

104154

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA MAGNEZYUM
AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİ İLE
AZOT GİDERİMİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Mehmet Şükrü ÇETİN
(501981235)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Haziran 2001**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TUNAY

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Nazik ARTAN

Doç. Dr. İsmail TORÖZ

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Olcay TUNAY, Prof. Dr. Nazik ARTAN, and Doç. Dr. İsmail TORÖZ]

HAZİRAN 2001

104154

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
ÖNSÖZ	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. DERİ ENDÜSTRİSİ	3
2.1 Deri Endüstrisi Genel Tanımı	3
2.1.1 Hammaddeler	3
2.1.2 Üretimde Yer Alan Proses ve İşlemler	4
2.1.3 Alt kategorizasyon	9
2.1.4 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Atıksu Özellikleri	10
2.1.4.1 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu	10
2.1.4.2 Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	13
2.1.5 Deri Endüstrisi Atıksuları Arıtma Alternatifleri	16
2.1.5.1 Dengeleme ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesine Etkisi	19
2.1.5.2 Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Karakterine Etkisi	22
2.1.5.3 Biyolojik Arıtmanın Atıksu Karakterine Olan Etkisi	24
2.1.5.4 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Karşılaşılan Problemler	27
2.2 Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi	28
2.2.1 Temel Kavramlar	28
2.2.2 MAP Çöktürmesi Uygulamaları	30
2.2.3 Deri Endüstrisinde Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi Uygulamaları	39

3. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİNİN DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDAKİ YERİ	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	46
4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması	46
4.2 Materyal ve Metot	48
4.3 Deneylerin Yürütülüşü	49
4.4 Deneysel Çalışma Sonuçları	50
4.5 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	58
4.5.1 Atıksu Karakterinin Değerlendirilmesi	58
4.5.2 MAP Çöktürmesi Uygulaması ile Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkıları, çalışma boyunca gösterdiği ilgi, teşvik ve desteği sebebiyle değerli hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a teşekkürlerimi sunarım.

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

Deneylerin yürütülmesindeki katkılarından dolayı Araş. Gör. Gülsüm Emel ZENGİN ve Araş. Gör. Tuba ÖLMEZ'e teşekkür ederim.

Lisans eğitimimde olduğu gibi lisansüstü eğitimimin her aşamasında gösterdikleri ilgi, sevgi ve desteklerinden dolayı sevgili arkadaşlarım Alpaslan EKDAL ve Serdar DOĞRUEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım; Atakan ŞAFAK, Gülşen AKGÜN, Pelin ONGAN, Pelin ÖZCAN ve Zaim Berker YELMEZ'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalar sırasında gösterdikleri nezaket ve hoşgörü nedeniyle İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Laboratuvarı personeline teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her anında yanımda olan sevgili aileme gösterdikleri hoşgörü ve anlayıştan dolayı şükranlarımı sunarım.

Haziran 2001

Mehmet Şükrü ÇETİN

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no:</u>
Tablo 2.1 Deri Endüstrisi Atıksu Karakteri	14
Tablo 2.2 Dengeleme ve Ön Çöktürme Ünitelerinin Atıksu Karakterine Olan Etkisi	20
Tablo 2.3 Atıksu pH'sının Basit Çöktürme Üzerine Etkisi	20
Tablo 2.4 Farklı Basit Çöktürme Sürelerinin Atıksu Karakterine Etkisi	21
Tablo 2.5 Kimyasal Çöktürmenin Deri Endüstrisi Atıksularının Karakteri Üzerine Olan Etkisi	25
Tablo 2.6 Farklı Sıcaklık Değerlerinde Belirlenen Çözünürlük Çarpımları	31
Tablo 2.7 Değişik pH'larda MAP Çöktürmesiyle NH ₄ , Mg ve PO ₄ Giderimi	33
Tablo 2.8 MAP Katısının Teori ve Pratikteki İçeriği	38
Tablo 2.9 Literatürde Yer Alan MAP Çöktürmesi Uygulamaları	42
Tablo 4.1 İstanbul Tuzla Organize Sanayi Atıksu Karakterizasyonu	50
Tablo 4.2 Numune I'e Uygulanan MAP Çöktürmesi Sonuçları	50
Tablo 4.3 Numune II'e Uygulanan MAP Çöktürmesi Sonuçları	51
Tablo 4.4 Numune II'e Uygulanan Basit Çöktürmenin Atıksu Karakterine Olan Etkisi	52
Tablo 4.5 Numune I'e Polielektrolit İlaveli Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları	53
Tablo 4.6 Numune II'e 1 saat Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları I	54
Tablo 4.7 Numune II'e 1 saat Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları II	54
Tablo 4.8 Numune III'e Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları	55
Tablo 4.9 pH 3.5'te 48 Saat Havalandırılan Numunede (Numune III) MAP Çöktürmesi Sonuçları	56
Tablo 4.10 Numune II'e Kimyasal Madde Takviyeli MAP Çöktürmesi Sonuçları	56
Tablo 4.11 Numune III'e pH 9'da MAP Çöktürmesi Sonuçları	57
Tablo 4.12 Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksularda MAP Çöktürmesi Sonuçları	57
Tablo 4.13 Reaksiyon Süresinin Uzun Olduğu (36 Saat) pH 8.5'te Gerçekleştirilen MAP Çöktürmesi Sonuçları	58
Tablo 4.14 Literatürde Yer Alan Organize Sanayi Bölgeleri İçin Ham Atıksu Karakterizasyonu	59

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Deri İşleme Endüstrisi Akım Şeması	5
Şekil 2.2 25°C Sıcaklıkta Azot, Fosfor ve Magnezyum Konsantrasyonlarının pH İle Değişimi	31
Şekil 4.1 Deri Endüstrisi Atıksuları Standart Arıtma Şeması	47



ÖZET

Deri endüstrisi gerek dünyada gerekse Türkiye’de ekonomik açıdan önem taşıyan ancak önemli kirlenme sorunları olan bir endüstri dalıdır. Bu endüstriden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda organik madde ve azot içermektedir. Organik madde giderimi ile ilgili prosesler tanımlıdır ve uygulamada önemli güçlüklerle karşılaşmamaktadır. Azot atıksudan uzaklaştırılmasında yaşanan güçlükler ve alıcı ortam üzerinde meydana getirdiği olumsuz etkiler nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir parametredir. Azot içeren atıksular alıcı ortama deşarj edildiğinde ötrofikasyona sebebiyet vermektedirler. Dolayısıyla azotun alıcı ortama ulaşmadan önce atıksudan uzaklaştırılması gereklidir.

Atıksulardan azot giderimi amacıyla yaygın olarak biyolojik prosesler kullanılmaktadır, ancak özellikle yüksek konsantrasyonda azot içeren atıksularda bu proseslerin işletilmesinde yaşanan güçlükler fiziksel-kimyasal bir yöntem olan magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesinin azot gideriminde bir alternatif olarak değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Deri endüstrisi atıksuları içerdikleri yüksek konsantrasyondaki azot nedeniyle MAP çöktürmesi açısından oldukça uygundur.

Çalışmanın amacı; deri endüstrisi atıksuları için uygulama potansiyeli olan MAP çöktürmesinin farklı arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanması ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve MAP çöktürmesinin uygulama esaslarının belirlenmesidir. Bu amaç çerçevesinde MAP çöktürmesi biyolojik arıtma öncesi ve sonrası olmak üzere iki ayrı şekilde ele alınmış, her bir prosesin avantaj ve dezavantajları ortaya konmuştur. MAP çöktürmesi uygulamaları

- ham numuneye doğrudan MAP çöktürmesinin uygulanması,
- basit çöktürülmüş atıksuya MAP çöktürmesi uygulaması,
- ham numuneye kimyasal madde takviyeli olarak MAP çöktürmesi uygulanması,
- biyolojik olarak arıtılmış atıksuya MAP çöktürmesi uygulaması

şeklinde ele alınmıştır.

Deneyler, İstanbul Tuzla Organize Sanayi Sitesi’nin Atıksu Arıtma Tesisi dengeleme havuzu girişinden alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Numuneler üzerinde yürütülen karakterizasyon çalışmaları ile elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyum göstermektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörler ve bunların etkileri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar deneylerin yürütüldüğü pH’nın MAP çöktürmesi üzerindeki en etkili parametre olduğunu göstermektedir. Bu yüzden çalışmalar geniş pH aralığında yürütülmüştür.

Ham numune üzerinde yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde maksimum amonyak giderme verimi pH 9'da elde edilmiş ve bu pH'da çıkış amonyak konsantrasyonu %69 verimle 37 mg/l'ye indirilmiştir.

Deri endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda askıda katı madde ve organik madde içerdiğinden basit çöktürme ile atıksuyun kirlilik yükü önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Yapılan basit çöktürme deneyleri ile optimum bekletme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Basit çöktürme deneyleri serbest çöktürme ve polielektrolit ilaveli çöktürme şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamalarında FeCl_3 kullanılmıştır. pH 8'de 200 mg/l FeCl_3 ilaveli MAP çöktürmesi uygulamasında %67 amonyak gideriminin yanında %50 çözünmüş KOİ giderimi sağlanmış, ayrıca atıksudaki krom ve sülfür gibi toksik maddeler büyük ölçüde atıksudan uzaklaştırılmıştır.

Biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulamaları laboratuvar şartlarında 0.2 F/M oranında işletilen reaktörün üst fazından alınan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Maksimum amonyak giderme verimi %34 ile pH 9.5'te elde edilmiştir.

Sonuç olarak, MAP çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında basit çöktürmenin yerini alabileceği ve bu durumda atıksudaki azotun önemli ölçüde giderilebileceği söylenebilmektedir. Kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyak azotunun yanında organik azot gideriminde artış sağlanmakta, atıksudaki çözünmüş KOİ ve toksik maddeler etkili bir biçimde giderilmektedir. Krom ve sülfürün ön arıtmaya tabi tutulmadığı durumlarda kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi en uygun alternatif olmaktadır. Ancak MAP çöktürmesi sonucu oluşan çökeğin gübre olarak kullanılması söz konusu ise ham atıksulara ya da basit çöktürülmüş atıksulara MAP çöktürmesi uygulaması daha uygun olmaktadır.

NITROGEN REMOVAL BY MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE PRECIPITATION IN TANNERY WASTEWATER

SUMMARY

Tannery industry has an important economic role both in Turkey and in the world but, the industry has serious pollution problems. Wastewaters generated from the industry contain organic matters and nitrogen in high concentrations. Processes concerning organic matter removal are defined and significant problems do not occur in the practice. Nitrogen is an important parameter which must be considered, on the basis of its adverse effects on receiving media and the difficulties encountered in its removal from wastewaters. Nitrogen containing wastewaters cause eutrophication due to their discharge into the receiving media. Consequently, nitrogen must be removed from wastewaters prior to their discharge to the media.

Biological processes are applied commonly for nitrogen removal, however magnesium ammonium precipitation (MAP), which is an physico-chemical method, has become an alternative because of many problems arising during the operation of biological processes with tannery wastewaters. Tannery wastewaters have proper composition for MAP precipitation concentrations.

In this study, results of Magnesium Ammonium Phosphate (MAP) precipitation applied to different stages of treatment for tannery wastewaters and applicational basis of MAP precipitation have been evaluated. MAP precipitation studies were conducted as;

- Application of MAP precipitation to raw wastewater
- Application of MAP precipitation to plain settled wastewater
- Application of MAP precipitation, combined with chemical precipitation, to raw wastewaters
- Application of MAP precipitation to biologically treated wastewater.

Tannery wastewater samples were taken from the equilization basin of the treatment plant treating tannery wastewater of the İstanbul Organized Leather Tanner District . Characterization studies were conducted on the samples, the results obtained from these studies were in agreement with the literature data.

The factors that affect MAP precipitation were evaluated at the first stage of the study. As a result of this study, pH was found to be the most effective parameter in the application of MAP precipitation. Consequently, studies were performed in a wide pH range.

The studies carried out on raw wastewaters demonstrated that maximum nitrogen removal was obtained at pH 9. 69% nitrogen removal efficiency and 37 mg/L effluent nitrogen concentration were achieved at this pH value.

Tannery wastewaters contain high concentrations of suspended solids and organic matter so the pollution load can be significantly decreased by plain settling. Optimum retention time was determined as 1 hour as a result of the settling experiments. Settling studies were performed as plain settling and polyelectrolyte added settling. Ammonia removal efficiency varied between 54-72% and 76% for plain settling and polyelectrolyte added, respectively, at pH 9.

FeCl_3 was used as the coagulant for chemically-assisted MAP precipitation studies. 67% ammonia removal efficiency was achieved at 200 mg/L FeCl_3 dosage and at pH 8. In addition 50% soluble COD removal efficiency was obtained, which is the highest among the other applications, in this study.

MAP precipitation studies were also performed on biologically treated wastewater, which was taken from the laboratory scale reactors that were operated at 0.2 F/M. Maximum ammonia removal efficiency was 34% at pH 9.5.

Results of the studies indicated that MAP precipitation could be an alternative when it is used instead of plain settling. Nitrogen can be removed effectively with this application. With the help of chemically assisted MAP precipitation, organic nitrogen removal efficiency can also be increased. Also higher COD and toxicity removal rates can be obtained as compared with MAP precipitation of raw wastewaters and plain settled wastewaters. This application is the only alternative if chromium and sulfide have not been pretreated. If sludge generated from MAP precipitation can be used as fertilizer, treatment alternatives such as MAP precipitation to raw wastewaters and plain settled wastewaters should be considered as optimum applications for nitrogen removal.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Modern ve kalkınmış toplumlarda ekonominin temelini oluşturan sanayi günümüzde hızla gelişim göstermekte, bu durum üretimden kaynaklanan atıksuların miktar ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca üretimde kullanılan yeni teknolojiler su kullanımını azalttığından kirletici maddelerin miktar ve konsantrasyonları oldukça artmakta ve uygulanan standart arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla geliştirilen yeni arıtma teknolojileriyle atıksuların çevre üzerinde yaratacağı tahribatın en aza indirilmesi gereklidir.

Azotun gerek arıtımında yaşanan sorunlar gerekse alıcı ortam üzerinde yarattığı olumsuz etkiler nedeniyle bir kirletici parametre olarak dikkatle değerlendirilmesi gereklidir. Alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olan azot mutlaka arıtılması gereken bir parametredir. Atıksulardan azot gideriminde yaygın olarak biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Ancak bu prosesler yüksek amonyak konsantrasyonuna sahip atıksularda verimli bir şekilde işletilememektedir. Endüstriyel atıksularda biyolojik yöntemlerle azot gideriminde meydana gelen zorluklar fizikokimyasal bir yöntem olan magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesini alternatif bir uygulama olarak gündeme getirmektedir.

Endüstriyel atıksularda azot giderimi için MAP çöktürmesinin kullanılması birçok yönden avantaj sağlamaktadır. Bunlar; prosesin atıksu yapısındaki toksik maddelerden etkilenmemesi, yüksek amonyak konsantrasyonuna sahip atıksularda rahatlıkla uygulanabilmesi, aynı anda iki nütrientin (N ve P) giderimine olanak sağlaması ve proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanılabilmesidir. Deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi ile azot giderimi önemli bir arıtma alternatifi durumundadır. MAP çöktürmesinin atıksudaki amonyağın yanında diğer kirletici parametrelerin giderme verimleri üzerine olan etkisinin belirlenmesi

prosesin uygulanabilirliği açısından önem taşıtmaktadır. Ayrıca MAP trmesinin değişik arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanmasıyla elde edilen verimlerin değerlendirilmesi ve tüm uygulama koşullarının arıtım tekniği açısından sağladığı avantaj ve dezavantajlar belirlenmelidir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın amacı deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat (MAP) trmesinin farklı arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanması ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, MAP trmesi ile azot gideriminin uygulama esaslarının belirlenmesi, ve arıtma tesisi içinde MAP trmesi ünitesinin alternatif uygulama yerlerinin belirlenmesi ve irdelenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda 2. Bölüm’de deri endüstrisi üretim prosesleri, atıksu karakteri ve uygulanan arıtma yöntemlerinin atıksu karakteri üzerindeki etkisi belirlenmiş ayrıca deri endüstrisi atıksularında azot giderimi amacıyla kullanılan MAP trmesi ile ilgili temel kavramlar ve konu üzerine literatürde gerçekleştirilen çalışmalar gösterilmiştir.

3. Bölüm’de deri endüstrisinde MAP trmesinin farklı arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanmasıyla sağlanacak faydalar belirtilmiştir.

Deneysel çalışmanın planlanması, materyal ve metot ile deneylerin yürütülmesi 4. Bölüm’de anlatılmıştır. Deri endüstrisi atıksularının arıtımında esas arıtma kademesi olan aktif çamur ünitesinden önce ya da sonra MAP trmesi uygulanabileceğinden deneyler iki aşamada ele alınmıştır. Biyolojik arıtma öncesi ham atıksulara, basit trlmş atıksulara ve kimyasal madde takviyeli olarak ham atıksulara MAP trmesi uygulanmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve literatürdeki çalışmalar ile mukayese yapılmıştır.

5. Bölüm’de ise gerçekleştirilen çalışma ile elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve konu ile ilgili öneriler sunulmuştur.

2. DERİ ENDÜSTRİSİ

2.1 Deri Endüstrisi Genel Tanıtımı

Deri işleme endüstrisi, her çeşit ham ve yarı işlenmiş büyükbaş veya küçükbaş hayvan derilerini vidala, yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele vb. işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimdeki ara ürünlere karşı gelen yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsamaktadır. Bu tesisler üretimlerinde kıl giderme, sepileme, ve sepilenmiş derilerin işlenmiş derilere dönüştürüldüğü son işlemlerden bir kısmına veya tamamına yer vermektedir. İşlenmiş derilerin elbise, çanta gibi deri eşyalara veya deriden yapılmış diğer ürünlere çevrilmesi Deri İşleme Endüstrisinin kapsamı dışında kalmaktadır. Krom talaşı, kösele kırıntısı, tutkal ve diğer hammaddelerden , genellikle ayakkabı taban astarı olarak kullanılan “aglomere deri” yapımı da kapsam dışındadır (Artan,1984).

Deri endüstrisi Cumhuriyet döneminde, 1950'lere kadar geleneksel tekniklerle kösele üreten küçük imalathaneler olarak faaliyet göstermiş, 1950'lerden sonra modern tekniklerin uygulanmasına başlanmıştır. 1970'lerden sonra deri konfeksiyon ihracatının artması ile deri üretimi büyük gelişme göstermiş ve günümüzde tekstilden sonra en önemli ihracatı sağlayan endüstri durumuna gelmiştir (Artan,1984; Tünay,1996).

2.1.1 Hammaddeler

Deri endüstrisinde ana hammadde ham deridir. Kullanılan ham deriler küçükbaş ve büyükbaş hayvan derileri olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Türkiye’de büyük miktarda kullanılan küçükbaş hayvan derileri koyun, kuzu, keçi, oğlak, büyükbaş hayvan derileri de sığır, dana, manda ve malaktır. Bunların yanında daha az miktarlarda olmak üzere at, katır ve deve derileri de işlenmektedir. Bazı ülkeler için domuz derisi oldukça önemli bir hammaddedir. 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 üretilmektedir (Artan,1984; EPA 1979).

2.1.2 Üretimde Yer Alan Proses ve İşlemler

Hayvan derileri dış ve iç (epidermal ve dermal) katmanlardan oluşmaktadır. Kullanılabilir olan iç (dermal) katmandır ve esas yapısı kolajen adlı proteindir. Deri işleme proses ve işlemleri; kireçlik proses ve işlemleri, sepileme, ikinci sepi-boyama-yağlama ve son işlemler olmak üzere dört ana grupta toplanabilmektedir. Bu proses ve işlemlerin yer aldığı genel akım şeması Şekil 2.1’de verilmektedir (Genceli, 1997).

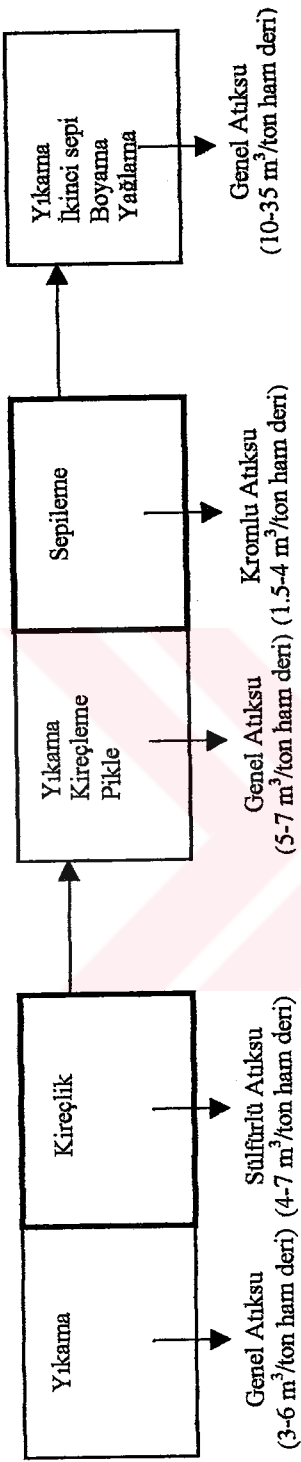
Kanatlara Ayırma ve Budama: Tesise tuzlu olarak gelen büyükbaş hayvan derilerinin baş derileri ve işe yaramaz kısımlar budanarak ayrılmaktadır. Daha sonra derinin kolay işlenmesi için deri belkemiği boyunca kesilerek iki kanada ayrılır (Artan, 1984).

Islatma ve Yıkama: Derilerin, korunması ve depolanması sırasında kaybetmiş olduğu suyun deriye tekrar kazandırılması işlemidir. Deri işlemenin ilk adımı olan bu işlemde deriler havuz, pervane veya dolaplarda 6-24 saat (EPA, 1979) su içinde tutularak bunların kurutma sırasında kaybettikleri nemi yeniden kazanmaları sağlanmaktadır. Deriler su absorplayarak yumuşamakta ve temizlenmektedir. Daha sonra yapılan yıkama ile toprak, kan, tuz, pislik ve lifli yapıda olmayan proteinler giderilmektedir. Bu işlem sırasında deriyi koruyan tuz uzaklaştırıldığından bakteriyel aktiviteyi önlemek için bakterisit kullanılabilmektedir (Artan, 1984; Tünay, 1996).

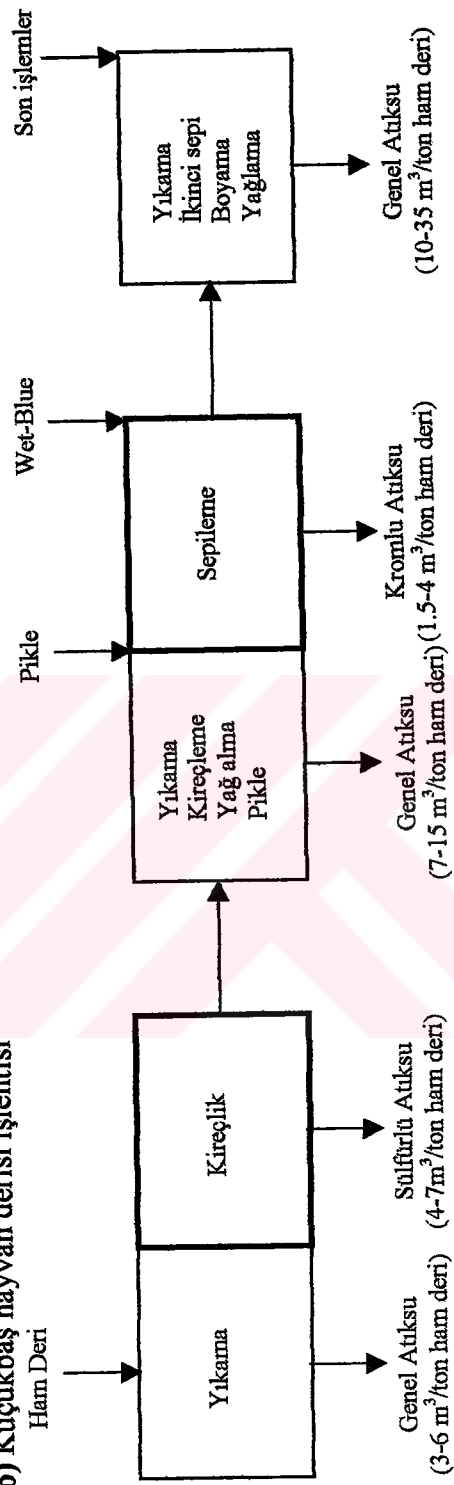
Kavaleta: Derilerin iç yüzündeki fazla yağ ve et tabakasının elde kavaleta bıçakları ile veya döner spiral bıçakların bulunduğu kavaleta makinaları ile giderilmesi işlemidir. Deriden ayrılan parçalar sürekli akan suyla uzaklaştırılmakta ya da toplanarak değerlendirilmektedir. Çoğunlukla bu işlem kireçleme ve kıl giderme prosesinden sonra uygulanmaktadır (Artan, 1984).

Kireçlik-Kıl Giderme: Derinin üzerindeki kılların giderilmesi için, kılı ve kıl köklerini tahrip eden, üst deriyi gevşeten ve çözünür deri proteinlerini gideren bir prosestir. Kalsiyum hidroksit, sodyum sülfür (zırnık) ve prosesi hızlandırmak amacı ile *dimetilamin* gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Proses, pervane ve dolaplarda,

a) Büyükbaş hayvan derisi işlentisi



b) Küçükbaş hayvan derisi işlentisi



Şekil 2.1.1. Deri İşleme Endüstrisi Akım Şeması (Genceli, 1997)

ıslatılmış deri ağırlığına göre %3-5 zırnık, %2-10 sönmüş kireç kullanılarak 0.5-10 gün gibi çok geniş aralıklarda değişen süreçlerde gerçekleştirilmektedir. Emülgatör ve antiseptiklerin de kullanıldığı bu proseste deri üzerindeki yağlar da büyük ölçüde giderilmektedir. Dolap veya pervane her saat 5-15 dakika çalıştırılarak homojenlik sağlanmaktadır. Prosesin hızı kimyasal maddelerin konsantrasyonlarına, sıcaklığa ve karıştırmaya bağlıdır. Yaygın olarak uygulanan yöntem, kireçlikte gevşetilen kıllar ve üst derinin daha sonra makinalı bıçaklarla sökülerek giderilmesi ve sürekli akan su ile uzaklaştırılmasıdır. Ancak kılın geri kazanılarak değerlendirilmesi de mümkündür. Kireçlik prosesi ile, *epidermal* sistemin kimyasal yolla parçalanması sonucu deri yapıları sabunlaşmakta, deri proteinlerine su verilmekte ve derinin etkili şekilde şişmesi sağlanmaktadır. Bu işlem yardımıyla deri, daha sonraki işlemlere fiziksel ve kimyasal olarak hazır duruma getirilmektedir (Artan, 1984; Genceli, 1997).

Kireç Giderme: Kıl gidermede kullanılan alkali kimyasal maddelerin sepilemeden önce deriden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla amonyum sülfat, amonyum klorür gibi tuzlar kullanılmaktadır. Bu tuzlar kalıntı kireci çözünür hale getirip daha sonraki yıkama işlemi ile uzaklaştırmakla birlikte derinin pH'sını sama prosesi için uygun hale getirmektedir. Bu durum deride oluşabilecek alkali şişmeyi azaltmaktadır. Kireç giderme işlemi 1,5-2 saat süreyle gerçekleştirilir (Artan, 1984).

Sama: Sama prosesinde tripsin gibi proteolitik enzimler kullanılmaktadır. Bu doğal katalizörler aminoasit zincirlerini birbirine bağlayan peptid bağlarını hidrolize uğratarak kolajen elyafının ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu proses ile ayrıca kıl kökleri ve pigmentler gibi istenmeyen kalıntıların birçoğu da giderilmektedir. Modern deri işletmeciliğinde kireç giderme ve sama çoğu zaman tek bir adımda gerçekleştirilmektedir. Sama prosesi işlenen deri ve diğer etkenlere bağlı olarak birkaç saatten bir güne kadar sürebilmektedir. Süre tamamlandığında gevşemiş ya da çözünmüş maddelerin giderilmesi için deriler yıkanmaktadır. Bu adımda derinin kayganlığı, pürüzsüzlüğü ve gözenekliliği artırılmış, kırıksıkları giderilmiş olmaktadır (Artan, 1984).

Yağ Giderme: Ham derinin esas bileşeni protein olmakla birlikte, özellikle küçükbaş hayvan derileri ihmal edilemeyecek ölçüde *lipid* içermektedir. Bu doğal yağ, giderilemediği takdirde yağın hidrofob karakterinden dolayı, yağ kusmalarına, boya

ve finisajda lekeler, krom lekelerine sebep olmaktadır. Ayrıca yağlar kimyasal maddelerin ve sepi maddelerinin deriye girişini ve homojen dağılımını aksatmaktadır. Bu nedenle fazla miktarda doğal yağ özellikle küçükbaş hayvan derilerinde, 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 suya karışabilir hale gelen moleküller su ilavesi ile yaklaşık bir saat süren bir prosesle emülsiyon hale getirilmekte, yıkama işlemi ile büyük ölçüde sudan uzaklaştırılabilmektedir (Genceli, 1997).

Piklaj: Piklaj, asit ortam yaratılarak derinin sepiye hazırlanması işlemidir. Kromlu sepileme maddelerinin alkali koşullarda çözünürlükleri az olduğundan piklaj ile kromun deri üzerinde çökmesi önlenmiş olmaktadır. Bu işlemde asit ortam sağlamak için sülfürik asit veya formik, asetik asit gibi asitler kullanılmakla beraber, asidin deriyi aşırı şişirmesini önlemek için de sodyum klorür, sodyum sülfat kullanılmaktadır. Piklaj işlemi genellikle dolaplarda yürütülmekle birlikte mikser kullanımı söz konusu olabilmektedir. Çoğunlukla bu işlem 2-3 saat içinde tamamlanmaktadır. Bu proses sırasında derinin hafif şişmesi kolajen protein elyafının ayrılmasını sağlayarak sepinin deriye daha iyi işlenmesine zemin hazırlamaktadır (Artan, 1984; Genceli, 1997).

Sepileme: Doğal ve sentetik kimyasallar yardımı ile kolajen yapıyı ayrışmaya, çürümeye uğramayan kararlı bir ürün haline getirme işlemine sepileme adı verilmektedir. Proses, malzemenin boyut stabilitesi, sürtünmeye, aşınmaya direnci, kimyasal direnci, esnekliği, ıslanıp kurumaya dayanıklılığı gibi mekanik özelliklerini de iyileştirmektedir. Kullanılan başlıca sepileme maddeleri krom (III) tuzları, bitkisel sepi maddeleri ve sentetik sepileyiciler kullanılmaktadır. Kromla sepilemede, doğrudan krom (III) tuzları kullanılabilirdiği gibi, bikromatin melasla asit ortamda “söndürülerek” Cr (III)’e indirgenmesi suretiyle tesiste elde edilmesi de yaygın bir uygulamadır. Bitkisel tanen olarak genellikle mimoza veya meşe palamudundan elde edilen valeks gibi tannik asit glukozidleri kullanılmaktadır. Sentetik sepileyiciler olarak da çoğunlukla akrilik esaslı maddeler kullanılmaktadır. Kromlu sepilemeye vidala vb. üretiminde yer verilmektedir. Dolaplarda yürütülen ve 6-14 saat süren proseste ayrılmış kolajen elyafın kromla reaksiyonunu kolaylaştırmak için sodyum

bikarbonat ve formik asit kullanılmaktadır. Bitkisel sepileme esas olarak ağır derilerden kösele yapımında uygulanmakta ve 3-6 ay gibi uzun süreler devam edebildiği için genellikle havuzlarda yürütülmektedir (Artan, 1984; Zengin, 2001).

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

Ağartma: Kösele yapımında, tanen sepisinden çıkan deriler sodyum bikarbonat ve sülfürik asitle bir ağartma prosesinden geçirilmektedir (Artan, 1984).

Nötralizasyon: Kromla sepilene derilerdeki asiditeyi kontrol etmek ve genellikle anyonik olan yağlama ve dolgu maddelerinin deriye penetrasyonunu sağlamak amacıyla deriler, sodyum bikarbonat, sodyum formiyat, tiyosülfat ve polifosfatlar gibi maddelerle işlem görerek yaklaşık 5-5,5 pH'a sahip hale getirilmektedir (Artan, 1984).

İkinci Sepi (Retenaj): İşlenmiş deri özelliklerine bağlı olarak, derilere ikinci bir sepileme uygulanmaktadır. Dolaplarda birkaç saat süre ile yürütülen bu proseste deriler ilk sepileme maddelerinden farklı sepileme maddeleri ile de muamele edilebilmektedir. İşlemin amacı, sepileme işleminde kolajen lifleri arasında stabil bağlar oluşturulmakla beraber yeterli büyüklükteki krom kompleksleri ile tamamen doldurulmuş bir yapı oluşturulmasıdır. İkinci sepi ile deriler, daha fazla dolgunluk ve yumuşaklık kazanmaktadır (Artan, 1984; Genceli, 1997).

Boyama: Dolaptaki ikinci sepi şerbeti dökülüp yerine boya çözeltisi doldurularak deriler boyanmaktadır. Kullanılan boyalar genellikle asidik ve direkt boyalardır (Artan, 1984).

Yağlama: Yağlama işlemi dolaptaki boya çözeltisinin boşaltılıp yerine bitkisel veya hayvansal yağ çözelti veya emülsiyonlarının konulması ile gerçekleştirilmektedir.

Kullanılan maddeler derinin kaybettiği doğal yağların yerine geçerek deriye yumuşaklık, esneklik ve yırtılmaya dayanıklılık vermektedir (Artan, 1994).

Son İşlemler: Bunlar deriye çeşitli mekanik özellikler kazandırmak amacıyla yürütülen kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj gibi işlemlerdir. Kurutma açık havada ya da fırınlarda yapılmaktadır. Tavlama deriye belli oranda nem vermek için yapılmaktadır. İskefe işleminde deriler bir makinede mekanik olarak yumuşatılmaktadır. Yumuşatılmış deriler gergeflerde dört tarafından gerilmektedir. Derinin kenarında işe yarayamayacak küçük parçalar budanmaktadır. Finisajda birkaç kat halinde su ve çözücü bazlı maddeler uygulanarak derinin aşınma direnci ve görünüşü iyileştirilmektedir (Artan, 1984).

2.1.3 Altkategorizasyon

Altkategorizasyonun amacı; aynı kategori içinde olmasına rağmen üretimdeki farklılıklardan dolayı aynı ürünün farklı üretim proses ve yöntemlerle üreten tesislerin atıksularında oluşacak karakter farklılıklarını belirlemektir (Zengin, 2001).

Deri endüstrisinde altkategorizasyon ham deri türü, işlenti düzeyi ve kullanılan maddeler esas alınarak yapılmaktadır. Deri endüstrisinde kullanılan ham derinin cinsi deri işleme adımlarını büyük ölçüde değiştirmektedir. Deri endüstrisi için iki önemli ham deri ham deri cinsi; büyükbaş ve küçükbaş hayvan derisidir.

Altkategorizasyona baz teşkil eden işlenti düzeyi ve işlem adımları olarak ele alınmaktadır. Kireçleme-kıl giderme prosesinin varlığı ve tipi, atıksu miktar ve kirletici konsantrasyonları üzerinde oldukça etkilidir. Bunun yanında sepilme işlemimni varlığı ve proste kullanılan kimyasal maddelerin türü altkategorizasyon açısından oldukça önemlidir.

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

1. Büyükbaş hayvan derilerinin kromlu sepilenmesi ve son ürün eldesi
2. Büyükbaş hayvan derilerinin bitkisel sepi maddeleri ile sepilenmesi ve son ürün eldesi
3. Büyükbaş sepilenmiş derilerden son ürün eldesi

4. Büyükbaş hayvan derilerinden son ürün eldesi
5. Küçükbaş pikle derilerinden son ürün eldesi
6. Küçükbaş hayvan derilerinden kürk-süet eldesi

2.1.4 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Atıksu Özellikleri

2.1.4.1 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu

Deri Endüstrisi üretim proseslerinde önemli ölçüde su kullanılmaktadır. Başlıca kullanım amaçları,

- ham derinin yıkanması ve ıslatılması,
- kimyasal maddelerin, deriler ile temasını sağlayacak bir ortam oluşturulması,
- boyama ve yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması,
- uygulanan prosesler istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması,
- üretim alanlarının ve donanımının temizliği,

olarak sıralanabilir.

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

Deri endüstrisi üretim prosesleri 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 birlikte, oluşan atıksu miktarının kullanılan su miktarına eşit olduğu kabul edilmektedir. Geleneksel yöntemlerle derilerin işlenmesinde 1 kg deri için, 50-100 kg dolayında su kullanıldığı kabul edilmektedir. Genellikle bitkisel sepi maddelerin kullanılması halinde daha az, krom sepisi uygulandığında daha fazla su kullanılmaktadır. Büyükbaş deri üretiminde üretim özelliklerine bağlı olarak su kullanımı 13.9-56 m³/ton deri (ortalama 49.5 m³/ ton deri), (Huber ve Doane, 1980); 3.5-89.5 m³ / ton deri

(ortalama 38 m³/ton deri) EPA, (1979) şeklinde değişim göstermektedir. Su kullanımı ve atıksu oluşumu açısından önemli olan prosesler aşağıda gösterilmiştir.

Islatma ve Yıkama: Prosesin amacı derideki tuzu gidermek ve derinin kaybetmiş olduğu nemi geri vermek, toprak, dışkı gibi maddeleri deriden uzaklaştırmaktır. Bu işlemde oluşan atıksular toplam atıksuyun % 20'si kadardır. Proses sonucu oluşan kirletici parametreler BOİ₅, KOİ, AKM ve çözünmüş maddelerdir. Ayrıca tuzlanmış deri % 15'ten fazla tuz içermektedir ve deşarj edilen atıksuda oldukça yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır (Genceli, 1997).

Kavaleta: Deriden uzaklaştırılan et, yağ vb. parçaların suya karıştırılmaması durumunda oluşan atıklar, katı atık olarak işlem görmektedir. Bu parçaların su ile uzaklaştırılması durumunda su kullanımı önemli ölçüde artmaktadır. Proses sonucu oluşan başlıca kirleticiler BOİ₅, KOİ, AKM, yağ-grestir ve proses sonucu oluşan atıksu miktarı 1.5-2 m³/ton ham deri olarak verilmiştir (Tsotsos, 1986).

Kireçleme-Kıl Sökme: Eritilerek kıl giderme işleminde oldukça yüksek konsantrasyonlarda kireç ve zırnık kullanıldığı için proses sonucu oluşan atıksular kuvvetli alkali karakterdedir. Bu atıksular yüksek konsantrasyonda askıda katı madde, S²⁻ ve organik madde içermektedir. Bu proses sonucu oluşan atıksular toplam atıksuyun % 20-38'i civarındadır (EPA, 1979). Kıl gidermede geri kazanmanın uygulanması durumunda kılların makinede giderilmesi ve yıkanması dolayısıyla su kullanımı % 20 artmaktadır. Kireçleme prosesi sonucu 1-1.5 m³/ton ham deri atıksu, kıl giderme ve yıkama işlemlerinden 10-15 m³/ton ham deri atıksu oluştuğu belirlenmiştir (Tsotsos, 1986).

Kireç Giderme-Sama-Piklaj: Kireç giderme, sama ve piklaj proseslerinden kaynaklanan atıksular toplamın %9-50'si arasında değişmekle birlikte ortalama %25 civarındadır (EPA, 1979; Artan, 1994). Kireç giderme sırasında, kalıntı kireç amonyum sülfatla reaksiyona girerek çözünürleşmektedir. Kireç giderme prosesinde amonyum tuzlarının kullanılması bu sularda amonyak yükünün artmasına neden olmaktadır. Bu proseste toplam azot konsantrasyonları 5-8 kg/ton ham deri arasında değişmektedir. Bu miktarın yaklaşık 2/3 'ü amonyak azotu şeklindedir. Amonyum tuzlarının kireç gidermede kullanılmasının faydası sama enzimlerinin optimum etkili olduğu pH aralığında tampon etki yapmalarıdır (Toptaş, A., 1993). Piklaj prosesi

sonucunda sülfürik asit ve tuz deşarj edilmektedir. Bu atıksularda az miktarda yüzey aktif maddeler ve biyositler de bulunmaktadır. Thotsos (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 doğal yağların giderilmesi için sepileme öncesi uygulanan bir prosestir. Dolaplarda deterjan ve alkalilerle ya da gazyağı gibi çözücüler (solvent) kullanılarak yürütülen bu işlemde, geri kazanma uygulanmadığı durumda atıksulara önemli miktarlarda yağ karışabilmektedir. Solvent kullanımı ile yağ gidermede solventlerin yeniden kullanılmak üzere geri kazanılması söz konusu değilse solventler ayrıca toplanıp uzaklaştırılmalıdır (Artan, 1984).

Sepileme: Krom sepileme banyolarının esas bileşeni çözünmüş krom (III) tuzları ve asittir. Bunların yanında az miktarda da olsa formiyat ve karbonat bulunmaktadır. Krom ile sepileme prosesinde su kullanımı toplamın %47'si arasında değişmektedir. Sepileme prosesinde krom dışı maddeler, bitkisel tanenler, alum, zirkonyum, diğer metal tuzları, sentetik sepileyiciler, aldehitler vb. kullanılabilir. Sepileme prosesinden kaynaklanan atıksuların organik madde muhtevası ve askıda katı madde miktarı diğer proseslere nazaran daha düşüktür. Buna karşılık, tesis atıksularındaki krom (III)'ün esas kaynağı sepileme prosesidir. Bitkisel sepi maddelerinin kullanılması durumunda oluşan atıksular yüksek organik yük ve renge sahip olmaktadır (Artan, 1984).

İkinci Sepi, Boyama, Yağlama: İkinci sepi kimyasal madde konsantrasyonları düşük olduğundan nispeten zayıf bir atıksu meydana gelmektedir. Boyama son derece değişken bir prosestir. Sentetik ve bitkisel bazlı yüzlerce çeşit boya bulunmaktadır. Daha çok kullanılan sentetik boyalar derinin boyayı alması için asit kullanımını gerektirmektedir. Boyamadan önce de gelebilen yağlama prosesinde de istenen ürün özelliklerine uygun cins ve miktarda yağ kullanılmaktadır. İkinci sepi, boyama ve yağlama proseslerinden gelen atıksular diğer proseslere nazaran hacmi çok kirliliği az olan atıksulardır. Bu atıksular toplam atıksuların %13-30'u arasında değişmektedir (Artan, 1984).

Son İşlemler: Su kullanımı ve atıksu oluşumu açısından önem taşımayan proseslerdir.

2.1.4.2 Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Deri endüstrisi atıksularının özellikleri uygulanan işlemin türüne, işlem süresine ve işleme giren kimyasal maddelerin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Atıksularda çözünmüş ve askıda organik madde, yağ, tuz, krom tuzları gibi inorganik maddeler, sülfür, amonyak ve az miktarda diğer besleyiciler ve antraks bulunmaktadır. Bu bileşenler atıksulara protein yapısındaki maddeler, kıl doku, fikse olmamış kimyasal maddeler, sepileme maddeleri, ekstraktlar, boyalar, pigmentler, toprak, kum ve hayvan dışkı ve salgıları şeklinde katılmaktadırlar.

Tablo 2.1'den görüleceği gibi deri endüstrisi atıksularının kirletici parametrelerinin konsantrasyonları çok geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Bunun sebebi üretim proseslerinin ve su kullanımının endüstriden endüstriye farklılık göstermesidir (Genceli, 1997).

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksulardaki en önemli kirletici parametreler, BOİ₅, KOİ, amonyak, TKN, AKM, pH, yağ-gres, sülfür, TÇM, klorür, yüzey aktif maddeler, biyositler ve toksik kirleticilerdir. En önemli toksik kirletici kromdur.

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sudaki maddelerin, çevre ya da deney koşullarında biyolojik ve kimyasal oksidasyonu için gerekli oksijenin miktarıdır. BOİ'ye katkıda bulunan maddeler, aerobik organizmalarca besin olarak kullanılabilen karbonlu organik maddeler; belli bakteri cinslerinin enerji kaynağı olarak kullandığı, nitrit, amonyak ve ayrışma sonucu amonyak azotu veren azotlu organikler ile demir (II), sülfür gibi sudaki çözünmüş oksijenle reaksiyona giren maddelerdir. Deri endüstrisi atıksularındaki BOİ esas olarak kıl, yağ, et gibi, işleme sırasında deriden ayrılan parçalardan ve kireç giderme prosesinden kaynaklanan amonyaktan gelmektedir (Artan, 1984).

Ham derinin ıslatma yıkama adımlarında temizlenmesi sonucu giderilen kan, pislik vb. maddeler ile çeşitli deri işleme adımlarında ham deriden ayrılan atıklar, atıksuların deşarj edildiği alıcı ortamlarda mikroorganizmalarca ayrıştırılarak daha kararlı ürünlere dönüştürülmektedir ki bu durum alıcı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürmektedir. Çözünmüş oksijenin tükenmesine sebep olan bir diğer kirletici ise amonyaktır. Amonyakın bir kaynağı organik maddenin ayrışması sırasında amonyağa dönüşen organik azot, diğeri de özellikle kireç giderme prosesinde kullanılan amonyum tuzlarıdır.

Tablo 2.1 Deri Endüstrisi Atıksu Karakteri (Genceli, 1997)

Altkategori	Debi (m ³ /ton)	KOİ (mg/l)	BOİ ₅ (mg/l)	TKN (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	AKM (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	TUNAY ve diğ., 1994
I	-	11145	-	-	-	-	278	76	TUNAY ve diğ., 1994

İşlenmesi sırasında ham deriden ayrılan parçaların oluşturduğu askıda katı maddeler, alıcı ortamlardaki önemli olumsuz etkileri yanı sıra atıksu arıtma tesislerinde bile birikme, tıkanma vb. sorunlara yol açabilecek miktar ve niteliktedir.

Krom, deri endüstrisi atıksularında en çok bulunan toksik bileşendir. Kromla sepileme ve kromla ikinci sepileme proseslerinden kaynaklanan toksik kirlenmenin kontrolü amacıyla toplam krom parametresi seçilmiştir. Proseste (+3) değerlikli krom tuzları kullanılmakla birlikte, bunlar bikromatın tesiste indirgenmesiyle elde edildiğinden kazalar, dökülmeler vs. nedeniyle atıksuda krom (+6) bulunması da mümkün olmaktadır (Artan, 1984).

Deri işleme endüstrisi atıksularındaki en önemli kirleticilerden biri de özellikle yağ giderme, kavaleta gibi işlemlerde ham deriden ayrılan hayvansal yağlarla yağlama işleminde kullanılan bitkisel ve hayvansal yağlardır (Artan, 1984).

pH parametresi, alkali nitelikteki kireçleme atıksuyu ve asidite nitelikli piklaj, krom sepileme vb. atıksuların neden olduğu uç pH değerlerinin kontrolü gerekmektedir (Artan, 1984).

Atıksularda bulunan sülfür, pH 8'in altında hidrojen sülfüre dönüşerek atmosfere zehirli gaz çıkışına sebep olur. Çürük yumurta kokulu bu gaz, boyaların rengini soldurarak eşyalara zarar verir. Hidrojen sülfür, sülfürik aside yükseltgenerek, kanallarda ve arıtma sistemlerinde korozyona neden olur. Sülfürler ayrıca, ani ve çok yüksek oksijen ihtiyacı yaratarak aktif çamur havalandırma havuzlarında özellikle yaz aylarında koku sorunlarına yol açar (Çevre Bakanlığı Ankara, 1996).

Deri endüstrisi atıksularının arıtma alternatiflerinin değerlendirilebilmesi için atıksu kalitesinin belirlenmesi gereklidir. Deri endüstrisi atıksularında toplam KOİ 5000-6000 mg/l ve çözünmüş KOİ 2000 mg/l civarındadır. Çözünmüş KOİ/ toplam KOİ oranı %36-46 aralığında olması atıksudaki yüksek konsantrasyondaki kirletici ve toksik maddelerden ileri gelmektedir. Bu yüzden organik madde tayininde BOİ₅ parametresinin kullanılması uygun olmamaktadır. Partiküler KOİ'nin kaynaklandığı AKM konsantrasyonu 2000-6000 mg/L aralığındadır. UAKM/AKM oranı % 46 civarındadır ve evsel atıksuya göre oldukça düşüktür. Bunun sebebi üretimden kaynaklanan kıl, yağ vs. partiküllerin fazla miktarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Endüstriden kaynaklanan diğer önemli kirleticiler sülfür ve kromdur. Sülfür konsantrasyonu 50-300 mg/l, krom konsantrasyonu 115-225 mg/l

aralığında değişmektedir. Üretimde kullanılan kimyasallardan dolayı atıksular alkali karakterdedir ve atıksuyun klorür konsantrasyonu 10000 mg/l'dir (Ateş ve diğ., 1997). Deri endüstrisi atıksularının en önemli özelliği azot konsantrasyonunu oldukça yüksek olmasına rağmen fosfor konsantrasyonunun oldukça düşük olmasıdır, bu yüzden biyolojik arıtmada mikroorganizmaların fosfor ihtiyacının karşılanması için fosfor ilavesi yapılmaktadır.

2.1.5 Deri Endüstrisi Atıksuları Arıtma Alternatifleri

Deri endüstrisi gerek dünyada gerekse Türkiye'de ekonomik açıdan önem taşıyan ancak önemli kirlenme sorunları olan bir endüstri dalıdır. Günümüzde çevre koruması ile ilgili çalışmalar çerçevesinde bu endüstrinin arıtma ihtiyacı giderek artmaktadır. Ayrıca üretimde yeni teknolojilerin kullanılmasıyla, su kullanımı oldukça azalmakta ve dolayısıyla kirlilik yükü artış göstermektedir (Tünay ve diğ., 1995). Kirlilik yükündeki artış ile atıksu arıtımında birtakım problemler meydana gelecektir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Kirlilik yükünün artması ile tuzluluk artacak ve tuz özellikle nitrifikasyon prosesinde olumsuz etki yaratacaktır.
- Artan toksisite biyolojik sistem üzerinde olumsuz etki gösterecektir.
- Artan askıda katı maddenin giderimi için fazla kimyasal madde ilavesi gerekecektir.
- Giriş akımındaki yüksek inert KOİ konsantrasyonundan dolayı çıkış akımında yüksek konsantrasyonlar ile karşılaşılacaktır.
- Artan azot konsantrasyonunun azaltılması için uygulanacak arıtma alternatifi daha karmaşık bir hal alacaktır (Genceli, E.A., 1997; Tünay ve diğ., 1999).

Deri endüstrisi atıksularının arıtımında hem tesis içi önlemler olarak hem de arıtma teknolojilerinin kullanımı bakımından çeşitli alternatifler söz konusudur. Arıtma sistemi açısından atıksuların sülfürlü, kromlu ve diğer atıksular olarak ayırımı büyük önem taşımaktadır (Tünay, 1999).

Sülfürlü atıksular kireçlik adımındaki kıl sökme ve bu işlemin yıkama sularından oluşmaktadır. Dolayısıyla akım ayırımında sadece bu iki işlemin atıksularının ayrılması gerekmektedir. Aksi taktirde sülfürlü atıksular için hem dengeleme hem de ayrı arıtma işlemlerinin hacimleri artırabilmektedir. Sülfürün arıtılmasında genellikle

dengeleme sonrası sülfür oksidasyonu, nötralizasyon ve rekarbonizasyon işlemi uygulanmaktadır. Ancak bu uygulama, yüksek konsantrasyonlarda bulunan kireç ve askıda katı maddeleri ortamdaki uzaklaştırarak ilerki arıtma ünitelerinin yükünü azalttığı halde, ilave bir maliyet gerektirdiğinden yaygınlık kazanamamıştır. Rekarbonizasyon işleminin bir diğer yararı atıksuyun aşırı alkali karakterinin dengelenmesi ile basit çöktürme ya da kimyasal çöktürmedeki pH ayarını kolaylaştırmasıdır. Sülfür oksidasyonu hava ile katalitik oksidasyon yöntemi olarak uygulanmaktadır. Genellikle sorunsuz ve yüksek verimlerin elde edildiği bir prosestir. Atıksu bünyesindeki sülfür kimyasal çöktürme işlemi ile de giderilebilmektedir. Ancak bu durumda oluşan çamur tehlikeli atık kapsamında değerlendirilmelidir. Sülfür oksidasyonunun en büyük avantajı reaksiyon sonucunda sülfür içeren tehlikeli ve katı atık oluşmamasıdır. Sülfürlü akımların ayrılması ve sülfür oksidasyonu birleştirilmiş akımlarda kimyasal arıtma yapılmadığı hallerde zorunlu bir uygulama olup; zararlı atık sorunundan dolayı günümüzde kimyasal arıtma uygulansa dahi yaygın olarak kullanılan bir işlemdir (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

Kromlu atıksuların ayrılmasının ve ayrı arıtılmasının en önemli iki nedeni tehlikeli atık sorununun azaltılması ve kromun geri kazanılmasıdır. Krom geri kazanımı sözkonusu olduğunda deri endüstrisi atıksularında esas arıtma kademesi olan biyolojik arıtma öncesi basit çöktürme yeterli olabilecektir. Akım ayırımı yapılmadığı durumlarda uygun pH değerleri sağlandığı takdirde basit çöktürme ile yüksek verimde krom giderilmesi sağlanabilmektedir, ancak bu durumda kromun geri kazanılması mümkün olmamaktadır. Kromlu atıksuların ayrılmasını tehlikeli atıklar ve ekonomik açıdan değerlendirmek gereklidir. Deri endüstrisi üretim proseslerinde krom tuzları proses içinde farklı yerlerde kullanıldığından geri kazanım potansiyelinin en yüksek olduğu atıksular krom sepisinden kaynaklanan atıksulardır. Krom sepi atıksularının ayrılması ile geri kazanılan krom miktarı toplam krom miktarının %50'si civarındadır. Dolayısıyla kromlu akımların ayrılması ve kromun geri kazanılması durumunda bile diğer arıtma kademelerinde oluşan çamur içerisinde toplam kromun %50'si bulunacaktır ve bu çamurların tehlikeli atık olarak değerlendirilmesi söz konusudur. Atık içerisindeki krom miktarı azalsa dahi toplam tehlikeli atık miktarı değişmemektedir. Ekonomik açıdan değerlendirme yapıldığında kromun %50 oranında geri kazanılacağı ve bunun için gerekli olan düzenlemeler ile geri kazanım maliyetlerinin belirlenmesi gereklidir (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

Akım ayırımı yapıldığı durumda krom ve sülfür giderimi yapılan atıksular dengeleme işlemine tabi tutulurlar. Dengeleme sonrası ilk aşama çöktürme işlemidir. Akım ayırımı yapıldığı durumda basit çöktürmenin sınırlı kimyasal madde ilavesi ile uygulanması mümkündür. Akım ayırımı yapılmadığı durumda krom ve sülfür giderimi için kimyasal çöktürme uygulaması zorunlu olmaktadır. Diğer bir uygulama ise, kısmi akım ayırımı ile sülfür oksidasyonun gerçekleştirilmesi ile basit çöktürme ya da kimyasal çöktürme uygulamasıdır. Basit çöktürme uygulamasında en önemli iki sorun krom giderme oranı, ulaşılan toplam KOİ ve süzölmüş KOİ/toplam KOİ oranıdır. Basit çöktürmede özellikle pH ayarı yapılmadığında ya da berrak çökelmenin elde edilemediğı durumlarda çıkış krom konsantrasyonu yüksek olabilmektedir. Bu durumda yüksek krom konsantrasyonu biyolojik arıtma üzerinde inhibisyon etkisi gösterecektir. Partiköler KOİ giderimi de sınırlı düzeyde olmaktadır. Kimyasal çöktürme uygulaması durumunda krom problemi tamamen ortadan kaldırılmakta ve süzölmüş KOİ/toplam KOİ oranı pratik olarak bire ulaşmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

Birleştirilmiş atıksulara basit veya kimyasal arıtmayı takiben, deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında temel arıtma ünitesini oluşturan, biyolojik arıtma uygulanmaktadır. Genellikle uygulanan proses aktif çamur prosesidir. Biyolojik arıtmaya girene kadar atıksudaki krom, sülfür, yağ-gres ve asılı maddeler büyük ölçüde giderildiğinden biyolojik arıtma sistemine gelen atıksuda esas olarak organik madde ve azot bulunmaktadır dolayısıyla biyolojik arıtma proseslerinin tasarımında bu parametreler dikkate alınmalıdır.

İleri arıtma düzenleri deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında iki farklı amaçla kullanılmaktadır. Bunlardan biri biyolojik arıtma dışında NH₃'ün arıtılmasıdır. Bu amaçla evaporasyon, distilasyon, etanolde amonyum sülfat çöktürmesi, ters osmoz ve iyon değişimi ileri arıtma yöntemleri kullanılabilmekle birlikte bunlardan hiçbir yaygınlık kazanamamıştır. İleri arıtmada ikinci uygulama ise biyolojik arıtma çıkışı atıksularının kalitesinin iyileştirilmesidir. Bu amaçla organik madde giderilmesi, askıda katı madde giderilmesi ve mikrokirletici giderilmesi hedeflenmektedir. Askıda katı madde giderilmesi amacıyla granöler ortam filtrasyonu yöntemi kullanılmaktadır. Bunun dışında organik madde ve mikrokirleticilerin gideriminde en çok aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon toz halinde biyolojik arıtmaya ilave

edilebileceği gibi biyolojik arıtma çıkışında aktif karbon filtreleri de kullanılabilir. Bu yöntemle özellikle fenolik yapıdaki mikrokirleticiler büyük oranda giderilmektedir (Kabdaşlı ve Tünay, 1992). Aktif karbonun biyolojik arıtmada kullanılması ayrıca aktif çamur karakterini de olumlu yönde etkilemektedir (EPA, 1979).

2.1.5.1 Dengeleme ve Ön Çöktürmenin Atıksu Kalitesine Etkisi

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksuları iki ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan birincisi, kireçlik prosesinden kaynaklanan alkali karakterde, erimiş ve askıda olan kıllardan kaynaklanan yüksek organik yük ve proseste kullanılan kimyasallardan dolayı yüksek konsantrasyonlarda sülfür içeren atıksulardır. İkincisi ise asidik karakterde ve yüksek krom konsantrasyonuna sahip sepileme sularıdır. Bu proseslerden kaynaklanan atıksuların ayrılması, atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirlik çalışmaları açısından oldukça önemlidir. Deri endüstrisi üretim proseslerinden kaynaklanan kirleticiler çok çeşitli ve yüksek konsantrasyonlarda bulunduğundan bu atıksuların tek bir arıtma kademesi ile arıtılması mümkün olmamaktadır. Bu atıksuların arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal çöktürme sonrası atıksu karakterizasyonu biyolojik arıtma ihtiyacının belirlenmesi açısından ayrı bir önem taşımaktadır (Tünay ve diğ., 1994).

Dengeleme: Deri endüstrisinde üretim proses ve işlemlerinin kesikli karakterde olmasından dolayı atıksu miktarları ve kirletici madde konsantrasyonları oldukça büyük dalgalanmalar göstermektedir. Bu yüzden dengeleme deri endüstrisi atıksuları için önemli ve gerekli bir prosestir. Sülfürlü atıksular belirli bir oksidasyon kademesinden geçirilmeden dengeleme ünitesine gelirse dengeleme ünitesinde uygun pH'da sülfür oksidasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Akım ayırımı yapılmış ve ön işlem görmüş atıksular dengeleme havuzunda birleştirilse dengelenmiş atıksulara sadece basit çöktürme uygulanabilmektedir.

Ön Çöktürme: Bu proses atıksudaki çökebilir katı maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Ön çöktürme prosesi ile AKM ve biyolojik arıtma prosesini önemli ölçüde etkileyebilecek krom büyük ölçüde giderilmekte, sınırlı düzeyde KOİ ve BOİ₅ giderimi elde edilmektedir.

Tablo 2.2’de dengeleme ve ön çöktürme ünitelerinin atıksu kalitesi üzerine olan etkisi verilmiştir (Ateş ve diğ., 1997).

Tablo 2.2 Dengeleme ve Ön Çöktürme Ünitelerinin Atıksu Karakterine Olan Etkisi
(Ateş ve diğ., 1997)

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

Ateş ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmada dengeleme ile %42 çözünmüş KOİ giderimi ve %20 BOİ₅ giderme verimi elde edilmiştir. Ön çöktürme prosesi ile AKM, KOİ ve krom giderme verimleri sırasıyla %73, %51 ve %64 olarak elde edilmiştir. Ham numunedeki konsantrasyonlar dikkate alındığında TKN ve sülfür giderimi % 37 civarındadır.

Kabdaşlı ve diğ. (1993) yaptıkları çalışmada basit çöktürme ile elde edilen KOİ ve TKN giderme verimlerinin kimyasal çöktürme ile kıyaslanabilir düzeyde olduğunu ancak krom gideriminde güvenilir sonuçların elde edilemediğini göstermişlerdir. Bu çalışmada kireçlik prosesinden kaynaklanan atıksulara uygulanan sülfür oksidasyonu sonrası birleştirilen atıksu akımları basit çöktürmeye tabi tutulmuştur. Basit çöktürme öncesi atıksudaki toplam KOİ, toplam TKN, ve krom konsantrasyonları sırasıyla 9650, 925 ve 1326 mg/l’dir. Çöktürme işlemi 8.1 ve 8.5 olmak üzere iki farklı pH’da uygulanmıştır.

Proses sonucunda elde edilen giderme verimleri Tablo 2.3’te gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Atıksu pH’sının Basit Çöktürme Üzerine Etkisi

Parametre	Ön Çöktürme Girişi mg/l	Basit Çöktürme Çıkışı mg/l			
		pH = 8.1	Giderme Verimi (%)	pH = 8.5	Giderme Verimi (%)
TKOİ	9650	2500	74.1	2140	77.8
TTKN	925	810	12.4	-	-
TCr	1326	126	90.5	7.1	99.5

Tablo2.3'ten de görüleceği gibi krom giderimi pH'a oldukça bağlıdır, pH'daki küçük değişimler krom giderimini önemli ölçüde etkilemektedir. Çıkış akımındaki yüksek krom konsantrasyonu bu prosesi takip eden biyolojik arıtmayı da olumsuz etkileyeceğinden basit çöktürme uygulaması dikkatle değerlendirilmelidir.

Tünay ve diğ. 1994, iki farklı deri üretim fabrikasından alınan numunelerde basit çöktürme işlemi uygulamışlardır. Yapılan bu çalışmada %20-40 KOİ giderme verimi, %7-12 TKN giderme verimi elde edilmiştir. NH₃-N konsantrasyonunda önemli bir değişim olmamıştır, %68-90 krom giderimi sağlanmıştır.

Song ve diğ. (1999) çalışmalarında, orta ölçekli bir deri üretim fabrikası atıksuyu üzerinde basit çöktürmenin etkisini incelemiştir. Tablo 2.4'te basit çöktürme uygulanan atıksuyun karakteri ile 1, 3 ve 20 saatlik çöktürme süreleri sonunda elde edilen giderme verimleri gösterilmiştir.

Tablo 2.4 Farklı Basit Çöktürme Sürelerinin Atıksu Karakterine Etkisi

Parametre	Ham Numune	Basit Çöktürme Süresi					
		1 saat	Giderme Verimi %	3 saat	Giderme Verimi %	20 saat	Giderme Verimi %
pH	9.0	8,6	-	8.5	-	8,2	-
AKM	1500	375	75	358	76.1	339	77.4
TÇM	29000	27651	4.7	26589	8,3	25222	13,0
TCr	100	28.8	71.2	16.78	83.2	13.95	86.1
KOİ	5000	3116	37.7	2926	41.5	2864	42.7
BOİ ₅	1500	1112	25.9	1046	30.3	1010	32.75

AKM ve TKM açısından değerlendirme yapıldığında bir saat sonunda elde edilen AKM giderme verimi % 75'tir ve 20 saat sonunda verimde önemli bir artış meydana gelmemiştir. Dolayısıyla 1 saatlik çöktürme süresinin yeterli olduğu söylenebilmektedir. Elde edilen sonuçlar toplam çözünmüş madde gideriminde basit çöktürmenin önemli bir etkisinin olmadığını ortaya koymaktadır. KOİ ve BOİ₅ gideriminin büyük bir kısmı ilk bir saat içinde gerçekleşmektedir. Bir saatlik KOİ ve BOİ₅ giderimi sırasıyla %37.7 ve %25.9'dur. 3 saat sonunda elde edilen giderme verimleri ise sırasıyla %41.5 ve % 30.3'tür. Bu durum basit çöktürmenin arıtma maliyetlerinin azaltılmasında önemli bir etkisinin bulunduğunu göstermektedir.

Krom konsantrasyonunun zamana karşı değişimi incelendiğinde 1 ve 3 saat çöktürme sonucu elde edilen giderme verimleri sırasıyla %71.2 ve %83.2'dir. Atıksuyun

yapısı, çevrede oluşturacağı koku problemi ve prosesin ekonomikliği dikkate alındığında 1 saatlik bekleme süresinin ön çöktürme prosesi için uygun olduğu söylenebilmektedir.

2.1.5.2 Kimyasal Çöktürmenin Atıksu Karakterine Etkisi

Deri endüstrisi atıksuları içerdikleri yüksek miktardaki askıda katı madde ve toksik kirleticiler nedeniyle ön arıtmaya ihtiyaç duyarlar. Akım ayırımı yapıldığı durumda sülfürlü atıksular sülfür oksidasyonuna, kromlu atıksular kimyasal çöktürme işlemine tabi tutulduktan sonra diğer atıksu akımları ile birleştirilmektedir.

Deri endüstrisi kimyasal çöktürme işlemlerinde alum, sodyum alüminat, demir klorür, demir sülfat, kireç gibi koagülanlar ve koagülan yardımcısı olarak da polielektrolit kullanılmaktadır.

Kabdaşlı ve Tünay (1992) büyükbaş ve küçükbaş hayvan derisi işleyen fabrikalardan farklı zamanlarda alınan kompozit numuneler üzerinde kimyasal çöktürme işlemi uygulamışlardır. Kimyasal çöktürme için 2000 mg/l FeCl_3 ilavesi yapılmış ve çöktürme işlemi pH 8.5'te gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kirletici madde giderme verimleri farklılık gösterse de, kimyasal çöktürme prosesi ile elde edilen çıkış suyu kalitesinin giriş suyu kalitesinden bağımsız olduğunu göstermektedir. Küçükbaş hayvan derisi üretimi yapan fabrikanın atıksularında daha yüksek verim elde edebilmek için 2500 mg/l FeCl_3 ilavesi yapılmıştır ve yine yüksek verimler elde edilmiştir.

Kabdaşlı ve diğ. (1993), büyükbaş hayvan derisi işleyen bir fabrikadan kaynak bazında numuneler alıp, kimyasal çöktürme deneyleri uygulamışlardır. Bu çalışmada kireçlik atıksularının sülfür oksidasyonunu takiben diğer atıksu akımları ile birleştirilip kimyasal çöktürme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal çöktürme öncesi giriş akımındaki toplam KOİ, toplam TKN ve krom konsantrasyonları sırasıyla 4490, 925 ve 1326 mg/l olarak ölçülmüştür. Uygulama sonrası KOİ %73.9 verimle 1170 mg/l'ye, TKN %34.1 verimle 610 mg/l'ye indirilmiştir. Kromun ise pratik olarak tamamı atıksudan uzaklaştırılmıştır. Aynı çalışmada atıksu akımları herhangi bir işleme tabi tutulmadan birleştirilerek kimyasal çöktürme uygulanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. KOİ giderme verimleri farklılık gösterse de çıkış akımındaki KOİ konsantrasyonu 2000 mg/l civarına düşürülmüştür.

Şengül ve diğ. (1993), yaptıkları çalışmayla kimyasal oksidasyon ile KOİ ve AKM yanında sülfürün de etkili bir biçimde giderildiğini göstermişlerdir. 400 mg/l $MnSO_4$ katalizörü eşliğinde % 72 sülfür giderimi sağlanmıştır. Kimyasal çöktürme ile sülfür gideriminde, 400 mg/l $FeCl_3$ ilavesi yapıldığında %87, 900 mg/l $FeCl_3$ ilave edildiğinde % 93 verim elde edilmiştir. 900 mg/l $FeCl_3$ uygulamasında ayrıca %52 KOİ ve %100 krom giderimi sağlanmıştır.

Deri endüstrisi atıksularına uygulanan diğer ön arıtma prosesleri sülfür oksidasyonu sonrası uygulanan rekarbonasyon ve protein giderimidir. Ancak geri kazanım potansiyeli yüksek olmasına rağmen rekarbonasyon ve protein giderimi genellikle uygulanmamaktadır. Bu prosesler ayrıca TKN ve organik madde gideriminde de etkili olmaktadır (Tünay ve diğ., 1994). Rekarbonizasyonda kireç giderimi asidifikasyon ile gerçekleştirilmektedir. Bu amaç için CO_2 kullanılmakta ve pH ayarı ile $CaCO_3$ çöktürülmektedir. Polimer ve inorganik flokulan ilavesi ile AKM ve organik madde gideriminde artış sağlanmaktadır. Tünay ve diğ., (1994) yaptıkları çalışmada farklı pH değerlerinde uygulanan rekarbonizasyon işleminde en yüksek KOİ giderimi pH 8.2’de elde etmiştir ve KOİ 18400 mg/l’den % 38 verimle 11340 mg/l’ye indirilmiştir. Rekarbonizasyonda optimum $FeCl_3$ dozu 200 mg/l olarak belirlenmiş ve bu dozda %12 KOİ giderimi sağlanmıştır. Protein gideriminde TKN parametresi esas alınmıştır ve optimum koşullar pH 3’de 200 mg/l $FeCl_3$ ilavesi ile sağlanmış ve %19 TKN giderme verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada kireçlik atıksularına sülfür oksidasyonu, rekarbonizasyon ve protein giderimi uygulanmıştır. Sülfür oksidasyonu ile önemli bir KOİ ve TKN giderimi elde edilememiş, %29.3 NH_3 -N giderimi sağlanmıştır. Rekarbonizasyon ile %20 KOİ giderimi elde edilmiş, süzölmüş KOİ, NH_3 -N ve TKN konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır. Protein gideriminde ise %24 KOİ ve %19 TKN giderme verimi elde edilmiş, NH_3 -N konsantrasyonunda değişim olmamıştır (Tünay ve diğ., 1994).

Deri endüstrisi üretim proseslerinde kullanılan krom tuzlarının çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla birçok ülkede kromun geri kazanılmasına önem verilmektedir. Bu endüstride, krom kaynağı olarak $Cr_2(SO_4)_3$ kullanılmaktadır ve bunun %70-80’i deri tarafından tutulmakta geri kalanı yıkama ile atıksuya geçmektedir. Panswad (1995) yaptığı çalışmada atıksudaki kromun MgO ve Na_2CO_3 ile çöktürülmesiyle oluşan çamurun H_2SO_4 ile çözünerek geri kazanılmasını

incelemiştir. Bu işlem ile pH 3,5'te çözünen kromun %85-98 oranında geri kazanılabileceği belirlenmiştir.

Genceli (1997) koagülan olarak FeCl_3 ve FeSO_4 kullanılarak gerçekleştirilen çalışma ile kimyasal çöktürmenin atıksu karakterine etkisini incelemiştir. Deneylerde 500-1000 mg/l FeCl_3 ve 250-600 mg/l alum kullanılmış, pH ayarı kireç ile yapılmıştır. Deney sonuçları koagülan dozajlarının elde edilen giderme verimleri üzerinde önemli etkide bulunmadığını göstermiştir. Çıkıştaki KOİ konsantrasyonu 1100 mg/l dir. AKM konsantrasyonu 200 mg/l'ye indirilmekte, pH 7.5-8.5 aralığında %98.8'in üzerinde krom giderimi sağlanmaktadır. TKN giderimi %30-35 civarında bulunmuştur.

Talınlı (1994), yaptığı çalışma ile alum ve kireç gibi farklı koagülanlar ve bunların kombinasyonlarını kullanarak deri endüstrisi atıksularına kimyasal çöktürme uygulamıştır ve en yüksek KOİ giderme verimi 2000 mg/l kireç ve 1.5 mg/l polielektrolit ilavesi ile pH 11'de gerçekleştirilen çöktürme işlemi ile elde edilmiştir. Giriş KOİ'si 7800 mg/l'den proses sonunda %63 verimle 2900 mg/l'ye indirilmiştir. Çıkış BOİ konsantrasyonu %58 verimle 1450 mg/l ve krom konsantrasyonu %97 verimle 3 mg/l olarak elde edilmiştir.

Namasivayam ve Senthilkumar (1994) gübre üretim endüstrisinden kaynaklanan atık Cr^{6+} 'yı Fe^{2+} ile indirgemiş, oluşan $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ yı kireç ile çöktürmüş ve $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ hidroksiti, absorban olarak deri endüstrisi atıksularında diğer koagülantlar ile birlikte kullanmışlardır. En yüksek verim kireç ile 4gr/l $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ hidroksitin kullanıldığı durumda elde edilmiştir. KOİ, krom ve AKM gideriminde sırasıyla %69, %98 ve %93 verim sağlanmıştır.

Deri endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürme uygulamaları ve kimyasal çöktürmenin organik madde giderimi üzerine olan etkisi Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

2.1.5.3 Biyolojik Arıtmanın Atıksu Karakterine Olan Etkisi

İçerdikleri yüksek miktardaki organik maddeler nedeniyle deri endüstrisi atıksuları arıtımında etkili bir biyolojik arıtma kademesinin uygulanması zorunludur. Deri endüstrisi atıksuları arıtımında genellikle aktif çamur sistemleri kullanılmaktadır (EPA, 1979).

Tablo 2.5 Kimyasal Çöktürmenin Deri Endüstrisi Atıksularının Karakteri Üzerine Olan Etkisi

Reaktan	Dozaj (mg/l)	pH	KOİg (mg/l)	KOİç (mg/l)	Verim (%)	Referans
Alum	200	7.0	8200	5440	34	Talınlı, İ., 1994
FeCl ₃	200	8.5		7800	5	
Alum+Kireç	150+250	8.3		4370	47	
FeCl ₃ +Kireç	100+250	8.8		4740	43	
Kireç	2000	11.0		3100	63	
FeCl ₃	2000	8.5	4775	1460	69	Kabdaşlı ve Tünay, 1992
	2000	8.5	5060	1330	74	
	2000	8.5	13790	2300	84	
	2000	8.5	9690	1950	80	
	2500	8.5	10380	2230	79	
	2500	8.5	26100	1720	93	
Alum+Poli	300+2	8.0	6144	1315	79	Ateş ve diğ., 1997
	400+2	8.5	4183	947	77	
FeCl ₃ +Poli	500+2	8.2	4980	1525	69	
	750+2	7.2	4650	1215	74	
Kireç	-	6.0	1810	1000	45	Namasiv ayam ve Senthilkumar, 1994
Kireç+ FeIII/CrIII OH	-+ 4gr	6.0		557	69	
FeIII/CrIII OH	4gr	3.34		1420	22	
FeCl ₃	100	2.22		1616	11	
Kireç+ FeCl ₃	-+ 100	6.0		1535	15	

Deri endüstrisi atıksularının organik yükü KOİ ve BOİ₅ parametresi ile karakterize edilmektedir. Ancak atıksuların kompleks yapısı, deriden kaynaklanan organik kimyasalların biyolojik ayrışabilirliğinin bilinmemesi nedeniyle arıtma sisteminin performansının değerlendirilmesinde KOİ parametresinin kullanılması daha uygun görünmektedir. Biyolojik arıtma ile organik madde gideriminde en önemli husus organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliği ve ayrışma hızıdır. Deri endüstrisi atıksularındaki organik maddelerin bir kısmının ayrışmaması, bir kısmının da zor ayrışabilmesi birtakım problemler yaratmaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan kısım, arıtma tesisinin verimini etkilemekte ve standartların sağlanmasını güçleştirmektedir. Yavaş ayrışan organik maddelerin giderimi ise ancak düşük organik yükleme ile mümkün olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularındaki yüksek konsantrasyondaki organik maddelerin büyük bir kısmı proteinlerden kaynaklanmaktadır. Proteinler biyolojik olarak yavaş ayrışabilir yapıda olduklarından uzun bekletme sürelerinde arıtılabilmektedir.

BOİ₅/KOİ oranı biyolojik ayrışabilirlik açısından oldukça önemlidir. Deri endüstrisi atıksuları üzerinde yapılan ölçümler BOİ₅/KOİ oranının 0.26-0.46 arasında değiştiğini göstermektedir (Thackston, 1973; Yang ve Fon, 1990; Ateş ve diğ., 1997). Basit çöktürme ve kimyasal çöktürme prosesleri ile bu oran 0.50-0.54'e kadar yükselmektedir (Thackston, 1973; Talınlı, 1994; Szpyrkowicz, 1996). Elde edilen bu değerler atıksuyun yavaş ayrışabilir karakterini ortaya koyarken, basit ve kimyasal çöktürme uygulamasının biyolojik arıtma öncesi atıksu kalitesini iyileştirdiğini göstermektedir.

Deri endüstrisi atıksularına uygulanan biyolojik arıtma verimi ve arıtılan parametrelerin çıkış konsantrasyonu atıksu karakterine bağlıdır. Yavaş ayrışabilen organik maddelerin giderilebilmesi için düşük organik yüklemenin seçilmesiyle mikrobiyal faaliyet sonucu proses çıkışında yüksek konsantrasyonlarda kalıcı organik maddeler oluşmaktadır. Endüstrinin yapısından kaynaklanan biyolojik olarak ayrışamayan KOİ'nin partiküler formdaki kısmı basit ya da kimyasal çöktürme ile giderilebilmektedir. Ancak çözünmüş yapıda olan kısım hiçbir değişime uğramadan çıkış akımıyla sistemi terk etmektedir. Dolayısıyla çıkış akımında yüksek KOİ değerleri ile karşılaşmaktadır (Genceli, 1997).

Kabdaşlı ve diğ. (1993), basit ve kimyasal çöktürme işlemleri sonrası elde edilen atıksuya 0.17 gün⁻¹ organik yükte biyolojik arıtma uygulamıştır. Bu organik yüklemde elde edilen sonuçlar çıkışta 500 mg/l kalıcı KOİ oluştuğunu göstermektedir. Bu durum atıksuyun yapısındaki sentetik ve bitkisel sepi maddelerinden kaynaklanan inert organikler ile düşük organik yükleme nedeniyle oluşan mikrobiyal ürünlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu tesiste kısmi nitrifikasyon prosesi ile %64 oranında TKN giderimi sağlanmıştır.

Talınlı (1994) kimyasal çöktürme işlemine tabi tutulan atıksuyu 0.15 gün⁻¹ organik yüklemde çalışan biyolojik arıtma ünitesine beslemişlerdir. Girişte 2900 ve 1450 mg/l olan KOİ ve BOİ₅ konsantrasyonları sırasıyla %78 ve %86 giderme verimleri elde edilerek 650 ve 200 mg/l'ye düşürülmüştür.

Koul ve diğ. (1993) yaptıkları çalışma ile deri endüstrisi atıksularında organik yüklemenin <0.5 gün⁻¹ olması gerektiğini ve bu şartlarda çıkışta BOİ₅ ve AKM

konsantrasyonunun 130 ve 25 mg/l elde edildiğini göstermişlerdir. Çıkış akımında fenol ve toplam krom konsantrasyonları ise sırasıyla 0.3 ve 0.02 mg/l olarak ölçülmüştür.

2.1.5.4 Deri Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Karşılaşılan Problemler

Deri endüstrisi atıksuları karakteri ve uygulanan arıtma yöntemlerinin karmaşıklığı nedeniyle hem arıtma düzenlerinin tasarımı hem de işletimi açısından çeşitli güçlüklerle karşılaşılan atıksulardır. Deri işleme atıksularının karmaşık yapısı ve zamanla önemli karakter değişimleri göstermesi çeşitli kademelerden oluşan karmaşık arıtma düzeniyle birleşince arıtma işletmesi son derece güç, planlı ve dikkatle yürütülmesi gereken bir hal almaktadır (Tünay, 1999). Deri endüstrisi atıksularının karakteri sülfür, krom, yağ ve gres, $\text{NH}_3\text{-N}$, TKN, BOI_5 , KOI , AKM gibi parametrelerce belirlenmektedir. Deri endüstrisi atıksularına uygulanan standart arıtma yöntemleri ile KOI ve TKN dışındaki diğer parametrelerin giderilmesinde yüksek verimler elde edilmektedir. Deri endüstrisi atıksularında kalıcı KOI , üretimde kullanılan bitkisel ve sentetik sepi maddeleri ile boyama ve son işlemlerde kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır. KOI parametresi standart arıtma yöntemlerinin uygulanmasıyla istenilen düzeyde gerçekleştirilememekte ve ileri arıtma prosesleri olarak aktif karbon ya da kimyasal oksidasyon uygulanmaktadır (Kabdaşlı ve diğ., 1993).

Deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında bir diğer sorunlu parametre ise azottur. Atıksudaki azot, hammadeden ve kireç giderme ile boyama proseslerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır.

Azot giderimi için günümüzde yaygın olarak biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin uygulanması ile azot gideriminde organik maddelerin giderimini takiben ilave bekleme süreleri ve ilave havalandırmaya gerek duyulmaktadır. Bu durum aktif çamurda azot giderimini pratik olmayan bir uygulamaya dönüştürmektedir. Azotun tamamen giderilmesi istendiğinde uygulanacak denitrifikasyon prosesi ile sistem daha karmaşık bir yapıya bürünmektedir.

Aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin gerçekleştirilmesi çeşitli işletme sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bunların içerisinde en önemli olanı kararlı ve sürekli nitrifikasyonun sağlanamamasıdır. Heterotrofik mikroorganizmalara göre inhibitörlere ve ortam koşullarına daha duyarlı olan

nitrifikasyon bakterileri atıksu yapısındaki maddelerden ve bunların değişiminden etkilenmekte, nitrifikasyonda sık sık verim değişiklikleri ve hatta tamamen durma ile karşılaşmaktadır. Deri endüstrisini atıksularından kaynaklanan yüksek konsantrasyondaki klorür ve sülfatın nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi üzerinde önemli bir inhibisyon etkisi bulunmaktadır. Klorür konsantrasyonunu 6000 mg/l'nin üzerinde olduğu durumlarda nitrifikasyonun tamamen durduğu görülmüştür (Schenk ve Hegemann, 1995). Ayrıca yapılan çalışmalar sülfatın klorüre nazaran daha fazla inhibisyon etkisi yaptığı ve 500 mg/l nitrit konsantrasyonunun sistemde önemli ölçüde nitrit birikimine sebep olduğunu göstermiştir (Schenk ve Hegemann, 1995; Vismara, 1982). Üretimde kullanılan funguslar biyolojik azot giderimi üzerinde yüksek inhibitör potansiyeline sahiptir. Jochimsen, ve diğ., (1996) yaptıkları çalışma ile bitkisel tanen mimoza %40, kestane %10 ve sentetik fenolik polimerlerin %35 oranında nitrifikasyonu inhibe ettiğini göstermişlerdir.

Deri endüstrisi atıksularında biyolojik azot giderme yöntemlerinin işletim problemleri son yıllarda fiziksel-kimyasal yöntemlerle azot giderimine olan ilgiyi arttırmıştır. Organik azot, atıksu pH'sının protein çözünürlüğünün en az olduğu izoelektrik noktaya (pH 4.6) ayarlanması ile artırılmaktadır. Protein geri kazanımının sağlanabildiği bu proses gerek uygulama zorlukları gerekse yüksek verimde azot giderimi sağlanamaması nedeniyle genellikle tercih edilmemektedir (Tünay ve diğ., 1994). Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) çöktürmesi prosesi, işletim kolaylığı, proses sonucunda zararlı atıkların oluşmaması ve yüksek verimlerde amonyak azotu giderimi sağlanması nedeniyle biyolojik azot giderime yöntemlerinin yerini alabilecek bir proses olduğundan dikkatle değerlendirilmesi gereklidir.

2.2 Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi

2.2.1 Temel Kavramlar

Atıksulardan amonyak ve fosfor gideriminde magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesinin kullanılması özellikle son yıllarda önem kazanmış ve bu konuda birçok araştırma yapılmıştır.

Amonyak ve fosfor gideriminde magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesinin kullanılması birçok yönden avantajlıdır. Bunlar; iki nütriyentin (N ve P) birlikte

giderilmesi, nütrient konsantrasyonunun yüksek olduğu atıksularda uygulanmasının kolaylığı, proses sonucu oluşan  keltinin gübre olarak kullanılabilirliğidir. Diğer nütriyent giderme yöntemleri (biyolojik yöntemler, sıyrma, alum ve demir tuzlarının kullanımı, iyon değişimi ve ters osmoz) proseslerin karmaşıklığı, sadece bir nütriyentin giderimine olanak sağlaması, kalıcı kirleticiler meydana getirmesi ve konsantre atıksularda maliyetin yüksek olması gibi olumsuzluklar içermektedir.

Biyolojik yöntemlerle azot gideriminde atıksudaki azot bakteri bünyesinde toplanmakta ve böylece atıksudan oluşan çamura geçmektedir. Organik yükün az olduğu biyolojik arıtma tesislerinde %40 oranında azot giderimi sağlanmaktadır. Bu giderme verimi yetersiz olduğundan nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi gibi ileri arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Biyolojik arıtma sonrası kalan amonyum nitrifikasyon kademesinde nitrata denitrifikasyon kademesinde elementel azot yada N_2O ya dönüşür. Denitrifikasyon prosesi 4 ya da 5 oksidasyon kademesinin olduğu ve O_2 nin bulunmadığı şartlarda özel bakteriler tarafından gerçekleşir. Bu proses (toplam) % 90 civarında bir verim sağlamaktadır, ancak bu prosesin birtakım dezavantajları vardır. Bunlar:

1. Çamur yaşı ve bekleme süresi yüksek olduğundan alan ihtiya ı fazladır.
2. Enerji tüketimi nitrifikasyon prosesindeki fazla hava ihtiya ından dolayı yüksektir.
3. Nitrifikasyon prosesi hassastır ve çevresel değişimlerden çabuk etkilenir.
4. Nitrifikasyon prosesi verimi azalan sıcaklıkla azalır.

Yüksek amonyak konsantrasyonu ve toksik madde içeren atıksularda diğer azot giderme yöntemlerinin uygulanması oldukça güç olduğundan özellikle endüstriyel atıksularda MAP   kt rmesi uygulaması ile nütriyent giderimi son yıllarda ağırlık kazanmıştır.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalinin mol ağırlığı 245 gr'dır. 1 gr azot 18 gr MAP katısı oluşturmaktadır. MAP basit bir tuzdur ve asidik şartlarda çözünmektedir. Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinde ortamda bulunan türlerden amonyak ve fosfor ortam pH'sından etkilenmektedir. Atıksudaki amonyak ortam pH'sına bağlı olarak NH_3 ya da NH_4^+ formunda bulunabilmektedir ancak MAP çöktürmesinin uygulanabilmesi için amonyağın NH_4^+ formunda ortamda bulunması gereklidir. Amonyak ve fosforun ortamda oluşturdukları türler ortam pH'sına bağlıdır ve aşağıda gösterilmiştir. (Snoeyink ve Jenkins, 1980).



Ortam pH'sındaki artış ile amonyum iyonunun konsantrasyonunu azaltırken fosfat iyonu konsantrasyonunda artışa sebep olmaktadır. Dolayısıyla MAP çöktürmesinde amonyak ve fosfor iyonlarının çözünürlüklerinin minimum olduğu pH değerinde çalışılmalıdır. MAP katısının çözünürlüğü ortam şartlarına göre değişmekle birlikte minimum çözünürlüğün pH 8-10 aralığında olduğu belirlenmiştir (Tünay ve diğ., 1997; Zdybiewska ve Kula, 1991; Shulze-Rettmer, 1991).

Çalışılan pH ve eklenen kimyasal madde dozlarına bağlı olarak ortamda MAP katısı dışında magnezyum fosfat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ve magnezyum hidroksit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katıları oluşabilmektedir. Magnezyum fosfatın çözünürlük çarpımı da içerdiği su miktarına bağlıdır. Teorik olarak susuz, 8 sulu ve 22 sulu magnezyum fosfat oluşabilmekle birlikte MAP çöktürmesinin uygulandığı pH aralığında $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ oluştuğu belirlenmiştir.

2.2.2 MAP Çöktürmesi Uygulamaları

MAP çöktürmesi üzerine etkili birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; sıcaklık, pH, dozaj, magnezyum kaynağı, reaksiyon süresidir. Literatürde yer alan çalışmalar bu faktörlere göre derlenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

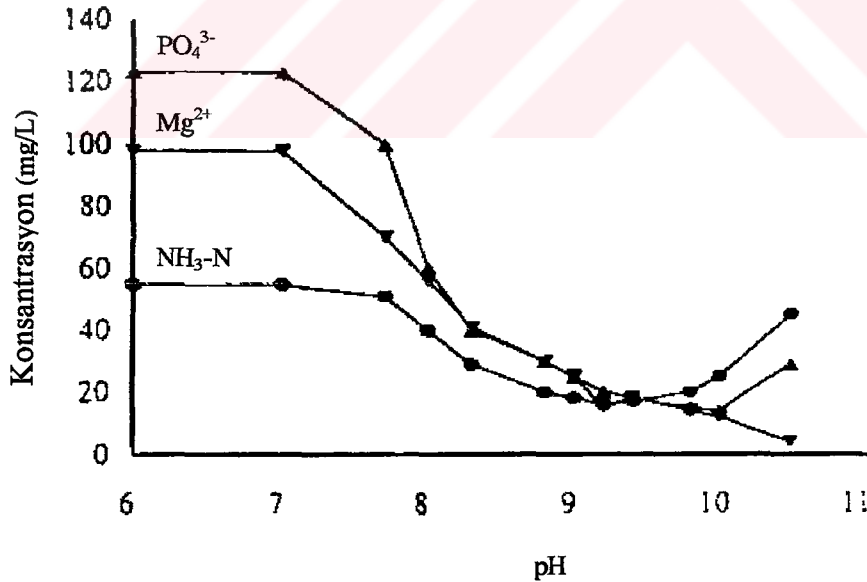
MAP katısının çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır. Bu durum atıksu arıtma pratiği açısından oldukça avantajlıdır. Halbuki nitrifikasyon- denitrifikasyon prosesinin verimi azalan sıcaklıkla azalmaktadır. MAP çöktürmesi uygulamalarında optimum sıcaklık 25°C olarak verilmiştir (Maekawa ve diğ., 1995). Sıcaklığın önemli bir etkisi de MAP katısının çözünürlük sabiti üzerinedir. Burns ve Finlayson (1982), yaptıkları çalışmada değişik sıcaklıklarda MAP'ın çözünürlük çarpımını belirlemişlerdir. Tablo 2.6'dan da görülebileceği gibi sıcaklığın artmasıyla çözünürlük sabiti artış göstermektedir. Dolayısıyla seçilen sıcaklığın proses verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 2.6 Farklı Sıcaklık Değerlerinde Belirlenen Çözünürlük Çarpımları

Sıcaklık (°C)	pKç
25	13,12
35	12,97
38	12,94
45	12,84

$$pKç = -\log ([Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}]) \quad (2.5)$$

Shin ve Lee (1997) kok endüstrisi atıksularında yaptıkları çalışma ile MAP çöktürmesinin pH'dan etkilendiğini ortaya koymuşlardır ve pH 7.5-10.5 arasında artan pH ile amonyak ve fosfor gideriminde artış meydana geldiğini vurgulamışlardır. pH 10.5'te amonyak ve fosfor giderme verimleri sırasıyla %82.6 ve %97'dir. MAP katısı alkali ortamlarda oluşmaktadır ve çökeleğin stabilitesinin sağlanması için pH'nın 9.6'dan büyük olması gereklidir. MAP çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalar MAP katısının pH'nın 8'den küçük olduğu durumlarda %80, pH'nın 6'dan küçük olduğu durumlarda %100 oranında çözündüğünü göstermektedir. Şekil 2.2'de pH'ya bağlı olarak amonyak, fosfor ve magnezyum konsantrasyonundaki değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.2 25°C Sıcaklıkta Azot, Fosfor ve Magnezyum Konsantrasyonlarının pH ile Değişimi (Booker ve diğ., 1999)

Artan pH değeri ile fosfor konsantrasyonunun azalması MAP dışında birtakım reaksiyonların gerçekleştiğini göstermektedir. Rettmer (1991), yaptığı deneysel

alışmalarla minimum MAP çözünürlüğünün pH 8-10 arasında gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmada aşırı dozda kostik ilavesinin (MgO ya da NaOH gibi) $Mg(OH)_2$, magnezyum hidroksofosfat ve magnezyum hidrojen fosfat gibi yan ürün oluşumuna sebep verdiği, bunların hepsinin amorf yapıda olduğu ve bunların MAP kristali oluşumundan önce gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu reaksiyonların mevcudiyeti pH yükselmesi ve PO_4^{3-} konsantrasyonundaki azalma meydana gelmesi ile izah edilmiştir.

Dempsey (1997) MAP çöktürmesinde ortam pH'sına göre oluşan katı fazları belirlemiştir. Bu çalışmada pH 6.4-7.7 arasında $MgHPO_4$ ve $MgNH_4PO_4$, pH>8.1 olduğu durumda $MgNH_4PO_4$ ve $Mg_3(PO_4)_2$ katılarının stabil olduğu belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada birden fazla katı faz oluşması MAP'ın granler yapısını, saflığını ve amonyak ile fosfor giderimini etkilemediğini vurgulanmıştır.

Dempsey (1997) tarafından yürütülen çalışmalarda çöktürme deneylerinde farklı reaktan ilavesi, değişik pH ve reaksiyon sürelerinde kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda amonyak içeren atıksulara stokiyometrik olarak Mg ve P ilave edildiğinde pH 5-7 arasında baskın olan tür $MgHPO_4$ 'tür, pH 7.5-9 arasına yükseltildiğinde MAP çökelmesi hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ifade edilmektedir. Mikroskobik gözlemler de düşük pH'dan yüksek pH'ya geçildiğinde oluşan çökelek düzensiz şekil ve grup halinde, pH yükselmesinin hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi durumunda iğneli şekilde çökelti oluştuğu gözlenmiştir. Bu çalışmada birçok deneyde asidik şartlarda reaktanlar ilave edilip daha sonra alkali reaktan olarak MgO ilavesi yapılarak pH yükseltilmiştir. Sonuçlar $MgHPO_4(k)$ homojen çekirdek oluşumu ya da bununla birlikte MAP katısının oluştuğunu göstermiştir. pH sürekli değiştiğinden $MgHPO_4(k)$ stabil olmamış, MAP için heterojen çekirdek oluşumu sağlamıştır. pH amorf $Mg_3(PO_4)_2$ çökelmesi için yeterince yüksek olmadığından aslında uygun dozdaki MgO, $Mg_3(PO_4)_2$ katısının baskın olmasını ya da stabil kalmasını önlediğini belirtilmiştir (Dempsey, 1997).

Zdybiewska ve Kula (1991), yaptıkları çalışmada evsel ve endüstriyel atıksularda MAP ktrmesi ile amonyak giderimini incelemişlerdir. Bu amaçla evsel atıksu, kok endüstrisinde defenolizasyon işeminden kaynaklanan atıksu ve azot endüstrisi atıksuyunda MAP ktrmesi uygulamışlardır. Söz konusu çalışmada giriş amonyak konsantrasyonları sırasıyla 70, 3600 ve 16142 mg/l'dir. Amonyak konsantrasyonlarındaki salınımlardan dolayı kok endüstrisi atıksularında 150 mg/l ve azot endüstrisi

atıksularında 170 mg/l olacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Evsel atıksularda çöktürme amacıyla $MgCl_2$ ve %85 H_3PO_4 , endüstriyel atıksularda ise $MgCl_2$ yerine MgO kullanılmıştır. Çöktürme pH'ları 8.5, 9.5 ve 10.5 olarak seçilmiştir. Stokiyometrik dozda kimyasal madde ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde optimum pH 9.5 olarak belirlenmiştir. Bu optimum pH değerinde evsel atıksuda %37, kok endüstrisi atıksularında %47 ve azot endüstrisi atıksularında %62 amonyak giderme verimi elde edilmiştir. Belli bir Mg konsantrasyonu için artan pH ile toplam azot ve fosfor konsantrasyonlarının azaldığı sonucuna varılmıştır.

Scott ve diğ. (1991) yaptıkları çalışmada magnezyum, fosfor ve amonyak konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ortam pH'sına bağlı olarak ortaya koymuşlardır. Bu çalışmaya göre magnezyum konsantrasyonundaki artış ya da pH daki artış toplam fosfor konsantrasyonunu azaltmaktadır. Yine benzer şekilde magnezyum konsantrasyonunda ya da pH daki artış ile fosfor konsantrasyonu da hızla azalmaktadır. Sözkonusu çalışmada Mg konsantrasyonundaki artış ya da pH 9 civarındaki küçük değişimler amonyak konsantrasyonunu oldukça azaltmaktadır.

Fraser (1996) yaptığı çalışmada stokiyometrik dozda magnezyum ve fosfor ilavesi ile gerçekleştirdiği MAP çöktürmesinde farklı pH değerlerinde amonyak, fosfor ve magnezyumdaki değişimi incelemiştir. Tablo 2.7'de bu çalışmada elde edilen sonuçlar verilmiş ve MAP çöktürmesi için optimum pH'nın 8.8-9.4 arasında olduğunu belirlenmiştir.

Tablo 2.7 Değişik pH'larda MAP Çöktürmesiyle NH_4 , Mg ve PO_4 Giderimi

pH	Giderilen Miktar (mol)			Giderilen Türler Arasındaki Molar Oran
	NH_4-N	Mg	PO_4-P	$NH_4-N/Mg/ PO_4-P$
7.0	0	0	0	-
7.6	0.029	1.11	0.78	1.0/3.89/2.71
8.4	1.93	-	2.68	1.0/ - /1.39
8.8	2.57	2.88	3.07	1.0/1.12/1.19
9.0	2.71	3.05	3.23	1.0/1.12/1.19
9.2	2.93	3.5	3.33	1.0/1.19/1.14
9.4	2.86	3.33	3.45	1.0/1.17/1.21
9.8	2.57	3.5	5.32	1.0/1.36/1.37
10.0	2.21	3.58	3.58	1.0/1.62/1.62
10.5	0.79	3.87	3.07	1.0/4.92/3.90

Arnold ve Wolfram (1975) yaptıkları çalışmada gübre endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi ile amonyak giderimini ve MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörleri incelemişlerdir. Bu çalışmada magnezyum ve fosfor kaynağı olarak potasyum magnezyum fosfat (K-Mag) ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada stokiometrik dozda ve pH ayarı için kireç kullanıldığı durumda istenen verimler elde edilememiş, pH 8.5-11.2 arasında elde edilen amonyak giderme verimleri %33-50 arasında bulunmuştur. Diğer bir set deneyde ise önce H_3PO_4 ve kireç dozu sabit tutularak farklı magnezyum dozları uygulanmış, daha sonra magnezyum ve kireç dozları sabit tutulup farklı H_3PO_4 dozları denenmiş ancak amonyak gideriminde verim artışı elde edilememiştir. Atıksudaki kirecin fosfat ile reaksiyona girdiği ve MAP oluşumunu engellediği düşünülerek pH ayarında NaOH kullanıldığı durumda en yüksek amonyak giderme veriminin elde edildiği görülmüştür. Mg/N/P oranının 1/1/0.92 olduğu ve pH ayarının NaOH ile yapıldığı durumda amonyak giderme verimi %96 olarak elde edilmiş ve çıkış akımındaki amonyak konsantrasyonu 25 mg/l'nin altına düşürülmüştür.

Bir başka çalışmada 200 ve 1800 mg/l giriş amonyak konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde MAP çöktürmesi uygulanmıştır. 200 mg/l giriş amonyak konsantrasyonunda, stokiometrik dozda, pH 8.5 ve 9.3 için yürütülen MAP çöktürmesinde elde edilen çıkış amonyak konsantrasyonları sırasıyla 25 ve 24 mg/l olarak bulunmuştur. Bu çalışmada pH 10'da gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde verim oldukça azalmış ve amonyak konsantrasyonu 67 mg/l'ye yükselmiştir (Tünay ve diğ., 1997).

Çöp sızıntı suları içerdikleri yüksek amonyak konsantrasyonu nedeniyle MAP çöktürmesi uygulanması açısından oldukça elverişli bir yapı sergilemektedir. Çöp sızıntı sularında ortalama amonyak konsantrasyonu 965 mg/l'dir (Holh ve diğ., 1992). Kabdaşlı ve diğ. (2000) yaptıkları çalışmada ham ve anaerobik arıtılmış çöp sızıntı suyunda MAP çöktürmesi uygulamışlardır. Anaerobik arıtılmış atıksuya ayrıca $FeCl_3$ ilavesi yapılarak kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Ayrıca anaerobik arıtılmış atıksu $FeCl_3$ ilavesiyle kimyasal çöktürme işlemine tabi tutulmuş ve MAP çöktürmesi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deneyler stokiometrik doz ve pH 6-9 arasında gerçekleştirilmiştir. MAP çöktürmesi ile pH'nın 7.5'ten büyük olduğu durumda ham çöp sızıntı suyunda %90 amonyak

giderimi sağlanmış ve amonyak konsantrasyonu 200 mg/l'ye indirilmiştir. KOİ giderme verimi değişkenlik göstermekle birlikte çıkışta aerobik arıtma için uygun bir değer olan 3000 mg/l civarına indirilmiştir. FeCl₃ ile gerçekleştirilen kimyasal ktrmede KOİ giderme veriminde artış görülse de amonyak giderimi oldukça sınırlı olmaktadır.

MAP ktrmesi uygulanacak atıksularda genellikle amonyak fazla miktarda bulunmaktadır ve atıksuya uygun miktarlarda magnezyum ve fosfor tuzları ilave edilerek MAP ktrmesi gerçekleştirilmektedir. Arıtma verimi ve istenen nihai azot ve fosfor konsantrasyonuna bağlı olarak farklı stokiyometride dozlama yapılarak farklı çıkış konsantrasyonları elde edilebilmektedir. Amonyak ve fosfor gideriminde N/P oranı oldukça önemlidir. Atıksudaki amonyak 1-2 mol magnezyum ilavesi ile etkili bir biçimde giderilmektedir, maksimum verim 1.5 Mg/N/P stokiyometride elde edilmiştir. Mg > 2 mol olduğu durumda ortam pH'sı düşeceğinden amonyak giderme verimi azalmaktadır ancak fazla magnezyum fosfor ile reaksiyona gireceğinden fosfor konsantrasyonu artış göstermemektedir (Shin ve Lee, 1997).

Zdybiewska ve Kula (1991), stokiyometrik üstü dozlamasının MAP ktrmesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu amaçla yürüttükleri çalışmada kok endüstrisi atıksularında stokiyometrik dozda amonyak giderimi %47 iken stokiyometrinin 2 katı magnezyum ve fosfor ilavesiyle verimin %85'e yükseldiğini belirlemiştir. Azot endüstrisi atıksularında benzer uygulama gerçekleştirilmiş, stokiyometrik dozda kimyasal ilavesiyle %63 olan amonyak gideriminde %18 artış grlmştir. Evsel atıksularda stokiyometrik üstü doz uygulamasıyla verimde bir artış görülmemiştir.

Deri endüstrisi atıksularında stokiyometrik dozun %20 üzerinde magnezyum ve fosfor ilavesiyle amonyak gideriminde belirgin bir artış görülmemiştir, ancak diğer bir numunede magnezyumun %30 daha fazla ilavesi amonyak giderme verimini %96'ya yükseltmiştir (Tünay ve diğ., 1999).

Maekawa ve diğ. (1995), yaptıkları çalışma ile domuz endüstrisi atıksularında C/N oranını artırmak amacıyla MAP ktrmesi uygulamışlardır. Bu çalışmada stokiyometrik dozun %10 altında magnezyum ve fosfor ilavesiyle %90 amonyak giderme verimi elde edilerek C/N oranı 1.98'den 8'e yükseltilmiş ancak fosfor giderimi sağlanamamıştır. NH₄/PO₄/Mg oranı 1/0.6/0.9 olarak gerçekleştirilen MAP ktrmesi ile amonyak ve fosfor giderme verimi sırasıyla %79-87 ve %40-89 olarak

belirlenmiştir. MAP çöktürmesi sonucu uygulanan kesikli havalandırma ile %91 toplam azot ve %99 amonyak giderimi sağlanmıştır, %60 oranında fosfor giderimi ise ancak %3'lük CaCl_2 ilave edildiğinde elde edilebilmektedir.

Siegrist (1996), anaerobik çamur çürütücü üst fazında, seri bağlı 3 reaktör kullanarak MAP çöktürmesi uygulaması gerçekleştirmiştir. Söz konusu uygulamada magnezyum kaynağı olarak MgO ve fosfor kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılmıştır. Üretilen CO_2 'nin sıyrıldığı 1. reaktöre H_3PO_4 ilavesi, 2. reaktöre ise Mg ilavesi yapılmış ve bu ünite de amonyakın %70'i giderilmiştir. 3. reaktörde ise NaOH ile pH 9'a ayarlanmaktadır. Magnezyumun %30 stokiyometrik üstü ilave edildiği bu sistemde %85-90 amonyak giderme verimi elde edilmiştir.

Dempsey (1997) yaptığı çalışmada MAP çöktürmesi ile %95 oranda NH_4^+ giderimi sağlanmasının ancak stokiyometrik üstü Mg ve PO_4^{3-} ilavesi ile mümkün olduğunu belirtmiştir. Bu durumda karşılaşılan en önemli sorun MgPO_4 oluşumu ile çıkış suyunda yüksek konsantrasyonda çözünmüş fosfor bulunması olarak gösterilmiştir. Burada en uygun yol fosforun stokiyometrik dozun altında beslenmesi şeklinde ifade edilmiştir. Aynı çalışmada Ca^{2+} gibi atıksu yapısında bulunan bazı bileşenlerin de MAP çöktürmesi üzerinde etkili olduğu vurgulanmıştır.

Gübre endüstrisi atıksularında gerçekleştirilen bir çalışmada magnezyum kaynağı olarak potasyum magnezyum fosfat (K-Mag) ve fosfor kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılmıştır. Bu sistemde sırasıyla magnezyum ve fosforun stokiyometrik doz üzerinde ilave edilmesiyle amonyak giderme veriminde artış elde edilememiştir. Ayrıca fosforun stokiyometrik doz üzerinde ilave edilmesiyle çıkış atıksuyunda fosfor konsantrasyonu artış gözlenmiştir (Arnold ve Wolfram, 1975).

Reaksiyon süresinin MAP çöktürmesi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen bir çalışmada 10 dakikalık sürenin reaksiyon oluşması için yeterli olduğu, bu sürenin 60 dakikayı aştığı durumlarda MAP katısının çözünmesinden dolayı fosfor konsantrasyonunda az miktarda artış meydana geldiği belirtilmiştir (Shin ve Lee, 1997). Zdybiewska ve Kula (1991) tarafından yürütülen çalışmada, kok ve azot endüstrisi atıksularına MAP çöktürmesi uygulanmış, çalışmada reaksiyon süreleri 5-30 dakika arasında seçilmiş ve optimum reaksiyon süresini 25 dakika olarak belirlenmiştir. Rettmer (1991) yaptığı çalışmada MAP çöktürmesi için gerekli olan reaksiyon süresinin 10 ile 40 dakika arasında olduğu sonucuna varmıştır.

MAP çöktürmesinde sisteme ilave edilen kimyasallar çok çeşitlidir. Magnezyum ve fosfor kaynağı olarak kullanılan kimyasallar ulaşılan verim ve işletme maliyeti açısından oldukça önem taşımaktadır. Literatürde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ ve MgO kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Zdybiewska ve Kula (1991), evsel atıksu ile azot ve kok endüstrisi atıksularında magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2$ ve MgO kullanarak MAP çöktürmesi gerçekleştirmişlerdir. Bu uygulamada $MgCl_2$ yerine MgO kullanılması durumunda endüstriyel atıksularda proses veriminde azalma görülürken, evsel atıksularda herhangi bir değişim görülmemiştir.

MAP çöktürmesinde en büyük sınırlama maliyettir, dolayısıyla makul ve etkili Mg kaynağı geliştirilmelidir. Mg kaynağı olarak deniz suyu, bittern ve $MgCl_2$ kullanıldığında sırasıyla %72, %62 ve %83 amonyak giderimi sağlanmıştır. Deniz suyu ve bittern $MgCl_2$ ile benzer verimde amonyak giderme kapasitesine sahiptir. Fosfor giderme verimleri dikkate alındığında (Ca^{2+} gibi diğer metal iyonlarının etkisiyle) bittern %99 ile en yüksek verime sahiptir. Deniz suyunun taşıma maliyeti söz konusu olduğundan bittern'in en uygun Mg kaynağı olduğu belirlenmiştir (Shin ve Lee, 1997).

MAP çöktürmesinde temel olarak alkali fosfat ve magnezyum tuzları kullanılmaktadır, ancak bu durumda atıksuyun tuzluluk oranında artış görülecektir. Bunu önlemek için H_3PO_4 ve MgO kullanılması önerilmektedir. MgO yavaş çözündüğünden pH'daki yükselme daha uzun zaman almakta, çökeleğin saflığı ve susuzlaştırılabilme özellikleri iyileşmektedir. Ayrıca MgO , pH tamponlama kapasitesini arttırmakta ve MAP çöktürmesi için gerekli magnezyum ihtiyacını karşılamaktadır (Rettmer, 1991; Dempsey, 1997). Magnezyum kaynağı olarak potasyum magnezyum sülfat kullanıldığı durumda yüksek amonyak giderme verimleri elde edilmekle birlikte atıksu potasyum yönünden kirlenmektedir, bu yüzden $MgSO_4$ kullanımı tavsiye edilmiştir (Arnold ve Wolfram, 1975).

Literatürde MAP çöktürmesi sonucu oluşan çökeleğin morfolojik yapısı ve içeriğinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüş çalışmalar yer almaktadır. Arnold ve Wolfram (1975) MAP çöktürmesi sonucu elde edilen çökeltiyeye santrifüj işlemi uygulamışlardır. Santrifüj uygulamasıyla 3 faz oluşmuştur. Yapılan çalışmalar MAP katısının orta tabakada oluştuğunu göstermiştir. Saf MAP katısının teorik olarak %5.7'si N, %28.5'i P_2O_5 ve %9.7'si Mg'den oluşmaktadır. Deneysel olarak bulunan

N ve P_2O_5 ise sırasıyla %4.8 ve %24'tür. Rettmer (1991), atıksularda Ca^{2+} , $Ca_5(PO_4)_3OH$, di kalsiyum fosfat ve orto kalsiyum fosfat gibi maddeler bulunduğunu ve bunların MAP ile birlikte çöktüklerinden MAP kristalinin içeriğinin saf çözeltiden elde edilen MAP çökeleğinden farklı olduğunu göstermiştir. Söz konusu çalışmaya ilişkin bulgular, Tablo 2.8'de gösterilmiştir.

Tablo 2.8 MAP Katısının Teori ve Pratikteki İçeriği (Rettmer, 1991)

Parametreler (%)	P_2O_5	MgO	N	Ca	K	KOİ
MAP (Pratik)	30.6	18.1	4.9	1.6	0.3	0.2
MAP (Teori)	28.5	16.4	5.7	-	-	-

MAP çökeleğinin partikül boyut dağılımını incelendiğinde artan pH ile çökeltinin boyutlarının arttığı ancak magnezyum dozajının çökeltinin boyutuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarla çökeltinin magnezyum ve fosfor kristallerinden oluşan MAP olduğu, hegzagonal ya da uzun dikdörtgen şekilde beyaz renkli tozlardan oluştuğu bulunmuştur. MAP çökeleği içindeki P/Mg oranı 1.8 olarak belirlenmiştir, teorik olarak bu değer 1.3'tür. Teori ile pratikteki bu farklılıktan fazla Mg ilavesi yapılmalıdır.

MAP çöktürmesi sonucu elde edilen çökeltinin gübre olarak kullanılması ya da farklı işlemlere tabi tutularak MAP çöktürmesinde kullanılması prosesin maliyetinin düşürülmesi açısından oldukça önem taşımaktadır. Rettmer (1991), evsel atıksulardaki amonyak ve fosforu gidermek için MAP çöktürmesi uygulamış ve prosesin maliyetini nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi ile kıyaslamışlardır. Magnezyum ve fosfor kaynağı olarak MgO ve H_3PO_4 kullanılması durumunda arıtma maliyeti her iki proses için 42 DM/ m^3 atıksu olarak gerçekleşmektedir. Ancak MAP çöktürmesi ile elde edilen gübre satılabilmekte ve elde edilen gelir proses maliyetini yarı yarıya azaltmaktadır.

MAP çöktürmesinde kullanılan reaktanların miktarca azaltılması için MAP katısının amonyak uçurularak tekrar kullanılması amaçlanmıştır. Bu işlem için gerekli sıcaklık ve sürenin belirlenmesi amacıyla filtrasyon ile ayrılan katı çökelek farklı sıcaklıklarda 24 saat süre ile ısıtılmış ve amonyak uçurulmuştur. Rejenerasyon işlemi 50-250°C'de gerçekleştirilmiştir. 50°C'de amonyak %98 oranında uçurulabilmektedir, dolayısıyla rejenerasyonda yüksek sıcaklıklara ihtiyaç kalmamaktadır. Rejenerasyona uğrayan çökelti amonyak konsantrasyonu 1000 mg/l olan solüsyona ilave edilmiş,

önce HCl ilavesiyle pH 1-2 arasına düşürülerek çöktürmenin çözünmesi sağlanmış, daha sonra pH 9-10 arasına yükseltilmiştir. Elde edilen sonuçlar rejenerasyona uğramış çökeleğin MAP çöktürmesi amacıyla kullanılabilceğini göstermiştir. Rejenerasyon sıcaklığındaki artış MAP katısı ihtiyacını azalmaktadır, ayrıca her durumda karıştırma süresinin uzunluğu verimi artırmaktadır (Stefanowicz ve diğ., 1992).

2.2.3 Deri Endüstrisinde Magnezyum Amonyum Fosfat Çöktürmesi Uygulamaları

Deri endüstrisi atıksuları bünyesinde yüksek konsantrasyonda azot bulundurduğundan MAP çöktürmesi açısından oldukça uygundur. Ancak buna rağmen literatürde yapılmış olan çalışmalar oldukça az ve dar kapsamlıdır. Bu çalışmalar kaynak bazında MAP çöktürmesi uygulamasıyla toplam atıksulardaki azot yükünün azaltılması ya da MAP çöktürmesinin biyolojik arıtılabilirliğe olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

Kolçak (1999), yaptığı çalışmada orta ölçekli bir deri üretim fabrikasından kaynak bazında aldığı numuneleri debileri oranında birleştirmiş ve kompozit numunede farklı arıtma prosesleri uygulamıştır. Kompozit numunede ilk olarak sülfür oksidasyonu ve rekarbonasyon uygulanmıştır, bu işlemler ile amonyak konsantrasyonu 3319 mg/l'den 1521 mg/l'ye indirilmiştir. Bu proses sonucunda atıksudaki kalsiyumun fosfat ile çökelek oluşturacağı dikkate alınarak kalsiyum ve amonyak için stokiometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. pH 8'de gerçekleştirilen uygulama ile girişte 1521 mg/l olan amonyak konsantrasyonu %93.6 verimle 96 mg/l'ye indirilmiştir. KOİ ve TKN giderme verimleri ise sırasıyla %34 ve %42'dir. Aynı çalışmada 2. arıtma alternatifi olarak sülfür oksidasyonu sonrası direkt MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Sülfür oksidasyonu ile amonyak konsantrasyonu 3319 mg/l'den 1797 mg/l'ye düşürülerek %45 verim elde edilmiştir. 3 farklı alternatifi söz konusu olduğu MAP çöktürmesinde ilk olarak atıksudaki Ca'nın ihmal edildiği, ikinci olarak atıksudaki Ca'nın $Ca_3(PO_4)_2$ çökeleği oluşturacağı kabulüyle fosfat ilaveleri yapılmıştır. Üçüncü durumda atıksudaki amonyak ve fosfat konsantrasyonuna eşdeğer fosfat ilavesi yapılmıştır. pH ayarı için NaOH kullanılmış ve deneyler pH 8'de gerçekleştirilmiştir. Girişte 1797 mg/l olan giriş amonyak konsantrasyonu MAP çöktürmesi sonrası sırasıyla 312, 244 ve 150 mg/l elde edilmiştir, amonyak giderme verimi % 82-92 arasındadır. KOİ ve TKN giderme verimi sırasıyla %48-65 ve %60-65 aralığındadır. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi

atıksuya ilave edilen fosfat konsantrasyonu arttıkça amonyak giderme verimi de artış göstermektedir. Ancak bu durumda çıkış akımındaki fosfor konsantrasyonu artmaktadır ki birinci durumda çıkış fosfor konsantrasyonu 16 mg/l iken üçüncü durumda 194 mg/l'ye yükselmektedir. Aynı fabrikadan farklı zamanlarda alınan numunelerde de MAP çöktürmesi uygulanmıştır. pH 7.75'te kompozit numuneye doğrudan MAP çöktürmesi uygulanmış çıkış amonyak konsantrasyonu %89 verimle 404 mg/l elde edilmiştir. Aynı numunede magnezyum ve fosfatın %8 stokiyometrik altı ilavesi ile 6.5-9.5 pH aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde amonyak giderme verimi yaklaşık %10 azalma göstermiştir.

Kompozit numune üzerinde ayrıca kademeli arıtma işlemi uygulanmıştır. Anyonik polielektrolit ilavesiyle krom çöktürmesi gerçekleştirilen atıksularda krom konsantrasyonu 75 mg/l'ye düşürülmüştür. Çöktürme sonrası üst fazdan alınan numunelerde MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Stokiyometrik dozda pH 8'de gerçekleştirilen MAP çöktürmesiyle amonyak konsantrasyonu 3389 mg/l'den 239 mg/l'ye düşürülmüş ve %93 verim elde edilmiştir. Çıkışta krom konsantrasyonu 0.5 mg/l'dir ve krom giderme verimi > %99 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalar yüksek konsantrasyondaki Ca^{2+} 'nın MAP çöktürmesinin veriminde azalma meydana getirdiğini göstermiştir (Kolçak, 1999).

Zengin (2001), yaptığı çalışma ile büyükbaş hayvan derilerinden vidala üretimi yapan bir fabrikadan kaynak bazında numune alımı gerçekleştirmiş ve kompozit numuneye MAP çöktürmesi uygulamasıyla atıksudaki amonyağın giderimini ve MAP çöktürmesinin biyolojik arıtılabilirliğe olan etkisini incelemiştir. pH 9.5'te ve stokiyometrik dozda Mg ve fosfat ilavesi ile MAP çöktürmesi uygulamasında amonyak konsantrasyonu 649 mg/l'den 139 mg/l'ye düşürülerek %79.8 verim elde edilmiştir. Aynı deneyde %55 TKN ve %40 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.

MAP çöktürmesinde pH'nın etkisini incelemek amacıyla da deneyler yürütülmüştür. Reaksiyon süresi 15 dakika olarak seçilmiş ve pH 7.5-9.0 arasında gerçekleştirilen deneylerle girişte 1076 mg/l olan giriş amonyak konsantrasyonu artan pH ile sırasıyla 208, 176, 154 ve 137 mg/l olarak belirlenmiştir. Maksimum amonyak giderme verimi %87'dir ve pH 9'da elde edilmiştir. pH'nın yükselmesiyle amonyak ve fosfat gideriminde artış görülürken TKN ve KOİ gideriminde önemli bir değişim olmamıştır. Yapılan tüm deneylerde fosfat dozlaması atıksudaki kalsiyumun fosfat

ile bileşik oluşturacağı dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir Aynı çalışmada, farklı dönemlerde aynı fabrikadan kaynak bazında alınan numuneler debileri oranında birleştirilerek kompozit numune elde edilmiştir. Havalandırma işlemine tabi tutulan numunelerde sülfür konsantrasyonu 240 mg/L den 46 mg/l'ye indirilerek %80 verim elde edilmiştir. Daha sonra bu numuneye basit çöktürme uygulanmıştır. Basit çöktürme ile %26 KOİ, %47 TKN ve %66 krom giderimi sağlanmıştır. Reaksiyon süresinin 1 gün olduğu ve pH 9'da gerçekleştirilen MAP çöktürmesiyle amonyak konsantrasyonu 782 mg/l'den 91 mg/l'ye düşürülerek % 88.4 verim elde edilmiştir. KOİ ve TKN giderme verimleri sırasıyla %37 ve %64'tür. Çıkış akımındaki krom konsantrasyonu 1.6 mg/l olarak belirlenmiştir.

Tünay ve diğ. (1997), deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesi uygulamıştır. Birleştirilmiş atıksularda yapılan çalışmalarda optimum pH'nın 9 olduğu ve amonyak giderme veriminin genellikle %75'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Kalsiyumdan kaynaklanan girişim aşırı fosfat ilavasi ile karşılanmıştır. Stokiyometrik dozlarda ve pH 9'da amonyak giderme verimi %82'dir. Stokiyometrik dozun üzerindeki uygulamalarda (%20) amonyak giderme verimi belirgin bir artış göstermiştir. $FeCl_3$ ve alum ilaveleri ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde verimde bir artış görülmemiştir. Çalışmada ayrıca, kaynak bazlı numunelerde yapılan deneylerde atıksudaki kalsiyumun $Ca_3(PO_4)_2$ çökeleği oluşturacağı kabulüyle stokiyometrik dozlarda magnezyum ve fosfor ilavesi yapılmıştır, bu durumda yüksek amonyak giderimi elde edilmiş ancak yüksek fosfor konsantrasyonu ile karşılaşmıştır. Yapılan bir diğer uygulama atıksudaki kalsiyumun dikkate alınmadığı ya da kalsiyumun fosforla farklı çökelekler oluşturacağı kabul edilerek fosfor ilavesinin yapıldığı MAP çöktürmesi uygulamasıdır. Her üç durumda da çıkış amonyak konsantrasyonları oldukça yüksektir ki bu durumun atıksuyun iyonik gücü ve oluşan kompleks türlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

MAP çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularına uygulanmasında genellikle iyi sonuçlar elde edilmiştir, birleştirilmiş atıksularda çöktürme standart arıtma yöntemi olduğundan MAP çöktürmesi ilave ekipman gerektirmeden sadece kimyasal madde ilavesiyle uygulanabilmektedir. Literatürde farklı endüstriler için uygulanmış olan MAP çöktürmesi uygulamaları ve elde edilen amonyak giderme verimleri Tablo 2.9'da gösterilmiştir.

Tablo 2.9 Literatürde Yer Alan MAP Çöktürmesi Uygulamaları

Endüstri	Kullanılan Reaktantlar	Stok. oran $\text{NH}_4/\text{PO}_4/\text{Mg}$	pH	Reaksiyon süresi (dk)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/l)			Referans
					Giriş	Çıkış	Verim (%)	
Kök	$\text{MgCl}_2, \text{KH}_2\text{PO}_4$	1/1/1	10.5	30	150	26	82.6	Shin ve Lee, 1997
Evsel	$\text{MgCl}_2, (\%85) \text{H}_3\text{PO}_4$	1/1/1	9.5	25	70	44.1	37	Zdybiewska ve Kula, 1991
	$\text{MgO}, (\%85) \text{H}_3\text{PO}_4$	1/1/1	9.5	25	150	79.5	47	
Azot		1/1/1	9.5	25	170	64.6	63	
Gübre	$\text{K-Mag}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{CaO}$	1/1/1	11.2	30	625	312	50	Arnold ve Wolfram, 1975
	$\text{K-Mag}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaOH}$	1/0.92/1	8.2	30	625	25	96	
Sentetik Numune	$\text{MgCl}_2, \text{Na}_2\text{HPO}_4$	1/1/1	8.5	-	1800	195	89	Tünay ve diğ., 1997
		1/1/1	9.6	-	1800	96	95	
		1/1/1	8.5	-	200	25	87.5	
		1/1/1	9.3	-	200	24	88	
Çöp Sız. Suyu	$\text{MgCl}_2, \text{Na}_2\text{HPO}_4$	1/1/1	8.0	1 hafta	2365	217	91	Kabdaşlı ve diğ., 2000
		* 1/1.02/1	7.5	1 hafta	2170	185	91	
Domuz	-	1/0.9/0.9	7.5	60	2500	519	79	Maekawa ve diğ., 1995
Deri	$\text{MgCl}_2, \text{Na}_2\text{HPO}_4$	1/1/1	8.5	-	575	122	79	Zengin, G.E., 2001
Deri		1/1/1	9.0	-	575	109	81	
Deri		1/1/1	9.5	-	575	92	84	
Deri		1/1/1	9.0	15	1076	137	87	
Deri		1/1/1	9.0	1 gün	782	91	88	
Deri**	$\text{MgCl}_2, \text{Na}_2\text{HPO}_4$	1/ NH_3 +Ca/1	8	2 gün	1521	96	93.6	Kolçak, S., 1999
Deri		1/1/1	7.8	2 gün	1797	312	82	
Deri		1/ NH_3 +Ca/1	8.1	2 gün	1797	244	86	
Deri		1/ NH_3 +Ca/1	8	2 gün	1797	150	92	

* 500 mg/l FeCl_3 ilave edilmiştir.

**S²⁻ oksidasyonu ve rekarbonizasyon uygulanmış atıksu.

3. MAGNEZYUM AMONYUM FOSFAT ÇÖKTÜRMESİNİN DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDAKİ YERİ

Deri endüstrisi atıksuları bünyesinde bulunan çok çeşitli ve yüksek konsantrasyonlardaki kirletici maddeler nedeniyle arıtılması oldukça zor olan atıksulardır. Bu yüzden deri endüstrisi atıksularının arıtımında çok kademeli arıtma sistemlerinin kullanılması gerekmektedir. Organik madde giderimi için seçilen arıtma sistemleri genellikle tanımlıdır ve uygulamada önemli sorunlarla karşılaşmamaktadır. Deri endüstrisi atıksularının yapısında bulunan yüksek konsantrasyondaki toksik maddeler nedeniyle azot gideriminde biyolojik yöntemlerin kullanımı oldukça güçtür ve yüksek amonyak konsantrasyonu nedeniyle nitrifikasyon prosesi verimli şekilde işletilememektedir. Magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesi yüksek konsantrasyonda amonyak içeren deri atıksularında uygulanabilmektedir (Tünay, 1997).

Deri endüstrisi atıksuları ayrılmış akımlar ve toplam atıksular olarak iki farklı şekilde arıtmaya tabi tutulmaktadır. Akım ayırımı söz konusu olduğunda krom ve sülfür içeren atıksular ayrı ayrı ön işlem görmekte ve birleştirilen atıksular diğer arıtma kademelerinden geçmektedir. Akım ayırımı hem geri kazanıma olanak sağlaması hem de arıtmayı daha verimli hale getirmesine karşın genellikle uygulanmamaktadır. Akım ayırımı ile ön arıtmaya uğrayan atıksular birleştirildikten sonra toplam atıksulara basit ya da kimyasal çöktürme uygulanmaktadır. Akım ayırımının söz konusu olmadığı durumlarda birleştirilmiş atıksularda kimyasal çöktürme uygulaması zorunlu olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda amonyak içerdiğinden MAP çöktürmesi için uygun atıksulardır. Ayrıca deri endüstrisi atıksuları çok kademeli arıtma gerektirdiğinden MAP çöktürmesi için birçok alternatif bulunmaktadır. Deri endüstrisi atıksularında esas arıtma kademesi biyolojik arıtmadır. Dolayısıyla MAP çöktürmesinin biyolojik arıtmadan önce ya da sonra uygulanması durumu ayrı ayrı

değerlendirilmelidir. Bu hususlar dikkate alınarak MAP çöktürmesi uygulama alternatifleri aşağıda sıralanmıştır. Bunlar;

- ham numuneye doğrudan MAP çöktürmesinin uygulanması,
- basit çöktürülmüş atıksuya MAP çöktürmesi uygulaması,
- ham numuneye kimyasal madde takviyeli olarak MAP çöktürmesi uygulanması,
- biyolojik olarak arıtılmış atıksuya MAP çöktürmesi uygulaması

şeklindeir.

Birinci uygulama, ham numuneye doğrudan MAP çöktürmesi uygulamasıdır. MAP çöktürmesi yüksek pH'da gerçekleştirildiğinden krom giderimi oldukça yüksektir. Ham numuneye MAP çöktürmesi uygulamasıyla amonyağın yanında yüksek miktarda partiküler formda organik madde ve krom giderimi sağlanabileceği ve MAP çöktürmesi sonrası atıksuyun azot muhtevasının prosesi takip eden biyolojik arıtmadaki mikroorganizmaların azot ihtiyacını karşılayacak düzeyde olacağı düşünülmektedir. Ancak MAP çöktürmesi ile organik azot giderimi oldukça sınırlı olduğundan organik azot hidrolize uğrayarak amonyak azotuna dönüşecek ve biyolojik arıtma çıkışında yüksek amonyak konsantrasyonları ile karşılaşılabilir. MAP çöktürmesi sonucu oluşan çökelek aynı zamanda çökebilen katı maddeleri içereceğinden geri kazanım potansiyeli azalmaktadır.

İkinci uygulama basit çöktürülmüş atıksulara MAP çöktürmesi uygulamasıdır. Deri endüstrisi toplam atıksularının pH'sı 7-8 civarındadır ve bu pH'da basit çöktürme ile yüksek miktarlarda krom ve çökebilen katı madde giderimi sağlanabilmektedir. Basit çöktürme prosesi krom ve çökebilen katı madde giderimi sağlanarak atıksuyun kirlilik yükünün azaltılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu durum MAP çöktürmesi ile ham numunedeki uygulamalardan farklı olarak daha temiz bir çökelek eldesi ve çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyelinde artış sağlayacağı düşünülmektedir.

Ham numuneye kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamasıyla, ilave edilen koagülanın yardımıyla atıksuda partiküler formda bulunan kirleticiler ile krom ve sülfür gibi atıksuyun yapısında bulunan toksik maddelerin büyük ölçüde uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Atıksuda yüksek konsantrasyonda organik azotun bulunması durumunda biyolojik olarak arıtılmış atıksulara MAP çöktürmesi uygulaması en uygun alternatif olarak

görülmektedir. Biyolojik arıtma ünitesinde organik azot hidroliz ile amonyak azotuna dönüştüğünden nitrifikasyonun uygulanmadığı biyolojik olarak arıtılmış atıksularda sorunlu tek parametre amonyaktır. Bu uygulamada amonyanın MAP çöktürmesiyle giderilmesi sonrası toplam azot parametresi açısından deşarj standartlarının sağlanabilirliği araştırılmıştır. Biyolojik arıtma ünitesinden çıkan atıksular organik ve askıda katı madde içermediğinden oluşan çökelti yüksek geri kazanım potansiyeline sahiptir.

MAP çöktürmesi üzerinde etkili birçok parametre vardır. Atıksuyun yüksek konsantrasyonda kalsiyum içermesi MAP çöktürmesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Kalsiyum atıksudaki fosfor ile çözünürlüğü az olan katı faz oluşturabileceğinden MAP çöktürmesi için gerekli fosfor miktarını ve dolayısıyla proses verimini azaltmaktadır. Bu yüzden MAP çöktürmesi için gerekli fosfor miktarının belirlenmesinde kalsiyumun dikkate alınması gereklidir.

Atıksudaki alkalinite MAP çöktürmesi açısından oldukça önemlidir. Ortamda alkalitenin bulunması ile MAP çöktürmesi üzerinde olumsuz etki yaratan Ca iyonlarının bir kısmı CO_3^{2-} ile çökelebileceği, dolayısıyla MAP çöktürmesi için gerekli fosfor miktarının azalacağı ve prosesin veriminde artış görüleceği düşünülmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneyisel Çalışmanın Planlanması

Bu çalışmanın amacı, deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat (MAP) çöktürmesiyle amonyak giderimi ile ilgili uygulama esaslarının belirlenmesi ve MAP çöktürmesinin farklı arıtma kademelerinde uygulanması ile azot giderimi açısından söz konusu atıksular için en uygun arıtma düzeninin ortaya konmasıdır. Deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında çok kademeli arıtma sistemleri kullanıldığından arıtma tesisi üzerinde MAP çöktürmesi prosesinin uygulanabileceği yerler çok çeşitlidir. Bölüm 3'te yapılan açıklamalar çerçevesinde aşağıdaki MAP çöktürmesi uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Biyolojik arıtma öncesi gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamaları,

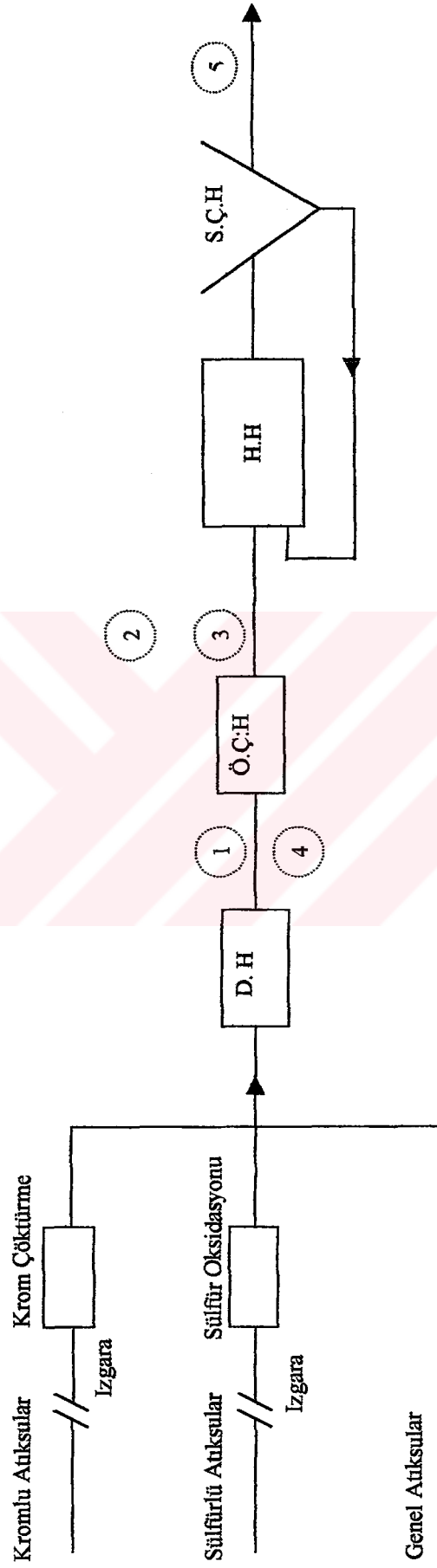
- Ham numuneye MAP çöktürmesi uygulaması,
 - Basit çöktürülmüş atıksulara MAP çöktürmesi uygulaması,
 - Ham numuneye kimyasal madde takviyeli olarak MAP çöktürmesi uygulaması
- şeklindedir.

Şekil 4.1'de deri endüstrisi atıksu arıtma tesisi üzerinde MAP çöktürmesinin uygulanabileceği yerler gösterilmiştir.

Tüm çalışmalarda MAP çöktürmesi ile ilgili temel değişken olan pH'nın amonyak gideriminde optimum değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ham numune üzerinde yürütülen deneylerle MAP çöktürmesinin amonyak ile birlikte atıksuda yüksek konsantrasyonlarda bulunan organik ve askıda katı madde giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İkinci uygulama olarak basit çöktürülmüş atıksulara MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Deri endüstrisi atıksuları nötr pH civarındadır ve bu pH değerleri krom giderimi

Şekil 4.1 Deri Endüstrisi Atıksuları Standart Arıtma Şeması



1. Dengeleme Sonrası MAP Çöktürmesi Uygulaması
2. Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Uygulaması
3. Polielektrolit İlaveli Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Uygulaması
4. Kimyasal Madde Takviyeli MAP Çöktürmesi Uygulaması
5. Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksulara MAP Çöktürmesi Uygulaması

açısından oldukça uygundur. Bu durumda hem MAP çöktürmesi prosesine giren atıksuyun kirletici madde konsantrasyonunun azalacağı hem de proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanım potansiyelinin artacağı düşünülmektedir.

Kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamaları amonyağın yanında atıksudaki partiküler formdaki kirleticilerin büyük ölçüde giderimini sağlamak amacıyla yürütülmüştür.

Biyolojik olarak arıtılmış atıksulara MAP çöktürmesi iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Bunlar;

- Atıksudaki organik azotun hidroliz ile amonyak azotuna dönüşümünü sağlayacak bir ön biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulaması
- Esas biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulaması

şeklindedir.

Nitrifikasyonun uygulanmadığı biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi ile atıksudaki amonyak ve KOİ'nin giderimi incelenerek MAP çöktürmesinin nihai arıtma ünitesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.2 Materyal ve Metot

Tüm deneyler laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar büyükbaş ve küçükbaş hayvan derisi işleyen küçük ve orta ölçekteki deri fabrikalarının oluşturduğu İstanbul Tuzla Organize Sanayi Sitesi'nin Atıksu Arıtma Tesisi dengeleme havuzu girişinden alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Basit çöktürme işlemleri Imhoff hunisinde gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilaveli çöktürme işlemlerinde CP 400 katyonik polielektrolit kullanılmıştır. Jar-Test düzeneğinin kullanıldığı bu uygulamada polielektrolit ilavesi sonrası atıksu 2 dakika hızlı ve 20 dakika yavaş karıştırma işlemine tabi tutulmuş, 30 dakika çöktürme sonrası üst fazdan alınan numunelerde MAP çöktürmesi deneyleri yürütülmüştür.

MAP çöktürmesi deneyleri 500 ml'lik erlenlerde yapılmış, girişimlerin önlenmesi amacıyla erlenlerin üstü film ile kaplanmıştır. MAP çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve fosfat kaynağı olarak da $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$

kullanılmıştır. MAP çöktürmesi sonrası süzme işlemleri için 0.45µm membran filtre ve Millipor süzme düzeneği kullanılmıştır. Tüm deneylerde pH ayarı için NaOH kullanılmıştır. Kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesinde FeCl₃.6H₂O ve sodyum bentonit kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

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

Metal ölçümleri için UNICAM 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. KOİ dışındaki tüm deneyler Standart Metodlara uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde KOİ konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda ISO yöntemi (6060-1986), KOİ konsantrasyonun 150-300 mg/l arasında ve klorür konsantrasyonu 1000 mg/l'den büyük olduğu durumlarda ise DIN yöntemi (38409 / H 41-2) kullanılmıştır.

4.3 Deneylerin Yürütülüşü

Polielektrolit ilaveli basit çöktürme işlemleri 3 l'lik cam reaktörlerde ve Jar-Test düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

MAP çöktürmesi deneylerinde optimum pH'nın belirlenebilmesi amacıyla geniş bir pH aralığında çalışılmıştır. pH 7.5-9.5 aralığında gerçekleştirilen deneylerde kimyasal madde ilaveleri yapıldıktan sonra 3 saat karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu süre sonunda pH'da ± 0.1 birim değişim söz konusu ise pH tekrar ayarlanıp karıştırmaya 30 dakika devam edilmiştir.

Farklı zamanlarda tesisten alınan atıksu numunelerinin karakteri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 İstanbul Tuzla Organize Sanayi Atıksu Karakterizasyonu

Parametre	Birim	I. Numune	II. Numune	III. Numune
pH	-	7.241	7.352	7.497
Top. KOİ	mg/l	2305	4490	3450
Çöz. KOİ	mg/l	1485	2235	2205
NH ₃ -N	mgN/l	96	86	209
Çöz. TKN	mg/l	121	166	242
Top. TKN	mg/l	160	225	329
PO ₄ -P	mgP/l	2.50	7.68	3.56
Ca ²⁺	mg/l	185	265	344
Mg ²⁺	mg/l	82	83	27.7
AKM	mg/l	1130	1980	2200
UAKM	mg/l	585	1160	1165
S ²⁻	mg/l	60	64	58
Top. Cr	mg/l	86	54	Ö.Y.
Cl ⁻	mg/l	5335	5998	Ö.Y.

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

4.4 DeneySEL Çalışma Sonuçları

Deri endüstrisi farklı arıtma kademelerindeki atıksulara MAP çöktürmesi uygulamasıyla elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

•Planlanan deney programı çerçevesinde öncelikle ham numuneye MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Numune I üzerinde pH 7.5-9.0 arasında amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesiyle MAP çöktürmesi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Bu deneyde atıksudaki kalsiyumun fosfat ile Ca₃(PO₄)₂ olarak çökelebileceği dikkate alınarak kalsiyum ve amonyak stokiyometrisine eşdeğer fosfat ilave edilmiştir.

Tablo 4.2 Numune I’e Uygulanan MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	pH			
			7.5	8.0	8.5	9.0
Top. KOİ	mg/l	2305	1250	1155	1140	1165
Çöz. KOİ	mg/l	1485	840	920	980	972
NH ₃ -N	mgN/l	119	81	43	39	37
Çöz. TKN	mg/l	147	96	56	51	46
PO ₄ -P	mgP/l	2.44	28.1	20.5	26.9	29.3
Çöz. Ca ²⁺	mg/l	186	169	146	94	55
Çöz. Mg ²⁺	mg/l	82	72,5	96,9	71,4	57,5
Cl ⁻	mg/l	5335	6500	6500	6500	6500
Top. Cr	mg/l	86	19.2	15.5	12.2	12.7

Benzer bir uygulama Numune II üzerinde yürütülmüş ancak bu durumda atıksudaki mevcut magnezyum dikkate alınmamıştır. pH 7.5-9.0 arasında atıksudaki kalsiyumun fosfat ile $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökelebileceği dikkate alınarak kalsiyum ve amonyak stokiyometrisine eşdeğer fosfat ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamasında elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Numune II'ye Uygulanan MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
pH	-	7.241	7.625	8.012	8.537	9.048
Top. KOİ	mg/l	6145	2200	2105	2115	2150
Çöz. KOİ	mg/l	1914	1710	1700	1700	1710
NH ₃ -N	mgN/l	142	58	45	42	35
Çöz. TKN	mg/l	174	79	71	68	62
Top. TKN	mg/l	314	100	90	76	73
AKM	mg/l	3615	930	1080	920	1010
UAKM	mg/l	2080	200	190	205	180
S ²⁻	mg/l	48	29	24	21	20
Çöz. Cr	mg/l	0.64	0.17	0.04	0.04	0.11
Çöz. Mg	mg/l	83	92	92	62	56
Çöz. Ca	mg/l	265	54	50	34	30
PO ₄ -P	mgP/l	6.6	100	77	56	42

•Basit çöktürmenin atıksu karakteri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0.5-4 saat aralığında değişen bekleme sürelerinde basit çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Basit çöktürme sonucu elde edilen kirletici parametre konsantrasyonları ve giderme verimleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Deri endüstrisi atıksularında biyolojik arıtma öncesi MAP çöktürmesinin uygulanabileceği bir diğer adım basit çöktürme sonrası olarak planlanmıştır. Bu amaçla yürütülen çöktürme işlemleri basit çöktürme ve polielektrolit ilaveli çöktürme olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilavesi 10 mg/l CP 400 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilaveli çöktürme sonrası üst fazdan alınan numunelerde pH 7.5-9.0 aralığında MAP çöktürmesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal madde dozajlarının belirlenmesinde atıksudaki mevcut magnezyum dikkate alınmamış, kalsiyumun fosfat ile çökelek oluşturacağı dikkate alınarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ye stokiyometrik fosfat dozu kullanılmıştır. Polielektrolit ilaveli basit çöktürme sonrası pH 7.5-9.0 arasında yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4 Numune II'ye Uygulanan Basit Çöktürmenin Atıksu Karakterine Olan Etkisi

Parametre *	Ham Numune	0.5 saat		1 saat		2 saat		3 saat		4 saat	
		Çıkış Kons.	Giderme Verimi (%)	Çıkış Kons	Giderme Verimi (%)	Çıkış Kons	Giderme Verimi (%)	Çıkış Kons	Giderme Verimi (%)	Çıkış Kons	Giderme Verimi (%)
Top.KOİ	4490	3480	22.4	3450	23.2	3330	25.8	3310	26.3	3240	27.8
Çöz. KOİ	2235	1990	10.9	1985	11.1	2210	1.1	2200	1.6	2190	2.0
Top. TKN	225	210	6.6	208	7.6	208	7.6	204	9.3	204	9.3
Top. Cr ³⁺	68.6	56	18.4	51	25.7	51	25.7	50	27.1	50	27.1
Çöz. Cr ³⁺	1.4	2.50	-	3.2	-	3.1	-	3.4	-	3.5	-
AKM	1980	1805	9.7	1685	16.3	1660	17.7	1650	18.3	1490	27.1
UAKM	1160	980	15.5	900	22.4	890	23.3	850	26.7	840	27.6

* Tüm birimler mg/l'dir.

Tablo 4.5 Numune I'e Polielektrolit İlaveli Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre *	Ham Numune	Poli. İlaveli Çöktürme	pH			
			7.5	8.0	8.5	9.0
Top. KOİ	2305	1255	1025	1030	995	1040
Çöz. KOİ	1485	970	930	985	985	975
NH ₃ -N	96	119	79	49	41	29
PO ₄ -P	2.50	2.50	56	43	29	5
BOİ ₅	Ö.Y.	600	505	485	550	510
Ca ²⁺	185	178	124	64	40	42
Mg ²⁺	82	76.1	175	115	75	54
Cl ⁻	5335	5335	6100	6050	6050	6050
Top. Cr	86	6.28	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.

* Tüm birimler mg/l'dir.

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

Basit çöktürmenin atıksu karakteri üzerine olan etkisi belirlendikten sonra optimum bekleme süresi 1 saat seçilmiş ve MAP çöktürmesi deneyleri Imhoff hunisinde 1 saat bekleme süresi sonunda üst fazdan alınan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Basit çöktürme sonrası MAP çöktürmesi deneyleri atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alındığı ve alınmadığı durum için ayrı ayrı yürütülmüştür. Atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alınmadığı durumda amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesi ile pH 7.5-9.0 arasında MAP çöktürmesi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Fosfor dozu atıksudaki kalsiyumun Ca₃(PO₄)₂ olarak çökelek oluşturabileceği dikkate alınarak belirlenmiştir.

Atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alındığı aynı atıksudaki diğer bir uygulamada amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesi ile pH 7.5-9.0 arasında MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Fosfor dozu önceki uygulamaya benzer olarak atıksudaki kalsiyumun Ca₃(PO₄)₂ olarak çökelek oluşturabileceği dikkate alınarak belirlenmiştir. Elde edilen deney sonuçları Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6 Numune II'ye 1 Saat Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları
(Atıksudaki Mg'nin dikkate alınmadığı durum)

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
pH	-	7.441	7.494	8.011	8.516	9.048
Top. KOİ	mg/l	3440	1860	1855	1835	1900
Çöz. KOİ	mg/l	1870	1630	1535	1630	1585
NH ₃ -N	mgN/l	128	69	56	47	36
Çöz. TKN	mg/l	174	93	82	79	74
Top. TKN	mg/l	210	111	90	86	84
AKM	mg/l	1210	470	660	520	470
UAKM	mg/l	725	160	185	135	155
PO ₄ -P	mgP/l	6.11	94	68	42	30
S ²⁻	mg/l	55	25.9	21.2	20.9	16.5
Top. Cr	mg/l	53.7	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. Cr	mg/l	1.64	0.11	0.28	0.08	0.01
Top. Mg	mg/l	74.8	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. Mg	mg/l	73.6	119	99	66	51
Top. Ca	mg/l	231	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. Ca	mg/l	226	123	104	81	64

Ö.Y. Ölçüm Yapılmadı.

Tablo 4.7 Numune II'ye 1 Saat Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları
(Atıksudaki Mg'nin dikkate alındığı durum)

Parametre	Birim	Basit Çöktürülmüş Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
pH	-	7.252	7.456	8.098	8.526	9.015
Top. KOİ	mg/l	3630	1790	1730	1790	1720
Çöz. KOİ	mg/l	1815	1680	1605	1680	1675
NH ₃ -N	mgN/l	106	90	64	58	49
Çöz. TKN	mg/l	173	129	102	101	99
Top. TKN	mg/l	206	155	122	112	110
AKM	mg/l	1705	950	1120	800	555
UAKM	mg/l	870	240	260	230	205
PO ₄ -P	mgP/l	6.8	88	80	71	67
S ²⁻	mg/l	59	20	19	19	18
Top. Cr	mg/l	56.3	1.6	1.7	2.1	1.6
Çöz. Cr	mg/l	1.5	Ö.Y.	0.4	Ö.Y.	Ö.Y.
Top. Mg	mg/l	62	138	61	42	25.6
Çöz. Mg	mg/l	71	Ö.Y.	40	Ö.Y.	Ö.Y.
Top. Ca	mg/l	224	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. Ca	mg/l	214	58	54	48	44

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

Basit çöktürme sonrası pH 9'da gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde atıksudaki kalsiyumun fosfor ile farklı çökelekler oluşturabileceği dikkate alınarak uygun fosfor dozlamaları yapılmıştır. Tüm uygulamalarda amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ilavesi yapılmıştır. Birinci durumda atıksudaki kalsiyumun fosfor ile çökelek oluşturmayacağı kabulüyle sadece amonyağa stokiyometrik oranda fosfor ilavesinin yapılmıştır. İkinci durumda atıksudaki kalsiyumun $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökelek oluşturacağı, üçüncü durumda da atıksudaki kalsiyumun $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ olarak çökelek oluşturacağı kabulüyle amonyağa stokiyometrik oranda ilave fosfor dozları kullanılmıştır. Dördüncü uygulama temel olarak birinci uygulama ile aynıdır, sadece flokülasyon yardımcısı olarak 1 gr/l sodyum bentonit ilavesi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8 Numune III'e Basit Çöktürme Sonrası MAP Çöktürmesi Sonuçları (pH=9)

Parametre	Ham Numune (mg/l)	1	2	3	4
pH	7.399	9.030	9.057	9.133	9.050
NH ₃ -N	215	57.3	44.9	43.5	65.7
PO ₄ -P	3.56	40.7	228.2	220.9	42.9
STKN	243	81.5	70.4	61.4	75.1
SMg	27.7	5.65	-	-	Ö.Y.
SCa	344	28.1	-	-	Ö.Y.
SKOİ	2595	2515	2540	2685	1225
TCr	0.966	0.307	0.425	0.381	Ö.Y.
Mn	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	Ö.Y.

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

Atıksudaki alkalinite diğer bir ifadeyle ortamın karbonat içeriği kalsiyum ile çözünürlüğü az olan CaCO_3 katı fazını oluşturarak MAP çöktürmesi üzerinde olumsuz etkisi olan kalsiyum girişimini kısmen ortadan kaldırmaktadır. Zira ortamda alkalinite bulunmadığında ilave edilen fosfat kalsiyumla $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökelmekte ve MAP çöktürmesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Ortamda alkalinite bulunmaması durumunda MAP çöktürmesiyle amonyak giderimindeki azalmayı belirlemek amacıyla basit çöktürme uygulamasına tabi tutulmuş Numune III'ün pH'sı 3.5'e düşürülmüş ve 48 saat havalandırılmıştır. Alkalinitesi giderilmiş bu numunede atıksudaki magnezyum dikkate alınarak pH 9'da amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ilavesi yapılarak MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Fosfor dozu atıksudaki kalsiyumun $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çökelek oluşturacağı kabul edilerek belirlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9 pH 3.5'te 48 Saat Havalandırılan Numunede (Numune III) MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	MAP Çıkışı
pH	-	3.510	9.055
NH ₃ -N	mgN/l	251	93,3
PO ₄ -P	mgP/l	5.78	11.25
Çöz. KOİ	mg/l	2505	2443
Ca	mg/l	344	81,42
Mg	mg/l	27.7	93.01
Alkalinite	mgCaCO ₃ /l	-	638
Asidite	mgCaCO ₃ /l	1150	-

•Kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamasında koagülan olarak FeCl₃ kullanılmıştır. 200 mg/l FeCl₃ ilavesiyle Numune II üzerinde pH 8'de atıksudaki magnezyumun dikkate alınmadığı ve kalsiyumun fosfor ile Ca₃(PO₄)₂ katı fazını oluşturacağı dikkate alınarak kalsiyuma stokiyometrik fosfor ilavesinin yapıldığı MAP çöktürmesi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Söz konusu deneyler Fe³⁺ için fosfor ilavesi yapılmadığı (1. durum) ve yapıldığı (2. durum) koşullar için ayrı ayrı yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10 Numune II'ye Kimyasal Madde Takviyeli MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	1	2
NH ₃ -N	mgN/l	146	48	42
PO ₄ -P	mgP/l	15	107	185
S ²⁻	mg/l	50	33	31
Ca ²⁺	mg/l	397	74	62
Mg ²⁺	mg/l	163	144	128
Çöz. KOİ	mg/l	2160	1090	965
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	1560	1580	1750

Benzer bir çalışma 3. numunede pH 9'da ve atıksudaki kalsiyumun dikkate alındığı ve alınmadığı durum için gerçekleştirilmiştir. Birinci durumda atıksudaki kalsiyumun fosfat ile katı faz oluşturmayacağı kabulüyle amonyağa stokiyometrik oranda fosfor ilavesi yapılmış, ikinci durumda ise buna ilave olarak atıksudaki kalsiyumun Ca₃(PO₄)₂ katı fazı oluşturacağı kabulü ile fosfor dozu belirlenmiştir. Üçüncü durum ilk uygulama ile dördüncü durum ise ikinci uygulama ile esas olarak aynı özellikleri taşımaktadır. Sadece, bu uygulamalardan farklı olarak koagülasyona yardım etmesi amacıyla 200 mg/l FeCl₃ ilave edilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11 Numune III'e pH 9'da MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
			1	2	3	4
pH	-	7.359	9.047	9.062	9.056	9.068
Top. KOİ	mg/l	4745	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. KOİ	mg/l	2085	2150	2185	2130	2115
NH ₃ -N	mgN/l	228.2	60	46	73	47
Çöz. TKN	mg/l	258	88	69	97	69
Top. TKN	mg/l	337	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
PO ₄ -P	mgP/l	4.2	12.1	73.4	13.9	71.8
Çöz. Ca	mg/l	344	53	18	48	13
Çöz. Mg	mg/l	27.7	90	30	89	34
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	2545	2690	2680	2525	2665
AKM	mg/l	2550	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
UAKM	mg/l	1370	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
S ²⁻	mg/l	56	20	22	15	14

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

•MAP çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılabilecek diğer bir uygulama alternatifi biyolojik arıtma sonrası uygulanmasıdır. F/M oranının 0.2 olduğu bir biyolojik reaktörün üst fazından alınan numunelerde, pH 8.0-9.5 arasında atıksudaki magnezyumun dikkate alındığı ve amonyağa stokiometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi ile elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12 Biyolojik Olarak Arıtılmış Atıksularda MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu			
pH		7.901	7.968	8.478	9.007	9.513
Top. KOİ		177	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. KOİ		134	112	108	132	104
NH ₃ -N		86	71	69	60	56
PO ₄ -P		3.1	91	33	18	10
Çöz. TKN		100	90	75	82	76
Alkalinite		867	1006	978	1035	1150
Ca ²⁺		256.5	122	98	56	43
Mg ²⁺		27.0	108	86	106	95.2
AKM		70	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.	Ö.Y.

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

Reaksiyon süresinin uzun olduğu (36 saat) pH 8.5'te MAP çöktürmesi uygulamasında iki farklı durum ele alınmıştır. Birinci durumda atıksudaki kalsiyumun fosfor ile katı faz oluşturmayacağı kabulü ile, ikinci durumda ise kalsiyumun Ca₃(PO₄)₂ olarak çökeceği kabulü ile amonyağa stokiometrik oranda fosfor ilavesi

yapılmıştır. Her iki durumda da amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ilavesi yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13 Reaksiyon Süresinin Uzun Olduğu (36 Saat) pH 8.5'te Gerçekleştirilen

MAP Çöktürmesi Sonuçları

Parametre	Birim	Ham Numune	Çıkış Konsantrasyonu	
			1	2
pH	-	7.901	8.523	8.492
Top. KOİ	mg/l	177	Ö.Y.	Ö.Y.
Çöz. KOİ	mg/l	134	113	117
NH ₃ -N	mgN/l	86	67.5	43.9
PO ₄ -P	mgP/l	3.1	19	111
Çöz. TKN	mg/l	102	74	52
Alkalinite	mg/l CaCO ₃	865	860	980
Ca ²⁺	mg/l	256.5	58	16
Mg ²⁺	mg/l	27.0	104	58
AKM	mg/l	70	Ö.Y.	Ö.Y.

Ö.Y. Ölçüm yapılmadı.

4.5 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yapılan deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçlar atıksu karakterinin değerlendirilmesi ve MAP çöktürmesi uygulaması ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesi şeklinde iki aşamada ele alınmıştır. Ayrıca deney sonuçları literatürde benzer konularda yapılmış çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4.5.1 Atıksu Karakterinin Değerlendirilmesi

İstanbul Tuzla Organize Deri Sanayi Atıksu Arıtma Tesisinden farklı zamanlarda alınan numunelerin karakteri diğer organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan atıksuların karakteri ile birlikte Tablo 4.14'te gösterilmiştir.

Tablo 4.14 Farklı Organize Sanayi Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksuların Karakteri
(Ateş, E. ve diğ., 1997)

Parametre *	Tuzla Bölgesi	Çorlu Bölgesi	Biga Bölgesi	Bu Çalışma
TKOİ	3235-7420	2515-8780	3180-6720	2305-4490
SKOİ	1040-3810	1285-3125	1320-2950	1485-2235
TKN	112-640	208-220	195-325	160-329
NH ₃ -N	48-245	56-136	65-185	86-209
TP	-	3.4-22.3	4.2-10.5	2.50-7.68
TCr	58-213	84-236	45-92	54-86
Sülfür	17-110	10-121	26-82	58-64
Alkalinite	797-1818	259-1132	345-725	-
Cl-	6370-12800	6150-9060	-	5335-6000
pH	6.4-9.98	6.41-10.1	7.35-9.74	7.24-7.49

* pH dışındaki tüm birimler mg/l'dir.

Deneylerin gerçekleştirildiği atıksuların karakterizasyonu Tablo 4.14'ten görülebileceği gibi literatür değerleri ile uyum göstermektedir. Dolayısıyla atıksu numunelerinin deri endüstrisi atıksularını temsil edici özellikte olduğu söylenebilmektedir. Tablo 4.14 incelendiğinde atıksudaki kirletici parametreler için oldukça geniş bir aralık verilmektedir. Bu durum üretim proseslerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Atıksuyun NH₃-N ve TKN konsantrasyonları ortalama 130 ve 238 mg/l'dir. Bu değerler atıksuyun amonyak azotu yanında önemli ölçüde organik azot ihtiva ettiğini göstermektedir.

4.5.2 MAP Çöktürmesi Uygulaması İle Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Yürütülen MAP çöktürmesi deneyleri ile elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

•Numune I üzerinde farklı pH'larda yürütülen MAP çöktürmesi deneylerinde atıksudaki magnezyum dikkate alınmamış ve amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi yapılmıştır. En yüksek amonyak gideriminin sağlandığı pH'nın 9.0 olarak belirlendiği bu uygulamada amonyak konsantrasyonu %67 verimle 119 mg/l'den 37 mg/l'ye düşürülmüştür. Çözünmüş TKN giderme verimi de %69'dur ve pH 9.0'da çıkış akımında 46 mg/l çözünmüş TKN bulunmaktadır. KOİ konsantrasyonundaki değişim incelendiğinde KOİ gideriminin MAP çöktürmesinin

uygulandığı pH'dan etkilenmediği Tablo 4.2'dende görülmektedir. pH 8.5'te TKOİ konsantrasyonu 2305 mg/l'den 1140 mg/l'ye düşmüş ve %50 verim elde edilmiştir. Çözünmüş KOİ ise %33 verimle 980 mg/l'ye indirilmiştir. Atıksudaki kalsiyuma eşdeğer fosfor ilavesi yapıldığından dolayı çıkış akımında pH'ya bağlı olarak yüksek fosfor konsantrasyonları elde edilmiştir. Artan pH'ya bağlı olarak çıkış akımındaki fosfor konsantrasyonunda azalma meydana gelmiş ve ulaşılan fosfor konsantrasyonları 20-30 mg/l arasında değişmiştir. Kolçak, (1999) tarafından yapılan çalışmada ham numunede MAP çöktürmesi ile 1521 mg/l olan giriş amonyak konsantrasyonu %94 giderme verimi elde edilerek 96 mg/l'ye düşürülmüştür. Amonyak giderme veriminin bu çalışmada elde edilen değerlerinden yüksek olması giriş amonyak konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. KOİ ve TKN giderme verimleri sırasıyla %50 ve %60 civarındadır ve bu çalışmada alınan sonuçlarla uyum göstermektedir.

Numune II'ye atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alınmadığı durum için amonyağa stokiometrik dozda kimyasal madde ilavesi ile MAP çöktürmesi uygulanmış ve kirletici parametre konsantrasyonlarındaki değişim incelenmiştir. pH 7.5-9.0 aralığında gerçekleştirilen MAP çöktürmesi denemelerinde en yüksek amonyak giderme verimi pH 9'da elde edilmiştir. Amonyak konsantrasyonu pH 9'da 142 mg/l'den 35 mg/l'ye indirilmiş ve %75 verim elde edilmiştir. Aynı uygulamada toplam KOİ giderimi %65 civarındadır ve çıkış KOİ konsantrasyonu 2150 mg/l'dir. Atıksuyun çözünmüş KOİ'si 1700 mg/l civarında olduğundan çıkış akımındaki 73 mg/l TTKN konsantrasyonu MAP çöktürmesi prosesini takip eden biyolojik arıtma ünitesindeki mikroorganizmaların azot ihtiyacını karşılayacak düzeydedir. Giriş akımında 48 mg/l olan sülfür konsantrasyonu pH 9'da 20 mg/l'ye düşürülerek %58 verim elde edilmiştir. Sülfürdeki bu giderimin MAP kristalinin adsorpsiyon kabiliyetinden ileri geldiği düşünülmektedir. Tünay ve diğ., (1997), deri endüstrisi birleştirilmiş atıksularında stokiometrik dozda MAP çöktürmesi uygulamışlar ve bu çalışmaya benzer şekilde pH 9'da %82 amonyak giderme verimi elde etmişlerdir.

•İkinci uygulama basit çöktürme sonrası MAP çöktürmesi uygulamasıdır. Numune II'ye 1 saat basit çöktürme uygulanmış, üst fazdan alınan numuneler üzerinde MAP çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. Atıksudaki mevcut magnezyumunun dikkate alındığı durumda amonyağa stokiometrik dozda pH 7.5-9.0 arasında yürütülen deneylerde en yüksek verim pH 9.0'da elde edilmiştir. Amonyak konsantrasyonu %54 verim ile

106 mg/l'den 49 mg/l'ye düşürülmüştür. Bu pH'da toplam TKN konsantrasyonu 206 mg/l'den %47 verimle 110 mg/l'ye indirilmiştir. Aynı deneyde AKM giderimi %70 civarındadır. Ayrıca %97 krom giderimi ve % 70 sülfür giderimi sağlanmıştır.

İkinci uygulama çöktürme işleminin polielektrolit ilavesi gerçekleştirilerek yapılması durumudur. Atıksudaki yüksek konsantrasyonlarda bulunan askıda katı madde ve krom gibi kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen 1 mg/l CP 400 katyonik polielektrolit ilaveli çöktürme ile %45 KOİ giderimi ve %93 krom giderimi sağlanmıştır. Daha sonra üst fazdan alınan numunelerde pH 7.5-9.0 aralığında ve stokiyometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Optimum pH'nın 9.0 olarak belirlendiği bu deneyde amonyak konsantrasyonu %76 verimle 29 mg/l'ye düşürülmüştür. Ayrıca çıkış akımında 4.82 mg/l gibi düşük fosfor konsantrasyonu sağlanmıştır.

Deri endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan kalsiyum MAP çöktürmesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Atıksudaki kalsiyum MAP çöktürmesi için sisteme ilave edilen fosfor ile çökelek oluşturacağından MAP çöktürmesi prosesinin verimini azaltmaktadır. 1 saat çöktürülmüş III. Numunede, pH 9'da kalsiyumun MAP çöktürmesi üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Fosfor dozları kalsiyumun çökelek oluşturmayacağı, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak çöktüğü ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ olarak çöktüğü durum için belirlenmiştir. Amonyak konsantrasyonu 1. durumda 215 mg/l'den 57.3 mg/l'ye düşürülmüş ve %73 verim elde edilmiştir. Atıksudaki kalsiyumun dikkate alınarak fosfor dozlaması yapıldığında verim %80'e yükselmektedir. Elde edilen sonuçlar atıksudaki kalsiyumun büyük ölçüde sistemde var olan alkalinite ile çöktüğü dolayısıyla atıksudaki alkalinitenin MAP çöktürmesinin verimi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. 1 gr/l sodyum bentonit ilavesi ile aynı deneyler gerçekleştirilmiş, amonyak giderme veriminde önemli bir değişim görülmemekle birlikte %53 çözünmüş KOİ giderimi sağlanmıştır.

•Kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulamalarında koagülasyon yardımcısı olarak FeCl_3 kullanılmıştır. pH 8'de 200 mg/l FeCl_3 ilavesi ile atıksudaki magnezyumun dikkate alınmadığı durumda amonyağa stokiyometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Girişte 146 mg/l olan amonyak konsantrasyonu MAP çöktürmesiyle 48 mg/l'ye indirilmiş ve %67 giderme verimi elde edilmiştir. FeCl_3

ilavesi atıksudaki çözünmüş KOİ gideriminde önemli bir rol oynamıştır. Çıkış akımındaki çözünmüş formdaki KOİ %50 verim elde edilerek 1090 mg/l'ye indirilmiştir.

•Deri endüstrisi atıksularında amonyak azotu yanında önemli miktarlarda organik azot da bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar organik azotun hidroliz ile amonyak azotuna dönüşümünü sağlayacak bir ön biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulamasını makul olacağını göstermektedir. Ancak yapılan ön çalışmalar deri endüstrisi atıksularında hidroliz süresinin nitrifikasyonun başladığı süreden daha uzun olduğunu göstermiştir. Bu yüzden biyolojik hidroliz sonrası MAP çöktürmesi uygulaması anlamlı olmamaktadır.

Deri endüstrisi atıksularında MAP çöktürmesinin temel olarak uygulanabileceği yerlerden biri de biyolojik arıtma sonrasıdır. Biyolojik olarak arıtılmış atıksularda pH 8.0-9.5 arasında atıksudaki kalsiyumun dikkate alınmadığı amonyağa stokiyometrik dozda uygulanan MAP çöktürmesi deneylerinde oldukça düşük amonyak giderme verimleri elde edilmiştir. En yüksek amonyak giderme verimi pH 9.5'te sağlanmış ve 86 mg/l giriş amonyak konsantrasyonu %34 verimle 56 mg/l'ye indirilmiştir. Reaksiyon süresinin MAP çöktürmesinin verimi üzerinde etkili olabileceği düşünülerek aynı deneyler daha uzun reaksiyon sürelerinde (36 saat) gerçekleştirilmiştir. pH 8.5'te amonyağa stokiyometrik oranda magnezyum ve fosfor ilavesi ile gerçekleştirilen MAP çöktürmesi deneylerinde %22 amonyak giderme verimi elde edilerek çıkış akımında ki amonyak konsantrasyonu 67 mg/l'ye indirilmiştir. Stokiyometrik üstü uygulamalarda amonyak giderme verimi %50'ye yükselmekte ancak bu durumda çıkış akımında yüksek fosfor konsantrasyonları ile karşılaşmaktadır. Söz konusu uygulama sonucu fosforun arıtılma ihtiyacı doğmaktadır. Bu durum MAP çöktürmesinin deri endüstrisi atıksularında nihai arıtma kademesi olarak uygulanmasının anlamlı olmadığını göstermektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada bünyesinde yüksek konsantrasyonda azot bulunan deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesiyle azot gideriminin uygulama esasları belirlenmiş ve MAP çöktürmesinin farklı arıtma kademelerindeki atıksulara uygulanmasıyla azot giderimi açısından en uygun arıtma düzeni ortaya konmuştur. Çalışmalar deri endüstrisi atıksularında esas arıtma kademesi olan biyolojik arıtma öncesi ve sonrası MAP çöktürmesi uygulaması şeklinde ayrı ayrı ele alınmıştır. Biyolojik arıtma öncesi MAP çöktürmesi uygulamaları;

- ham atıksulara MAP çöktürmesi uygulaması,
- basit çöktürülmüş atıksulara MAP çöktürmesi uygulaması,
- ham atıksulara kimyasal madde takviyeli MAP çöktürmesi uygulaması

şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar İstanbul Tuzla Organize Sanayi Atıksu Arıtma Tesisi Dengeleme havuzu girişinden farklı zamanlarda alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Deneylerin yürütüldüğü atıksuların karakteri incelenmiş ve literatürde verilen değerler ile uyum gösterdiği görülmüştür. Dolayısıyla atıksu numunelerinin deri endüstrisi atıksularını temsil edici özellikte olduğu söylenebilmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında MAP çöktürmesi üzerinde etkili olan faktörlerin değerlendirilmiş, bu amaçla sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, kimyasal madde dozajı ile magnezyum ve fosfat kaynağı ile ilgili kapsamlı bir literatür değerlendirmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucunda özellikle deneylerin yürütüldüğü pH'nın MAP çöktürmesinin verimi üzerinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden deneysel çalışmalar geniş bir pH aralığında yürütülmüştür.

Ham numune üzerinde gerçekleştirilen MAP çöktürmesi uygulamaları, pH 7.5-9.0 arasında, atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alınmadığı, amonyağa stokiyometrik dozda magnezyum ve fosfat ilavesi ile yürütülmüştür. Deneyler 2 farklı atıksu numunesi üzerinde yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar MAP

çöktürmesinde en yüksek verimin pH 9'da elde edildiğini göstermektedir. Numune I üzerinde yürütülen deneylerde pH 9'da giriş amonyak konsantrasyonu %69 verim elde edilerek 37 mg/l'ye indirilmiştir. MAP çöktürmesinin KOİ giderimi üzerine olan etkisi incelendiğinde elde edilen verimlerin pH'ya bağlı olmadığı görülmüştür. pH 8.5'te KOİ konsantrasyonu %50 verimle 1140 mg/l'ye indirilmiştir. Numune II üzerinde aynı koşullarda yürütülen MAP çöktürmesi uygulamalarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH 7.5-9.0 arasında yürütülen deneylerde optimum pH 9 olarak belirlenmiştir. Bu pH'da 142 mg/l olan giriş amonyak konsantrasyonu %75 verim ile 35 mg/l'ye indirilmiştir.

Deri endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda askıda katı ve organik madde içerdiğinden basit çöktürme ile atıksuyun kirlilik yükü büyük ölçüde azaltılabilmektedir. Basit çöktürmenin atıksu karakteri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 0.5-4 saat zaman aralıklarında çöktürme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar atıksudaki kirletici madde giderimlerinin büyük ölçüde ilk 1 saatte gerçekleştiğini göstermiştir. Bu yüzden basit çöktürme işleminde optimum bekleme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. 1 saat çöktürme sonrası KOİ, TKN, TCr ve AKM giderme verimleri sırasıyla %23, %8, %26 ve %39 olarak belirlenmiştir. Daha uzun bekletme süreleri hem kirletici parametrelerin konsantrasyonunda önemli bir değişim sağlamaması hem de koku probleminin oluşması nedeniyle genellikle tercih edilmemektedir.

Çöktürme işlemi serbest çökelme ve polielektrolit ilaveli çöktürme olarak iki farklı şekilde yürütülmüştür. Basit çöktürme uygulanmış atıksulara pH 7.5-9.0 arasında atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alındığı ve alınmadığı durum için ayrı ayrı deneyler yürütülmüştür. Atıksudaki magnezyumun dikkate alındığı durumda amonyak konsantrasyonu 106 mg/l'den 49 mg/l'ye indirilerek %54 verim sağlanmıştır. Atıksudaki mevcut magnezyumun dikkate alınmadığı durumda amonyak giderme verimi %72'ye yükselmiştir.

Polielektrolit ilaveli çöktürme ile %45 KOİ ve %93 krom giderimi sağlanmıştır. Bu işlem sonunda üst fazdan alınan numunelerde pH 7.5-9.0 arasında stokiometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. Proses sonucunda elde edilen amonyak konsantrasyonu 29 mg/l'dir ve %76 verim elde edilmiştir.

Kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi uygulamalarında koagülasyon yardımcısı olarak FeCl_3 kullanılmıştır. 200 mg/l FeCl_3 ilavesi ile pH 8’de gerçekleştirilen MAP çöktürmesinde giriş amonyak konsantrasyonu 146 mg/l’den 48 mg/l’ye indirilmiş ve %67 verim elde edilmiştir. Ayrıca FeCl_3 ilavesiyle çözünmüş formdaki KOİ giderimi %50 civarında gerçekleşmiştir. 1 gr/l sodyum bentonit ilaveli MAP çöktürmesi uygulamasında amonyak giderimi açısından önemli bir değişim olmamakla birlikte %53 çözünmüş KOİ giderimi sağlanmıştır.

MAP çöktürmesinin farklı arıtma kademelerinde uygulanmasıyla elde edilen kirletici parametrelerin giderme verimleri incelendiğinde biyolojik arıtma öncesi gerçekleştirilen uygulamalarda amonyak konsantrasyonun her pH’da belirli bir minimum değerinin olduğu ve tüm uygulamalarda bu değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Ham numune ve basit çöktürülmüş numunelerde MAP çöktürmesi ile atıksuda partiküler formda bulunan KOİ etkili bir biçimde giderilmekte ancak çözünmüş KOİ giderimi oldukça sınırlı düzeyde gerçekleşmektedir. Kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi uygulamasında amonyak giderme verimlerinde önemli bir değişim olmamakla birlikte, organik azot gideriminde artış sağlanmakta ve %50 civarında çözünmüş KOİ giderimlerine ulaşılabilir.

Deri endüstrisi atıksularında amonyak azotu yanında önemli miktarlarda organik azot bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar organik azotun hidroliz ile amonyak azotuna dönüşümünü sağlayacak bir ön biyolojik arıtma sonrası MAP çöktürmesi uygulamasının uygun olacağını göstermektedir. Ancak yapılan ön çalışmalar deri endüstrisi atıksularında hidroliz süresinin nitrifikasyonun başladığı süreden daha uzun olduğunu göstermiştir. Bu yüzden biyolojik hidroliz sonrası MAP çöktürmesi uygulaması anlamlı olmamaktadır.

Laboratuvar şartlarında 0.2 F/M’de çalışan biyolojik reaktörden alınan numunelerde pH 8-9.5 arasında stokiyometrik dozda MAP çöktürmesi uygulanmıştır. En yüksek amonyak giderme verimi pH 9.5’te elde edilmiştir. %34 giderme verimi ile amonyak konsantrasyonu 56 mg/l’ye düşürülmüştür. Stokiyometrik üstü fosfor ilave edildiği durumlarda bile amonyak giderme verimi ancak % 50’ye ulaşabilmektedir. Ancak bu durumda çıkış akımında oldukça yüksek konsantrasyonlarda fosfor bulunacağından fosforun arıtılma ihtiyacı doğacaktır.

Biyolojik olarak arıtılmış atıksularda MAP çöktürmesi uygulaması sınırlı amonyak giderimi sağlamak ve çıkış akımında yüksek konsantrasyonlarda fosfor bulunmasına sebep olmaktadır.

Deri endüstrisi atıksularının arıtımında biyolojik arıtma öncesi akım ayırımının yapılıp yapılmaması durumuna göre basit ya da kimyasal çöktürme uygulaması standart arıtma yöntemlerinden biridir. Yapılan deneysel çalışmalar ile elde edilen sonuçlar MAP çöktürmesinin basit çöktürme ya da kimyasal çöktürmenin yerini alabileceğini göstermektedir. MAP çöktürmesinin basit çöktürmenin yerine uygulanması durumunda bu proses ile azot parametresi etkili bir biçimde giderilmektedir. Kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi uygulamalarında amonyak azotunun yanında organik azot daha iyi giderilmekte, çözünmüş KOİ ve toksik madde gideriminde artış görülmekte ve çıkış akımındaki düşük seviyelerde fosfor konsantrasyonlarına ulaşılmaktadır. Proses sonucu oluşan çökeltinin gübre olarak kullanımı söz konusu değil ise kimyasal takviyeli MAP çöktürmesi en uygun alternatif olarak görünmektedir. Aksi durumda ham atıksulara ya da basit çöktürme uygulanmış atıksulara MAP çöktürmesi uygulamasının daha anlamlı olduğu söylenebilmektedir. MAP çöktürmesi prosesinin ilave bir ekipman gerektirmemesi ve atıksu karakterinin önemli ölçüde değiştiği durumlarda bile sürekli bir sistem olarak kullanılabilmesi uygulama kolaylığı açısından büyük önem taşımaktadır. MAP çöktürmesi uygulamasıyla yüksek oranda azot giderimi sağlanacağından nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinin kullanım ihtiyacı ortadan kalkacaktır.

Bu çalışmanın; kaynak bazında MAP, çöktürmesi uygulaması alternatiflerinin araştırılması, kullanılan magnezyum ve fosfor kaynağının değiştirilerek MAP çöktürmesi prosesinin veriminde meydana gelebilecek değişimlerin değerlendirilmesi, MAP çökeleğinin gübre olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla geliştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- APHA, 1998 Standard methods for the eximination of water wastewater, 20th. ed., American Public Health Association, Washington D. C., USA.
- Artan, R., 1984. Deri Endüstrisi - Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik UYG-AR Merkezi.
- Ateş, E., Orhon, D. and Tünay, O., 1997. Characterization of tannery wastewaters for pretreatment-selected case studies, *Wat. Sci. Tech.*, 36(2-3), 217-223.
- Booker, N.A, Priestley, A.J., and Fraser, I.H., 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery, *Environmental Tech.*, 20, 777-782.
- Burns, J.R., Finlayson, B., 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *The Journal of Urology*, 128, 426-428
- Çevre Bakanlığı, 1996. Çevreyi öncelikle etkileyen bazı sanayiiler ve temel sektör faaliyetleri, Ankara.
- Dempsey, B.A., 1997. Removal and reuse of ammonia and phosphate by precipitation of struvite, Proceedings of the 52nd Industrial Waste Conference, Purdue University.
- EPA, 1979. Development document for effluent limitations guidelines & standards, leather tanning & finishing point sources category, EPA 440/1-79/016
- Fraser, I.H., 1996. Simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater by precipitation of struvite using magnesia. MappSc Thesis, Deakin University, Victoria, Australia.
- Genceli, E.A., 1997. Deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliği ve kinetik karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Huber, C.V., and Doane, T.A., 1980. A case study- Tannery meets EPA pretreatment standards. Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference, Purdue University.
- ISO, 1986. Water Quality-Determination of the chemical oxygen demand, Ref. No. ISO 6060-1986

- Jochimsen, J.C., Schenk, H., Jekel, M.R., and Hegemann, W., 1996.** Combined oxidative and biological treatment for seperated streams of tannery wastewater. 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, Athens, Greece.
- Kabdaşlı, I. and Tünay, O., 1992.** Deri endüstrisinde kirlenme kontrolü yaklaşımları, İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu.
- Kabdaşlı, I. and Tünay, O., 1992.** Deri endüstrisinde arıtma uygulamaları, İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O. and Orhon, D. 1993.** The treatability of chromium tannery wastes, *Wat. Sci. Tech.*, 28(2), 97-105.
- Kabdasli, I., Tünay, O., Öztürk, İ., Yılmaz, S. and Arıkan, O., 2000.** Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping, *Wat. Sci. Tech.*, 41(1), 237-240.
- Kolçak, S., 1999.** Atıksulardan kimyasal çöktürme ile azot giderimi ve deri endüstrisinde bir uygulama, *Yüksek Lisans Lezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Maekawa, T., Liao, C.M., Feng, X.D., 1995.** Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor fallowed by ammonium cyrstallization process, *Wat. Res.*, 29(12), 2643-2650.
- Namasivayam, C., Senthilkumar, S., 1994.** Treatment of tannery wastewater using waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide, *Intern. J. Env. Stud.*, 46, 311-321.
- Orhon, D., Ateş, E. and Çokgör, E., 1999.** Characterization and modeling of activated sludge for tannery wastewater, *Wat. Env. Res.*, 71, 50-63.
- Rettmer, R.S., 1991.** The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate, *Wat. Sci. Tech.*, 23, Kyoto, 659-667.
- Scott, W.D., Wrigley, T.J., Webb, K.M., 1991.** A computer model of struvite solution chemistry. *Talanta*, 38, (8), 889-895.
- Şengül, F., and Gürel, O., 1993.** Pollution profile of leather industries waste characterization and pretreatment of pollutants, *Wat. Sci. Tech.*, 28, (2), 87-97.
- Shin, H.S., and Lee, S.M., 1997.** Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, *Environmental Tech.*, 19, 283-290.
- Siegrist, H., 1996.** Nitrogen removal from digester supernatant – comparision of chemical and biological methods, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (1-2), 399-406.
- Snoeyink, V.J., Jenkins, D., 1980.** Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York.

- Stefanowicz, T., Napieralska, S., 1992.** Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$, 2. Ammonium removal and recovery with recycling of regenerate, *Res., Conservation and Recycling*, 6, 339-345.
- Talinli, İ., 1994.** Pretreatment of tannery wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 29(9), 175-178.
- Thackston, E.L., 1973.** Secondary treatment of wastes from an alum tannery. Proceedings of the 28th Industrial Waste Conference, Purdue University.
- Thostos, D., 1986.** Tanneries. A Short Survey of the Methods Applied for Wastewater Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 18,69-76.
- Toptaş, A., 1993.** Deri Teknolojisi, İ.Ü. Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Sade Ofset Matbaacılık, İstanbul.
- Tünay, O., 1999.** Deri endüstrisi atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi, *Su Kirl. Kont. Der.*, 9, 7-12.
- Tünay, O., Kabdasli, I., Orhon, D., and Kolçak, S., 1997.** Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 36(2-3), 225-228.
- Tünay, O., 1996.** Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, 1.Baskı, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Tünay, O., Orhon, D. and Kabdaşlı, I., 1994.** Pretreatment requirements for leather tanning industry wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 29(9), 121-128.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Ateş, E., 1995.** Charecterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey, *Wat. Sci. Tech.*, 32(12), 1-9.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Cansever, G., 1999.** Use and minimization of water in leather tanning processes, *Wat. Sci. Tech.*, 40(1), 237-244.
- Zdybiewska, M.W., Kula, B., 1991.** Removal of ammonia nitrogen by precipitation method, on the example of some selected wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 24(7), 229-234.
- Zengin, G.E., 2001.** Deri endüstrisi atıksularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi ve bunun biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Şükrü Çetin, 1975 yılında Sinop'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamlayarak 1994 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek öğrenimine başladı. 1998 yılında lisans diplomasını alarak aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı enstitüde yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.

