

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128797

ÇÖP DEPO SAHASI SIZINTI SULARININ
ANAEROBİK ARITMI ve $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
ÇÖKELTMESİ İLE AMONYUM GİDERİMİ

Çevre Yük. Müh. Ahmet GÜNAY

F.B.E. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 27 Haziran 2002
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Adem BAŞTÜRK (YTÜ)
: Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK (İTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU (GYTE)
: Prof. Dr. Lütfi AKÇA (İTÜ)

TEZ SAVUNMA TARİHİ
DOKÜMAN TAYIN NO: 128797

İSTANBUL, 2002

128797

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1 GİRİŞ	1
2 ORGANİK MUHTEVALI ATIKLARIN AYRIŞMA SÜRECİ.....	4
2.1 Organik Atıkların Ayrışmasında Etkili Parametreler	8
3 SIZINTI SULARININ MİKTARI ve BİLEŞİMİ.....	12
3.1 Sızıntı Sularının Başlıca Kirletici Parametreleri.....	13
3.2 Sızıntı Suyu Kirletici Parametrelerinin Değerlendirilmesi	16
4 SIZINTI SULARININ ARITILMASI.....	18
4.1 Fiziko Kimyasal Arıtma.....	19
4.1.1 Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma	20
4.1.2 Kimyasal çökeltme	22
4.1.3 Amonyak Sıyırma	27
4.1.4 Kimyasal oksidasyon	28
4.1.5 Adsorpsiyon	28
4.1.6 İyon değiştirme	29
4.1.7 Membran prosesler	29
4.2 Biyolojik Arıtma	29
4.2.1 Biyolojik proseslerde çözülmüş mikrobiyal ürünler (ÇMÜ) ve biyo-ayrışamayan organik maddeler	31
4.2.2 Biyolojik proseslerde sorpsiyon.....	33
4.2.3 Aerobik arıtma	34
4.2.3.1 Sızıntı sularının aerobik arıtma kinetiği.....	36
4.2.4 Anaerobik arıtma	37
4.2.4.1 Anaerobik reaktörlerin yapısı ve tasarımı.....	38
4.2.4.2 Anaerobik arıtma proseslerini etkileyen faktörler	40
4.2.4.3 Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları	50
4.2.4.3.1 Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmalarının değerlendirilmesi	55

4.2.4.3.1	Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmalarının değerlendirilmesi	55
4.2.4.4	Sızıntı sularının anaerobik arıtma kinetiği	60
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
5.1	Sızıntı Suyu	62
5.1.1	İstanbul Avrupa Yakası düzenli katı atık depo sahası hakkında genel bilgiler	62
5.2	YAÇY Reaktör	64
5.2.1	Reaktörün Devreye Alınması ve İşletilmesi	65
5.3	Analizler	65
5.4	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O (MAP) çökeltme yöntemiyle amonyum giderimi	68
6	DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME	70
6.1	İstanbul Avrupa Yakası Katı Atık Düzenli Depo Sahası Sızıntı Sularının Karakterizasyonu	70
6.2	Sızıntı Suyu Kirletici Parametrelerinin Değerlendirilmesi	70
6.3	Sızıntı Sularının YAÇY Anaerobik Reaktörde Arıtımı	73
6.3.1	Reaktörün Devreye Alınması	73
6.3.2	Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımında Etkili İşletme Parametreleri ve Arıtma Verimi	74
6.3.3	Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımında İnorganik birikme	79
6.3.4	Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Değerlendirilmesi	82
6.4	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çökeltme yöntemiyle amonyum giderimi	83
6.4.1	MAP prosesini etkileyen faktörler	84
6.4.2	Manyezitin magnezyum kaynağı olarak kullanımı	94
6.4.3	MAP prosesinin ekonomik değerlendirilmesi	99
6.4.4	MAP'ın gübre olarak kullanımı	102
6.5	Sızıntı Sularından MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O Çöktürme Yöntemiyle NH ₃ -N Gideriminin Sonuçları	103
6.6	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çökeltme yöntemiyle NH ₃ -N Gideriminin Anaerobik arıtmaya etkisi	104
6.7	Sızıntı Sularından Organik Madde ve Amonyum Giderimi ile İlgili Önerilen Proses	106
7	SONUÇLAR	108
	KAYNAKLAR	111
	ÖZGEÇMİŞ	123

TC YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
MÜHÜRÜ
MÜHÜRÜ
MÜHÜRÜ

SİMGE LİSTESİ

- S_i ve S_o : Sırasıyla giriş ve çıkış substrat konsantrasyonu (mg/l)
 t_c : Kritik bekleme süresi (gün)
 θ : Hidrolik bekleme süresi (gün)
 μ_{max} : Maksimum spesifik büyüme hızı (gün^{-1})
 μ : Spesifik büyüme hızı (gün^{-1})
K:maksimum giderim hızı
E: aktivasyon enerjisi,
R: gaz sabiti
 θ : Sıcaklık katsayısı
Y: Dönüşüm oranı
T: Mutlak sıcaklık
 μ : İyonik güç (Denklem 6.2 ve 6.5)
 ϵ : Dielektrik sabiti
 γ_x :Bileşenlerin aktivite katsayıları
D: difüzyon hızı (m^2/sn)
 κ ; Boltzmann sabiti ($1.380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$),
 d_A ; molekülün çapı (m),
 η ; vizkozite (N s m^{-2}).



KISALTMA LİSTESİ

AKR	Ardışık kesikli reaktör
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
ÇMÜ	Çözünmüş mikrobiyal ürün
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
HAÇ	Havasız aktif çamur
HAY	Havasız akışkan yatak
HAY	Havasız akışkan yatak
HÇY	Havasız çamur yatağı
HÇYR	Havasız çamur yataklı reaktör
HF	Havasız filtre
HGY	Havasız genişmiş yatak
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MAP	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
ORP	Oksidasyon redüksiyon potansiyeli
SKM	Sabit katı madde
TKR	Tam karışimli reaktör
TOK	Toplam organik karbon
UKM	Uçucu katı madde

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Atıkların ayrışma sürecinde sızıntı suyu ve gaz bileşimindeki değişim	5
Şekil 4.1	Su ve atıksu ortamlarında bulunabilen kirleticiler ve boyutları	21
Şekil 4.2	pH'in fosfat ve amonyum çözünürlüğüne etkisi	26
Şekil 4.3	Amonyum gidermek amacıyla struvit prosesinin tasarımı	26
Şekil 4.4	Anaerobik proseslerde ayrışma süreci	38
Şekil 4.5	Suyun viskozitesinin sıcaklıkla değişim	45
Şekil 4.6	Tuzların ve diğer maddelerin biyolojik reaksiyonlara etkisi	45
Şekil 4.7	Anaerobik sistemlerde bazı metal iyonlarının inhibisyona sebep olan konsantrasyonları	46
Şekil 4.8	Amonyumun pH'ya ve sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşma yüzdesi	47
Şekil 5.1	İstanbul'daki aktarma istasyonları ve depo sahalarının konumu	62
Şekil 5.2	İstanbul Avrupa Yakası düzenli depo sahasında 1995-2001 yılları arasında depolama yapılan alan	63
Şekil 5.3	YAÇY reaktör	64
Şekil 6.1	1995 yılı itibariyle depolamanın yapıldığı depo sahası ve geri devir test alanı	72
Şekil 6.2	1995-2001 yıllarında sızıntı suyu KOİ-BOİ konsantrasyonu ve BOİ/KOİ oranının değişimi	72
Şekil 6.3	2000-2002 yıllarında sızıntı suyunun KOİ ve BOİ konsantrasyonları	73
Şekil 6.4	Çalışma süresince tatbik edilen organik yük ve KOİ-BOİ ₅ giderme verimleri	75
Şekil 6.5	Sızıntı suyundaki UYA konsantrasyonları	76
Şekil 6.6	Giderilen KOİ başına oluşan biyogaz ve metan miktarları	76
Şekil 6.7	Reaktör derinliği boyunca UYA değişimi	77
Şekil 6.8	Giderilen KOİ başına oluşan biyogaz ve metan miktarları	77
Şekil 6.9	Çalışmanın değişik safhalarında reaktörde üretilen biyogaz ve metan debileri	79
Şekil 6.10	Ham sızıntı suyundaki toplam ve süzölmüş Ca ile reaktörde çöken yüzdesi	80
Şekil 6.11	Ham sızıntı suyundaki toplam ve süzölmüş Mg ile reaktörde çöken yüzdesi	80
Şekil 6.12	Ham sızıntı suyundaki Fe ve Mn ile reaktörde biriken yüzdeleri	81
Şekil 6.13	Farklı pH değerleri için (a) arakesit yüksekliğine göre çamur oluşum hızı; (b) denge durumunda çökelmiş çamur hacimleri	86
Şekil 6.14	Denge durumunda pH'in artmasıyla kalan NH ₃ -N, Mg ve PO ₄ -P konsantrasyonları	88
Şekil 6.15	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çöktürmesinde pH'in renk ve bulanıklığa etkisi	89
Şekil 6.16	Farklı Mg ²⁺ / NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻ molar oranlarında kalan bileşenler	90
Şekil 6.17	Farklı Mg ²⁺ / NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻ molar oranları için (a) arakesit yüksekliğine göre çökeltme hızları ve (b) çökelmiş çamur hacimleri	91
Şekil 6.18	Kalan Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ ve PO ₄ -P arasındaki ilişki	93
Şekil 6.19	Saf MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O'nun çözünürlüğünün pH ile değişimi	94
Şekil 6.20	MgCO ₃ -H ₃ PO ₄ molar konsantrasyonunun Mg çözünürlüğüne etkisi	96
Şekil 6.21	MgCO ₃ 'ün H ₃ PO ₄ ile çözündürülmesi	97
Şekil 6.22	MgCO ₃ 'ün çözündürülmesi	98
Şekil 6.23	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çöktürmesinde kullanılan kimyasallar ve fiyatları	100
Şekil 6.24	pH ayarlamasında kullanılan NaOH miktarı	105
Şekil 6.25	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çöktürmesi ile NH ₃ -N'u giderilmiş sızıntı suyunun anaerobik arıtımında biyogaz üretimi	105
Şekil 6.26	Sızıntı sularından MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çöktürme yöntemiyle NH ₃ -N giderimini müteakip önerilen anaerobik arıtıma prosesinin akım şeması	106
Şekil 6.27	Sızıntı sularının anaerobik arıtımından sonra NH ₃ -N giderimi için önerilen MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O prosesinin akım şeması	107

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Katı atık depo sahalarından sızan sularının karakterizasyonu	14
Çizelge 3.2	Depo sahasının yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun genel özellikleri.....	15
Çizelge 4.1	Sızıntı sularında bulunan başlıca kirleticiler ve bu kirleticilerin giderilmesinde tatbik edilen arıtma prosesleri	18
Çizelge 4.2	Depo yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun organik bileşenleri ve değişik arıtma prosesleri için arıtma performansı.....	19
Çizelge 4.3	Almanya, Hollanda, Polonya ve Çin’de tatbik edilen sızıntı sularının doğal sulara deşarjına ilişkin standartlar	20
Çizelge 4.4	Bazı minreallerin 25 °C’deki çözünürlük çarpımları	23
Çizelge 4.5	Çöp sızıntı sularını aerobik ve anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları.	30
Çizelge 4.6	Aerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları ve değişik işletme koşullarında arıtma performansı	35
Çizelge 4.7	Aerobik sızıntı suyu arıtma proseslerinin tasarım kriterleri.....	36
Çizelge 4.8	Sızıntı sularının aerobik arıtma kinetiği	37
Çizelge 4.9	Anaerobik Proseslerdeki Toksik Maddeler ve Etkileri	46
Çizelge 4.10	Amonyum Azotunun Anaerobik Arıtmaya Etkisi.....	48
Çizelge 4.11	Farklı bakteri türleri üzerinde %50 inhibisyona sebep olan ağır metal konsantrasyonları	50
Çizelge 4.12	Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları ve değişik işletme koşullarında arıtma performansı (yazar tarafından derlenmiştir).	56
Çizelge 5.1	Deneysel çalışmalarda tatbik edilen analiz metodları.....	66
Çizelge 5.2	Deneysel çalışmalarda yapılan analizler ve ölçüm sıklığı	68
Çizelge 6.1	İstanbul Avrupa Yakası düzenli depo sahası sızıntı suyu özellikleri.....	70
Çizelge 6.2	Sızıntı sularının anaerobik arıtımında inorganik çökeltme miktarları	81
Çizelge 6.3	YAÇY reaktörün 2,5 gün HBS (10-13 kg KOİ/m ³ -gün) ile çalıştığı dönemde MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çökeltmesi için reaktör çıkışından alınan numunenin karakterizasyonu	84
Çizelge 6.4	Denge durumundaki farklı pH değerleri için 250 ml sızıntı suyuna ilave edilen kimyasallar	85
Çizelge 6.5	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O’ın farklı pH değerleri için şartlı çözünürlük sabitleri	87
Çizelge 6.6	Minimum struvit çözünürlüğü için literatürden derlenen pH değerleri	87
Çizelge 6.7	Optimum Magnezyum ve Fosfat dozunu tesbit etmek üzere 250 ml numuneye tatbik edilen dozlar ve uygulamadan sonra bazı parametrelerin değerleri.....	92
Çizelge 6.8	Magnezyum ve fosfatın farklı molar oranlarında hesaplanan pK _{sp} değerleri ..	93
Çizelge 6.9	Manyezit fiyatları	95
Çizelge 6.10	Manyezit mineralinin kimyasal bileşenleri	95
Çizelge 6.11	Magnezyum fosfat bileşiklerinin çözünürlük çarpımları	96
Çizelge 6.12	3 M H ₃ PO ₄ -MgCO ₃ ve farklı molar konsantrasyonlarda ilave edilen HCl karışımının NH ₃ -N giderme performansı.....	98
Çizelge 6.13	MAP çöktürmesinde kullanılacak kimyasal maddelerin fiyatları.....	100
Çizelge 6.14	Ham sızıntı suyundaki NH ₃ -N konsantrasyonunun 2750 mg/l olması halinde MAP çöktürmesinde kullanılacak her bir kimyasalın ve arıtmanın maliyeti	101
Çizelge 6.15	Struvitin kimyasal bileşenleri.....	102
Çizelge 6.16	Ön arıtmanın reaktör performansına etkisini belirlemek üzere kullanılan sızıntı suyu numunesi ve kimyasallar.	104
Çizelge 6.17	Ön arıtılmış sızıntı suyunun reaktör performansına etkisi	106

ÖNSÖZ

Ekonomik avantajları sebebiyle uzun yıllardan beri katı atıkların bertaraf edilmesinde uygulanan en yaygın yöntem düzenli depolamadır. Depolama sahası civarında çevre kirliliğinin kontrol altına alınabilmesi için deponun çevreden tecrit edilmesi gerekir. Depolamanın sebep olabileceği çevresel etkilerin bertaraf edilebilmesi için depo tabanında teşkil edilen izolasyon sayesinde depo ortamından süzülen kirli sular toplanarak yeraltı sularının ve yüzeysel suların kirlenmesi önlenebilir. Bu esnada oluşan sızıntı sularının arıtımı ve bertarafı, depo sahasının işletilmesinde karşılaşılan başlıca problemi teşkil eder. Depolanan katı atık türüne bağlı olarak çöp depo sahasında oluşan sızıntı suları, organik ve inorganik birçok kirletici içerir. Başlıca bileşeni uçucu yağ asiti olan sızıntı sularının organik kısmı, özellikle genç depo tesisleri için biyolojik olarak kolay parçalanabilir yapıdadır. Atıkların organik bileşenlerinin henüz stabil hale gelmediği genç depo sahalarından sızan suların arıtımında, anaerobik proseslerin tek başına ya da diğer proseslerle birlikte tatbik edilmesi, en uygun seçenek olarak değerlendirilebilir.

Bu çalışmada çöp depo sahası sızıntı sularından $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürme yöntemiyle NH_3-N giderimi ve yukarı akışlı çamur yataklı bir reaktörde anaerobik arıtma ile organik madde giderimine yönelik yapılan deneysel çalışmalar değerlendirilmiştir.

Bu tezin deneysel çalışmaları Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda 2000-2002 yıllarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın yürütülmesindeki ve yönlendirilmesindeki katkıları, gösterdiği yakın alaka ve desteği sebebiyle Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa Öztürk'e şükranlarımı arz ederim.

Deney çalışmalarının yürütülmesi esnasında sağladıkları katkı dolayısıyla tez izleme kurulunun değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Adem Baştürk'e ve Sayın Prof. Dr. İzzet Öztürk'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi esnasında gösterdiği destek ve sağladığı araştırma imkanları sebebiyle Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ferruh Ertürk'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet Demir'e, Doç. Dr. M. Talha Gönüllü'ye, Yrd. Doç. Dr. Süleyman Şakar'a, ve diğer Araş. Gör. çalışma arkadaşlarıma, labaratuvar çalışanlarına ve katkıda bulunan herkese teşekkür ederim.

Odayeri Düzenli Çöp Depolama Tesisi'nden alınan numunelerin düzenli bir şekilde Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü Labaratuvarına getirilmesini sağlayan, çalışmanın değişik safhalarında yardımlarını esirgemeyen Çevre Müh. İsmail Tosun'a ve Çevre Müh. Bestamin Özkaya'ya, Metalurji ve Refrakter Müh. Muhitdin Zabun'a çok teşekkür ederim.

Lisans ve Lisansüstü eğitimim esnasında ailemin maddi-manevi desteği ve yönlendirmesi, her türlü katkılarından dolayı tüm aile fertlerime teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Bu çalışmada, İstanbul'un Avrupa Yakası evsel katı atıklarının depolandığı Odayeri Katı Atık Düzenli Depo Sahası sızıntı sularının yukarı akışlı havasız çamur yataklı bir reaktörde mezofilik şartlarda arıtılabilirliği ve sızıntı suyundaki amonyak azotunun çökeltme yöntemiyle giderilmesine ilişkin yapılan deneysel çalışmalar değerlendirilmiştir.

Ham KOİ konsantrasyonu 15 000-33 000 mg/l arasında değişen sızıntı sularının, 6-12 kg KOİ/m³-gün organik yüklemde %85-90 verimle arıtılabildiği, çıkış KOİ konsantrasyonunun 3500-4200 mg/l arasında değiştiği ve ham sızıntı suyundaki yüksek amonyak konsantrasyonunun (2500-3000 mg/l NH₃-N) uzun süreli adaptasyondan sonra (3 ay) toksik etkisinin olmadığı tesbit edilmiştir. Anaerobik reaktörde metan üretimi 270-350 ml CH₄/g KOİ_{gid} mertebesinde tesbit edilmiştir. HÇYR'de KOİ gideriminden başka metal-sülfür çökmesi sebebiyle Fe, Zn, ve diğer ağır metallerin % 40; kalsiyumun % 85-90; magnezyumun % 15-25 civarında inorganik çökelti halinde reaktörde biriktiği tesbit edilmiştir.

Sızıntı uyundaki NH₃-N'unun MgNH₄PO₄·6H₂O çökeltme yöntemiyle giderilmesine ilişkin deneylerde; optimum pH değerinin sızıntı suyu için 8.5, saf sistemler (sentetik çözelti) için 9-9.2 civarında olduğu tesbit edilmiştir. Molar oranlar cinsinden optimum doz Mg/NH₄⁺/PO₄ için sırasıyla 1/1/1 şeklinde, ve bu dozda kalan Mg, NH₃-N ve PO₄-P konsantrasyonları sırasıyla 167, 72 ve 34 mg/l olarak tesbit edilmiştir. Sızıntı suyunun magnezyum konsantrasyonu yüksek olmasına rağmen MgNH₄PO₄·6H₂O çökeltmesi için gerekli dozun oldukça altındadır. En ucuz magnezyum kaynağı MgCO₃ olmasına rağmen, MgCO₃ suda çözünmediğinden HCl ile çözüldürüldükten sonra MgNH₄PO₄·6H₂O çökeltmesinde Mg kaynağı olarak kullanılabilirdiği tesbit edilmiştir. PO₄ için en önemli alternatif ise H₃PO₄'tir. Ancak MgNH₄PO₄·6H₂O çökeltmesinde kimyasal madde maliyetinin %50'sinden fazlasını H₃PO₄ giderleri teşkil etmektedir.

Anahtar kelimeler: Sızıntı suyu, Anaerobik arıtma, Amonyak giderme, Magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi,

ABSTRACT

In this thesis, anaerobic treatability of young municipal landfill leachate of Istanbul Odayeri Landfill Site was investigated in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor at mesophilic conditions and removal of ammonia nitrogen from landfill leachate by precipitation method was evaluated.

It was found out from the experiments that landfill leachate having COD concentration of 15 000-33 000 mg/l can be treated with organic loading rates of 6-12 kg COD/m³-d with an efficiency of 85-90% resulting effluent COD of 3500-4200 mg/l and high concentration of ammonia (2500-3000 mg/l NH₃-N) does not inhibit activities of anaerobic microorganisms after long period of adaptation (3 months). Methane yield averaged 270-350 ml CH₄/g COD_{rem}. In UASB reactor, beside the COD removal; Fe, Zn and other heavy metals can be removed by precipitation with an efficiency of 40 %, calcium 85-90 % and magnesium 15-25% at mesophilic temperature (35 °C).

Ammonia removal by MgNH₄PO₄·6H₂O precipitation, optimal pH was found to be 8.5 and 9.0-9.2 for high ionic strength landfill leachate and synthetic solution, respectively. Optimal Mg/NH₄⁺/PO₄ molar ratio was found to be 1/1/1, and residual concentrations of Mg, NH₃-N and PO₄-P at optimal molar ratio were measured to be 167, 72 ve 34 mg/l, respectively.

Although the magnesium concentration of landfill leachate is considerably high, this amount is not sufficient for MgNH₄PO₄·6H₂O precipitation. The cheapest source of magnesium is MgCO₃. However, since MgCO₃ less soluble in water, it should first be dissolved in conc.HCl and then be used as the magnesium source in MgNH₄PO₄·6H₂O precipitation. Although the most suitable source of phosphate is H₃PO₄, more than 50% of the costs of chemicals used in MgNH₄PO₄·6H₂O precipitation is the cost of H₃PO₄.

Keywords: Lanfill leachate, Anaerobic treatment, Ammonium removal, magnesium ammonium phosphate precipitation.

1 GİRİŞ

Şehirleşme oranındaki artışla birlikte özellikle nüfus yoğunluğunun fazla olduğu yerleşim bölgelerinde ortaya çıkan katı atıkların bertarafı meselesi, günümüzde önemli çevre problemlerinin başında gelmektedir. Katı formdaki istenmeyen malzeme olarak tanımlanabilen katı atıklar; toprak, hava ve su kirliliği açısından önemli derecede risk teşkil etmektedir.

Katı atıkların bileşimi; sosyo-ekonomik şartlara, bölgelere, mevsimlere, atıkların toplanma ve bertaraf edilme yöntemine, numune alma ve tasnif metoduna bağlıdır (El-Fadel vd. 1997). Atıkların bileşiminde önemli farklılıklar olmakla birlikte selüloz esaslı maddeler organik kısmın başlıca bileşenidir.

Evsel ve endüstriyel katı atıkların nihai bertaraf metodu depolama olup, düzenli ve vahşi depolama olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzenli depolama, ekonomik ve teknik üstünlükler sağlama sebebiyle evsel ve diğer katı atıkların bertaraf edilmesinde uygulanan en yaygın yöntemdir. Düzenli depolama ile tesis içerisindeki çöpler çevreden tecrit edilir. Düzenli depo sahalarının tasarımında gaye; yeraltı sularının ve yüzey sularının kalitesinin korunması, hava kalitesinin korunması ve gaz toplama amaçlı donanımlar ile enerji kazanma, depo sahasının etkili ve uzun süreli kullanımı ve depolama sona erdiğinde arazinin değerlendirilebilmesidir. İşletme esnasında; uçucu maddeler, kemirgenler ve kuşlar, toz, gürültü, trafik, koku ve yangın gibi çevresel risk taşıyan unsurların kontrol edilmesi gerekir. Çöp depo sahalarının sebep olabileceği yer altı suyu, hava ve görüntü kirliliğinin azaltılabilmesi için düzenli depolama tesislerinin tekniğine uygun olarak işletilmesi gerekir. Düzenli depolama tesislerinin işletilmesinde karşılaşılan en büyük sorun sızıntı suyunun toplanması ve arıtılmasıdır.

Atıkların, yerleşim yerinin hemen yakınındaki bir araziye gelişigüzel bırakılması vahşi (açık) depolama olarak adlandırılır. Vahşi depolamada tesis çevre ile etkileşim halindedir ve depo halk ve çevre sağlığı açısından risk teşkil etmektedir. Katı atıkların bertarafında, özellikle gelişmekte olan ülkelerde en yaygın yöntem vahşi depolama sistemleridir. Gelişmiş ülkeler daha pahalı ve güvenli sistemleri uygularken, Türkiye'de atıkların %99'u vahşi depolama usulü ile bertaraf edilmektedir. Katı atıkların düzensiz bir şekilde depolanması ve çevre ile etkileşim halinde olması yer altı suyu ve hava kirliliği açısından önemli derecede risk oluşturur. 1993 yılına kadar İstanbul'un Asya yakasına ait evsel ve endüstriyel katı atıkların kontrolsüz ve düzensiz şekilde depolandığı Ümraniye-Hekimbaşı çöp depolama sahası, vahşi depolama sahalarında meydana gelebilecek risklere örnek olarak verilebilir: 28 Nisan 1993

tarihinde, şev açısının yüksek olması, toprak örtüsünün fazla olması ve bunlara laveten ilkbaharda yoğun yağışlar sebebiyle atık içerisindeki gözeneklerin tıkanması sonucu, gaz basıncının ve katı atık kütesinin akıcılığının artmasından kaynaklandığı tahmin edilen bir heyelân meydana gelmiştir. Bu heyelan sonucu yaklaşık 1 200 000 m³ atığın yer değiştirmesiyle büyük bir felaket yaşanmış, can ve mal kaybı meydana gelmiştir. (Kocasoy ve Curi, 1996; Gönüllü, 1999). Bu ve benzeri kazaların sebep olabileceği çevre tahribatının önlenmesi için depolama sahası mutlaka çevreden tecrit edilmelidir.

Depo sahasına girecek olan atıkların kontrolünde en önemli kriter atık hacminin en aza indirilmesidir. Bu, ayrı toplama, geri kazanma, yakma ve kompostlaştırma ile mümkün olabilir. Evsel katı atıkların içerisinde bulunan, pil, son kullanma tarihi geçmiş ilaçlar, boyalar, civa lambaları ve pestisitler gibi zararlı kısımları ayrı toplanarak, sızıntı suyunun ağır metal, ve ve diğer zehirli bileşenlerinin konsantrasyonları azaltılabilir.

Katı atık depo sahasına giren atıklar, kimyasal, biyolojik ve fiziksel değişimlere uğrar. Bir reaktöre benzetilebilen bu sahalarda üç fizikî faz mevcuttur ve bunlar, katı faz (atık), sıvı faz (sızıntı suyu) ve gaz fazı şeklindedir. Katı fazdaki çözünmüş ya da asılı organik maddeler ve inorganik iyonlar sıvı fazı besleyerek sızıntı suyunun kirletici parametrelerini hem zenginleştirir ve hem de artırır. Gaz fazı başlıca CO₂ ve CH₄ olmak üzere karbondan ibarettir.

Üstü açık ya da kapalı olan depo sahalarının yüzeyinden süzülen yağış suları organik içeriği fazla olan sızıntı sularının oluşmasına sebep olur. Atıkların depolanmadan önce içerdiği nem de, miktar olarak az olmakla birlikte, sızıntı suyu oluşumuna sebep olur. Sızıntı suları, karmaşık ve hayli değişken, çözünmüş organik, inorganik, bakteriyolojik bileşenleri ve asılı katı maddeleri içerir. Sızıntı suları, atık içerisindeki organik maddelerin tam ya da kısmî mikrobiyal bozunmaya uğraması sonucu, yüksek konsantrasyonlarda içerdikleri zehirli organik maddelerin ve ağır metallerin yanında bozunmanın ara ürünlerini de içerir.

Sızıntı sularının kirlilik açısından oluşturduğu en önemli risk, yüzey sularına, yer altı sularına ya da denizlere karışarak kirletme potansiyeline sahip olmasıdır. Evsel katı atıkların ayrışması ve yağmur sularının depo ortamından süzülmesi sonucu oluşan sızıntı sularının, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmesini önlemek için deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir.

Bu çalışmada, katı atık depolama sahalarından sızan suların yukarı akışlı çamur yataklı havasız bir reaktörde arıtımı ve sızıntı sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan NH₃-N'nun MgNH₄PO₄·6H₂O kompleksi olarak çöktürülerek giderilme verimi araştırılmıştır.

Bu çalışma 7 bölümden oluşmaktadır. Her bölümün içeriği kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Bölüm 2'de katı atıkların organik kısımlarının ayrışma süreci, bu ayrışma sürecini etkileyen çevresel unsurlar ve ayrışma süreci-sızıntı suyu bileşenleri arasındaki ilişki değerlendirilmiştir.

Bölüm 3'te sızıntı sularının oluşumu ve bu oluşumu etkileyen hususlar, sızıntı sularının miktarı, karakterizasyonu ve sızıntı suyuna ait kirletici parametreler değerlendirilmiştir.

Bölüm 4'te sızıntı sularının arıtılması, arıtma prosesi alternatifleri, depo sahasının yaşı-sızıntı suyu arıtma prosesi seçimi ilişkisi, sızıntı sularının biyolojik ve fizikokimyasal arıtımına ilişkin yapılan çalışmaların performansı ve sızıntı sularının havasız arıtımı ile ilgili daha önce yapılan araştırmalar etraflıca değerlendirilmiştir.

Bölüm 5'te deneysel çalışmalarda kullanılan reaktörler, materyal ve metod, analiz yöntemleri ve deneysel çalışmalarda tatbik edilen prosedür ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Bölüm 6'da deney sonuçları değerlendirilmiş ve elde edilen bulgular diğer araştırmacıların çalışmaları ile de karşılaştırılmıştır.

Bölüm 7'de deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar çerçevesinde sızıntı sularının arıtımına ilişkin öneriler getirilmiştir.

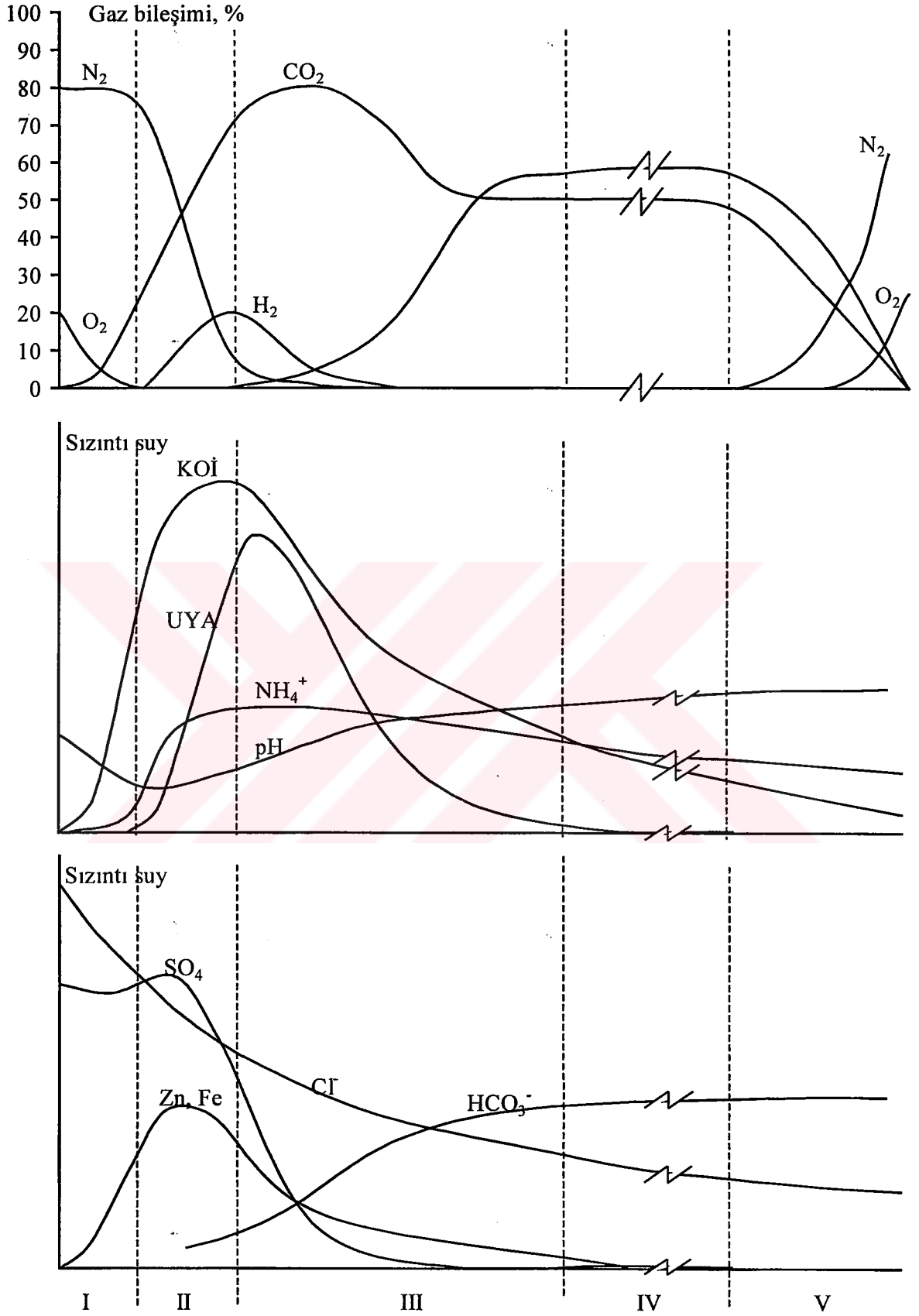
2 ORGANİK MUHTEVALI ATIKLARIN AYRIŞMA SÜRECİ

Depo sahasındaki atıkların organik bileşenlerinin ayrışması mikrobiyolojik prosesler sayesinde gerçekleşir. Çöp depo sahalarında enzim reaksiyonları vasıtasıyla metan gibi metabolik ürünler üretilmesi sebebiyle, bu sahalar bir biyoreaktöre benzetilmektedir. Depo gazı ve sızıntı suyu üretimi mikrobiyolojik aktivite ile ilgilidir (Senior, 1995). Bir sahada depolanan atıkların ayrışma safhası beş grupta incelenebilir (McBean vd., 1995) (Şekil 2.1). Bunlar;

1. Safha: Çöpler depolandıktan hemen sonra biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik maddelerin aerobik olarak ayrıştığı kısa süreli safhadır. Bu safhada önemli miktarda ısı açığa çıkar ve deponun sıcaklığı çevre sıcaklığının üzerindedir. Depo içerisindeki gazı pompa ile çekerken ya da atık içerisine havanın nüfuz edebilmesi sebebiyle sığ bölümlerde (<3 m) CO₂ üretimi artabilir. .

2. Safha: Oksijen tükendiğinde anaerobik safhanın ara ürünleri oluşmaya başlar. Anaerobik ve fakültatif organizmalar selüloz ve diğer ayrıştırılabilir organik maddeleri hidroliz ve fermentasyon yoluyla ayrıştırmaya başlarlar. Fermentasyon ve asit üreten bakterilerin faaliyeti sonucu uçucu yağ asiti, amonyum azotu (NH₃-N), CO₂ ve H₂ üretilir. Depo sahasında oluşan biyogazın başlıca bileşeni CO₂'tir, metan ve H₂'nin oranı daha düşüktür. Bu safhada oluşan sızıntı suyu 10 g/l'den yüksek BOİ değerlerine sahip olabilir ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin göstergesi olan BOİ/KOİ oranı da 0,7'den yüksek değerler alabilir (Lo, 1996). Sızıntı suyu asidik özelliktedir olup pH değeri 5-6 civarındadır. Sızıntı suyunun bu doğal agresif yapısı atık içerisindeki demir, mangan, çinko, kalsiyum, ve magnezyum gibi inorganiklerin çözünerek yüksek konsantrasyonlarda sızıntı suyuna taşınmasına ve sızıntı suyunun iyonik gücünün artmasına sebep olur. Sızıntı suyunun istenmeyen bir kokusu vardır ve 500-5000 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda NH₃-N içerebilir. Amonyum, özellikle proteinli bileşiklerin fermentasyonu ve hidrolizi sonucu oluşur. Redoks potansiyeli düştükçe, sızıntı suyunun başlangıçtaki yüksek sülfat konsantrasyonu zamanla azalır. Üretilen sülfür, bu safhanın başlangıcında çözülmüş olan demir, mangan ve diğer ağır metalleri çöktürür.

Organik ve inorganik kirleticilerin biyolojik olarak ayrışmasında redox potansiyeli önemli bir parametredir. Oksijen ya da diğer elektron alıcıları mevcut olduğunda ayrışma hızlı gerçekleşir. Kirlilik yükünün fazla olduğu durumlarda oksijen tükendiğinde ortam anoksik olur. İndirgendiğinde en fazla enerji açığa çıkaran bileşikler öncelikle kullanılmak üzere, anoksik şartlarda farklı elektron alıcıları kullanılabilir. Öncelikle NO₃⁻



Şekil 2.1 Atıkların ayrışma sürecinde sızıntı suyu ve gaz bileşimindeki değişim (McBean vd., 1995).

kullanılır; (denitrifikasyon), NO_3^- tüketildiğinde Fe^{+3} kullanılır (demir indirgenmesi). Fe^{+3} ortamda yok ise ya da tüketildiğinde SO_4^{2-} kullanılır; sülfat indirgenmesi. Son olarak sülfatın tamamı tüketildiğinde CO_2 elektron alıcısı olarak kullanılır ve metana indirgenir (Speece, 1996; Radehaus, 1998). Buradan, elektron alıcısına bağlı olarak etkili bakteri kültürünün değiştiği söylenebilir. Bu safhada biyogaz üretimi yavaştır ve esas bileşimi CO_2 oluşturur, CH_4 ve H_2 yüzdesi düşüktür.

İkinci safhanın tamamlanması bir yıldan daha kısa bir zamanda gerçekleşir.(Lo, 1996)

3. Safha: Metan bakterilerinin yavaşça gelişmesiyle birlikte ikinci anaerobik safha başlar. Biyogazın hidrojen ve karbondioksit bileşimi düşerken, metan bileşimi artar. Uçucu yağ asidi konsantrasyonu azalmaya başlar. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ oranında hızlı azalma meydana gelir. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ oranındaki bu azalma depo ortamındaki anaerobik ayrışmanın göstergesi olup sülfatın sülfüre indirgenmesinden ileri gelmektedir. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ oranı ile oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) arasında ters bir ilişki vardır. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ oranındaki değişim metal iyonlarının çözünürlüğünü etkilemektedir. Anaerobik şartlarda biyolojik aktivite sonucu üretilen sülfür iyonları metal katyonları ile çözünürlüğü az olan sülfür çökeleği oluşturur.

Uçucu yağ asidi kullanımı ile birlikte pH ve alkalinitedeki artış; kalsiyum, demir, mangan ve ağır metallerin çözünürlüğünü azaltır. Amonyum anaerobik şartlarda herhangi bir değişime uğramaz ve sızıntı suyuna karışır.

Bu ilk üç safha 8-16 ay kadar bir sürede tamamlanır (Lisk, 1991).

4. Safha: Bu safha stabil metan üretimi ile karakterize edilir (gazın kompozisyonu ve üretim hızı sabittir). Atıkların ayrışma sürecinde asit üreten bakteriler ile metan üreten bakteriler arasında dinamik bir denge mevcuttur. Sızıntı suyunun organik madde konsantrasyonunda ani bir azalma gözlenir (Stegmann ve Spendlin, 1986). Biyogazın hacimce % 50-65'i metandır. Biyogaz miktarı ve bileşimi ayrışma safhasına bağlı olmakla birlikte metan üretimi safhasında açığa çıkan biyogazın bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Biyogaz üretim hızı atıkların cinsine, nem içeriğine, pH'ya, tamponlama kapasitesine, nütrientlere, sıcaklık gibi parametrelere bağlı olmakla birlikte tam ölçekli sistemlerde 1-14 l/kg/yıl arasında değişir. Organik maddelerin biyogaza dönüşüm verimleri 9.2-14.4 l/kg arasındadır (El-Fadel vd. 1997).

Metanojenik aktivite sebebiyle uçucu yağ asiti ve H_2 konsantrasyonu düşüktür. Metan bakterileri zorunlu anaerobiktir ve nötr pH'da (6.6-7.3) faaliyetleri maksimuma ulaşır. Uçucu

Çizelge 2.1 Depo gazı bileşimi (El-Fadel vd. 1997).

Biyogaz		Eser Bileşenler	
Bileşen	Bileşimi, %	Bileşen	Konsantrasyon, mg/m ³
Metan	40-70	Alkoller	2-2500
Karbondioksit	30-60	Organosülfür bileşikleri	3-240
Karbonmonoksit	0-3	Halojenli hidrokarbonlar	1-2900
Azot gazı	3-5	Aromatik hidrokarbonlar	30-1900
Oksijen	0-3	Aldehitler	0-200
Hidrojen	0-5	Ketonlar	0-50
Hidrojen sülfür	0-2	<i>Hidrokarbonlar:</i>	
Eser bileşenler	0-1	• Alkanler	6-1100
		• Alkenler	20-4500
		Esterler	0-1300
		Eterler	0-250

yağ asitleri ve diğer organik maddeler karbondioksit ve metana dönüştürülür. Uçucu yağ asitleri en düşük seviyelerindedir. Atıkların cinsine (kağıt, mutfak atıkları gibi) bağlı olarak gaz üretiminde salınımlar gözlenebilir.

5. Safha: Substrat yokluğu sebebiyle bakteriyel bozunma hızı azalır. Depo içerisinde sadece biyolojik olarak ayrışamayan organik karbon kalmıştır. Metan üretimi azalır ve atmosferik azotun depo içerisine difüzyonu sonucu gazın N₂ bileşimi artmaya başlar. Depo sahasının üst bölgeleri aerobiktir.

Bu idealleştirilmiş çürüme safhası homojen bir atık hacmi için geçerlidir. Gerçekte çürüme safhası; çöp yığınlarının yaşının ve kompozisyonun değişmesi sebebiyle daha kompleks davranabilir. Birkaç gün mertebesinde süren ilk aerobik safhadan sonra diğer safhalar sırasıyla, ay, yıl ve onyıllık mertebesinde sürebilir.

Stegmann ve Spendlin, (1986) biyokimyasal reaksiyonları hızlandırmak için laboratuvar ölçekli bir lizimetrede çevresel şartları optimize etmek suretiyle (yeterli nem ve 30 °C'den fazla sıcaklık) organik atıkların 6-8 ay gibi kısa bir sürede stabil hale getirilebileceğini belirtmişlerdir. Veeken vd. (2000), uçucu yağ asitlerinin ve pH'nın organik atıkların ayrışmasına etkisini tesbit etmek üzere yaptıkları bir çalışmada, organik katı atıkların hidroliz hızının pH'ya bağlı olduğunu, hidroliz safhasının birinci mertebeye reaksiyon kinetiğine uyduğunu ve hidroliz hızının iyonlaşmış ve iyonlaşmamış uçucu yağ asitleri konsantrasyonundan bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Youcai vd. (2000), pH ile ayrışma safhası arasındaki süreci üçe ayırmış, depolama yapıldıktan sonraki ilk üç ayda pH'nın 7.3'ten en düşük seviyesi olan 6.2'ye düştüğünü, sonraki dört ayda 8.1-8.4 seviyesine çıktığını ve 23 ay sonra 8.0 civarında kaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmada; KOİ, TKN, NH₃-N, Cl⁻, bulanıklık, BOİ gibi parametrelerde bir yıldan daha kısa sürede kabaca 1/5 oranında azalma olduğunu ve BOİ/KOİ oranının 0.35±0.05 seviyelerinden 0.20±0.05 seviyesine düştüğünü

belirtmişlerdir.

Atıkların yoğun (sıkışmış) olarak depolanması mikrobiyal aktiviteyi etkiler. Mikrobiyal bozunma esnasında bakteriler tarafından salgılanan ve bir yapışkan gibi davranan hücre dışı polimerler, elektrostatik kuvvetler ve van der Waals kuvvetleri sayesinde yüzeye yapışan mikroorganizmalar ayrışmayı hızlandırabilir. Bu yapışma, mikroorganizmaların yağış suları ile yıkanmalarına mâni olur.

2.1 Organik Atıkların Ayrışmasında Etkili Parametreler

Atıkların fermantasyonu sonucu oluşan başlıca nihaî ürünler uçucu yağ asitleri, CO₂ ve CH₄'dir. Bozunma sürecini etkileyen başlıca parametreler, atıkların nem muhtevası, sıcaklığı, yoğunluğu, pH/alkalinite, oksijen, hidrojen, sülfat, nütrientler, deponun derinliği ve inhibitörlerdir (Çizelge 2.2). Bu parametrelerin depo sahasındaki ayrışmayı nasıl etkilediği aşağıda açıklanmıştır.

Oksijen: Oksijene karşı oldukça duyarlı olan metan bakterilerinin -330 mV'ın altında bir redoks potansiyeline ihtiyaçları vardır. Depo sahalarında gaz toplama sistemlerinin sebep olduğu vakum sayesinde atmosferik hava atık kütlelerinin içerisine girebilmektedir.

Hidrojen: Hidroliz safhasında suda çözünür hale gelen organik maddeler, asit oluşumu safhasıyla asit üreten bakteriler tarafından kısa zincirli yağ asitlerine dönüştürülür. Böylece kısa zincirli yağ asitleri asetojen bakterileri tarafından asetat (CH₃COO⁻) ve hidrojene dönüşür. Hidrojenin kısmi basıncı, propiyonik asidin dönüşümü için 9*10⁻⁵ atm.'in altında olmalıdır. Hidrojen gazının kısmi basıncının artması durumunda uçucu yağ asiti miktarı artar ve pH düşer, böylece metan üretimi durur. H₂ ve CO₂ den metan oluşumu için hidrojenin kısmi basıncının 10⁻⁵ atmosferin altında olması uygundur.

pH ve Alkalinite: Çoğu bakteri türü hidrojen (H⁺) ve hidroksit (OH⁻) iyonlarına karşı oldukça hassastır. Depo ortamında aşırı organik asit üretiminden kaynaklanan düşük pH değerleri metan bakterilerinin faaliyetlerinin durmasına sebep olabilmektedir. Mikroorganizmalar pH=6-9 aralığında yaşayabilmekle birlikte maksimum aktivite için optimum pH değeri 6.4-7.2 değerleri arasındadır.

Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki uçucu yağ asitleri pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktiviteyi durdurabilirken, yüksek alkalinite değerleri sistemi pH salınımlarına karşı korur.

Çizelge 2.2 Depo sahalarında ayrışmayı etkileyen faktörler (Derleme; Yuen, 1999)

Parametre	Değerlendirme	Kaynak
Nem	Optimum nem içeriği : %60 ve üzeri	Pohland, 1986; Rees, 1980
Oksijen	Metan oluşumu için optimum redoks potansiyeli; -200mV -300mV -100mV'un altında	Farquar ve Rovers,1973 Christensen ve Kjeldsen,1989 Pohland,1980
pH	Metan oluşumu için optimum pH ; 6-8 6,4-7,2	Ehrig,1983 Farquar ve Rovers,1973
Alkalinite	Metan oluşumu için optimum alkalinite; 2000 mg/l Metan oluşumu için maksimum organik asit konsantrasyonu,300mg/l Metan oluşumu için maksimum asetik asit/alkalinite oranı; 0,8	Farquar ve Rovers,1973 Farquar ve Rovers,1973 Ehrig,1983
Sıcaklık	Metan oluşumu için optimum sıcaklık; 40° 41° 45 34-38°C	Rees,1980 Hartz vd.,1982 Matta-Alvarez vd., 1986
Hidrojen	Asetik asit oluşumu için hidrojenin kısmi basıncı; 10^{-6} atm.	Barlaz vd.,1987
Nütrientler	Bölgesel heterojenlikler hariç çoğu depo sahasında yeterli miktarda nütrient mevcuttur.	Christensen ve Kjeldsen, 1989
Sülfat	Sülfat artışı metan oluşumunu engeller	Christensen ve Kjeldsen, 1989
İnhibitörler	İnhibisyon oluşturan katyon konsantrasyonları (ppm); Sodyum 3500-5500 Potasyum 2500-4500 Kalsiyum 2500-4500 Magnezyum 1000-1500 Amonyum (toplam) 1500-3000 Ağır metaller; • Depo sahalarında önemli bir etkisi yoktur. Organik bileşikler; • Önemli miktarlarda yalnızca engelleyici etkisi vardır	McCarty ve McKinney, 1961 Ehrig,1983 Christensen ve Kjeldsen, 1989

Nütrientler: Anaerobik mikroorganizmalar için gerekli mikronütrientlerden sülfür, kalsiyum, magnezyum, potasyum, demir, çinko, bakır, kobalt, molibden ve selenyum depo sahalarında bulunmaktadır. Anaerobik sistemler için organik madde (KOİ olarak), azot ve fosfor arasındaki optimum oran 100:0.44:0.08 'dir.

Sülfat: Sülfat indirgeyen bakteriler ve metan bakterileri asetik asiti ve hidrojeni enerji kaynağı olarak kullandığından bu iki bakteri türü arasında rekabetin doğmasına sebep olur.

Sülfat indirgeyen bakteriler elektronları metan bakterileri tarafından uzaklaştırarak kendilerine doğru çekerler. Böylece daha düşük metan üretimi gerçekleşirken yüksek miktarda H₂S oluşur.

Inhibitörler: Amonyumun inhibisyon etkisi pH'ın yükselmesiyle artan serbest amonyaktan ileri gelir. Depo sahasındaki atıkların, sızıntı suyu bileşenleri düşünüldüğünde önemli kationları içerdiği görülmektedir. Endüstriyel atıkların depolanması sebebiyle meydana gelen asetaldehit, akrilik asit, katekol, dietil amin, etil asetat, etil benzen, formaldehit, kloroform, nitrobenzen, fenol, propanol, vinil klorür gibi özel organik maddeler metan oluşumunu inhibe edebilir.

Nem Muhtevası: Yüksek su muhtevasının, anaerobik ortamın gelişmesi, ısı transferi ve substrat difüzyonu üzerinde olumlu katkıları vardır. Birim katı atık başına oluşan biyogaz üretimi ile nem oranı arasında logaritmik bir ilişki vardır. Steyer vd. (1999), nem oranının %20-70 arasında olması halinde günlük gaz üretiminin aşağıdaki formül ile modellenebileceğini belirtmişlerdir:

$$y = 0.024 * e^{(0.15 * \%H_2O)} \quad (2.1)$$

Burada y , cm³ biyogaz/kg katı atık-gün olarak gaz üretimidir. Depo sahasında metan üretiminin optimize edilebilmesi için atıkların suya doymun olması gerekir. Diğer taraftan depo sahasının yüzeyden beslenmesi, metan üreten bakterilerin aktivitelerini yüksek konsantrasyonlarda uçucu yağ asiti sebebiyle direk ya da pH'yı düşürerek azaltabilir ve önemli miktarda sızıntı suyu oluşmasına sebep olabilir. Yıllık 1-2 m mertebesindeki su ilavesi depo sahasındaki metan üretimini iyileştirebilir.

Sıcaklık: Depo sahalarında anaerobik ayrışma hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Ilıman iklimlerde deponun sıcaklığı organik maddelerin ayrışma hızına ve depolama derinliğine bağlı olarak 45 °C'ye kadar çıkabilir (Lisk, 1991). Evsel katı atıkların anaerobik ayrışmasında optimum mezofilik sıcaklık 40 °C'dir.

Mikrobiyal reaksiyonların hızları farklı sıcaklıkla değişmekle birlikte çok düşük ya da çok yüksek sıcaklıklarda durur. Anaerobik ayrışmada başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Bunlar mezofilik (yaklaşık 35 °C) ve termofilik (yaklaşık 55 °C) sıcaklık kademeleri olarak adlandırılır. Metan üretimi sıcaklık arttıkça artarak 35 °C de birinci pik değerine ulaşır. Ancak 45 °C ve üzerinde termofilik kademe başlar ve metan üretimi 55 °C de maksimum değerine ulaşmaya kadar yeniden artar. Hartz v.d. (1982) çeşitli depo sahalarında 21°C ile 48°C

arasında sıcaklığın metan oluşumu üzerine etkisini araştırmışlar ve metan üretiminin 41°C de optimum düzeyde olduğunu, 48-55°C de ise reaksiyon hızının azaldığını tespit etmişlerdir. Kasali ve Senior (1989), sıcaklığın ortalama 18.7 °C'den (min. 14, maksimum 22.5, ortalama 18.7 °C) 30 °C'ye yükselmesiyle metan üretim hızının 2.6 kat; 40 °C'ye yükselmesiyle 7.8 kat arttığını tesbit etmişler, metan üretimini 18.7, 30 ve 40 °C için sırasıyla 171, 502 ve 1210 cm³/kg kuru atık-gün olarak belirlemişler, ve Hartz v.d. (1982) tarafından optimum sıcaklık olarak vurgulanan 41 °C'ye oldukça yakın olduğunu vurgulamışlardır.

Atıklar %55 veya daha fazla nem içerirse bir yıl içerisinde deponun sıcaklığı 30 °C'nin üzerine çıkabilir (Lisk, 1991). Sıcaklığın düşmesi metan üretimini azaltır. Bu durumda organik asitlerin birikmesi sebebiyle alkalinite ve pH düşer. Mezofilik sıcaklık menziline 40 °C'ye kadar mikrobiyal aktivite önemli derecede artmakta ve 41 °C'den sonra düşmeye başlamaktadır.

Ayrışmanın stabil metan safhasına ulaşmasında gecikme olmaması ve sızıntı suyunun uçucu yağ asiti konsantrasyonundaki artışı kontrol etmek için yukarıda açıklanan faktörler optimize edilmelidir.

Stegmann ve Spendlin (1986), atıkların organik bileşenlerinin hızlı bir şekilde stabilizasyonu ve biyogaz üretiminin iyileştirilmesi ile ilgili olarak aşağıdaki hususları önermiştir.

- Depo sahasının sızıntı suları ile beslenmesi organik maddelerin stabilizasyon hızını artırır.
- Deponun alt bölümleri sıkıştırılmamalı, atıklar bir parçalayıcı ile ufalanmalıdır.
- 6-12 ay sonra sızıntı suyunun BOİ₅ konsantrasyonu iyice azaldığında kompost halindeki atıklar, ince (30-40 cm) bir tabaka halinde ve sıkıştırılarak çöp yığınlarının üzerini örtmek için kullanılabilir. Başka sebeplerle atıkların üzerini kapatmak gerekirse, ince, gözenekli ve inert maddeler kullanılabilir.
- Sızıntı suyunun BOİ₅ konsantrasyonu aşırı artarsa depolamaya başka bir sıkışmamış atık yığını üzerinde devam edilmelidir.

Kuajara vd., (1997), Poto Alegre'de (Brezilya) günde yaklaşık 1000 ton atığın düzensiz olarak depolandığı tesisi iyileştirme çalışmaları çerçevesinde, depo tesisini sızıntı suyu ile besleyerek 1 yıl sonunda sızıntı suyunun KOİ'sinde %98'lik bir azalma olduğunu ve depo sahasını sızıntı suyu muhteviyatındaki nütrientlerle beslemenin organik maddelerin stabilizasyonunu hızlandırdığını tesbit etmişlerdir.

Sızıntı sularının çöp içerisine beslenmesi organik maddelerin biyolojik stabilizasyonunu önemli ölçüde hızlandırır ve sızıntı suyunun kirletici madde konsantrasyonunu da önemli miktarda azaltır.

3 SIZINTI SULARININ MİKTARI ve BİLEŞİMİ

Katı atık depolama tesislerinde üretilen ve sızıntı suyu olarak adlandırılan sıvı atıkların karakteristiği ve miktarı çürüme safhasına, mevsimlere ve değişik depolama tesislerine göre önemli farklılıklar gösterir (Johansen ve Carlson, 1976; Lin, 1991). Sızıntı suları çoğu çözülmüş olan birçok kimyasal madde ihtiva eder. Birçok kimyasal ve biyolojik reaksiyonun gerçekleştiği depo ortamında, çöplerin içerisinde yağış sularının ve ayrışmanın nihai ürünü olan suların süzülmesi sonucu katı atıkların organik ve inorganik bileşenleri yıkanarak sızıntı suyuna karışır. Kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara ilave olarak difüzyon ve sorpsiyon gibi fiziksel prosesler gerçekleşir.

Depo sahasının yaşı ve katı atıkların çürüme safhası sızıntı sularının kompozisyonunu etkileyen en önemli parametrelerdir. Sızıntı sularının kontrol stratejisi dört grupta incelenebilir; hacim kontrolü, kompozisyon kontrolü, arıtma ve nihai bertaraf. Sızıntı suyunun kalitesi ve miktarı; atığın kompozisyonuna, depo yaşına, depo sahasının hidrojeolojik yapısına ve topoğrafyasına, sıkıştırma oranına, atıkların içerisine süzülen yağmur suyu oranına, deponun derinliğine, yüzey örtüsünün yapısına ve depo ortamındaki çevresel faktörlere bağlıdır. (Johansen ve Carlson, 1976, Chian ve DeWalle, 1976; Venkataramani vd, 1984). Ayrıca, depolanan atıkların nem muhtevası ve iklim şartları da sızıntı suyu miktarını etkiler.

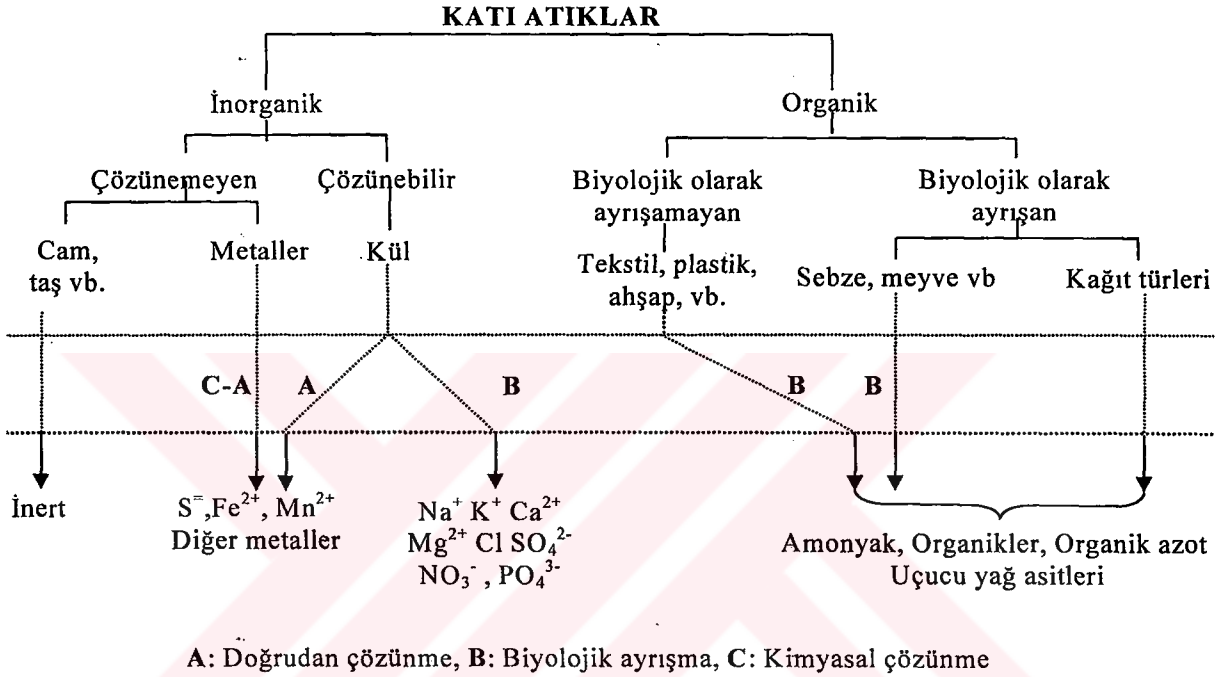
Depolanan atıklar doyma kapasitesine ulaştığında, su, çöpün içerisinde mevcut olan organik maddeler, çözülmüş tuzlar, ağır metaller gibi kirletici maddeleri taşıyarak dışarı sızar.

Katı atık depo sahalarında ortaya çıkan sızıntı suları kaynakları itibari ile üç grupta incelenebilir. Bunlar; (1) atıkların sıkıştırılmasından kaynaklanan sızıntı suyu, (2) atıkların ayrışması esnasında açığa çıkan sular ve, üçüncüsü ve en önemlisi, yüzeysel ve yer altı sularının atıkların içerisinden süzülmesi sonucu açığa çıkan sulardır. Depo sahasına yüzey kaplamasından gelen sızmalar örtü malzemesi özelliklerine ve mevsimsel değişimlere bağlıdır.

Depo sahasına yerleştirilmiş haldeki özgül ağırlığı $0.6-0.8 \text{ t/m}^3$ olan katı atıklarda, kuru ağırlığın %35'i kadar ilk neme sahip olması durumunda, önemli miktarda sızıntı suyu üretimi başlamadan önce, genellikle katı atıkta ton başına $0.16-0.27 \text{ m}^3$ su absorbe etme kapasitesi mevcuttur.

3.1 Sızıntı Sularının Başlıca Kirletici Parametreleri

Deponun uygun tasarımı ve işletilmesi sızıntı suyunun miktarını ve kuvvetliliğini önemli derecede azaltmakla beraber sızıntı suyu oluşumu tam olarak engellenemez. Sızıntı sularının kirletici parametrelerinin türlerinin ve konsantrasyonlarının artmasında etkili olan katı atık bileşenleri ile ayrışma safhaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Çizelge 3.2’de sızıntı sularında yaygın olarak bulunan kirletici parametrelerin konsantrasyonları verilmiştir.



Şekil 3.1 Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyu oluşum basamakları

Organik Maddeler: Genç depo sahalarından sızan atıksuların muhteviyatındaki organik maddelerin önemli bir kısmı (%90) organik asitlerden kaynaklanır ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı başlıca asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden ileri gelir (Johansen ve Carlson, 1976). Muthukrishnan ve Atwater (1985), KOİ'si 1300-2000 mg/l mertebesinde olan sızıntı sularının organik kısmının %72-93'ünün, uçucu yağ asitlerinden kaynaklandığını belirterek bu yağ asitlerinin büyük kısmının asetik asit formunda olduğunu tesbit etmişlerdir. Sızıntı suyunda bütirikasit konsantrasyonunun yüksek olması diğer organik asitlerin de yüksek konsantrasyonlarda olduğunu gösterir. Sızıntı suyu muhteviyatındaki organik asit konsantrasyonunun yüksek olması, kompleks organiklerin organik asitlere dönüşümünün birinci anaerobik ayrışma safhasında gerçekleştiğini gösterir. Düşük organik asit konsantrasyonu, biyolojik ayrışma hızının yavaş olduğunu ya da sızıntı suyunun atıkların etkili bir şekilde stabilize olduğu ikinci anaerobik ayrışma safhasında olduğuna işaret eder.

Çizelge 3.1 Katı atık depo sahalarından sızan sularının karakterizasyonu (Yazar tarafından derlenmiştir)

Kaynak	Hallepeter ve Dague, 1994		Calace ve Petronio, 1997		Lisk, 1991		Timur ve Ozturk, 1997		Çallı vd., (2000)	
	Genç depo sahası sızıntı suları	Yaşlı depo sahası sızıntı suları	Genç depo sahası sızıntı suları	Yaşlı depo sahası sızıntı suları	İngiltere (15 depo sahası)	Harmandalı İzmir	Genç depo sahası sızıntı suları	Genç depo sahası sızıntı suları	Genç depo sahası sızıntı suları	Genç depo sahası sızıntı suları
Parametre	Iowa City, ABD		Pomezia, İtalya, (Roma yakınlarında)		İngiltere (15 depo sahası)		Harmandalı İzmir		Genç depo sahası sızıntı suları	
pH	6.1-6.6	8.3	6.44	8.3	6.2-7.4	7.5-7.8	6.2-8.2	6.2-8.2	6.2-8.2	6.2-8.2
KOİ (mg/L)	1120-3520	2422	9155	2422	66-11600	14900-19980	12350-47800	12350-47800	12350-47800	12350-47800
BOİ (mg/L)	275-2850	-	-	-	<2-8000	6900-11000	6820-15317	6820-15317	6820-15317	6820-15317
Asetik asit (mg/L)	-	-	2391	-	340-8500	T-UYA	-	-	-	-
Propiyonik asit (mg/L)	-	-	1302	-	290-5250	9440-9830	-	-	-	-
Bütirik asit (mg/L)	-	-	1309	-	410-6130	-	-	-	-	-
TKN (mg/L)	15.6-109	-	-	-	5-730	1350-3276	1275-2984	1275-2984	1275-2984	1275-2984
NH ₃ -N	-	-	-	-	-	1120-2780	1230-2690	1230-2690	1230-2690	1230-2690
AKM (mg/L)	50-1600	-	-	-	-	-	940-4720	940-4720	940-4720	940-4720
UKM (mg/L)	4-630	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PO ₄ -P (mg/L)	-	-	8.2	-	<0.02-3.4	48-79	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	-	-	81	13.8	55-456	-	0,1-6,4	0,1-6,4	0,1-6,4	0,1-6,4
NO ₃ ⁻ (mg/L)	-	-	-	13.4	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻ (mg/L)	-	-	566	2873	70-2777	5620-6330	725-8500	725-8500	725-8500	725-8500
Na (mg/L)	-	-	225	905	43-2500	-	-	-	-	-
K (mg/L)	-	-	162	329	20-650	-	-	-	-	-
Ca (mg/L)	-	-	808	8	165-1150	-	-	-	-	-
Mg (mg/L)	1.5-260	39	144	39	12-480	-	-	-	-	-
Mn (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alkalinite, mgCaCO ₃ /L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-Fe(mg/L)	160-420	2.0	5.4	2.0	0.09-380	0.11-5.3	6300-12000	6300-12000	6300-12000	6300-12000
Zn (µg/L)	200-320	60	120	60	<50-950	7040-13050	4,91-365,1	4,91-365,1	4,91-365,1	4,91-365,1
Pb (µg/L)	-	32	15.9	32	<50-220	14.2-44.0	0,25-3,61	0,25-3,61	0,25-3,61	0,25-3,61
Cu (µg/L)	10-300	11.5	3	11.5	<10-150	<0.04	0,18-3,57	0,18-3,57	0,18-3,57	0,18-3,57
Cr (µg/L)	<20	-	-	-	<50-140	0.02-0.13	0,1-0,42	0,1-0,42	0,1-0,42	0,1-0,42
Cd (µg/L)	-	0.47	0.15	0.47	<5-10	0.02-0.78	0,07-0,91	0,07-0,91	0,07-0,91	0,07-0,91
Ni (µg/L)	-	284	55	284	<50-160	<0.01	0,03-0,21	0,03-0,21	0,03-0,21	0,03-0,21
						0.32-0.45	0,36-2,23	0,36-2,23	0,36-2,23	0,36-2,23

Sızıntı suları aminoasitler, proteinler, karbonhidratlar, AOX (absorplanabilen organik halojenler), fenolik ve hidroksi aromatik bileşikler gibi bir çok spesifik bileşenleri de içerir (Berrueta vd, 1996). Organik atıkların hızlı bir şekilde ayrıştığı dönemde (2. safha) ortaya çıkan sızıntı suları; yüksek BOİ/KOİ oranı düşük pH ve yüksek ağır metal konsantrasyonu ile karakterize edilir.

Jensen ve Christensen (1999), Danimarka'da 4 farklı depo sahasından alınan ham sızıntı sularını 1.2, 0.4 ve 0.001 µm gözenek çaplı filtre kağıtlarından süzmüşler ve kolloiderin önemli bir kısmının 0.001-0.4 µm arasında olduğunu ve kolloidal maddelerin başlıca bileşeninin TOK olduğunu vurgulamışlardır.

Katı organik maddelerin en önemli bileşeni humik maddelerdir. Humik maddelerin kimyasal yapıları tam olarak belirlenememiştir. Humik maddeler suda çözünabilirliklerine göre üç gruba ayrılır; (1) humin, pH değerinden bağımsız olarak suda çözünmeyenler; (2) humik asitler, yüksek pH'da çözünen ancak asidik şartlarda (pH<2) çözünmeyenler; (3) fulvik asitler, pH değerinden bağımsız olarak suda çözünenler. Depo sahası yaşlandıkça sızıntı sularının fulvik asit konsantrasyonu azalırken, humik asit konsantrasyonu artar (Chian ve DeWalle, 1977a). Calace ve Petronio, (1997), biyolojik olarak stabil hale gelmiş atıklardan süzülen suların yüksek miktarda humik yapılı makromoleküler organik maddeler içerdiğini belirtmişlerdir. Bu bileşenler, karboksilik, fenolik ve keto grupları içeren yüksek moleküler ağırlıklı (>1000 Da) polimerlerdir (Harmsen, 1983). Gourdon vd. (1989a), sanayi atıklarının depolandığı bir tesisten alınan sızıntı sularının içerdiği organik maddelerin önemli bir kısmının molekül boyutunun 500 Da'dan küçük olduğunu ve anaerobik arıtmanın etkili olmadığını tesbit ederek, aerobik arıtma ile organik maddelerin %50'sinin giderilebileceğini ortaya koymuşlardır. Ligninin oldukça stabil olan humik maddelere dönüşümü yavaş gerçekleşirken, şekerler hızla CO₂'e, H₂'e, etanole ve asetik, propiyonik, bütirik, valerik ve kaproik asite fermente olurlar (Lisk, 1991). Çizelge 3.2'de BOİ/KOİ oranına bağlı olarak katı atıkların stabilizasyon safhası gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Depo sahasının yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun genel özellikleri.

Katı atık depo sahasının yaşı	BOİ/KOİ oranı	Sızıntı suyu tipi
Yeni	0,70	Taze, hidroliz safhasında
Stabilizasyon safhası	0,50	Kısmen hidroliz olmuş
Stabilizasyon safhası	0,30	Kısmen stabil
Yaşlı	0,10	Tam stabil

Azotlu bileşikler ve fosfor (nütrientler): Sızıntı suları düşük konsantrasyonlarda fosfor içerirken özellikle amonyum konsantrasyonu yüksektir. Sızıntı sularının içerdiği toplam azotun %60-90'ı amonyum azotundan ileri gelir. Deponun anaerobik yapısı sebebiyle sızıntı sularında hemen hiç nitrit ve nitrat bulunmaz. Toplam azot konsantrasyonundaki salınım organik madde (KOİ ya da TOK) konsantrasyonu ile mukayese edildiğinde daha düşüktür.

Depo sahalarından sızan suların içerdiği yüksek amonyaktoksiste ve alıcı su ortamlarındaki oksijeni tüketmesi nedenleriyle balık ölümlerine sebep olmaktadır.

Ağır metaller: Ağır metallere özellikle demir ve çinko yüksek konsantrasyonlarda sızıntı sularında bulunabilir. Cr, Ni, Cu, Cd, Pb ve diğer ağır metaller daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Atıklara geri kazanma programı uygulanırsa, sızıntı suyunun Hg, Pb, Ni, Cd gibi toksik bileşen muhtevası azalır. pH değeri, karbonat ve sülfür çözünürlüğü ağır metal konsantrasyonunu etkileyen önemli parametrelerdir. Ağır metaller merteye olarak genellikle sızıntı sularının biyolojik artımında problem teşkil edecek miktarda değildir.

3.2 Sızıntı Suyu Kirletici Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Sızıntı suyundaki kirletici parametrelerin konsantrasyonları günden güne önemli farklılıklar gösterebileceğinden, kirletici parametrelerin konsantrasyonlarının mutlak değerleri yerine parametrelerin birbirlerine oranlarının değerlendirilmesi daha faydalıdır. KOİ/TOK, BOİ/TOK, UKM/SKM, SO_4^{2-}/Cl^- oranlarının değerlendirilmesi sızıntı suyunun içerdiği organik maddeler ve atıkların ayrışma süreci ile ilgili önemli ipuçları verebilir. SO_4^{2-}/Cl^- oranı ile ORP ters orantılı olup, depo sahasında anaerobik ayrışmanın etkili olduğu safhada ORP en düşük seviyededir (Chian ve DeWalle, 1976).

KOİ/TOK oranı organik maddelerin kompozisyonun değerlendirilmesinde kullanışlı bir parametredir. Deponun yaşı ilerledikçe KOİ/TOK oranı azalma eğilimindedir. Bu oran genç depo sahaları için 3.3 iken, yaşlı depo sahaları için 1.16'ya kadar düşebilir (Lisk, 1991). Bazı organik maddeler için KOİ/TOK oranı maksimum 4.0 olabilir ve karboksil grubu içeren organik maddeler için 1.3 gibi değerler alabilir. Düşük KOİ/TOK oranına sahip organik maddeler mikrobiyal gelişme için daha az elverişlidir ve bu oran organik karbonun oksitlenmiş safhalarını temsil eder. KOİ/TOK oranına benzer olarak BOİ/KOİ oranı da depo sahası yaşlandıkça azalır. ÇOK (Çözünmüş Organik Karbon)/TOK oranındaki azalma BOİ ya da uçucu yağ asiti olarak ölçülen organik maddelerin kompozisyonundaki değişimin göstergesidir. Bu organik maddeler genellikle mikrobiyal aktivite sonucu ortaya çıkan

ayırışma ürünleridir ve depo sahası yaşlandıkça artar.

Sızıntı suyu kirlenici parametrelerinin analizinin ve depo yaşının ya da atıkların stabilizasyon safhasının değerlendirilmesinde nihai hedef, sızıntı suyunun içerdığı organik maddelerin ve diğer kirlenicilerin arıtımında uygun olabilecek en iyi arıtma alternatifinin ortaya konmasıdır.



4 SIZINTI SULARININ ARITILMASI

Yüksek konsantrasyonlarda birçok kirletici parametre içeren sızıntı sularının arıtılması için kullanılacak sistemlerin tasarımında dikkate alınan en önemli husus sızıntı suyunun miktarı ve kalitesidir. Kirletici bileşenlerin biyolojik arıtmaya karşı direnci, kompozisyonu, konsantrasyonu, organik ve inorganik maddelerin konsantrasyonu arıtma prosesi seçiminde başlıca etkili parametrelerdir (Alkalay vd., 1997). Sızıntı sularının içerdiği birçok organik ve inorganik kirleticinin giderilmesinde biyolojik ya da fizikokimyasal yöntemlerin tek başlarına kullanımı yetersiz kalmaktadır (Cheung vd., 1997). Sızıntı sularının arıtımında her bir bileşenin etkili giderimi için uygulanması gereken proses Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Sızıntı sularının arıtımında uygulanan prosesler, biyolojik metotlar (aerobik, anaerobik), fiziko-kimyasal metotlar (kimyasal arıtma, oksitleme, adsorpsiyon, ters ozmos, amonyak sıyırma) ve bu proseslerin birkaçının birlikte uygulandığı kombine sistemler olarak sayılabilir (Lema vd, 1988).

Çizelge 4.1 Sızıntı sularında bulunan başlıca kirleticiler ve bu kirleticilerin giderilmesinde tatbik edilen arıtma prosesleri (McBean vd., 1995).

Kirletici parametre	Açıklama	Muhtemel Arıtma Prosesi
Organik kirleticiler	Genç sızıntı suyu • $BOİ \cong 10\ 000\ \text{mg/l}$ • Yüksek konsantrasyonlarda uçucu yağ asiti • Biyolojik arıtma için uygun • Toksik madde yok	– Biyolojik arıtma
	Stabil atıklardan sızan sular • $BOİ \cong 100\ \text{mg/l}$, $KOİ \cong 1000\ \text{mg/l}$ • Humik ve fülvik asit formunda	– Karbon adsarpsiyonu
Amonyum	$NH_4^+-N \cong 1000\ \text{mg/l}$, Biyolojik arıtmada bir kısmı giderilebilir.	– Biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon – Yüksek pH’da havalandırma – Kırılma noktası klorlaması – İyon değiştirme
Ağır Metaller	Başlıca $10 \approx 100\ \text{mg/l}$ konsantras-yonunda demir, çimko, kurşun, bakır	– Kimyasal arıtma – Biyolojik arıtma
Fosfor	$\cong 10\ \text{mg/l}$	– Biyolojik aktivite için genellikle ilavesi gerekir
pH	Genellikle asidik	– Kireç ya da kostik ile nötralizasyon
Bazı anyon ve katyonlar	$1000\ \text{mg/l}$ konsantrasyonunda Cl , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ ; sızıntı sularının çözünmüş madde muhtevası oldukça yüksektir.	– Ters osmoz ve ultrafiltrasyon

Sızıntı suyu arıtımının en yaygın olduğu yerler Kuzeybatı Avrupa ülkeleridir. Avrupa'da tatbik edilen sızıntı suyu arıtma teknolojileri biyolojik arıtma ve membran filtrasyonu teknolojileri olmakla birlikte, ön arıtma bile yapılmadan evsel atıksularla seyreltilerek evsel atıksu arıtma tesislerine verildiği uygulamalar da vardır. (Gierlich ve Kollbach, 1998). Çizelge 4.2'de depo yaşına bağlı olarak değişik arıtma proseslerinin sızıntı suyu arıtımındaki performansı verilmiştir.

Atıksuların doğal sulara deşarjı ile ilgili olarak ülkemizde yürürlükte olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (Resmi Gazete, 04.09.1988-19919) endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların deşarjına ilişkin su kalite standardı yer almasına rağmen, sızıntı sularının deşarjı ile ilgili herhangi bir hüküm yer almamaktadır. Ancak, bazı Avrupa ülkelerinde ve Çin'de tatbik edilen sızıntı suyu deşarj standardı Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Sızıntı sularının arıtımında yaygın olarak kullanılan fiziko-kimyasal arıtma ve biyolojik arıtma aşağıda detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

4.1 Fiziko Kimyasal Arıtma

Depolanan atıkların stabilizasyonu tamamlandıktan sonra sızıntı sularının biyolojik olarak parçalanabilen kısmı azaldığı için ve biyolojik arıtmanın etkinliği azaldığından fiziksel ve kimyasal arıtma tekniklerinin kullanımı daha uygun olur. Fiziko-kimyasal arıtma prosesleri

Çizelge 4.2 Depo yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun organik bileşenleri ve değişik arıtma prosesleri için arıtma performansı (Lisk, 1991; Amokrane vd.,1997).

Depo yaşı (yıl)	<5 (genç)		5-10 (orta yaş)	>10 (yaşlı)
Sızıntı suyu tipi	I.	(biyo-ayırışabilir)	II. (ara)	III. (stabil)
pH		<6.5	6.5-7.5	>7.5
KOİ, g/L		>10	<10	<5
KOİ/TOK		<2.7	2.0-2.7	>2.0
BOİ ₅ /KOİ		>0.5	0.1-0.5	<0.1
Uçucu yağ asiti, (%TOK)		>70	5-30	<5
Proses	Arıtma performansı			
Biyolojik arıtma		İyi	Vasat	Kötü
Kimyasal oksidasyon		Vasat-kötü	Vasat	Vasat
Kimyasal çökeltme		Vasat-kötü	Vasat	Kötü
Aktif karbon		Vasat-kötü	Vasat-kötü	İyi
Koagulasım-flokulasyon		Vasat-kötü	Vasat-kötü	İyi
Ters ozmos		Vasat	İyi	İyi
İyon değiştirme		Kötü	Vasat	Vasat

Çizelge 4.3 Almanya, Hollanda, Polonya ve Çin’de tatbik edilen sızıntı sularının doğal sulara deşarjına ilişkin standartlar (Derleme; Kettunen, 1997).

Parametre ¹	Almanya	Hollanda	Polonya ²	Çin (Youcai vd, 2000) ⁴
KOİ	200 ³	75-150	150	300
BOİ ₅	20	10-20	30	150
Top-N		10-20	30	-
NH ₄ ⁺ -N	50	5-15	6	25
AKM	-	-	-	200
Top-P	-	-	5	-
Hg	0,05	-	-	-
Cd	0,1	-	-	-
Cr, Ni, Pb, Cu	0,5	-	-	-
Zn	2	-	-	-

¹ mg/l

² Debisi 5 m³/gün’den fazla olan sızıntı suları içindir.

³ KOİ>4000 mg/l ise KOİ giderme verimi %95 olmalıdır.

⁴ Yazar tarafından derlenmiştir.

organik maddelerin giderilmesinde etkili olmamakla birlikte, biyolojik olarak stabil hale gelmiş sızıntı sularının arıtımında etkilidir (Lisk, 1991). Depo sahalarında üretilen sızıntı sularının miktarının değişken olması ve kimyasal arıtmanın oldukça küçük debilere bile uygulanabilmesi sızıntı sularının arıtmada fiziko-kimyasal proseslere üstünlük sağlamaktadır (Van Fleet vd., 1974).

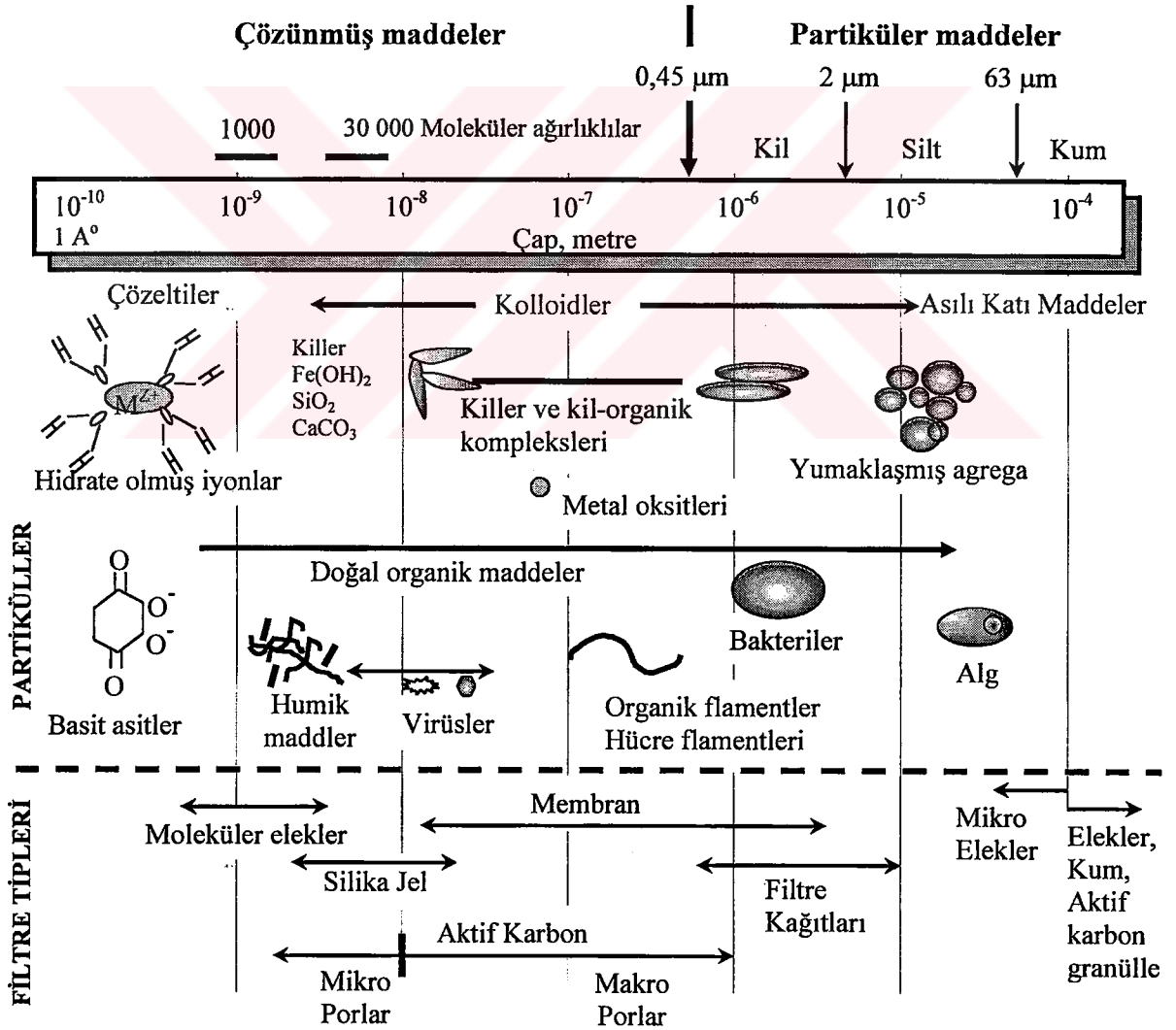
4.1.1 Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma

Atıksudaki kirleticiler boyut aralığına göre; çökebilen (>100 µm), supra kolloidal (1-100 µm), kolloidal (0.08-1.0 µm) ve çözünmüş (<0.08 µm) olarak sınıflandırılır. (Odegaard, 1989). Boller (1993), atıksulardaki partiküllerin boyutlarının, 1µm'nin altından 1000 µm'nin üstüne, geniş bir aralıkta değiştiğini ve çökelmeden sonra partiküllerin maksimum çaplarının 150 µm'nin altında olacağını belirtmektedir.

Su ve atıksu arıtımında, atıksudaki bileşenlerin boyut dağılımı önemli bir parametredir. Çökeltme verimi, kütle transferi, adsorbsiyon, difüzyon ve biyokimyasal reaksiyonlar partikül boyutlarından etkilenir. Arıtma prosesleri ve arıtma ünitelerindeki kompleks etkileşimlerinin anlaşılmasında su ortamlarındaki bileşenlerin partikül boyutu dağılımından ve karakterizasyonundan faydalanılır. Atıksuyun boyut dağılımı analizleri proses seçimi ve değerlendirmesi için de kullanışlıdır (Levine vd., 1985).

Atıksulardaki kirletici partiküllerin boyutları, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 0.001-100 µm

arasında değişmektedir. Su ortamlarındaki kirleticilerin çözünmüş ve partiküler kısımlarının ayrılmasında yaygın olarak 0.45 μm gözenek çaplı filtre kağıtları kullanılır ve filtreden geçebilenler çözünmüş olarak kabul edilir. 10 μm 'den küçük partiküller genellikle kolloid olarak adlandırılır. Debye Hückel eşitliğinde çözünmüş bileşenlerin en büyük çapı 11 Å olarak kabul edilmektedir. Buradan, en düşük kolloid çapı 0.001 μm olarak kabul edilebilir. 1 μm 'den küçük çaplı partiküllerin birim ağırlığı başına yüzey alanı fazladır ve bu yüzden uzun bekletme sürelerinde bile çökmezler. Sızıntı sularının muhteviyatındaki asılı katı maddelerin %85'inin boyutu 5 μm 'den büyük olup, koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme ile asılı katı maddelerin %90'ı giderilebilirken, organik maddelerin %10-12'si giderilebilir. Boyutu 5 μm 'den küçük olan partiküller için koagülasyon, flokülasyon prosesleri etkili değildir (Pirbazari vd.,1996).



Şekil 4.1 Su ve atıksu ortamlarında bulunabilen kirleticiler ve boyutları (Ranville ve Schmiermund 1998, Metcalf & Eddy 1991).

Diamadopoulos (1994), depo sahasına geri devrettirilerek BOİ/KOİ oranı 0.1'in altına düşmüş olan sızıntı sularının alum ve demir ile gideriminde optimum dozun her iki kimyasal madde için de 15 mmol/l (Al^{3+} ve Fe^{3+}) olduğunu, organik madde giderme veriminin alum ile % 35, demir ile % 56, ve optimum pH' ı alum ve demir için sırasıyla 4.75 ve 4 olarak belirlemiştir.

4.1.2 Kimyasal çökeltme

Kimyasal çökeltme işleminde kompleks oluşturmak maksadıyla çeşitli koagulantlar kullanılır. Kimyasal çökeltmede yaygın olarak $Ca(OH)_2$ kullanılmakla birlikte alum, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve polimerler de kullanılır. Cook ve Foree (1974) sızıntı suyunun orijinal pH değerinde koagülant olarak alum, demir ve polimerlerin etkili olmadığını, bu koagulantların kombinasyonları ile birlikte kireç kullanımının daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Koagülantların kullanılması ile stabilitesi yüksek kompleksler oluşturarak $PO_4 - P$, CO_3^{2-} , S^{2-} ve diğer anyonlar çökeltirilir.

Fosfatlar suda çözünmeyen birçok çökelek oluşturabilir. Debik vd. (1999b) kimyasal arıtma ile süzölmüş ($0.45 \mu m$) $PO_4 - P$ 'in %97 verimle (çıkışta $0.1 mg/l PO_4^{2-}-P$) arıtılabileceğini belirtmişlerdir.

Yüksek konsantrasyonlarda Ca, Mg, NH_4 , fosfat ve karbonat türleri içeren anaerobik çürüme çamuru ve sızıntı suyu havalandırıldıklarında zaman magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat ve fosfat türleri şeklinde çökelek oluşturur. Bu türler ve oluşumları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Kalsiyum ve magnezyum kristallerinin oluşumu ile ilgili olarak Abbaona vd. (1986) şu hususları vurgulamışlardır: (1) kalsiyumun magnezyum-fosfat kristalleşmesi üzerindeki etkisi magnezyumun kalsiyum-fosfat kristalleşmesi üzerindeki etkisinden daha fazladır (diğer bir ifade ile kalsiyum-fosfatın çekirdekleşmesi magnezyum-fosfata göre daha kolaydır); (2) kalsiyum, magnezyum, fosfat ve amonyum içeren süperdoygun bir çözeltide kristalleşme öncelikle kinetik faktörler tarafından kontrol edilir, termodinamik faktörler daha az etkilidir, dolayısıyla çözelti diğer kalsiyum ve fosfat türlerine göre süper doygun haldedir, ilk çökelen kristallerle çözelti arasında yavaş gerçekleşen kompleks bir reaksiyon uzun bir süre devam eder; (3) karışım sağlandıktan birkaç dakika sonra homojen bir brusit çekirdekleşmesi gerçekleşir ve belli bir süre sonra heterojenleşir. Golubev vd. (2001), aynı pH ve toplam fosfor konsantrasyonu için magnezyum fosfatın kristalleşme hızının kalsiyum fosfata göre çok yavaş olduğunu vurgulamışlardır.

Çizelge 4.4 Bazı minreallerin 25 °C'deki çözünürlük çarpımları
(Derleme, Musvoto vd., 2000a; 2000b).

Çözünürlük Dengesi		pKsp (25 °C)	
Mineral	Reaksiyon	Stumm ve Morgan, (1981)	Nordstrom vd., (1990)
Kalsit	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.42; 8.22	8.48; 8.34
Manyezit	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	7,46; 8,2	-
Nesquhonit	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	5,19	-
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	16.7	16.54
Kalsiyum hidroksit	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(k)} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	5.2	5.2
Brusit	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(k)} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	11.16	11.16
Hidroksi apatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(k)} \leftrightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$	114	57.5; 48.6
Trikalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-	-
Okta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{Ca}^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$	94.16; 72.53 ^{a)}	-
di-kalsiyum fosfat di hidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(k)} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	6.6	6.6; 6.5
Amorf kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + x\text{H}_2\text{O}$	31.45	-
Struvit	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(k)} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	12.6	-
Newberyite	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(k)} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-	-

^{a)}Verbeeck ve Devenyns (1992).

Musvoto vd. (2000a), farklı miktarlarda Ca, Mg ve PO₄-P içeren çözeltilerdeki çökeleğin %82-89'unun MgNH₄PO₄·6H₂O, %5-15'inin amorf Ca₃(PO₄)₂ ·xH₂O, %0-6'sının CaCO₃, %0-5'inin MgCO₃ ve %0,1-0,3'ünün MgHPO₄'tan teşekkül ettiğini belirtmiştir.

Kalsiyum fosfatlar: Kalsiyum ve fosfat içeren sulara temel olarak 5 farklı kalsiyum fosfat kristali çökelek oluşabilir. Azalan çözünürlük sırasına göre bu mineraller şunlardır; (1) hidroksiapatit [HAP, Ca₅(PO₄)₃OH], (2) tri-kalsiyum fosfat [Ca₃(PO₄)₂], (3) okta-kalsiyum fosfat [Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5 H₂O], (4) monenite [CaHPO₄], (5) di kalsiyum fosfat di hidrat [CaHPO₄·2H₂O] (Musvoto vd., 2000a). Bunların içinde, termodinamik olarak en stabil mineral hidroksiapatittir ve çökmesi beklenir. Tri-kalsiyum fosfat, okta-kalsiyum fosfat, di-kalsiyum fosfat di hidrat ve yaklaşık formülü [Ca₃(PO₄)₂ ·xH₂O] şeklinde olan düzensiz yapıli kalsiyum fosfat zamanla hidroksiapatite dönüşebilir. Çökeltmede öncü olan bu türler öncelikle

çökeler ve bunların hidroksiapatite dönüşümü pH, Ca ve Mg arasındaki etkileşimlerden ve, alkalinite ve organik madde konsantrasyonlarından etkilenir. Ca, Mg ve P'a süper doygun çözeltilerde öncelikle, eğer düşük pH (<7.0) ise di-kalsiyum fosfat di hidrat [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], pH yüksek ise amorf kalsiyum fosfat [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] çökeler. Amorf kalsiyum fosfat ve di-kalsiyum fosfat di hidrat oluşumu hızla gerçekleşirken, hidroksiapatit, tri-kalsiyum fosfat ve monenite oluşumu bir aydan birkaç yıla kadar sürebilir. Mg/Ca molar oranı >4.0 ise amorf kalsiyum fosfat hidroksiapatite dönüşmez.

Kalsiyum karbonatlar: Başlıca çökelebilecek karbonat türleri, kalsit, aragonit ve vaterittir. Bu türlerin çökmesi, sıcaklığa, doygunluk derecesine, başka iyonların mevcudiyetine, çekirdeklemeye (nükleasyon) ve kristallerin gelişme hızına bağlıdır. Atmosferik basınç ve çevre sıcaklığında kalsit en kararlı kalsiyum karbonat türüdür. Mg, Fe ve fosfatın mevcudiyeti kalsiyum karbonatın çökme hızını önemli derecede etkiler. Çözünmüş organik maddeler çözünürlüğü artırdığı için kalsiyum karbonatın çökme hızını azaltır.

Magnezyum fosfatlar: Magnezyum, amonyum ve fosfat içeren çözeltilerde ya da atıksularda başlıca 4 farklı magnezyum fosfat türü kristal oluşabilir. Bunlar; (1) magnezyum amonyum fosfat [**struvit**, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], (2) magnezyum hidrojen fosfat trihidrat [**newberyite**, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], (3) 8 sulu trimagnezyum fosfat ya da **bobierrite** [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] (4) 22 sulu trimagnezyum fosfat [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$] şeklindedir (Musvoto vd., 2000a). Struvite çökmesi nötr ya yüksek pH'da ve Mg/Ca molar oranının 0.6'dan yüksek olduğu hallerde (Abbone vd, 1982); newberyite çökmesi pH'ın 6.0'dan düşük olduğu ortamlarda, magnezyum ve fosfatın yüksek konsantrasyonlarında, bobierrite ise normal pH aralığında ($6 < \text{pH} < 9$) çökmez (Mamais vd, 1982).

Kimyasal çökeltme ile amonyum giderimi: Amonyum çözünürlüğü az olan birçok bileşik oluşturabilir. Bu amonyumlu bileşikler içerisinde proses olarak tatbik edilebilirlik açısından en iyi bilinen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzudur. Amonyum, deri, gübre ve inorganik kimya endüstrisi atıksularının haricinde yüksek konsantrasyonlarda pek yaygın değildir. Evsel katı atık depolama sahalarından sızan sularda yüksek konsantrasyonlarda $\text{NH}_3\text{-N}$ bulunabilir. Depo sahalarında proteinlerin ve bakterilerin bozunması sonucu açığa çıkan amonyumu, magnezyum amonyum fosfat [$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **struvit**] kristalleri şeklinde çöktürerek sızıntı suyundan uzaklaştırmak mümkündür. Struvit çökeltme metoduyla endüstriyel atıksular (Tünay vd., 1997), sızıntı suları (Li vd., 1999; Kabdaşlı vd., 2000) ve aktif çamur çürütücü süpernatantı (Ohlinger vd., 2000; Münch ve Barr, 2001) gibi $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu yüksek

olan atıksulardan amonyum giderimine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Struvit özellikle anaerobik çürüme proseslerinde kendiliğinden oluşabilen kristal yapılı bir mineraldir. Reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir;



$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çökeltmesinde ortamın pH'sı ve $\text{Mg}/\text{NH}_4/\text{PO}_4$ oranı prosesin performansını etkileyen en önemli parametrelerdir (Münch ve Barr, 2001). Bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi optimum pH'nın 8.8-9.5 aralığında olması gerekir (Li vd., 1999; Li ve Zhao, 2001). Prosesin en önemli avantajı $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin çözünürlüğünün zayıf olması ve sıcaklıktan etkilenmemesidir. Oluşan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin çapları 10-30 μm arasındadır ve çökeltme özellikleri de iyidir (Rettmer, 1991 ; Ehrig, 1998; Li vd., 1999).

Struvit kristalleşmesinde hız kısıtlayıcı parametre çekirdekleşme ve oluşan çekirdeklerin gelişmesidir (Ohlinger vd., 1997). $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristali çekirdekleşme ve çekirdeklerin gelişmesi şeklinde ardışık iki safhada gerçekleşir. Çekirdekleşme hızı struvitin doygunluk seviyesine bağlıdır. Doygunluk seviyesi arttıkça yüksek konsantrasyonlu bileşenler struvit oluşumu için daha kolay elde edilebildiğinden çekirdekleşme hızı artar. Karıştırma, struvit kristallerinin çevresinde oluşabilecek konsantrasyon gradyanını azalttığı için kristal oluşum hızını artırır (Ohlinger vd., 2000). Bouropoulos ve Koutsoukos (2000), oluşan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ partüküllerin elektrik yüklü olduğunu ve yüklerin çözeltinin pH'sına ve magnezyum konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

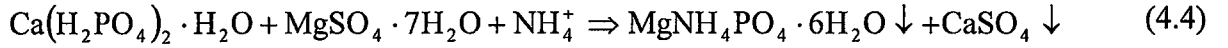
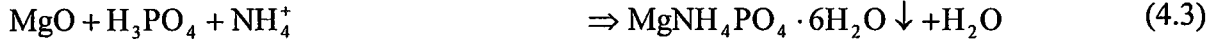
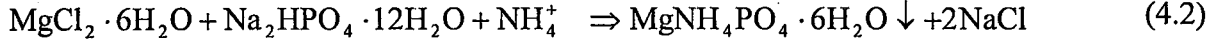
Struvit çökeltme metoduyla birlikte alumun ve demirin koagulant olarak uygulanması etkili sonuç vermez. Struvit çökeltmesinde için optimum pH 8.8-9.5 aralığında olduğundan, bu pH aralığında metal-hidroksit kompleksleri oluşarak çökeler ve diğer partiküller ve çözülmüş formdaki kirleticilerin giderilmesinde alum ve demir etkili olmaz (Tünay vd., 1997).

Struvit şu özelliklere sahiptir: (1) saf hali beyaz, parlak kristal halindedir ve farklı büyüklüklerde olabilir. (2) özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3 'tür. (3) asidik pH'da oldukça çözünür, alkali ortamda ise çözünmemiş formda bulunur.

MAP prosesi ile hem $\text{NH}_3\text{-N}$, hem de $\text{PO}_4\text{-P}$ giderilebilir. Prosesin uygulanmasında genellikle magnezyum eksikliği ile karşılaşılır. Magnezyum kaynağı olarak MgCl_2 -ya da $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kullanılabilir. MgCl_2 -kullanımının faydası, MgCl_2 'ün $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'e göre hızlı çözünmesi sebebiyle reaksiyon süresinin kısa olmasıdır. Diğer taraftan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ucuzdur ve ortamın

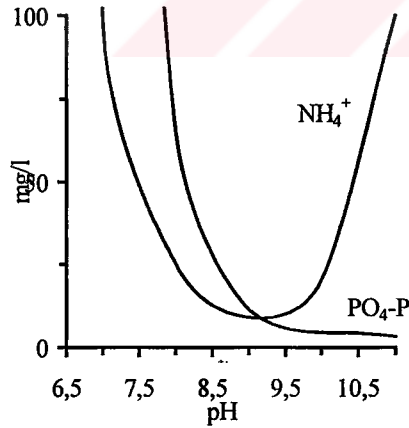
pH'sını yükselterek minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğünün elde edilmesine katkı sağlar.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltme prosesi (4.2) temel denklemi ile ifade edilir. NH_3-N çökeltmesi için gerekli teorik kimyasallar aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir:

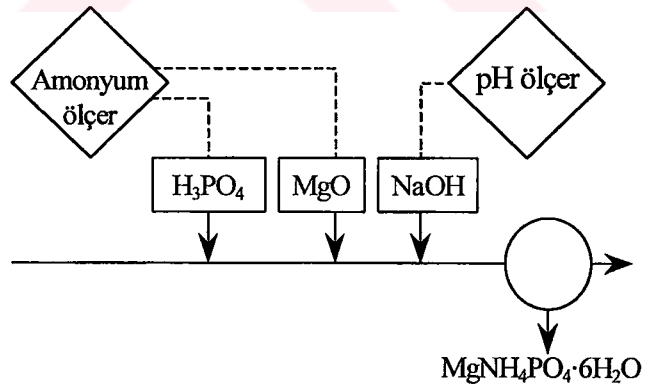


Amonyum giderimi için, yukarıdaki eşitliklerden de görüldüğü gibi $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ molar oranlarının 1/1/1 olması gerekir.

Struvit çökeltme metoduyla, yüksek konsantrasyonlarda NH_3-N içeren atıksuların arıtımı yanında anaerobik çürütücülerde inorganik çökelek oluşumunu kontrol etmek gayesiyle ortama $Mg(OH)_2$ ilave edip hem pH'ın yükselmesi hem de Mg^{2+} konsantrasyonunu artırarak kontrollü bir $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltmesi sağlanır. $Mg(OH)_2$ kullanımının mahzuru, pH'ın ve Mg/P oranının birbirinden bağımsız olarak kontrol edilememesidir. Diğer taraftan, $Mg(OH)_2$ zararsızdır ve reaksiyonun tamamlanması için karıştırmak da gerekmez (Münch ve Barr, 2001). Struvit çökeltme yöntemiyle amonyum giderme prosesi Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2 pH'nin fosfat ve amonyum çözünürlüğüne etkisi (Rettmer, 1991)



Şekil 4.3 Amonyum gidermek amacıyla struvit prosenin tasarımı (Rettmer, 1991)

Li vd. (1999), BOI_5/KOI oranı 0.2 (1436/7511), NH_4^+-N konsantrasyonu 5618 mg/l olan sızıntı suyunda struvit çökeltme metoduyla amonyum giderimi için ($MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), ($MgO + \%85 H_3PO_4$) ve ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$) kimyasallarının farklı stokiometrik oranlarında NH_4^+-N giderme performansını

araştırmışlardır. Yapılan araştırmada en etkili kimyasalın ($MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) olduğu tesbit edilerek, optimum dozun mol oranları cinsinden $Mg/NH_4/PO_4 = 1/1/1$ olduğu ortaya konmuştur. Optimum dozda 15 dk'da NH_3-N konsantrasyonu 112 mg/l'ye düştüğü, Mg ya da PO_4 'ın fazla ilave edilmesinin kalan NH_3-N konsantrasyonunu artırdığı ve optimum pH'ın 8,5-9 civarında olduğunu vurgulamışlardır. Aynı çalışmada, oluşan çamurun 10 dk içinde %27 katı madde muhtevasına ulaştığı (kapiler emme süresi (CST) =41,4 s) ve ilave çamur susuzlaştırma işlemine gerek kalmadığı belirtilmiştir.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleri, %16 katı madde muhtevalı, beyaz/gri görünümlü kötü kokmayan ve susuzlaştırılması ya da kurutulması kolay ince partiküllerdir. Partiküler formdaki fosfor magnezyum amonyum fosfat kristalleştirme yoluyla giderilemez, sadece orto fosfat (PO_4-P) giderilebilir. Asılı halde kalan ince $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ partikülleri de çıkışta AKM konsantrasyonunun yüksek olmasına sebep olur. (Münch ve Barr, 2001).

Struvit, ticari olarak saksı bitkilerinin bakımında, yeşillendirme çalışmalarında ve fide yetiştiriciliğinde kullanılmaktadır. Struviti gübre olarak kullanmanın avantajları şunlardır;

- Nutrientler yavaş çözündüğünden sızma sebebiyle kaybolmaz ve bitkiler tarafından çoğu kullanılabilir.
- Gübre uygulaması daha az sıklıkla yapılabilir.
- Yüksek dozlarda yapılan uygulamalarda bile gübre yakması ile karşılaşılmaz.

Rettmer (1991), struvit çökeltme yoluyla çözelti fazında kalan amonyumun yüzeysel sulara deşarj edilebilecek kadar düşük olmadığını ve kimyasal çökeltmeden sonra biyolojik artmanın gerekli olduğunu belirtmiştir.

4.1.3 Amonyak Sıyırma

Fiziko-kimyasal metodlarla amonyum giderme yöntemlerinden bir diğeri de yüksek pH'da amonyak sıyırma. Amonyak sıyırma, yüksek pH'da iyonlaşmamış amonyumun (4.5) denkleminde yazıldığı şekilde NH_3 formuna dönüştürerek kesif havalandırma ile sıyırılmasıdır.



Cheung vd., (1997), lâbaratuar ölçekte yaptıkları çalışmada 10 g/l kireç (pH=11) ve 1-5 l/d hava debisi ile 18-24 saatte sızıntı suyundan % 80-90 NH_3-N giderme verimi elde etmişlerdir. Tüylüoğlu (2001), sızıntı sularındaki NH_3-N 'unun yüksek pH'da hava ile sıyırılması ile ilgili

yaptığı çalışmada; optimum pH değerinin 12 olduğunu, ve bu pH'da 12-18 saat havalandırma ile %80-90 mertebesinde $\text{NH}_3\text{-N}$ giderme verimi elde etmiştir.

$\text{NH}_3\text{-N}$ 'unu yüksek pH'da sıyırmanın en önemli mahsuru yüksek pH'da ve 15-25 °C'de atıksu hacminin 100-150 katı hava gerekmesidir.

4.1.4 Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyonla sızıntı sularının arıtımında klorür, ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat ve kalsiyum hipoklorit gibi kuvvetli oksitleyiciler kullanılarak uzun zincirli olan ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin yapısı değiştirilir (Ho vd., 1974; Steensen, 1997). Kimyasal oksidasyon özellikle koku ve sülfür gidermede etkili olurken, KOİ giderme verimi %50 mertebesindedir (Lisk, 1991). Steensen (1997), biyolojik arıtma sonrası KOİ'si 1000 mg/l civarında olan ve 10 mg/l'den düşük BOİ₅ içeren sızıntı sularının ozon ile oksidasyonunda, 1.2-2.2 kg ozon/kg KOİ_{gld.} sarfiyat için %70-80 verimle KOİ giderilebileceğini belirtmiştir.

4.1.5 Adsorpsiyon

Aktif karbonla kesikli ya da kolonda yapılan arıtma uygulamaları tatmin edici sonuçlar verebilir. Aktif karbon adsorpsiyonunun en önemli dezavantajı sık sık rejenerasyonun gerekmesidir. Berker vd. (1999), düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin büyük olanlara göre daha zor adsorplandığını, özellikle molekül boyutu 1 kDa'dan düşük olan UYA gibi bileşenlerin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde diğer organiklere göre daha düşük verimle giderilebildiğini tesbit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada, dsorpsiyon hızını kontrol eden mekanizmanın partikül içerisine (intra-particle diffusion) olan difüzyon olduğunu belirtmişlerdir.

Imai vd. (1993), stabil evsel katı atıklardan sızan, BOİ/KOİ oranı 0,1'den düşük sızıntı sularını 40 dakika 121 °C'de ısıtılma tabi tuttuktan sonra, anaerobik ve aerobik ardışık iki akışkan yataklı reaktöre 300 g/l dozunda aktif karbon (çapı 0,74 mm ve gözenek büyüklüğü 10-10 000 Å arasında değişen) uygulayarak, %60 organik madde giderimi ile %70 $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi tesbit etmişlerdir. Ayrıca, ham aktif karbon ile sızıntı suyundaki organik kirleticiler arasındaki adsorpsiyon izoterminin lineer olduğunu, ve bu sebeple aktif karbonun sızıntı suyundaki organik kirleticileri tutma kapasitesinin yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

4.1.6 İyon değiştirme

İyon değiştirme; organik anyonların, özellikle inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılmasında etkilidir. Diğer taraftan toplam çözünmüş madde (TÇM) konsantrasyonu 200 mg/l'yi aştığı zaman iyon değiştirme uygulamaları ekonomik olmaktan çıkar (Lisk, 1991).

Papadopoulos vd., (1996), teorik iyon değiştirme kapasitesi 1.7 meq/g olan doğal zeolitleri kullanarak 2100-3257 mg/l konsantrasyonunda amonyum içeren sızıntı sularının %55-59'luk bir verimle artırılabilceğini belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmada, KOİ ve renk gideriminde doğal zeolitlerin etkili olmadığı ortaya konmuştur.

4.1.7 Membran prosesler

Ters osmoz; sızıntı suyunun selüloz asetat ya da başka bir membran türünden filtrasyonla basınç altında organik ve inorganik bileşenlerin ayrılmasıdır. Membran proseslerinde tıkanmaları önlemek amacıyla sızıntı suyunun pH'sı Ca(OH)_2 kullanarak 12'ye daha sonra kalan kolloidal maddeleri ve CaSO_4 'ı gidermek için H_2SO_4 ile pH 3-6'ya kadar düşürülmesi gerekir. Membranın gözenek boyutu dağılımı, suyun sıcaklığı, basınç, pH, iyonik güç ve molekölün boyutu, şekli ve membrana olan ilgi prosesin verimine etki eden önemli faktörlerdir (Logan ve Jiang, 1990).

4.2 Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma, çözünmüş organik maddelerin su ortamlarından uzaklaştırılması gayesiyle tatbik edilir. Biyolojik arıtmada; organik ve bazı inorganik maddeler yeni hücre sentezi veya enerji kazanma amacıyla mikroorganizmalar tarafından kullanılarak nihaî ürünlere dönüştürülürler.

Sızıntı sularının içerdeği organik maddelerin giderilmesinde genellikle biyolojik prosesler tatbik edilmektedir (Enzminger vd.,1987). Biyolojik arıtma prosesleri, aerobik ve anaerobik olmak üzere iki grupta sınıflandırılır.

Henüz stabil olmamış atıklardan sızan suların çözünmüş organik madde konsantrasyonu oldukça yüksek olduğundan, bu tip atıksuların arıtımında biyolojik proseslerin tatbik edilmesi daha etkilidir (Boyle ve Ham, 1974; Britz, 1995). Havalı ya da havasız olarak uygulanabilen biyolojik proseslerin seçiminde, atıksuyun kuvvetliliği en önemli husustur. Sızıntı sularının anaerobik arıtımı; pH ayarlaması, ilave fosfat ihtiyacı ve toksik bileşenlerin eliminasyonu gibi

dezavantajalara sahiptir. Diğer taraftan sızıntı sularının yüksek miktarda $\text{NH}_3\text{-N}$ içermesi sebebiyle, $\text{NH}_3\text{-N}$ biyolojik prosesi inhibe edebilmektedir. Li ve Zhao (2001), sızıntı sularındaki $\text{NH}_3\text{-N}$ 'nun, havayla sıyırma ya da kimyasal çökeltme gibi bir ön arıtma ile biyolojik arıtmadan önce 100 mg/l'den daha düşük seviyelere çekilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Biyolojik arıtmanın verimi, sızıntı suyunun biyolojik olarak parçalanabilen fraksiyonuna bağlıdır. BOI/KOI oranı 0.5'den büyük olan sızıntı suları aerobik ya da anaerobik proseslerle arıtılabilir. Sızıntı suyu arıtımında aerobik ve anaerobik proseslerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 4.5'de verilmiştir

Aerobik proseslerde enerji giderlerinin yüksek olması ve oluşan çamur miktarının fazla olması sebebiyle genç sızıntı sularının arıtımında anaerobik ve/veya diğer arıtma proseslerin birlikte tatbik edilmesi daha uygundur. Anaerobik proseslerdeki çamur üretimi, benzer atıklar için aerobik proseslerde üretilenin 1/3-1/5'i kadardır (Ketchum ve Earley, 1998).

Çizelge 4.5 Çöp sızıntı sularını aerobik ve anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları(Kettunen, 1997)

AEROBİK	ANAEROBİK
<p><u>Avantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ amonyum giderme verimi iyi ▪ geniş bir sıcaklık aralığında tatbik edilebilir ▪ metal giderme <p><u>Dezavantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ havalandırma için enerji gerekir ▪ çamur üretimi fazla ▪ fosfor ilave etmek gerekli ▪ uçucu organik maddeler ve amonyak uçar 	<p><u>Avantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ havalandırma gerekmez, enerji ihtiyacı düşüktür. ▪ çamur üretimi az ▪ metan üretimi ▪ yüksek organik yük ▪ yüksek aktif biyokütle konsantrasyonu sayesinde reaktör hacmi azaltılabilir, şok yüklere ve toksik maddelere karşı sistemin direnci artırılabilir. ▪ organik yükteki salınımlar tolere edilebilir ▪ biyokitleyi sürekli besleme zorunluluğu yok ▪ metal giderme ▪ düşük biyokütle üretimi sebebiyle azot ve fosfor gibi inorganik nütrient ihtiyacı düşük <p><u>Dezavantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ prosesin ısıtılması için enerji gerekli ▪ anaerobik proseslerde birim mikroorganizma başına substrat giderimi, benzer atıklar için aerobik proseslerdekinin 1/4-1/10'u kadar (Ketchum ve Earley, 1998) ▪ biyokütle üretim hızının ve substrat giderme hızının düşük olması sebebiyle devreye alma süresi ve herhangi bir işletme probleminden sonra normal yüklemeye ulaşma süresi uzayabilir. ▪ Aerobik olarak ayrıştırılabilen doymuş bazı hidrokarbonlar ve aromatikler anaerobik olarak artılamaz

BOİ₅ değeri 50 mg/l'den büyük olan suların arıtımında biyolojik prosesler etkilidir (Boyle ve Ham, 1974; Uloth ve Mavinic, 1977). Humik, fülvik ve tannik asitler ile lignin biyolojik olarak inert olduğundan, arıtılmış atıksu içerisinde bulunan bu bileşenler çıkış KOİ değerinin yüksek olmasına sebep olmaktadır (Chian ve DeWalle, 1977a).

4.2.1 Biyolojik proseslerde çözülmüş mikrobiyal ürünler (ÇMÜ) ve biyo-ayrışamayan organik maddeler

Biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan organik maddeler refrakter organik madde olarak da adlandırılmaktadır. Biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olan bu organik maddelerin toksik maddelerden farkı, biyolojik prosesi etkilememesidir. Mikroorganizmalar bu tür organik maddeleri ayrıştıramazlar. Biyo-ayrışamayan organik maddelerin bir kısmı biyolojik prosesin son ürünleri olabilir ve ÇMÜ adını alır (Harmsen, 1983). Benzer türdeki biyolojik ayrışmaya dirençli (refrakter) organik maddeler, genellikle hem aerobik hem de anaerobik arıtmaya karşı aynı direnci gösterir (Gourdon vd.,1989b). Bu organik maddeleri, karakterize etmek oldukça zor olmakla birlikte, fonksiyonel grup analizleri ve elemental analizlerle yapıları tanımlanabilmektedir.

ÇMÜ'ler; boyutları 0.45 µm'den küçük olan ve molekül ağırlıkları 1000-10⁸ arasında değişen yüksek moleküler ağırlıklı humik ve fülvik asitlerden, organik asitlerden, aminoasitlerden, antibiyotiklerden, polisakaritlerden, proteinlerden, nükleik asitlerden, hücre dışı enzimlerden ve bazı hücre fragmentlerinden oluşur (Rittmann vd., 1987).

Biyolojik proseslerde ÇMÜ oluşumunu etkileyen parametreler; atıksu içerisindeki organik bileşenlerin türü, konsantrasyonu, işletme koşulları, karbon/nütrient oranıdır. (Schiener vd., 1998),

Huang vd. (2000), protein, glikoz ve endüstriyel glikoz ile hazırlanan sentetik evsel atıksuda 132 ve 245 günlük çamur yaşları için ÇMÜ oluşumunu ve oluşan ürünlerin molekül boyutu dağılımını incelemişler; molekül ağırlığı 100 000'den büyük olan organik maddeler 132 günlük çamur yaşında %34'ten 245 günlük çamur yaşında %16'ya düştüğünü belirtmişlerdir. Molekül ağırlığı 3000-30 000 arasında olan organikler ise sırasıyla %33'ten %23'e düşmüştür. Aynı çalışmada molekül ağırlığı 3000'den düşük organik maddelerin %33'ten %52'ye çıktığı tesbit edilmiştir. Kuo vd., (1996), ise çamur yaşının uzun tutulması ile ÇMÜ konsantrasyonunun arttığını tesbit etmişlerdir. Kuo ve Parkin (1996), anaerobik ortama 0.25-0.50 kg KOİ/m³-gün aralığında değişen organik yükleme hızı ile glikoz

besleyerek, 15, 25 ve 40 gün çamur yaşı için çıkış KOİ değerlerinin sırasıyla, 54, 126 ve 291 mg/l olduğunu ve çamur yaşının artmasıyla mikrobiyal ürünlerin molekül ağırlığının arttığını tesbit etmişlerdir. Noguera vd. (1994) 40 günlük çamur yaşı için proses çıkışındaki organik maddelerin hemen tamamının ÇMÜ'den kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Daha kısa bekletme süreleri için de ÇMÜ konsantrasyonu hemen hemen aynıdır, fakat uçucu yağ asiti birikmesi sebebiyle ÇMÜ'lerin önemi azalır.

Grady vd., (1984), %65'i yüksek moleküler ağırlıklı organik asitlerden müteşekkil ve KOİ'si 1090 mg/l olan bir sentetik atıksuyun aktif çamur ile arıtımında, arıtma çıkışındaki organik maddelerin molekül boyutu dağılımını inceleyerek, %55'den fazlasının molekül boyutunun 1000 daltondan dan düşük olduğunu vurgulamışlardır.

Biyolojik arıtma çıkışı atıksularında çözülmüş organik maddeler; ham atıksudaki substratın biyo-ayrışabilir kısmından, çözülmüş mikrobiyal ürünlerden (ÇMÜ) ve ayrışmanın ara ürünlerinden müteşekkildir. Biyolojik proseslerin çıkışındaki organik maddelerin az bir kısmı orijinal substrattan kaynaklanır. Arıtılmış atıksudaki çözülmüş organik maddelerin önemli bir kısmını mikrobiyal ürünler teşkil etmektedir (Namkung ve Rittmann, 1986; Rittmann vd., 1987; Noguera vd., 1994; Kuo, vd., 1996; Berker vd., (1999). Birçok araştırmacı ÇMÜ seviyesini ham KOİ'nin %0.2-1.3'ü kadar olduğunu vurgulamıştır (Grady ve Williams, 1975; Daigger ve Grady, 1977). Tüylüoğlu (2001), seyrelterek KOİ'si 2008 mg/l'ye indirilmiş genç depo sahası sızıntı sularının inert KOİ'sinin 85 mg/l olduğunu tesbit etmiştir.

Chian ve DeWalle, (1977b), membran ve jel ayırma teknikleri ile molekül ağırlığı 500-1000 arasında olanları başlıca karboksil ve aromatik hidroksil grupları içeren fülvik asitler, molekül ağırlığı 10 000'in üzerinde olanları ise karbonhidratlı humik maddeler olarak tanımlamışlardır.

ÇMÜ'ler biyo-ayrışabilir olmadığından biyokimyasal oksijen tüketimi temeline dayanan yöntemlerle tesbit edilemezler (Hao ve Lau, 1988). Ancak, Gaudy ve Blachly, (1985) aerobik arıtma sonrası kalan organik maddelerin %90'ının anaerobik olarak arıtılabileceğini belirtmişlerdir. Berker vd. (1999) yüksek moleküler ağırlıklı ÇMÜ'in küçük moleküler ağırlıklı ÇMÜ'e göre biyolojik olarak daha kolay ayrışabildiğini ve özellikle 1 kDa'dan küçük olan ÇMÜ'in zor ayrıştığını belirtmişlerdir. Diğer taraftan Bae vd., (1999) ise molekül ağırlığı 30 000'in üzerinde olan organik maddelerin biyolojik arıtmaya karşı dirençli olduğunu, molekül ağırlığı 1000'in altında olan organik maddelerin aktif çamur prosesi ile kolayca asimile edilebildiğini vurgulamışlardır. Rittmann vd. (1987), ÇMÜ'in biyolojik olarak ayrışabilir olduğunu, ancak biyo-ayırma hızının düşük olduğunu belirtmişlerdir.

ÇMÜ oluşumu, mikrobiyal gelişmeyle birlikte ve mikrobiyal gelişmeden bağımsız olarak, oluşum mekanizmasına göre ikiye ayrılır. Mikrobiyal gelişmeden kaynaklanan ÇMÜ oluşumu, birim hücre başına tüketilen substrat miktarına ya da hücre gelişme hızına bağlı iken mikrobiyal gelişmeden bağımsız olan ÇMÜ oluşumu reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Noguera vd., (1994) ÇMÜ'lerin önemli bir bölümünün mikrobiyal gelişmeden kaynaklandığını ortaya koymuşlardır.

Namkung ve Rittmann (1986), substrat olarak fenol kullanarak lâboratuvar ölçekli aerobik bir biyofilm reaktörde ÇMÜ oluşumunu incelemişler ve reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbonunun %85'lik kısmının ÇMÜ'den oluştuğunu, az bir kısmının arıtılmayan orijinal substrattan kaynaklandığını tesbit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada substrat kullanımından kaynaklanan ÇMÜ oluşumunun biyokitle miktarına bağlı ÇMÜ oluşumundan daha önemli olduğunu, reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbonun %70'den fazla kısmının molekül ağırlığının 1000 dalton'dan fazla olduğunu ve reaktör çıkışındaki çözünmüş organik karbon ve ÇMÜ konsantrasyonunun giriş substrat konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Noguera vd. (1994), glikoz ve asetatı işaretleyerek anaerobik ortamda asit ve metan üretimi safhalarındaki ÇMÜ oluşumunu incelemişler; ÇMÜ'in asit üretimi safhasında biriktiğini, metan fazında ÇMÜ birikmesi olmadığını bulmuşlardır.

4.2.2 Biyolojik proseslerde sorpsiyon

Çözünmüş kimyasalların ve partiküllerin biyokütle üzerinde birikmesi biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Bu birikmenin mekanizması adsorpsiyon ve absorpsiyondur. Biyopartiküllerin atıksulardaki çözünmüş bileşenleri adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir ve biyosorpsiyon hızlı bir prostestir. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametreler, sıcaklık, adsorplanan çözünmüş bileşenin konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu ve biyokütlenin partikül boyutudur. Substrat difüzyonu; substrat konsantrasyonuna, mikrobiyal granüllerin, boyutuna, substratın yarıdoğrunluk sabitine ve biyokütlenin maksimum spesifik büyüme hızına bağlıdır (Schmidt ve Ahriğ, 1991). Difüzyonun sıcaklıkla değişimi Stokes ve Einstein eşitliğine göre şu şekildedir:

$$D = \frac{kT}{3 \cdot \pi \cdot d_A \cdot \eta} \quad (4.6)$$

burada, D; difüzyon hızı ($m^2 sn^{-1}$), k ; Boltzmann sabiti ($1.380662 \times 10^{-23} J K^{-1}$), T; sıcaklık (K), d_A ; molekülün çapı (m), η ; çözeltinin vizkozitesi ($N s m^{-2}$).

Riffat ve Dague (1995), biyokütle ile temas eden çözünmüş organik maddelerin %40'ının ilk 15 dk içerisinde adsorplandığını; organik madde gideriminde etkili olan ilk mekanizmanın adsorpsiyon olduğunu, doyumluğa ulaştıktan sonra adsorpsiyonda etkili bölgenin sınırlı olması sebebiyle adsorplama kapasitesinin belirli bir çözünmüş bileşen konsantrasyonundan sonra sabit kaldığını ve adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğunu belirtmişlerdir. Çözelti fazındaki bir bileşenin katı yüzey ile adsorpsiyon mekanizması, van der Waals' kuvvetleri gibi fiziksel etkileşimlerle veya da katı yüzey ile bileşen arasında kimyasal bir bağın oluşması ve elektron değişimi ile ilgilidir. İyon değiştirme, katı yüzeydeki fonksiyonel grupların hidrojeni ile çözeltideki katyonlar arasında gerçekleşebilir. pH belirli bir değerin üzerinde olursa biyopartiküllerin çoğunun fonksiyonel grubu ayrıştığından iyon değiştirme mekanizmasının önemi azalır. Diğer taraftan pH düşerse metal şelatlarının oluşumu inhibe olur. Yüzeyde negatif yüklü grupların artması katyon komplekslerinin oluşumuna, pozitif yüklü grupların artması ağır metal-mikroorganizma etkileşiminde etkili bölgenin azalmasına sebep olur (Delgado vd., 1998). Kompleks oluşturmada metaller ile katyonlar rekabet halindedir. Biyopartikül yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla metaller arasındaki kompleks teşekkülü, temas gerçekleştikten sonra birkaç saniye mertebesinde bir sürede tamamlanır.

4.2.3 Aerobik arıtma

Aerobik biyolojik arıtma prosesleri; lagünler, aktif çamur sistemleri, biyodiskler ve damlatmalı filtreler olarak sayılabilir. Mikroorganizmaların sabit ya da askıda olmasına göre proses ikiye ayrılır.

Depo içerisinde organik maddelerin anaerobik bozuşması sonucu oluşan uçucu yağ asitleri sızıntı suyuna karışır. Sızıntı suyu toksik madde içermezse bu uçucu yağ asitleri biyolojik olarak kolay parçalanabilir özelliindedir. Ancak, aerobik prosesler önemli miktarda oksijene ihtiyaç duyarlar ve proste bertaraf edilmesi gereken çok fazla çamur üretilir. Sızıntı suyu arıtımında tatbik edilen aerobik proseslerin tasarım ve işletilmesine ilişkin parametreler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

BOİ/KOİ oranı 0.1-0.2'den düşük olan seyreltik sızıntı sularının arıtımında aerobik prosesler etkili değildir (Kettunen, 1997). Seyreltik sızıntı sularının aerobik arıtımında öncelikli hedef genellikle amonyum azotu giderimidir.

Lâboratuvar, pilot ve tam ölçekte yapılmış olan bazı aerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları Çizelge 4.6'da özetlenmiştir (Kettunen, 1997).

Çizelge 4.6 Aerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları ve değişik işletme koşullarında arıtma performansı (Derleme; Kettunen, 1997). (Sıralama reaktör tipine göre yapılmıştır)

Sızıntı Suyu Özellikleri	Arıtma Performansı		NH ₄ ⁺ Giderimi ¹	Reaktör Tipi ²	İşletme Parametreleri		Kaynak		
	KOİ, mg/L	BOİ/KOİ			KOİ, %	NH ₄ ⁺ -N, %		T, °C	Organik yük kg KOİ/m ³ -gün
2.7-8.8	0.5-0.8	-	74-93	-	L: Doldur-boşalt	23-25	0.5-1.7	5	Boyle ve Ham, 1974
16	0.4	Top-N 280	98	Top-N 92-95	L: Doldur-boşalt	22	1.6	10	Boyle ve Ham, 1974
16	0.4	Top-N 280	47	Top-N 58	L: Doldur-boşalt	22	3.1	5	Cook ve Foree, 1974
2,560	<0.1	2563	69	99	L: Doldur-boşalt	-	-	20	Lo, 1996*
9.2	0.9	-	30	-	L: Ardışık-kesikli	23-25	6.1	1	Boyle ve Ham, 1974
0.08-0.13	0.1	100-330	36-38	>99	L: Ardışık-kesikli	20	0.1	1	Hosomi vd., 1989
6.9 ³	0.6	350	86	79	P: Aktif çamur	4	-	>0.3	Keenan vd., 1984
0.2-0.07 ⁵	0.1	200-600	0-10	95-99	P: Aktif çamur	2-20	-	0.3-0.8	Knox, 1985
4.8	0.6	76	94-97	84-99	L: Aktif çamur	10	0.4-1.0	5-12 ⁶	Robinson ve Maris, 1983
4.8	0.6	76	63-88	60-65	L: Aktif çamur	10	1.2-4.8	1-4	Robinson ve Maris, 1983
24	0.5	790	98	100	L: Aktif çamur	10	1.2	20	Robinson ve Maris, 1985
0.2-1	0.2	370	41	60	L: Aktif çamur	10	0.06	20	Robinson ve Maris, 1985
(Anaerobik arıtılmış)	~0.3	53-270	93	99	P: Aktif çamur	7	-	~3	Hoilijoki vd., (2000)*
12.5	0.6	-	93-96	-	P: Aktif çamur	10	0.4	3-4	Avezzu vd., 1995
0.19-0.43	0.1	140-240	düşük	-	L: Anoksik-aerobik	15-18	0.6-1.4	31	Manoharan vd., 1992
0.2-0.38	0.2-0.5	14-43	düşük	-	L: Anoksik-aerobik	20	0.4-0.8	0.3	Manoharan vd., 1992
5.5	0.7	130	97	93	T: Havalandırma lagün	0-20	0-1.0	0.5	Robinson ve Grantham, 1988
0.2-0.7 ⁵	0.1	200-600	0-10	89-99	P: Damlatmalı filtre	2-20	0.3-0.8 ⁸	34	Knox, 1985
6.2-13 ⁹	0.3-0.5	1000-2100	düşük	99	P: Biyodisk	18-22	-	0.6-4.5	Mennerich, 1987
0.32-0.39	<0.1	150	30-38	98	L: Biyodisk	16-25	2.8-18 ¹⁰	0.4-2.3	Spengel ve Dzombak, 1991

*Yazar tarafından derlenmiştir.

1) A: asimilasyon; N: nitrifikasyon; D: denitrifikasyon; B: buharlaşma

2) L: laboratuvar; P: pilot; T: tam ölçek

3) Kimyasal arıtmadan sonra

4) Kış ayları dahil çevre sıcaklığı

5) TOC

6) Hidrolik bekleme süresi=Çamur yaşı

7)A: çamur yaşı= 20 gün, A+N: çamur yaşı= 45 gün

8) m³ m²/gün

9)Anaerobik ön arıtma sonrası

10) g KOİ m² /gün

Çizelge 4.7 Aerobik sızıntı suyu arıtma proseslerinin tasarım kriterleri (McBean vd., 1995).

İşletme parametresi	Önerilen
• Organik yük	$F/M < 0.3 \text{ kg BOI}_5 / \text{kg UKM-gün}$
• Çamur yaşı	20 °C için >10 gün; 10 °C için >20 gün
• Çamur üretimi	Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurların iki katı kadar yarısı organik içerikli olan biyolojik ve inorganik çamur oluşur. Çamur oluşumu 1 kg çamur / kg BOI_{gid} civarındadır.
• Oksijen ihtiyacı	Organik madde konsantrasyonu yüksek olan stabil olmamış atıklardan sızan sularının artımında oksijen ihtiyacı fazladır.
• $\text{PO}_4\text{-P}$	Sızıntı suları aerobik arıtma için gerekli olan organik madde-nütrient ilişkisi açısından genellikle dengede değildir, $\text{PO}_4\text{-P}$ eksiktir.
• $\text{NH}_3\text{-N}$	Yüksek konsantrasyonlarda NH_3 biyokütle gelişimini inhibe edebilir.
• Geri devir	Organik madde konsantrasyonu yüksek olan sızıntı sularının arıtımında gerekli olmayabilir.
• Çökelek oluşumu	CaCO_3 ve Fe_2O_3 pervaneleri ve havalandırma ekipmanlarını kaplayabilir.
• Ardışık kesikli reaktör	Debisi $100 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'den az olan atıksular için uygundur.
• Köpük kontrolü	Tesisin işletilmesinde dikkate alınmalıdır.
• Lagünler	Organik yük $6 \text{ kg BOI}_5 / 100 \text{ m}^3\text{-gün}$ 'ün altında tutulmalıdır.
• Aktif çamur	Aktif çamur sistemlerinde sıcaklık 10 °C 'nin üzerinde, yükleme hızının $0.01 \text{ kg BOI}_5 / \text{kg UKM}$ 'nin altında olmalıdır.

4.2.3.1 Sızıntı sularının aerobik arıtma kinetiği

Palit ve Qasim (1977), lâboratuar ölçekte depolanan katı atıklardan sızan suları 22-26 defa seyreltip (365 mg/l KOI) aerobik biyolojik arıtma kinetiğini araştırmışlar ve $21\text{-}25 \text{ °C}$ 'de evsel atıksular için verilen değerlere yakın kinetik sabitler elde etmişlerdir (Çizelge 4.8). Cook ve Foree (1974), %50'si BOI_5 olan 15700 mg/l KOI içeren sızıntı sularının 10 günlük hidrolik bekletme süresinde aerobik olarak KOI cinsinden %97 civarında bir verimle giderilebileceğini ve aerobik arıtma için nütrient ilavesinin gerekli olmadığını belirtmişlerdir.

Tam karışım ve geri devirsiz bir reaktörde teorik hidrolik bekletme süresi ile çıkış substrat konsantrasyonu arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır.

$$\frac{1}{\theta} = \frac{Y \cdot K \cdot S}{K_s + S} - k_d \quad (4.7)$$

Çizelge 4.8 Sızıntı sularının aerobik arıtma kinetiği .

	Kinetik katsayı temeli	Y	k_d	K_s	K	Kaynak
Sızıntı suyu	KOİ	0.40	0.05	175	0.6	Cook ve Foree, (1974)*
	BOİ	0.332	0.025	21.4	0.75	
Sızıntı suyu	KOİ	0.59**	0.115	182	1.8**	Palit ve Qasim, (1977)*
Sızıntı suyu	KOİ	0.4	0.05	175	0.6	Uloth ve Mavinic, (1977)
Evsel atıksu	KOİ	0.67	0.07	22	5.6	Metcalf & Eddy, (1991)

*Kinetik sabitler, tam karışım ve geri devirsiz reaktörler için kararlı halde mikroorganizma konsantrasyonunu ifade eden denkleme göre hesaplanmıştır.

** AKM; Y: mg UKM/mg KOİ; k_d : gün⁻¹; K: mg KOİ/mg UKM-gün; K_s : mg KOİ/l

4.2.4 Anaerobik arıtma

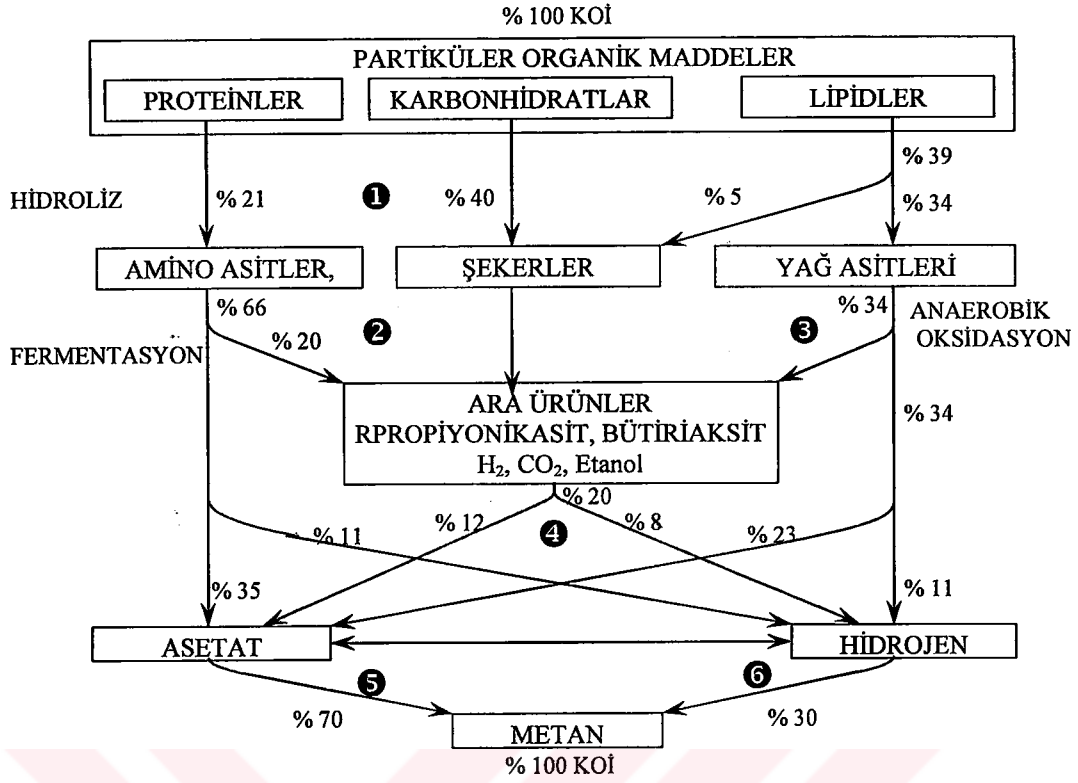
Biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik içerikli konsantre atıkların (evsel atıksular, süt, bira, gıda ve kağıt endüstrisi atıksuları, sızıntı suları vb.) arıtımında işletme giderleri açısından anaerobik prosesler daha avantajlıdır. 1970-1980 yılları arasında anaerobik mikrobiyoloji, biyokimya ve proses mühendisliğindeki araştırmalar sonucu anaerobik arıtma teknolojisinde önemli gelişmeler olmuştur (Ketchum ve Earley, 1998).

Anaerobik atıksu arıtma sistemlerinde ilk olarak kompleks organik moleküller, asit üreten bakteriler tarafından uçucu yağ asitlerine (başlıca, asetik, propiyonik ve bütirik asit) dönüştürülür. Müteakiben, metan bakterileri tarafından uçucu yağ asitleri tüketilerek CO₂ ve CH₄ üretilir.

Kompleks organik maddelerin anaerobik ayrışması, Şekil 4.4'te gösterildiği gibi 6 safhada tamamlanır (Gujer ve Zehnder, 1983):

1. Proteinler, karbonhidratlar ve lipidler gibi biyopolimerlerin hidrolizi,
2. Aminoasitlerin ve şekerlerin fermentasyonu,
3. Alkollerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik oksidasyonu
4. Uçucu yağ asitleri (asetat hariç) gibi ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu,
5. Asetatın metana dönüşümü,
6. Hidrojenin metana dönüşümü.

Anaerobik proseslerde çamur üretimi aerobik proseslere göre oldukça azdır. Anaerobik prosesler daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve yan ürün olarak metan gazının elde edilebilmesi önemli bir avantaj sağlar. Diğer taraftan, anaerobik prosesler çevresel parametrelere karşı çok duyarlı olup, uzun hidrolik bekletme süresine ve yüksek işletme sıcaklığına ihtiyaç duyarlar. Anaerobik sızıntı suyu arıtımının diğer mahzurları, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, devreye alma süresinin uzun olması, işletme zorlukları, organik yükteki salınımlara ve toksik maddelere karşı hassas olmasıdır.



Şekil 4.4 Anaerobik proseslerde ayrışma süreci (Gujer ve Zehnder, 1983)

Anaerobik arıtılmış sızıntı suyunun BOİ/KOİ oranı 0.3'ten küçük, KOİ'si 1000-3000 mg/l, NH₃-N'u 500-1000 mg/l arasında değişir. Bu yüksek çıkış konsantrasyonları sebebiyle sadece anaerobik arıtma, sızıntı sularının alıcı ortamlara deşarj için yeterli değildir.

4.2.4.1 Anaerobik reaktörlerin yapısı ve tasarımı

Anaerobik arıtma sistemleri yaygın olarak, mikroorganizmaların sabit bir yüzeye yapışarak geliştikleri sabit biyofilm sistemleri, ve flok ya da granüller oluşturarak askıda gelişen sistemler olarak iki sınıfta incelenir. Her iki halde de reaktör tasarımının ilk hedefi, reaktör içerisinde aktif mikrobiyal popülasyonu maksimum tutarak reaktör hacmini minimize etmektir. Anaerobik mikroorganizmaların büyüme hızı düşük olduğundan çamur yaşını uzun (ay mertebesinde) tutmak gerekir. Diğer taraftan, reaktör boyutu ve işletilmesi ile ilgili giderlerin en aza indirilebilmesi için hidrolik bekleme süresinin minimum olması gerekir.

Anaerobik filtreler, akışkan ya da genişmiş yataklı reaktörler ve kontakt prosesler gibi sabit biyofilm sistemlerinde; yüzey alanı fazla olan ve içerisinden atıksuyun geçebildiği taşıyıcı bir yüzey üzerinde mikroorganizmaları sabitleyerek hidrolik bekletme süresi ve çamur yaşı birbirinden ayrılabilir. Katı yüzey üzerine doğal mikrobiyal yapışma, mikroorganizmaları hareketsiz kılar ve böylece taşıyıcı sistem üzerinde mikroorganizmalar gelişir. Yapışmış

biyokütle, reaktörden geçen atıksudan daha fazla reaktörde kalmış olur.

Sabit film sistemlerinin bu avantajlarının yanında, devreye alınmaları ve işletilmeleri ile ilgili problemlerle karşılaşılabilir. Anaerobik mikroorganizmalar yavaş geliştiğinden ve biyokütleye dönüşüm oranı düşük olduğundan devreye alma ve inhibisyondan sonra eski halini kazandırma uzun sürebilir. Zor ayrışan ve inhibe edici bileşenleri içeren atıklara aklimasyonun gerekli olduğu durumlarda bu problemler daha da zorlaşır. Çözünmüş organik madde konsantrasyonu yüksek olan atıksuların arıtımında biyofilm oluşumu önemli bir problem teşkil etmez.

Yukarı akışlı çamur yataklı (YAÇY) reaktörler: Anaerobik reaktör sistemleri içerisinde en yaygın olan sistemlerdir. YAÇY reaktörler dolgu malzemesi ihtiva etmez ve reaktörün üst bölümüne monte edilen gaz-sıvı ayırıcı ile üretilen gaz ve çamur birbirinden ayrılır. YAÇY reaktörlerde atıksu konsantre bir anaerobik çamur yatak içerisinde yukarı doğru akar ve sakin bir süpernatant bölümünden geçtikten sonra reaktörü terk eder. Çamur yatağının alt bölümü oldukça yoğun ve iyi çökelebilen granüllerden ibaretken, reaktörün üst bölümünde daha az yoğun biyolojik floklar yer alır.

Kısa zincirli yağ asitleri ve şeker endüstrisi atıkları gibi daha basit organik yapıdaki atıklar için böyle bir zorluk söz konusu olmaz. Fang ve Chui (1993), konsantre uçucu yağ asidi ihtiva eden atıksuları YAÇY reaktörde 37 °C'de ve 24 kg KOİ/m³-gün organik yüklemeyle (0.78 kg KOİ/ kg UKM-gün) %97-99 KOİ giderme verimi ile arıtmışlardır. Aynı çalışmada, organik yükün 30 kg KOİ/m³-gün değerini aşması halinde KOİ giderme veriminde düşme olduğu, bu verim düşüklüğünün çıkış suyundaki asetikasitten ve propiyonikasitten kaynaklandığı, çıkış suyunda bütrikasit olmaması sebebiyle bütrikasit degradasyonunun hız kısıtlayıcı olmadığı belirtilmiştir.

Çamur yataklı sistemlerde yatak, AKM'lere karşı bir filtre gibi davranır ve AKM'lerin bekletme süresini artırarak kısa hidrolik bekletme sürelerinde bile yüksek KOİ ve AKM giderme verimlerine ulaşılabilir (Ruiz vd., 1998).

Ardışık kesikli reaktörler (AKR): AKR'in işletme adımları 4 basit safhadan ibarettir; besleme, reaksiyon, çökeltme ve tahliye. Besleme safhasında reaktöre substrat verilir ve organik maddelerin biyogaza dönüşmesi için kesikli karıştırma tatbik edilerek reaksiyon safhasının tamamlanması sağlanır. Çökeltme safhasında karıştırma durdurularak biyokütle-sıvı ayrımı gerçekleştirilir. Sıvı fazdaki katı maddeler yeterince ayrıldığında reaktörün üst bölümünden

belli miktar artırılmış atıksu tahliye edilir. Tahliye edilen atıksu miktarı genellikle beslenen miktara eşittir. AKR'in en önemli faydası reaktörden mikroorganizma kaçışının az olması ve AKR'de granülleşmenin daha verimli olmasıdır (Riffat ve Dague, 1995).

Akışkan yataklı reaktörler: Akışkan yataklı reaktörler değişik atıksuların arıtılmasında başarı ile uygulanmaktadır. Akışkan yataklı reaktörlerde tabakalaşma, biyopartiküllerin hızlarına göre düzenlenir. Mikroorganizmaların tutunmaları için reaktöre ilave edilen malzemelerin boyutu üniform olmazsa ya da biyofilm gelişmesi sebebiyle partiküllerin yoğunluğu değişirse tabakalaşma artar.

Akışkan yataklı reaktörler tam karışım olmasına rağmen biyokütlenin aktivitesi kolonun her tarafında aynı değildir. Partiküllerin hareketi sebebiyle gerçekleşen karışım ve gaz üretimi akışkan yataklı reaktörde düşey karışımı önemli oranda artırır.

Spesifik aktivite, başlangıçtaki substrat konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu sebeple, başlangıçtaki substrat konsantrasyonu farklı olan reaktörlerdeki spesifik aktiviteler mukayese edilebilir.

Akışkan yataklı reaktörlerde yatak tabakalaşması olduğu için yatağın farklı bölümlerindeki mikroorganizmaların davranışları aynı değildir. Buffiere vd. (1998) akışkan yataklı bir reaktörün, alt (0,4 m), orta (0,8 m) ve üst (1,2 m) seviyelerinden alınan mikrobiyal kültürün biyofilm kalınlığının, sırasıyla 120, 330 ve 430 µm olduğunu tesbit ederek, biyofilm kalınlığı arttıkça metan bakterilerinin, azaldıkça asit üreten bakterilerin aktivitesinin arttığını belirtmişler ve biyokütle kompozisyonunun biyofilm kalınlığına bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır. Aynı çalışmada, artan biyofilm kalınlığının daima olumsuz etkisinin olduğu vurgulanmıştır. Biyofilm kalınlığı arttıkça asit üreten bakterilerin aktivitesinin azalmasının sebebi, biyofilm içerisine difüzyon yoluyla gerçekleşen substrat girişinin hız kısıtlayıcı olmasından dolayı biyofilmin iç kısımlarında asit üreten bakterilerin gelişmemesidir. Yatağın tabakalaşması akışkan bölümün hidrodinamiğinin yanında organik madde tüketim kinetiğini de etkiler.

4.2.4.2 Anaerobik arıtma proseslerini etkileyen faktörler

Anaerobik arıtmayı etkileyen çevresel unsurlar nütrientler, pH, sıcaklık ve toksik maddelerdir. Optimum çürüme şartları aşağıdaki gibi kısaca özetlenebilir;

- Azot, fosfor ve diğer iz elementlerin mevcut olması,
- pH'ın 6.5-7.5 aralığında olması,

- Sıcaklık (mezofilik:30-38°C, Termofilik:50-60°C),
- Toksik madde bulunmaması.

Anaerobik mikroorganizma türlerinden çevresel değişikliklere karşı en hassas mikroorganizma türü metan bakterileridir.

Nütrientler

Biyolojik proseslerde mikroorganizmaların yeni hücre sentezi yapabilmeleri ve büyüebilmeleri için besi maddelerine ihtiyaçları vardır. Etkili çürüme performansına ulaşabilmek için nütrientler yeterli miktarda bulunmalıdır. Anaerobik arıtma için gerekli en önemli nütrientler azot ve fosfordur.

Hücrenin ampirik formülü $C_5H_7NO_2$ olarak kabul edilirse bakteri hücrelerinin yaklaşık %12'si azot ve %1,5'u fosfordur. Temel besi elementleri olan azot ve fosfor toplam KOİ'nin %1-1,15'i kadar olduğu zaman yeterli olmaktadır. Anaerobik arıtma için KOİ/N/P oranı 300/7/1 ise atık suyun organik madde ve besi maddesi açısından dengeli olduğu kabul edilir. Bu oran yüksek yüklemelerde 400/7/1 civarında, düşük yüklemelerde 1000/7/1 olarak uygundur.

Azot; proteinlerin, enzimlerin, ribonükleik asitlerin (RNA) ve deoksiribonükleik asit (DNA) sentezinde kullanılır. Başlıca azot kaynakları; proteinlerin hidrolizi, aminoasitlerin bozunması ve üre gibi protein olmayan azotlu bileşenlerin hidrolizinden gelen amonyaktır. En önemli azotlu bileşik, hayvansal bir atık türü olan üre $CO(NH_2)_2$ 'dir. Üre suda çözündüğü için havasız reaktörlerin çıkışında önemli miktarda bulunabilir. Üre havasız bakteriler tarafından aşağıdaki denkleme göre NH_3 ve CO_2 'ye parçalanır.



Bakteriyolojik büyüme için gerekli fosfor miktarı azotun 1/5-1/7'si kadardır. Fosfor, enerji üretimi (Adenosine triphosphate-ATP), RNA ve DNA sentezi için gereklidir. Fosfor ihtiyacı genellikle düşüktür, ancak mutlaka bulunması gerekir.

Anaerobik proseslerde KOİ cinsinden biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin %4-10'u biyokütleye dönüştürülür. 1 gr bakteri hücresi 1.42 gr KOİ'ye eşdeğer olduğundan, giriş KOİ'si de bilindiği için biyokütle üretimi ve nütrient ihtiyacı hesaplanabilir.

Diğer nütrientler azot ve fosfordan daha düşük konsantrasyonlarda gereklidir. Bunlar; demir, nikel, kobalt, sülfür, kalsiyum, magnezyum, potasyum, bakır, çinko baryum ve bazı iz

elementlerdir. Bakteriyolojik büyümenin gerçekleşebilmesi için iz elementlerin çözünmüş halde bulunmaları gerekir.

Çoğu sızıntı suyu düşük fosfor ve yüksek azot konsantrasyonuna sahiptir. Sızıntı sularının anaerobik arıtımında azot noksanlığı ile karşılaşılmaz, bazı durumlarda amonyum azotu toksik etki yapabilecek kadar yüksek olabilir. Anaerobik arıtmada substrat-nütrient dengesi açısından sızıntı sularının fosfor konsantrasyonu kritik (sınır) seviyelerdedir. Anaerobik sızıntı suyu arıtımında KOİ/P oranının arıtma performansına etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Henze ve Harremoës (1983), nütrient ihtiyacının organik yüke bağlı olduğunu belirterek 0.3 kg KOİgid/kgUKM-gün için teorik KOİ/N/P oranının 2000:7:1 ve 1.2 kg KOİgid/kg UKM-gün için 400:7:1 olduğunu ifade etmişlerdir. Chian ve DeWalle (1977a), minimum KOİ/P ve KOİ/N oranları sırasıyla 4360:1 ve 39:1 olan sızıntı sularının anaerobik sabit film sistemiyle arıtımında nütrient ilavesine gerek olmadığını vurgulamışlardır. Henry vd., (1987), KOİ/P oranı 30 640 olan sızıntı sularının anaerobik arıtımında nütrient ilave etmeden %95 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

Muthukrishnan ve Atwater (1985), BOİ/KOİ (1800-4200 / 1200-2700) oranı 0.48-0.5 arasında ve ölçülebilen seviyenin altında TP konsantrasyonuna sahip olan sızıntı suyunu, oda sıcaklığında biri fosfor ilave edilen iki adet yukarı akışlı filtrede (13.5 l) arıtmaya çalışmışlar ve fosfor ilavesinin KOİ giderme verimini %2-10, BOİ giderme verimini ise %2-6 seviyelerinde iyileştirdiğini bulmuşlardır. Aynı çalışmada, 10 mg/l fosfor ilavesinin 2 kg KOİ/m³-gün'lük organik yüklemde biyolojik sistemi etkilemediği; ancak fosfor ilave edilen reaktörün çıkışındaki propiyonik asitin daha düşük seviyede olduğu, sadece kompleks teşekkülü sebebiyle kimyasal çöktürme reaksiyonlarının etkili olduğu ve inorganik çökelmenin 20-200 mg/l seviyelerinde KOİ azalmasına sebep olduğu, 2 kg KOİ/m³-gün organik yüklemde 40 mg/l fosfor ilavesinin KOİ giderimini %10 kadar arttığı ve fosfor ilavesinin metan üretimine etkisinin olmadığını; asetatın substrat olarak kullanımında mikrobiyal gelişmenin daha az olabileceği, substratın kompleks olması halinde mikrobiyal gelişme artabileceğinden fosfor ihtiyacının da artabileceği belirtilmiştir.

Thirumurthi ve Groskopf (1988), ön arıtma uygulanan ve nütrient noksanlığı olan sızıntı sularının anaerobik sabit film sistemiyle arıtımında farklı KOİ/P (TP) oranları ile çeşitli fosfat türlerinin (orto-Na₃PO₄, organik-sodyum gliserofosfat, C₃H₇Na₂O₆P·5H₂O ve kondanse; Na₄P₂O₇) arıtma performansına etkisini araştırmışlar ve 35±5 °C sıcaklıkta,

1.2-1.8 g KOİ/l-gün organik yüklemde optimum KOİ/P oranının 15 200-34 300 arasında olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu oranın 64 300 seviyesine çıkması halinde reaktör çıkışında KOİ'nin 450 mg/l'den 600 mg/l'ye yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada, KOİ/P oranı 15 000'den küçük olması halinde arıtma performansının KOİ/P oranından bağımsız olduğunu ve anaerobik bakterilerin fosfat türleri (orto,organik ya da kondanse) arasında bir tercih yapmadıkları belirlenmiştir.

Thirumurthi (1990), KOİ'si 21500 mg/l olan sızıntı sularını anaerobik sabit film sistemi ile 8 kg KOİ/m³-gün organik yük ve 2,6 günlük hidrolik bekletme süresinde 33-37 °C sıcaklıkta ve 30300 KOİ/P oranında %91 KOİ giderme verimi ile arıtmıştır. KOİ/P oranının 36 000, 42 400 ve 53 000 değerlerine çıkmasıyla verimin sırayla % 49, 32 ve 26'ya düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada minimum fosfat konsantrasyonu ise 0,7 mg/l olarak belirtilmiştir.

pH

Anaerobik proseslerde optimum pH aralığının 6.7-7.6 olduğu kabul edilmektedir. Organik maddelerin anaerobik olarak nihai ürünlere dönüşümü birden fazla bakteri türü tarafından gerçekleştirilir. Bu türlerin içerisinde pH'a karşı en hassas tür metan bakterileridir.

Anaerobik reaktörlerde organik yük çok arttığında ya da sıcaklık düştüğünde asit üreten bakterilerin ürettiği uçucu yağ asitlerinin metan bakterileri tarafından tüketilme hızı yavaşlar ve akabinde pH düşmeye başlar. Eğer sistemin tamponlama kapasitesi yeterli değilse, pH mikroorganizmalar için istenmeyen seviyeye kadar düşer ve sonuçta metan üretimi azalır ya da durabilir. Sızıntı sularının alkalitesi genellikle yüksek olduğundan, arıtmada düşük pH problemi ile karşılaşmaz, bazı hallerde pH probleme sebep olabilecek kadar yüksek olabilir.

Metan bakterilerinin faaliyet gösterebilmesi için uygun pH'ın 6-8, optimum 7 civarında olması uygundur. pH 5'e kadar düşerse nötr değere getirildiğinde biyolojik faaliyet tekrar başlayabilmektedir. pH 9'a yükselirse yine metan üretimi durmakta ve optimum pH aralığına ulaşıldığında mikroorganizmalar faaliyetlerine devam edebilmektedir.

Sıcaklık

Biyolojik proseslerde mikrobiyal faaliyeti etkileyen en önemli çevresel faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Mezofilik mikroorganizmalar için optimum sıcaklık aralığı 30-40 °C ve termofilik olanlar için 50-70°C'dir. Metan üreten bakteriler 0-95°C arasında faaliyet

gösterebilmektedirler.

Sıcaklık azaldıkça mikrobiyal aktivite azalır. Sıcaklık ile reaksiyon hızı, mikroorganizmaların gelişme hızı ve mikrobiyal aktivite arasındaki ilişkiler aygın olarak Arrhenius eşitliği (4.9) ile ifade edilir (Zwietering vd., 1991).

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4.9)$$

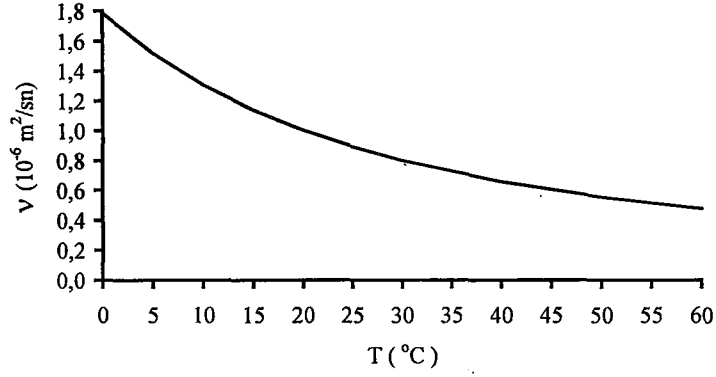
Burada; k; reaksiyon hızı, A; sabit, E; aktivasyon enerjisi, R; gaz sabiti, T; sıcaklık (°K). Ani sıcaklık değişimleri mikroorganizmalara şok etkisi yapmakta ve faaliyetlerini bir süre için tamamen durdurabilmektedir. Anaerobik mikroorganizma türleri ani sıcaklık değişimine karşı aerobik mikroorganizmalardan daha hassastır. Öztürk (1991), (1993) substrat olarak KOİ cinsinden 25:35:40 oranlarında sırasıyla asetikasit, propiyonikasit ve bütirikasit içeren sentetik atıksuların anaerobik termofilik (55 °C) arıtımında reaktör sıcaklığındaki şok değişimlerin arıtma performansına etkisini araştırmıştır. Çalışmada, 63 °C sıcaklıkta 160 saat sonra asetikasitin ve bütirikasitin tamamının tükendiği, propiyonikasitin bu sürede yalnızca %35-55'inin asetikasite dönüştüğü ve propiyonikasit indirgeyen bakterilerin sıcaklık değişimlerine karşı daha hassas olduğu tesbit edilmiştir.

Normal işletme şartlarında sıcaklık değişimi ± 2 °C'yi aşmamalıdır. Sıcaklık değişimi kademeli olarak tatbik edildiğinde mikroorganizmaların faaliyetleri azalmakla beraber değişen koşullara adapte olabilmektedirler. Bu durumda, aerobik proseslerde olduğu gibi; arıtma verimi, içsel solunum hızı (b), spesifik büyüme hızı (μ) gibi kinetik sabitler değişmektedir.

Anaerobik proseslerde sıcaklığın fizikokimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlara etkisi:

Sıcaklığın sıvı organik bileşenlerin çözünürlüğü üzerinde 0-35 °C mertebesinde önemli bir etkisi olmazken, katı organik bileşenlerin çözünürlüğü azalan sıcaklıkla azalır. Uçucu yağ asitlerinin nötr pH aralığındaki çözünürlükleri önemli derecede düşüktür ve sıcaklığın uçucu yağ asitlerinin çözünürlüğüne etkisi %10 mertebesindedir. Suyun sıcaklığı azaldıkça vizkozitesi artar (Şekil 4.5). Bu yüzden düşük sıcaklıklarda biyo-partiküllerin çökme hızı daha yavaştır.

Çoğu inorganik bileşenin çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle azalır. Anaerobik reaktörlerde inorganik çökelek oluşumu, genellikle karbonat ve sülfür bileşenlerinin metallerle oluşturduğu komplekslerden ileri gelir. Metallerin sülfürlerle yaptığı kompleks iyonlaşmamış H₂S konsantrasyonunun azalmasını da sağlayacaktır. Diğer taraftan, CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂,



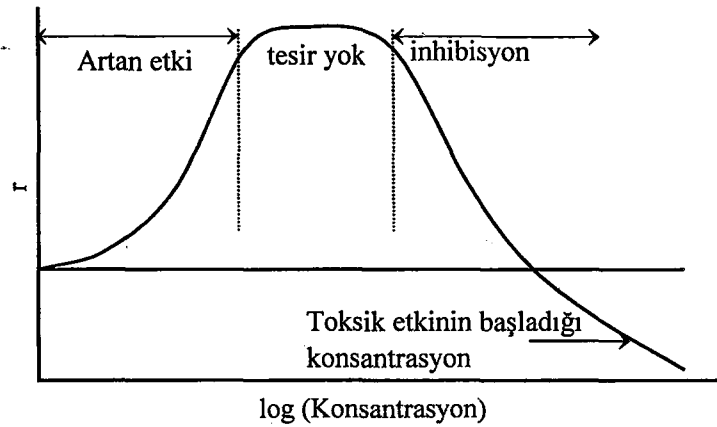
Şekil 4.5 Suyun viskozitesinin sıcaklıkla değişim
(Metcalf & Eddy, 1991; Lide, 1995;)

CaSO₄, FePO₄ gibi bileşenlerin çözünürlüğü artan sıcaklıkla azalır. Bu sebeple yüksek konsantrasyonlarda Ca içeren sızıntı sularının arıtımında işletme sıcaklığının yüksek olması tıkanma problemlerine sebep olur.

Anaerobik proseslerde toksisite

Anaerobik arıtma proseslerinde birçok toksik ya da inhibisyona sebep olan organik ve inorganik madde bulunabilir. Toksik maddelerin zararlı konsantrasyonları, cinslerine bağlı olarak birkaç mg/l'den ile 1000 mg/l seviyelerine kadar olabilir. Toksik seviyeler pH, sıcaklık, hidrolik bekleme süresi, çamur yaşı ve mikroorganizma konsantrasyonu gibi işletme şartlarına bağlıdır (Alkan vd. 1996).

Toksik yada inhibisyona sebep olan maddelere maruz kalan bir biyolojik sistemde meydana gelen değişiklikler, biyolojik aktiviteye (r) bağlı olarak Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Tuzların ve diğer maddelerin biyolojik reaksiyonlara etkisi (Edwards 1970).

Tuz konsantrasyonu belirli bir noktaya kadar faydalı etki gösterir. Ancak, belli bir değerden sonra inhibisyona sebep olur ve konsantrasyon arttıkça biyolojik faaliyet tamamen durabilir.

Toksosite kontrolü için;

- Toksik maddeyi atıktan uzaklaştırma,
- Atığın seyreltilmesi,
- Çöktürme ya da çözünmeyen forma getirme,
- Toksik maddeyi başka bir forma çevirme,

yöntemlerinden biri veya birkaçı uygulanabilir.

Anaerobik proseslerde bazı toksik maddeler ve etkileri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Anaerobik Proseslerdeki Toksik Maddeler ve Etkileri (Wiegant ve Zeeman, 1986)

Substrat	Ürün	İnhibitör	Etki
Hidrojen	Metan	Amonyum Propiyonikasıit	Kuvvetli Orta
Asetikasıit	Metan	Amonyak Hidrojen Asetikasıit Propiyonikasıit	Orta Orta Az Orta
Propiyonikasıit	Asetikasıit	Hidrojen Asetikasıit	Kuvvetli Orta

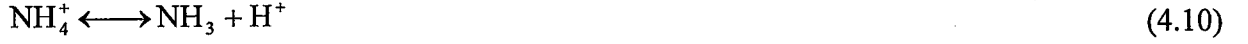
Zehirli etkiye sahip bazı kimyasallar mikroorganizmaların faaliyetlerini kısmen ya da tamamen durdurabilir. Anaerobik prosesler, zehirli etkiye sahip bazı kimyasalların belirli konsantrasyonlarına zamanla alışabilir. Alışma süresi, toksik maddenin cinsine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Aerobik sistemlerde artılamayan klorlu fenol bileşikleri, belirli bir alıştırma süresi sonunda anaerobik sistemlerde giderilebilir. Çizelge 4.7'de bazı metal iyonlarının inhibisyon seviyeleri verilmiştir.

Şekil 4.7 Anaerobik sistemlerde bazı metal iyonlarının inhibisyona sebep olan konsantrasyonları (McCarty, 1964).

Kasyon	Orta derecede inhibisyon	Kuvvetli inhibisyon
Na ⁺ mg/l	3500-5500	8000
Ca ⁺⁺ mg/l	2500-4500	8000
Mg ⁺⁺ mg/l	1000-1500	3000
K ⁺ mg/l	2500-4500	12000

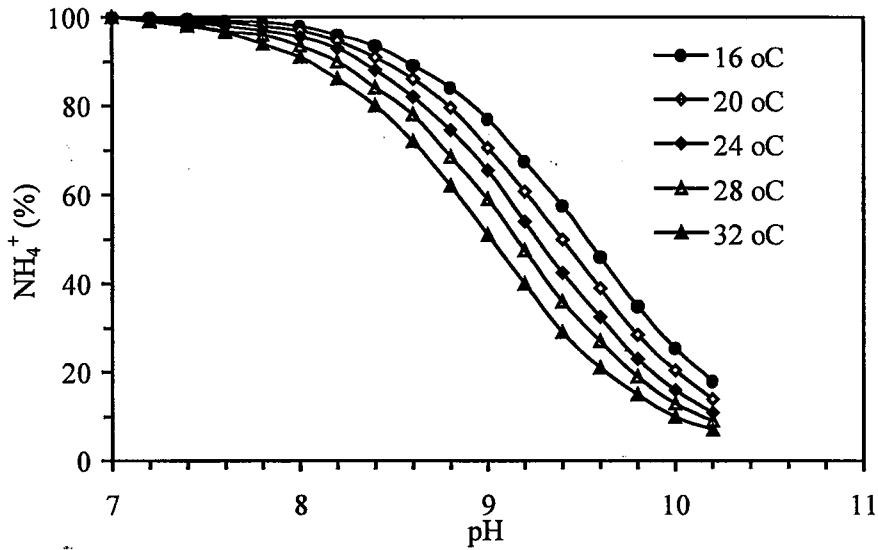
Amonyak toksisitesi

Anaerobik ayrışma ürünü olan amonyum; protein, üre ve aminoasit içeren organik maddelerin hidrolizi sonucu açığa çıkar ve sulu çözeltilerde ortamın pH'sına bağlı olarak (4.10) denklemdeki gibi iyonlaşmış (NH_4^+) veya iyonlaşmamış (NH_3) halde bulunabilir.



$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4.11)$$

37 °C'de pK'nın değeri 9.3'dür. Bu reaksiyonda proton transferi hızlıdır ve herhangi bir zamanda ve herhangi bir ortamda amonyum ve protonlar dengededir. Oda sıcaklığında ve normal pH aralığında (pH=7.1-7.5) toplam amonyum azotunun sadece %1'i iyonlaşmamış (NH_3) halde, kalan kısım ise amonyum (NH_4^+) formundadır. pH 8'den sonra sıcaklık arttıkça toplam amonyumun iyonlaşmamış kısmı artar (Şekil 4.8). Amonyumun iyonlaşmasında pH ve sıcaklık en önemli iki parametredir. İyonlaşmamış amonyum (NH_3), küçük, yüksüz ve hücre membranlarından kolayca difüze olabilen lipofilik bir moleküldür. Bu sebeple amonyağın hücre içerisinden çözelti fazına veya çözelti fazından hücre içerisine difüzyonu hızla gerçekleşmektedir. Diğer taraftan protonlaşmış olan NH_4^+ 'un hücre membranlarından difüzyonu yavaş gerçekleşir. NH_3 ile NH_4^+ 'un difüzyon hızları arasında 4-5 misli fark vardır (Schneider vd., 1996).



Şekil 4.8 Amonyumun pH'ya ve sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşma yüzdesi

Özellikle düşük $[H^+]$ konsantrasyonlarında (yüksek pH) yukarıda verilen denge NH_3 lehine değişmektedir. İyonlaşmamış NH_3 mikroorganizmalar için zehirli tesir göstermekte olup kritik konsantrasyonu 100-200 mg/l'dir (Bhattacharya ve Parkin, 1989). Uzun süreli adaptasyondan sonra 1500 mg/l NH_3-N toksik etki göstermez. Ancak, pH yüksek olursa 700 mg/l NH_3-N 'dan sonra metanojenik aktivite düşmeye başlar. Lay vd., (1998), pH=8'de 3000 mg/l NH_3-N 'nin metan üretimi üzerinde olumsuz etki yapmadığını, 4000 mg/l NH_3-N konsantrasyonunda pH 7'den sonra toksik etkinin başladığını tesbit etmişlerdir. Düşük pH'da (pH<7,2) denge NH_4^+ lehinedir. Amonyak gazının sebep olduğu inhibisyon konsantrasyonu amonyum iyonundan daha düşüktür. Çizelge 4.10'da amonyak azotunun anaerobik arıtmaya etkisi verilmiştir. Gübrelerin anaerobik çürütülmesinde pH, sıcaklık ve amonyum en önemli parametrelerdir (Koster, 1989; Angelidaki vd. 1993).

Çizelge 4.10 Amonyum Azotunun Anaerobik Arıtmaya Etkisi

NH_4^+-N mg/l	Anaerobik arıtmaya etkisi
50-200	Yararlı
200-1000	Nötr pH'da zararlı etki yok
1500-3000	Yüksek pH'da inhibe edici
>3000	Toksik

Wiegant ve Zeeman (1986), 55 °C'de H_2 , CO_2 ve asetikasitten metan üretiminde amonyumun toksik etkisini araştırmışlar ve amonyumun H_2 ve CO_2 kullanan metan bakterilerine toksik etki gösterdiğini tesbit etmişlerdir.

Sülfür toksisitesi

İnorganik yapıdaki SO_4^{2-} ve organik sülfür bileşiklerinin anaerobik ortamda sülfüre indirgenmesi anaerobik proseslerde inhibisyona sebep olabilmektedir. Toplam sülfürün ($H_2S+HS^-+S^{2-}$) inhibisyona sebep olduğu zararlı konsantrasyon 100 mg/l'dir. Özellikle pH<6.5 ise sülfür inhibisyonu artmaktadır. Sülfatların sülfüre indirgenmesini sağlayan bakteri türü *vibrio desülfürican*'dır. Bu mikroorganizmalar sülfatları indirgerken birçok bileşiğin hidrojen kaybetmesine sebep olarak kendileri için lüzumlu enerjiyi buradan çıkarmaktadırlar.

Atıksuda SO_4^{2-} ve SO_3^{2-} bulunması durumunda aşağıdaki biyokimyasal reaksiyonlar meydana gelir.



Burada; 96 gr SO_4^{2-} 64 gr KOİ'ye eşdeğerdir. 1.5 gr SO_4^{2-} indirgenmesi 1 gr KOİ'ye eşdeğerdir. Teorik olarak sülfatın tam indirgenmesi KOİ/ SO_4^{2-} oranının 0.67'yi geçtiği durumlarda oluşur. Tam sülfat indirgenmesinin sağlanabilmesi daha yüksek KOİ/ SO_4^{2-} oranlarını gerektirir.

Sülfatların indirgenmesi sonucu oluşan H_2S metan bakterileri için toksik olabilir. Pratikte KOİ/ SO_4^{2-} oranının 7-10'dan düşük değerlerinde önemli miktarda inhibisyon gerçekleşebilir (Vavilin vd., 1995). Nötr pH aralığında çözülmüş sülfürlerin yaklaşık %50'si uçucu haldedir. pH 6'da sülfürlerin büyük bölümü H_2S şeklindedir. Koku problemi olan anaerobik tesisler hafif bazik şartlarda işletilerek H_2S 'in çözümlenmesini sağlamak suretiyle bu sorun giderilebilir.

Sülfür tek başına anaerobik prosesler için toksik olmasına rağmen, ağır metallerle birlikte çözülmeyen tuzlar oluşturduğu için zararlı etki göstermez.

Ağır metal toksisitesi

Bakır, çinko, nikel gibi ağır metallerin düşük, fakat çözülmüş konsantrasyonları anaerobik prosesler için toksik olmaktadır. Bunların dışında krom(6) da toksisiteye sebep olmakla birlikte bu metal iyonu işletme pH'sında toksik olmayan krom(3)'e indirgenir. Krom(6) metan bakterileri için daha toksiktir. Alkan ve diğ. (1996) krom(6) toksisitesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, 150 mg/l şok krom(3) konsantrasyonunun %50 inhibisyona sebep olduğunu ve 500 mg/l krom(3) konsantrasyonunun sistemi tamamen inhibe ettiğini bulmuşlardır. Aynı çalışmada krom(6) ve krom(3) toksisitesi arasındaki farkın oldukça az olduğu ve bunun sebebinin krom(6)'nın krom(3)'e hızlı indirgenmesi olabileceği belirtilmiştir.

Ağır metallerin tamamını çöktürmek için ortamda yeterli miktarda sülfür bulunmalıdır. Anaerobik proseslerde ağır metallerin tamamını çöktürmek için yeterli miktarda sülfür yok ise, ortama sodyum sülfür ya da anaerobik şartlarda sülfüre indirgenecek olan SO_4 tuzları ilave edilebilir. Bu yöntem ağır metal toksisitesini kontrol altına almanın en etkili yoludur. Sodyum sülfürün kolayca ilave edilebilmesi sebebiyle ağır metallerden kaynaklanan problemler kısa sürede giderilebilir.

Ağır metallerin asetikasit ve n-bütirik asit üreten mikroorganizma türlerine olan toksik etkisi sırasıyla şu şekildedir: $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$ ve $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$ (Lin, 1993). Buna göre en toksik bakır olup en az zararlı olan ise kurşundur. Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi kurşunun toksik seviyesi hem asetikasit üretenler için hem de n-bütirikasit üretenler için aynıdır. Kurşunun haricindeki diğer ağır metallerin ise n-bütirikasit üreten

mikroorganizmalara daha toksik olduğu görülmektedir (Lin, 1992).

Ağır metallerin toksik seviyeleri çürütücüdeki toplam katı madde ve uçucu katı madde konsantrasyonuna bağlıdır. Toplam katı madde ya da uçucu katı madde konsantrasyonu artarsa sistem ağır metal toksisitesine karşı daha iyi korunur. (Hickey vd.,1989).

Çizelge 4.11 Farklı bakteri türleri üzerinde %50 inhibisyona sebep olan ağır metal konsantrasyonları (Lin, 1992;1993).

Ağır Metal, mg/l	Asit üretimine göre %50 inhibisyona			Metan üretimine göre %50 inhibisyona			
	Asit bakterileri	Asetikasit üretenler	n-bütirikasit üretenler	Metan bakterileri	Asetikasit kullananlar	Propiyonikasit kullananlar	n-bütirikasit kullananlar
Krom	17	20	14.5	14.7	9.6	7.5	8.7
Çinko	3.5	4.2	3.4	16	15.2	7.3	>20
Nikel	440	600	100	400	89.4	226	430
Kadmiyum	29	30	18	7.7	3	3.7	3.9
Bakır	2.2	1.8	0.7	12.5	7.4	7	6.8
Kurşun	880	920	930	67.2	54	>150	>150

Toksik organik maddeler

Anaerobik prosesleri inhibe edebilecek birçok organik madde vardır. Bunlar organik solventler, alkoller ve uzun zincirli yağ asitleridir. Yüksek konsantrasyonlarda toksik olan organik maddeler sürekli ve kontrollü beslemeyle anaerobik olarak arıtılabilir. 1000-2000 mg/l metanol anaerobik arıtma için zararlı olurken 10000 mg/l'ye varan yüksek metanol konsantrasyonlu atıksular sürekli besleme yapılarak arıtılabilmektedir. Wiegant ve Zeeman (1986), asetikasit için toksik etkinin 10 000 mg/l mertebesinde olduğunu belirtmişlerdir.

4.2.4.3 Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları

Genç depo sahalarından sızan sular yüksek miktarda biyolojik olarak kolay parçalanabilen uçucu yağ asitlerini içerirler. Sızıntı sularının bu karakteristik yapısı, sızıntı suyu bertaraf çalışmalarında anaerobik proseslere ilgiyi artırmıştır. Sızıntı sularının anaerobik arıtımına ilişkin çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan deneysel çalışmalar aşağıda etraflıca özetlenmiştir.

I. Bull vd. (1983)-Avustralya

Bull vd. (1983), BOİ'si 6000 mg/l (8000 mg/l KOİ) olan sızıntı sularının oda sıcaklığında (25-30 °C) anaerobik arıtımında %95 BOİ giderimi elde etmişler ve proseste 1 mg P/ gr BOİ civarında fosfor tüketildiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada, giderilen gr BOİ başına 100 mg/l AKM üretildiği ve organik azotun %90'dan fazlasının NH₃-N'a dönüştüğü vurgulanmıştır.

II. Lema vd. (1987)

Lema vd. (1987), KOİ'si 18-40 g/l arasında değişen sızıntı sularının 0.8 l'lik reaktörde, mezofilik şartlarda (37 °C) anaerobik arıtmaya tabi tutmuşlardır. KOİ giderme verimlerini, 5.2, 8.0, 12.5 ve 18.0 günlük hidrolik bekleme süreleri için sırasıyla 43.8, 65.6, 75.5, 83.4 olarak elde etmişler ve 1.3 kg KOİ/m³-gün'den yüksek organik yüklemelerde mikrobiyal gelişme ve yıkanma sebebiyle fosfat eksikliği meydana geldiğini vurgulamışlardır.

III. Henry vd. (1987)-Kanada

Henry vd. (1987), KOİ'leri 14 000, 1870 ve 3750 mg/l; BOİ/KOİ oranları ve depo yaşları sırasıyla, 0.7, 0.5, 0.3; 6 ay, 8 yıl ve 18 yıl olan üç farklı depo sahasının sızıntı sularını oda sıcaklığında (21-25 °C) anaerobik filtrede 0.5-2 günlük hidrolik bekleme süresi ile 1.35-3.14 kg KOİ/m³-gün organik yük uygulayarak fosfor ilave etmeden %90'ın üzerinde KOİ giderme verimi ile arıtmışlardır. Tasarım için organik yükü 1 kg KOİ/m³-gün önermişler ve 5 kg KOİ/m³-gün'den daha yüksek yüklemelerde organik madde giderme veriminin düştüğünü vurgulamışlardır. Aynı çalışmada, hidrolik bekleme süresini azaltmanın pH ve alkaliniteye önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiş, dönüşüm sabitleri için %75-85'i metan olan 400-500 l biyogaz/kg KOİ_{gid} elde edilmiştir.

IV. Lin (1991)-Tayvan

Lin (1991), KOİ'si 22750 mg/l ve BOİ/KOİ oranı 0.7 civarında olan sızıntı sularını 35 °C'de 8-20 günlük hidrolik bekleme sürelerinde KOİ cinsinden %93 verimle arıtmış, reaktörün asidifikasyon safhası ile metanojenik safhasını ayırmak suretiyle iki fazlı işletmenin arıtma performansını artırdığını ileri sürmüştür.

V. Britz vd., (1992)-Güney Afrika

1.9 l hacimli, iki adet hibrit reaktöre fenol ilavesinin sızıntı suyu arıtma performansına etkisini araştırmışlar ve fenol konsantrasyonunun 2 mg/l'den 25 mg/l'ye kadar kademeli olarak artırılmasıyla 24 saat içerisinde KOİ giderme veriminde azalma olduğunu, fenol yüklemesinin

uçucu yağ asitlerinin (özellikle propiyonikasit) birikmesine sebep olduğunu ve fenolün giderilemediğini tesbit etmişlerdir. Sürekli fenol ilave edildiğinde reaktörün 28 gün sonra eski performansına ulaşabildiğini, 50 mg/l'nin üzerindeki fenol konsantrasyonlarında ise iyileşme süresinin 60 günün üzerinde olduğunu vurgulamışlardır. Aynı çalışmada, 23500 mg/l KOİ içeren sızıntı sularının anaerobik arıtılması ile ilgili olarak 1 günlük hidrolik bekletme süresinde %88-90 KOİ, % 89-92 uçucu yağ asiti giderme verimi elde edilebileceği belirtilmiştir.

VI. Gourdon vd., (1992)-Fransa

Gourdon vd. (1992), lâboratuvar ölçekli bir anaerobik filtrede sızıntı suyunu simule ederek asetik, propiyonik ve b trikasitin biyolojik degradasyon kinetiğini araştırmışlar ve birinci mertebe reaksiyon kinetiğine Michaelis-Menten eşitliğine göre uçucu yağ asiti ölümündeki analitik hatalara rağmen tekrarlanabilir sonuçların alınabildiğini vurgulamışlardır.

VII. Berrueta ve Casrill n, (1992) & Berrueta vd, (1996)-İspanya

Berrueta vd., (1996), sızıntı sularının YA Y reaktörle arıtımında devreye alma ve alıştırma safhalarını incelemişler ve 100 l hacimli pilot ölçekli bir reaktörde biyolojik olarak kolay ayrışabilen organik maddeler ile ham sızıntı suyunu %10-80'den kademeli olarak %100'e kadar artırmak suretiyle %30-40 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Berrueta ve Casrill n (1992), 1.45-3.75 gün hidrolik bekletme süresi ve 1.85-7.8 kg KOİ/m³ -gün arasında değişen organik yüklemelerde % 73.3-88.2 KOİ giderme verimleri elde etmişlerdir. Aynı çalışmada biyogazın %85 civarında CH₄ içerdiği ve organik maddelerin %7'sinin biyolojik ayrışmaya karşı dirençli (refractoy) olduğu tesbit edilmiştir.

VIII. Imai vd., (1995)-Japonya

Imai vd. (1995), stabilize olmuş bir katı atık depo sahasından sızan suların, akışkan yataklı aerobik biyolojik aktif karbon filtre prosesi ile arıtımında hidrolik bekletme süresinin kararlı haldeki  z nm ş organik karbon giderme verimine, molekül büyüklüğü dağılımına, adsorpsiyon karakteristiklerine ve sızıntı suyundaki humik madde miktarına etkisini tesbit etmek üzere bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada, kararlı halde hidrolik bekletme süresinin 24 saatten 96 saate çıkmasıyla  z nm ş organik madde giderme veriminin %42'den %58'e çıktığı ortaya konmuştur. Bu verim artışının öncelikle düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerin biyolojik olarak parçalanmasından ileri geldiği ve yüksek moleküler ağırlıklı organik maddelerin biyolojik ayrışmaya karşı daha dren li olduğu açıklanmıştır. Aktif

karbonun öncelikle düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri adsorplaması sebebiyle akışkan yataklı biyolojik aktif karbon filtresinin düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerin giderilmesinde daha etkili olduğu, sızıntı suyundaki çözülmüş organik maddelerinin % 30'unun humik maddelerden ileri geldiği ve 24 saatlik hidrolik bekletme süresinde bu humik maddelerin %70'inin giderilebildiği, daha fazla hidrolik bekletme süresinde bile humik maddelerin 10 mg/l civarında sabit kaldığı belirtilmektedir.

IX. Nedwell ve Reynolds (1996)-İngiltere

Nedwell ve Reynolds (1996), giriş KOİ'si 20 g/l civarında olan sızıntı sularının anaerobik arıtımında 1 kg KOİ/m³-gün'den düşük yüklemelerde %90'ın üzerinde, 3.75 kg KOİ/m³-gün yüklemelerde ise %80'den fazla KOİ giderimi elde etmişlerdir. Aynı işletme koşullarında çalışan ve sülfat indirgeyen bakterilerce zenginleştirilmiş reaktörde ise organik madde gideriminin azalma eğiliminde olduğu belirtilmiştir. Giriş SO₄²⁻ konsantrasyonu 35, 105, ve 175 mM olan sızıntı sularının sülfat indirgeyen bakterilerce zenginleştirilmiş reaktörde arıtımında, sırasıyla, sülfat için % 92, 52, ve 35, KOİ için 62, 80 ve 84'lük giderme verimleri elde edilmiş, reaktöre demir ilave ederek ve sülfürü çöktürmek suretiyle önemli bir sülfür toksisitesinin olmadığı belirtilmiştir. Organik yük arttığında, sülfat indirgeyen bakterilerce zengin reaktörde asetikasit birikmesi gözlenirken, metan üreten bakterilerce zengin reaktörde propiyonikasitin biriktiği tesbit edilmiştir.

X. García vd. (1996)-İspanya

García vd. (1996), YAÇY bir reaktörde, çevre sıcaklığında (17-20 °C) ve 35 °C'de sırasıyla 15 ve 30 kg KOİ/m³-gün organik yüklemelerde ve bir günden daha az hidrolik bekletme süresi için %82'nin üzerinde organik madde giderimi elde etmişler ve reaktör sıcaklığının kış aylarında bile 17 °C'nin üzerinde olduğunu tesbit etmişlerdir. Aynı çalışmada, reaktör sıcaklığını 35 °C'ye yükseltmek yerine reaktör hacmini iki katına çıkarmak önerilmiştir.

XI. Frigon vd. (1997)-Kanada

Frigon ve diğ. (1997), 0.5-1.0 cm çaplı taşlardan hacimce yaklaşık %50 oranında granül ortama sahip anaerobik bir reaktörün 243 günde devreye alınabileceğini ve 14, 22 ve 29 °C'de 3 haftalık bekletme süresinde % 85-92 civarında KOİ giderme verimi elde edilebileceğini belirtmişlerdir. 10 °C ve 4 haftalık bekletme süresinde ise %78 KOİ giderme verimi elde edilebileceğini tesbit etmişlerdir. Aynı çalışmada 2.1 kg KOİ/m³-gün organik yük ve 1.5 günlük bekletme süresinde yağ-gres ve demirin %99 oranında giderilebileceği

belirtilmektedir.

XII. James vd. (1998)-İskoçya

James vd. (1998), valerikasit ve bütirikasitin artırılmış konsantrasyonlarının farklı pH değerlerinde metan üretimine etkisini inceleyerek propiyanikasitin metan üretimini inhibe etmediğini, ancak, 100 mmol/l propiyanikasitin bütirikasit oksidasyonunu inhibe ettiğini ortaya koymuşlar, stabilize olmamış atıklardan sızan sularda yüksek konsantrasyonlarda bütirikasit olduğunu ve bütirikasitin çürüme safhasının bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Anaerobik proseslerde normal pH aralığında 100 mmol/l asetat konsantrasyonu metan üretimini inhibe ederken, bütirikasitin metan bakterilerinin aktivitesini artırdığı belirtilmiş, sızıntı suyunun asetikasit ve propiyonik asit konsantrasyonlarının dikkatli bir şekilde takip edilmesi tavsiye edilmiştir.

XIII. Kettunen ve Rintala (1997;1998)-Finlandiya

Kettunen ve Rintala (1997), sızıntı sularının düşük sıcaklıklarda anaerobik arıtılabilirliği üzerinde çalışmışlar ve sıcaklığın 35 °C'den 20 °C'ye düşürülmesi halinde, uzun süreli adaptasyondan sonra metanojenik aktivitenin 35°C'deki değerin 2/3'sine ulaştığını belirlemişlerdir. Kettunen ve Rintala (1998), KOİ'si 1.5-3.2 g/l arasında değişen sızıntı sularını pilot ölçekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde değişik işletme sıcaklıklarında arıtılmışlardır. Çalışmada, 2-4 kg KOİ/m³-gün organik yük ve 18-23 °C işletme sıcaklığında sızıntı suyu miktarındaki salınımlara rağmen %65-75 KOİ ve %95 BOİ₇ giderme verimi elde etmişlerdir. Diğer taraftan, 1.4-2 kg KOİ/m³-gün organik yük ve 13-14 °C işletme sıcaklığında %50-55 KOİ ve %72 BOİ₇ giderimi elde etmişlerdir. Reaktörde 226 günlük bir çalışma sonucunda toplam katıların %24'ü kadar kalsiyum ve %7'si kadar demir birikmesi olduğu tesbit edilirken, sürekli bir mangan birikmesi gözlenmiştir. Reaktörün alttan itibaren 95 cm seviyesindeki magnezyum, potasyum, sodyum konsantrasyonları, 20 cm seviyesindeki değerlere göre daha yüksek çıkmış ve uzun süreli işletmelerde önemli problemlere sebep olabilecek kadar inorganik madde birikmesi olduğu görülmüştür. Mezofilik (37 °C) şartlarda spesifik metan aktivitesi 11 °C'dekinin 7 katı, 22-24 °C'dekinin 3 katı olduğu vurgulanarak, metan üretiminin ortalama 320 ml CH₄/g KOİ_{gid.} olduğu ifade edilmiştir.

Stabil atıklardan süzülen suların arıtıldığı reaktörde hidrolik bekletme süresinin 24 saatten 12 saate düşmesi çıkışta uçucu yağ asitlerinin fazla miktarda artmasına sebep olmamıştır. Ancak, BOİ/KOİ oranının 0,7 olduğu stabil olmamış atıklardan süzülen suların arıtımında hidrolik bekletme süresinin 96 saatten 12 saate düşürülmesi reaktör çıkışında uçucu yağ asitlerinin

29 mg/l'den 1090 mg/l'ye çıkmasına sebep olmuştur.

XIV. Lin vd., (1999, 2000)-Tayvan

Lin vd., (1999, 2000) 800 000 nüfuslu bir yerleşim yerinin evsel atıksularının arıtıldığı septik tanktan alınan çamur numuneleri ile (TKOİ=9583, ÇKOİ=5285, NH₃-N=212, T-P=32, TUYA (KOİ cinsinden)=1715, TKM= 42955, UKM=15512 mg/l ve CST (capillary suction time, kapiler emme süresi)=177 sn) sızıntı suyunu (KOİ cinsinden; septik çamur:sızıntı suyu) 3:1, 2:1, 1:1, ve 1:0 oranlarında karıştırarak 13,5 L hacimli bir YAÇY reaktör ve 4 L hacimli 4 adet tam karışimli reaktörde mezofilik sıcaklıkta (35±1°C) anaerobik arıtılabilirliğini araştırmışlar, tam karışimli reaktörlerde aynı çamur yaşında artan septik çamur oranı ile KOİ, NH₃-N ve T-P giderme verimi ile metan üretiminin arttığını belirtmişlerdir. Çalışmada, ham substratın 50~80 mg/l NO₃ içermesi ve bir miktar anaerobik amonyum oksidasyonu sebebiyle biyogazın %29~73 N₂ içerdiği belirlenmiş, çamurun suzuşlaştırılabilirliği ile ilgili olarak septik çamur fraksiyonunun ve çamur yaşının azalmasıyla CST değerinin azaldığı ortaya konmuştur.

4.2.4.3.1 Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmalarının değerlendirilmesi

Özetlenen çalışmalardan görüleceği üzere sızıntı sularının içerdiği organik maddelerin anaerobik arıtma performansı farklı reaktör tipleri ve işletme şartlarına göre önemli farklılıklar arz etmektedir. Endüstriyel atıklar 5-20 kg KOİ/m³-gün gibi yüksek hacimsel yüklemelerde bile etkili bir şekilde arıtılabilmesine rağmen, sızıntı sularının arıtıldığı anaerobik reaktörlerde hacimsel organik yük 5 kg KOİ/m³-gün değerini aştığında organik madde giderme verimi önemli oranda düşmektedir.

Çizelge 4.12 Anaerobik sızıntı suyu arıtma çalışmaları ve değişik işletme koşullarında arıtma performansı (yazar tarafından derlenmiştir).

Sızıntı suyu özellikleri	İşletme parametreleri				Reaktör performansı			Reaktör tipi ve aktif hacmi	Kaynak
	pH	T, °C	Hidrolik Bekletme süresi, gün	Organik yük kg KOI/m ³ -gün	Biyogaz üretimi, m ³ CH ₄ /kgKOI _g gid.	KOI gid. verimi, %	KOI gid. verimi, %		
2700-12000		23-30	5-20	0.43-2.2	90-96				Boyle ve Ham, 1974
1800-4200	0.48-0.55	6.6-7.8	22	0.987	1.8-4.0	0.29-0.39	70-80	Hibrit, 13.5 l	Muthukrishnan, Atwater (1985)
13 780	0.7	7.30-7.70	4	1.45	0.430	95			
		7.10-7.25	2	2.89	0.324	68			
1870	0.5	7.20-7.90	1	1.35	0.320	90		AF,	
		7.10-7.86	0.5	2.66	0.354	88		1.26 L	Henry vd., 1987
3750	0.30	7.00-7.20	1	3.14	0.320	95			
		7.26-7.90	0.5	1.35	0.381	60			
18000-40000	-		5.2	4.29		43.8			
	-	7.5-8.4	15	1.60	0.337	78.3		0.8L	Lema vd., 1987
	-		24	0.89		83.1			
	-		35	0.61		84.7			
9 480 ^{e)}	-	7.5	4.0	4.8	0.404	96.0		YAÇYH, 22.4	
	-	7.2	2.0	11.5	0.293	96.0			
	-	7.1	1.5	14.5	0.328	95.8			Kennedy vd, 1988
	-	7.5	4.0	5.2	0.387	90.9		AABS ^{f)} , 23.4	
	-	7.2	2.0	10.0	0.281	93.4			
	-	7.1	1.5	14.7	0.244	92.8			
21800 ^{e)}	0.71	-	-	1.60	-	96		74.7 L YAÇYH	Thirumurthi vd., 1988
11760-24600 (19470)	0.70, 0.65 ^{b)}	6.5-7	37±2	37.2	2.0 ^{k)}	91		2 adet seri, dolgulu, AF, 110 L	Wu vd., 1988
				23.0	2.7 ^{k)}	89		2x30.5x30.5 x61cm	
				17.4	3.8 ^{k)}	83			

Çizelge 4.2 Devamı

Sızıntı suyu özellikleri			İşletme parametreleri			Reaktör performansı			Reaktör tipi ve aktif hacmi		Kaynak
Giriş KOİ, mg/l	BOİ ₅ /KOİ	pH	T, °C	Hidrolik Bekletme süresi, gün	Organik yük kg KOİ/m ³ -gün	Biyogaz üretimi, m ³ CH ₄ /kgKOİ ₅ g _{id.}	KOİ gid. verimi, %				
22 750	0.69	7.5-7.7	35±1	8	2.84	0.18 ^L	92		KÇ	Lin, 1991	
5498	-	-	-	2.6	2.1	-	46				
6131	-	6.5-8.0 ^{d)}	-	5.1	1.2	-	59		YAÇY,		
4376	-	-	-	5.1	0.85	0.257	56		-		
3553	-	-	-	12.0	0.3	0.365	63			Berruete ve Castrillon, 1992	
16394	-	-	-	2.4	6.8	0.30	88				
13420	-	-	-	1.8	7.3	0.33	85		YAÇY,		
11939	-	6.5-8.0 ^{d)}	-	1.6	7.5	0.32	80		-		
11264	-	-	-	1.45	7.8	0.29	73				
23500	-	8.2-8.4	35	1	23.50	0.340	88-90		Hİbrit, 1.9L	Britz vd., 1992	
3168	0.60	-	37	1	2-7	-	90		YAÇYH, 30 L	Iza vd., 1992	
≈10 000	-	6.8-7.2	35	1	10	0.17	90>		YAÇYH, 30 L	Keenan vd., 1993	
21650	-	-	-		21.65		88				
24100	-	≈8.00	35	1	24.10	0.215-0.230	88				
26050	-	-	-		26.05		95		Hİbrit, 5L	Myburg ve Britz, 1993	
29000	-	-	-		29.00		84.5				
2489	0.84	6.1-6.6	35	4	1.6-3.5	-	92				
				3			92				
				2			87		AKR, 8 L	Hallopeter ve Dague, 1994	
				1.5			89				
				1			88				

Çizelge 4.2 Devamı

Sızıntı suyu özellikleri	İşletme parametreleri			Reaktör performansı			Reaktör tipi ve aktif hacmi	Kaynak
	Giriş KOİ, mg/l	pH	T, °C	Hidrolik Bekletme süresi, gün	Organik yük kg KOİ/m ³ -gün	Biyogaz üretimi, m ³ CH ₄ /kg KOİ _g gid.		
3000	0.67 ^{a)}	-	11	1.42, 34 st	2.1±0.3	0.270	45±5 ^{b)}	YAÇY
1800	0.53 ^{a)}	-	11	1.46, 35 st	1.2±0.1	-	56±3	Hibrit
4300	0.65 ^{a)}	7.2-7.8	24	0.42, 10 st	10±1.3	0.320	71±3	YAÇY
2900	0.66 ^{a)}	-	24	1.04, 25 st	2.8±0.8	-	58±4	Hibrit
≈20 000	-	7.1-7.7	30±2	5,0	0,32	0.12 ^{e)}	95	-
-	-	-	-	2,5	0,64	0.25 ^{e)}	86	-
-	-	7.1-7.7	30±2	5,0	1,30	0.51 ^{e)}	89	Hibrid, Nedwell ve Reynolds, 1996
-	-	-	-	5,0	2,60	1.05 ^{e)}	82	22 L
-	-	-	-	5,0	3,75	1.50 ^{e)}	66	-
-	-	-	-	2,5	7,10 ^{b)}	1.05 ^{e)}	56	-
7750	0.47	7.58	22	-	0.20	-	97	AF, Frigon vd., 1997
15 400	-	-	-	1.5	2.1	-	85	0.805 L
9488	-	-	-	-	11.8	-	39	-
Çizelge 4.2 Devamı								
15 400	-	-	-	1.5	10.00	0.243	73	HAKR, 1 L
9488	-	-	-	2.0	4.74	0.228	81	-
9488	0.46-0.68	-	35±2	10.0	0.96	0.220	85	Timur ve Öztürk, 1997;
4490	-	-	-	0.90	16.53	-	31	Timur, 1997
4490	-	-	-	2.02	7.39	-	66	HHYF, 2 L
1250	-	-	-	5.10	0.77	-	87	-

Çizelge 4.2 Devamı

Sızıntı suyu özellikleri	İşletme parametreleri			Reaktör performansı		Reaktör tipi ve aktif hacmi	Kaynak			
	Giriş KOİ, mg/l	BOİ ₅ /KOİ	pH	T, °C	Hidrolik Bekletme süresi, gün			Organik yük kg KOİ/m ³ -gün	Biyogaz üretimi, m ³ CH ₄ /kg KOİ _g id.	KOİ gid. verimi, %
22070	0.67	-	-	29.1	1.8	10.5	0.377	82.5	YAÇY, 12.7 L	Blakey ve Cossu, 1998
1500-3200	0.61 ^{a)}			23±1	0,96±0,02	3,3±0,1		60	YAÇY, 40 L	Kettunen ve Rintala, 1998
	0,71 ^{a)}	7.0-7.2		21±2	0,54±0,02	3,2±0,2	0.32	74		
	0,63 ^{a)}			13±1	1,30±0,07	1,5±0,1		52		
9000-25000	>0.5 ^{m)}	7.9-8.2		34	1.7-2.35	5.3	0.39	93	YAÇY, 10.35 L	Öztürk vd., 1999
12050±2044 t						10		67.8 t		
3863±637 						1.21		70.1 		
11218±2113 t		7.2±0.2		35±1	1.5	7.48	0.73-0.187	51.7 t	YAÇY, 13.5 L	Lin, vd., 2000
3872±782 								71 		
10195±870 t					1,5	6.8		42.2 t		
4586±882 								57.6 		

YAÇY: Yukarı akışlı çamur yatak, AF: Anaerobik filtre, YAÇYH: Yukarı akışlı çamur yataklı hibrit, HAKR: Havasız ardışık kesikli reaktör, HHYF: Havasız hibrit yataklı filtre, AKR: Ardışık kesikli reaktör, KÇ: Konvansiyonel çürütücü, KR: Kesikli reaktör.

a) BOİ₇/KOİ

b) Reaktörde propiyanat birikmesi gözlenmiştir.

c) Hacimsel metan üretimi, m³ CH₄ / m³-gün

d) Reaktörün alt kısımlarında 6.5, granitlenmiş kısımda 7.0, üst kısımlarında 8.0

e) Kireç ile ön arıtmaya tâbi tutulmuş sızıntı suyu

f) Aşağı akışlı biyofilm sistemi (downflow stationary film)

h) Ortalama standart dağılım

j) UKM/TKM

k) gKOİ/m² gün

l) m³ biyogaz/kgKOİ_gid

m) Yazarlar tarafından genç sızıntı suyu olarak tanımlanmıştır.

4.2.4.4 Sızıntı sularının anaerobik arıtma kinetiği

Mikrobiyoloji ve biyokimya temellerine dayanan anaerobik proses kinetiği; prosesin kontrolü, tesis tasarımı ve tesisin işletilmesi açısından önemlidir. Kinetiğin iyi bilinmesi, performans optimizasyonuna, sistemin daha stabil işletilmesine ve prosesin daha iyi kontrol edilebilmesine imkan verir.

Biyolojik büyüme kinetiği iki temele dayanır: büyüme hızı ve substrat kullanım hızı. Hız kısıtlayan substrat konsantrasyonu ve biyokitle için kinetik ilişkiyi ifade eden değişik modeller geliştirilmiştir. Sürekli ve kararlı sistemler için saf mikroorganizma kültürlerinin büyümesine ilişkin Monod (1949) kinetiği, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde uygulanan en yaygın kinetik modeldir. Bu ilişki tek türler için geliştirilmiş olmakla beraber, tüm reaksiyon hızlarını kısıtlayan spesifik bir reaksiyonun mevcut olması halinde karışık kültürlerle de uygulanmaktadır. Anaerobik proseslere kinetik ifadeleri uygulamak için hız kısıtlayan reaksiyon belirlenmelidir. Hız kısıtlayıcı reaksiyonlar genellikle lipidlerin yağ asitlerine hidroliz safhası ve metan fazıdır.

Tam karışımli sabit hacimli sürekli bir reaktörde giriş mikroorganizma konsantrasyonu ihmal edilerek kararlı halde reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu (4.6) denklemi ile ifade edilebilir.

$$X = \frac{Y(S_0 - S)}{1 + b\theta} \quad (4.13)$$

Burada; X; mikroorganizma konsantrasyonu, ML^{-3} ; θ : hidrolik bekleme süresi, T; y: dönüşüm oranı, MM^{-1} ; S_0 ve S: büyümeyi sınırlandıran giriş ve çıkış besi maddesi konsantrasyonu, ML^{-3} ; b: içsel solunum hızı, T^{-1} 'dir.

Anaerobik arıtmanın, atıksuların arıtımında değişik bakteri kültürlerinin yer aldığı kompleks bir sistemdir. Farklı bakteri türlerinin büyüme hızları da farklıdır. Hidroliz bakterileri, asit ve metan oluşturan bakterilerden daha hızlı çoğalırlar. Anaerobik arıtmada kinetik sabitler asit ve metan bakterileri için farklılık gösterir. Anaerobik arıtma sisteminin tipi, özellikleri, bakterilerin bekleme süresi ve sıcaklık mikrobiyolojik kültürlerin çoğalmasına etki eden temel faktörlerdir.

Blakey ve Cossu, (1998), sızıntı sularının anaerobik arıtımının 1. mertebe reaksiyon kinetiğine uyduğunu ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon hızı sabitinin aşağıdaki gibi olduğunu belirtmişlerdir.

- $K_{25^{\circ}\text{C}} = 0,0317 \cdot \text{gün}^{-1}$
- $K_{10^{\circ}\text{C}} = 0,0083 \cdot \text{gün}^{-1}$
- $K_{4^{\circ}\text{C}} = 0,0012 \cdot \text{gün}^{-1}$

Aynı çalışmada reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimi ise (4.14) eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$K_t = K_{25^{\circ}\text{C}} \cdot \theta^{(T-25)} \quad (\theta=1.093, T>10^{\circ}\text{C}; \quad \theta=1.17 \cdot T<10^{\circ}\text{C}) \quad (4.14)$$

Burada, K_t ve $K_{25^{\circ}\text{C}}$, sırasıyla $T^{\circ}\text{C}$ 'deki ve 25°C 'deki reaksiyon hızlarıdır.

Monod (1949) sınırlayıcı besi maddesi konsantrasyonu ile özgül bakteri çoğalma hızı arasındaki ilişkiyi inhibisyonun olmadığı kabulü ile;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4.15)$$

şeklinde ifade etmiştir. Burada; μ : bakterilerin özgül çoğalma hızını, μ_{\max} : maksimum özgül çoğalma hızını; S: büyümeyi sınırlayan besi maddesi konsantrasyonunu; K_s : yarı doygunluk sabitini ifade etmektedir.

Sistem içindeki biyokütle miktarı ile kullanılan besi maddesi miktarı arasındaki oran sabittir ve bu oran denklem (4.16) ile ifade edilir.

$$Y = \frac{dX/dt}{dS/dt} = \frac{\mu_{\max}}{k} \quad (4.16)$$

Burada Y: biyokütleyle dönüşüm oranı; X: mikroorganizma konsantrasyonu k: hız sabiti (birim besi maddesi başına oluşan mikroorganizma kütlesi)

Bakteriyolojik türlerin gelişimi ve metabolizması yaygın olarak enzim reaksiyonları temeline dayanan Monod eşitliği ile ifade edilir. Ancak Monod eşitliği, substratın kompleks bileşenler içermesi durumunda biyolojik arıtma proseslerine ait kinetik sabitleri ifade etmede sınırlı kalmaktadır. Chen ve Hashimoto (1980) tarafından geliştirilen aşağıdaki eşitlik kompleks substrat içeren atıkların anaerobik arıtımında tatbik edilebilir.

$$\frac{S_i}{S_0} = \frac{k}{t \cdot \mu_{\max} + k - 1} \quad (4.17)$$

Mikroorganizmaların yıkanmaması için minimum hidrolük bekletme süresi ise;

$$t_c = \frac{1}{\mu_{\max}} \quad (4.18)$$

şeklindedir.

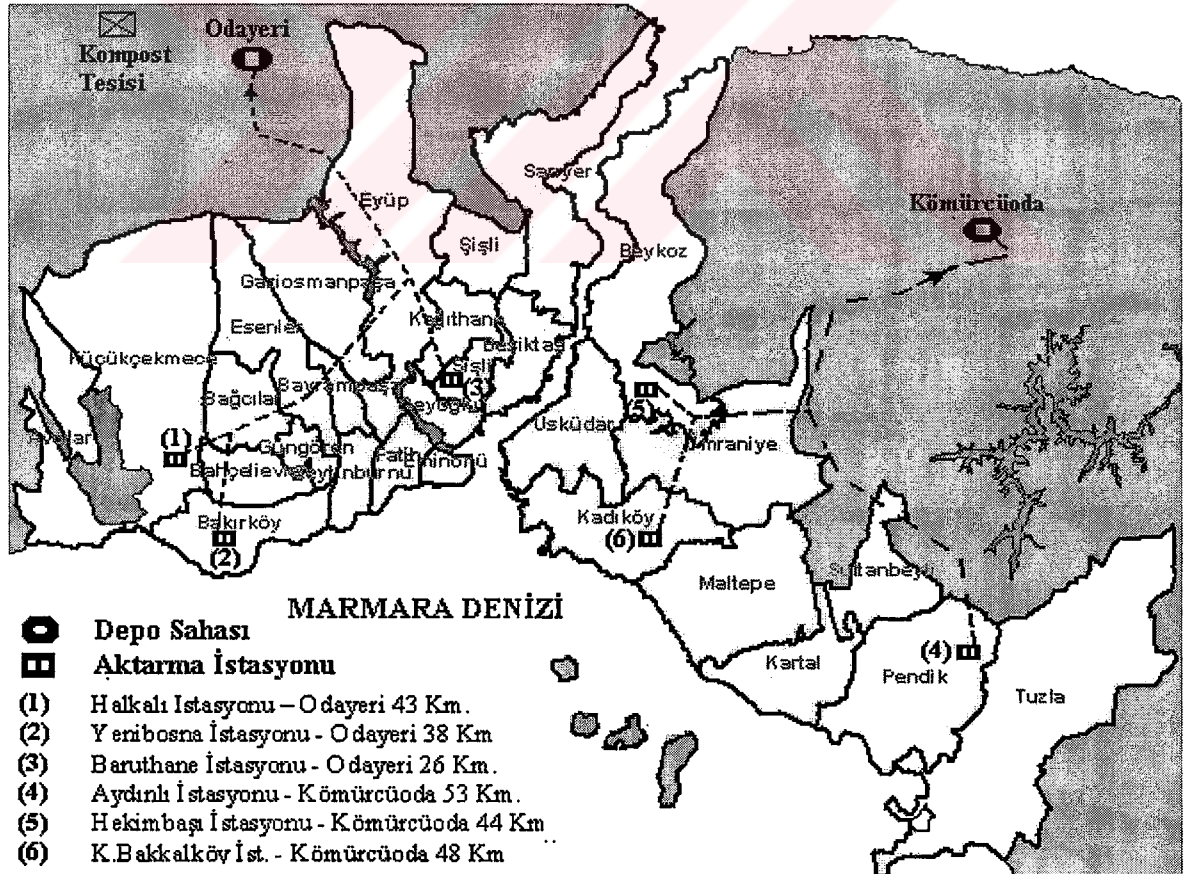
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Sızıntı Suyu

Deneysel çalışmalar için sızıntı suyu numuneleri, İstanbul'un Avrupa yakası evsel katı atıklarının 1994 yılından beri depolandığı Odayeri Düzenli Katı Atık Depolama sahasından temin edilmiştir. Aylık depolanan atık miktarı 1996 Ocak ayı için 100 778 ton iken Aralık 1999'da 188 698 tona yükselmiştir. Aynı dönemde sızıntı suyu oluşumu ise aylık olarak 8320 m³'ten 36714 m³'e çıkmıştır. Halen günlük 1000 m³ sızıntı suyu oluşmaktadır (Demir 2001).

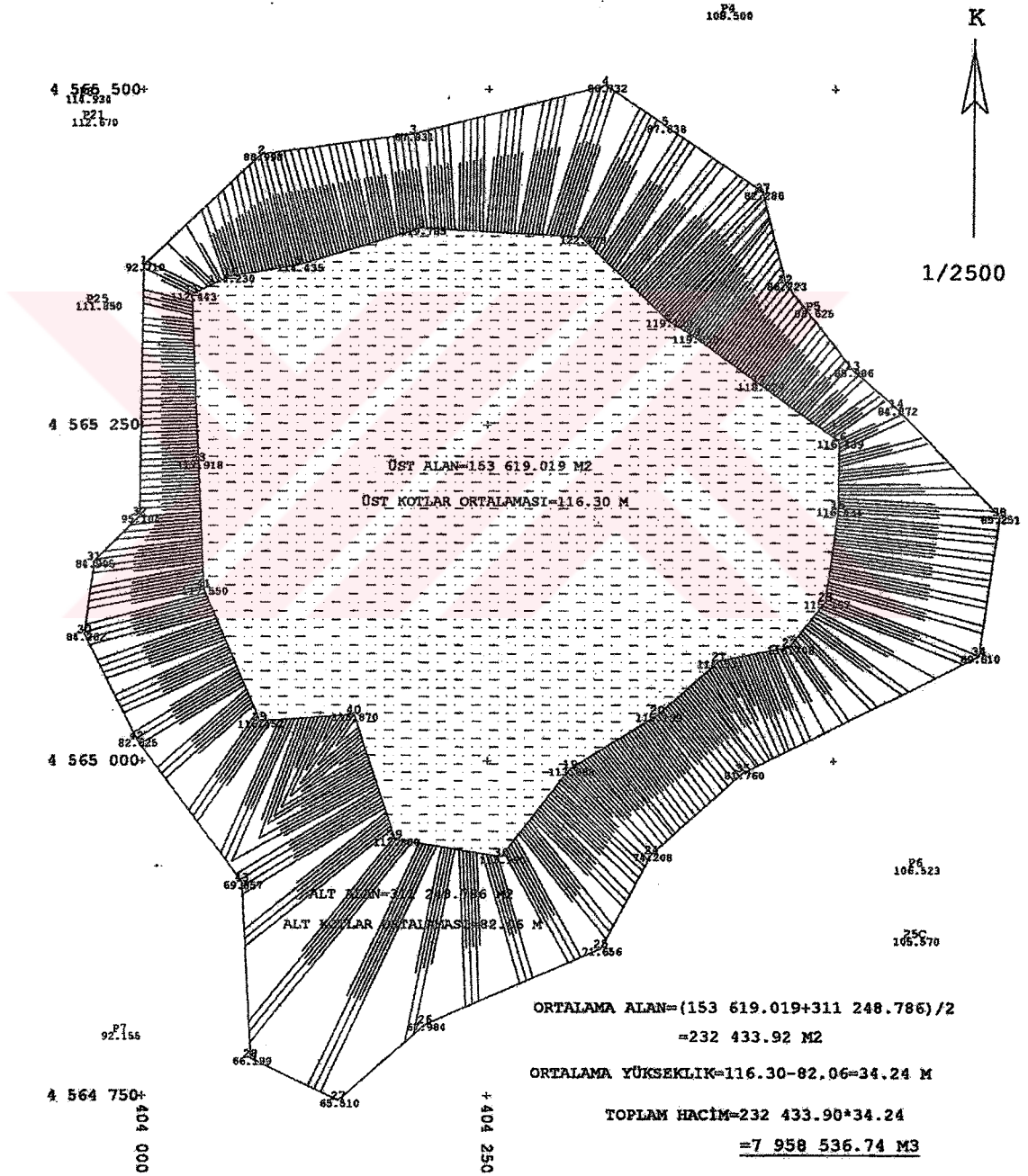
5.1.1 İstanbul Avrupa Yakası düzenli katı atık depo sahası hakkında genel bilgiler

İstanbul'da 1995 Ocak ayından itibaren iki adet düzenli depolama sahası işletmeye açılmış ve çöpler hücreleme metoduyla sıhhi bir şekilde depolanmaya başlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 İstanbul'daki aktarma istasyonları ve depo sahaslarının konumu (Baştürk vd. 2001)

Biri Rumeli yakası Eyüp/Odayeri mevkiinde, diğeri ise Anadolu yakası Şile/Kömürcüoda mevkiinde bulunan bu tesislerin proje ihaleleri 1992 Haziran'ında yapılmıştır. Her iki depolama sahası yeri de; yüzey yapısı tahrip edilmiş, kısmen veya tamamen terkedilmiş eski maden ocağı alanlarından seçilmiştir. Odayeri Düzenli Depolama Sahası hafif eğimli 125 ha'lık bir vadiye kurulmuş olup yer yer kil, kum, çakıl ve kömür içeren tabakalarla kaplıdır. Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası topoğrafik ve jeolojik açıdan Rumeli yakasındaki sahaya benzemektedir.



Şekil 5.2 İstanbul Avrupa Yakası düzenli depo sahasında 1995-2001 yılları arasında depolama yapılan alan (Demir vd., 2001)

Her iki saha da 25 yıllık çöp kapasitesini karşılayacak şekilde planlanmıştır. Odayeri Düzenli Depolama Sahası için Orman Bakanlığı'ndan 59 ha'lık bir alan kiralanmış olup halihazırda 25 ha'lık kısmı kullanılmaktadır. İstanbul'daki düzenli depolama sahaları, ilgili yönetmeliklerde belirtilen kriterler dikkate alınarak kademe kademe inşa edilmektedir.

Şekil 5.2'de 1995-2001 yılları arasında depolamanın yapıldığı yer, depolama yapılan ortalama alan, ortalama çöp yüksekliği ve ilave sahalara verilmiştir.

5.2 YAÇY Reaktör

Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli yukarı akışlı çamur yataklı (YAÇY) bir reaktörde sızıntı sularının anaerobik artılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan YAÇY reaktör Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 YAÇY reaktör

Şeffaf plastik malzemeden imal edilen reaktörün çapı 10 cm, net gövde yüksekliği 105 cm olup, çöktürme bölgesi ile toplam yüksekliği 125 cm'ye ulaşmaktadır. Çöktürme bölgesinde çökelen çamurların sisteme geri dönmesini sağlamak ve üretilen biyogazı toplamak üzere ters konik şekilde sıvı-katı ayırıcı tertip edilmiştir. Reaktörün çıkış yapısı üçgen savak sistemi şeklinde tasarlanmış ve çeşitli seviyelerden çamur numunesi alabilmek için reaktör gövdesi boyunca 15 cm aralıkla 7 adet numune musluğu tertip edilmiştir. Reaktörün sıcaklığı, dış cephesini çevreleyen ceketin içerisinde sıcak su geçirilerek 35 °C'de sabit tutulmuştur.

Çalışmada kullanılan reaktörün faydalı hacmi 8125 ml, çökeltme bölgesi hacmi ise 2500 ml'dir. Reaktör, Watson Marlow 505L başlıklı peristaltik pompa ile sürekli-kesikli beslenmiştir.

5.2.1 Reaktörün Devreye Alınması ve İşletilmesi

YAÇY reaktörün devreye alınmasında içki sanayii atıksularını arıtan bir reaktörden alınan granül çamurlar aşı olarak kullanılmıştır. Aşı çamurunun granül yapısının oldukça stabil ve boyutlarının 0.5-2 mm civarında olduğu tesbit edilmiştir. Reaktöre 7 l kadar aşı konarak düşük debide sızıntı suyu besleyip reaktörün gaz üretimi takip edilmiştir. YAÇY reaktör, 4, 3, 2.5, 2 ve 1.6 günlük hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılarak arıtma performansı izlenmiştir. Reaktörün gaz debisi Ritter marka (14724 Gerätenummer) gaz ölçer ile günlük olarak takip edilmiştir. Biyogazın bir kısmı 2 lt'lik pet şişede hacim deplasmanı yöntemiyle analiz için toplanmıştır.

5.3 Analizler

Reaktörden alınan numunelerde ölçülen parametreler ve tatbik edilen analiz metodları Çizelge 5.1'de listelenmiştir. Bazı parametrelere ait analiz metodları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

KOİ: APHA (1995) 5220-D bölümünde belirtilen kapalı reflux, kolorimetrik yöntemle tesbit edilmiştir. Parçalama reaktifi, 2 saat süreyle 103 °C'de kurutulmuş 10.216 g $K_2Cr_2O_7$ (Merck), 167 ml konsantre H_2SO_4 (Merck) ve 33.3 gr $HgSO_4$ (Merck) 500 ml saf suda çözüp soğuduktan sonra 1 l'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Hach reflux tüplerine 2.5 ml numune, 1.5 ml parçalama reaktifi ve 3.5 ml sülfirik asit reaktifi ilave ettikten sonra tüplerin ağzı sıkıca kapatılarak ters yüz etmek suretiyle karıştırılmıştır. Karışım Velp Scientifica ECO 16 marka bir termoreaktörde 2 saat süreyle 150 °C'de ısıtılmıştır. Tüpler soğuduktan sonra Jenway

UV/VIS spektrofotometrede (Model 6105) 600 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Standart

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmalarda tatbik edilen analiz metodları

Analiz	Metod	Referans
KOİ	Kapalı reflux, dikromat oksitleme metodu	APHA (1995)-5220D
BOİ	Seyreltme metodu	APHA (1995)-5210
Alkalinite	Titrasyon metodu	APHA (1995)
C2-C4 asitler	GC-FID	APHA (1995)
pH	pH metre	
AKM	Gravimetrik metod	APHA (1995)
UKM	Gravimetrik metod	APHA (1995)-209-E
TKM	Gravimetrik metod	APHA (1995)-
TKN	Kjeldahl metodu	APHA (1995)
NH ₄ ⁺ -N	Kjeldahl metodu	APHA (1995)
	Direct nesslerization, 417B	APHA (1989)-4500 C
PO ₄ -P	Spektrofotometrik, SnCl metodu	APHA (1995)
Metaller	AAS, nitrikasit ile parçalama	APHA (1995)
Toprak Alkali Met.	FF, nitrikasit ile parçalama	APHA (1995)

çözeltiler, teorik KOİ'si 1.176 mg O₂/l olan potasyum hidrojen ftalat (KHP) (Merck) kullanılarak 20-900 mg/l konsantrasyonlarında hazırlanmıştır.

BOİ: Numuneler seyreltilip aş ilave edildikten sonra 20 °C'de 5 gün süreyle inkübe edilerek tüketilen çözünmüş oksijen miktarı tesbit edilmiştir. Çözünmüş oksijen alkali-azid-iyodür metoduna göre iyodometrik yöntemle tayin edilmiştir. Oksijen alkali ortamda MnSO₄ ile MnO₂ şeklinde bağlanıp, alkali azid iyodür çözeltisiyle asidik ortamda MnO₂'e eşdeğer iyot açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan iyot nişasta indikatörü kullanılarak Na₂S₂O₃ ile titre edilerek eşdeğer çözünmüş oksijen belirlenmiştir.

UYA: Uçucu yağ asitleri gaz kromatografisi (UNICAM 610) ile FFAP tipi dolgulu kolon kullanılarak tesbit edilmiştir. Fırın, injeksiyon ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 140, 185 ve 225 °C'ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 33 ml/dk debide azot gazı geçirilmiştir. Numuneler membran filtreden (Schleicher and Schuell ME25 membrane filter 0.45 µm)

süzüldükten sonra enjekte edilmiştir. Detektörün kalibrasyonu için 100-2000 mg/l konsantrasyonlarında analitik saflıkta asetik, propiyonik, bütirik, izovalerik ve valerik asit standartları hazırlanmıştır.

TKN: Makro-Kjeldahl ve titrimetrik yöntem tatbik edilerek tesbit edilmiştir. Kjeldahl yönteminde kuvvetli oksitleyici ile organik azot NH_4^+ haline dönüştürülür. Numunede bulunan NH_4^+ ile NH_4^+ haline dönüştürülen organik azot, kuvvetli bazik ortamda distilasyon yapılarak borik asit içerisinde toplanmıştır. Borik asit içerisinde tutulan amonyum miktarı asit titrasyonu ile tesbit edilmiştir.

NH₃-N: pH'sı tamponlanarak 9.6'nın üzerine getirilen numunenin içerdiği amonyum, distilasyon yöntemiyle borik asit içerisinde toplanıktan sonra titrimetrik yöntemle tesbit edilmiştir.

NH₃-N bazı numunelerde neslerizasyon metoduyla tesbit edilmiştir. Jenway UV/VIS (Model 6105) (2 cm ışık yollou küvet) ya da Pharmacia LKB-Nowaspec-II (1 cm ışık yollu küvet) spektrofotometrede 425 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. Kalibrasyon 0-6 mg/l NH₃-N konsantrasyonlarında 10 adet standartla yapılmıştır. Sızıntı suyu, NH₃-N konsantrasyonu 2000 mg/l'nin üzerinde olması sebebiyle 1/1000 civarında seyreltilmiştir.

TP: Toplam fosfor (TP) tayini, asit parçalaması sonucu organik fosfatların orto-fosfat şekline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. TP, numunedeki fosfor miktarına uygun numune hacmi alınarak, H₂SO₄-HNO₃ yöntemiyle parçalama işlemi yapılmış ve pH nötralizasyonunu takiben kalay klorür metodu tatbik edilerek kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Metot, numuneye (NH₄)₂MoO₄'ın ilave edilmesiyle oluşan (NH₄)₃PO₄.12MoO₃ kompleksinin SnCl₂ kullanılarak indirgenmesi sonucu oluşan mavi rengin şiddetinin kolorimetrik ölçümüne dayanmaktadır. Oluşan mavi rengin şiddeti 690 nm'de Pharmacia LKB-Nowaspec-II (1 cm ışık yollou küvet) ya da Jenway 6105 UV/VIS (2 cm ışık yollu küvet) spektrofotometre kullanılarak okunmuştur.

AKM: Darası alınıp sabit tartıma getirilen cam elyaf filtreden bir miktar numune süzülerek, filtre kağıdı 103-105 °C'de 1 saat kurutulmuş ve sabit tartıma getirildikten sonra tartılmıştır.

Bulanıklık: Bulanıklık, Merck SQ 118 fotometrede tesbit edilmiştir.

Alkalinite: Ham ve anaerobik reaktör çıkışından alınan numunelerde 0.02 N H₂SO₄ ile pH 4.2-4.5'e kadar titre edilerek toplam alkalinite tesbit edilmiştir.

pH: pH, Jenway 3040 Ion Analyser kullanılarak elektrot metodu ile belirlenmiştir.

Ca²⁺, K⁺ ve Na⁺: Jenway PFP7 alev fotometrede tesbit edilmiştir.

Metaller: Standart Metodlar'a HNO₃-H₂SO₄ parçalama yöntemine göre ön işlemlerden geçirilen numunelerin ağır metal konsantrasyonu, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (UNICAM 929) kullanarak tesbit edilmiştir.

İletkenlik: Sızıntı suyu numunelerinin iletkenliği AGB-1001 µP Conductivity and Temperaturemeter cihazı kullanılarak tesbit edilmiştir.

Reaktörün biyogaz debisi: Reaktörün gaz debisi Ritter 14724 Gerätenummer marka ıslak tip bir debi ölçer ile ölçülmüştür. Gazın CO₂ bileşeni orsat ile tesbit edilmiştir.

Sızıntı suyunun karakterizasyonu ve arıtma performansının takibi amacıyla yapılan analizlerin sıklığı Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Deneysel çalışmalarda yapılan analizler ve ölçüm sıklığı

Giriş		Çıkış		Ölçüm Sıklığı
Ham	Filtre Edilmiş	Ham	Filtre Edilmiş	
KOİ	KOİ	KOİ	KOİ	1-2 / Hafta
BOİ		BOİ		2-3/Çalışma süresi
-	UYA	-	UYA	1-2 / Hafta
pH		pH		sürekli
Metaller	-	Metaller	-	-
Ca	-	Ca	-	1-2/hafta
Na	-	Na	-	1-2/hafta
K	-	K	-	1-2/hafta
Fe	-	Fe	-	1-2/hafta
Mn	-	Mn	-	1-2/hafta
Mg	-	Mg	-	1-2/hafta
T-P	-	T-P	-	1-2/hafta
	PO ₄ -P		PO ₄ -P	1-2/hafta
NH ₃ -N	-	NH ₃ -N	-	1-2/hafta
TKN	-	TKN	-	2-3/ hafta
İletkenlik	-	İletkenlik	-	1-2/hafta
TÇM	-	TÇM	-	1-2/hafta

5.4 MgNH₄PO₄·6H₂O (MAP) çöktürme yöntemiyle amonyum giderimi

Sızıntı suyunun içerdiği yüksek amonyumu MgNH₄PO₄·6H₂O (struvite) şeklinde çöktürerek gidermek üzere yapılan jar test çalışmalarında aşağıdaki prosedür takip edilmiştir:

- Gerekli kimyasalların tartılması ve sızıntı suyu numunelerinin 250 ml'lik beherlere

alınması,

- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ilavesinden sonra pH düştüğünden CO_2 çıkışının ve köpüklenmenin durması için 90 dev/dak 5 dk karıştırma,
- Minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğü için 10 M NaOH ile pH'nın ayarlanması,
- Reaksiyonun tamamlanması (denge durumuna ulaşma ve pH'nın kararlı hale gelmesi için yaklaşık 15 dk) için 90 dev/dak karıştırma,
- Karıştırıcının durdurulmasından sonra çökeltme için 25 dk bekletme ve çamur miktarının belirlenmesi,
- Gerekli parametrelerin analizi için süpernatant numunelerinin alınması.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltmesinde optimum pH ve optimum doz çalışmaları yapılmıştır.

Optimum pH'in belirlenmesi: Optimum pH'ı tesbit etmek üzere reaktör çıkışından alınan sızıntı suyu numunelerine, NH_4^+ 'a eşdeğer $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $NaH_2 \cdot PO_4 \cdot 2H_2O$ 'ın %10 fazlası ilave edilmiştir. Köpüklenmenin ve gaz çıkışının durması için 5 dk süreyle 90 dev/dak hızda karıştırılmış, minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğünü tesbit etmek için reaksiyon sonunda pH 7-9 aralığında olacak şekilde 10 N NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılmıştır.

Optimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ oranının tesbiti: Optimum pH tesbit edildikten sonra optimum $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ oranı tesbit edilmiştir. Optimum $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ oranının tesbiti için optimum pH değerinde çalışılmıştır.

Numunelerin süpernatantında pH, NH_3-N , iletkenlik, toplam çözünmüş madde (TÇM), renk, bulanıklık deneyleri yapılmıştır. Oluşan çamurun karakteristik özellikleri ile ilgili olarak; çökelmiş çamur hacmi (ÇÇH) tesbit edilmiştir.

6 DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME

6.1 İstanbul Avrupa Yakası Katı Atık Düzenli Depo Sahası Sızıntı Sularının Karakterizasyonu

İstanbul Avrupa Yakası Katı Atık Düzenli Depo Sahasından alınan sızıntı suyu numunelerinde yapılan KOİ, BOİ, TKN, NH₃-N, Top-P, AKM, Alkalinite, Cl⁻, TÇM, İletkenlik ve ağır metal analizlerinin sonuçları daha önce yapılan bazı çalışmalarla birlikte Çizelge 6.1’de verilmiştir. Kirlilik parametreleri içerisinde organik maddeler ve azot oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunurken, metallerin düşük seviyelerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1 İstanbul Avrupa Yakası düzenli depo sahası sızıntı suyu özellikleri

Parametre	İTÜ, 1995*	İSKİ, 1995*	İTU-1999*	Bu çalışma
pH	5.6-6.5	6.0	7.2-7.3	7.2-8
KOİ, (mg/l)	40000-50000	70000	21000-31600	14000-33000
BOİ ₅ , (mg/l)	21000-25000	31000	15000-19000	6600-21500
AKM, (mg/l)	-	-	560-645	480-1270
TKN, (mg/l)	325-410	1630	1345-2033	2410-2950
NH ₃ -N, (mg/l)	150-170	-	630-2010	2070-2730
Org-N, (mg/l)	205-260	-	-	30-400
Toplam P, (mg/l)	5-6	2	21-45	17-37
Krom (Cr), (mg/l)	1.3-2.3	-	-	2.13-3.42
Bakır (Cu), (mg/l)	<0.5	0.2	-	0.01-0.05
Demir (Fe), (mg/l)	100-130	-	-	44.80-58.35
Civa (Hg), (mg/l)	0.04-0.06	0.8	-	-
Çinko (Zn), (mg/l)	0.7	0.8	-	0.13-0.36
Kurşun (Pb), (mg/l)	0.08	-	-	0.05-0.08
Nikel (Ni), (mg/l)	0.9-1.3	-	-	0.39-0.78
Kadmiyum (Cd), (mg/l)	<0.2	-	-	<0.01-0.03
Alkalinite, mg/l CaCO ₃	-	-	-	10 000-19 000
Klor (Cl ⁻), mg/l	-	-	-	4500-7000
Ca ²⁺ , mg/l	-	-	-	500-700
İletkenlik (mS/cm)	-	-	-	29-33

* Rutin analiz raporları

6.2 Sızıntı Suyu Kirletici Parametrelerinin Değerlendirilmesi

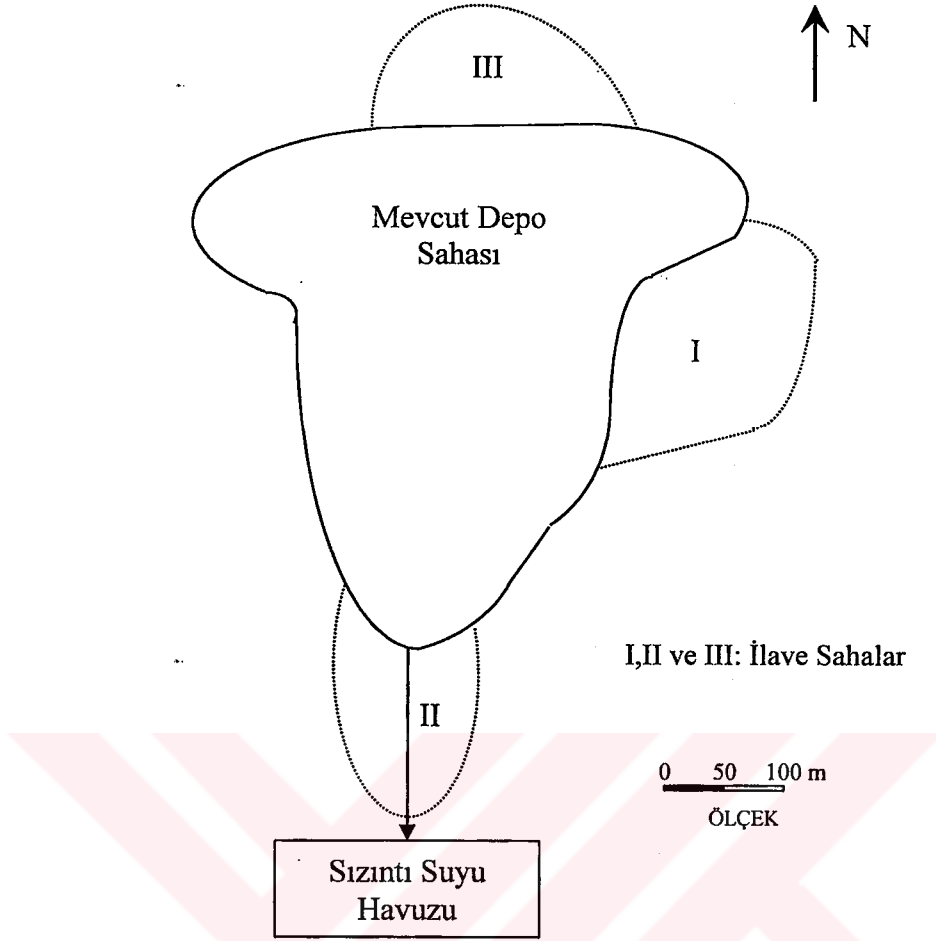
5 yıllık bir depolama geçmişine sahip olan İstanbul Avrupa Yakası Depo Sahası sızıntı suları, ihtiva ettiği yüksek kirletici konsantrasyonları itibari ile tipik genç depo sahası sızıntı sularını karakterize etmektedir. Atıkların içerisinde süzülen sular, beraberinde birçok organik ve inorganik maddeyi sürüklemesi sonucu; alıcı ortamlara artılmadan deşarj edilemeyecek özellikte sızıntı sularının oluşumuna sebep olmaktadır. Sızıntı suyu karakterizasyonunu etkileyen en önemli husus depolanan atıkların ayrışma sürecidir. Depolamadan 1 yıl sonra

yüksek konsantrasyonlardaki uçucu yağ asitleri sızıntı suyu pH'sının düşmesine sebep olabilir. Düşük pH değerlerinde metallerin çözünürlüğü arttığından genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının ağır metal konsantrasyonları yüksek olmaktadır. Kükürtün düşük pH'da iyonlaşmaması sebebiyle, sızıntı suyu agresif, istenmeyen bir kokuya sahiptir. Sızıntı sularında en belirgin kirleticiler, organik maddeler, kolloidler ve amonyumdur. Organik maddelerin esas bileşenini uçucu yağ asitleri oluşturmakla birlikte biyolojik olarak ayrışamayan makromoleküler yapıları (polimer) bir organik kısım da mevcuttur. Toplam Kjeldahl azotu ile amonyum azotu konsantrasyonunun birbirine yakın olması azot içeren organik maddelerin önemli ölçüde hidroliz olduğunu göstermektedir.

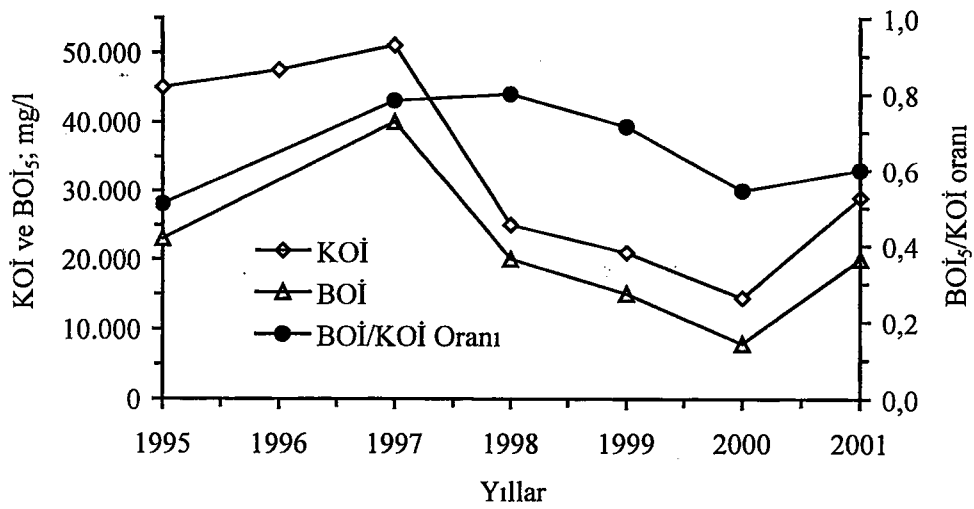
Organik Maddeler: Yaz aylarında depolanan evsel katı atıkların yüksek oranda organik madde içermesi sebebiyle sızıntı suyunun organik muhtevası yüksek iken, kış aylarında atıkların kül muhtevasından dolayı düşüktür. Sızıntı suları, yağışlardan ziyade atıkların ihtiva ettiği sudan kaynaklanması dolayısıyla sızıntı suyu miktarı yaz aylarında daha fazla iken kış aylarında ise daha az olmaktadır. Depo sahasının yeni işletmeye alınan bölümlerinde depolama yüksekliği düşük ve atık kütlesi içerisinde süzülen suların süzülme mesafesinin kısa olması sebebiyle, sızıntı suları drenaj borularına kısa sürede ulaşmakta ve sızıntı suyunun uçucu yağ asiti formunda olan organik muhtevası yüksek olmaktadır. Depolama yüksekliğinin artması ile atık içerisindeki suyun drenaj borularına ulaşması da gecikmektedir. Bu gecikme sızıntı suyu içerisindeki organiklerin kararlı hale gelmesini sağlamaktadır.

Odayeri katı atık depo sahası sızıntı sularında 1995 yılından 2000 yılına kadar yapılan KOİ ve BOİ analizleri sonuçları yıllık olarak Şekil 6.2'de, Eylül 2000-Şubat 2002 dönemindeki KOİ ve BOİ ölçümleri ise Şekil 6.3'de verilmiştir. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'e göre 1995'ten 2000 yılına kadar sızıntı suyunun KOİ değerinin 40.000-50.000 mg/l seviyesinden 10.000-20.000 mg/l seviyesine kadar düştüğü, ancak 2001 yılı başından itibaren KOİ konsantrasyonunun artmaya başladığı görülmektedir. Şekil 6.1'de verilen ilave sahalardan birinin işletmeye alınması ile bu sahadan daha konsantre kirleticilerin mevcut sızıntı suyuna karışarak KOİ değerlerinin yükselmesine sebep olduğu söylenebilir. Depolamanın hemen akabinde biyolojik olarak kolay ayrışabilen organik madde fraksiyonu yüksek olduğundan BOİ/KOİ oranı yüksek, zamanla depolanan katı atığın kararlı hale gelmesi dolayısıyla bu oran azalma eğilimine girmektedir.

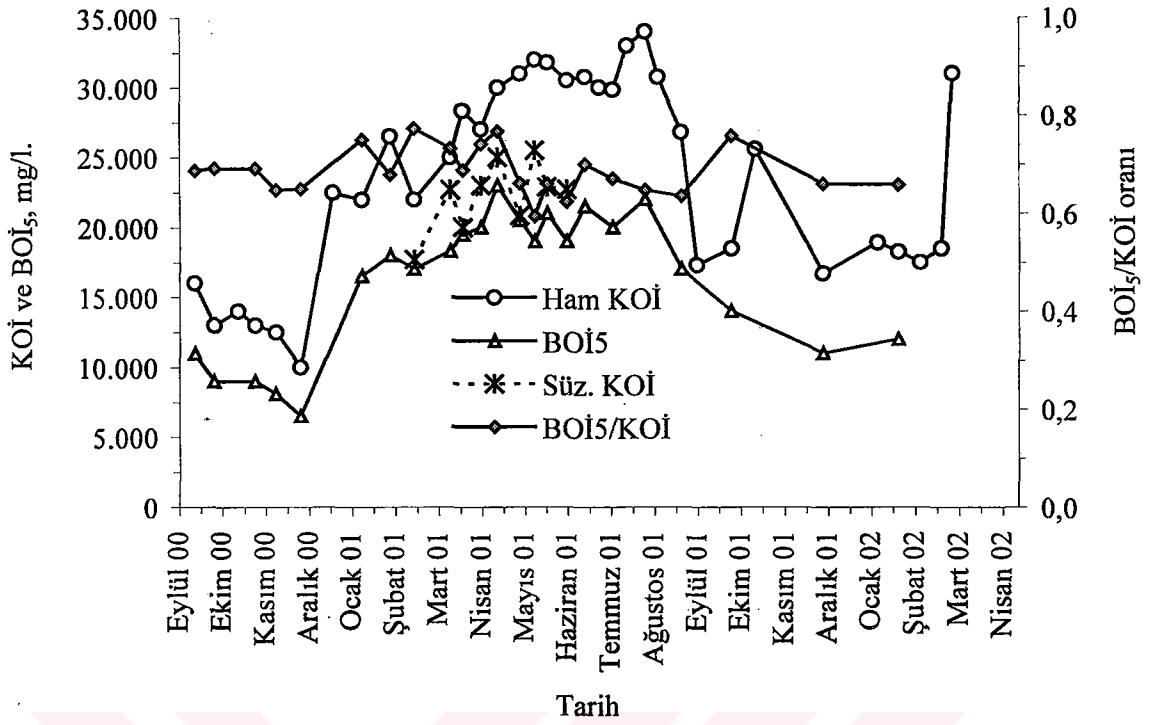
Sızıntı suyunda yapılan UYA ölçümlerinde bütirikasitin yüksek konsantrasyonlarda olduğu tesbit edilmiştir (Şekil 6.5). Bu yüksek bütirikasit konsantrasyonu atıkların, ayrışma sürecinin başlangıç aşamasında olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.1 1995 yılı itibariyle depolamanın yapıldığı mevcut depo sahası ve geri devir test alanı (Özkaya 2001)



Şekil 6.2 1995-2001 yıllarında sızıntı suyu KOİ-BOİ konsantrasyonu ve BOİ/KOİ oranının değişimi



Şekil 6.3 2000-2002 yıllarında sızıntı suyunun KOİ ve BOİ konsantrasyonları.

Alkalinite: Odayeri depo sahası sızıntı suları için toplam alkalinite 10 000-19 000 mg/l CaCO_3 aralığında tesbit edilmiştir. Evsel atıksu arıtma çamurlarında bile alkalitenin 6 000-8000 mg/l CaCO_3 arasında olduğu göz önüne alınırsa bu değer oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

6.3 Sızıntı Sularının YAÇY Anaerobik Reaktörde Arıtımı

6.3.1 Reaktörün Devreye Alınması

Devreye alma süresini kısa tutmak için reaktör 7 l kadar granül çamur ile doldurulmuştur. Sızıntı sularının içerdiği ağır metal ve amonyak azotu gibi toksik bileşenler, reaktörün devreye alınmasını zorlaştırır. Devreye alma süresi birbiri ile etkileşim halinde olan biyolojik, kimyasal ve fiziksel birçok parametreye bağlıdır. Sızıntı suyunun kompozisyonu, kuvvetliliği, aşının aktivitesi ve adaptasyonu; sıcaklık, pH nütrient ve iz element içeriği gibi çevresel parametreler; yükleme hızı, bekletme süresi, reaktör yapısı ve karışım gibi işletme parametreleri devreye almada etkili hususlardır.

İyi bir aşının çökeltme özelliğinin iyi, metanojenik aktivitesinin yüksek ve yapısının granular olması gerekir. En iyi aşı, benzer atıksuyu arıtan başka bir reaktörden alınan granular çamur

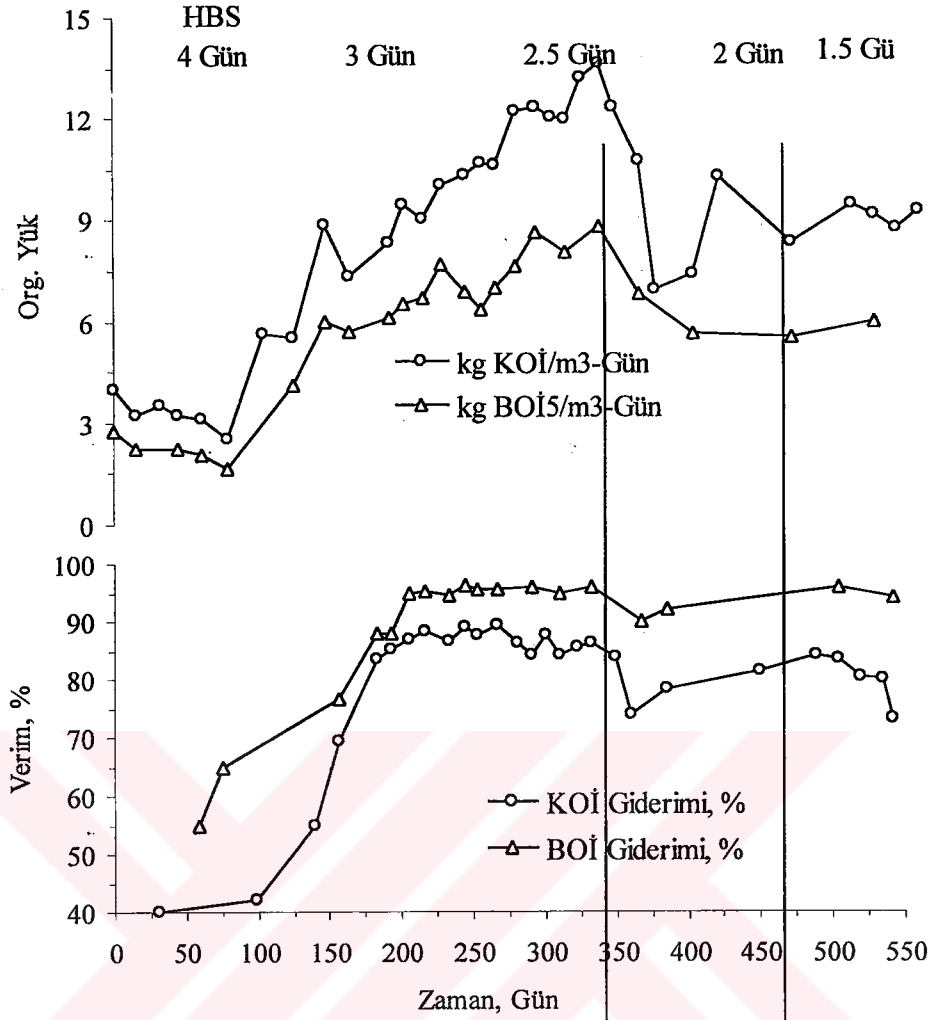
olmasına rağmen, bunu elde etmek zordur. Granül boyutu ve yoğunluğu kontrol edilemediğinden, anaerobik reaktörlerin devreye alınmasında granül oluşumu sınırlayıcı bir parametredir.

YAÇY reaktör içki sanayii atıksularını arıtan bir reaktörden alınan aşılı ile aşılantılmıştır. Metan üreten bakterilerce hayli zengin olan aşılı çamurunun oldukça kararlı halde granüller olduğu gözlenmiştir. Reaktör 7 l kadar granül ile doldurulduktan sonra aynı atıksu ile 2-3 gün daha beslenmiş ve başlangıçta 200-500 ml/gün ham sızıntı suyu seyreltmeden beslenerek alıştırma safhası başlatılmıştır. 4 günlük hidroluk bekletme süresinde reaktörün 4-5 ayda devreye girdiği tesbit edilmiştir. Alıştırma safhasında arıtılmış sızıntı suyunda uçucu yağ asitleri içerisinde sadece propiyonik asit gözlenmiştir.

6.3.2 Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımında Etkili İşletme Parametreleri ve Arıtma Verimi

Çalışma süresince tatbik edilen organik yükün zamanla değişimi Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Sızıntı suyunun KOİ ve BOİ konsantrasyonlarındaki salınımlardan dolayı, çalışmanın 350-500. günlerinde hidroluk bekletme süresi düşürülmesine rağmen organik yük 9 kg KOİ/m³-gün mertebesinde kalmıştır. Hidroluk bekletme süresinin 2,5 gün olduğu 250-350. günlerde reaktör performansında bir düşme gözlenmemiştir. Ancak organik yükün 12 kg KOİ/m³-gün değerini aştığı 325. günde KOİ ve BOİ₅ giderme veriminde düşme gözlenmiştir. Buradan, mezofilik şartlarda çalıştırılacak bir reaktöre verilebilecek maksimum organik yükün 12 kg KOİ/m³-gün olduğu söylenebilir.

Şekil 6.5'de, asetik (C2), propiyonik (C3), Bütrik (C4), iso-valerik (Ci5) ve valerik (C5) asit konsantrasyonları ham sızıntı suyu ve reaktör çıkışından alınan numuneler için gösterilmiştir. Ham sızıntı suyunda en fazla asetik ve bütrik asit bulunurken, reaktör çıkışında toplam UYA konsantrasyonu 100 mg/l KOİ'ye eşdeğer konsantrasyondan daha düşük değerler almıştır. Sızıntı suyunun KOİ değerinin 20000-30000 mg/l arasında değiştiği göz önüne alınırsa uçucu yağ asitlerinden ileri gelen KOİ değeri toplam KOİ'nin 1/3~1/4'ü kadardır. Arıtılmış sızıntı suyunda bu değer reaktörde işletme problemi olmadığı zamanlarda 1/15~1/40 arasında değişmektedir.

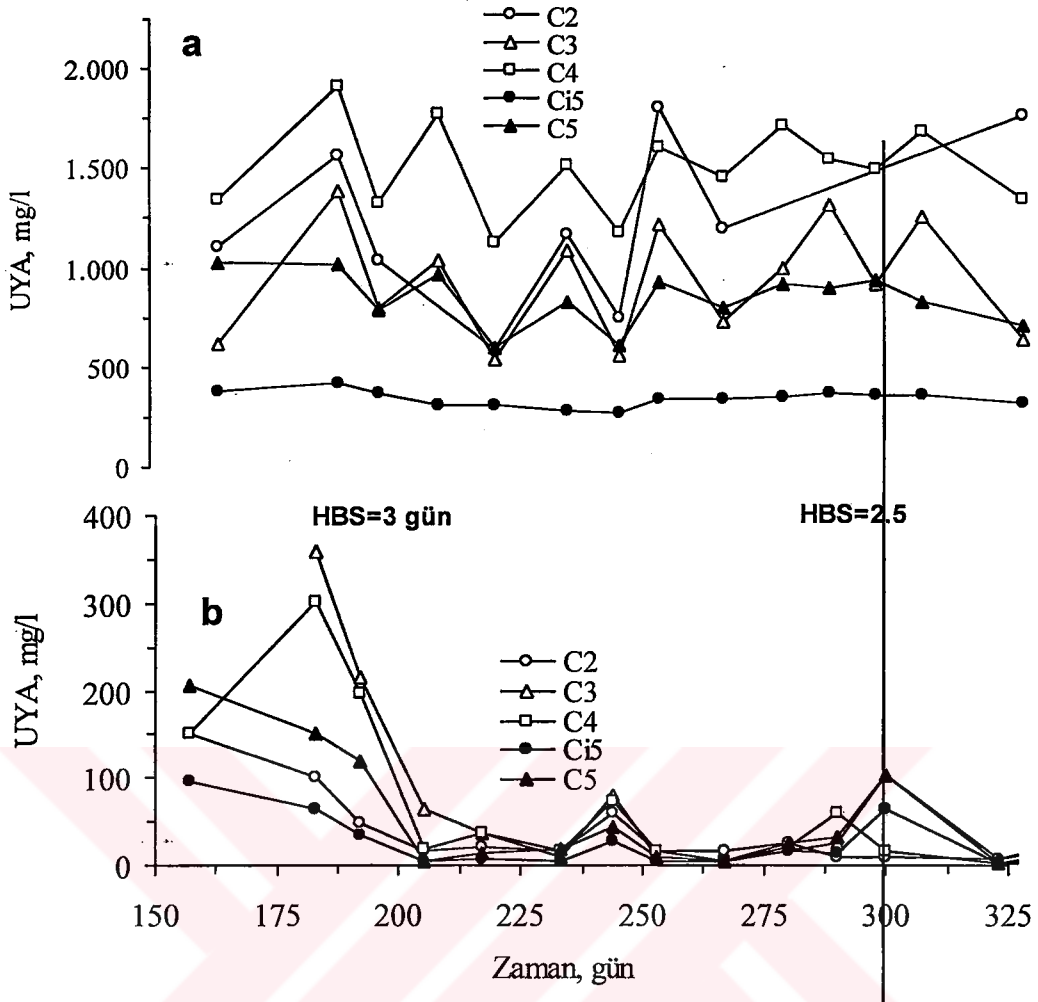


Şekil 6.4 Çalışma süresince tatbik edilen organik yük ve KOİ - BOİ₅ giderme verimleri

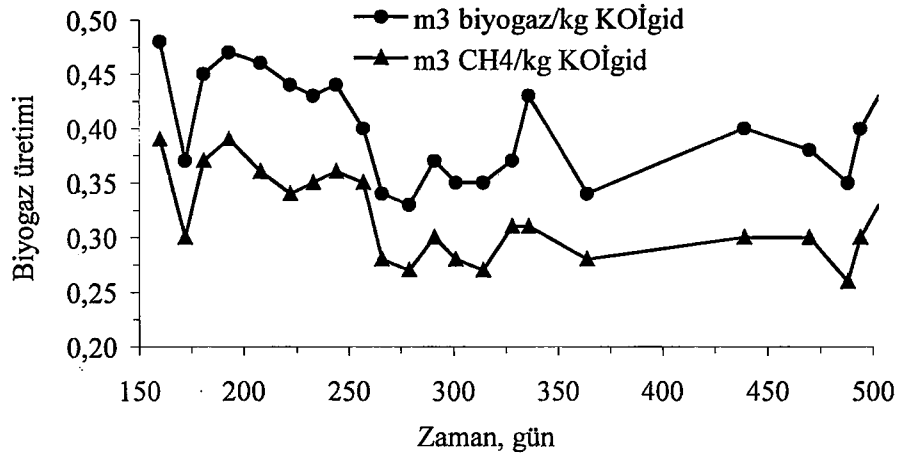
Reaktör yüksekliği boyunca UYA konsantrasyonundaki değişim Şekil 6.7'da gösterilmiştir. Buna göre UYA'lerinin önemli bir kısmı reaktörün alt kısımlarında giderilirken, üst kısımlara doğru UYA konsantrasyonu azalmaktadır.

Üretilen biyogazın %20-23'ü CO₂'ten ibaret olup, giderilen KOİ başına açığa çıkan biyogaz ve metan miktarları Şekil 6.8'de verilmiştir. Biyogaz üretimi 0.37-0.47 m³/KOİ_{gid.} aralığında, metan üretimi 0.3-0.37 m³/KOİ_{gid.} aralığında değişmektedir.

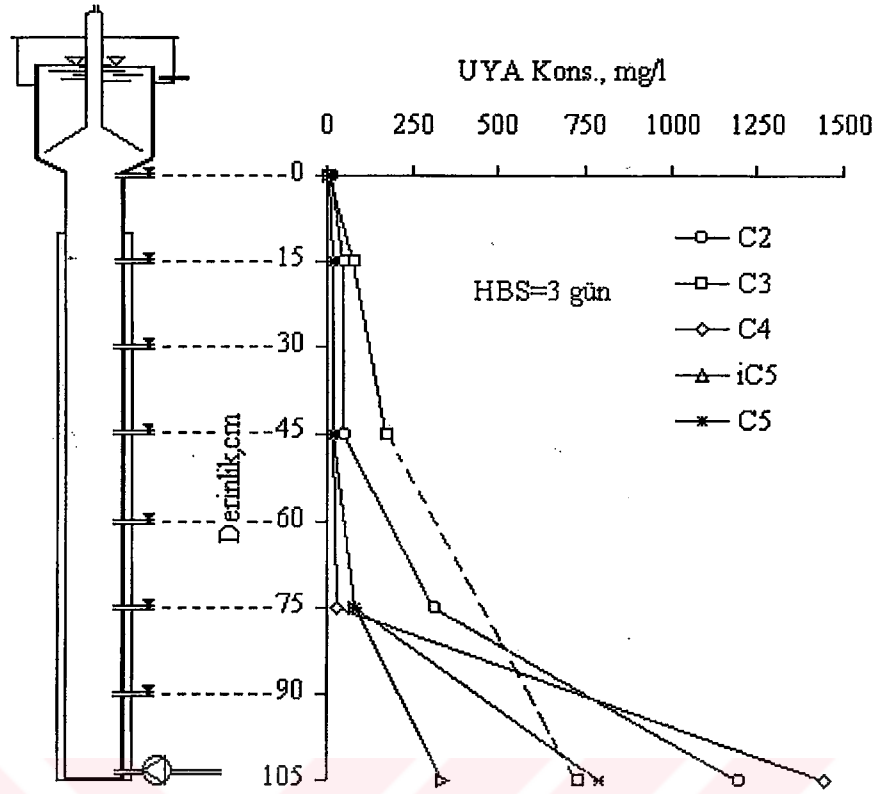
Üretilen biyogazın %20-23'ü CO₂'ten ibaret olup, giderilen KOİ başına açığa çıkan biyogaz ve metan miktarları Şekil 6.8'de verilmiştir. Biyogaz üretimi 0.37-0.47 m³/KOİ_{gid.} aralığında, metan üretimi 0.3-0.37 m³/KOİ_{gid.} aralığında değişmektedir.



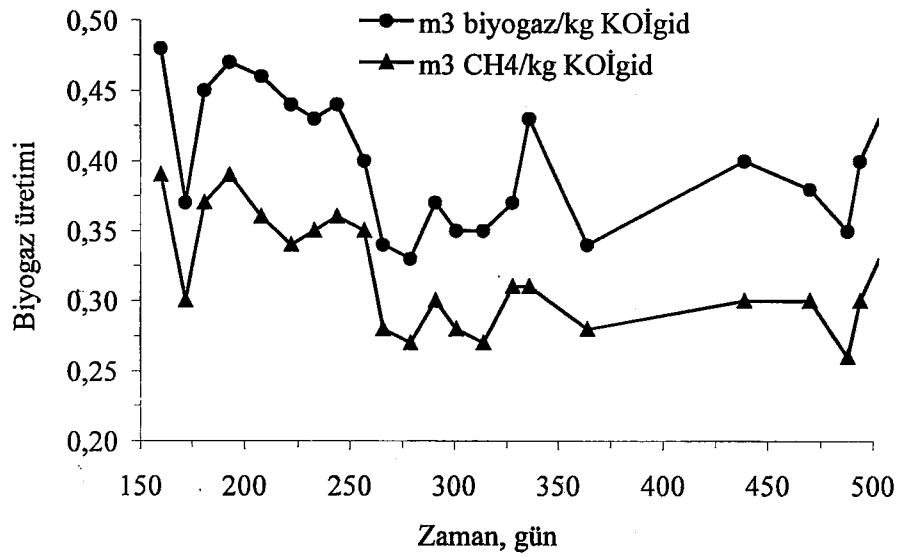
Şekil 6.5 Sızıntı suyundaki UYA konsantrasyonları;
a: Ham sızıntı suyu, b: Aritılmış sızıntı suyu



Şekil 6.6 Giderilen KOİ başına oluşan biyogaz ve metan miktarları.

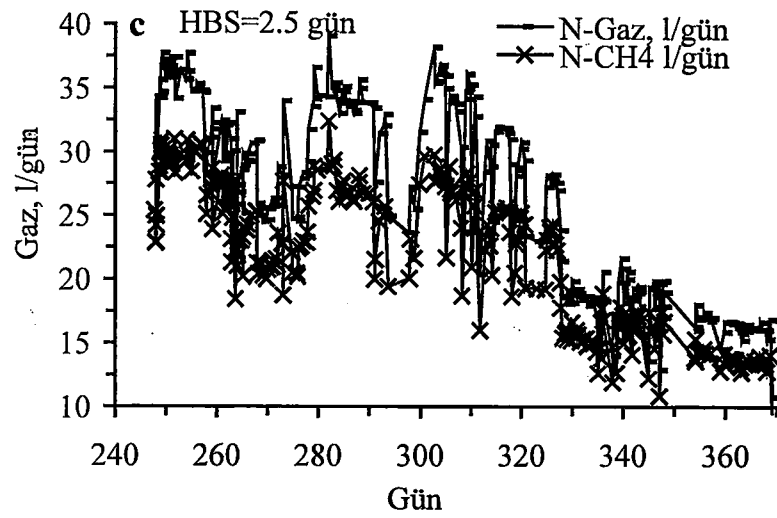
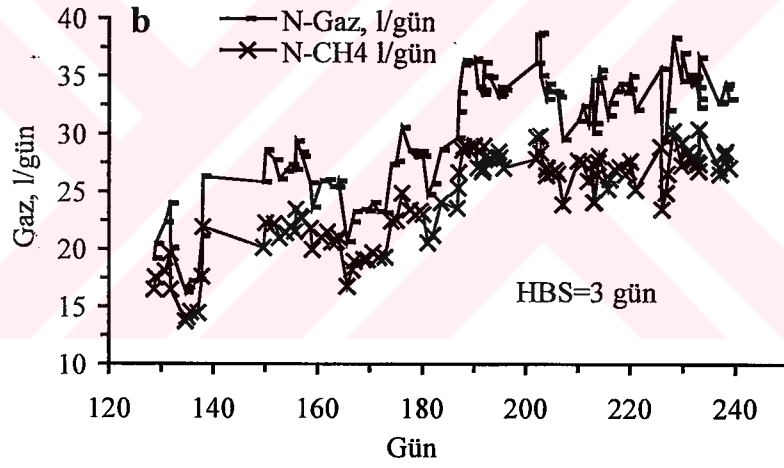
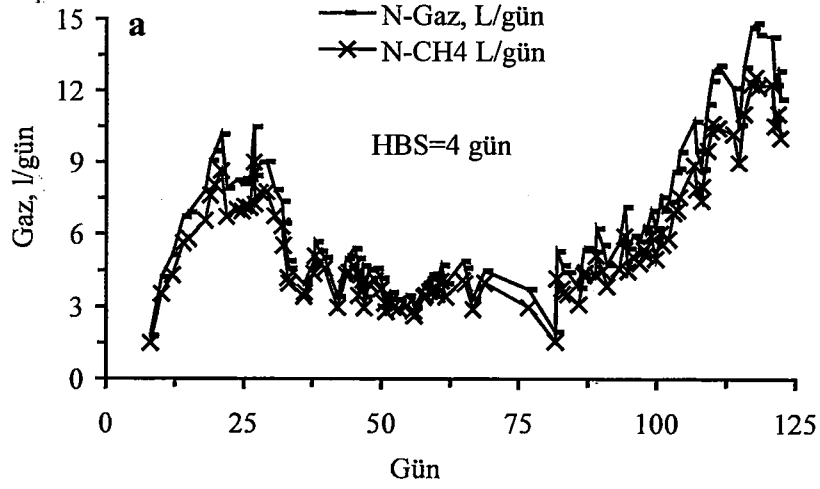


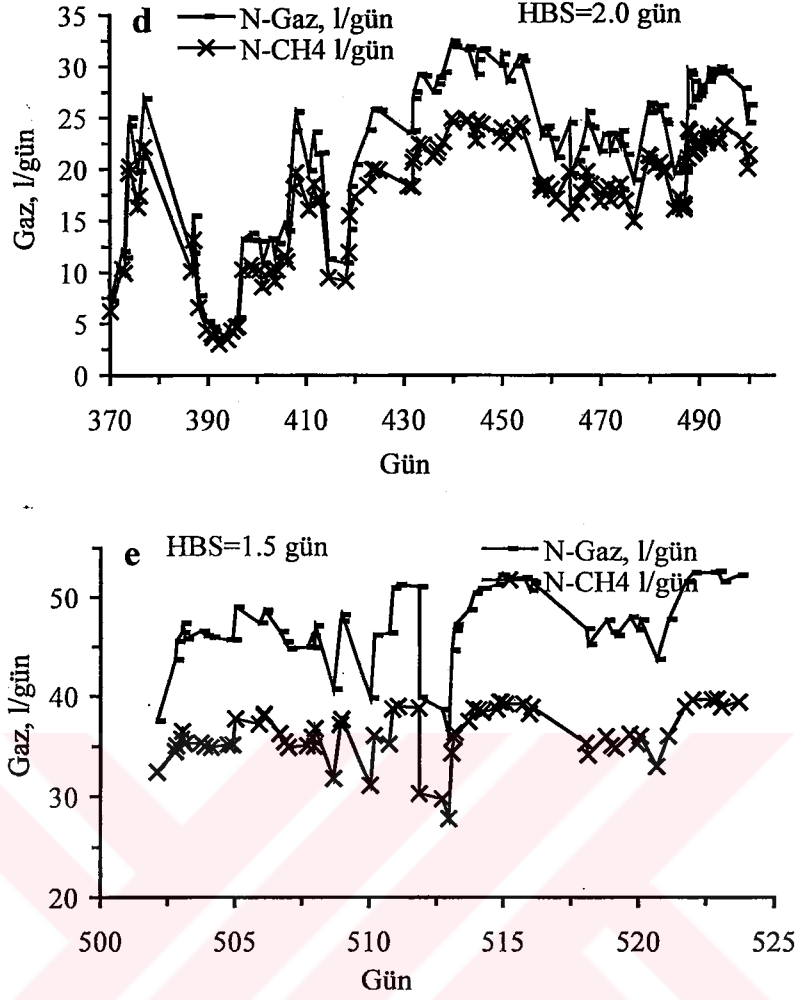
Şekil 6.7 Reaktör derinliği boyunca UYA değişimi.



Şekil 6.8 Giderilen KOİ başına oluşan biyogaz ve metan miktarları.

Farklı hidrolik bekletme sürelerinde açığa çıkan biyogaz ve metan miktarları Şekil 6.9'de verilmiştir. Reaktör sıcaklığında ya da besleme sisteminde bir problem olmadıkça biyogaz debisinin değişmediği ve reaktör performansının biyogaz debisinden takip edilebileceği tesbit edilmiştir.

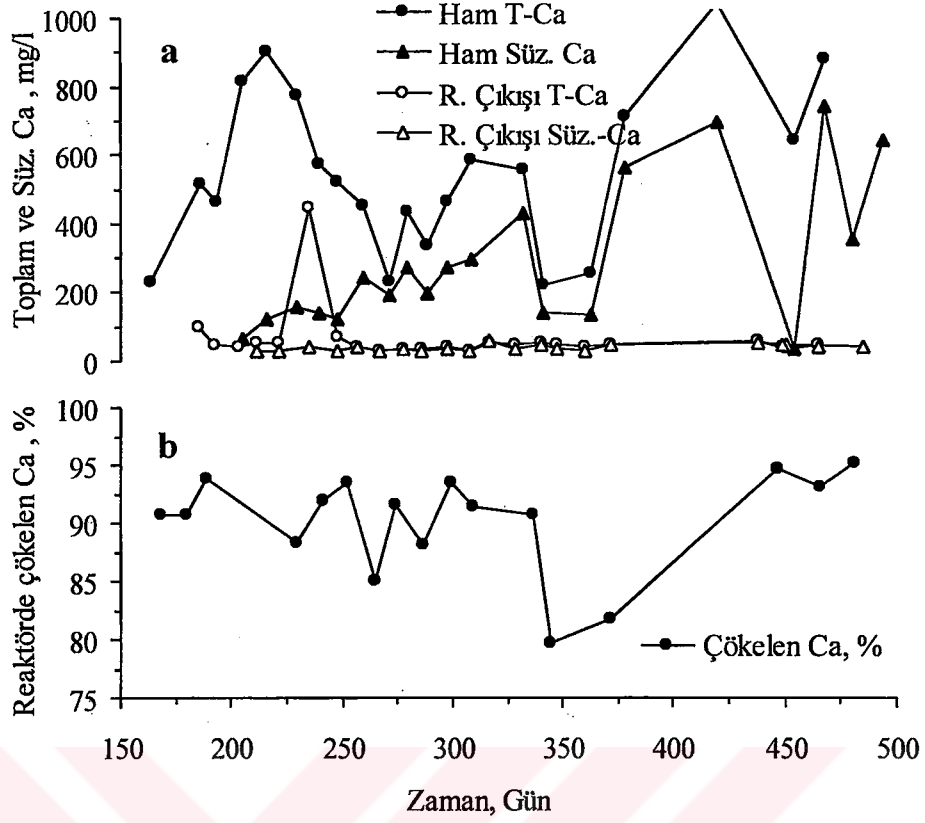




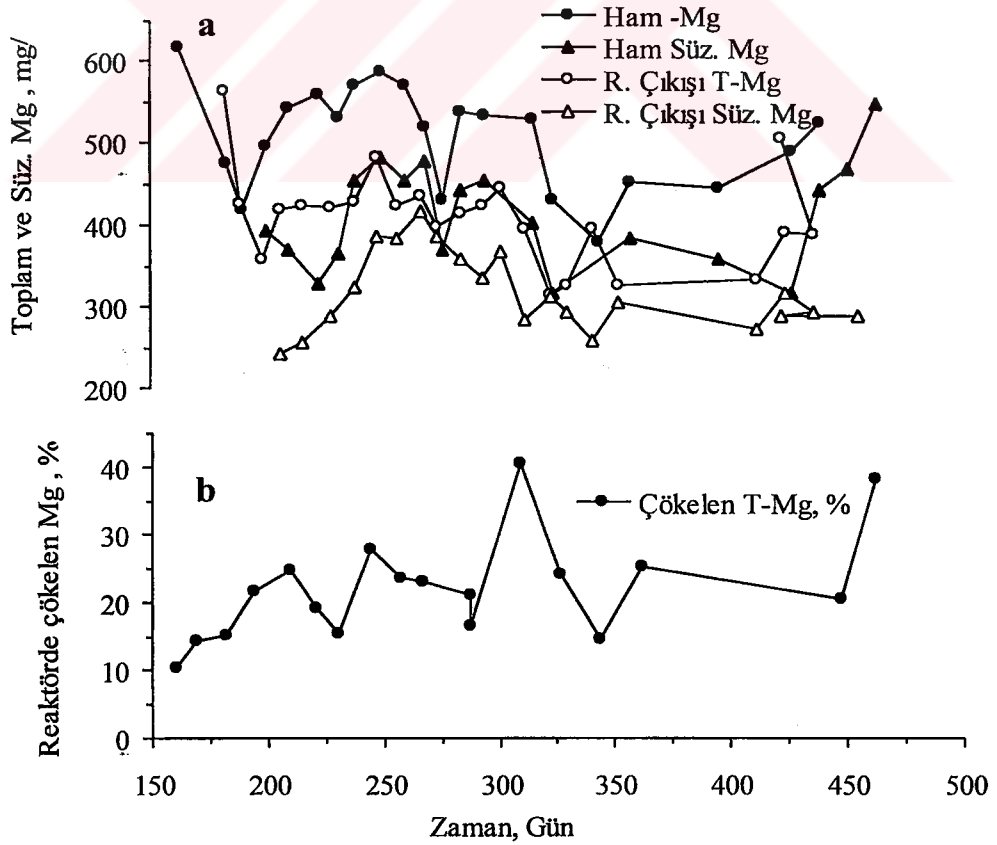
Şekil 6.9 Çalışmanın değişik safhalarında reaktörde üretilen biyogaz ve metan debileri

6.3.3 Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımında İnorganik birikme

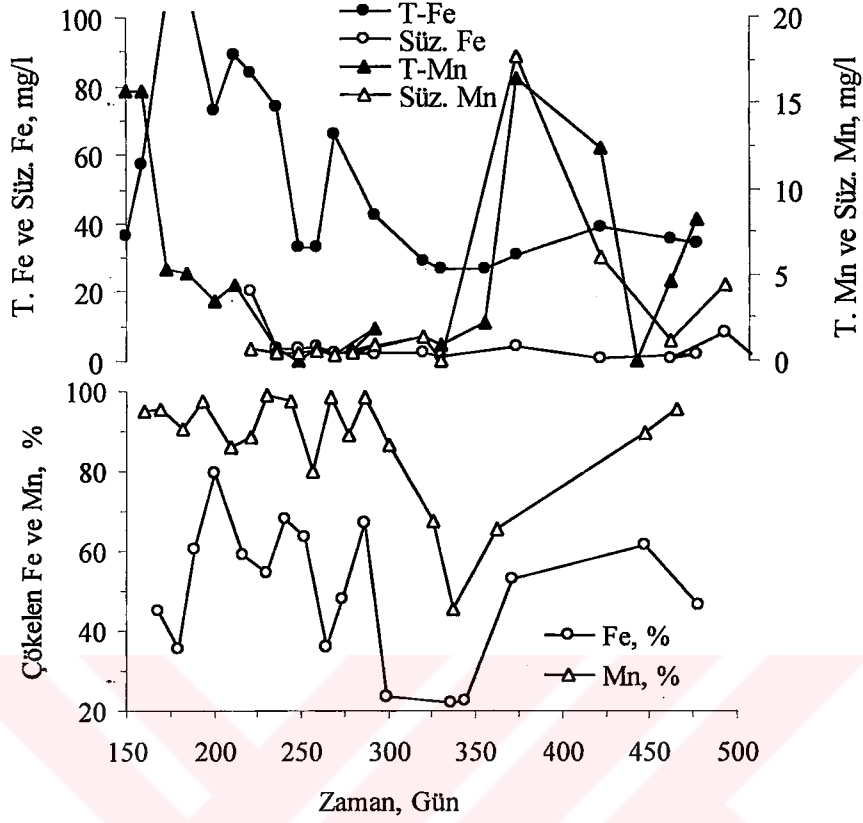
Reaktörün işletme sıcaklığı 35°C olduğu için CaCO_3 önemli oranda çökerek reaktör içerisinde birikmektedir. Şekil 6.10'dan kalsiyumun %85-95'inin reaktör içerisinde biriktiği söylenebilir. Reaktör çıkışında toplam kalsiyum ile filtre edilebilenler birbirine çok yakın olmasına rağmen, ham sızıntı suyunda toplam ile filtre edilebilenler arasında önemli bir farklılık vardır. Şekil 6.11'dan de görüldüğü üzere Mg %15-25 mertebesinde reaktörde çökmektedir. Sızıntı suyunun fosfat konsantrasyonu 20-30 mg/l mertebesinde olduğu için $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu yüksek olmasına rağmen magnezyumun $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olarak çökelemez. Çökeltme potansiyeline sahip diğer bileşenlerden Fe % 40-60, Mn ise % 90 oranında reaktörde birikerek giderilmektedir (Şekil 6.12). Çizelge 6.2'de reaktörde biriken bileşenler toplu olarak verilmiştir.



Şekil 6.10 Ham sızıntı suyundaki (a) toplam ve süzölmüş Ca ile (b) reaktörde çöken yüzdesi.



Şekil 6.11 Ham sızıntı suyundaki (a) toplam ve süzölmüş Mg ile (b) reaktörde çöken yüzdesi.



Şekil 6.12 Ham sızıntı suyundaki Fe ve Mn ile reaktörde biriken yüzdeleri.

Çizelge 6.2 Sızıntı sularının anaerobik arıtımında inorganik çökeltme miktarları

Toprak Alkali Metaller	Blakey ve Cossu, (1998),			Bu Çalışma	
	Ham mg/l	Kon., % giderilen (10 °C)	% giderilen (25 °C)	Ham Kon., mg/l	% giderilen (35 °C)
Ca	720	68	86,8	250-900	85-90
Mg	-			420-600	15-25
Na				2500-3200	-
K				1600-2300	-
Li				1-1.3	-
Ağır Metaller, mg/l					
Fe	90	96	97,8	30-100	30-65
Mn	4	86,8	93,8	5-25	90-98
Zn	0,46	77,8	77,8	0.5-1.3	10-25
Cr				0.7-1.0	40-50
Ni	0,1	<0,1 mg/l	<0,1 mg/l	1.2-1.7	10-15
Cd	0,01	<0,01 mg/	<0,01 mg/	0.06-0.1	-
Co				0.2-0.6	-
Cu	0,04	<0,02 mg/	<0,02 mg/	0.2-0.8	-
Pb				0.2-0.4	-

6.3.4 Anaerobik Arıtma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Anaerobik arıtma sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde aşağıdaki hususlar vurgulanabilir.

- Raktör, devreye alınma safhasında 4 günlük hidrolik bekletme süresinde işletilmiş ve organik yük $2-5 \text{ kg KOI/m}^3\text{-gün}$ civarında tutulmuştur. Devreye alma sürecinde ham sızıntı suyunun KOİ'si $10\ 000-15\ 000 \text{ mg/l}$ mertebesinde olmasına rağmen KOİ giderme verimi %50'nin altında kalmıştır. Hidrolik bekletme süresinin 3 güne düşürüldüğü 125-250. günlerde sızıntı suyunun KOİ değerinin tedrici olarak artmasıyla organik yük $7-10 \text{ kg KOI/m}^3\text{-gün}$ civarına yükselmiş ve çalışmanın 200. gününde %90 KOİ, %95 BOİ₅ giderme verimine ulaşılmıştır. Çalışmanın 325. gününde organik yükün $12 \text{ kg KOI/m}^3\text{-gün}$ değerini aşmasıyla KOİ giderme verimi %85-90 mertebesinde %75'e kadar gerilemiştir. 380. günden sonra hidrolik bekleme süresi 2 güne düşürülmesine rağmen sızıntı suyunun KOİ'si 30.000 mg/l mertebesinde 20.000 mg/l mertebesine düştüğü için organik yük $8-10 \text{ kg KOI/m}^3\text{-gün}$ değerinde kalmış ve KOİ giderme verimi %80 civarında gerçekleşmiştir.
- BOİ₅/KOİ oranı 0.7 civarında ve KOİ'si $15\ 000-30\ 000 \text{ mg/l}$ mertebesinde olan sızıntı sularının anaerobik arıtmında, reaktör çıkışında $3000-3500 \text{ mg/l KOİ}$, $830-1100 \text{ mg/l BOİ}_5$ değerlerinden daha düşük çıkış organik madde konsantrasyonları elde edilememiştir. Çıkış KOİ ve BOİ₅ konsantrasyonları ham sızıntı suyunun kuvvetliliğinden bağımsız olarak hemen hemen aynı değerlerde kalmıştır. Anaerobik arıtılmış sızıntı suyunda yapılan humik madde deneyinde, humik maddelerin 600 mg/l C seviyesinde olduğu belirlenmiştir (Humik madde deneyi bir adet numunede yapıldığı için sonuçları verilmemiştir). 600 mg/l C seviyesindeki humik maddelerin KOİ değerinin 1600 mg/l KOİ 'ye eşdeğer olduğu göz önüne alınırsa, arıtılmayan kısmın yarısı humik maddelerden ileri gelmektedir. Arıtılmayan kısmın diğer bileşenleri koloidal maddeler, reaktörden kaçan mikroorganizmalar ve ayrışmanın ara ürünleri olarak sayılabilir.
- Reaktörün 3 günlük hidrolik bekletme süresinde çalıştırıldığı dönemde uçucu yağ asitlerinin reaktör yüksekliği boyunca dağılımı incelendiğinde reaktörün en aktif kısmının alt bölümleri olduğu tesbit edilmiştir. Propiyonik asit besleme noktasının 30 cm yukarısında ham sızıntı suyundakine göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer organik asitlerin konsantrasyonları düşerken propiyonik asitin artmasının sebebi propiyonik

asitin ara ürün olarak birikmesi ve propiyonik asitin diğer asitlere göre yavaş ayrışmasıdır.

- Hidrolik bekletme süresi azami 2 gün olmalıdır. KOİ değerinin yüksek olduğu dönemlerde reaktörü emniyetli şekilde işletebilmek için hidrolik bekletme süresinin en az 2.5 gün olması tavsiye edilir.
- Anaerobik arıtma $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminde etkili değildir. Ham sızıntı suyundaki 2400-3000 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu aynı seviyede çıkmaktadır. pH 7.5-8.0 seviyelerinde $\text{NH}_3\text{-N}$ 'undan kaynaklanan toksik etki gözlenmemiştir. TP sızıntı suyunda 15-45 mg/l mertebesindedir. KOİ/N/P dengesi açısından azotun fazlası olmasına rağmen fosfor oldukça düşüktür. Ancak anaerobik arıtma performansını olumsuz şekilde etkileyecek düzeyde fosfor eksikliği ile karşılaşılmamıştır.
- Reaktörde üretilen birim gaz debisi aynı hidrolik bekletme süresi ve organik yük için hep aynı seviyede olduğundan, gaz debisi takip edilerek reaktörün performansı kontrol edilebilir. Biyogazın hacimce %21-24 seviyelerinde CO_2 içerdiği tesbit edilmiştir. Arazi şartlarında CO_2 yüzdesinin laboratuvar şartlarına göre %2-3 daha yüksek, %25 mertebesinde, çıkabileceği tahmin edilmektedir.
- Reaktörde biriken başlıca metallerin sızıntı suyundaki konsantrasyonları, kalsiyum için 400-700 mg/l, magnezyum için 350-550 mg/l demir ve mangan için ise sırasıyla 50-100 mg/l ve 2-15 mg/l mertebesinde değişmektedir. Reaktör 35 °C'de çalıştırıldığından, kalsiyum %85-95, magnezyum % 15-25, demir %40-70 ve mangan da % 90 mertebesinde reaktörde sürekli birikmektedir. Sodyum ve potasyum tuzlarının çözünürlüğü yüksek olduğundan bu tuzlarda birikme tesbit edilmemiştir.

6.4 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çökeltme yöntemiyle amonyum giderimi

Sızıntı sularının yüksek konsantrasyonlarda içerdiği amonyumu, magnezyum amonyum fosfat [$\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **struvit**] şeklinde kendiliğinden çökelebilen kristal kompleks oluşumunu sağlayarak gidermek mümkündür. Bu çalışmada $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar şu başlıklar altında toplanabilir:

- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın minimum çözünürlüğü için optimum pH değerinin tesbiti,
- Optimum pH değerinde optimum magnezyum ve fosfat dozunu belirlenmesi,
- Sabit NH_4/PO_4 oranı için magnezyumun kalan bileşenler üzerindeki etkisi,

- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bileşenlerinin çözünürlüğünün pH ile değişimi,
- Magnezyum kaynağı olarak $MgCO_3$ kullanımının araştırılması,
- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürme prosesinin ekonomik değerlendirilmesi.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürme yöntemiyle NH_3-N giderimi için YAÇY reaktörün 2,5 gün HBS (~12 kg KOİ/m³-gün) ile çalıştığı dönemde reaktör çıkışından alınan numunelerde NH_3-N giderimi araştırılmıştır. Çalışılan numunenin karakterizasyonu Çizelge 6.3'da verilmiştir.

6.4.1 MAP prosesini etkileyen faktörler

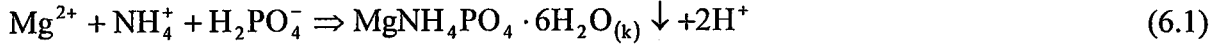
MAP prosesi başlıca iki işletme parametresine bağlıdır. Bunlar; (1) magnezyum, amonyum ve fosfat molar oranı ile (2) ortamın pH değeridir. Sıcaklığın $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğüne etkisi, çözülmüş nütrient konsantrasyonuna ve pH'ya göre oldukça azdır (Webb ve Ho 1992).

Kristalleşmesinin gerçekleşebilmesi için $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bileşenlerinin çözülmüş formda bulunmaları gerekir. Fosfatın PO_4^{3-} formunda olabilmesi için ortamın alkali olması gerekir.

Çizelge 6.3 YAÇY reaktörün 2,5 gün HBS (10-13 kg KOİ/m³-gün) ile çalıştığı dönemde $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesi için reaktör çıkışından alınan numunenin karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon
<i>Fiziksel parametreler</i>	
Renk	2080 Hazen (koyu kahverengi)
Koku	Amonyak kokusu
pH	8,3
İletkenlik, mS/cm	32
Bulanıklık, NTU	3 190
<i>Kimyasal parametreler</i>	
Toplam KOİ, mg/l	3 400
Çöz. KOİ, mg/l	2 300
BOİ ₅ , mg/l	1 100
NH_3-N , mg/l	2 600
T-P, mg/l	27
Alkalinite, mg/l $CaCO_3$	14 000
Klorür, mg/l	4 750
Potasyum, mg/l	1 850
Sodyum, mg/l	2 600
Kalsiyum, mg/l	50
Magnezyum, mg/l	370
Demir, mg/l	17
Mangan, mg/l	0.9

Optimum pH: 250 ml sızıntı suyu içerisindeki NH_4^{+} 'u çöktürecek stokiometrik miktarın %10 fazlası kadar $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildiğinde, başlangıçta 8,1 civarında olan pH'nın, (6.1) reaksiyonuna göre 5,3 seviyelerine kadar gerilediği tesbit edilmiştir. pH'nın



düşmesinde kullanılan kimyasal maddelerin (Merck KGaA $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 203,3 g/mol %5'lik çözeltisi pH=4,5-7 ve Riedel-de Haën GmbH $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 156,01 g/mol, 20 °C'de %5'lik çözeltisi pH=4,2-4,5) pH değerlerinin düşük olması da etkili olmaktadır. Bu düşük pH'da hemen hemen hiç kristal oluşumu gözlenmemiş ve $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 1000 mg/l mertebesinde oldukça yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Bu pH düşmesi sebebiyle aşırı gaz çıkışı ve gaz çıkışının da etkisiyle aşırı köpüklenme gözlenmiştir.

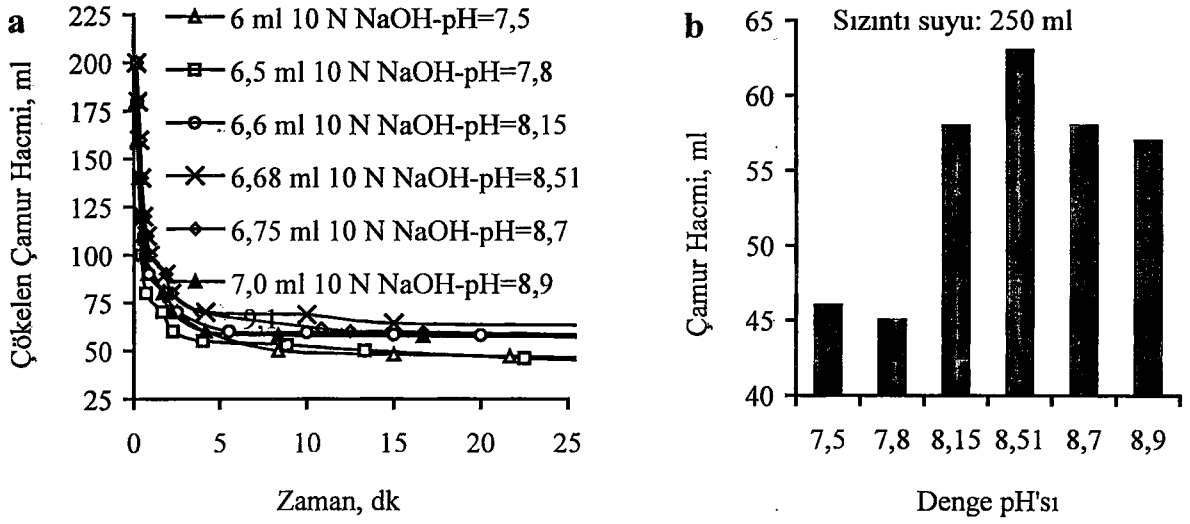
Kimyasalların ilave edilmesinden sonra 5 dk 90 dev/dak hızda karıştırarak köpüklerin sönmesi ve gaz çıkışının durmasından sonra pH ayarlaması için gerekli miktarda 10 N NaOH ilave edilmiştir. Optimum pH'nın tesbit edilmesinde kullanılan kimyasalların miktarları Çizelge 6.4'te verilmiştir. NaOH ilavesinden sonra pH'nın yükseltilmesiyle birlikte $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin birkaç saniyede oluştuğu görülmüştür. Stratful vd. (2001) de, 1 dk'lık reaksiyon süresi sonunda $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oluşumunun %96 oranında tamamlandığını belirtmişlerdir.

Çizelge 6.4 Denge durumundaki farklı pH değerleri için 250 ml sızıntı suyuna ilave edilen kimyasallar

Kap No	Dengedeki pH	İlave edilen 10 N NaOH, ml	İlave edilen $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g+g)	$\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ molar oranı
#1	7,50	6,00		
#2	7,80	6,50		
#3	8,15	6,60	11,864+9,118	1,1/1/1,1
#4	8,51	6,68		
#5	8,70	6,75		
#6	8,90	7,00		

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristali ardışık iki safhada gerçekleşir: çekirdekleşme ve oluşan çekirdeklerin gelişmesi. Oluşan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin çökeltme özelliklerinin oldukça iyi olduğu, karışımın çökelmeye bırakılmasının akabinde kristallerin hızla çökmeye başladığı ve 15-20 dk sonra sıkışmanın iyice azaldığı gözlenmiştir. Arakesit yüksekliğine göre farklı pH değerleri için zamanla çökelmiş çamur oluşumu ve 25 dk'lık çökeltme süresi sonunda oluşan çamur hacimleri Şekil 6.13'de gösterilmiştir. Çalışılan sızıntı suyu hacminin

250 ml olduğu göz önüne alınırca oluşan 50-60 ml civarındaki çamur hacminin oldukça fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 6.13 Farklı pH değerleri için (a) arakesit yüksekliğine göre çamur oluşum hızı; (b) denge durumunda çökelmiş çamur hacimleri

Molar oran cinsinden $Ca/Mg < 2$ olduğu zaman oluşan kristallerin %95'ten fazlası $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ şeklindedir. Ham sızıntı suyunda kalsiyum konsantrasyonu 250-750 mg/l, magnezyum konsantrasyonu ise 400 mg/l mertebesinde değişirken, 35 °C'de anaerobik olarak arıtılmış sızıntı suyunda kalsiyum konsantrasyonu 100 mg/l'nin altına düşmekte, magnezyum konsantrasyonu ise reaktör çıkışında %15-25 arasında azalmaktadır. Ham sızıntı suyunda en fazla 1 civarında olabilen Mg/Ca molar oranı, arıtmadan sonra 5-6 değerine kadar yükselebilmektedir. Bu yüksek Mg/Ca molar oranına bir de NH_3-N 'una eşdeğer magnezyumun ilave edildiği göz önüne alınırca çöken çamurun hemen tamamının $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallerinden kaynaklandığı söylenebilir. Diğer taraftan, Mg/Ca molar oranı 0.25'in altına düştüğünde hidroksi apatit [$Ca_5(PO_4)_3 OH$] ile $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ miktarı birbirine eşit olabilir (Battistoni vd., 1998).

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleşmesinde, bileşenlerin konsantrasyonlarının yanında en etkili parametrelerin başında pH gelmektedir. pH'ın kalan PO_4-P ve NH_3-N konsantrasyonlarına etkisi Şekil 6.14'te gösterilmiştir. Buna göre minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğünün pH 8,5 civarında olduğu görülmektedir. Başka araştırmacılar da sızıntı sularından $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltmesi ile amonyum gideriminde minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ özünürlüğünün pH 8,5 civarında olduğunu vurgulamışlardır (Rettmer, 1991 ; Li vd., 1999;

Münch ve Barr, 2001) (Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6). Çizelge 6.5’de farklı pH değerleri için $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ’ın şartlı çözünürlük çarpımları verilmiştir.

Çizelge 6.5 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ’ın farklı pH değerleri için şartlı çözünürlük sabitleri

pK _{sp}	Ham	Şartlı çözünürlük çarpımı (pK _{sp})					Kaynak
		pH 7	pH 7,5	pH 8	pH 8,5	pH 9	
13,15		7,44	8,17	8,76	9,26	9,65	Rettmer, 1991
12,60		6,88	7,62	8,23	8,77	9,10	Abbona vd., 1982
13,26		7,55	8,28	8,87	9,37	9,76	Ohlinger vd, 1998
13,26	8,55	8,19	8,28	8,55	8,91	8,87	Bu çalışma

Farklı pH değerleri için şartlı çözünürlük çarpımları şu prosedüre göre hesaplanmıştır. Çözeltilerin iletkenlik değerleri kullanılarak (6.2) formülüne göre iyonik güç (I) hesaplanmış (Stumm & Morgan, 1970); Davies tarafından geliştirilen ve iyonik gücün yüksek ($\mu=0.5$ M) olması halinde tatbik edilen Deby-Hückel eşitliğinin geliştirilmiş hali olan (6.3) denklemi kullanılarak herbir çözünmüş bileşenin aktivite katsayıları ($\gamma_{Mg^{2+}}$; γ_{NH^+} ; $\gamma_{PO_4^{3-}}$) hesaplanmıştır.

$$\text{İyonik güç } (\mu) = \text{Toplam çözünmüş madde (TÇM)} \times 2.5 \times 10^{-5} \quad (6.2)$$

$$-\log \gamma_z = Az^2 \left[\left(\frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \right) - 0.3\mu \right] \quad (6.3)$$

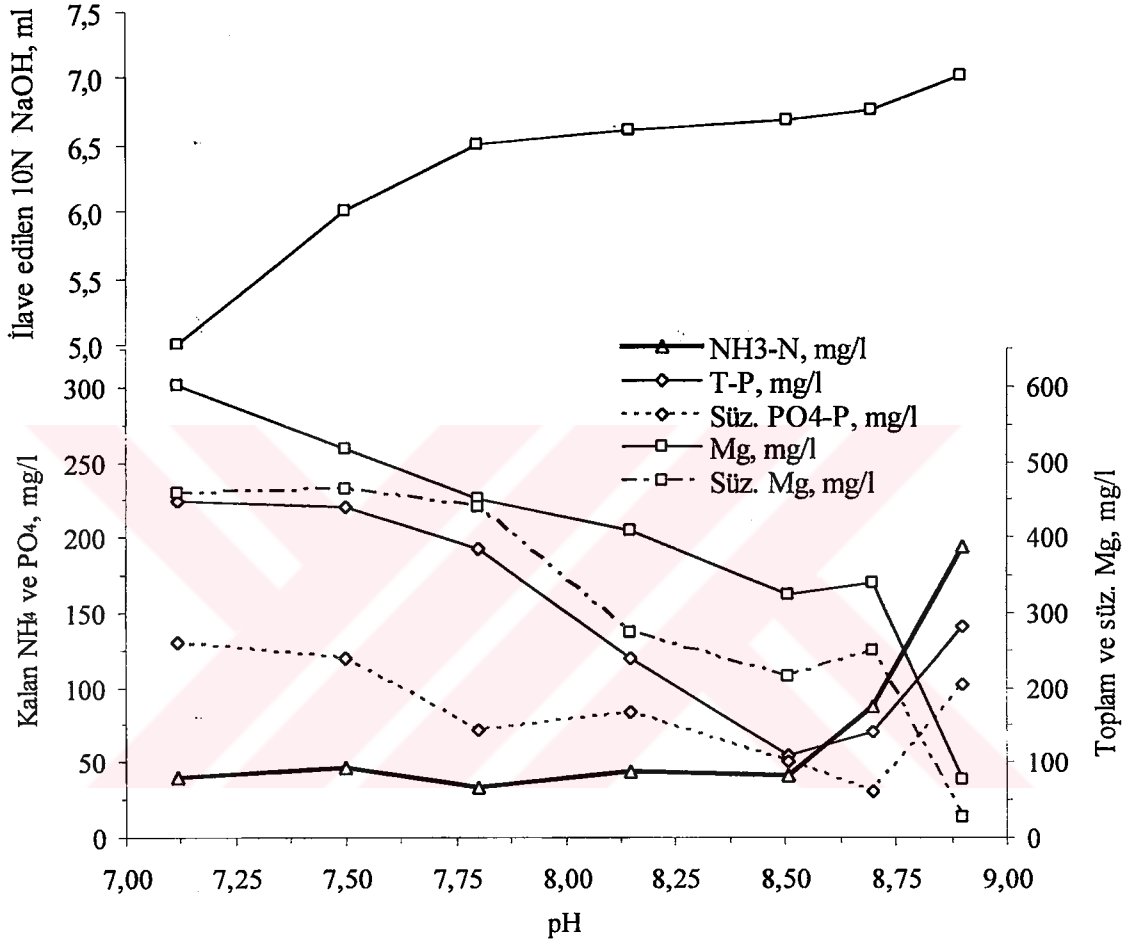
$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{2/3} \quad \epsilon : \text{Dielektrik sabiti; } 25^\circ C \text{ de su için } A \approx 0.509$$

Çizelge 6.6 Minimum struvit çözünürlüğü için literatürden derlenen pH değerleri

Kaynak	Min. çözünürlük pH değeri	Atıksu türü
Rettmer, 1991	8-10	Evsel atıksu
Tünay vd, 1997	8,5-9,3	Deri endüstrisi
Ohlinger vd. 1998	10,3	Evsel atıksu çamuru
Li vd. 1999; Li ve Zhao, 2001	8,5-9	Sızıntı suyu
Miles ve Ellis, 2001	9	Hayvan atıkları
Münch ve Barr, 2001	8,5	Evsel atıksu çamuru
Bu çalışma	8,5	Sızıntı suyu
Bu çalışma	9.2	Sentetik çözelti (saf sistem)

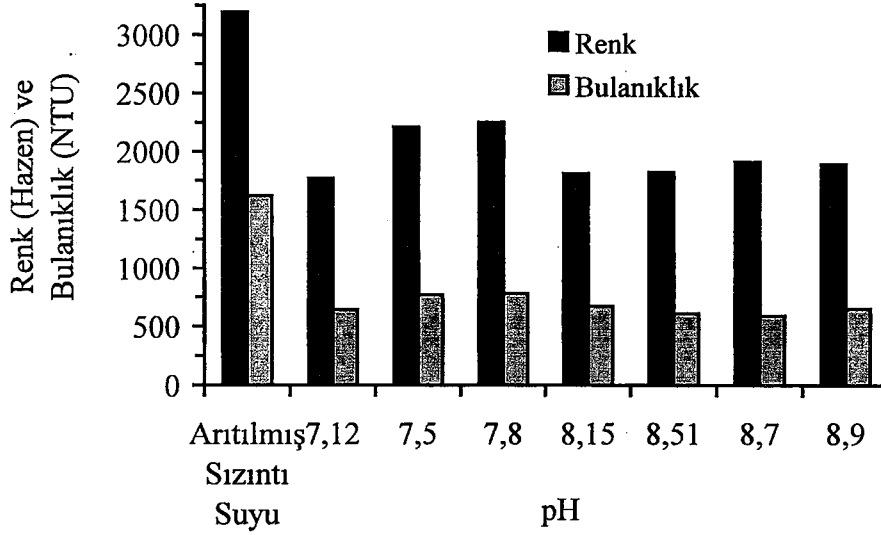
NH_3-N konsantrasyonu pH 7.5-8.5 arasında önemli bir farklılık göstermezken, PO_4-P konsantrasyonu 220 mg/l mertebesinden pH 8,5 değerine yükseldiğinde 54 mg/l mertebesine kadar gerilemiştir. pH 7.5-8.5 arasında magnezyum konsantrasyonu ise 600 mg/l’den 325 mg/l’ye düşmüştür. Mg^{2+} konsantrasyonu sızıntı suyununkine benzer şekilde 400-600

mg/l mertebesinde. pH 8,5 deęerinde iken 325 mg/l'ye dūřen Mg²⁺ konsantrasyonu pH 8,7'ye çıktıęında 340 mg/l'ye yūkselmiř, pH 8,9'da ise 77 mg/l'ye kadar dūřmüřtūr. pH 8,7'deki NH₃-N artıřı MAP çözünürlüęünün artmasıyla, magnezyumdaki keskin dūřüř ise pH 8,9'dan sonra magnezyumun Mg(OH)₂ řeklinde çökelmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.14 Denge durumunda pH'nın artmasıyla kalan NH₃-N, Mg ve PO₄-P konsantrasyonları

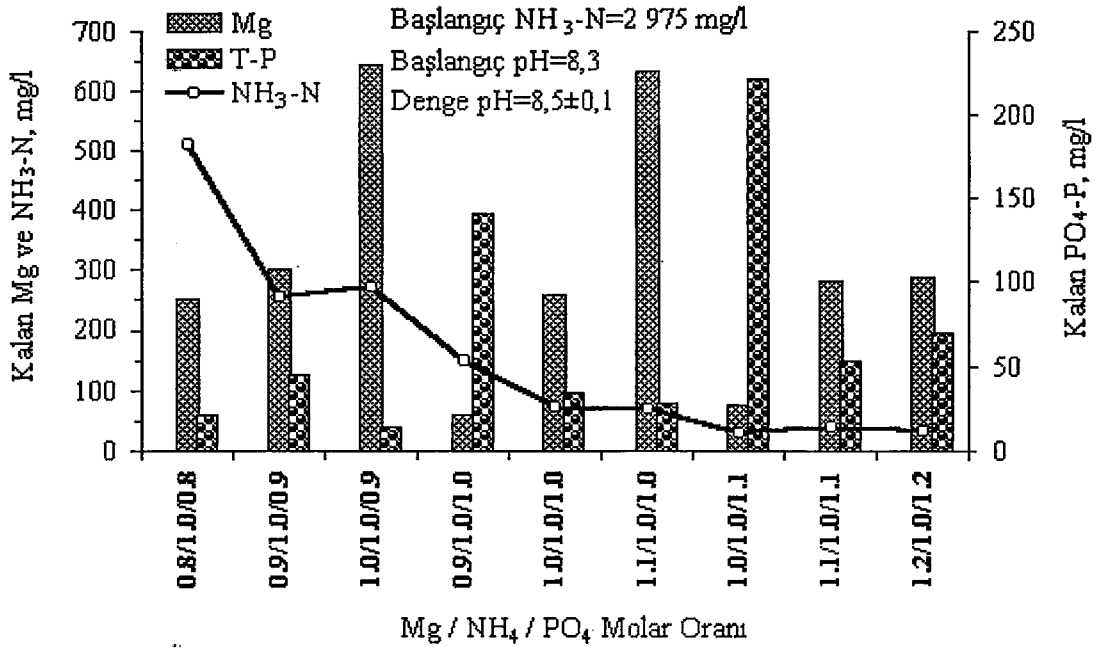
MAP ökeltmesi rengin ve bulanıklığın da %40-50 civarında azalmasını sağlamaktadır. Şekil 6.15 ve izelge 6.7'de MAP çöktürmesinin renk ve bulanıklık giderimi üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 6.15 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesinde pH'ın renk ve bulanıklığa etkisi

$Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ molar oranının $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesine etkisi: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ oluşumu bir denge reaksiyonu olduğundan optimum molar oranını tesbit üzere bir dizi çalışma yapılmış ve sonuçları Şekil 6.16'de verilmiştir.

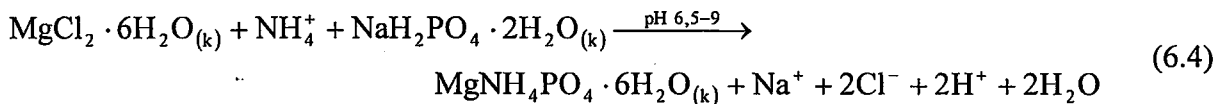
Şekil 6.16'da görüldüğü gibi, **0.8/1/0.8** oranında kalan NH_3-N konsantrasyonu 511 mg/l iken dozun **0.9/1/0.9** oranına çıkartılmasıyla bu değer 255 mg/l mertebesine gerilemiştir. Aynı dozda magnezyumun %10 artırılması kalan NH_3-N konsantrasyonunu değiştirmemiştir. Buradan, kalan PO_4-P konsantrasyonunun, diğer bileşenlerin konsantrasyonlarına da bağlı olmakla birlikte, 20 mg/l mertebesinde olduğu söylenebilir. **0.9/1/1** oranında ise kalan PO_4-P konsantrasyonu 140 mg/l; magnezyum konsantrasyonu ise 40 mg/l'dir. Bu sonuç da kalan magnezyum konsantrasyonunun 40 mg/l mertebesinde olduğunu göstermektedir. Ancak bu durumda PO_4-P ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla 151 ve 140 mg/l olmaktadır. Molar oranlar **1/1/1** olduğunda kalan magnezyum, NH_3-N ve PO_4-P konsantrasyonları sırasıyla 167, 72 ve 34 mg/l olmaktadır. **1/1/1** oranlarına göre magnezyumun %10 artırılması kalan NH_3-N ve PO_4-P konsantrasyonunu önemli derecede değiştirmemiştir. Ancak bu durumda magnezyum konsantrasyonu 167 mg/l'den 640 mg/l'ye çıkmıştır. **1/1/1** oranlarına göre PO_4^{3-} 'in %10 artırılması ise kalan NH_3-N konsantrasyonunu 70 mg/l mertebesinden 29 mg/l'ye düşürmüştür, ancak PO_4-P konsantrasyonu 222 mg/l gibi oldukça yüksek bir değere çıkmıştır. **1/1/1** oranlarına göre her iki kimyasal için de %10 fazlası iyi neticeyi vermiştir. Bu durumda kalan magnezyum konsantrasyonu 325 mg/l gibi yüksek bir değer iken NH_3-N ve PO_4-P konsantrasyonları sırasıyla 40 ve 54 mg/l olmaktadır.



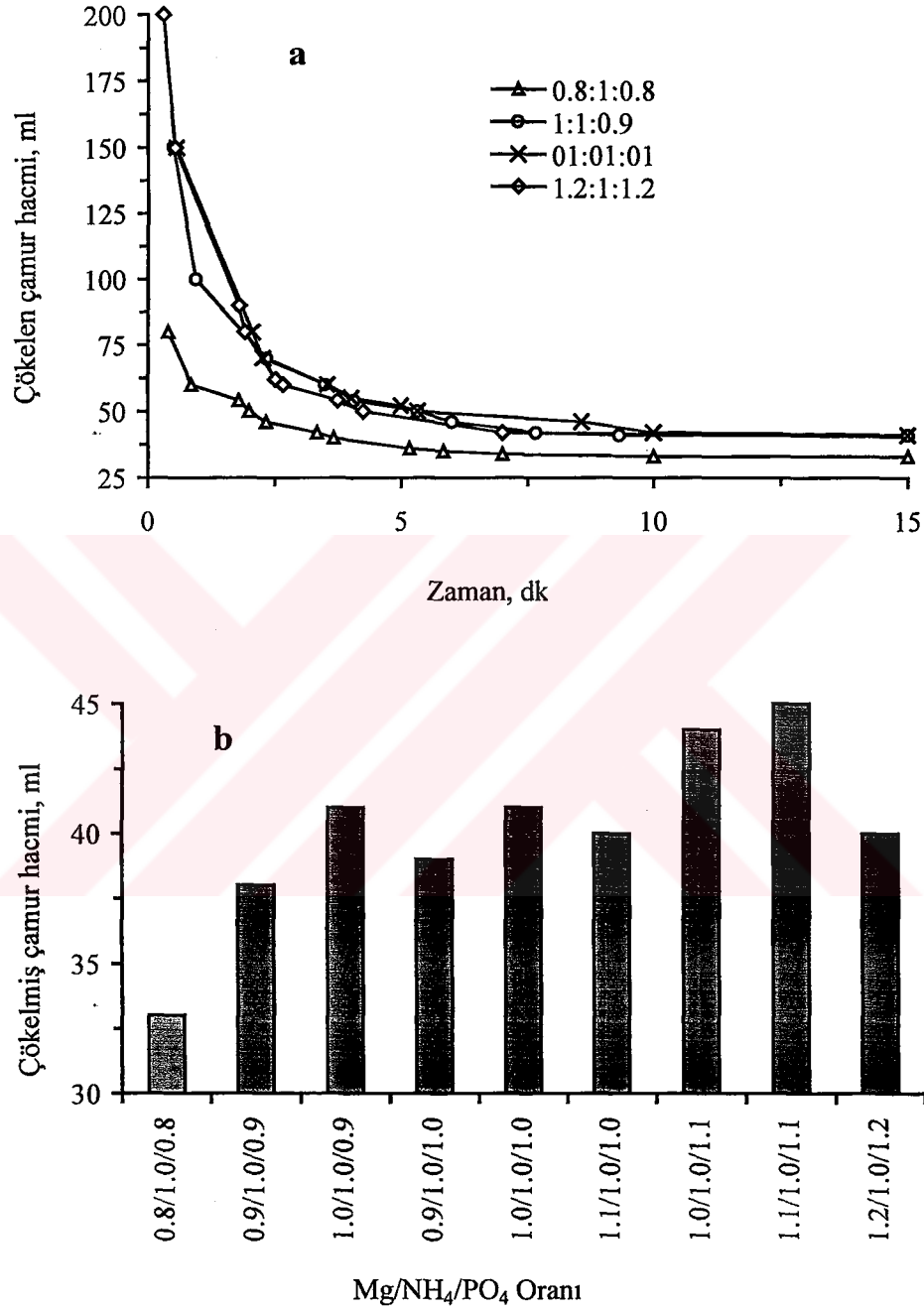
Şekil 6.16 Farklı $Mg^{2+} / NH_4^+ / PO_4^{3-}$ molar oranlarında kalan bileşenler (pH=8.5 ve 25 °C)

Tatbik edilen kimyasal dozlar 1/1/1 oranlarına yakın olması sebebiyle, kimyasal ilavesinden sonra pH hemen hemen tüm dozlarda 5.3 civarında kalmıştır. Çalışılan molar oranlarda süpernatantta kalan Mg, PO_4 , NH_3-N ve diğer kirletici parametrelerin miktarları Çizelge 6.7’de toplu olarak verilmiştir. Farklı molar oranların $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallerinin çökeltme hızlarına etkileri ve çökelmiş çamur hacimleri Şekil 6.17’de gösterilmiştir. Buna göre $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallerinin 10-15 dk’da çökdikleri ve 1/1/1’e yakın molar oranlarda oluşan çamur hacimlerinin önemli farklılık göstermediği görülmektedir.

Kalan Mg, NH_3-N ve PO_4-P arasındaki ilişkinin belirlenmesi: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleşmesinde magnezyumun kalan NH_3-N ve PO_4-P konsantrasyonlarına etkisini belirlemek üzere 2413 mg/l NH_3-N içeren 250 ml sentetik numuneye stokiometrik miktarda $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ve % 5’lik artışlarla 0.9/1-1.1/1 oranlarında $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave ederek kalan bileşenler tesbit edilmiştir. 1 mol PO_4^{3-} kaynağı için çözünen 1 mol $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ’a karşı 2 mol H^+ açığa çıkması sebebiyle, kimyasal ilavesinden sonra pH değerinin 3,7 değerine gerilediği tesbit edilmiştir. Minimum $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çözünürlüğü için pH’ı 8,6 değerine ayarlama 10 N NaOH çözeltisinden 8,5 ml mertebesinde sarfiyat gerçekleşmiştir. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleri aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelmektedir.



$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallerinin etkili şekilde çökmesi sebebiyle bileşenlerin süzölmüş ve toplam konsantrasyonları arasında önemli bir farklılık tesbit edilmemiştir (Şekil 6.18). Magnezyum dozu arttıkça kalan PO_4-P ve NH_3-N konsantrasyonları düşmektedir.



Şekil 6.17 Farklı $Mg^{2+} / NH_4^+ / PO_4^{3-}$ molar oranları için (a) arakesit yüksekliğine göre çökme hızları ve (b) çökelmiş çamur hacimleri

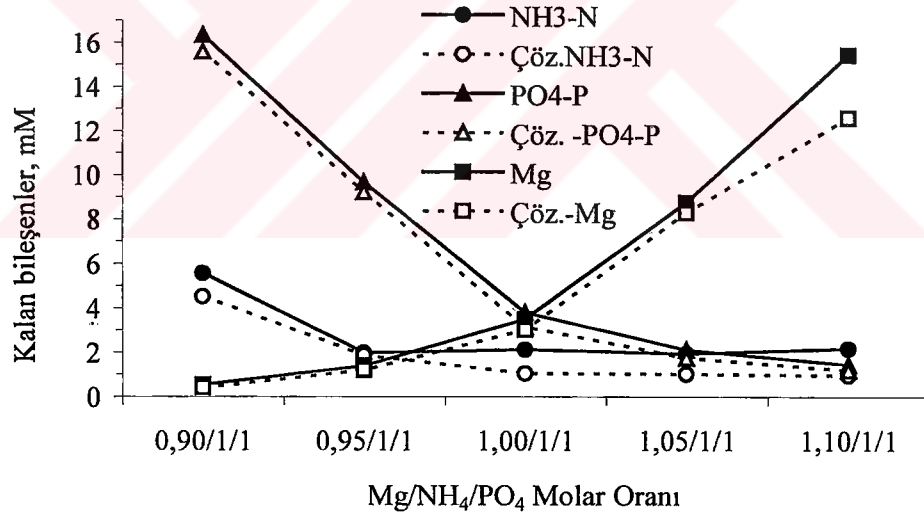
Çizelge 6.7 Optimum magnezyum ve fosfat dozunu tesbit etmek üzere 250 ml numuneye tatbik edilen dozlar ve uygulamadan sonra bazı parametrelerin değerleri

• Dozlar	Tatbik edilen $Mg^{2+}/NH_4^+/PO_4^{3-}$ dozları (molar oran cinsinden)											
	Ham Num.	0.8/1.0/0.8	0.9/1.0/0.9	1.0/1.0/0.9	1.0/1.0/0.9	0.9/1.0/1.0	1.0/1.0/1.0	1.1/1.0/1.0	1.0/1.0/1.0	1.1/1.0/1.1	1.1/1.0/1.1	1.2/1.0/1.2
<i>Magnezyum</i>												
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, g/250 ml	-	8,628	9,707	10,785	10,785	9,707	10,785	11,864	10,785	1,291	1,291	12,9472
Mg, g/250 ml	-	1,033	1,162	1,291	1,291	1,162	1,291	1,420	1,291	1,420	1,420	1,549
<i>Fosfat</i>												
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ g/250 ml	-	6,631	7,460	7,460	7,460	8,289	8,289	8,289	8,289	9,118	9,118	9,947
PO_4 , g/250 ml		4,038	4,543	4,543	4,543	5,047	5,047	5,047	5,047	5,552	5,552	6,057
PO_4 -P, g/250 ml		1,318	1,482	1,482	1,482	1,647	1,647	1,647	1,647	1,812	1,812	1,976
• <i>Kimyasal Uygulamasından sonra kalan kirlitici parametrelerin konsantrasyonları</i>												
NH_3 -N, mg/l	2975	511	254	270	270	151	72	71	29	40	40	34
T-P, mg/l	6,40	22	45	56	56	140	48	29	222	54	54	82
Mg, mg/l	274	250	300	642	642	59	256	635	77	281	281	287
Süz. PO_4 -P, mg/l	3,50	10	19	24	24	79	39,5	17,7	196	39,5	39,5	63
Süz. Mg, mg/l	226	197	228	563	563	46	243	598	48	227	227	252
KOI, mg/l	3480	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Klorür, mg/l	5 000	16 500	18 500	19 500	19 500	18 750	19 000	21 250	19250	22 000	22 000	22 250
Alkalinite, mg/l $CaCO_3$	16200	6215	5750	5540	5540	5840	5610	4400	4750	4970	4970	4105
Bulanıklık, NTU	1620	740	690	740	740	710	710	710	590	610	610	680
Renk, Hazen	3190	2080	1730	1970	1970	2070	1960	2130	1330	1820	1820	1770
İletkenlik, mS/cm (24°C)	30,03	49,00	52,80	55,80	55,80	52,90	52,90	56,50	55,20	57,50	57,50	60,80
TÇM, ppt	20,07	33,30	35,20	37,00	37,00	35,20	35,2	37,80	36,70	38,10	38,10	40,60

Düşük dozlarda magnezyum ilave edilmesi halinde kalan $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu önemli derecede değişmezken, $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonu, magnezyumun %10 eksik tatbik edilmesiyle 500 mg/l, %5 eksik ilave edilmesinde ise 300 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda kalmaktadır. Magnezyum dozunun %5 kadar artırılması kalan $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunu etkilemezken $\text{PO}_4\text{-P}$ konsantrasyonunu 100 mg/l mertebesinde 60 mg/l'ye düşürmüştür. Buradan, kalan fosfatın bir kısmının Mg-PO_4 kompleksleri şeklinde bağlandığı söylenebilir.

$$-\log \gamma_z = Az^2 \left[\left(\frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \right) \right] \quad (6.5)$$

Her doz için (6.5) eşitliğine göre hesaplanan pK_{sp} değerleri, pH 8,5 için Çizelge 6.5'de verilen literatür verileri ile uyum içinde 8,9-9,37 mertebesinde hesaplanmıştır (Çizelge 6.8). Atıksularda struvit çözünürlüğünü etkileyen hususlar; pH, kompleks oluşumları, asit-baz reaksiyonları ve iyon etkileridir. Saf sistemlerde struvitin çözünürlüğü gerçek sistemlere göre daha azdır (Doyle vd., 2000).

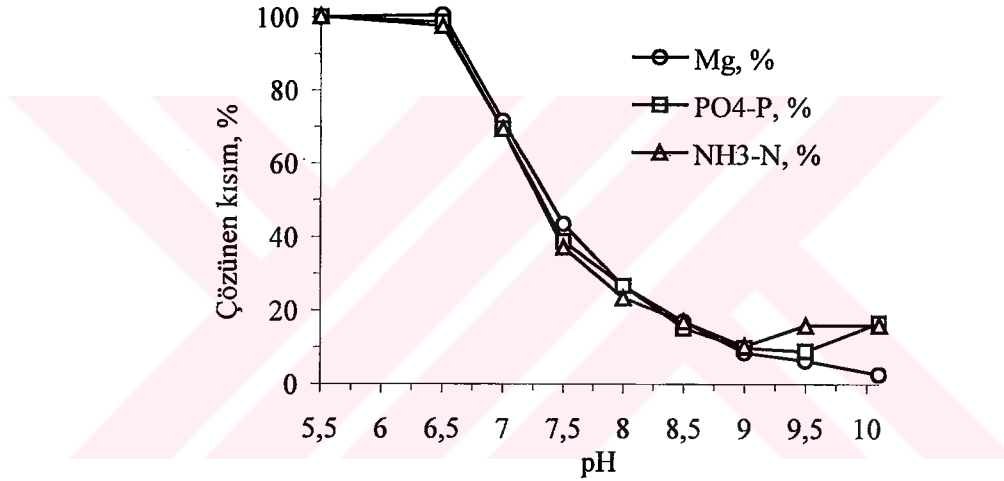


Şekil 6.18 Kalan Mg^{2+} , NH_4^+ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ arasındaki ilişki
(Sentetik $\text{NH}_3\text{-N}$ çözeltisi: 2413 mg/l; $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-} = 1$; pH=8,61; 25 °C)

Çizelge 6.8 Magnezyum ve fosfatın farklı molar oranlarında hesaplanan pK_{sp} değerleri
(Sentetik $\text{NH}_3\text{-N}$ çözeltisi: 2413 mg/l; pH=8,61; 25 °C)

Doz	0,90/1/1	0,95/1/1	1,00/1/1	1,05/1/1	1,10/1/1	Ort.	Std Sapma
pK_{sp}	8,91	9,05	9,37	9,19	9,21	9,15	0,154

MgNH₄PO₄·6H₂O'nün çözünürlüğünün pH ile değişimi: Kalan MgNH₄PO₄·6H₂O bileşenleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için analitik saflıktaki MgCl₂·6H₂O, NaH₂PO₄ ve NH₄Cl'ün stokiometrik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen ürün kurutulmuş ve 2 g/l konsantrasyonlu çözeltisi değişik pH değerlerinde dengeye ulaşıldıktan sonra membran filtreden (S&S ME25) süzülerek, süzüntüde MAP bileşenlerinin analizi yapılmıştır. MgNH₄PO₄·6H₂O bazik bir tuz olduğu için asidik ortamda çözünür. Şekil 6.19'de de görüldüğü gibi saf MgNH₄PO₄·6H₂O'nün çözünürlüğü pH 8.8-9.4 aralığında minimum seviyesine gerilemekte, pH'nın 6.5'e gerilemesiyle tamamı çözünmektedir. MgNH₄PO₄·6H₂O çöktürmesinde NaOH sarfiyatının %90'lık kısmı pH'ı nötr seviyesine getirirken gerçekleştiği için (Şekil 6.24) minimum çözünürlük için pH en az 8.7-9 değerine kadar yükseltilmelidir. pH değeri 9.3-9.5'i aştığında MgNH₄PO₄·6H₂O çözünmeye başlar.



Şekil 6.19 Saf MgNH₄PO₄·6H₂O'nün çözünürlüğünün pH ile değişimi

6.4.2 Manyezitin magnezyum kaynağı olarak kullanımı

Manyezit minerali bol ve ucuz olması sebebiyle MgNH₄PO₄·6H₂O çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak önemli bir alternatiftir. Magnezyum karbonat, beyaz-gri renktedir. Dünyadaki önemli rezervlerden birine sahip olan Türkiye'nin manyezit rezervi 168,4 milyon tondur. Bu rezervin büyük bir miktarı Konya-Kütahya-Eskişehir üçgeninde yoğunlaşmaktadır. Bunun yanısıra Erzincan ve Çanakkale'de de manyezit yatakları bulunmaktadır. Türkiye'de en önemli manyezit üreticisi Kütahya Manyezit-Kümaş İşletmesidir. Çitosan Konya Krom Manyezit Tuğla Sanayii de diğer önemli üreticilerden biridir.

MgCO₃'ün ham cevher fiyatı saflığına bağlı olarak 20-30 US\$/ton arasında değişmektedir.

Elek çapı küçüldükçe kırma öğütme işleminin maliyeti artar. Manyezit ile ilgili birim fiyatlar Çizelge 6.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 6.9 Manyezit fiyatları

MgCO ₃	Birimi, US\$/ton
Ham cevher fiyatı*	20-30
<i>Kırma-Öğütme</i>	
• (-100 µm)	30
• (-300 µm)	25
• (-1000 µm)	20-25
Ambalaj**	5
Nakliye***	15

* Ürün Ltd. Kadıköy-(Tel: 216-345 36 76)

**1 tonluk ambalaj

***Kütahya'dan İstanbul'a nakliye maliyeti

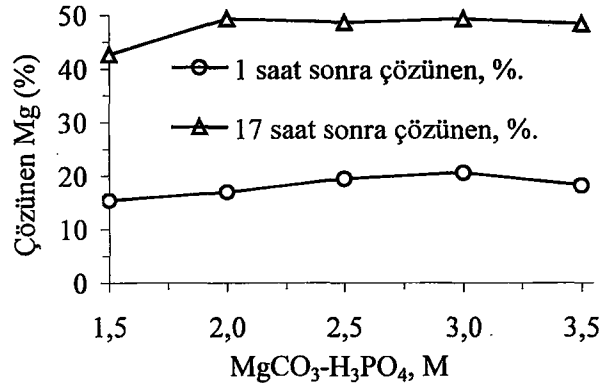
MgCO₃'ün çözünürlüğü: Manyezit, kalsite göre daha az bulunur ve genellikle sedimanter kayalarda oluşur. Magnezyumca zengin metamorfik ve magmatik kayaların karbonik asit içeren sularla altere edilmesi sonucu meydana gelir. Serpantinleşmiş kaya kütlelerinde sıkça rastlanır. Talkşist gibi magnezyumca zengin metamorfik kayalardaki damarlarda da oluşur. Kalsitte olduğu gibi, soğuk seyreltik HCl'den etkilenir ve köpürerek çözünür.

MgNH₄PO₄·6H₂O çöktürmesinde magnezyum kaynağı olarak MgCO₃ kullanımının etkinliği araştırılmış, çalışmada zenginleştirilmiş ve gözenek boyutu 100 mikronun altında olan %98'lik manyezit kullanılmıştır. Manyezit minerali, Kütahya Manyezit İşletmelerinden temin edilmiştir. Kullanılan manyezit mineralinin bileşenleri Çizelge 6.10'da gösterilmiştir. Kullanılan MgCO₃'ün %30 oranında magnezyum içerdiği tesbit edilmiştir. MgCO₃'ün magnezyum içeriğinin %28,8 olduğu göz önüne alınırsa safsızlığa rağmen bu oran %30 tesbit edilmiştir. Buradan MgCO₃ cevherinin bir miktar MgO içerdiği söylenebilir. MgO'in magnezyum oranı ise %60,3'tür.

Çizelge 6.10 Manyezit mineralinin kimyasal bileşenleri

Bileşen	MgCO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
%	98	1	0,30	1

Şekil 6.20'de Mg/PO₄ oranının 1/1 olması halinde farklı molar konsantrasyonlarda hazırlanan MgCO₃-H₃PO₄ çözeltileri için çözünmüş magnezyum konsantrasyonu ve çözünme yüzdesi görülmektedir. Hazırlanan çözeltideki çözünmüş magnezyum konsantrasyonu membran filtre kağıdından (S&S ME25-0,45 µm) süzülerek tesbit edilmiştir. MgCO₃-H₃PO₄ molar konsantrasyonu arttıkça, çözeltilinin H₃PO₄ yüzdesi arttığından çözünmüş magnezyum

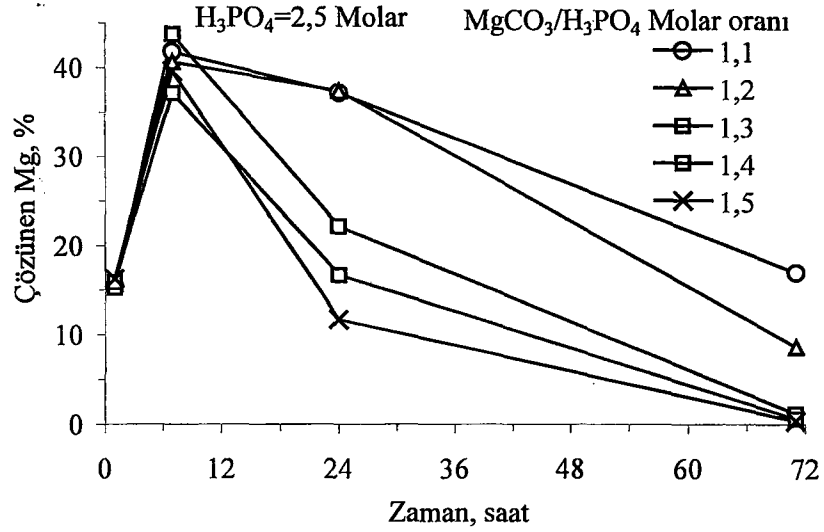


Şekil 6.20 MgCO₃-H₃PO₄ molar konsantrasyonunun Mg çözünlüğüne etkisi (Mg/PO₄ =1/1)

konsantrasyonu ve çözülmüş magnezyum yüzdesi 3 M'a kadar artmıştır. Buna göre hazırlanabilecek en konsantre çözelti 3 M'dır. Ancak bu durumda bile 1 saat sonra 3 M PO₄'a karşılık çözünen Mg konsantrasyonu ilave edilenin %20'si, 17 saat sonra ise yaklaşık %50'si kadar olmaktadır. H₃PO₄'in zayıf asit olması sebebiyle MgCO₃'ün çözünürleştirilmesinde yeterli etkiyi göstermemiştir. Magnezyum fosfatlarla kompleks oluşturması sebebiyle 17-24 saatten sonra MgCO₃'ün çözünen kısmı azalmaktadır (Şekil 6.21). pH'ın 6.0'dan düşük, magnezyum ve fosfatın yüksek konsantrasyonlarında MgHPO₄·3H₂O (newberyite) çökmesi oluşur. (Mamais vd, 1982). Magnezyum-fosfat bileşiklerinin çözünlük çarpımları Çizelge 6.11'de verilmiştir.

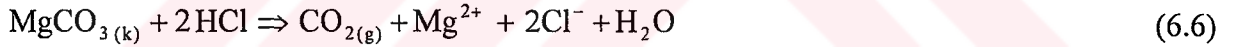
Çizelge 6.11 Magnezyum fosfat bileşiklerinin çözünlük çarpımları (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000).

Denge reaksiyonu	pK
MgPO ₄ ⁻ ⇌ Mg ²⁺ + PO ₄ ³⁻	4.80
MgHPO ₄ ⇌ Mg ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	2.80
MgH ₂ PO ₄ ⁺ ⇌ Mg ²⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	0.45
Mg(OH) ⁺ ⇌ Mg ²⁺ + OH ⁻	2.60
Mg(OH) ₂ ⇌ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	11.3
HPO ₄ ²⁻ ⇌ H ⁺ + PO ₄ ³⁻	12.37
H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	7.20
H ₃ PO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	2.15
Mg ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O ⇌ 3Mg ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + 8H ₂ O	23.38
MgHPO ₄ · 3H ₂ O ⇌ Mg ²⁺ + HPO ₄ ³⁻	-
MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O ⇌ Mg ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O	13.26



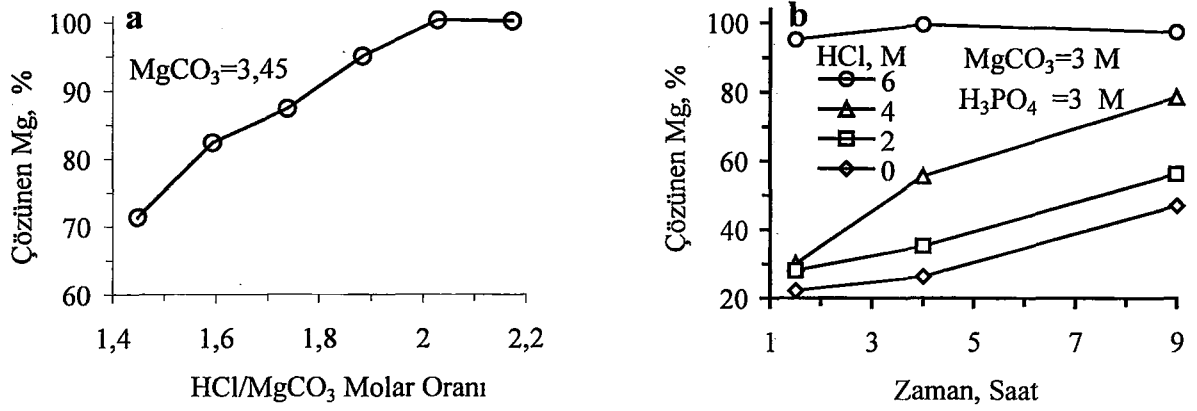
Şekil 6.21 MgCO₃'ün H₃PO₄ ile çözündürülmesi

HCl ile yapılan çözünürleştirme işleminde ise MgCO₃'ün çözünürlüğüne HCl molaritesine bağlı olduğu tesbit edilmiştir. (6.6) reaksiyona göre 1 mol MgCO₃'ün çözünürleştirilmesi için 2 mol HCl gerekmektedir (Şekil 6.22-a). 3 M H₃PO₄ ile 3 M MgCO₃ karışımına farklı molar konsantrasyonlarda ilave edilen HCl'in manyezitin çözünürlüğüne etkisi araştırılmış ve Şekil 6.22-b'de sonuçları verilmiştir. Buna göre maksimum çözünürleştirme için HCl/MgCO₃ molar oranının (6.6) denkleminde de gösterildiği gibi 2 olması gerekmektedir.



Şekil 6.22-b'de görüldüğü gibi MgCO₃'ün çözünürleştirilmesinde H₃PO₄ tek başına yeterli değildir. MgCO₃, HCl ile ısıtmadan 1 saatlik bir sürede çözünebilmektedir. Çözünme esnasında kayda değer bir ısı açığa çıkmamakta, fakat çözelti ılık olmaktadır (30-45 °C). Çözünme esnasında aşırı köpüklenme sebebiyle gerekli çözelti hazırlama kabı çözelti hacminin 15-20 katı mertebesinde, çözünürleştirme esnasında HCl'in yavaş yavaş ilave edilmesi tavsiye edilir.

3 M H₃PO₄-MgCO₃ ile farklı HCl molar konsantrasyonlarındaki çözelti sürekli karıştırılmış ve 4 saat sonra ham sızıntı suyuna stokiometrik oranda ilave edilerek aşağıdaki sonuçlar alınmıştır (Çizelge 6.12). Çizelge 6.12'de görüldüğü gibi MgCO₃'ün çözünür kısımları arttıkça kalan NH₃-N konsantrasyonu da düşmektedir.



Şekil 6.22 MgCO₃'ın çözünürleştirilmesi; a) HCl/MgCO₃ molar oranının çözünmeye olan etkisi, süre 1 saat; b) 3 M H₃PO₄ ile farklı HCl molar konsantrasyonlarında MgCO₃'ın zamanla çözünen kısmı

Çizelge 6.12 3 M H₃PO₄-MgCO₃ ve farklı molar konsantrasyonlarda ilave edilen HCl karışımının NH₃-N giderme performansı (Ham sızıntı suyunda; NH₃-N=2480 ve süz.-Mg=588 mg/l)

H ₃ PO ₄ -MgCO ₃ -HCl Karışımı	Çöz. Mg, %	Kalan NH ₃ -N, mg/l	Kalan Mg, mg/l	Kalan PO ₄ - P, mg/l
1. 3M H ₃ PO ₄ +3M MgCO ₃ +0 M HCl	26,3	1447,5	5,8	3206
2. 3M H ₃ PO ₄ +3M MgCO ₃ +2 M HCl	35,2	1069,9	3,0	2650
3. 3M H ₃ PO ₄ +3M MgCO ₃ +4 M HCl	55,6	959,7	4,5	1932
4. 3M H ₃ PO ₄ +3M MgCO ₃ +6 M HCl	99,4	224,2	95	32

MgCO₃'ın %100'ü çözündüğünde kalan NH₃-N konsantrasyonu da en düşük seviyesine inmiştir. Kalan magnezyum ve fosfat konsantrasyonlarının düşük olması sebebiyle MgCO₃'ın %100'ünün çözünmesine rağmen kalan NH₃-N konsantrasyonunun 224 mg/l'de kalmıştır.

MgCO₃'ın HCl ile çözündürülmesinden sonra, sızıntı suyunun tuzluluğunu artırmamak için MgCl₂ yerine Mg(OH)₂ kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen MgCl₂'e NaOH ilave ederek çözünmüş magnezyum Mg(OH)₂ olarak çöktürülmeye çalışılmıştır. %37'lik HCl ile çözünürleştirilen MgCO₃'ın magnezyum konsantrasyonu 5.3 M civarındadır. 5 M gibi konsantre MgCl₂'e NaOH ilave edildiğinde çözelti beyaz bulamaç görünümünde vizkoz bir sıvı olmakta, dolayısıyla Mg(OH)₂ çamuru ile NaCl'lü suyun ayrılamayacağı, konsantre MgCl₂'ü seyreltmeden Mg(OH)₂ olarak çöktürmenin mümkün olmadığı tesbit edilmiştir. MgCl₂'ü 0.2-0.3 M'a kadar seyrelterek NaOH ile pH yükseltilmiş ve Mg(OH)₂ olarak

çökeltmiştir. Çökeltmeden sonra elde edilebilen en konsantre $Mg(OH)_2$ çözeltisinin magnezyum konsantrasyonu 1 M mertebesinde kalmıştır. Sızıntı suyundaki amonyum azotunun 0.2 M mertebesinde olduğu göz önüne alınırsa magnezyum kaynağı olarak ilave edilmesi gereken $Mg(OH)_2$ çözeltisi sızıntı suyu hacminin 1/5'i kadardır. Bu çözelti hacmi fazla olduğundan elde edilen $Mg(OH)_2$ çözeltisi ile denemeler yapılmamıştır. Diğer taraftan, Schuiling ve Andrade (1999) magnezyum kaynağı olarak $Mg(OH)_2$ çözeltisi yerine MgO kullanımını önermişler, oda sıcaklığında $Mg(OH)_2$ 'in MgO'ye göre daha stabil olduğunu belirtmişlerdir.

6.4.3 MAP prosesinin ekonomik değerlendirilmesi

Atıksularda, NH_3-N konsantrasyonu PO_4-P ile mukayese edildiğinde daha yüksektir. Dolayısıyla, MAP çöktürmesi için atıksuya magnezyum ve fosfat ilave etmek gerekir. MAP çöktürmesinde kullanılacak kimyasalların fiyatları Çizelge 6.13'te verilmiştir. Sızıntı sularındaki amonyumun çöktürme yöntemiyle giderilmesinde işletme maliyetini etkileyen hususlar şunlardır: (1) amonyum konsantrasyonu, (2) amonyum giderme verimi, (3) fosfat ile magnezyumun türü ve dozu, (4) elde edilen struvitin ekonomik değeridir.

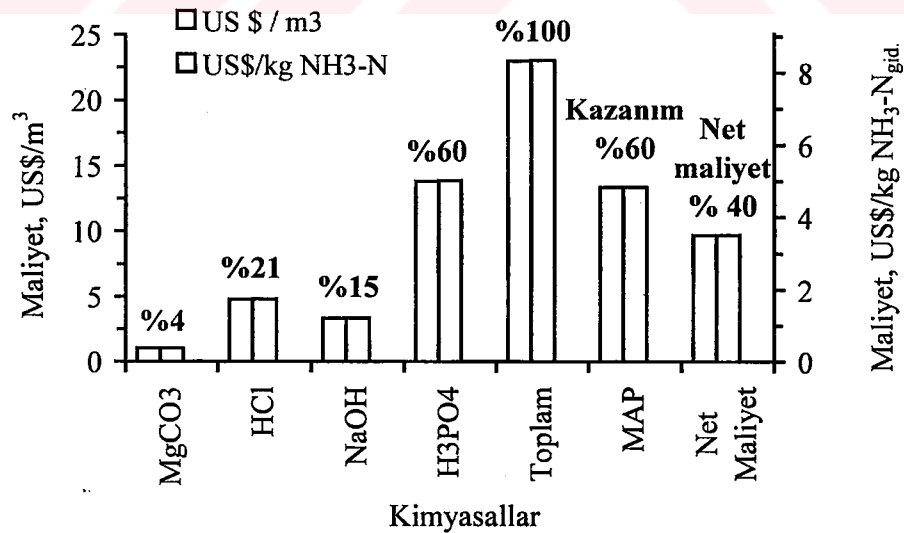
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın tarımda kullanımı oldukça cazip olmasına rağmen, ham kimyasallar kullanılarak üretimi pahalı olduğu için gübre endüstrisinde kullanımı yaygın değildir (Rettmer, 1991). $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ üretimi için $MgCl_2$, H_3PO_4 ve NH_3 'a ilave pH ayarlaması için NaOH de kullanmak gerekir. Booker vd. (1999), NH_3-N içeren çürütücü süpernatantındaki azotun giderilmesi ile ilgili olarak %75'lik H_3PO_4 (500 A\$ \approx 280 US \$) ve MgO (300 A\$ \approx 168 US \$) için kimyasal maliyetini 272 A\$ (152 US\$) olarak hesaplamışlar ve $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın avusturalya piyasasındaki fiyatının 1700 A\$ (\approx 954 US \$) olduğunu belirterek prosesin ekonomik olduğunu vurgulamışlar, ancak, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın gübre olarak kullanımının yaygın olmadığını belirtmişlerdir.

Çizelge 6.13'te verilen birim maliyet tablosu kullanılarak hesaplanan arıtma maliyeti, ham sızıntı suyundaki NH_3-N konsantrasyonunun 2750 mg/l olması hali için Çizelge 6.14'deki gibi hesaplanmıştır. Çizelge 6.14'ten de görüleceği üzere $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesinde maliyetin yarısından fazlasını H_3PO_4 oluşturmaktadır. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın pazarlanabilmesi halinde net maliyet 3.5 US\$/kg $NH_3-N_{gid.}$ mertebesinde gerçekleşmektedir (Şekil 6.23). $MgCO_3$ yerine $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığında HCl maliyeti olmamasına rağmen, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ pahalı olduğundan net maliyet 5.5 US\$/kg $NH_3-N_{gid.}$ şeklinde hesaplanmıştır.

Çizelge 6.13 MAP çöktürmesinde kullanılabilecek kimyasal maddelerin fiyatları

Kimyasal	Birim fiyatı, US \$/t	Kaynak
MgO, %90	294	Rettmer, 1991
MgO, %99	200	Ürün A.Ş.-Kadıköy
MgCO ₃ , %30 Mg (Nakliye dahil)	60	Ürün A.Ş.-Kadıköy
Mg(OH) ₂ %55, 1,5 t/m ³ , %60 katı (tampon pH 9,5)	330	Münch ve Barr, 2001
MgCl ₂ ·6H ₂ O, %96 (%12.4 Mg)	276	Henkel A.Ş.-Eminönü
H ₃ PO ₄ , % 50 P ₂ O ₅	285	Rettmer, 1991
H ₃ PO ₄ , % 85'lik	610	Ömer Lütfi Ltd.
HCl, %34lük	114	Ömer Lütfi Ltd.
NaOH, %99	188	Ömer Lütfi Ltd.
MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	276	Münch ve Barr, 2001
MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	950 (1700 A\$)	Booker vd., 1999

Şekil 6.23'te görüldüğü gibi MgNH₄PO₄·6H₂O çöktürmesinde maliyetin %60'ını H₃PO₄ oluşturmaktadır. MgNH₄PO₄·6H₂O'nun 276 US\$/t fiyatla (Münch ve Barr, 2001-Avustralya) pazarlanabilmesi halinde net maliyet kimyasal maliyetinin %40'ı kadar olmaktadır. (Başka bir çalışmada struvitin maliyeti 630 US\$/t olarak verilmiştir (Webb vd., 1995-Avustralya)). Çelen (2001), kimyasal maliyetinin %35'inin H₃PO₄, %55'inin MgCl₂·6H₂O, %10'unun NaOH'ten ileri geldiğini belirtmiş, giderilen NH₃-N başına maliyetin 7 US\$/kg NH₃-N olarak hesaplamıştır.



Şekil 6.23 MgNH₄PO₄·6H₂O çöktürmesinde kullanılan kimyasallar ve fiyatları (NH₃-N=2750 mg/l)

Ham sızıntı suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 2750 mg/l olması halinde oluşacak $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı;

$$\frac{2750\text{g/m}^3 \text{NH}_4^+}{18\text{g/molNH}_4^+} * 245,3 \text{ g/molMgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cong 48 \text{ kg MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O /m}^3 \text{ sızıntısuyu}$$

İstanbul Avrupa Yakası Odayeri Çöp Depolama Sahası'nda günde 1000 m^3 civarında sızıntı suyu olduğu göz önüne alınırsa, günde oluşan kuru $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı 50 ton civarındadır. Susuzlaştırma ünitesinden sonra $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çamurunun katı madde muhtevasını %40 kabul ederek günlük yaş çamur miktarınının 120 ton civarında olacağı tahmin edilmektedir. Bu kadar fazla miktardaki $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çamuru kompost ile karıştırılarak parka ve bahçe yeşillendirmede değerlendirilebilir.

Çizelge 6.14 Ham sızıntı suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 2750 mg/l olması halinde MAP çöktürmesinde kullanılacak her bir kimyasalın ve artmanın maliyeti

Maliyet	US \$/ m^3 sız. suyu	US\$/1000 m^3 sızıntı suyu	Uygulanacak Doz kg/m^3	Uygulanacak Doz, lt/m^3	US\$/kg $\text{NH}_3\text{-N}_{\text{gid}}$
MgCO_3 % 30 Mg	1,01	1013,81	16,89	-	-
HCl, %34	4,79	4792,54	42,17	-	-
NaOH, %99	3,32	13802,95	24,06	-	-
H_3PO_4 , %85	13,80	13802,95	-	14,2	-
Toplam	22,93	22938,04	-	-	-
MAP	13,29	13298,76	-	-	-
Net Maliyet US \$/ m^3	9,64	9639,2	-	-	-
Maliyet US \$/kg $\text{NH}_3\text{-N}$	-	-	-	-	8,3
Net Maliyet US \$/kg $\text{NH}_3\text{-N}$	-	-	-	-	3,5

* 0.11 US \$/ mol MAP \approx 450 US \$/t MAP

Sızıntı sularından $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi ile ilgili olarak $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesinden başka nitrifikasyon-denitrifikasyon ve yüksek pH'da hava ile sıyırma prosesleri tatbik edilmektedir. Siegrist (1996), çürütücü süpernatantından $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminde en ekonomik prosesin metanol fiyatının düşük olması sebebiyle nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi olduğunu, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesinin, hava ile sıyırma ve nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesine göre pahalı olduğunu belirtmiştir. Hava ile sıyırma prosesinde pH değerini yükseltmek için NaOH kullanılması halinde yağ asitleri ile NaOH'ın sabunlaşması ve aşırı köpük oluşturmaya prosesin uygulanabilirliğini zayıflatmakta ve pH ayarlaması için kireç kullanılması halinde sızıntı suyu hacminin 1/5'i kadar çamur oluşmaktadır (Çallı vd., 2001; Çallı vd., 2002; Çallı,

2002). Öztürk vd. (2002) anaerobik arıtılmış sızıntı suyundan $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminde membran (UF+RO) sistemlerinin ve hava ile sıyırma prosesinin $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesine göre daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir.

Ağır metal içeriği yüksek olan ucuz H_3PO_4 'in PO_4 'ün kaynağı olarak kullanımı ile ilgili olarak, H_3PO_4 'e NaOH ilave ederek pH 7-8 mertebesine yükseltilip metallerin çökeltip duru fazın temiz fosfat kaynağı olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmalıdır.

6.4.4 MAP'ın gübre olarak kullanımı

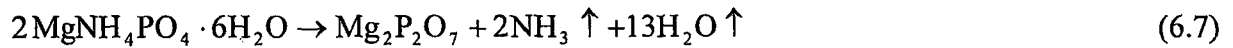
Kimyasal gübreler, içerdikleri bir ya da birden fazla bitki besin elementine göre basit ve kompoze gübreler olmak üzere ikiye ayrılır. Temelde bir besin elementi içerenler basit, azot fosfor ve potasyumu ya da bunlardan ikisini değişik oranlarda içerenler ise kompoze gübreler olarak adlandırılırlar. (Kacar ve Katkat, 1999). $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın yavaş hidroliz olması sebebiyle yüksek dozlarda uygulandığı zaman bile bitkilerde gübre yakması ile karşılaşmaz. Diğer taraftan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısında ihtiva ettiği kristal su sebebiyle gübre uygulamasında yaygınlık kazanamamıştır.

Struvit formülünü kullanarak her bileşenin kütesini ve yüzdesini hesaplamak mümkündür (Çizelge 6.15).

Çizelge 6.15 Struvitin kimyasal bileşenleri

	Kütle, g	Kimyasal formüle göre teorik değer, %
<i>Magnezyum</i>	24	9,80
<i>Fosfat</i>	31	37,78
<i>Fosfor</i>	95	12,65
<i>Azot</i>	14	5,71
<i>Amonyum</i>	18	7,35
<i>6xsu</i>	96	44,08

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prosesten çamur olarak çıktığı için, şayet kurutulacaksa düşük sıcaklıkta (≈ 35 °C ya da < 80 °C) kurutulması gerekir. Yüksek sıcaklıkta aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre azot NH_3 şeklinde uçmaktadır (Maekawa vd, 1995).



6.5 Sızıntı Sularından $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ Çöktürme Yöntemiyle NH_3-N Gideriminin Sonuçları

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürme yöntemiyle NH_3-N giderimi ile ilgili olarak aşağıdaki hususlar vurgulanabilir.

- Yüksek konsantrasyonlardaki NH_3-N struvit çökeltmesiyle etkili şekilde giderilebilir. Ham ve anaerobik arıtılmış sızıntı suyundaki TKN'unun %90'lık kısmı NH_3-N formunda olduğundan 2400-3000 mg/l mertebesindeki NH_3-N $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesi ile 25-75 mg/l mertebesine düşürülebilmektedir.
- Minimum struvit çözünürlüğü için pH'ın saf sistemlerde 9-9.5, sızıntı suyu için 8.5 olduğu belirlenmiştir. Sızıntı suyu için optimum pH değerinin saf sistemlere göre düşük çıkması iyonik güç etkisinden kaynaklanmaktadır. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün tuzluluğu artırması sebebiyle $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesinden sonra iletkenlik 30 mS/cm değerinden 50-52 mS/cm değerine yükselmektedir. Bu yüksek tuzlulukta H^+ iyonlarının aktiviteleri yüksek çıkmaktadır.
- Struvit çöktürmesinde sızıntı suyunun magnezyum ve PO_4^{3-} iyonları sınırlayıcı bileşenlerdir. $MgCl_2$ ya da $MgSO_4$ gibi çözünürlüğü fazla olan kimyasallar magnezyum kaynağı olarak daha etkili bir şekilde kullanılabilir.
- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleşmesi birkaç dakika mertebesinde hızla gerçekleşmekte ve 15-25 dakikada çöktürme işlemi tamamlanmaktadır.
- MAP çöktürmesi ile NH_3-N 'unun verimli bir şekilde giderilmesinin yanında renk ve bulanıklık %50, KOİ % 5-8, AKM % 80, alkalinite % 70 mertebesinde azalmaktadır. Klorür ve tuzluluk ise artmaktadır.
- MAP çöktürmesi ile NH_3-N giderme maliyeti 6-8,5 US\$/kg $NH_3-N_{gid.}$ arasında değişmektedir. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ gübre olarak değerlendirilebildiği takdirde amonyum giderme maliyeti bir miktar daha düşecektir. 2750 mg/l NH_3-N için $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesinde kimyasal maliyeti 8.34 US\$/kg $NH_3-N_{gid.}$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ün pazarlanabilmesi ya da değerlendirilebilmesi halinde bu maliyetin 3.5 US\$/kg $NH_3-N_{gid.}$ değerine gerilediği hesaplanmıştır. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çöktürmesinde kimyasal madde maliyetinin yaklaşık %50'si H_3PO_4 'ten ileri gelmektedir. PO_4 formunda çözülmüş olarak elde edilebilecek H_3PO_4 'ten başka ucuz fosfat kaynakları temin edilebildiği takdirde maliyeti daha da düşürmek mümkün olabilecektir. Fosfat kaynağı olarak saflığı düşük olan ve ağır metal içeren ucuz

fosforik asit kullanıldığı takdirde metallerin metal-hidroksit ve metal-fosfat kompleksleri olarak $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleri ile birlikte çökebilir. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ürünü gübre olarak kullanılacaksa, ağır metal içeriği kontrol edilmelidir.

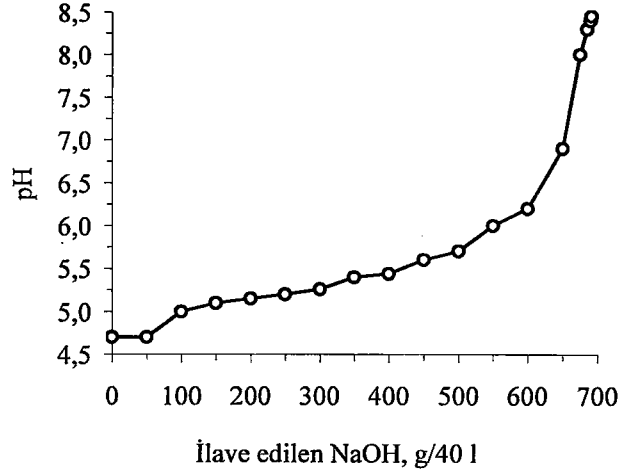
- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalleri suyunu kolay bırakmakla birlikte artılan sızıntı suyunun % 20'si kadar çamur açığa çıkmaktadır. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın değerlendirilebilmesi için susuzlaştırma ünitesine ihtiyaç vardır.
- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltme metoduyla NH_3-N %98-99 mertebelerinde giderilmektedir. Ancak, çözelti fazında kalan NH_3-N konsantrasyonunun 25-100 mg/l mertebesinde olması sebebiyle yüzeysel sulara deşarj edilmeden önce ilave arıtmanın gerekli olduğunu unutulmamalıdır.

6.6 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltme yöntemiyle NH_3-N Gideriminin Anaerobik arıtmaya etkisi.

NH_3-N konsantrasyonu 2700 mg/l olan 40 l ham sızıntı suyuna stokiometrik oranlarda HCl ile çözümlenilen $MgCO_3$ ve H_3PO_4 ilave edilerek amonyum çökeltmiştir. Çizelge 6.16'te ön arıtma işleminde kullanılan kimyasallar gösterilmiştir. Sızıntı suyuna ilave etmeden önce, $MgCO_3$ 'ün çözünmesi için 1 mol $MgCO_3$ başına 2 mol %37'lik HCl ilave edilmiş, elde edilen $MgCl_2$ çözeltisinin 5 M olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir. H_3PO_4 köpüklenmeye sebep olduğundan yavaş yavaş ilave edilmiştir. H_3PO_4 ilavesinden sonra pH 5.2 değerine, $MgCl_2$ ilavesinden sonra da pH 4.7 değerine gerilemiştir. Düşük pH değerlerinde magenzyum, amonyum ve fosfat bileşenleri kristalleşmediğinden (Şekil 6.19) katı NaOH ilave ederek pH 8.4'e yükseltilmiştir. 40 l sızıntı suyunda pH ayarlaması için sarfedilen katı %99'luk NaOH miktarı Şekil 6.24'de gösterilmiştir. pH ayarlamasında katı NaOH'in çözünmesi için karıştırmak gerektiğinden katı NaOH yerine çözelti olarak beslemek tavsiye edilir. Ön arıtılmış sızıntı suyunun pH değeri reaktöre beslemeden önce konsantre HCl ile 8.0 değerine düşürülmüştür.

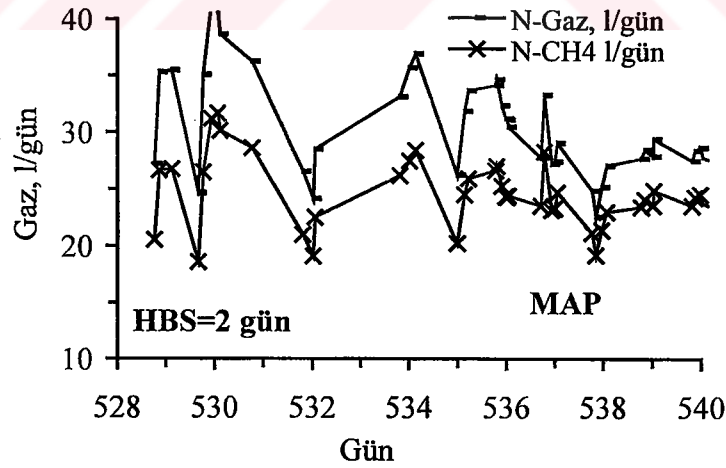
Çizelge 6.16 Ön arıtmanın reaktör performansına etkisini belirlemek üzere kullanılan sızıntı suyu numunesi ve kimyasallar.

Sızıntı suyu hacmi	40 l
İlave edilen %85'lik H_3PO_4	525 ml
İlave edilen $MgCl_2$, 5 M	1590 ml
pH ayarlaması için ilave edilen NaOH	691 g



Şekil 6.24 pH ayarlamasında kullanılan NaOH miktarı (g NaOH/40 l sızıntı suyu)

Sızıntı suyundaki $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürme yöntemiyle giderilmesinin reaktör performansına etkisi Şekil 6.25'te gösterilmiştir. Buna göre, sızıntı suyunun tuzluluğunun artmasına rağmen reaktörde üretilen biyogaz debisinde bir düşme gözlenmemiştir (Çizelge 6.17).



Şekil 6.25 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesi ile $\text{NH}_3\text{-N}$ 'u giderilmiş sızıntı suyunun anaerobik artımında biyogaz üretimi

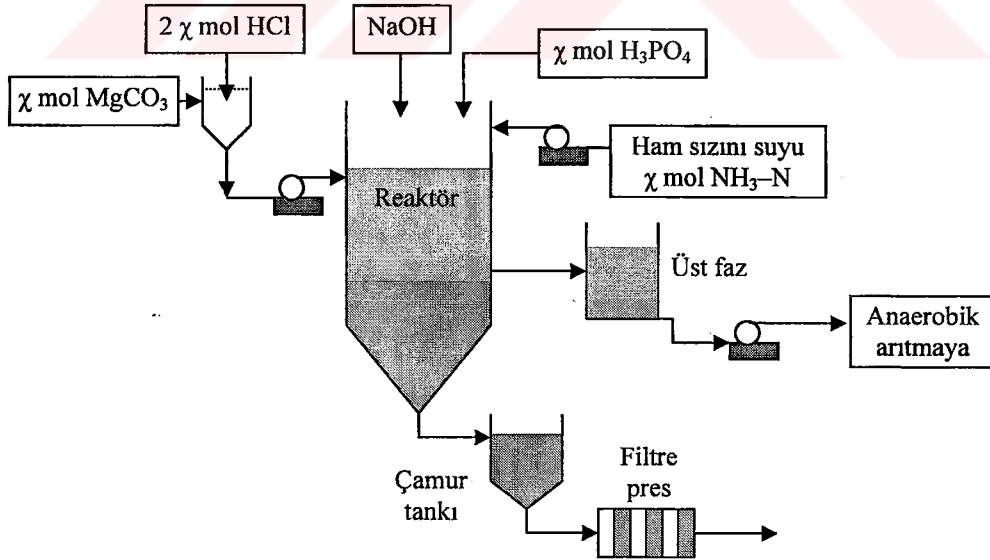
Çizelge 6.17 Ön arıtılmış sızıntı suyunun reaktör performansına etkisi

Parametre	Ön arıtmasız		Ön arıtmalı	
	Ham Sızıntı suyu	Anaerobik arıtmadan sonra	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O çökeltmesinden sonra	Anaerobik arıtmadan sonra
pH	7.3	7.9	8.3 (7.9'a düşürüldü)	8.0
KOİ, mg/l	20 400	3000	18200	2950
BOİ ₅ , mg/l	15000	950	14500	900
NH ₃ -N, mg/l	2700	2680	250	
TP, mg/l	43	8.2	17.5	
AKM, mg/l	400	450	50	80
Bulanıklık, NTU	2900	3000	1400	1500
Mg, mg/l	680	444	585	550
Alkalinite, mg/l CaCO ₃	16500	17000	5400	5500
Cl ⁻ , mg/l	4500	4500	18500	18500

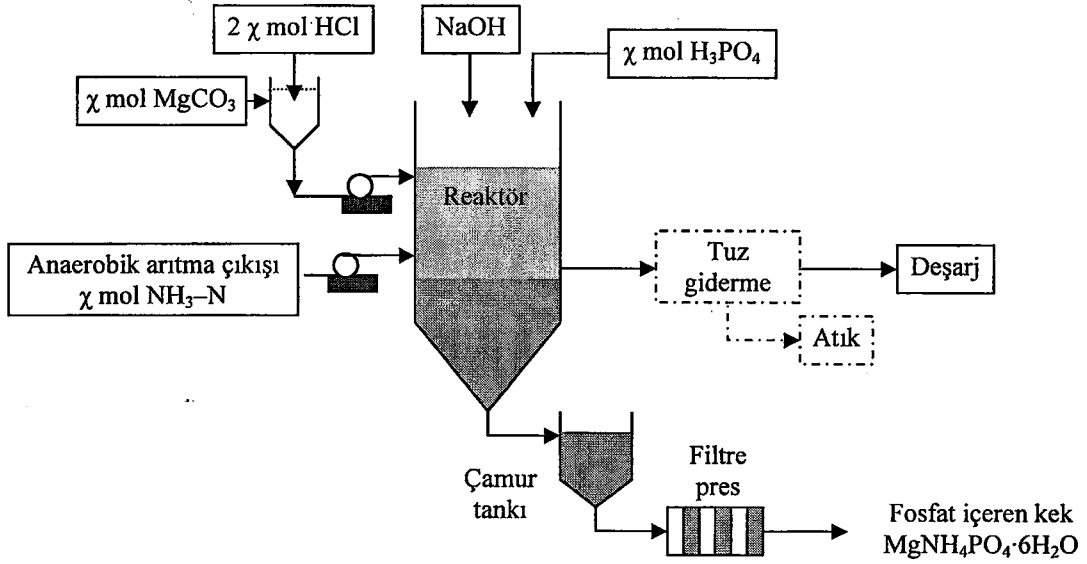
6.7 Sızıntı Sularından Organik Madde ve Amonyum Giderimi ile İlgili Önerilen

Proses

Sızıntı sularından amonyum giderimi ile ilgili olarak Şekil 6.26 ve Şekil 6.27'da verilen prosesler tatbik edilebilir. Tankın doldur-boşalt şeklinde işletilmesi uygundur. MgNH₄PO₄·6H₂O kristallerinin oluşum hızı ve çökeltme hızı fazla olduğundan reaksiyon süresi kısadır.



Şekil 6.26 Sızıntı sularından MgNH₄PO₄·6H₂O çökeltme yöntemiyle NH₃-N giderimini müteakip önerilen anaerobik arıtma prosesinin akım şeması



Şekil 6.27 Sızıntı sularının anaerobik arıtımından sonra $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi için önerilen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prosesinin akım şeması

Magnezyum kaynağı olarak MgCO_3 kullanılırsa, MgCO_3 suda çözünmediğinden reaktöre beslenmeden önce HCl ile çözünüleştirilmelidir. Fosfat kaynağı olarak H_3PO_4 'in kullanılması, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün pH'yı düşürmesi ve MAP prosesinin H^+ iyonu üretmesi sebebiyle pH'yı yükseltmek için NaOH kullanılmalıdır.

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesi ile sızıntı sularından renk ve bulanıklık da giderildiği için anaerobik arıtmadan sonra yapılacak $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çöktürmesi daha kaliteli çıkış verecektir. 2500-3000 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ civarındaki azot konsantrasyonu anaerobik arıtmayı inhibe etmemektedir. Dolayısıyla ön arıtma olmaksızın direk anaerobik arıtma çıkışına yapılacak MAP uygulaması koloidal maddelerin de önemli oranda giderilmesini sağlayacak, AKM, renk ve bulanıklık önemli oranda giderilebilecektir.

Sızıntı suyunun pH değeri 8-8.5'in üzerine çıkarsa ve $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 3000 mg/l'den fazla olursa $\text{NH}_3\text{-N}$ anaerobik reaktörü inhibe edebileceğinden, ön arıtma olarak MAP prosesinin tatbik edilmesi faydalı olur.

7 SONUÇLAR

İstanbul Avrupa Yakası Odayeri çöp depo sahasının sızıntı suyu debisi 2002 yılının ilk ayları itibariyle 1200 m³/gün civarında olup, bu sızıntı suları BOİ₅/KOİ oranı 0.6-0.7 arasında değişen 20 000-30 000 mg/l mertebesinde KOİ, %90'ı NH₃ formunda olan 2500-3200 mg/l TKN içermektedir. TP konsantrasyonunun 18-40 mg/l arasında değiştiği göz önüne alınırsa KOİ/P oranı 500-1500 arasında değişmekte olup anaerobik arıtma için fosfat ilavesine gerek yoktur. KOİ/N oranı 10 civarında olduğundan anaerobik arıtma açısından gerekli azot miktarının 5-30 kat fazlası vardır.

Henze ve Harremoës (1983)'in teorik olarak önerdiği 2000:7:1-400:7:1 KOİ:N:P oranının çok altında KOİ/P (30 000/1) oranlarında yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Sızıntı suyuna fosfat ilave edilmesi sadece çıkışta fosfat konsantrasyonunun daha yüksek çıkmasına sebep olacağından KOİ/P oranının 30 000 değerini aşmadığı durumlarda fosfat ilavesinden kaçınılmalıdır.

Sızıntı sularının anaerobik arıtımında inhibisyona sebep olabilecek en önemli parametre olan NH₃-N uzun süreli bir adaptasyondan sonra YAÇY reaktörde inhibisyona sebep olmamıştır. 3000 mg/l'ye kadar olan NH₃-N konsantrasyonunun pH 8'e kadar biyolojik aktiviteye olumsuz bir tesir göstermediği tesbit edilmiştir.

YAÇY bir reaktörde, 2-2.5 günlük hidrolik bekletme süresinde ve 12 kg KOİ/m³-gün'den fazla olmayan yüklemelerde sızıntı suyundaki organik maddeler KOİ cinsinden % 80-90, BOİ₅ cinsinden de % 95 mertebesinde giderilebilmektedir.

Giderilen 1 kg KOİ başına 0.3-0.35 n m³ metan oluştuğu tespit edilmiştir. Farklı organik maddelerin gaz oluşum hızı ve metan yüzdesi farklı olmakla beraber literatürde oluşan metan miktarı 0.35 n m³ CH₄/kg KOİ_{gid.} şeklinde verilmektedir. Sızıntı sularının alkalinitesinin aşırı yüksek olması sebebiyle uçucu yağ asitleri nihai ürünlere dönüştürüldüğünde pH yükselme eğilimi gösterir. Bazik özellikli reaktör ortamında asidik özellikte olan CO₂ sıvı fazda daha fazla çözünür ve gazın CO₂ bileşimi %10 mertebesine kadar düşebilmektedir. Reaktörün besleme sisteminde ya da ısıtma sisteminde bir problem olmadığı zaman gazın CO₂ bileşimi % 20-25 mertebesinde, besleme durduğunda ya da başka problemler çıktığında ise % 10-15 mertebesine kadar gerilediği tesbit edilmiştir.

Anaerobik arıtma NH₃-N gideriminde etkili olmadığından amonyumun MgNH₄PO₄·6H₂O olarak çöktürülerek giderilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, kalan NH₃-N konsantrasyonu

25-100 mg/l mertebesine kadar düşmüştür. Ham sızıntı suyuna, ön arıtma olarak $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltmesi tatbik edilmiş ve süpernatant reaktöre beslenmiştir. Bu uygulama anaerobik reaktördeki C/N/P dengesini iyileştirirken tuzluluğu artırmıştır. Amonyumun çöktürülerek giderilmesi reaktörün organik madde giderme performansına bir etki yapmamış, artan tuzluluğun da olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

2750 mg/l NH_3-N için arıtma maliyeti biyolojik proseslerdekine benzer şekilde kimyasal madde bazında 7-9 US\$/kg NH_3-N_{gid} mertebesinde hesaplanmıştır. Maliyeti diğer birimler cinsinden; 22.93 US\$/m³ sızıntı suyu ve 476 US\$/ton $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ şeklinde hesaplanmıştır. Ancak, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın ekonomik değeri hesaba dahil edilmemiştir. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 'ın pazarlanabilmesi ya da değerlendirilebilmesi halinde yüksek konsantrasyonlarda NH_3-N içeren atıksuların arıtımında etkili bir proses olarak tatbik edilebilir.

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ çökeltme prosesinde minimum çözünürlük için optimum pH değerinin çalışılan sızıntı suyunda 8.5 civarında olduğu belirlenmiştir. pH değeri 8.8-9.0 değerini aştığında magnezyumun $Mg(OH)_2$ olarak çökmesi sebebiyle struvitin çözünürlüğünün arttığı tesbit edilmiştir. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün tuzluluğu artırması sebebiyle sızıntı suyunun iletkenliği artmakta, dolayısıyla H^+ iyonlarının aktivitesi de arttığından, minimum çözünürlük için optimum pH değeri saf sistemlere göre düşük çıkmaktadır. $H_3PO_4 - MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ilavesi ile iletkenlik 30 mS/cm değerinden 50-55 mS/cm değerine yükselmektedir. Bu yüksek tuzlulukta minimum çözünürlük için pH değerinin 8.5'ten fazla olmaması gerekir.

Karakterizasyonu verilen İstanbul Avrupa Yakası, Odayeri Düzenli Depolama Sahası sızıntı sularının arıtımında anaerobik proses ile birlikte $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ prosesinin kullanılması sızıntı suyu içerisindeki NH_3-N 'unun %97-99 verimle giderilmesini sağlayacaktır. MAP çöktürmesi ile NH_3-N 'unun verimli bir şekilde giderilmesinin yanında renk ve bulanıklık %50, KOİ % 5-8, AKM % 80, alkalinite % 70 mertebesinde azalmaktadır. Klorür ve tuzluluk ise artmaktadır.

Sızıntı suyu arıtımında, sadece mevcut sızıntı suyu kalitesi ve miktarı göz önüne alınarak arıtma birimlerinin tasarlanması, sızıntı suyu kalitesindeki ve miktarındaki salınımların değişken olması sebebiyle hem genç hem de yaşlı depo sahaları sızıntı sularını arıtabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Günümüzde çoğu sızıntı suyu, konvansiyonel kimyasal, biyolojik ya da fiziksel arıtma yöntemleri ile yeterli düzeyde arıtılamaz. Yüksek çıkış standartlarına

ulaşabilmek için bu proseslerin kombinasyonlarının tatbik edilmesi gerekir.

öp depo sahasının bir biyoreaktör gibi çalıştırılabilmesi, dolayısıyla atıkların stabilizasyonunun hızlandırılması için sızıntı suyunun geri devrettirilmesi, depolama alanında sızıntı suyunun süzölme süresini en az 3 güne çıkararak KOİ değerinin önemli ölçüde düşürülmesinin yanında sızıntı suyu kalitesinin iyileştirilmesine ve miktarının azaltılmasına önemli katkılar sağlayacaktır (Baştürk vd., 2001; Özkaya, B. 2001).



KAYNAKLAR

- Abbona, F., Madsen H.E.L. and Boistelle, R., (1982), "Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: Effect of pH and concentration", *J. Cryst. Growth*, Vol. 57, No 1, Pp. 6-14.
- Abbona, F., Lündager, Madsen, H. and Boistelle, R., (1986), "The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration", *J. Cryst. Growth*, Vol. 74, Pp. 581-590.
- Alkalay, D., Guerrero, L., Lema, J.M., Mendez, R. and Chamy, R., (1997), "Review: Anaerobic Treatment of Municipal Sanitary Landfill Leachates: the Problem of Refractory and Toxic Components", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, Vol. 14, Pp. 309-319.
- Alkan, U., Anderson, G.K. and İnce, O., (1996); "Toxicity of Trivalent Chromium in the Anaerobic Digestion Processes", *Wat. Research.*, Vol. 30, No 3, pp 731-741.
- Amokrane A., Comel C. and Veron J., (1997), "Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation", *Water Research*, Vol. 31, No. 11, pp. 2775-2782.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. and Ahring, B.K, (1993), "A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 42, Pp159-166.
- APHA (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed. Washington, DC:APHA;1989.
- APHA (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Washington, DC:APHA;1995.
- Barlaz, M.A., Milke, M.W. and Ham, R.K. (1987), "Gas production Parameters in Sanitary Landfill Simulators", *Waste management and Research*, Vol. 5 Pp. 27.
- Baştürk A., Demir A., Günay A., Özkaya B., Ak N, Yıldız Ş, (2001), "İstanbul evsel katı atık yönetimi", 1. Ulusal Katı Atık Kongresi, 18-21 Nisan 2001, İzmir, Pp 1.Oturum 11-19.
- Baştürk A., Özkaya B., Demir A., Öztürk M., Debik E., Özer F., Günay A., (2001), "Düzenli depo sahalarında sızıntı suları geri devir etkilerinin araştırılması ve İstanbul uygulaması", 1. Ulusal Katı Atık Kongresi, 18-21 Nisan 2001, İzmir, Pp 6.Oturum 7-16.
- Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., (1998), "Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modelling and performance of a fluidized bed reactor", *Water Science and Technology*, Vol. 38, No. 1, Pp. 275-283.
- Berker, D.J., Mannucchi, G.A., Salvi, S.M.L. and Stuckey, D.C., (1999), "Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents", *Water Research*, Vol. 33, No. 11, pp. 2499-2510.
- Berruete, J. and Castrillon, L., (1992) "Anaerobic treatment of leachate in UASB reactors", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 54, pp. 33-37.
- Berrueta J, Gutierrez A, Fueyo G, (1996), "Anaerobic treatment of leachates in a pilot-scale UASB: Strategy of start-up", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 67: (3) 302-314.
- Bhattacharya, S.K. and Parkin, G.F., (1989), "The effect of ammonia on methane

fermentation processes", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 61, No. 1, pp. 55-59.

Blakey, N.C. and Cossu, R., (1998), "Anaerobic Treatment of Landfill Leachate", *Proceedings of the International Training Seminar on Management and Treatment of MSW Landfill Leachate*, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, 2-4 December 1998, Cagliari, Italy.

Boller, M., (1993), "Removal of Organic Matter by Physico-Chemical Mechanisms in Wastewater Treatment Plants", *Water Science and Technology*, Vol. 27, No. 11, pp. 167-183.

Booker NA, Priestley AJ, Fraser IH, (1999), "Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery", *Env. Technol.*, Vol. 20, Pp, 777-782

Bouropoulos, N.C., Koutsoukos, P.G., (2000), "Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 213, No. 3, Pp. 381-388.

Boyle W. C. and Ham R. K., (1974), "Biological Treatability of Landfill Leachate", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, No. 5, pp. 860-872.

Britz T. J., (1995), "Landfill Leachate Treatment", In: Senior E. (ed.), *Microbiology of Landfill Sites*, CRC Press, Inc. Boca Raton. USA, pp. 131-162.

Britz, T., J., Van Der Merwe, M. and Riedel, K. H. J., (1992), "Influence of Phenol Additions on the Efficiency of an Anaerobic Hybrid Digester Treating Landfill Leachate", *Biotechnology Letters*, Vol. 14, No. 4, pp. 323-328.

Buffiere P., Styer J. P., Fonade, C. and Moletta R., (1998), "Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion", *Water Research*, Vol. 32, No. 3, pp. 657-668.

Bull P. S., Evans J. V., Wechsler R. M. and Cleland K. J., (1983), "Biological Technology of the Treatment of Leachate from Sanitary Landfill", *Water Research*, Vol. 17, No. 11, pp. 1473-1481.

Calace, N. and Petronio, B. M., (1997), "Characterization of High-Molecular-Weight Organic-Compounds in Landfill Leachate - Humic Substances", *J. Environ. Sci. Health*, Vol. A32, No. 8, pp 2229-2244.

Çallı, B., Mertoğlu, B., Koçum, S., Nart, P., Odabaşı, E., İnanç, B., (2000), "Yüksek Amonyak İçeren Katı Atık Depo Sahası Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımı ve Reaktör Tipinin Etkisi" GAP 2000 Çevre Kongresi, Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Şanlıurfa.

Çallı B. (2002), Kişisel görüşme.

Calli B., Inanc B., Mertoglu B., Zorer E., Ciner F. and Aydin A. F. (2001) "Advanced treatment alternatives for Istanbul Kömürçüoda Sanitary Landfill leachate", 3rd Black Sea International Conference, Environmental Protection Technologies for Coastal Protection, 6 - 8 June 2001, Varna, Bulgaria

Çallı, B., Mertoğlu, B., Taş, N. Ve İnanç, B., (2002), "Comparative evaluation of air stripping and struvite precipitation for ammonia removal from landfill leachate", *Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries*, Kocasoğ vd (ed.), Vol. 2, pp 969-974.

Çelen, İ., "Anaerobik reaktör çıkışındaki amonyumun magnezyum amonyum fosfat olarak

geri kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2001, Gebze

Chen, Y.R., Hashimoto, A.G., (1980), "Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes", *Biotech. Bioeng.*, 22: 2081-2095.

Cheung K. C., Chu L. M. and Wong M. H., (1997), "Ammonia Stripping as a Pretreatment for Landfill Leachate", *Water, Air, And Soil Pollution Vol. 94, No.1-2*, pp. 209-221.

Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B., (1976), "Sanitary Landfill Leachates and their Treatment", *J. Environ. Eng. Div., ASCE, Vol. 102*, pp. 411-431

Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B., (1977a), "Treatment of high strength acidic wastewater with a completely mixed anaerobic filter", *Water Research, Vol. 11*, pp. 295-304.

Chian, E.S.K. and DeWalle, F.B., (1977b), "Characterization of Soluble Organic Matter in Leachate", *Environ. Sci. & Technol., Vol. 11, No. 2*, pp. 158-163.

Christensen, T.H., and Kjeldsen, P., (1989), *Basic Biochemical Processes in Landfills, Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact: Academic Press.*

Cook, E.N. and Foree, E.G., (1974), "Aerobic Biostabilization of Sanitary Landfill Leachate", *J. Water Pollution Control Federation, Vol. 46, No. 2*, pp. 380-392.

Daigger, D.T., and Grady, C.P.L. Jr., (1977), "A model for the bio-oxidation process based on product formation concepts", *Water Research, Vol. 11*, pp. 1049-1057.

Debik, E., (1999a), "Evsel Atıksuların Fiziko-Kimyasal Arıtılabilirliğinin Tam Ölçekli Bir Tesiste Araştırılması", *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız, İst.*

Debik, E., Demir, A., Günay, A., Toröz, İ. (1999b), "Kimyasal Arıtmanın Evsel Atıksulardaki Kirleticilerin Partiküller ve Çözünmüş Kısımlarını Giderme Verimine Etkisi", *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-III, Ed. Karpuzcu, M., Şenlier, N., Kınılı, H., 18-19 Kasım 1999, Gebze, Kocaeli., Sh. 169-175.*

Delgado, A., Anselmo, A.M. and Novais, J.M., (1998), "Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *fusarium flocciferum*", *Water Environment Research, Vol. 70, No. 3*, pp. 370-375.

Demir A., Özkaya B., Debik E., Günay A., Karaaslan Y., Bilgili S., Kanat G., (2001), "Odayeri Düzenli Katı Atık Depo Sahasında Sızıntı Suyu ve Depo Gazı Oluşumu" Araştırma Projesi Nihai Raporu, İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSTAÇ A.Ş.-Y.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.

Diamadopoulos E., (1994), "Characterization and Treatment of Recirculation-Stabilized Leachate", *Water Research, Vol. 28, No. 12*, pp. 2439-2445.

Doyle, J.D., Philp, R., Chuchley, J. and Parsons, S.A., (2000), "Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors", *Trans IchemE, Vol. 78, Part B, November, Pp. 480-488.*

DPT:2514 – ÖİK:531, 2000, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu-Gübre Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Ankara

Edwards, V.H., (1970), "The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics", *Biotech. Bioeng., Vol. 12*, 679-712.

- Ehrig, H.J. (1998), "Physical-Chemical Processes - Stripping, Precipitation, Flocculation", International Training Seminar, Management and Treatment of MSW Landfill Leachate", XXII, 2-4 Dec. 1998, Venice/Italy.
- Ehrig, H.J. (1983), "Quality and quantity of sanitary landfill leachate", *Waste Management and Research*, Vol. 1, Pp. 53-68.
- El-Fadel, M., Findikakis, A.N. and Leckie J.O., (1997), "Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling", *Journal of Environmental Management*, Vol. 50, Pp. 1-25.
- Fang, H. H. P., and Chui, H. K., (1993), "Maximum COD loading capacity in UASB reactors at 37 oC", *J. Environ. Eng. ASCE*, Vol. 119, (1), pp. 103-119.
- Farquhar, G.J. and Rovers, F.A. (1973), "Gas Production During Refuse Decomposition", *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 2, Pp. 483-495.
- Frigon J. C., Bisailon J. G., Paquette G. and Beaudet R., (1997), "Anaerobic Treatment of a Municipal Landfill Leachate", *Canadian J. of Microbiology*, Vol. 43, No. 10, pp. 937-944.
- García, H., Rico, J. L., and García, P.L., (1996), "Comparison of Anaerobic Treatment of Leachates from an Urban-Solid-Waste Landfill at Ambient Temperature and at 35°C", *Biores. Technol.* Vol. 58, pp. 273-277.
- Gaudy, A.F.Jr. and Blachly J.R., (1985), "A study of the biodegradability of residual COD", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 57, pp. 332-338.
- Germirli Babuna, F., İnce, O., Orhon, D. and Şimşek, A., (1998), "Assesment of inert COD in pulp and paper mill wastewater under anaerobic condition", *Water Research*, Vol. 32, No. 11, Pp. 3490-3494.
- Gierlich, H. and Kollbach, J. (1998), "Treating landfill leachate in European countries", *Pollution Engineering International*, Autumn, 1998.
- Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., Savenko, V.S., (2001), "Homogeneous precipitation of magnessium phospate from seawater solutions", *J. of Crystal Growth*, Vol. 223, Pp. 550-556.
- Gönüllü, M.T., (1999), "Patlama riski açısından çöp depo yerleri", *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, Ed. Öztürk, İ., Demir, A.ve Alp, K., 17-19 Şubat 1999, İstanbul, C. 3, Sh. 313-321.
- Gourdon R., Comel C., Martelnaquin P. and Veron J., (1992), "Validation of a Protocol for Kinetic-Study of Vfa Removal Under Simulated Conditions of Landfill Leachate Treatment on Anaerobic Filter", *Water Research*, Vol. 26, No. 7, pp 927-935.
- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P. and Veron, J., (1989a), "Fractination of the Organic Matter of Landfill Leachate Before and After Aerobic or Anaerobic Biological Treatment", *Water Research*, Vol. 23, pp. 167-173.
- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P., and Veron J., (1989b), "Kinetics of Acetate, Propionate, and Butyrae Removal in the Treatment of a Semy-Sinthetic Landfill Leachate on Anaerobic Filter", *Biotech. Bioeng.*, Vol, 33, Pp. 1167-1181.
- Grady Jr., C.P.L. and Williams, D.R., (1975), "Effect of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Microbial Populations in Continuous Culture", *Water Research*, Vol. 9, pp. 171-180.

- Grady, C.P.L., Jr., Kirsch, E.J., Koczwar, M.K., Trgovcich, B., and Watt, R.D., (1984), "Molecular Weight Distributions in activated Sludge Effluents", *Water Research*, Vol. 18,, No. 2, pp. 239-246.
- Gujer, W., and Zehnder, A. J. B., (1983), "Conversion processes in anaerobic digestion", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 15, No. 8/9, pp. 127-167.
- Ham, R. K., Boyle, W. C., (1974), "Biological Treatability of Landfill Leachate", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, No. 5, pp. 860-872.
- Hao, O.J., and Lau, A.O., (1988), "Kinetics of microbial by-product formation in chemostat pure cultures", *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, Vol. 114, No 5, pp. 1097.
- Harmsen J., (1983), "Identification of Organic Compounds in Leachate from a Waste Tip", *Water Research*, Vol. 17, No. 6, pp. 699-705.
- Hartz, K.E., Klink, R.E., Ham, R.K., (1982), "Temperature Effects: Methane Generation from Landfill Samples", *Journal of Environmental Engineering Division*, Vol.108, No.4, pp. 629-638.
- Henry, J. G., Prasad, D. and Young, H., (1987), "Removal of organics from leachates by anaerobic filter", *Water Research*, Vol. 21, No. 11, pp. 1395-1399.
- Henze, M and Harremoës, P., (1983), "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-a literature review", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 15, No. 1, Pp. 101.
- Hickey, R.F., Vanderwielen, J., Switzenbaum, S., (1989), "The Effect of Heavy Metals on Methane Production and Hydrogen and Carbon Monoxide Levels During Batch Anaerobic Sludge Digestion", *Wat. Research.*, Vol. 23, No 2, Pp 207-218.
- Ho S., Boyle W. C. and Ham R. K., (1974), "Chemical Treatment of Leachates from Sanitary Landfills", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, No. 7, pp. 1776-1791.
- Hoilijoki TH, Kettunen RH, Rintala JA, (2000), "Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature" *Water Research*, Vol. 34, No. 5, pp. 1435-1446.
- Hosomi, M., Matsushige, K., Inamori, Y., Sodo, R., Yamada, K. and Yoshimo, Z., (1989), "Sequencing Batch Reactor Activated Sludge Processes for the Treatment Municipal Landfill Leachate: Removal of Nitrogen and Refractory Organic Compounds", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, pp. 1651-1654.
- Huang, X, Rui Liu, R., Qian, Y., (2000), "Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor" *Process Biochemistry*, Vol.36, Pp. 401-406.
- Imai A., Iwami N., Matsushige K., Inamori Y., and Sudo R., (1993), "Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process", *Water Research*, Vol. 27, No. 1, pp. 143-145.
- Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y. and Sudo, R., (1995), "Biodegradation and Adsorption in Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized-Bed Process", *Water Research*, Vol. 29, Iss. 2, pp. 687-694.
- Iza J. Keenan P. J. and Switzenbaum M. S., (1992), "Anaerobic Treatment of Municipal Solid-Waste Landfill Leachate - Operation of a Pilot Scale Hybrid UASB/AF Reactor", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No. 7, pp. 255-264.

- James, A. G., Watson-craik, I. A., Senior, E., (1998), "The Effects of Organic-Acids on the Methanogenic Degradation of the Landfill Leachate Molecules Butyrate and Valerate", *Water Research*, Vol. 32, Iss 3, pp 792-800.
- Jensen DL, Christensen TH, (1999), "Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills", *Water Research*, Vol. 33, No. 9, pp. 2139-2147.
- Johansen, O.J. and Carlson, D.A., (1976), "Characterization of Sanitary Landfill Leachates", *Water Research*, Vol. 10, pp. 1129-1134.
- Kabdasli I, Tunay O, Ozturk I, Yilmaz, S., Arıkan, O., (2000), "Ammonia Removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 41, No. 1, Pp. 237-240.
- Kacar, B., Katkat V., 1999, "Gübreler ve Gübreleme Tekniği", U.Ü. Güçlendirme Vakfı, Yayın No 144, Bursa
- Kasali, G.B. and Senior, E., (1989), "Effect of temperature and moisture on the anaerobic digestion refuse", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 44, pp. 31-41.
- Keenan J. D., Steiner R. L. and Fungaroli A. A., (1984), "Landfill Leachate Treatment", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 56, No. 1, pp. 27-33.
- Keenan P. J., Iza J. and Switzenbaum M. S., (1993), "Inorganic Solids Development in a Pilot-Scale Anaerobic Reactor Treating Municipal Solid Waste Landfill Leachate" *Water Environment Research*, Vol. 65, No. 2, pp. 181-188.
- Kennedy K. J., Hamoda M. F. and Guiot S. G., (1988), "Anaerobic treatment of Leachate using Fixed Film and Sludge Bed System", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 60, No. 9, pp. 1675-1683.
- Ketchum, L.H., Earley, J.P., (1998), "The development of the Anaerobic Sequencing Batch Reactor", In: *Bioremediation: Principles and Practice*, ed: Sikdar, S.K. and Irvine, R.L., Vol. 2, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, U.S.A., pp.663.
- Kettunen R. H., Hoilijoki T. H. and Rintala J. A., (1996), "Anaerobic and Sequential Anaerobic-Aerobic Treatments of Municipal Landfill Leachate at Low-Temperatures", *Bioresource Tech.*, Vol. 58, No. 1, pp. 31-40.
- Kettunen, R. H. and Rintala, J. A., (1998), "Performance of an on-Site Uasb-Reactor Treating Leachate at Low-Temperature", *Water Research*, Vol. 32, No. 3, pp. 537-546.
- Kettunen, R.H., (1997), "Treatment of Landfill Leachates by Low-Temperature Anaerobic and Sequential Anaerobic-Aerobic Processes", PhD Thesis, Tampere University of Technology, P.O.B. 527, Publications 206, Tampere, Finland.
- Knox, K., (1985), "Leachate Treatment with Nitrification of Ammonia" *Water Research*, Vol. 19, pp. 895-904.
- Kocasoğ, G. and Curi, K., (1995), "The Ümraniye-Hekimbaşı open dump accident", *Waste Management & Research*, Vol. 13, pp. 305-314.
- Koster, I.W., (1989), "Toxicity in Anaerobic Digestion, with Emphasis on the Effect of Ammonia, Sulfide and Long-chain Fatty Acids on Methanogenesis", PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

- Kuajara, O., Sanchez, J.C.D., Ballestrin, R.A. and Teixeira, E.C., (1997), "Environmental monitoring of the North Porto Alegre Landfill, Brazil", *Water Environment Research*, Vol. 69, No. 6, pp. 1170-1177.
- Kuo, W.C. and Parkin, G.F., (1996), "Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties" *Water Research*, Vol. 30, No. 4, pp. 915-922.
- Lay, J.J., Li, Y.Y. and Noike, T., (1998), "The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes", *Water Environment Research*, Vol. 70, No. 5, pp: 1075-1082.
- Lema J. M., Mendez R. and Blazquez R., (1988), "Characteristics of Landfill Leachates and Alternatives for Their Treatment: A Review", *Water, Air, And Soil Pollution*, Vol. 40, pp. 223-250.
- Lema, J. M., Ibanez, E. And Canals, J., (1987), "Anaerobic Treatment of Landfill Leachates: Kinetics and Stoichiometry", *Environmental Technology Letters*, Vol. 8, pp. 555-564.
- Levine, A.D., Tchobanoglous, G. and Asano, T., (1985), "Characterization of the Size Distribution of Contaminants in Wastewater: Treatment and Reuse Implications", *JWPCF*, Vol. 57, No. 7, pp. 805-816.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L. and Hao, X.D., (1999), "Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation", *Waste Management*, Vol. 19, No. 6, Pp. 409-415
- Li, X.Z., Zhao, Q.L., (2001), "Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment", *Chemosphere*, Vol. 44, Pp. 37-43.
- Lide, D.R., ed., (1995), *CRC handbook of Chemistry and Physics*, 76., Ed., CRC Press, Boca Raton.
- Lin, C.Y, (1992), "Effect of Heavy Metals on Volatile Fatty Acid Degradation in Anaerobic Digestion", *Water Research*, Vol. 26, No 2, Pp 177-183.
- Lin, C.Y, (1993), "Effect of Heavy Metals on Acidogenesis in Anaerobic Digestion", *Water Research*, Vol. 27, No 1, Pp 147-152.
- Lin, C.Y., (1991), "Anaerobic-Digestion of Landfill Leachate", *Water SA*, Vol 17, No., 4, pp 301-306.
- Lin, C.Y., Bian F.Y., Chou, J., (1999) "Anaerobic co-digestion of septage and landfill leachate" *Bioresource Technol.* Vol. 68, No. 3, Pp. 275-282.
- Lin, C.Y., Chang, F.Y. and Chang, C.H., (2000), "Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor", *Bioresource Technol.* Vol. 73, No. 2, Pp. 175-178.
- Lisk, D.J., (1991), "Environmental Effects of Landfills", *The Science of the Total Environment*, Vol. 100, pp. 415-468.
- Lo IMC, (1996), "Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills", *Environment International*, Vol. 22: (4) 433-442.
- Logan, B.E. and Jiang, Q., (1990), "Molecular size distribution of dissolved organic matter", *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, Vol. 116, No 6, pp. 1046-1062.

Maekawa, T., Liao, Chung-Min; Feng, Xing-Dong, (1995), "Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process", *Water Research*, Vol. 29, No. 12, pp. 2643.

Manoharan, R, Harper S. C., Mavinic D. S., Randall C. W., Wang G. Y. and Marickovich D. C., (1992), "Inferred Metal Toxicity During the Biotreatment of High Ammonia Landfill Leachate", *Water Environment Research*, Vol. 64, No. 7, pp. 858-865.

Mata-Alvarez, J., and Martinez-Viturtia, A. (1986), "Laboratory Simulation of Municipal Solid Waste Fermentation with Leachate Recycle", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 36, Pp. 547.

McBean E. A., Rovers F. A. and Farquhar G. J., (1995), *Solid Waste Landfill Engineering and Design*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, USA.

McCarty, P.L. and McKinney, R.E., (1961), "Salt Toxicity in Anaerobic Digestion", *Water Pollution Control Federation Journal*, Vol. 33, Pp. 399-415.

McCarty, P.L., (1964), "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part I-IV" *Public Works*, Vol 94/95.

Metcalf & Eddy, (1991), *Wastewater Engineering: Collection, Treatment and Disposal*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N.Y, USA.

Miles, A. and Ellis, T.G., (2001), "Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 43, No. 11, 259-266.

Monod, J., (1949), "The Growth of Bacterial Cultures", *Annual Rev. Microbiol.* Vol. 3, Pp 371-394.

Münch, E.V. and Barr, K., (2001) "Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams", *Water Research*, Vol. 35, No. 1, Pp. 151-159.

Musvoto, E., Ekama, G., Wentzel M. and Loewenthal, R., (2000a), "Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors", *Water SA*, Vol. 26, No. 4, pp. 417-438.

Musvoto, E.V., Wentzel, M.C. and Ekama, G.A., (2000b), "Integrated chemical-physical processes modelling Part II - Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants", *Water Research*, Vol. 34, No. 6, Pp 1868-1880.

Muthukrishnan, K., and Atwater, J. W., (1985), "Effect of Phosphorus addition on Treatment Efficiency of a Lab Scale Anaerobic Filter Treating Landfill Leachate", *Water Pollut. Res. J. Can.*, Vol. 20, No. 3, Pp. 103-114.

Myburg C. and Britz T. J., (1993), "Influence of Higher Organic Loading Rates on the Efficiency of an Anaerobic Hybrid Digester While Treating Landfill Leachate", *Water SA*, Vol. 19, No. 4, pp. 319-324.

Namkung, E. and Rittmann, B.E., (1986), "Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms", *Water Research*, Vol. 20, No. 6, pp. 795-806.

Nedwell D.B. and Reynolds P. J., (1996), "Treatment of Landfill Leachate by Methanogenic and Sulfate-Reducing Digestion", *Water Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 21-28.

- Noguera, D.R., Araki, N. and Rittamann, B.E., (1994), "Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats", *Biotech. Bioeng.*, 44: 1040-1047.
- Nordstrom, D.K., Plummer, N.L., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M. and Jones, B.F., (1990), "Revised Chemical and equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations", *Am. Chem. Soc.*, Vol. 416, Pp. 398-413.
- Odegaard, H., 1989, "Appropriate Technology for Wastewater Treatment in Coastal Tourist Areas", *Water Science and Technology*, Vol. 21, No. 21, pp. 1-17.
- Ohlinger K. N, Young T. M. and Schroeder E. D, (1998), "Predicting Struvite Formation In Digestion", *Water Research*, Vol. 32, No. 12, Pp. 3607-3614.
- Ohlinger, K., Thomas, M.Y., Edward D.S., (1999), "Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater", *J. Environ. Eng.*, Vol. 125, No. 8, pp. 730-737.
- Ohlinger, K., Thomas, M.Y., Edward D.S., (2000), "Postdigestion Struvite Precipitation Using a Fluidized Bed Reactor" *J. Environ. Eng.*, Vol. 126, No. 4, pp. 361-368.
- Öztürk, İ, Altınbaş, M., Arıkan, O. and Demir, A., (1999), "Anaerobic UASB treatment of young landfill leachate", *Fresenius Envir. Bull.*, Vol. 8, pp 389-396.
- Öztürk, İ., Altınbaş, M., Koyuncu, İ., Arıkan, O. Ve Yangın C., (2002), "Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates" *Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Developing Countries*, Kocasoay vd (ed.), Vol. 2, pp 939-946.
- Öztürk, M., (1991), "Conversion of acetate, propionate and butyrate to methane under thermophilic conditions in batch reactors", *Water Research*, Vol. 25, No. 12, pp. 1509-1513.
- Öztürk, M., (1993), "Degradation of acetate, propionate, and butyrate under shock temperature", *J. Environ. Eng.*, Vol. 119, No. 2, pp. 321-331.
- Palit, T. and Quasim, S, (1977), "Biological Treatment Kinetics of Landfill Leachate", *J. Environ. Eng. Div., ASCE*, Vol. 103, pp. 353-365.
- Papadopoulos, A., Kapetanios, E. G. and Loizidou, M., (1996), "Studies on the Use of Clinoptilolite for Ammonia Removal from Leachates", *J. Environ. Sci. Health*, A31, Vol. 1, pp., 211-220.
- Pirbazari M., Ravindran V., Badriyha B. N. and Kim S. H., (1996), "Hybrid membrane filtration process for leachate treatment", *Water Research*, Vol. 30, No. 11, pp. 2691-2706.
- Pohland, F.G. (1989). *Leachate Recirculation for Accelerated Landfill Stabilisation*. Paper presented at the Sardinia 89 - 2nd International Landfill Symposium, Sardinia, Italy.
- Pohland, F.G., (1980), "Leachate Recycle as Landfill Management Option", *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE*, Vol.106(EE6), p.1057.
- Radehaus, P.M., (1998), "Microbiologically Mediated Reactions in Aquatic Systems", In: Macalady D. L. Ed., *Perspectives in Environmental Chemistry*, Oxford University Press, Inc. New York.
- Ranville J. F., and Schmiermund R. L., (1998), "An overview of environmental colloids", In: Macalady D. L. Ed., *Perspectives in Environmental Chemistry*, Oxford University Press, Inc. New York.

Rees, J. F. (1980). "Optimisation of Methane Production and Refuse Decomposition in Landfills by Temperature Control", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 30, p.458.

Rettmer, R.S., (1991), "The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 659-667.

Riffat, R., and Dague, R.R., (1995), "Laboratory studies on the anaerobic biosorption processes", *Water Environment Research*, Vol. 67, No. 7, pp. 1104-1110.

Rittmann, B.E., Bae, W., Namkung, E. and Lu, C.J., (1987), "A Critical Evaluation of Microbial Product Formation in Biological Processes", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 19, Rio, pp. 517-528.

Robinson H. D. and Maris P. J., (1983), "The Treatment of Leachates from Domestic Wastes in Landfills-1, Aerobic Biological Treatment of a Medium-Strength Leachate", *Water Research*, Vol. 17, No. 11, pp. 1537-1548.

Robinson H. D. and Maris P. J., (1985), "The Treatment of Leachates from Domestic Waste in Landfill sites", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 57, No. 1, pp. 30-38.

Robinson, H.D. and Grantham, G., (1988), "The Treatment of Landfill Leachates in On-site Aerated Lagoon Plants: Experience in Britain and Ireland", *Water Research*, Vol. 22, pp. 733-747.

Ruiz, I., Soto, M., Veiga, MC, Ligeró, P., Vega, A., Blázquez, R., (1998), "Performance of and biomass characterisation in a UASB reactor treating domestic waste water at ambient temperature", *Water SA*, Vol. 24, No. 3, pp. 215-222.

Schmidt, J.E. and Ahrig, B.K., (1991), "Acetate and hydrogen metabolism in intact and disintegrated granules from an acetate-fed, 55 °C, UASB reactor" *Applied Microbiology And Biotechnology*, Vol. 35, pp. 229-246.

Schneider, M., Marison, J.W., Stockar, U.V., (1996), "Minireview, the importance of ammonia in mammalian cell culture", *Journal of Biotechnology*, Vol. 46, pp. 161-185.

Schuiling, R.D. and Andrade A., (1999), "Recovery of struvite from calf manure" *Environmental Technology*, Vol. 20, Pp. 765-768.

Senior, E., (1995), *Microbiology of Landfill Sites*. 2 Ed. Chelsa, MI: Lewis Publisher.

Siegrist, H., (1996), "Nitrogen removal from digester supernatant-comparison of chemical and biological methods" *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No 1-2, Pp. 399-406.

Speece, R.E., (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press, Nashville, Tennessee, USA, sh 40.

Spengel D. B. and Dzombak D. A., (1991), "Treatment of Landfill Leachate with Rotating Biological Contactors - Bench-Scale Experiments", *J. Water Pollution Control Federation*, Vol. 63, No. 7, pp. 971-981.

Steensen M., (1997), "Chemical oxidation for the treatment of leachate - Process comparison and results from full-scale plants", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35, No. 4, pp. 249-256.

Stegmann, R., Spendlin, H.H., (1986), "Research activities on enhancement of biochemical processes in sanitary landfill", *Water Pollut. Res. J. Can.*, Vol. 21., No 4, pp.572-591.

Steyer, E., Hiligsmann, S., Radu, J.P., Charlier, R., Destain, J., Drion, R. and Thonart, P., (1999), "A Biological Pluridisciplinary Model to Predict Municipal Landfill Lifa", in Proc. 7th Int. Landfill Symp., Sardinia, Italy. pp. 37-43.

Stratful I., Scrimshaw M.D. and Lester J.N., (2001), "Conditions Influencing The Precipitation of Magnesium Ammonium Phosphate" Water Research, Vol. 35, No. 17, Pp. 4191–4199.

Stumm, W. & Morgan, J.J., (1970), Aquatic Chemistry, Wiley, New York.

Thirumurthi, (1990) "Minimum concentration of phosphate for anaerobic fixed film treatment of landfill leachate", Water Poll. Res. J. Can., Vol 25, No. 1, pp. 59-71.

Thirumurthi, D. and Groskopf, G.R., (1988) "Phosphate requirement for anaerobic fixed film treatment of landfill leachate" Canadian Journal of Civil Engineering, Vol 15, pp. 334-347.

Thirumurthi, D., Rana, S. M., Austin, T. P., (1988), "Phycisal-chemical and Anaerobic Fixed Film Treatment of Landfill Leachate", In: Biotechnology for Degradation of Toxic Chemicals in Hazardous Wastes, ed: Scholze, R. J. et al., Noyes Data Corporation, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA.

Timur H. and Öztürk İ., (1997), "Anaerobic Treatment of Leachate Using Sequencing Batch Reactor and Hybrid Bed Filter", Wat. Sci. Tech., Vol. 36, No. 6-7, pp. 501-508.

Timur H., (1997), Anaerobic Treatment Kinetics of Municipal Landfill Leachate, PhD Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, Istanbul. Turkey.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D., and Kolçak, S., (1997), "Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters", Wat. Sci. Tech., Vol. 36, No. 2-3, pp. 225-228.

Tüylüoğlu, B.S., (2001), "Evsel katı atık düzenli depo alanı sızıntı sularının havasız biyolojik arıtımı", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. (Yayınlanmamış), İstanbul.

Uloth V. C. and Mavinic D. S. (1977), "Aerobic Bio-treatment of High-Strength Leachate", J. Environ. Eng. Vol. 103, No. EE4, pp. 647-661.

Van Fleet, S.R., Judkins, J.F. and Monz, F.J., (1974), "Discussion, Aerobic Biostabilization of Sanitary Landfill Leachate", J. Water Pollution Control Federation, Vol. 46, pp. 2611.

Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Rytov, S.V., and Ponomarev, A.V., (1995), "Modelling Ammonia and Hydrogen Sulfide Inhibition in Anaerobic Digestion", Water Research., Vol. 29, No 3, Pp 827-835.

Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H. and Hamaelers, B., (2000), "Effect of pH and FVA on Hydrolysis of Organic Solids", J. Environ. Eng., Vol. 126, No. 3, Pp. 1076-1081.

Venkataramani, E.S., R.C. Ahlert and P. Corbo, (1984), "Biological treatment of landfill leachate", CRC Crit. Rew. Environ. contam., 14 (4), 333-376.

Verbeeck R.H.M., and Devenyns, J.A.H., (1992), "The kinetics of dissolution of octacalcium phosphate II. The combined effects of pH and solution Ca/P ratio", J. Cryst. Growth, Vol. 121, Pp. 335-338.

Webb, K.M., Ho, G.E., (1992), "Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) solubility and its application to a piggery effluent problem", Wat. Sci. Tech., Vol. 26, No. 9-112, Pp. 2229-2232.

- Webb, K., M., Bhargava, S.K., Priestley, A.J., Booker, N.A. and Cooney, E., (1995) "Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) precipitation: potential for nutrient removal and re-use from wastewater", *Chemistry in Australia*, Vol. 62, No. 10, pp 42-44
- Wiegant, W.M. and Zeeman, G., (1986), "The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes", *Agricultural Wastes*, Vol. 16, pp. 243-253.
- Wu Y. C., Hao O. J., Ou K. C. and Scholze R. J., (1988), "Treatment of Leachate from a Solid Waste Landfill Site Using a Two-Stage Anaerobic Filter", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 31, pp. 257-266.
- Youcai, Z. Jianggying, L., Renhua, H. And Guowei, G., (2000), "Long-term Monitoring and Prediction for Leachate Concentrations in Shanghai Refuse Landfill" *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 122, No. 3, Pp. 281-297.
- Yuen, S.T.S., (1999), "Bioreactor Landfills Promoted by Leachate Recirculation: A full-Scale Study", PhD Thesis, University of Melbourne, Department of Civil & Environmental Engineering, Australia.
- Zwietering, M.H., DeKoos, J.T., Hasenack, B.E., DeWit, J.C. and Van't Riet, K., (1991), "Modeling of bacterial growth as a function of temperature", *Applied And Environmental Microbiology*, Vol. 57, No. 4, 1094-1101.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 15.12.1972

Doğum yeri Balıkesir

Lise 1986-1983 Balıkesir Muharrem Hasbi Lisesi

Lisans 1989-1993 İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1993-1998 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,
Çevre Müh. Programı

Doktora 1998-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,
Çevre Müh. Programı

Çalıştığı kurum 1995-Devam ediyor YTÜ Çevre Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi

