

46263

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EVSEL ATIKSULARDA BİYOLOJİK ARITMA SONRASINDA

KİMYASAL FOSFOR GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Nurhan ÇELİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16 Ocak 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Şubat 1995

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatoş GERMİRLİ

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. İlhan TALINLI

: Doç. Dr. Nazik ARTAN

ŞUBAT 1995

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli görüş ve düşünceleri ile bana yol gösteren Sayın Hocam Doç. Dr. Fatoş GERMİRLİ'ye teşekkür ederim.

Deneylerin yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm laboratuvar çalışanlarına ve öğrenimim süresince emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim ve yaşamım boyunca maddi, manevi desteklerini ve sabırlarını esirgemeyen, haklarını asla ödeyemeyeceğim annem, babam ve aileme sonsuz şükran ve teşekkürü borç bilirim.

Ocak 1995

Nurhan ÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
NOTASYON LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. ANLAM VE ÖNEM	1
1.2. AMAÇ VE KAPSAM	1
BÖLÜM 2. EVSEL ATIKSULAR	3
2.1. EVSEL ATIKSULARIN KARAKTERİZASYONU	3
2.2. EVSEL ATIKSULARIN ARITIMI	4
2.2.1. Aktif Çamur Sistemi	7
2.2.1.1. Aktif Çamur Sistemleri Tasarım ve İşletme Parametreleri	10
BÖLÜM 3. FOSFOR GİDERME	14
3.1. FOSFOR TÜRLERİ, KAYNAKLARI VE EVSEL ATIKSULARDA FOSFOR KONSANTRASYONLARI	14
3.2. FOSFOR GİDERME YÖNTEMLERİ	16
3.2.1. Biyolojik Fosfor Giderme	16
3.2.1.1. Biyolojik Fosfor Giderme Mekanizması	17
3.2.2. Kimyasal Fosfor Giderme	18
3.2.2.1. Kalsiyum ile Çöktürme	24
3.2.2.2. Alüminyum ve Demir Tuzları İle Çöktürme	27
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
4.1. DENEYSEL YAKLAŞIM	34
4.2. DENEY DÜZENİĞİ	35
4.2.1. Analitik Metodlar	37
4.3. DENEY SONUÇLARI	38
4.3.1. Kimyasal Madde Olarak Kireç Kullanımı	42
4.3.2. Kimyasal Madde Olarak FeSO ₄ Kullanımı	45
BÖLÜM 5. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ	50
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55

NOTASYON LİSTESİ

BOI_5 : Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)

KOI : Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)

TKN : Toplam kjeldahl azotu (mg/l)

TP : Toplam fosfor (mg/l)

AKM : Askıda katı madde (mg/l)



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	SayfaNo
2.1. Tuzla ve Büyükçekmece'de yapılması planlanan arıtma tesisinin akım şeması	6
2.2. Substrat konsantrasyonunun spesifik çoğalma hızına etkisi	9
2.3. Tam karışımli geri devirsiz sistem	11
3.1. Jones Island atıksu arıtma tesisi	19
3.2. South Shore atıksu arıtma tesisi	21
3.3. Lower Potomac atıksu arıtma tesisi	22
3.4. Demir, alüminyum ve kalsiyum fosfatlar için çözünürlük eğrileri	26
3.5. Tipik demir dozlarına karşı çözünmüş kalan fosfor eğrisi	28
4.1. Biyolojik reaktör giriş çözünmüş KOI değerine karşılık çıkış çözünmüş KOI değerleri	39
4.2. 200 mg/l kireç ilavesiyle TP konsantrasyonunun pH ile değişimi	43
4.3. 200 mg/l kireç ilavesiyle TP giderme veriminin pH ile değişimi	43
4.4. pH 10 değerinde TP çıkış konsantrasyonunun kireç dozuyla değişimi	44
4.5. pH 10 değerinde TP giderme veriminin kireç dozuyla değişimi	44
4.6. 150 mg/l FeSO ₄ ilavesiyle TP konsantrasyonunun pH ile değişimi	46
4.7. 150 mg/l FeSO ₄ ilavesiyle TP giderme veriminin pH ile değişimi	46
4.8. pH 11 değerinde TP çıkış değerinin FeSO ₄ dozuyla değişimi	48
4.9. pH 11 değerinde TP giderme veriminin FeSO ₄ dozuyla değişimi	48

TABLO LİSTESİ

Tablo No	SayfaNo
2.1. Evsel Atıksuların Tipik Bileşimi (Metcalf ve Eddy, 1991)	4
2.2. Ön Çöktürme ve Aktif Çamur Ünitelerinin Arıtma Verimleri (Metcalf-Eddy, 1991)	5
3.1. Evsel Atıksularda Kimyasal Fosfor Türlerinin Tipik Konsantrasyonları	15
3.2. Çeşitli Ülkelerde Toplam Fosfor Çıkış Standartları (Jenkins, D. ve Harmonowicz, S., 1993)	23
3.3. Fosfat Çöktürmede Çökelti Formları (Jenkins, D. ve Harmonowicz, S. 1993)	24
3.4. Çeşitli Ülkelerde Fosfat Çöktürme Metotları ve Kullanılan Kimyasallar(Yeoman, S. ve Diğerleri, 1987)	25
3.5. Model Kimyasal Eşitlikler ve Denge Sabitleri (Jenkins, D. ve Hermanowicz, S., 1993)	30
4.1. Kadıköy Evsel Atıksu Numunesi Karakterizasyonu	40
4.2. 2,3,4 no.lu Numunelerin 2 Saat Çöktürme Sonrası Karakterizasyonu	40
4.3. 5 no.lu Numunenin Çöktürme ve Biyolojik Arıtma Sonrasındaki Karakterizasyonu	41
4.4. 6 no.lu Numunenin Çöktürme ve Biyolojik Arıtma Sonrasındaki Karakterizasyonu	41
4.5. 200 mg/l Kireç İlavesiyle pH'a Bağlı Olarak Elde Edilen Sonuçlar	42
4.6. pH 10 Değerinde Farklı Kireç Dozlarına Karşı Elde Edilen Sonuçlar	45

4.7.	pH 10 Değerinde 250 mg/l Kireç İlavesiyle Elde Edilen Çıkış Suyundaki Fosfor Türleri ve KOI Değerleri	45
4.8.	150 mg/l FeSO ₄ İlavesiyle pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Sonuçlar	47
4.9.	pH 11 Değerinde Farklı FeSO ₄ Dozlarına Karşı Elde Edilen Sonuçlar	47
4.10.	pH 11 Değerinde 100 mg/l FeSO ₄ İlavesiyle Elde Edilen Çıkış Suyundaki Fosfor Türleri ve KOI Değerleri	49



ÖZET

Bu çalışmada, alıcı ortamlar için oldukça önemli olan fosfor parametresinin; evsel atıksulardan karbon giderimini sağlayan biyolojik arıtma sonrasında kimyasal olarak arıtılmasını içeren bir deneysel araştırma yapılmıştır.

Birinci bölümde, yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde ise, evsel atıksuların genel özellikleri ve arıtılması ile ilgili bilgilere yer verilmiştir. İstanbul için Tuzla ve Büyükçekmece de yapılması planlanan tesisle ilgili bilgiler de bu bölümde verilmiştir. Bu tesiste biyolojik arıtma olarak aktif çamur tesisi tasarlandığı için diğer biyolojik arıtma yöntemlerinden sadece aktif çamur prosesi üzerinde durulmuştur.

Üçüncü bölümde, fosforla ilgili bilgiler verilerek, fosfor arıtma yöntemleri açıklanmıştır. Biyolojik fosfor giderme yöntemi genel olarak incelenmiştir. Kimyasal fosfor giderme yönteminde, kireç kullanımı, demir ve alüminyum kullanımı hakkında açıklamalara yer verilmiştir.

Dördüncü bölümde, Kadıköy Evsel Atıksu Pompa İstasyonu'ndan elde edilen atıksular ile yapılan deneysel çalışmanın yaklaşımı, düzeneği ve elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

Beşinci bölümde ise deney sonuçlarının bir değerlendirmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucu, kimyasal madde ilavesiyle fosfor gideriminde, çok yüksek giderme verimlerine ulaşıldığı görülmüştür.

SUMMARY

CHEMICAL PHOSPHORUS REMOVAL IN DOMESTIC WASTEWATERS AFTER BIOLOGICAL TREATMENT

Phosphorus can be found different forms in wastewaters. Chemical classification of phosphorus covers, condensed phosphate ortophosphate, and organic phosphorus. Two organic matter removing treatment plants are planned to be constructed in Tuzla and Büyükçekmece for treating the domestic wastewaters of İstanbul city. These plants are designed to contain primary and biological treatment processes. Since the phosphorus loads of the wastewaters have a significance in terms of the quality of receiving waters that are going to be faced with the wastewaters, it is necessary to decrease the phosphorus content of the wastewaters prior to discharge into the receiving media. In this study the chemical phosphorus removal after biological treatment is investigated by the use of an experimental work.

The stages of treatment can be classified into primary treatment, secondary treatment and advanced treatment. Primary treatment involves physical treatment methods while secondary treatment deals with the removal of organic matter by the aid of biological and chemical processes. The advanced treatment may be used after the secondary treatment and the aim of it is to reduce the nutrients.

Activated sludge systems, as out of the most spread biological treatment processes, depends on the principle of the degradation of organic matter content of wastewater under aerobic conditions by biochemical processes. Substrate and biomass are the two basic parameters of the activated sludge. While organic matter is removed within the system, microbiological growth takes place. Growth rate is expressed as

$$r_g = \mu X$$

Completely mixed continuous activated sludge systems can be operated with recycle or without recycle. At steady state from the mass balance equations it is possible to formulate the substrate and microorganism concentrations as follows

$$X = \frac{\mu_m (S_o - S)}{k(1 + k_d \theta)}$$

$$S = \frac{K_s(1 + \theta k_d)}{\theta(Yk - k_d) - 1}$$

Sludge age (θ_c) and F/M ratio are important operating parameters of activated sludge system.

$$\theta_c = \frac{V \cdot X}{Q \cdot X}$$

$$F/M = \frac{S_o}{\theta \cdot X}$$

Efficiency can be expressed as E

$$E = \frac{S_o - S}{S_o}$$

Phosphorus removal from wastewater can be achieved either through chemical removal, advanced biological treatment or combination of both. The chemical removal of phosphorus involves the addition of calcium, iron and aluminium salts to achieve phosphorus precipitation by various mechanisms which are discussed. In addition; the effects of operation conditions, especially wastewater characteristics; sludge production in terms of quality and quantity; optimisation of chemical use; points of chemical addition combined with biological treatment; alternative chemical/physical treatments and examples of full-scale applications are also reviewed.

Biological phosphorus removal is dependent upon the uptake of phosphorus in excess of normal bacterial metabolic requirements and is proposed as an alternative to chemical treatment. Presently, since there is not even a complete biological carbon removal treatment plant in Turkey, the application of phosphorus removal must be handled very carefully.

In chemical phosphorus removal, according to the place of the chemical matter addition in the biological treatment a classification can be done as pre-precipitation, simultaneous precipitation, and post-precipitation.

In the context of this study some treatment plants using chemical phosphorus removal located in US are evaluated and domestic wastewater sample obtained from İstanbul, after passing through biological treatment subjected to chemical phosphorus removal.

The most commonly used phosphate precipitant - chemical matter have been lime and the salts of aluminium and iron. In this study used lime and FeSO_4 .

Phosphorus removal with the addition of lime lies in the fact that Ca^{+2} and OH^- ions are given to the media and as a result hydroxyapatite, and other calcium phosphates will precipitate. The pH must be adjusted to 10.5 or over in order to reach a low phosphate residue. However under high pH values the bicarbonate alkalinity of the wastewater will react with the lime to give CaCO_3 precipitate. The bicarbonate alkalinity of the wastewater will react with the lime as follows.



Therefore, lime dosage must be determined by the total alkalinity of the wastewater concerned. Pre and post precipitation processes can be applied when lime is used as a chemical matter. pH must be adjusted prior to biological treatment when pre precipitation processes are going to be applied. While with post precipitation, pH must be also arranged to have a pH of 6-9 at the effluent.

Fe and Al salts can also be used as chemical matter. The results will be the formation of ferrous phosphate and aluminium phosphate both having very low solubilities. These will precipitate and the phosphate is removed. In order to get low orthophosphate residue, high Fe dosages are required. Two predominant regions can be identified: "stoichiometric" region at relatively high effluent phosphorus concentrations and an "equilibrium" region at low effluent phosphorus concentrations, with a slight transition between the two regions.

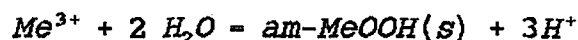
For the addition of either of the metal ions Al(III) or Fe(III), the two possible precipitates are a ferric or aluminium phosphate and a ferric or aluminium hydroxide. For a given metal, the formation of these precipitates is dictated by the equilibrium constants governing their solubilities and by the initial pH, alkalinity, and soluble orthophosphate concentration of the sewage.

The most important equation is the one that describes the formation of the metal phosphate precipitate. The actual composition of these precipitates is not known, but most experimental work suggests that it deviates from the simple forms $FePO_4(s)$ and $AlPO_4(s)$. An empirical formula for the precipitate of the type $Me_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ is accepted. The precipitation can be described as:

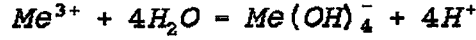
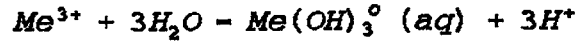
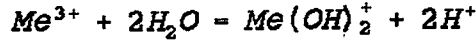
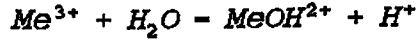


This formula does not incorporate cations other than Fe^{3+} or Al^{3+} (such as Ca^{2+} or Fe^{2+}) although they may play some role in the precipitation process. According to Jenkins and Hermanowicz is experimental work values of r were 0.8 for Al(III) and between 1 and 2 for Fe(III).

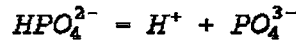
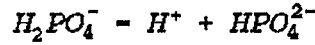
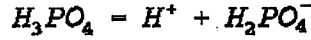
Precipitation of a metal hydroxide, $MeOOH(s)$, is also included in the model:



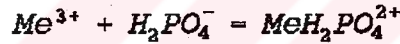
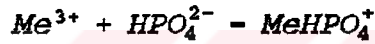
together with hydrolysis of the metal ion (Me^{2+}) and formation of its hydroxy complexes:



Additional equations constituting the model represent dissociation of phosphoric acid:



and the formation of soluble complex of the metal ions with HPO_4^{2-} and $H_2PO_4^-$



In the second chapter, typical data on the individual pollutants found in domestic wastewater are reported and depending on the concentrations of these pollutants, wastewater is classified as strong, medium or weak.

The characterization of the raw wastewater is made on 6 samples taken from the Kadıköy Pump Station. It can be seen from the characterization made on these 6 samples that concentrations of the parameters vary.

The experimental approaches of the study are described. The equipment required to define the suitable operating conditions for coagulation and jar tests are explained. For the biological reactor values were volume 4 l, F/M ratio:0.4 and θ_c sludge age 3 day. In the jar test experiments, chemical matter solutions were added to the six beakers and mixed rapidly at 100 rpm for one minute. Then it was flocculated at 20-25 rpm for 20 minutes and after flocculation, paddles were removed and it was allowed to settle for 1.5 hours.

Experimental results are given in the fourth chapter, and evaluated in the fifth chapter. In experiments, in which two chemical matter were used both the favourable dosage of chemicals and favourable pH were investigate.

Firstly, lime was used as chemical matter. To determine the suitable pH for lime, 200 mg/l lime were added into the biological reactor effluent and pH was adjusted to 7,8,9,10,11,12. Only TP were measured in the supernatant. Effluent concentrations and removal efficiencies in relation to pH were illustrated and suitable pH was found as 10 for lime.

Different lime concentrations were examined in the pH 10 value to determine favourable lime dosage. Effluent concentrations of TP and removal efficiencies of TP are illustrated in relation to the lime dosage for pH 10 value. As a result of these experiments it was observed that the favourable lime dosage range varies between 250-300 mg/l.

In the second experiment, FeSO_4 was used as chemical matter as 150 mg/l FeSO_4 was added into the biological effluent to be treated in the jar test beakers and pH was adjusted, from pH 6 to pH 11. After the jar test experiment, TP parameter measured in the supernatant and the effluent concentration and removal efficiencies were plotted in the relation to pH, plotted graph show that the favourable pH can be accepted as 11.

After determining favourable pH for FeSO_4 , the effect of dosage on FeSO_4 usage was examined. pH adjusted to 11 and TP measured in the supernatant. Suitable dosage was obtain as 100 mg/l.

As a result of evaluation of the experimental data, it is understood that the this type treatment is sufficient phosphorus removal.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. ANLAM VE ÖNEM

Fosfor, canlıların büyüme ve gelişmelerini sağlamak için gereksinim duydukları besin maddelerindendir. Atıksularla, alıcı ortama fazla miktarda verildiğinde de ötrofikasyona sebep olmaktadır. Bu nedenle alıcı ortamlarda kontrol edilmesi gereken bir parametredir.

Ülkemizde dengesiz yerleşim sonucu nüfus yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerde evsel atıksulardan kaynaklanan fosfor konsantrasyonu, alıcı ortamlar için oldukça önemlidir. Yüzeysel suların korunmasına önem veren gelişmiş ülkelerde, bazı hassas alıcı ortamlar için özel nütriye standartları oluşturulmuştur. Ülkemizde ise henüz böyle bir uygulama bulunmamaktadır. Ayrıca arıtma sistemlerinin seçiminde de yeterli araştırma yapılmamakta, arıtma alternatifleri karşılaştırılmaksızın sistem seçimine karar verilmektedir.

Bu çerçevede alıcı ortam kalitesi üzerinde önemli etkisi bulunan fosfor parametrelerinin arıtımı da benzer şekilde önem taşımaktadır.

1.2. AMAÇ VE KAPSAM

Bu çalışmanın amacı evsel atıksuların karbon giderimini sağlayan biyolojik arıtımı sonrasında kimyasal madde ilavesi ile fosfor giderimini incelemek, deneysel çalışma sonucunda kullanılacak uygun kimyasal maddeyi, pH'ı ve kimyasal madde dozajını saptamaktır. Bu çerçevede İstanbul Kadıköy evsel atıksu pompa

istasyonundan elde edilen atıksuların organik madde giderimi doldur-boşalt bir aktif çamur sistemi ile gerçekleştirilmiş, biyolojik sistem çıkışında çeşitli kimyasal maddeler ile kimyasal fosfor giderimi deneysel olarak incelenmiştir.

Bu amaç kapsamında Bölüm 1’de, yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

Bölüm 2’de, evsel atıksular, karakterizasyonu, arıtımı konularına yer verilmiştir.

Bölüm 3’de, fosfor türleri, kaynakları, konsantrasyonları verilerek, fosfor giderme yöntemleri incelenmiştir.

Bölüm 4’de, deneysel yaklaşım, deney düzeneği ve deney sonuçları verilmiştir.

Bölüm 5’de, deneysel çalışma değerlendirilerek sonuca varılmıştır.

BÖLÜM 2.

EVSEL ATIKSULAR

Atıksuların karakterizasyonu, arıtma tesislerinin tasarım ve işletilmesinde önemlidir. Esas olarak, atıksuyun kirletici özellikleri, yapılması gereken arıtma işlemleri için yol göstermektedir.

Atıksuyun kirletici konsantrasyonları, uygulanması gereken arıtma alternatiflerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

2.1. EVSEL ATIKSULARIN KARAKTERİZASYONU

Evsel atıksularda önem taşıyan başlıca parametreler, katı maddeler, askıda katı madde (AKM), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), azot, fosfor, alkalinitedir.

Kirletici konsantrasyonlarına göre evsel atıksular, kuvvetli, orta ve zayıf olarak üç sınıfa ayrılmıştır. Buna göre evsel atıksuların bileşimleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Evsel Atıksuların Tipik Bileşimi (Metcalf ve Eddy, 1991)

Parametre	Konsantrasyon ; mg/l		
	Zayıf	Orta	Kuvvetli
Katı maddeler, Toplam	350	720	1200
Askıda madde, Toplam	100	220	350
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI ₅ , 20°C)	110	220	400
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI)	250	500	1000
Azot (Toplam N)	20	40	85
Organik	8	15	35
Serbest amonyak	12	25	50
Fosfor (Toplam P)	4	8	15
Organik	1	3	5
Inorganik	3	5	10
Klorür	30	50	100
Alkalinite (CaCO ₃ olarak)	50	100	200
Gres	50	100	150

2.2. EVSEL ATIKSU ARITIMI

Arıtma seçenekleri, atıksu karakterine ve sağlanması gereken deşarj standartlarına bağılı olarak belirlenir.

Atıksuların arıtımı birincil arıtma, ikincil arıtma ve ileri arıtma olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Birincil veya mekanik arıtmada, ızgaradan geçirme, çöktürme gibi fiziksel işlemler, atıksudaki yüzen ve çökebilen katı maddeleri gidermek için kullanılmaktadır.

İkincil arıtmada; biyolojik ve kimyasal prosesler organik maddenin gideriminde kullanılmaktadır.

İleri arıtma ise ikincil arıtmaya ilave olarak ve ikincil arıtma tarafından giderilmeyen azot ve fosfor gibi diğerkirleticileri gidermek amacıyla yapılmaktadır.

Atıksudan kirletici parametreleri gidermek için değişik işlemler uygulanabilmektedir. Askıda katıların giderimi için ızgara, çöktürme, filtrasyon, yüzdürme gibi üniteler uygulanmaktadır.

Biyolojik olarak ayrışabilir organik maddenin giderilmesinde, çeşitli biyolojik sistemler (Aktif çamur, Damlatmalı Filtreler, Döner Diskler, Lagün çeşitleri), fiziksel-kimyasal sistemler kullanılmaktadır.

Besi maddelerinden azot, nitrifikasyon-denitrifikasyon, iyon değişimi, kırılma noktası klorlaması gibi proseslerle giderilmektedir. Fosfor ise, metal tuzlarının ilavesi, kireç ile çöktürme, biyolojik fosfor giderme, biyolojik-kimyasal fosfor giderme gibi yöntemlerle giderilmektedir.

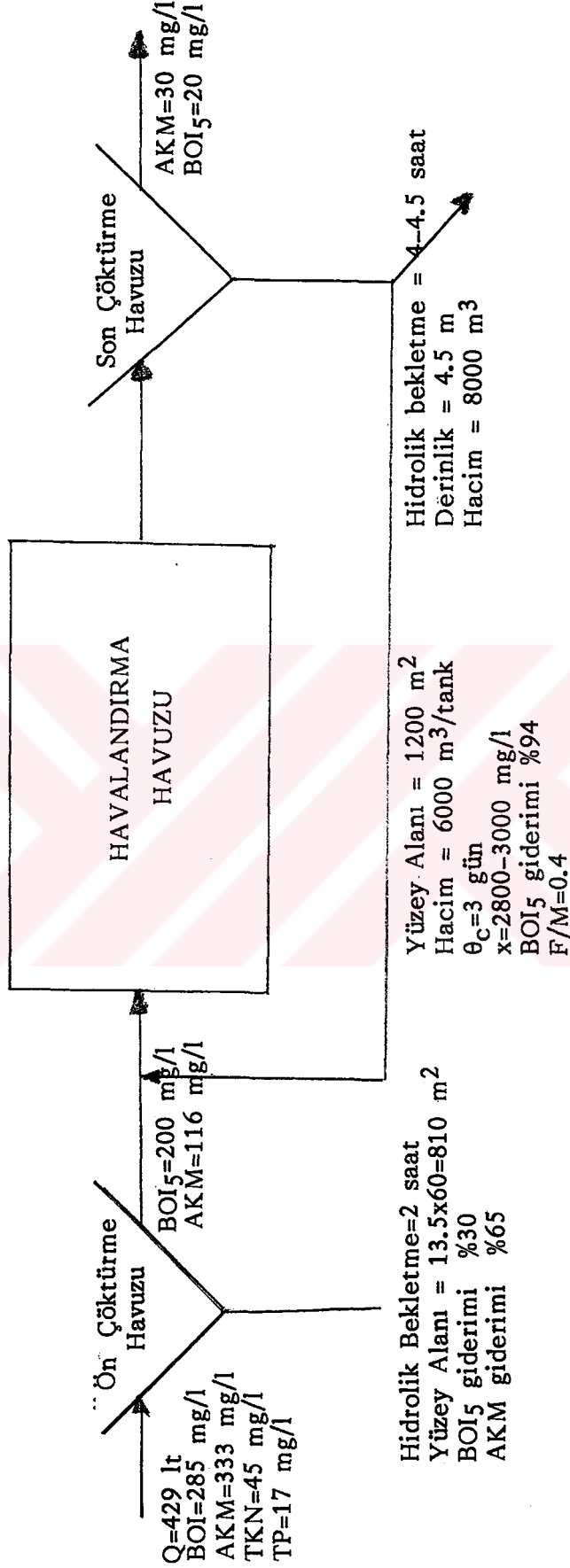
Birincil ve ikincil arıtmada kullanılan ön çöktürme ve aktif çamur ünitelerinin bazı parametreler üzerindeki verimleri Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Ön Çöktürme ve Aktif Çamur Ünitelerinin Arıtma Verimleri
(Metcalf ve Eddy, 1991).

Arıtma Ünitesi	Giderme Verimleri, %					
	BOD	COD	SS	TP	Org.N	NH ₃ -N
Ön Çöktürme	30-40	30-40	50-65	10-20	10-20	0
Aktif Çamur (Konvansiyonel)	80-95	80-85	80-90	10-25	15-50	8-15

İstanbul'un evsel atıksularını arıtmak için Tuzla ve Büyükçekmece'de yapılması tasarlanan arıtma tesislerinin akış diyagramı ve tesis değerleri Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Tesiste karbon giderimi amaçlanmaktadır.

Planlanan arıtma tesisi birincil arıtma ünitesi olarak ön çöktürme havuzlarından, biyolojik arıtmam prosesi olarak ise konvansiyonel aktif çamur



Şekil 2.1. Tuzla ve Büyükçekmece'de Yapılması Planlanan Arıtma Tesisi Akım Şeması

prosesinden oluşmaktadır.

Bu amaçla, bu çalışmada konvansiyonel aktif çamur sistemi daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.2.1. Aktif Çamur Sistemi

Kullanılmış suların arıtılmasında kullanılan en yaygın biyolojik arıtma yöntemlerinden birisidir. Aktif çamur, atıksudaki organik maddelerin aerobik bir ortamda biyokimyasal yollarla ayrışması esnasına dayanır. Biyolojik ayrıştırma, ortamda bulunan ve aktif çamur adı verilen mikroorganizmalar topluluğu tarafından gerçekleştirilir. Ayrışma esnasında organik atıkların bir kısmı mikroorganizmaların enerji ihtiyacını karşılamak üzere oksitlenirken, kalan kısmı yeni hücrelerin oluşumunda kullanılır.

Kullanılmış sular, içinde aktif çamur bulunan ve sürekli olarak havalandırılan bir tanka alınırlar. Kullanılmış su, tankta aktif çamurla karışarak belli bir sürede kalır, bu sürede kullanılmış su içindeki organik maddeler aktif çamur tarafından ayrıştırılır. Daha sonra karışım bir çökeltme tankına alınır, burada aktif çamur çökerek organik atıklardan temizlenmiş olan sudan ayrılır. Çöken atık çamurun bir kısmı atılırken, bir kısmı geri devirle havalandırma tankına verilir.

Aktif çamur sisteminin iki temel parametresi olan substrat (organik madde) ve mikroorganizma sürekli olarak etkileşim halindedir. Aktif çamurdaki mikroorganizmaların, sisteme verilen organik maddeler karışımı ile gelişimi gözönüne alınarak, organik madde gideriminin, aktif çamur bünyesindeki mikrobiyolojik çoğalma kinetiğiyle en iyi şekilde temsil edilebileceği esas olarak alınmıştır.

Büyüme hızı, ya kullanılan organik maddenin ya da bakteri konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Ortamda organik madde bol miktardaysa, bakteri konsantrasyonunun; besin maddesi sınırlayıcı ise (az bulunuyorsa) substratın bir fonksiyonudur. Büyüme hızı şu şekilde ifade edilmektedir.

Burada;

$$r_g = \mu X \quad (1)$$

- r_g = bakteri büyüme hızı (kütle/birim hacim zaman)
 μ = spesifik çoğalma hızı (zaman⁻¹)
 X = mikroorganizma konsantrasyonu (kütle/birim hacim)

Büyümenin kinetik denklemi

$$\frac{dX}{dt} = r_g \quad (2)$$

ile verilmektedir.

(1) ve (2) denklemlerinin birleştirilmesiyle

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (3)$$

elde edilir.

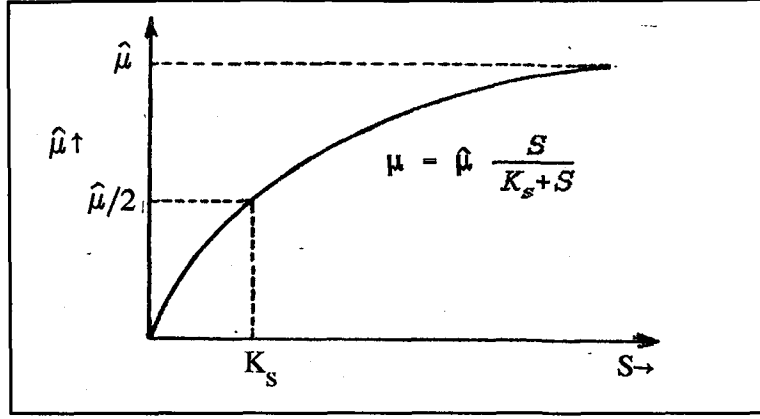
Çoğalma için gerekli olan başlıca ihtiyaçların (substrat ve nütrient) sınırlı miktarda ortamda bulunması halinde, önce bu maddeler tüketilecek, sonra büyüme duracaktır. Sınırlı substratın etkisi Monod denklemiyle aşağıda ifade edilmiştir.

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (4)$$

Burada;

- μ = spesifik çoğalma hızı (zaman⁻¹)
 $\mu_{\max}$ = max spesifik çoğalma hızı (zaman⁻¹)
 S = atıksudaki substrat konsantrasyonu (kütle/birim. hacim)
 K_s = max spesifik çoğalma hızının yarısına karşılık gelen substrat konsantrasyonu (kütle/birim. hacim)

Substrat konsantrasyonunun spesifik çoğalma hızına etkisi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Substrat konsantrasyonunun spesifik çoğalma hızına etkisi

Eğer denklem (4), denklem (1)'de yerine koyulursa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$r_g = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} \quad (5)$$

Substratın bir bölümü yeni mikroorganizma hücrelerine dönüştürülürken bir kısmı da organik ve inorganik nihai ürünlere oksitlenmektedir. Yani tüketilen substratın ancak bir bölümü yeni mikroorganizma hücrelerine dönüştürülmektedir. Aşağıdaki bağıntı substrat tüketim hızı ile bakteri büyüme hızı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

$$\begin{aligned} r_g &= -Y \cdot r_{su} \\ \frac{dX}{dt} &= -Y \frac{dS}{dt} \end{aligned} \quad (6)$$

Burada;

- r_g = bakteri büyüme hızı (kütle/birim hacim.zaman)
- Y = dönüşüm oranı (oluşan mikroorganizma kütlesinin, tüketim substrat kütlesine oranı) (kütle/kütle)
- r_{su} = substrat tüketim hızı (kütle/birim hacim.zaman)

Eğer (5) denklemi (6)'da yerine konursa,

$$r_{su} = -\frac{\mu_m X S}{Y(K_s + S)} \quad (7)$$

elde edilir. Burada μ_m/Y oranı genellikle "k" ile gösterilir. Birim mikroorganizma kütlesi başına maximum substrat tüketim hızını ifade eder.

$$k = \frac{\mu_m}{Y} \quad (8)$$

Bakteriler hayatlarını sürdürebilmek için belirli bir enerjiyi harcamak zorundadırlar. Hücre içi faaliyetlerin tümü içsel solunum olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$r_d = -k_d \cdot X$$

k_d = Yok olma katsayısı (zaman⁻¹)

X = Mikroorganizma konsantrasyonu (kütle/birim.hacim)

r_d = İçsel solunumla yok olma hızı (kütle/birim hacim.zaman)

İçsel solunum dikkate alındığında $r_g = -Yr_{su}$ ifadesi aşağıda geliştirilmiştir.

$$r'_g = -Yr_{su} - k_d \cdot X$$

$$r'_g = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} - k_d X$$

Burada r'_g = net mikroorganizma büyüme hızı (kütle/birim hacim.zaman)

Net spesifik büyüme hızı ise

$$\mu' = \mu \frac{S}{K_s + S} - k_d$$

şeklindedir.

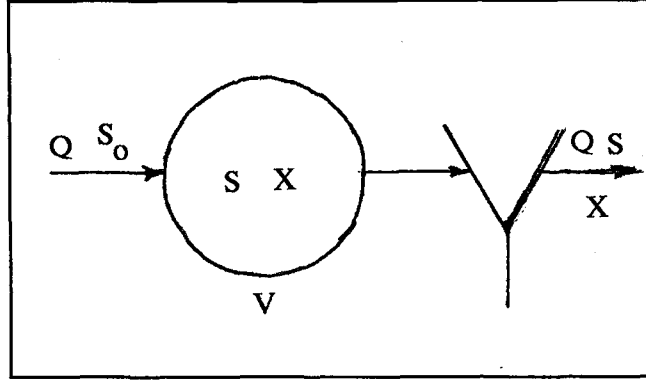
2.2.1.1. Aktif Çamur Sistemleri Tasarım ve İşletme Parametreleri

Tam karışımlı sürekli aktif çamur sistemleri geri devirli ve geri devirsiz olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Kütle korunum denklemi yazılırsa;

Birikme = Giren kütle - Çıkan kütle + Üretilen kütle veya Giderilen Kütle

Geri devirsiz tam karışımli bir sistemde mikroorganizma konsantrasyonları için kütle korunumu denklemi yazılırsa;



Şekil 2.3. Tam karışımli geri devirsiz sistem

$$\frac{dX}{dt} \cdot V = Q \cdot X_0 - Q \cdot X + V(r'_g)$$

$$\frac{dX}{dt}$$

: mikroorganizma büyüme hızı (UAKM kütle/birim hacim.zaman)

V

: reaktör hacmi

Q

: giriş debisi (hacim/zaman)

X_0

: girişteki mikroorganizma konsantrasyonu (kütle UAKM/birim hacim)

X

: reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu (kütle UAKM/birim hacim)

r'_g

: net mikroorganizma büyüme hızı (kütle UAKM/birim hacim-zaman)

Kararlı denge hali

$$\frac{dX}{dt} = 0 \quad \text{ve} \quad X_0 = 0 \quad \text{için};$$

$$\frac{Q}{V} = \frac{1}{\theta} = \frac{\mu_m S}{K_s + S} - k_d$$

elde edilir.

θ = hidrolik bekletme süresi (zaman)

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Substrat için kütle korunum denklemi yazılarak, kararlı denge durumu alındığında;

$$S_o - S - \theta \frac{kXS}{K_s + S} = 0$$

elde edilir. Bu denklemlerin çözümüyle

$$X = \frac{\mu_m (S_o - S)}{k(1 + k_d \theta)} = \frac{Y(S_o - S)}{1 + k_d \theta}$$

$$S = \frac{K_s(1 + \theta k_d)}{\theta(Yk - k_d) - 1}$$

denklemleri elde edilir.

Aktif çamurun ortalama reaktörde kalma süresi olarak tanımlanan θ_C çamur yaşı

$$\theta_c = \frac{V \cdot X}{Q \cdot X}$$

olarak ifade edilir.

$$Q \cdot X = \frac{V \cdot X}{\theta_c}$$

$$P_x = \frac{V \cdot X}{\theta_c}$$

$$\theta_c = \text{çamur yaşı (gün)} = \frac{\text{reaktördeki mikroorganizma kütlesi}}{\text{günde atılan mikroorganizma kütlesi}}$$

P_x = günde atılan çamur miktarı (kütle UAKM/gün)

Önemli olan diğer parametre de substrat/biyokütle oranıdır.

$$\frac{F}{M} = \frac{S_o}{\theta \cdot X}$$

$$E = \frac{S_o - S}{S_o} \cdot 100$$

Proses verimi E ise,

şeklinde ifade edilir.



BÖLÜM 3

FOSFOR GİDERME

Fosfor, hayat için gerekli elementlerden biri olması nedeniyle **çevrede** ve biyolojik arıtma tesislerinde önem taşıdığı gibi, ortama verildiği zaman ötrofikasyona sebep olması bakımından da çok önemlidir.

Bu çerçevede, fosforun atıksulardan arıtılmadan alıcı ortama verilmesinin sonucunda meydana gelecek olumsuz etkiler dikkate alınarak, tasarlanan tesiste fosfor giderimi de önem kazanmıştır.

3.1. FOSFOR TÜRLERİ, KAYNAKLARI VE EVSEL ATIKSULARDA FOSFOR KONSANTRASYONLARI

Fosfor genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

Fiziksel olarak:

- . Partiküler
- . Çözünmüş (0.45 μm membran filtreden süzülerek)

Kimyasal olarak:

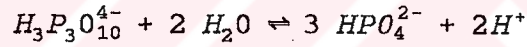
- . Ortofosfatlar
- . Kondanse fosfatlar
- . Pirofosfatlar
- . Metafosfatlar (halkalı yapıda)
- . Polifosfatlar (lineer yapıda)
- . Organik bağlı fosfatlar

Evsel atıksularda toplam fosfor konsantrasyonu 3-15 mg/l arasındadır. Bu miktarın yarısına yakın kısmı deterjan kullanımından kaynaklanır. ABD’de evsel atıksulardaki fosfor konsantrasyonunun son 10 yılda düşüş gösterdiği gözlenmiştir. 1960’ların sonlarında TP 10-12 mg/l P iken, 1993’lerde 3-7 mg/l değerine inmiştir.

Bu düşüşün nedeni, evde kullanılan sentetik deterjanlardaki P konsantrasyonu, kullanılan deterjan tipi, evsel ve endüstriyel atıksular için fosfor giderimi gerektiren ön arıtma programlarıdır. 1992-93 yılında saptanan azalmanın nedeni ise evsel kullanım için sentetik deterjan üreticilerinin ürünlerinden kondanse fosfat yapıcılarını kaldırmalarıdır (Jenkins, ve Hermanowicz, 1993).

Tablo 3.1.’de evsel atıksularda kimyasal fosfor formlarının tipik konsantrasyonları görülmektedir.

Kondanse fosfatlar atıksularda ve biyolojik arıtmada asit hidrolizi yolu ile ortofosfatlara dönüşürler.



Fosforun endüstriyel kaynaklarından en önemlisi gübre endüstrisidir. Tarım alanı drenajı da evsel atıksudan sonra gelen başlıca fosfor kaynağıdır.

Tablo 3.1. Evsel Atıksularda Kimyasal Fosfor Türlerinin Tipik Konsantrasyonları

Fosfor türü	Konsantrasyon (mg/l)	
	ABD’de (Jenkins, D. ve Hermanowicz, S., 1993)	Genel (Snoeyink, V.L., Jenkins, D., 1980)
Ortofosfat	3-4	5
Kondansefosfatlar (pirofosfat, tripolifosfat, metafosfat)	2-3	4
Organik fosfor	1	1

3.2 FOSFOR GİDERME YÖNTEMLERİ

Fosfor başlıca 3 yöntem ile giderilmektedir.

1. Fiziksel fosfor giderimi
2. Kimyasal fosfor giderimi
3. Biyolojik fosfor giderimi

Fiziksel fosfor giderim yöntemleri, iyon değiştirme, ters ozmoz, ultrafiltreasyon gibi ileri giderme yöntemlerini içermektedir.

Bu çalışmanın temel yapısını teşkil eden Tuzla ve Büyükçekmece’de yapılması planlanan Bölüm 2.2’de açıklanan arıtma tesisinde, fosfor giderimi amaçlanacak olursa, kimyasal olarak fosfor gideriminin, biyolojik fosfor giderimine göre daha kolay uygulanması sebebiyle, biyolojik fosfor giderimi ayrıntılı olarak incelenmeyecektir. Esas olarak, biyolojik fosfor giderimi henüz araştırma aşamasındadır ve özellikle halihazırda biyolojik karbon giderimi yapan bir tesise sahip olmayan Türkiye’de, böyle bir uygulamaya gidilmesi dikkatle ele alınmalıdır. Bu çerçevede, bu çalışmada İstanbul için sözü edilen karbon giderimine yönelik tasarlanan tesiste kimyasal fosfor giderimi incelenmiştir.

3.2.1. Biyolojik Fosfor Giderme

1970’lerden bu ana geniş bir yelpaze içinde araştırılan biyolojik fosfor gideriminin mekanizması ve etkili kontrol prosesleri, henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bu yüzden atıksu arıtma teknolojisinde, üzerinde önemle durulan bir konu olmuştur.

Biyolojik fosfor giderme sistemlerinin tümü, aerobik ve anaerobik kademelerin oluşturulmasıyla fosfor giderimini gerçekleştirmektedir. Anaerobik fazda mikroorganizmaların bünyesinden ortama fosfor bırakılmakta ve bu fazda yüksek çözünmüş fosfor konsantrasyonlarının oluşumu sağlanmaktadır. Fosforun açığa çıkması, organik substratın tüketilmesi ile birlikte yürüyen ve oksijen ve okside olmuş

azotun her ikisinin de bulunmaması halinde gerçekleşebilen bir olaydır. Aerobik fazda ise fosforun tekrar mikroorganizmalar tarafından anaerobik fazda ortama bırakıldan daha fazla miktarda bünyeye alınması ile 1 mg/l'ye varan düşük çözünmüş fosfor konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir.

3.2.1.1. Biyolojik Fosfor Giderme Mekanizması

Biyolojik fosfor giderme mekanizmasının dayandığı temel faktörler şu şekilde özetlenebilir:

1. Fosforu yüksek miktarlarda polifosfat olarak depolayabilme yeteneğine sahip bakteriler mevcuttur.
2. Bu bakteriler, anaerobik fazda üretilen basit fermantasyon ürünlerini kullanabilirler ve hücrelerinde depolama ürünleri olarak özümleme yeteneğine sahiptirler. Bu proses sonucunda fosfor açığa çıkmaktadır.
3. Aerobik bölgede, depolama ürünlerinin oksidasyonu ile enerji üretilmekte ve hücre içinde polifosfat depolanması artmaktadır.

Fosforu polifosfat (Poly-P) granülleri halinde depolayan, biyolojik fosfor giderme yeteneğine sahip bu mikroorganizmalar Poly-P organizmaları olarak adlandırılır.

Biyokimyasal ve biyolojik fosfor giderme sistemlerinden başlıcaları;

1. Phostrip Proses
2. Bardenpho Proses
3. A/O Prosesi
4. Ardışık Kesikli Reaktör ile Fosfor Giderimi olarak sıralanabilir.

3.2.2. Kimyasal Fosfor Giderme

Fosfor gidermede en yaygın olarak kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme ile fosfor gideriminde kullanılan başlıca tuzlar, Alüminyum (III), Ca(II), Demir (II) ve Demir (III) tuzlarıdır.

Fosfor bileşikleri metal iyonları ile çoğunlukla çözünürlüğü çok az olan tuzlar oluşturur. Örneğin, kalsiyum ile $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve hidroksi apatit gibi az çözünen tuzları oluşturur.

Fosfor çöktürmesinde kimyasal maddenin ilave edildiği proses akım şemasındaki yerlerine göre, çöktürme işlemleri sınıflandırılmıştır.

- **Ön Çöktürme (pre-precipitation):** Ham atıksuya kimyasalların ilavesi ve birincil çamur ile çöktürmelerin uzaklaştırılmasıdır.

- **Simultane Çöktürme (simultaneous precipitation):** Ön çöktürme çıkışına veya aktif çamur havalandırma havuzuna, 2. çöktürmeden önce kimyasal madde ilavesi ile çöktürme sağlanır. Oluşan çökelti atık biyolojik çamur ile beraber uzaklaştırılır.

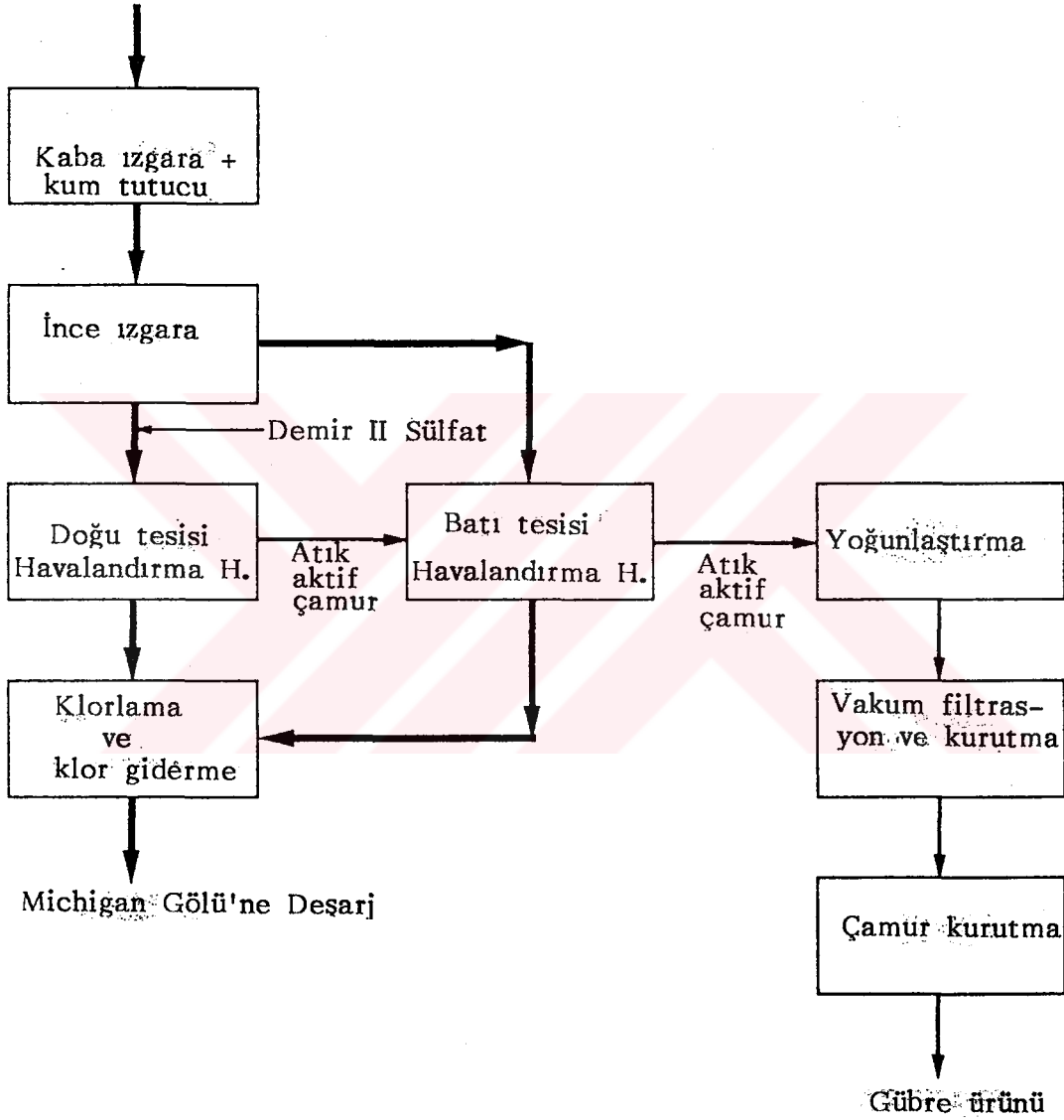
- **Son Çöktürme (post-precipitation):** Hem birincil hem de ikincil arıtmadan sonra kimyasal madde ilavesi yapılır. Oluşan çöktürmeler filtre veya ilave bir çöktürme tankı gibi ek bir ayırıcı üniteye uzaklaştırılırlar.

Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan bazı tesislerde fosfor giderimi için değişik uygulamalar yapılmaktadır. Jones Island Atıksu Arıtma Tesisi (Milwaukee, Wisconsin) bunlardan birtanesidir, akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Fosfor giderimi için metal tuzlarının eklendiği ikincil arıtmanın uygulandığı bir tesistir. Tesiste evsel atıksu arıtılmaktadır. Ortalama olarak giriş atıksu karakterizasyonu şu şekilde verilmektedir (1985-86 yılı için)

$$\text{BOI}_5 = 260 \text{ mg/l}$$

$$\text{AKM} = 210 \text{ mg/l}$$

$$\text{TP} = 5 \text{ mg/l}$$



Şekil 3.1. Island Atıksu Arıtma Tesisi

Tesisin aylık ortalama deşarj limitleri de

$$\text{BOI}_5 = 30 \text{ mg/l}$$

$$\text{AKM} = 30 \text{ mg/l}$$

$$\text{TP} = 1 \text{ mg/l olarak verilmektedir.}$$

Metal, Fe(II) sülfat çözeltisi olan atık pickle liquor şeklinde verilmekte ve yöredeki fabrikadan ücretsiz alınmaktadır. Bu tesis, fosfor giderimi için aktif çamur sistemine metal tuzlarının eklenmesi durumuna verilebilecek çok başarılı bir örnektir.

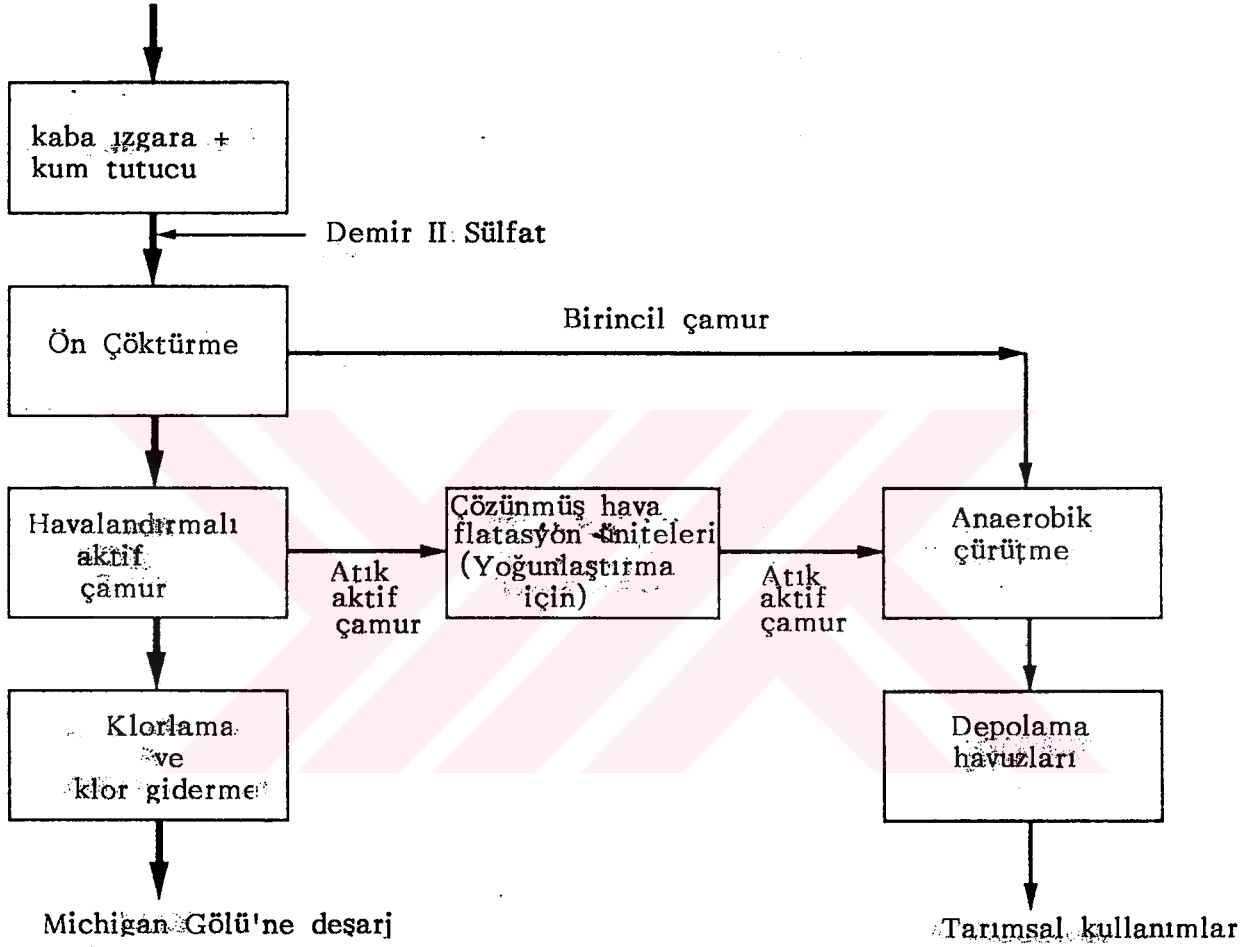
Başka bir tesis de South Shore Atıksu Arıtma Tesis'i'dir. Bu tesis fosfor giderimi için metal tuzlarının eklendiği birincil ve ikincil arıtma aşamalarından oluşmaktadır. Akım şeması Şekil 3.2 verilmiştir.

Fosfor giderimi için atık pickle liquor, ön arıtma girişine eklenir. Tesise gelen atıksular genellikle evsel ve az miktarı da ticari niteliktedir. 1985-86 yılları için ortalama atıksu karakteristikleri ve aylık ortalama deşarj limitleri şu şekildedir.

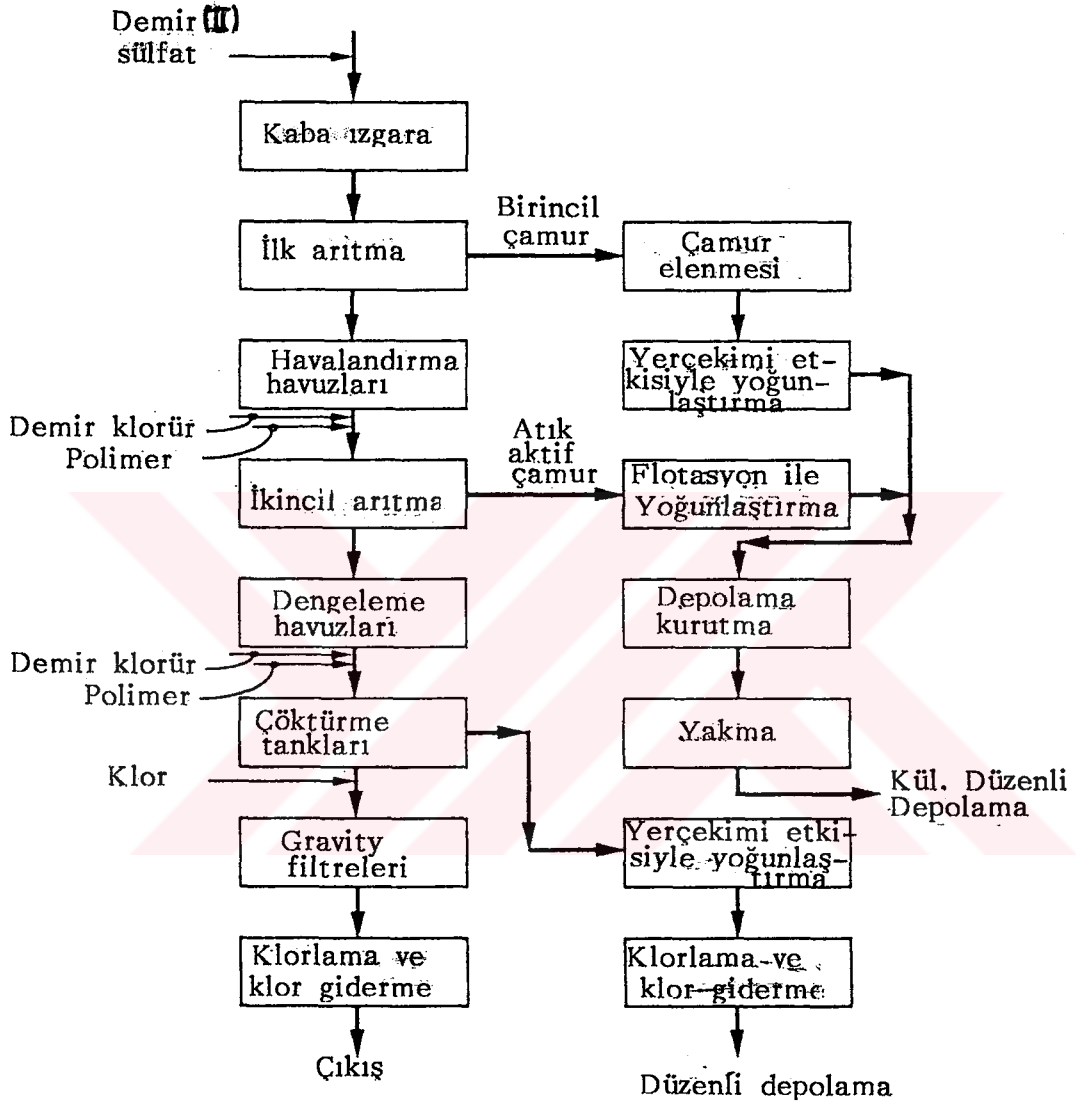
Giriş	Çıkış
$\text{BOI}_5 = 138 \text{ mg/l}$	$\text{BOI}_5 = 30 \text{ mg/l}$
$\text{AKM} = 167 \text{ mg/l}$	$\text{AKM} = 30 \text{ mg/l}$
$\text{TP} = 5 \text{ mg/l}$	$\text{TP} = 1 \text{ mg/l}$

Pickle liquor'un birincil arıtmaya eklenmesinin iki avantajı vardır. Biri, daha kolay işlenebilir olan birincil arıtma çamurunun miktarını arttırması ve daha güç işlenebilen aktif çamur miktarını azaltması, diğeri de fosforun büyük bir miktarının birincil arıtma çamuru içerisinde çöktürüldüğü ve giderildiği için sistemin performansını arttırmasıdır.

Bir diğeri tesis de, Lower Potomac Su Kirliliğini Kontrol Tesis'i'dir. Şekil 3.3'de verildiği gibi, birincil arıtma, ikincil arıtma, akım dengeleme, kimyasal madde eklemeli üçüncül arıtma, filtrasyon, klorlama, ve klor giderme birimlerinden oluşmaktadır. Evsel ve ticari atıksuları arıtan bir tesistir.



Şekil 3.2. South Shore Atıksu Arıtma Tesisi



Şekil 3.5. Lower Potomac su kirliliği kontrol tesisi

Fosfor giderimi, birden fazla noktaya demir tuzlarının ilavesiyle yapılmaktadır. Fe(II) sülfat, giriş atıksuyuna, Fe(III) klorür ve polimer ise proses akışı içerisinde iki noktaya eklenmiştir. Bunlardan biri, ikincil arıtmaya girerken, aktif çamur mixed liquor'a, diğeri de ileri arıtmaya girer. Giriş ve çıkış atıksu özellikleri şöyledir:

Giriş	Çıkış
BOI ₅ = 177 mg/l	BOI ₅ = 8 mg/l
AKM = 215 mg/l	AKM = 8 mg/l
TP = 7 mg/l	TP = 0.2 mg/l

Tesiste kullanılan ortalama demir dozu 17 mg/l dir. Bu da giderilen 1 mg TP/l başına 2.5 mg/l demir oranına karşılık gelir.

Farklı noktalardan kimyasal madde eklenmesi, kimyasal madde ilavesinin en uygununu bularak, kimyasal madde maliyetini ve çamur işlem etkilerini en aza indirmek konusunda avantajlar sağlamaktadır.

Tablo 3.2'de, ABD'nin çeşitli bölgelerinde ve diğer bazı ülkelerde toplam fosfor çıkış standartları gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Çeşitli Ülkelerde Toplam Fosfor Çıkış Standartları
(Jenkins, ve Harmonowicz, 1993)

Ülke	TP (mg/l)
ABD	
Büyük Göller	1.0
Florida	1.0
Chesapeake Körfez Havzası:	
PA (Lower Susquehanna)	2.0
MD	0.2, 1.0, 2.0
VA (Lower Potomac River)	0.18, 0.2, 0.4, 0.5, 1.0
Washington, DC	0.18, 0.23
Reno-Sparks, NV	0.4
Tahoe Gölü, CA	1.0
Tualatin Nehri, OR	0.1, 0.07
İsviçre	1.0 veya %85 giderme, göllere deşarj için
İsveç	≤1.0

Ayrıca Tablo 3.4'de çeşitli ülkelerde fosfat çöktürme metodları ve kimyasal madde kullanımları gösterilmiştir.

Bu çalışmada, fosfor çöktürmesi için kimyasal maddelerin, planlanan tesisdeki havalandırma havuzundan sonra ilavesi üzerinde çalışılmıştır.

Kimyasal maddelerin atıksuya eklenmesiyle oluşan fosfat türünün çözünürlüğünün ve bu çözünürlüğün çözelti şartlarıyla değişiminin bilinmesi, çöktürme ve kimyasal fosfat giderme sonuçlarının kontrolü için zorunludur. Tablo 3.3 fosfat çöktürme sırasında oluşabilecek katılardan bazıları gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Fosfat Çöktürmede Çökelti Formları
(Jenkins ve Harmanowicz, 1993)

Kimyasal Madde	Oluşabilecek Katılar
Ca(II)	Çeşitli kalsiyum fosfatlar β-trikalsiyum fosfat: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{k})$ hidroksiapatit: $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3(\text{k})$ dikalsiyum fosfat: $\text{CaHPO}_4(\text{k})$ Kalsiyum karbonat: $\text{CaCO}_3(\text{k})$
Fe(II)	Ferrous fosfat: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{k})$ Ferric fosfat: $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z(\text{k})^{(a)}$ Ferrous hidroksit: $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{k})$ Ferric hidroksit: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{k})^{(a)}$
Fe(III)	Ferric fosfat: $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z(\text{k})$ Ferric hidroksit: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{k})$
Al(III)	Aluminyum fosfat: $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z(\text{k})$ Aluminyum hidroksit: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{k})$

(a) Arıtma tesisi boyunca Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile oluşur.

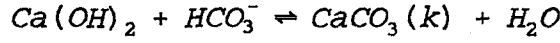
3.2.2.1. Kalsiyum ile Çöktürme

Kalsiyum ile fosfat çöktürülmesi, kireç ilavesi ile ortalama hem Ca^{2+} hem OH^- iyonlarının temini ile hidroksiapatit ve diğer kalsiyum fosfatların çöktürülmesi ile gerçekleştirilir.

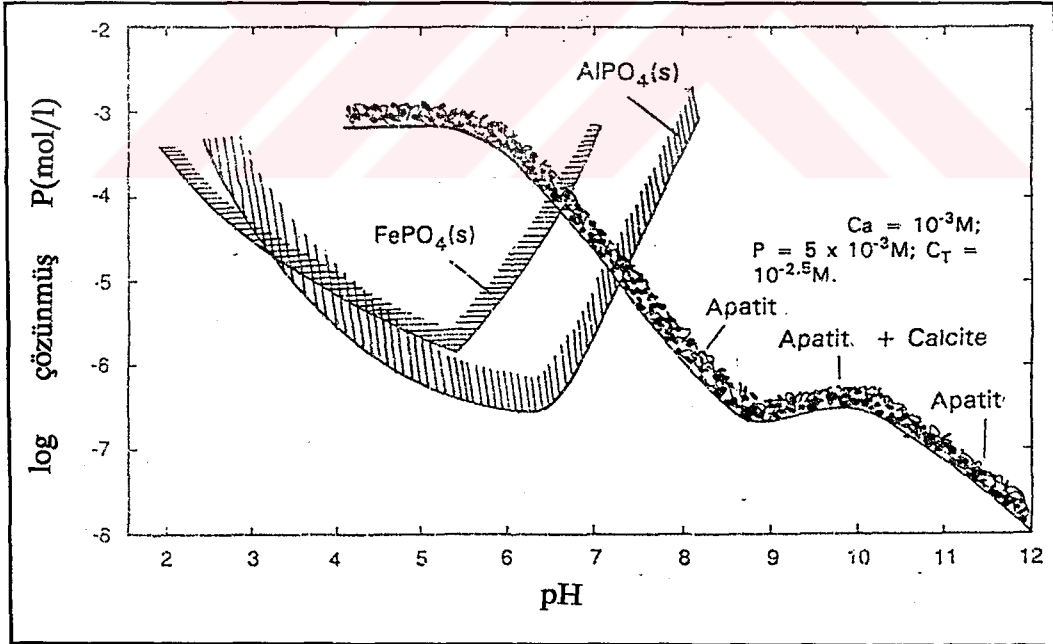
Tablo 3.4. Çeşitli Ülkelerde Fosfat Çöktürme Metotları ve Kullanılan Kimyasallar (Yeoman, ve Diğerleri, 1987)

Arıtma Aşaması	Ülke	Tesis Sayısı	Kullanılan Kimyasal	BOI			AKM			P		
				Giriş mg/l	Çıkış mg/l	Giderme %	Giriş mg/l	Çıkış mg/l	Giderme %	Giriş mg/l	Çıkış mg/l	Giderme %
Ön Çöktürme	Norveç	1	Alum	88	7	92	111	17	88	7.9	0.5	94
	Kanada	1	Kireç	210	7	97	380	5	99	10.7	0.8	92
	İsveç	3	Alum	165	12	96	240	15	94	6.0	0.3	95
	ABD	2	Ferric tuzları	-	-	-	-	-	-	8.1	0.8	90
Simultane Çöktürme	Norveç	1	Ferrous tuzl.	284	8.0	97	223	10	96	7.5	0.6	92
	Norveç	1	Alum	90	14	84	105	27	74	5.8	0.7	88
	Finlandiya	30	Ferrous tuzl.	165	20	88	170	31	82	7.3	1.8	75
	Almanya	1	Alum	150	12	92	-	-	-	9.0	2.6	71
	İsveç	1	Alum	86	9	90	85	20	76	5.1	1.1	78
	İsviçre	10	Ferrous tuzl.	201	12	94	-	-	-	6.5	0.9	86
Son Çöktürme	ABD	1	Ferric tuzları	-	-	-	-	-	-	10	0.4	96
	Kanada	1	Kireç	300	20	93	-	-	-	10	1.6	84
	Almanya	1	Alum	175	15	91	-	-	-	11	1.8	84
	İsveç	20	Alum	150	8	95	160	20	88	6.5	0.4	94
	İsveç	8	Kireç	140	12	91	135	35	74	4.8	0.8	83
	ABD	1	Alum	-	-	-	-	-	-	10	0.5	95

Şekil 3.4.'de gösterilen kalsiyum fosfat için çözünürlük eğrisi, mevcut kalsiyumfosfatların geniş aralığı için oluşturulabilecek bir çok eğriden biridir ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vb.). Bu eğri $\text{CaCO}_3(\text{k})$ (kalsit) ve $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{RPO}_4)_3(\text{k})$ (hidroksiapatit) içindir. Eğri, çözünmüş ortafosfat kalıntılarının az olması için pH'nin yüksek değerlerinde çalışması gerektiğini göstermektedir (örn: $\text{pH} \geq 10$). Bu, fosfatın, kireçle çöktürüldüğü uygulamalarda da doğrulanmaktadır. pH 10.5 ve daha yüksek pH değerleri, düşük fosfat kalıntısına ulaşabilmek için yaygın olarak kullanılır. Bu yüksek pH değerlerinde, atıksuyun bikarbonat alkalinitesi kireçle;



reaksiyonuna girecektir. Bu alkalinite için gerekli kireç miktarı, genellikle, kalsiyum fosfat çöktürme için gerekli olan miktardan daha önemli büyüklüktedir. Bu yüzden kalsiyum fosfat çöktürme için kireç dozajı atıksuyun toplam alkalinitesi tarafından belirlenir. Fosfat gidermede kireç dozajları, mg CaCO_3/l olarak ifade edilen toplam alkalinitenin yaklaşık 1.5 katına eşittir (Jenkins, . ve Hermanowicz, 1993).



Şekil 3.4. Demir, alüminyum ve kalsiyum fosfatlar için çözünürlük eğrileri

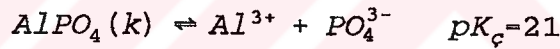
Bikarbonat alkalinitesi ile kirecin reaksiyonunda kalsiyum karbonat katıları oluştuğu için, çamur üretimi giderilen fosfat miktarından ziyade atıksuyun alkalinitesi ile ilgilidir.

Atıksudan fosfatın kireçle çöktürülmesinde, $pH \geq 10$ değerlerinde çalışıldığı için, bu metod bir simultane çöktürme prosesi olarak kullanılamaz. pH değerleri, uygun biyolojik büyümeye izin vermek için oldukça yüksektir. Böylece kireçle söktürme, sadece ilk veya son çöktürme proseslerinde uygulanabilir. Fosfat gidermek amacıyla kireçle arıtılmış olan atıksuda, biyolojik arıtmadan önce pH ayarlanması gerekmektedir.

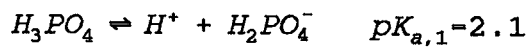
Son çöktürme prosesi olarak kullanıldığı zaman genellikle $pH=6-9$ olan çıkış suyu limitlerine ulaşabilmek için, kireçle arıtmayı takiben pH ayarlanmasının yapılması gerekmektedir.

3.22.2. Alüminyum ve Demir Tuzları ile Çöktürme

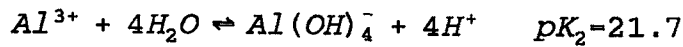
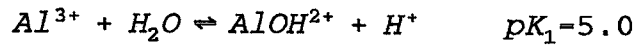
Alüminyum fosfat ile



çözünürlüğü çok az olan alüminyum fosfatı oluşturur. Çökelme olayında, fosforik asidin

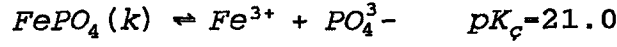


dengesi ile, su ile alüminyumun önemli türleri



kompleks oluşumları etkili olur. Bu dengeler ile belirlenen çözünürlükler uygulamada elde edilen sonuçlarla uyumludur.

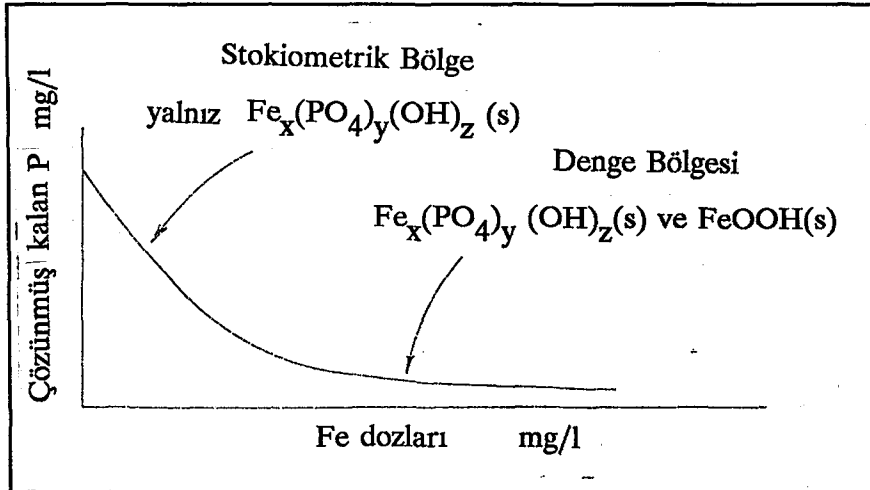
Demir II ve demir III tuzları fosfor ile demir fosfatları ve demir hidroksifosfatlar oluşturarak fosforu çöktürür.



Demirin hem II hem III tuzları çöktürmeyi sağladığı için işlemin tanımı güçtür. Ayrıca demir II ile olan reaksiyonlar iyi bilinmemektedir. Demir III için optimum pH 4.5-5.0 arasındadır. Ancak daha yüksek pH'larda da yeterli giderme verimi elde edilebilmektedir. Demir II için optimum pH 8 civarında olup pH 7-8 arasında yüksek verim elde edilmektedir. Demir III, piro ve tripolifosfat ile kuvvetli kompleksler oluşturur. Bu kompleksler demirhidroksofosfat yumaklarına adsorbe olarak uzaklaştırılır.

$FePO_4(k)$ ve $AlPO_4(k)$ için çözünürlük eğrileri birbirine benzer özelliktedir (Şekil 3.4). Her ikisi de pH 6-8.5 sınırları yakınlarında minimum çözünürlük gösterirler. Örneğin, $FePO_4(k)$ için yaklaşık pH=5.5, $AlPO_4(k)$ için yaklaşık pH=6.5.

Fosfat çöktürmek için atıksuya demir veya alüminyum tuzları eklendiğinde, kimyasal doza karşılık kalan ortofosfat eğrisi Şekil 3.5'deki gibidir. (Orta pH'lı (<7.5), orta veya düşük alkaliniteli (yaklaşık 100 mg $CaCO_3/l$) atıksular için). Düşük ortofosfat konsantrasyonlarına yalnızca yüksek Fe(III) dozunda ulaşılabileceğini göstermektedir. Bu örnek, çeşitli tesislerden alınan gerçek işletme değerleri tarafından desteklenmektedir. (Jenkins, ve Hermanowicz, 1993). Burada iki hakim bölge tanımlanmaktadır:



Şekil 3.5. Tipik demir dozlarına karşı çözünmüş kalan fosfor eğrisi

-Stokiometrik Bölge: Çıkış toplam fosfor konsantrasyonlarının göreceli olarak yüksek olduğu bölgedir.

-Denge Bölgesi: Çıkış toplam fosfor konsantrasyonlarının düşük olduğu bölgedir.

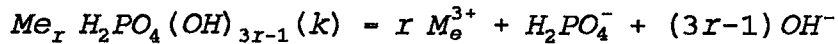
Ayrıca bu iki bölge arasında bir geçiş bölgesi de bulunmaktadır. Stokiometrik bölgede çözünmüş ortofosfat giderimi metal tuzunun ilavesi ile doğru orantılıdır. Denge bölgesinde, çözünmüş ortofosfatın verilen miktarını gidermek için kimyasal dozajın çok daha yüksek artımları gerekmektedir.

Aluminyum (III) veya demir (III) metal iyonları ilavesinde, mümkün iki çökelti:

Fe(III) veya Al(III) fosfat veya Fe(III) veya Al(III) hidroksittir.

Verilen metal için bu çökeltilerin formasyonu, onların çözünürlüklerini belirleyen denge sabiti, başlangıç pH'ı, alkalinite, atıksuyun çözünmüş ortofosfat konsantrasyonu tarafından belirlenir. Bir veya iki çökelti formunda bir denge modeli kullanılarak benzer eğriler tahmin edilebilir.

Fe(III) veya Al(III) için model oluşturmada kullanılan denge denklemleri Tablo 3.5'de gösterilmektedir. En önemli eşitlik, metal fosfat çöktürmesinin formasyonunu tanımlayanıdır. Bu çökeltilerin gerçek durumu bilinmemekle birlikte, birçok deneysel çalışma, basit $Fe(PO_4)(k)$ ve $Al(PO_4)(k)$ formlarından ayrıldığını öne sürer (Jenkins, ve Hermanowicz, 1993) $Me_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ tipi çökelti için, bir ampirik formül geniş olarak kabul edilmektedir. Çöktürme;

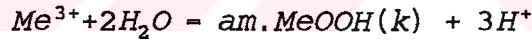


olarak tanımlanabilir. Bu formül, Ca^{2+} veya Fe^{2+} gibi Al^{3+} veya Fe^{3+} 'dan farklı katyonları, çöktürme proseslerinde rol oynamalarına rağmen kapsamaz. Stokiometrik katsayı r 'nin değeri hakkında bazı tartışmalar vardır. Rectit ve Ghassemi pH=5'de (yaklaşık) $r=1.2$ olarak hesapladılar, Kavanaugh ve diğerleri, r 'yi 2-4 arasında öne sürmelerine rağmen, $r=1$ kabul ettiler.

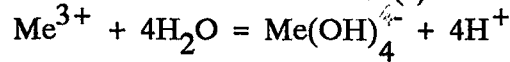
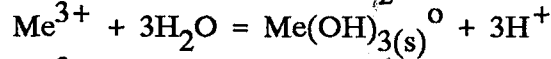
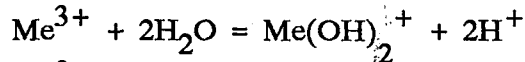
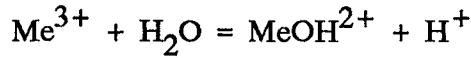
Tablo 3.5. Model Kimyasal Eşitlikler ve Denge Sabitleri
(Jenkins, ve Hermanowicz, 1993)

Reaksiyon	pK	
	Fe(III)	Al(III)
$\text{Me}_r\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-1}(\text{k}) = \text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4 + (3r-1)\text{OH}$ with $r =$	67.2 1.6	25.8 0.8
$\text{MeOOH}(\text{k}) + 3 \text{H}^+ = \text{Me}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5	-9.1
$\text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{2+} + \text{H}^+$	2.2	4.97
$\text{Me}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	5.7	9.3
$\text{Me}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_3(\text{s})^0 + 3 \text{H}^+$	12.0	15
$\text{Me}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	21.6	23
$\text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{MeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	-21.8	-
$\text{Me}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{MeHPO}_4^+$	-9.0	-12.1
$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.1	
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	7.2	
$\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12.2	

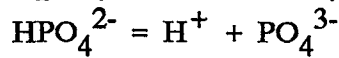
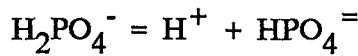
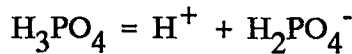
Amorf yapıdaki bir metalhidroksitin ($\text{MeOOH}(\text{k})$) çöktürmesi şu şekildedir:



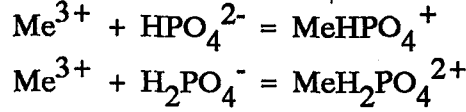
Me^{3+} metal iyonun hidrolizi ile birlikte ve onun hidroksit komplekslerinin formasyonu şöyledir:



Ek olarak, fosforik asidin dissosiyasyonunu oluşturan denklemler şunlardır:



Ve HPO_4^{2-} ve H_2PO_4^- lü metal iyonlarının çözünebilir komplekslerinin formasyonu;



Bu çözünebilir komplekslerin varlığı çoğunlukla kabul edilmiştir (Stumm, ve Morgan, 1970 - Gates, ve diğerleri 1990) ve minimum çözünürlüğün asidik tarafında çözünmüş kalıntı fosfat konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır.

Eğer sistemin pH'sı kontrol edilmiyorsa, bu eşitliklerin hepsi, hem atmosfere açık hem de kapalı sistemde, karbonat ve bikarbonatın dönüşümlerini tanımlayan eşitlikler ile birleştirilmek zorundadır.

Fe(III) ve Al(III) 'ün yüksek dozları için; iki katı madde; $\text{Me}_r(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{OH})_{3r-1}(\text{k})$ ve $\text{MeOOH}(\text{k})$ çökecektir. Bu durumda kalan çözünebilir fosfat konsantrasyonu pH tarafından belirlenir ve pH değiştirilmeksizin daha fazla metal iyonunun eklenmesiyle değeri değişmez. Metal fosfat çöktürmek için gerekenden fazla olan metal iyonu, metal hidroksit olarak çökecektir. Çöken metal fosfat miktarı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve onun çözünürlük limiti arasındaki fark ile belirlenir.

Metal iyonunun daha düşük dozlarında, metal iyonu dozu ile başlangıç fosfat konsantrasyonu ve onun çözünürlük limiti arasındaki fark tamamen eşit olana kadar iki çökelti var olacaktır (Ancak gittikçe azalan metal hidroksit bileşeniyle). Farkın tamamen eşit olduğu noktada, hiç metal hidroksit oluşmayacak ve tüm çökelti $\text{Me}_r(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{OH})_{3r-1}(\text{k})$ olacaktır. Hatta daha küçük metal iyonu dozları için sadece $\text{Me}_r(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{OH})_{3r-1}(\text{k})$ çökecektir. Böylece, kontrol edilebilen bir pH'da, başlangıç metal iyonu dozu, (stokiyometrik bölgede), iki çökelti oluşuncaya ve $\text{Me}_{\text{eklenen}} / \text{P}_{\text{giderilen}}$ oranı artana kadar, " $\text{Me}_{\text{eklenen}} / \text{P}_{\text{giderilen}}$ " oran sabiti tarafından karakterize edilen metal fosfat çökeltisi meydana getirecektir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, metal fosfat çöktürmenin kimyasal modelinin genel olarak geçerli olduğu görülmektedir (Jenkins, ve Hermanowicz, 1993). Özellikle iki çöktürme bölgesinin varlığı açıktır; stokiyometrik veya "bir çökelti" bölgesi

ve denge veya "iki çökelti" bölgesi . $Me_{eklenen} / P_{giderilen}$ oranının değerlerinin stokiometrik bölgede; metal dozlarının artmasıyla artmaktadır. ($C_{p,kalan}$ konsantrasyonunun azalması demektir). Denge bölgesinde; artan metal dozları, C_p , kalan konsantrasyonunun (çözünürlük limitinin aşağısında) küçük miktarda azalmasına neden olmaktadır. Kimyasal model ile bu özelliklerin ikisini bir araya getirmek için, çökelti üzerinde fosfat iyonlarının ilave bir adsorpsiyon meydana getirdiği ve denge konsantrasyonunun ($C_{p,denge}$) iki bölümden oluşan model ile hesaplandığı varsayılmaktadır.

$$\begin{aligned} C_{p,denge} &= C_{p,kalan} + C_{p,adsorpsiyon} \\ C_{p,kalan} &= C_{p,denge} - C_{p,adsorpsiyon} \end{aligned}$$

Adsorpsiyon mekanizması yukarıda tartışılan kimyasal model ile birleştirilmiştir.

$C_{p,kalan}$ konsantrasyonunun deneysel gözlemlere dayanan değeri ile, modelden tahmin edilen değer aynı doğrultudadır (Jenkins, ve Hermanovicz, 1993).

pH'nın 8'den daha düşük değerlerinde, metal tuzları ile fosfat çöktürmenin mekanizması, daha düşük metal tuzu dozları için (stokiometrik bölge) $Me_r(H_2PO_4(OH)_{3r-1})$ (k) katısının çökmesini gerektirmekte ve çökelti üzerinde fosfatın adsorpsiyonu mekanizması ile birleştirilmektedir. Adsorpsiyondan dolayı ilave fosfat giderme, gözlenen $Me_{eklenen}/P_{giderilen}$ oranında bir artış meydana getirmektedir. Metal dozu arttırıldığı ve bir kritik $C_{p,kalan}$ değerine ulaşıldığında, $Me_{eklenen}/P_{giderilen}$ oranının keskin bir artışı nedeniyle, $MeOOH$ çökmesi meydana gelir. Kritik $C_{p,kalan}$ konsantrasyonu (çözünürlük limitine eşittir) sistemin pH'sına bağlıdır. Denge bölgesinde, pH'daki bir değişimle $C_{p,kalan}$ konsantrasyonunun herhangi bir değişimi arasında ilişki kurulamaması, metalhidroksit çökeltisi üzerine fosfat adsorpsiyonu olması nedeniyledir.

Demir ve alüminyum tuzları kullanıldığı zaman; pratikte gözlenen sonuçlar, bir denge modelden başarılı olarak önceden tahmin edilebilmektedir. Demir ve alüminyum tuzlarıyla fosfat çöktürmede, çamur kütle ve hacminde bir artış meydana

gelmektedir. Bu fazla çamur kütlesi ve hacmi, çıkış toplam fosfor kalanına bağlı olarak artar. Fosfatın ön çöktürme ve simultane çöktürmesinden gelen demir ve alüminyum fosfat içeren çamurlar, anaerobik digestionda ve çamur susuzlaştırma proseslerinde (fosfatı serbest bırakmaksızın) arıtılabilmektedir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. DENEYSEL YAKLAŞIM

Yapılması tasarlanan ve Bölüm 2.2.'de belirtilen arıtma tesisini, laboratuvar şartlarında oluşturarak, biyolojik arıtma sonrasında kimyasal olarak fosfor giderme yapılması durumunda, fosfor parametresi ve türleri bakımından çıkış suyu kalitesini görebilmek amacı ile yapılacak olan deneysel çalışma planlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle Kadıköy'de bulunan evsel atıksu pompa istasyonundan alınan atıksu numunelerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Karakterizasyonu yapılan atıksular, yapılması planlanan arıtma tesisinin akış diyagramına paralelliğin sağlanması amacıyla iki saatlik çöktürmeye tabi tutulmuştur. Bu çöktürme sonucunda özellikleri değişen atıksuyun yeniden karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra atıksular biyolojik arıtmaya alınmış ve biyolojik arıtma çıkışında tekrar karakterizasyon yapılmıştır. Biyolojik arıtmada tasarlanan tesisde olduğu gibi karbon giderimi amaçlanmıştır. Deneysel yaklaşımın bir sonraki adımını da kimyasal arıtma oluşturmaktadır. Çalışmanın bu kısmında biyolojik arıtmadan çıkan atıksulara kimyasal madde olarak Ca(II) ve Fe(II) tuzları eklenmiş, fosfor giderimi esas alınarak, uygun pH ve dozaj aralıkları tespit edilmiştir. Bu aşamada jar test deney düzeneği kullanılmıştır. Toplam fosfor giderimi esas alınarak belirlenmiş olan uygun pH ve dozaj uygulanmış olan atıksuda son olarak fosfor türleri ve KOI analizleri yapılarak seçenekler arasında uygun kimyasal madde, kimyasal madde dozu ve pH saptanmıştır.

4.2. DENEY DÜZENEGİ

Atıksular; önce basit bir ön çöktürme havuzu gibi çalışan bir kapta iki saat süre ile bekletilmiş, daha sonra üst faz alınmış ve biyolojik reaktör bu suyla beslenmiştir.

Biyolojik arıtma amacıyla doldur-boşalt tipi 4 litrelik bir reaktör kullanılmıştır. Tesis verilerden F/M değeri

$$\frac{F}{M} = \frac{Q \cdot S_o}{V \cdot X} \quad \frac{F}{M} = 0.4$$

olarak hesaplanmıştır.

Kullanılan biyolojik reaktör F/M oranı 0.4 bekletme süresi $\theta_c = 3$ gün alınarak çalıştırılmıştır.

Alınan numunelerin organik madde içerikleri gözönüne alınarak, reaktör içindeki mikroorganizma konsantrasyonu X seçilerek, günlük besleme yapılması gereken atıksu miktarı hesaplanmıştır. Reaktörün kararlı hale gelmiş olduğunun göstergesi, hergün aynı miktarda atıksu ile beslenerek, aynı miktarda fazla çamurun tam karışımından atılarak, çıkış organik madde konsantrasyonunun değişmemesinin gözlenmesiyle saptanmıştır. Bu amaçla hergün önce reaktördeki X konsantrasyonunu ayarlamak ve atılacak çamur miktarının belirlenmesini sağlayacak AKM ve biyolojik çıkış suyunun organik madde açısından değerini gösterecek KOI deneyleri yapılmıştır. KOI deneyi, reaktörün tam karışımından alınan numunenin süzülmesiyle elde edilen süzüntü üstünde yürütülmüştür. Böylece çözünmüş KOI değeri ölçülmüştür. Biyolojik reaktörde reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra havalandırma kesilmiş ve dört saatlik bir bekletme süresinden sonra üst faz alınmıştır.

Biyolojik reaktör çıkış suyuna kimyasal çöktürme işlemi uygulanmış ve Jar Test düzeneği kullanılmıştır. Jar Test için kullanılan ekipmanlar;

- Jar Test düzeneği,
- Kalsiyum, demir gibi kimyasal maddeler
- Kronometre
- 600 ml'lik beherler
- Parametrelerin ölçümü için ekipman

Jar Test deneyinde öncelikle kullanılacak FeSO_4 ve Ca(OH)_2 kimyasal maddelerinin 50 mg/ml'lik stok solüsyonları hazırlanmıştır.

Uygun pH'nın belirlenmesi amacıyla, karakterizasyonu yapılmış olan biyolojik çıkış atık suyundan 400 ml'lik numuneler alınarak 6 adet jar test beherlerine konulmuştur.

Uygulanacak kimyasal maddeden her bir behere aynı konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve pH, uygulanacak kimyasal maddeye göre her bir beherde birer birim arttırılarak NaOH veya H_2SO_4 ile ayarlanmıştır. 1 dakika, 100 rpm'de hızlı karıştırma yapılmış, daha sonra flok oluşumunun sağlanması için, 20-25 rpm'de 20 dakika yavaş karıştırma yapılmıştır.

Flokülasyon süresinin bitiminde jar test karıştırıcıları kapatılmış ve numuneler 1-1.5 saat çökmeye bırakılmıştır. Her beherin üst fazından alınan numunelerde, TP parametresine bakılmıştır. TP parametresinin pH ile değişimleri bir grafikte gösterilmiş ve kullanılan kimyasal madde için uygun pH aralığı bulunmuştur.

Uygun dozajın belirlenmesi için ise yeniden 6 adet beherde 400'er ml'lik numuneler hazırlanmış ve farklı konsantrasyonlarda kimyasal madde her bir behere ilave edilmiştir. Daha önce bulunmuş olan uygun pH değerine tüm beherlerin pH'ları ayarlanmış ve 1 dakika 100 rpm'de hızlı karıştırılmış, 20 dakika 20-25 rpm'de yavaş karıştırıldıktan sonra jar test düzeneği kapatılmıştır. Numuneler 1-1.5 saat çökmeye bırakılmıştır.

Herbir beherin üst fazından alınan numunelerde TP parametresi ölçülmüştür. TP parametresinin kimyasal madde dozajıyla değişimi incelenmiş ve uygun dozaj aralığı belirlenmiştir.

TP giderimi açısından uygun pH ve uygun dozaj değerlerine sahip olan numunede fosfor türleri ve toplam KOI deneyleri yapılmıştır.

4.2.1. Analitik Metodlar

Atıksuların karakterizasyonuyapılırken, süzölmüş numuneler, atıksuyun GF/C Whatman cam elyaf filtre kağıtlarıyla, vakum filtrasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir.

Karakterizasyonda incelenen parametrelerin analizi Standard Methods'da belirtilen temel esaslara göre yapılmıştır.

BOI₅ tayini 300 ml'lik hava kaçırmayan inkübasyon şişelerine, besleyiciler ilave edilerek ve tahmin edilen BOI₅ miktarına bağılı olarak belirli oranda seyreltilerek hazırlanan numunelerin konması, bunların çözönmüş oksijen değerlerinin hemen ve 5 günlük 20°C deki inkübasyon sonucu ölçölmeleri prensibine dayanır.

KOI deneyi (laboratuvar şartlarına uygun olarak) açık geri yıkama ve kapalı yöntem metedlarıyla yapılmıştır. Numunedeki organik maddenin kuvvetli bir oksitleyici olan K₂Cr₂O₇ ile asit ortamda kaynama süreci ile oksitlenmesinden yararlanılarak ölçölür.

AKM, önceden darası alınmış cam elyaf filtre kağıtlarından atıksuyun vakum filtrasyonuyla süzölmesi ve bu kağıtların 103-105 °C'de ayarlı etüvde 1 saat kurutulup, sabit tartım için desikatörde 1/2 saat bekletilmesi esasına dayanır.

TP, yine Standart Method's'a göre sülfirik asit - Nitrik asit ayrışması metodu kullanılarak ölçölmüştür. Bu yöntem, numunenin asit ortamda kaynatılarak fosfor türlerinin ortafosfata dönüştürölmesi prensibine dayanır. Ortofosfat, numunenin asit

ayırıştırması yapmadan direk olarak kolorimetrik ölçümü ile bulunmaktadır. Kondanse fosfat ise bir ön asit hidrolizi işlemi ve daha sonra kolorimetrik ölçüm yapılmasıyla saptanmaktadır. Bu şekilde elde edilen fosfor miktarından direk kolorimetrik ölçüm (ortofosfat) çıkartılarak kondanse fosfat hesaplanmaktadır. Ortofosfat ve kondansefosfatlar TP'un inorganik fosfor kısmını oluşturmaktadır. Organik fosforun hesabı ise, TP'dan inorganik kısmın çıkartılmasıyla elde edilmektedir.

TKN parametresi de Makro-Kjeldahl metodu ile ölçülmüştür. Yöntem, parçalanma adımıyla azot türlerinin amonyak azotuna dönüşmesi, distilasyon adımıyla da amonyak azotunun ölçülmesi esasına dayanır.

4.3. DENEY SONUÇLARI

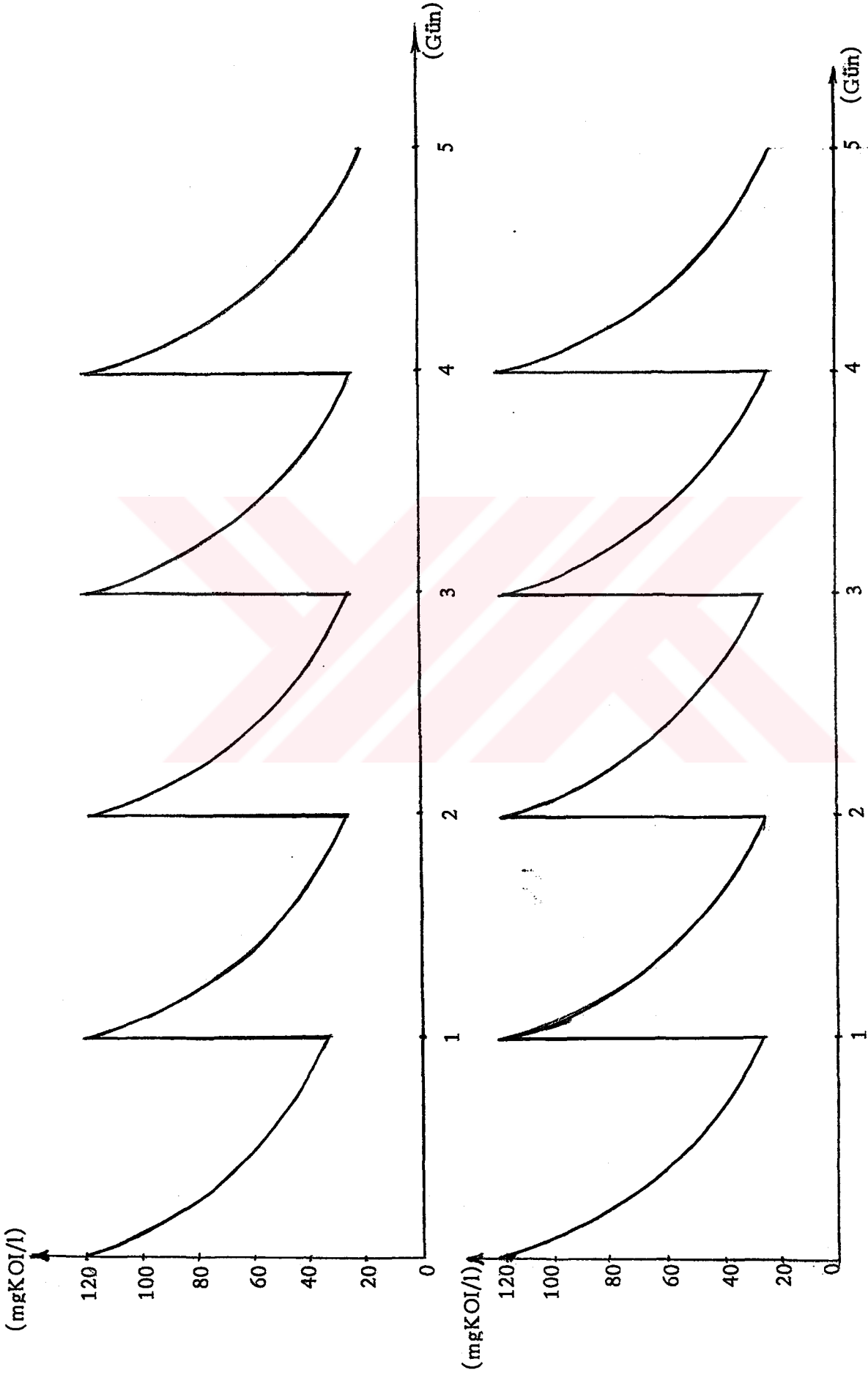
Değişik tarihlerde Kadıköy evsel atıksu pompa istasyonundan 6 kez, farklı zamanlarda alınan numunelerin karakterizasyonları Tablo 4.1'de verilmiştir.

1,2,3,4 no.lu atıksu numuneleri biyolojik reaktörün kararlı hale gelmesinde kullanılmış ve biyolojik arıtmayı takip eden kimyasal arıtmaya bu numuneler ile geçilememiştir.

Tablo 4.2'de 2,3 ve 4 no.lu numunelerin 2 saat çöktürüldükten sonraki karakterizasyonları verilmiştir.

Tablo 4.3'de ve Tablo 4.4'de sırasıyla 5 ve 6 numaralı numunelerin iki saat çöktürüldükten ve biyolojik arıtma sonrasındaki karakterizasyonları gösterilmiştir.

Biyolojik reaktör 5 numaralı numune ile beslendiğinde; sabit giriş konsantrasyonuna karşılık (120 mg/l KOI), reaktör çıkışı çözünmüş KOI değerleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu grafikten reaktörün kararlı hale geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1. Biyolojik reaktör giriş çözölmüş KOI değerine karşılık çıkış çözölmüş KOI değerleri.

Tablo 4.1. Kadıköy Evsel Atıksu Numunesi Karakterizasyonu

Numune No	1	2	3	4	5	6
Tarih	27.7.94	18.8.94	26.9.94	26.10.94	30.11.94	28.12.94
PARAMETRE	Konsantrasyon (mg/l)					
pH	7.3	7.3	7.2	6.8	7.3	7.6
Alkalinite	390	390	350	380	340	370
TP	8	8	16	16.1	11	9.4
Kondanse Fosfat	-	-	3.3	4	2.8	3.5
Ortofosfat	-	-	10.1	9.3	3.2	3.9
Organik fosfor	-	-	2.6	2.8	5	2.0
TKN	-	46	70	65	45	65
BOI	100	340	340	260	240	180
KOI Toplam	250	800	750	480	480	300
KOI Çözünmüş	100	230	350	180	150	150
AKM	100	390	300	300	660	170
KLORÜR	85	210	140	120	115	150
Y.GRES	75	130	150	130	90	-

Tablo 4.2. 2,3,4 no.lu Numunelerin 2 Saat Çöktürme Sonrası Karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon (mg/l)		
	Numune		
	2	3	4
TP	6.1	12.7	8.4
Kondansefosfat	-	0.7	2
Ortofosfat	-	9.6	5.1
Organik fosfor	-	2.4	1.3
TKN	26	57	46
BOI	120	245	170
KOI Toplam	330	500	300
KOI Çözünmüş	140	350	140
AKM	100	90	100

Tablo 4.3. 5 no.lu Numunenin Çöktürme ve Biyolojik Arıtma Sonrasındaki Karakterizasyonu

PARAMETRE	KONSANTRASYON (mg/l)				
	HAMSU	2 SAATLİK ÇÖKTÜRME SONRASI	E(%)	BİYOLOJİK ÇIKIŞ	E(%)
TP	11	6.5	41	5	23
Kondanse fosfat	2.8	1.3	54	1	23
Ortofosfat	3.2	2.7	16	3.4	-
Organik fosfor	5	2.5	50	0.6	76
TKN	45	35	22	18	48
BOI ₅	240	125	48	24	81
KOI Toplam	480	200	58	40-50	80-75
KOI Çözünmüş	150	120	20	20-30	83-75
AKM	660	300	54	30	90

Tablo 4.4. 6 Nolu Numunenin Çöktürme ve Biyolojik Arıtma Sonrasındaki Karakterizasyonu

PARAMETRE	KONSANTRASYON (mg/l)				
	HAMSU	2 SAATLİK ÇÖKTÜRME SONRASI	E(%)	BİYOLOJİK ÇIKIŞ	E(%)
TP	9.4	8.6	8	5.2	39
Kondanese fosfat	3.5	3.4	2	0.2	94
Ortofosfat	3.9	3.4	13	4.6	-
Organik fosfor	2	1.8	10	0.4	78
TKN	65	64	2	25	61
BOI ₅	180	140	22	30	78
KOI Toplam	300	200	33	40-50	80-75
KOI Çözünmüş	150	140	7	30-40	78-71
AKM	170	110	35	20	82

4.3.1. Kimyasal Madde Olarak Kireç Kullanımı

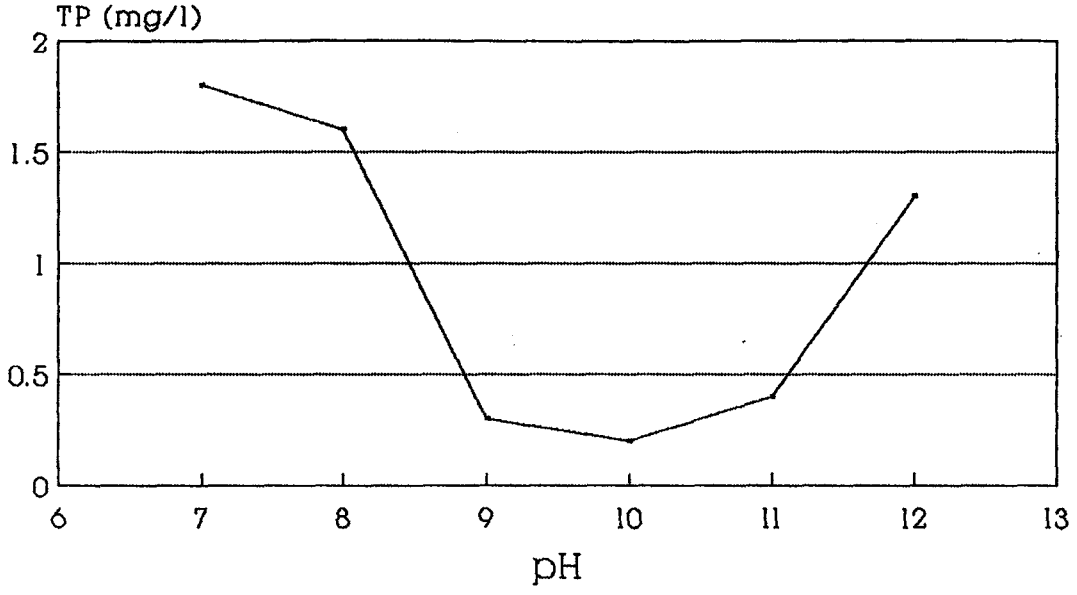
Reaktörün kararlı hale gelmesinden sonra, 200 mg/l kireç konsantrasyonu kullanılarak pH'nın etkisi incelenmiştir. Kullanılan kireç %5'lik Ca(OH)_2 'dir. Deneylerde 5 numaralı atıksu numunesinin biyolojik çıkış suyu kullanılmıştır. pH 7-12 aralığında 200 mg/l Ca(OH)_2 için TP parametresine bakılmıştır. Alınan, sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir. Ayrıca TP çıkış değerleri ve giderim verimlerinin pH'ya göre değişimleri sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

TP giderimi açısından kireç kullanımına pH'nın etkisi incelendiğinde en uygun pH aralığının 9-10 arasında olduğu görülmüştür. TP'un en düşük değerine ulaştığı pH 10 değeri seçilerek, farklı konsantrasyonlarda kireç ilavesiyle TP giderim veriminin nasıl değiştiği gözlenmiştir. pH 10'da 100-350 mg/l arasında kireç konsantrasyonları ilave edilmiştir. TP parametresine bakılmıştır. Alınan sonuçlar, Tablo 4.6'da verilmiştir. Toplam fosfor konsantrasyonlarının kireç dozajıyla değişimi Şekil 4.4'de ve giderim verimlerinin kireç dozajıyla değişimi de Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

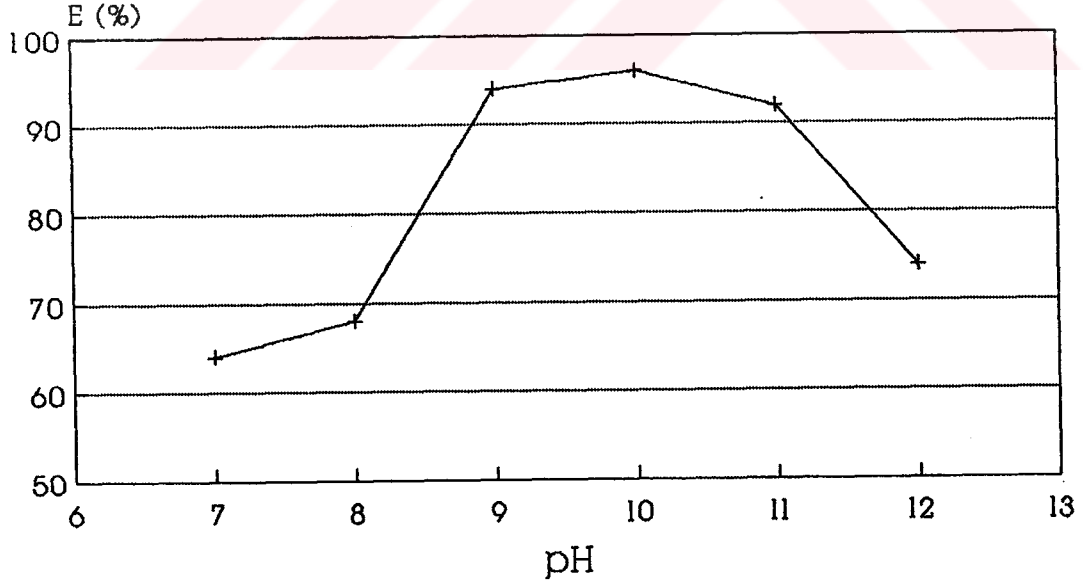
TP giderimi açısından kireç kullanımında dozajın etkisi incelendiğinde en uygun dozaj aralığının 250-300 mg/l arasında olduğu görülmüş ve daha düşük dozaj değeri olan 250 mg/l'lik kireç dozajının uygulanmış olduğu çıkış suyunda fosfor türleri ve toplam KOI parametrelerinin analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.5. 200 mg/l Kireç İlavesiyle pH'a Bağlı Olarak Elde Edilen Sonuçlar

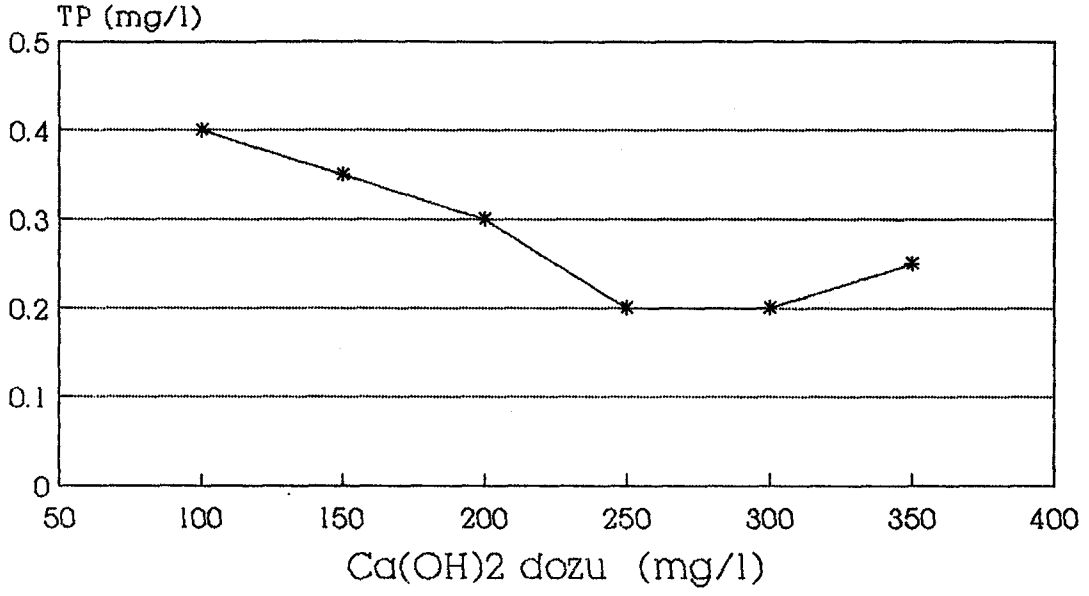
pH	TP (mg/l)	E(%)
7	1.8	64
8	1.6	68
9	0.3	94
10	0.2	96
11	0.4	92
12	1.3	74



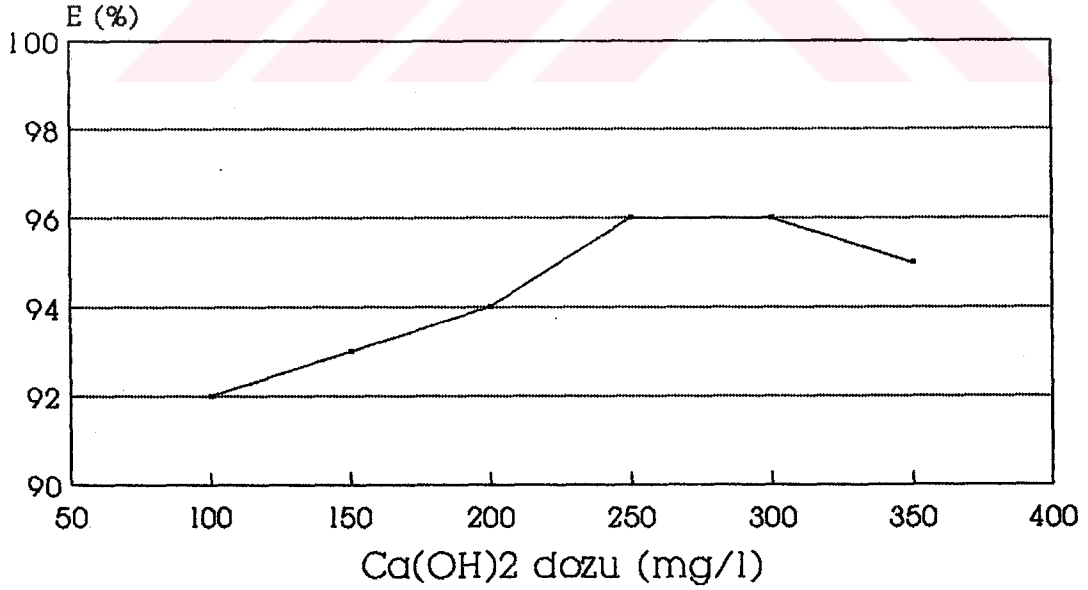
Sekil 4.2 . 200 mg/l kireç ilavesiyle
TP konsantrasyonunun pH ile değişimi



Sekil 4.3 : 200 mg/l kireç ilavesiyle
TP giderme veriminin pH ile değişimi



Sekil 4.4 . pH 10 degerinde TP cikis konsantrasyonunun kirec dozuyla degisimi



Sekil 4.5 . pH 10 degerinde TP giderme veriminin kirec dozuyla degisimi

Tablo 4.6. pH 10 Değerinde Farklı Kireç Dozlarına Karşı Elde Edilen Sonuçlar

Kireç Dozu (mg/l)	TP (mg/l)	E(%)
100	0.4	92
150	0.35	93
200	0.3	94
250	0.2	96
300	0.2	96
350	0.25	95

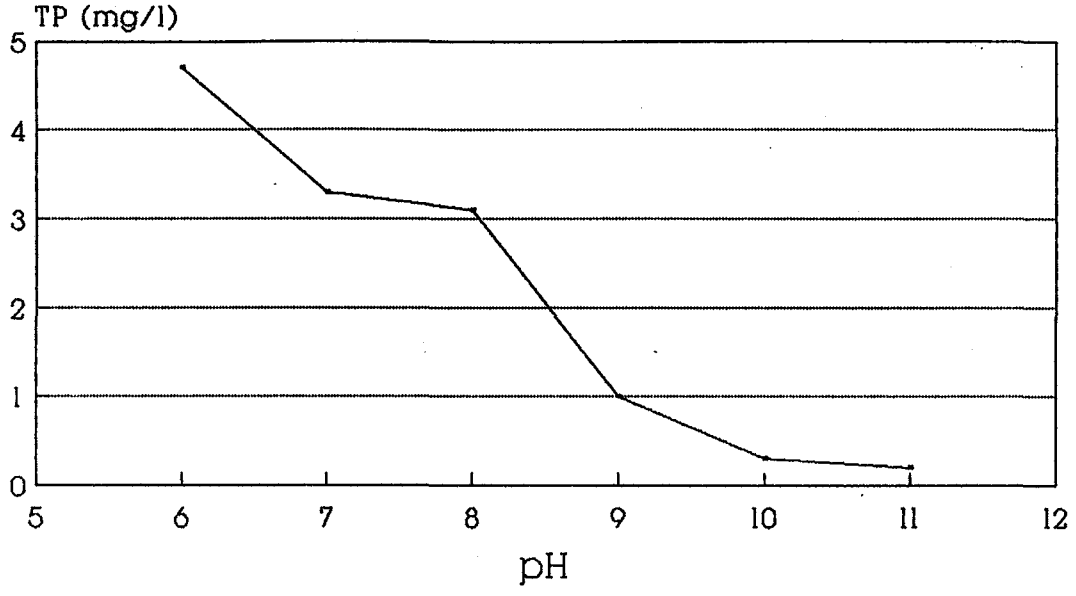
Tablo 4.7. pH 10 Değerinde 250 mg/l Kireç İlavesiyle Elde Edilen Çıkış Suyundaki Fosfor Türleri ve KOİ Değerleri

PARAMETRE	KİMYASAL ARITMA		
	Giriş (mg/l)	Çıkış (mg/l)	E (%)
TP	5	0.2	96
Kondansefosfat	1	0.07	93
Ortofosfat	3.4	0.06	98
Organik fosfor	0.6	0.07	88
KOİ Toplam	40-50	25	38-50

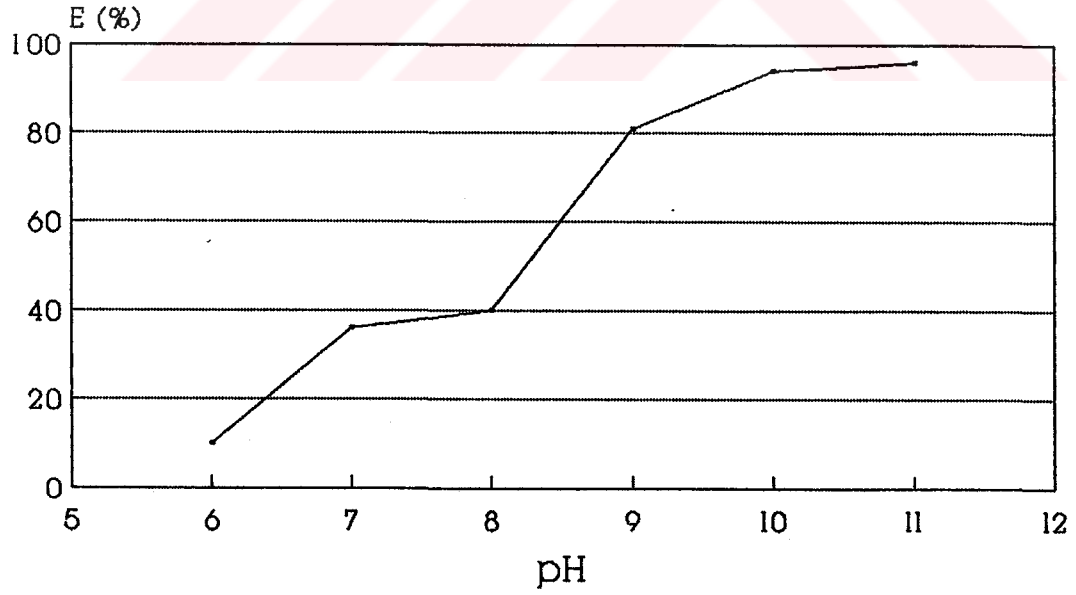
4.3.2. Kimyasal Madde Olarak FeSO_4 Kullanımı

Bu kısımdaki deneylerde 6 numaralı atıksu numunesi kullanılmıştır. Kullanılan FeSO_4 solusyonu 50 mg/ml'lik $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formundadır. Atıksuya pH 6-11 aralığında 150 mg/l FeSO_4 verilerek, TP giderimi bakımından pH'ın etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir. Elde edilen çıkış TP değerleri ve giderim verimlerinin pH'ya göre değişimi sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

150 mg/l FeSO_4 ilavesiyle elde edilen sonuçlar incelendiğinde uygun pH değerinin 11 olduğu görülmüştür. En düşük TP değerine ulaşılan pH 11 değeri



Sekil 4.6 . 150 mg/l FeSO_4 ilavesiyle
TP konsantrasyonunun pH ile değişimi



Sekil 4.7 . 150 mg/l FeSO_4 ilavesiyle
TP giderme veriminin pH ile değişimi

değeri alınarak, farklı konsantrasyonlarda FeSO_4 ilavesiyle TP giderimi incelenmiştir. 50-300 mg/l arasında FeSO_4 dozları eklenmiştir. Şekil 4.8'de TP konsantrasyonlarının FeSO_4 dozajıyla değişimi ve Şekil 4.9'da da giderme verimlerinin FeSO_4 dozajıyla değişimi gösterilmiştir.

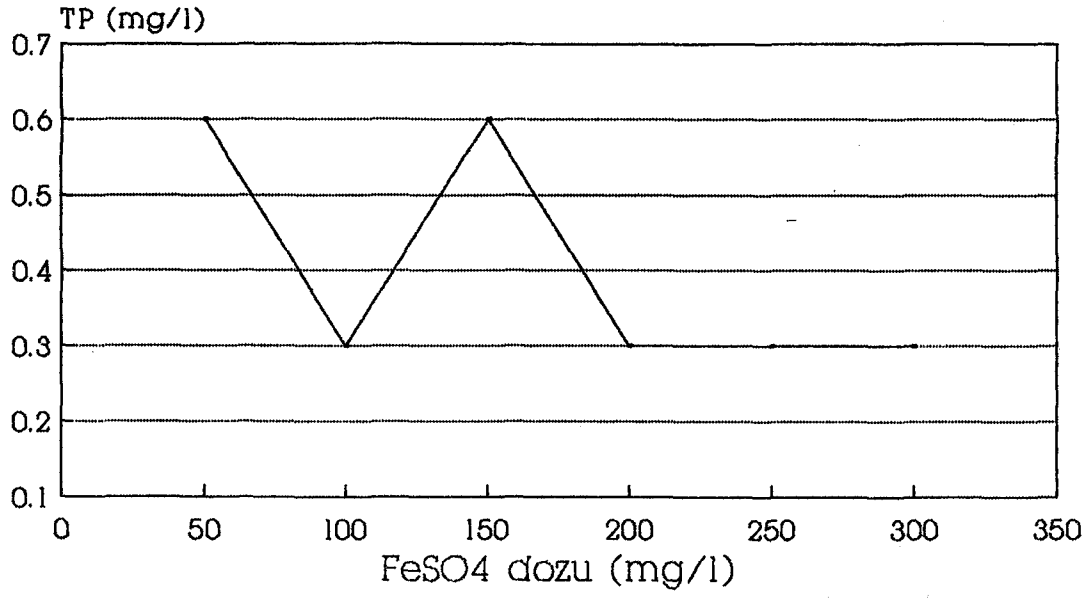
pH 11'de FeSO_4 kullanımında TP giderimi açısından dozajın etkisi incelendiğinde uygun dozajın 100 mg/l FeSO_4 olduğu görülmüş ve bu çıkış suyunda fosfor türleri ve KOI parametrelerinin deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.8. 150 mg/l FeSO_4 ilavesiyle pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Sonuçlar

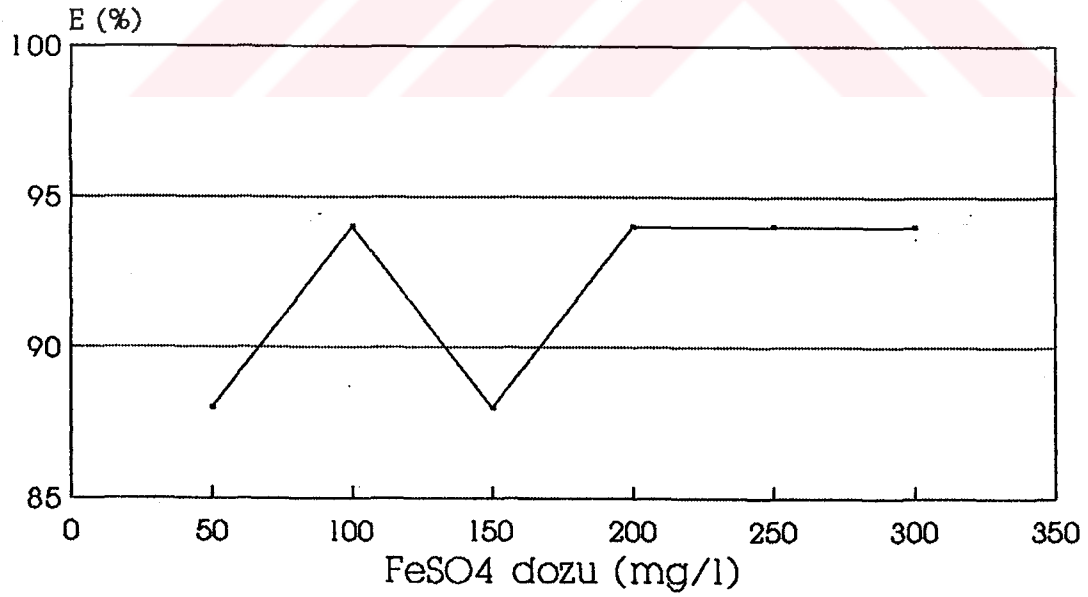
pH	TP (mg/l)	E(%)
6	4.7	10
7	3.3	36
8	3.1	40
9	1	81
10	0.3	94
11	0.2	96

Tablo 4.9. pH 11 değerinde farklı FeSO_4 Dozlarına Karşı Elde Edilen Sonuçlar

FeSO_4 (mg/l)	Fe (mg/l)	Fe/P mol oranı	TP (mg/l)	E (%)
50	10.1	1.1	0.6	88
100	20.1	2.1	0.3	94
150	30.2	3.2	0.6	88
200	40.3	4.3	0.3	94
250	50.4	5.4	0.3	94
300	60.4	6.4	0.3	94



Sekil 4.8 . pH 11 degerinde TP cikis degerinin FeSO₄ dozuyla degisimi



Sekil 4.9 : pH 11 degerinde TP giderme veriminin FeSO₄ dozuyla degisimi

Tablo 4.10. pH 11 Değerinde 100 mg/l FeSO_4 İlavesiyle Elde Edilen Çıkış Suyundaki Fosfor Türleri ve KOI Değerleri

PARAMETRE	KİMYASAL ARITMA		
	Giriş (mg/l)	Çıkış (mg/l)	E (%)
TP	5.2	0.3	94
Kondansefosfat	0.2	0.1	50
Ortofosfat	4.6	0.1	98
Organik fosfor	0.4	0.1	75
KOI Toplam	40-50	25	38-50

DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmaların değerlendirilmesiyle araştırma sonuçlarına ulaşmak mümkündür. Evsel atıksu numunelerinin karakterizasyonları incelendiğinde, kirlletici parametre konsantrasyonlarının büyük salınım gösterdiği görülmüştür. 1 no.lu numune, organik madde konsantrasyonu bakımından Tablo 2.1’de verilmiş olan sınıflandırmaya göre, zayıf evsel atıksu özelliğindedir ve diğer numunelerden oldukça farklıdır. Bunun nedeni, atıksuyun sabah erken saatte alınmış olmasıdır. Bu yüzden fosfor türlerinin belirlenmesi gereksiz görülmüştür.

2 no.lu numune orta ile kuvvetli atıksu sınıfına girmektedir. Bu numunede de fosfor türlerine bakılmamıştır.

3 ve 4 no.lu numunelere AKM açısından zayıf; alkalinite, TP, klorür ve yağ gibi parametreler açısından da kuvvetli bir atıksu özelliğindedir. TKN, KOI ve BOI açısından da orta kuvvetli bir evsel atıksudur.

5 ve 6 no.lu numuneler de organik madde konsantrasyonları bakımından orta kuvvette atıksulardır. 5 no.lu numunede askıda katı madde parametresinin oldukça yüksek konsantrasyonu, numunenin alındığı tarihlerde havanın yağışlı olmasına bağlanabilir.

Yapılması planlanan tesisin tasarımında kullanılan parametreler ile Tablo 4.3’de verilen 5 no.lu numune karşılaştırılırsa, TKN parametresinin aynı değerde, BOI₅ parametresinin birbirine yakın değerde olduğu görülmektedir. Tesisin tasarımında kullanılan TP değeri ise biraz daha yüksektir.

Tesisteki ön çöktürme havuzunda belirtilen BOI_5 giderimi verimine 2 saatlik çöktürme ile ulaşılmış, hatta daha yüksek bir verim elde edilmiştir. AKM gideriminde ise %65 olarak tasarlanan tesis verimine yaklaşılarak %54'lük bir AKM giderimi elde edilmiştir. Fakat 5 no.lu numunenin AKM konsantrasyonu çok yüksek olduğu için, havalandırma havuzuna giriş değeri olarak tasarlanan 116 mg/l AKM değerine bu numunede ulaşamamıştır.

Tesiste amaçlanan havalandırma havuzundaki BOI_5 giderme verimine de (%94) ulaşamamış, biyolojik reaktörde %81 BOI_5 giderme verimi elde edilmiştir. Ancak tesisin çıkışında belirtilen 30 mg/l AKM ve 20 mg/l BOI_5 konsantrasyonlarına ulaşılmıştır.

Tablo 4.3'de verilen ön çöktürme ve aktif çamur girme verimleri Tablo 2.1'de gösterilen literatür değerlerine uymaktadır.

Fosfor giderimi için gerçekleştirilen kimyasal arıtmada, kireç kullanıldığı zaman, pH'nın 9-11 aralığında yüksek fosfor giderimine ulaşıldığı görülmektedir. Uygun dozaj olarak da 250 mg/l kireçle kimyasal çöktürmede fosfor türlerinden giderimi en yüksek olan ortofosfatlardır.

TP çıkış değeri, Tablo 3.2'de verilen standartların çoğuna da uymaktadır.

Kimyasal madde olarak $FeSO_4$ kullanıldığında pH 11 değeri uygun olarak bulunmuştur. pH 11 değerinde $FeSO_4$ 'ün farklı dozlarından 100 mg/l uygun dozaj olarak bulunmuştur. Belirtilen pH ve dozajda, TP türlerinden en yüksek giderim ortofosfatlarda olmuştur.

Kireç kullanımında $FeSO_4$ kullanımına göre daha düşük fosfor konsantrasyonuna ulaşılmıştır. KOI toplam gideriminde kimyasal madde cinsinin herhangi bir etkisi olmamıştır.

Bu çalışmada karbon giderimi amacıyla planlanan biyolojik arıtma tesisinde, kimyasal fosfor gideriminin yapılması durumunda çıkış suyu kalitesi araştırılmıştır.

Deney sonuçları incelendiğinde kimyasal madde ilavesiyle fosfor gideriminde, biyolojik fosfor gideriminde ulaşılabilecek sonuçlara kolayca ulaşılmıştır. İlave edilen kimyasal madde olarak kirecin FeSO_4 'e göre daha uygun olduğu görülmektedir.

Bu çerçevede arıtma tesisleri tasarlanırken detaylı deneysel araştırma yapılmalıdır. Bu deneysel çalışmalar ışığında tasarımın gerçekleştirilmesi tesisin işletilmesi, verimi, ekonomisi gibi faktörler açısından çok büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- APHA, (1989), Standart Methods For The Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C..
- Association of Environmental Engineering Professors, (1975), Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual.
- Design and Operation of Chemical Phosphorus Removal Facilities, (1987), Water Pollution Control Federation Manual of Practice Entitled Nutrient Control.
- DIRECTO, L.S., MIELE, R.P., MASSE, N.A., (1972), "Phosphate Removal by Mineral Addition to Secondary and Tertiary Treatment System".
- EL-GOHARY, F.A., ABO-ELELA, S.I., SHEHATA, S.A., EL-KAMAH, H.M., (1991), "Physico-Chemical-Biological Treatment of Municipal Wastewater", Water Sci. Tech. Vol.24, No.7, pp.285-292.
- HAHN, H.H., HOFFMANN, E., KLEINSCHMIDT, A., KLUTE, R., (1990), "Upgrading A Large Municipal Sewage Treatment Plant By A Combination of Biological And Chemical Processes", Wat. Sci. Tech. Vol. 22, No.7/8, pp.105-112.
- JENKINS, D., HERMANOWICZ, S.W., (1993), "Principles of Chemical Phosphate Removal, Workshop of Design and Operational Experience of Treatment Plants For Nutrient Removal From Wastewater" Perugia, Italy.
- KAVANAUGH, M., KREJCI, V., WEBER, T., EUGSTER, J., ROBERTS, P., (1978), "Phosphorus Removal By Post-Precipitation With Fe(III)", J. Water Pollution Control Fedn., 50,216.
- LOTTER, H.L., (1991), "Combined Chemical and Biological Removal of Phosphate In Activated Sludge Plants", Water Sci. Tech. Vol.23, Kyoto, pp.611-621.
- METCALF ve EDDY, INC., (1991), Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse.
- OLESEN, N.S., (1990), "Nutrient Removal in Small Wastewater Treatment Plants", Water Sci. Tech. Vol.22, No:3/4, pp.211-216.
- SNOEYINK, V.L. JENKINS, D., (1980), "Water Chemistry", John Wiley ve Jons,.

STUMM, W., MORGAN, J.J., (1970), "Aquatic Chemistry", Wiley Inter Science.

YEOMAN, S., STEPHENSON, T., LESTER, N.J. PERRY, R., (1988), "The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review", Environ. Pollut., 0269-7491.



ÖZGEÇMİŞ

6 Temmuz 1968’de Gölcük’te doğdu. Lise öğrenimini Gölcük Barbaros Hayrettin Lisesi’nde tamamladı. 1986 yılında İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek öğrenimine başladı. 1991 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.