 1.91/gün ve dönüşüm oranının 0.67 mg KOİ/ mg KOİ olduğunu göstermiştir. Daha önceki çalışmalarda ön çöktürme sonrası kolay ayrışabilir organik madde miktarı 400 mg /l ve maksimum çoğalma hızı 2.2/gün olarak belirlenmişti. Yapılan çalışmadaki, bu farklılık atıksu yapısında kolay ayrışabilir KOİ'nin daha az olması ve çoğalmayı etkileyen bir takım kimyasal vb. etkenlerin mevcut olması ile açıklanabilmektedir. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde kademeli hidroliz süreçlerini içeren model sonucu modifiye edilmiş model kullanılarak değerlendirilmiştir. Modelleme sonucu yarı doygunluk sabiti ön çöktürme sonrası atıksuları için 15 mg/l iken kimyasal arıtma sonrası atıksuları için 11 mg/l olarak belirlenmiştir. Çözünmüş yavaş ayrışabilir organik maddenin hidroliz hızı, ön çöktürme sonrası atıksuları için 1.08/gün, kimyasal çöktürülmüş atıksular için 1.18/gün olarak belirlenmiştir. K_{XS} sabiti ise ön çöktürme sonrası atıksuları için 0.226 mg KOİ/mg KOİ.gün, kimyasal çöktürülmüş atıksular için 0.283 mg KOİ/mg KOİ.gün olarak belirlenmiştir. Yavaş ayrışabilir organik maddenin hidroliz hızları ön çöktürme sonrası ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları için sırasıyla 0.161/gün, 0.267/gün olarak tesbit edilmiştir. Yarı doygunluk sabiti ise ön çöktürme sonrası atıksuları için 0.067 mg KOİ/mg KOİ.gün, kimyasal çöktürme sonrası atıksuları için 0.058 mg KOİ/mg KOİ.gün olarak belirlenmiştir. Bu sularda hidroliz mekanizması tek bir bileşen olarak ele alındığında, ön çöktürme sonrası atıksuları için k_h , K_X sırasıyla 0.93/gün ve 0.19 mg KOİ/mg KOİ.gün değerini almaktadır. Kimyasal arıtma sonrası atıksuları için belirlenmiş olan k_h , K_X değerler ise sırasıyla $k_h=1.05$ /gün, $K_X=0.11$ mg KOİ/mg KOİ.gün olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak elde edilen OTH profilleri hidroliz mekanizmasının kademelendirilmesinin gerekli

olduğunu göstermiştir. OTH profillerindeki 2. plato hidroliz mekanizmasını karakterize ettiği için çözünmüş ve toplam atıksu üzerinde hidroliz mekanizmasının kademeli olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda çalışmalar sonunda partiküler formda bulunan yavaş ayrışabilir organik maddenin hidroliz hızının oldukça düşük bir hıza sahip olduğu belirlenmiştir. Tablo 6.11'de ise analizler sonucu elde edilen KOİ fraksiyonları özetlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen deneysel çalışmaların sonunda, atıksuyun % 16'sını kolay ayrışabilir organik madde, % 37'sini çabuk hidroliz olabilen organik madde, % 24'ünü yavaş hidroliz olabilen organik madde, % 15'ini çözünmüş inert madde, % 11'ini ise partiküler inert maddeden oluştuğu belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme sonrası atıksular üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonunda ise atıksuyun % 22'sinin kolay ayrışabilir organik madde, % 47'sinin çabuk hidroliz olabilen organik madde, % 16'sının yavaş hidroliz olabilen organik madde, % 19'unun çözünmüş inert maddeden oluştuğu görülmüştür. Kimyasal arıtma sonrası atıksudaki partiküler yavaş hidroliz olabilen organik madde miktarının azaldığı tesbit edilmiştir. Bunun sebebi ise atıksu yapısında bulunan partiküler maddelerin büyük bir kısmının kimyasal çöktürme ile efektif olarak uzaklaştırılabilmesidir. Sonuçlardan da görülebileceği gibi kimyasal arıtma sonunda atıksuyun yapısı tamamen değişmektedir. Biyolojik arıtılabilirlik açısından, kimyasal çöktürme sonrası atıksularının ele alınarak, KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Tablo 6.11 Atıksu KOİ Fraksiyonları

Set No	C _{Tİ} (mg/l)		S _{Tİ} (mg/l)		S _B /C _{Tİ}		S _I /C _{Tİ}		X _B /C _{Tİ}		X _I /C _{Tİ}	
	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
7	2155	1178	1165	-	0.25	0.31	0.19	0.36	0.11	0.32	0.13	-
8	2295	1210	1065	-	0.16	0.25	0.32	0.36	0.11	0.32	0.13	-
12	1630	1130	1400	-	0.2	0.23	0.48	0.67	0.18	0.04	0.1	-
13	1631	1242	1258	1085	0.1	0.13	0.51	0.45	0.16	0.16	0.1	-
14	2190	1145	1205	945	0.1	0.20	0.35	0.49	0.1	0.35	0.1	-
Ort.	1980	1180	1219	1005	0.16	0.22	0.37	0.47	0.15	0.24	0.16	0.11

6.3 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDA HETEROTROFİK ÇOĞALMADAKİ SİSTEM BİLEŞENLERİNİN VE KİNETİK SABİTLERİN BELİRLENMESİ

6.3.1 Deri Endüstrisi Atıksularında, Anoksik Koşullarda Kolay Ayrışabilir Substratın Belirlenmesi.

EKAMA ve MARAIS (1986) yöntemi çerçevesinde, seçilen F/M (C_{T1}/X_{T1}) oranında anoksik koşullarda kesikli reaktörlerde zamana karşı NTH gözlenmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak KAPPELER ve GUJER (1992) yöntemine göre aerobik koşullarda çalıştırılan kesikli reaktörlerde oksijen tüketim hızı ölçülmüştür. Deney sonunda biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak maksimum çoğalma hızı (μ_H) belirlenmiştir. Her iki yöntemin karşılaştırılması ile denitrifikasyon hızlarının hesaplanmasında gerekli olan biyokütle aktivitesi belirlenmiştir. Bölüm 3’de belirtilen esaslar çerçevesinde S_{S0} , η_g , η_h , k_1 , k_2 , k_3 değerleri hesaplanmıştır. Bu analizler 5 set atıksu üzerinde yürütülmüş ve kullanılan atıksuyun karakterizasyonu sonunda, atıksuyun ortalama değerleri, 1955 mg/l toplam KOİ, 1448 mg/l çözünmüş KOİ, 245 mg/l TKN, 170 mg/l NH_3-N , 6.96 mg/l toplam fosfor, 1215 mg/l alkalinite, 600 mg/l AKM, 365 mg/l UAKM, 43 mg/l sülfür, 23.9 mg/l toplam krom, 7.95 pH olarak belirlenmiştir. Çalışmada aerobik koşullarda olduğu gibi elektron alıcısı tüketim hızı ölçümlerine paralel olarak yapılan KOİ ölçümleri ile heterotrofların anoksik koşullardaki dönüşüm oranı belirlenmiştir. Deneylerin sonucunda belirlenen dönüşüm oranının kullanılması sonucu her iki koşul için hesaplanan kolay ayrışabilir organik madde miktarı birbirine yakın bulunmuştur. Respirometrik ölçümlerle S_s konsantrasyonunun belirlenmesinde, aerobik ve anoksik koşullarda heterotrofik mikroorganizmaların dönüşüm oranının eşit kabul edilmesi hatalara neden olmaktadır. Metabolik süreçler ile farklı enerji seviyelerinin elde edilmesi dolayısıyla farklı dönüşüm oranlarının belirlenmesi beklenmektedir. Bu nedenle her iki koşulda da dönüşüm oranlarının belirlenmesi gerekmektedir. Aerobik ve anoksik koşullarda heterotrofik mikroorganizmalar için belirlenen dönüşüm oranının kullanılması ile hesaplanan S_s konsantrasyonu, ön çöktürme sonrası atıksuları için aerobik koşullarda 350 mg/l, anoksik koşullarda 346 mg/l

olarak bulunurken, kimyasal çöktürme sonrası atıksularında aerobik koşullar için 228 mg/l, anoksik koşullarda ise 289 mg/l olarak bulunmuştur. Aerobik koşullardaki dönüşüm oranı ön çöktürme sonrası atıksuları için ortalama 0.66 mg KOİ/ mg KOİ, kimyasal olarak arıtılmış sularda 0.655 mg KOİ/ mg KOİ olarak bulunmuştur. Anoksik koşullardaki dönüşüm oranı ise ön çöktürme sonrası atıksuları için ortalama 0.45 mg KOİ/ mg KOİ, kimyasal olarak arıtılmış sularda 0.485 mg KOİ/ mg KOİ olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.12 Çeşitli endüstriler için belirlenmiş olan Y_H ve Y_{HD} değerleri

Atıksu	Y_H (mg KOİ/mg KOİ)	Y_{HD} (mg KOİ/mg KOİ)	Kaynaklar
Evsel *	0.63	0.5	ORHON ve diğ., 1996
Et endüstrisi *	0.64	0.51	ORHON ve diğ., 1996
Süt endüstrisi *	0.65	0.52	ORHON ve diğ., 1996
Şekerleme *	0.72	0.61	ORHON ve diğ., 1996
Deri **			
Ön çöktürme sonrası	0.66	0.45	Bu çalışma
Kimyasal çöktürme sonrası	0.655	0.485	Bu çalışma

* hesaplanan değerler

** deneysel olarak belirlenen değerler

Tablo 6.12'den de görüleceği üzere deri endüstrisi kimyasal arıtma sonrası atıksuları üzerinde yapılan analizler sonucu elde edilen dönüşüm oranının et endüstrisi atıksuları için hesaplanan değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Aerobik koşullar için et ve süt endüstrisi için hesaplanan dönüşüm oranı değerinin deri endüstrisi atıksuları için belirlenen değere yakın olduğu görülmektedir. Anoksik koşullarda elde edilen değerlerin ise hesaplanan değerlerden küçük olması ise hesaplanan değerden daha fazla enerjinin bakım için harcanması ile açıklanabilir. Tablo 6.13'de ise KOİ fraksiyonları özetlenmiştir. Deneysel çalışmaların sonunda bulunan dönüşüm oranlarının kullanılması ile belirlenen S_{S0} konsantrasyonları birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Kolay ayrışabilir organik maddenin, toplam organik maddenin % 18-19'unu oluşturduğu belirlenmiştir. 16. sette belirlenen kolay ayrışabilir organik maddenin yüksek çıkması dolayısıyla S_{S0} (OTH) / C_{T1} oranı artmıştır. Yapılan çalışmada 16. sette belirlenen S_{S0} değerinin deneysel bir hata sonucu yüksek ölçülmüş olabileceği kanısına varılmıştır.

Tablo 6.13 Heterotrof mikroorganizmalar ile yürütülen deney sonucunda elde edilen atıksu KOİ fraksiyonları

Set No	C _{Tİ} (mg/l)		S _{so} (NTH) (mg/l)		S _{so} (OTH) (mg/l)		S _{so} (NTH)/C _{Tİ}		S _{so} (OTH)/C _{Tİ}	
	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ
12	1630		320		322	262	0.2		0.2	
		1130		272				0.24		0.23
13	1631		175		162	162	0.11		0.1	
		1242		123				0.1		0.13
14	1205		250		240	230	0.21		0.2	
		1145		218				0.19		0.2
15	2150		430		415		0.2		0.19	
	2150		385		395		0.18		0.18	
	1800		460		440		0.25		0.24	
	2175		424		448		0.195		0.21	
16		1357		297		501		0.22		0.36
Ort	1820	1219	349	228	346	289	0.19	0.1875	0.188	0.23

6.3.2 η_g 'nin Belirlenmesi

Respirometrik ölçümler ile hesaplanan aerobik ve anoksik koşullarda eşit olduğu kabul edilen heterotrofik biyokütlenin dönüşüm oranı, her iki koşulda da metabolik süreçler ile farklı enerji seviyelerinin elde edilmesi dolayısıyla farklı sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle tek çamurlu aktif çamur sistemlerinde heterotrofik biyokütlenin anoksik koşullardaki kinetiğinin, aerobik koşullara göre düzeltilmesi gerekmektedir. Anoksik koşullarda heterotrofik biyokütlenin aktif fraksiyonunun ve çoğalma hızının belirlenememesi nedeniyle, respirometrik ölçümler ile aerobik ve anoksik koşullardaki e^- alıcısı tüketim hızlarının, oranlanması ile bu bileşenlerin etkilerinin çarpımı ifade edilmiş olmaktadır. Kesikli olarak paralel çalıştırılan aerobik ve anoksik reaktörlerde yapılan e^- alıcısı tüketim hızlarının oranlanması, η faktörü tanımını getirmektedir. Anoksik koşullardaki heterotrofik biyokütlenin çoğalma hızı η faktörü ile düzeltilmektedir. Deri endüstrisi ön çöktürme sonrası ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen 5 set deneyde elektron alıcısı tüketim hızı hem aerobik, hem de anoksik koşullarda izlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde η_g 'nin 0.25-0.81 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Ortama olarak 0.46 değeri belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme ile arıtılan atıksu üzerinde yürütülen benzer çalışmalarda η_g 'nin değişim aralığı 0.45-0.59 olarak bulunmuş ve ortama 0.52 değeri alınmıştır. Literatürde evsel atıksu için η_g değeri 0.8 (HENZE ve diğ., 1987); 0.16-0.58 (ORHON ve diğ., 1996) olarak verilmiştir. Et endüstrisi için bu değer 0.82-0.94, süt endüstrisi için 0.54-0.64, aralığında verilirken şekerleme endüstrisi için 1.0 olarak verilmektedir (ORHON ve diğ., 1996). Literatürde deri endüstrisi ile ilgili η_g değerine rastlanmamıştır.

6.3.3 η_h 'nin Belirlenmesi

Kolay ayrışabilir organik maddenin tükendiği ve hidrolizin hız kısıtlayıcı faktör olduğu koşullarda, anoksik reaktörde bulunan heterotrofik bakterilerin kinetiği η_h faktörü ile düzeltilmelidir. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yürütülen çalışmalarda η_h 'nin ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde 0.55-1.27 aralığında değiştiği

Tablo 6.14 Çeşitli endüstriler için belirlenmiş olan η_g değerleri

Atıksu	η_g	Kaynaklar
Evsel	0.35	ORHON ve diğ., 1996
Et endüstrisi	0.88	ORHON ve diğ., 1996
Süt endüstrisi	0.88	ORHON ve diğ., 1996
Şekerleme	1.0	ORHON ve diğ., 1996
Deri		
Ön çöktürme sonrası	0.46	Bu çalışma
Kimyasal çöktürme sonrası	0.52	Bu çalışma

gözlenmiştir. Ortama olarak 0.83 değeri belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme ile arıtılan atıksu üzerinde yürütülen benzer çalışmalarda η_h 'nin değişim aralığı 0.43-1.12 olarak bulunmuş ve ortama 0.82 değeri alınmıştır. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde belirlenmiş η_h değerine rastlanmamıştır. Bulunan değerler SÖZEN, (1995) tarafından verilen evsel atıksu değerlerine yakın bulunmuştur. Evsel atıksular için belirlenmiş olan η_h değeri HENZE ve diğ., (1987), tarafından 0.4 olarak verilmektedir. SÖZEN (1995), η_h değerini evsel atıksu için 0.88, et endüstrisi için 1.5, süt endüstrisi için 2.25, şekerleme endüstrisi için ise 1.7 olarak vermektedir.

6.3.4 Denitrifikasyon Hızlarının Belirlenmesi

Aktif biyokütle bazında hesaplanan denitrifikasyon hızlarının ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde gözlenen ilk fazda 0.016-0.0758 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat aralığında değiştiği, ortalama olarak 0.035 değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değer kimyasal olarak çöktürülmüş atıksularda 0.015-0.032 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat aralığında değişmekte, ortalama olarak 0.027 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat değerini almaktadır. Literatürde et endüstrisi için k_1 hızı ortalama 0.064 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat, süt endüstrisi için ise 0.079 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat, evsel atıksu için 0.029 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat olarak verilmektedir (SÖZEN, 1995). Bu değerler, deri endüstrisi atıksuları ile kimyasal arıtma sonrası elde edilen değerlere yakın görülmektedir. İkinci fazda ise denitrifikasyon hızı ön çöktürme sonrası

atıksuları için 0.0045-0.0189 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat aralığında, kimyasal olarak arıtılmış atıksuda ise 0.0032-0.0186 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat aralığında belirlenmiştir. Ortalama değerler ise sırasıyla 0.0096 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat, ve 0.0087 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat olarak bulunmuştur. Literatürde et endüstrisi için k_2 hızı ortalama 0.027 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat, süt endüstrisi için ise 0.039 mg NO_3^- -N/mg UAKM. saat olarak verilmektedir (SÖZEN, 1995). İkinci fazda elde edilen denitrifikasyon hızlarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu ise hidroliz hızının düşük olması ile açıklanabilir. Ön çöktürme sonrası ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen deneylerde 1. fazda gözlenen hızların 2. fazda gözlenen hızların 3 katı olduğu belirlenmiştir. Üçüncü faz, (içsel solunum fazı), kimyasal arıtılmış atıksularda görülemezken, ön çöktürme sonrası atıksularında iki sette belirlenebilmiştir.

6.4 DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA İNERT BİLEŞENLERİN BELİRLENMESİ

Çözünmüş inert organik madde miktarının belirlenmesi ile ilgili yöntemler Bölüm 5'de ayrıntılı olarak verilmektedir. Deri endüstrisi atıksularında çözünmüş inert organik madde miktarının belirlenmesi için iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Kullanılan yöntemlerin biri atıksu ve glukoz üzerinde yürütülmüştür. Yöntemin esası % 50 atıksu ve % 50 glukoz aklime olan biyokütlenin her iki rektörde de aynı miktarda kalıcı KOİ üreteceğine dayanmaktadır. Bu kabul ile nihai KOİ değerleri arasındaki farktan S_{II} değeri hesaplanmıştır. Kullanılan yöntemlerin ikincisi ile atıksudaki partiküler inert (X_{II}) ve çözünmüş inert (S_{II}) konsantrasyonları belirlenmiştir. Deney sonunda çözünmüş ve partiküler inert KOİ miktarı belirlenirken çözünmüş ve partiküler ürünlerde hesaplanmıştır. Kalıcı KOİ'nin belirlenmesi için 8 set deney yapılmıştır. 4 set deneyde süzölmüş atıksu ve kimyasal arıtılmış atıksu içeren reaktörler paralel çalıştırılarak kimyasal arıtmanın kalıcı KOİ üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenmiş olan inert madde fraksiyonları Tablo 6.15'de özetlenmiştir. Yapılan 8 set deneyde S_I konsantrasyonunun ortalama olarak ön çöktürme sonrası atıksularında 212 mg/l, kimyasal çöktürme sonrası atıksularda ise 173 mg/l olduğu, inert partiküler madde miktarının ise ortalama olarak 253 mg/l olduğu belirlenmiştir. İnert partiküler madde

miktarının toplam atıksuyun % 11'ini oluşturduğu gözlenmiştir. Çözünmüş inert madde miktarının ise çözünmüş formun % 17'sini oluşturduğu, toplam atıksu bazında ise % 10'unu oluşturduğu analiz sonuçları ile tesbit edilmiştir. KABDAŞLI, I., (1992), deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapmış olduğu analizler sonucunda çözünmüş inert madde miktarının 262-464 mg/l arasında değiştiğini belirtmiştir. ORHON ve ÇOKGÖR (1996), ise çözünmüş inert madde miktarını 140 mg/l , partiküler inert madde miktarını ise 265 mg/l olarak tesbit etmiştir.

Tablo 6.15 Çeşitli endüstriler için belirlenmiş olan S_I değerleri

Atıksu	S_{T1} mg/l	S_I mg/l	Y_{SP}	Kaynaklar
Evsel	150	8	0.096	ORHON ve diğ., 1994
	250	15	0.062	LESOUF, ve diğ., 1992
Evsel-Deri	190	15	0.086	ORHON ve diğ., 1994
Deri	1500	323	0.04	KABDAŞLI ve diğ., 1994
	1870	464	0.045	KABDAŞLI ve diğ., 1994
Tekstil				
Yün işleme	1176	90	0.044	ORHON ve diğ., 1992
Knit	800	88	0.04	ORHON ve diğ., 1992
Knit	535	117	0.088	ORHON ve diğ., 1992
Pamuklu ve sentetik boyama	100	190	0.083	ORHON ve diğ., 1992
Süt				
Entegre	480	-	0.068	ORHON ve diğ., 1993
Yoğurt ve tereyağ	1190	-	0.062	ORHON ve diğ., 1993
Kağıt endüstrisi	3340	137	0.057	GERMİRLİ ve diğ., 1993
Et endüstrisi	1990	110	0.057	GERMİRLİ ve diğ., 1993

Çeşitli endüstriler için belirlenmiş olan S_I değerleri Tablo 6.15'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere deri endüstrisi yüksek konsantrasyonlarda S_I içermektedir. Bu tablo ışığında oldukça sıkı olan deşarj standartlarının tekrar gözden geçirilmesini gerektirmektedir. Aktif çamur sistemlerinde toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin fraksiyonu ($Y_{SP}=S_P/C_{S1}$) olarak reaktörde çözünmüş kalıcı ürünler

S_p oluşmaktadır. Deri endüstrisi için deneysel olarak belirlenen Y_{SP} değeri 0.063 g KOİ/g KOİ' dir. Bu değer çeşitli endüstriyel ve evsel atıksular için belirlenen değerine uygundur (Tablo 6.15).

Tablo 6.16'da ise X_I değerleri verilmektedir. Deri endüstrisi ön çöktürme sonrası atıksularının evsel atıksudan daha fazla inert partiküler madde içerdiği görülmektedir. Evsel -deri endüstrisi atıksularında ise % 29 oranında partiküler inert KOİ bulunmaktadır. Bu değer, ön çöktürme sonrası deri atıksularından da fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 6.16 Çeşitli endüstriler için belirlenmiş olan X_I değerleri

Atıksu	C_{T1} mg/l	X_{I1} mg/l	X_I/C_{T1} %	Kaynaklar
Evsel	314	29	9	ORHON ve diğ., 1994
	440	30	7	LESOUF ve diğ., 1992
Evsel-Deri	390	112	29	ORHON ve diğ., 1994
Tekstil(Knit)	535	73	14	ORHON ve diğ., 1992
Süt(peynir altı atıksuyu)	2761	28	1	GERMİRLİ ve diğ., 1993
Aerobik çıkış				
Deri (ön çöktürme çıkışı)	2242	253	11	Bu çalışma

Tablo 6.17'de ise inert madde miktarları ve KOİ fraksiyonları özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere toplam atıksuyun % 10'unu çözünmüş inert madde % 10'unu ise partiküler inert madde oluşturmaktadır. Çözünmüş inert madde ise çözünmüş KOİ'nin % 14-17'sini oluşturmaktadır. Sistem tasarımında deşarj limitlerinin sağlanıp sağlanmadığının kontrol edilmesinde, bu iki parametrenin önemle dikkate alınması gerekmektedir.

6.5 OTOTROFİK ÇOĞALMADAKİ KİNETİK SABİTLER

Ototrofik mikroorganizmaların maksimum çoğalma hızının belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde kullanılan atıksuyun karakteri ortalama değerler olarak, toplam KOİ 2155 mg/l, çözünmüş KOİ 1236 mg/l, toplam TKN 228 mg/l, çözünmüş TKN

Tablo 6.17 Deri endüstrisi atıksularında belirlenen inert madde miktarı ve atıksu içerisindeki %'leri

Set No	C _{Tİ} (mg/l)	S _{Tİ} (mg/l)	S _K (mg/l)	S _{İİ} (mg/l)		X _{İİ} (mg/l)		Y _{SP}		S _{İİ} /S _{Tİ} (%)		S _{İİ} /C _{Tİ} (%)		S _{İİ} /S _K (%)		X _{İİ} /C _{Tİ} (%)
				ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	ÖÇ	KÇ	
2	2410	1260	-	140	-	270	-	0.054	-	0.11	-	0.06	-	-	-	0.11
4	1920	1300	1200	206	190	110	190	0.095	-	0.17	0.146	0.11	0.167	0.167	0.167	0.06
5	2175	1300	1080	198	191	250	191	0.044	0.033	0.15	0.176	0.1	0.176	0.176	0.176	0.11
7	2155	1415	1180	237	190	283	190	0.092	-	0.17	0.134	0.11	0.16	0.16	0.16	0.13
10	2500	1220	775	123	122	-	122	0.075	0.08	0.1	0.10	0.05	0.15	0.15	0.15	-
11	2295	1365	-	290	-	220	-	0.077	-	0.21	-	0.13	-	-	-	0.1095
17	2034	1000	-	270	-	359	-	0.08	-	0.27	-	0.13	-	-	-	0.17
18	2446	1269	-	234	-	276	-	0.045	-	0.18	-	0.1	-	-	-	0.095
Ort	2242	1266	1059	212	173	253	173	0.0685	0.0565	0.17	0.14	0.1	0.16	0.16	0.16	0.11

188 mg/l, alkalinite 1467 mg/l, sülfür 36 mg/l, toplam krom ise 51 mg/l şeklinde belirlenmiştir. TKN/KOİ oranı 0.1 olarak hesaplanmıştır.

Ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesi amacı ile laboratuvarda çamur yaşı 20 gün olan doldur-boşalt çalışan kesikli reaktörler kullanılmıştır. Ototrofik mikroorganizmaların maksimum çoğalma hızının belirlenmesi için deney başlangıcında reaktöre ilave edilecek en uygun UAKM miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalar deney başlangıcında ilave edilecek UAKM miktarının elde edilecek deney sonuçlarının geçerliliğini etkilediğini göstermiştir. İlave edilen biyokütlenin az olması ölçüm aralıklarında sağlıklı sonuçların elde edilememesine neden olurken, fazla biyokütle miktarı ise deney başlangıcından kısa bir süre sonra substratın azalarak hız sınırlayıcı koşulların geçerli olduğunu göstermiştir. Ototrofların maksimum çoğalma hızının belirlenmesinde aşılacak biyokütlenin konsantrasyonunun belirlenmesi için yürütülen deneylerin sonunda en uygun UAKM miktarının 300 mg/l olduğu belirlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen veriler Bölüm 3'te belirtilen Fibonacci yöntemine göre değerlendirilmiş ve $\hat{\mu}_A - b_A$ değerleri belirlenmiştir. Bu çalışma sırasında elde edilen ototrofların maksimum çoğalma hızı Tablo 6.18'de verilmiştir. Deneysel çalışmaların sonunda ototrofların maksimum çoğalma hızının 0.25-0.36 gün⁻¹ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ototroflar için belirlenen çoğalma hızının bu kadar geniş aralıklarda değişmesi atıksuyun yapısında bulunan toksik maddelerin etkisinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.18 Ototroflar İçin En Uygun UAKM Miktarının Belirlenmesi

Set No	$\hat{\mu}_A - b_A$ (1 / gün)		
	200 mg UAKM/l	300 mgUAKM/l	400 mgUAKM/l
23	0.25	-	-
24	0.34	0.36	0.36

Deri endüstrisi atıksularının yapısında bulunan krom ve sülfür nitrifikasyon bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi yaratmaktadır. Üç değerlikli krom 118 mg/l, altı değerlikli krom ise 138 mg/l değerinde aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyonu % 75 oranında inhibe etmektedir. Aktif çamur sistemlerinde 10-20 mg/l'ye kadar

ağır metal konsantrasyonları nitrifikasyon prosesi üzerinde önemli bir etki yaratmamaktadır. Çünkü 7.5-8 'da ağır metallerin iyonik güçleri düşüktür. Aktif çamur sitemlerinin dizaynında nitrifikasyon prosesi üzerinde etkili olan süreçlerin hesaba katılması gerekmektedir (BARNES, D. ve BLISS, P.J., 1983).

Atıksuyun yapısında bulunan krom ve sülfürün giderilmesi amacı ile kimyasal arıtma uygulanmıştır. Kimyasal arıtma uygulanmış atıksu ile yürütülmüş olan deneylerde, sentetik atıksu ile kurulan reaktör kontrol amacı ile kullanılmıştır. Sentetik atıksu NH_4Cl , NaHCO_3 , çözelti A ve B içermektedir. Deri endüstrisi atıksuyunun yapısında bulunan kromun maksimum çoğalma hızı üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için yürütülen deneylerde reaktörlere kademeli olarak arttırılan dozajlarda toplam ve çözünmüş krom ilave edilmiştir. İlave edilen kromun mertebesi, ön arıtma sonrası biyolojik sisteme gelebilecek krom konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmiştir. Referans alınan sentetik atıksu değerleri de gözönüne alınarak bir değerlendirme yapıldığında, toplam ve çözünmüş kromun biyolojik sistem girişinde olabilecek değerlerinde, ototrofların maksimum çoğalma hızının etkilenmediği gözlenmiştir. SZPYRKOWICZ, L., ve diğ.,(1991) yapmış olduğu çalışmada, 91 mg/l'ye kadar olan sülfür, 43 mg/l'ye kadar olan krom konsantrasyonlarından biyolojik sistemin etkilenmediğini belirlenmiştir. Ototrofların maksimum çoğalma hızı sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenmektedir. 20 °C'de 0.39/gün olan maksimum çoğalma hızı 10 °C'da % 50'den de fazla azalarak 0.17/gün değerine düşmüştür.

Tablo 6.19 Toplam Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Set No	$\hat{\mu}_A - b_A (1/\text{gün})$					
	Toplam Krom					
	T °C	NH_4Cl	0 mg/l	15 mg/l	30 mg/l	45 mg/l
25	20	0.41	0.41	0.39	0.39	0.39
27	20	0.39	0.38	0.37	0.37	0.37
27	10	0.17	0.14	0.13	0.12	0.12

Tablo 6.20 Çözünmüş Cr'un Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A - b_A (1 / \text{gün})$ Çözünmüş Krom			
		NH ₄ Cl	1 mg/l	2 mg/l	3 mg/l
25	20	0.41	0.41	0.39	0.39
27	20	0.39	0.38	0.37	0.37
27	10	0.17	0.14	0.13	0.12

Klorürün ototrofların maksimum çoğalma hızı üzerine etkisinin belirlenmesi için kimyasal arıtmadan geçirilmiş atıksu % 25 artan oranlarda seyreltilerek $\hat{\mu}_A$ belirlenmiştir. Seyreltmeden dolayı olabilecek azot konsantrasyonundaki azalma NH₄Cl ilavesi ile giderilmiştir. Deneyde kullanılan atıksuda klorür konsantrasyonu 6650 mg/l olarak ölçülmüştür. Deneyde sentetik atıksu ile kurulan reaktör kontrol amacı ile kullanılmıştır. Sentetik atıksu NH₄Cl, NaHCO₃, çözelti A ve B içerecek şekilde hazırlanmıştır. 26. set deney sonuçları atıksudaki mevcut klorürün ototrofların maksimum çoğalma hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını, ancak sentetik atıksu reaktöründen elde edilen veriler ışığında, ototrofların atıksu içerisinde bulunan başka etkenlerden etkilendiğini göstermektedir. JOCHIMSEN, J.C., ve diğ., (1996), tarafından fungusitlerin, bitkisel tanenlerin ve kalıcı organiklerin nitrifikasyon prosesi üzerinde inhibisyon etkisi olduğu belirtilmiştir. Bu konuda çalışmaların yapılmasının gerekliliği belirtilmiştir.

Tablo 6.21 Klorürün Ototrofların Büyüme Hızı Üzerine Etkisi

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A - b_A (1 / \text{gün})$ Seyreltme Oranları					
		NH ₄ Cl	Ham Su	% 0	% 25	% 50	% 75
26	20	0.39	0.26	0.26	0.26	0.27	0.30

Tablo 6.22'de bütün çalışmalarda elde edilen ototrofların maksimum çoğalma hızı özetlenmiştir. Çalışmalar deri atıksularında ototrofların maksimum çoğalma hızının 0.25-0.41 /gün arasında değiştiğini göstermektedir

Tablo 6.22 Ototrofların Büyüme Hızı

Set No	T °C	$\hat{\mu}_A$ (1/gün)
23	Oda Sıcaklığı	0.25
24	Oda Sıcaklığı	0.36
25	20	0.41
26	20	0.26
27	20	0.38

Tablo 6.23 Çeşitli endüstriyel atıksular için belirlenen $\hat{\mu}_A - b_A$ değerleri

Atıksu	Sıcaklık			Kaynaklar
	10 °C	15 °C	20 °C	
Sentetik	-	0.27	0.42	SÖZEN ve diğ., 1996
Evsel	0.14	0.27	0.42	SÖZEN ve diğ. 1996
Et endüstrisi	0.28	0.3	0.57	SÖZEN ve diğ., 1996
Deri endüstrisi				Bu çalışma
Kimyasal çöktürme	0.14	-	0.39	

Tablo 6.23'den de görüleceği gibi deri endüstrisi atıksuları üzerinde yürütülen deneyler ile elde edilen $\hat{\mu}_A - b_A$ değeri evsel atıksu değerine yakın görülmektedir. Et endüstrisi atıksuları ile yürütülen deneylerde elde edilen büyüklük deri endüstrisi için belirlenen değerin yaklaşık 1.5 katı kadardır. Bu ise azot açısından zengin olan bu suyun içerisinde bulunan bir takım inhibitörlerin nitrifikasyon bakterilerini etkilemesi ile açıklanabilir.

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin belirlenebilmesi açısından karakterizasyon çalışmalarında, başlıca KOİ bileşenlerinin ve kinetik-stokiyometrik sabitlerin belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler değerlendirildiğinde, gerek atıksu karakteri ve bileşenlerinin, gerekse stokiyometrik ve kinetik sabitlerin oldukça geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Literatürde bu konu ile ilgili çalışmalarda getirilen yaklaşımların çok farklı olduğu görülmektedir. Çalışmaların sonuçları genellikle konvansiyonel parametreler ile verilmiştir. Yapılan çalışmaların bir

çoğunun mevcut problemlere cevap olmaktan öteye gidemediği kinetik ve stokiometrik sabitler ile ilgili bilgilerin az ve açık olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmanın deri endüstrisi atıksuları ile ilgili literatür verilerine büyük destek olacağı ve mevcut eksiklikleri gidereceği düşünülmektedir. Sistem tasarımında, gerçek verilerin kullanılması ile anlamlı dizaynların yapılacağı beklenmektedir. Çalışmada elde edilen parametreler deri endüstrisi için deşerj standartlarının tekrar gözden geçirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Yakın gelecekte bu konu ile ilgili gelişmelerin de gerçekleştirileceği beklenmektedir.



BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin ve kinetik karakterizasyonunun araştırıldığı bu çalışmada yürütülen deneylerin sonuçları 10 ana başlık altında özetlenmiştir.

1. Araştırmanın önemli bir kısmını konvansiyonel karakterizasyon çalışmaları oluşturmaktadır. Deri endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar, Tuzla Organize Deri Sanayii Bölgesi, ortak arıtma tesisi, biyolojik sistem girişinden (ön çöktürme çıkışı) alınan numuneler üzerinde 2 yılı aşkın bir süre zarfında yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında kimyasal çöktürme sonrası atıksu karakterizasyonu da yapılarak, kimyasal çöktürmenin atıksu karakterizasyonu üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Ön çöktürme ve dengeleme ünitelerinin atıksu kalitesi üzerindeki etkisi, Organize Sanayii Bölgesinde, sistem giriş ve çıkışlarından, debi ağırlıklı olarak alınan kompozit numuneler ile yapılan analiz sonuçları incelenerek belirlenmiştir.

2. Yüksek F/M oranında, kesikli reaktörlerde, aerobik koşullarda elektron alıcısı (oksijen) tüketim hızı ölçülmüştür. Başlangıç biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak yürütülen deneylerin sonunda maksimum çoğalma hızı ($\hat{\mu}_H$) belirlenmiştir. Kimyasal arıtmanın heterotrofların maksimum çoğalma hızı ($\hat{\mu}_H$) üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amacı ile kimyasal arıtma sonrası atıksuları üzerinde de benzer çalışmalar yürütülerek maksimum çoğalma hızı ($\hat{\mu}_H$) belirlenmiştir.

3. Heterotrofik mikroorganizmaların aerobik ve anoksik koşullardaki kinetik karakterizasyonunun ortaya konması için seçilen aynı F/M oranında paralel

çalıştırılan iki kesikli reaktörde, zamana karşı elektron alıcısı (nitrat azotu ve oksijen) tüketim hızı ölçülmüştür.

- Elektron alıcısı tüketim hızlarının oranı ile maksimum çoğalma koşullarında η_g , hidroliz hızının baskın olduğu koşullarda ise η_h belirlenmiştir.
- Elde edilen profilleri gerçekleyen aktif biyokütle konsantrasyonu, belirlenen maksimum çoğalma hızı yardımı ile belirlenmiştir.
- Anoksik ortamda elde edilen elektron alıcısı tüketimi (NTH) profili kullanılarak maksimum çoğalma, hidroliz ve içsel solunum fazlarındaki denitrifikasyon hızları aktif biyokütle bazında belirlenmiştir.

4. Heterotrofik mikroorganizmaların aerobik ve anoksik koşullardaki dönüşüm oranının ve kolay ayrışabilir organik madde miktarının belirlenmesi için seçilen aynı F/M oranında paralel çalıştırılan iki kesikli reaktörde zamana karşı elektron alıcısı (nitrat azotu ve oksijen) tüketim hızı ve KOİ ölçülmüştür.

5. Yaklaşık 1500-2000 mg UAKM/l konsantrasyonunda aerobik koşullarda içsel solunum fazında çalıştırılan kesikli reaktörlerde oksijen tüketim hızı ölçümleri yardımı ile içsel solunum hızı belirlenmiştir.

6. Giriş akımındaki partiküler inert madde (X_{I1}) ve çözünmüş inert madde (S_{I1}) miktarının belirlenmesi için ORHON ve diğ., (1994) ve GERMİRLİ (1991) tarafından önerilen yöntemler kullanılmıştır.

7. Elde edilen oksijen tüketim hızı profilleri ve çok bileşenli içsel solunum yaklaşımı ile askıda çoğalan sistemlerde, karbon giderim mekanizması için BASIC programlama diliyle yazılan programın kullanılmasıyla yarı doygunluk sabiti, K_s , hidroliz hız sabiti, k_h , ve hidroliz yarı doygunluk sabiti K_X , belirlenmiştir.

8. Deri endüstrisi atıksularının modellenmesinde özellikle hidrolizi karakterize eden ikinci platonun simülasyonunda başarılı olunamadığı görülerek içsel solunum modelinin basit bir simülasyonu yapılmıştır. Simülasyon çalışmalarının değerlendirilmesi için yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizinin iki değişik hızla gerçekleştiği, hızlı hidroliz olabilen kısmın çözünmüş formda, yavaş ayrışan kısmın partiküler formda olduğu kabul edilmiştir. Deneyler hem süzölmüş, hem de toplam atıksu üzerinde yürütölerek, modifiye edilmiş içsel solunum modeli yardımı ile k_h , K_X , k_{hS} , K_{XS} , kinetik sabitleri belirlenmiştir.

9. Ototrof mikroorganizmaların maksimum net çoğalma hızının ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi için yürütölün deneylerde zamana karşı NO_X-N ölçömleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar eğriye uydurma yöntemi ile değerlendirilmiştir. Eğriye uydurma yönteminde, Fibonacci yöntemi ile ototrofların çoğalmasını karakterize eden non-lineer denklem çözölmüştür.

10. Ototrofların maksimum net çoğalma hızı üzerinde toplam krom, çözönmüş krom, klorür ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Toplam ve kimyasal olarak çöktürölmüş atıksular üzerinde yürütölün deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

Tuzla Organize Deri Sanayii atıksuları üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmaları biyolojik sistem girişinden alınan numuneler ve bu sulara uygulanan kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu toplam KOI 'nin biyolojik sistem girişinde 2200 mg/l civarında olduğu, kimyasal çöktürme sonunda bu değerin 1000-1100 mg/l civarına kadar azaldığı görölmüştür. Yüksek organik madde içermesinin yanı sıra yüksek azot konsantrasyonuna da sahip olan bu sularda TKN konsantrasyonu, ortalama 200 mg/l civarında bulunmaktadır. Kimyasal çöktürme sonucu TKN konsantrasyonunda yaklaşık % 8 oranında bir azalma olmaktadır. NH_3-N konsantrasyonu ise ortalama 164 mg/l olarak belirlenmiştir. Fosfor açısından oldukça fakir olan bu atıksularda 5-6 mg/l fosfor konsantrasyonu ölçölmektedir. Kimyasal arıtma sonrası bu değeri

yaklaşık 2 mg/l değerine düşmektedir. Biyolojik arıtılabilirlik açısından bu sularda fosfor konsantrasyonunun belirlenerek gerekli fosfor ihtiyacı temin edilmelidir. AKM konsantrasyonu 700-800 mg/l civarında değişirken, UAKM konsantrasyonu 400-500 mg/l aralığında değişmektedir. Kimyasal çöktürme ile AKM'nin büyük bir kısmı giderilmekte ve AKM konsantrasyonu 150-200 mg/l civarına düşmektedir. Nitrifikasyon prosesi açısından son derece önemli olan alkalinitenin büyük bir kısmı atıksuda bulunan alkalinite tarafından temin edilmektedir. Alkalinite konsantrasyonu ise ortalama 1300 mg/l'dir. Kimyasal çöktürme sonrası alkalinite konsantrasyonu % 20 oranında azaldığı belirlenmiştir. Ortalama sülfür konsantrasyonu 30- 40 mg/l civarında değişmektedir ve kimyasal çöktürme ile sülfür konsantrasyonu % 70 oranında azalmaktadır. Ortalama 50 mg/l olan krom konsantrasyonu, kimyasal çöktürme prosesinde pH'nın 8.5'a ayarlanması dolayısıyla % 99-% 100 giderilmektedir.

Heterotrofik mikroorganizmalar ile yürütülen deneylerde aerobik koşullarda maksimum çoğalma hızı 1.75-2.5 gün⁻¹ aralığında, ortalama 2.2 gün⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme sonrası atıksular ile yapılan analizlerde, maksimum çoğalma 1.5-5.6 gün⁻¹ aralığında, ortalama olarak ise 4.3 gün⁻¹ olarak ölçülmüştür. Elde edilen η_g değerleri ortalama biyolojik sistem girişi atıksuları ile yapılan analizlerde 0.46, kimyasal çöktürme sonrası atıksular ile yapılan analizlerde ise 0.52 olarak belirlenmiştir. η_h değeri ise sırasıyla ortalama olarak 0.83 ve 0.82 olarak belirlenmiştir. Denitrifikasyon hızları maksimum çoğalma ve hidroliz fazında ortalama 0.035 ve 0.0096 mg N/mg UAKM.saat olarak bulunmuştur. İçsel solunum fazı sadece iki set deneyde 0.0105-0.0072 mg N/mg UAKM.saat olarak belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme sonrası yapılan analizlerde içsel solunum fazında denitrifikasyon hızı belirlenememiştir. Maksimum çoğalma hızı ve hidroliz fazında denitrifikasyon hızları sırasıyla 0.0265 ve 0.0087 mg N/mg UAKM.saat olarak bulunmuştur.

Deri endüstrisi atıksularında aerobik koşullarda dönüşüm oranının (Y_H) 0.64-0.71 mg KOİ/ mg KOİ aralığında değiştiği, ortalama olarak bu değer 0.66 mg KOİ/ mg KOİ olduğu bulunmuştur. Benzer çalışmalar kimyasal çöktürme sonrası atıksular

üzerinde yapıldığında, dönüşüm oranı 0.6-0.68 mg KOİ/ mg KOİ aralığında ve ortalama olarak 0.63 mg KOİ/ mg KOİ değerinde olduğu hesaplanmıştır. Bu değerler yardımı ile hesaplanan kolay ayrışabilir substrat konsantrasyonu ortalama 434 mg/l olarak belirlenmiştir. Kimyasal arıtılmış atıksuda ise bu değer 382 mg/l olarak hesaplanmıştır. Anoksik koşullarda dönüşüm oranı biyolojik sistem girişi atıksuları için ortalama 0.45 mg KOİ/ mg KOİ ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuları için 0.48 mg KOİ/ mg KOİ olarak bulunmuştur. Bu değerler yardımı ile anoksik koşullarda hesaplanan kolay ayrışabilir substrat konsantrasyonu biyolojik sistem girişi atıksuları için ortalama 350 mg/l, kimyasal çöktürme sonrası atıksuları için ise 230 mg/l olarak hesaplanmıştır.

İçsel solunum katsayısı b_H 10°C için 0.11 gün⁻¹, 20°C için 0.12 gün⁻¹, olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında yürütülen deneylerde ise 0.1 ve 0.14 gün⁻¹ değerleri elde edilmiştir.

Deri endüstrisi atıksularında bulunan çözünmüş inert madde miktarı ortalama olarak 210 mg/l olarak bulunmuştur. Kimyasal arıtılmış atıksu ile yürütülen analizlerin sonucunda ise çözünmüş inert madde miktarının 175 mg/l olduğu belirlenmiştir. Partiküler inert madde miktarının ise deneysel olarak 255 mg/l değerinde olduğu bulunmuştur.

Yarı doygunluk sabiti, bütün deneylerin içsel solunum modeli ile değerlendirilmesi sonucu 10-30 mg/l değişim aralığında belirlenmiştir. İçsel solunum modeli ile hidroliz sabiti k_h 0.9 gün⁻¹, hidroliz yarı doygunluk sabiti ise 0.3 mg KOİ/mg KOİ olarak belirlenmiştir. Bu değerler kimyasal arıtılmış atıksular için sırasıyla 2 gün⁻¹ ve 0.08 mg KOİ/mg KOİ olarak belirlenmiştir.

Deri endüstrisi atıksularında modifiye edilmiş çok bileşenli içsel solunum modelinin kullanılması ile çözünmüş yavaş ayrışabilir substrat için hidroliz hızı, $k_{hS} = 1.08$ gün⁻¹, yarı doygunluk sabiti ise $K_{XS} = 0.23$ mg KOİ/mg KOİ olarak belirlenmiştir. Yavaş ayrışabilir partiküler substrat için bu değerlerin sırasıyla $k_h = 0.161$ gün⁻¹ ve $K_X = 0.066$ mg KOİ/mg KOİ olduğu tesbit edilmiştir. Kimyasal arıtılmış atıksu için

benzer çalışmaların sonuçları ise sırasıyla $k_{hs} = 1.18 \text{ gün}^{-1}$, $K_{xs} = 0.28 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$, $k_h = 0.267 \text{ gün}^{-1}$, $K_x = 0.058 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$ olarak belirlenmiştir.

Elektron alıcısı tüketim hızlarının oranı ile maksimum çoğalma koşullarında η_g , hidroliz hızının baskın olduğu koşullarda ise η_h belirlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen deneyler sonunda ortalama $\eta_g = 0.46$, $\eta_h = 0.83$, olarak hesaplanmıştır. Kimyasal çöktürme sonrası atıksuları ile yürütülen deneyler sonunda ise, ortalama $\eta_g = 0.52$, $\eta_h = 0.82$, olarak belirlenmiştir.

Anoksik ortamda elde edilen elektron alıcısı tüketimi (NTH) profili kullanılarak maksimum çoğalma, hidroliz ve içsel solunum fazlarındaki denitrifikasyon hızları aktif biyokütle bazında belirlenmiştir. Ön çöktürme sonrası atıksuları için ortalama denitrifikasyon hızları sırasıyla $k_1 = 0.035 \text{ mg NO}_3\text{-N/mg UAKM.saat}$, $k_2 = 0.0096 \text{ mg NO}_3\text{-N/mg UAKM.saat}$, $k_3 = 0.0086 \text{ mg NO}_3\text{-N/mg UAKM.saat}$, olarak belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme sonrası atıksuları üzerinde yürütülen benzer deneyler sonucunda, denitrifikasyon hızları sırasıyla $k_1 = 0.0265 \text{ mg NO}_3\text{-N/mg UAKM.saat}$, $k_2 = 0.0087 \text{ mg NO}_3\text{-N/mg UAKM.saat}$, olarak hesaplanmıştır.

Ototrofik mikroorganizmaların maksimum net çoğalma hızının $(\hat{\mu}_A - b_A)$ 0.25-0.41 gün^{-1} aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ototrofların maksimum net çoğalma hızı üzerinde toplam ve çözülmüş kromun ve klorürün etkisinin belirlenmesi için yapılan analizlerin sonunda ototrof mikroorganizmaların net çoğalma hızının değişmediği belirlenmiştir. 10 °C'da yapılan analizlerin sonunda ototrof mikroorganizmaların net çoğalma hızı 0.17 gün^{-1} olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonuçları, kimyasal olarak arıtılmış olan atıksuyun karakterinin ham atıksuya nazaran oldukça farklı olduğunu göstermektedir. Bu farklılığın sadece konvansiyonel parametreler bazında olmadığı gözlenmiştir. Kimyasal arıtılmış atıksuyun kinetik ve stokiometrik karakterinin de ham atıksudan farklı olduğu belirlenmiştir. Kimyasal arıtma sonucu atıksu yapısındaki yavaş hidroliz olabilen partiküler organik maddenin giderildiği deneysel sonuçlar ile gösterilmiştir.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan deneysel çalışmalar, biyolojik arıtılabilirlik açısından kimyasal arıtma sonrası atıksu yapısının, ön çöktürme sonrası atıksu yapısından oldukça farklı (özellikle KOİ açısından) olduğunu göstermektedir. Kimyasal arıtma ile atıksuyun yapısında bulunan çözünmüş inert KOİ konsantrasyonunda önemli bir değişiklik olmadığı deneysel olarak belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksularının yapısı dolayısı ile biyolojik sistemin inhibisyonu temel sorunlardan biridir. Ancak biyolojik sistem öncesi kimyasal çöktürme ile bu problem de ortadan kaldırılmış olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularında, çok bileşenli içsel solunum modelinin kullanılması ile çözünmüş ve partiküler yavaş ayrışabilir organik maddenin iki kademeli hidroliz mekanizmasıyla giderilmesini içeren model simülasyonları, proses kinetiği ve sistem performansının daha iyi anlaşılabilmesini sağlamaktadır.

Model simülasyonları ile sistem performansının daha önceden tahmin edilmesi mümkün olmaktadır. Model simülasyonlarında kullanılan kinetik sabitlerin respirometrik olarak belirlenmesi problemin çözümünde gerçekçi yaklaşımların belirlenmesini sağlamaktadır. Kuvvetli atıksularda, yavaş ayrışabilir organik maddenin yapısının ve miktarının belirlenmesi, hidrolik bekletme sürelerinin ve çamur yaşının doğru olarak belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu ise oldukça sıkı olan deşarj standartlarının sağlanması açısından son derece önemlidir.

Deri endüstrisi atıksularının ön çöktürme işleminden geçirildikten sonra biyolojik olarak arıtılmalarında, mevcut krom konsantrasyonun nitrifikasyon prosesini etkilemediği belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar, klorür konsantrasyonunun da nitrifikasyonu fazla etkilemediğini göstermekle beraber, otorofların suyun içinde bulunan başka etkenlerden (sülfat, boyar maddeler, tanenler, kalıcı organikler), dolayı farklı hızda çoğaldığını göstermektedir.

Deri endüstrisi atıksularının % 16-22.5'ini kolay ayrışabilir organik madde, %37-47'sini çözünmüş yavaş ayrışabilir organik madde, % 16-24'ünü partiküler yavaş ayrışabilir organik madde, % 15-19'unu çözünmüş inert madde, % 11'ini partiküler inert madde oluşturmaktadır

Denitrifikasyon hızlarının kimyasal çöktürme sonrası atıksuları ile yapılan deneylerde düşük çıkması, kimyasal arıtma sonucu partiküler organik maddenin tamamının giderilmesi ve ortamda sadece çözünmüş organik maddenin kalması ile açıklanabilir. Elektron alıcısı tüketim hızlarının oranı kimyasal çöktürme sonrası atıksularında daha fazla olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise ortamda sadece çözünmüş fazda organik maddenin kalması ve inhibisyon yapabilecek unsurların kimyasal arıtma ile atıksudan giderilmesi ile açıklanabilir.

Yapılan çalışmalar ışığında, oldukça kuvvetli bir yapıya sahip olan deri endüstrisi atıksularının arıtımında, ayrıntılı bir atıksu karakterizasyonunun yapılmasının gerekli olduğu kanaatine varılmıştır. Bu suların arıtımında en yaygın uygulamalardan biri biyolojik arıtma olarak görülmektedir. Bu nedenle atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin ve kinetik karakterizasyonunun ortaya konması gerekmektedir.

Deri endüstrisi atıksularının yapısı gereği, biyolojik arıtma öncesi ön arıtma kaçınılmazdır. Ön arıtma alternatifi olarak uygulanan ön çöktürme ve kimyasal çöktürme sonrası atıksuyun KOİ yapısı önemli ölçüde değiştiği için ön arıtma sonrası atıksuyun boyut analizinin yapılması gerekmektedir. Ön arıtma alternatifi olarak biyolojik arıtma öncesi kimyasal arıtmanın kullanılması durumunda, biyolojik sistemin inhibisyonu engellenmiş olacaktır. Bu noktaların önemle göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Biyolojik arıtma öncesi uygulanan, fiziko-kimyasal oksidasyon ile kalıcı organiklerin giderim verimi araştırılmalıdır. Kalıcı organiklerin biyolojik arıtılabilirlik açısından toksik etkisi ve dayanıklılığı araştırılmalıdır.

Deri endüstrisi atıksularının yapısında bulunan, yavaş ayrışabilir organik maddeler, çamur yaşı (θ_x) ve hidrolik bekletme süresinin (θ_h) bir fonksiyonu olarak giderilmektedir. Atıksu bünyesinde bulunan yavaş ayrışabilir organik madde miktarının ve fraksiyonlarının hidroliz mekanizması çerçevesinde değerlendirilerek belirlenmesi gerekmektedir. Deşarj standartlarının sağlanması açısından, çıkış akımında bulunabilecek yavaş ayrışabilir organik madde miktarının belirlenmesi,

sistem dizaynında dikkate alınması gereken en önemli noktalardan biridir. Sistem dizaynında atıksu yapısından kaynaklanan inert madde ve yavaş ayrışabilir organik madde miktarlarının belirlenmesi, sistem performansının ortaya konması ve standartların kontrolü açısından kaçınılmazdır.

Deri endüstrisi atıksuları üzerinde, azot giderim mekanizmaları ve bu mekanizmaları etkileyen unsurlar incelenerek, etki sınırları ile birlikte belirlenmelidir. Biyolojik sistem öncesi bu inhibitörlerin giderilmesi için gerekli ön arıtma alternatifleri tesbit edilerek ortaya konmalıdır.

Deri endüstrisi atıksularının, uygulanabilir teknoloji ile arıtılabileceği maksimum sınırlar belirlenerek, elde edilen sonuçlar çerçevesinde, deşarj limitleri tekrar gözden geçirilmelidir.

Bu açıdan, çalışmada elde edilen sonuçların literatürde mevcut olan bilgi eksikliğini gidereceği ve yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülerek, bu endüstriye uygulanan standartların tekrar gözden geçirilerek değerlendirilmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- ANTONIU, P., HAMILTON, J., KOOPMAN, B., JAIN, R., HOLLOWAY, B., LYBERATOS, G., and SVORONOS, S.A., (1990), Effect of Temperature and pH on the Effective Maximum Specific Growth Rate of Nitrifying Bacteria, *Wat.Res.*, **24**, 1, pp. 97-101.
- APHA, AWWA & WPCF, (1989), *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition., American Public Health Association, American Water Works Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington D.C.
- ARTAN, N., (1987), Aktif Çamurda Çözünmüş Kalıcı Ürün Oluşumu Modeli, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ARTAN, R., (1984), Deri Endüstrisi; Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik UYG-AR Merkezi, Aralık.
- ATEŞ, E., ORHON, D., TUNAY, O., (1997), Characterization of Tannery Wastewaters for Pretreatment- Selected Case Studies. *Wat. Sci.& Tech.* **36**, 2-3, pp217-223.
- BALLEY, D.G., TUNICK, M.H., FRIEDMAN, A.A., REST, G. B., (1983), Anaerobic Treatment of Tannery Waste, . Proceedings of the 38th Industrial Waste Conference, Purdue University.
- BASKIR,C:I. and HANSFORD, (1980), Product Formation in the Continuous Culture of Microbial Population Grown on Carbohydrates, *Biotechnol. Bioengineering.*, **22**:1857.
- BISHOP, P. L., (1978), Physicochemical Pretreatment of Wastes From a Secondary Tannery. Proceedings of the 33rd Industrial Waste Conference, Purdue University, pp. 64-72 May 9, 10 & 11.
- CHEDA, P. V., MANDLEKAR, U. V., HANDA, B. K., KHANNA, P., (1984), Joint Wastewater Management for a Cluster of Tanneries at Kanpur. Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference, Purdue University.
- CHERNICHARO, C.A.L., SPERLING, M.von, FERRARI, M.J., & SILVA, P.C., (1996), Combined Anaerobic-Aerobic Treatment of Tannery Effluents. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. October 16-18, Athens, Greece.
- CHUDOKA, J., (1985), Quantitative Estimation in COD Units of Refractory Organic Compounds Produced by Microorganisms, *Wat. Res.*, Vol. **19**, pp. 37-43.

CLINTOCK, S.A., SHERRARD, J.H., NOVAK, J.T., RANDALL, C.W., (1988), Nitrate Versus Oxygen Respiration in the Activated Sludge Process. *J. WPCF*, 60 (3) : 342 - 350.

COOPER, J. E., HAPPICH, W. F., BITCOVER, E.L., MELLON, C. E., FILACHIONE, E.M., (1974), Effect of Flocculants on the Sedimentation of Organic Solids in Tannery Unhairing Effluents. Proceedings of the 29th Industrial Waste Conference, Purdue University.

COOPER, D.R., SHUTTLEWORTH, S.G., SLABBERT, N.P.,(1984), The Treatment of Waste water From the Leather Industry . *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*

ÇALIŞMA GRUBU, (1996), Deri Sanayiinde Kimyasal Madde Kullanımı ve Çevre, İstanbul Kazlıçeşme Organize Deri Sanayicileri Derneği, Deri Sanayiinde Üretim ve Arıtma Teknolojileri Çalışma Grubu, İ.T.Ü. V. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, Deri Sanayii Atıksuları Paneli, 23-25 Ekim, İstanbul.

DAHL, C., SUND, C., KRISTENSEN, G.H., & VREDENBREGT, L. ,(1996), Combined Biological Nitrification & Denitrification of High-Salinity Wastewater. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. October 16-18, Athens, Greece.

DAIGGER, G.T. & GRADY, Jr., C.P.L., (1977), A Model for the Biooxidation Process Based on Product Formation Concepts, *Wat. Res.*, 11, p.1049.

DREISS, S.J.,(1986), Chromium Migration Through Sludge-Treatment Solids, *Ground Wat.*,24.

DOLD, P.L., EKAMA, G.A., MARAIS, G.V.R., (1980), A General Model for the Activated Sludge Process, *Prog. Wat. Technol.* Vol, 12, pp. 47 - 77.

DOLD, P.L., MARAIS, G.V.R., (1986), Evaluation of The General Activated Sludge Model Proposed By The IAWPRC Task Group, *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 6, pp. 63 - 90.

DOWNING, A.L., & KNOWSLES, (1967) Population Dynamics in Activated Sludge Plants, in *Advances in Water Pollution Research*, Vol.2.

EEC,(1977), Environmental Impact & Policies for the EEC Tanning Industry. Graham & Trotman Ltd. UK.

EKAMA, G.A., MARAIS, G.V.R., (1984), Carbonaceous Material Removal, Theory, Design and operation of Biological Nutrient Removal Activated Sludge Processes, in WRC (Ed.), WRC of S.A., University of Cape Town.

EKAMA, G.A., DOLD, P.L., MARAIS, G.V.R., (1986), Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems. *Wat. Sci., Technol.* Vol. 18, pp. 91 - 114.

EPA, (1979), Development Document for Effluent Limitations Guidelines & Standards, Leather Tanning & Finishing Point Sources Category, EPA 440/1-79/016.

EREMEKTAR, G., GERMİRLİ, F., ÇEKİ, S., TÜNAY, O., (1996), Tekstil Endüstrisi Atıksularında İnert KOİ, Örnek Uygulama, 5. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu' 96, 25 - 27 Eylül, Bildiri Kitabı, s 247 - 255.

EYE, D. J., ALDOUS, J. G., (1968), Anaerobic - Aerobic Treatment of Spent Vegetable Tan Liquors From a Sole Leather Tannery. Proceedings of the 23rd Industrial Waste Conference, Purdue University.

EYE, J. D., LIU, L., (1969), Clarification of the Lime Bearing Waste From a Sole Leather Tannery. Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference, Purdue University.

EYE, J. D., LIN, L., (1971), Treatment of Wastes From a Sole Leather Tannery, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.* , 43, 11, pp. 2291-2303.

GARROTE, J.I., BAO, M., CASTRO,P., & BAO, M.J.,(1995), Treatment of Tannery Effluent by a Two Step Coagulation/Flocculation Process. *Wat. Res.* , 29, 11, pp. 2605-2608.

GERMİRLİ, F., ORHON, D., ARTAN, D., (1991), Assessment of the Initial Inert Soluble COD in Industrial Wastewaters. *Wat. Sci. Technol.*, Vol 23. No. 4 - 6, pp. 1077 - 1086.

GERMİRLİ, F., ORHON, D., ARTAN, N., UBAY, E., GÖRGÜN, E., (1993), Effect of Two - Stage Treatment on the Biological Treatability of Strong Industrial Wastewaters. *Wat. Sci. Technol.*, Vo.l 28, No. 2, pp. 145 - 154.

GIVENS, S.W., BROWN, E.V., GELMAN, S.R. & GRADY, L., (1991), Biological Process Design and Pilot Testing for a Carbon Oxidation, Nitrification and Denitrification System, *Env. Prog.*, 10 ,2 p.133.

GÖRGÜN, E., UBAY ÇOKGÖR, E., ORHON, D., GERMİRLİ, F., AND ARTAN, N., (1995), Modelling Biological Treatability for Meat Processing Effluents. *Wat. Sci. Tech.*, 32, 12, 43.

GUPTA, S.K., (1984), Nitrogenous Wastewater Treatment by Activated Algae, *J. Env. Eng.*, 111,(1); 61.

HARRISSART, Ph., (1992), Overview of Waste Management in Agro-Industries- A Case Study for Tanneries in Turkey. Second International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries. İstanbul, Turkey 23-25 September.

HALL, I.R.,(1974), Some Studies on Nitrification in the Activated Sludge Process, *Wat. Pollut. Control*, 73, p.538.

HALL, I.R., & MURPHY, K.L.,(1980), Estimation of Nitrifying Biomass and Kinetics in Wastewater, *Wat.Res.*, **14**, p.297.

HANAKI, K., WANTAWIN, C., & OHGAHI, S., (1990), Effect of the Activity of Heterotrophs on Nitrification in a Suspended Growth Reactor, *Wat.Res.*, **24**, 3, p.289.

HENZE, M., (1987), Theories for Estimation of the Fraction of Denitrifiers in Combined Nitrifying - Denitrifying Treatment Plants. *Wat. Res.*, **21** (12) : 1521 - 1524.

HENZE, M. GRADY, C.P.L.JR., GUJER, W., MARAIS, G.V.R., MATSUO, T., (1987), Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Wat. Sci. & Technol. Report No. 1, IAWPRC, London.

HENZE, M. & MLADENOVSKY, C., (1991), Hydrolysis of Particulate Substrate by Activated Sludge Under Aerobik, Anaerobik Conditions, *Wat. Res.*, **25**, 1, p. 61.

HENZE, M., (1992), Characterization of Wastewater for Modelling of Activated Sludge Processes, *Wat. Sci. Tech.* Vol. **25**, No. 6, pp. 1 - 15.

HUBER, C. V., JONES, G. E., (1974), Combined Treatment of Leather Tanning and Municipal Waste at Grand Haven, Michigan. Proceedings of the 29th Industrial Waste Conference, Purdue University, May 7, 8 & 9.

HUBER and DOANE (1980), A Case Study- Tannery Meets EPA Pretreatment Standards. Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference, Purdue University, May 7, 8 & 9.

JOCHIMSEN, J.C., SCHENK, H., JEKEL, M.R., HEGEMANN, W., (1996), Combined Oxidative & Biological Treatment for Separated Streams of Tannery Wastewater. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. October 16-18, Athens, Greece.

KABDAŞLI, I., TÜNAY, O., (1992), Deri Endüstrisinde Arıtma Uygulamaları. III. Endüstriyel kirlenme Sempozyumu, İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

KABDAŞLI, I., TÜNAY, O., ORHON, D., (1993), The Treatability of Chromium Tannery Wastes. *Wat. Sci. & Tech.* **28**, 2, pp. 97-105.

KALENDER, A., (1981), Deri Sanayii Sıvı Atıklarının Aktif Çamur Metodu ile Tasfiyesinin Kinetiği Üzerine Bir Araştırma. İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Doktora Tezi.

KAPPELER, J., GUJER, W., (1992), Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass Under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling. *Wat. Sci. Tech.*, Vol, **25**, No. 6, pp. 125 - 139.

KAUL, S.N., & SZPYRKOWICZ, L., (1996), Biological Process as a Pretreatment for Electrochemical Oxidation -A Case Study for Cluster of Tanneries From a

Common Effluent Treatment Plant. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. October 16-18, Athens, Greece.

KHURSHEED, A., SIDDIQI, R. H., (1990), Treatment of Tannery Wastewater by Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor . Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference, Purdue University, May 8, 9 & 10.

KOCA, T., (1997), Deri Endüstrisi Atıksularından Protein Giderimi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

LLC, Lawrence Leather Company (1969), Activated Sludge Treatment of Chrome Tannery Wastes- A Pilot Study of Treatment Combined Chrome Tannery Wastes and Domestic Sewage, Federal Water Pollution Control Administration, UK.

LESOUF, A., PAYRANDEAU, A., ROGALLA, F., KLEIBER, B., (1992), Optimizing Nitrogen Removal Reactor Configurations by on -Site Calibration of the IAWPRC Activated Sludge Model. *Wat. Sci. Technol.* Vol. 25, No. 6, pp. 105 - 120.

LO, K.S.L., & CHEN, Y.H., (1990), Extracting Heavy Metals from Municipal and Industrial Sludge, *The Sci.Env.*, 90, pp. 99-116.

MACCHI G., PAGANO, M., PETTINE, M., SANTORI, M., & TIRAVANTI, G., (1991) A Bench Study on Chromium Recovery from Tannery Sludge. *Wat. Res.* 25, pp.1019-1025.

MC KIINEY, R.E., (1962), Mathematics of Complete Mixing Activated Sludge, J.SED, Proc. ASCE, 88, SA3, pp. 87.

METCALF & EDDY Inc.,(1991), *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, Third Edition*. New York, NY: McGraw-Hill, Inc.

NEMEROW, N. L., WARNE, D., & FALK, F., (1978), A New and Effective Solution for Treatment of Tannery Wastewaters. Proceedings of the 33rd Industrial Waste Conference, Purdue University, pp. 596-603 May 9, 10 & 11.

NOVAK, O., & SVARDAL, K., (1992), Observations on Kinetics of Nitrification under Inhibiting Conditions Caused by Industrial Wastewater Compounds, *Proceedings of the Second International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Istanbul, Turkey*, pp. 171-180.

O'CONNER, J.T., (1972), Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual; Association of Environmental Engineering Professors.

O'NEIL, E. T., LASTRANTAS, H. M., KEATING, E. J., (1978), Tannery Waste Streams Meet Effluent Regulations Using Hydrogenperoxide. Proceedings of the 33rd Industrial Waste Conference, Purdue University.

ORHON, D., ARTAN, N., CİMSİT, Y., (1989). The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modelling of Activated Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vo. 21, No. 4 - 5, pp. 339 - 350.

ORHON, D., ARTAN, N., BÜYÜKMURAT; M., GÖRGÜN, E., (1992), The Effect of Residual COD on the Biological Treatability of Textile Wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No. 3 - 4, pp. 815.

ORHON, D., GÖRGÜN, E., GERMİRLİ, F., ARTAN, N., (1993) Biological Treatability of Dairy Wastewaters, *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 4, pp. 625 - 633.

ORHON, D. , TÜNAY, O., ATEŞ, E., (1994), Deri Sanayii Atıksularına Uygulanan Deşarj Standartlarının Değerlendirilmesi. Teknik Rapor. İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

ORHON, D., ARTAN, N., (1994), Modelling of Activated Sludge Systems. Technomic Press, Lancaster, PA.

ORHON, D., ARTAN, N., ATEŞ, E. (1994). A Description of Three Methods for the Determination of the Initial Inert Particulate Chemical Oxygen Demand of Wastewater. *J. Chem. Tech. Biotech.*, Vol. 61, pp. 73 - 80.

ORHON, D., SÖZEN, S., UBAY, E. (1994) Assessment of Nitrification - Denitrification Potential of İstanbul Domestic Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 30, No. 6, pp. 21 - 30.

ORHON, D., YILDIZ, G., UBAY ÇOKGÖR, E., SÖZEN, S., (1995), Respirometric Evaluation of the Biodegradability of Confectionary Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 32, No. 12, pp. 11 - 19.

ORHON, D., SÖZEN, S., ARTAN, N. (1996), The Effect of Heterotrophic Yield on The Assessment of the Correction Factor for Anoxic Growth *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, No. 5-6, pp. 67-74.

ORHON, D., (1996), Evaluation of Industrial Biological Treatment Design on the Basis of Process Modelling, *Wat. Sci. Tech.*, (submitted for publication).

ORHON, D., UBAY ÇOKGÖR, E., (1997), COD Fractionation in Wastewater Characterization - The State Of The Art, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 283-293.

ORHON, D., ATEŞ, E., UBAY, E., (1997), Modelling of Activated Sludge For Tannery Wastewaters *Wat. Env. Res.* (Submitted for publication).

ORHON, D., S. SÖZEN, UBAY ÇOKGÖR, E., ATEŞ, E., (1997), The Effect of Chemical Settling on the Kinetics and Desing of Activated Sludge for Tannery Wastewaters. (Submitted for publication).

PAINTER, H.A. & LOVELESS, J.E., (1983), Effect of Temperature and pH Value on the Growth Rate Constants of Nitrifying Bacteria in the Activated Sludge Process, *Wat. Res.*, 17, 3, p.237.

RAJAMANI, S., SUTHANTHARARAJAN, R., RAGHAVAN, K. V., THYAGARAJAN, G., & SCHAAPMAN, J. E., (1992), Common Effluent Treatment System for a Group of Tanneries. Second International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries. İstanbul, Turkey 23-25 September.

PANSWAD, T., CHAVALPARIT, O., SCUHARITTHAM, Y., & CHAROENWISEDSIN, S., (1995), A Bench-Scale Study on Chromium Recovery From Tanning Wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 31, 9, pp. 73-81.

PANZER, C., (1979), Desing for Nitrogen Removal From Tannery Unhairing Waste. Proceedings of the 34th Industrial Waste Conference, Purdue University.

PANZER, C. C., KOMANOWKSY, M., SENSKE, G. E., (1980), Improved Performance in Combined Nitrification/Denitrification . Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference, Purdue University.

PARKER, C. E., (1970), Biological Treatment of Spent Vegetable Tannins. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Purdue University.

RAO, T. D., VIRARAGHAVAN, T., (1986), Treatment of Tannery Effluents- A Case Study. Proceedings of the 41st Industrial Waste Conference, Purdue University.

REEMTSMA T.&JEKEL M., (1997), Dissolved Organics in Tannery Wastewaters and Their Alteration By Combined Anaerobic & Aerobic Treatment. *Wat. Res.* Vol.31, No.5, pp 1035-1046.

SCHENK, H., und HEGEMANN, W., (1995), Nitrifikationshemmung Durch Hohe Salzkonzentrationen Bei Der Aeroben Biologischen Behandlung Von Gerbereiabwasser. *Wasser- Abwasser*, 136, 9, pp. 465-470.

SYKES, R.M., (1981), Limiting Nutrient Concept in Activated Sludge Models, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53, p. 1213.

SOLLFRANK, U., GUJER, W., (1991), Characterization of the Domestic Wastewater for Matematical Modelling of the Activated Sludge Process. *Wat. Sci. Tech.*, 23(4-6): 1057-1066.

SÖZEN, S., (1995), Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon Kinetiğinin Deneyisel Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri.

SÖZEN, S., ORHON, D., SAN, H.A.(1996), A New Approach For The Evaluation of the Maximum Specific Growth Rate in Nitrification *Wat.Res.* Vol. 30, No. 7, pp. 1661-1669.

STENSEL, H.D., LOEHR, R.C., LAWRENCE, A.W., (1973), Biological Kinetics of Suspended Growth Denitrification. J: WPCF, 45(2):249-261.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Resmi Gazete, 4 Eylül 1988.

SZPYRKOWICZ, L., RIGONI-STERN, S.; & GRANDI, F., Z., (1991), Pilot plant Studies on Tannery Waste Water Treatment With the Objective to Reduce Sludge Production, *Wat. Sci. & Tech* 23, pp. 1863-1871, Kyoto.

SZPYRKOWICZ, L., RIGONI-STERN, S., ZILIO GRANDI, F., (1991), Nitrification and Denitrification of Tannery Wastewaters, *Wat. Res.* 25, 11, pp. 1351-1356.

ŞENGÜL, F., & GÜREL, O., (1993), Pollution Profile of Leather Industries Waste Characterization & Pretreatment of Pollutants. *Wat. Sci. & Tech.* 28, 2, pp. 87-97.

TALINLI, İ., (1994), Pretreatment of Tannery Wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* , 29, 9, pp. 175-178.

THACKSTON, E. L., (1973), Secondary Treatment of Wastes From an Alum Tannery. Proceedings of the 28th Industrial Waste Conference, Purdue University.

TOPTAŞ, A., (1993), Deri Teknolojisi, İ.Ü. Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu.

TSOTSOS, D., (1986), Tanneries. A Short Survey of the Methods Applied for Wastewater Treatment. *Wat. Sci. Tech.* , 18, pp. 69-76.

TÜNAY, O., KABDAŞLI, I., ORHON, D., ATEŞ, E., (1995), Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey. *Wat. Sci. & Tech.* , 32, 12, pp. 121-128.

TÜNAY, O., ORHON, D., KABDAŞLI, I., (1994), Pretreatment Requirements for Leather Tanning Industry Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.* Vol 29, No:9, pp 121-128.

UBAY, Ç.E., (1997), Aerobik Sistemlerde Proses Stokiyometrisi ve Kinetiğinin Respirometrik Olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 1997.

UNEP/IEO, (1991), Tanneries & the Environment, A Technical Guide to Reducing the Environmental Impact of Tannery Operations. Technical Report Series No:4, United Nations Environment Programme, Paris, France.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION., (1983), Nutrient Control. Manuel of Practice FD-7, Facilities Desing.

YAMAMOTO, K., & WIN, K., M., (1991), Tannery Wastewater Treatment Using a Sequencing Batch Membrane Reactor. *Wat. Sci. Tech* , 23, pp. 1639-1648 Kyoto.

YANG, H., (1987), The Anaerobic Treatment of Tannery Wastewater. Proceedings of the 42nd Industrial Waste Conference, Purdue University, May 12, 13 & 14.

YANG ZAO-YAN & FAN ZHEN-SAN,(1990), Treatment of Leather and Fur Wastewater by a Rotating Biological Contactor . *Wat. Sci. Tech.* , 22, 1/2, pp. 119-126.



EKLER

**EK A IV. DERECE RUNGE-KUTTA METODUNA GÖRE YAZILMIŞ
OLAN BİLGİSAYAR PROGRAMI**

**EK B HETEROTROFİK MİKROORGANİZMALARLA YÜRÜTÜLEN
DENEYLER**

**EK C FIBONACCI YÖNTEMİNİN UYGULANMASI İÇİN
KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI**

**EK D OTOTROFİK MİKROORGANİZMALARLA YÜRÜTÜLEN
DENEYLER**



EK A

**IV. DERECE RUNGE-KUTTA METODUNA GÖRE YAZILMIŞ OLAN
BİLGİSAYAR PROGRAMI**



IV. DERECE RUNGE KUTTA METODUNA GÖRE YAZILMIŞ OLAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

DECLARE FUNCTION FSS! (T!, SS!, XSS!, SO!, XH!)

OPEN "o", #1, "1.son"

50 YH = .68: FP = .2: KS = 10: KOH = .01: BH = .1

60 KH1 = 1.15: KH2 = .6: MH = 2.2: KX1 = .14: KX2 = .55

85 SC = 10: KLA = 700:

90 PRINT

100 T = 0

145 TT = 10

146 BT = 1

150 SS = 195: SO = 7:

155 XH = 1322: XSS = 610: XSP = 606: XP = 0:

180 PRINT

260 E1 = 1 / 6

270 PRINT

285 INPUT " DT (as second) = "; DT

290 H = DT / 86400!: PRINT "DT = "; DT; " second = "; H; " days"

293 PRINT

295 PRINT ; "T*1400 SS XSS XSP XH XP SO OUR"

300 DEF FNSS (T, SS, XSS, XSP, SO, XH) = -(MH / YH) * SS / (KS + SS) * SO / (KOH + SO) * XH + KH1 * (XSS / XH) / (KX1 + XSS / XH) * XH * SO / (KOH + SO) + KH2 * (XSP / XH) / (KX2 + XSP / XH) * XH * SO / (KOH + SO)

310 DEF FNXSS (T, XSS, XH, SO) = -KH1 * (XSS / XH) / (KX1 + XSS / XH) * XH * SO / (KOH + SO)

315 DEF FNXSP (T, XSP, XH, SO) = -KH2 * (XSP / XH) / (KX2 + XSP / XH) * XH * SO / (KOH + SO)

320 DEF FNXH (T, SS, SO, XH) = MH * SS / (KS + SS) * SO / (KOH + SO) * XH - BH * XH * SO / (KOH + SO)

330 DEF FNXP (T, XP, XH, SO) = FP * BH * XH * SO / (KOH + SO)

340 DEF FNSO (T, SO, SS, XH) = KLA * (SC - SO) - (1 - YH) / YH * MH * SS / (KS + SS) * SO / (KOH + SO) * XH - (1 - FP) * BH * XH * SO / (KOH + SO)

430 PRINT

450 FOR I = 1 TO (TT * 60 * 60 / DT)

455 IF SO < 0 THEN SO = 0

456 IF SS < 0 THEN SS = 0

457 IF XSS < 0 THEN XSS = 0

458 IF XSP < 0 THEN XSP = 0

460 KA1 = FNSS(T, SS, XSS, XSP, SO, XH) * H

470 KA2 = FNXSS(T, XSS, XH, SO) * H

475 KA3 = FNXSP(T, XSP, XH, SO) * H

480 KA4 = FNXH(T, SS, SO, XH) * H

500 KA5 = FNXP(T, XP, XH, SO) * H

510 KA6 = FNSO(T, SO, SS, XH) * H
 580 TH2 = T + H / 2
 590 SS2 = SS + .5 * KA1
 600 XSS2 = XSS + .5 * KA2
 605 XSP2 = XSP + .5 * KA3
 610 XH2 = XH + .5 * KA4
 630 XP2 = XP + .5 * KA5
 640 SO2 = SO + .5 * KA6
 645 IF SO2 < 0 THEN SO2 = 0
 646 IF SS2 < 0 THEN SS2 = 0
 647 IF XSS2 < 0 THEN XSS2 = 0
 648 IF XSP2 < 0 THEN XSP2 = 0
 710 KB1 = FNSS(TH2, SS2, XSS2, XSP2, SO2, XH2) * H
 720 KB2 = FNXSS(TH2, XSS2, XH2, SO2) * H
 725 KB3 = FNXSP(TH2, XSP2, XH2, SO2) * H
 730 KB4 = FNXH(TH2, SS2, SO2, XH2) * H
 750 KB5 = FNXP(TH2, XP2, XH2, SO2) * H
 760 KB6 = FNSO(TH2, SO2, SS2, XH2) * H
 830 SS3 = SS + .5 * KB1
 840 XSS3 = XSS + .5 * KB2
 845 XSP3 = XSP + .5 * KB3
 850 XH3 = XH + .5 * KB4
 870 XP3 = XP + .5 * KB5
 880 SO3 = SO + .5 * KB6
 885 IF SO3 < 0 THEN SO3 = 0
 886 IF SS3 < 0 THEN SS3 = 0
 887 IF XSS3 < 0 THEN XSS3 = 0
 888 IF XSP3 < 0 THEN XSP3 = 0
 950 KC1 = FNSS(TH2, SS3, XSS3, XSP3, SO3, XH3) * H
 960 KC2 = FNXSS(TH2, XSS3, XH3, SO3) * H
 965 KC3 = FNXSP(TH2, XSP3, XH3, SO3) * H
 970 KC4 = FNXH(TH2, SS3, SO3, XH3) * H
 990 KC5 = FNXP(TH2, XP3, XH3, SO3) * H
 1000 KC6 = FNSO(TH2, SO3, SS3, XH3) * H
 1070 TH = T + H
 1080 SS4 = SS + KC1
 1090 XSS4 = XSS + KC2
 1095 XSP4 = XSP + KC3
 1100 XH4 = XH + KC4
 1120 XP4 = XP + KC5
 1130 SO4 = SO + KC6
 1135 IF SO4 < 0 THEN SO4 = 0
 1136 IF SS4 < 0 THEN SS4 = 0
 1137 IF XSS4 < 0 THEN XSS4 = 0
 1138 IF XSP4 < 0 THEN XSP4 = 0
 1200 KD1 = FNSS(TH, SS4, XSS4, XSP4, SO4, XH4) * H
 1210 KD2 = FNXSS(TH, XSS4, XH4, SO4) * H
 1215 KD3 = FNXSP(TH, XSP4, XH4, SO4) * H


```

1220 KD4 = FNXH(TH, SS4, SO4, XH4) * H
1240 KD5 = FNXP(TH, XP4, XH4, SO4) * H
1250 KD6 = FNSO(TH, SO4, SS4, XH4) * H
1320 SS = SS + E1 * (KA1 + 2 * KB1 + 2 * KC1 + KD1)
1330 XSS = XSS + E1 * (KA2 + 2 * KB2 + 2 * KC2 + KD2)
1335 XSP = XSP + E1 * (KA3 + 2 * KB3 + 2 * KC3 + KD3)
1340 XH = XH + E1 * (KA4 + 2 * KB4 + 2 * KC4 + KD4)
1360 XP = XP + E1 * (KA5 + 2 * KB5 + 2 * KC5 + KD5)
1370 SO = SO + E1 * (KA6 + 2 * KB6 + 2 * KC6 + KD6)
1430 IF SO < 0 THEN SO = 0
1431 IF SS < 0 THEN SS = 0
1432 IF XSS < 0 THEN XSS = 0
1433 IF XSP < 0 THEN XSP = 0
1440 T = T + H
1449 OUR = ((1 - YH) / YH * MH * SS / (KS + SS) * SO / (KOH + SO) * XH + (1 -
FP) * BH * XH * SO / (KOH + SO)) / 24
1450 IF (I / (BT * 60 / DT) - INT(I / (BT * 60 / DT))) > 0 THEN 1540
1486 PRINT USING "###"; 1440 * T;
1487 PRINT #1, USING "###"; 1440 * T;
1495 PRINT USING "#####.###"; SS; XSS; XSP; XH; XP; SO; OUR
1496 PRINT #1, USING "#####.###"; SS; XSS; XSP; XH; OUR
1540 NEXT I
1550 END

```

EK B

HETEROTROFİK MİKROORGANİZMALARLA YÜRÜTÜLEN DENEYLER



AEROBİK KOŞULLARDA YÜRÜTÜLEN DENEYLER

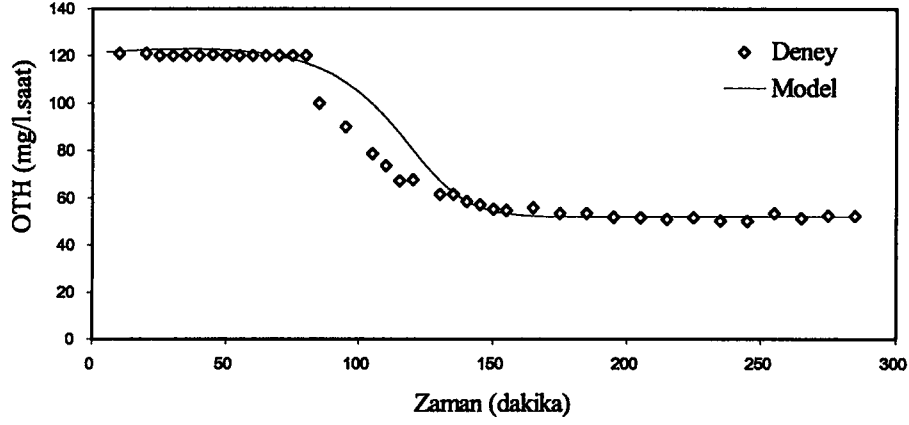


$$C_{T1}/X_{T1} = 0.73 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

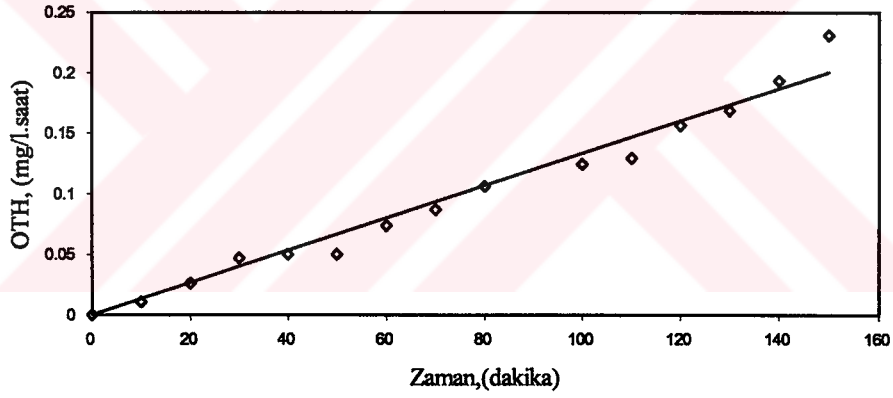
$$V_{WW} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.35 \text{ l}$$

$$X_T = 2471 \text{ mg/l}$$



Şekil B.1 OTH'nın zamanla değişimi $F/M = 0.73$ (I.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 2 $\ln OTH/OTH_1$ oranının zamanla değişimi (I.Set Biyolojik sistem girişi)

$$\text{Kabul: } Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{120 \cdot 24}{f_a \cdot 2470} \Rightarrow f_a = 0.70$$

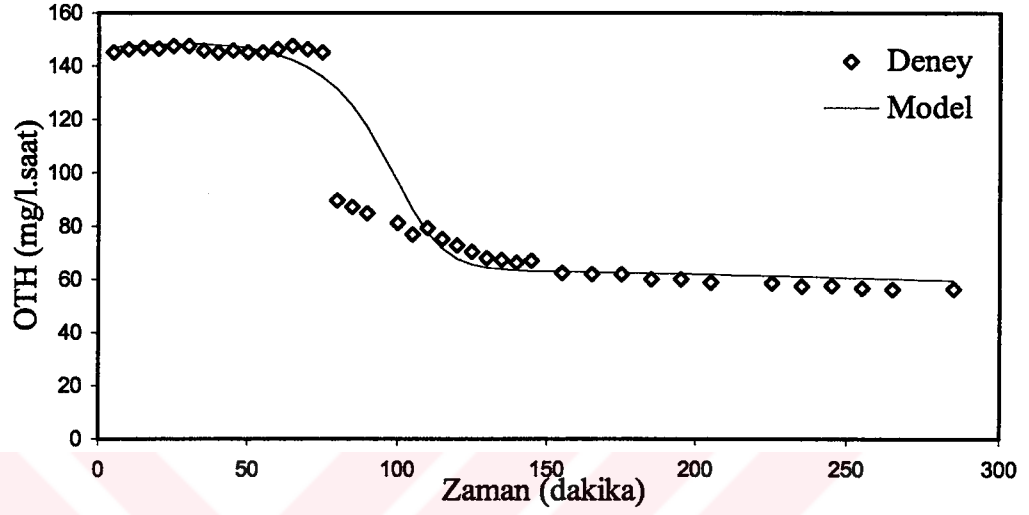
$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (120.876) \frac{(1 + 0.37)}{1} = 460 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.69 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.25 \text{ l}$$

$$X_T = 2870 \text{ mg/l}$$

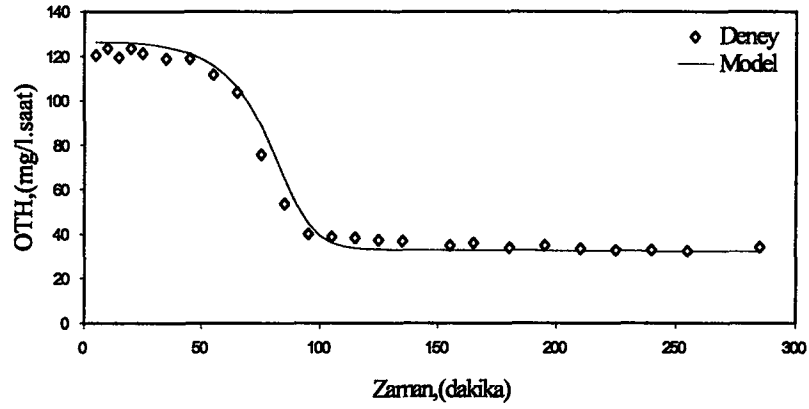


$$C_{T1}/X_{T1} = 0.86 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

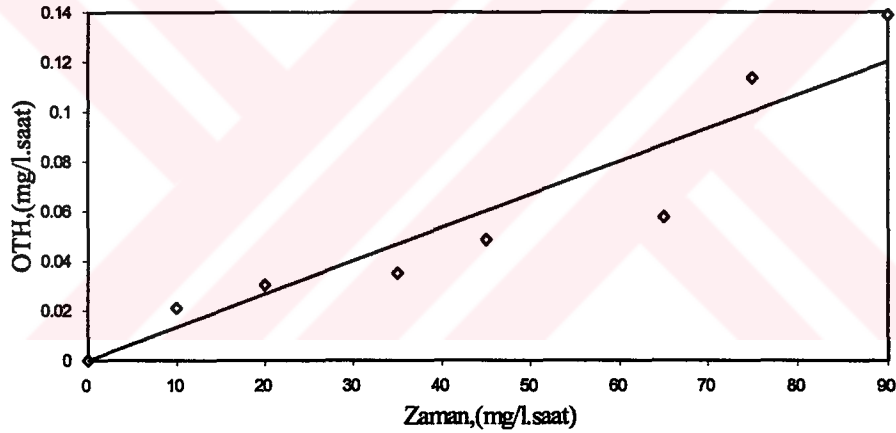
$$V_{WW} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.25 \text{ l}$$

$$X_T = 2196 \text{ mg/l}$$



Şekil B. 4 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.86$ (II.Set I.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 5 $\ln OTH/\ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (II.Set Biyolojik sistem girişi)

$$\text{Kabul: } Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2.1 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \cdot \frac{128 \cdot 24 \cdot 1.27}{f_a \cdot 2789} \Rightarrow f_a = 0.80$$

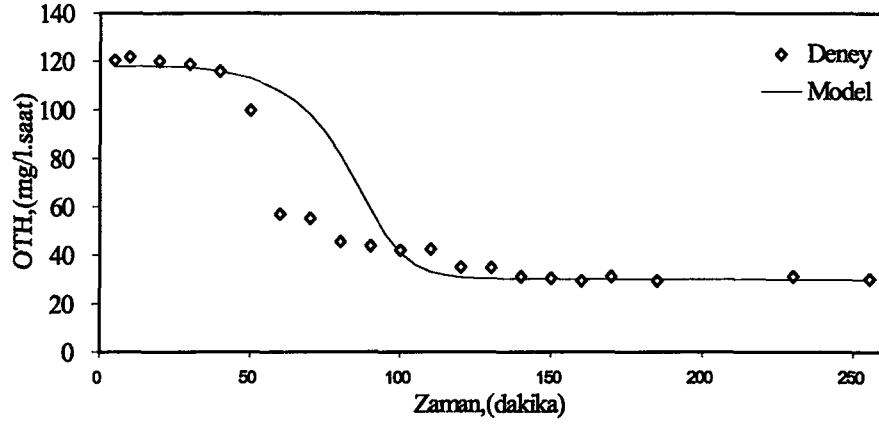
$$S_{S1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (138.898) \frac{(1 + 0.27)}{1} = 490 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.897 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

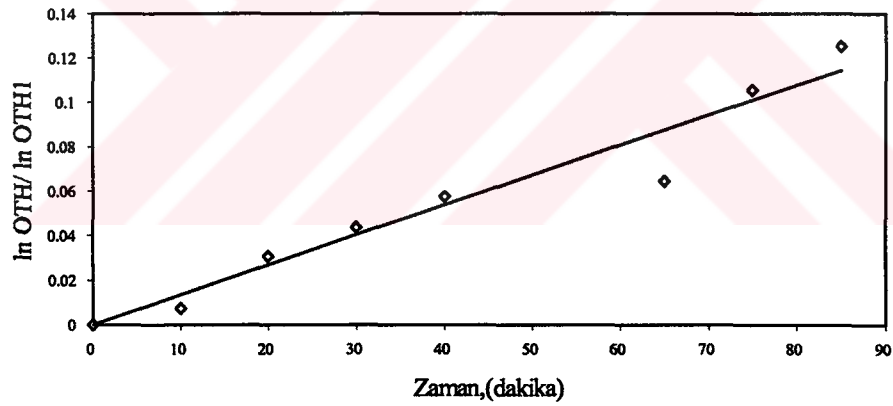
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.5 \text{ l}$$

$$X_T = 1766 \text{ mg/l}$$



Şekil B 6 OTH'nın zamanla değişimi F/M=0.9(II.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 7 $\ln OTH / \ln OTH1$ oranının zamanla değişimi(II.Set Biyolojik sistem girişi)

Kabul: $Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$

$$\hat{\mu}_H = 2.3 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{123.97 \cdot 24}{f_a \cdot 2684} \Rightarrow f_a = 0.88$$

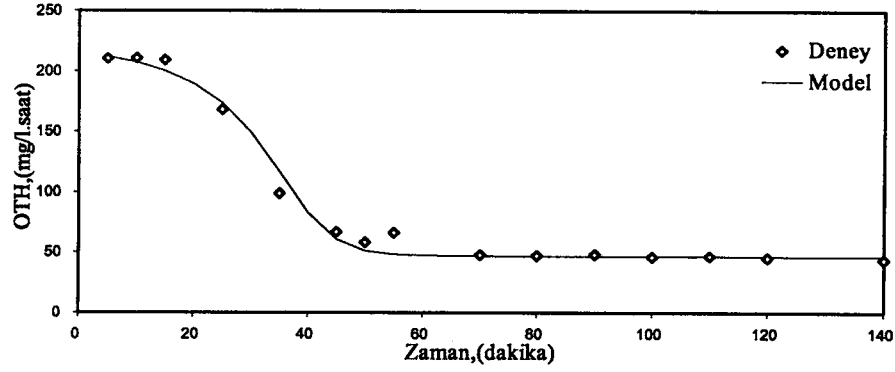
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (101.13) \frac{(1 + 0.52)}{1} = 417 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.80 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

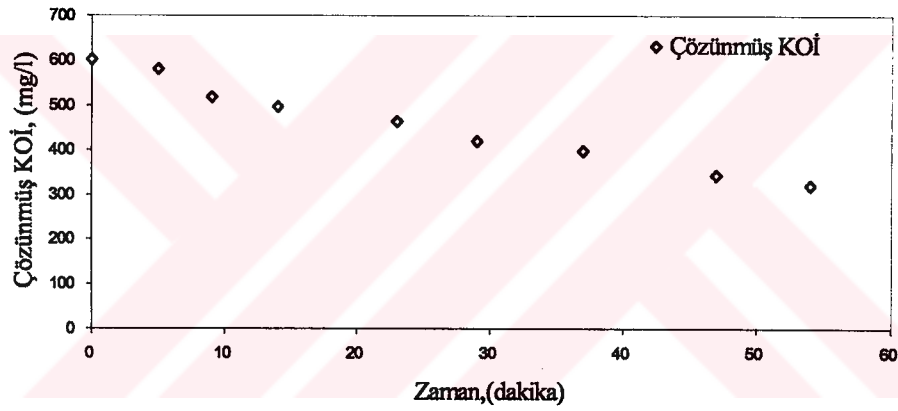
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.21 \text{ l}$$

$$X_T = 2793 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 8 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.8$ (III.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 9 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (III.Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$602 - 320 = \frac{1}{1 - Y_H} 101.2134$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2.5 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{120 \cdot 24 \cdot 1.23}{f_a \cdot 3436} \Rightarrow f_a = 0.866$$

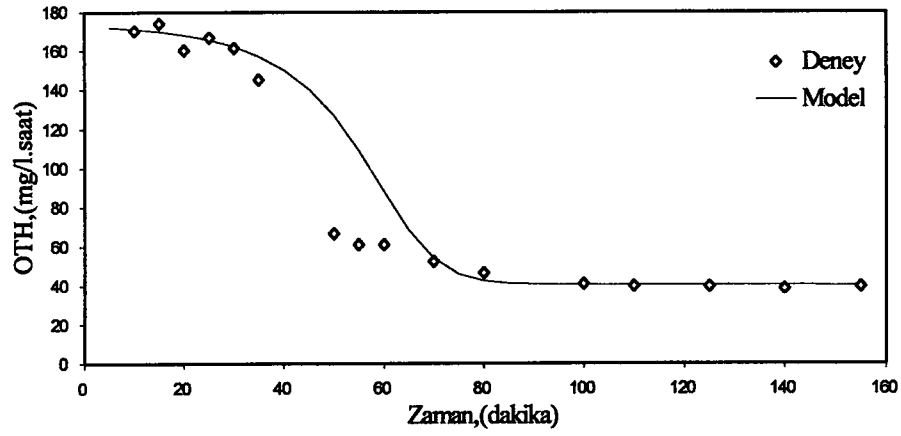
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (72.54) \frac{(1 + 0.23)}{1} = 260 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.59 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

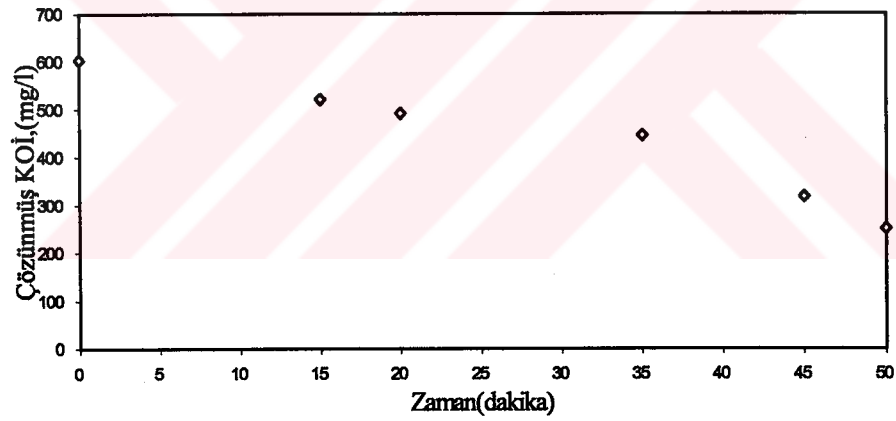
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.42 \text{ l}$$

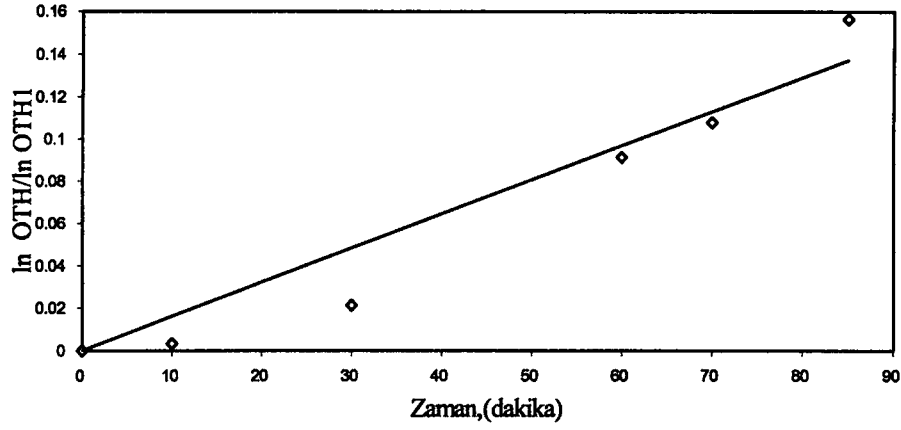
$$X_T = 2599 \text{ mg/l}$$



Şekil B 10 OTH'nın zamanla değişimi F/M=0.59(V. Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 11 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (V.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 12 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi(V. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$604 - 250 = \frac{1}{1 - Y_H} 126.163$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOİ / mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM / mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2.5 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{170.4 \cdot 24}{f_a \cdot 3690} \Rightarrow f_a = 0.76$$

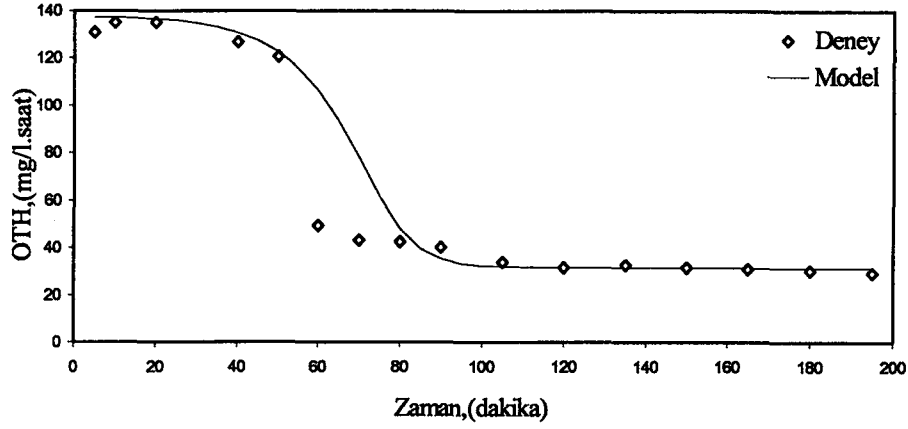
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (101.4) \frac{(1 + 0.42)}{1} = 400 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.96 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.3 \text{ l}$$

$$X_T = 1726 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 13 OTH'nın zamanla değişimi F/M=0.96(V. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\text{Kabul: } Y_H = 0.64 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2.5 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{140 \cdot 24}{f_a \cdot 2278} \Rightarrow f_a = 0.93$$

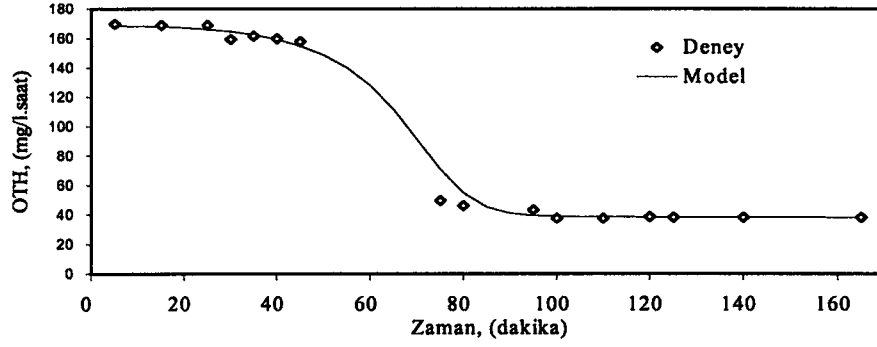
$$S_{si} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (111.5) \frac{(1 + 0.32)}{1} = 409 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.49 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

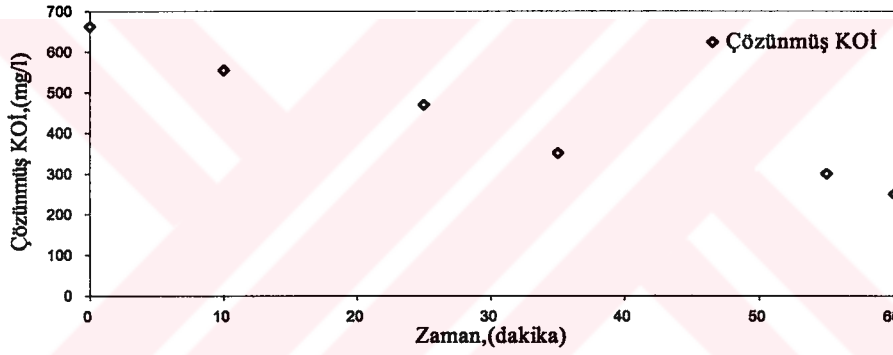
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.64 \text{ l}$$

$$X_T = 2814 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 14 OTH'nın zamanla değişimi (VI. Set Biyolojiksistem girişi)



Şekil B. 15 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VI. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$663 - 250 = \frac{1}{1 - Y_H} 139.78$$

$$Y_H = 0.66 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.446 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 2.3 = \frac{0.446}{1 - 1.48 \cdot 0.446} \frac{171.4 \cdot 24 \cdot 1.665}{f_a \cdot 4686} \Rightarrow f_a = 0.83$$

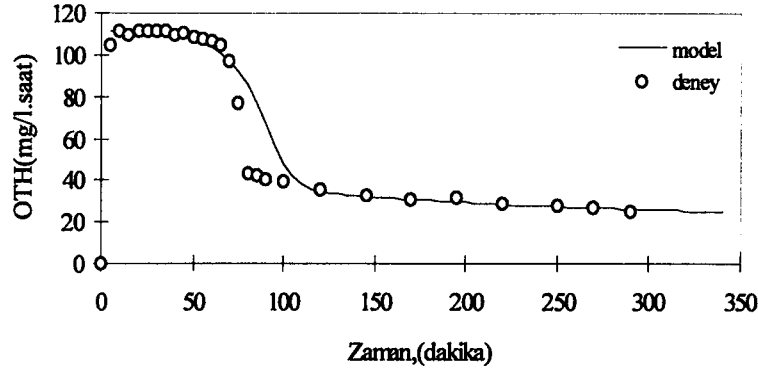
$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.446} (154.16) \frac{(1 + 0.665)}{1} = 581 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.59 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

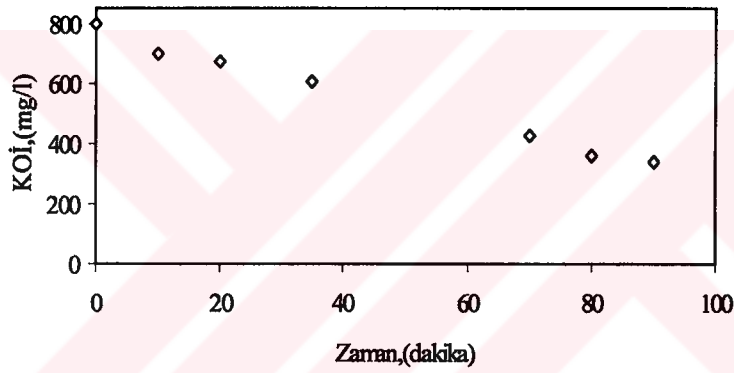
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.45 \text{ l}$$

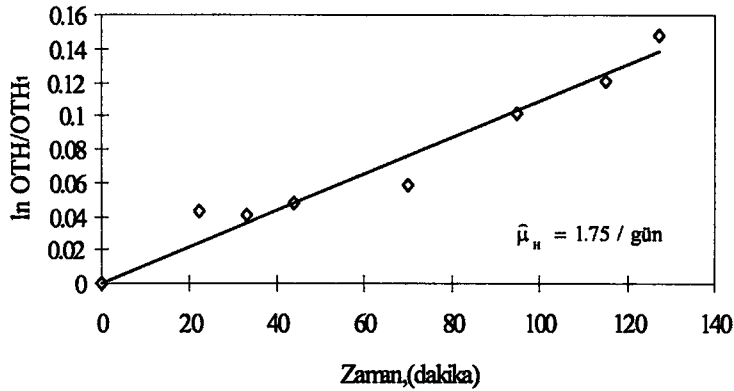
$$X_T = 2486 \text{ mg/l}$$



Şekil B 16 OTH'nın zamanla değişimi (VII. Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 17 Çözülmüş KOI'nın zamanla değişimi (VII.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 18 $\ln OTH_t / \ln OTH_1$ oranının zamanla değişimi (VII Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$800 - 359 = \frac{1}{1 - Y_H} 129.675$$

$$Y_H = 0.71 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.48 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 1.75 = \frac{0.48}{1 - 1.48 \cdot 0.48} \frac{105.24}{f_a \cdot 2486} \Rightarrow f_a = 0.96$$

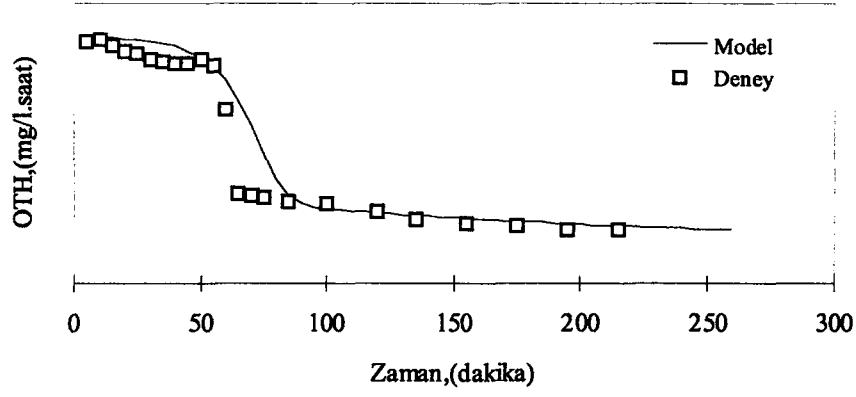
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.48} (105.325) \frac{(1 + 0.46)}{1} = 530 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.75 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

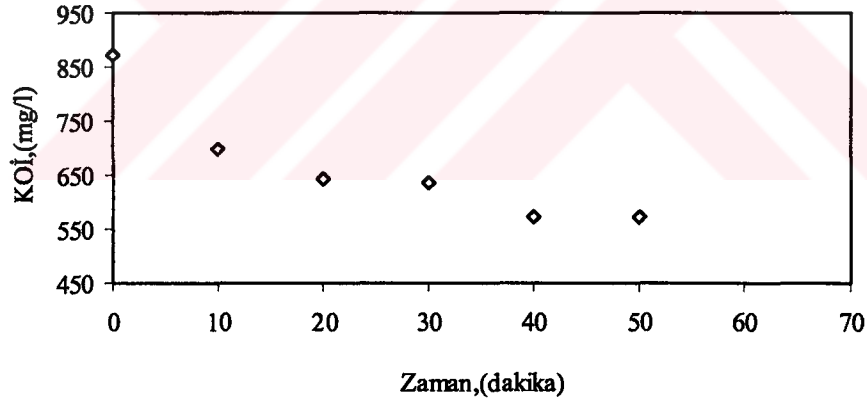
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.39 \text{ l}$$

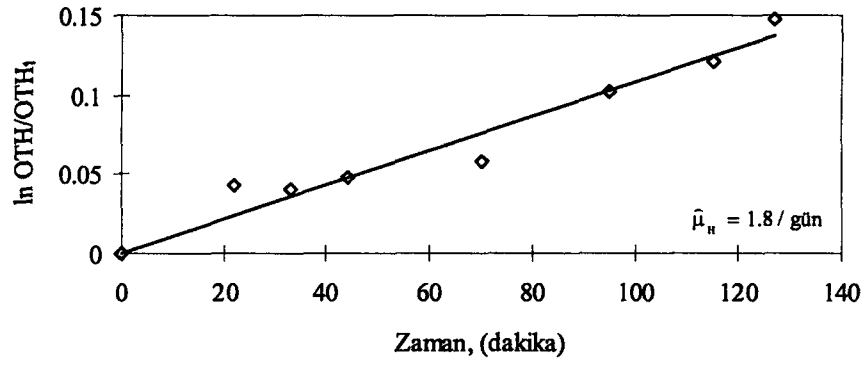
$$X_T = 2168 \text{ mg/l}$$



Şekil B 19 OTH'nın zamanla değişimi (VIII. Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 20 Çözülmüş KOI'nin zamanla değişimi (VIII.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 21 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi(VIII Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$873 - 574 = \frac{1}{1 - Y_H} 103.167$$

$$Y_H = 0.66 \text{ mg KOİ / mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.446 \text{ mg UAKM / mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 1.8 = \frac{0.446}{1 - 1.48 \cdot 0.446} \frac{119.424}{f_a \cdot 2168} \Rightarrow f_a = 0.96$$

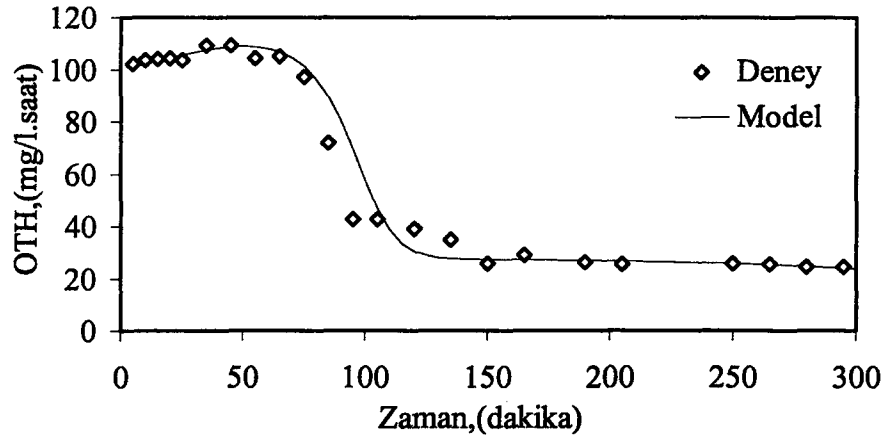
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.446} (91.04) \frac{(1 + 0.4)}{1} = 375 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.55 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.2 \text{ l}$$

$$X_T = 1941 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 22 OTH'nın zamanla değişimi F/M=0.55(V. Set Kimyasal sistem çıkışı)

$$\text{Kabul: } Y_H = 0.62 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.4189 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

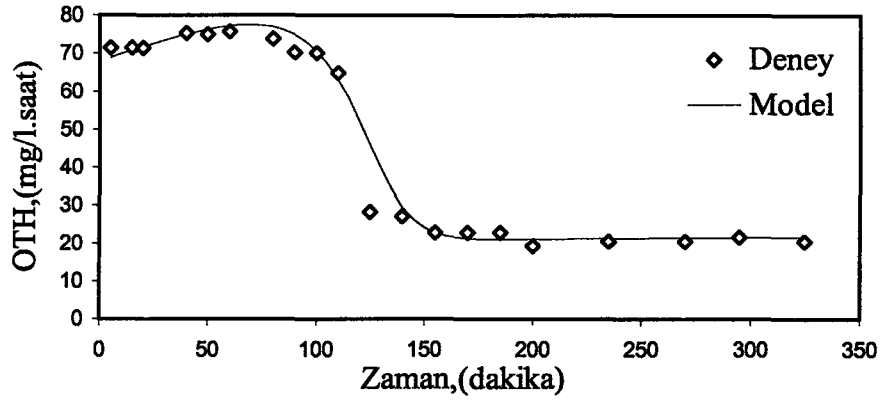
$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.42} (113.4) \frac{(1 + 0.22)}{1} = 365 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 1.1 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.09 \text{ l}$$

$$X_T = 919 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 23 OTH'nın zamanla değişimi (V. Set Kimyasal sistem çıkışı)

$$\text{Kabul: } Y_H = 0.62 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.4189 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

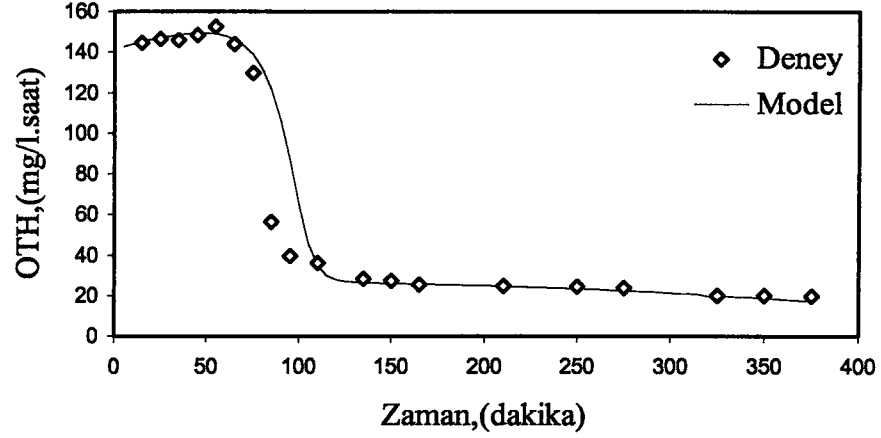
$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.4189} (120) \frac{(1 + 0.11)}{1} = 350 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.45 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

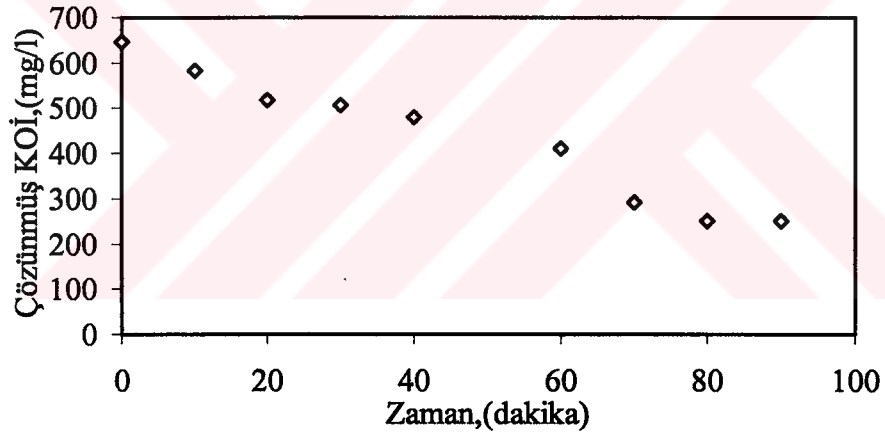
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.49 \text{ l}$$

$$X_T = 2111 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B.24 OTH'nın zamanla değişimi (VI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B.25 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (VI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$663 - 250 = \frac{1}{1 - Y_H} 152.81$$

$$Y_H = 0.63 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.426 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

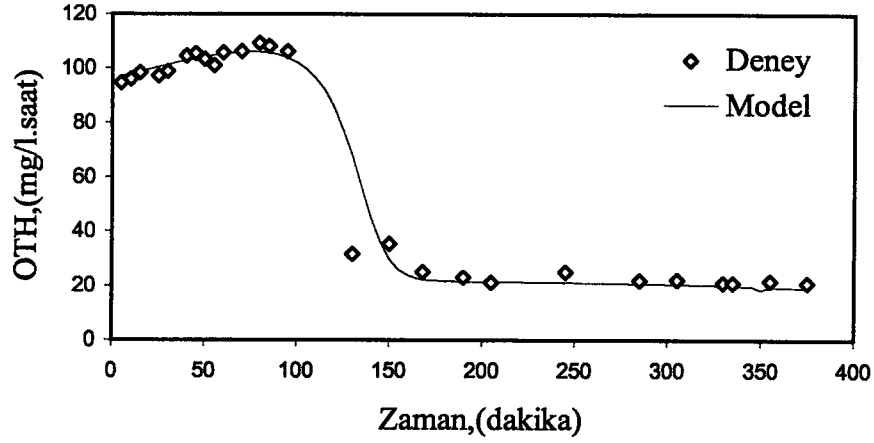
$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.426} (119.45) \frac{(1 + 0.665)}{1} = 585 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.41 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.485 \text{ l}$$

$$X_T = 2318 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 26 OTH'nın zamanla değişimi $F/M=0.41$ (VI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

Kabul:

$$Y_H = 0.615 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

$$Y_H = 0.416 \text{ mg UAKM/ mg KOİ}$$

$$\hat{\mu}_H = 3.7 = \frac{0.416}{1 - 1.48 \cdot 0.416} \frac{96 \cdot 24}{f_a \cdot 3500} \Rightarrow f_a = 0.29$$

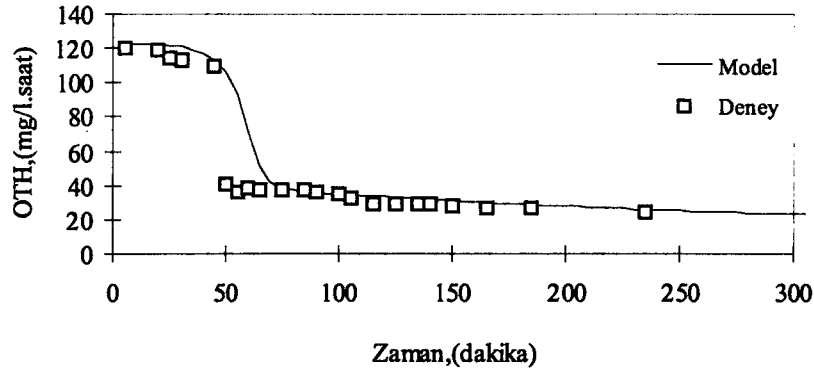
$$S_{sl} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.416} (122.18) \frac{(1 + 0.51)}{1} = 480 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.45 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

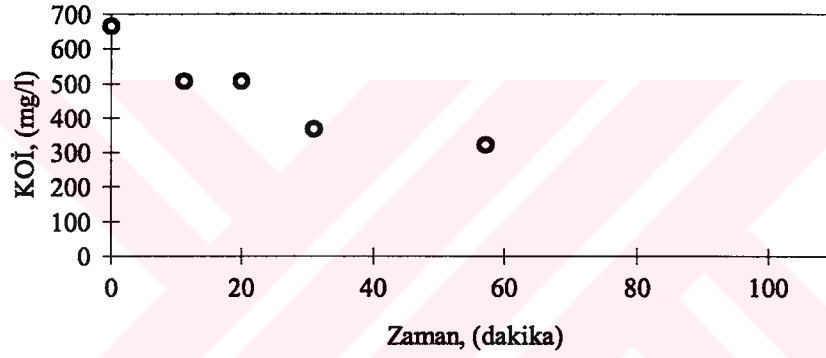
$$V_{ww} = 1.5 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.355 \text{ l}$$

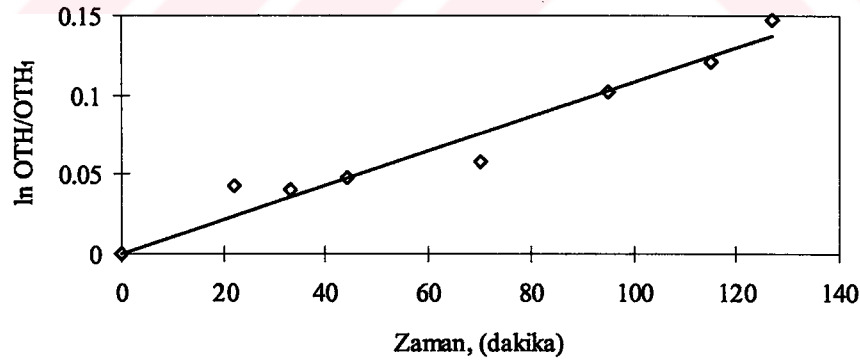
$$X_T = 2092 \text{ mg/l}$$



Şekil B 27 OTH'nın zamanla değişimi (VII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 28 Çözülmüş KOI'nın zamanla değişimi (VII Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 29 $\ln OTH / \ln OTH_1$ oranının zamanla değişimi (VII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta KOI = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$770 - 407 = \frac{1}{1 - Y_H} 132$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 1.5 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{100.4 \cdot 24}{f_a \cdot 2092} \Rightarrow f_a = 0.91$$

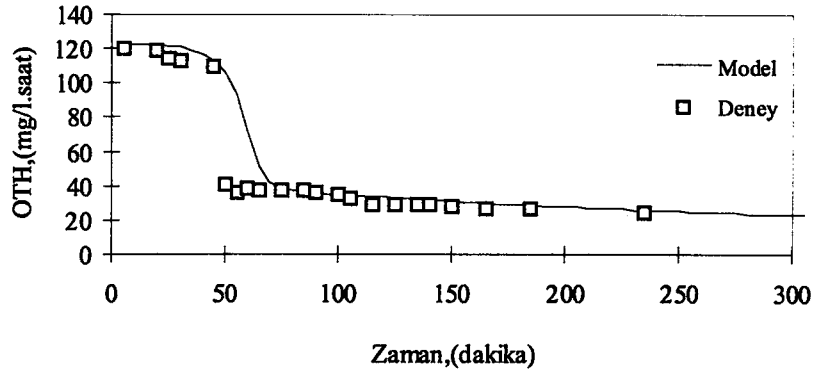
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (107.29) \frac{(1.5 + 0.35)}{1} = 365 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.40 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

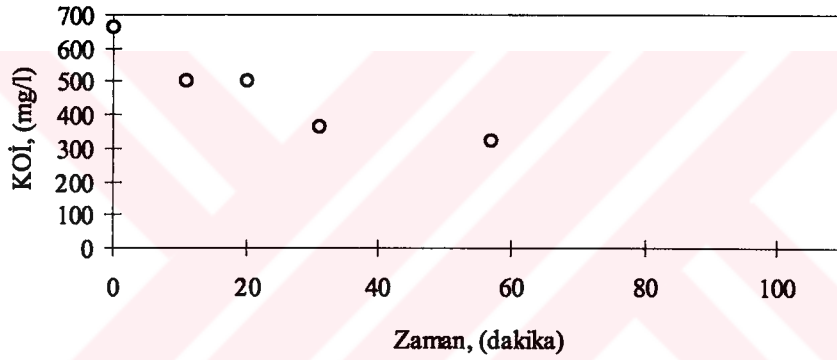
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.40 \text{ l}$$

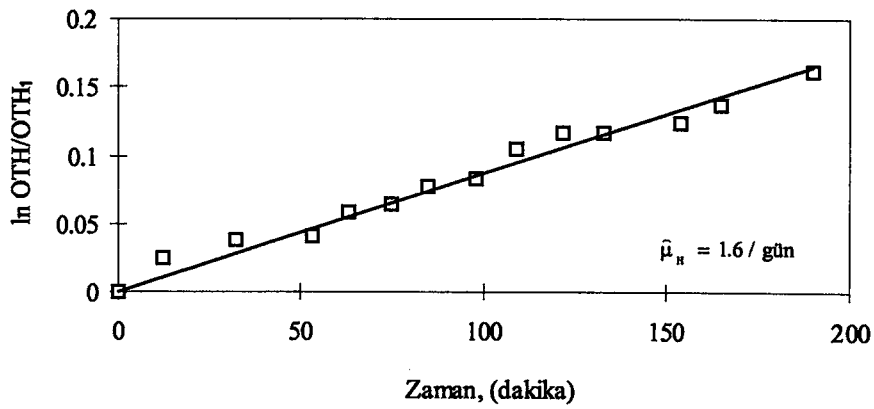
$$X_T = 2168 \text{ mg/l}$$



Şekil B 30 OTH'nın zamanla değişimi (VIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 31 Çözülmüş KOI'nin zamanla değişimi (VIII.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 32 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi(VIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$574 - 320 = \frac{1}{1 - Y_H} 90.88$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 1.5 = \frac{0.43}{1 - 1.48 \cdot 0.43} \frac{110.4 \cdot 24}{f_a \cdot 2168} \Rightarrow f_a = 0.96$$

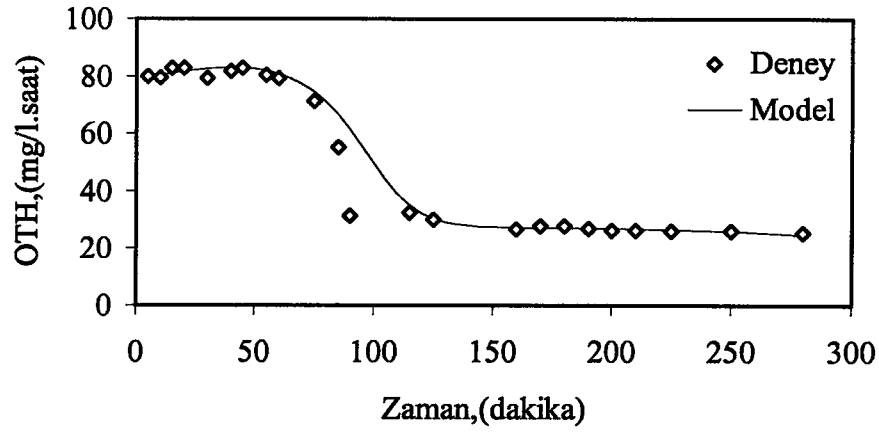
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.43} (77.1) \frac{(1 + 0.40)}{1} = 300 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.72 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

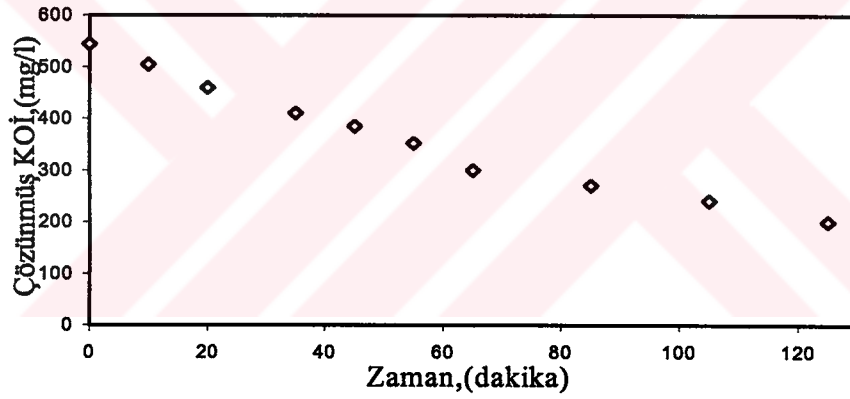
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.064 \text{ l}$$

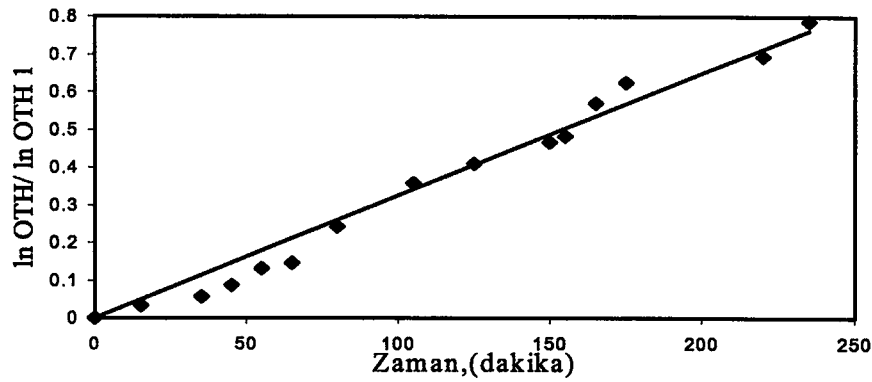
$$X_T = 990 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 33 OTH'nın zamanla değişimi (IX. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 34 Çözünmüş KOI'nin zamanla değişimi (IX.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 35 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi(IX. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta \text{O}_1 + \Delta \text{O}_2$$

$$544 - 200 = \frac{1}{1 - Y_H} 132$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.43 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 5.2 = \frac{0.42}{1 - 1.48 \cdot 0.42} \frac{80 \cdot 24}{f_a \cdot 1073} \Rightarrow f_a = 0.41$$

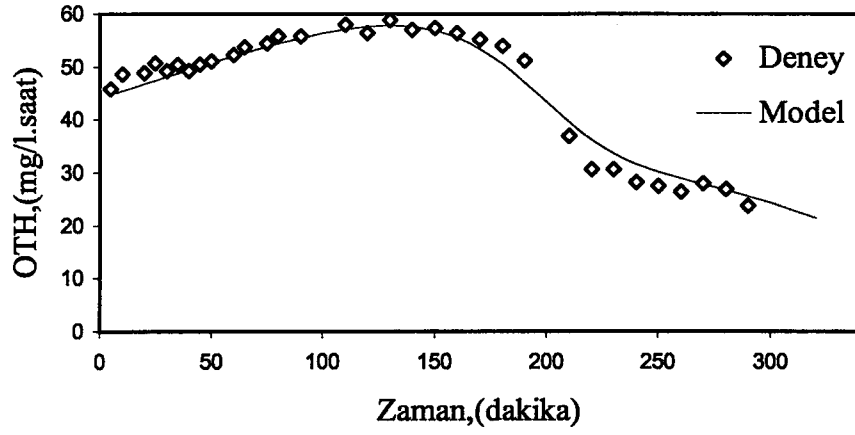
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.42} (95) \frac{(1 + 0.084)}{1} = 270 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 1.4 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

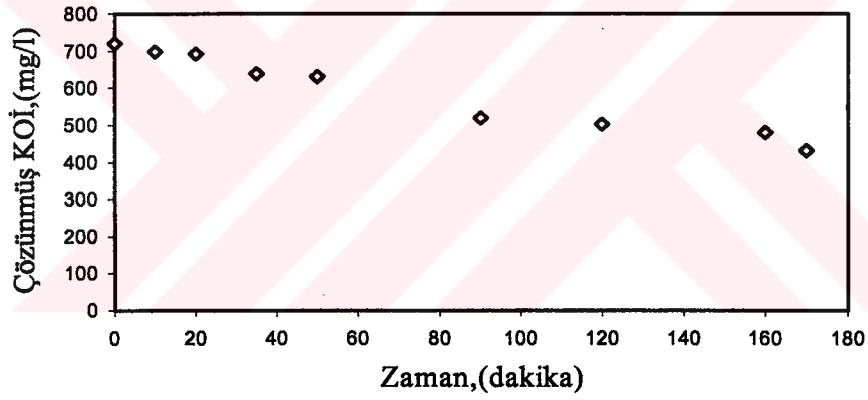
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.035 \text{ l}$$

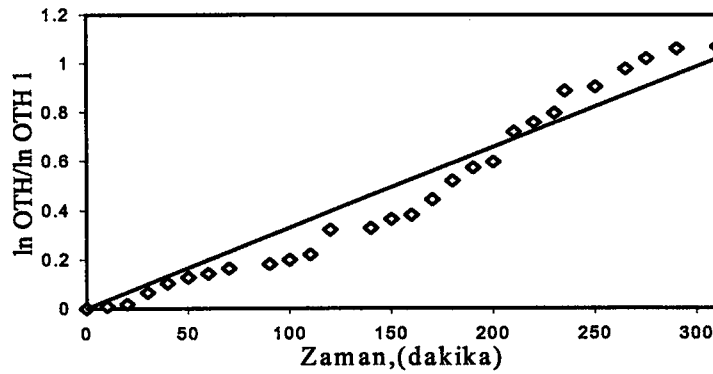
$$X_T = 515 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 36 OTH'nın zamanla değişimi F/M=1.4(X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 37 Çözünmüş KOİ'nin zamanla değişimi (X.Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 38 $\ln OTH / \ln OTH1$ oranının zamanla değişimi(X. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$301 = \frac{1}{1 - Y_H} 117.46$$

$$Y_H = 0.61 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.41 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 5.6 = \frac{0.41}{1 - 1.48 \cdot 0.41} \frac{48.24}{f_a \cdot 543} \Rightarrow f_a = 0.42$$

$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.41} (99.81) \frac{(1 + 0.055)}{1} = 270 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

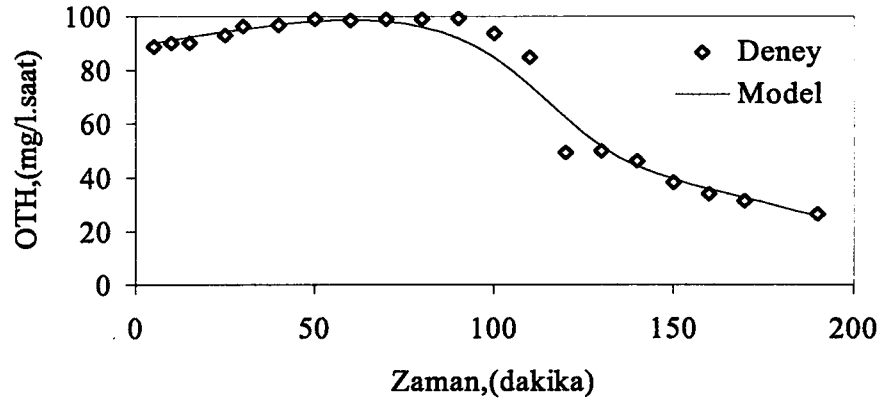


$$C_{T1}/X_{T1} = 0.527 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

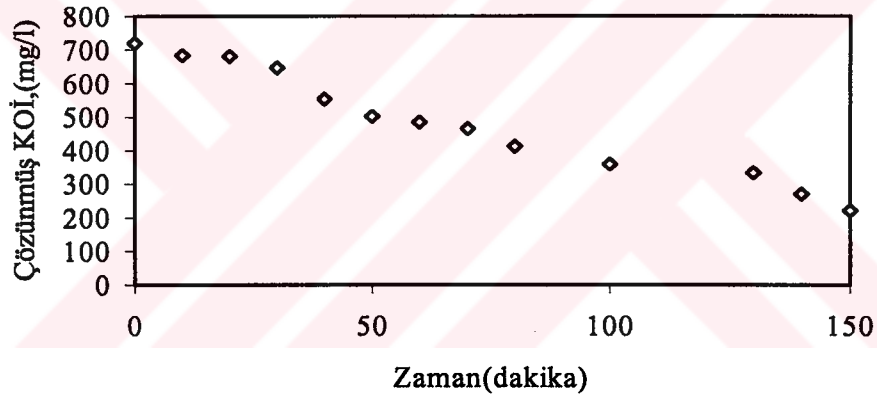
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_E = 0.1 \text{ l}$$

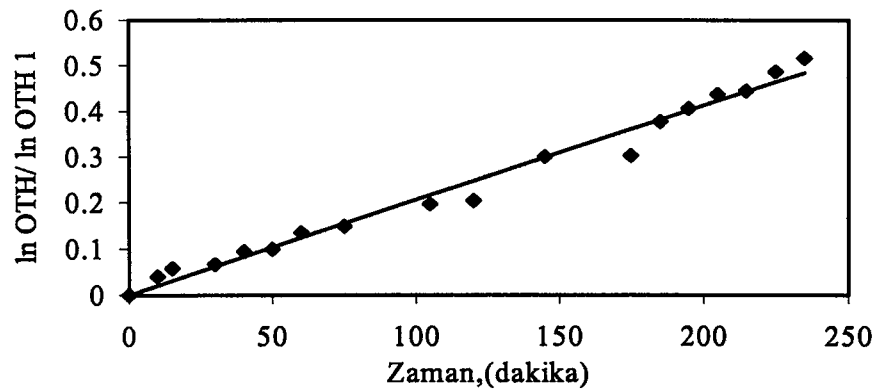
$$X_T = 1312 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B 39 OTH'nın zamanla değişimi F/M=0.53(X. Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 40 Çözülmüş KOI'nin zamanla değişimi (X.Set Biyolojik sistem girişi)



Şekil B 41 ln OTH/ln OTH1 oranının zamanla değişimi(X. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta \text{O}_1 + \Delta \text{O}_2$$

$$720 - 220 = \frac{1}{1 - Y_H} 195.58$$

$$Y_H = 0.61 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.41 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 5.6 = \frac{0.41}{1 - 1.48 \cdot 0.41} \frac{98.24}{f_a \cdot 1469} \Rightarrow f_a = 0.34$$

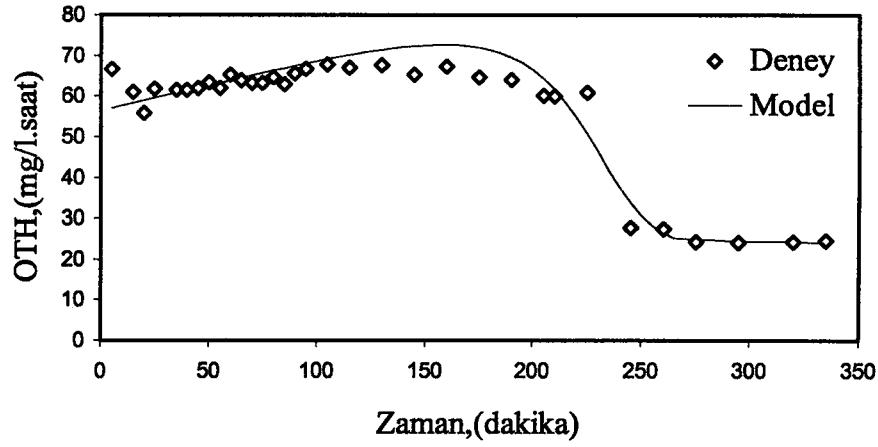
$$S_{sl} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.41} (105) \frac{(1 + 0.12)}{1} = 300 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.84 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

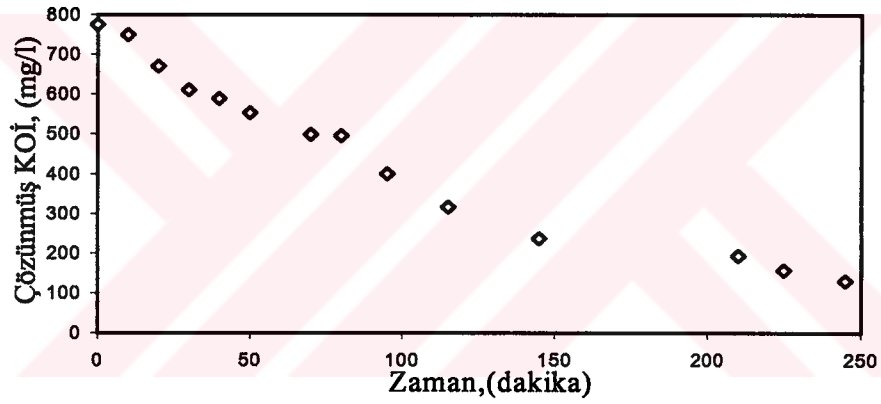
$$V_{ww} = 1 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.25 \text{ l}$$

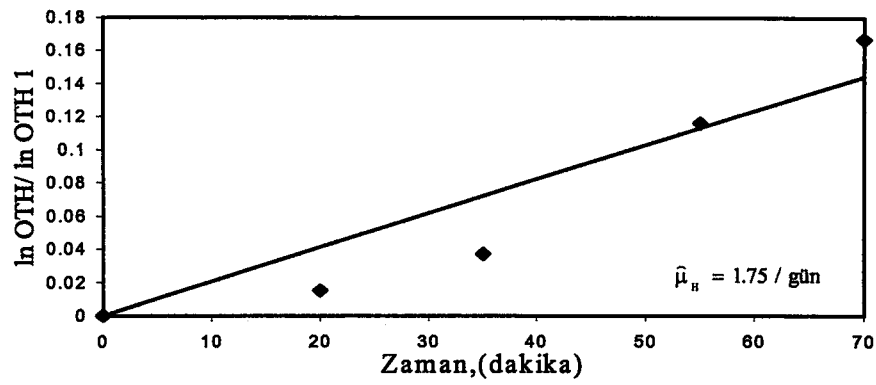
$$X_T = 1308 \text{ mg/l}$$



Şekil B 42 OTH'nın zamanla değişimi (X Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 43 Çözünmüş KOI'nin zamanla değişimi (X Set Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B 44 $\ln OTH / \ln OTH1$ oranının zamanla değişimi (X Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$775 - 130 = \frac{1}{1 - Y_H} 248.183$$

$$Y_H = 0.615 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$Y_H = 0.415 \text{ mg UAKM} / \text{mg KOI}$$

$$\hat{\mu}_H = 3.75 = \frac{0.415}{1 - 1.48 \cdot 0.415} \frac{58.24}{f_a \cdot 1661} \Rightarrow f_a = 0.31$$

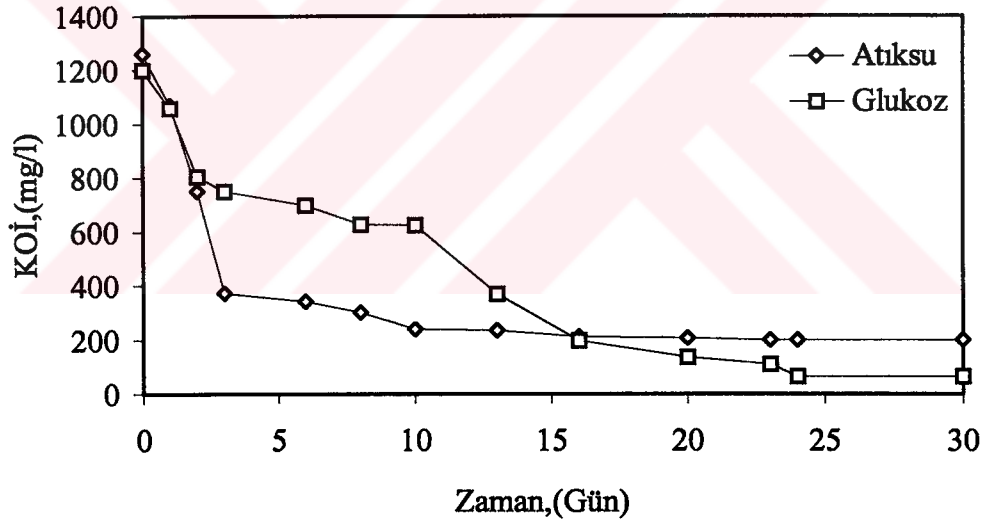
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.415} (142.48) \frac{(1 + 0.27)}{1} = 470 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

AEROBİK KOŞULLARDA İNERT BİLEŞENLERİN BELİRLENMESİ



Tablo B1 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 2)

Zaman (gün)	Süzülmüş Atıksu KOİ (mg/l)	Glukoz KOİ (mg/l)
0	1260	1200
1	1070	1060
2	750	805
3	371	750
6	342	700
8	301	628
10	240	625
13	235	369
16	210	196
20	205	136
23	200	110
24	200	65
30	200	65



Şekil B 45 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (2.set)

$$S_{T0} = 1260 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{G0} = 1200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 200 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 65 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{65}{1200} = 0.054$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) \cdot Y_{SP} = S_{R1}$$

$$S_I + (1200 - S_I) \cdot 0.054 = 200 \text{ mg KOI/l}$$

$$S_I + 68 - 0.054 \cdot S_I = 200 \text{ mg KOI/l}$$

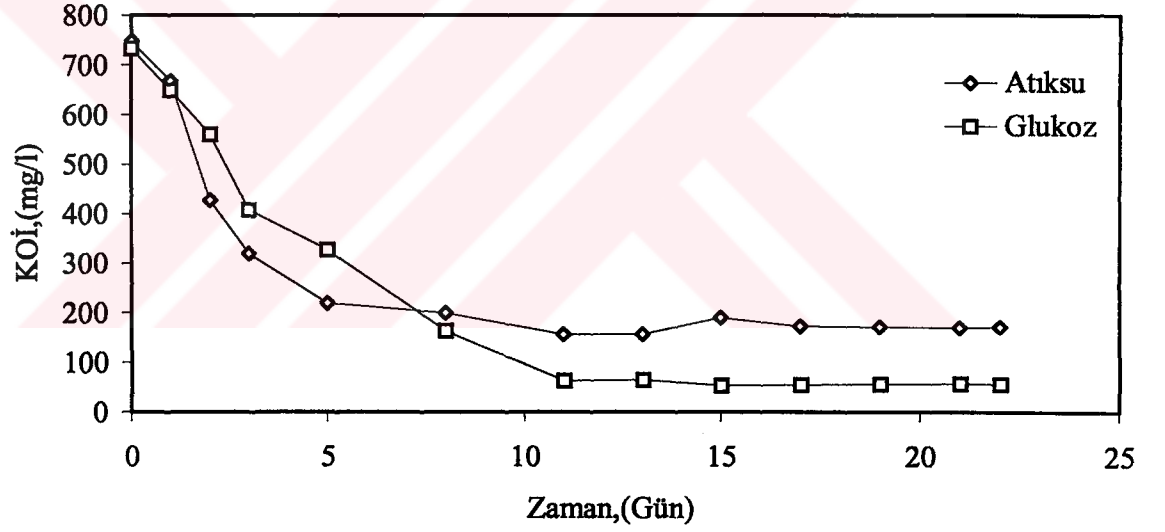
$$0.946 \cdot S_I = 132$$

$$S_I = 140 \text{ mg KOI/l}$$



Tablo B2 KOİ'nin zamanla değişimi (Biyolojik sistem girişi Set 10)

Zaman Gün	Süzülmüş Atıksu KOİ (mg/l)	Glukoz KOİ (mg/l)
0	748	733
1	668	650
2	427	560
3	318	407
5	219	327
8	199	163
11	156	63
13	155	64
15	189	53
17	171	54
19	170	56
21	169	57
22	170	56



Şekil B46 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Biyolojik sistem girişi, 10.set)

$$S_{T0} = 748 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{G0} = 733 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 170 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 55 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) * Y_{SP} = S_{R1}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{55}{733} = 0.075$$

$$S_I + (748 - S_I) \cdot 0.075 = 170 \text{ mg KOİ/l}$$

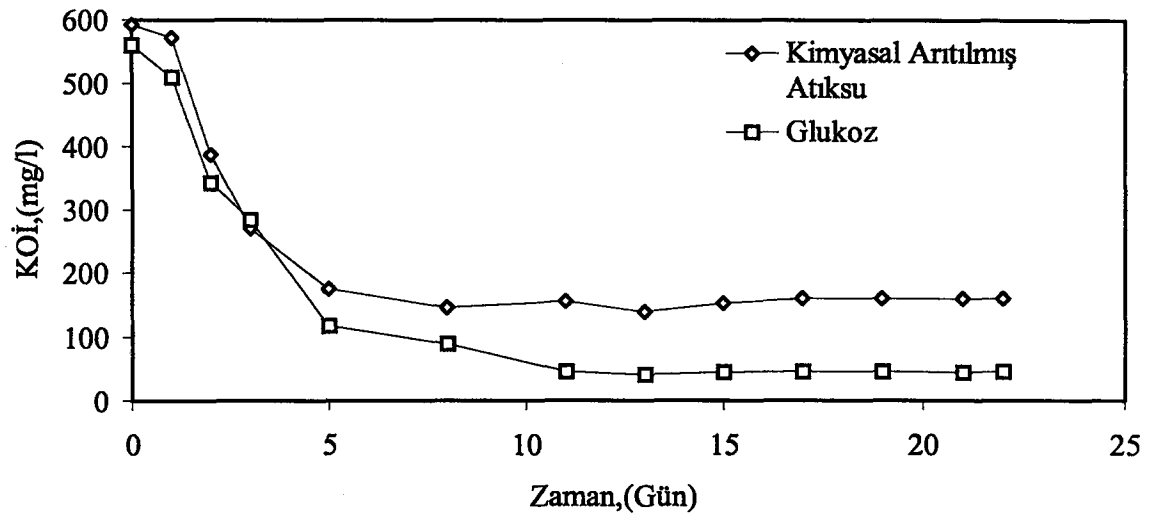
$$S_I + 56.1 - 0.075 \cdot S_I = 170 \text{ mg KOİ/l}$$

$$0.925 \cdot S_I = 113.9$$

$$S_I = 123 \text{ mg KOİ/l}$$

Tablo B3 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 10)

Zaman (Gün)	Atıksu KOİ (mg/l)	Glukoz KOİ (mg/l)
0	592	560
1	572	510
2	387	342
3	270	284
5	175	118
8	146	89
11	156	46
13	139	41
15	153	45
17	160	46
19	160	46
21	160	45
22	160	46



Şekil B47 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Kimyasal çöktürme sonrası 10 .set)

$$S_{T0} = 592 \text{ mg KOI/l}$$

$$S_{G0} = 560 \text{ mg KOI/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 160 \text{ mg KOI/l}$$

$$S_{PG} = 45 \text{ mg KOI/l}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{45}{560} = 0.08$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) * Y_{SP} = S_{R1}$$

$$S_I + (592 - S_I) * 0.08 = 160 \text{ mg KOI/l}$$

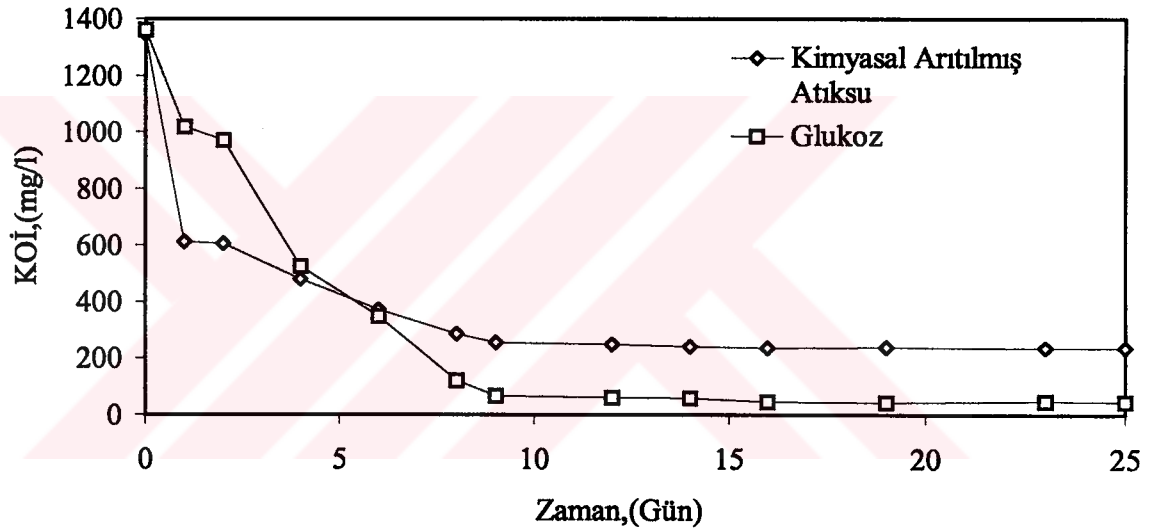
$$S_I + 47.36 - 0.08 * S_I = 160 \text{ mg KOI/l}$$

$$0.92 * S_I = 113$$

$$S_I = 122 \text{ mg KOI/l}$$

Tablo B4 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 5)

Zaman (Gün)	Atıksu KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	1347	1362
1	611	1018
2	604	970
4	480	525
6	372	348
8	285	120
9	254	68
12	248	61
14	240	58
16	236	45
19	237	44
23	235	47
25	236	45



Şekil B48 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Kimyasal çöktürme sonrası, 5.set)

$$S_{T0} = 1347 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{G0} = 1362 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 236 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 45 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{45}{1362} = 0.033$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) \cdot Y_{SP} = S_{R1}$$

$$S_I + (1347 - S_I) \cdot 0.033 = 236 \text{ mg KOİ/l}$$

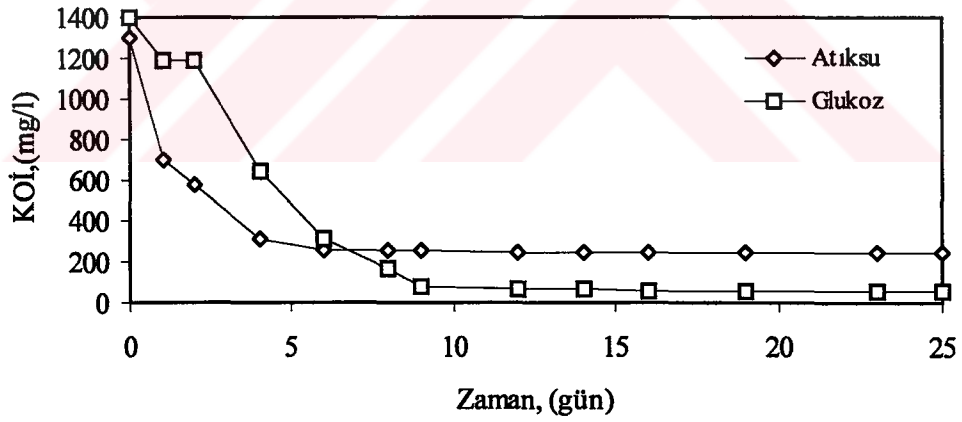
$$S_I + 44.45 - 0.033 \cdot S_I = 236 \text{ mg KOİ/l}$$

$$0.967 \cdot S_I = 191.55$$

$$S_I = 198 \text{ mg KOİ/l}$$

Tablo B5 KOİ'nin zamanla değişimi (Kimyasal çöktürme sonrası Set 5)

Zaman (Gün)	Atıksu KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	1300	1399
1	702	1192
2	574	1185
4	309	645
6	260	315
8	259	162
9	257	78
12	246	63
14	241	65
16	245	61
19	240	60
23	239	61
25	240	61



Şekil B49 Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (Biyolojik sistem girişi, 5.set)

$$S_{T0} = 1300 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{G0} = 1399 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{P1} = S_{PG}$$

$$S_{R1} = S_I + S_{P1}$$

$$S_I = S_{R1} - S_{PG}$$

$$S_{R1} = 240 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 62 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\frac{S_{PG}}{S_{G0}} = Y_{SP} = \frac{62}{1399} = 0.044$$

$$S_I + (S_{T0} - S_I) * Y_{SP} = S_{R1}$$

$$S_I + (1300 - S_I) * 0.044 = 240 \text{ mg KOI/l}$$

$$S_I + 57.2 - 0.044 * S_I = 240 \text{ mg KOI/l}$$

$$0.956 * S_I = 182.8$$

$$S_I = 191 \text{ mg KOI/l}$$



Tablo B6 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 4)

Zaman (Gün)	C _{T1} KOİ(mg/l)	S _{T1} KOİ(mg/l)	C _{T2} KOİ(mg/l)	S _{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	1766	1300	1300	1300	1449
1	1223	900	950	960	1300
3	906	700	709	704	1264
4	890	610	689	694	1268
5	747	590	675	676	1222
6	738	567	660	643	1156
7	721	558	643	617	1005
8	729	524	619	585	983
10	731	508	592	564	914
11	727	508	575	522	800
12	725	492	533	483	634
14	702	488	475	441	475
15	690	474	461	412	270
17	688	474	454	385	289
19	652	463	466	360	233
21	640	457	461	344	198
22	660	390	465	332	165
24	650	350	459	312	140
25	657	338	458	311	138
26	652	341	460	310	141
27	650	339	460	311	139
28	650	340	460	310	138

$$C_{T0} = 1766 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 650 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 340 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T0} = 1300 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} = 460 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T2} = 310 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_G = 1449 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 138 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 650 - 340 = 310 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 460 - 310 = 150 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T1} = 1766 - 650 = 1116 \text{ mg KOİ / l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1300 - 460 = 840 \text{ mg KOİ / l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 150 * \frac{1116}{840} = 200 \text{ mg KOİ / l}$$

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

$$X_I = (650 - 340) - 200 = 110 \text{ mg KOİ / l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} := 340 - 310 = 30 \text{ mg KOİ / l}$$

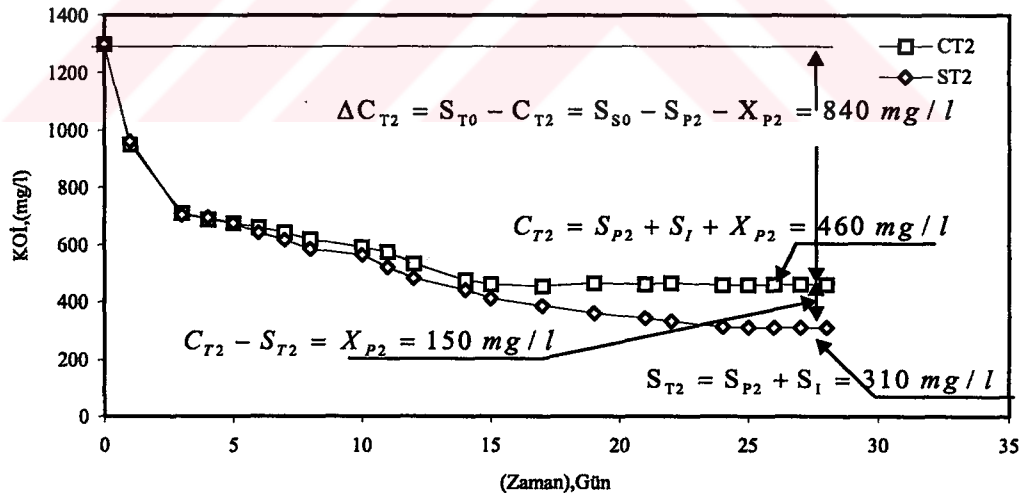
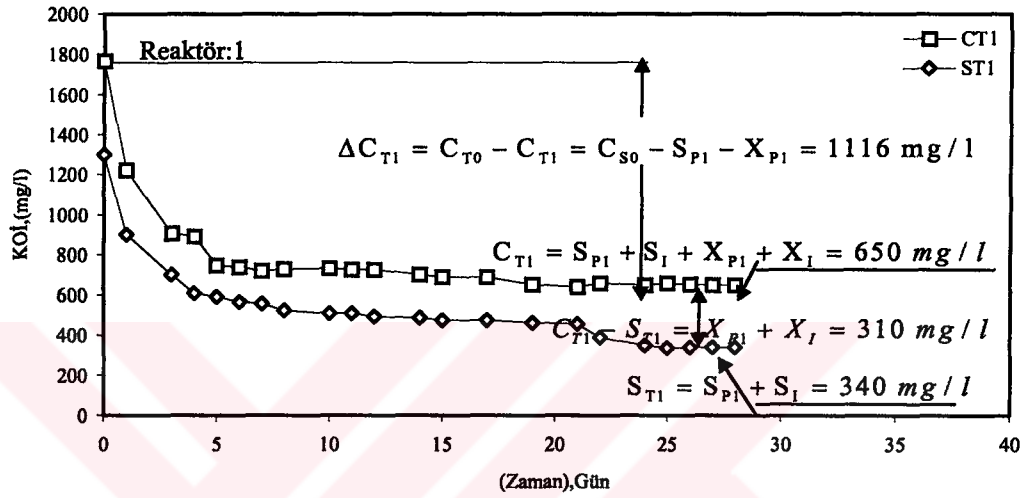
$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{30}{\left(1 - \frac{840}{1116}\right)} = 121 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$650 = 121 + S_I + 110 + 200$$

$$S_I = 219 \text{ mg KOİ / l}$$



Şekil B50 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (4.set)

Reaktör 1: Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Reaktör 2: Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Tablo B7 KOİ'nin zamanla değişimi (Set7)

Zaman (Gün)	C _{T1} KOİ(mg/l)	S _{T1} KOİ(mg/l)	C _{T2} KOİ(mg/l)	S _{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	1929	1256	1256	1256	1256
1	1593	763	885	653	1106
4	1359	589	838	500	883
6	1099	358	628	457	672
8	1165	434	617	297	650
11	987	359	583	314	375
13	1087	410	580	306	204
15	1021	399	576	353	167
17	1019	400	574	354	105
18	1022	400	578	355	105

$$C_{T0} = 1929 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T0} = 1256 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_G = 1256 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 1022 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} = 600 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 115 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 400 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T2} = 355 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 650 - 340 = 622 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 460 - 310 = 245 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T1} = 1929 - 1022 = 907 \text{ mg KOİ / l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1256 - 600 = 656 \text{ mg KOİ / l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 245 * \frac{907}{656} = 339 \text{ mg KOİ / l}$$

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

$$X_I = (1022 - 400) - 339 = 283 \text{ mg KOİ / l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} = 400 - 355 = 45 \text{ mg KOİ / l}$$

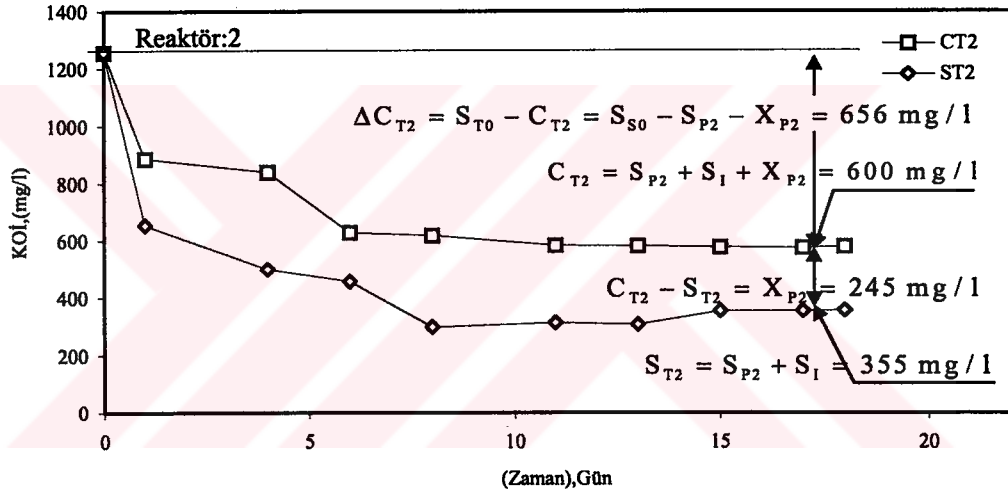
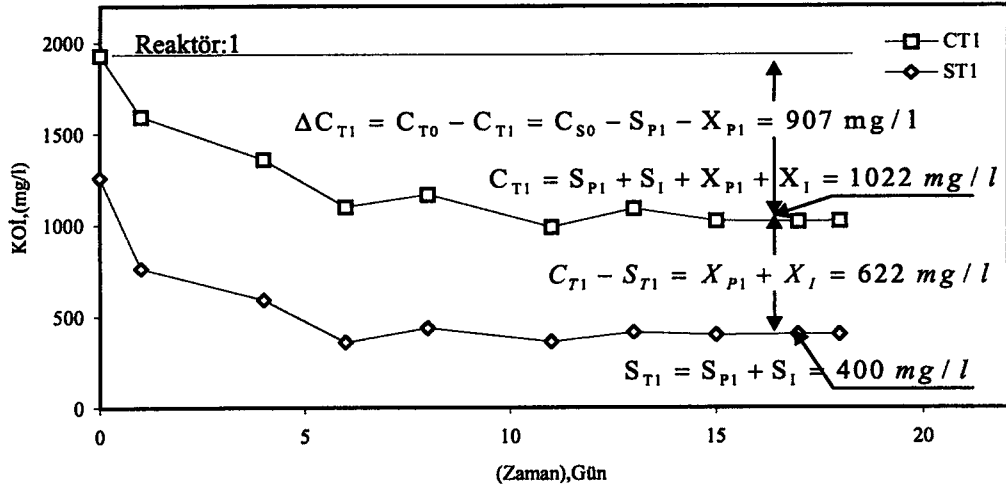
$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{45}{\left(1 - \frac{656}{907}\right)} = 163 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$1022 = 163 + S_I + 283 + 339$$

$$S_I = 237 \text{ mg KOİ / l}$$



Şekil B51 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (7.set)

Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Tablo B8 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 11)

Zaman (Gün)	C _{T1} KOİ(mg/l)	S _{T1} KOİ(mg/l)	C _{T2} KOİ(mg/l)	S _{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	2000	1600	1280	1280	1300
2	1846	830	1070	1062	1200
5	1826	548	1005	485	350
8	1260	476	850	470	345
9	1256	404	756	466	300
12	1200	395	720	395	275
14	1072	380	628	375	240
16	1050	405	628	358	210
19	1005	372	600	356	190
21	982	415	587	371	150
23	915	420	570	370	120
27	917	417	560	370	99
28	900	415	555	371	105
30	895	410	550	369	100
33	900	410	550	370	100

$$C_{T0} = 2000 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 900 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 410 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T0} = 1280 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} = 550 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T2} = 370 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_G = 1300 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 100 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 900 - 410 = 490 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 550 - 370 = 180 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T1} = 2000 - 900 = 1100 \text{ mg KOİ / l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1280 - 550 = 730 \text{ mg KOİ / l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 180 * \frac{1100}{730} = 270 \text{ mg KOİ / l}$$

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

$$X_I = (900 - 410) - 270 = 220 \text{ mg KOİ / l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} := 410 - 370 = 40 \text{ mg KOİ / l}$$

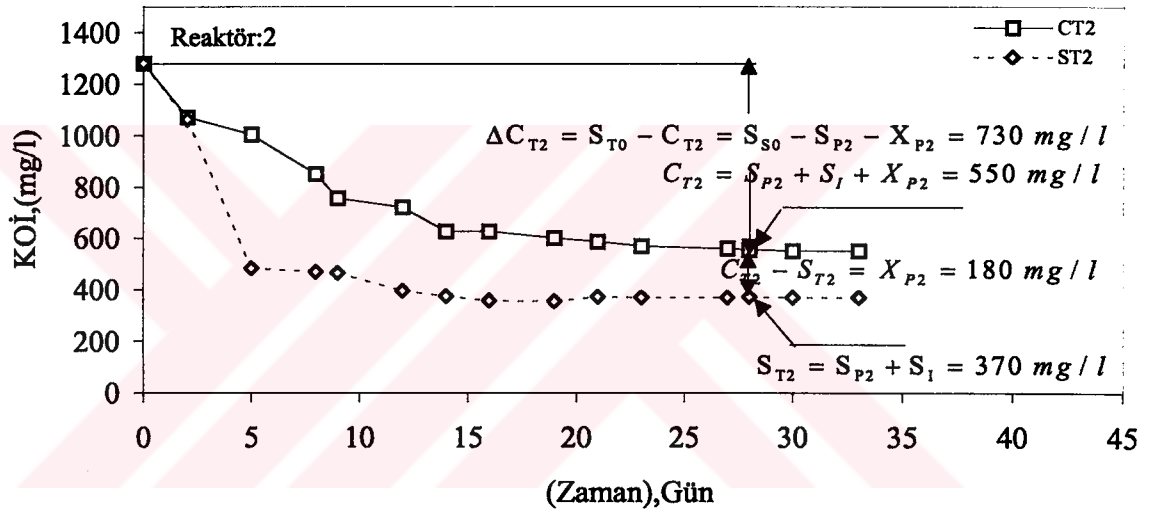
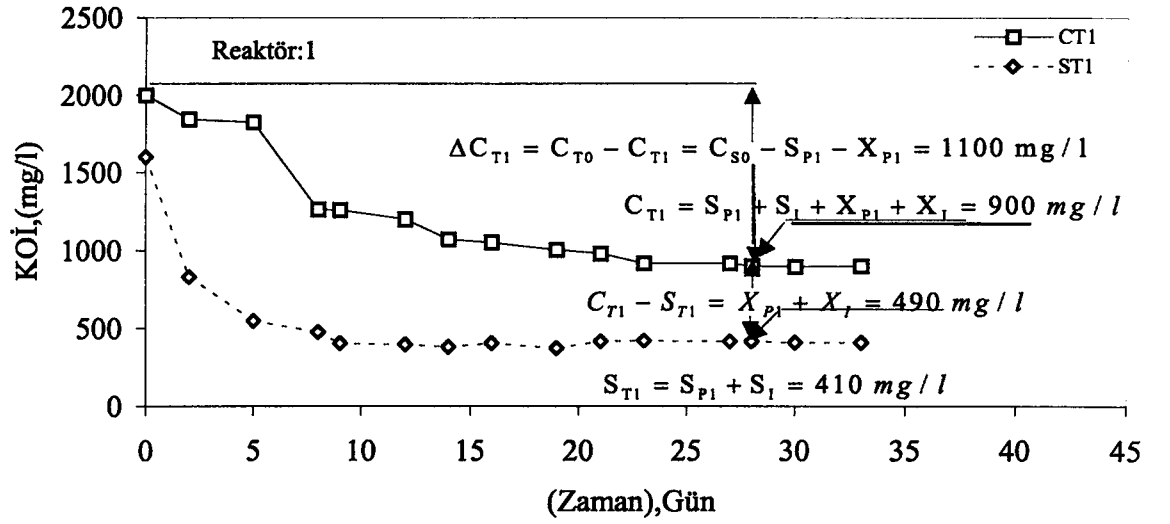
$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{40}{\left(1 - \frac{730}{1100}\right)} = 120 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$900 = 120 + S_I + 220 + 270$$

$$S_I = 290 \text{ mg KOİ / l}$$



Şekil B52 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (11.set)
 Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili
 Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Tablo B9 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 17)

Zaman (Gün)	C _{T1} KOİ(mg/l)	S _{T1} KOİ(mg/l)	C _{T2} KOİ(mg/l)	S _{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	2034	1000	1000	1000	1000
1	1630	679	910	815	860
3	1540	634	792	453	706
6	1465	428	634	361	280
8	1110	420	631	317	188
10	1062	419	588	317	118
13	1042	362	566	317	89
15	1092	364	571	317	82
17	1188	360	520	317	85
20	1110	360	520	317	85

$$C_{T0} = 2034 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T0} = 1000 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_G = 1000 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 1110 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} = 520 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 80 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 360 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T2} = 317 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 1110 - 360 = 750 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 520 - 317 = 203 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T1} = 2034 - 1110 = 924 \text{ mg KOİ / l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1000 - 520 = 480 \text{ mg KOİ / l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 203 * \frac{924}{480} = 391 \text{ mg KOİ / l}$$

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

$$X_I = (1110 - 360) - 391 = 359 \text{ mg KOİ / l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} = 360 - 310 = 43 \text{ mg KOİ / l}$$

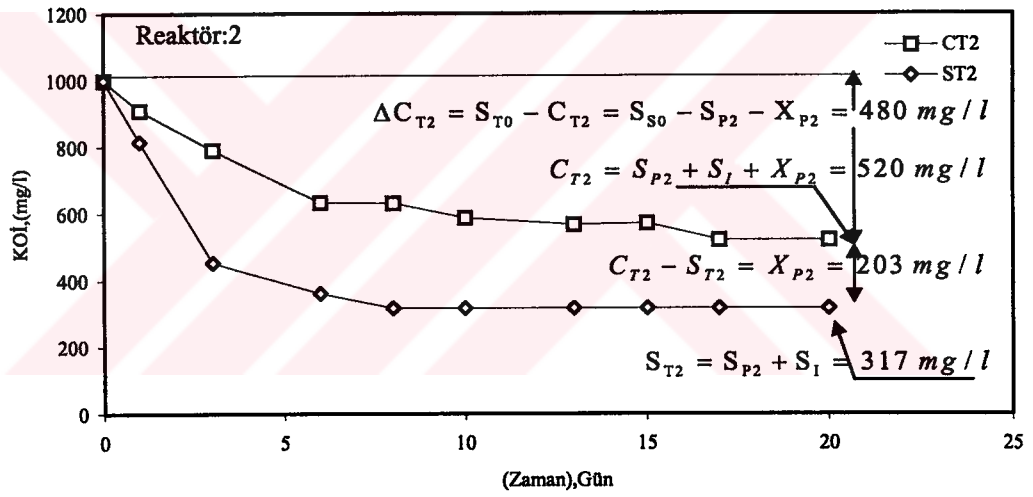
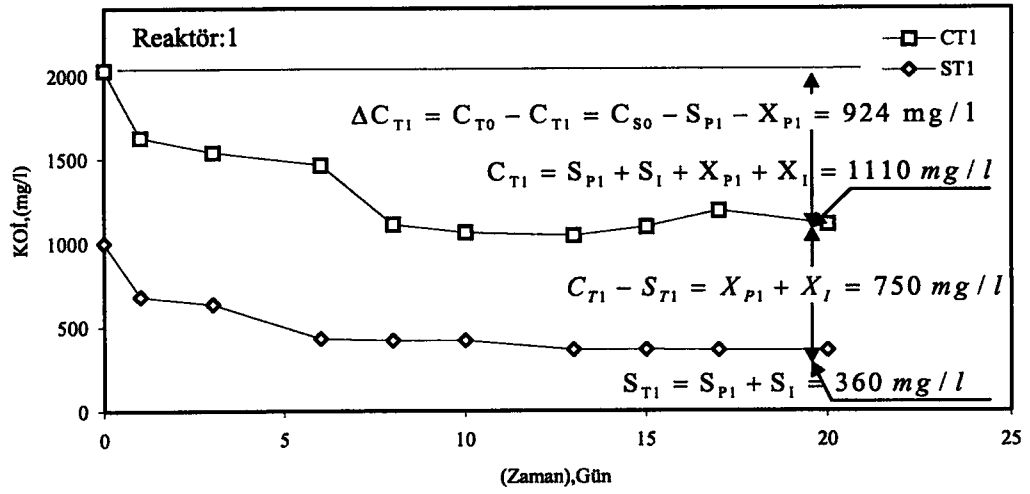
$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{43}{\left(1 - \frac{480}{924}\right)} = 90 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$1110 = 90 + S_I + 359 + 391$$

$$S_I = 270 \text{ mg KOİ / l}$$



Şekil B53 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (17.set)

Reaktör 1: Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Reaktör 2: Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

Tablo B10 KOİ'nin zamanla değişimi (Set 18)

Zaman (Gün)	C _{T1} KOİ(mg/l)	S _{T1} KOİ(mg/l)	C _{T2} KOİ(mg/l)	S _{T2} KOİ(mg/l)	Glukoz KOİ(mg/l)
0	2447	1435	1435	1435	1435
2	2080	427	1039	554	900
5	1119	396	746	443	820
7	1291	385	695	390	630
9	1235	373	700	350	410
12	1225	350	650	342	230
15	1136	302	626	302	153
19	1120	297	606	286	85
21	1154	300	590	277	70
23	946	323	600	274	65
26	945	303	591	273	50
30	949	297	594	274	51

$$C_{T0} = 2447 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} = 1100 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T1} = 300 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T0} = 1435 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} = 600 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{T2} = 275 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_G = 1435 \text{ mg KOİ/l}$$

$$S_{PG} = 65 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I = 1100 - 300 = 800 \text{ mg KOİ/l}$$

$$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2} = 600 - 275 = 325 \text{ mg KOİ/l}$$

$$\Delta C_{T1} = 2447 - 1100 = 1347 \text{ mg KOİ / l}$$

$$\Delta C_{T2} = 1435 - 600 = 835 \text{ mg KOİ / l}$$

$$X_{P1} = X_{P2} * \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}} = 325 * \frac{1347}{835} = 524 \text{ mg KOİ / l}$$

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

$$X_I = (1100 - 300) - 524 = 276 \text{ mg KOİ / l}$$

$$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2} := 300 - 275 = 25 \text{ mg KOİ / l}$$

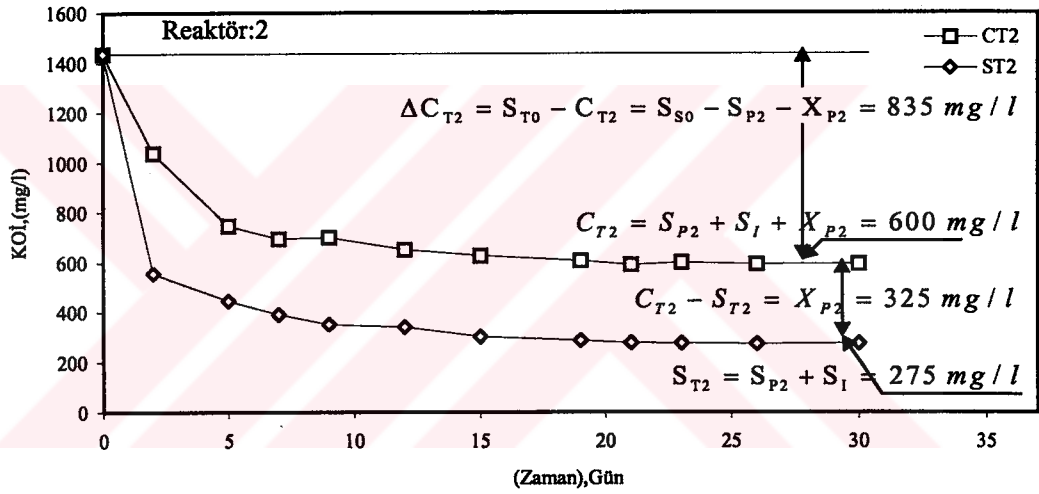
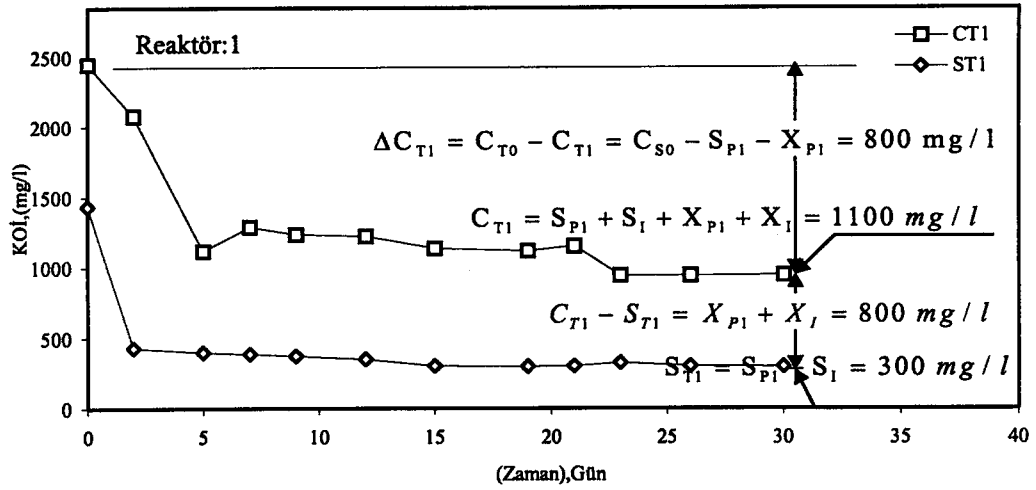
$$\frac{S_{P1}}{S_{P2}} = \frac{\Delta C_{T1}}{\Delta C_{T2}}$$

$$S_{P1} = \frac{S_{T1} - S_{T2}}{\left(1 - \frac{\Delta C_{T2}}{\Delta C_{T1}}\right)} = \frac{25}{\left(1 - \frac{835}{1347}\right)} = 66 \text{ mg KOİ / l}$$

$$C_{T1} = S_{P1} + S_I + X_I + X_{P1}$$

$$1100 = 66 + S_I + 276 + 524$$

$$S_I = 234 \text{ mg KOİ / l}$$



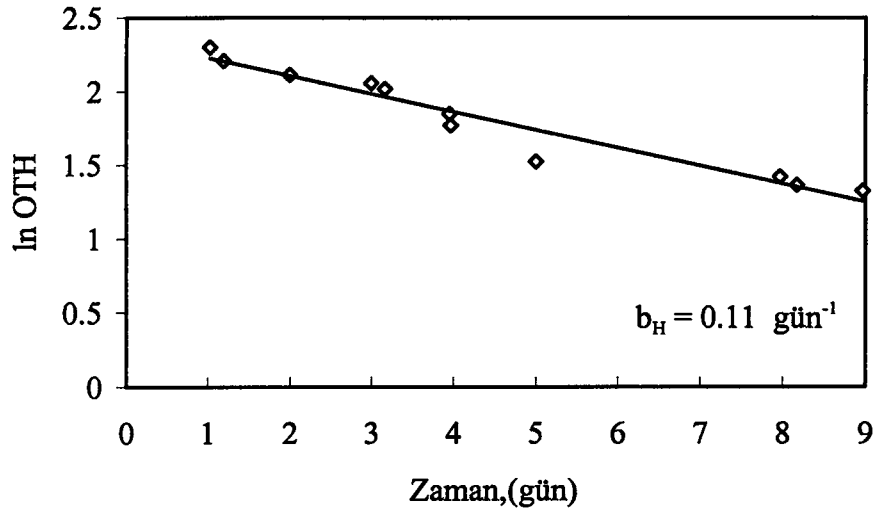
Şekil B54 Çözünmüş ve partiküler inert KOİ bileşeninin belirlenmesi (18.set)

Reaktör 1:Toplam atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

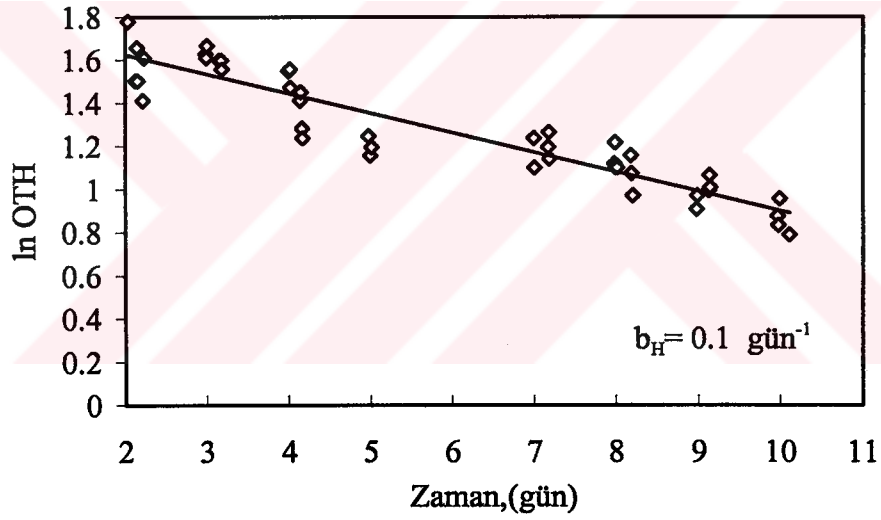
Reaktör 2:Süzülmüş atıksu ile beslenen reaktördeki KOİ profili

**RESPIROMETRİK ÖLÇÜMLERLE İÇSEL SOLUNUM
HIZININ BELİRLENMESİ**

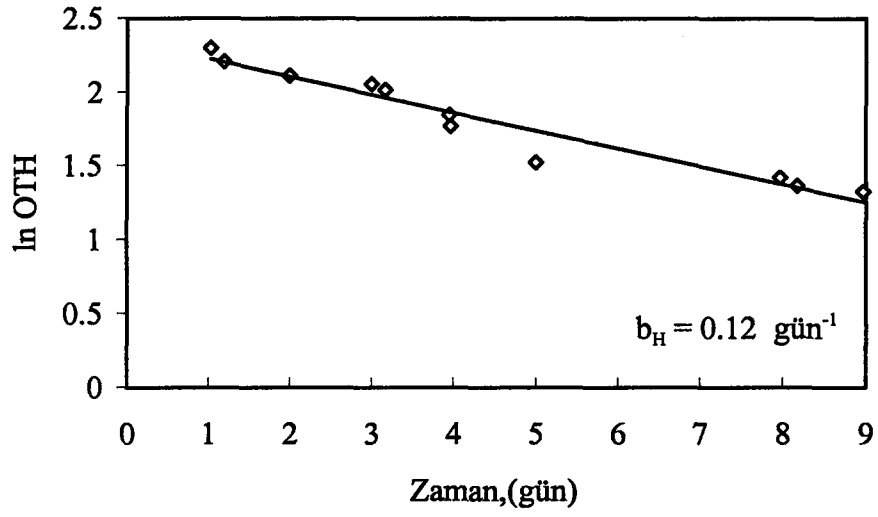




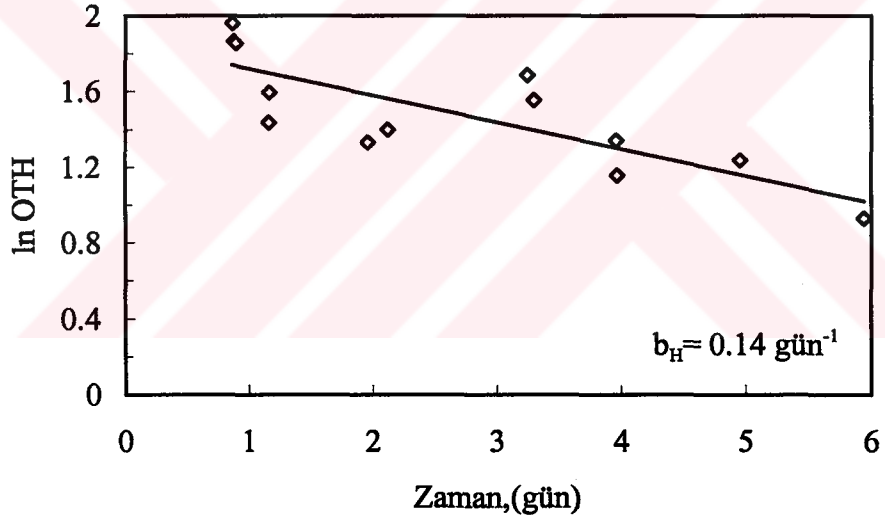
Şekil B 55 $10^{\circ}C$ 'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 19)



Şekil B 56 $14-15^{\circ}C$ 'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 20)



Şekil B 57 20 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 21)



Şekil B 58 22-23 °C'da Deri endüstrisi atıksuyunda OTH ölçümü ile b_H 'nın belirlenmesi (Set 22)

**MODİFİYE EDİLMİŞ İÇSEL SOLUNUM MODELİ İLE YAVAŞ AYRIŞAN
ORGANİK MADDE BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ**

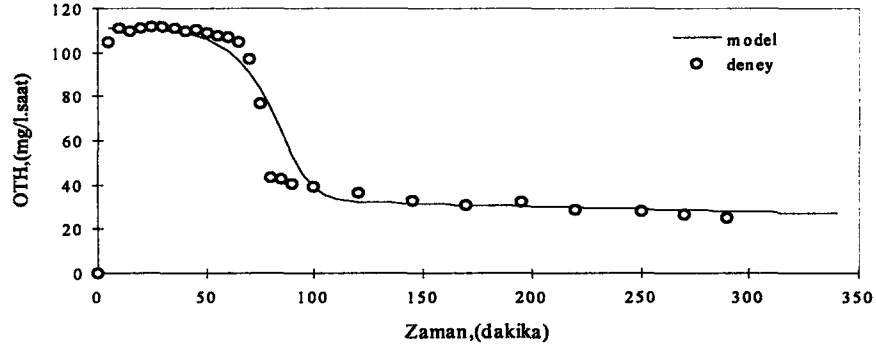


$F/M=0.59$ mg KOİ/mg UAKM

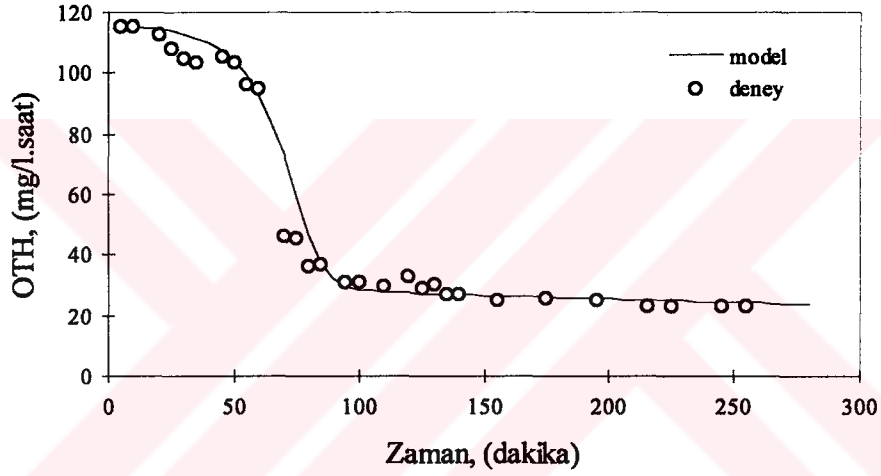
$V_{ww}=1$ lt

$V_m=0.31$ lt

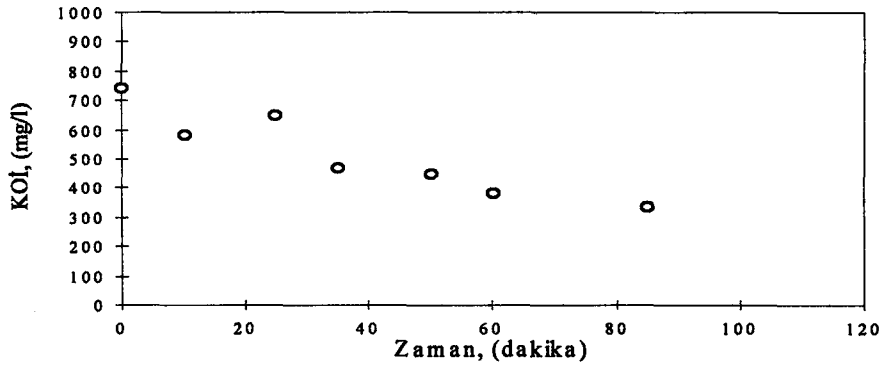
$X_T=1812$ mg UAKM/l



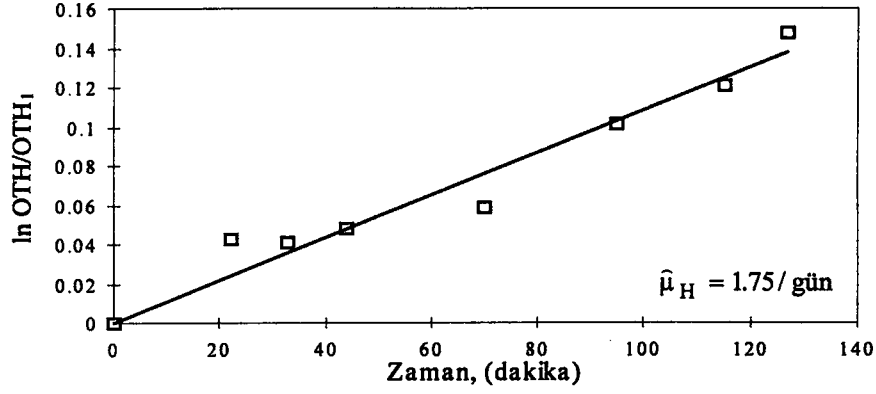
Şekil B. 59 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_S)



Şekil B. 60 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzölmüş atıksu)



Şekil B. 61 KOİ'nin zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)



Şekil B. 62 $\ln OTH/OTH_1$ 'nin zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$730 - 336 \frac{1}{1 - Y_H} * 117.38$$

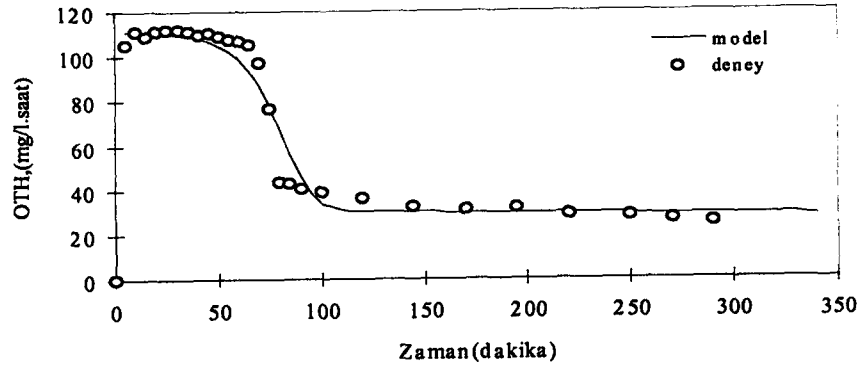
$$Y_H = 0.71 \text{ mg KOİ/mgKOİ}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{WW}}{V_{ml}}$$

$$S_S = \frac{100.28}{1 - 0.71} * \frac{1.45}{1} = 500 \text{ mg / l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

$$1.75 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.71} \right) * \frac{0.71}{1.48} * 105 * 24}{2486 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$



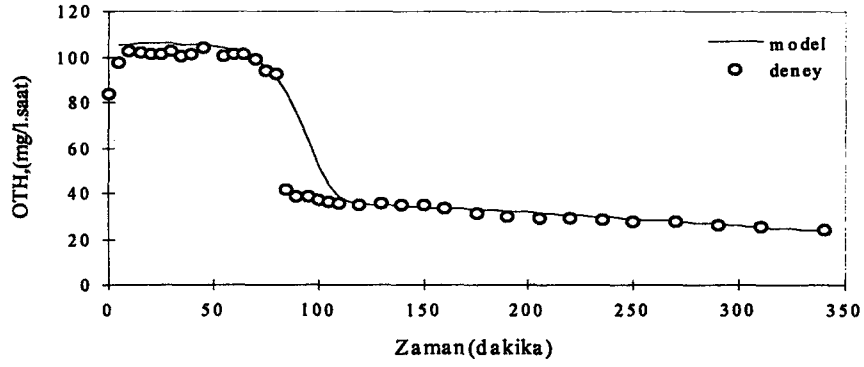
Şekil B. 63 OTH'nın zamanla değişimi (VII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Tek bileşenli hidroliz

$F/M=0.45$ mg KOİ/mg UAKM

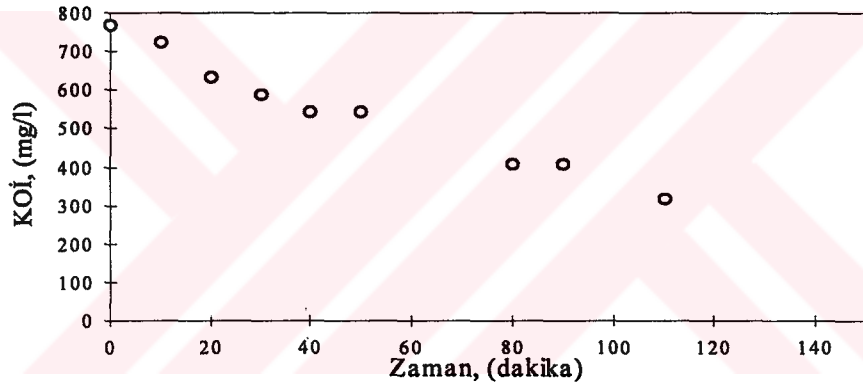
$V_{ww}=1.5$ lt

$V_m=0.355$ lt

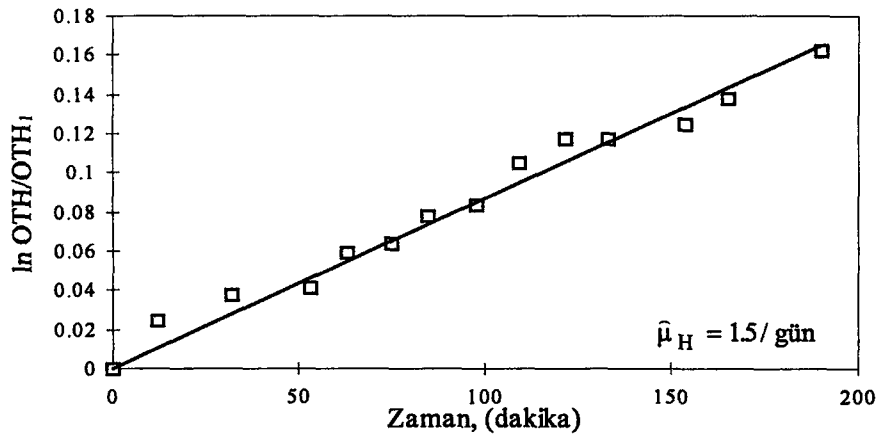
$X_T=2092$ mg UAKM/l



Şekil B. 64 OTH 'nin zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Çok Bileşenli hidroliz(S_H , X_S)



Şekil B. 65 $KOİ$ 'nin zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B. 66 $\ln OTH/OTH_1$ 'nin zamanla değişimi (VII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$770 - 407 = \frac{1}{1 - Y_H} * 132$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_S = \frac{107.29}{1 - 0.64} * \frac{1.870}{1} = 365 \text{ mg/l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

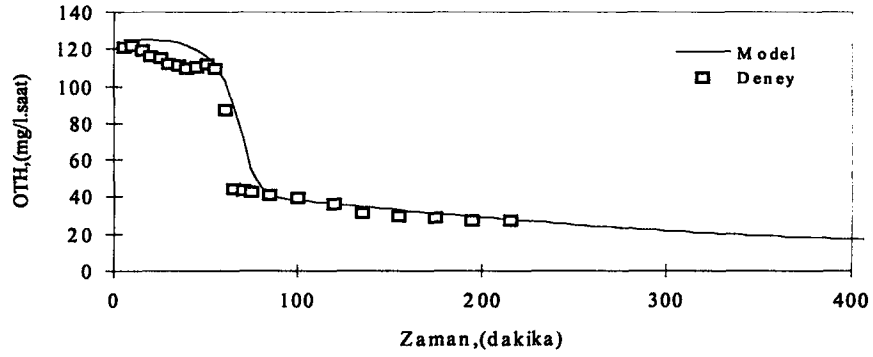
$$1.5 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.64} \right) * \frac{0.64}{1.48} * 100 * 24}{2092 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.91$$

$F/M=0.75$ mg KOİ/mg UAKM

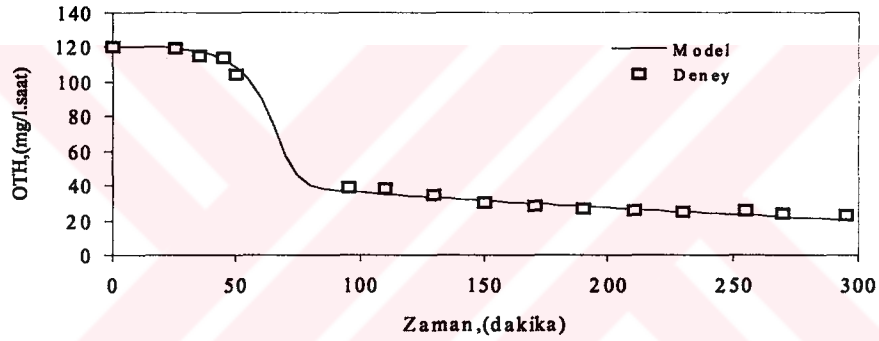
$V_{ww}=1$ lt

$V_m=0.25$ lt

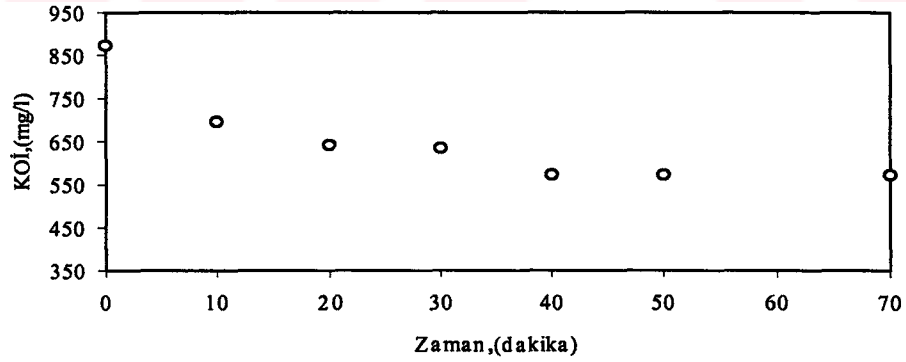
$X_T=1169$ mg UAKM/l



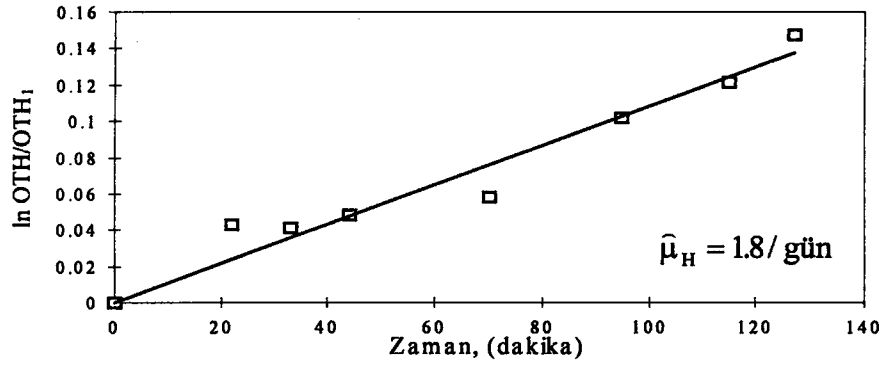
Şekil B. 67 OTH'nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_S)



Şekil B. 68 OTH'nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzülmtüş atıksu)



Şekil B. 69 KOİ'nin zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi)



Şekil B. 70 $\ln OTH/OTH_1$ nın zamanla değişimi (VIII.Set. Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$873 - 574 = \frac{1}{1 - Y_H} * 103.167$$

$$Y_H = 0.66 \text{ mg KOİ/mgKOİ}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{WW}}{V_{ml}}$$

$$S_S = \frac{91.04}{1 - 0.66} * \frac{1.4}{1} = 375 \text{ mg/l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

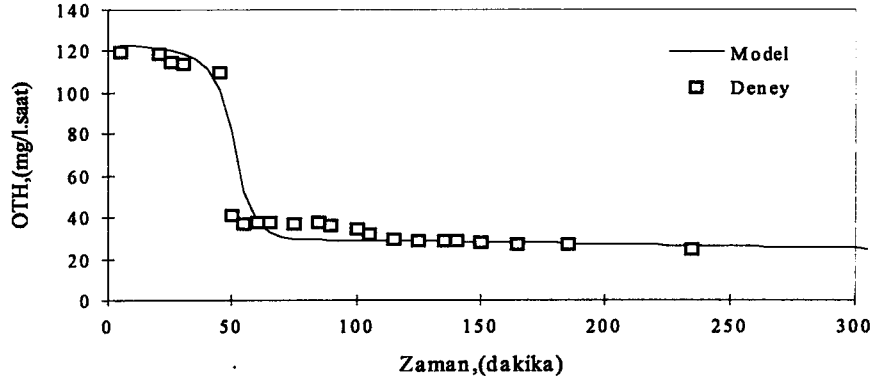
$$1.8 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.66} \right) * \frac{0.66}{1.48} * 119 * 24}{2168 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$

F/M=0.4 mg KOİ/mg UAKM

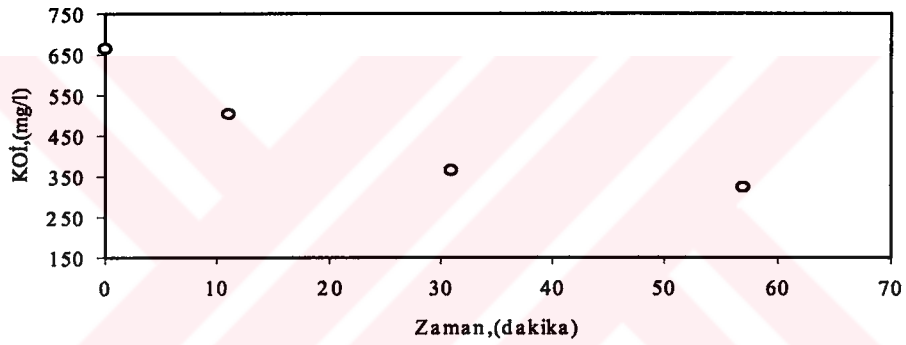
$V_{ww}=1$ lt

$V_m=0.25$ lt

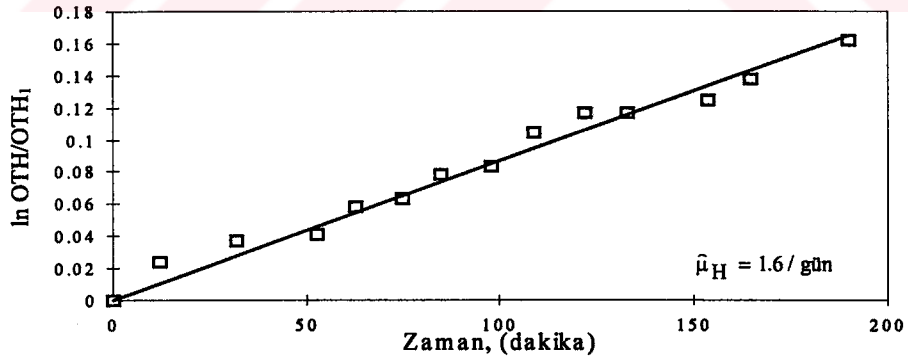
$X_T=1169$ mg UAKM/l



Şekil B. 71 OTH' nin zamanla değişimi (VIII.Set.kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B. 72 KOİ' nin zamanla değişimi (VIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)



Şekil B. 73 $\ln OTH/OTH_1$ nin zamanla değişimi (VIII.Set.Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$574 - 320 = \frac{1}{1 - Y_H} * 90.88$$

$$Y_H = 0.64 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{WW}}{V_{ml}}$$

$$S_S = \frac{77.1}{1 - 0.64} * \frac{1.4}{1} = 300 \text{ mg / l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

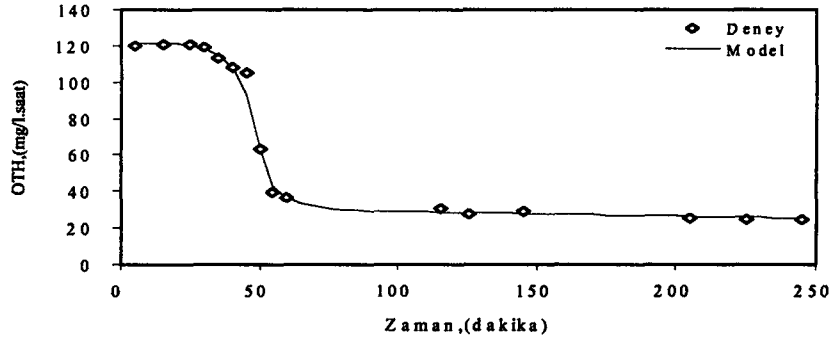
$$1.6 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.68} \right) * \frac{0.68}{1.48} * 80 * 24}{1557 * 0.26 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$

$F/M=0.57 \text{ mg KOI/mg UAKM}$

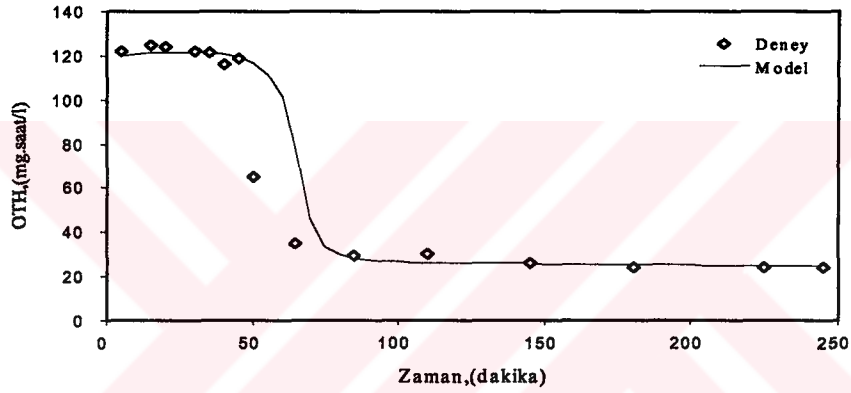
$V_{ww}=0.7 \text{ lt}$

$V_{ml}=0.26 \text{ lt}$

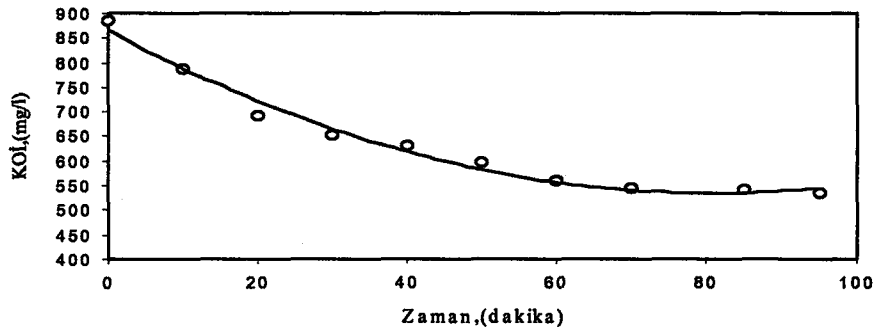
$X_1=7854 \text{ mg UAKM/l}$



Şekil B. 74 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Çok bileşenli Hidroliz(S_H, X_S)



Şekil B. 75 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi, Sütülmüş atıksu)



Şekil B. 76 KOİ'nin zamanla değişimi (XII.Set. Biyolojik sistem girişi, Sütülmüş atıksu)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$885 - 559 = \frac{1}{1 - Y_H} * 100$$

$$Y_H = 0.69 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_s = \frac{71.52}{1 - 0.69} * \frac{0.977}{0.7} = 322 \text{ mg/l}$$

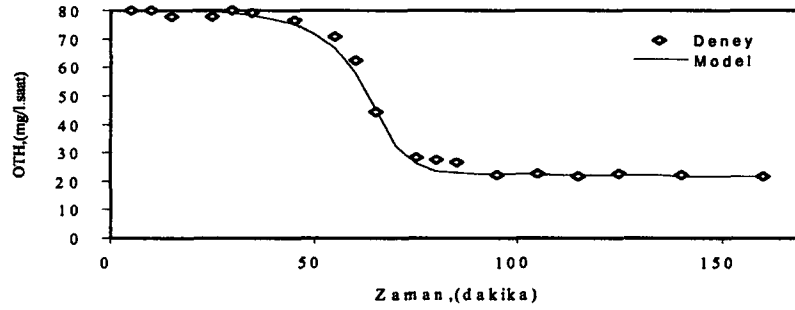


$F/M=0.52 \text{ mg KOI/mg UAKM}$

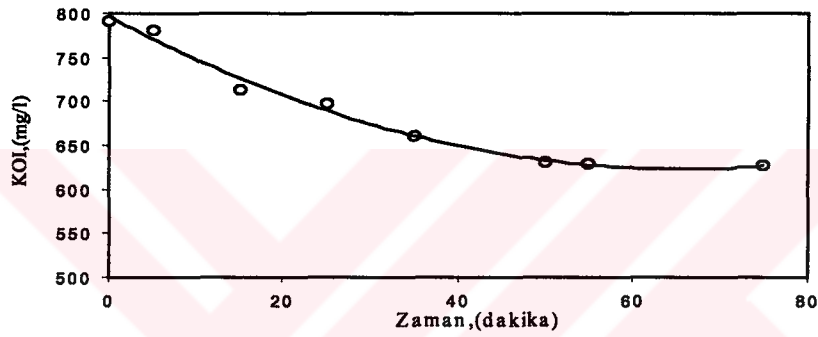
$V_{ww}=0.7 \text{ lt}$

$V_{ml}=0.26 \text{ lt}$

$X_T=1557 \text{ mg UAKM/l}$



Şekil B. 77 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Çok bileşenli hidroliz(S_H, X_S)



Şekil B. 78 KOİ'nin zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

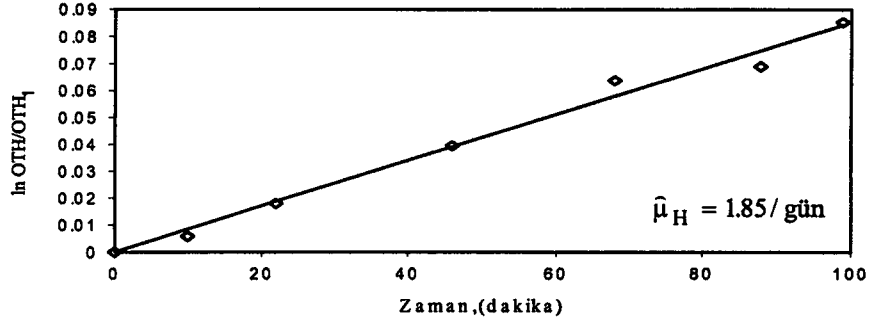
$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$839 - 582 = \frac{1}{1 - Y_H} * 87.415$$

$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

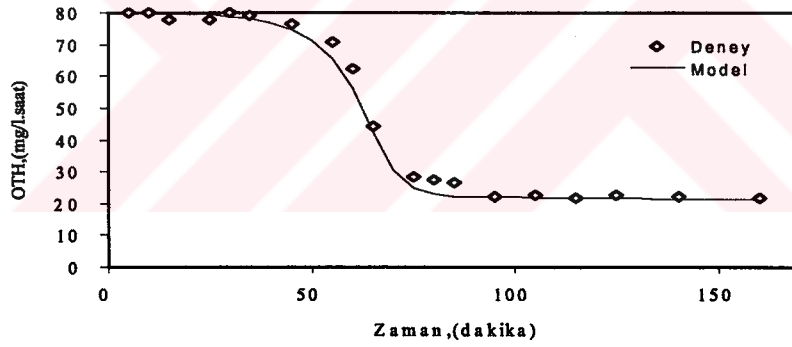
$$S_s = \frac{60.295}{1 - 0.68} * \frac{0.973}{0.7} = 262 \text{ mg/l}$$



Şekil B. 79 $\ln OTH/OTH_1$ zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

$$1.85 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.68} \right) * \frac{0.68}{1.48} * 80 * 24}{1557 * 0.26 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$



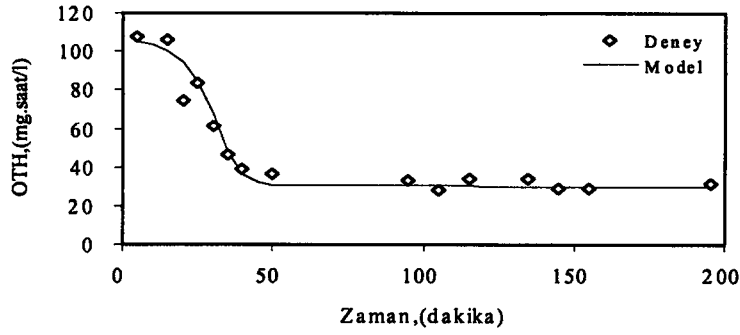
Şekil B. 80 OTH'nın zamanla değişimi (XII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Tek bileşenli hidroliz (X_S)

$$F/M=0.678 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

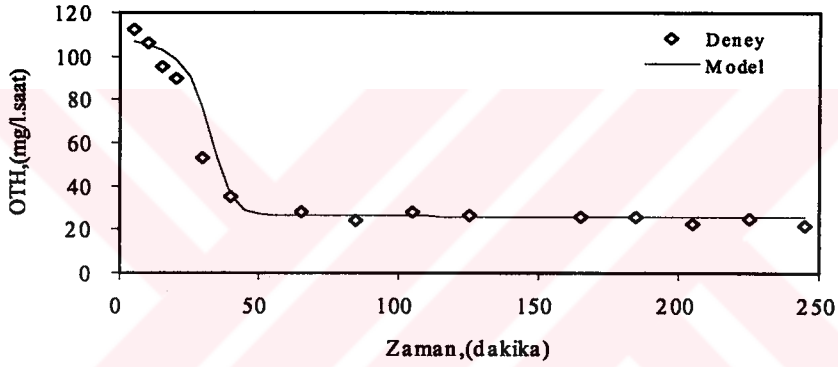
$$V_{ww}=1 \text{ lt}$$

$$V_{ml}=0.31 \text{ lt}$$

$$X_T=1812 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B. 81 OTH'nın zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Çok bileşenli hidroliz (S_H, X_S)



Şekil B. 82 OTH'nın zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi, süzülmtüş atıksu)

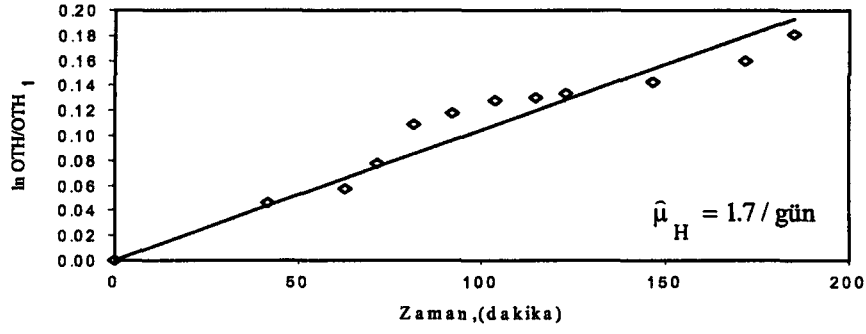
$$\Delta KOI = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$792 - 630 \frac{1}{1 - Y_H} * 61.32$$

$$Y_H = 0.62 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

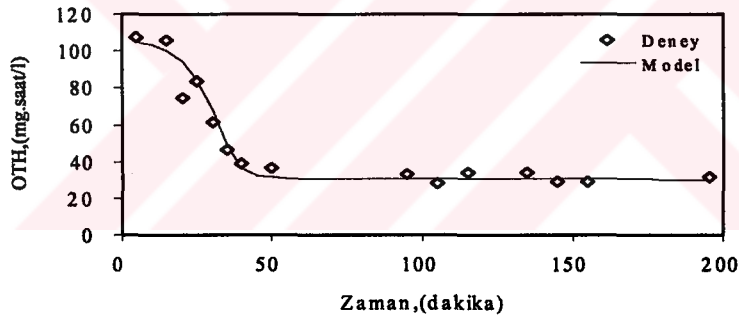
$$S_S = \frac{46}{1 - 0.62} * \frac{1.326}{1} = 162 \text{ mg/l}$$



Şekil B. 83 $\ln OTH/OTH_1$ 'nin zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi)

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

$$1.7 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.62} \right) * \frac{0.62}{1.48} * 112 * 24}{1812 * 0.31 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.725$$



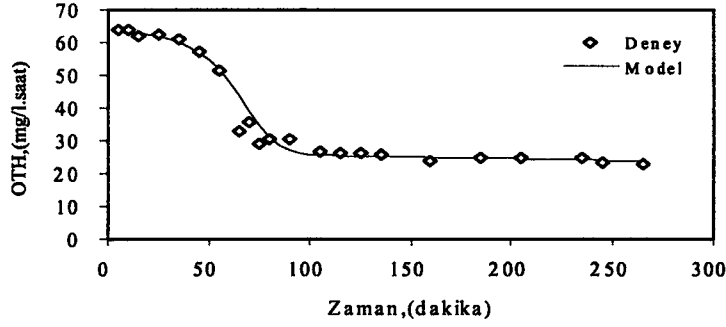
Şekil B. 84 OTH zamanla değişimi (XIII.Set. Biyolojik sistem girişi)
Tek bileşenli hidroliz(X_S)

$$F/M=0.71 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

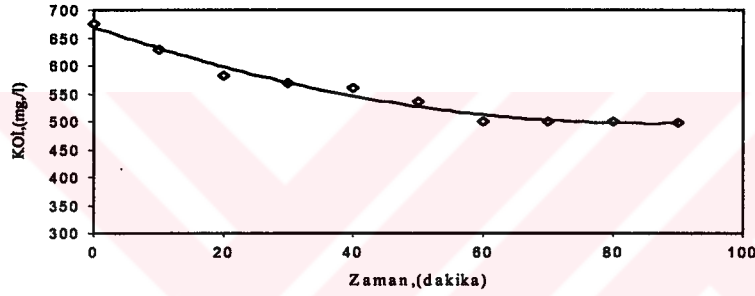
$$V_{ww}=1 \text{ lt}$$

$$V_{ml}=0.25 \text{ lt}$$

$$X_T=1169 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B. 85 OTH zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Çok bileşenli hidroliz(SH, XS)



Şekil B. 86 KOİ'nin zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

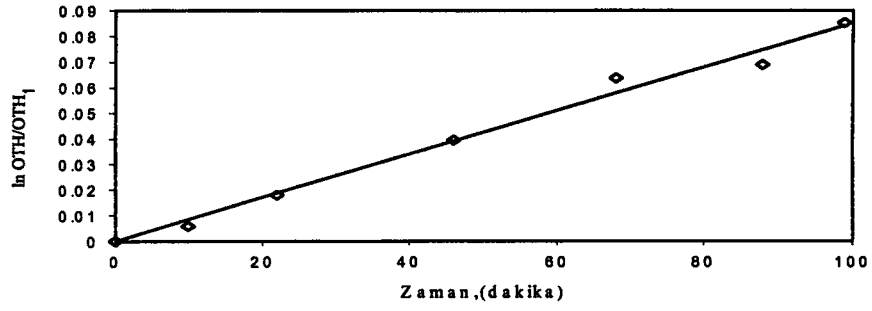
$$\Delta \text{KOİ} = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$676 - 501 = \frac{1}{1 - Y_H} * 69.825$$

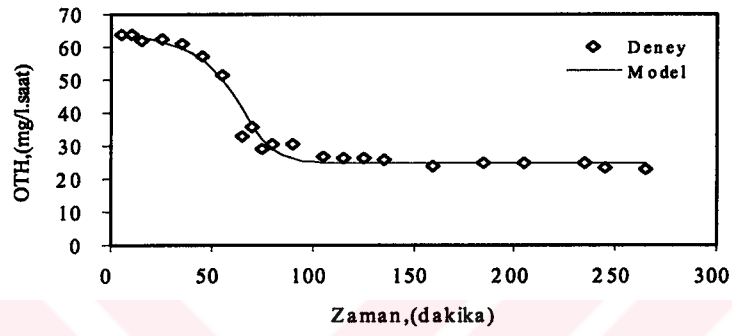
$$Y_H = 0.6 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_S = \frac{50.83}{1 - 0.6} * \frac{1.275}{1} = 162 \text{ mg/l}$$



Şekil B. 87 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)



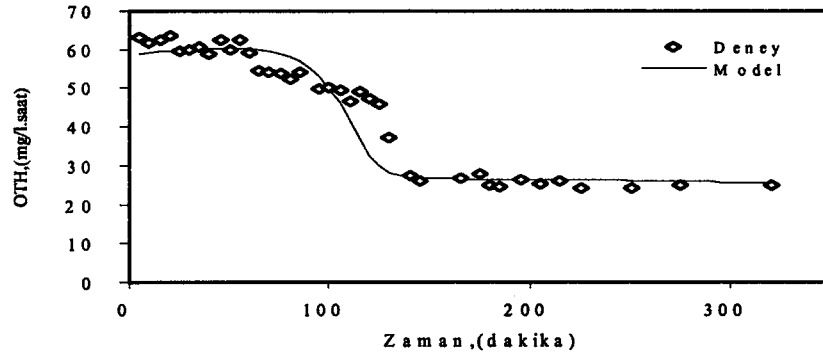
Şekil B. 88 OTH_1 'in zamanla değişimi (XIII.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Tek bileşenli hidroliz(X_S)

$$F/M=1.82 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

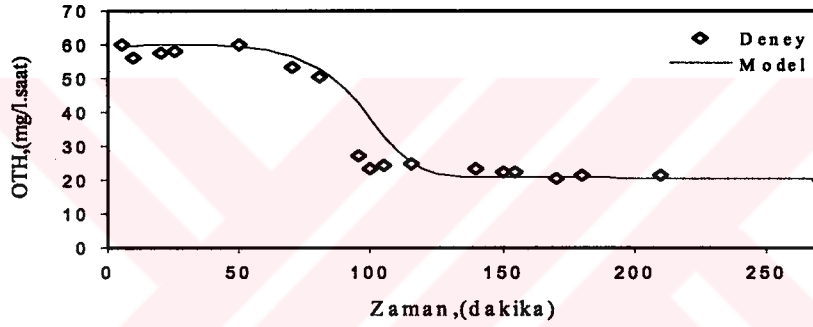
$$V_{ww}=1 \text{ lt}$$

$$V_{ml}=0.2 \text{ lt}$$

$$X_T=6020 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B. 89 IOTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)
Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_{S_1})



Şekil B. 90 IOTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)

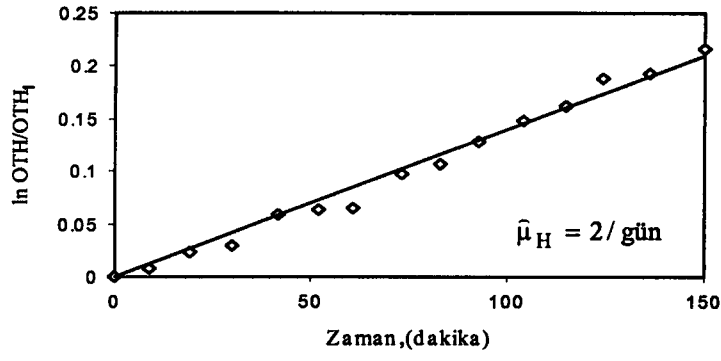
$$\Delta \text{KOİ} = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$820 - 562 = \frac{1}{1 - Y_H} * 82.512$$

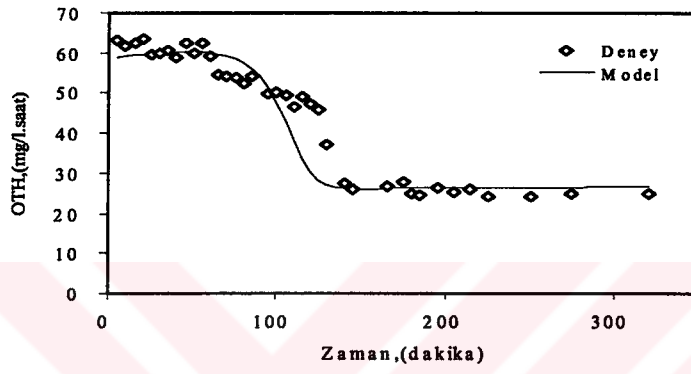
$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_s = \frac{62.54}{1 - 0.68} * \frac{1.228}{1} = 240 \text{ mg / l}$$



Şekil B. 91 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)



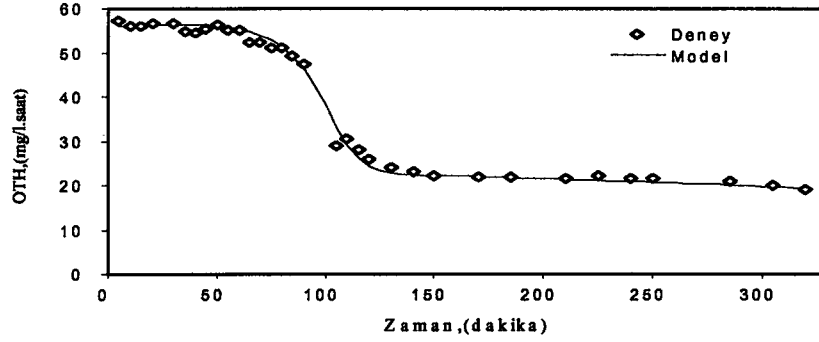
Şekil B. 92 OTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Biyolojik sistem girişi)
Tek bileşenli hidroliz (X_{S_0})

$$F/M=0.83 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

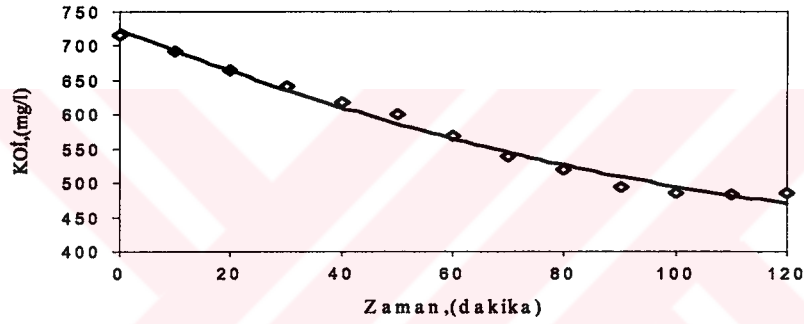
$$V_{ww}=1 \text{ lt}$$

$$V_{ml}=0.3 \text{ lt}$$

$$X_T=1042 \text{ mg UAKM/l}$$



Şekil B. 93 OTH'in zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Çok bileşenli hidroliz(S_H , X_S ,)



Şekil B. 94 KOİ'nin zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

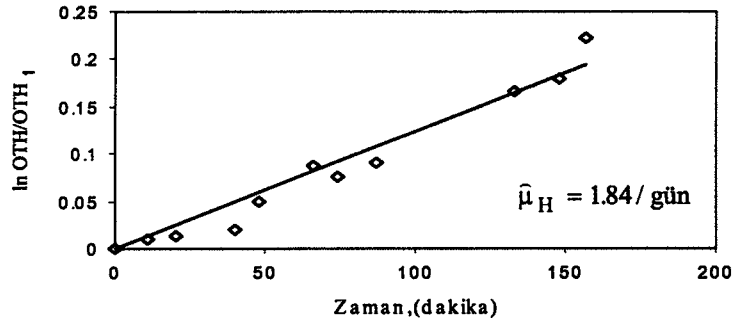
$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O_1 + \Delta O_2$$

$$715 - 485 = \frac{1}{1 - Y_H} * 73.82$$

$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

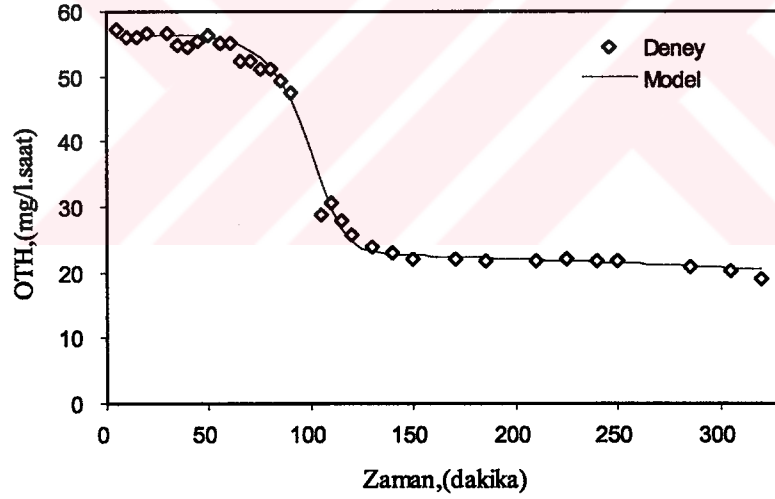
$$S_s = \frac{55.5}{1 - 0.68} * \frac{1.325}{1} = 230 \text{ mg/l}$$



Şekil B 95 $\ln OTH/OTH_1$ 'in zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

$$1.84 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.68} \right) * \frac{0.68}{1.48} * 58.2 * 24}{4600 * 0.3 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.789$$



Şekil B. 96 OTH'nın zamanla değişimi (XIV.Set. Kimyasal çöktürme çıkışı)
Tek bileşenli hidroliz (X_S)

ANOKSİK KOŞULLARDA YÜRÜTÜLEN DENEYLER

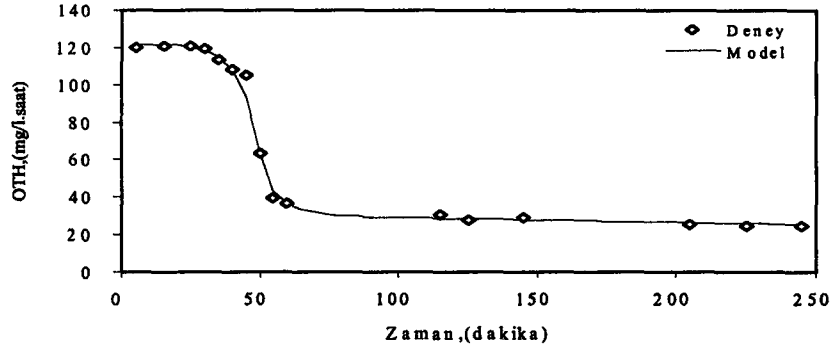


$$F/M=0.57 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

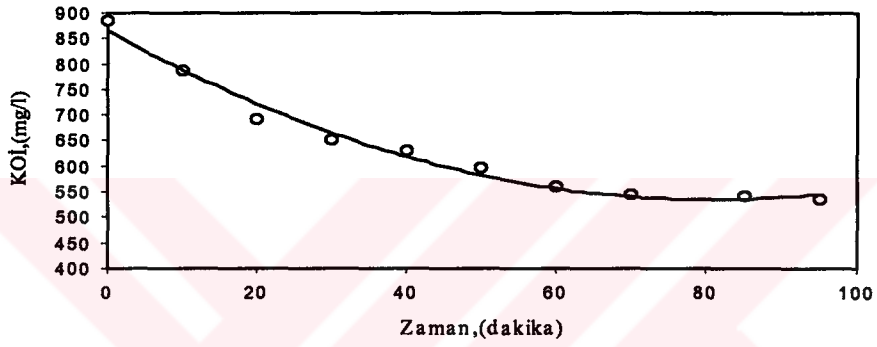
$$V_{ww}=0.7 \text{ lt}$$

$$V_{ml}=0.26 \text{ lt}$$

$$X_T=7854 \text{ mg UAKM/l}$$



(a)



(b)

Şekil B 97 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (XII. Set Biyolojik sistem girişi)

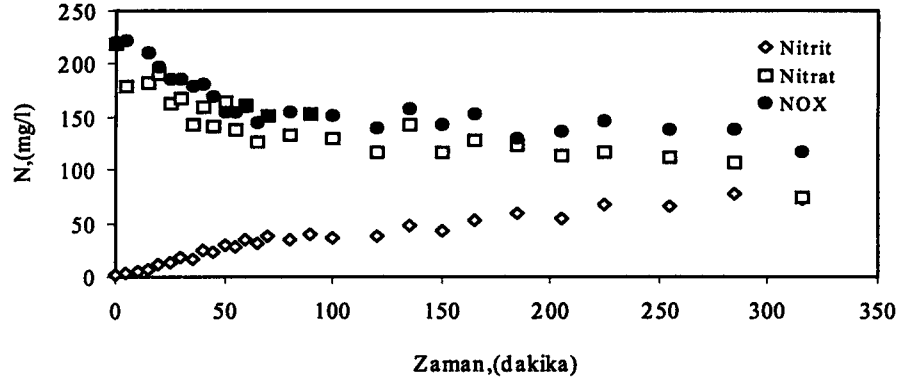
$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O$$

$$885 - 559 = \frac{1}{1 - Y_H} * 100$$

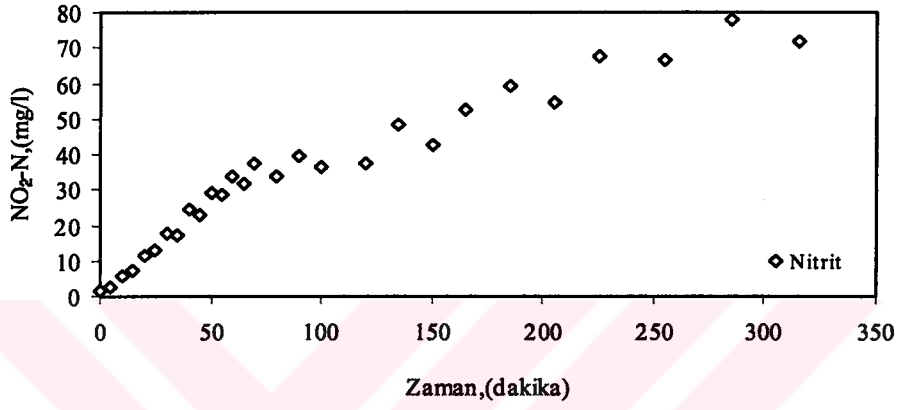
$$Y_H = 0.69 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{WW}}{V_{ml}}$$

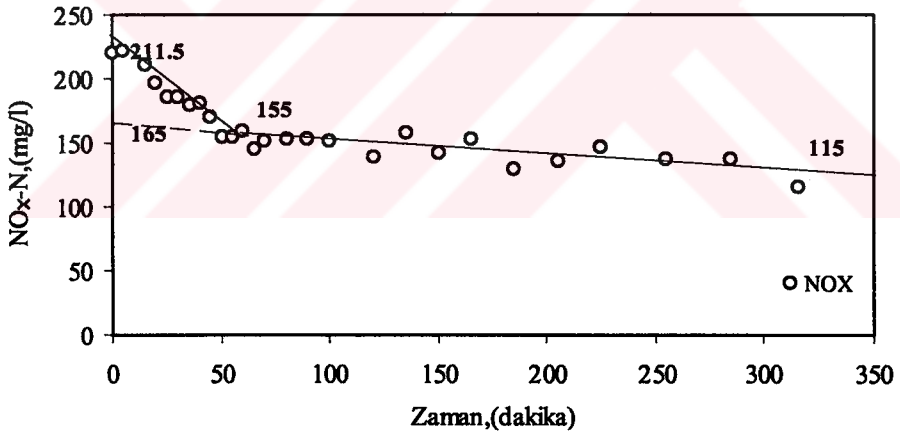
$$S_S = \frac{71.52}{1 - 0.69} * \frac{0.977}{0.7} = 322 \text{ mg / l}$$



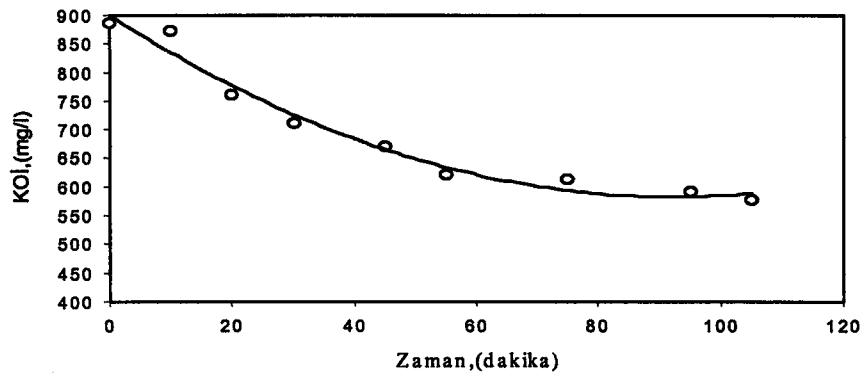
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil B 98 (a) N profili (b) $\text{NO}_2\text{-N}$ profili (c) $\text{NO}_x\text{-N}$ profili (d) Çözülmüş oksijen profili(XII. Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (211.5 - 155)0.95 = 53.675 \text{ mgN / l}$$

$$53.675 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (885 - 620)$$

$$Y_{HD} = 0.42 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.42} (211.5 - 165) \frac{0.7 + 0.277}{0.7} = 320 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(211.5 - 155) \text{ mgN / l}}{55 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{120 \text{ mg / l.saat}}}{120 \text{ mg / l.saat}} = 1.469$$

$$\eta'_g = 1.469 = \frac{1 - 0.42}{1 - 0.69} \frac{0.69}{0.42} \eta_g \Rightarrow 0.495$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(155 - 115) \text{ mgN / l}}{(320 - 55) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{36 \text{ mg / l.saat}}}{36 \text{ mg / l.saat}} = 0.72$$

$$k_1 = \frac{(211.5 - 155) \text{ mg N / l}}{55 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1995 \text{ mg UAKM / l}} = 0.031$$

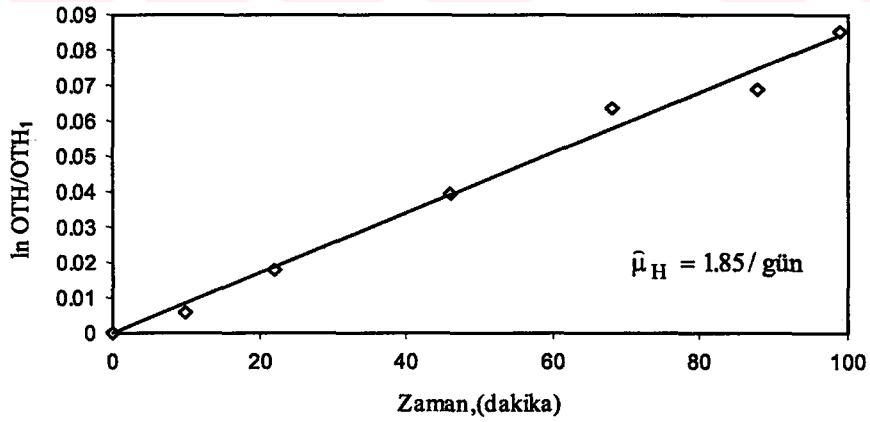
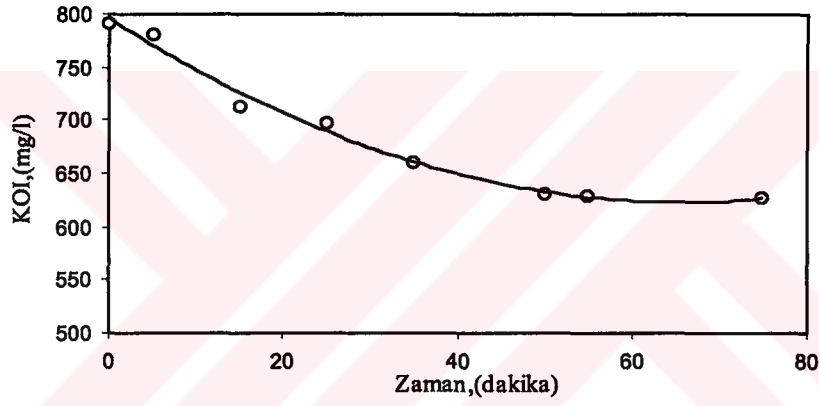
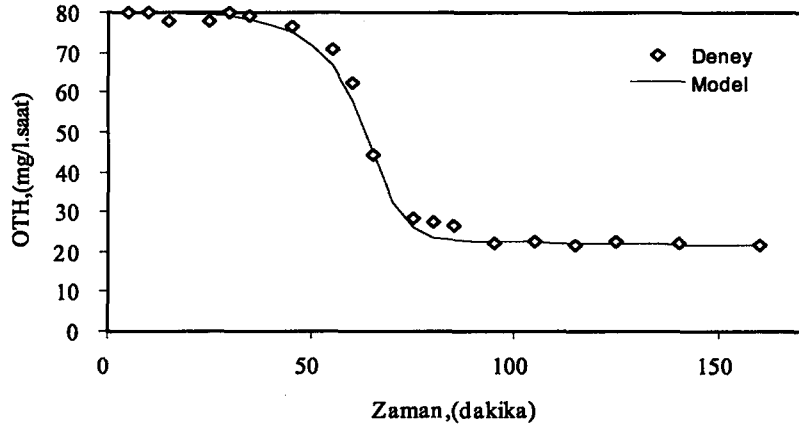
$$k_2 = \frac{(155 - 115) \text{ mg N / l}}{(320 - 55) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1995 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0045$$

F/M=0.52 mg KOİ/mg UAKM

$V_{ww}=0.7$ lt

$V_{ml}=0.26$ lt

$X_T=1557$ mg UAKM/l



Şekil B 99 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta KOİ = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O$$

$$839 - 582 = \frac{1}{1 - Y_H} * 87.415$$

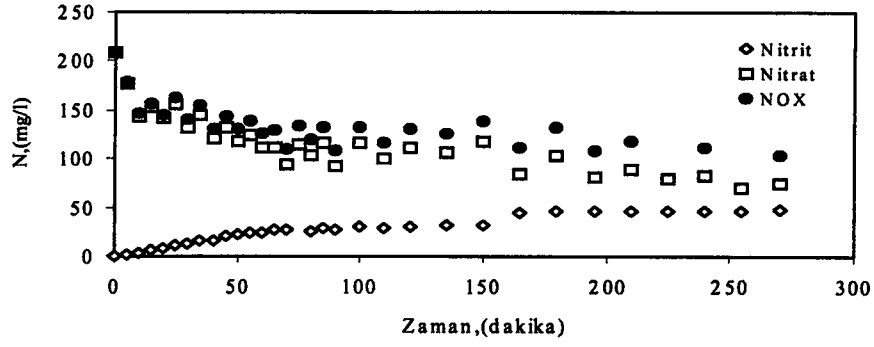
$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOI/mgKOI}$$

$$S_s = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

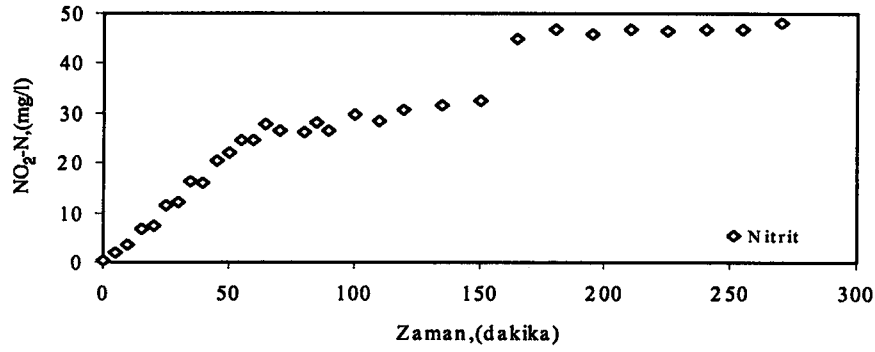
$$S_s = \frac{60.295}{1 - 0.68} * \frac{0.973}{0.7} = 262 \text{ mg/l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

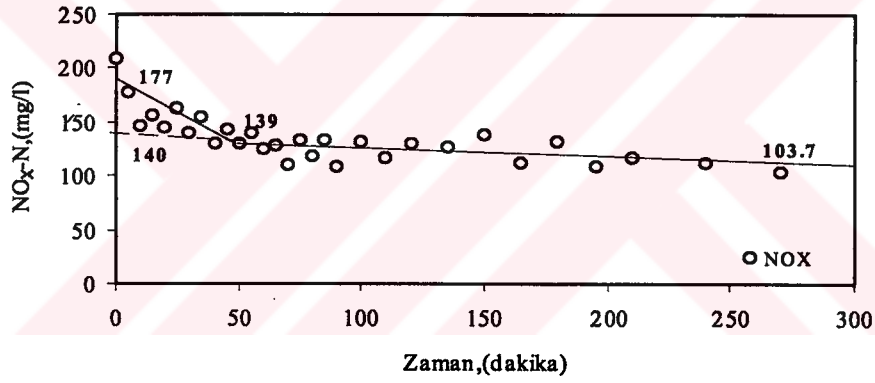
$$1.85 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.68} \right) * \frac{0.68}{1.48} * 80 * 24}{1557 * 0.26 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.96$$



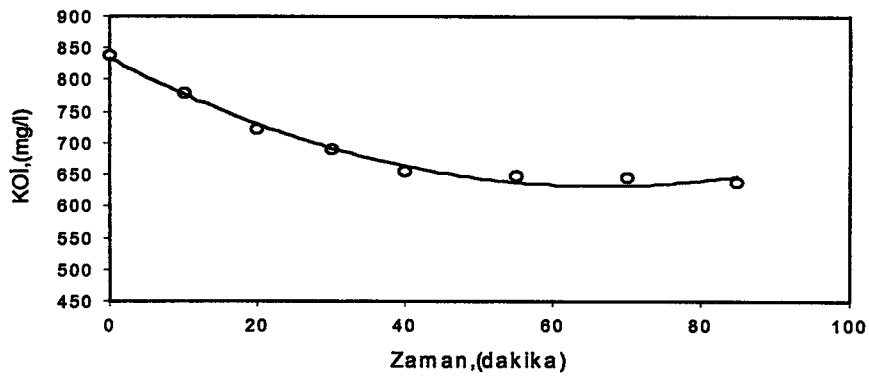
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil B 100 (a) N profilleri, (b) $\text{NO}_2\text{-N}$ profili (c) $\text{NO}_x\text{-N}$ profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta N = (177 - 139)0.95 = 36.1 \text{ mgN / l}$$

$$36.1 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (839 - 648)$$

$$Y_{HD} = 0.46 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.46} (177 - 140) \frac{0.7 + 0.273}{0.7} = 272 \text{ mg/l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(177 - 139) \text{ mgN/l}}{55 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}}}{80 \text{ mg/l.saat}} = 1.48$$

$$\eta'_g = 1.48 = \frac{1 - 0.46}{1 - 0.68} \frac{0.68}{0.46} \eta_g \Rightarrow 0.594$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(139 - 103.7) \text{ mgN/l}}{(300 - 55) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}}}{28.46 \text{ mg/l.saat}} = 0.8687$$

$$k_1 = \frac{(171 - 139) \text{ mg N/l}}{55 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}} \frac{1}{1557 \cdot 0.96 \text{ mg UAKM/l}} = 0.0267$$

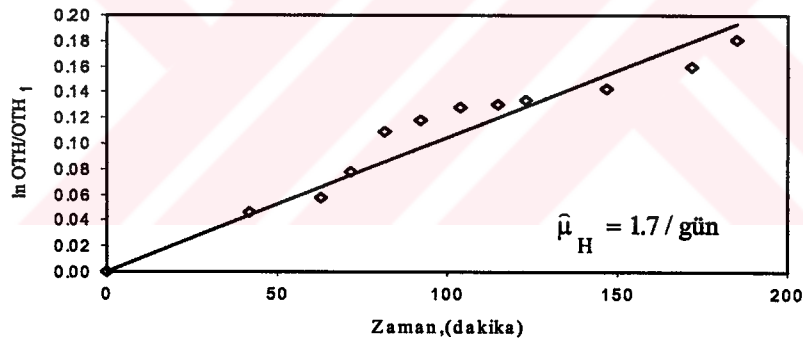
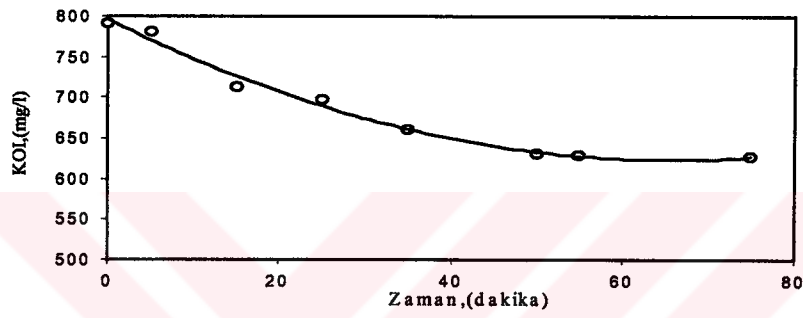
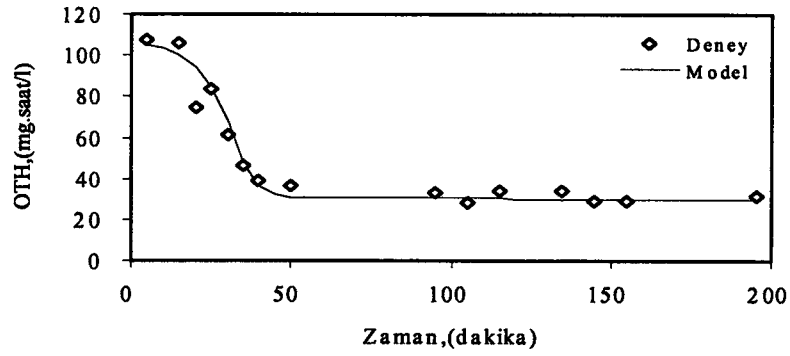
$$k_2 = \frac{(139 - 103.7) \text{ mg N/l}}{(1300 - 55) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}} \frac{1}{1557 \cdot 0.96 \text{ mg UAKM/l}} = 0.00557$$

$F/M=0.678 \text{ mg KOI/mg UAKM}$

$V_{ww}=1 \text{ lt}$

$V_{ml}=0.31 \text{ lt}$

$X_T=1812 \text{ mg UAKM/l}$



Şekil B 101 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta KOI = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O$$

$$792 - 630 \frac{1}{1 - Y_H} * 61.32$$

$$Y_H = 0.62 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

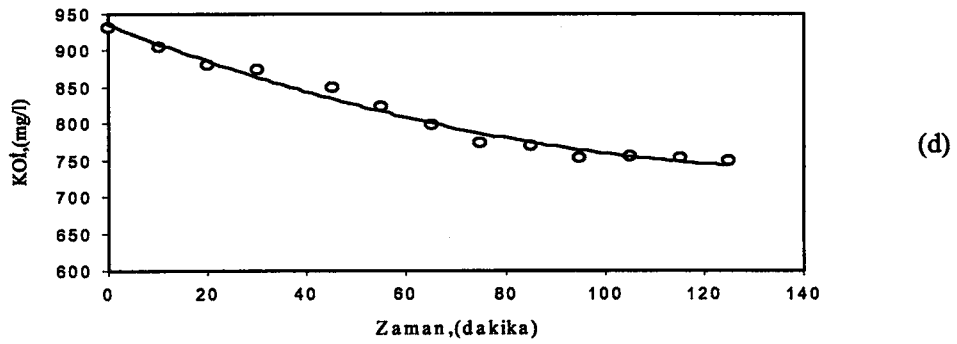
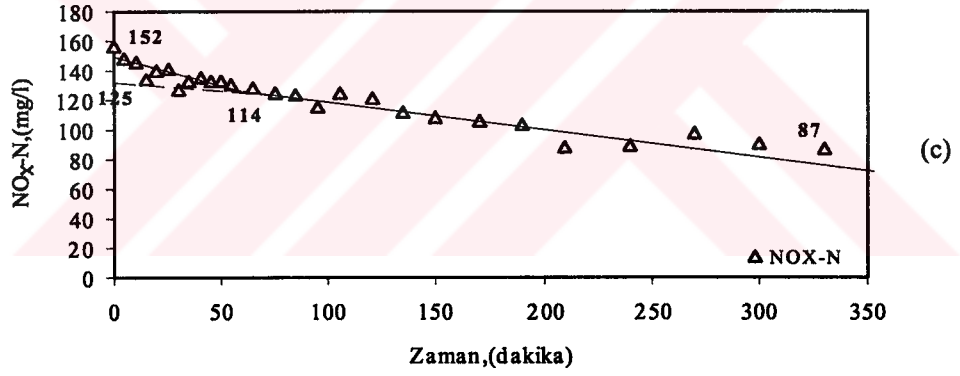
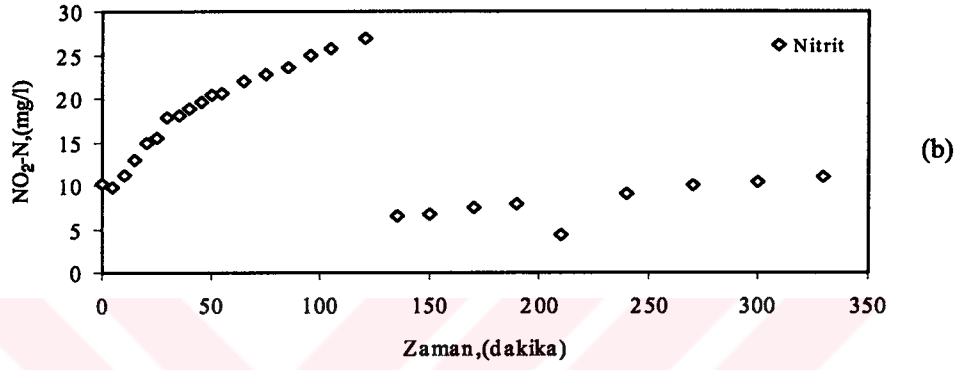
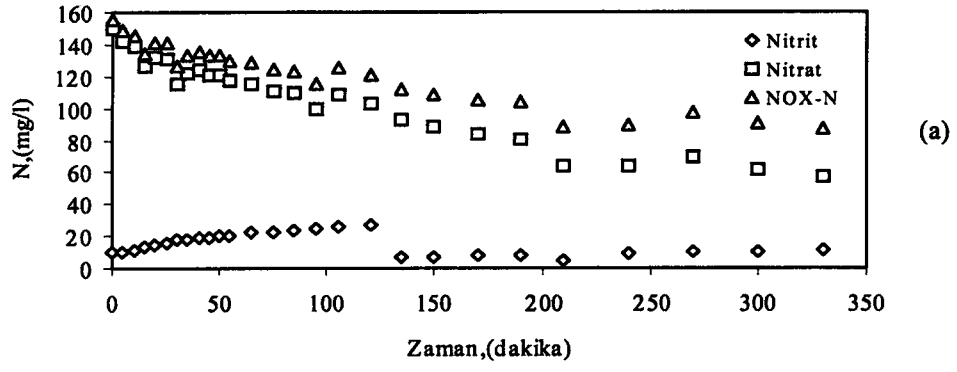
$$S_S = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_s = \frac{46}{1-0.62} * \frac{1.326}{1} = 162 \text{ mg/l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1-Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * OTH_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_{av}}$$

$$1.7 = \frac{\left(\frac{1}{1-0.62} \right) * \frac{0.62}{1.48} * 112 * 24}{1812 * 0.31 * f_{av}} \Rightarrow f_{av} = 0.725$$





Şekil B 102 (a) N profilleri, (b) NO_2^- -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözünmüş oksijen profili (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (152 - 114)0.95 = 36.1 \text{ mgN / l}$$

$$36.1 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = 178$$

$$Y_{HD} = 0.42 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.46} (152 - 125) \frac{1 + 0.326}{1} = 175 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(152 - 114) \text{ mgN / l}}{95 \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{112 \text{ mg / l.saat}} = 0.613$$

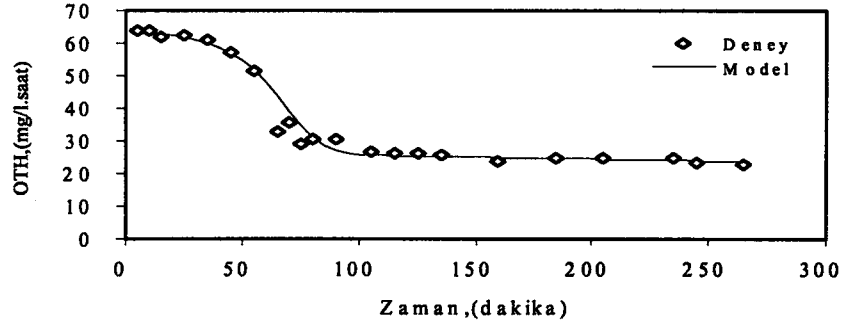
$$\eta'_g = 0.613 = \frac{1 - 0.42}{1 - 0.62} \frac{0.62}{0.42} \eta_g \Rightarrow 0.244$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(114 - 87) \text{ mgN / l}}{(330 - 95) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{36 \text{ mg / l.saat}} = 0.548$$

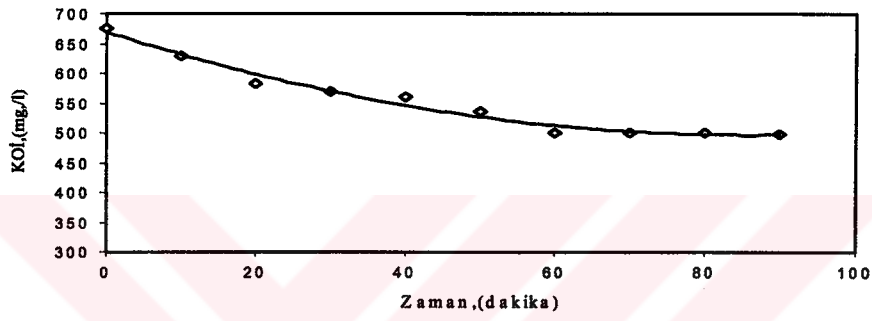
$$k_1 = \frac{(152 - 114) \text{ mg N / l}}{95 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1812 \cdot 0.725 \text{ mg UAKM / l}} = 0.018$$

$$k_2 = \frac{(114 - 87) \text{ mg N / l}}{(1330 - 95) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1812 \cdot 0.725 \text{ mg UAKM / l}} = 0.005$$

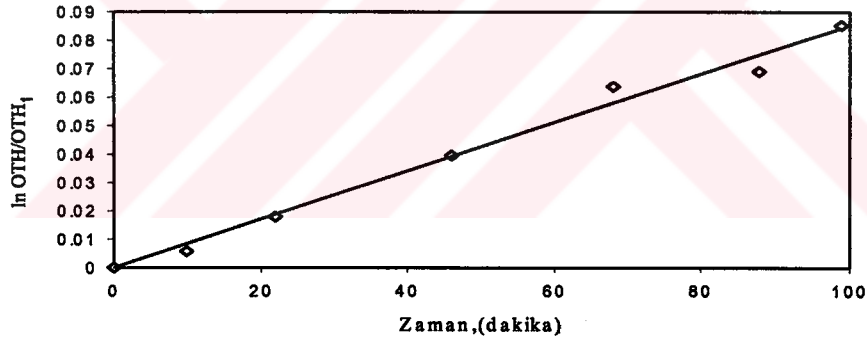
$F/M=0.71 \text{ mg KOI/mg UAKM}$
 $V_{ww}=1 \text{ lt}$
 $V_{ml}=0.25 \text{ lt}$
 $X_T=1169 \text{ mg UAKM/l}$



(a)



(b)



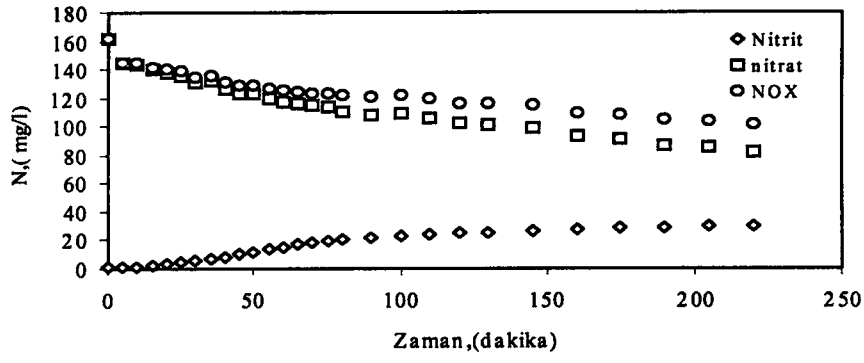
(c)

Şekil B 103 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

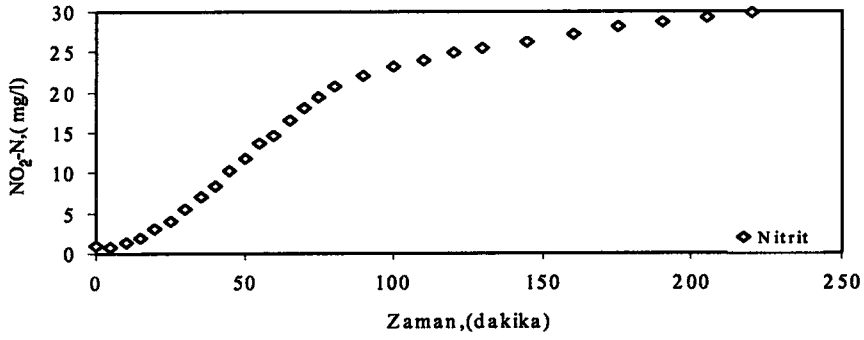
$$676 - 501 = \frac{1}{1 - Y_H} * 69.825$$

$$Y_H = 0.6 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

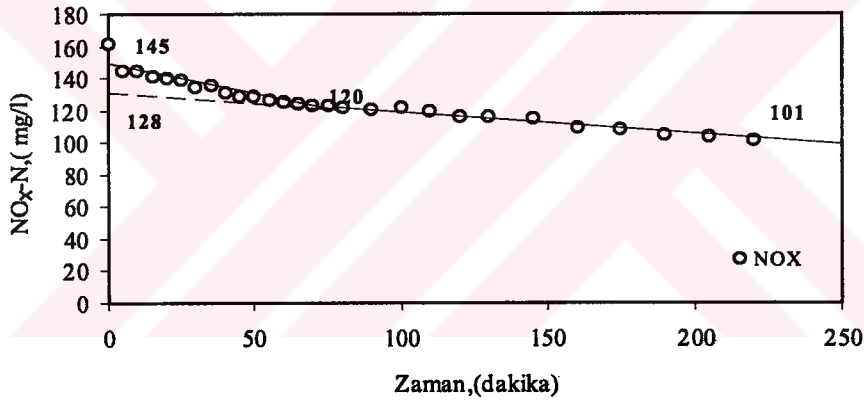
$$S_S = \frac{50.83}{1 - 0.6} * \frac{1.275}{1} = 162 \text{ mg / l}$$



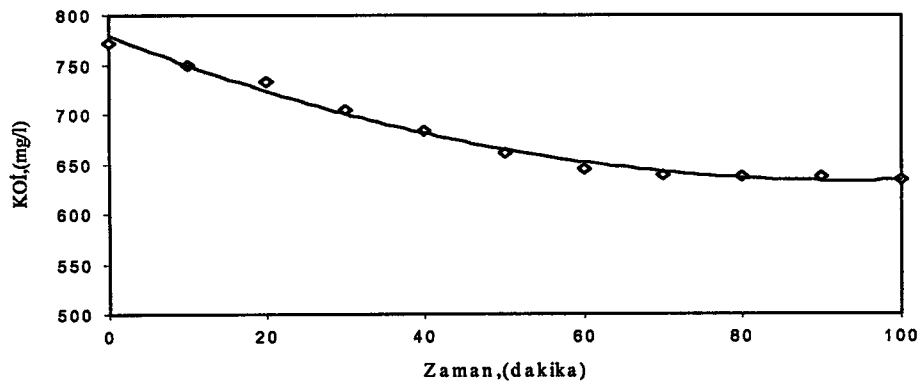
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil B 104 (a) N profilleri, (b) $\text{NO}_2\text{-N}$ profili (c) $\text{NO}_x\text{-N}$ profili (d) Çözülmüş oksijen profili (XIII. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta N = (145 - 120)0.95 = 23.75 \text{ mgN / l}$$

$$23.751 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (772 - 637)$$

$$Y_{HD} = 0.496 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.496} (145 - 128) \frac{1 + 0.275}{1} = 123 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(145 - 120) \text{ mgN / l}}{85 \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{63 \text{ mg / l.saat}} = 0.80$$

$$\eta'_g = 0.80 = \frac{1 - 0.496}{1 - 0.6} \frac{0.6}{0.496} \eta_g \Rightarrow 0.52$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(120 - 101) \text{ mgN / l}}{(220 - 85) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{28 \text{ mg / l.saat}} = 0.88$$

$$k_1 = \frac{(145 - 120) \text{ mg N / l}}{85 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1169 \text{ mg UAKM / l}} = 0.015$$

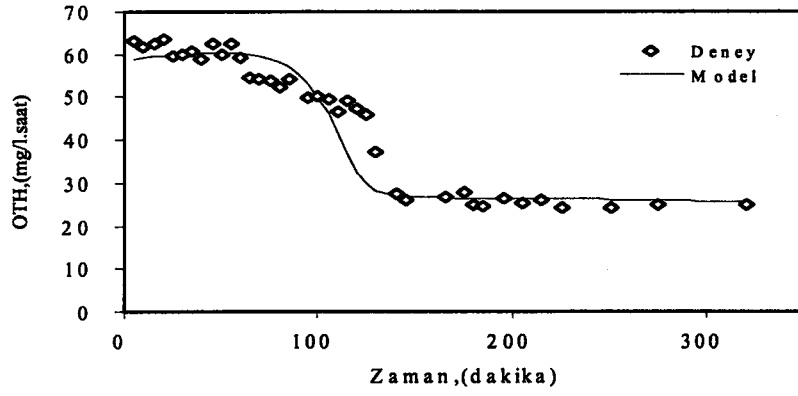
$$k_2 = \frac{(120 - 101) \text{ mg N / l}}{(220 - 85) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1169 \text{ mg UAKM / l}} = 0.007$$

$F/M=1.82 \text{ mg KOI/mg UAKM}$

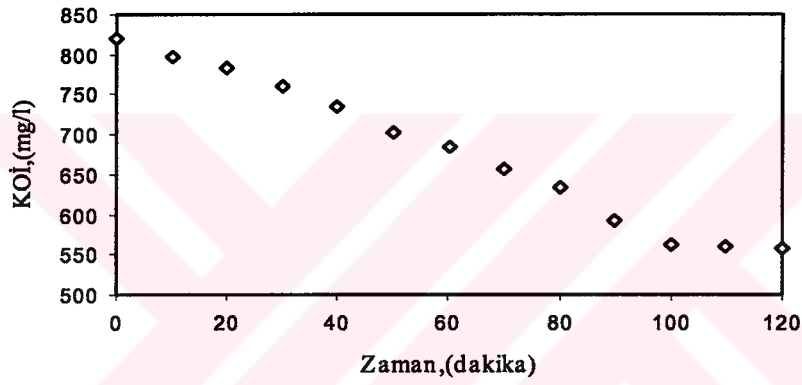
$V_{ww}=1 \text{ lt}$

$V_{ml}=0.2 \text{ lt}$

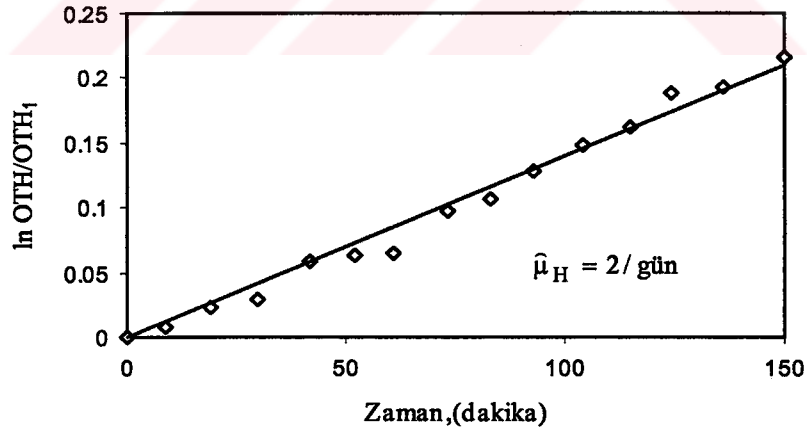
$X_T=6020 \text{ mg UAKM/l}$



(a)



(b)



(c)

Şekil B 105 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ (XIV. Set Biyolojik sistem girişi)

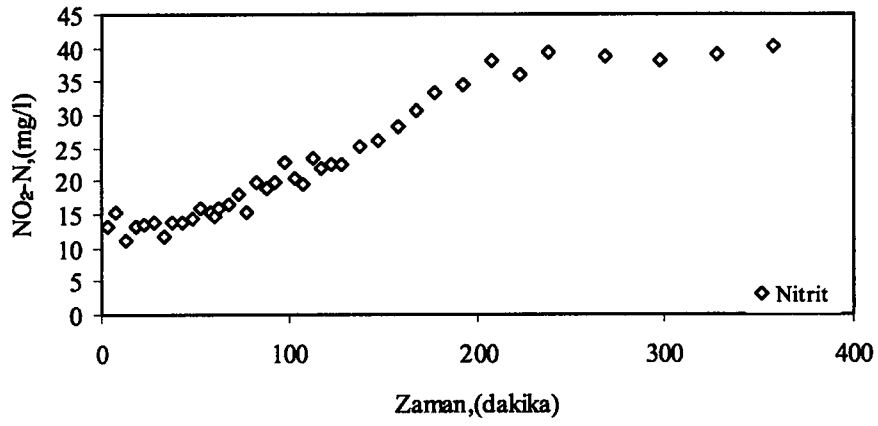
$$820 - 562 = \frac{1}{1 - Y_H} * 82.512$$

$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOI/mgKOI}$$

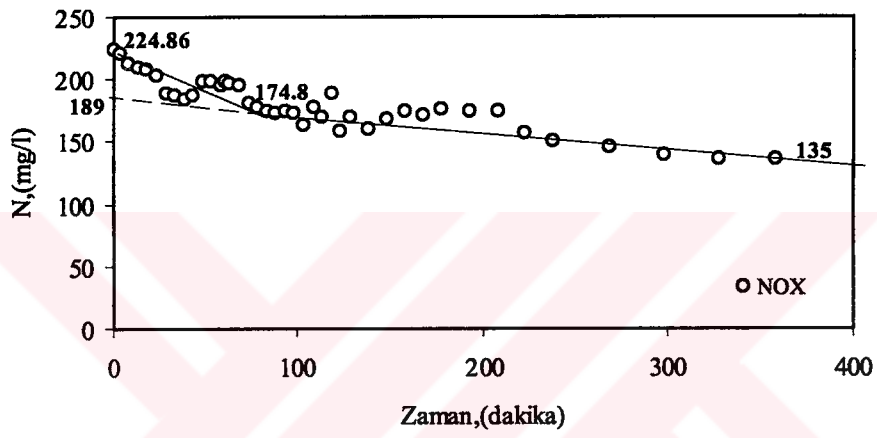
$$S_s(\text{OTH}) = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

$$S_s(\text{OTH}) = \frac{62.54}{1 - 0.68} * \frac{1.228}{1} = 240 \text{ mg / l}$$

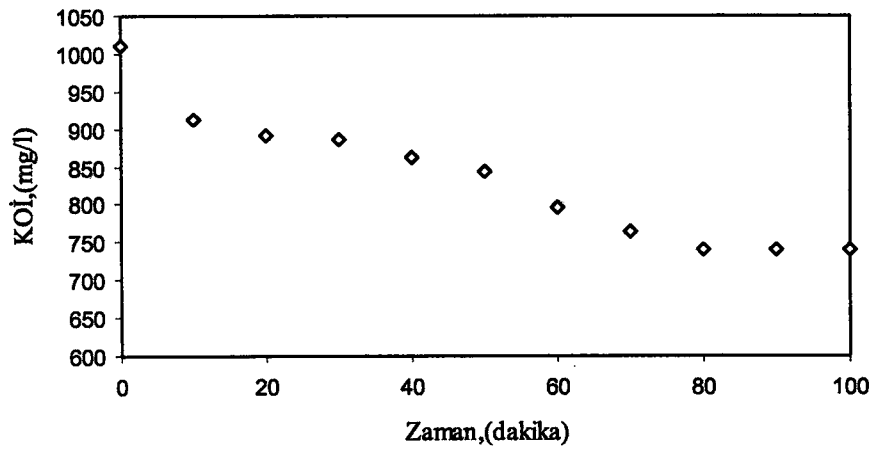




(a)



(b)



(c)

Şekil B 106 a) $\text{NO}_2\text{-N}$ profili (b) $\text{N}_{\text{OX}}\text{-N}$ profili (c) Çözülmüş oksijen profili (XIII. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (224.86 - 174.8)0.95 = 47.56 \text{ mgN/l}$$

$$47.56 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (1010 - 740)$$

$$Y_{HD} = 0.496 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.496} (224.86 - 189) \frac{1 + 0.228}{1} = 250 \text{ mg/l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(224.86 - 174.8) \text{ mgN/l}}{80 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}}}{61.8 \text{ mg/l.saat}} = 1.74$$

$$\eta'_g = 1.74 = \frac{1 - 0.496}{1 - 0.68} \frac{0.68}{0.496} \eta_g \Rightarrow 0.806$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(174.8 - 135) \text{ mgN/l}}{(350 - 80) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{\text{saat}}}{37 \text{ mg/l.saat}} = 0.68$$

$$k_1 = \frac{(224.86 - 174.8) \text{ mg N/l}}{80 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{980 \text{ mg UAKM/l}} = 0.038$$

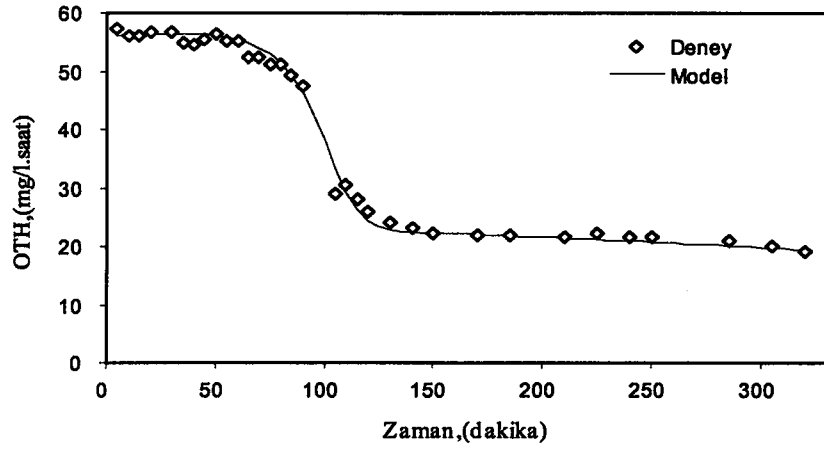
$$k_2 = \frac{(174.8 - 135) \text{ mg N/l}}{270 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika}}{980 \text{ mg UAKM/l}} = 0.009$$

$F/M=0.83 \text{ mg KOI/mg UAKM}$

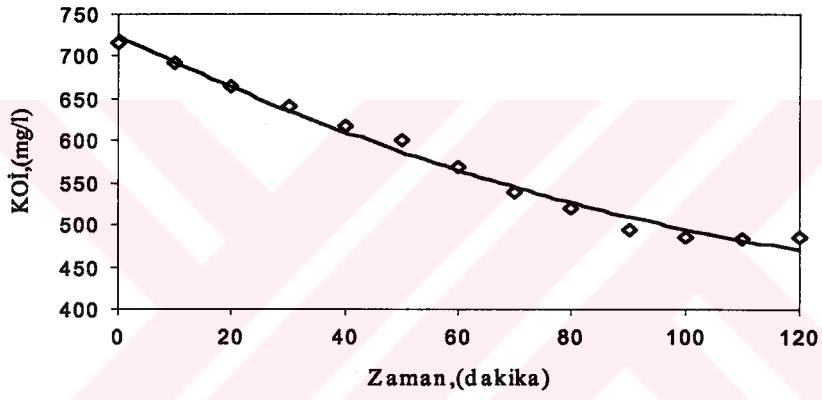
$V_{ww}=1 \text{ lt}$

$V_m=0.3 \text{ lt}$

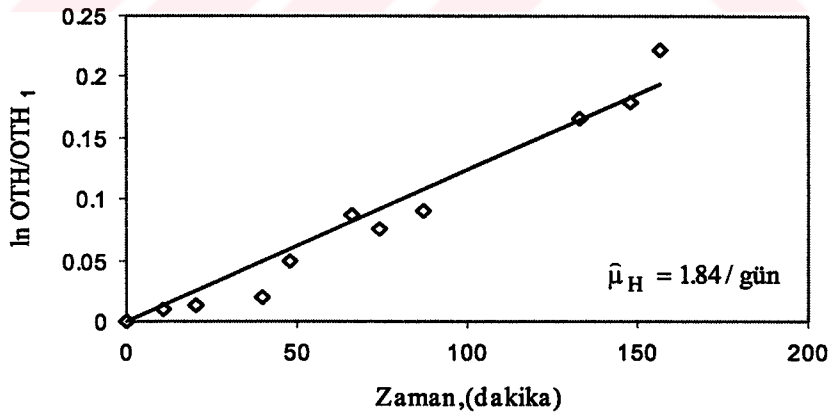
$X_T=1042 \text{ mg UAKM/l}$



(a)



(b)



(c)

Şekil B 107 (a) OTH profilleri, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ profili

$$\Delta KOI = \frac{1}{1 - Y_H} * \Delta O$$

$$715 - 485 = \frac{1}{1 - Y_H} * 73.82$$

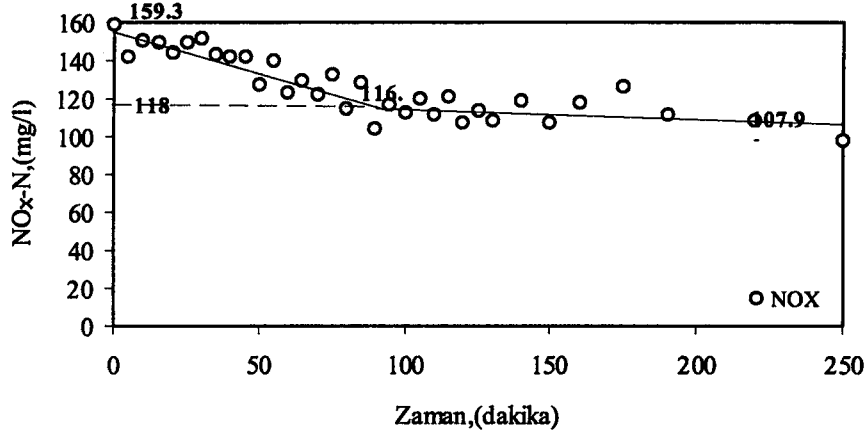
$$Y_H = 0.68 \text{ mg KOI/mgKOI}$$

$$S_s(\text{OTH}) = \frac{\Delta O_1}{1 - Y_H} * \frac{V_{ww}}{V_{ml}}$$

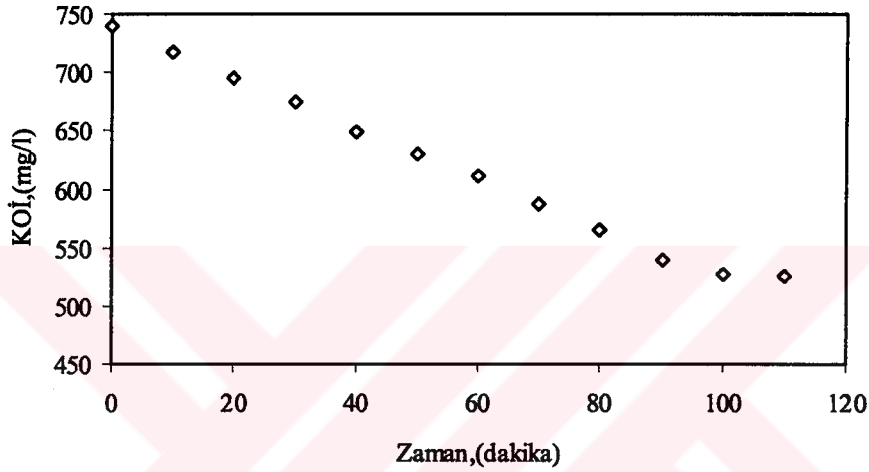
$$S_s(\text{OTH}) = \frac{55.5}{1 - 0.68} * \frac{1.325}{1} = 230 \text{ mg / l}$$

$$\hat{\mu}_H = \frac{\left(\frac{1}{1 - Y_H} \right) * \frac{Y_H}{1.48} * \text{OTH}_1 * 24}{X_T * V_{ml} * f_a}$$

$$1.84 = \frac{\left(\frac{1}{1 - 0.68} \right) * \frac{0.68}{1.48} * 58.2 * 24}{4600 * 0.3 * f_a} \Rightarrow f_a = 0.789$$



(a)



(b)

Şekil B 108 (a), NO_x-N profili (b) Çözülmüş oksijen profili (kimyasal çöktürme sonrası)

$$\Delta N = (159.25 - 116.87)0.95 = 40.3 \text{ mgN / l}$$

$$40.3 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (740 - 527)$$

$$Y_{HD} = 0.46 \text{ mg KOİ / mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.46} (159.25 - 125) \frac{1 + 0.228}{1} = 218 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(159.25 - 116.87) \text{ mgN / l}}{95 \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{58.2 \text{ mg / l.saat}} = 1.32$$

$$\eta'_g = 1.32 = \frac{1 - 0.46}{1 - 0.68} \frac{0.68}{0.46} \eta_g \Rightarrow 0.53$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(116.87 - 107.98) \text{ mg N / l}}{(220 - 95) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{28 \text{ mg / l.saat}} = 0.43$$

$$k_1 = \frac{(159.25 - 116.87) \text{ mg N / l}}{95 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.7891042 \text{ mg UAKM / l}} = 0.032$$

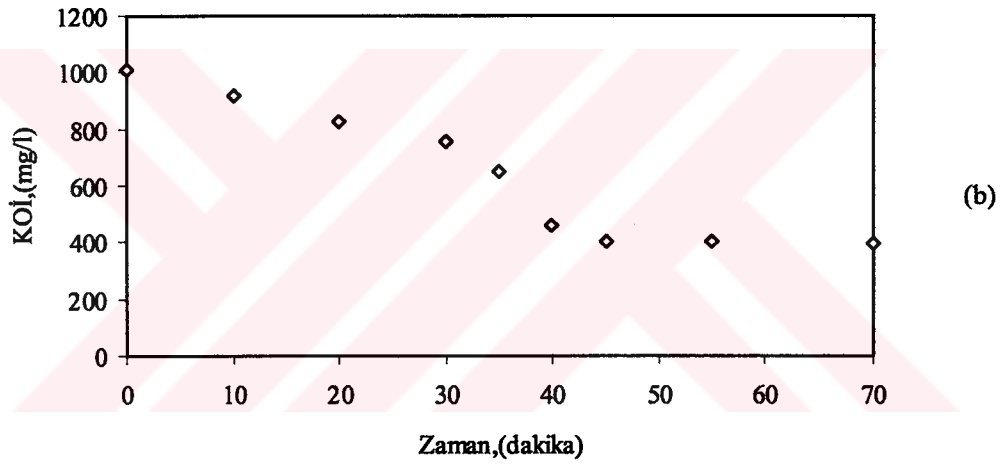
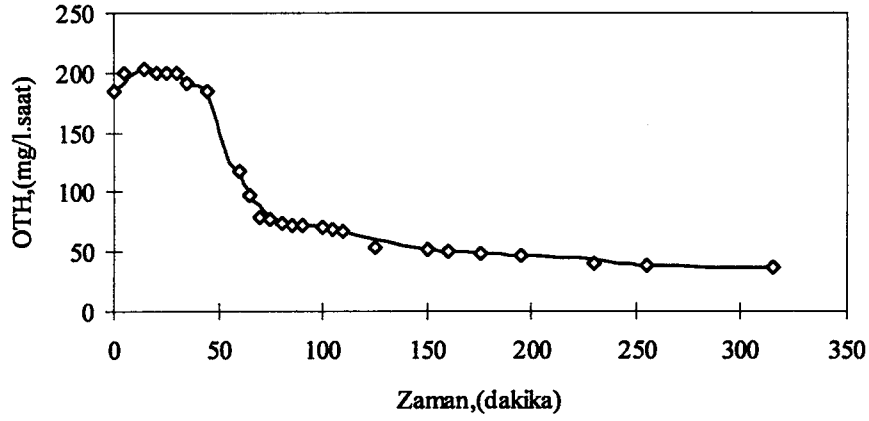
$$k_2 = \frac{(116.87 - 107.98) \text{ mg N / l}}{(220 - 95) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.7891042 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0032$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.61 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 0.7 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.315 \text{ l}$$

$$X_T = 1885 \text{ mg/l}$$

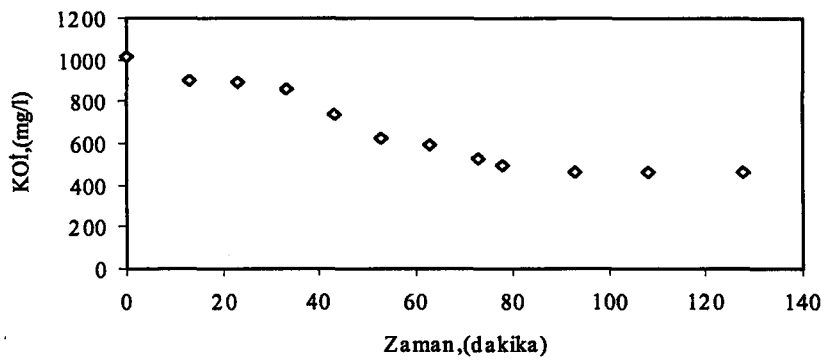
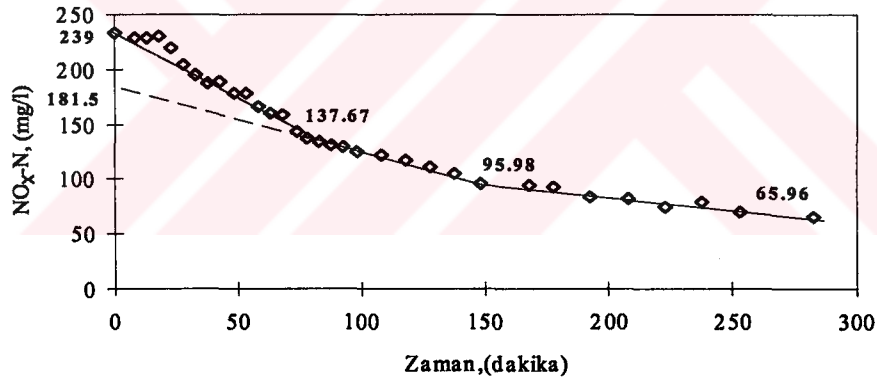
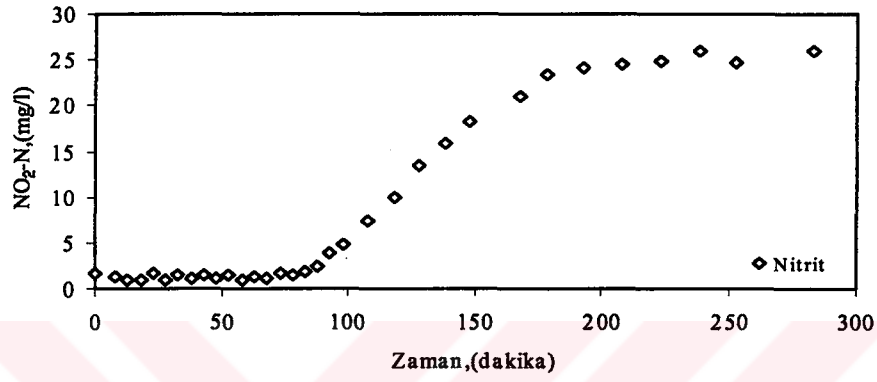
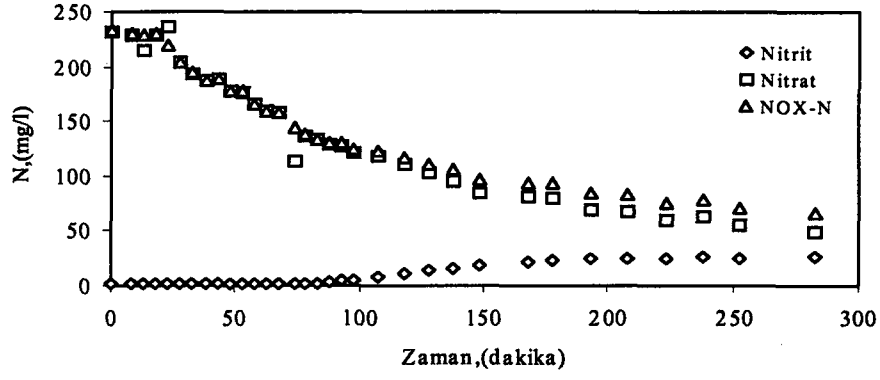


Şekil B 109 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOİ} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta \text{O}_1 + \Delta \text{O}_2$$

$$1008 - 401 = \frac{1}{1 - Y_H} 203.345$$

$$S_{s1} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.449} (94) \frac{(0.7 + 0.398)}{1} = 440 \text{ mg KOİ/l}$$



Şekil B 110 (a) N profilleri, (b) NO_2^- -N profili (c) NO_x -N profili (d) Çözülmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (239 - 137.67)0.95 = 96.2635 \text{ mgN / l}$$

$$96.26 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (1012 - 517)$$

$$Y_{HD} = 0.44 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.44} (239 - 181.5) \frac{0.7 + 0.398}{0.7} = 460 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(239 - 137.67) \text{ mgN / l}}{78 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{184.8 \text{ mg / l.saat}}}{1} = 1.2$$

$$\eta'_g = 1.2 = \frac{1 - 0.44}{1 - 0.665} \frac{0.665}{0.44} \eta_g \Rightarrow 0.475$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(137.67 - 105.1) \text{ mgN / l}}{(138 - 78) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{73.2 \text{ mg / l.saat}}}{1} = 1.27$$

$$k_1 = \frac{(239 - 137.67) \text{ mg N / l}}{78 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1885 \text{ mg UAKM / l}} = 0.043$$

$$k_2 = \frac{(137.67 - 95.98) \text{ mg N / l}}{(148 - 78) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1885 \text{ mg UAKM / l}} = 0.00189$$

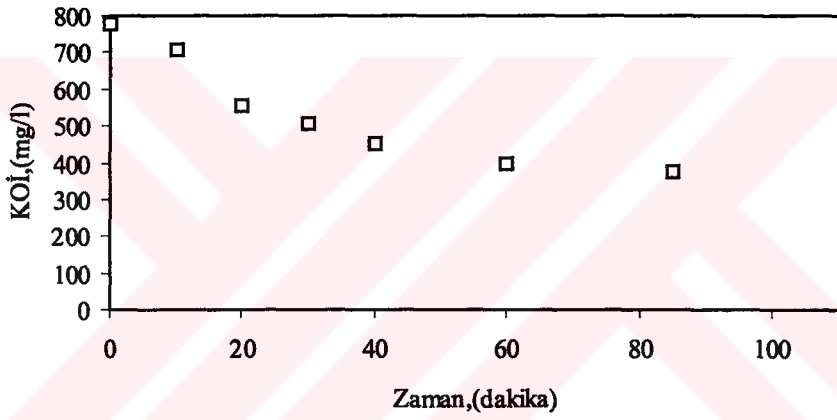
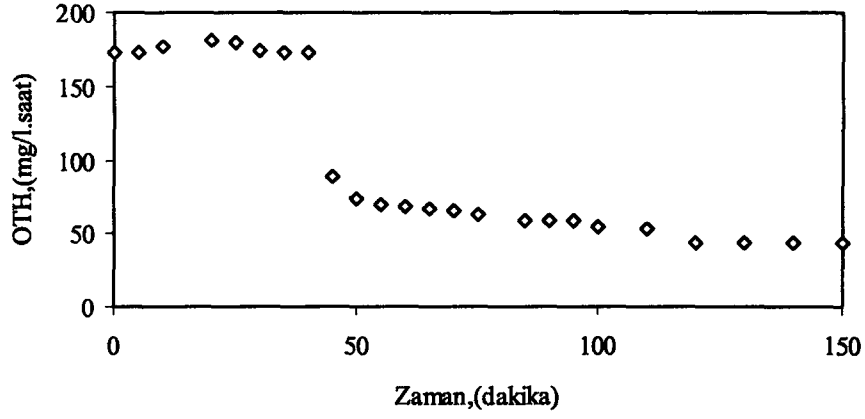
$$k_3 = \frac{(95.98 - 65.36) \text{ mg N / l}}{(283 - 148) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1885 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0072$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.63 \text{ mg KOİ/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 0.7 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.300 \text{ l}$$

$$X_T = 2316 \text{ mg/l}$$



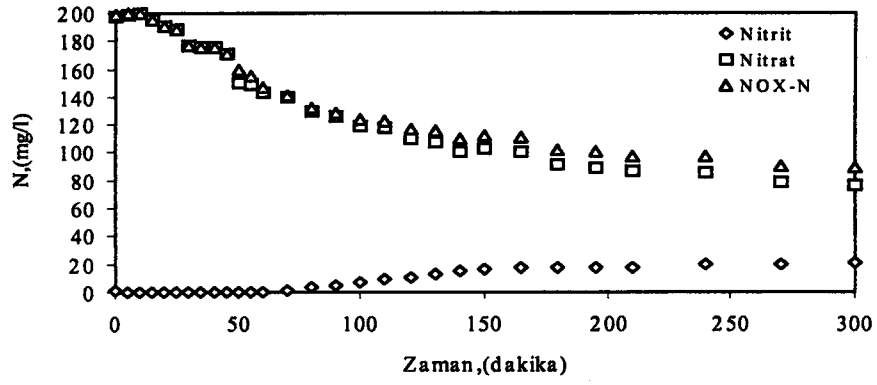
Şekil B 111 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOİ} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta \text{O}_1 + \Delta \text{O}_2$$

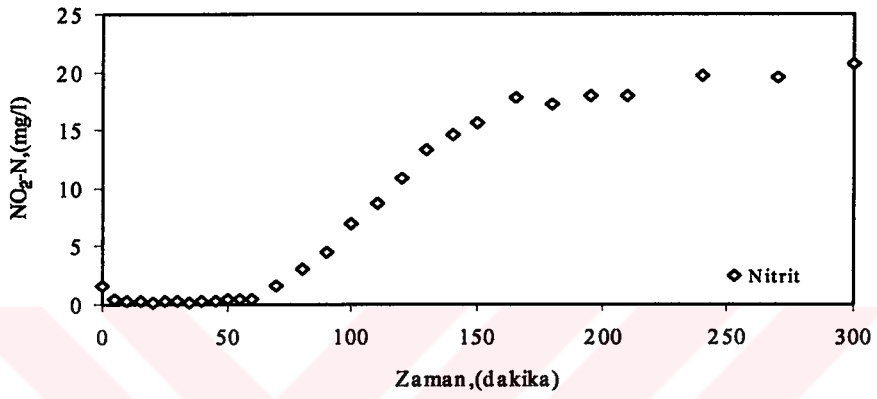
$$776 - 400 = \frac{1}{1 - Y_H} 133.067$$

$$Y_H = 0.65 \text{ mg KOİ/mg KOİ}$$

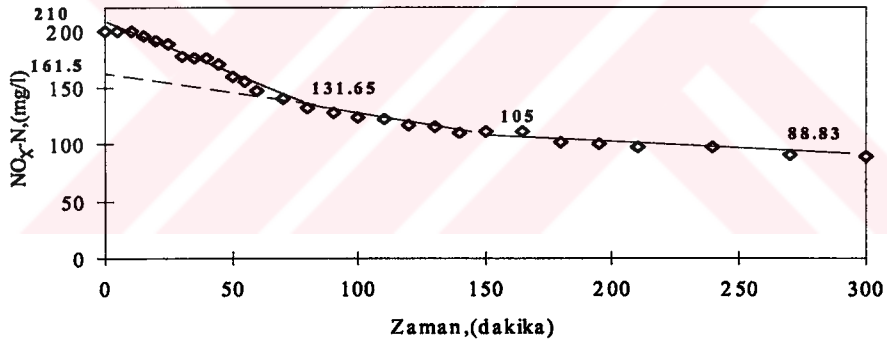
$$S_{si} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.65} (93.33) \frac{(0.7 + 0.332)}{1} = 395 \text{ mg KOİ / l}$$



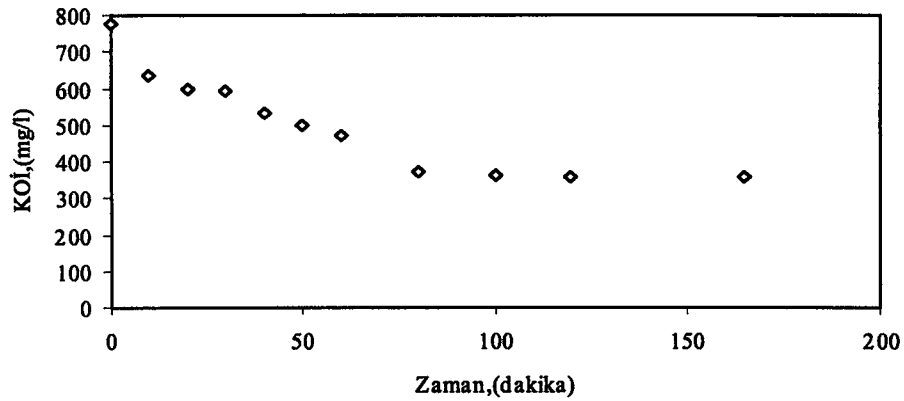
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil B 112 (a) N profilleri, (b) NO_2-N profili (c) NO_X-N profili (d) Çözülmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (210 - 131.65)0.95 = 74.43 \text{ mgN / l}$$

$$74.43 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (776 - 373)$$

$$Y_{HD} = 0.47 \text{ mg KOI / mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.47} (210 - 161.5) \frac{0.7 + 0.332}{0.7} = 385 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(210 - 131.65) \text{ mgN / l}}{80 \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{173 \text{ mg / l.saat}} = 0.97$$

$$\eta'_g = 1.2 = \frac{1 - 0.47}{1 - 0.65} \frac{0.65}{0.47} \eta_g \Rightarrow 0.463$$

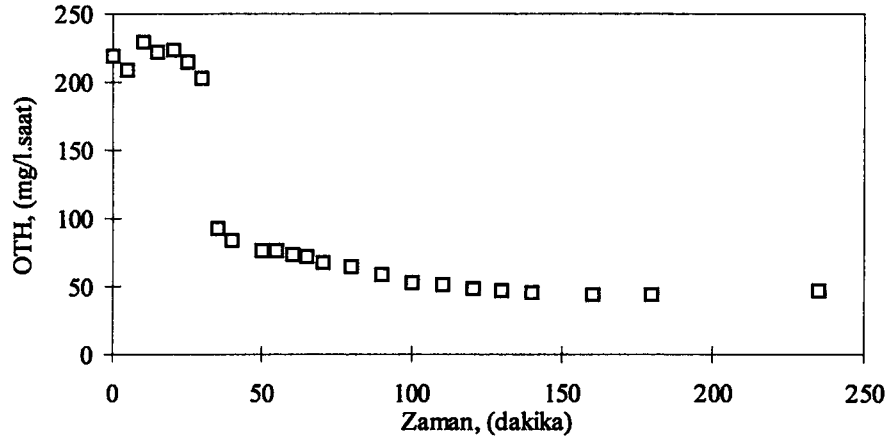
$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(131.65 - 109.49) \text{ mgN / l}}{(238 - 138) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{68 \text{ mg / l.saat}} = 0.93$$

$$k_1 = \frac{(210 - 131.65) \text{ mg N / l}}{80 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{2316 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0254$$

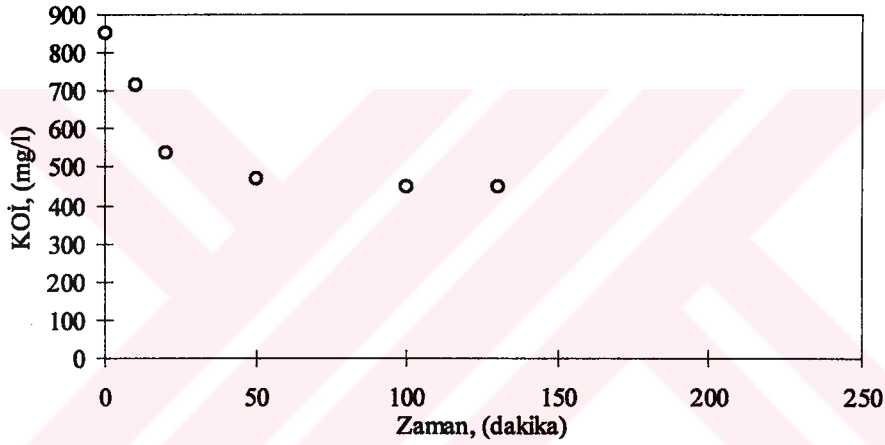
$$k_2 = \frac{(131.65 - 105) \text{ mg N / l}}{(150 - 80) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{2316 \text{ mg UAKM / l}} = 0.021$$

$$k_3 = \frac{(105 - 88.83) \text{ mg N / l}}{150 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{2316 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0105$$

$$\begin{aligned}
 C_{T1}/X_{T1} &= 0.35 \text{ mg KOİ/mg UAKM} \\
 V_{ww} &= 0.7 \text{ l} \\
 V_{ml} &= 0.355 \text{ l} \\
 X_T &= 3826 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$



(a)



(b)

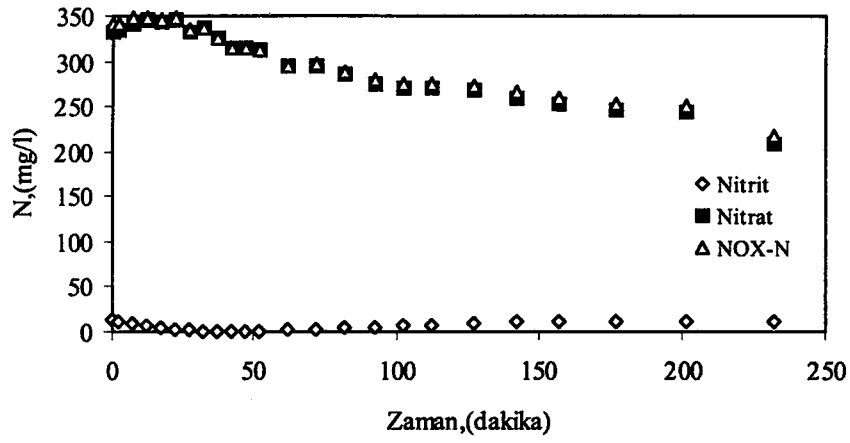
Şekil B 113 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOİ} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta \text{O}_1 + \Delta \text{O}_2$$

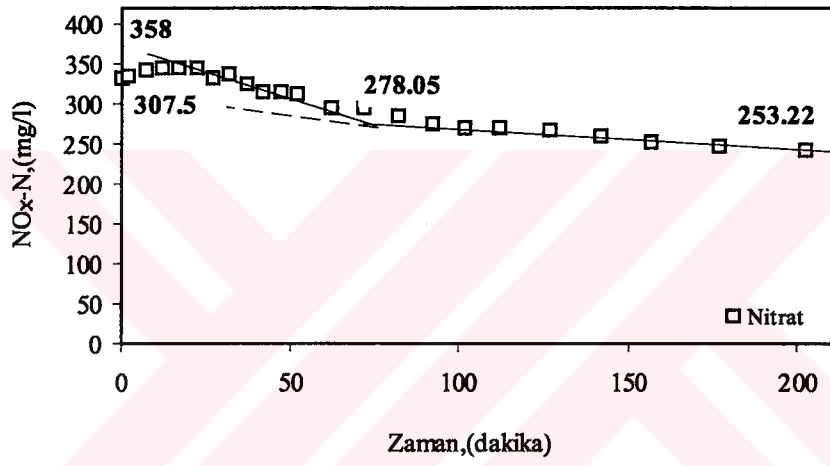
$$852 - 480 = \frac{1}{1 - Y_H} 372$$

$$Y_H = 0.66 \text{ mg KOİ/ mg KOİ}$$

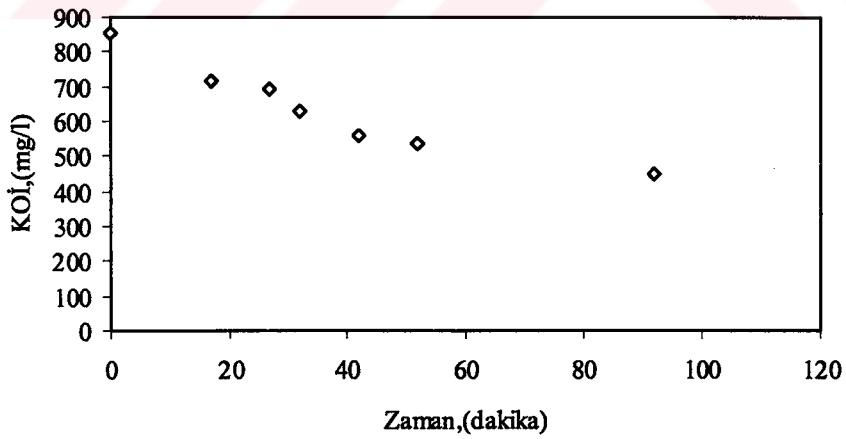
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.446} (87) \frac{(0.7 + 0.424)}{1} = 415 \text{ mg KOİ/l}$$



(a)



(b)



(c)

Şekil B 114 (a) N profilleri, (b) N_{OX-N} profili (c) Çözünmüş oksijen profili (XV. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (358 - 278.05)0.95 = 75.95 \text{ mgN / l}$$

$$75.95 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (852 - 449)$$

$$Y_{HD}=0.46 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.46} (358 - 307.5) \frac{0.7 + 0.424}{0.7} = 430 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(358 - 278.05) \text{ mgN / l}}{92 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{220 \text{ mg / l.saat}}}{1 - 0.66 \frac{0.66}{0.46}} = 0.68$$

$$\eta'_g = 0.68 = \frac{1 - 0.46}{1 - 0.66} \frac{0.66}{0.46} \eta_g \Rightarrow 0.298$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(278.05 - 253.22) \text{ mgN / l}}{(177 - 92) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{83.1 \text{ mg / l.saat}}}{1 - 0.66 \frac{0.66}{0.46}} = 0.603$$

$$\text{Kabul: } \hat{\mu}_H = 2.7 / \text{gün}$$

$$k_1 = \frac{(358 - 278.05) \text{ mg N / l}}{92 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.85 \cdot 3826 \text{ mg UAKM / l}} = 0.016$$

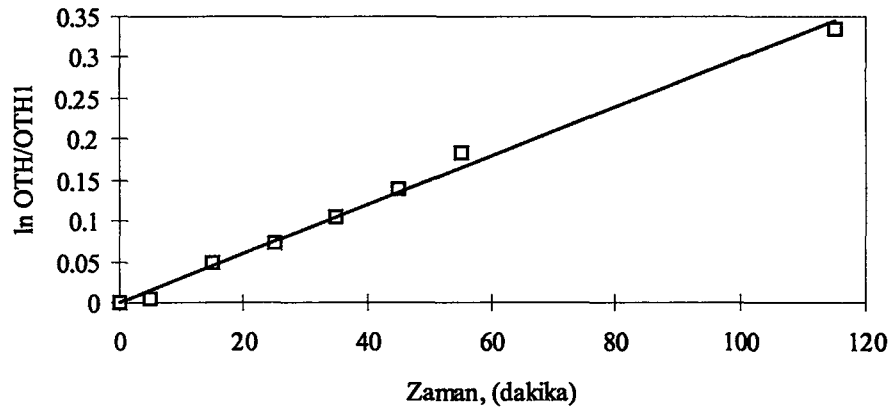
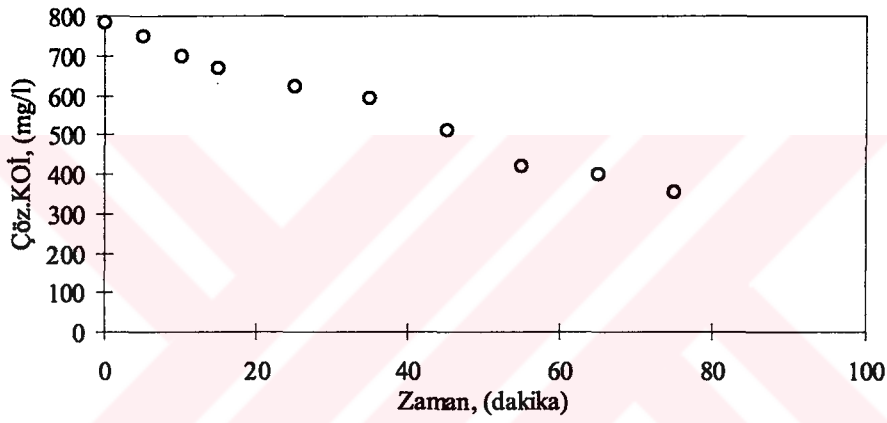
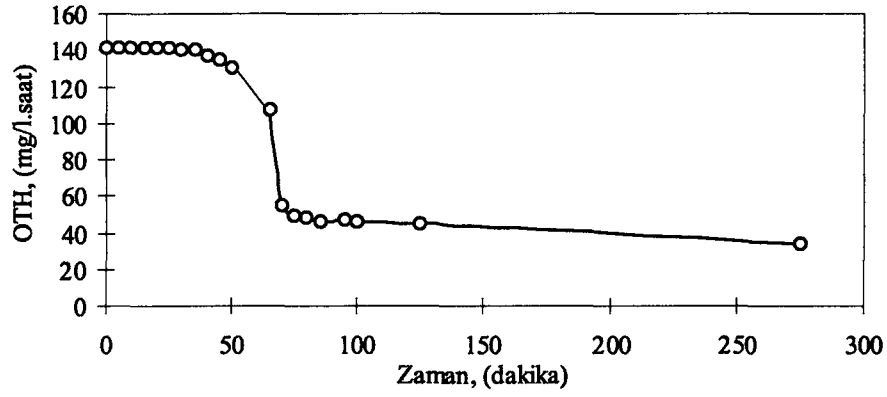
$$k_2 = \frac{(278.05 - 253.22) \text{ mg N / l}}{(177 - 92) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.85 \cdot 3826 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0054$$

$$C_{T1}/X_{T1} = 0.51 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 0.7 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.36 \text{ l}$$

$$X_T = 1676 \text{ mg/l}$$



Şekil B 115 (a) OTH profili, (b) Çözünmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ profili (XVI. Set Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

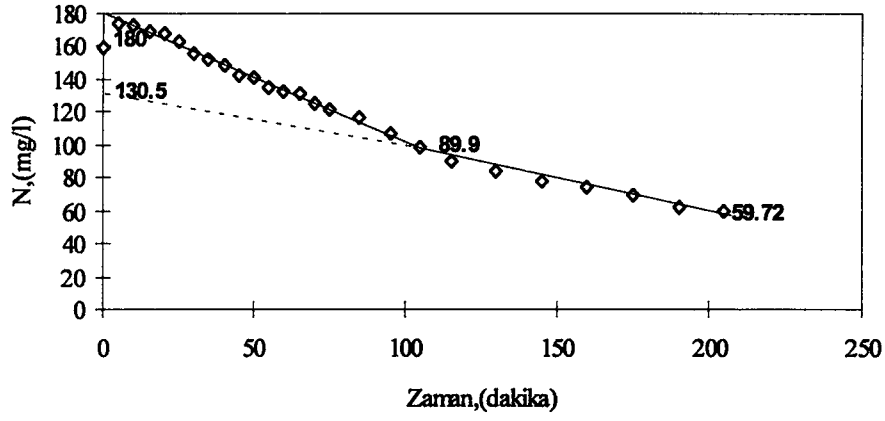
$$785 - 333 = \frac{1}{1 - Y_H} 452$$

$$Y_H = 0.67 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

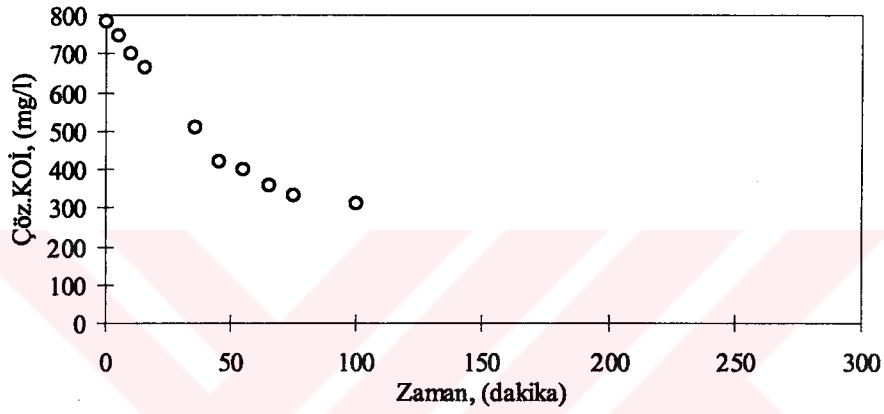
$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.45} (95) \frac{(0.7 + 0.39)}{1} = 448 \text{ mg KOI} / \text{l}$$

$$\hat{\mu}_H = 4.5 = \frac{0.45}{1 - 1.48 \cdot 0.45} \frac{141.6 \cdot 24}{f_a \cdot 1827} \Rightarrow f_a = 0.567$$





(a)



(b)

Şekil B 116 (a) NO_x-N profili (b) Çözülmüş oksijen profili (XVI. Kimyasal çöktürme çıkışı)

$$\Delta N = (180 - 89.9)0.95 = 85.595 \text{ mgN / l}$$

$$85.595 \frac{2.86}{1 - Y_{HD}} = (785 - 311)$$

$$Y_{HD} = 0.48 \text{ mg KOI/mg KOI}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.48} (180 - 130.5) \frac{0.7 + 0.39}{0.7} = 424 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{\frac{(180 - 89.9) \text{ mgN / l}}{115 \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{141.6 \text{ mg / l.saat}} = 0.95$$

$$\eta'_g = 0.95 = \frac{1 - 0.48}{1 - 0.67} \frac{0.67}{0.48} \eta_g \Rightarrow 0.43$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(89.9 - 59.72) \text{ mg N / l}}{(205 - 115) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{54.6 \text{ mg / l. saat}} = 1.05$$

$$k_1 = \frac{(180 - 89.9) \text{ mg N / l}}{75 \text{ dakika}} \cdot \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.567 \text{ 1676 mg UAKM / l}} = 0.0758$$

$$k_2 = \frac{(89.9 - 59.7) \text{ mg N / l}}{(205 - 75) \text{ dakika}} \cdot \frac{60 \text{ dakika / saat}}{0.567 \text{ 1676 mg UAKM / l}} = 0.0146$$

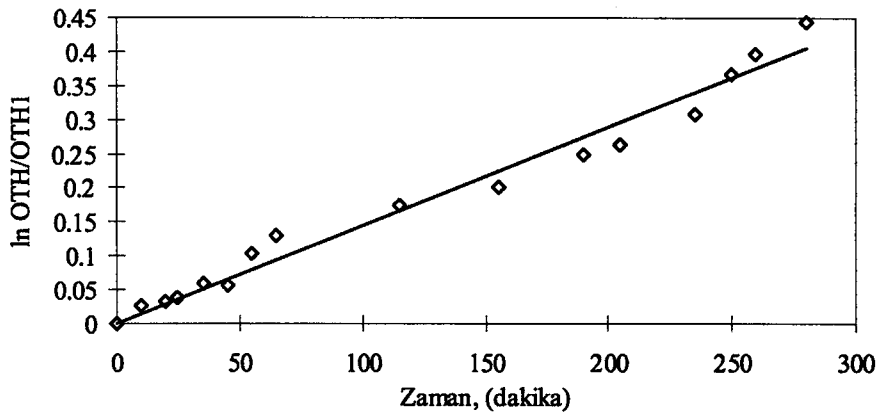
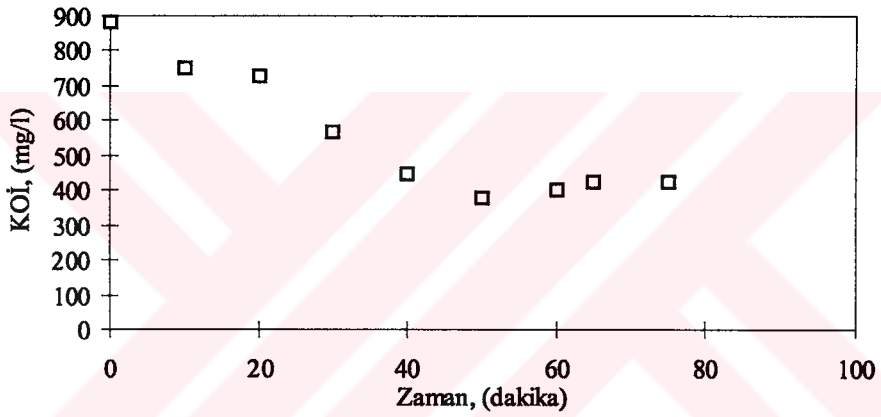
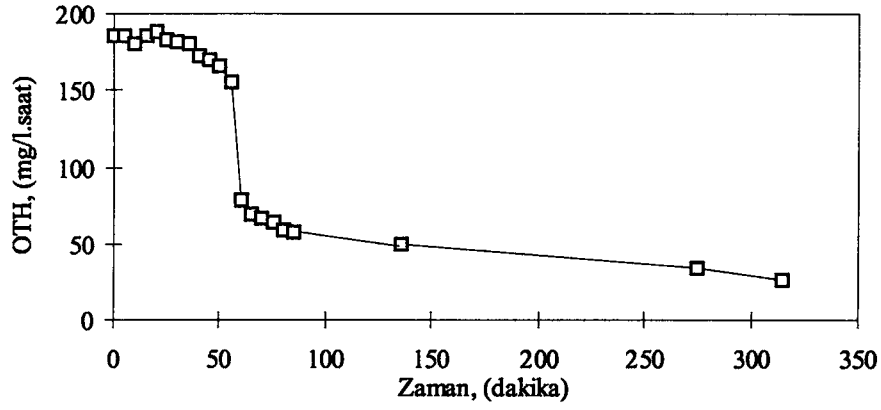


$$C_{T1}/X_{T1} = 0.74 \text{ mg KOI/mg UAKM}$$

$$V_{ww} = 0.7 \text{ l}$$

$$V_{ml} = 0.35 \text{ l}$$

$$X_T = 1658 \text{ mg/l}$$



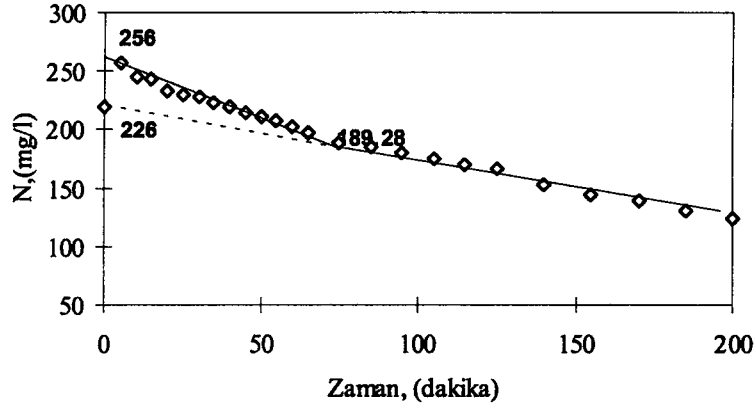
Şekil B 117 (a) OTH profili, (b) Çözülmüş oksijen profili (c) $\ln OTH/OTH_1$ profili (XVI. Set Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta \text{KOI} = \frac{1}{1 - Y_H} \Delta O_1 + \Delta O_2$$

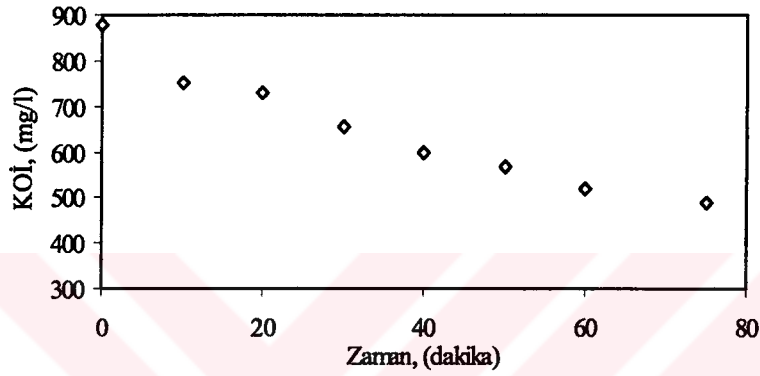
$$880 - 329 = \frac{1}{1 - Y_H} 187.34$$

$$Y_H = 0.66 \text{ mg KOI} / \text{mg KOI}$$

$$S_{SI} = \frac{1}{1 - 1.48 \cdot 0.445} (108.35) \frac{(0.7 + 0.402)}{1} = 501 \text{ mg KOI} / \text{l}$$



(a)



(b)

Şekil B 118 (a) $\text{NO}_x\text{-N}$ profili (b) Çözülmüş oksijen profili
(XVI. Biyolojik sistem girişi)

$$\Delta N = (256 - 189.28)0.95 = 63.384 \text{ mgN / l}$$

$$63.384 \frac{2.86}{1 - Y_{\text{HD}}} = (880 - 4941)$$

$$Y_{\text{HD}} = 0.53 \text{ mg KOİ / mg KOİ}$$

$$S_s = \frac{2.86}{1 - 0.53} (255 - 224) \frac{0.7 + 0.402}{0.7} = 297 \text{ mg / l}$$

$$\eta'_g = 2.86 \frac{(255 - 189.28) \text{ mgN / l}}{75 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{185.4 \text{ mg / l.saat}} = 0.81$$

$$\eta'_g = 0.81 = \frac{1 - 0.53}{1 - 0.66} \frac{0.66}{0.53} \eta_g \Rightarrow 0.47$$

$$\eta_h = 2.86 \frac{\frac{(189.28 - 125) \text{ mg N / l}}{(200 - 75) \text{ dakika}} \cdot 60 \text{ dakika / saat}}{78.6 \text{ mg / l.saat}} = 1.12$$

$$k_1 = \frac{(256 - 189.28) \text{ mg N / l}}{75 \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1658 \text{ mg UAKM / l}} = 0.015$$

$$k_2 = \frac{(189.28 - 125) \text{ mg N / l}}{(200 - 75) \text{ dakika}} \frac{60 \text{ dakika / saat}}{1658 \text{ mg UAKM / l}} = 0.0186$$



EK C

FIBONACCI YÖNTEMİNİN UYGULANMASI İÇİN KULLANILAN BİGİSAYAR PROGRAMI



FİBONACCI YÖNTEMİNİN UYGULANMASI NDA KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```
10 REM
20 REM determination of the nonlinear parameter
30 REM
40 REM by means of one dimensional Fibonacci's search
50 REM
60 REM for equations reducible to the " Y = a * x + b"
70 REM
80 REM linear form contained in " x " or " y "
90 DIM X(30), Y(30), Z(30), T(30), F(30)
100 YAV = 0
110 INPUT " N= "; N
120 FOR I = 1 TO N: READ X(I): NEXT I
130 FOR I = 1 TO N: READ Y(I): NEXT I
140 INPUT " IN = "; IN: INPUT " Nf = "; NF
150 EN = NF - IN + 1
160 FOR I = IN TO NF
170 YAV = YAV + Y(I)
180 PRINT X(I), Y(I)
190 NEXT I
200 YAV = YAV / EN
205 INPUT "S00="; Y0
210 INPUT " Ao= "; A0: INPUT " Bo= "; B0: INPUT " CONSTANT TERM = "; C
220 SQ5 = SQR(5): TAU = (1 + SQ5) / 2
230 FBN = TAU * TAU / SQ5
240 WID = B0 - A0
250 PRINT " No      Fbno      X1      Y1      X2      Y2"
260 FOR J = 1 TO 100
270 FBN = TAU * FBN
280 X0 = B0 - WID / FBN: GOSUB 480
290 X2 = X0: Y2 = G
300 X0 = A0 + WID / FBN: GOSUB 480
310 X1 = X0: Y1 = G
320 IF Y2 > Y1 THEN A0 = X2
330 IF Y1 > Y2 THEN B0 = X1
340 PRINT J; : PRINT USING "#####.##"; FBN;
350 PRINT USING " #####.#####"; X1; Y1; X2; Y2; R
360 IF ABS(X1 / X2 - 1) < .0001 THEN 380
370 NEXT J
380 A0 = (X1 + X2) / 2
390 PRINT
400 PRINT " y = y0 + (EXP(a*t)-1) / x0"
410 PRINT "a="; : PRINT USING "###.#####"; A; : PRINT " ";
420 PRINT "b="; : PRINT USING "###.#####"; B; : PRINT " ";
430 PRINT " xo="; : PRINT USING "###.#####"; A0
435 PRINT : PRINT
440 FOR I = 1 TO N
450 PRINT USING "###.#####"; X(I); Y(I); F(I)
460 NEXT I
470 END
480 SUMX = 0: SUMY = 0: SUMX2 = 0: SUMXY = 0
490 FOR I = IN TO NF
```

```

500 T(I) = X(I): Z(I) = LOG(X0 * (Y(I) - Y0) + 1)
510 SUMX = SUMX + T(I): SUMXY = SUMXY + T(I) * Z(I)
520 SUMY = SUMY + Z(I): SUMX2 = SUMX2 + T(I) * T(I)
530 NEXT I
535 IF C = 0 THEN 580
540 B = (SUMXY / SUMX2 - SUMY / SUMX) / (SUMX / SUMX2 - EN / SUMX)
550 A = SUMY / SUMX - B * EN / SUMX
570 GOTO 590
580 A = SUMXY / SUMX2: B = 0
590 SY2 = 0: SGY = 0
600 FOR I = IN TO NF
610 F(I) = Y0 + (EXP(A * X(I)) - 1) / X0
620 DIFA = Y(I) - YAV: DIFY = Y(I) - F(I)
630 SY2 = SY2 + DIFY * DIFY: SGY = SGY + DIFA * DIFA
640 NEXT I
650 G = SQR(SY2) / EN
660 IF (SY2 / SGY) > 1 THEN 680
670 R = SQR(1 - SY2 / SGY)
680 RETURN
681 DATA 0.83,1.87,2.91,3.85,4.85,5.79,6.79,7.79
682 DATA 0.34,0.5,0.58,1.2,2.7,4.2,6.1,7.8,9.35,12.3

```

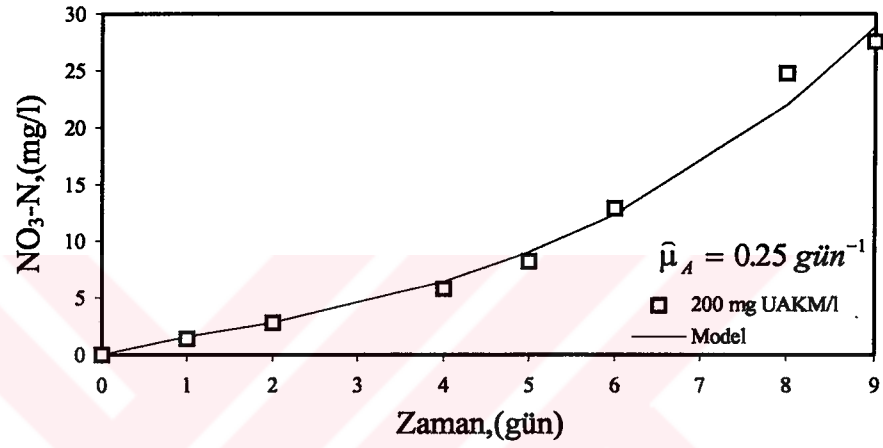
EK D

**OTOTROFİK MİKROORGANİZMALARLA
YÜRÜTÜLEN DENEYLER**



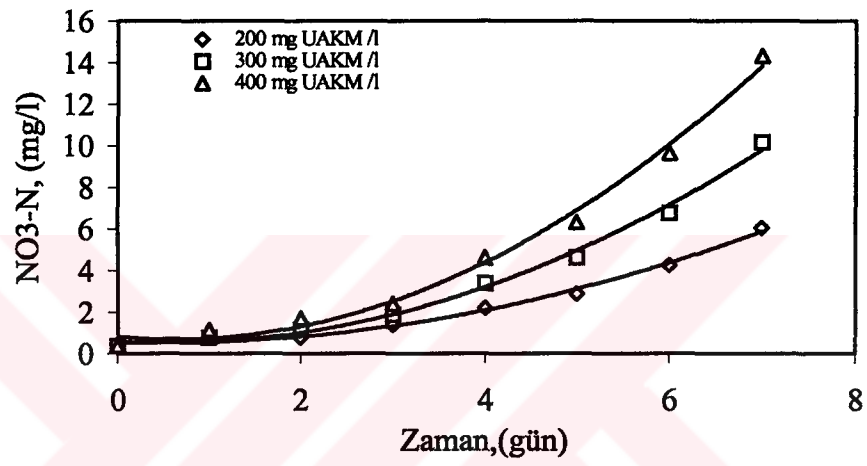
Tablo D.1 En uygun UAKM miktarının belirlenmesi(23. set)

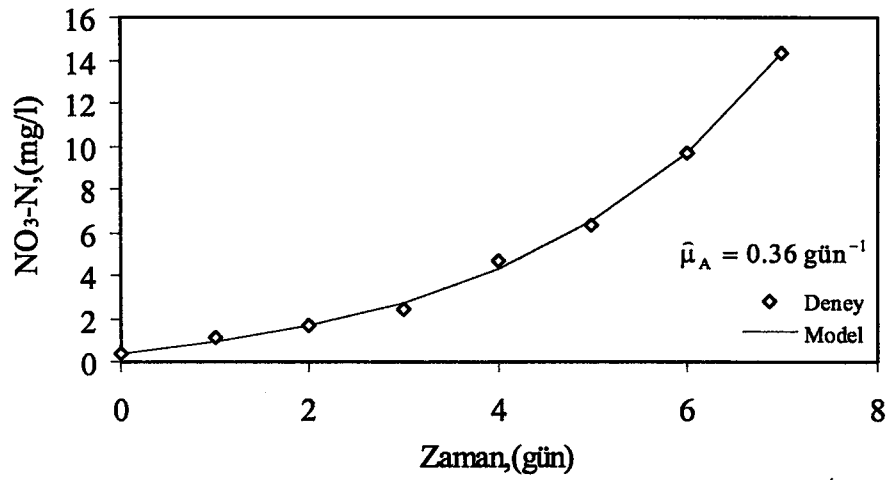
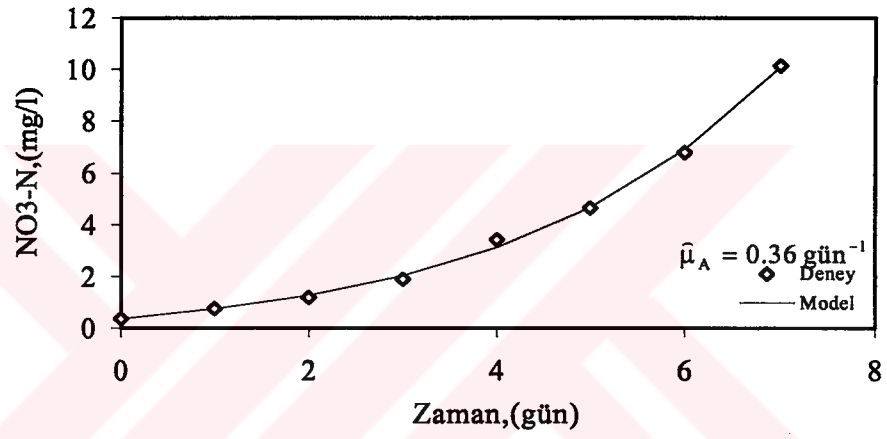
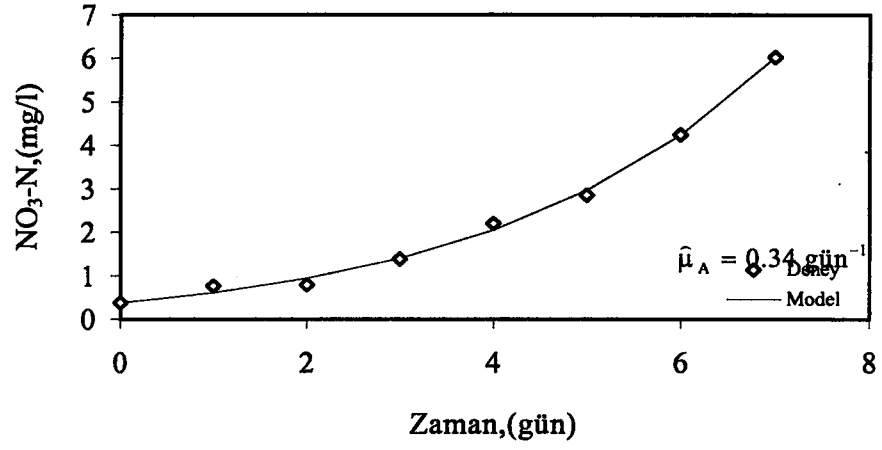
Zaman, (gün)	Deney Sonuçları, (NO ₃ -N)	Model Sonuçları, (NO ₃ -N)
0	0	0
1	1.4	1.57
2	2.8	2.82
4	5.8	6.43
5	8.2	9.02
6	12.9	12.33
8	24.74	21.97
9	27.56	28.87

Şekil D.1 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (23.set)

Tablo D2 En uygun UAKM miktarının belirlenmesi(24. set)

Zaman,(gün)	200 mg UAKM/l	300 mg UAKM/l	400 mg UAKM/l
0	0.373	0.373	0.373
1	0.756	0.756	1.14
2	0.784	1.18	1.69
3	1.384	1.89	2.41
4	2.2	3.4	4.62
5	2.85	4.62	6.31
6	4.24	6.78	9.64
7	6.02	10.14	14.32

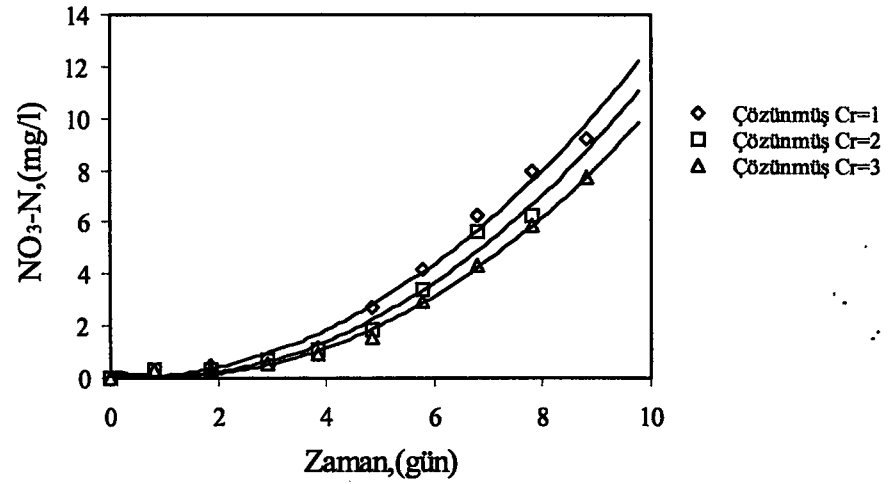
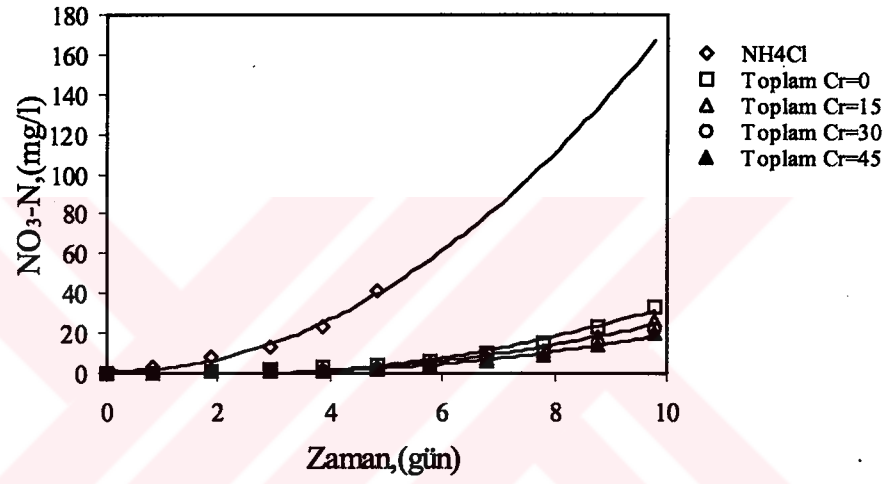
Şekil D2 ($\bar{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (24.set)

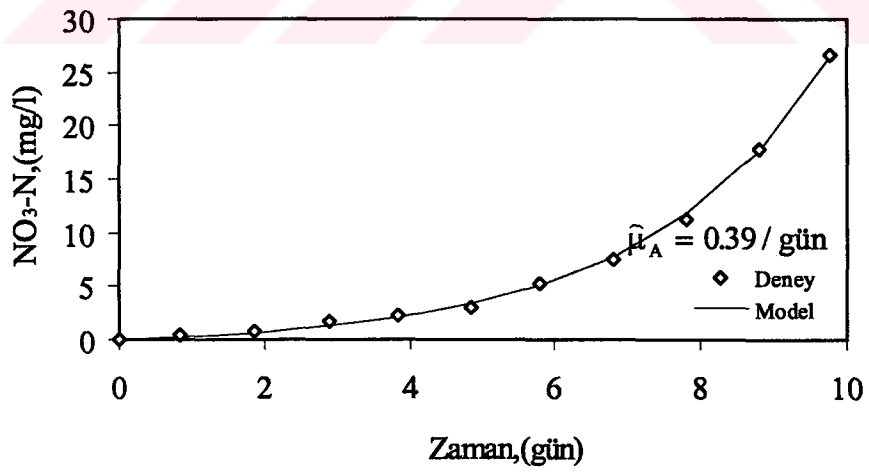
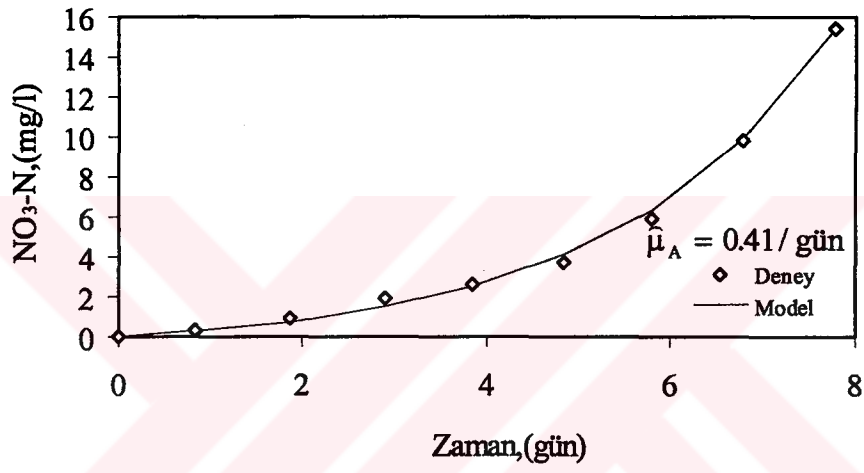
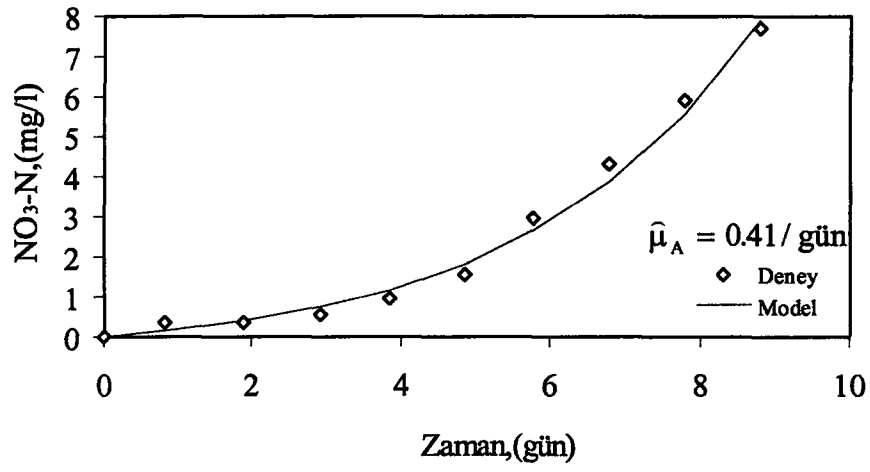


Şekil D3 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (24.set)
 (a) 200 mg UAKM/l (b) 300 mg UAKM/L (c) 400 mg UAKM/l

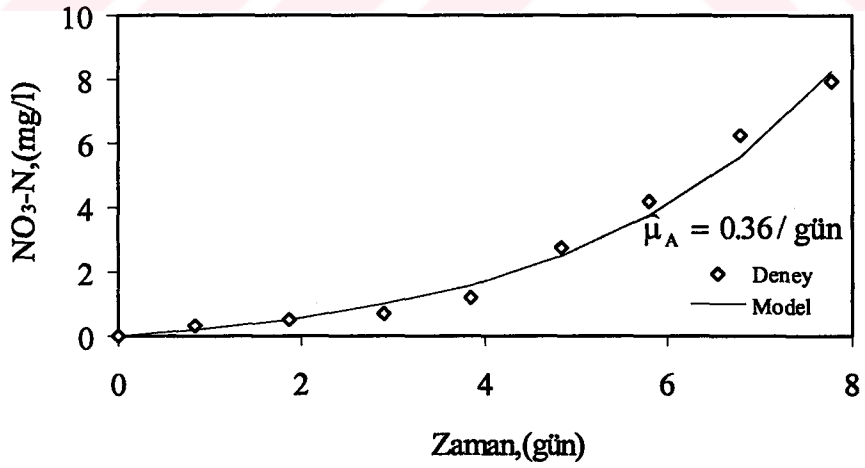
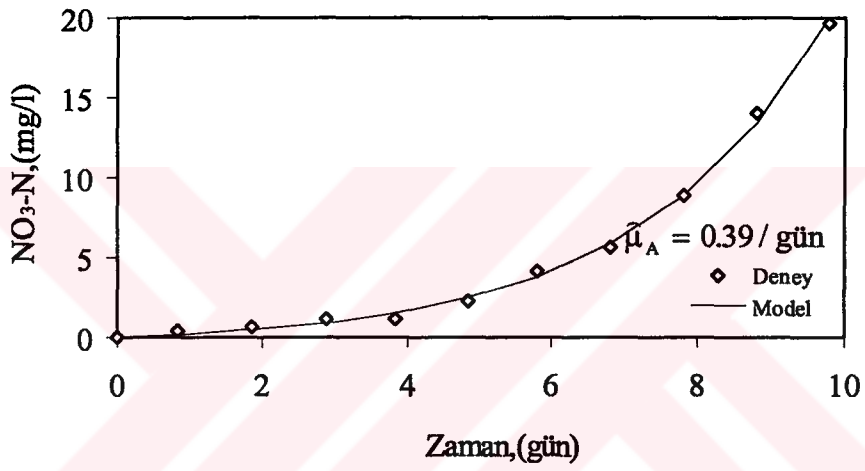
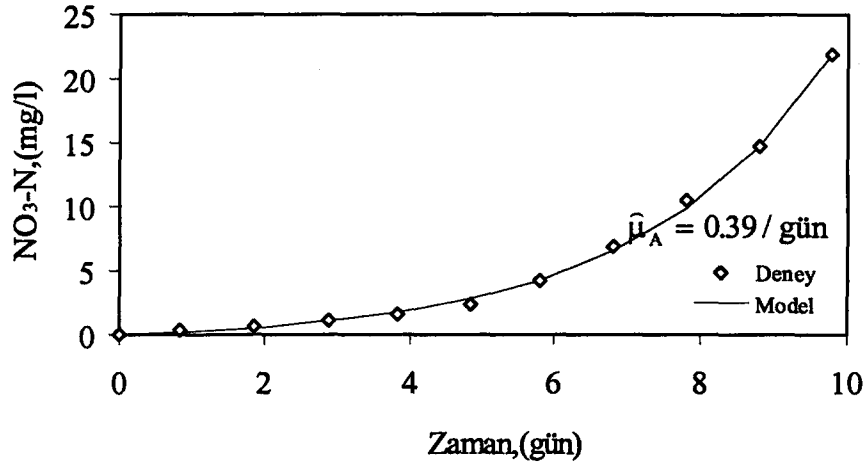
Tablo D.3 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_R$) üzerine etkisinin belirlenmesi (25.set; 20 °C Sabit sıcaklık)

Zaman (gün)	NH ₄ Cl	Toplam Cr=0	Toplam Cr=15	Toplam Cr=30	Toplam Cr=45	Çözünmüş Cr=1	Çözünmüş Cr=2	Çözünmüş Cr=3
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.83	3.5	0.256	0.34	0.34	0.34	0.339	0.339	0.339
1.87	7.8	0.887	0.68	0.59	0.59	0.5	0.346	0.346
2.91	13.2	1.852	1.64	1.16	1.1	0.682	0.682	0.543
3.85	22.75	2.575	2.3	1.5	1.14	1.169	1.072	0.95
4.85	41.35	3.735	2.99	2.31	2.31	2.726	1.824	1.56
5.79		5.93	5.33	4.28	4.1	4.17	3.407	2.95
6.79		9.804	7.46	6.8	5.62	6.249	5.629	4.3
7.79		15.443	11.21	10.5	8.9	7.961	6.275	5.9
8.79		23.2	17.9	14.7	13.98	9.216	10.054	7.7
9.79		33.63	26.63	21.8	19.66	11.352	14.735	12.45

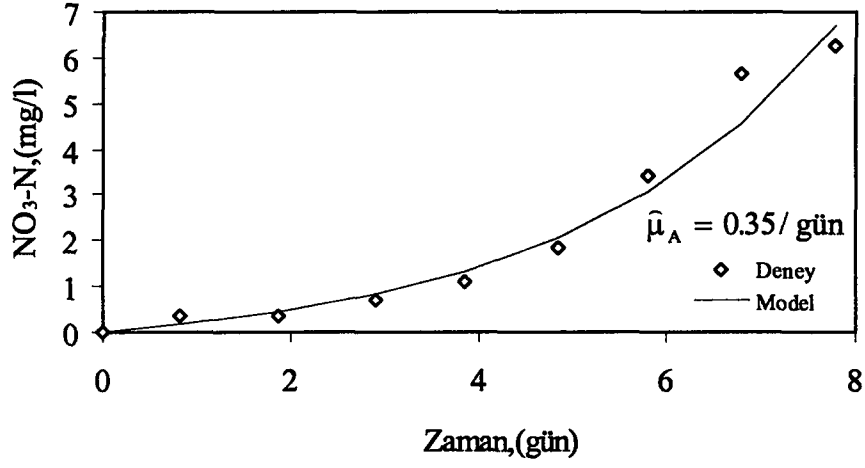
Şekil D4 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)
(a) Toplam krom ve NH₄Cl (b) Çözünmüş krom



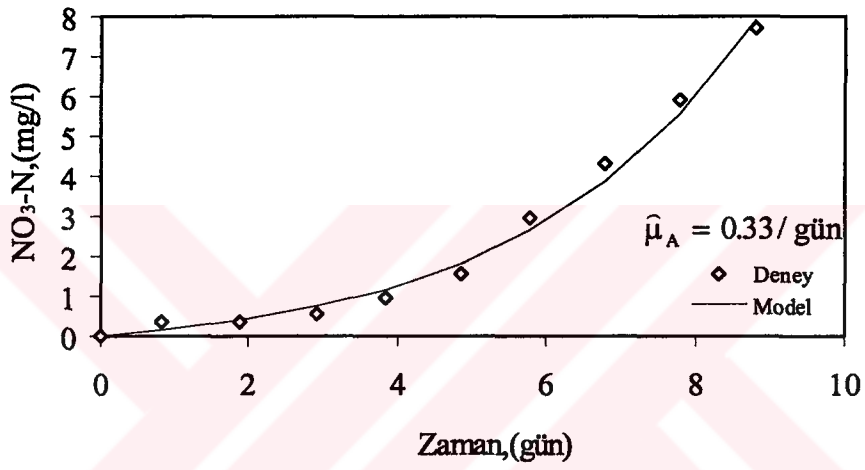
Şekil D5 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a) NH₄Cl (b) Toplam Cr=0 (c) Toplam Cr=15



Şekil D6 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a) Toplam Cr=30 (b) Toplam Cr=45 (c) Çözülmüş Cr=1



(a)

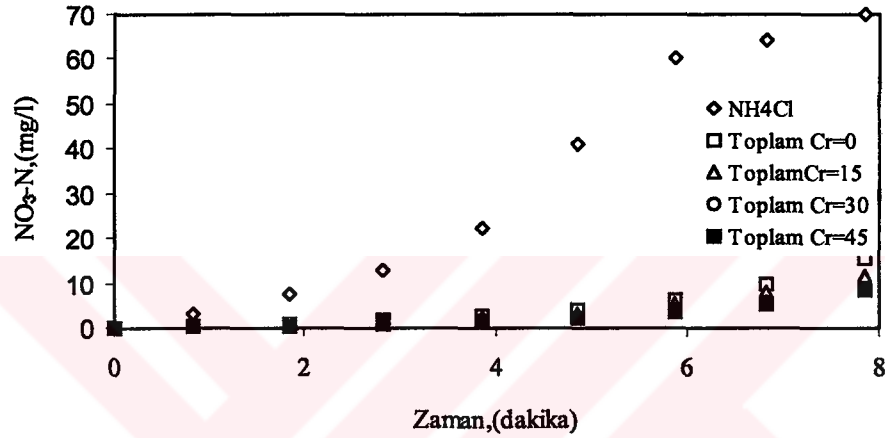


(b)

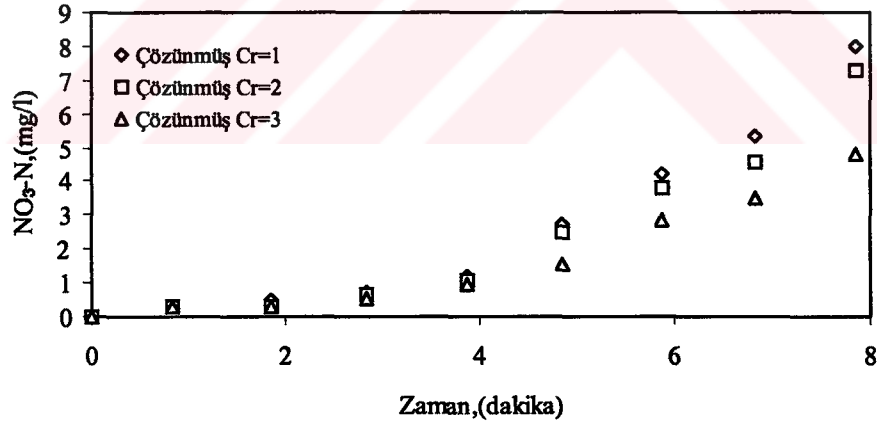
Şekil D7 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (25.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a)Çözülmüş Cr=2 (b) Çözülmüş Cr=3

Tablo D4 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_R$) üzerine etkisinin belirlenmesi (27.set; 20 °C Sabit sıcaklık)

Zaman (gün)	NH ₄ Cl	Toplam Cr=0	Toplam Cr=15	Toplam Cr=30	Toplam Cr=45	Çözünmüş Cr=1	Çözünmüş Cr=2	Çözünmüş Cr=3
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.83	3.2	0.24	0.24	0.24	0.24	0.31	0.31	0.31
1.85	7.5	0.94	0.6	0.5	0.418	0.5	0.323	0.323
2.83	12.9	1.91	1.64	1.15	1.06	0.7	0.659	0.52
3.87	22.45	2.66	2.39	1.7	1.45	1.19	1.049	0.93
4.85	41.05	3.86	2.94	2.2	2.33	2.75	2.5	1.54
5.87	60	6.06	5.27	3.94	3.75	4.19	3.8	2.83
6.83	64.2	9.96	7.82	5.84	5.45	5.3	4.58	3.5
7.85	70	15.6	11.7	8.75	8.35	8.01	7.3	4.8



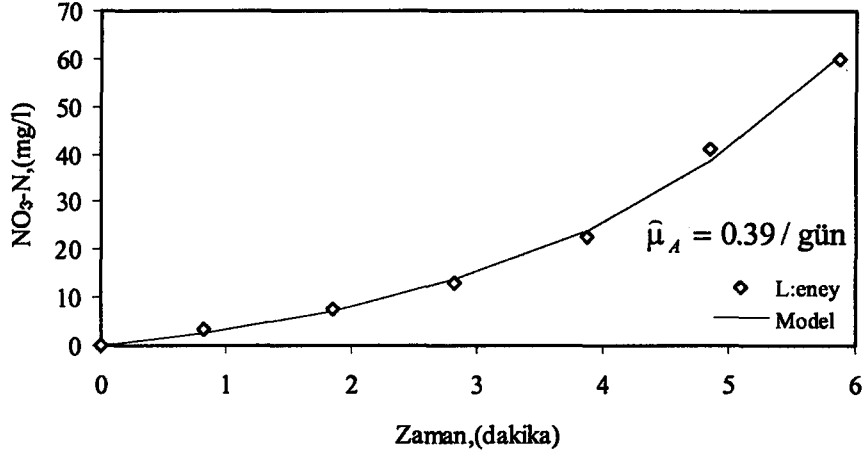
(a)



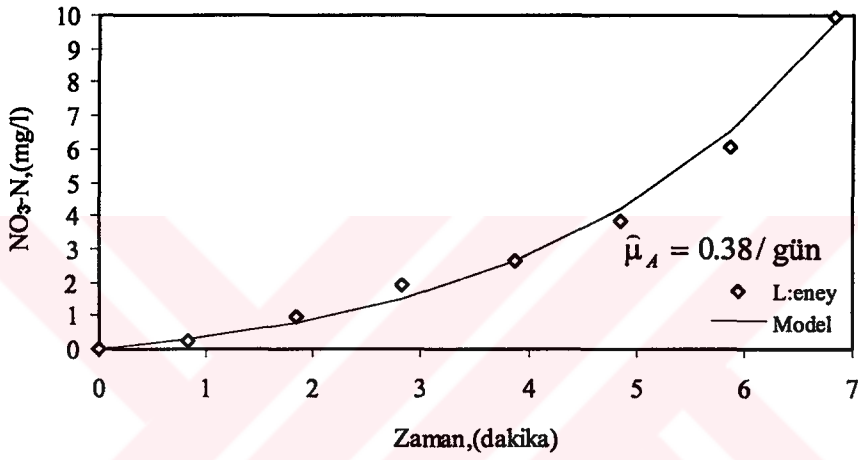
(b)

Şekil D8 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)

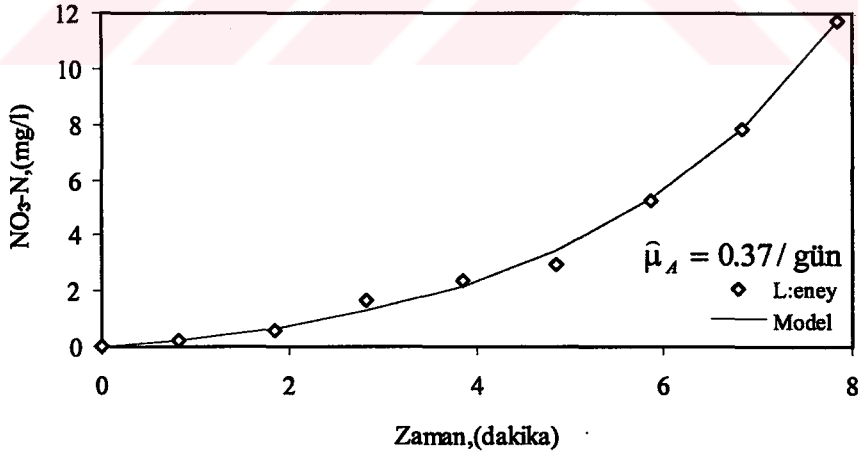
(a)Toplam Cr (b) Çözünmüş Cr



(a)

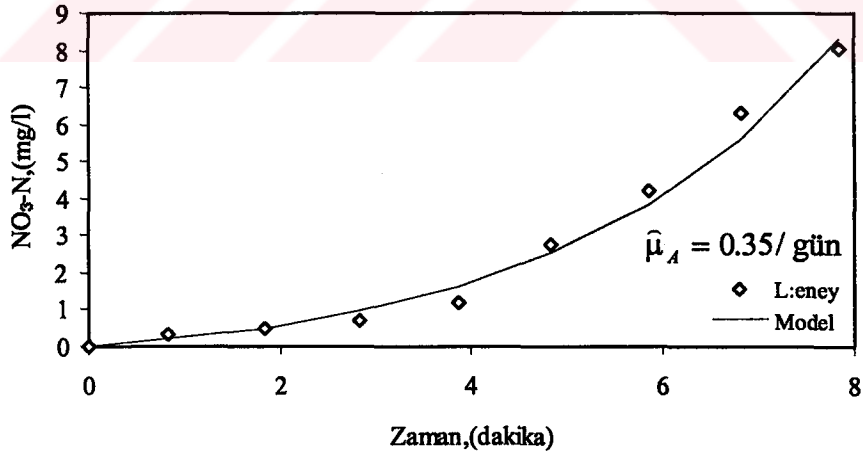
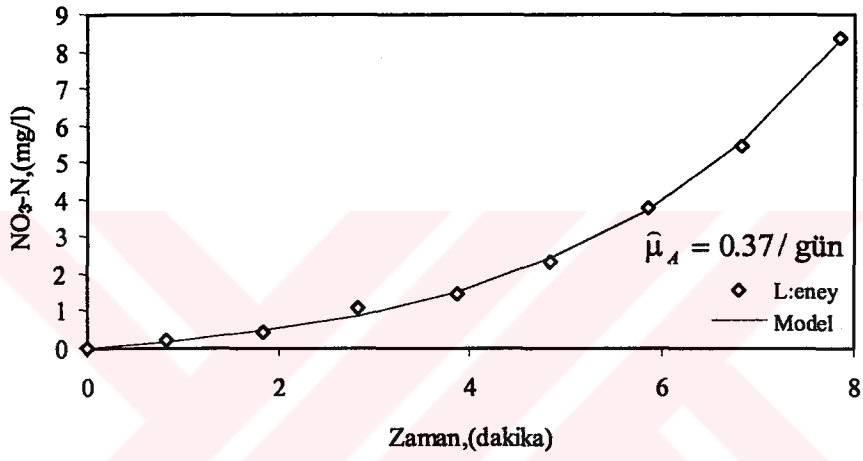
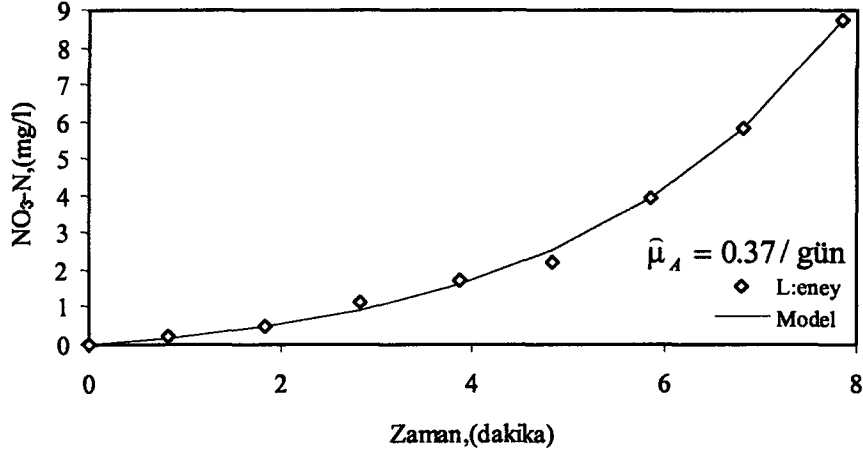


(b)

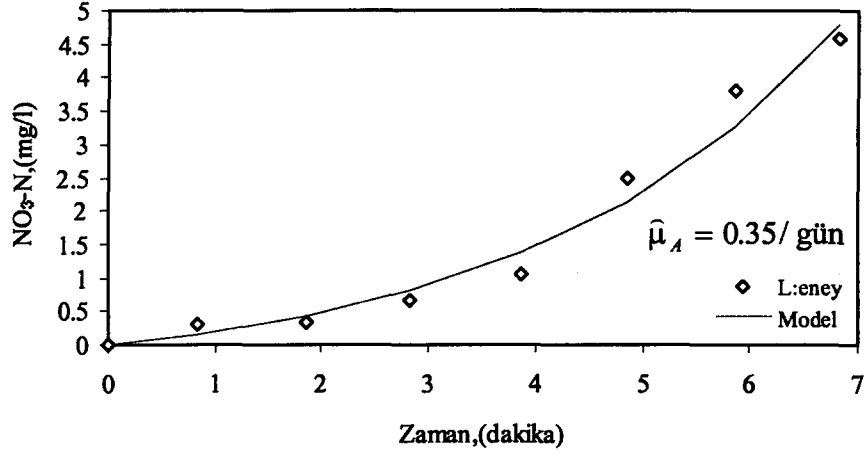


(c)

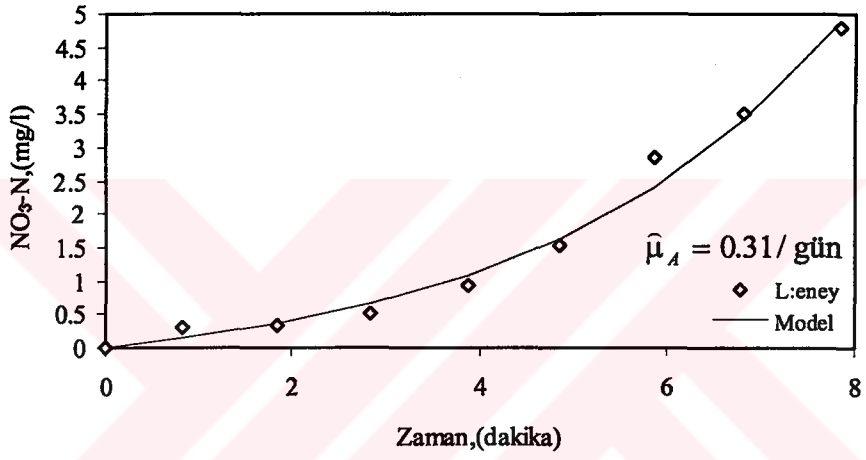
Şekil D9 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a) NH_4Cl (b)Toplam Cr=0 (c)Toplam Cr=15



Şekil D10 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a)Toplam Cr=30 (b)Toplam Cr =45 (c) Çözülmüş Cr=1



(a)

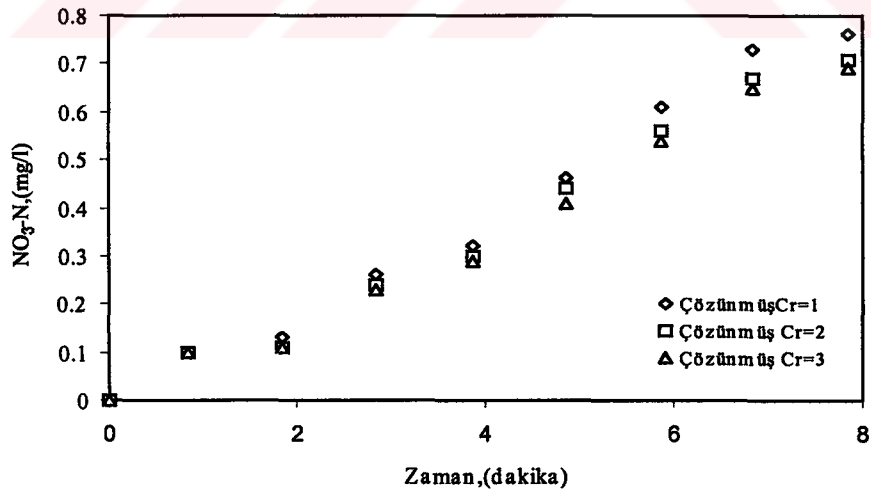
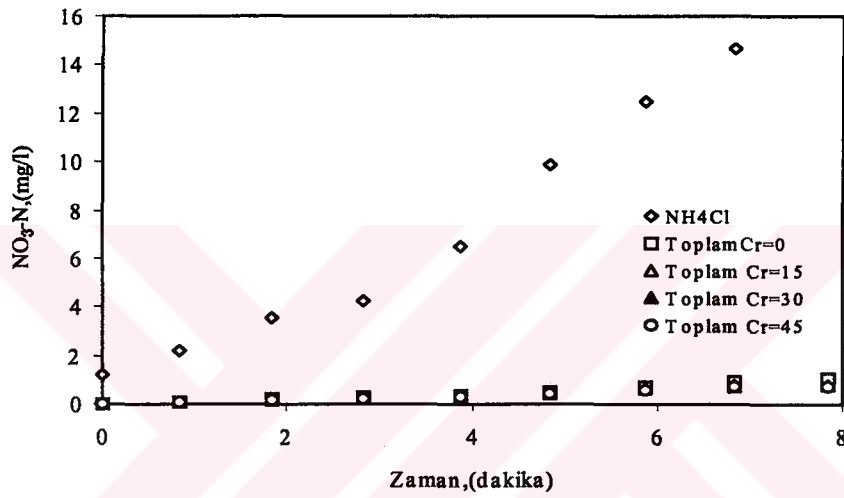


(b)

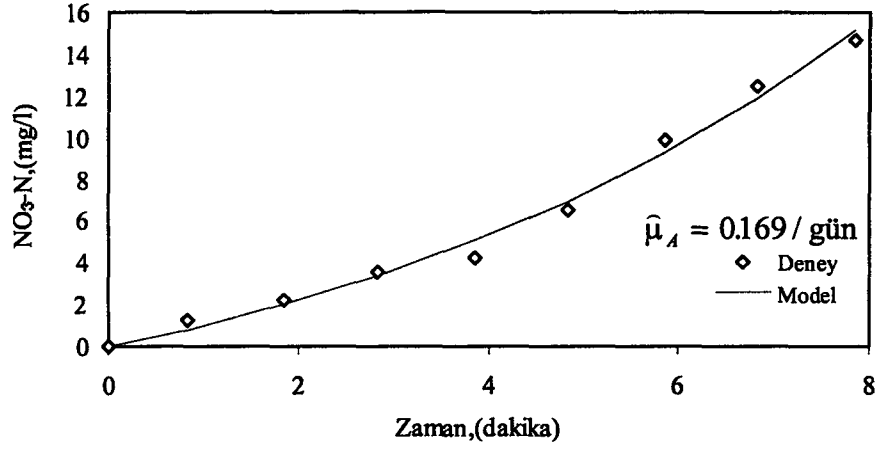
Şekil D11 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 20 °C Sabit sıcaklık)
 (a) Çözülmüş $\text{Cr}=2$ (b) Çözülmüş $\text{Cr}=3$

Tablo D5 Kromun ($\hat{\mu}_A - b_A$) üzerine etkisinin belirlenmesi (27.set; 10 °C Sabit sıcaklık)

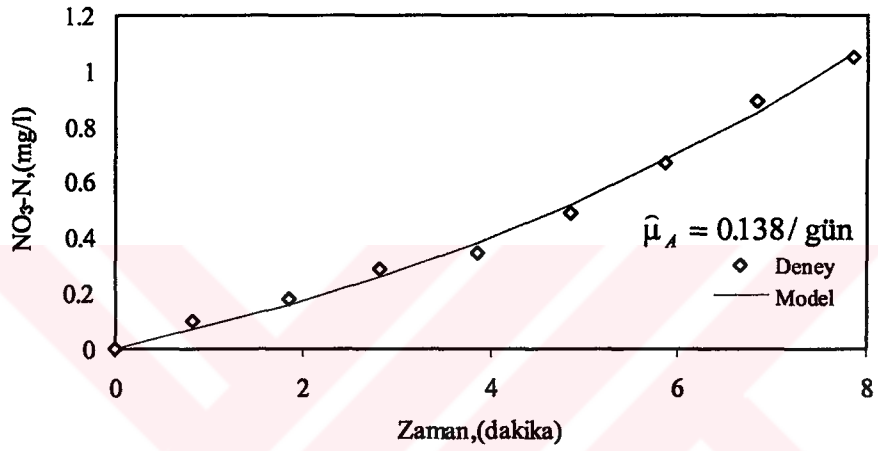
Zaman (gün)	NH ₄ Cl	Toplam Cr=0	Toplam Cr=15	Toplam Cr=30	Toplam Cr=45	Çözünmüş Cr=1	Çözünmüş Cr=2	Çözünmüş Cr=3
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.83	1.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1.85	2.2	0.18	0.15	0.145	0.11	0.13	0.11	0.11
2.83	3.5	0.29	0.25	0.24	0.24	0.26	0.24	0.23
3.87	4.2	0.348	0.31	0.315	0.3	0.32	0.3	0.29
4.85	6.5	0.49	0.45	0.43	0.44	0.46	0.44	0.41
5.87	9.9	0.67	0.63	0.615	0.56	0.61	0.56	0.54
6.83	12.5	0.89	0.745	0.72	0.67	0.73	0.67	0.65
7.85	14.65	1.05	0.765	0.79	0.72	0.76	0.71	0.69

Şekil D12 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)

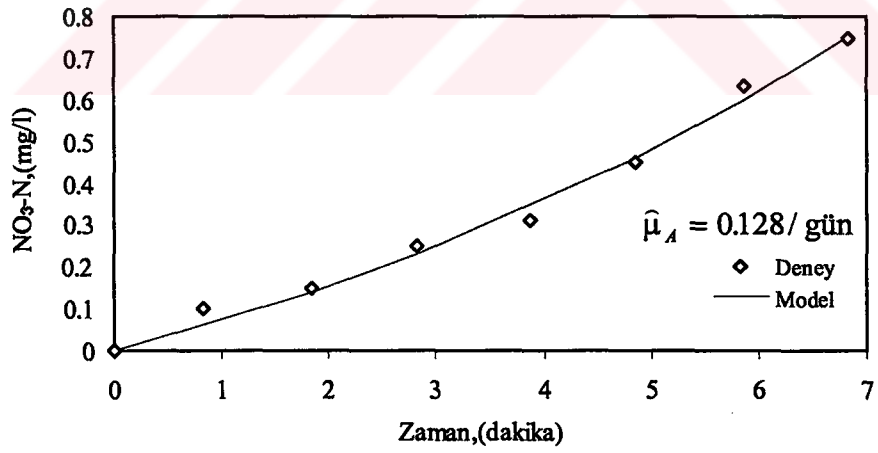
(a)Toplam Cr (b) Çözünmüş Cr



(a)

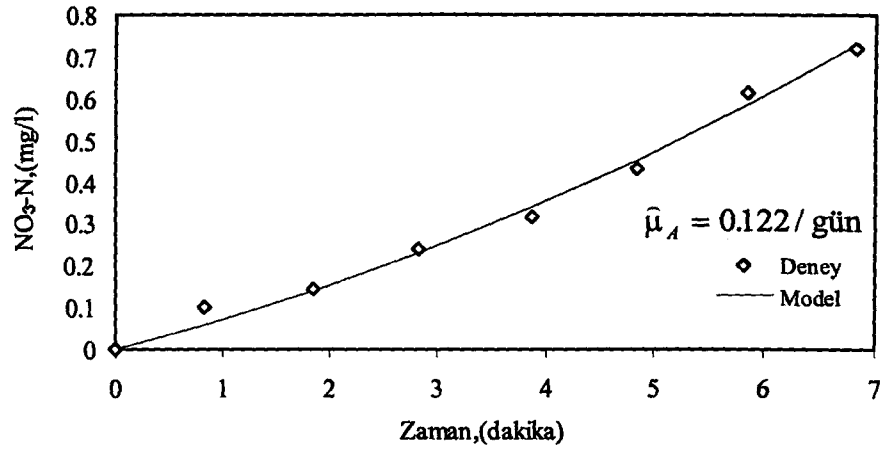


(b)

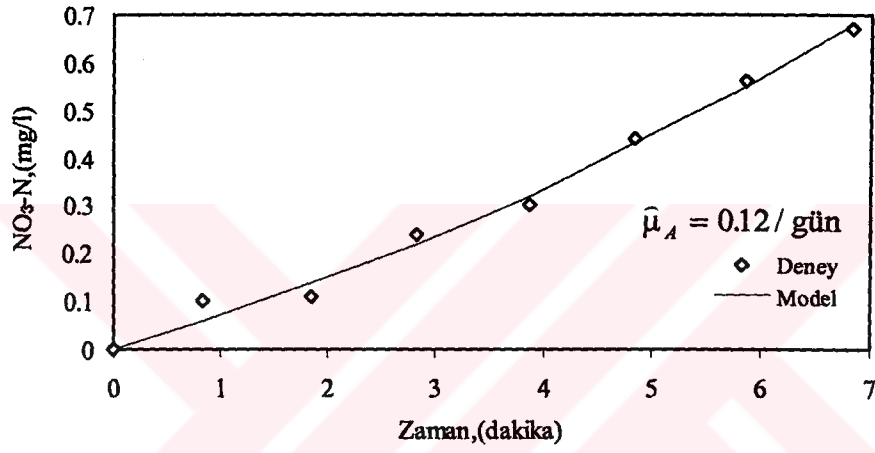


(c)

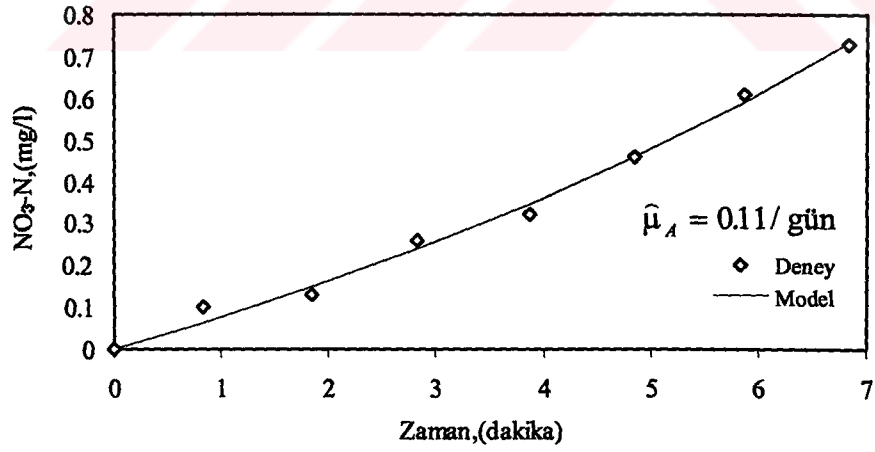
Şekil D13 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)
 (a) NH_4Cl (b) Toplam Cr=0 (c) Toplam Cr=15



(a)

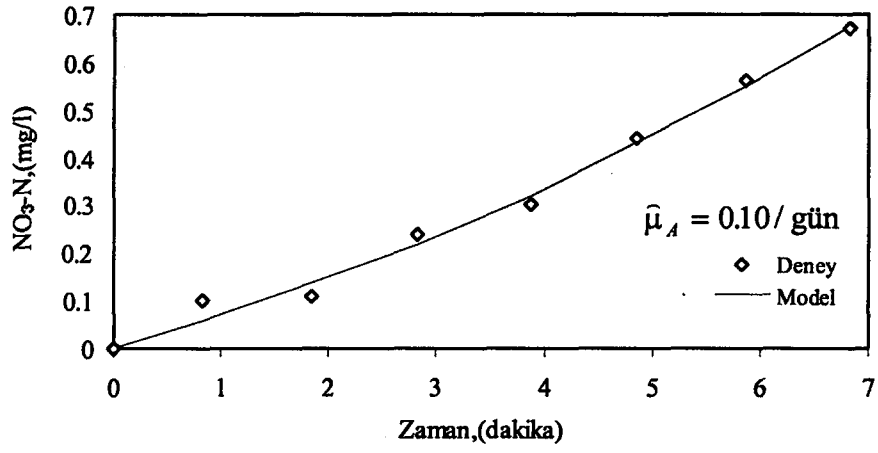


(b)

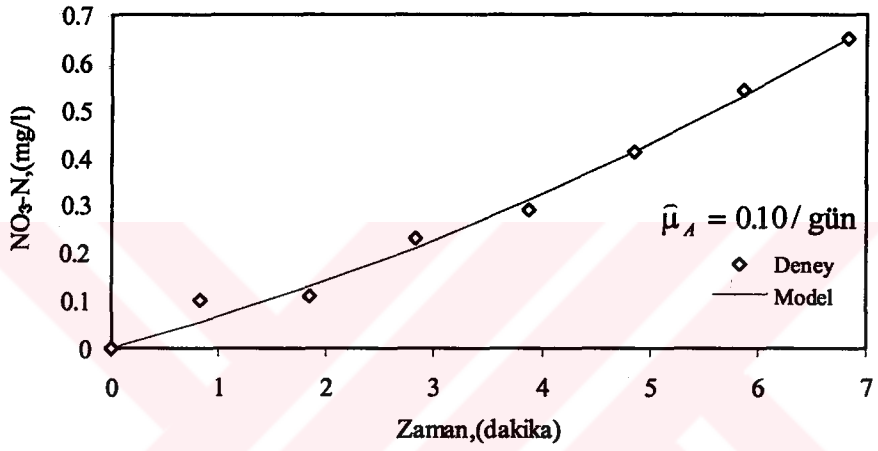


(c)

Şekil D14 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 10°C Sabit sıcaklık)
 (a) Toplam $\text{Cr}=30$ (b) Toplam $\text{Cr}=45$ (c) Çözülmüş $\text{Cr}=1$



(a)



(b)

Şekil D15 ($\hat{\mu}_A - b_A$) belirlenmesi deney ve model sonuçları (27.set 10 °C Sabit sıcaklık)
 (a) Çözülmüş $\text{Cr}=2$ (b) Çözülmüş $\text{Cr}=3$

ÖZGEÇMİŞ

Esra ATEŞ GENCELİ 1966 yılında İstanbul'da doğdu. 1983 yılında Beşiktaş Lisesinden mezun oldu. 1984 yılında İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 1988 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünden ikincilik ile mezun oldu. 1988-1989 öğretim yılı içinde İ.T.Ü. Yabancı Diller Yüksek Okulunda İngilizce öğrenimini tamamlayarak aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 1991 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak, Yüksek Mühendis ünvanı aldı. 1991 yılında İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Anabilim Dalı'nda doktora programına başladı. Halen İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde görev yapmaktadır.