

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

¹ Dilek ERDİRENÇELEBİ, Evelina MİHAYLYAN

¹Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, KONYA

¹dbaktil@hotmail.com, ²lina5738@mail.ru

(Geliş/Received: 29.03.2015 ; Kabul/Accepted in Revised Form: 29.05.2015)

ÖZET: Pilot ölçekli tek kademe ardışık kesikli reaktör (AKR) uygulaması ile anaerobik çamur çürütücü süzüntü suyundan (AÇSS) N, P ve organik madde giderimi 2 ve 4 fazlı ve farklı sıralı olarak çalışılmıştır. Biyolojik azot gideriminde kısmi nitrifikasyon ve nitrit üzerinden denitrifikasyon (denitritasyon) prosesleri uygulanmıştır. Azot giderimine etki eden iki sınırlayıcı faktör, amonyum için bikarbonat ve nitrit için basit yapıda organik madde eksikliği olarak oluşmuştur. Nitritasyonla eşzamanlı organik maddenin oksitlenmesi, teorik alkalinite gereksinimini düşürürken oluşan uçucu yağ asitleri (UYA) denitritasyonu desteklememiştir. Fosfat sadece biosentez amaçlı giderilmiştir. Aerobik oksidasyonda oluşan UYA'nın denitritasyonla gideriminin çok düşük seviyede kalması UYA'nın sistemde oluşan fakültatif bakterilerin tüketebileceğinden daha kompleks yapıda oluştuğunu göstermektedir. Yüksek UYA gideriminin elde edildiği durumda ise AÇSS ile gelen anaerobik bakterilerin etkin olduğu gözlenmiştir. Elde edilen nitritasyon hızları artan amonyum yükleme hızında artış göstermiş ve 20 °C için literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir. Çamur yaşı nitrifikasyon için gerekli seviyelerde elde edilmiştir. Sonuçlar, AKR teknolojisi ile kısmi nitrifikasyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık ve düşük çamur yaşı ihtiyacı olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Azot, biyolojik arıtım, AKR, anaerobik çürütücü süzüntü suyu, yan akım arıtımı.

Optimization of Biological Nitrogen Removal from Anaerobic Reject Water at Pilot-scale SBR System

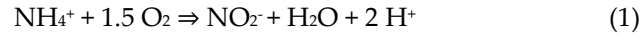
ABSTRACT: Anaerobic reject water (ARW) treatment at pilot-scale sequential batch reactor (SBR) was conducted with 2 and 4-phase at mixed order for N, P and organic matter removal. Short-cut biological nitrogen removal (SBNR) process was implemented with partial nitrification and denitrification over nitrite. Bicarbonate and simple structure organic matter deficiencies were determined as the two major limiting factors. Simultaneous organic matter oxidation with nitrification reduced theoretical alkalinity requirement whereas volatile fatty acids (VFA) produced did not promote denitrification. Phosphate was removed onyl via biosynthesis. VFA proved to be of complex structure and not amenable for facultative bacteria. In case of high VFA degradation anaerobic bacteria transported with ARW was believed to be efficient. Nitrification rates were competible with the reported values at 20 °C and increased with increasing ammonium loading rate. Sludge age was obtained at an optimum level for nitrification without control. Results showed that high temperature and low sludge age are not necessarily required for partial nitrification at SBR technology.

Key Words: Nitrogen, biological removal, SBR, anaerobic reject water, side-line treatment.

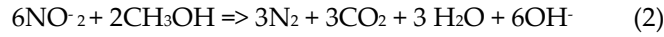
GİRİŞ (INTRODUCTION)

Atıksu arıtma tesislerinde (AAT) oluşan biyolojik fazla çamurların çürütülmesi ve kuvvetli karakterde endüstriyel atıksuların arıtılmasında enerji eldesi sağlayan anaerobik arıtım, çıkış sularının arıtım zorluğu sebebiyle özellikle azot gideriminde çeşitli biyolojik proseslerin geliştirildiği bir alan olmuştur. Uygulanan anaerobik proses ve/veya atıksu/atık özelliğine göre yüksek amonyum fakat farklı organik madde, katı madde, fosfat ve sülfat seviyelerinde çıkış suları üremektedir. Geliştirilen teknolojiler, evsel atıksulardan azot gideriminde kullanılan klasik nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesini kısaltarak veya yeni keşfedilen bakterilerle tamamen ototrofik yollardan ekonomik bir şekilde gerçekleştirmek amacıyla uygulanmaktadır.

Kısa yol nitrifikasyon-denitrifikasyon (SBNR) prosesinde azotun nitrit üzerinden giderimi, yüksek amonyum içerikli atıksuların biyolojik azot gideriminde, klasik nitrifikasyon-denitrifikasyona kıyasla önemli tasarruflar sağlamaktadır (%25 havalandırma, %40 karbon ihtiyacı, %30 çamur oluşumu, %20 CO₂ emisyonu) (Sri Shalini and Joseph, 2012). Kısmi nitrifikasyon prosesinde amonyum, nitrat yerine nitrite dönüşür (denklem 1) (STOWA, 2006). Bu proseste amonyum oksitleyici bakteri (AOB) olarak *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas eutropha*, *Nitrosolobus sp.*, *Nitrosopira sp.* ve *Nitrosovibrio sp.* yer alır (Gabarro ve d., 2012; Peng and Zhu, 2006, Van de Graaf ve d., 1996).



N gideriminde nitrat yerine nitritin kullanımıyla enerji ve organik madde tasarruf edilir (denklem 2) (STOWA, 2006). Yüksek amonyum içeren atıksular için gereken enerjinin %80 den fazlası havalandırma enerjisine gitmektedir (Mulder ve ark., 2006).



SBNR'ın en yaygın uygulandığı SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite) prosesi, aerobik ve anoksik fazlı tek reaktörde gerçekleşir ve çöktürme havuzu biyokütleyi ayırmak ve atmak için kullanılır (Ganigue ve ark., 2009; STOWA, 2006). Çamur bekletmesiz uygulanan sistemde nitrifikasyonun nitrata devam etmemesi (nitrit oksitleyen bakteri (NOB) aktivitesini engellemek) için yüksek ısıtma ihtiyacı (30-40 °C) bulunmaktadır. Azot gideriminin tamamlanabilmesi için alkalinite ve organik karbon ilavesi yapılmaktadır. Sürekli taze aktif çamur ihtiyacı sebebiyle gerçek ölçekte sadece evsel atıksu arıtma tesislerinde (AAT) uygulama alanı bulunmaktadır. İki kademeli kısmi Nitrifikasyon + Anammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyonu) ve tek kademeli CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite) prosesleri tamamen ototrofik oksidasyon reaksiyonlarının *Nitrosomonas* ve *Planctomycte* grubu bakterilerle yürütülmesi ile uygulanır (Strous et al., 1997; 1999; Van Loosdrecht, 2004). Biyolojik ayrışabilir yapıda organik madde içeren atıksular için uygun değildir. Organik madde varlığında nitritasyon hızları düşmekte ve farklı tipte reaktör ihtiyacı ortaya çıkmaktadır (Ganigue ve d., 2009; Yamamoto ve d., 2011; Lopez-Palau ve d., 2011; Celant De Pra ve d., 2012).

AKR teknolojisi organik karbon ve nütrient gideriminde en yaygın kullanılan sistemdir (Singh ve ark., 2011; Metcalf and Eddy, 2003). İşletim esnekliğinin yanı sıra azot gideriminde en önemli avantajı yüksek çamur yaşı uygulanabilirliği ile SHARON prosesinde karşılaşılan yüksek sıcaklık ihtiyacının ortadan kalkmasıdır (Van Hulle ve d., 2007). Ayrıca SHARON prosesine göre daha yüksek azot dönüşüm hızları ve küçük hacim ihtiyacı sunmaktadır (Gali ve d., 2007).

Bu çalışmada, evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde oluşan anaerobik çamur çürütücü süzöntü suyundan (AÇSS) azot, fosfat ve organik madde giderimi arıtım çalışması pilot ölçekte tek kademeli ardışık kesikli reaktör (AKR) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. AÇSS içeriğindeki biyolojik ayrışabilir organik maddenin azot giderimini destekleyecek şekilde AKR modifikasyonları çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlarla sistemin avantajları ve kısıtlayıcı etkenler ortaya konmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Arıtım çalışması, modifiye Bardenpho tipi biyolojik arıtma prosesinde kısmi azot giderimi gerçekleştiren Konya kentsel AAT'de kurulan pilot AKR ile gerçekleştirilmiştir.

Atıksu Karakteristiği (Wastewater Characteristics)

Anaerobik çamur çürütücü süzöntü suyu (AÇSS) dekantör çıkışından besleme pompası ile reaktöre iletilerek arıtım çalışması gerçekleştirilmiştir. AÇSS özellikleri Çizelge 1'de sunulmuştur. İçerikteki amonyak azotu çalışma boyunca 470-644 mg N/L ve fosfat 6.7-13 mg P/L aralığında gerçekleşmiştir. Yüksek seviyede mevcut bulunan sülfatın değişimi de fazlar boyunca izlenmiştir.

Çizelge 1. AÇSS özellikleri (Table 1. ARW Characteristics)

Parametre	En düşük	En yüksek	Ortalama	Standart sapma
NO ₂ -N, mg/L	0	8	2	5.7
NO ₃ -N, mg/L	0	0	0	0
NH ₄ ⁺ -N, mg/L	470	644	557	123
KOİ, mg/L	612	1612	1112	707
BOİ ₅ , mg/L	420	1000	710	410
SO ₄ ²⁻ -S, mg/L	206	896	551	488
UKM, mg/L	820	4415	2617.5	2542
PO ₄ ³⁻ -P, mg/L	6.7	13	9.85	4.5
Alkalinite, mg/L	1975	2825	2400	601
HCO ₃ ⁻ , mg/L	2084	2991	2537.5	641
UYA, mg/L	0	56	28	40

AKR İşletimi (SBR Operation)

Arıtım çalışmasının gerçekleştirildiği pilot tesis 1.8 m³ toplam ve 1.6 m³ aktif hacme sahip difüzörlü ve mekanik karıştırılmalı paslanmaz çelik reaktör olarak kurulmuştur. Aşı çamuru olarak AAT geri devir çamur hattından temin edilen 10,000 mg AKM/L konsantrasyonunda biyolojik fazla çamur kullanılmıştır. Adaptasyon sürecinin sonunda 3.4-7 günlük hidrolik bekleme sürelerinde (HBS) arıtım çalışmalarına başlanmıştır. Çalışma, kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon uygulaması olarak yürütülmüştür. Ardışık döngüler, besleme, havalandırma ve karışım (aerobik), karışım (anoksik), çöktürme ve boşaltma süreçleri şeklinde uygulanmıştır. İki fazlı aerobik/anoksik, tek fazlı anoksik, dört fazlı aerobik/anoksik ve anoksik/aerobik şeklinde farklı süreli ve sıralı işletim şekilleri uygulanmıştır (Çizelge 2). Havalandırma, kompresörün çalış-dur modunda kesikli olarak uygulanmıştır (30 sn+10 sn). Isıtma uygulanmamış ve sıcaklık çalışma boyunca 16-26 °C aralığında gerçekleşmiştir.

İzlenen Parametreler (Analytical Methods)

AÇSS ve reaktör sıvısından alınan numunelerde parametreler günlük olarak izlenmiştir. Organik madde, amonyum ve nitrit azotu ile fosfat giderimleri hesaplanmıştır. Aerobik ve anoksik döngüler boyunca sülfatın değişimi de izlenmiştir. Reaktör sıvısı pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), sıcaklık, çözülmüş oksijen (ÇO), NH₄⁺ ve NO₂⁻ ölçüm problemleri yerleştirilerek işletim verilerinin on-line izlenmesi sağlanmıştır. NH₄⁺ azotu (4500-NH₃ B) (prob okumalarındaki yüksek kararsızlıktan dolayı),

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ-5220 C), PO₄³⁻P (4500-P G) ve uçucu katı madde (UKM-2540 E) standart metotlar kullanılarak günlük olarak belirlenmiştir (APHA, 2005). Nitrit (NO₂⁻), nitrat (NO₃⁻) ve SO₄²⁻S Dionex ICS-1000 cihazı ile iyon kromatografisi yöntemiyle belirlenmiştir. Alkalinite, bikarbonat (HCO₃⁻) ve UYA konsantrasyonları, 3 noktalı titrasyon metoduyla belirlenmiştir (Anderson ve Yang, 1992). Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) WTW Oxitop sistem ile belirlenmiştir. Serbest Amonyak (SA) ve serbest nitroz asit (SNA) konsantrasyonları bütün amonyum ve nitrit seviyeleri için hesaplanmıştır (Yamamoto ve d., 2008).

Çizelge 2. Pilot tesiste uygulanan işletim özellikleri (Table 2. Operational Characteristics for Pilot SBR)

İşletim	Reaktör boşaltma/doldurma hacmi (%)	Sıcaklık (°C)	HBS (gün)	Faz	Faz süresi (gün)
İki fazlı aerobik/anoksik	30-56	16-26	3.4-7	Aerobik	1-2
				Anoksik	2.4-6
Tek faz anoksik	40	18-26	4	Anoksik	4
Dört fazlı aerobik/anoksik	50	17-22	3.6	Aerobik	0.6
				Anoksik	1
				Aerobik	0.3
				Anoksik	1.7
Dört fazlı anoksik/aerobik	55	22-24	3.9	Anoksik	0.9
				Aerobik	1
				Anoksik	1
				Aerobik	1

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

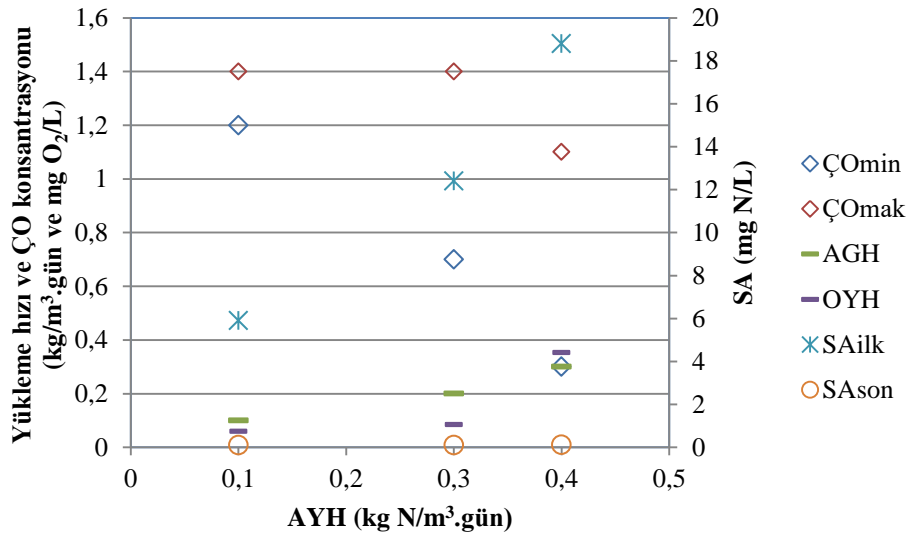
Tek reaktörde farklı döngü süreleri içeren iki fazlı aerobik/anoksik, tek faz anoksik, dört fazlı aerobik/anoksik ve anoksik/aerobik işletimleri sonucunda elde edilen giderim ve sistem verileri üç farklı işletim olarak sunulmuştur.

İki fazlı aerobik/anoksik işletim (Two-phase aerobic/anoxic mode)

İki fazlı aerobik/anoksik işletim uygulamalarında nitritasyon ve denitritasyon potansiyelini belirlemek için yüksek HBS ile başlanan çalışmalar HBS düşürülerek devam etmiştir. ORP oksik fazda +(257-274) ve anoksik fazda -24-(+114) seviyesinde gerçekleşmiştir. Nitritin reaktörde birikmesi (denitritasyonun gerçekleşmemesi) anoksik şartları ilerletmediği için ORP yüksek seviyede gerçekleşmiştir. Nitritasyon, bikarbonatın tükenmesi ile durmuş ve aerobik faz sonunda minimum pH seviyesi 6.2-6.5 olarak gerçekleşmiştir. ÇO, amonyum yükleme (AYH) ve organik yükleme (OYH) hızlarına bağlı olarak 3 farklı seviyede gerçekleşmiştir (Şekil 1). Artan AYH ile amonyum giderim hızı artmıştır. Nitritasyon ilk 6 sa'den sonra başlamış ve maksimum hız ilk 24 sa'de elde edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile 6 sa'lik süre 4 sa'e inmiştir. Amonyum giderimi %67-77 seviyesinde gerçekleşmiş ve bikarbonatın tükenmesi (%89 alkalinite) tek etkili faktör olarak belirlenmiştir. Elde edilen

bikarbonat tüketilen:nitrit oluşan oranının 3.73 (g CaCO₃/g N) seviyesinde teorik 7.14 değerine göre oldukça düşük oranda gerçekleşmesi, inorganik karbon ihtiyacının eş zamanlı BOİ giderimi ile de sağlandığını göstermektedir. Oluşan nitritin giderilen amonyumdan yüksek seviyede gerçekleşmesi, organik azotun da amonyum ve nitrite dönüşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Nitrat 1-2 mg N/L ihmal edilebilir seviyede gerçekleşmiştir. Anoksik fazda fosfat artışı BOİ₅ artışıyla birlikte bakteriyel içsel solunum ile ilişkilendirilmiştir.

AYH'nın 3 kata artırılması, giderim hızını 2 kata ve nitrit oluşum hızını 3 kata yükseltmiştir. SA seviyesi artan AYH ile artmış ve aerobik fazın ilk saatlerinde NOB inhibisyonuna neden olacak seviyelerde (6-19 mg N/L) gerçekleşmiştir. Nitritasyonun başlaması ile amonyum ve pH'nun düşüşü kısa sürede SA'yı 0.1 mg N/L seviyesine indirirken SNA konsantrasyonu 1 µg/L değerinden 9 µg/L'ye kadar artmıştır. NOB inhibisyonu için 0.1-1 mg/L SA ve 0.2-2.8 mg/L SNA seviyeleri belirtilmiştir (Anthonissen ve d., 1976). Başka bir çalışmada 0.011-0.10 mg/L SNA seviyelerinde NOB büyümesi üzerine inhibisyon gösterilmiştir (Vadivelu ve d., 2007). NOB'nin aktivite gösterememesi daha çok gerçekleşen düşük ÇO seviyesi ile ilişkilendirilmiştir. 0.7-1.4 mg O₂/L ÇO seviyesinde NOB aktivitesi belirgin bir şekilde baskı altında tutulmaktadır (Gieseke ve d., 2003).



Şekil 1. Artan AYH'larında nitritasyonda gerçekleşen ÇO, toplam OYH ve serbest amonyak seviyeleri
(Figure 1. DO, OLR and SA levels during nitritation at increasead ALRs)

İlk iki yükleme hızında oksik fazda nitritasyonla eş zamanlı olarak %61-65 KOİ ve %71-77 BOİ₅ giderimi gerçekleşirken, en yüksek hızda %71 BOİ₅ giderimine rağmen KOİ giderimi %42'ye düşmüştür, bunda da AÇSS'nin BOİ₅/KOİ oranının 0.33'e düşmesinin etkili olduğu gözlenmiştir.

Fosfat giderimi oksik fazlarda %38-56 (2-5 mg P/L) seviyesine ulaşırken anoksik fazda belirgin bir giderim gözlenmemiştir. Sülfatın aerobik ve anoksik fazlar boyunca belirgin bir değişim göstermemesi sırasıyla AÇSS ile gelen çözünmüş sülfürün ihmal edilir seviyede olduğunu ve anoksik fazlarda sülfat indirgenmesi için gerekli şartların oluşmadığını göstermiştir.

Oksik fazlarda UYA 50-118 mg/L CaCO₃'tan 897-1140 mg/L CaCO₃ seviyesine artmıştır. UYA oluşumu AÇSS'inde yağ/lipid içeriğinin yüksek olduğunu ve beta-oksidasyona uğradığını göstermektedir. Anoksik fazlarda alkalinite ve bikarbonat değişim göstermemiştir. Aerobik fazda oluşan UYA denitritasyonu desteklememiştir. Anoksik fazlarda mevcut alkalinitenin sadece UYA'dan oluştuğu gözlenmiştir. Bikarbonatın anoksik fazda üretilmemiş olması, denitritasyonun etkin olarak gerçekleşmediğini desteklemektedir.

Anoksik fazlarda denitritasyonun düşük seviyede (%13-27) ve hızda gerçekleşmesi ile toplam azot (TN) giderimi %21-34 seviyesinde kalmıştır. Oksik fazda oluşan UYA'nın anoksik fazda birikmesi, denitritasyon için gerekli yapıda substratın eksikliği ve mevcut BOİ'nin yavaş ayrışabilir yapısıyla ilişkilendirilmiştir. KOİ ve BOİ₅ artışları anoksik fazlarda içsel solunum reaksiyonları ile ilişkilendirilmiştir.

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

Çift fazlı aerobik/anoksik işletimler arasında en yüksek amonyum giderimi ve nitrit oluşumu en yüksek yükleme hızı ve sıcaklıkta elde edilmiştir. Yükleme hızı arttıkça oluşan ÇO seviyesinde de düşüş gerçekleşmiştir. Amonyum gideriminde HCO₃⁻/alkalinite eksikliği sınırlayıcı olmuştur.

Tek fazlı anoksik işletim (Single-phase anoxic operation)

Denitritasyon potansiyelini belirlemek için düşük besleme sonrası anoksik faz uygulanarak mevcut nitritin %29 oranında giderimi sağlanmıştır. ORP -97 mV ve -51 mV aralığında değişmiştir. Denitritasyonla eş zamanlı olarak %62 BOİ ve %65 KOİ giderilmiştir.

Denitritasyon sürecinde KOİ_{tüketilen}:nitrit_{giderilen} 6.15 ve teorik HCO₃⁻_{üretilen}:nitrit_{giderilen} oranı elde edilmesine rağmen uygun yapıda organik madde sınırlayıcı olmuştur. Denitritasyon performansını arttırmak için ilave karbon ihtiyacı gözlenmiştir. AÇSS'nin BOİ₅ içeriğinin denitritasyonu kısıtlı seviyede desteklediğini belirlenmiştir. Mevcut UYA %28 seviyesinde giderilmiştir. Denitritasyon 4 gün boyunca gerçekleşmiştir. Fosfat, sınırlı denitritasyonla doğru orantılı olarak aerobik fazlara göre daha düşük (%38) seviyede giderilmiştir.

Dört fazlı aerobik/anoksik işletim sonuçları (Four-phase oxic/anoxic operation mode)

Sistem veriminin artırılması amacıyla fazların kısaltıp sayılarının artırılması ile dört fazlı aerobik/anoksik işletim modu toplam 3.6 günlük HBS süresinde çalışılmıştır. Oksik fazlarda ORP +144 mV ve +167 mV, anoksik fazlarda sırasıyla -73 mV ve -55 mV seviyelerinde gerçekleşmiştir (Şekil 1-a). İlk aerobik faz sonunda minimum pH değeri 6.55 olarak elde edilmiştir. Anoksik fazlarda pH artışı sınırlı olmuştur (7.61-7.81). İlk aerobik fazda ÇO 1.11 mg O₂/L seviyesinden ikincide 1.66 mg O₂/L'ye ulaşmıştır. Organik madde ve amonyum seviyelerinin azalmasının ÇO artışında etkili olduğu gözlenmiştir (Şekil 1-b/c).

İlk aerobik fazda 0.53 kg NH₄-N/m³.gün AYH'nda, 0.31 kg NH₄-N/m³.gün giderim hızıyla %71 amonyum giderimi gerçekleşmiştir. Giderim hızının yükselmesinde düşen BOİ seviyesinin etkin olduğu gözlenmiştir.

SA seviyesi aerobik fazlarda 5.1 mg/L'den 0.1-0.2 mg/L'ye düşerken, SNA seviyesi 0.02 mg/L'den 0.04 mg/L'ye yükselmiştir. Anoksik fazlarda ise pH artışı ile SA, 3-10 mgN/L seviyesine ulaşmıştır.

Nitritasyonla eş zamanlı olarak %23 KOİ ve %45 BOİ₅ (OYH:0.11 kg BOİ₅/m³.gün) tüketilmiştir (Şekil 1-c). Oluşan nitritin giderimi (%14) sadece ilk anoksik fazda %40 BOİ giderimi ile birlikte gerçekleşmiştir. AÇSS ile gelen BOİ₅/KOİ oranının 0.4 olarak gerçekleşmesi biyolojik ayrışabilirliğin oldukça düşük olduğunu göstermiştir.

Sülfat belirgin bir değişim göstermemiştir (Şekil 1-c). Nitrat 0-3 mg N/L aralığında değişirken fosfat sadece ilk aerobik fazda %65 giderilmiştir (Şekil 2-a).

İlk aerobik fazda bikarbonat tamamen tüketilirken (%86 alkalinite), UYA (458 mg CaCO₃/L) iki katına artış göstermiştir (Şekil 2-b). Bikarbonat yokluğunda mevcut alkalinite UYA'dan oluşmuştur. Nitritasyon sonunda elde edilen bikarbonat_{tüketilen}:Nitrit_{oluşan} oranı 4.6 (g/g) olarak gerçekleşmiştir. Artan oran, organik madde oksitlenmesinin daha düşük oranda nitritasyonu desteklediğini göstermektedir. Ancak ikinci aerobik fazda bikarbonat bulunmadığından nitritasyon gerçekleşmemiştir. Aerobik fazda oluşan UYA, denitritasyon reaksiyonunu desteklememiştir.

İki fazlı işletimlere göre dört fazlı aerobik/anoksik işletimde %46 toplam azot giderimi elde edilmiştir. Aerobik fazın kısaltılması KOİ ve BOİ₅ giderimini düşürmüştür.

Dört fazlı anoksik/aerobik işletim (Four-phase anoxic/oxic operation mode)

Dört fazlı işletimde fazların sırası değiştirilerek nitrit giderimi arttırılmaya çalışılmıştır. Anoksik fazlarda ORP sırasıyla -137 mV ve -73 mV, oksik fazlar +183 mV ve +88 mV seviyelerinde gerçekleşmiştir. Birinci aerobik faz ÇO 0.3-1.1 mg O₂/L aralığında, ikinci aerobik faz düşük ÇO 1.5 mg O₂/L seviyesinde gerçekleşmiştir. Önceki işletimlere benzer şekilde ilk aerobik fazda ÇO'nin düşük seviyede gerçekleşmesinde yüksek yükleme değerlerinin (0.33 kg NH₄⁺-N/m³.gün ve 0.11 kg BOİ₅/m³.gün) etkili olduğu gözlenmiştir. İlk anoksik fazda pH 7.97 değerine kadar yükselmiş, ikincide 7.78 seviyesine ulaşmıştır. Birinci oksik fazda minimum pH 6.62 olarak gerçekleşmiştir.

Anoksik fazlarda sırasıyla %75 ve %8 nitrit giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 3-a). İlk anoksik fazda %24 BOİ₅ giderimi ve KOİ artışı gözlenirken sonrasında belirgin bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 3-b). Denitritasyonla yükselen pH ile SA 4 mg N/L'den 23 mg N/L'ye ulaşmıştır.

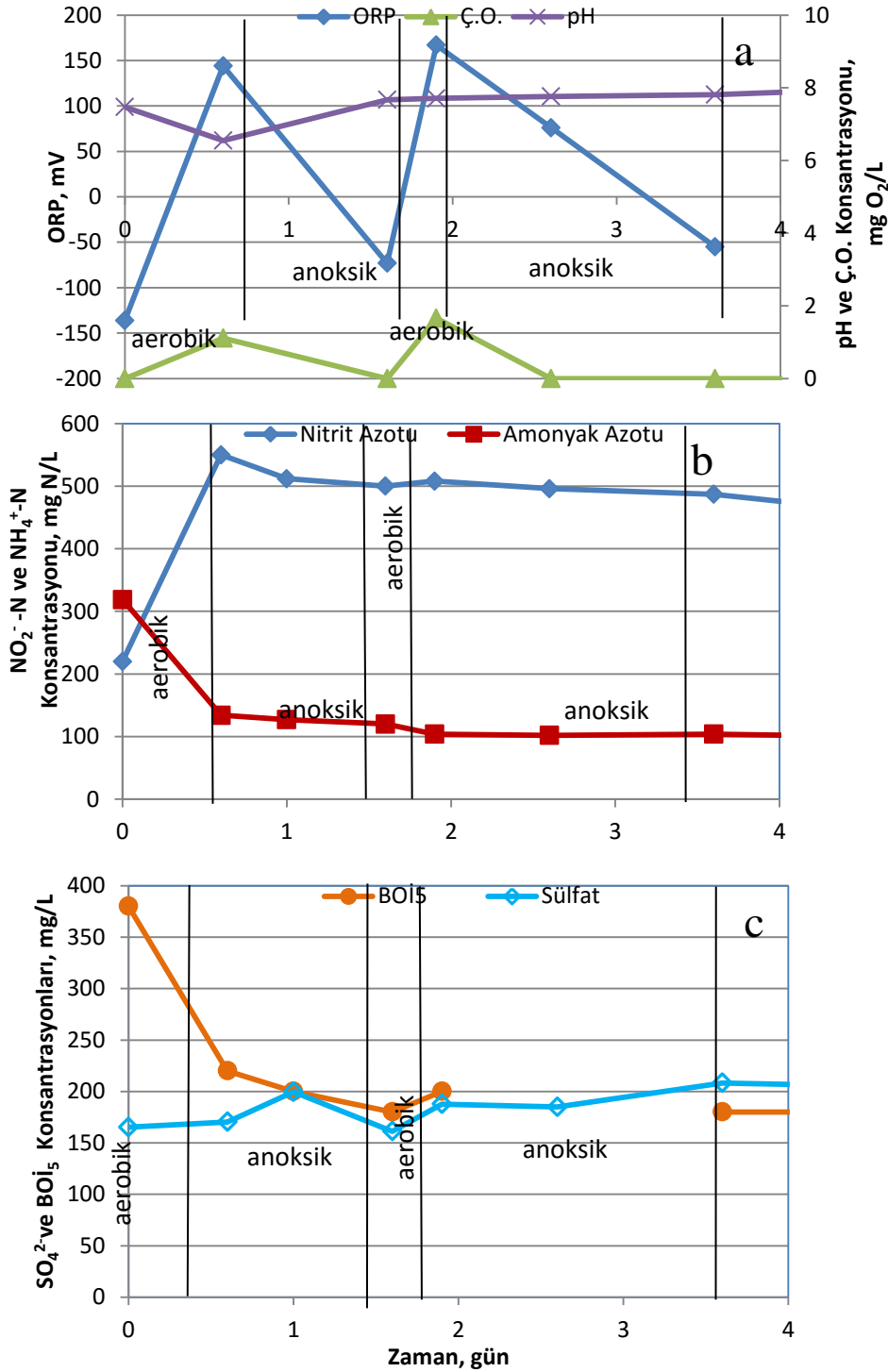
Birinci aerobik fazda 0.2 kg N/m³.gün giderim hızıyla amonyum %90 seviyesinde giderilmiştir. Nitritasyonla SNA 0.01 mg/L seviyesinde oluşurken ikinci aerobik fazda 0.03 mg/L seviyesine artmıştır. Düşük seviyede KOİ (%14) ve BOİ (%19) giderilmiştir. Nitrat değişimi 0-2.5 mg N/L aralığında gerçekleşmiştir.

İlk anoksik fazda fosfat değişmezken, birinci oksik fazda %66 fosfat artışı, sonraki fazlarda sırasıyla %45 ve %31 giderim elde edilmiştir (Şekil 3-c). Sülfat ilk anoksik fazda %78 giderilmiştir. Birinci aerobik fazda artan sülfat, ikinci anoksikte %8 azalmıştır. Sülfatın yüksek gideriminde, beslemede yüksek katı madde içerikli AÇSS ile gelen anaerobik bakterinin etkili olduğu ve sülfatı BOİ varlığında indirgediği ve sonraki aerobik fazda ise aerobik şartlarda içsel solunuma uğradığı kabul edilmiştir. İlk anoksik fazda yüksek UYA giderimi ve aerobik fazdaki fosfat artışı da bu kabulü desteklemektedir.

İlk anoksik fazda denitritasyon ve sülfat indirgenmesi ile alkalinite ve bikarbonat oluşurken (200 mg CaCO₃/L), UYA da %66 gibi yüksek bir oranda giderilmiştir (Şekil 3-d). Nitritasyonda tüketilen HCO₃⁻ oranı 4.1 g CaCO₃/g NO₂⁻oluşan önceki işletime göre azalmıştır. İkinci anoksik fazda da UYA giderimi (%16) elde edilmiştir.

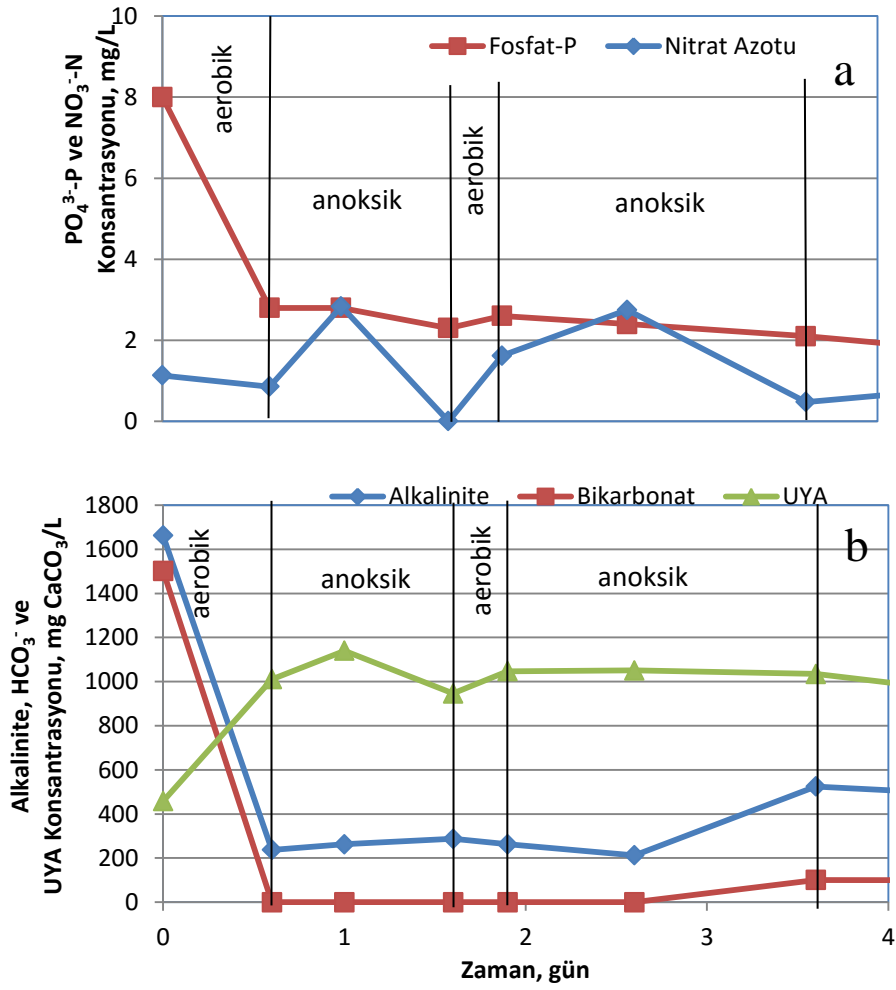
Dört fazlı anoksik/aerobik işletim modunda en yüksek seviyede amonyum giderimi sağlanırken TN giderimi %34'de kalmıştır. Bunun sebebi, önceki işletimden biriken nitrit ilk anoksik fazla %75 giderilirken, yüksek oranda oksitlenen amonyumdan oluşan nitritin ikinci anoksik fazda sadece %8 giderimi olmuştur. İlk denitritasyon ve sülfat indirgenmesiyle oluşan bikarbonat nitritasyonu arttırmıştır. Dört fazlı işletimde ikinci fazlar süresince uygun substrat yokluğu sebebiyle etkin seviyede azot artımı gerçekleşmemiştir. Bakteriyel aktivite, fosfat tüketimi ile de izlenebilmiştir. Yüksek sülfat giderimi, ilk anoksik fazda uygun bakteri türlerinin (AÇSS ile gelen anaerobik bakteri) varlığını, dolayısıyla uygulanan AKR şartlarında mevcut UYA'yı tüketebilecek uygun bakteri eksikliğini göstermiştir. Ön anoksik işletimde sülfatın da elektron alıcı olarak kullanılması denitritasyonu kısıtlayan ve oluşan hidrojen sülfürün aerobik fazda oksitlenmesi, bikarbonat tüketerek nitritasyonu kısıtlayan süreçler olarak gerçekleşmiştir. Sülfat indirgenmesinin de denitritasyonla benzer organik maddeleri kullanması, iki reaksiyonun birbirini kısıtlamış olabileceğini göstermektedir. Sülfatın aerobik fazda düşük seviyede oluşumu, bu işletim modunda net sülfat gideriminin de elde edilebileceğini göstermiştir.

Ön anoksik fazlı işletimde ilk fazda denitrifikasyonla pH artışı, SA'yı AOB inhibisyonunun oluştuğu seviyelere arttırmıştır (23-38 mg N/L). Sonraki aerobik fazda nitritasyon hızı düşmekle beraber (0.22 kg N/m³.gün) bunda SA inhibisyonunun veya bikarbonat tükenmesinin mi etkili olduğu belirlenmemiştir. Çözünmüş sülfürün oksitlenmesiyle oluşan sülfat artışının da bikarbonat tükettiği aerobik faz boyunca nitritasyon kısıtlanmış olabilir. SA'nın 122-224 mg/L seviyesinde nitrit oluşumunu inhibe ettiği, fakat amonyum oksidasyonunu etkilemediği gösterilmiştir (Liang ve ark., 2007). Başka bir



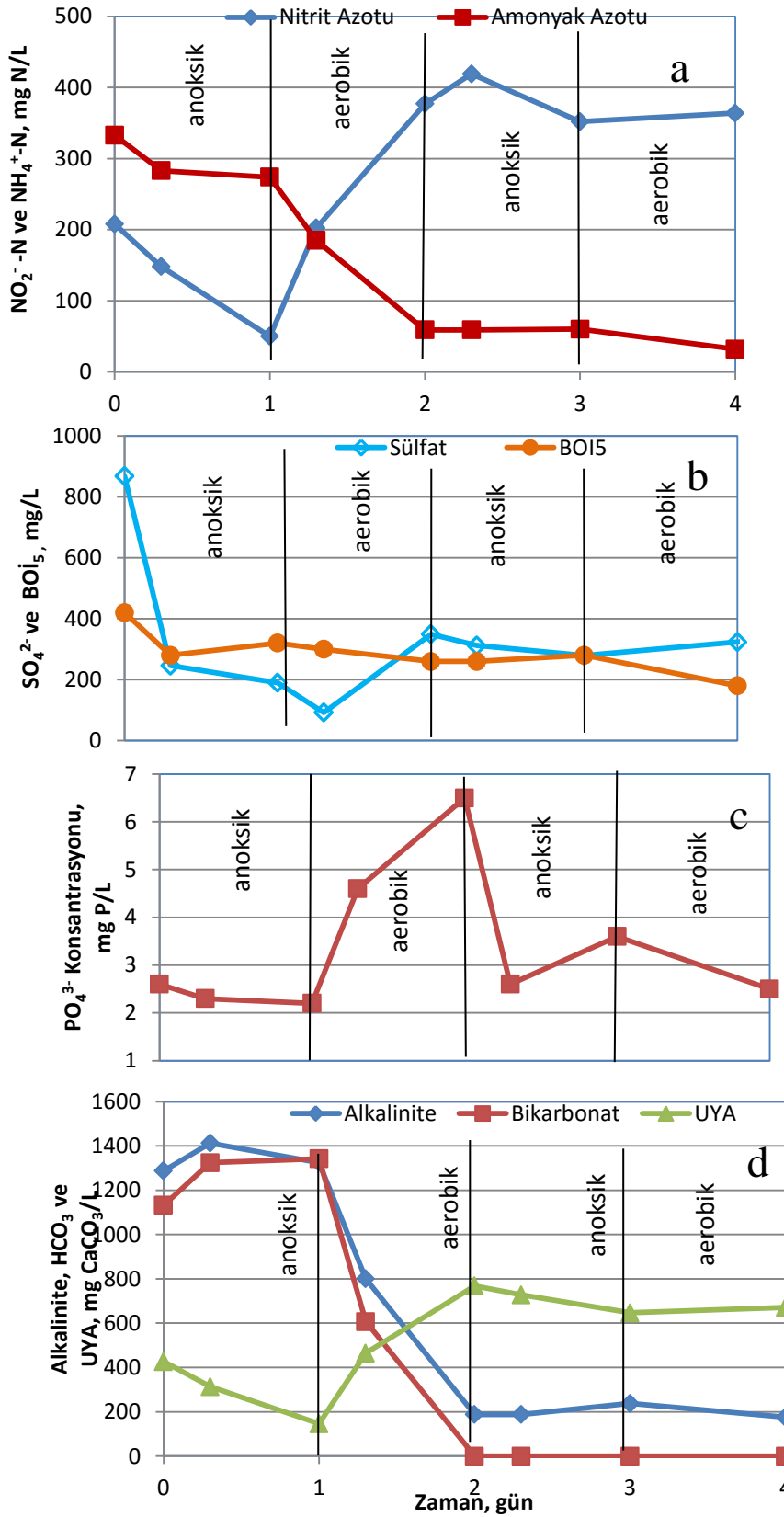
Şekil 1. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde (a) ORP, ÇO ve pH (b) amonyak azotu ve nitrit azotu (c) sülfat ve BOİ₅

(Figure 1. Change in (a) ORP, DO and pH, (b) ammonium and nitrite nitrogen and (c) sulfate and BOD₅ concentrations during four-phase oxic/anoxic SBR operation)



Şekil 2. Dört fazlı aerobik/anoksik işletimde fosfat ve nitrat azotu (a) alkalinite, bikarbonat ve UYA (b) değişimleri

(Figure 2. Change in (a) phosphate and nitrate, (b) alkalinity, bicarbonate and VFA concentrations during four-phase oxic/anoxic SBR operation)



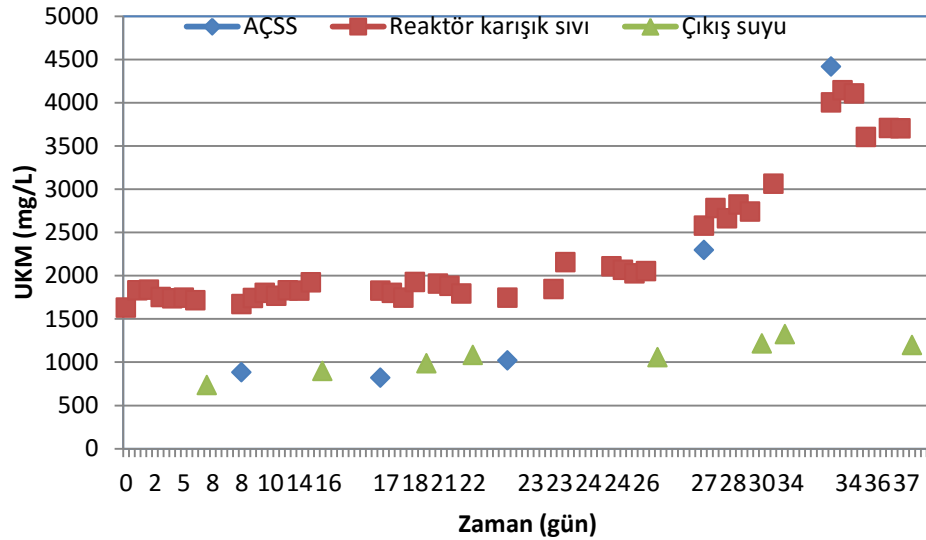
Şekil 3. Dört fazlı anoksik/aerobik işletimde (a) amonyak azotu ve nitrit azotu (b) sülfat ve BOİ₅, (c) fosfat, (d) alkalinite, bikarbonat ve UYA konsantrasyonları değişimi

(Figure 3. Change in (a) ammonium and nitrite nitrogen, (b) sulfate and BOD₅, (c) phosphate and (d) alkalinity, bicarbonate and VFA concentrations during four-phase anoxic/oxic SBR operation)

çalışmada ise yüksek amonyum konsantrasyonunda ve pH 8.2 seviyesinde AOB'nun yüksek SA'ya adaptasyonu gözlenmiştir (Mahne ve Prinic, 1996).

Çalışma süresince çamur yaşı nitrifikasyon için gerekli sürenin üzerinde gerçekleşmiştir (4.8-10.6 g). AÇSS'nin yüksek seviyede UKM içeriği reaktörde ve çıkış suyunda katı madde konsantrasyonunda artışa neden olmuş ve çamur yaşı kontrolü gerektirmiştir (Şekil 4). Kısmi nitrifikasyonun gerçekleşmesi için gerekli olduğu belirtilen 2 g'den küçük çamur yaşı uygulamasının proses için zorunluluk olmadığı ortaya konmuştur (Hellings ve d., 1999; Van Dongen ve d., 2001).

Literatürde AÇSS ile yapılan arıtım çalışmalarında düşük ÇO seviyelerinde gerçekleştirilen çalışmalara yakın nitritasyon hızları elde edilmiştir; 0.27-0.42 kg N/m³.gün ve 20-30 °C (Dosta ve d., 2007; Bernat ve d., 2011), 0.2-1.0 kg N/m³.gün, 30 °C, 0.8-2.3 mg O₂/L (Liang ve Liu, 2007). AKR ile AÇSS arıtımında 3 mg O₂/L ÇO seviyesinde ve 30 °C sabit sıcaklık şartlarında ise farklı seviyede AGH (1.1 ve 1.92 kg N/m³.gün) elde edilmiştir (Gali ve d., 2007; Lopez-Palau ve d., 2011). AÇSS'nun ayrışabilir organik madde ve askıda katı madde içeriği sırasıyla anaerobik çürütme ünitesinin bekleme süresi ve katı madde yükleme hızı ile doğrudan ilişkili olmakta ve nitrit üzerinden azot giderim prosesinde elde edilen performansı etkilemektedir.



Şekil 4. Çalışma süresince pilot AKR ve AÇSS için UKM değişimi
(Figure 4. VS change in the SBR and ARW during the study)

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Tek kademe çok fazlı ve karışık sıralı AKR uygulaması çalışmasında alkalinite ve organik karbon ilavesi olmadan AÇSS'nden TN, P ve organik madde gideriminde düşük-orta verim elde edilmiştir. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Düşük ÇO seviyesinde (0.5-1.5 mg/L) işletilen sistemde en yüksek %34 TN giderimi sağlanmıştır. Elde edilen nitritasyon hızları yüksek çamur yaşı (4.8-10.6 g) ve düşük (20 °C) sıcaklık seviyesinde ve literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, AKR uygulandığında kısmi nitrifikasyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık ve düşük çamur yaşı ihtiyacı olmadığını göstermiştir.
- Azot gideriminde iki sınırlayıcı faktör, amonyum için bikarbonat ve nitrit için basit yapıda organik madde olarak oluşmuştur. Tam nitritasyon için gereken HCO₃⁻ oranı 5.5-6.5 g/g olarak gerçekleşmiştir. Nitritasyonla eşzamanlı organik maddenin oksitlenmesi, teorik alkalinite gereksinimini düşürürken oluşan UYA denitritasyonu desteklememiştir. Fosfat 2-5 mg P/l seviyesinde biyosentez amaçlı (%38-56) giderilmiştir.

- Aerobik oksidasyonda oluşan UYA'nın denitritasyonla gideriminin çok düşük seviyede kalması UYA'nın sistemde oluşan fakültatif bakterilerin tüketebileceğinden daha kompleks yapıda oluştuğunu göstermiştir. Yüksek UYA gideriminin elde edildiği işletimde ise AÇSS ile gelen anaerobik bakterilerin etkin olduğu gözlenmiştir.

- NOB aktivitesinin gerçekleşmemesinde, SA ve SNA inhibisyonundan ziyade düşük oksijen konsantrasyonunun ve/veya inorganik karbon eksikliğinin etkili olduğu gözlenmiştir.

- AÇSS içeriğinde en yüksek değişim UKM parametresinde oluşmuştur. Reaktörde UKM artışı çamur yaşı kontrolü gerektirecek seviyeye ulaşmıştır.

Sistemin iki kademe ile özellikle denitritasyon için daha etkili bakteri türlerinin geliştirilmesine yönelik modifiye edilmesi ihtiyacı ortaya konmuştur. Tek kademe ardışık aerobik-anoksik şartların AÇSS gibi yüksek amonyum içerikli atıksuların arımında ilave alkalinite ve/veya organik karbon katkısı olmadan yetersiz kaldığı gözlenmiştir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışma, yüksek lisans tezi olarak TÜBİTAK-1001 113Y180 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Kenneth L. Carper., 2001, *Forensic Engineering SE*, CRC Press, Washington, D.C., A.B.D.
- Bilir, Ş., 1995, "Laminar Flow Heat Transfer in Pipes Including Two Dimensional Wall and Fluid Axial Conduction", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 38, No. 9, pp. 1619-1625.
- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G., 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48 (5), 835–852.
- Celant De Pra, M., Kunz, A., Bortoli, M., Peronidid, T. and Chinia, A., 2012, Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- Gabarro, J., Ganigue, R., Gich, F., Rusalleda, M., Balaguer, M.D., Colprim, J., 2012, Effect of temperature on AOB activity of a partial nitrification SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration, *Bioresour. Technol.*, 126, 283–289.
- A. Gali, J. Dosta, M.C.M. van Loosdrecht, J. Mata-Alvarez, Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process, *Process Biochemistry* 42 (2007) 715–720.
- Ganigue, R., Gabarro, J., Sanchez-Melsio, A., Rusalleda, M., Lopez, H., Vila, X., Colprim, J., Balaguer, M. D., 2009, Long-term operation of a partial nitrification pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process, *Bioresource Technology*, 100, 5624–5632.
- Gieseke, A; Bjerrum, L, Wagner, M, Amann, R.2003. Structure and activity of multiple nitrifying bacterial populations co-existing in a biofilm, *ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, Volume: 5, Issue: 5, Pages: 355-369
- Hellinga C, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ. Model based design of a novel process for Nitrogen Removal from concentrated flows. *Math Comput Model Dyn Syst* 1999;5:351–71.
- Ivan Mahne, Alenka Prinčič, France Megušar, Nitrification/denitrification in nitrogen high-strength liquid wastes, *Water Research*, Volume 30, Issue 9, September 1996, Pages 2107-2111
- J. Dosta, A. Gali', T. Benabdallah El-Hadj, S. Mace', J. Mata- Alvarez, Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2065–2075

- Jetten, M. SM, Wagner M., Fuerst J., van Loosdrecht, M., Kuenen, G., Strous M., 2001, Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process. *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 283–288.
- Katarzyna Bernat, Dorota Kulikowska, Magdalena Zielin' ska, Agnieszka Cydzik-Kwiatkowska, Irena Wojnowska-Baryła, Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration, *Bioresource Technology* 102 (2011) 4913–4916.
- LIANG Zhu, LIU Jun-xin, Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment, *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 523–529.
- Lo'pez-Palau, S., Dosta, J., Pericas, A. and Mata-A' lvarez, J., 2011, Partial nitrification of sludge reject water using suspended and granular biomass, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1480–1487.
- 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., Zhu, G., 2006, Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73, 15–26.
- 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.
- Sri Shalini, S., 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-selectedtechnologies.nl/Sheets/index.html>
- Strous, M., Kuenen, J. G. & Jetten, M., 1999, Key physiological parameters of anaerobic ammonium oxidation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 65, 3248 – 3250.
- Strous, M., van Gerven, E., Kuenen, J. G. & Jetten, M., 1997, Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations, *Water Res.*, 31, 1955 – 1962.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1993, *Process Design Manual for Nitrogen Control*, Cincinnati, Ohio.
- Van de Graaf, A.A., Brujin, P.D., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M., Kuenen, J.G., 1996, Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidising micro-organisms in a fluidized bed reactor, *Microbiology*, 142, 2187–2196.
- Van Dongen U, Jetten MSM, van Loosdrecht MCM. The SHARONANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci Technol* 2001;44:153–60.
- 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 nitrification process, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 471–480.
- Van Loosdrecht, M., 2004, Recent development on biological wastewater nitrogen removal technologies, In: *Proceedings of the presentation in international conference on wastewater treatment for nutrient removal and reuse (ICWNR'04)*.
- Vel M. Vadivelu, Jurg Keller, Zhiguo Yuan, Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture, *Water Research*, Volume 41, Issue 4, February 2007, Pages 826-834
- WEF, ASCE, EWRI, 2005, *Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants*, WEPRESS, Mc Graw-Hill, USA.

- Yamamoto, T., Wakamatsu, S., Qiao, S., Hira, D., Fujii, T., Furukawa, K., 2011, Partial nitritation and anammox of a livestock manure digester liquor and analysis of its microbial community, *Bioresource Technology*, 102, 2342–2347.
- Yilmaz, G., Lemaire, R., Keller, J., Yuan, Z., 2008, Simultaneous Nitrification, Denitrification, and Phosphorus Removal From Nutrient-Rich Industrial Wastewater Using Granular Sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, 100 (3), 529-541.
- Zeng, R. J., Lemaire, R., Yuan, Z., Keller, J., 2003, Simultaneous Nitrification, Denitrification and Phosphorus Removal in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor, *Biotechnology and Bioengineering*, 84 (2), 170-178.