



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANAEROBİK ÇÜRÜTÜCÜ SUYUNDAN PİLOT ÖLÇEKLİ AKR SİSTEMİ İLE BİYOLOJİK AZOT GİDERİMİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ

Evelina MİHAYLYAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalını

Haziran-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANAEROBİK ÇÜRÜTÜCÜ SUYUNDAN PİLOT ÖLÇEKLİ AKR SİSTEMİ İLE BİYOLOJİK AZOT GİDERİMİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ

Evelina MİHAYLYAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

2015, 48 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Doç. Dr. Bilgehan NAS

Son yıllarda anaerobik arıtma teknolojisi, atık çamur ve yüksek organik madde yüküne sahip olan atıksuların (evsel, gıda sanayı, hayvancılık, çöp sızıntı suları v.b.) arıtılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Anaerobik arıtım çıkış sularında yüksek miktarda bulunan amonyum azotunun biyolojik arıtım ile gideriminde klasik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesinin yüksek oksijen ve organik karbon ihtiyacı ile işletme maliyetlerin sebebiyle yeni teknolojiler (SHARON, Kısmi Nitrifikasyon+ANAMMOX) geliştirilmiştir. Nitrit üzerinden nitrifikasyon-denitrifikasyon (nitritasyon-denitritasyon) prosesi düşük hidrolik bekletme süresi ve çamur yaşı ile yüksek sıcaklık şartında uygulanmaktadır. Klasik nitrifikasyon-denitrifikasyona göre nitritasyonda %25 oksijen, denitritasyonda %40 organik karbon ve ayrıca %30 çamur oluşumundan tassaruf edilmektedir.

Literatür bilgileri ışığında, tez kapsamında pilot ölçekli tek kademeli ardışık kesikli reaktör ile anaerobik çamur çürütücü süzüntü suyu arıtım çalışmasında kısmi nitrifikasyon sağlanmış ve oluşan nitritin mevcut organik madde ile giderimi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında çözünmüş oksijen, sıcaklık, pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, hidrolik bekletme süresi, döngü süreleri, faz süre ve sırası simüle edilerek tek reaktörlü arıtım sistemi optimize edilmiştir.

Amonyum nitritasyonda %61-65 seviyesinde nitrite çevirilmiştir. Denitritasyonda mevcut organik madde zor ayrışır yapıda olduğundan nitrit giderimi %8-15 seviyesinde kalmıştır. Toplam azot giderimi en yüksek dört fazlı aerobik/anoksik işletim modunda %22 olarak gerçekleşmiştir. Azot gideriminde alkalinite ve organik madde eksikliği sınırlayıcı olmuştur. Fosfat giderimi en yüksek seviyede (%65) aerobik fazda elde edilmiştir. Anoksik fazın başa alınmasında sülfat giderimi gözlenmiştir. Dört fazlı anoksik/aerobik işletim modunda sülfat giderimi besleme sonrası en yüksek seviyede (%78) gerçekleşmiştir. Çamur yaşı, kontrol olmadan 4.8-15.5 gün olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik çamur çürütücü süzüntü suyu, ardışık kesikli reaktör, biyolojik azot giderimi, kısmi nitrifikasyon, nitrit üzerinden denitrifikasyon, organik madde

ABSTRACT

MS THESIS

OPTİMİZATİON OF BİOLOGİCAL NİTROGEN REMOVAL FROM ANAEROBİC SLUDGE REJECT WATER USİNG PİLOT SCALE SBR SYSTEM

Evelina MİHAYLYAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVİRONMENTAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

2015, 48 Pages

Jury
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Assoc. Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Assoc. Prof. Dr. Bilgehan NAS

Anaerobic treatment technology has been widely used to treat sludge waste and high organic matter wastewater (domestic, food industry, livestock waste, landfill leachate etc.) in recent years. Biological removal of high-strenth ammonium nitrogen from anaerobic treated wastewater over classic nitrification/denitrification demands high oxygen and organic matter, so because of its operational costs new technology (SHARON, Partial Nitrification+ANAMMOX) has been developed. Nitrification-denitrification via nitrite (nitritation-denitritation) is carried out at low hydraulic and sludge retention time, high temperature. In comparison with classic nitrification/denitrification 25% of oxygen, 40% of organic carbon in denitritation, 30% from sludge production can be saved by nitritation.

In this study, pilot-scale sequencing batch reactor was applied to the treatment of anaerobic sludge reject water. The objective was to achieve partial nitrification of ammonium to nitrite and remove produced nitrite using available organic matter. In this work, single-reactor treatment system was optimized by simulating dissolved oxygen, temperature, pH, oxidation–reduction potential, hydraulic retention time, cycle time, phase turn and time.

In nitritation process 61%-65% of ammonium was oxidised to nitrite. In denitritation the removal efficiency of nitrite was 8%-15% because of hardly biodegradable organic matter available in substrate. Maximum level of total nitrogen removal 22% was observed in four-stage aerobic/anoxic operation mode. Alkalinite and organic matter were limiting factors for total nitrogen removal. Maximum phosphate removal efficiency (65%) was obtained in aerobic phase. Sulphate removal was observed when anoxic phase was the first step in operation. Maximum sulphate removal efficiency (78%) was obtained after feeding in four-stage anoxic/aerobic operation mode. Sludge age was ranged from 4.8 to 15.5 days without any control.

Keywords: Anaerobic sludge reject water, biological nitrogen removal, denitrification via nitrite, organic matter, partial nitrification, sequencing batch reactor

ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince her türlü yardım ve fedakarlığı sağlayan, ayrıca kendimi geliştirmeye yönelik de birkaç adım ileride olmamı sağlayan, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam sayın Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ'ye sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Evelina MİHAYLYAN
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Biyolojik Azot Giderim Prosesleri 2
1.1.1. Konvansiyonel biyolojik azot giderimi 2
1.1.2. Kısa yol biyolojik azot giderimi 5
1.1.3. Kısmi nitrifikasyonun yöntemleri: SHARON 6
1.1.4. Biyolojik azot gideriminde kullanılan proseslerin kıyaslaması 7
1.2. Ardışık Kesikli Reaktör 8

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **10**

2.1. Kentsel Çöp Sızıntı Suyu Arıtımı 10
2.2. Çiftlik Atıksuyu Arıtımı 12
2.3. Domuz Çiftliği Atıksuyu Arıtımı 13
2.4. Anaerobik Çamur Çürütücü Suyu Arıtımı 14
2.5. Mezbaha Atıksuyundan Nitrit Üzerinden Eş Zamanlı Nitrifikasyon, Denitrifikasyon ve Fosfor Giderimi 15

3. MATERYAL VE YÖNTEM **17**

3.1. Atıksu Karakteristiği 17
3.2. Reaktör İşletimi 18
3.3. Reaktörde İzlenen Parametreler 19
3.4. Analiz Yöntemleri 20

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **23**

4.1. İşletim Sonuçları 23
4.1.1. İki fazlı aerobik/anoksik işletim 23
4.1.2. Tek fazlı anoksik işletim 29
4.1.3. Dört fazlı aerobik/anoksik işletim 30
4.1.4. Dört fazlı anoksik/aerobik işletim 32
4.1.5. UKM değişimi 38
4.2. Genel Değerlendirme 39

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **41**

5.1. Sonuçlar 41
5.2. Öneriler 42

KAYNAKLAR 43

ÖZGEÇMİŞ 48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

NH_4^+: Amonyum

NH_4^+-N: Amonyum azotu

NO_2^-: Nitrit

NO_2^--N: Nitrit azotu

NO_3^-: Nitrat

NO_3^--N: Nitrat azotu

PO_4^{3-}-P: Fosfat

SO_4^{2-}: Sülfat

HS^-: Hidrojen Sülfür

H_2S: Hidrojen Sülfür

Kısaltmalar

AAT: Atıksu Arıtma Tesisi

AKR: Ardışık Kesikli Reaktör

AOB: Amonyak Oksitleyici Bakteri

AYH: Azot Yükleme Hızı

BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

ÇBS: Çamur Bekletme Süresi

ÇO: Çözünmüş Oksijen

HBS: Hidrolik Bekletme Süresi

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

NOB: Nitrit Oksitleyici Bakteri

ORP: Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli

OYH: Organik Yükleme Hızı

SA: Serbest Amonyak

SHARON: Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite

SNA: Serbest Nitroz Asit

TAKM: Toplam Askıda Katı Madde

TN: Toplam Azot

TOK: Toplam Organik Karbon

TP: Toplam Fosfor

UKM: Uçucu Katı Madde

1. GİRİŞ

Günümüzde hayat standartının yükselmesiyle beraber atıksuların kompozisyonu değişmekte olup su kaynaklarının kirlenmesi çevresel problemlerin en önemlilerinden birini oluşturmaktadır. Özellikle ötröfikasyon gibi ciddi çevre problemlerine sebebiyet veren azot için çok sıkı deşarj limitleri mevcuttur. Azot bileşikleri fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemlerle atık sudan giderilmektedir. Fiziko-kimyasal proseslerle kıyasladığında daha ucuz ve daha verimli olan biyolojik azot giderim prosesleri yaygın kullanılmaktadır (U.S. EPA, 1993).

Konvansiyonel biyolojik azot giderimi (nitrifikasyon ve denitrifikasyon), havalandırma ihtiyacına bağlı olarak enerji, nitrifikasyon bakterilerin düşük çoğalma hızına sahip olduğundan daha büyük hacimler ve denitrifikasyon için dışarıdan karbon ilavesi gerektiren bir yöntemdir. Genelde bu yöntem düşük amonyak azotu içerikli atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Son yıllarda kısmi nitrifikasyon/denitrifikasyon (nitritasyon/denitritasyon, nitrat atlatması) prosesleri konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesine alternatif olarak görülmektedir. Bu yeni teknoloji yüksek amonyak azotu ve düşük organik madde içeren atıksular arıtılmasında uygulanmakta enerji ve kimyasal gereksinimleri minimize edip arıtma maliyetini tasarruf edilebilmektedir. Atıksu arıtma tesislerinin işletiminde yüksek nütrient içeren anaerobik çürütücü çamur süzüntü suyun arıtımında biyolojik nitritasyon/denitritasyon ekonomik ve etkili olmakla beraber cazip bir yöntem olarak gözükmektedir.

Tez kapsamındaki Konya evsel Atıksu Arıtma Tesisinde kurulan pilot tesis uygulaması ile anaerobik çürütücü suyunda mevcut organik madde (KOİ) ile nitrit üzerinden maksimum seviyede azot giderimi, denitritasyonda mevcut KOİ ve fosfat giderimi sağlanması amaçlanmıştır. Aerobik/anoksik ardışık kesikli reaktör sistemi ile kısa zamanda ve yüksek hızda kısmi nitrifikasyon ve denitritasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince çözünmüş oksijen, sıcaklık, pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, aerobik/anoksik döngü süreleri, azot giderimi ve ayrışabilir KOİ'nin tüketimi ile optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışma ile düşük organik madde/azot oranına sahip atıksular (anaerobik çamur çürütme, endüstriyel atıksu anaerobik arıtım çıkış suları, çöp sızıntı suları, vb) için yüksek çamur yaşına sahip tek kademeli/çamurlu ve kimyasal ilavesi gerektirmeyen bir biyolojik azot arıtma sistemi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Yüksek miktarda azot içermesine karşın konvansiyonel azot giderimi için düşük seviyede organik madde içeren birçok atıksu için gerçek ölçekte başarıyla uygulanabilecek bir biyolojik arıtma teknolojisinin ortaya konması ulusal ve uluslararası biyoteknoloji uygulamalarına önemli bir katkı yapacaktır. Çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenmektedir. Ulusal ölçekte pilot tesis kapsamında ilk çalışmadır. Ayrıca, çalışmanın elde edeceği çıktılar, KOSKİ tarafından değerlendirilerek gerçek ölçekli uygulama için esas alınacaktır.

1.1. Biyolojik Azot Giderim Prosesleri

Azot, atmosferde %79 oranında bulunan ve doğa tarafından kabul edilebilir bir gazdır. Su ve toprakta bulunan azot bağlayıcı organizmalarla da azot gazını, amonyum şeklinde tutulması azot döngüsünü sağlamaktadır.

Atıksulardan azot giderimi, fiziko-kimyasal yöntemlere göre daha ucuz ve daha yüksek verimli biyolojik yöntemlerle gerçekleştirmektedir. Bütün biyolojik azot giderim sistemlerin temeli nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine dayalı olmaktadır.

1.1.1. Konvansiyonel biyolojik azot giderimi

Nitrifikasyon, ototrof bakteriler (*Nitrosomonas* ve *Nitrobakter*) tarafından amonyak azotunun nitrat azotuna biyolojik bir dönüşümüdür. Ototrofik mikroorganizmalar, karbondioksiti indirgeyerek yeni biyokütle üretimi için karbon elde ederlerken, büyümek ve enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere inorganik maddeleri oksitlerler. Bu proses iki adımlı (Denklem 1.1 ve 1.2) biyokimyasal bir reaksiyonudur:

1. Amonyumum nitrite oksidasyonu

$$NH_4^+ + 1.5\ O_2 \Rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (1.1)$$

2. Nitritin nitrata oksidasyonu

$$NO_2^- + 0.5\ O_2 \Rightarrow NO_3^- \qquad (1.2)$$

(Eroğlu, 2002; Günay ve ark., 1998; Bouis, 2000)

Proseste yeni biyokütle oluşumu toplam nitrifikasyon reaksiyonu (U.S. EPA, 1993) ile tanımlanır:

$$NH_4^+ + 1.9\ O_2 + 0.081\ CO_2 \Rightarrow 0.016\ C_5H_7O_2N + 0.98\ NO_3^- + 0.95\ H_2O + 1.98\ H^+ \qquad (1.3)$$

Nitrifikasyon reaksiyonunun stokiometrisi (Denklem 1.3) çözülen oksijen (ÇO), alkalinite ihtiyaçları, biyokütle oluşumu gibi önemli parametreleri (Çizelge 1.1) ifade etmektedir.

Çizelge 1.1. Nitrifikasyonun önemli parametreleri (U.S. EPA, 1993; Bouis, 2000)

Parametre	**Değeri**
Sıcaklık	25 - 35 ^{o}C
pH	7.5-9.0
Çözünmüş oksijen konsantrasyonu	> 2 mg/L
Gerçek oksijen ihtiyacı	4.34 mg O_2/mg NH_4^+–N
Biyokütle (çamur) üretimi	0.13 mg UKM/mg NH_4^+–N
Çamur yaşı	5-15 gün
Alkalinite	7.07 mg alkalinite ($CaCO_3$) /mg NH_4^+–N

Nitrifikasyon prosesinde oluşan nitrat/nitrit konsantrasyonları denitrifikasyonla azot (N_2) gazına dönüştürülür. Denitrifikasyon, anoksik bir proses olduğundan reaktörde serbest oksijen bulunmamalıdır. Genelde oksijen konsantrasyonunun 0.5 mg/L değerinin altında olması gerekir. Elektron verici olarak organik karbon gerekir. Organik karbon ihtiyacı, ya atıksuda bulunan organik maddelerden sağlanır veya metanol eklenmesi gibi dışarıdan verilir (Eroğlu, 2002). Reaksiyon, *Achromobacter*, *Bacilus, Brevibakterium, Enterobacter, Micrococcus, Pseudomonas, Spirillum* gibi fakültatif aerobik heterotrofik bakterilerce yürütülür (Davies, 1971; Prescott ve ark., 1990). Bu bakteriler oksijen yerine nitratı elktron alıcısı olarak kullanırlardır. Denitrifikasyon, iki basamakta (Denklem 1.4 ve 1.5) gerçekleşir (Eroğlu, 2002):

1. Nitratın indirgenmesi:

$$6\ NO_3^- + \underset{\text{organik karbon}}{\underline{2\ CH_3OH}} \Rightarrow 6\ NO_2^- + 2\ CO_2 + 4\ H_2O \qquad (1.4)$$

2. Nitrit indirgenmesi:

$$6\ NO_2^- + 2\ CH_3OH \Rightarrow 3\ N_2 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O + 6\ OH^- \qquad (1.5)$$

Karbon kaynağı olarak metanol ve azot kaynağı olarak nitrat kullanımıyla gerçekleşen denitrifikasyonun genel reaksiyonu (U.S. EPA, 1975) Denklem 1.6 göstermektedir:

NO_3^- + 1.08 CH_3OH + 0.24 H_2CO_3 =>0.056 $C_2H_7O_2N$ + 0.47 N_2 + 1.68 H_2O + HCO_3 (1.6)

Denitrifikasyon için pH, sıcaklık, metanol, karbon ihtiyacı gibi optimum şartları Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Denitrifikasyonun önemli parametreleri (Surampalli ve ark., 1997; Bouis, 2000; Eroğlu, 2002)

Parametre	**Değeri**
Sıcaklık	10- 30 ^oC
pH	6.5-8.0
Metanol ihtiyacı	2.47 mg/mg NO_3^-
Karbon ihtiyacı	3.7 g $BOİ_u$ /g NO_3^-
Alkalinite üretimi	3.57 mg/mg NO_3^-
Biyokütle üretimi	0.52 g UKM/g NO_3^-

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini kontrol altında tutmak amacıyla oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), ÇO, pH gibi fiziksel parametreleri kullanılmaktadır. Reaktörde aerobik/anoksik/anaerobik şartların belirlemesinde ORP[1] kullanılır. Düşük ve negatif ORP (< -200 mV) anaerobik ve (0-(-200)) anoksik şartları ise yüksek ve pozitif değeri (200 mV'tan yukarı) aerobik şartları göstermektedir. Düşük ÇO şartında uygulanan atıksu arıtımında ORP değişimine göre havalandırma kontrol edilmektedir (Charpenitier ve ark., 1987; Charpenitier ve ark., 1989; Lo ve ark., 1994; Holman ve Warehem, 2000). ORP değişimi, sıcaklık, ÇO, organik substrat ve mikroorganizmanın aktivitisine bağlıdır. Martin de la Vega ve ark. (2012) kentsel atıksu arıtma tesisinde organik yükleme ile nütrient giderimin yanı sıra ORP, pH, ÇO değişimleri izlemişlerdir. 13.3 ^oC sıcaklık şartında düşük organik yükleme yapıldığında

[1] Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), sıvının oksidasyon veya redüksiyon potansiyelinin ölçümüdür. ORP, sıvının elektron verme veya kimyasal reaksiyonlardan elektron alma kapasitesi göstermektedir. Sıvı elektron alıyorsa (oksidasyon reaksiyonu), ORP değeri pozitif, eğer de veriyorsa (redüksiyon reaksiyonu), değeri negatiftir. Bu parametre milivoltlarda (mV) ya da voltlarda (V) ölçünür.

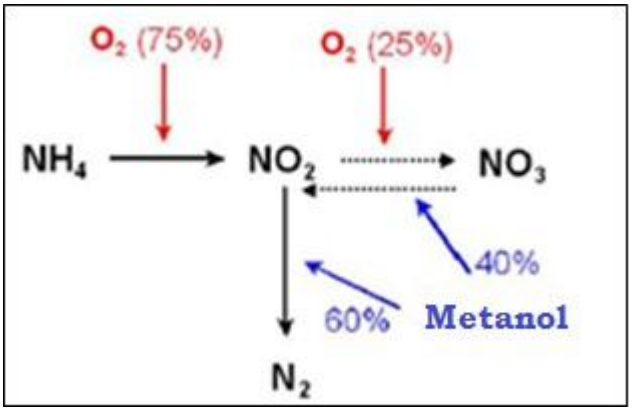
aerobik fazda ORP 82 mV maksimum değerine ve ÇO 2 mg O_2/L seviyesine ulaşmış, anoksik fazda ORP -49 mV minimum seviyesine inmiştir. ORP 100 mV seviyesine ulaşmaması nitrifikasyon kısıtlı seviyede gerçekleştiğini göstermektedir. Denitrifikasyon için gerekli substrat kalmadığından reaksiyon düşük seviyede gerçekleşmiştir. Artan sıcaklık (24.6 ^oC) ve organik yüklemede aerobik fazda ORP 152 mV maksimum değerine ulaşmış ve anoksik fazda -43 minimum seviyesine düşmüştür. ÇO 2.5-3 mg O_2/L aralığında değişmiştir. Substrat yeterli olduğundan azot giderimi da artmıştır. Guo ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışma ORP, ÇO değişimlerinin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Artan sıcaklık (20-30 ^oC) ORP'yi 225-240 mV seviyelerine yükseltmiş, fakat ÇO 0.5-1 mg O_2/L seviyelerine düşmüştür.

Nitrifikasyon sürecinde yüksek oksijen ve denitrifikasyonda organik madde ihtiyaçları bu sistemlerin maliyetinin belirgin bir seviyede yüksek olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda enerji ve kimyasal sarfiyatını tasarruf edecek yeni biyolojik proses olarak kısmi nitrifikasyon önem kazanmaya başlamıştır.

1.1.2. Kısa yol biyolojik azot giderimi

Kısmi nitrifikasyon (nitritasyon) prosesinde (Denklem 1.7) amonyum, nitrat yerine *nitrite* dönüşmekle nitrit üzerinden azot giderimi gerçekleşir (STOWA, 2006). Bu proseste enerji ve organik madde tasarruf edilir (Şekil 1.1). Kısmi nitrifikasyonda *Nitrosomonas europaea, Nitrosomonas eutropha, Nitrosolobus sp., Nitrosopira sp.* ve *Nitrosovibrio sp.* (Gabarro ve ark., 2012; Van de Graaf ve ark., 1996) gibi amonyum oksitleyici bakteri AOB (Peng ve Zhu, 2006) ile yürütülür. Kısmi nitrifikasyon yüksek amonyum ve düşük organik madde içeren atıksu arıtımı için geliştirilmiştir.

$$NH_4^+ + 1.5\ O_2 \Rightarrow NO_2^- + H_2O + 2\ H^+ \qquad (1.7)$$



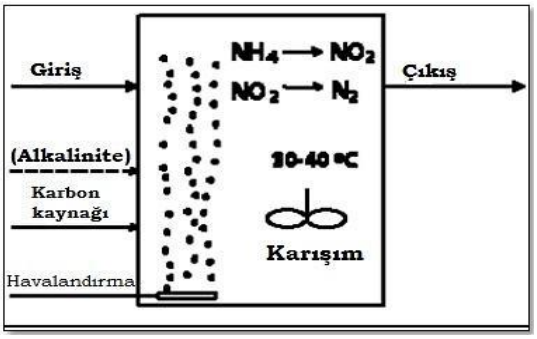
Şekil 1.1. Kısmi nitrifikasyon prosesi

Kısmi nitrifikasyonun başarıyla gerçekleşmesi için AOB bakterisine uygun şartlar oluşturmakla nitrit oksitleyici bakteri NOB aktivitesinin azaltmasını sağlamak gerekir. Reaktörde serbest amonyak (SA) ile sıcaklığı yükseltmek ve ÇO konsantrasyonu düşürmekle nitritin nitrata dönüşmesini baskı altında tutacak birkaç etkin yöntemler ortaya çıkmaktadır (Philips ve ark., 2002). Örneğin, Khin ve Annachhatre (2004) çalışmasında artan sıcaklık (35 ^{o}C) ve pH (7 değerinden yüksek) şartlarında AOB'lerin NOB'lere baskın olduğunu belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada 0.7-1.4 mg O_2/L ÇO seviyesinde NOB aktivitesini belirgin bir şekilde baskı altında tutulmuştur (Ruiz ve ark., 2003).

Serbest amonyak (SA) ve serbest nitroz asit (SNA) de nitritasyon prosesini engellebilmektedir. Anthonissen ve ark.'larının (1976) çalışmasında AOB ve NOB inhibisyonlarını sırasıyla 10-150 mg/L ve 0.1-1 mg/L SA seviyelerinde gözlenmiştir. Vadivelu ve ark. (2007) 0.011–0.10 mg/L SNA seviyelerinde NOB büyümesinin engellendiğini belirtmektedirler.

1.1.3. Kısmi nitrifikasyonun yöntemleri: SHARON

Son yıllarda nitrit üzerinden gerçekleşen azot giderimini geliştirmek amacıyla birçok araştırma yürütülmüştür. Onların arasında basit sürekli karışan reaktörde uygulanan nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimi SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite) prosesi olarak ortaya çıkmıştır (Hellinga ve ark., 1998; Van Dongen ve ark., 2001).



Şekil 1.2. SHARON prosesi

SHARON, amonyum azotunun yarısının nitrite dönüşüm prosesidir (Ganigue ve ark., 2009; STOWA, 2006). SHARON prosesi, Delft Teknik Üniversitesi tarafından 1990 yıllarında geliştirilmiştir (Hellinga ve ark., 1999). Tek kademeli, tam karışımlı ve havalandırmalı kemostat reaktöründe yüksek sıcaklık (35 ^{o}C) ile çamur bekletmesiz

şartlarda (Çizelge 1.3) nitritasyon-denitritasyon uygulanır. Aerobik fazda amonyum azotu nitrit azotuna, anoksik fazda ise organik karbon ilavesi ile nitrit azotu azot gazına dönüşür (Şekil 1.2).

Çizelge 1.3. SHARON prosesinin parametreleri (Van Hulle ve ark., 2007; Solley, 2000; Mulder ve ark., 2006)

Parametre	Değeri
HBS=ÇBS	1-2 gün
Sıcaklık	30-40 ^{o}C
pH	6.5-8.0
Amonyum giderimi	% 94 (ortalama)
Azot giderimi	% 88

1.1.4. Biyolojik azot gideriminde kullanılan proseslerin kıyaslaması

Kısmi nitrifikasyonun konvansiyonel prosesler ile kıyaslaması Çizelge 1.4'te özetlenmiştir. Nitrit üzerinden azot gideriminde oksijen ve organik karbon tasarruf edilmekle çamur oluşumu %30 ve CO_2 emisyonu %20 civarlarında azalmaktadır (Sri Shalini ve Joseph, 2012).

Çizelge 1.4. Azot gideriminde kullanılan proseslerin kıyaslaması (Jetten ve ark., 2002; Ahn, 2006)

Sistem	**SHARON**	**Konvansiyonel nitrifikasyon/ denitrifikasyon**
Reaktör sayısı	1	2
Besi maddesi	Atıksu	Atıksu
Deşarj	NH_4^+, NO_2^-	N_2, NO_3^-; NO_2^-
Şart	Oksik/anoksik	Oksik/anoksik
Oksijen ihtiyacı (g O_2/g N)	3.43	4.57
Oksijen tasarrufu (%) [1]	% 24.9	-
Alkalinite tüketimi/üretimi (g $CaCO_3$/g N)	7.07/3.57[2]	7.07/3.57
pH kontrolü	Yok	Var
Karbon ihtiyacı (g KOİ/g N) [3]	2.3	3.7
Karbon ihtiyacının azalması (%) [1]	% 37.8	-
Biyokütle bekletmesi	Yok	Yok
Çamur üretimi	Düşük	Yüksek
Bakteri	AOB/heterotroflar	AOB, NOB/çeşitli heterotrofler

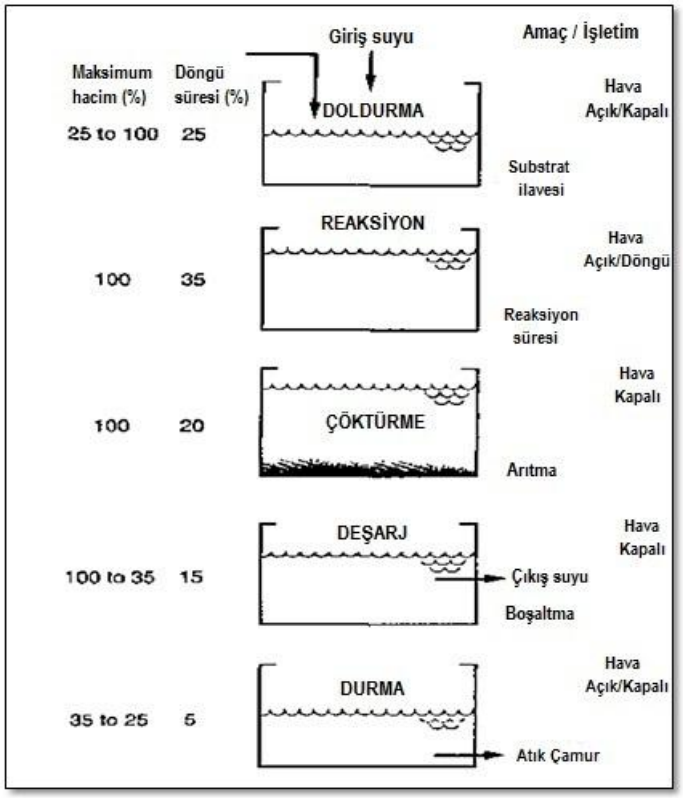
[1] Konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyona göre hesaplanmıştır.
[2] Denitrifikasyon ve denitritasyon basamaklarında alkalinite üretilir.
[3] Metanol ihtiyacı

Son yıllarda yüksek amonyum içeren atıksu arıtımı kısmi nitrifikasyon yoluyla farklı reaktörlerde ve işletim şartlarında uygulanmaktadır. Reaktörler arasında yüksek seviyede nütrient giderimi ile enerji tasarrufu sağlayan ardışık kesikli reaktör (AKR) geniş ölçüde kullanılmaktadır.

1.2. Ardışık Kesikli Reaktör

Ardışık Kesikli Reaktör (AKR), organik karbon ve nütrient gideriminde en yaygın kullanılan reaktördür. AKR'de uygulanan kolay ve esnek işletimde %90'dan fazla toplam azot giderimi, %25 havalandırma maliyeti tasarrufu, yüksek çamur yaşı ile az, spesifik ve iyi çökelen çamur oluşumu elde edilir (Metcalf ve Eddy, 2003; Singh ve Srivastava, 2011).

AKR, tam karışımlı, havalandırmalı ve tek reaktör olarak tanımlanır. Aerobik ve anoksik fazların uygulanması sağlayıp bir günde 4-6 devre uygulanabilir (evsel atıksu için). Bir devre 5'e kadar kademe kapsamaktadır. Bu adımlar Şekil 1.3'de gösterilmiş ve Çizelge 1.5'de tanımlanmıştır.



Şekil 1.3. AKR işletme prensibi (Metcalf ve Eddy, 2003)

Çizelge 1.5. AKR basamaklarının tanımı (Metcalf ve Eddy, 2003; Singh ve Srivastava, 2011)

Basamak	**Tanımı**
Doldurma	Atıksu AKR'ye doldurulur.
Reaksiyon	Proseste gerekli olan biyolojik reaksiyonları elde etmek için havalandırma ve karışım veya sadece karışım uygulanır. Belirli şartlarda (aerobik, anaerobik, anoksik, karışım) biyokütle substratı tüketmekte azot (nitrifikasyon, denitrifikasyon) ve fosfat giderimleri gerçekleşir.
Çöktürme	Havalandırma ve karışım durdurulur. Biyokütle statik halde olup çökülür.
Deşarj	Üst sudan boşaltım yapılır.
Durma	Birkaç reaktör (çoklu sistemi) kullanıldığı zaman bir reaktörde doldurma fazı bitince başka reaktöre bağlanma süresidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yüksek amonyum ve düşük organik madde içerikli atıksularda kısmi nitrifikasyon/denitritasyon çalışmaları bu bölümde sunulmuştur.

2.1. Kentsel Çöp Sızıntı Suyu Arıtımı

Ganigue ve ark. (2009) tarafından pilot tesiste termostatik su banyosu ile ısıtmalı 250 L haciminde AKR'de 3-6 günlük HBS süresinde 2 mg O_2/L ve 36±1 ^oC sıcaklık şartında kentsel çöp sızıntı suyunda (NH_4^+-N = 2237-4938 mg N/L, KOİ = 2480-7040 mg O_2/L, $BOİ_5$ = 230-1025 mg O_2/L, TOK = 1509-2420 mg C/L, KOİ/NH_4^+ = 1.11-1.43) kısmi nitrifikasyon çalışılmıştır. Reaksiyon *Nitrosomonas sp.* IWT514 bakterisi ile yürütülmüştür.

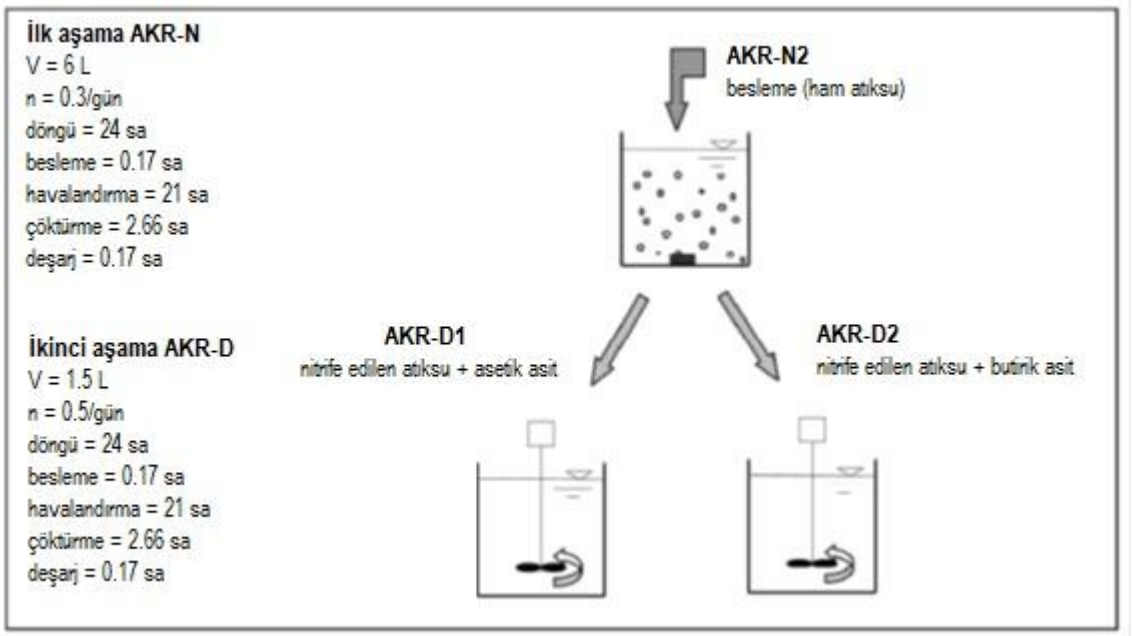
Çalışmanın ilk aşamalarında reaksiyon kararsız halde gerçekleşmiştir. Nitrit üretimini yükseltmek ve stabilize etmek amacıyla ön işlem tankına katı bikarbonat eklemeye karar verilmiştir. Amonyum yükleme 0.85 kg N/m^3.gün civarında uygulanmış ve 0.4-0.5 kg NH_4^+-N/m^3.gün hızında amonyum giderimi elde edilmiştir. Artan (1.2 kg N/m^3.gün) yüklenmede maksimum 0.9 kg NH_4^+-N/m^3.gün hızında amonyum giderilmiştir. %25-30 KOİ ve %50'den düşük seviyede TOK (TOK >1000 mg C/L) giderimleri elde edilmiştir.

Denitritasyon prosesinde 0.03-0.08 kg NO_2^--N/m^3.gün hızında 200-250 mg N/L (%15-%20) nitrit giderimi elde edilmiştir.

Reaktöre ilave edilmiş bikarbonatın tümü sistemden giderilmiştir. ÇBS=3.1-12 gün olarak belirtilmiştir.

Liang ve Liu (2007) çalışmasında 11 L hacimli laboratuvar ölçekli yukarı akışlı sabit-yataklı biofilm reaktöründe kentsel çöp sızıntı suyun arıtımını (NH_4^+-N=1600-3100 mg/L, TN=1800-3300 mg/L, KOİ=1500-16000 mg/L, alkalinite=8000-15000 Na_2CO_3 mg/L, pH=8.0-9.0) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 30±1 °C ve ÇO 0.8-2.3 mg O_2/L şartlarında 0.2–1.0 kg NH_4^+-N/m^3.gün yükleme hızı uygulanmış ve 0.12-0.7 kg NH_4^+-N/m^3.gün hızında amonyum giderimi elde edilmiştir. Kısmi nitrifikasyon %94'ten yüksek seviyede gerçekleşmiştir. ÇO ve yükleme hızının kısmi nitrifikasyona etkisi izlenmiştir. Sıcaklığın ÇO ve yükleme hızına gözlenen etkisine göre çöp sızıntı suyunun arıtımında 25-30 °C aralığında sıcaklık en uygun olarak belirlenmiştir. Yüksek SA 122-224 mg/L seviyelerine AOB bakterinin adaptasyonu gözlenmiştir.

Kulikowska (2012) çalışmasında iki aşamalı nitritasyon/denitritasyon laboratuvar ölçekli AKR sisteminde (Şekil 2.1) kentsel çöp sızıntı suyu (pH=8.1±0.14; KOİ=896±36.8 mg/L; $BOİ_5$=106±5.26 mg/L; TN=834±19.8 mg/L; NH_4^+-N=786±15.2 mg/L) arıtımında azot giderimi araştırılmıştır.



Şekil 2.1. İki aşamalı AKR sisteminin şeması

Çalışmada nitritasyon potansiyelini izlemek için 6 L hacminde havalandırmalı 2 adet AKR (AKR-N1 ve AKR-N2) kullanılmıştır. İki reaktörde 20 ± 2 ^oC sıcaklık şartında 1 günlük HBS süresinde 0.3 kg NH_4-N/m^3.gün azot yükleme hızı uygulanmış, ama farklı ÇO seviyelerinde (0.8-0.9 mg O_2/L ve 1.2-1.3 mg O_2/L) nitritasyon çalışılmıştır. AKR-N1'de yüksek ÇO seviyesinde 0.3 kg NH_4-N/m^3.gün hızında amonyum giderimi gerçekleşmiş ve nitrite göre nitrat daha yüksek seviyede oluşmakla nitrit/nitrat oranı %32-%37 aralığında değişmiştir. Düşük ÇO şartında (AKR-N2) benzer hızda amonyum giderilmekle nitrit/nitrat oranı %95 seviyesine yükselmiştir. İki reaktörde de %94 BOİ ve %15 KOİ giderilmiş ve ÇBS=26 gün olarak belirlenmiştir.

Denitritasyon performansını izlemek amacıyla 1.5 L hacminde 2 adet reaktöre (AKR-D1 ve AKR-D2) AKR-N2'den alınan çıkış suyu ile besleme yapılmıştır. İki reaktörde denitrifikasyon prosesi KOİ/NO_2^--N farklı oranlarda (sırasıyla 2, 3, 4 ve 5) gerçekleşmiştir. Reaksiyon yüksek seviyede gerçekleşmesi için farklı organik karbon kullanımıyla C/N oranı optimize edilmiştir. Çalışma süresinde asetik asit için 2.4 mg KOİ/mg nitrit ve butirik asit için 3.8 mg KOİ/mg nitrit optimum organik madde/nitrit oranları olarak belirtilmiştir. Asetik asit kullanımıyla 0.81 kg NO_2^--N/m^3.gün (0.22 kg

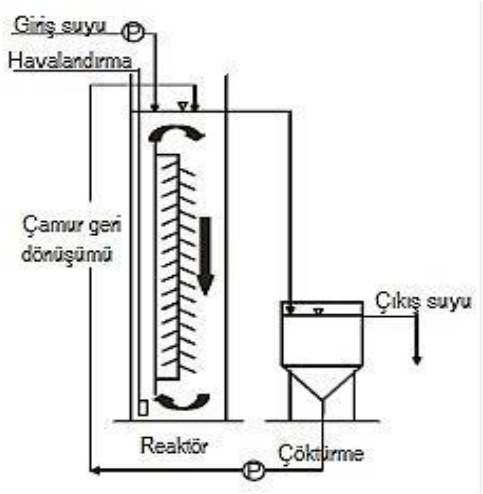
NO_2^--N/kg UKM·gün) ve butirik asit kullanımıyla 1.3 kg NO_2^--N/m^3·gün (0.35 kg NO_2^--N/kg UKM·gün) hızında nitrit giderimi elde edilmiştir. AKR-D1'de organik karbon olarak asetik asit kullanımıyla 5 saat cıvarında, AKR-D2'de butirik asit ile 3 saat içerisinde nitrit giderimi gerçekleşmiştir.

2.2. Çiftlik Atıksuyu Arıtımı

Yamamoto ve ark. (2011) çalışmasında hayvan atığı beslenen anaerobik çürütücü süzüntü suyunda yüksek konsantrasyonda olan askıdaki katı madde (AKM) polimer organik yumaklaştırıcı (koagülant) (poliakrilamid, SNF, ABD) yardımıyla yaklaşık olarak %65 giderilmiştir. Koagülasyondan sonra giriş suyunun parametreleri: pH=8.6, AKM=950 mg/L, $KOİ_{toplam}$= 6400 mg/L, TN=1600 mg/L, NH_4^+–N=1400 mg/L, KOİ/NH_4^+ = 4.57 olarak gerçekleşmiştir. Reaktörde pH 7.6–7.8 aralığında tutulması, 1 M $NaHCO_3^-$ ve 2 M HCl kullanımıyla gerçekleşmiştir.

10.8 L hacminde laboratuvar ölçekli yüzen yatak reaktöründe (swim-bed reactor) (Şekil 2.2) 15-24 saat HBS süresinde kısmi nitrifikasyon çalışılmıştır. ÇO 1 mg O_2 /L'den düşük seviyede ve sıcaklık 30-32 ^oC şartlarında 1.6 kg NH_4^+–N/m^3·gün azot yükleme hızı uygulanmış ve 0.8 kg N/m^3·gün hızında amonyum giderimi elde edilmiştir. Artan (2.58 kg NH_4^+–N/m^3·gün) azot yüklemesinde 1.28 kg N/m^3·gün hızında amonyum giderimi ile nitrit üretimi maksimum 1.65 kg N/m^3·gün hızında elde edilmiştir. Çıkış suyunda NO_3^--N 30 mg/L' dan düşük seviyede (yaklaşık %2 amonyum nitrata dönüşmüştür) ve 200 mg/L TOK elde edilmiştir.

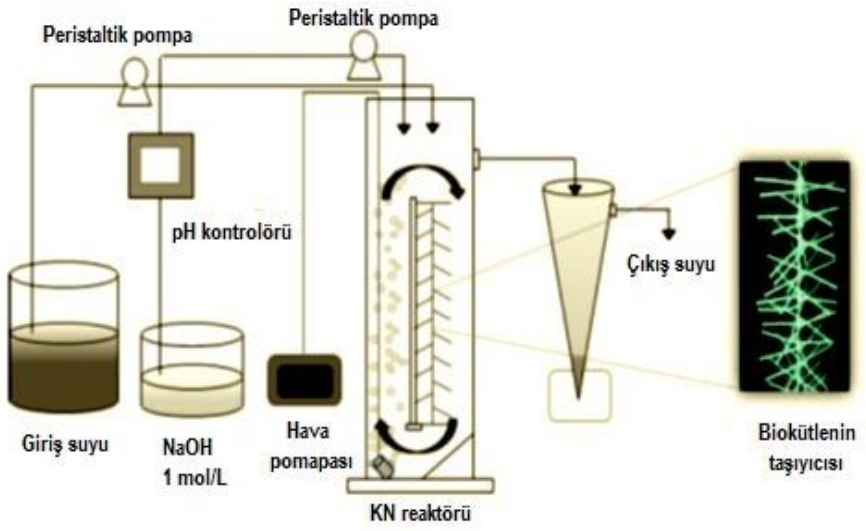
DNA bazlı analizlere göre kısmi nitrifikasyon *Nitrosomonas (Nitrosomonas sp. clone74 and Nitrosomonas sp. IWT514)* bakterisi ile yürütülmüştür.



Şekil 2.2. Yatak akışlı reaktörün şeması

2.3. Domuz Çiftliği Atıksuyu Arıtımı

Pra ve ark. (2012) çalışması süresince 5 L hacminde laboratuvar ölçekli yüzen yatak reaktöründe (swim-bed reactor) (Şekil 2.3) anaerobik arıtılmış domuz çiftliği atıksuyunun (pH=7.9; $BOİ_5$=2500–4500 mg/L; Alkalinite= 5000–8000 mg $CaCO_3$/L; TN=1500–2000 mg/L; NH_3^+-N=900–1500 mg/L; TAKM=3000-8000 mg/L; TOK=1500-6500 mg/L) kısmi nitrifikasyonunu çalışılmıştır.



Şekil 2.3. Kısmi nitrifikasyon reaktörü

Çalışmada 1 günlük HBS süresinde sıcaklık 35 ^oC ve 1.84 mg O_2/L ÇO şartlarında 1.14 kg TOK/m^3·gün ve 0.9 kg N-NH_3^+/m^3·gün hızlarıyla TOK ile azot yüklemeleri yapılmıştır. 0.46 kg N-NH_3^+/m^3·gün hızında amonyum giderimi elde edilmiştir. Ancak yüksek oranda organik yükleme (2 kg TOK/m^3·gün hızından yüksek) yapıldığı zaman ototrofik ve heterotrofik bakterilerin yarışmasına yol açıp kısmi nitrifikasyona olumsuz etki verdiği izlenmiştir. Bu yüzden nitrit üretimini kararlı seviyede tutmak için TOK yükleme hızının maksimum 2 kg TOK/m^3·gün ve optimum 1.42 kg TOK/m^3·gün olması gerektiği gözlenmiştir. Nitritasyon süresince %84.9 TOK ve %83.1 TAKM giderimi elde edilmiştir.

Scaglione ve ark. (2013) çalışmasında 0.65 m^3 hacminde (toplam hacim 0.8 m^3) pilot ölçekli ısıtmalı AKR'de 2-3 HBS süresinde domuz çiftliği atıksuyunun (pH=7.8-8.2, NH_4^+-N=619-1616 mg N/L, KOİ=1325-7500 mg O_2/L, $BOİ_5$/KOİ=0.34-0.61, TKM=0.09-1.15 g/L, alkalinite=4400-14300 mg $CaCO_3$/L) arıtımı nitritasyon-denitritasyon ile yapılmıştır. Aerobik fazda 0.8 mg O_2/L ÇO seviyesinde ve 25 ^oC sıcaklıkta 0.52 ± 0.04 kg NH_4-N/L·gün azot yükleme hızı uygulanmış ve 0.5 kg

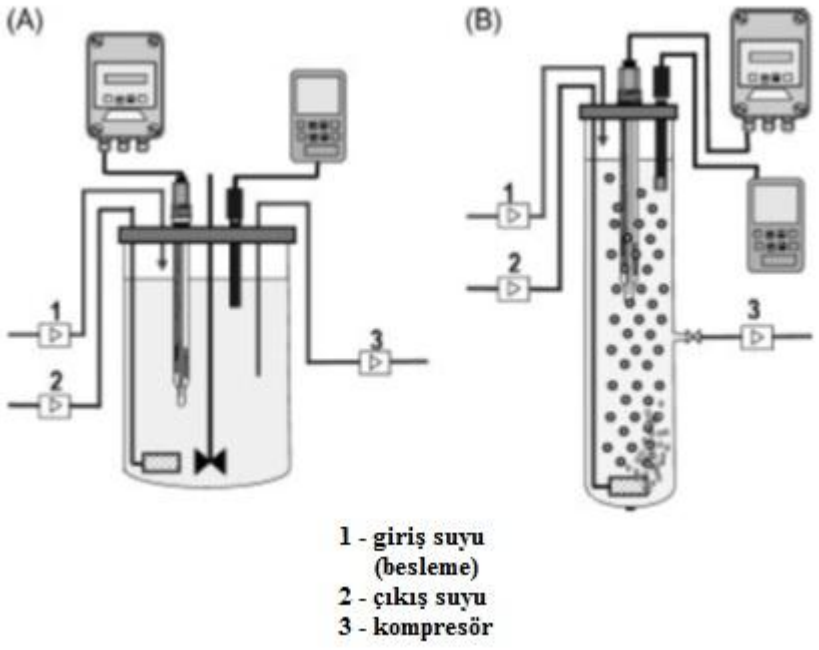
N/m^{3}·gün giderim hızında %96 değerinden yüksek amonyum giderilmiştir. NO_2/NO_x > %80 seviyesinde elde edilmiştir. Anoksik fazda 1567±750 mg KOİ/L seviyesinde sodyum asetat ek karbon kaynağı olarak ilave edilmiş ve denitrifikasyon %95 seviyesinde gerçekleşmiştir. ÇBS 18-25 gün olarak belirlenmiştir.

2.4. Anaerobik Çamur Çürütücü Suyu Arıtımı

Gali ve ark. (2007) laboratuvar çalışmasında 1 L hacminde AKR ve 4 L hacminde kemostat reaktöründe (SHARON) karşılaştırmalı AÇSS (NH_4^+-N=800±100 mg/L; katı madde (KM)=700±25 mg/L; HCO_3^-/N oranı = 1±0.1 mol/mol; pH=8±0.1) kısmi nitrifikasyonu çalışılmıştır. AKR'de 0.35 günlük HBS ve 5 günlük ÇBS sürelerinde yüksek ÇO (3 mg O_2/L) seviyesinde ve 30±0.5 ^oC sıcaklıkta 1.71 kg NH_4^+-N/m^3·gün azot yükleme hızı uygulanmış ve 1.1±0.1 kg NH_4^+-N/m^3·gün giderim hızıyla amonyum giderimi ile yaklaşık 200 mg N/L nitrit oluşumu gerçekleşmiştir. SHARON prosesinde aynı ÇO seviyesinde ve daha yüksek (35±0.5 ^oC) sıcaklıkta 1 günlük HBS süresinde 0.7 kg NH_4^+-N/m^3·gün azot yükleme hızı uygulanmış ve düşük (0.35±0.05 kg NH_4-N/m^3 gün) giderim hızında amonyum giderimi ile 150–200 mg N/L nitrit oluşumu elde edilmiştir. Farklı işletimlerin kullanımıyla amonyumun nitrite dönüşümü benzer seviyede, fakat farklı giderim hızlarıyla gerçekleşmiştir. AKR'de SHARON'a göre AOB bakterinin aktivitesi daha yüksek seviyede olduğundan AKR daha avantajlı reaktör olarak belirlenmiştir.

Lopez-Palau ve ark. (2011) 3 L hacminde laboratuvar ölçekli AKR'lerde (Şekil 2.4) farklı çamur (askıda büyüyen ve granüler) kullanımı ile 0.40 günlük HBS'de AÇSS'nın (620-1020 mg/L NH_4^+–N, 260-390 mg/L çözünmüş KOİ, KOİ/NH_4^+ =0.38-0.42, Alkalinite/NH_4^+ =1.01-1.22 mol HCO_3^-/mol NH_4^+–N, UKM=460-510 mg/L, TAKM=630-790 mg/L, pH=8.16-8.27) kısmi nitrifikasyonu çalışmışlardır. Reaktörlerde 28 ^oC seviyesinde sıcaklık termostatik su banyosu ile sağlanmıştır. Reaksiyonlar *Nitrosomonas spp.* bakterisi ile yürütülmüştür.

Reaktörlere amonyum yükleme 2.03 kg N/m^3·gün hızında uygulanmıştır. A sisteminde 2 mg O_2/L ÇO ve pH 7.4 şartlarında 1.01 kg N/m^3·gün hızında amonyum giderimi ile 390±50 mg/L nitrit ve 20±10 mg/L nitrat oluşumu elde edilmiştir. KOİ giderimi %24 civarında gerçekleşmiştir. TAKM 3800 ± 700 mg/L ve UKM 2600-3800 mg/L seviyelerinde gözlenmiştir. ÇBS 12 gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.4. Klasik AKR (sistem A) ve granüler AKR (sistem B)

B sisteminde 1.05 kg N/m^3.gün hızında amonyum giderimi ile 380±60 mg/L nitrit oluşumu elde edilmiştir. KOİ %29 civarında giderilmiştir. Reaktörde TAKM 11000±1400 mg/l ve UKM 9200±1100 mg/l seviyelerine ulaşılmıştır. Çıkış suyunda ÇO 8.0±1.0 mg/L seviyesinde gözlenmiştir.

İki reaktörde 28 ^oC sıcaklıkta benzer hızda amonyum nitrite dönüşmüştür. Ancak A sistemin biyokütlesindeki katılar 10 kattan fazla olarak tayin edilmiştir. Granülerin çökelme özelliği yüksek olduğunu bakılmıştır. A sistemindeki reaksiyon bitmeden önce birkaç dakika oksijen kesilmesi ile çıkış suyun ÇO konsantrasyonu 0.40 ±0.15 mg O_2/L seviyesinde gerçekleşirken, ancak granüler reaktöründe havalandırma karışım sağlayan tek faktör olduğu için B sisteminde havalandırmayı kapatmak mümkün olmamakta ve çıkış suyunda ÇO yüksek seviyelerde gerçekleşmiştir.

2.5. Mezbaha Atıksuyundan Nitrit Üzerinden Eş Zamanlı Nitrifikasyon, Denitrifikasyon ve Fosfor Giderimi

Yilmaz ve ark. (2008) anaerobik arıtılmış mezbaha atıksuyundan ($KOİ_{toplam}$=600-783 mg/L, $KOİ_{çözülen}$=265-384 mg/L, UYA=58-116 mg KOİ/L, TN=255-277 mg/L, NH_4^+-N=215-240 mg/L, TP=35-42 mg/L, PO_4^{3-}-P=32-38 mg/L, TAKM=185-217 mg/L, $KOİ/NH_4^+$ =2.79-3.26) ardışık anaerobik ve aerobik şartlar

altında eş zamanlı azot ve fosfor giderimi elde etmişlerdir. Giriş suyunda kolay ayrışabilir KOİ düşük seviyede olduğundan reaktöre asetat ilave edilmiştir.

5 L hacimli laboratuvar ölçekli AKR'de 2.7 kg KOİ/$m^{3.}$gün, 0.4 kg NH_4^+ -N/ $m^{3.}$gün, 0.06 kg P/ $m^{3.}$gün organik, azot ve fosfor yüklemeleri uygulanmıştır. Reaksiyon için 750 mg KOİ/L eşdeğerinde asetat eklenmiştir. 13.3 saat HBS süresinde 3-3.5 mg O_2/L ÇO, 18–22 ^oC sıcaklık ve pH 7.0-8.6 şartlarında 0.4 kg NH_4^+ -N/ $m^{3.}$gün hızında amonyum ve 0.06 kg P/ $m^{3.}$gün hızında fosfat giderimleri %98'in üzerinde elde edilmiştir. KOİ %85 seviyesinde giderilmiştir. ÇBS 15-20 gün olarak belirtilmiştir. Denitrifikasyon prosesi ve fosfor giderimi *Accumulibacter spp.* bakterisi ile yürütülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Konya evsel Atıksu Arıtma Tesisinde kurulan tek kademeli pilot tesiste anaerobik çamur çürütücü süzüntü suyunu (AÇSS) atıksu olarak kullanmış, tesis geri devir çamur hattından biyolojik çamur kullanılarak nitrit üzerinden azot giderimi çalışılmıştır.

3.1. Atıksu Karakteristiği

Dekantör çıkışından temin edilen AÇSS günlük 1500 m^3 debide oluşmakta yüksek amonyak azotu, organik madde ve sülfat ile düşük fosfat içeriğine sahip bir atıksu özelliğindedir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. AÇSS karakterizasyonu

Parametre	En düşük	En yüksek	Ortalama	Standart Sapma
NO_2^--N, mg/L	0	8	7	1
NO_3^--N, mg/L	0	1	1	0.4
NH_4^+-N, mg/L	470	644	530	67
KOİ, mg/L	704	1612	1266	493
$BOİ_5$, mg/L	420	1000	652	236
SO_4^{2-}, mg/L	129	930	532	374
UKM, mg/L	820	4415	1886	1538
PO_4^{3-}-P, mg/L	7	13	9	3
Alkalinite, mg/L	1975	2825	2272	377.5
HCO_3^-, mg/L	2084	2991	2378	414
UYA, mg/L	0	56	53.5	4
Sıcaklık, ^oC	24.5 ^oC	34 ^oC	31 ^oC	4

AÇSS'de $BOİ_5$/KOİ 0.5-0.7, $BOİ_5$/N 0.8-1.9 ve HCO_3^-/N 4.2-4.6 oranında gerçekleşmiştir (Çizelge 3.2). Son iki beslemede organik madde artışıyla $BOİ_5$/N oranı yükseltmiştir. Fakat $BOİ_5$/N ve HCO_3^-/N oranları teorik değerlerine göre ($BOİ_5$/N 3-3.5 ve HCO_3^-/N 8.64) düşük olduğu nitritasyonda bikarbonat ve denitritasyonda organik madde sınırlayıcı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, UKM'deki artışlar AÇSS ile yüksek konsantrasyonda organik madde geldiğini göstermektedir.

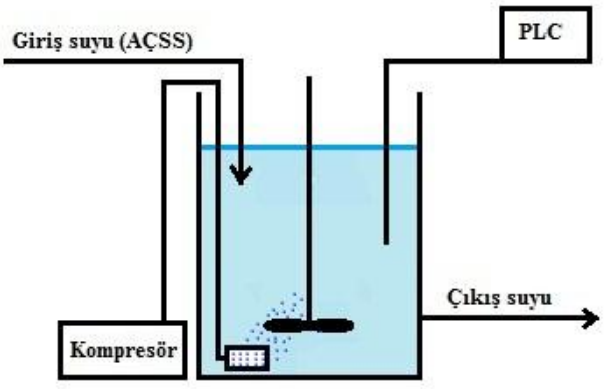
Çizelge 3.2. AKR işletimleri boyunca AÇSS parametrelerinin değişimi

Parametre	Besleme			
	İki fazlı aerobik/anoksik işletim	**Tek fazlı anoksik işletim**	**Dört fazlı aerobik/anoksik işletim**	**Dört fazlı anoksik/aerobik işletim**
$BOİ_5$/KOİ	0.3-0.7	0.6	0.5	0.6
$BOİ_5$/N	0.8-1.2	0.8	1.5	1.9
HCO_3^-/N	4.6	4.2	4.4	4.2
UKM, mg/L	880-1020	820	2295	4415

3.2. Reaktör İşletimi

AKR çalışması, biyolojik çamur ile 3.4-7 günlük HBS'de arıtım 1.6 m^3 hacminde (toplam hacim 1.8 m^3) ısıtmasız ve tek kademeli çelik tankta yapılmıştır (Şekil 3.1). AKR'de mekanik karıştırıcı ve havalandırma için 200 L'lik kompresör ile beslenen difüzörler kullanılmıştır.

AKR'de, aktif çamur ve AÇSS beslenmesi sonrasında 3 haftalık aklimasyon süreci gerçekleştirilmiştir. 12/05/2014 tarihinde AKR'de kısmi nitrifikasyon-denitritasyon çalışması başlatılmıştır. Biyolojik çamur Konya kentsel AAT'nin geri devir hattından temin edilmiştir. Döngüler, besleme, 7-48 saat havalandırma ve karışım (aerobik), 22-144 saat sadece karışım (anoksik), çöktürme ve boşaltma süreçleri şeklinde uygulanmıştır. Reaktörde farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HBS) iki fazlı aerobik/anoksik, tek fazlı anoksik, dört fazlı aerobik/anoksik ve anoksik/aerobik işletimler (Çizelge 3.3) uygulanmıştır.



Şekil 3.1. AKR işletimi

Çizelge 3.3. Pilot AKR'de uygulanan işletim şekilleri

İşletim		Reaktör boşaltma/ doldurması, %	Sıcaklık, ^{o}C	HBS, gün	Faz	Faz süresi, gün
İki fazlı aerobik/ anoksik işletim	1	%30	19.4±2.5	7	Aerobik	2
					Anoksik	5
	2	%50	20.3±4.85	7	Aerobik	1
					Anoksik	6
	3	%55	26.3±3.1	3.4	Aerobik	1
					Anoksik	2.4
Tek fazlı anoksik işletim		%30	21.1±3.1	4	Anoksik	4
Dört fazlı aerobik/anoksik işletim		%50	20.15±3.15	3.6	Aerobik	0.6
					Anoksik	1
					Aerobik	0.3
					Anoksik	1.7
Dört fazlı anoksik/aerobik işletim		%55	24±1.8	4	Anoksik	1
					Aerobik	1
					Anoksik	1
					Aerobik	1

3.3. Reaktörde İzlenen Parametreler

Pilot AKR'den günde iki defa (sabah ve akşam) alınan atıksu numunesi ve KOSKİ kentsel AAT dekantör çıkışından elde edilen AÇSS ile deneyler günlük izlemeler şeklinde yürütülmüştür. pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), çözünmüş oksijen (ÇO) ve sıcaklık (^{o}C) PLC'ye bağlı problarla izlenmiştir. NH_4^+ azotu, NO_2^- azotu, Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$), Kimyasal Oksijen İhtiyaci (KOİ), NO_3^- azotu , PO_4^{3-}-P , SO_4^{2-}, uçucu katı madde (UKM), alkalinite, bikarbonat HCO_3^- ve uçucu yağ asitleri (UYA) proje çalışması süresinde günlük olarak belirlenmiştir. Organik madde, amonyum ve nitrit azotu ile fosfat giderimleri hesaplanmıştır. Aerobik ve anoksik döngüler boyunca sülfatın değişimi de izlenmiştir.

3.4. Analiz Yöntemleri

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$) OxiTop ölçüm sistemiyle 5 gün içerisinde belirlenmiştir. Atıksu numunesi için tahmin edilen $BOİ_5$ değeri hesaplaması:

$$\text{Beklenen } BOİ_5 \text{ değeri x \%80 KOİ değeri} \quad (3.1)$$

Analiz için Çizelge 3.4'e göre 97 mL numune alınmıştır.

Çizelge 3.4. Tahmin edilen $BOİ_5$ değerine göre izlenecek numune hacmi seçilmesi

Numune hacmi (mL)	**Ölçme dizi (mg/L)**	**Faktör**
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43.5	0-2000	50

Kimyasal Oksijen İhtiyaci (KOİ) tayininde 1.5 mL numune ile 5220 C standart yöntemi uygulandıktan sonra KOİ 3.2. formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{mg/L KOİ} = \frac{\text{(A-B) x M x 8000}}{\text{mL numune}} \quad \text{(x seyreltme)} \quad (3.2)$$

A: şahit için harcanan DAS sarfiyatı (mL)

B: numune için harcanan DAS sarfiyatı (mL)

M: DAS'ın molaritesi

Uçucu Katı Madde tayininde 20 mL numune ile 2540 E standart yöntemiyle UKM 3.3. formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{mg uçucu katı/L} = \frac{\text{(A-B) x 1000 mg/g}}{\text{numune hacmi, mL}} \quad (3.3)$$

A: kap+yakılmış katının ağırlığı, g

B: kabın ağırlığı, g

Çamur bekletme süresi (ÇBS) 3.4.formüle göre hesaplanmıştır:

$$ÇBS=V_{reaktör} \text{ x } UKM_{reaktör} / (V_d \text{ x } UKM_ç / HBS) \quad (3.4)$$

V_d: boşaltılan hacim

$UKM_ç$: boşaltılan çıkış suyundaki UKM, mg/L

Amonyak azotu tayininde 10 mL numune ile 4500-NH_3^+ B standart yöntemiyle numunedeki amonyak azotu 3.5. formüle göre hesaplanmıştır:

$$[NH_3^+ - N] = 280 \frac{S}{V} \quad (3.5)$$

Burada $[NH_3^+ - N]$ mg/L cinsinden amonyak azotu konsantrasyonu, S mL cinsinden sülfürik asit sarfiyatı ve V mL cinsinden alınan numune hacmini gösterilmiştir.

4500-NO_2^- B standart yöntemine göre 1/10 seyreltilen numunede nitrit tayini uygulanmıştır. Spektrometrede 585 nm dalga boyunda absorbans ölçümüyle NO_2^--N konsantrasyonu 3.6. kalibrasyon denklemine göre hesaplanmıştır:

$$y = 0.0068x - 0.0545 \quad (3.6)$$

Burada y absorbans değeri, x nitrit konsantrasyonudur.

4500-P G standart yöntemine göre 1/20 seyreltilen numunede ortofosfat tayini kalay klorür ile yapılmıştır. Spektrometrede 690 nm dalgaboyunda absorbans ölçümü ile PO_4^{3-}-P konsantrasyonu 3.7. kalibrasyon denklemine göre hesaplanmıştır:

$$y = 0.8819x \quad (3.7)$$

Burada y absorbans değeri, x ortofosfat konsantrasyonudur.

Serbest amonyak (SA) ve serbest nitroz asit (SNA) konsantrasyonları 3.8. ve 3.9. formüllere (Anthonissen ve ark., 1976) göre hesaplanmıştır:

$$NH_3 \text{ (mg/L)}=\text{Toplam amonyum (mg/L)} \text{ x } 10^{pH} / [\exp(6344 / (273+T)) + 10^{pH}] \quad (3.8)$$

$$HNO_2 \text{ (mg/L)}=NO_2^-\text{-N (mg/L)} / [\exp(-2300 / (273+T)) \text{ x } 10^{pH}] \quad (3.9)$$

Alkalinite tayininde 20 mL numunenin ilk pH'ı pH metre ile ölçülmüştür. İlk aşamada pH:5.1'e gelinceye kadar 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi ile numune titre edilmiştir. Sonraki aşamalarda pH:4.3 ve pH:3.5'e gelinceye kadar titrasyon yapılmıştır. H_2SO_4

sarfiyatlarına göre toplam alkalinite değeri 3.10. formüle göre hesaplanmıştır (Anderson ve Yang, 1992).

$$\frac{A \times 0.1 \times 50000}{\text{numune hacmi, mL}} \qquad (3.10)$$

Burada A pH:4.3'e gelinceye kadar H_2SO_4 çözeltisinin sarfiyatıdır.

Bikarbonat HCO_3^- ve UYA konsantrasyonları, başlangıç pH değerleri, pH=5,1 için 0,1 N H_2SO_4 sarfiyatı ve pH= 3,5 için 0,1 N H_2SO_4 toplam sarfiyatı ile değerlerden Excel programında oluşturulan formülasyonla hesaplanmıştır (Anderson ve Yang, 1992).

Nitrit azotu, nitrat azotu ve sülfat SO_4^{2-} ayrıca Dionex ICS-1000 iyon kromotoğrafi cihazında da belirlenmiştir.

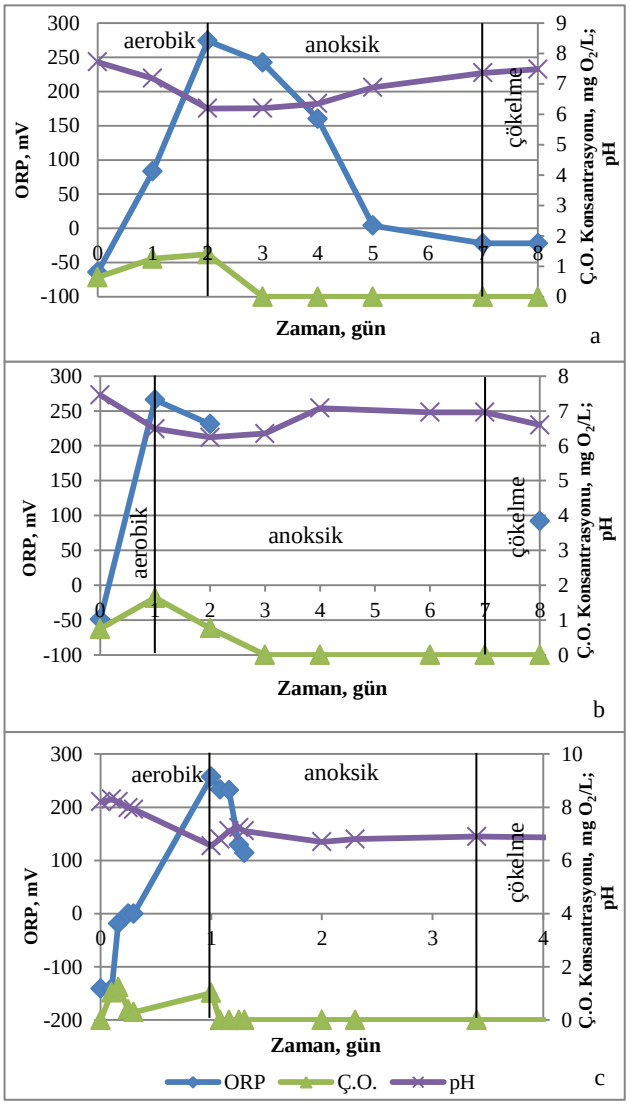
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tek reaktörde farklı döngü süreleri içeren iki fazlı aerobik/anoksik, tek fazlı anoksik, dört fazlı aerobik/anoksik ve anoksik/aerobik işletimleri sonucunda elde edilen giderim ve sistem verileri bu bölümde sunulmuştur.

4.1. İşletim Sonuçları

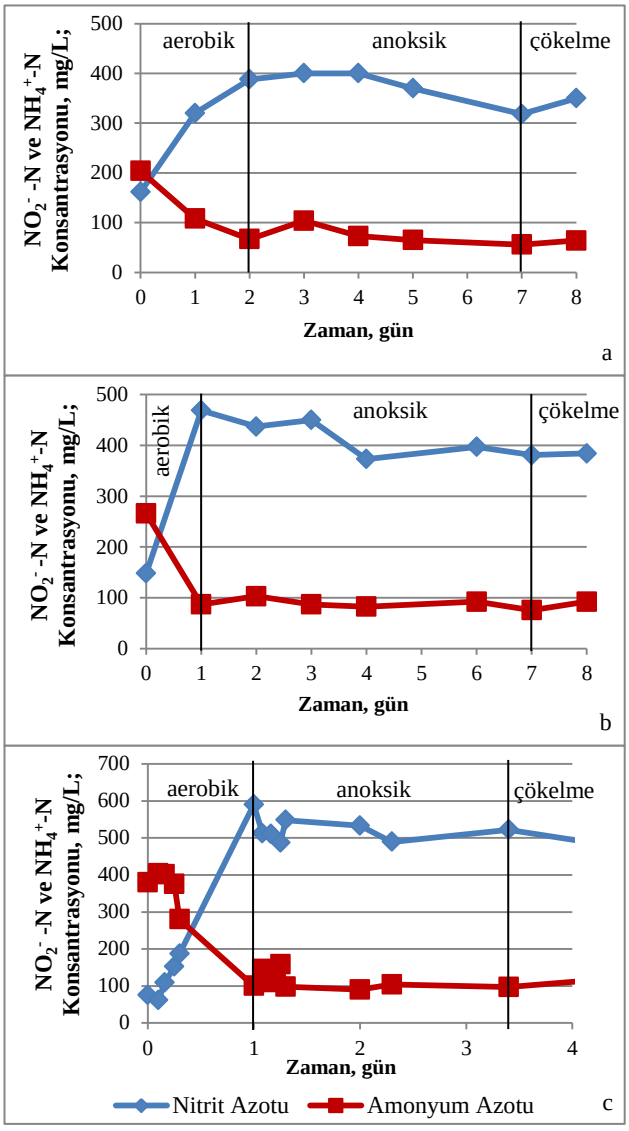
4.1.1. İki fazlı aerobik/anoksik işletim

İki fazlı aerobik/anoksik işletim uygulamalarında nitritasyon ve denitritasyon potansiyeli araştırılmıştır. Düşük hacimli (%30) besleme ve yüksek HBS (7 gün) ile başlanan çalışma artan besleme (%55) oranında HBS 3.4 güne düşürülerek devam etmiştir. İşletimler boyunca aerobik faz için 1-2 günlük ve anoksik faz için 2.4-6 günlük süreler uygulanmıştır.



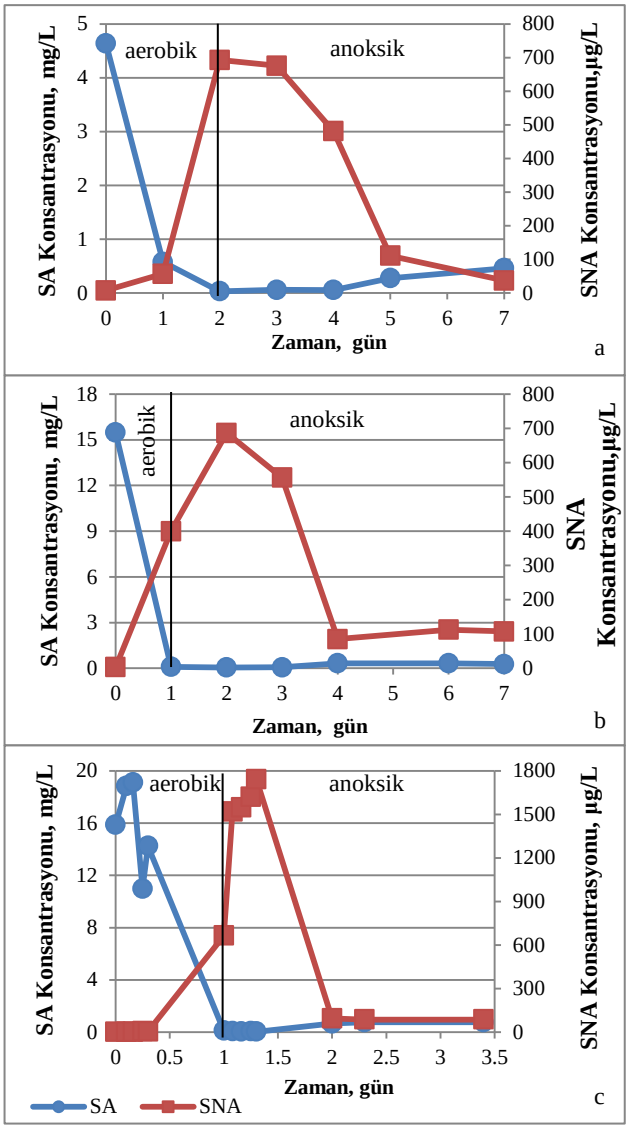
Şekil 4.1. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde ORP, ÇO ve pH değişimi

ORP oksik fazda +(257-274) mV ve anoksik fazda -24-(+114) mV seviyesinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.1). Aerobik faz süresinde ÇO 0.3-1.6 mg O_2/L aralığında elde edilmiştir. Düşük seviyelerde ÇO değişimi yükleme artışının etkili olduğunu gözlenmiştir. Nitritasyon pH ve HCO_3 seviyelerine bağımlı olduğundan bikarbonat tüketilmesi ile minimum pH 6.2-6.5'de reaksiyon durmuştur (Van Dongen ve ark., 2001). Anoksik fazlarda pH 6.9-7.36 seviyesine artmıştır.



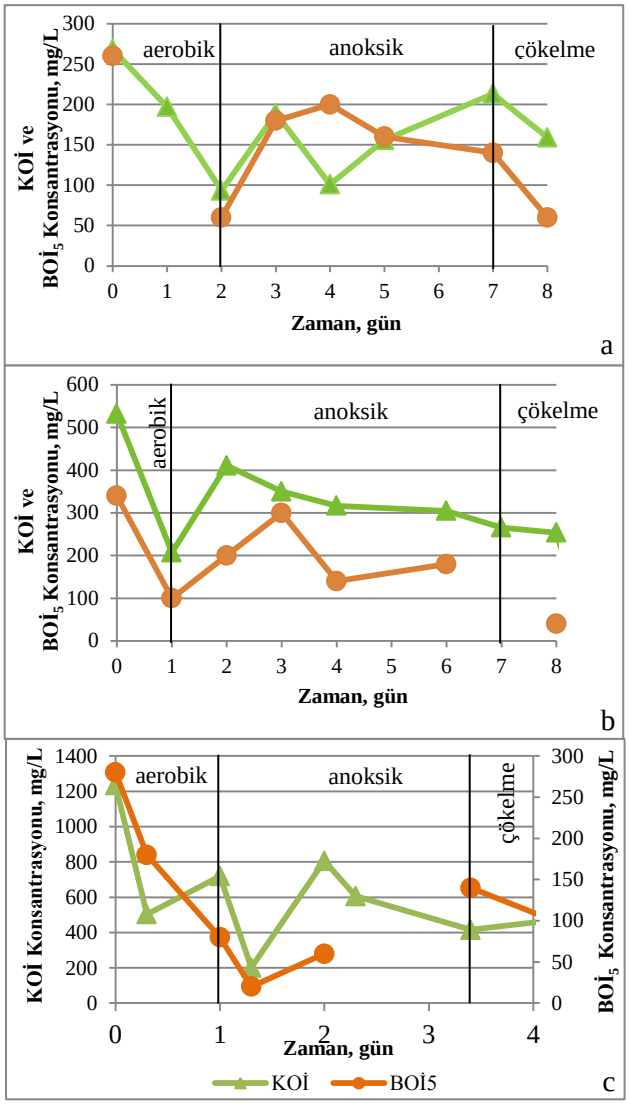
Şekil 4.2. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde amonyum azotu ve nitrit azotu değişimi

Nitritasyon ilk 6 saatten sonra başlamış ve maksimum amonyum giderim hızı ilk 24 saat boyunca elde edilmiştir. Sıcaklık yükselmesinin amonyum giderimini hızlandırdığı gözlenmiş ve 6 saatlik süre 4 saate inmiştir. Oluşan nitritin giderilen amonyumdan yüksek seviyede gerçekleşmesi, organik azotun da amonyum ve nitrite dönüştürüldüğünü göstermektedir.



Şekil 4.3. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde SA ve SNA değişimi

Aerobik fazlarda 0.10, 0.27 ve 0.38 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızları uygulanmış ve sırasıyla 0.14, 0.18 ve 0.28 kg NH_4^+-N/m^3.gün giderim hızlarında %67-74 amonyum giderimi ile 227-515 mg N/L nitrit oluşumu gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Artan besleme hacimleri ile amonyum yükleme hızı 3 kata, giderim hızı 2 kata ve nitrit oluşum hızı 3 katına yükselmiştir. Yükselen yükleme hızında serbest amonyak (SA) seviyesi artmış ve oksik fazın ilk saatlerinde 5-19 mg/L seviyelerde gerçekleşmiştir. Nitritasyon sonucunda SA minimum 0.03-0.12 mg/L seviyesine inerken, SNA seviyesi 2.3-7.7 µg/L değerinden 400-693.2 µg/L'ye kadar yükselmiştir (Şekil 4.3). Anoksik fazlarda pH'nın artması ile SNA 37-107.7 µg/L seviyesine inmiş, SA düşük seviyede (0.3-0.7 mg/L) artmıştır.



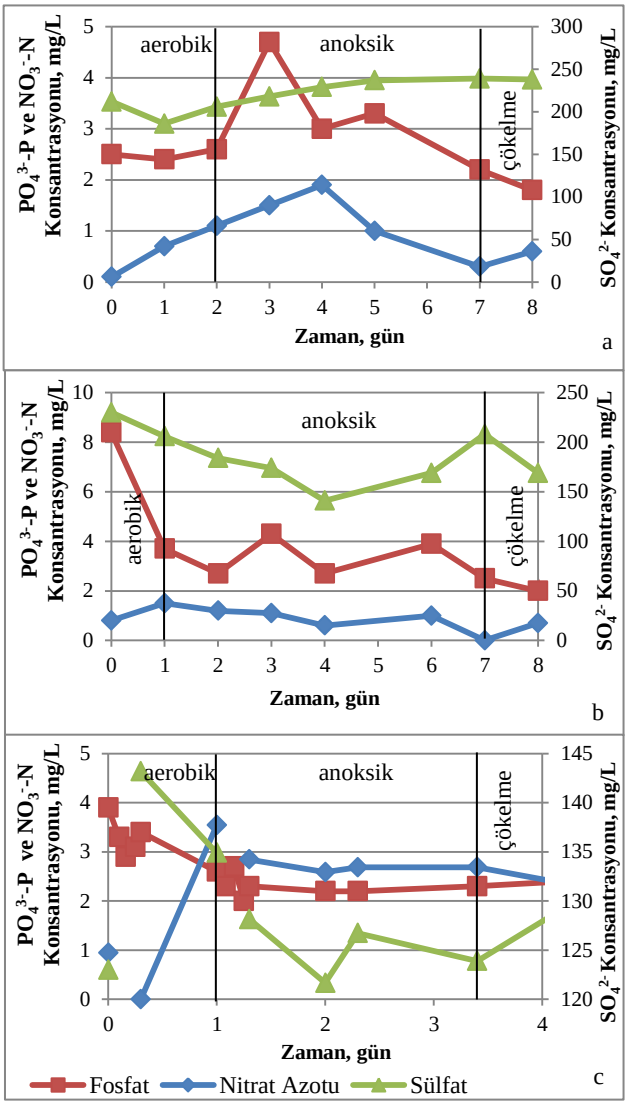
Şekil 4.4. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde KOİ ve $BOİ_5$ değişimi

SA 10–150 mg/L seviyesinde AOB inhibisyonuna sebep olabilmektedir (Anthonissen ve ark., 1976). Diğer bir çalışmada SA'nın 122–224 mg/L seviyesinde nitrit oluşumunu inhibe ettiği, fakat amonyum oksidasyonunu etkilemediği gösterilmiştir (Liang ve Liu, 2007). Bizim çalışmamızda yüksek amonyum yüklemesinde AOB'nın yüksek SA'ya adaptasyonu gözlenmiş ve giderilen amonyum azotuna göre nitritin geç oluşumu gerçekleşmiştir. NOB inhibisyonu 0.1-1 mg/L SA seviyelerinde ve 0.2-2.8 mg/L SNA seviyelerinde gerçekleşmektedir (Anthonissen ve ark., 1976). Başka bir çalışmada 0.011-0.10 mg/L SNA seviyelerinde NOB büyümesinin inhibisyonu belirtilmiştir (Vadivelu ve ark. 2007).

NOB'nin aktivite göstermemesi daha çok gerçekleşen ÇO seviyesi ile ilişkilendirilmiştir. NOB ve AOB bakterilerin oksijene gereksinim katsayısı farklı olduğundan 0.3-1.1 mg O_2/L ÇO aralığında nitrit oluşması kararlı bir seviyede

sağlanabilir (Wiesmann, 1994; Garrido ve ark., 1997). 0.7-1.4 mg O_2/L ÇO seviyesinde NOB aktivitesi belirgin bir şekilde baskı altında tutulmaktadır (Ruiz ve ark., 2003).

İlk iki yükleme hızında oksik fazda nitritasyonla eş zamanlı olarak %61-65 KOİ ve %71-77 $BOİ_5$ giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 4.4). En yüksek yüklemede %71 $BOİ_5$ giderimine rağmen KOİ giderimi %42'ye düşmüştür, bunda da AÇSS'nin $BOİ_5$/KOİ oranının 0.33'e inmesinin etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde nitrat azotu, fosfat ve sülfat değişimi

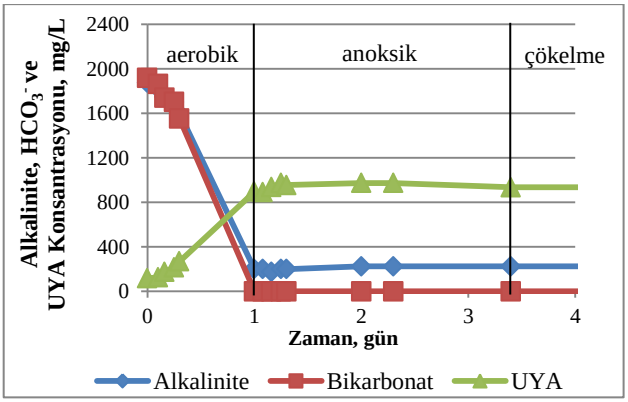
Aerobik fazlarda eş zamanlı olarak KOİ ve BOİ giderimleri ile kolay ayrışabilir organik madde tüketilmiş ve anoksik faz başlangıcında denitritasyon için gerekli substrat kalmadığından nitrit giderimi kısıtlı seviyede (%13-31) gerçekleşmiştir. Toplam azot (TN) giderimi %15-21 seviyesinde elde edilmiştir.

Nitrat 0.7-3.35 mg N/L ihmal edilebilir seviyede gerçekleşmiştir (Şekil 4.5). Fosfat giderimi oksik fazlarda %33-56 (2-5 mg/L) seviyesine ulaşırken anoksik fazlarda belirgin bir giderim göstermemiştir. Sülfatın aerobik ve anoksik fazlar boyunca belirgin bir değişim olmaması sırasıyla AÇSS ile gelen çözünmüş sülfürün ihmal edilir seviyede olduğunu ve anoksik fazlarda sülfat indirgenmesi için gerekli şartların oluşmadığını göstermiştir.

Nitritasyon boyunca gerçekleşen pH'daki düşüşte, alkalinite ihtiyacı veya sınırlayıcılığının belirlenmesi açısından bikarbonat ve uçucu yağ asidi (UYA) alkalinitesi oluşum/tüketiminin belirlenmesini zorunlu kılmıştır. Bu sebeple, iki noktalı titrasyon metodu, 3 noktalı olarak uygulanmış ve üçüncü beslemeden itibaren toplam alkalinite, bikarbonat ve UYA alkalinitesi belirlenmiştir.

Oksik faz süresince nitritasyon amaçlı bikarbonatın tamamı tüketilmiştir, bu da alkalinitenin %89'una karşılık gelmiştir (Şekil 4.6). Elde edilen $bikarbonat_{tüketilen}$ / $nitrit_{oluşan}$ oranı 3.73 seviyesinde teorik 7.14 değerine göre oldukça düşük oranda gerçekleşmesi inorganik karbon ihtiyacının diğer reaksiyonlardan sağlandığını göstermektedir. Eş zamanlı BOİ gideriminin nitritasyona inorganik karbon sağlaması alkalinite ihtiyacını düşürmüştür.

Oksik fazda UYA 50-118 mg/L $CaCO_3$'tan 897-1140 mg/L $CaCO_3$ seviyesine artmıştır. UYA oluşumu AÇSS'ında yağ/lipid içeriğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Oksik fazda oluşan UYA'nın yüksek zincirli yavaş ayrışan karakterde olduğu ve denitritasyonu desteklemediği gözlenmiştir. Anoksik fazda mevcut alkalinite sadece UYA'dan oluşmuştur. Bikarbonatın üretilmemesi denitritasyonu etkin olarak gerçekleşmediğini göstermektedir.



Şekil 4.6. İki fazlı aerobik/anoksik işletimde alkalinite, bikarbonat ve UYA değişimi

Çökelme fazı, parametrelerin değişimi daha ayrıntılı şekilde gözlemek amacıyla uzun süreli (1 gün) gerçekleşmiştir. Faz süresinde parametrelerin belirgin bir değişimi gözlenmemiştir.

Çift fazlı aerobik/anoksik işletimler arasında en yüksek amonyum giderim hızı (0.28 kg NH_4^+-N/m^3·gün) ve nitrit oluşumu (515 mg N/L) en yüksek yükleme hızı (0.38 kg NH_4^+-N/m^3·gün) ve sıcaklıkta (26.3±3.1 ^oC) elde edilmiştir. Yükleme hızı arttıkça oluşan ÇO seviyesinde düşüş de gerçekleşmiştir. Amonyum gideriminde HCO_3^- /alkalinite eksikliği sınırlayıcı olmuştur. Bu sonuçlarla nitrit giderimini artırabilmek için sonraki işletimde sadece anoksik faz uygulanmasına karar verilmiştir.

4.1.2. Tek fazlı anoksik işletim

Düşük hacimli (%30) besleme sonrası denitritasyon süreci tek anoksik faz olarak 4 günlük HBS ile uygulanmıştır.

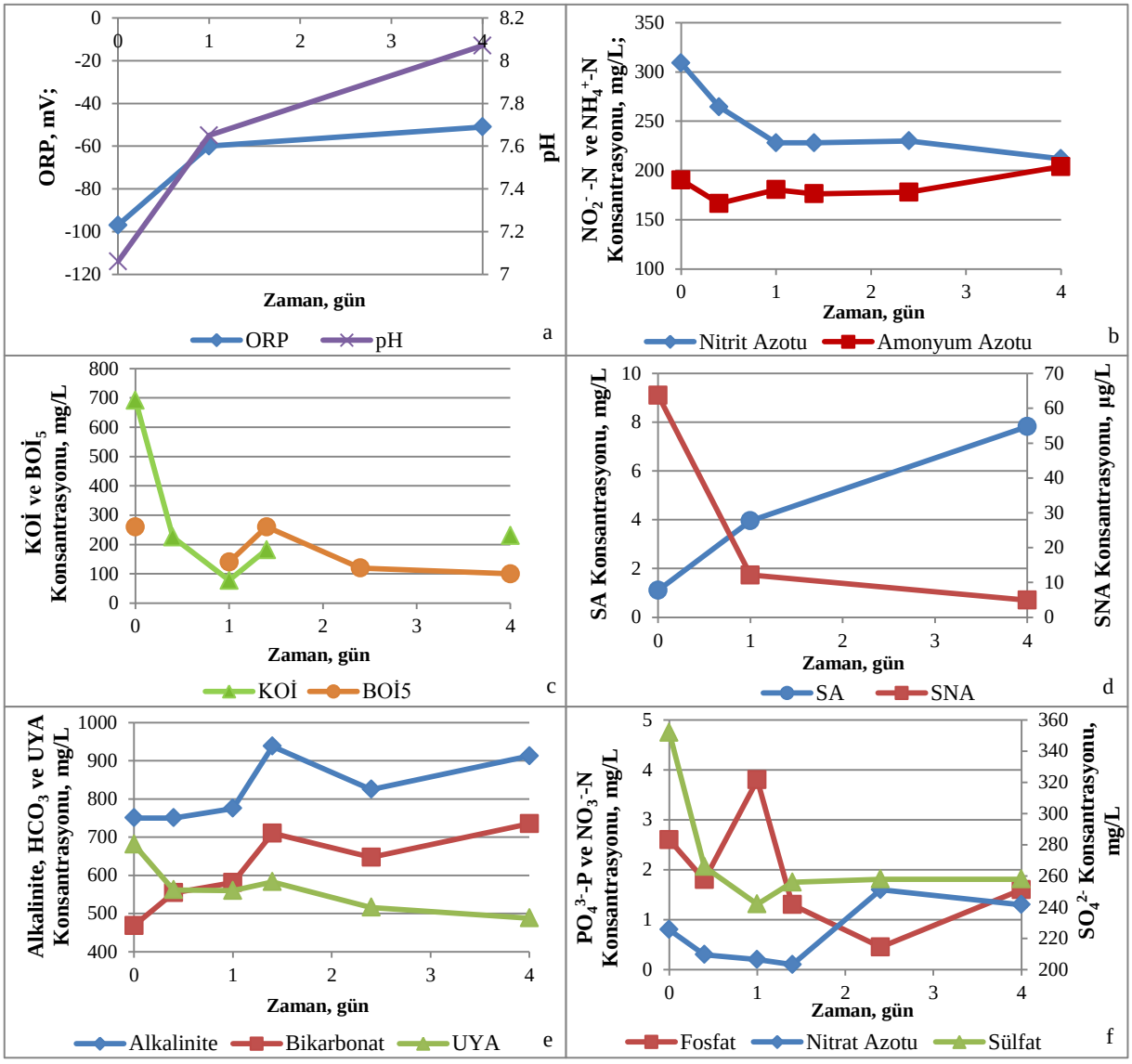
ORP -97 mV ve -51 mV aralığında değişmiştir (Şekil 4.7.a). Denitritasyon boyunca pH seviyesi 7-8 aralığında gerçekleşmiştir.

Anoksik fazın besleme sonrasında uygulanması mevcut nitritin %31 (97 mg N/L) giderimini sağlamıştır (Şekil 4.7.b). Denitritasyonda eş zamanlı olarak %62 BOİ ve %67 KOİ giderilmiştir (Şekil 4.7.c). SA seviyesi 1.11 mg/L'den 7.82 mg/L'ye yükselirken SNA 63.8 µg/L'den 4.95 µg/L'ye kadar inmiştir (Şekil 4.7.d).

Bazı çalışmalarda azotun nitrit üzerinden gideriminde $KOİ_{tüketilen}$ / $nitrit_{giderilen}$ 6.0 değerinden yüksek oranı ideal oran olarak belirtilmiştir (Chung ve Bae, 2002; Choi ve ark., 2004). Bizim çalışmamızda $KOİ_{tüketilen}$ / $nitrit_{giderilen}$ 6.15 ve teorik HCO_3^- $_{üretilen}$ / $nitrit_{giderilen}$ oranı elde edilmesine rağmen AÇSS'nın BOİ içeriğinin denitritasyonu kısıtlı seviyede desteklediğini gözlenmiştir. Denitritasyon performansını arttırmak için ilave karbon ihtiyacı gözlenmiştir. Mevcut UYA, %28 seviyesinde giderilmiştir (Şekil 4.7.e). Alkalinite %22 ve bikarbonat %57 seviyesinde oluşumları elde edilmiştir.

Sülfat giderimi %27 seviyesinde elde edilmiştir (Şekil 4.7.f). Nitrat 0.5-1.3 mg N/L ihmal edilebilir seviyesinde değişmiştir. Fosfat, sınırlı denitritasyonla doğru orantılı ilişkili olarak oksik faza göre daha düşük (%38) seviyede giderilmiştir.

Denitritasyon sadece ilk 24 saatte gerçekleştiğinden sonraki işletimlerde anoksik faz HBS'nin düşürülmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.7. Tek fazlı anoksik işletimde (a) ORP, ÇO, pH (b) amonyum azotu ve nitrit azotu (c) KOİ ve $BOİ_5$ (d) SA ve SNA (e) alkalinite, bikarbonat ve UYA (f) sülfat, fosfat ve nitrat azotu değişimi

4.1.3. Dört fazlı aerobik/anoksik işletim

Sistem veriminin arttırılması amacıyla fazların kısaltıp sayılarının arttırılması ile dört fazlı aerobik/anoksik işletim modu toplam 3.6 günlük HBS süresinde çalışılmıştır. Reaktöre %50 besleme yapılmıştır. İşletimde aerobik fazlar için sırasıyla 0.6 ve 0.3 günlük ve anoksik fazlar için 1 ve 1.7 günlük süreler uygulanmıştır.

Oksik fazlarda ORP +144 mV ve +167 mV, anoksik fazlarda sırasıyla -73 mV ve -55 mV seviyelerinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.8.a). İlk aerobik fazda pH minimum 6.55 seviyesine düşmüştür, fakat ikincide pH değişimi olmaması nitritasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir. Anoksik fazlarda pH artışı 7.61-7.81 seviyesine

ulaşmıştır. İlk aerobik faz ÇO 1.11 mg O_2 /L seviyesinde gerçekleşmiş, ikincide ÇO 1.66 mg O_2 /L seviyesine artmasında organik madde ve amonyum seviyelerinin azalmasının etkili olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8.b/d).

Aerobik fazlarda 0.35 kg NH_4^+-N/$m^{3.}$gün'lük azot yükleme hızı uygulanmıştır (Şekil 4.8.b). İlk aerobik fazda 0.33 kg NH_4^+-N/$m^{3.}$ gün giderim hızıyla %61 amonyum giderilmesi ile 330 mg N/L nitrit oluşmuştur. İkinci oksik fazda düşük hızda (0.05 kg NH_4^+-N/$m^{3.}$gün) amonyum giderimi (%5) gerçekleşmesi ile toplam %67 amonyum giderimi elde edilmiştir.

İlk SA seviyesi 6 mg/L'den 0.18 mg/L'ye inerken SNA 16.2 µg/L'den 397.6 µg/L'ye yükselmiştir (Şekil 4.8.c). İkinci oksik fazda SA 2 mg/L civarında ve SNA 26.1-28.4 µg/L seviyesinde gözlenmiştir.

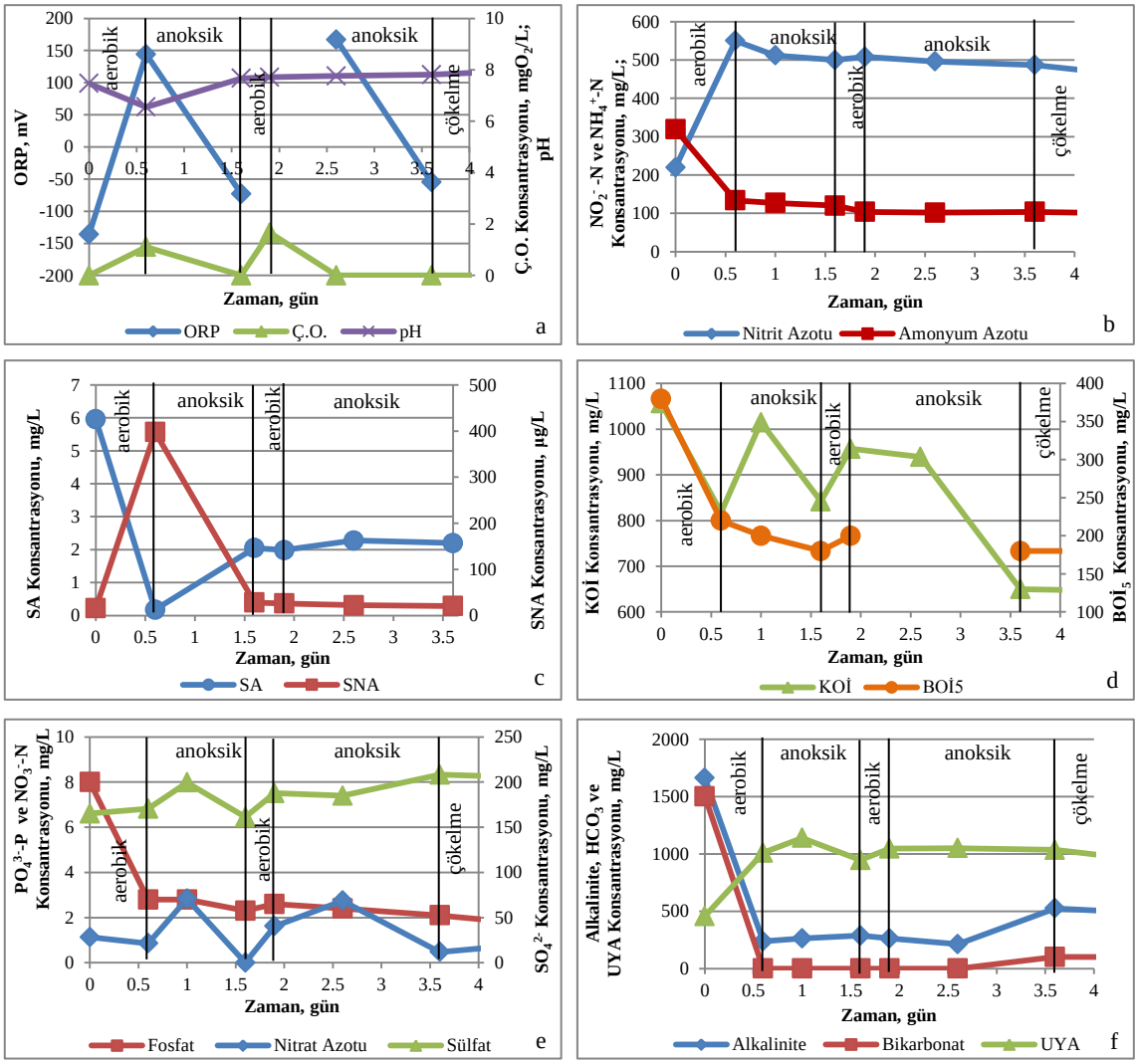
İlk nitritasyonla eş zamanlı olarak %23 KOİ ve %45 BOİ tüketilmiştir (Şekil 4.8.d). İkincide BOİ ve KOİ düşük seviyelerde (%5-%11) giderilmiştir.

Oluşan nitritin giderimi ilk anoksik fazda %10 BOİ giderimi ile 50 mg N/L ve ikincide 21 mg N/L seviyesinde elde edilmiştir. KOİ seviyesi değişmezken ikinci anoksik fazda %29 seviyesinde giderilmiştir.

Nitrat 0-2.5 mg N/L ihmal edilebilir aralığında değişmiştir (Şekil 4.8.e). Fosfat sadece ilk aerobik fazda %65 seviyesinde giderilmiştir. Sonraki fazlarda düşük seviyede (%4-%6) değişmiştir. Sülfat seviyesinin değişimi belirgin bir sonuç vermemiştir.

İlk aerobik fazda %86 alkalinite ile bikarbonat tamamen tüketilerek UYA 458 mg/L $CaCO_3$'tan 1011 mg/L $CaCO_3$ seviyesine artış göstermiştir (Şekil 4.8.f). Elde edilen $bikarbonat_{tüketilen}$ / $nitrit_{oluşan}$ 4.55 artan oranı organik maddenin oksitlenerek azaldığı için üretilen inorganik karbonun da azaldığını göstermektedir. Ancak ikinci aerobik fazda bikarbonat bulunmadığından AOB'nın aktivitesi yani nitritasyon durmuştur (Guisasola ve ark., 2007; Wett ve Rauch, 2003). Kısmi nitrifikasyon performansı bikarbonat seviyesine bağlı olarak gerçekleşmiştir. Aerobik fazlarda oluşan UYA'nın denitritasyon reaksiyonunu desteklememiştir. Kısıtlı bikarbonat üretimi (100 mg/L) sadece son anoksik fazda gözlenmiştir.

Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde elde edilen nitrit giderimi (%21) ile toplam azot giderimi (%22) iki fazlı aerobik/anoksik işletime benzer şekilde elde edilmiştir. Fosfat giderimi ilk aerobik fazda en yüksek seviyede (%65) gerçekleşmesi bakteriyel büyüme reaksiyonlarına dahil olarak giderildiğini göstermiştir. Aerobik fazın kısaltılması KOİ giderimini düşürmüştür. BOİ %55 seviyesinde giderilmiştir.



Şekil 4.8. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde (a) ORP, ÇO ve pH (b) amonyum azotu ve nitrit azotu (c) SA ve SNA (d) KOİ ve $BOİ_5$ (e) sülfat, fosfat ve nitrat azotu (f) alkalinite, bikarbonat ve UYA değişimi

Fazların sırasının toplam azot giderimini fazla arttırmadığı gözlenmiştir. Sonraki uygulamada anoksik fazların başa alınmasına ve oksik sürelerinin arttırılarak anoksik sürelerinin kısaltmasına karar verilmiştir.

4.1.4. Dört fazlı anoksik/aerobik işletim

Dört fazlı işletimde fazların sırası değiştirilerek nitrit giderimi arttırılmaya çalışılmıştır. Reaktöre artan (%55) besleme yapıldıktan sonra dört günlük HBS süresinde bir gün süreli anoksik ve aerobik fazlar uygulanılmıştır.

Anoksik fazlarda ORP sırasıyla -137 mV ve -73 mV, oksik fazlar +183 mV ve +88 mV seviyelerinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.9.a). Birinci aerobik faz ÇO 0.3-1.1 mg O_2 /L aralığında ve ikinci aerobik faz ÇO 0.1 mg O_2 /L seviyesinde gerçekleşmiştir. İlk

anoksik fazda pH 7.97 değerine kadar yükselmiş, ikincide 7.78 seviyesine ulaşmıştır. Birinci oksik fazda minimum pH 6.62, ikincide 7.14 değerine düşmüştür.

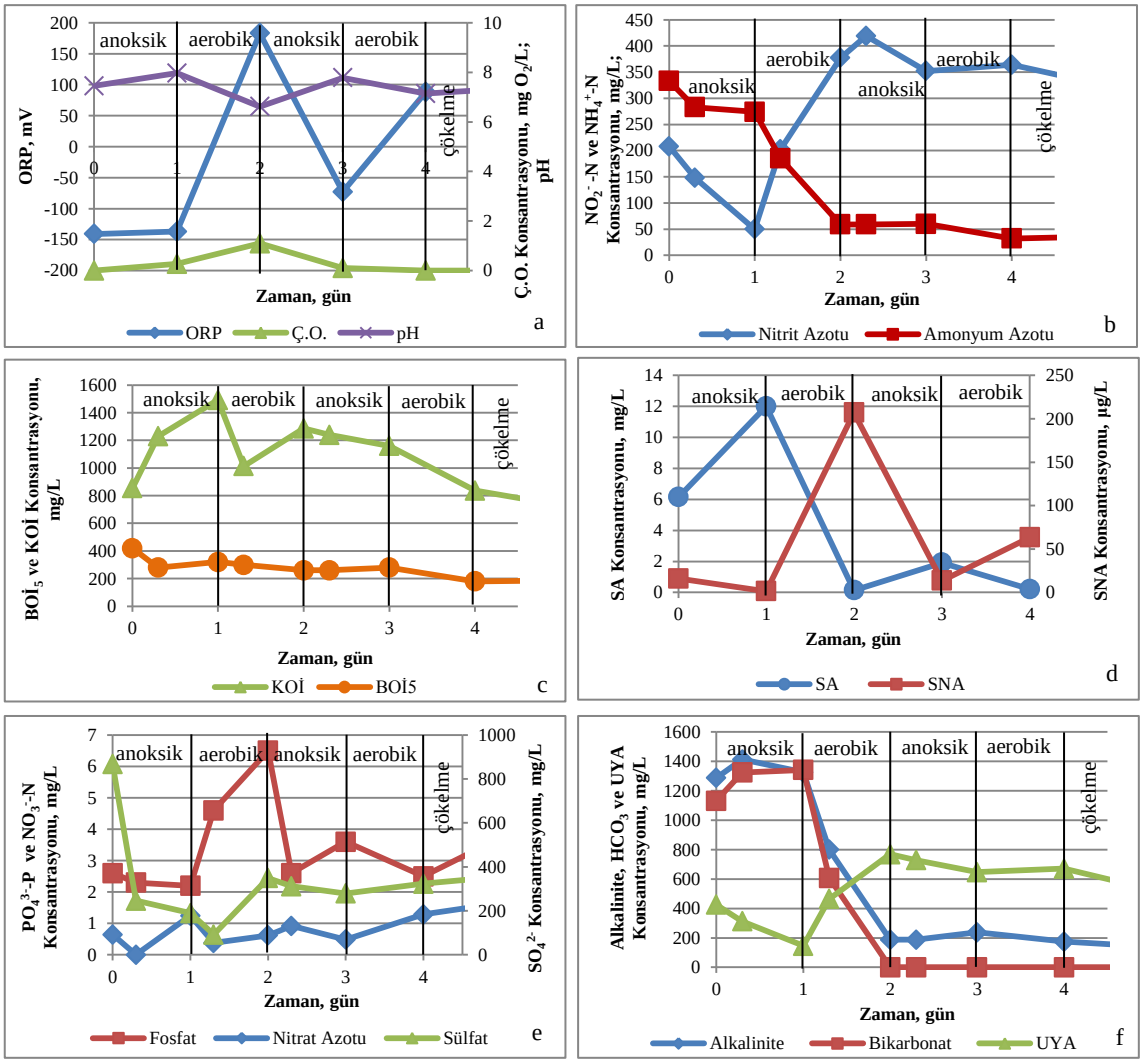
İlk anoksik fazda önceki işletimden biriken nitrit %76 (158 mg N/L) seviyesinde giderilirken, ikincide sadece %8 (25 mg N/L) nitrit giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.9.b). İlk anoksik faz süresinde %24 $BOİ_5$ giderimi ile %43 KOİ artışı gözlenmiş, ama ikincide belirgin bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.9.c). Denitritasyonda SA seviyesi sırasıyla 6.15 mg/L'den 12 mg/L ve 0.14 mg/L'den 2 mg/L değerine yükselmiştir (Şekil 4.9.d). SNA 15.8 µg/L'den 1.3 µg/L'ye ve 207.1 µg/L'den 13.5 µg/L'ye inmiştir.

Aerobik fazlarda 0.14 kg NH_4^+-N/m^3.gün'lük azot yükleme hızı uygulanmıştır. Birinci aerobik fazda 0.21 kg NH_4^+-N/m^3. gün giderim hızıyla %65 seviyesinde amonyum giderimi ve 327 mg N/L nitrit oluşumu gerçekleşmiştir. Ancak ikinci nitritasyon kısıtlı seviyede oldukça %10 seviyesinde amonyum giderimi ve 12 mg N/L nitrit oluşumu elde edilmiştir. Aerobik fazlarda SA sırasıyla minimum 0.14 mg/L ve 0.22 mg/L'ye kadar inmiştir. KOİ %24-38 ve BOİ %14-24 seviyesinde giderilmiştir.

Nitrat 0-2.5 mg N/L ihmal edilebilir aralığında gerçekleşmiştir (Şekil 4.9.e).

İlk anoksik fazda fosfat fazla değişmezken, birinci oksik fazda 2.2 mg/L'den 6.5 mg/L'ye fosfat artmış ve işletim sonucunda ilk seviyesine (2.5 mg/L) giderilmiştir. Sülfat ilk anoksik fazda %78 seviyede giderilmiştir. Birinci aerobik fazda sülfat %18 seviyesinde artmış ve sonraki anoksik ve aerobik fazlarda belirgin bir ölçüde değişim göstermemiştir. Sülfatın gideriminin besleme sonrası oldukça yüksek seviyede gerçekleşmesinde, AÇSS ile gelen anaerobik bakteri ve yüksek $BOİ_5$'nin etkin olduğu gözlenmiştir. Bu beslemede AÇSS UKM değeri oldukça yüksek seviyede gerçekleşmiştir (muhtemel dekantör arızası veya çamur çürütücülere aşırı çamur yükü). İkinci anoksik fazda sülfat indirgenmesinin gerçekleşmemesi, ilk aerobik fazda AÇSS ile gelen anaerobik bakterinin aerobik ortam şartlarında canlılığını yitirdiğini göstermektedir. Bu fazda fosfatın yükselmesi de içsel solunum olayını desteklemektedir.

İlk anoksik fazda alkalinite ve bikarbonat oluşurken, %66 (280 mg/L $CaCO_3$) seviyesinde UYA giderilmiştir (Şekil 4.9.f). Birinci aerobik fazda yüksek seviyede alkalinite (%88) ve tamamen bikarbonat tüketilirken yüksek seviyede nitritasyonla eşzamanlı olarak 622 mg/L UYA oluşumu gerçekleşmiştir. $Bikarbonat_{tüketilen}$ / $nitrit_{oluşan}$ 4.10 oranı önceki işletime göre azalmıştır. Sonraki fazlarda denitritasyon kısıtlı seviyede gerçekleşmekte bikarbonat üretimi olmamış ve nitritasyon düşük seviyede gerçekleşmiştir.



Şekil 4.9. Dört fazlı anoksik/aerobik işletimde (a) ORP, ÇO ve pH (b) amonyum azotu ve nitrit azotu (c) KOİ ve $BOİ_5$ (d) SA ve SNA (e) sülfat, fosfat ve nitrat azotu (f) alkalinite, bikarbonat ve UYA değişimi

Dört fazlı anoksik/aerobik işletim sonucunda toplam amonyum giderimi en yüksek seviyede (%90) gerçekleşmesine rağmen önceki işletimlere göre nitrit (%8) ve toplam azot giderimi (%9) en düşük seviyede gerçekleşmiştir. Toplam sülfat gideriminin %63 olarak gerçekleşmesi ilk anoksik fazda uygun organik madde miktarının oluştuğunu göstermektedir. Sülfat indirgenmesinin de denitritasyonla benzer organik maddeleri kullanması, iki reaksiyonun birbirini kısıtladığını göstermektedir. Sülfatın aerobik fazda yeniden oluşması anoksik fazda oluşan çözünmüş sülfürün HS^- formunda sıvıda kaldığını ve geri kalan H_2S fraksiyonunun atmosfere sıyrıldığını göstermektedir. Ön anoksik işletimde sülfatın da elektron alıcı olarak kullanılması denitritasyon için organik karbon ihtiyacını arttıran bir reaksiyondur. Ayrıca oluşan çözünmüş hidrojen sülfürün aerobik fazda oksitlenmesi de bikarbonat tüketen ve nitritasyonu kısıtlayan bir süreçtir.

İlk oksik fazdaki P artışı açlık şartları ve içsel solunum reaksiyonlarının oluştuğunu göstermektedir. Fosfatın net giderimi sadece %4 seviyesinde elde edilmiştir.

Fazlarda KOİ salınımı gözlenmiş ve net giderimi %2 seviyesinde kalmıştır. BOİ giderimi (%57) önceki işletime benzer seviyede elde edilmiştir. Denitritasyonda kolay ayrışabilir organik madde ilk anoksik fazda AÇSS kaynaklı oluşmuş ve nitrit giderimini desteklemiştir. Kısıtlı denitritasyonda AÇSS'nın uygun yapıda organik madde eksikliği gözlenmiştir.

Bu çalışma sürecinde uygulanan işletimlerde 0.3-1.11 mg O_2/L ÇO aralığında ve farklı sıcaklık şartında yüksek seviyede amonyum giderimi yaklaşık olarak 0.3 kg NH_4-N/m^3.gün hızında gerçekleşmiştir. İki fazlı aerobik/anoksik işletimlerde artan azot yüklemesi (0.38 kg NH_4^+-N/m^3.gün) ile en yüksek 26.3±3.1 ^oC sıcaklık şartında %74 amonyum giderimi elde edilmiştir. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde 0.35 kg NH_4^+-N/ m^3.gün azot yüklemesi ile daha düşük sıcaklıkta (20.15±3.15 ^oC) %67 amonyum giderilmiştir. Fakat, dört fazlı anoksik/aerobik işletimde 0.17 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yüklenmesinde ve yüksek sıcaklıkta (24±1.8 ^oC) en yüksek oranda (%90) amonyum giderimi gerçekleşmiştir. Amonyum gideriminde bikarbonat eksikliğinin sınırlayıcı olduğunu gözlenmiştir.

Literatürde benzer ÇO ve daha yüksek sıcaklık (26-30 ^oC) şartlarında AÇSS kısmi nitrifikasyonu, bizim çalışmamıza göre daha yüksek yükleme hızlarında gerçekleşmiştir (Çizelge 4.1). Örneğin, Dosta ve ark. (2005) AKR'de 0.87 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızında 0.85 kg NH_4^+-N/m^3.gün hızında en yüksek amonyum giderimi elde etmişlerdir. Yang ve ark. (2010) çalışmasında AKR'de 4.2 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızında 2.1 kg NH_4^+-N/m^3.gün ve Zhang ve ark. (2011) çalışmasında ise yüzen yatak reaktöründe 5 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızında 2.5 kg NH_4^+-N/m^3.gün amonyum giderimi görülmüştür. Benzer sonucu yüksek sıcaklık ile yüksek ÇO (2 mg O_2/L) seviyesinde Lopez-Palau ve ark. (2011) çalışmasında da gözlenmiştir: AKR'de 2.03 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızında 1.01-1.05 kg N/m^3.gün hızında amonyum giderimi elde edilmiştir. Başka bir çalışmada aynı reaktörde, fakat 3 mg O_2/L ÇO şartında 1.71 kg NH_4^+-N/m^3.gün azot yükleme hızı uygulanmış ve 1.1±0.1 kg NH_4^+-N/m^3.gün hızıyla amonyum giderimi gerçekleşmiştir (Gali ve ark., 2007).

Çizelge 4.1. Kısmi nitrifikasyon çalışmaların kıyaslaması

Atıksu tipi	**Reaktör**	**AYH, kg N/m^3.gün**	**AGH, kg N/m^3.gün**	**ÇO, mg O_2/L**	**T,** ^oC	**Referans**
AÇSS	AKR	0.38	0.28	0.3-1.6	26.3±3.1	Bu çalışma, iki fazlı aerobik/anoksik işletim
		0.35	0.33	1.11	20.15±3.1	Bu çalışma, dört fazlı aerobik/anoksik işletim
		0.17	0.21	0.3-1.11	24±1.8	Bu çalışma, dört fazlı anoksik/aerobik işletim
		0.87	0.85	<1	30	Dosta ve ark. (2005)
		4.2	2.1	Sıfıra yakın	26±4	Yang ve ark. (2010)
		2.03	1.01-1.05	2	28	Lopez-Palau ve ark. (2011)
		1.71	1.1±0.1	3	30±0.5	Gali ve ark. (2007)
	Yüzen yatak reaktörü	5	2.5	Sıfıra yakın	28±1	Zhang ve ark. (2011)
Kentsel çöp sızıntı suyu	AKR	0.3	0.3	0.8-0.9	20	Kulikowska (2012)
		0.85	0.4-0.5	2	36±1	Ganigue ve ark. (2009)
	Yukarı akışlı sabit-yataklı biofilm	0.2–1.0	0.12-0.7	0.8-2.3	30±1	Liang ve Liu (2007)
Domuz çiftliği atıksuyu	AKR	0.52 ± 0.04	0.5	0.8-0.9	25	Scaglione ve ark. (2013)
	yüzen yatak reaktörü	0.9	0.46	1.84	35	Pra ve ark. (2012)
Anaerobik arıtılmış mezbaha atıksuyu	AKR	0.4	0.4	3-3.5	18–22	Yilmaz ve ark. (2008)
Hayvan atığı beslenen anaerobik çürütücü süzüntü suyu	yüzen yatak reaktörü	1.6	0.8	<1	30-32	Yamamoto ve ark. (2011)

AÇSS dışında yüksek amonyum içerikli atıksularda kısmi nitrifikasyon çalışmaları da incelenmiştir. Kulikowska (2012) AKR'de 0.3 kg NH_4^+-N/m^3·gün hızında en yüksek oranda amonyum giderimi 0.8-0.9 mg O_2/L ÇO ve 20 ^oC sıcaklık şartında kentsel çöp sızıntı suyun arıtımında elde etmiştir. Scaglione ve ark. (2013) çalışmasında aynı ÇO ve artan (25 ^oC) sıcaklık şartında AKR'de domuz çiftliği atıksuyunun arıtımında bizim çalışmamızda elde edilen en yüksek azot yükleme hızı (0.52 ± 0.04 kg NH_4^+-N/L·gün) uygulanmış ve 0.5 kg N/m^3·gün giderim hızında %96 değerinden yüksek amonyum giderilmiştir. Diğer bir çalışmada aynı reaktörde, ama yüksek ÇO (3-3.5 mg O_2/L) ve 18–22 ^oC sıcaklık seviyesinde anaerobik arıtılmış mezbaha atıksuyu arıtımında 0.4 kg NH_4^+-N/ m^3·gün azot yüklemesinde 0.4 kg NH_4^+-N/ m^3·gün hızında amonyum giderimi %98 değerinden yüksek seviyede elde edilmiştir (Yilmaz ve ark., 2008).

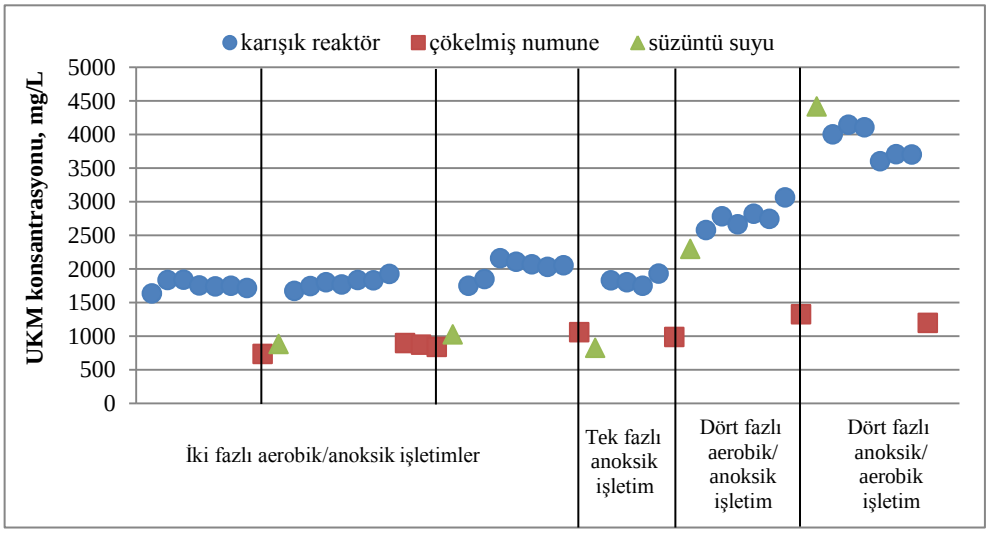
Bu çalışmada yüksek seviyede amonyum giderimi elde edilmesine rağmen nitrit giderimi kısıtlı seviyede gözlenmiş ve denitritasyon en yüksek %31 seviyesinde gerçekleşmiştir. Literatürde ise AKR'de farklı organik karbon türleri ilavesi ile nitrit giderimi yükseltmeye çalışılmıştır. Dosta ve ark. (2005) çalışmasında anoksik fazda sodyum asetat eklenmesi ile 0.96 kg NO_2^--N/kg UKM·gün hızında yüksek seviyede nitrit giderimi belirlenmiştir. Scaglione ve ark. (2013) çalışmasında ek olarak aynı karbon kaynağı 1567±750 mg KOİ/L seviyesinde kullanımıyla denitritasyon %95 seviyesine ulaşılmıştır. Kulikowska ve Bernat (2013) çalışmasında organik karbon (500 mg KOİ/L) olarak sodyum asetat:gliserin 1:1 oranında ilave edilmesi nitrit giderimi %75.6 seviyesine arttırılmıştır. Başka bir çalışmada denitritasyon için asetik asit kullanımıyla 0.81 kg NO_2^--N/m^3·gün (0.22 kg NO_2^--N/kg UKM·gün) ve butirik asit kullanımıyla 1.3 kg NO_2^--N/m^3·gün (0.35 kg NO_2^--N/kg UKM·gün) hızında nitrit giderimi %99 seviyesinden yüksek verimi elde edilmiş ve optimum organik madde/nitrit oranları belirtilmiştir: asetik asit için 2.4 mg KOİ/mg nitrit ve butirik asit için 3.8 mg KOİ/mg nitrit (Kulikowska, 2012). Queiroz ve ark. (2011) çalışmasında karbon kaynağı olarak fenol kullanımıyla 0.068-0.111 kg NO_2^--N/m^3·gün hızında nitrit giderimi (%92-100) gerçekleşmesiyle 2.4 g KOİ/g fenol oranı karbon ihtiyacı olarak belirlenmiştir. Frison ve ark. (2013) çalışmasında AKR'de AÇSS arıtımında nitrit üzerinden azot giderimine 5 farklı organik karbon kaynağının (asetik asit, gliserol, kentsel katı atık organik fraksiyonun (OFMSW) drenaj sıvısı, OFMSW fermentasyon sıvısı, çiftlik gübresi ve mısır fermentasyon sıvısı) etkisi araştırılmıştır. Gliserol, nütriyent giderimi belirgin bir seviyeye arttırmamıştır. OFMSW fermentasyon sıvısı

kullanımıyla 0.65 ± 0.07 kg NO_2^--N/kg UKM · gün denitritasyon hızı elde ederken azot giderimi için en uygun karbon kaynağı olarak belirlenmiştir. Organik karbon olarak biyoatıkları kullanımıyla ek karbon maliyeti 0.1 € kg/KOİ seviyesinden düşük olup, metanola göre azot gideriminin maliyeti %22 seviyesine azaltabilir.

Bizim çalışmamızda AÇSS'nın BOİ içeriğinin denitritasyonu kısıtlı seviyede desteklediğini gözlenmiştir. Organik karbon ilavesinde nitrit giderimiyle toplam azot giderimi arttırabileceği belirlenmiştir. Denitritasyonda organik madde ihtiyaçları bu çalışmanın maliyetini belirgin bir seviyede artırabilir. Literatüre göre ek karbon olarak biyoatıkların fermentasyon sıvısı kullanımıyla sistemin maliyetini düşürebilir. Ayrıca, ileride azot giderimini artırrılmasında gereken ek alkalinite ile organik madde ihtiyacını karşılama ve çalışma masrafını tassaruf edilmesi atıksu ilavesi ile düşünülmektedir.

4.1.5. UKM değişimi

İşletimlerde elde edilen Uçucu Katı Madde (UKM) değişimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Zamanla reaktörde UKM konsantrasyonunda artış biyokütle oluşumunu göstermektedir. İki fazlı aerobik/anoksik işletimlerde çamur bekletme süresi ÇBS (çamur yaşı) 4.8-15.5 gün, tek fazlı anoksik işletimde 10.6 gün, dört fazlı aerobik/anoksik işletimde 7.6 gün, dört fazlı anoksik/aerobik işletimde 10.7 gün olarak hesaplanmıştır. Reaktörde çamur yaşının değişkenliği boşaltma sırasında reaktörden atılan katı madde konsantrasyonunda değişiklikten dolayı oluşmuştur. Nitrifikasyon için gerekli çamur yaşı sağlanmıştır. Çökelen çamurdan çamur atımı ile çamur yaşı kontrolünun yapılması gereği ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.10. UKM değişimi

4.2. Genel Değerlendirme

6 hafta boyunca nitritasyon/denitritasyon prosesleri ile işletilen AKR'de AÇSS'nın yan akım arıtımın genel sonuçları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. İşletimlerde yükleme hızı, faz sırası, sayısı ve süresinin azot giderimine etkisi izlenmiştir. Artan besleme sonrasında amonyum yükleme, giderim hızları ile nitrit oluşum hızının artışı gözlenmiştir. Çift fazlı aerobik/anoksik işletimlerde uzun süreli fazlar uygulanması ile %72-74 toplam amonyum giderimi elde edilmiştir. Fakat aerobik fazdan sonra gelen denitritasyon kısıtlı seviyede gerçekleştiğinden düşük seviyede (%13-31) nitrit giderilmiştir. Toplam azot giderimi %15-21 seviyelerinde elde edilmiştir. Nitrit giderimini artırabilmek için sonraki işletimde sadece anoksik faz uygulanmıştır. AÇSS'nın BOİ içeriğinin denitritasyonu kısıtlı seviyede (%31 nitrit giderimi) desteklediğini belirlenmiştir.

Fazların kısaltıp sayılarının arttırılması ile çalışılan dört fazlı aerobik/anoksik işletimde amonyum (%67) ile nitrit (%21) giderimi iki fazlı aerobik/anoksik işletime benzer şekilde elde edilmiştir. Toplam azot giderimi %22 seviyesinde kalmıştır. Faz sırası değiştirilerek bir günlük fazlar uygulanması ile çalışılan dört fazlı anoksik/aerobik işletimde en yüksek (%90) seviyede amonyum giderilmiştir. Fakat, önceki işletimlere göre en düşük seviyede nitrit giderimi (%8) ile toplam azot giderimi (%9) gerçekleşmiştir. Nitritasyonda kısıtlayıcı faktörün bikarbonat olduğu ve ilave alkalinite ile amonyumun tamamen giderilebileceği belirlenmiştir. Denitritasyon performansını arttırmak için ilave karbon ihtiyacı ortaya konmuştur.

Çalışmada izlenen UKM artışı ve fosfat giderimi bakterilerin çoğalmasını göstermektedir. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde fosfat giderimi en yüksek (%74) seviyede gerçekleştiği heterotrof bakterilerinin fosfat alımını göstermektedir. Dört fazlı anoksik/aerobik işletimde bakteriler için açlık şartları ile içsel solunum reaksiyonlarının oluştuğundan fosfat ve KOİ artışı gözlenmiş ve işletim sonucunda değerleri ilk seviyesine ulaşmıştır. İki fazlı aerobik/anoksik işletimlerde %21-%66 KOİ ve %46-%50 BOİ giderimleri elde edilmiştir. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde aerobik fazın kısaltılması ile KOİ giderimi düşmüştür. Dört fazlı işletimlerde BOİ giderimi (%55-57) benzer seviyede elde edilmiştir.

Sülfatın giderimi en yüksek seviyede (%63) dört fazlı anoksik/aerobik işletimde gerçekleşmesi ilk anoksik fazda uygun organik madde miktarının veya organizma türünün oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Çalışmanın genel sonuçları

Parametreler	**İşletim**					
	İki fazlı aerobik/anoksik işletim			**Tek fazlı anoksik işletim**	**Dört fazlı işletim**	
	1	**2**	**3**		**Aerobik/ anoksik**	**Anoksik/ aerobik**
AYH (kg N/m^3.gün)	0.10	0.27	0.38	-	0.35	0.17
OYH (kg $BOİ_5/m^3$.gün)	0.04	0.05	0.08	0.07	0.11	0.11
NH_4^+-N giderimi (%)	73	72	74	-	67	90
NO_2^--N giderimi (%)	31	27	13	31	21	8
Toplam N giderimi (%)	19	21	15	-	22	9
PO_4^{3-}-P giderimi (%)	12	70	41	38	74	4
SO_4^{2-} değişimi (%)	+13	-10	+1	-27	+26	-63
KOİ giderimi (%)	21	50	66	67	39	2
$BOİ_5$ giderimi (%)	46	47	50	62	55	57
Alkalinite değişimi (%)	-	-	-88	+18	-68	-86
HCO_3^- değişimi (%)	-	-100	-100	+36	-93	-100
UYA değişimi (mg/L)	-	-	118-936	488-681	458-1035	426-671

ÇO'nun düşük seviyede değişiminde yükleme artışının etkili olduğunu gözlenmiştir. Proseslerde uygun pH seviyesi olduğu için pH değerinin belli bir aralıkta kalmasını sağlamak amacıyla herhangi bir kimyasal ilave yapılmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Nitritasyon eş zamanlı organik madde oksitlenmesi ile birlikte ilk 6 saatten sonra başlamış ve maksimum amonyum giderim hızı ilk 24 saat boyunca elde edilmiştir. Sıcaklık yükselmesinin amonyum giderimini hızlandırdığı gözlenmiş ve 6 saatlik süre 4 saate inmiştir. Oluşan nitritin giderilen amonyumdan yüksek seviyede gerçekleşmesi, organik azotun da amonyum ve nitrite dönüştürüldüğünü göstermektedir.

İki fazlı aerobik/anoksik işletimler arasında en yüksek amonyum giderim hızı (0.28 kg NH_4^+-N/m^3.gün) ve nitrit oluşumu (515 mg N/L) en yüksek yükleme hızı (0.38 kg NH_4^+-N/m^3.gün) ve sıcaklıkta (26.3±3.1 ^oC) elde edilmiştir. Artan beslemede amonyum yükleme hızını 3 kata, giderim hızını 2 kata ve nitrit oluşum hızını 3 kata yükseltmiştir. ÇO'nun düşük seviyede değişiminde yükleme artışının etkili olduğu gözlenmiştir.

En yüksek amonyum giderim hızı 0.33 kg NH_4-N/m^3.gün dört fazlı aerobik/anoksik işletimde 20.15±3.15 ^oC sıcaklık şartında elde edilmiştir. Fakat, dört fazlı anoksik/aerobik işletimde 24±1.8 ^oC sıcaklıkta en yüksek oranda (%90) amonyum giderimi gerçekleşmiştir.

Aerobik fazlarda nitrat 0-3.35 mg N/L ihmal edilebilir aralığında değişmiştir. SA seviyesi nitritasyonun ilk saatlerinde NOB inhibisyonuna neden olacak seviyelerde gözlenmiştir.

Aerobik fazlarda eş zamanlı olarak KOİ ve BOİ giderimleri ile kolay ayrışabilir organik madde tüketilmiş ve anoksik faz başlangıcında denitritasyon için gerekli substrat kalmadığından denitritasyon kısıtlı seviyede gerçekleşmiştir. İki fazlı ve dört fazlı aerobik/anoksik işletimlerde nitrit giderimi (%13-31) ve toplam azot giderimi (%15-22) benzer seviyede gerçekleşmiştir. Tek fazlı anoksik işletim uygulanması nitrit gideriminin yükselmesinde etkin olmamıştır. İşletimler arasında en düşük seviyede oluşan nitrit giderimi (%8) ile toplam azot giderimi (%9) dört fazlı anoksik/aerobik işletimde elde edilmiştir. Anoksik fazı başa alınmasında yüksek seviyede (%76) sadece birikmiş nitritin giderimi gerçekleşmiştir.

Nitritasyonda HCO_3^-/alkalinite eksikliği sınırlayıcı olmuştur. Denitritasyon performansını arttırmak için ilave karbon ihtiyacı ortaya konmuştur.

Eş zamanlı BOİ gideriminin nitritasyona inorganik karbon sağlaması alkalinite ihtiyacını düşürmüştür. Kısmi nitrifikasyon performansı bikarbonat seviyesine bağlı

olarak gerçekleşmiştir. Oksik fazda oluşan UYA'nın yüksek zincirli yavaş ayrışan karakterde olduğu ve denitritasyonu desteklemediği gözlenmiştir. Kısıtlı bikarbonat üretimi (100 mg/L) sadece dört fazlı aerobik/anoksik işletimin son anoksik fazında gözlenmiştir. Dört fazlı anoksik/aerobik işletimde denitritasyonda kolay ayrışabilir organik madde ilk anoksik fazda AÇSS kaynaklı oluşmuş ve nitrit giderimini desteklemiştir.

Sülfatın aerobik ve anoksik fazlar boyunca belirgin bir değişim olmaması sırasıyla AÇSS ile gelen çözünmüş sülfürün ihmal edilir seviyede olduğunu ve anoksik fazlarda sülfat indirgenmesi için gerekli şartların oluşmadığını göstermiştir. Anoksik fazın başa alınmasında sülfat giderimi gözlenmiştir. Dört fazlı anoksik/aerobik işletimde sülfat gideriminin besleme sonrası oldukça en yüksek seviyede (%78) gerçekleşmesinde, AÇSS ile gelen anaerobik bakteri ve yüksek $BOİ_5$'nin etkin olduğu düşünülmektedir.

Fosfat artışı, açlık şartları ve içsel solunum reaksiyonlarının oluştuğunu göstermektedir. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde fosfat gideriminin en yüksek (%65) seviyede ilk aerobik fazda gerçekleşmesi heterotrof bakterilerinin fosfat alımını göstermektedir.

5.2. Öneriler

Çalışmada AÇSS'nın BOİ içeriği denitritasyonu kısıtlı seviyede desteklemiştir. Organik karbon ilavesi ile nitrit giderimi arttırabileceği belirlenmiştir. Azot giderimi artırrılmasında gereken ek alkalinite ile organik madde ihtiyacını karşılamak ve çalışma masrafını tassaruf edilmesi için atıksu ilavesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Ahn, Y.H., 2006, Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review, *Process Biochemistry*, 41, 1709-1721.

Anderson, G.K. and Yang, G., 1992, Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environment Research*, 64, 53-59.

Anthonissen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. and Srinath, E.G., 1976, Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48, 835–852.

Bouis, P. A., 2000, Wastewater Treatment, Liu, D. H. F., Liptak, B. G., *Lewis Publishers 2000 by CRC Press LLC*, 302-315.

Pra, M.C. de, M., Kunz, A., Bortoli, M., Perondid, T. and Chinia, A., 2012, Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitritation process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 1641-1647.

Charpenitier, J., Florentz, M. and David, G., 1987, Oxidation-reduction potential (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energy saving in the low load activated sludge process, *Water Science and Technology*, 19 (3/4), 645-655.

Charpenitier, J., Godart, H., Martin, G. and Mogno, Y., 1989, Oxidation-reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and C, N and P removal: experimental basis and various full-scale examples, *Water Science and Technology*, 21 (10/11), 1209-1223.

Choi, E., Yun, Z. and Chung, T. H., 2004, Strong nitrogenous and agro-wastewater: current technological overview and future direction, *Water Science and Technology*, 49 (5/6), 1-5.

Chung, J. and Bae, W., 2002, Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal, *Biodegradation*, 13 (3), 163-170.

Davies, T., 1971, Population description of a denitrifying microbial system, *Water Research*, 5, 553-564.

Dosta, J., Gali, A., Benabdallah El-Hadj, T., Mace, S. and Mata-Alvarez, J., 2007, Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite, *Bioresource Technology*, 98, 2065–2075.

Eroğlu, V., 2002, Atıksuların tasfiyesi, *Su Vakfi Yayınları*, İstanbul, 112-117.

Frison, N., Di Fabio, S., Cavinato, C., Pavan, P. and Fatone, F., 2013, Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion, *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 15–22.

Gabarro, J., Ganigue, R., Gich, F., Ruscalleda, M., Balaguer, M.D. and Colprim, J., 2012, Effect of temperature on AOB activity of a partial nitritation SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration, *Bioresource Technology*, 126, 283–289.

Gali, A., Dosta, J., Van Loosdrecht, M.C.M. and Mata-Alvarez, J., 2007, Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process, *Process Biochemistry*, 42, 715–720.

Ganigue, R., Gabarro, J., Sanchez-Melsio, A., Ruscalleda, M., Lopez, H., Vila, X., Colprim, J. and Balaguer, M. D., 2009, Long-term operation of a partial nitritation pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process, *Bioresource Technology*, 100, 5624–5632.

Garrido, J.M., Van Benthum, W.A.J., Van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J., 1997, Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 53, 168–178.

Guisasola, A., Petzet, S., Baeza, J.A., Carrera, J. and Lafuente, J., 2007, Inorganic carbon limitations on nitrification: experimental assessment and modelling, *Water Research*, 41, 277–286.

Guo, J., Zhang, L., Chen, W., Ma, F., Liu, H. and Tian, Y., 2013, The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures, *Bioresource Technology*, 133, 59–67.

Günay, A. ve Debik, E., 1998, Evsel atıksulardan biyolojik nütrient giderimi, *Atıksu Sempozyumu (22-24 Haziran)*, Kayseri, 57-63.

Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., Van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J., 1998, The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater, *Water Science and Technology*, 37, 135–142.

Hellinga, C., Van Loosdrecht, M.C.M. and Hejinen, J.J., 1999, Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows, *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 5, 351–371.

Holman, J.B. and Warehem, D.G., 2000, ORP as a monitoring tool in a low dissolved oxygen wastewater treatment process, *Journal of Environmental Engineering*, 129 (1), 52-58.

Jetten, M.S.M., Schmid, M., Schmidt, I., Wubben, M., Van Dongen, U., Abma, W., Sliekers, O., Revsbech, N., Beaumont, H.J.E., Ottosen, L., Volcke, E., Laanbroek, H.J., Campos-Gomez, J.L., Cole, J., van Loosdrecht, M., Mulder, J.W., Fuerst, J., Richardson, D., van de Pas, K., Mendez-Pampin, R., Third, K., Cirpus, I., Van Spanning, R., Bollmann, A., Nielsen, L.P., Op den Camp, H., Schultz, C., Gundersen, J., Vanrolleghem, P.A., Strous, M., Wagner, M. and Kuenen, J.G., 2002, Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. Reviews, *Environmental Science and Biotechnology*, 1, 51-63.

Khin, T. and Annachhatre, A.P., 2004, Novel microbial nitrogen removal processes, *Biotechnology Advances*, 22, 519–532.

Kulikowska, D., 2012, Nitrogen removal from landfill leachate via the nitrite route, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29 (2), 211 - 219.

Kulikowska, D. and Bernat, K., 2013, Nitritation–denitritation in landfill leachate with glycerine as a carbon source, *Bioresource Technology*, 142, 297–303.

Liang, Z. and Liu, J., 2007, Control factors of partial nitritation for landfill leachate treatment, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 523–529.

Lo, C. K., Yu, C. W., Tam, N. F. Y. and Traynor, S., 1994, Enhanced nutrient removal by oxidation-reduction potential (ORP) controlled aeration in a laboratory scale extended aeration treatment system, *Water Research*, 28 (10), 2087-2094.

Lopez-Palau, S., Dosta, J., Pericas, A. and Mata-Alvarez, J., 2011, Partial nitrification of sludge reject water using suspended and granular biomass, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1480–1487.

Martin de la Vega, P.T., Martinez de Salazar, E., Jaramillo, M.A. and Cros, J., 2012, New contributions to the ORP & DO time profile characterization to improve biological nutrient removal, *Bioresource Technology*, 114, 160–167.

Metcalf and Eddy, 2003, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., *McGRAW-Hill Companies, Inc.*, New York, 720-722.

Mulder, J. W., Duin, J. O .J., Goverde, J., Poiesz, W. G. , van Veldhuizen, H. M., van Kempen, R., Roeleveld, P., 2006, Full-scale experience with the SHARON process through the eyes of the operators, *Water Environment Foundation*, 5256-5270.

Peng, B. and Zhu, G., 2006, Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73, 15–26.

Philips, S., Laanbroek, H.J. and Verstraete, W., 2002, Origin causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. Review, *Environmental Science and Biotechnology*, 1, 115–141.

Prescott, L.M., Harley, J.P. and Klein, D.P., 1990, Microbiology, *Wm. C. Brown Publishers*.

Queiroz, L. M., Aun, M. V., Morita, D. M. and Alem Sobrinho, P., 2011, Biological nitrogen removal over nitritation/denitritation using phenol as carbon source, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2), 197 - 207.

Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R., 2003, Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration, *Water Research*, 37, 1371–1377.

Scaglione, D., Tornotti, G., Teli, A., Ficara, E., Canziani, R. and Malpei, F., 2013, Nitrification denitrification via nitrite in a pilot-scale SBR treating the liquid fraction of co-digested piggery/poultry manure and agro-wastes, *Chemical Engineering Journal*, 228, 935–943.

Singh, M. and Srivastava, R. K., 2011, Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6, 3–13.

Solley, D., 2000, Upgrading of Large Wastewater Treatment Plant for Nutrient Removal, *Churchill Fellowship 2000 Report*, the Winston Churchill MemoTrust of Australia.

Sri Shalini, S. and Joseph, K., 2012, Nitrogen management in landfill leachate: application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process, *Waste Management*, 32, 2385–2400.

STOWA (Dutch Foundation for Applied Water Research), 2006, SHARON and SHARON/ANAMMOX Process Sheets, http://stowa-selectedtechlogies.nl/Sheets/index.html

Surampalli, R. Y., Tyagi, R.D., Scheible, O. K. and Heidman, J. A., 1997, Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors, *Bioresource Technology*, 61, 151-157.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1975, Process Design Manual for Nitrogen Control, Cincinnati, Ohio.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1993, Process Design Manual for Nitrogen Control, Cincinnati, Ohio.

Vadivelu, V.M., Keller, J. and Yuan, Z.G., 2007, Effect of free ammonia on the respiration and growth process esofanen riched Nitrobacter culture, *Water Research*, 41, 826–834.

Van de Graaf, A.A., Brujin, P.D., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M. and Kuenen, J.G., 1996, Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidising micro-organisms in a fluidized bed reactor, *Microbiology*, 142, 2187–2196.

Van Dongen, L. G. J. M., Jetten, M. S. M. and Van Loosdrecht, M. C. M., 2001, The SHARON-Anammox process for the treatment of ammonium rich wastewater, *Water Science and Technology*, 44 (1), 153–160.

Van Hulle, S. WH, Volcke, E. IP, Teruel, J. L., Donckels, B., Van Loosdrecht, M. CM and Vanrolleghem, P. A, 2007, Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitritation process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 471–480.

Wett, B. and Rauch, W., 2003, The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater, *Water Research*, 37, 1100–1110.

Wiesmann, U., 1994, Biological nitrogen removal from wastewater, *Advances in Biochemical Engineering*, 51, 113–154.

Yamamoto, T., Wakamatsu, S., Qiao, S., Hira, D., Fujii, T. and Furukawa, K., 2011, Partial nitritation and anammox of a livestock manure digester liquor and analysis of its microbial community, *Bioresource Technology*, 102, 2342–2347.

Yang, J., Zhang, L., Hira, D., Takahiro, S., Ma, Y., Li, Z. and Furukawa, K., 2010, High rate partial nitrification treatment of reject wastewater, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110 (4), 436–440.

Yilmaz, G., Lemaire, R., Keller, J. and Yuan, Z., 2008, Simultaneous Nitrification, Denitrification,and Phosphorus Removal From Nutrient-Rich Industrial Wastewater Using Granular Sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, 100 (3), 529-541.

Zhang, L., Yang, J., Hira, D., Fujii, T. and Furukawa, K., 2011, High-rate partial nitrification treatment of reject water as a pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (anammox), *Bioresource Technology*, 102, 3761–3767.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Evelina MİHAYLYAN
Uyruğu : Türkmenistan
Doğum Yeri ve Tarihi : Aşkabat ş., 15/01/1988
Telefon : 0507 821 70 88
e-mail : lina5738@mail.ru

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	YBTE Lisesi, Bişkek ş., Kırgızistan	2007
Üniversite	:	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Bişkek ş., Kırgızistan	2012
Yüksek Lisans	:	T.C. Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011	İSKİ	Stajyer
2012	TBB	Stajyer

UZMANLIK ALANI
Çevre Mühendisliği

YABANCI DİLLER
Rusça, Türkçe, Kırgızca, İngilizce