

Deri endüstrisi atıksuyu için biyolojik arıtma sırasında ozonlamanın optimizasyonu

Serdar DOĞRUEL*, Fatoş GERMİRLİ BABUNA

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, biyolojik arıtma sırasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesi araştırılmıştır. OTH profillerinin elde edilmesine dayalı respirometrik ölçümler yardımıyla – çalışmaya konu edilen fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş – deri endüstrisi atıksuyu numunesindeki (A Numunesi'ndeki) KOİ bileşenleri belirlenmiştir. Respirometrik analizler aracılığıyla biyolojik arıtma sırasındaki reaksiyon sürelerine bağlı olarak B, C ve D numuneleri tanımlanmıştır. Ozonlama deneyleri başlangıç anı (A Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle giderildiği an (B Numunesi), başlangıçtaki yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği an (C Numunesi), geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı an (D Numunesi) için yürütülmüştür. Ozonlama deneyleri sonucunda, farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak değişik arıtma verimleri elde edilmiştir. Kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından ozonlama prosesinin (ara ozonlama prosesinin) uygulanması, tüm numuneler içerisinde mg/l cinsinden KOİ giderimi bazında en iyi sonuçları vermiştir. Ön ve son ozonlama prosesleriyle karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından 40 mg/dak'lık optimum ozon akısında uygulanan ozonlama prosesi, biyolojik arıtmaya söz konusu prosesin entegrasyonu açısından en uygun seçenek olarak belirlemiştir. KOİ fraksiyonları arasındaki dönüşüm mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunu daha iyi algılayabilmek için ozon ile kimyasal oksidasyon prosesine tabi tutulmuş numunelerde respirometrik analizlerin de yapılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Biyolojik arıtma, deri endüstrisi atıksuyu, KOİ fraksiyonasyonu, ozonlama, respirometrik ölçümler.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Serdar DOĞRUEL. sdogruel@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu ve atık aktif çamur üzerinde ozonlamanın etkisi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 18.10.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 13.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Optimization of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater

Extended abstract

Industrial wastewaters contain various organic compounds each in a different oxidation state. Due to this varying organic content, every industrial effluent has a unique fingerprint in terms of COD fractions. Biological processes are usually prescribed for treating the industrial effluents with considerably high COD content, mainly composed of soluble biodegradable fraction, as they have economic advantages over chemical oxidation. Some industrial effluents, i.e. tannery wastewaters on the other hand, may contain considerable amounts of biorefractory organics; so that applying biological treatment alone may not yield adequate COD removal efficiencies to meet the discharge standards. Such cases necessitate the usage of an advanced chemical oxidation method i.e. ozonation along with biological treatment. In a combined biological and ozone treatment, pre-ozonation is executed to enhance the biodegradability by producing more oxidized and soluble organic compounds. Post-ozonation, alternatively, is used as a complementary treatment step to achieve additional reductions in terms of organic matter and to provide a polishing effect on the biological treatment effluent. Ozone can also be applied within biotreatment as an in-mid treatment step where easily biodegradable COD can be removed by the first biological treatment and the inert COD is converted to biodegradable forms by the following ozonation process to ease the further biological treatment.

In a combined treatment scheme comprising biological treatment and chemical oxidation with ozone, the assessment of the optimum location of ozonation depends on the treatment efficiency, appropriateness and economical feasibility analysis of the integrated system. Thus, the objective of this study is to investigate the suitability of ozone application before / within / after biological treatment. In this framework, a chemically settled tannery effluent characterized by a large amount of organic matter with different biodegradability is selected as a strong wastewater that requires an additional treatment step before /within / after biological oxidation. The investigated sample taken from the tannery wastewater treatment plant located in Rehau, Germany, is subjected to ozonation experiments in order to choose the optimal treatment scheme for ozonation within biological treatment.

Conventional characterization performed on the chemical settling effluent reflects a strong wastewater character with a total COD content of 2020 mg/l, almost entirely soluble in nature. Respirometric evaluation of chemically pre-treated wastewater sample indicates that 46% of the total COD is rapidly hydrolysable COD. The slowly hydrolysable COD component amounts only to 3% of the total COD since the chemical treatment almost completely removes the particulate organic matter. Consequently, the total COD includes a total biodegradable COD fraction of 81%, while the remaining 19% is classified as initial inert COD portion which only composes of soluble compounds. The required reaction periods to obtain different COD fractions are also determined from OUR profiles. After respirometric measurements, the chemical settling effluent (Sample A) and the biologically treated wastewater (Sample D, containing only soluble inert COD portion as the remaining soluble fraction) are subjected to ozonation experiments. Ozonation is also conducted on two different phases in biological treatment; namely in a phase where the readily biodegradable COD is completely depleted (Sample B), and in another point where the rapidly hydrolysable COD is at half of its initial concentration (Sample C). In order to obtain the samples of B, C and D, a lab-scale fill and draw reactor operated at an F/M ratio of 0.2 g COD / g VSS, fed with Sample A, is used. During the course of ozonation studies, the sequence of biological treatment and ozonation depicts different COD removal efficiencies, as the performance of ozonation step is strongly dependent on the extent of biological oxidation. A value of 40 mg O₃/min is determined as the optimum ozone flow-rate because the total COD reduction of biologically pre-treated samples cannot be significantly improved beyond that level. Total COD abatement rate constants of biologically pre-treated samples are by far bigger than those obtained for pre-ozonation process. Compared to pre- and post-ozonation processes, the best integrated process is the application of ozone at a stage of biological treatment where readily biodegradable substrate is entirely consumed; as this treatment scheme leads to the highest decreases in COD concentrations among other integration alternatives. Respirometric evaluation of the ozonated wastewater samples is recommended to highlight the conversions between COD components.

Keywords: Biological treatment, tannery wastewater, COD fractionation, ozonation, respirometry.

Giriş

Biyolojik prosesler, birbirinden oldukça farklı organik madde türü içeren evsel veya endüstriyel atıksular için uygulanan en yaygın arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle günümüz çevre biyoteknoloji anlayışı uyarınca, atıksuların biyolojik arıtılabilirlik bazlı karakterizasyonu giderek artan bir biçimde önem kazanmaktadır. Yüksek miktarda organik madde içeriğiyle karakterize edilen endüstriyel atıksuların arıtımında, daha düşük maliyetli olmaları nedeniyle biyolojik prosesler diğer proseslere tercih edilmektedir (Marco vd., 1997). Biyolojik prosesler, yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeni konsantrasyonunun toplam çözünmüş KOİ konsantrasyonu içerisindeki payı yüksek ve organik madde içeriği açısından kuvvetli bir atıksu örneği olan deri endüstrisi atıksuyundan organik madde giderimi için de en uygun arıtma alternatifi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, biyolojik olarak zor ayrışabilen ya da hiç ayrışamayan birtakım refrakter organik bileşikler içeren deri endüstrisi atıksuları için biyolojik arıtmanın tek başına yetersiz kaldığı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu noktadan hareketle, son yıllarda deri endüstri atıksuları için biyolojik arıtım fiziko-kimyasal arıtma ile birlikte uygulanmaktadır. Biyolojik arıtmanın biyokimyasal bir oksidasyon prosesi olduğu göz önünde tutulacak olursa, özellikle oksidasyona dayalı kimyasal arıtmanın biyolojik arıtımı destekleyici olabilmesi için kimyasal arıtmanın atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmaları kapsamında uygun bir konumda biyolojik arıtma sistemine dahil edilmesi gereği ortaya çıkmaktadır.

Son on yıllık zaman diliminde, biyorekalsitran özellik gösteren atıksular için kimyasal ve biyolojik oksidasyonun birbiri peşi sıra uygulanabilirliği hakkında literatürde yüzden fazla çalışma bulunmaktadır (Ollis, 2001). Oksidasyon prosesi, çoğunlukla biyolojik ayrışabilirliği iyileştirmek için bir ön arıtma adımı olarak ya da kalıntı KOİ'nin giderilmesi için bir son arıtma adımı olarak uygulanmaktadır. Biyolojik oksidasyon öncesinde kimyasal oksidasyon uygulaması (ön ozonlama prosesi), biyorekalsitran özellik gösteren veya hücrenin için-

deki enzimler tarafından bütünüyle biyolojik olarak ayrıştırılmayan organik maddeleri daha küçük, başlangıca oranla daha fazla çözünmüş ve biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir ara ürünlere dönüştürmektedir. Ön ozonlama adımı sonucunda mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici ve / veya toksik özellik gösteren atıksudaki organik bileşikler parçalanmakta ve genellikle de başlangıca oranla toksisitesi daha düşük ürünler oluşmaktadır (Ollis, 2001). Biyolojik oksidasyon sonrasında kimyasal oksidasyon prosesi (son ozonlama prosesi), biyolojik arıtmadan sonra bir son arıtma adımı olarak ilave KOİ giderimi amacı doğrultusunda kullanılmaktadır (Hostachy vd., 1993; Hausler vd., 1995). Biyolojik arıtmaya kimyasal oksidasyon prosesinin entegrasyonu, ön ve son ozonlama proseslerinin yanısıra biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon (ara ozonlama prosesi) şeklinde de uygulanabilmektedir (Jochimsen ve Jekel, 1997; Jochimsen vd., 1997). Ara ozonlama prosesi, atıksuda bulunan kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin oksidasyona uğramasına ve dolayısıyla da ozonun atıksudaki biyolojik olarak ayrışabilir nitelikli organik maddelerle tepkimeye girmesine izin vermemekte; bir yandan da yavaş ayrışan çözünmüş organik maddelerin ve/veya çözünmüş inert organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğini iyileştirerek söz konusu organik maddeleri kolay ayrışabilen organik maddelere dönüştürmektedir (Collivignarelli vd., 1998).

Bu çalışmada, oksidasyona dayalı kimyasal arıtmanın biyolojik arıtımı destekleyici olabilmesi için kimyasal oksidasyon uygulamasının atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmaları kapsamında uygun bir konumda biyolojik arıtma sistemine dahil edilmesi; diğer bir deyişle kimyasal ve biyolojik oksidasyon sistemlerinin birbiri ardı sıra uygulanması durumunda ozon ile kimyasal oksidasyon için optimum ozonlama noktasının saptanması araştırılmıştır. Bu bağlamda, yürütülecek olan çalışma aracılığıyla atıksu bileşenlerinin giderim mekanizmalarının paralel olarak işletilecek kesikli aktif çamur reaktörleri yardımıyla simüle edilmesi; deneysel verilerin ışığında biyolojik arıtma öncesinde, içinde ve sonrasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Materyal ve yöntem

İncelenen atıksu arıtma tesisi

Deneysel çalışmalar, Almanya'nın Rehau kentinde bulunan Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan atıksu numunesi (A Numunesi) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Südleder Firması'nda günde 3000'den fazla ham deri işlenmektedir. 270 kişinin çalışmakta olduğu bu tesis tam kapasite üretime geçtiğinde, atıksu debisinin yaklaşık olarak 3000 m³/gün'e ulaşması planlanmaktadır. Südleder Firması'nda uygulanan üretim proseslerinden kaynaklanan atıksular, atıksu yükü ve kalitesindeki dalgalanmalara karşı yüksek esneklik gösteren arıtma ünitesinde fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmaktadır. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyu ise, Hof / Saale Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'ne deşarj edilmektedir.

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu kapsamındaki tüm analizler DIN'de (Deutsches Institut für Normung e.V., 1997) belirtildiği şekilde, Macherey-Nagel Nanocolor® küvet testleri aracılığıyla Nanocolor® Vario 1 marka termoblok ve Nanocolor® 400 D marka fotometre kullanılarak yapılmıştır. Schleicher & Schuell NL17 marka 0.45 µm gözenek çapındaki membran filtre aracılığıyla süzölmüş numuneler elde edilmiştir; söz konusu filtreden süzölen numuneler, çözönmüş form olarak tanımlanmıştır. AKM ve UAKM bazında ölçölen partiköler bileşenler için yaklaşık 2 µm gözenek çapındaki Schleicher & Schuell 589/3 Rundfilter Blauband marka filtre kullanılmıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu

Bilgisayar bağlantılı Mettler Toledo InPro® 6800 marka dijital çözönmüş oksijen sensörü kullanılarak yapılan respirometrik deneyler kapsamında, süzölmemiş ve çözönmüş (0.45 µm gözenek çapındaki membran filtreden süzölmüş) A Numunesi üzerinde OTH (Oksijen Tüketim Hızı) ölçömleri yürütölmüştür. Çözönmüş A Numunesi'nden türetilen OTH profili aracılığıyla aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.

- Ekama ve diğerleri (1986) tarafından önerilen yöntem uyarınca, belirgin ve ani azalmanın

gözlemlendiği zaman dilimine kadar elde edilen alandan kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}) bileşenin konsantrasyonu bulunmuştur.

- Kullanılan biyokötenin içsel solunum seviyesinden başlayıp biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen ikinci içsel solunum seviyesine ulaşılana kadar gözlemlenen OTH ölçümü sonucunda, altta kalan alandan atıksudaki çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu hesaplanmıştır. Çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu ile kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}) konsantrasyonu arasındaki farktan da yavaş ayrışan çözönmüş KOİ (S_{H0}) bileşenin konsantrasyonu belirlenmiştir.

- 0.45 µm gözenek çapındaki membran filtreden süzölmüş atıksuda ölçölen organik madde miktarı, sadece çözönmüş bileşenlerden oluşmaktadır. Bu kabulden hareketle,

$$S_I = S_{T0} - (S_{S0} + S_{H0}) \quad (1)$$

bağıntısı oluşturularak çözönmüş inert KOİ (S_I) bileşenin içeriği hesaplanabilmiştir.

Süzölmemiş atıksu numunesinden (A Numunesi'nden) türetilen OTH profili aracılığıyla da aşağıda sıralanan KOİ bileşenleri saptanmıştır (Orhon ve Okutman, 2003).

- Ölçüm yapılan biyokötenin içsel solunum seviyesinden başlayıp tekrar içsel solunum seviyesine gelinceye değin gözlemlenen OTH ölçümü sonucunda, altta kalan alandan atıksudaki toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu hesaplanmıştır. A Numunesi'nde ölçölen toplam ayrışabilen organik madde (C_{S0}) miktarı sırasıyla kolay ayrışabilen KOİ (S_{S0}), yavaş ayrışan çözönmüş KOİ (S_{H0}) ve yavaş ayrışan partiköler KOİ (X_{S0}) bileşenlerini içermektedir. Bu yaklaşımdan hareketle Bağıntı (2) oluşturularak toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu ile çözönmüş biyolojik ayrışabilir KOİ (S_{S0} + S_{H0}) konsantrasyonu arasındaki fark

hesaplanabilmiş ve yavaş ayrışan partiküler organik madde (X_{S0}) bileşeninin konsantrasyonu elde edilebilmiştir.

$$X_{S0} = C_{S0} - (S_{S0} + S_{H0}) \quad (2)$$

- Toplam KOİ (C_{T0}) konsantrasyonu ile toplam ayrışabilen KOİ (C_{S0}) konsantrasyonu arasındaki fark, toplam inert organik madde (C_I) olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımdan yola çıkılarak toplam inert organik madde (C_I) konsantrasyonundan çözülmüş inert KOİ (S_I) konsantrasyonunun çıkartılmasıyla partiküler inert KOİ (X_I) içeriği Bağntı (3) kullanılarak belirlenmiştir.

$$X_I = C_I - S_I \quad (3)$$

Respirometrik analizlerden türetilen OTH ölçüm sonuçları, aynı zamanda kolay ayrışabilen organik madde (S_{S0}) ve yavaş ayrışan çözülmüş organik madde (S_{H0}) bileşenlerinin tüketilmesi için gereksinim duyulan zaman diliminin saptanması amacıyla da kullanılmıştır. Respirometrik ölçümler aracılığıyla zamana bağlı olarak dört farklı numune tanımlanmıştır. Söz konusu dört numuneden A Numunesi Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş ve biyolojik arıtma uygulanmamış atıksu numunesini temsil etmiş, B Numunesi kolay ayrışabilen KOİ (S_{S0}) bileşeninin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen numuneyi belirtmiş, C Numunesi atıksuyun başlangıçtaki yavaş ayrışan çözülmüş organik madde (S_{H0}) içeriğinin yarıldığı zaman dilimine denk düşen numuneyi ifade etmiş ve son olarak D Numunesi de geriye sadece çözülmüş inert KOİ (S_I) bileşeninin kaldığı biyolojik arıtmanın son adımını simgelemiştir.

B, C ve D numunelerini elde etmek için 0.2 g KOİ / g UAKM'lik F/M oranında işletilen ve A Numunesi ile beslenen laboratuvar ölçekli doldur-boşalt türü reaktörler kullanılmıştır. Kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle giderildiği an, kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle ve yavaş ayrışan çözülmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği an, geriye sadece çözülmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı an için gereken

zaman dilimleri göz önünde bulundurularak 30 dakikalık çöktürme işleminin ardından üst fazlar (B, C ve D numuneleri) toplanmıştır. Söz konusu numuneler, olası bir biyolojik ayrışmayı önlemek amacıyla toplanır toplanmaz ozonlama uygulamasına tabi tutulmuştur.

Ozonlama deneyleri

Ozonlama deneylerinde, saf oksijenden ozon üretimi WEDECO Ozon-Anlage SWO 100 marka ozon jeneratörü aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 12 litre hacmindeki reaktöre 8 litre atıksu numunesi konarak 0.5 bar basıncında yürütülmüştür. Ozon difüzyonu, yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmıştır. Bu yöntem uyarınca ozon gazı, difüzör yardımıyla reaktör tabanına iletilmiştir. Boy-yükseklik-derinlik ölçütleri sırasıyla 800 x 800 x 300 mm olan, maksimum 1.1 kW gücünde ve yaklaşık 65 kg ağırlığındaki ozon jeneratörünün ozon üretimi 50~100 g/saat aralığında değişim göstermektedir.

DeneySEL çalışMA sonuçları

Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan A Numunesi üzerinde yürütülen konvansiyonel atıksu karakterizasyonu sonuçları, Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	---	9.74
Alkalinite	mg CaCO ₃ /l	600
Toplam KOİ	mg/l	2020
Çözülmüş KOİ	mg/l	1960
AKM	mg/l	85
UAKM	mg/l	55
TÇM	mg/l	13120
Klorür	mg/l	6150
Toplam Fosfor	mg P/l	5.0
Çözülmüş Fosfor	mg P/l	4.3
Toplam TKN	mg N/l	142
Çözülmüş TKN	mg N/l	128
NH ₃ -N	mg N/l	118

Tablo 1'deki veriler, Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan fiziko-kimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş numunenin (A Numunesi'nin) 2020 mg/l'lik toplam KOİ

içeriğiyle kuvvetli bir atıksu numunesi olduğunu gözler önüne sermiştir. Atıksu arıtma tesisi çıkış suyundaki (A Numunesi'ndeki) 0.97'lik çözülmüş KOİ / toplam KOİ oranı ve %65'i uçucu askıda katı madde içeriğine karşılık gelen 85 mg/l'lik AKM konsantrasyonu, Südleder Firması'ndaki üretim proseslerinden kaynaklanan atıksulara fiziko-kimyasal ön arıtmanın uygulanması sonucunda proses atıksularındaki partiküler organik maddenin neredeyse tümüyle giderildiğini ortaya koymuştur. Yüksek TKN ve NH₃-N içeriğinin yanısıra biyolojik arıtım açısından oldukça düşük fosfor konsantrasyonu, deri endüstrisi atıksuyu numunesinin diğer tipik karakteristikleri arasında yer almıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu

Respirometrede yapılan tüm OTH ölçümleri, F/M oranı 0.2 g KOİ / g UAKM olarak ayarlanan 2 litre hacmindeki aerobik kesikli reaktörlerden alınan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörler, doldur-boşalt türü reaktörlerde atıksuya aklime edilmiş çamurla beslenmiş ve çamur yaşı 10 gün olacak şekilde işletilmiştir. Heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H, literatürde ifade edilen veriler uyarınca 0.64 g KOİ / g biyokütle KOİ olarak kabul edilmiştir (Orhon vd., 1999a; Orhon vd., 1999b). Toplam ve çözülmüş A Numunesi'ne dair respirometrik ölçümleri içeren OTH profilleri, Şekil 1'de gösterilmiştir.

0.45 µm membran filtreden süzölmüş A Numunesi üzerinde yürütölen respirometrik deneyler sırasında – kullanılan biyokütlenin içsel solunum seviyesinden başlayıp biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelerin tümüyle tüketildiği ana karşılık gelen ikinci içsel solunum seviyesine ulaşılana kadar gözlemlenen – OTH ölçümü sonucu altta kalan alandan atıksudaki çözülmüş biyolojik ayrışabilir KOİ konsantrasyonu (S_{S0} + S_{H0}) hesaplanmıştır. Ekama ve diğerleri (1986) tarafından kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin saptanmasında kullanılan yöntem uyarınca, belirgin ve ani azalmanın gözlemlendiği zaman dilimine kadar elde edilen alandan kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin konsantrasyonu bulunmuştur. Çözülmüş biyolojik ayrışabilir KOİ konsantras-

yonu ile kolay ayrışabilir KOİ bileşeni arasındaki farktan da yavaş ayrışan çözülmüş organik madde bileşeni hesaplanmıştır. Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'ndan alınan atıksu numunesi (A Numunesi) üzerinde yürütölen arıtılabilirlik bazlı atıksu karakterizasyonu deneylerinde; kolay ayrışabilir KOİ (S_{S0}), yavaş ayrışan çözülmüş KOİ (S_{H0}) ve yavaş ayrışan partiküler KOİ (X_{S0}) bileşenlerinin toplam KOİ (C_{T0}) içerisindeki oranlarının sırasıyla %32, %46 ve %3 olduğu belirlenmiştir. Bütünüyle çözülmüş yapıdaki toplam inert KOİ madde içeriğinin toplam organik madde konsantrasyonu içerisindeki payı ise %19 olarak bulunmuştur.

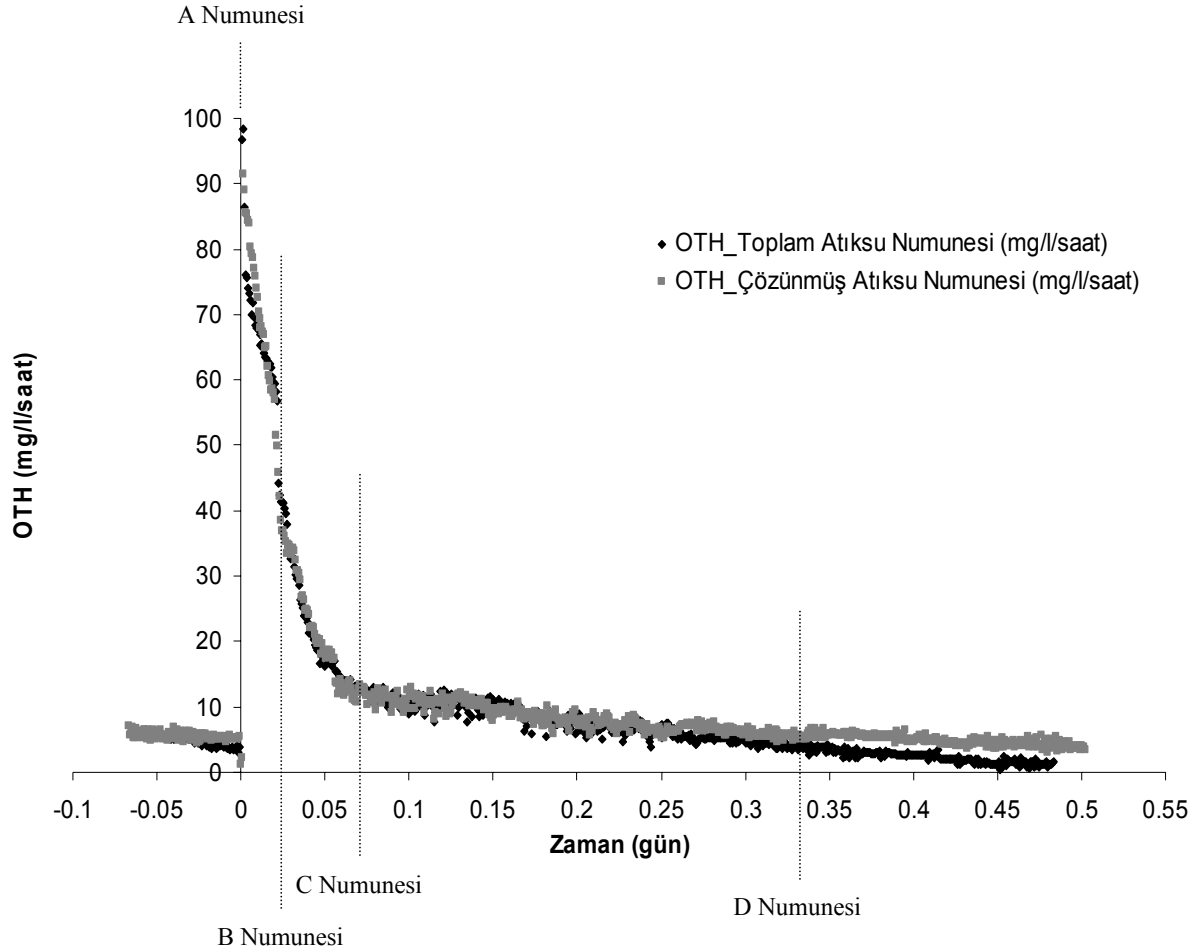
Şekil 1'de sunulan respirometrik veriler uyarınca; kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin tümüyle giderilmesi, bir başka deyişle B Numunesi'nin elde edilmesi için 31 dakikalık bir süreye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Başlangıçtaki yavaş ayrışan çözülmüş KOİ bileşeninin yarısını ve çözülmüş inert KOİ bileşenini içeren C Numunesi'nin oluşturulması için 100 dakikaya, bünyesinde sadece çözülmüş inert KOİ bileşenini bulunduran D Numunesi'nin hazırlanması için de 483 dakikaya gereksinim duyulmuştur.

A Numunesi laboratuvar ölçekli doldur-boşalt tipi reaktörlere beslenmeden önce numunenin pH değeri, 1 l hacmindeki atıksu örneği için 6.75 ml 1 N H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 7.50'ye indirilmiştir. Respirometrik ölçümler sonucunda, OTH profilleri aracılığıyla saptanan zaman dilimleri göz önünde bulundurularak 30 dakikalık çöktürme işleminin ardından üst fazlar (B, C ve D numuneleri) toplanmıştır. Ozonlama deneylerine başlamadan önce oluşturulan her bir atıksu numunesi için konvansiyonel atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Söz konusu numunelerin konvansiyonel atıksu karakterizasyonu, Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'deki konvansiyonel atıksu karakterizasyonu verileri, biyolojik arıtma prosesine dair reaksiyon süresinin artırılmasının çözülmüş KOİ / toplam KOİ oranında bir değişikliğe yol açmadığını ve söz konusu oranın 0.97 değerinde sabitlendiğini ortaya koymuştur. Çözülmüş

KOİ / toplam KOİ oranının sabit bir seyir izlemesine ve UAKM konsantrasyonunun azalmasına paralel olarak biyolojik reaksiyon süresi uzadıkça partiküler KOİ / UAKM oranının

azaldığı saptanmıştır. Bu gözlem, biyokimyasal prosesler sırasında gerçekleşen hidroliz ve solubilizasyon mekanizmalarına dayalı olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 1. OTH profilleri

Tablo 2. Respirometrik ölçümler sonucunda elde edilen numunelerin konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Numune	Reaksiyon Süresi (dak)	pH	Toplam KOİ (mg/l)	Çözünmüş KOİ (mg/l)	Çözünmüş/Toplam KOİ	UAKM (mg/l)	UAKM/AKM	Partiküler KOİ/UAKM
A	0	9.74	2020	1960	0.97	55	0.65	1.09
B	31	7.52	1370	1330	0.97	40	0.57	1.00
C	100	7.72	910	885	0.97	35	0.58	0.71
D	483	7.55	455	440	0.97	25	0.50	0.60

Ozonlama deneyleri

Ozonlama deneyleri başlangıç anı (A Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşenin tümüyle giderildiği an (B Numunesi), kolay ayrışabilen KOİ bileşenin tümüyle ve yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşenin yarı yarıya giderildiği an (C Numunesi), geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşenin kaldığı an (D Numunesi) için yürütülmüştür. Ozonlama deneylerinde, artan ozon besleme süresinin (5, 10, 15 ve 30 dakika) ve artan ozon akısının (20, 40, 60, 80, 100 mg O₃/dak) KOİ giderimi üzerindeki etkileri saptanmıştır.

Biyolojik oksidasyon öncesinde kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle başlangıç anındaki ön ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla A Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 3'te derlenmiştir. Tablo 3'ten de görülebileceği gibi 20-100 mg/dak aralığında uygulanan ozon akıları için ozon besleme süresinin 5 dakikadan 30 dakikaya artırılması – konsantrasyon bazında 85-620 mg/l'lik KOİ düşüşüne karşılık gelen –

%4-31 arasında değişen oranlarda KOİ giderimi sağlamıştır. Tablo 3'teki veriler, ozon akısının 80 mg/dak değerine kadar yükseltilmesinin KOİ giderme veriminde belirgin bir iyileşme sağladığını; ozon akısının 80 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılmasının ise A Numunesi için toplam KOİ gideriminde ilave bir iyileşme sağlamadığını ortaya koymuştur. Partiküler KOİ konsantrasyonu ise, ozon besleme süresinden ve ozon akısından pek fazla etkilenmeyerek 40-60 mg/l aralığında sabit bir seyir izlemiştir. Elde edilen bulgular, gözlemlenen sınırlı KOİ giderimine rağmen, 20 mg/dak'lık akıda kullanılan ozon oranının diğer ozon akılarında kullanılan ozon oranlarına göre daha yüksek olduğunu gözler önüne sermiştir. Ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, 15 dakikadan büyük ozon besleme sürelerinde kullanılan ozon oranının belirgin bir biçimde düşmesine neden olmuştur. Tablo 3'teki veriler, ozon akısının artırılmasının beklenildiği üzere KOİ giderim hız sabitini ($k_{KOİ}$) iyileştirdiğini; ozon besleme süresinin ise KOİ giderim hız sabiti ve kullanılan ozon oranı ile ters orantılı olduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 3. A Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	87	92	9.77	1935	4	1880	0.0086	1.02
	10	167	88	9.75	1885	7	1830	0.0069	1.24
	15	245	86	9.77	1855	8	1805	0.0057	1.48
	30	449	79	9.78	1775	12	1725	0.0043	1.83
40	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	178	90	9.86	1890	6	1830	0.0133	1.37
	10	333	84	9.79	1825	10	1775	0.0102	1.71
	15	475	80	9.88	1780	12	1735	0.0084	1.98
	30	774	65	9.92	1665	18	1620	0.0064	2.18
60	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	263	88	9.76	1850	8	1800	0.0176	1.54
	10	473	79	9.75	1750	13	1705	0.0143	1.75
	15	652	73	9.77	1690	16	1645	0.0119	1.98
	30	937	52	9.77	1530	24	1490	0.0093	1.91
80	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	334	84	9.84	1815	10	1765	0.0214	1.63
	10	591	74	9.86	1695	16	1655	0.0175	1.82
	15	789	66	9.89	1620	20	1580	0.0147	1.97
	30	1012	42	9.78	1430	29	1390	0.0115	1.72
100	0	0	0	9.74	2020	0	1960	0	0
	5	408	82	9.82	1805	11	1760	0.0225	1.90
	10	687	69	9.93	1680	17	1635	0.0184	2.02
	15	877	59	9.96	1600	21	1560	0.0155	2.09
	30	1072	36	10.02	1400	31	1360	0.0122	1.73

Biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketildiği andaki ara ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla B Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 4'te derlenmiştir. Tablo 4'te sunulan veriler, B Numunesi'nin ozonlanması prosesinin 40 mg/dak'lık ozon akısına kadar KOİ giderimini iyileştirdiğini; daha büyük ozon akılarında ise KOİ gideriminde belirgin bir değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular, KOİ giderim oranının işletme koşullarına bağlı olarak %20-44 aralığında yer aldığını gözler önüne sermiştir. A Numunesi'nde gerçekleştirilen ozonlama prosesi (ön ozonlama prosesi) uygulaması ile karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından uygulanan ozonlama prosesinin A Numunesi'nde bulunan kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin oksidasyona uğramasına ve dolayısıyla da ozonun atıksudaki bi-

yolojik olarak ayrışabilir nitelikli organik maddelerle tepkimeye girerek biyolojik arıtma ile rekabet edici şekilde kullanılmasına izin vermediği, bir yandan da yavaş ayrışan organik maddelerin ve / veya çözünmüş inert organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğini iyileştirerek söz konusu organik maddeleri kolay ayrışabilen organik maddelere dönüştürdüğü sonucuna varılmıştır. Biyolojik arıtma sırasındaki ozonlama uygulaması (ara ozonlama prosesi), diğer bir deyişle B Numunesi'nin ozon ile kimyasal oksidasyonu yüksek KOİ giderimi sağlamanın yanısıra yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin parçalanmasına bağlı olarak büyük bir olasılıkla biyolojik açıdan daha ayrışabilir bir numune yaratmıştır.

Biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon uygulamasının, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle ve yavaş ayrışan çözünmüş KOİ bileşeninin yarı yarıya giderildiği andaki ara ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini

Tablo 4. B Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	51	54	7.53	1090	20	1060	0.0457	0.18
	10	99	52	7.54	1060	23	1030	0.0257	0.32
	15	142	50	7.55	1035	24	1010	0.0187	0.42
	30	259	46	7.57	980	28	955	0.0112	0.66
40	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	100	50	7.54	980	28	950	0.0670	0.26
	10	187	47	7.55	960	30	930	0.0356	0.46
	15	262	44	7.58	930	32	900	0.0258	0.59
	30	438	37	7.59	860	37	835	0.0155	0.86
60	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	146	49	7.60	970	29	940	0.0691	0.37
	10	264	44	7.58	935	32	905	0.0382	0.61
	15	358	40	7.65	890	35	860	0.0288	0.75
	30	533	30	7.68	815	41	790	0.0173	0.96
80	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	187	47	7.53	955	30	925	0.0722	0.45
	10	327	41	7.57	920	33	890	0.0398	0.73
	15	428	36	7.56	875	36	850	0.0299	0.87
	30	603	25	7.54	795	42	775	0.0181	1.05
100	0	0	0	7.52	1370	0	1330	0	0
	5	224	45	7.64	935	32	910	0.0764	0.51
	10	386	39	7.58	895	35	870	0.0426	0.81
	15	476	32	7.56	850	38	830	0.0318	0.92
	30	646	22	7.66	770	44	750	0.0192	1.08

saptamak amacıyla C Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 5'te derlenmiştir. C Numunesi'ne dair ozon ile kimyasal oksidasyon uygulaması, B Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneyi sırasında elde edilen bulgulara benzer sonuçlar ortaya koymuştur. Ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, atıksuyun başlangıçtaki yavaş ayrılan çözünmüş organik madde içeriğinin yarıldığı zaman dilimine denk düşen numuneyi ifade etmekte olan C Numunesi için KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme meydana getirmemiştir. 40 mg/dak'lık ozon akısında yürütülen ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasında ozon besleme süresinin 5 dakikadan 30 dakikaya çıkartılması, KOİ gideriminin %25'ten %38'e yükselmesiyle sonuçlanmıştır. KOİ giderme verimi, numunenin KOİ kompozisyonuna ve numunedeki organik bileşikler ile ozon arasındaki reaksiyon hızına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Biyolojik arıtma öncesinde ve içinde farklı oksidasyon ürünleri oluşumuna bağlı olarak ara ozonlama prosesle-

rinde ön ozonlama prosesinden değişik arıtma verimleri elde edilmiştir.

Biyolojik oksidasyon sonrasında kimyasal oksidasyon prosesi uygulamasının, diğer bir deyişle geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı andaki son ozonlama prosesinin KOİ giderimi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla D Numunesi'nde yürütülen ozonlama deneylerine ilişkin sonuçlar Tablo 6'da derlenmiştir. Tablo 6'dan da görülebileceği gibi ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasına tabi tutulmuş D Numunesi'nde yürütülen KOİ ölçümleri, geriye sadece çözünmüş inert KOİ bileşeninin kaldığı biyolojik arıtmanın son adımını simgelemekte olan numunede gerçekleştirilen ozonlama prosesinin %20-49 arasında değişen KOİ giderme verimleri sağladığını ortaya koymuştur. Ozon kullanım oranı %16-48 aralığında yer alan son ozonlama prosesi, ozonlama prosesinin daha konsantre çözünmüş inert KOİ bileşeni içeren atıksu örneği üzerinde uygulanması gerekçesiyle çözünmüş inert KOİ

Tablo 5. C Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	k_{koi} (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	49	52	7.75	730	20	710	0.0441	0.27
	10	89	47	7.74	690	24	670	0.0277	0.40
	15	130	46	7.73	665	27	650	0.0209	0.53
	30	237	42	7.73	625	31	610	0.0125	0.83
40	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	96	48	7.82	680	25	665	0.0583	0.42
	10	167	42	7.88	645	29	630	0.0344	0.63
	15	236	40	7.75	610	33	595	0.0267	0.79
	30	396	33	7.77	560	38	550	0.0162	1.13
60	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	139	47	7.85	665	27	650	0.0627	0.57
	10	242	40	7.93	620	32	605	0.0384	0.83
	15	334	37	7.76	580	36	565	0.0300	1.01
	30	465	26	7.79	525	42	515	0.0183	1.21
80	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	180	45	7.73	645	29	630	0.0688	0.68
	10	296	37	7.75	605	34	590	0.0408	0.97
	15	395	33	7.74	560	38	550	0.0324	1.13
	30	496	21	7.73	505	45	500	0.0196	1.22
100	0	0	0	7.72	910	0	885	0	0
	5	220	44	7.76	635	30	620	0.0720	0.80
	10	349	35	7.73	590	35	580	0.0433	1.09
	15	444	30	7.78	545	40	535	0.0342	1.22
	30	527	18	7.74	485	47	480	0.0210	1.24

giderimini çok daha verimli hale getirmiştir. Diğer bir deyişle biyolojik arıtmadan sonra bir son arıtma adımı olarak ilave KOİ giderimi amacı doğrultusunda D Numunesi'ne ozon ile kimyasal oksidasyon uygulanmasının, ozonun çözünmüş inert KOİ bileşenini giderme ve/veya çözünmüş inert organik maddeyi ayrışabilir forma dönüştürme konusunda daha amaca yönelik ve daha etkin bir şekilde kullanımına olanak tanıyacağı izlenimi edinilmiştir.

Deneysel veriler, ara ve son ozonlama prosesi uygulamalarında ozonlama prosesinin 40 mg/dak'lık ozon akısına kadar KOİ giderimini iyileştirdiğini; daha büyük ozon akılarında ise KOİ gideriminde belirgin bir değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Ön ozonlama prosesi olarak da isimlendirilebilen A Numunesi'nin ozonlanması prosesinde ise, ozon akısının 80 mg/dak değerine kadar yükseltilmesi KOİ giderme veriminde belirgin bir iyileşme sağlanmış ve ozon akısının 80 mg/dak'dan daha büyük

değerlere çıkartılması A Numunesi için toplam KOİ gideriminde ilave bir iyileşme sağlamıştır. Aynı zamanda ozon akısının 40 mg/dak'dan daha büyük değerlere çıkartılması, 15 dakikayı geçen ozon besleme süreleri için kullanılan ozon oranında belirgin bir biçimde düşüşe yol açmıştır. Tüm bu verilerin ışığında, 40 mg/dak'lık ozon akısı, söz konusu atıksu numunesi için optimum ozon akısı olarak kabul edilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Südleder Firması Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı'na ilişkin atıksu numunesi üzerinde yürütülen ozonlama deneylerinde, biyolojik arıtma öncesinde / içinde / sonrasında farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak değişik arıtma verimleri elde edilmiştir.

Tablo 6. D Numunesi'ne ilişkin ozonlama deneyleri

Ozon Akısı (mg/dak)	Ozon Besleme Süresi (dak)	Kullanılan Ozon		pH	Toplam KOİ		Çözünmüş KOİ (mg/l)	$k_{KOİ}$ (1/dak)	Kullanılan O ₃ /Toplam KOİ Giderimi
		(mg)	(%)		(mg/l)	Giderim (%)			
20	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	45	48	7.72	365	20	355	0.0441	0.50
	10	82	43	7.79	340	25	330	0.0291	0.71
	15	119	42	7.74	320	30	310	0.0235	0.88
	30	220	39	7.71	300	34	295	0.0139	1.42
40	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	87	44	7.64	345	24	335	0.0554	0.79
	10	155	39	7.67	325	29	315	0.0336	1.19
	15	226	38	7.71	300	34	290	0.0278	1.46
	30	364	31	7.61	275	40	270	0.0168	2.02
60	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	128	43	7.69	340	25	335	0.0583	1.12
	10	214	36	7.67	310	32	305	0.0384	1.48
	15	306	34	7.77	285	37	280	0.0312	1.80
	30	441	25	7.70	255	44	250	0.0193	2.21
80	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	168	42	7.66	330	27	325	0.0642	1.35
	10	274	34	7.69	300	34	295	0.0417	1.76
	15	371	31	7.74	270	41	265	0.0348	2.01
	30	474	20	7.68	240	47	240	0.0213	2.20
100	0	0	0	7.55	455	0	440	0	0
	5	203	41	7.69	325	29	320	0.0673	1.56
	10	320	32	7.67	290	36	285	0.0450	1.94
	15	417	28	7.71	260	43	260	0.0373	2.14
	30	467	16	7.62	230	49	230	0.0227	2.08

- Biyolojik olarak arıtılmış numunelerdeki KOİ giderim hız sabitlerinin, ön ozonlama prosesinde gözlemlenen KOİ giderim hız sabitlerine oranla daha büyük olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte ozon akısının yükseltilmesinin KOİ giderim hız sabitini iyileştirdiği, ozon besleme süresinin ise KOİ giderim hız sabiti ve kullanılan ozon oranı ile ters orantılı olduğu belirlenmiştir.
- Kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından ozonlama uygulaması, tüm numuneler içerisinde – uygulanan beş ozon akısı ve dört ozon besleme süresi için de – mg/l cinsinden KOİ giderimi bazında en iyi sonuçları vermiştir. Ön ve son ozonlama prosesi olarak nitelendirilen biyolojik oksidasyon öncesinde ve sonrasında kimyasal oksidasyon uygulamalarıyla karşılaştırıldığında; kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından uygulanan ozonlama prosesi, diğer bir deyişle kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketildiği andaki ara ozonlama prosesi biyolojik arıtmaya ozonlama prosesinin entegrasyonu açısından en uygun seçenek olarak belirlemiştir. Kolay ayrışabilen KOİ bileşeninin tümüyle tüketilmesi sonrasında, 40 mg/dak'lık optimum ozon akısında yürütülen uygulama aracılığıyla düşük ozon besleme sürelerinde yüksek KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Bu prosedürün yavaş ayrışan çözünmüş organik maddenin ve/veya çözünmüş inert organik maddenin biyolojik açıdan daha kolay ayrışabilen organik maddeye dönüşmesini sağlayarak biyolojik ayrışabilirliği iyileştirdiği görüşüne varılmıştır.
- KOİ fraksiyonları arasındaki dönüşüm mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunu daha iyi algılayabilmek için ozon ile kimyasal oksidasyon uygulamasına tabi tutulmuş numunelerde respirometrik analizlerin de yürütülmesi önerilmektedir.

Kaynaklar

Collivignarelli, C., Avezzu, F. ve Bertanza, G., (1998). Wet oxidation and other oxidation processes in leachate treatment, *International*

- Training Seminar, Management and Treatment of MSW Landfill Leachate*, Cagliari.
- DIN, (1997). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, *Deutsches Institut für Normung e.V.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.v.R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, **18**, 6, 91-114.
- Hausler, R., Desjardins, M.A. ve Drouin, D., (1995). Utilization of ozone, hydrogen peroxide and their combination in the treatment of leachate, *Proceedings*, 12th IOA World Congress, **2**, 477-488, Lille.
- Hostachy, J.C., Lachenal, D., Coste, C. ve Richard, Y., (1993). Ozonation of bleaching effluents in order to reduce AOX, COD, BOD, acute toxicity and chlorophenols derivatives, *Proceedings*, 11th Ozone World Congress, S10:13-23, San Francisco, CA.
- Jochimsen, J.C. ve Jekel, M.R., (1997). Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, **35**, 4, 337-345.
- Jochimsen, J.C., Schenk, H., Jekel, M.R. ve Hegemann, W., (1997). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater, *Water Science and Technology*, **36**, 2-3, 209-216.
- Marco, A., Esplugas, S. ve Saum, G., (1997). How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Research*, **35**, 4, 321-327.
- Ollis, D.F., (2001). On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewaters, *Water Science and Technology*, **44**, 5, 117-123.
- Orhon, D., Ateş Genceli, E. ve Ubay Çokgör, E., (1999a). Characterization and modeling of activated sludge for tannery wastewater, *Water Environment Research*, **71**, 1, 50-63.
- Orhon, D., Sözen, S., Ubay Çokgör, E. ve Ateş Genceli, E., (1999b). The effect of chemical settling on the kinetics and desing of activated sludge for tannery wastewaters, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 355-362.
- Orhon, D. ve Okutman, D., (2003). Respirometric assessment of residual organic matter for domestic sewage, *Enzyme and Microbial Technology*, **32**, 5, 560-566.