

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**JET-LOOP BİYOREAKTÖRLERİNDE
AZOT OKSİTLERİN (NO_x) GİDERİMİNİN İNCELENMESİ
VE MODELLENMESİ**

**SERDAR DURMAZPINAR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JET-LOOP BİYOREAKTÖRLERİNDE
AZOT OKSİTLERİN (NO_x) GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ VE MODELLENMESİ

SERDAR DURMAZPINAR
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION AND MODELING OF
NITROGEN OXIDE REMOVAL USING
JET-LOOP BIOREACTOR**

SERDAR DURMAZPINAR

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTORATE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2016 tarih ve .2016/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serdar DURMAZPINAR'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr.Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof.Dr.Melek ÖZKAN

ÜYE

: Doç.Dr.Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Doç.Dr.Güçlü İNSEL

ÜYE

: Doç.Dr.Nadir DİZGE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışma kapsamında geliştirilen sistemde Jet-Loop biyoreaktörde azot monoksitinin (NO), Fe(II)EDTA maddesi kullanılmadan transferi ve aynı biyoreaktör içerisinde eş zamanlı denitrifikasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanarak konvansiyonel BioDeNO_x proseslerine göre yatırım maliyeti daha düşük bir alternatif arıtma sisteminin modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Jet-Loop reaktörlerde sistem içinde draft tüpüne püskürtülen gaz, reaktörü terk etmeden önce draft tüpün içerisinde birkaç kez devir yapmaktadır. Gerek söz konusu devir sayısı, gerekse jet akımından kaynaklanan daha küçük çaplı gaz oluşumu daha etkin transfere ve özellikle NO gazının ortama bir kelat ilave etmeksizin daha fazla çözünmesine neden olmaktadır. Azot oksit (NO_x) gazlarının tek bir biyoreaktör içinde azot (N₂) gazına dönüşümünün gerçekleştirildiği pilot ölçekte tasarlanan Jet-Loop biyoreaktördeki giderimine yönelik çalışma gerçekleştirilmiş ve endüstriyel baca gazlarında NO_x kontrolü sağlamak üzere kompakt ve ekonomik bir prosesin geliştirilme süreci için AQUASIM modeli ile modellenmesi gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması TÜBİTAK ÇAYDAG grubu tarafından desteklenmiş olan 110Y031 nolu “Azot Oksitlerin Jet-Loop Biyoreaktörde Kimyasal ve Biyokimyasal Arıtımının İncelenmesi” adlı projenin çıktılarından elde edilmiş sonuçların modellenmesi üzerinedir. Bu konunun deneysel çalışmaları Doç.Dr. Pınar Ergenekon danışmanlığında Nalan İlhan tarafından yapılmış olup elde edilen deneysel veriler modellenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azot Oksit Giderimi, Jet-Loop Biyoreaktör, Denitrifikasyon, BioDeNO, Modelleme.

SUMMARY

This system developed under study Jet-Loop bioreactor no Fe (II) is transferred from the use of EDTA material and the same bioreactor in simultaneous investment cost according to the objective of pursuing conventional BioDeNO_x process performing denitrification demonstrated a lower alternative purification system. As is known, the draft tube reactor Jet-Loop sprayed gas in the system is to transfer several times in the draft tube before leaving the reactor. Said required speed, both to more efficiently transfer a smaller diameter jet streams resulting from gas formation and, in particular NO gas without the addition of a chelating environment leads to more dissolution. In this study, NO_x gases are modeling a single bioreactor for the conversion of N₂ gas to the realization that the removal of the pilot scale bioreactor was designed Jet-Loop performed. Based on these batch mode experimental results, the reactor was then operated under the conditions achieving maximum NO removal rate and the NO removal performance of the system was evaluated and modeled by AQUASIM model. Based on the obtained results from the Project, it will be possible to consider a real scale economical and compact biological NO_x control process for industrial waste gas streams.

This thesis is supported by TUBITAK 110Y031 No. CAYDAG-Group "Investigation of Nitrogen Oxides Jet Loop Bioreactor Chemical and Biochemical Treatment" is on modeling of the results obtained from the project's output. Experimental studies of this issue Assoc. Prof. Pınar Ergenekon, in consultation with the experimental data obtained by Nalan İlhan are modeled.

Key Words: NO_x removal, Jet-Loop Bioreactor, Denitrification, BioDeNO_x, Modelling.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca verdiği öneriler ve değerlendirmelerle tezin oluşmasına, şekillenmesine ve olgunlaşmasına katkıda bulunan, Sayın Prof.Dr. Bülent KESKİNLER'e gösterdiği yakın ilgi ve alakadan dolayı,

Deneysel çalışmalarımda bilgi ve tecrübeleri ile deneysel çalışmaların matematiksel yorumlanması ve sistemin çalıştırılmasına katkılarından dolayı Sayın Doç.Dr. Güçlü İNSEL, Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ ve Doç. Dr. Nadir DİZGE'ye,

Deneysel çalışmalar sırasında gösterdiği destek, sağladığı araştırma imkânları, tezin şekillenmesi ve olgunlaşmasına katkıları sebebi ile Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Pınar ERGENEKON'a,

Tezin başlangıcından itibaren sonuna kadar her türlü desteği için Prof.Dr. Melek ÖZKAN ve Prof.Dr. Nihal BEKTAŞ'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli tüm araştırma görevlilerine,

Her türlü maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Azot Oksitlerin İnsan ve Çevre Sağlığı Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi	4
2.2. NO _x Kaynakları ve Kontrol Teknolojileri	5
2.3. Biyolojik Hava Kirliliği Kontrol Teknolojileri	8
2.3.1. BioDeNO _x Prosesi	8
2.3.2. Denitrifikasyon	10
2.4. Biyolojik Azot Giderimi	11
2.5. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri	12
2.5.1. Bardenpho Prosesi	12
2.5.2. Anammox	14
2.5.3. Canon Prosesi	15
2.5.4. Sharon Prosesi	15
2.6. Aktif Çamur Sistemlerinde Aerobik Hidroliz Kinetiğinin Tanımlanması ve Modellenmesi	17
2.6.1. Aktif Çamur Modelleri	23
2.6.1.1. Aktif Çamur Model No. 1 (Henze vd 2002)	23
2.6.1.2. Aktif Çamur Model No. 2 (Gujer vd 1995)	26
2.6.1.3. Aktif Çamur Model No. 2d (Henze vd 1999)	26
2.6.1.4. Aktif Çamur Model No. 3 (Gujer vd 1999)	26

3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Jet-loop Biyoreaktör Konfigürasyonu	28
3.2. Reaktörün O ₂ ve NO için Hacimsel Kütle Transfer Performansının Belirlenmesi	29
3.3. Biyolojik Sistemin Devreye Alınması	30
3.4. İşletme ve Besleme Şartları	31
3.5. İzlenen Parametreler ve Analiz Metodları	33
3.5.1. Sistemden Alınan Numune Analizleri	33
3.5.2. Aktivite Belirleme	33
3.5.3. Sürekli Online İzlenen Parametreler	34
3.5.4. Gaz Ölçümleri	34
3.5.5. Tür Teşhisi	35
3.6. Teorik NO _x Gideriminin İncelenmesi ve Modellenmesi	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve DENEYSEL SONUÇLAR	39
4.1. Jet-BioDeNO _x Prosesinde Kullanılan Biyokütlenin İncelenmesi	39
4.1.1. Aktivite Testlerinin Sonuçları	39
4.1.2. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli	39
4.1.3. Tür Teşhisi	41
4.2. Jet-BioDeNO _x Sisteminin Sürekli Modda İşletilmesi	43
4.3. Jet-BioDeNO _x Prosesinde NO _x Gideriminin Modellenmesi ve Simülasyon Sonuçları	45
4.4. Jet-BioDeNO _x Prosesinin Kıyaslanması	47
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	60
EKLER	64

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
NO _x	: Azot oksitler
NO	: Nitrik oksit
NO ₂	: Azot dioksit
N ₂	: Azot
HNO ₃	: Nitrik asit



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Gübre üretimi yapan tesise ait bacadan görünen NO _x salınımı.	6
2.2: BioDeNO _x prosesinin şematik gösterimi.	9
2.3: Azot giderimi ile ilgili parçalama prosesleri .	10
2.4: Aerobik heterotrof mikroorganizmaların enerji kullanımı.	21
2.5: Gerçek dönüşüm oranı ile net dönüşüm oranı arasındaki ilişki.	22
3.1: BioDeNO _x sistemi 1. Su girişi 2. Hava/gaz girişi 3. Hava/gaz çıkışı 4. Jet Loop biyoreaktör 5. Su boşaltma vanası 6. Soğutucu 7. Su debimetresi 8. Redox, Orp., pH, Sıcaklık sensörleri haznesi 9. Pompa 10. Besleme girişi (V: vana).	28
3.2: Jet döngülü biyoreaktörde NO _x giderim sistemine ait fotoğraf.	29
4.1: 10.05.2012'de alınan reaktör numunesindeki partikül boyut dağılımı.	40
4.2: 10.05.2012'de alınan reaktör numunesindeki zeta potansiyeli dağılımı.	41
4.3: Sürekli modda işletilen sistemde zamana karşı NO giderim profili.	44
4.4: Sistemin dinamik simülasyonu (Giriş NO: 1100 ppm; 1,47 mgN/L).	46
4.5: Gaz/Geri devir oranına göre K _{La} 'nın değişimi.	46

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: NO ₂ konsantrasyonu ve maruz kalma süresine bağlı olarak gösterdikleri etkiler.	5
2.2: Konvansiyonel azot giderim sistemleri ile diğer teknolojilerin karşılaştırması.	16
2.3: Aktif çamur modelinin matris gösterimi.	19
2.4: Hidroliz modeli için tanımlanabilir parametre grupları.	20
2.5: Havalı ortamda heterotrofik bakteri çoğalmasının proses kinetiği ve stokiyometrisi.	24
3.1: Günlere karşı sistemde ölçülen MLSS değerleri ve hesaplanan çamur yaşı.	32
3.2: Azot ve azotlu bileşiklere ait Henry sabitleri.	36
3.3: Biyolojik prosesler için model matrisi.	38
4.1: Aktivite testlerine göre hesaplanan oksijen ve nitrat tüketim hızları.	39
4.2: İzole edilen bakteri türleri.	43
4.3: Jet-BioDeNO _x sisteminin modelleme ve simülasyonunda kullanılan deney sonuçları.	45

1. GİRİŞ

Azot oksitler ($\text{NO}+\text{NO}_2=\text{NO}_x$) fosil yakıtların yanma sürecinde veya çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan havadaki en önemli kirletici gazlardandır. Yanma sürecinde yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan NO ile bunun daha ileri oksitlenme ürünü olan NO_2 gazlarının toplamından oluşur. NO_x 'lerin asit yağışlarına katkılarından başka, fotokimyasal sisin oluşumunda da başlıca etkenlerden sayılırlar. Ayrıca NO_2 gerek insan sağlığı gerekse bitki örtüsünde doğrudan zehir etkisi yapan bir gazdır. Yanma sıcaklıklarında NO_x 'in $>90\%$ 'i NO halinde olup daha sonra atmosfer sıcaklığında asıl zehirli olan ve ortam havasında sınır değer getirilen NO_2 'ye dönüşmektedir. NO daha çok NO_2 hammaddesi olduğu için önem taşır. Her iki gaz da doğal azot çevriminin birer parçasıdır. Atmosferdeki yarılanma ömürleri kısa olup, antropojenik kaynakların olmadığı bir atmosferde 1 ppb'den daha az konsantrasyonda olması beklenir. Oysa şehirlerde bu konsantrasyon 300-1400 ppb değerlerine kadar yükselmektedir. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği atmosferde Uzun Vadeli Sınırlar olarak NO_2 için 100, NO için 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Kısa Vadeli Sınır olarak NO_2 için 300, NO için 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ öngörmektedir.

Günümüzde NO_x emisyonlarının ikincil yöntemlerle kontrolü için Seçici Katalitik İndirgeme metodu olan SCR (Selective Catalytic Reduction) teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak SCR teknolojisi yüksek enerji tüketimleri, yatırım giderleri, amonyak kullanımı ve buna bağlı amonyak emisyon riskleri nedeniyle önemli olumsuzluklar içermektedir. Biyolojik NO_x uzaklaştırma teknikleri söz konusu teknolojilere alternatif olarak son yıllarda üzerinde durulan en önemli tekniklerden biridir. Son yıllarda geliştirilen BioDe NO_x prosesi, azot monoksitin (NO) sudaki çözünürlüğünü bir fizikokimyasal metotla artırılması ve denitrifikasyon prosesi kullanılarak kelat yapıcı kimyasalın (Fe(II)EDTA) geri kazanılarak proseste yeniden kullanımını esas almakta ve SCR teknolojisine önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

BioDe NO_x prosesi yaş ayırıcı ve biyolojik reaktör olmak üzere iki ayrı ana parçadan oluşmaktadır. Bu proje kapsamında ise mevcut BioDe NO_x sistemi baz alınarak yeni bir sistem tasarlanmıştır. Yaş ayırıcı ve biyolojik reaktör tek bir jet-döngülü biyoreaktör olarak birleştirilmiş ve böylece NO_x gazlarının tek bir biyoreaktör içinde denitrifikasyon prosesi ile N_2 gazına dönüştürülmesi

gerçekleştirilmiştir. Jet-BioDeNO_x olarak adlandırılan sistem kelat yapıcı madde ilave edilmeden kesikli modda çalıştırıldığında %90'lara varan NO giderim verimi yakalanmıştır. Bu nedenle sistemin diğer en önemli avantajı jet akımından dolayı NO'nun gaz fazdan sıvı faza daha etkin transfer edilmesi sayesinde bir kimyasal kullanımına gerek olmadan NO giderimini gerçekleştirmesidir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

NO_x (NO+NO₂) emisyonlarının en önemli kaynağını endüstriyel baca gazları oluşturmaktadır. Günümüzde NO_x emisyonlarının arıtımı ve kontrolü için Seçici Katalitik İndirgeme metodu olan SCR teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknoloji yüksek enerji tüketimleri, yatırım giderleri, amonyak kullanımı ve buna bağlı olarak amonyak emisyon riskleri nedeniyle önemli olumsuzluklar içermektedir. Biyolojik NO_x uzaklaştırma teknikleri söz konusu teknolojilere alternatif olarak son yıllarda üzerinde durulan en önemli tekniklerden biridir. Ancak biyolojik NO_x uzaklaştırma teknikleri özellikle suda NO'nun düşük çözünürlüğü ve buna bağlı olarak yüksek kalış zaman ihtiyacından dolayı çok büyük reaktör hacimlerine ihtiyaç duymaktadır. Son yıllarda geliştirilen BioDeNO_x prosesi NO'nun sudaki çözünürlüğünü bir fizikokimyasal metotla artırılması ve denitrifikasyon prosesi kullanılarak söz konusu kelat yapıcı kimyasalın (Fe(II)EDTA) geri kazanılarak proste yeniden kullanımını esas almaktadır. Bu teknoloji gaz fazdaki NO_x'ların sulu fazda denitrifikasyon prosesi ile azot gazına dönüşümüne dayanır. Ayrıca denitrifikasyon prosesi esnasında Fe(III) formuna yükseltgenmiş EDTA, Fe(II) formuna indirgenerek proste yeniden gaz absorpsiyonu için kullanılır. BioDeNO_x prosesi yaş ayırıcı (scrubber) ve biyolojik reaktör olmak üzere iki ayrı ana parçadan oluşmaktadır. Söz konusu proses yatırım, işletme ve enerji tüketimi açısından konvansiyonel SCR teknolojisine önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu tez kapsamında, BioDeNO_x prosesine alternatif bir yaklaşım getirilmiştir. Bilindiği gibi Jet-Loop reaktörler kimya endüstrisinde özellikle gaz-sıvı tepkimeleri için yaygın kullanılan reaktörler olup son yıllarda özellikle aerobik biyolojik reaktör olarak başarıyla kullanılmaktadır. Söz konusu reaktörlerde çok yüksek kütle transfer katsayıları elde edilmekte olup özellikle havalandırma prosesleri için konvansiyonel havalandırıcıların K_La değerlerinin 1000 katına kadar ulaşıldığı bilinmektedir. Söz konusu reaktör hem gaz absorpsiyonunu gerçekleştirme hem de biyolojik reaktör

olarak kullanım potansiyeline sahip bulunmaktadır. Çalışmada, tasarlanan Jet-Loop biyoreaktör, endüstriyel gazların absorpsiyonu ve aynı reaktör konfigürasyonu içerisinde eş zamanlı denitrifikasyonunun gerçekleştirilmesi amaçlanarak konvansiyonel BioDeNO_x proseslerine göre yatırım maliyeti daha düşük bir proses modellenmiştir. Önerilen prosesin konvansiyonel BioDeNO_x prosesinden en önemli farkları absorpsiyon ve denitrifikasyonun aynı konfigürasyon sistemi içinde gerçekleştirilmesi yanında EDTA kullanımı olmadan giderimi sağlamasıdır. Jet-Loop reaktörlerde reaktör içinde draft tüpüne püskürtülen gaz reaktörü terk etmeden önce draft tüpün içerisinde birkaç kez devir (loop) yapmaktadır. Gerek söz konusu devir sayısı gerekse jet akımından kaynaklanan daha küçük çaplı gaz oluşumunun K_{La} değerlerinin artmasına ve özellikle NO gazının ortama bir kelat ilave etmeksizin daha fazla çözünmesine neden olacağı öngörülmektedir. Önerilen tezin amacı, NO_x üreten baca gazlarının fizikokimyasal ve Jet-Loop biyoreaktör kombine sisteminde zararsız bir gaz olan N₂ gazına dönüştürülmesi için sistemin modellenmesidir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Azot oksitler (NO_x) havadaki en önemli kirletici gazlardandır. Yanma sürecinde yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan NO ile bunun daha ileri oksitlenme ürünü olan NO_2 gazlarının toplamından oluşur. NO_x 'lerin asit yağışlarına katkılarından başka, fotokimyasal sisin oluşumunda da başlıca etkenlerden sayılırlar. Ayrıca NO_2 gerek insan sağlığı gerekse bitki örtüsünde doğrudan zehir etkisi yapan bir gazdır. NO_x gazları NO_2 eşdeğeri ile tanımlanır.

2.1. Azot Oksitlerin İnsan ve Çevre Sağlığı Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi

Azot, yedi çeşit oksit meydana getirmekle birlikte bunlardan hava kirleticisi olarak en önemlileri azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) dir. Her iki gaz da yüksek konsantrasyonlarda (>50 ppm) toksik ve öldürücü etki gösterirler, esas olarak akciğer ve solunum sistemi üzerinde olumsuz etkileri söz konusudur. Renksiz bir gaz olan NO, çok kolay bir şekilde oksitlenmek suretiyle NO_2 'ye dönüşebilmektedir. NO_2 , kırmızı kahve renkli, keskin ve nahoş kokulu, kuvvetli zehir etkisinde bir gazdır.

Azot oksitlerin en önemli bileşenlerinden biri olan NO_2 'nin konsantrasyonu ve süresine bağlı olarak insan sağlığı üzerinde meydana getirdiği etkileri Tablo 2.1'de gösterilmektedir. Tablodan görüldüğü üzere NO_2 düşük konsantrasyonlarda dahi (≥ 2 ppm) 1–3 saat içerisinde ölümle sonuçlanabilecek ciddi sorunlara neden olabilmektedir.

Bu gazın etkisiyle bitkilerde ortaya çıkan belirtiler, yaprak kenarlarında kahve ve koyu kahve renkli yanmalar ve lekelerdir. İleri aşamalarda yapraklar solmakta, klorofil ve nişasta yok olmakta ve karotinler parçalanmaktadır. Genellikle 50 mg NO_2/m^3 konsantrasyonun bitkiler için zararlı olduğu belirtilmektedir.

İnsan ve bitki sağlığına doğrudan etkilerinin yanı sıra NO_x 'in çevre üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır. Troposferde fotokimyasal sisli duman oluşumunda yer alırlar ve ortamdaki uçucu organik bileşiklerin (UOB) varlığında NO_2 'nin NO'ya oranı ile orantılı bir şekilde troposferdeki ozon oluşumunun sorumlusudurlar. NO_x 'lar gece rezervuarları denilen güneş ışığının NO_2 'yi NO ve O'ya ayrıştırmadığı

zamanlarda NO_x kirliliğini daha uzak noktalara taşıyan peroksiasil nitrat (PAN) bileşimini oluşturur. PAN'lar zehirli olup özellikle göz rahatsızlıklarına neden olurlar. Ayrıca NO_x'ın kirlilik kaynaklarından uzak ücra yerlere taşınmasının da birincil sorumlusudurlar. Troposferdeki etkilerinin dışınsa stratosfere ulaşan azotlu gazlar, kloroflorokarbonlara benzer şekilde ozon tabakasına zarar vermektedir.

Tablo 2.1: NO₂ konsantrasyonu ve maruz kalma süresine bağlı olarak gösterdikleri etkiler.

NO ₂ (ppm)	Süre	Etkiler
0.12	-	Koku algılama sınırı
0.3	3.75 saat	FVC ve FEV de küçük artışlar (%5-9)
1.5-2	2.-3 saat	Sağlıklı yetişkinlerde havayla artan solunum yolu şikayetleri
1	15 dakika	Bronşitli kişilerin solunum yollarında direncin artması
2.5	2 saat	Sağlıklı kişilerde solunum yollarında direncin artması
5	15 dakika	Akciğerde gaz alış-verişinin engellenmesi
10	-	Koku algılanmasının engellenmesi
50	-	Geri dönüşümlü bronşiyolitis
150	-	2-3 hafta içinde bronşiyolitis fibrosa obliteransda ölüm
≥2	1-3 saat	Akciğer fonksiyonlarında değişme

2.2. NO_x Kaynakları ve Kontrol Teknolojileri

NO_x kaynakları sabit ve hareketli olarak gruplandırılabilir. Sabit kaynaklar; çeşitli tiplerde yakıtın kullanıldığı sanayi tesisleri (çimento fabrikaları, metal endüstrisi vb.), fosil yakıt kullanan elektrik santralleri, kimyasal ürün üreten ve kullanan çeşitli endüstriyel tesisler (gübre fabrikaları, yüzey kaplama ve baskı işleri) gibi noktasal kaynaklarla tarımsal alanlarda gübre uygulamaları sırasında salınmasına neden olan alansal kaynakları kapsar. Şekil 2.1'de Bursa'da yer alan gübre ve nitrik asit üretimi yapan bir fabrikanın bacalarından salınan NO₂ bulutu görülmektedir. Yanma gazı atıklarını çevreye bırakan kara, deniz ve havadaki motorlu araçlar (özellikle üst troposferdeki başlıca NO_x kaynağı olan uçaklar) hareketli kaynaklardır. Antropojenik kaynakların dışında NO_x'ın topraktaki mikrobiyal aktivite ve atmosferdeki şimşek olayları gibi doğal kaynakları da bulunmaktadır. Dünya genelinde NO_x'ın en büyük kaynağı fosil yakıtların

kullanımından gelmektedir (%50) ve doğal kaynaklar toplam NO_x bütçesinin %30'unu oluşturmaktadır [Olivier et al., 1998].



Şekil 2.1: Gübre üretimi yapan tesise ait bacadan görünen NO_x salınımı.

NO_x kontrol teknolojileri genelde üç ana başlık altında incelenebilir: Yakma öncesi, yakma modifikasyonları ve yakma sonrası [Javed et al., 2007]. Yakma öncesi daha düşük azot içerikli yakıtların kullanımı olup yakıttan kaynaklanan NO_x 'ın azaltılmasını sağlar. Yakma modifikasyonları yakmanın gerçekleştiği ünitenin tasarım ve işletmesinde uygulanacak NO_x azaltıcı önlemler anlamına gelmektedir. Birincil yöntemler olarak adlandırılan bu modifikasyonlar NO_x oluşum reaksiyonunun kontrolü esasına dayanır. Yanma sıcaklığı, hava miktarı, fırın tipi ve beklerin konumları oluşan NO_x miktarını etkileyen faktörler arasında sayılabilir. Ancak birçok tesiste sistem tasarımı ve çalışma şartlarının ayarlanması masraf gerektirdiği gibi söz konusu birincil yöntemlerle gittikçe düşen sınır değerleri yakalamak mümkün olmamaktadır. Yakma sonrası teknolojisi ise yakmadan sonra ortaya çıkan atık gazın arıtılmasına yönelik kontrol sistemleri demektir. Bu amaçla kullanılan başlıca en yaygın prosesler seçici katalitik indirgenme (SCR) ve seçici katalitik olmayan indirgenme (SNCR) olup çeşitli kazan, rafineri ve katı atık yakma tesisleri gibi büyük yakma ünitelerinde kullanılır.

SCR baca gazındaki NO_x 'ın 350 °C sıcaklıktaki bir katalizör yatağına amonyak enjeksiyonu ile gerçekleştirilir. Arıtım veriminin %90 üzerinde gerçekleştiği SCR

teknolojisinin katalizör masrafı, yüksek işletim ve kurulum maliyeti, büyük alan gereksinimi ve gazın optimum reaksiyon tepkime sıcaklığına ayarlanması gibi dezavantajları bulunmaktadır [Caton et al., 1995; Lee et al., 2003].

SNCR'de ise olarak amonyak veya üre gibi indirgeme bileşiği atık gaza enjekte edilir [Wark et al., 1998]. NO_x'ları azot gazı ile suya indirgeyen bu daha basit prosesteki en kritik nokta katalizör kullanılmadığı için daha yüksek sıcaklıkların (850-1100 °C) sağlanması gerekliliğidir. Fırın ve kazanlardan kaynaklanan NO_x gideriminin SCR'ye göre daha düşük olduğu (%30-%66) sağlayan SNCR teknolojisinde katalizör maliyeti olmamakla beraber istenilen yüksek sıcaklık atık gazın yeniden ısıtılmasını dolayısıyla artı bir maliyet gerektirmektedir [Srivastava et al., 2005].

Literatürde ise SCR ve SNCR dışında başta absorpsiyon ve adsorpsiyon prosesleri olmak üzere laboratuvar, pilot veya küçük ölçekli NO_x giderim teknolojileri üzerinde pek çok çalışma bulunmaktadır. Son yıllarda NO_x'un biyolojik arıtım teknolojileri ile giderimi hususunda da az sayıda olmakla beraber çalışmalar yapılmaktadır.

Gazın sıvı ile teması şeklinde gerçekleşen absorpsiyon işleminde sıcaklık, basınç ve çözücü seçimi gibi faktörler çok önemlidir. Yanmanın kontrol edilemediği sistemlerde NO_x giderme tekniği baca gazından SO₂ giderimindeki kadar etkili değildir. NO gazının kararlılığı ve az çözünmesi verimi düşürmektedir. En yaygın olarak kullanılan kireç taşı ile yapılan bir giderme işleminde pilot ölçekte %60-70, santralde %20 civarında bir verim sağlanmıştır. Bütün bu metotlar avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlara sahiptirler [Peter ve Holman, 1955; Lefers et al., 1980; Ersahan, 1985; Muraki and Fujutani, 1986]. Adsorpsiyonda adsorban olarak çeşitli katılar kullanılmaktadır. Aktif kil, alüminyum oksitler, aktif karbon, zeolitler, silika jel, sepiyolit, perlit en çok kullanılan adsorbanlardandır. NO_x'lerin adsorpsiyon yoluyla giderilmesi çalışmalarına uzun yıllar önce başlanmıştır. Ancak bu çalışmaların çoğunluğu mekanizma ile ilgili araştırmalardır. Almuquist ve ark (1925), Foster ve Daniels (1956), Niiyamave ve Smith (1976), Arastoopour ve ark (1981) gibi araştırmacılar adsorban olarak değişik bileşikler tercih etmişlerdir. Döğeroğlu (1988) ise 6 ayrı bileşiği adsorban olarak denemiş ve NO_x adsorplama kapasitesi en yüksek olan bileşiğin perlit olduğunu ileri sürmüştür. Biçer ve çalışma arkadaşları (Biçer ve ark., 1994) tarafından yapılan çalışmada bej sepiyolit adsorban olarak alınarak NO_x gazlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Long ve Yang (2001),

küçük karbon tüpler üzerine azot oksitlerin sorpsiyonunu incelemişlerdir. Oda sıcaklığında etkin bir adsorpsiyon verimi gözleyen araştırmacılar 1000 ppm NO'e 120 dakika süre ile mazuriyet sonucunda 78 mg/g'lık bir azot oksit tutunmasını TGA tekniğiyle belirlemişlerdir. Beck ve diğerleri (2001) talyum üstünde palladyum filmler vasıtasıyla NO ve N₂O'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 95 K'de NO'nin palladyum üzerine moleküler bir şekilde adsorplandığını gözleyen araştırmacılar 135 K'de desorpsiyonun başladığını belirlemişlerdir.

2.3. Biyolojik Hava Kirliliği Kontrol Teknolojileri

Biyolojik atık gaz arıtım teknolojileri pilot ve laboratuvar ölçekte 90'lı yılların ortalarında başlamıştır ilk denemeler 50-70 °C lerde çalışan laboratuvar veya pilot ölçekli biyofiltreler olmuştur. Biyofiltreler düşük maliyetleri sayesinde hızlı bir şekilde özellikle VOC arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Dünyada 7500'den fazla özellikle koku kontrolünde kullanılan tesis bulunmaktadır [Groenestijn ve Kraakman, 2005].

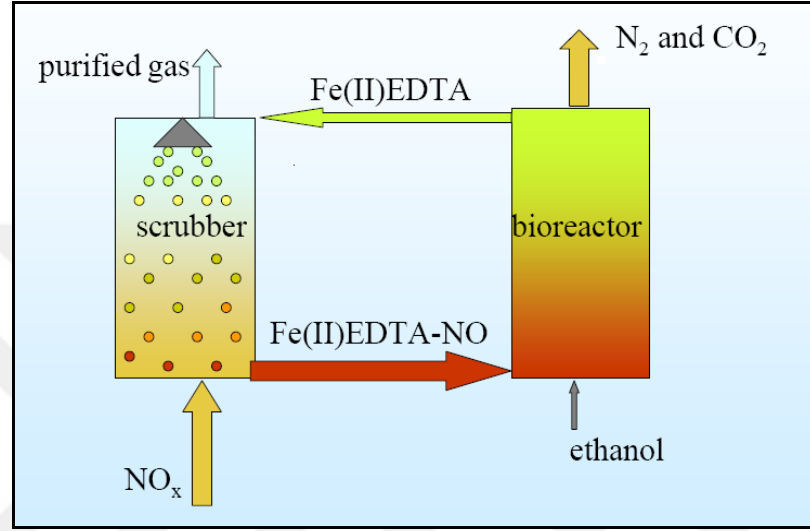
NO_x'ların biyolojik arıtımı ise oldukça yeni bir konudur. Aerobik şartlarda nitrifikasyon ve kimyasal oksidasyon ile NO_x'ların nitrata oksidasyonu sağlanabilir. İlk denemelerde, yüksek O₂ konsantrasyonlu aerobik şartlarda (>%17 Oksijen) NO giderimi toluenle muamele edilmiş silika pelet dolgulu bir biyofiltrede %97 mertebesinde başarılmıştır [Plessis et al., 1998].

Anoksik koşullarda ise NO_x denitrifikasyon prosesi yüksek bir verimle azot gazına indirgenmektedir. Toprak kompostu içeren laboratuvar ölçekli bir biyofiltre çalışmasında NO₂ için %100'e yaklaşan bir giderim verimi elde edilmiştir [Okuno et al., 2000]. Tüm bunlar BiyoDeNO_x teknolojilerinin NO_x kontrolü için gelecekte de artan oranlarda kullanılacağını göstermektedir. Ancak biyofiltre ve dolgulu biyofiltre uygulamalarının temelde iki önemli problem kaynağı bulunmaktadır: Atık gazın homojen bir biçimde dağılmaması ve aşırı biyokütlenin kontrol edilmesinde yaşanan sorunlar. Bunun üstesinden gelmek üzere çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

2.3.1. BioDeNO_x Prosesi

Diğer bir yaklaşımda ise tipik yağ ayırıcı (scrubber) mantığıyla gazın sıvıya geçirildikten sonra biyolojik arıtma ünitesinde arıtılması şeklinde özetlenebilecek

BioDeNO_x prosesleridir. Başka bir deyişle BioDeNO_x prosesi, NO'nun kimyasal absorpsiyonu ve biyolojik bir reaktörde NO'nun N₂'ye indirgenmesi prensiplerini kombine eder. Bu sistemde en önemli sorun ise sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olan NO gazının sıvı faza geçirilmesi olmaktadır. Bu sorun gazın geçirileceği sıvıya EDTAFe(II) çözeltisinin eklenmesiyle giderilmiştir. Bu şekildeki BioDeNO_x prosesinin şematik prensibi Şekil 2.2'de verilmektedir [Heeres, 2005].



Şekil 2.2: BioDeNO_x prosesinin şematik gösterimi.

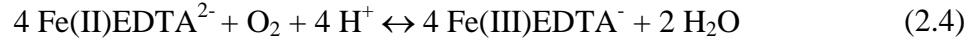
Proseste meydana gelen tepkimeler aşağıdaki şekilde özetlenebilir. Öncelikle proseste 1 ve 2 nolu tepkimelerde gösterildiği gibi nirtosyl-kompleksi oluşur.



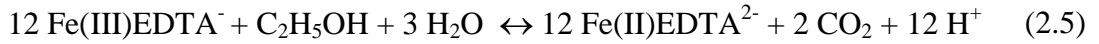
Biyoreaktörde ise etanol elektron vericisi olarak kullanıldığında denitrifikasyon tepkimesi 3 nolu reaksiyona göre meydana gelir.



Endüstriyel baca gazları genellikle %2-8 O₂ içerdiklerinden dolayı Fe(II)EDTA²⁻'nin bir kısmı proses boyunca Fe(III)EDTA⁻'ya aşağıdaki gibi oksitlenir:

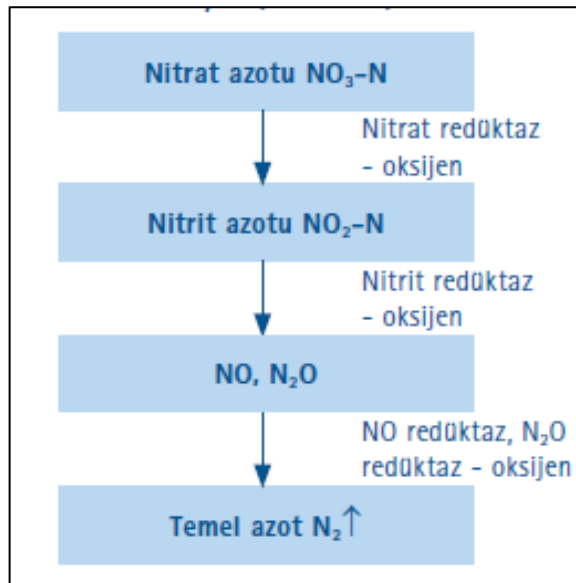


Absorbsiyon sıvısını rejenerere etmek için tepkime 4'e göre oluşan Fe(III)EDTA⁻ tekrar mikroorganizmalar tarafından Fe(II)EDTA²⁻'ye indirgenmelidir. NO'yu sadece Fe(II)EDTA²⁻ absorblayabileceği için Fe(III)EDTA⁻'nin indirgenmesi, istenilen düzeyde NO giderimi için önemli bir rejenerasyon adımıdır (Tepkime 5).



2.3.2. Denitrifikasyon

Nitratin fakültatif bakteriler tarafından anoksik şartlar altında son elektron alıcısı olarak kullanılıp azot gazına indirgenmesine “biyolojik denitrifikasyon” denilmektedir. Denitrifikasyon prosesinde enerji kaynağı olarak oksitlenebilir bir substrat ya da elektron vericisine ihtiyaç vardır. Metanol, etanol ve asetik asit yaygın olarak kullanılan karbon kaynakları arasındadır [Artan ve ark., 1993]. Şekil 2.3'te hem nitrifikasyon hem de denitrifikasyona ait azot giderimi ile ilgili parçalama prosesleri gösterilmektedir. Denitrifikasyon prosesinde nitratin azot gazına indirgenme kademeleri şu şekildedir.



Şekil 2.3: Azot giderimi ile ilgili parçalama prosesleri.

İlk basamağı oluşturan nitratların nitritlere indirgenmesinde, “nitrat redüktaz” enzimi rol almakta, nitritlerin indirgenmesi ise, iki farklı “nitrit redüktaz” enzimi tarafından yürütülmektedir. Diğer taraftan azot oksitlerin (NO) indirgenmesindeki enzimatik olaylar tam aydınlığa kavuşturulmamakla beraber, denitrifikasyonun son safhasını oluşturan N₂O’ın elementer azota indirgenmesinde “N₂O redüktaz” denen enzimin görev aldığı belirtilmektedir [Kurucuoğlu ve ark., 2011].

İçme sularında biyolojik NO₃⁻ arıtımı konulu yapılan araştırmalar, denitrifikasyon bakterilerinin metabolizmasında elektron alıcısı olarak nitratla rekabet eden oksijenin önemli bir inhibitör olduğunu ve 0.2 mg/L’nin üzerindeki oksijen konsantrasyonlarında nitrat indirgenmesinin gerçekleşmediğini göstermiştir. Ancak *Pseudomonas* ve *Bacillus* cinslerine ait birkaç mikroorganizmanın aerobik şartlarda da NO₃⁻’ı elektron alıcısı olarak kullanarak denitrifiye edebileceği belirtilmektedir. Diğer taraftan, denitrifikasyon sırasında hücrelerdeki NADH dehidrogenaz, suksinat dehidrogenaz ve metanol dehidrogenaz gibi H₂ koparılmasını katalizleyen enzimlerin de rol oynadıkları belirlenmiştir. Denitrifikasyon için optimum pH aralığı 5-8, sıcaklık 4-60 °C’dir. Bunların dışında oksijen seviyesi, C/N oranları, nitrat konsantrasyonu, tuz, iz elementler gibi çoğu çevresel faktöründe denitrifikasyon üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir. Denitrifikasyon üzerinde inhibitör etkisi olan bileşiklerin başında kükürt bileşikleri gelmektedir [Kurucuoğlu ve ark., 2011].

2.4. Biyolojik Azot Giderimi

Atıksularda azot genellikle amonyak veya organik azot olarak bulunur. Çok az miktarlarda da nitrit veya nitrat azotu bulunabilir. Azot gideriminde iki temel mekanizma asimilasyon ve nitrifikasyon-denitrifikasyondur. Azot bir besi maddesi olduğundan arıtma işlemindeki mevcut bakteriler amonyak azotunu asimile etmekte ve hücre kütlesi ile birleştirmektedir. Amonyak azotunun bir kısmı hücre ölümü ve bozunması nedeniyle atıksuya geri döner.

Nitrifikasyon-denitrifikasyon mekanizmasının ilk adımı olan nitrifikasyonu *Nitrosomas* ve *Nitrobacter* türü bakteriler sağlamaktadır. *Nitrosomas* amonyağı ara ürün olan nitrite okside eder. Nitrit *Nitrobacter* tarafından nitrata dönüştürülür. Nitritin nitrata dönüşmesi bir dizi tepkime sonucunda olmaktadır [Tchobanoglous ve Burton 1991].

Nitrifikasyon bakterileri oldukça hassas olup çevre şartlarından önemli ölçüde etkilenirler. Nitrifikasyon prosesine etki eden faktörler şunlardır [Metcalf ve Eddy, 2003].

Amonyak ve nitrit konsantrasyonu,

- BOİ₅ / TKN oranı,
- ÇO konantrasyonu,
- Sıcaklık,
- pH,

İkinci adım olan denitrifikasyon nitrat şeklindeki azotun, azot gazına dönüştürülerek uzaklaştırma işleminin oksijensiz ortamda biyolojik olarak gerçekleşmesidir. Nitrat dönüşümü heterotrof bakterilerce yürütülür, nitrat önce nitrite sonra nitrik ve nitroz oksite ve azot gazına dönüşür. Son üç ürün gaz fazında olup suda oldukça düşük olan çözünürlükleri nedeniyle atmosfere karışmaktadır. Böylelikle çevreye zararlı olan çözünebilir azot bileşikleri çevreye zararlı olmayacak çözünmeyen gaz oluşumlarına dönüşmektedir. Denitrifikasyonun olabilmesi için önce nitrifikasyonun olması gereklidir. Nitrifikasyonun ayrı yapıldığı sistemlerde organik maddenin tamamı kullanılacağı için denitrifikasyonda dışarıdan metanol, etanol, aseton, asetik asit vb. karbon enerji kaynağı ilave edilmektedir.

2.5. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri

Biyolojik olarak azot giderimi; karbon giderimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyonun ayrı basamaklarda yapıldığı ve basamak sıralamasının değişebildiği sistemlerde sağlanabildiği gibi bileşik sistemlerde de gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı asılı büyüme, bileşik büyüme, döner biyolojik kontaktör (RBC), sabit ve akışkan yataklı sistemler de kullanılmaktadır [Winkler, 1981].

2.5.1. Bardenpho Prosesi

Son yıllarda Bardenpho adıyla ticari marka olarak bilinen alternatif tip aktif çamur prosesi geliştirilmiştir. Dört basamaklı Bardenpho prosesinde

denitrifikasyonun olabilmesi için karbon kaynağı olarak hem atıksudaki karbon, hem de içsel solunum hidrolizi sonucu oluşan karbon kullanılır. Karbon oksidasyonu, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için havuzda ayrı bölümler kullanılır. Atıksu öncelikle anoksik olan denitrifikasyon reaktörüne girer. Bu reaktöre aynı zamanda karbon oksidasyonu-nitrifikasyon reaktörü çıkış suyu da geri döndürülerek verilmektedir. Atıksudaki karbon, geri döndürülen sudaki nitratı denitrifiye etmek için kullanılır. Organik yükleme yüksek olduğundan, denitrifikasyon da hızlıdır. Atıksudaki amonyum ilk anoksik ortama girmektedir ve hiçbir değişime uğramadan sistemdeki ilk havalandırma tankına gelir. Bu tanktan çıkan nitriye olmuş atıksu, ikinci anoksik reaktöre girer. Bu ikinci reaktörde içsel solunum ile karbon sağlanır ve denitrifikasyon gerçekleştirilir. İkinci havalı reaktör nispeten küçük olup, azot gazının ortamdan uzaklaştırılması için kullanılır. İkinci anoksik reaktörde son havalandırmada nitriye olmuş çamurdan ayrılan amonyağın denitrifikasyonu gerçekleştirilir.

Bardenpho'da toplam azot gideriminin proses yüküne, nitrifikasyon hızına, denitrifikasyon hızına, döngü uzunluğuna ve çözünmüş oksijen ayar noktasına bağlı olduğu belirtilmiştir [Zhao et al., 1995]. Bardenpho presesinin geliştirilmiş şekli olan beşli reaktör sistemi de azot ve fosforun birlikte arıtımı için kullanılmaktadır. Dönüşümlü aerobik-anoksik yöntemi ile 1996 yılında yapılan bir çalışmada sentetik olarak oluşturulan atıksuda incelemeler yapılmış ve aerobik yöntem ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaya göre aerobik yöntemde %20–37 olan toplam azot giderimi, aerobik-anoksik yöntemi ile %72-83'e ulaşmaktadır [Hao ve Huang, 1996]. Söz konusu araştırmanın devamında ise 1987 yılında geliştirilen Aktif Çamur Model No.1 [Henze et al., 2002] esaslı dinamik modelleme ve parametre belirleme çalışmaları yapılmıştır [Huang ve Hao, 1996]. Bir başka deneysel çalışmada besi maddeleri içeren sentetik atıksuda bakteri çoğalması sağlanarak UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*) çıktısı endüstriyel atıksu için kısa havalandırma dönemleri ile azot giderimi sağlanmıştır [Villaverde et al., 2000]. Mevcut aktif çamur tesislerinde herhangi bir maliyet olmadan toplam azot giderimi yapılabileceği ve enerji tasarrufu sağlanabileceği sonucuna varılmıştır [Villaverde et al., 2001]. Chachuat ve diğerleri (2001) havalandırmanın açılıp kapatılması suretiyle aynı sistemde aerobik ve anoksik ortam yaratılarak azot giderimi yapılmasını enerji optimizasyonu ile birleştirmiştir.

2.5.2. Anammox

Yakın geçmişte amonyumun anaerobik koşullar altında doğrudan azot gazına indirgendiği yeni bir biyolojik proses (Anammox) tanımlanmıştır. Anammox prosesi, amonyağın anaerobik koşullar altında azot gazına indirgendiği yeni bir prosestir. Bu proses konsantre atıksulardan amonyumun gideriminde düşük maliyet fırsatı sağlayabilir. Ana ürün azot gazı olmakla birlikte bir miktar nitrat da oluşmaktadır. Nitrat, Anammox aktivitesi sonucu oluşmakta ve reaktör içinde zamanla birikmektedir. Bu proseste amonyak elektron verici, nitrat ise elektron alıcı olarak kullanılır. 1990'ların başında amonyumun anaerobik oksidasyonuna ait ilk doğrudan delil Hollanda'da Delf'deki bir atıksu arıtma tesisinden gelmiştir. Burada Anammox prosesi metanojenik reaktör çıkış suyunu arıtan, denitrifikasyon yapan akışkan yataklı reaktörde keşfedilmiştir. Uzun süren çalışmalar sonunda laboratuvar ölçekli denitrifikasyon pilot tesisinde akışkan yataklı bir reaktörde anaerobik amonyum oksidasyonu (ANAerobic AMMonium OXidation) yapan bakterilerin (anammox bakterilerinin) varlığı ispatlanmıştır. Birkaç yıl sonra da doğal çevrede anaerobik amonyum oksidasyonu ile ilgili ilk bulgular yayınlanmıştır. Böylece "doğanın kayıp litotrofları" bulunmuştur. Yukarıda da belirtildiği gibi "ANAMMOX" kelimesi hem prosesi hem de bunu gerçekleştiren mikroorganizmaları tanımlar [Güven ve Sözen, 2003; Jianlong ve Jing, 2005].

Doğada amonyumun anaerobik olarak oksitlendiği yıllardır bilinmektedir. Daha 1941'lerde denizlerdeki N₂ kaynağının anaerobik amonyum oksidasyonu olduğu ileri sürülmüştür. Daha sonra anoksik su sütunlarında yapılan gözlemler bu tezi doğrulamıştır. Benzer gözlemler Karadeniz'de sülfür içermeyen anoksik sular da yapılmıştır. Deniz sedimentlerinde amonyumun nitrata oksitlenmesi, amonyumun anoksik ortamlarda kaybolmasını açıklamada yardımcı olmuştur. Daha sonraları amonyumun nitrata oksitlenmesinin ΔG değerlerinin hesaplanması, bu reaksiyonun enerji yönünden gerçekleşebileceğini göstermiştir [Wagner et al., 2001].

Atıksuların alıcı ortama deşarjında özellikle azot bileşenleri için getirilen sıkı standartlar mevcut sistemlerin yerine alternatif yöntemlerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox), özellikle yüksek azot yüküne sahip atıksuların arıtılmasında yeni ve güçlü bir sistem olarak ortaya konmuştur [Güven ve Sözen, 2003].

Anammox prosesi düşük organik madde içeriği olan atıksulardan azot gideriminde yeni bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Proses dışarıdan karbon kaynağı eklenmeksizin nitritin elektron alıcı olarak kullanıldığı anaerobik amonyum oksidasyonu temeline dayanmaktadır. Hidrazin (N_2H_4) ve hidroksilamin (NH_2OH) prosesin bilinen ara ürünleridir. Anammox bakterilerinin büyümesi için gerekli olan ana karbon kaynağı karbondioksittir. Anammox prosesi için sabit yataklı, akışkan yataklı, ardışık kesikli ve yukarı akışlı reaktörler uygundur. Anammox bakterileri amonyak ve nitriti 1:1 oranında tüketmez. Bu oran 1:1,31'dir. Fazla nitrit anaerobik yollarla nitrata okside olur. Bu oksidasyon sırasında açığa çıkan elektronlar CO_2 fiksasyonunda kullanılır. Bu proses endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan bir prosestir. Prosesin en önemli dezavantajı, anammox mikroorganizmalarının büyüme hızının yavaş olmasıdır [Arrojo et al., 2006].

2.5.3. Canon Prosesi

Yüksek miktarda amonyum ve düşük konsantrasyonda organik karbon içeren atıksularda elementel azot kaybı yüksektir. Bu durumlarda Canon prosesi çok ekonomiktir. Proses tek bir reaktörde veya oksijeni sınırlı biyofilmde gerçekleşir. Bu proses kısmi nitrifikasyon ve anoksik amonyum oksidasyonuna dayanır. Oksijeni sınırlı şartlarda (<0,5 hava doygunluğu) aerobik ve anaerobik amonyum oksitleyen bakterilerden oluşan birleşik kültür Canon aktivitesini oluşturur. Bu proses oksijeni sınırlı şartlarda iki ototrofik mikroorganizma (*Nitrosomonas* gibi ototrofik, Anammox gibi anaerobik amonyum oksitleyen iki grup mikroorganizma) arasındaki karşılıklı etkileşime dayanır. Azot uzaklaştırma veriminin %85'den fazla olduğu belirtilmektedir. Fakat atıksu arıtımında, gerçek azot giderim hızı önemlidir ve gaz fazından sıvı faza O_2 kütle transfer verimine bağlıdır. Bu prosesin uygulanması ile bir ototrofik reaktörde atıksulardan amonyağın tamamı giderilebilir. Bu iki grup mikroorganizma, devamlı oluşan ve birbiri ardınca gelen reaksiyonları yaparlar [Jianlong ve Jing, 2005].

2.5.4. Sharon Prosesi

Sharon prosesi biyolojik nitrifikasyon için yeni bir prosestir. Bu proses nispeten yüksek sıcaklıkta ($55\text{ }^{\circ}C$) ve pH 7'nin üzerinde tek havalandırmalı

reaktörde biyokütle alıkonması olmadan işletilir. Sharon prosesi amonyumun nitrite, kısmi nitrifikasyonunu içerir. Bu durum arıtma tesisinde havalandırma maliyetini oldukça azaltmaktadır. Ayrıca yüksek amonyak konsantrasyonlarında (>0,5 gN/L) atıksulardan azotu uzaklaştırmak için uygun bir prosestir. Bu proses Hollanda’da Delft Üniversitesi’nde geliştirilmiştir. SHARON prosesi stabil şartlar altında gerçekleştirilen ve nitrifikasyon/denitrifikasyon ile ara ürün olarak nitritin olduğu bir prosestir. Stabil nitrifikasyonu sağlamak için işletme değişkenleri (sıcaklık, pH, hidrolik alıkonma süresi, substrat konsantrasyonu, çözünmüş O₂) kemostat şartlarında kontrol edilmelidir. Fakat büyük ölçekli işletmelerde proses değişkenlerini kontrol etmek oldukça zordur [Khin ve Annachhatre, 2004]. Tablo 2.2’de [Jetten et al., 2002], konvansiyonel azot giderim sistemleri ile diğer prosesler karşılaştırılmaktadır.

Tablo 2.2: Konvansiyonel azot giderim sistemleri ile diğer teknolojilerin karşılaştırması.

Sistem	Sharon	Anammox	Canon	Konvansiyonel Nitrifikasyon/ Denitrifikasyon
Reaktör sayısı	1	1	1	2
Besleme	Atıksu	Amonyum nitrit karışımı	Atıksu	Atıksu
Şartlar	Oksik	Anoksik	Oksijen sınırlayıcı	Oksik; anoksik
Oksijen gereksinimi	Düşük	Yok	Düşük	Yüksek
pH kontrolü	Yok	Yok	Yok	Var
Biyokütlenin alıkonması	Yok	Var	Var	Yok
KOI gereksinimi	Yok	Yok	Yok	Var
Çamur oluşumu	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek
Reaktör kapasitesi (kgN/m ³ gün)	1	6-12	1-3	0.05-4
Bakteri	Aerobik NH ₄ ⁺ oksitleyiciler	Planktomisetler	Aerobik NH ₄ ⁺ oksitleyiciler ve planktomisetler	Nitrifikasyon yapan bakteriler ve farklı heterotroflar

2.6. Aktif Çamur Sistemlerinde Aerobik Hidroliz Kinetiğinin Tanımlanması ve Modellenmesi

Hidroliz yavaş ayrışabilen organik maddenin ayrışmasını karakterize eden önemli bir prosestir. Bu proses, aktif çamur modellerinin önemli bir kısmını oluşturmakta ve yavaş ayrışabilen maddelerin heterotrofik bakteriler tarafından tüketilme kinetiğini ifade etmektedir. Hidroliz prosesi, heterotrofik bakterilerin çoğalma kinetiğinden daha yavaş işlemekte ve organik karbonun parçalanmasında genellikle hız kısıtlayıcı faktör olarak bilinmektedir. Birçok atıksu tipinde yavaş ayrışabilir organik madde (XS) yüksek miktarlarda bulunmaktadır [Henze, 1992]. Yavaş bir proses olduğundan dolayı, özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda [Orhon vd., 2002; Rozzi vd., 1999] arıtma tesisi çıkış kalitesini etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Öte yandan, biyolojik nütrient gideriminde elektron alıcısı ve vericisi (organik karbon) arasındaki dengeyi ifade ettiğinden önemli bir proses olarak da bilinmektedir [Bannister ve Pretorius, 1998; Moser-Engeler vd., 1998; Hatziconstantinou vd., 1996]. Arıtma tesislerinin uygun tasarımı, kontrolü ve iyileştirilebilmesi için atıksulardaki ayrışabilir organik karbon miktarının yanında ayrışma kinetiğinin de hızlı ve doğru olarak saptanması gerekmektedir.

Atıksulardaki ayrışabilen organik karbonun miktarı ve ayrışma kinetiğine ait bilgiler, atıksu ve biyokütleyi belirli oranlarda karıştırılarak yü- rütülen kesikli deneyler yardımı ile elde edilebilmektedir [Sözen vd., 1998; Spanjers ve Vanrolleghem, 1995; Chudoba vd., 1992; Ekama vd., 1986]. Literatürde, birçok kesikli ve yarı kesikli respirometrik deneyler, organik maddenin ayrışma kinetiğinin tanımlanmasında ve bunların farklı kinetik ifadelerle değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Spanjers ve Vanrolleghem, 1995; Chudoba vd., 1992, Sperandio ve Paul, 2000; Kappeler ve Gujer, 1992; Dold vd., 1986; Ekama ve Marais, 1979]. Ancak, ayrışma non-lineer yapıya sahip kinetiğinin respirometrik yöntemlerle değerlendirilmesi beraberinde de çeşitli zorlukları getirmektedir. Atıksuyun içerdiği ayrışabilen maddenin ve aktif biyokütlenin karakterizasyonunda karşılaşılan zorluklar model çözümündeki problemlere ve mikrobiyolojik özelliklere bağlıdır.

Buna göre modelleme açısından, hidroliz kinetiğinin tanımlanması modelin yapısına, karmaşıklık derecesine, deneysel koşullara ve verilerin miktarı/özelliğine bağlıdır. Bir matematik modelin fazla parametreye sahip olması, bu modelin

tanımlanmasını zorlaştırmakta ve parametreler arasında yüksek derecede korelasyonlara neden olarak çözümde belirsizliği arttırmaktadır. Bu problem, modelin bazı parametrelerini sabit tutmakla çözülebilmektedir. Bazı parametrelerin nümerik değerleri literatürde daha önceden yapılmış biyokinetik deneylerden elde edilebilir. Çözüm için ikinci yaklaşım ise ana modeli alt modellere bölmekle elde edilebilir. Alt modellerin kesikli yürütülen deneyler ile birlikte kullanılması ilgili parametrelerin saptanmasında verimli bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Fakat, kesikli yürütülen deneyler model parametrelerinin tahmini için gerekli ve yeterli olan bilgiyi içermelidir [Brouwer vd., 1998]. Bunun için deneyin bilgi içeriği ve parametre tahminindeki kesinlik ve hassasiyet Optimal Deney Tasarımı metodolojisi ile değerlendirilebilir [Dochain ve Vanrolleghem, 2001; Vanrolleghem vd., 1995]. Kesikli respirometrik deneylerde başlangıçtaki substrat biyokütle oranı (S_0/X_0) mikrobiyolojik özelliklere bağlı olarak tahmin edilen parametrelerin kesinliğine etki etmektedir. Bu oranın (S_0/X_0) çok büyük olması, doğadaki ya da arıtma tesisindeki mevcut sistemin özelliklerini yansıtmayabilir ve dolayısıyla mikrobiyolojik açıdan biyokütlenin özelliğinin değişmesine sebep olabilir [Chudoba vd., 1992]. Mikrobiyolojik açıdan, ardarda substrat eklemeleri de biyokütlenin farklı tepkiler vermesine neden olmaktadır [Vanrolleghem vd., 1998]. Bu sebeple, kinetik deneylerin şekli, aktif çamur kültürünün özelliğinin değişmesi ve hatalı atıksu/biyokütle karakterizasyonu açısından çok büyük önem taşımaktadır [Chudoba vd., 1992, Grady vd., 1996; Novak vd., 1994]. Çünkü, biyokütle kültürünü oluşturan farklı özellikteki bakteriler ayrışabilen maddeye karşı farklı tepkiler göstermektedir. Bakteriler arasındaki rekabet, biyokütle kompozisyonundaki değişime neden olmaktadır. Bu nedenle biyokütlenin geçmişi ve hangi tip sistemden örneklendiği önem taşımaktadır. Literatürde substratlar ayrışma kinetiğine ve hızına göre sınıflandırılmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde, yavaş ayrışabilen organik maddelerin parçalanması da hidroliz mekanizması ile açıklanmaktadır. Aktif çamur modellerinde hidroliz kinetiği denklem (6) da verildiği şekilde yüzey doygunluk fonksiyonu ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dX_S}{dt} = k_h \frac{X_s / X_H}{K_X + X_s / X_H} X_H \quad (2.6)$$

Bu denklemde, k_h maksimum hidroliz hızını, K_X hidroliz yarı doyumluk sabitini, X_S yavaş ayrışan organik maddeyi ve X_H heterotrofik aktif biyokütleyi göstermektedir. Bu ifadede, toplam hidroliz hızı, maksimum hidroliz hızını k_h ve hidroliz yarı doyumluk sabiti K_X tarafından kontrol edilmektedir. Özellikle endüstriyel atıksular için bu katsayıların değerleri büyük değişkenlik göstermektedir [Orhon vd., 2001; Germirli Babuna vd., 1998]. Bu parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi genelde respirogramların üzerine matematik model uydurulması ile sağlanmaktadır. Bununla ilgili olarak literatürde farklı atıksulara ait birçok veri bulunmaktadır. Mevcut metodlar ve çeşitli uygulamalar model bazlı incelendiğinde deneysel verilere ve yönteme bağlı olarak sistem çözümünün tek bir k_h - K_X çiftine bağlı olmadığı, non-lineer özelliğine de bağlı olarak çözümün birden çok olduğu görülmektedir.

Çok bileşenli aktif çamur modelleri [Henze et al., 1995 and 1987; Gujer et al., 1999; Novak et al., 1995; Orhon ve Artan, 1994] substratın ayrışma kinetiğini ve karmaşık biyolojik reaksiyonların yorumlanmasını ve deneysel verilerin değerlendirilmesini kolaylaştırdığı için gün geçtikçe yaygın olarak kullanılmaktadır. Seçilen matematik model Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.3: Aktif çamur modelinin matris gösterimi.

Parametreler Prosesler	S_S	X_S	X_H	S_{O_2}	Reaksiyon hızı
1. Heterotrofik Büyüme	-1/ Y_H		1	-(1- Y_H)/ Y_H	$\hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H$
2. Hidroliz	+1	-1			$k_h \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} X_H$
3. İçsel solunum			-1	(1- f_E)	$b_H X_H$
	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	O_2	

Model sabitleri: $Y_H=0.67$ [hücre KOİ. KOİ⁻¹] (Henze vd., 1987); $b_H=0.19$ day⁻¹

Seçilen bir modele ait parametrelerin tanımlanabilmesi parametrelerin güvenilirliği açısından önem taşımaktadır. Non-lineer modellere ait parametrelerin belirlenmesi için literatürde çeşitli metodlar mevcuttur [Walter ve Pronzato, 1985; Godfrey and Distefano, 1985; Walter, 1982; Pohjanpalo, 1978].

Bunlardan birincisi, aktif heterotrofik biyokütlenin deney süresince büyümesinin ihmal edildiği durumdur. Buna göre oksijen tüketim hızı ölçümüne

(OTH) dayalı olarak modelin seri açılımı yardımıyla tanımlanabilir 6 parametre grubu Tablo 2.3'te verilmektedir. İçsel solunum hızı prosesi modelin Taylor Serisi açılımında ihmal edilmektedir. İkinci yaklaşımda ise aktif heterotrofik biyokütlenin büyümesi Denklem 7'de verildiği şekilde çözüme dahil edilmiştir. Buna göre sistemin çözümü sonucunda elde edilen parametre grupları Tablo 2.4'te 2. ve 4. kolonlarla verilmektedir. Heterotrofik biyokütle büyümesinin ihmal edilmeme durumunda ise maksimum hidroliz hızı k_h , ayrı bir parametre olarak tanımlanabilmektedir. Maple V tarafından sistem çözümünün yapılabilmesi ancak heterotrofik büyüme için denge durumu yaklaşımının [Dochain ve Vanrolleghem, 2001] kabulü ile sağlanabilmektedir.

$$\frac{dX_H}{dt} = \hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \quad (2.7)$$

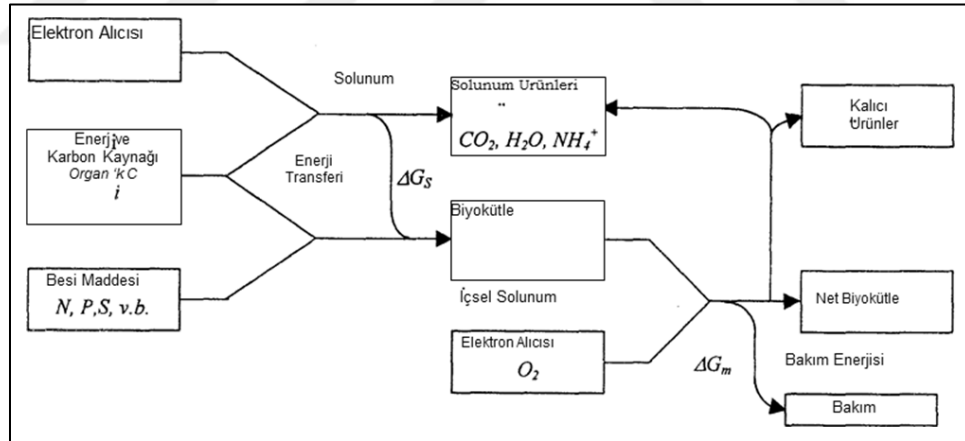
$$\frac{dS_S}{dt} = 0 \quad 0 < t < t_{end}$$

Tablo 2.4: Hidroliz modeli için tanımlanabilir parametre grupları.

Heterotrofik Büyüme Kinetiği (Dochain vd., 1995)		Hidroliz Kinetiği (Bu çalışma)	
Büyüme ihmal	Büyüme var	Büyüme ihmal	Büyüme var
[1]	[2]	[3]	[4]
$(1-Y_H) \frac{\hat{\mu}_H X_{H0}}{Y_H}$	$(1-Y_H) \frac{X_{H0}}{Y_H}$	$(1-Y_H) k_h X_{H0}$	$(1-Y_H) X_{H0}$
$(1-Y_H) S_{S0}$	$(1-Y_H) S_{S0}$	$(1-Y_H) K_x X_{H0}$	$(1-Y_H) K_x X_{H0}$
$(1-Y_H) K_S$	$(1-Y_H) K_S$	$(1-Y_H) X_{S0}$	$(1-Y_H) X_{S0}$
-	$\hat{\mu}_H$	-	k_h

Aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde, geçerli biyokimyasal reaksiyonlar doğrultusunda, organik karbon ya da herhangi bir inorganik bileşen olarak izlenen substrat giderimi, biyokütle oluşumu ve elektron alıcısı olarak çözülmüş oksijen tüketimi ile sağlanır. Her iki olay da biyolojik proseslerin anlaşılması ve yorumlanması kadar arıtma sistemlerinin işletilmesine yönelik pratik sorunlar açısından da önem taşırlar. Biyolojik reaktörün kararlı dengede çalışması için, oluşan biyokütlenin *fazla çamur* olarak sistemden atılması gerekir. *Biyolojik çamurun* arıtılması ve uzaklaştırılması en azından substrat ayrışması kadar önemli ve

pahalı bir işlemdir. Oksijen gereksinmesi de arıtma maliyetini en fazla etkileyen faktörlerin başında gelir. Dolayısıyla, gerek biyolojik fazla çamur miktarının gerekse oksijen gereksinmesinin doğru hesaplanabilmesi arıtma verimi ve maliyeti açısından çok büyük önem taşır. Dönüşüm oranı kavramı, substrat, biyokütle ve çözülmüş oksijen arasındaki dengeyi yansıtması bakımından bu büyüklüklerin hesaplanmasına imkan veren temel tasarım parametresi olarak değerlendirilmeli ve kullanılmalıdır. Dönüşüm oranı kavramının kullanılması temel biyolojik süreçlerin yorumlanması ile yakından ilgilidir. Basitleştirilmiş şekli ile bu kavramla ilişkili iki temel süreçten biri çoğalma diğeri de içsel solunumdur. Günümüzde kabul gören modelleme yaklaşımında, bu iki prosesin birlikte oluşan ardışık adımlar şeklinde gerçekleştiği varsayılır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, tüm substrat enerji ve biyosentez reaksiyonları ile ayrışır ve biyokütleye dönüşür; bu adım çoğalma prosesi olarak tanımlanır. İkinci adım olan içsel solunum prosesinde de, bu şekilde oluşan biyokütle tekrar çözülmüş oksijen kullanarak oksitlenir ve ayrılan biyokütle ölçüsünde bakım enerjisi üretilir. Ancak her iki proses de birlikte cereyan ettiklerinden bunları deneysel olarak ayrı ayrı gözleyebilmek mümkün olmaz.

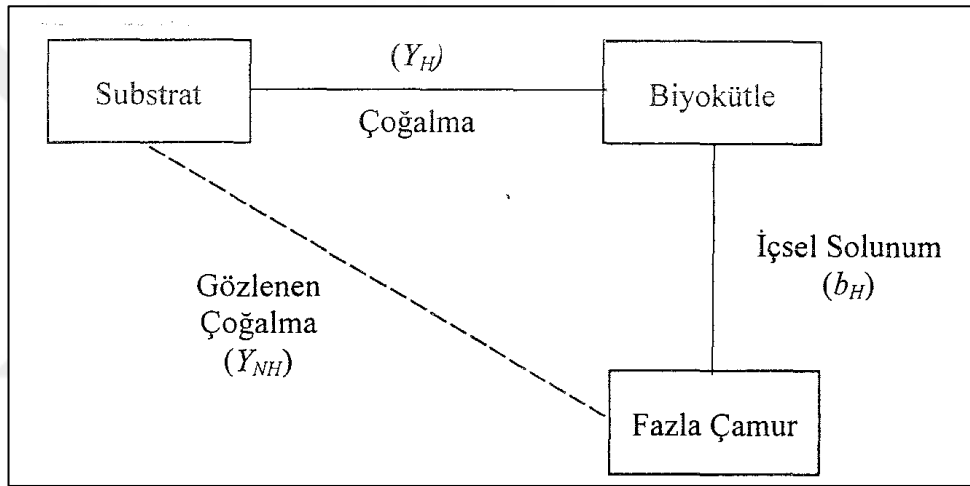


Şekil 2.4: Aerobik heterotrof mikroorganizmaların enerji kullanımı.

Dönüşüm oranı kavramı proses modellemesi ve tasarımında iki farklı katsayı olarak kullanılır. Bunlardan ilki olan gerçek dönüşüm oranı, çoğalma prosesinde biyokütle ile substrat arasındaki sayısal ilişkiyi belirler. Ayrılan birim substrat miktarı başına oluşan biyokütle miktarını tanımlayan bu parametre reaksiyon hızından etkilenmediği için, biyolojik sistemlerin temel stokiyometrik sabiti olarak kullanılır. Ancak bir substrat ve çoğalma ortamı için sabit olan bu parametre, farklı

enerji dönüşüm ve kullanım mekanizmaları dolayısıyla, değişik substratlar için farklı değerler alır.

Reaktörlerde hiçbir zaman gerçek dönüşüm oranını belirlediği ölçüde biyokütle oluşmaz. Gözlenen biyokütle düzeyi, içsel solunumun çoğalmaya göre etkisi oranında düşer. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, birim miktarda substrat ayrışmasma karşı gelen gerçek (gözlenen) biyokütle oluşumu net dönüşüm oranı ile tanımlanır. Bu oran bir sabit olmayıp, işletme koşullarında çamur yaşı ile ters oranda değiştiği gösterilebilen, önemli bir tasarım parametresidir. Bu parametre bir biyolojik sistemin fazla çamur miktarı, besin maddesi gereksinmesi, oksijen tüketimi gibi temel işletme etkenlerine ilişkin denge denklemlerini belirler.



Şekil 2.5: Gerçek dönüşüm oranı ile net dönüşüm oranı arasındaki ilişki.

- Biyokütle ve Substratın Belirlenmesi

Biyolojik sistemlerin karmaşıklığı dolayısıyla, gerek biyokütle gerekse substratın tanımlanmasında kullanılan analitik yöntemlerin ve bu yöntemlerle belirlenen parametrelerin anlamlarını ve getirdikleri kısıtlamaları çok iyi yorumlayabilmek gerekir. Bu tür değerlendirmeler her iki bileşenle ilgili stokiyometrik bağıntıların ve denge denklemlerinin doğru kurulabilmeleri için zorunludur.

- Biyokütlenin Belirlenmesi

Atıksuların beslendiği aerobik reaktörlerde gelişen karmaşık mikroorganizma topluluğuna aktif çamur adı verilmektedir. Aktif çamur biyokütlesinin stokiyometrik

bağıntılarda kullanılabilmesi için, geçerli bir analitik bir yöntem seçimi dışında, uygun bir spesifik formülle karakterize edilebilmesi istenir. Özellikle ikinci işlemden iki önemli zorlukla karşılaşılır:

- aktif çamur, spesifik çevresel koşullarda değişik şekillerde gelişen, içlerinde zaman zaman protozoa ve daha gelişmiş mikroorganizmaların da yer aldığı, çok sayıda farklı bakteri türlerinden oluşur. Aktif çamurun jelatinimsi yapısı içinde ayrıca yakalanmış kolloid maddeler, inert metabolik ürünler ve benzeri organik ve inorganik maddeler de bulunur;
- Tek bir bakteri hücresi bile, her biri değişik kimyasal bileşimlerle tanımlanan, karbonhidrat, protein lipid ve nükleik asitler oluşmuş değişik makromoleküller içerir. Dolayısıyla aktif çamurun ampirik tanımlanması ancak hücre yapısının elementer kompozisyonu yardımı ile yapılmaktadır.

2.6.1. Aktif Çamur Modelleri

Uluslararası Su Kirliliği Araştırma ve Kontrol Birliği (IAWPRC), daha sonraki adı ile Uluslararası Su Kalitesi Birliği (IAWQ), şimdiki adı ile Uluslararası Su Birliği (IWA) 1983 yılında Biyolojik Atıksuların Tasarımı ve İşletilmesi için Matematiksel Modelleme konusunda beş ülke temsilcisinden oluşan bir çalışma grubu oluşturmuştur. Çalışma grubu ilk olarak 1987 yılında karbon oksidasyonu, nitrifikasyon ve denitrifikasyonun yer aldığı tek akışlı aktif çamur sistemleri için kabul gören bir model ortaya çıkarmış, daha sonraki yıllarda ise bu modeli geliştirerek farklılaştırmıştır.

2.6.1.1. Aktif Çamur Model No. 1 (Henze vd 2002)

1987 yılında ilk geliştirilen model olan Aktif Çamur Model No.1 (AÇM1) diğer modellerin de esasını teşkil etmektedir. AÇM1'deki kinetik ifadelerin temeli Monod–Herbert modeline dayanmakta ve hız ifadeleri matris şeklinde verilmektedir. Modelde aktif çamur sistemi içindeki proseslerin tanımları, bu proseslerin hızları ve bileşenleri yer almakta, stokiyometrik matris tablosundan ise bileşenlerin oluşma/yokolma hızları hesaplanabilmektedir. Proses deyimi bir veya birden fazla sistem bileşeni üzerine etki eden her ayrı olayı tanımlamaktadır. Modelde her

proseste, hem kinetik (hız-derişim bağıntısı) hem de stokiyometri (bir tepkimede bir bileşenle diğer bileşenin ilişkisi) göz önüne alınmıştır. Monod–Herbert modelinde heterotrofik bakteriler havalı ortamda çoğalmakta, karbon ve enerji kaynağı olarak çözünebilir substratı kullanmaktadır. Biyokütle hücre çoğalması ile artmakta, ölümü ile azalmaktadır. Oksijen kullanımı ve substrat giderimi de yer almakta, ancak biyokütle çoğalmasına ve ölümüne bağlı olduğundan ve stokiyometrik olarak birleşik olduğundan temel olarak alınmamaktadır. Bu en basit modelde biyokütle, substrat ve oksijen bileşenleri ile çoğalma ve ölümden oluşan iki temel proses dikkate alınarak hazırlanan matris sistemi Tablo 2.5’te gösterilmektedir.

Tablo 2.5: Havalı ortamda heterotrofik bakteri çoğalmasının proses kinetiği ve stokiyometrisi.

Bileşen $i \rightarrow$	Biyokütle	Substrat	Oksijen	Proses Hızı, ρ_j
Proses $j \downarrow$	1	2	3	
	X_B	S_S	S_O	
1. Çoğalma	1	$-1/Y$	$-(1-Y)/Y$	$\mu S_S / (K_S + S_S) X_B$
2. Bozunma	-1		-1	bX_B
Gözlenen dönüşüm hızı	$r_i = \sum r_{ij} = \sum v_{ij}$			

Kütle denklığı ve tepkime hızları aşağıda verilen eşitliklerle ifade edilmektedir.

Kütle denklığı: Giren – Çıkan + Tepkime = Birikim

Giren ve çıkan terimleri aktarım terimleridir ve sistemin fiziksel özelliklerine bağlıdır.

$$\text{Biyokütle için tepkime hızı: } r_{X_S} = \mu S_S / (K_S + S_S) X_B - bX_B \quad (2.8)$$

$$\text{Çözünebilir substrat için: } r_{S_S} = -\frac{1}{Y} \frac{\mu S_S}{K_S + S_S} X_B \quad (2.9)$$

$$\text{Çözünmüş oksijen için: } r_{S_O} = -\frac{1-Y}{Y} \frac{\mu S_S}{K_S + S_S} X_B - bX_B \quad (2.10)$$

Bu denklemlerde Y gerçek büyüme verimini, μ maksimum özgül büyüme hızını, b özgül bozunma hızını, K_s yarı-hız sabitini, S_s çözünebilir substrat derişimini, X_B ise biyokütle derişimini göstermektedir.

Aktif Çamur Model No.1'de ise Monod–Herbert modeli geliştirilerek 13 bileşen ve 8 prosese yer verilmiştir. Modelde yer alan bileşenler ve prosesler aşağıda verilmektedir.

AÇM1 Model Bileşenleri:

- S_I : çözünebilir inert madde
- S_s : çözünebilir substrat
- X_I : inert parçacık madde
- X_S : biyolojik olarak yavaş ayrışabilir substrat
- X_H : heterotrofik biyokütle
- X_A : ototrofik biyokütle
- X_P : biyokütle bozunmasından oluşan parçacık ürünler
- S_O : çözülmüş oksijen
- S_{NO} : çözünebilir nitrit azotu
- S_{NH} : çözünebilir amonyum azotu
- S_{ND} : biyolojik ayrışabilir çözünebilir organik azot
- X_{ND} : biyolojik ayrışabilir parçacık organik azot
- S_{ALK} : alkalinite

AÇM1 prosesleri

- Heterotrofların aerobik çoğalması
- Heterotrofların anoksik çoğalması
- Ototrofların aerobik çoğalması
- Heterotrofların bozunması
- Ototrofların bozunması
- Çözünebilir organik azotun amonifikasyonu
- Tutuklu organiklerin hidrolizi
- Tutuklu organik azotun hidrolizi

2.6.1.2. Aktif Çamur Model No. 2 (Gujer vd 1995)

Aktif Çamur Model No.1'in geliştirilmiş halidir. Aktif çamur içinde yeni bir grup mikroorganizma olarak fosfor biriktirici organizmalara (PAO) yer verilmiştir. PAO depo polifosfat şeklinde fosfor biriktirmeye uygun tüm mikroorganizma türlerini temsil etmektedir. PAO'ların aktivitesi depo polifosfat ve polihidroksialkanoat olarak hücre iç bileşenlerine dayanmaktadır. Modelde 19 bileşen, 19 proses bulunmaktadır.

2.6.1.3. Aktif Çamur Model No. 2d (Henze vd 1999)

Aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon–denitrifikasyonla birlikte biyolojik fosfor giderimini de içeren modeldir. 2 no.lu modele dayanmaktadır. Ancak fosfor biriktiren organizmaların denitrifikasyon faaliyetini de içine alacak şekilde genişletilmiştir. Modelde 19 bileşen ve 21 proses yer almaktadır.

2.6.1.4. Aktif Çamur Model No. 3 (Gujer vd 1999)

Bu modelde aktif çamur sistemlerinde oksijen tüketimi, çamur üretimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon tahmin edilebilmektedir. AÇM1'e dayanmakla birlikte aradan geçen on yılı aşkın zaman süresinde söz konusu modelde görülen aksaklıklar düzeltilmiştir. İki model arasındaki temel farklılıklar aşağıda özetlenmektedir:

- AÇM3'de heterotrof bakterilerle ilgili kinetik ifadelerle amonyak ve alkalinite kısıtlamaları ilave edilmiş ve bu şekilde bilgisayar çözümünde bazı koşullarda amonyum azotunun ekşi derişimlerde çıkması önlenmiştir.
- AÇM1'de ölçülmesi zor olan ve gereksiz yere modeli zorlaştıran biyolojik olarak ayrışabilir çözünebilir ve parçacık organik azot bileşenleri AÇM3'de kaldırılmıştır.
- Çok hızlı, ölçülmesi zor ve modeli fazla etkilemeyen ammonifikasyon prosesinin kinetiğine AÇM3'de yer verilmemiştir.

- AÇM1’de ayrı olarak yer alan ancak gerçekte ayrılması mümkün olmayan giriş akımında bulunan ve biyokütle ayrışmasından ortaya çıkan inert parçacık organik maddelerin ayrımı AÇM3’de yapılmamaktadır.
- AÇM1’de organik maddeler ve organik azot için iki ayrı hidroliz kinetiği yer almaktadır. AÇM3’de tek bir proses ile farklılaştırılmış olup oksijen tüketim ve denitrifikasyon hızlarına etkisi azaltılmıştır.
- Aktif çamur sistemlerinde aerobik ve anoksik ortamlarda biyolojik kolay parçalanabilir substratın yüksek derişimlerinde görülen poli-hidroksi-alkanoat ve bazen lipid ve glikojen AÇM1’de bulunmamaktadır. AÇM3’de hücre iç depo ürünü adı altında model bileşeni olarak bu maddeler yer almış, büyüme proseslerinde (aerobik ve anoksik) heterotrofik madde derişimine orantılı olarak kinetik ifadeler girmiş, aerobik ve anoksik bozulma prosesleri için de iki ayrı kinetik hız ifadesi yazılarak modele ilave edilmiştir.
- AÇM1’de nitrifiye edici bakteriler ve heterotrof bakteriler için ortam ayrımı yapılmaksızın tek bozunma prosesi bulunmaktadır. AÇM3’de bu iki bakteri grubu için de aerobik ve anoksik ortamlarda iki ayrı bozunma prosesine yer verilmiştir.
- Çok sık kullanılan karışım sıvısı askıda katı madde derişimi (MLSS) AÇM3’de tahmin edilmektedir.
- AÇM3’de ototrof ve heterotrof bakteri gruplarının dönüşüm prosesleri tamamen birbirinden ayrılmış ve COD akışı basitleştirilmiştir.
- Ototrofik nitrifikasyon hızına alkalinite ile ilgili Monod tipi bir terim eklenmiştir.

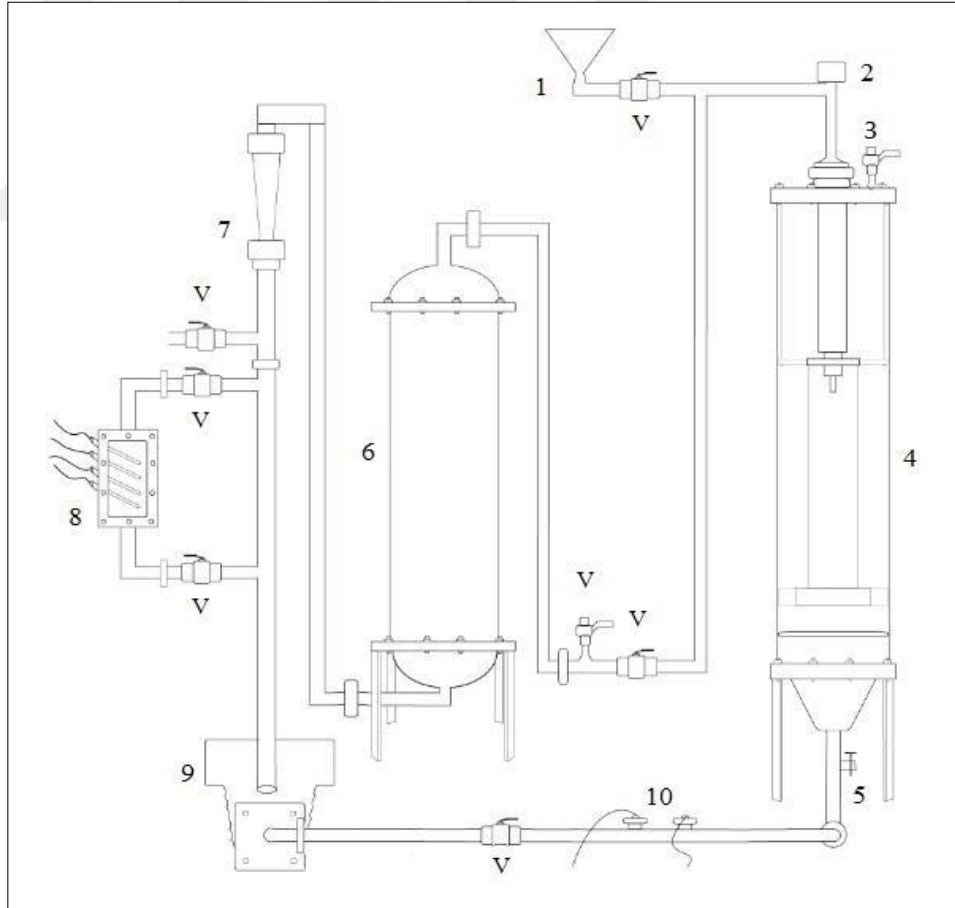
AÇM3’de yedisi çözünebilir, altısı parçacık olmak üzere toplam 13 bileşen ve 12 mikrobiyolojik dönüşüm prosesi bulunmaktadır. Heterotrof ve ototrof bakterilerce yürütülen bu proseslerin hız denklemleri ve bileşenlerin oluşma / yok olma hızlarının hesaplanabilmesi için bir matris sistemi modelde yer almaktadır.

Bu modelle ilgili olarak literatürde çok az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Huisman ve Gujer (2002) atıksuda ve kanal duvar biyofilm içindeki aktiviteleri içeren atıksu dönüşümleri için deterministik bir model geliştirmişler, Siegrist vd (2002) biyolojik fosfor giderimi için AÇM3’e ilave bir modül sunmuşlardır. Koch ve arkadaşları AÇM3’e dayalı olarak yatışkın modelde kalibrasyon ve geçerlik çalışması yapmışlardır (2001).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Jet-loop Biyoreaktör Konfigürasyonu

Aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2) jet-loop BioDeNO_x sisteminin detaylı bir akış şeması ve fotoğrafı görülebilir. Sistemde kullanılan jet-loop biyoreaktörün yarıçapı 10.2 cm, yüksekliği 78 cm'dir. Döngünün olduğu iç silindir yarıçapı 3.5 cm yüksekliği 52 cm'dir. Reaktörün alt ve üst kapakları için teflon ve silindir kısmı için pleksiglas malzemesi kullanılmıştır. Paslanmaz çelikten imal edilen soğutucunun yarıçapı 8.6 cm, yüksekliği 54.5 cm'dir. Sistemde Grundfos A-P3 model pompa kullanılmaktadır. Borular paslanmaz çelik malzemeden olup çapları 2.5 ve 3.5 cm arasında değişmektedir.



Şekil 3.1: BioDeNO_x sistemi 1. Su girişi 2. Hava/gaz girişi 3. Hava/gaz çıkışı 4. Jet Loop biyoreaktör 5. Su boşaltma vanası 6. Soğutucu 7. Su debimetresi 8. Redox, Orp., pH, Sıcaklık sensörleri haznesi 9. Pompa 10. Besleme girişi (V: vana).

Sistemde kullanılan su 1 numaralı girişten, önce 4 numara ile gösterilen jet loop biyoreaktöre dolar ve reaktörün altındaki boru hattını takip ederek 9 numaralı pompaya gelir. Sistemden gelen su ile birlikte 2 numaralı girişten sağlanan hava/gaz 4 numara ile gösterilen jet loop reaktördeki püskürtme başlığı ile reaktör içine püskürtülür. Püskürtülen hava su karışımı, çarpma levhasına çarparak, reaktör içerisinde emme tüpünde loop oluşmasını sağlar. Reaktör içerisinde devridaim yapan su reaktörün altındaki boru hattından 9 numaralı pompaya ulaşır. Pompaya gelen su ikiye ayrılır; su içeriğindeki redox, pH, ORP ve sıcaklık parametrelerini ölçmek için 8 numaralı sensör haznesine ve 7 numaralı su debimetresinden geçerek 6 numaralı soğutucuya gider. Soğutulan su, tekrar jet loop reaktöre giderek sistemin su döngüsünü tamamlar.



Şekil 3.2: Jet döngülü biyoreaktörde NO_x giderim sistemine ait fotoğraf.

3.2. Reaktörün O₂ ve NO için Hacimsel Kütle Transfer Performansının Belirlenmesi

Hacimsel kütle transfer katsayısı (K_{La}) Jet-döngülü bioreaktörün performansının belirlenmesinde oldukça önemli bir parametredir. Bu nedenle sistemde denitrifikasyon ile biyolojik NO giderim aşamasına geçilmeden önce hava (O₂) ve NO için reaktörün kütle transfer katsayısının belirlenmesi amaçlanmıştır. O₂ için K_{La} belirlenmesine yönelik bu deneylerde sistem N₂ ile sıyrılmış ve ardından çözünmüş oksijen probundan sistemdeki çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu mg/L cinsinden okunmuştur. Aşağıdaki eşitliklerden yola çıkarak da K_{La} hesaplamaları SPSS lineer olmayan regresyonla yapılmıştır.

$$\frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = e^{-K_L at} \quad (3.1)$$

$$C_t = C_s - (C_s - C_0)e^{-K_L at} \quad (3.2)$$

Burada t zaman, C_t t zamanında sistemdeki ÇO konsantrasyonu (mg/L), C_0 ise $t=0$ anındaki ÇO konsantrasyonudur.

3.3. Biyolojik Sistemin Devreye Alınması

Sistem Tuzla Evsel Atıksu Arıtma Tesisinden alınan çamurla aşılansarak devreye alınmıştır. Devreye alınması ile birlikte sistemin kararlı hale gelmesine dek geçen sürede düzenli aralıklarla $KOİ$, $MLSS$, NO_3^- ve NO_2^- miktarları belirlenmiştir. Sistemde $MLSS=5000$ mg/L seviyesine geldiğinde kontrollü deneylere başlanmıştır. Bu aşamada sisteme NO içeren gaz yüklemesi yapılmamaktadır.

Sistemin beslemesi başlangıçta aşağıdaki tabloda verilen içerikte yapılmıştır. Sonrasında denitrifikasyonun gerçekleşmesini sağlamak üzere sisteme NH_4Cl yerine KNO_3 verilmeye başlanmıştır. Sistem kararlı hale gelene kadar sisteme asetat, solüsyon A ve solüsyon B karışımı beslenmiştir. Bu dönemde sistemin çamur yaşı 20 gün tutularak sistemden günlük 1L çamur çekilmiştir. Sisteme günlük beslenen asetat ve diğer kimyasallar, 1 L musluk suyu içinde karıştırılarak reaktöre beslenmiştir. Etkin reaktör hacmi 20 L'dir. Reaktöre 1 L'lik 40 g sodyum asetat beslemesi yapıldığından teorik olarak $KOİ$ değeri 32000 mg/L olarak hesaplanmaktadır. Hazırlanan besleme sıvısındaki $KOİ$ değerleri 28.000-32,000 mg/l aralığında ölçülmüştür. Aşağıda 1 litre musluk suyu içinde hazırlanan besleme sıvısında kullanılan kimyasalların miktarları gösterilmiştir.

- CH_3COONa : 40 g
- *Sol A*
 - KH_2PO_4 : 4,96 g
 - K_2HPO_4 : 9,92 g
 - KNO_3 : 5,91 g
- *Sol B*
 - $MgSO_4.7H_2O$: 0,465 g

-FeSO₄.7H₂O: 0,0155 g

-ZnSO₄.7H₂O: 0,0155 g

-MnSO₄.H₂O: 0,01271 g

-CaCl₂.2H₂O: 0,08215 g

3.4. İşletme ve Besleme Şartları

Atıksu ile sistem devreye alındıktan sonra 5000 mg/L seviyelerinde bir MLSS konsantrasyonu çalışma kriteri olarak kabul edilmiştir. Bu dönemde sistem 10, 20, 40 gün ve sonsuz çamur yaşında olacak şekilde çalıştırılmıştır. Jet-loop reaktör için en uygun şartların çamur yaşının sonsuz olacak şekilde seçildiğinde elde edildiği tespit edilmiştir. Tablo 3.1’de sistemdeki MLSS değerleri, çamur yaşı ve besleme miktarları gösterilmiştir. Deneylede karbon kaynağı olarak asetat kullanılmıştır.

Modelleme çalışmalarının yapıldığı dönemde, çamur yaşı 15 gün olacak şekilde günlük 2 L çamur sistemden çekilmiş, 2 L besleme yapılmıştır. Toplam reaktör hacmi membran ünite ile birlikte 30 L olmuştur. Musluk suyundaki iz elementlerin yeterli olacağı düşünülerek, besleme suyuna bu dönemde iz elementler katılmamıştır. 2 L’lik besleme çözeltisinin içinde karıştırılan kimyasalların günlük miktarları aşağıda gösterilmiştir. Membran üniteden 2 L çamurun günlük çekilmesi yaklaşık 10 saat sürmüştür. Besleme çözeltisinin sisteme pompalanması, çekilen çamurun süresine göre ayarlanmıştır. NO giderim deneyi yapıldığı günler için sisteme nitrat beslemesi yapılmamış, diğer zamanlarda günde 15 g NaNO₃ verilmiştir. Bu dönemde beslemenin içeriği şöyledir: CH₃COONa: 40 g/gün (KOİ Eşleneği 14.400 mg/L), NH₄Cl: 14 g/gün.

Sürekli deneylerin yapıldığı dönemde KOİ değerini düşürmek için besleme suyuna eklenen günlük asetat miktarı haftada bir gün olacak şekilde değiştirilmiştir. Besleme çözeltisinin içinde karıştırılan kimyasalların günlük miktarları aşağıda gösterilmiştir. Reaktör hacmi 20 L olup sisteme günlük 1 L besleme çözeltisi verilip, 1 L çamur çekilmiştir. Besleme çözeltisinin içeriği aşağıdaki gibi olmuştur:

- CH₃COONa: 40 g/gün (KOİ Eşleneği: 28,800 mg/L)
- KH₂PO₄: 4,96 g
- K₂HPO₄: 9,92 g
- NH₄Cl: 14 g/gün

Tablo 3.1: Günlere karşı sistemde ölçülen MLSS değerleri ve hesaplanan çamur yaşı.

MLSS (mg/L)	Çamur yaşı (gün)	Besleme (L)
4620	20	1
3580	20	1
3740	10	2
3740	20	1
5860	10	2
3060	10	2
3360	20	1
4340	20	1
3340	20	1
2200	20	1
3040	20	1
2880	20	1
2800	20	1
3440	40	0,5
3320	40	0,5
3640	40	0,5
3060	40	0,5
3780	40	0,5
4080	20	1
4100	10	2
3680	20	1
NH4Cl yerine KNO3 beslenmeye başlandı		
3400	10	2
4260	10	2
2160	10	2
2740	10	2
3660	10	2
4420	40	0,5
5280	sonsuz	0,3
4820	sonsuz	0,3
4960	sonsuz	0,3
5160	sonsuz	0,3
5680	sonsuz	0,3
5520	sonsuz	0,3

3.5. İzlenen Parametreler ve Analiz Metodları

3.5.1. Sistemden Alınan Numune Analizleri

Şekil 3.1’de 5 numara ile gösterilen vanadan çekilen çamur numunelerinde günlük MLSS, KOİ, NO₃_N, NO₂_N ölçümleri yapılmıştır. Sisteme NO gazı beslemesi yapıldığı deneyler süresince periyodik numuneler alınarak deney süresince reaktördeki değişimler incelenmiştir. KOİ, NO₃_N ve NO₂_N analizleri için alınan çamur numuneleri, 1,5 mL’lik ependolf tüpler içine alınarak 10000 rpm’de 4°C’de 10 dak santrifüj edilmiş ve tüplerin üzerinde kalan sıvı kısım toplanarak analiz edilmiştir. MLSS ölçümünde filtrasyon metodu, (2540 D.), KOİ ölçümünde kapalı reflux titrimetrik metodu (5220 C.), NO₃_N (4500B. NO₃_N) ve NO₂_N (4500B. NO₂_N) ölçümlerinde spektrofotometrik metod kullanılmıştır [APHA, 2005]. NO₃_N ve NO₂_N ölçümleri sırasında organik girişim olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Belli aralıklarla sistemden alınan numunelerde partikül boyut dağılımı ve zeta potansiyeli Malvern Master Partikül Boyut Ölçer ile ölçülmüştür.

3.5.2. Aktivite Belirleme

Aktivite deneylerinde sistemden alınan çamurdaki mikroorganizmaların O₂ ve NO₃_N tüketim hızları ölçülmüştür.

O₂ tüketim hızı deneylerinde, reaktörden çekilen 1 L çamur bir gün boyunca havalandırılmıştır. Havalandırılmış çamura 0,28 g sodyum asetat beslenerek, çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki değişim izlenmiştir. Çamurdaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu 5 dak boyunca 5 saniyede bir kaydedilmiştir.

NO₃_N tüketim hızı deneylerinde, reaktörden çekilen 1 L çamur bir gün boyunca havalandırılmıştır. Havalandırılmış çamura 0,28 g Sodyum Asetat, 0,43 g potasyum nitrat ve 0,22 g amonyum klorür beslenerek, NO₃_N konsantrasyonu değişimi izlenmiştir. NO₃_N konsantrasyonlarını ölçmek üzere yarım saat boyunca 5 dakikada bir çamur numuneleri alınmıştır. Alınan çamur numuneleri 1,5 mL’lik ependolf tüpleri içinde 10000 rpm’de 4° C derecede 10 dakika santrifüj cihazında tutularak süzüntü kısmından ayrılmıştır. Numunelerdeki NO₃_N konsantrasyonları spektrofotometrik methodu ile belirlenmiştir.

3.5.3. Sürekli Online İzlenen Parametreler

Sisteme entegre edilen Hamilton Electrochemical model problemler ile pH, Çözünmüş Oksijen (ppm), Sıcaklık (C) ve ORP (mV) parametreleri online izlenmiştir. Sistemde problemlerin konumu, Şekil 3.1’de 8 numara ile gösterilmiştir.

3.5.4. Gaz Ölçümleri

Sisteme giren gazlar kütle akış kontrolörlerinden geçerek önce karışım odasına, daha sonra reaktöre beslenmiştir. Şekil 3.1’de 1 numara ile gösterilen akış kontrolörleri GFC-17_AALBOR6 model ve NO (0- 10 mL/dak), N₂ (0- 10 L/dak), O₂ (0- 500 mL/dak) akış aralıklarında çalışmaktadır. N₂ kütle akış kontrolörü kalibre edilerek Ar gazı için de kullanılmıştır. Sisteme giren gazda NO, O₂ ölçümleri için giren gaz, Şekil 3.1’de 2 numaralı karışım odasının çıkışından alınarak VarioPlus MRU Gaz Analiz Cihazı ile ölçülmüştür.

Sistemden çıkan gaz, Şekil 3.1’de 12 numara ile gösterilen borudan ilerlemektedir. Sistemden çıkan gazda NO, O₂, CO₂, N₂, NO₂, N₂O, CH₄ konsantrasyonları ölçülmüştür.

Sisteme NO gazı beslemesi yapıldığı deneyler süresince çıkış gazında NO, O₂, CO₂ konsantrasyonları 5 sn’lik periyotlarla VarioPlus MRU Gaz Analiz Cihazı ve Serinus 40 Ecotech NO/NO₂/NO_x ile ölçülmüştür.

Çıkış gazında N₂ konsantrasyon ölçümleri, Agilent Technology GC (Gaz Kromatograf) ve TCD (Termal İletkenlik Detektörü) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans akım argon ile sağlanmıştır. O₂ ve N₂ ölçümü için Agilent 19095P – MS0 katalog numaralı (30 m, 530 µm, 25 µm) Molecular Sieve 5A kolonu kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 50° C ile başlamış, ardından önce 30 °C/dak ile 100°C daha sonra 10 °C/dak ile 150 °C olacak şekilde bir fırın programı kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 150 °C, dedektör sıcaklığı 200°C, mod splitless olarak ayarlanmıştır. Kolondaki akış 8mL/dak’ya ayarlanarak toplam ölçüm süresi ise 11,67 dakika olmuştur.

Çıkış gazındaki N₂O, CO₂ ve CH₄ ölçümleri için 19095P – Q04 katalog numaralı (30 m, 530 µm, 40 µm) PlotQ kolonu kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 50° C’ ile başlamış, 6 dakika sonra 20°C/dak ile 120 °C olacak şekilde bir fırın programıyla çalışılmıştır. Enjektör sıcaklığı 100 °C, dedektör sıcaklığı 250°C, mod

split olarak ayarlanmıştır. Kolonda akış 12,9 mL/dak olup toplam ölçüm süresi 14,5 dakikadır.

3.5.5. Tür Teşhisi

Sistemdeki çamur örneğinden 10^{-7} ye kadar salin solusyonunda yapılan seri seyreltmelerden Nutrient Agara üzerine yapılan ekimler sonucunda oluşan koloniler incelenmiş ve farklı morfolojilere sahip olan kolonilerin 16 SrDNA dizi analizleri yaptırılmıştır. Dizileme sonucunda elde edilen 16 SrRNA genlerine ait diziler NCBI gen bankasındaki gen dizileri ile BLAST programı kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu analizler hizmet alımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.6. Teorik NO_x Gideriminin İncelenmesi ve Modellenmesi

Gaz arıtımı için kullanılan sistemde biyoreaktör içine yerleştirilmiş olan jet havalandırma sistemi gaz ile sıvı/biyokütle karışımını sağlamaktadır. Dolayısı ile biyoreaktöre gaz transferi jet loop özelliğine sahip sistem ile sağlanmaktadır.

Biyolojik reaktörde gerçekleştirilen gaz transferi Henri Kanunu dikkate alınarak hesaplanmıştır. Reaktör içindeki NO₂, NO, N₂O ve N₂ gazlarının Henri sabitleri boyutsuz hale getirilerek (Eşitlik 3.3) gaz ve sıvı fazındaki gaz transfer fonksiyonları herbir gaz için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Gazın kısmi basınca bağlı çözünürlük ifadeleri Eşitlik 3.4’de verilen fonksiyonla gerçekleştirilmiştir.

$$k_{He} = \frac{K_H}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

$$P_i = k_{He} \cdot C_i \quad (3.4)$$

- P_i : Gazın kısmi basıncı (atm)
- C_i : Gazın sıvıdaki konsantrasyonu (mg/L)
- k_H : Henri Sabiti (atm-L/mol)
- k_{He} : Birimsiz Henri Sabiti (-)
- R : Evrensel Gaz Sabiti (0.0820578) Latm/Kmol
- T : Proses Sıcaklığı (Kelvin)

Tablo 3.2: Azot ve azotlu bileşiklere ait Henry sabitleri.

Komponent	K _H
NO ₂	0.01200
NO	0.00190
N ₂ O	0.02500
N ₂	0.00061

Gazın sıvı içinden geçirilmesi ile gaz formundaki azot bileşiklerinin sıvı faza transferi aşağıdaki ifade ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.5)

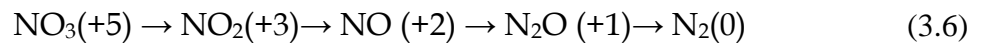
$$\frac{dC_i}{dt} = k_L a_i \cdot (C_i - C) \quad (3.5)$$

Buna göre denklemde;

- $k_L a$: Hacimsel gaz transfer katsayısı (1/zaman)
- C_i : Gaz doygunluk konsantrasyonu (mg/L)
- C : Anlık gaz konsantrasyonu (mg/L) olarak ifade edilmektedir.

• Biyolojik Proses Modeli

Biyoteknolojide oksitlenmiş formdaki azot, organik karbon varlığında elektron alıcısı görevi görmekte ve heterotrofik denitrifikasyon ile azot gazına kadar çevrilebilmektedir. Denitrifikasyonu gerçekleştiren heterotrofik bakteriler, azotu son oksidasyon kademesi olan nitrattan (NO₃) inert azot gazına (N₂) çevirebilmektedir (Tepkime I). Fakültatif heterotrofik bakteriler nitrat, nitrit redüktaz gibi enzimler yardımıyla aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirebilmektedir. Heterotrofik biyokütle oksijenin yokluğunda sırası ile nitrat (NO₃) redüktaz, nitrit (NO₂) redüktaz, nitrik oksit (NO) redüktaz enzimlerini kullanarak oksitlenmiş azot formlarını azot (N₂) gazına çevirmektedir. Parantez içinde verilen rakamlar azotun oksidasyon basamağını göstermektedir.



Son yıllarda çok bileşenli aktif çamur modelleri azot giderim mekanizmalarının anlaşılmasını sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [Henze et al., 2000].

Özellikle atıksu arıtma tesislerinin işletilmesinde nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinden kaynaklanan azot oksit emisyonları da gerek sistem seçimi gerekse proses kontrol açısından önem kazanmaya başlamıştır. Sonuçta, aktif çamur sistemlerinde ara ürün olarak azot oksit formlarının da dahil edildiği aktif çamur modelleri oluşturulmuş ve gerçek koşullarda test edilmiştir [Wild et al., 1995; Hiatt ve Grady, 2008a,b]. Bu çalışmada, nitratın azot gazına kadar denitrifikasyonu için aktif çamur modeli oluşturulmuş ve NO gazının denitrifikasyonu model matrisine eklenmiştir (Tablo 3.3).

Model ile gaz fazı içinde bulunan kirletici NO gazının aktif çamur içinden geçirilmesi durumunda denitrifikasyon veriminin simülasyonu gerçekleştirilebilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan matematik model birden fazla azot fraksiyonunu içeren aktif çamur modeli Hiatt ve Grady [Hiatt ve Grady, 2008b]'den adapte edilmiştir. Denitrifikasyon kademeleri NO₃'te başlayarak N₂ gazında kadar denklem 1'de verilen düzende oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda giriş gazında oksijen olmadığı için aşağıdaki prosesler modele dahil edilmemiştir: (1) aerobik heterotrofik ve ototrofik çoğalma prosesi; (2) Aerobik heterotrofik ve ototrofik ölüm, (3) Azot oksitin oksidasyonu ($NO + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow NO_2$) ve (4) Nitröz asidin oksijenle reaksiyonu ($2 \cdot HNO + O_2 \rightarrow N_2O_5 + H_2O$).

Kavramsal yaklaşımda belirttiği şekilde gazlara ait kütle transferi ve biyolojik proseslerin simülasyonu AQUASIM [Reichert et al., 1998] programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.3: Biyolojik prosesler için model matrisi.

Proses	S _{O2}	S _S	S _{NO3}	S _{NO2}	S _{NO}	S _{N2O}	S _{N2}	S _{NH}	X _H	X _S	X _P	X _A	Hız İfadesi
Nitrifikasyon	$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$							$-\frac{1}{Y_A} - i_{NBM}$				1	$\mu_{mO_2} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_H$
Aerobik Het. Çoğalma	$-\frac{1 - Y_H}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$						$-i_{NBM}$	1				$\mu_{mO_2} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_H$
Denitrifikasyon-NO ₃			-A	A				$-i_{NBM}$	1				$n_{NO_3} \mu_{ANX} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} X_H$
Denitrifikasyon-NO ₂				-B	B			$-i_{NBM}$	1				$n_{NO_2} \mu_{ANX} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} X_H$
Denitrifikasyon-NO					-B	B		$-i_{NBM}$	1				$n_{NO} \mu_{ANX} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} X_H$
Denitrifikasyon-N ₂ O						-B	B	$-i_{NBM}$	1				$n_{N_2O} \mu_{ANX} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{N_2O}}{K_{N_2O} + S_{N_2O}} X_H$
İçsel Het. Solunum								i_{NBM}	-1	1-f _{EX}	f _{EX}		$b_H X_H$
İçsel Oto. Solunum								i_{NBM}		1-f _{EX}	f _{EX}	-1	$b_A X_A$

$$A : \frac{1 - Y_H}{1.717 Y_H} \quad B : \frac{1 - Y_H}{0.571 Y_H}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması TÜBİTAK ÇAYDAG grubu tarafından desteklenmiş olan 110Y031 nolu “Azot Oksitlerin Jet-Loop Biyoreaktörde Kimyasal ve Biyokimyasal Arıtımının İncelenmesi” adlı projenin çıktılarında elde edilmiş sonuçların modellenmesi üzerinedir. Bu konunun deneysel çalışmaları Doç.Dr. Pınar Ergenekon danışmanlığında Nalan İlhan tarafından yapılmış olup elde edilen deneysel veriler modellenmiştir.

4.1. Jet-BioDeNO_x Prosesinde Kullanılan Biyokütlenin İncelenmesi

4.1.1. Aktivite Testlerinin Sonuçları

Jet-BioDeNO_x prosesinde kullanılan biyokütlenin genel karakteristiklerinin belirlenebilmesi açısından ilgili parametreleri incelenmiş, O₂ ve NO₃ (N olarak) tüketim hızları Tablo 4.1’de verilmiştir. Sistemin O₂ tüketim hızı 21,7 ile 27,82 mg/L/sa arasında NO₃ tüketim hızı 3,3 ile 4,2 mg/L/sa arasındadır.

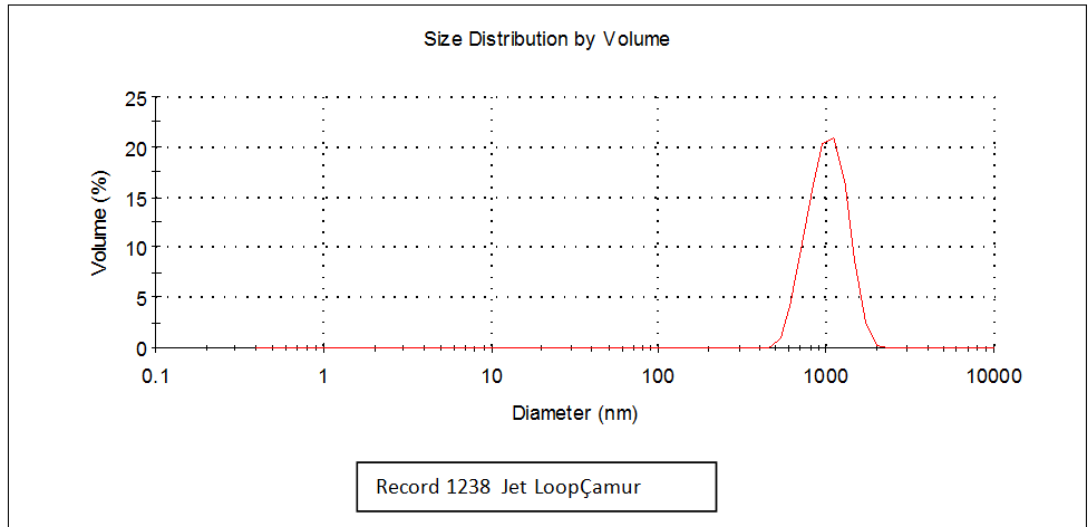
Tablo 4.1: Aktivite testlerine göre hesaplanan oksijen ve nitrat tüketim hızları.

Tarih	O ₂ Tüketim Hızı (mg/L/sa)	NO ₃ _N Tüketim Hızı (mg/L/sa)	MLSS (mg/L)
22.10.2012	27,82	3,34	3540
12.11.2012	21,7	4,2	7920

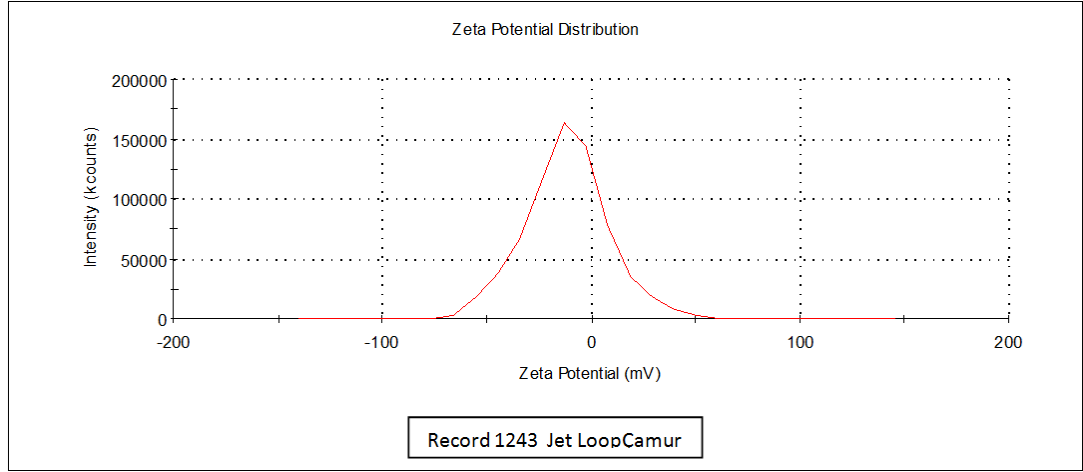
4.1.2. Partikül Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyeli

Partikül boyut dağılımı ve zeta potansiyeli Malvern Master Partikül Boyut Ölçer ile ölçülmüştür. Sistemden 10.05.2012 tarihinde alınan numunenin ölçümleri aşağıdaki şekillerde görülebilir. Partikül dağılımının ortalama çapı 1000 nm civarında olup zeta potansiyel dağılım aralığı ± 60 mV olarak ölçülmüştür. Şekilde 4.1’den görüldüğü gibi jet loop reaktördeki mikroorganizmanın boyutu klasik aktif çamurdaki mikroorganizmaların boyutuna göre 50–100 kat daha küçüktür. Bunun

temel nedeni, jet hızından dolayı mikroorganizma floklarının parçalanması ve dağılmasıdır. Bu olay biyokütle ayrılmasında negatif bir etkiye sahip olsa da biyokütlenin yüzey alanının artmasıyla NO_x gideriminde pozitif bir etki sağlamıştır. Jet-BioDeNO_x prosesi literatürde yer alan klasik BioDeNO_x sistemleriyle kıyaslandığında NO_x gideriminde kelat kullanımına ihtiyaç duyulmaksızın yüksek giderim oranlarına ulaşılmasının bir nedeni de partikül boyutunun küçülmesidir. Şekil 4.2’den görüldüğü gibi jet-loop biyoreaktördeki biyokütlenin zeta potansiyeli ± 60 mV aralığında değişim göstermiştir. Bilindiği gibi bakterilerin yüzey yükleri salgıladıkları ekzopolimerik maddelere bağlı olmakla birlikte genellikle negatiftir. Jet-BioDeNO_x prosesinde zeta potansiyeli pH’a bağlı olarak (alkali koşullar) ekzopolimerik maddelerde bulunan karboksilik, sülfat ve fosfat gibi iyonlaşabilen grupların yanı sıra protein gibi amfoter yapılardan dolayı negatif ve pozitif bölgede değişiklik göstermiştir.



Şekil 4.1: 10.05.2012’de alınan reaktör numunesindeki partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.2: 10.05.2012’de alınan reaktör numunesindeki zeta potansiyeli dağılımı.

4.1.3. Tür Teşhisi

Birçok mikroorganizma türünün (Pseudomonas, Paracoccus, Bacillus, Thiobacillus gibi) anaerobik koşullarda denitrifikasyon yapabildiği bilinmektedir [Constantine, 1996]. Jet-BioDeNO_x prosesinde yüksek NO giderimi sağlayan ve jet reaktörün dinamik koşullarına uyum sağlayan denitrifikasyon türlerinin neler olduğunu incelemek üzere tür teşhisi analizi yaptırılmıştır. Sistemden alınan çamur örneklerinden izole edilen 9 türe ait filogenetik benzerlik sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tabloda verilen konsorsiyumun denitrifikasyon yapabilen türler olup olmadığı yayınlanmış çalışmalar taranarak belirlenmeye çalışılmıştır. Mikrobiyal türler her indirgenme basamağında farklı bir indirgeyici enzim ile denitrifikasyonu gerçekleştirmektedirler: (NO₃⁻ → NO₂⁻, nitrate reduktaz; NO₂⁻ → NO, ya sitokrom *cd*₁- veya bakırlı nitrit reduktaz; NO → N₂O, sitokrom *bc*’li nitrik oksit reduktaz ve N₂O → N₂, Bakırlı diazot oksit reduktaz). Bazı türler sadece belli bir basamağa ait enzimleri taşıırken bazıları birden fazla basamakta kullanılan enzimlere sahip olabilir.

Alcaligenes faecalis genellikle atıksuda bulunduğu ve yüksek miktarlarda N₂O ara ürünü oluşturduğu bilinmektedir [Otte et al., 1996]. *Alcaligenes faecalis* son zamanlarda hem hetotrofik nitifikasyon hem de aerobik denitrifikasyon yapabildiği için geleneksel atık su arıtım proseslerinde potansiyel mikroorganizma olarak çok sayıda çalışmada incelenmiştir [Joo et al., 2005]. Oksijeni tolere edebilmesi, Jet-BioDeNO_x sisteminde denitrifikasyon prosesinin oksijen varlığında sekteye

uğramaması açısından önemlidir. *Staphylococcus hominis*'in ise nitratı azot gazına çevirdiği ve kesikli sistemde maksimum spesifik büyüme hızının 0.06 sa^{-1} olduğu rapor edilmiştir [Constantine, 1996]. Diğer bir çalışmada tekstil atık suyundan izole edilen *Staphylococcus epidermisin* de nitratlı bileşikleri N_2 gazına indirgediği ve bu nedenle gerçek bir denitrifikasyon bakterisi olduğu belirtilmiştir [Harbi, 2010].

Corynebacterium glutamicum, Gram pozitif bir bakteri olup fakültatif anaerob olduğu son yıllarda yapılan bir çalışmada gösterilmiştir [Nishimura et al., 2007]. Bu çalışmada *C. glutamicum*'un nitratı nitrite indirgediği gösterilmiştir. Sistemimizde nitrat beslemesi aralıklarla yapıldığından bir tür olarak karşımıza çıkmış olabilir. Söz konusu çalışmada *C. glutamicum*'un nitratı nitrite indirgediği ancak nitrit konsantrasyonunda herhangi bir değişimin gözlemlenmediği belirtilmiştir.

1954 yılında yayınlanan bir çalışmada *Proteus vulgaris* için de moleküler hidrojen ile nitratı nitrite indirgediği rapor edilmekle beraber [Krasna ve D. Rittenberg, 1954] bu türün azot bileşiklerini organik olmayan formlara dönüştürdüğü belirtilmiştir. Başka bir deyişle *P. Vulgaris* nitratları elementer azota değil, amonyağa çevirdiği belirtilmiştir [Valentukeviciene et al., 2009].

Mikrobiyal tür çeşitliliği reaktörün kesikli olarak işletildiği ve MLSS, KO_2 , pH ve ORP değerinin sırasıyla 5440 mg/L, 2070 mg/L, 9,84 ve -420 mV olduğu zamanda alınan numune için gerçekleştirilmiştir. Mikrobiyal konsorsiyumun zamanla ve farklı sistem parametreleri ayrıca incelenmesi ileriki çalışmalarda hedeflenebilir. Örneğin BioDeNO_x reaktörlerinde mikrobiyal konsorsiyumun zaman, sıcaklık ve gaz içeriği ile değiştiği gösterilmiştir [Kumaraswamy et al., 2005]. Bu çalışmada bulunan türler kelat ilave edilen BioDeNO_x sistemindeki mikrobiyal konsorsiyumdan çok daha farklı olduğu görülmektedir. O çalışmalarda sıcaklığın 50-55° C ve farklı hidrodinamik koşulların olması ile Fe(II)EDTA²⁻ oksidasyonunun biyolojik türlerdeki çeşitliliği etkilemesi muhtemeldir.

Burada rapor edilen türler biyolojik hava kirliliği kontrolünün gerçekleştirilmesinde etkili bir konsorsiyum oluşturmuşlardır. Söz konusu konsorsiyum jet-loop biyoreaktörün farklı hidrodinamik koşullarına adapte olmuştur. Ulaşılan MLSS ve NO_x giderim verimleri dikkate alındığında konsorsiyumun spesifik üreme hızlarının yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4.2: İzole edilen bakteri türleri.

Numune No	Çamurdan izole edilen bakteri türleri	Benzerlik Oranı (%)
N1	<i>P. vulgaris</i> <i>P. penerri</i> ve <i>vulgaris</i>	99
N2	<i>Proteus penerri</i> <i>P. vulgaris</i>	99
N3	<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>A. Faecalis</i>	99
N4	<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>A. Aquaticus</i>	99
N5	<i>Staphylococcus hominis</i>	99
N6	<i>Staphylococcus haemolyticus</i> <i>S.h.</i> ve <i>S.epidermis</i>	99
N7	<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>aquatilis</i>	99
N8	<i>Corynobacterium glutamicum</i>	98

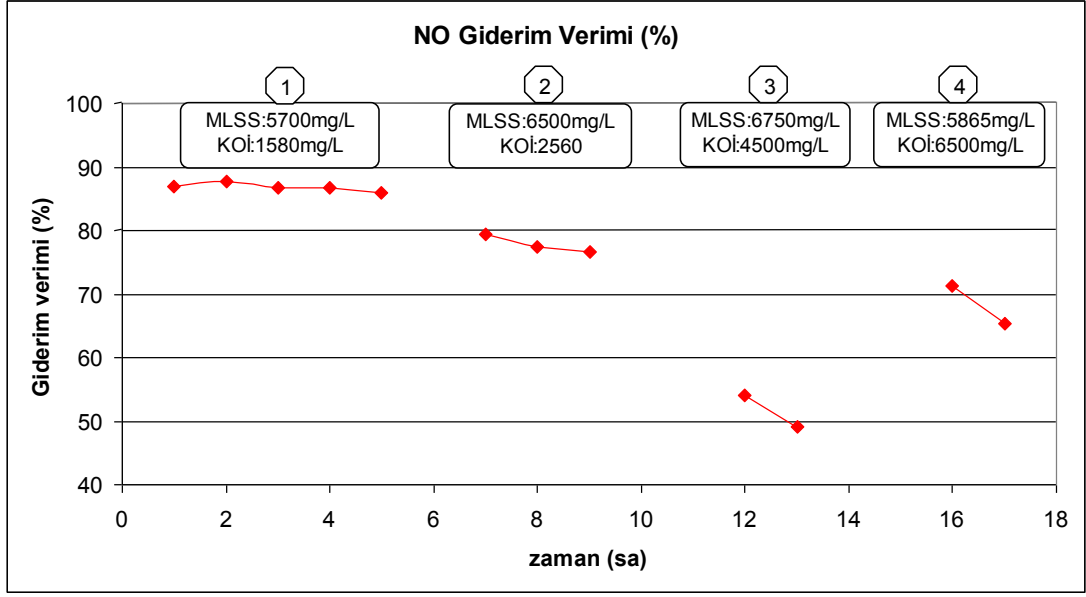
İlk defa bu proje kapsamında BioDeNO_x prosesleri için 16SRNA düzeyinde bir tür teşhisi uygulaması ile denitrifikasyon yapan türler aydınlatılmıştır. Elde edilen türler ortalama 20-22 °C sıcaklıkta yüksek NO_x giderimi gerçekleştirmişlerdir. Bu sıcaklıklar NO gazının çözünürlüğü açısından istenilen düzeyde olup reaktörde elde edilen mikroorganizma konsorsuyumun önemini artırmaktadır.

4.2. Jet-BioDeNO_x Sisteminin Sürekli Modda İşletilmesi

Jet-BioDeNO_x prosesi argon balansında 350 ppm NO gazı verilerek sürekli modda işletilmiştir. Bu dönemde pH 10'un altında kalacak şekilde ayarlanmıştır. Çıkış gazındaki NO sürekli olarak ölçülmüştür. Belli aralıklarla biyoreaktörden alınan çamur numunelerinde de MLSS ve KOİ ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.3'ten Jet-BioDeNO_x prosesinde sürekli mod NO giderim profili izlenebilir. Sistemin sürekli işletim modunda çalıştırıldığında sabit 350 ppm NO başlangıç konsantrasyonları için %87'lik giderim verimlerine ulaşılmaktadır.

Sistemin sürekli besleme ile çalıştırıldığı genel sistem koşullarında, şekilde 1 numara ile gösterilen NO giderim verimi sonuçları gözlenmiştir. Şekilde 2 numara ile gösterilen kısımdaki verimler, reaktördeki pH' ın 7,65 değerine düştüğünde gözlenmiştir. Reaktör kapağında oluşan kaçak nedeniyle sistemdeki ÇO konsantrasyonu yükseldiği zaman, sistemdeki ORP değeri yükselmiştir. 3 numara ile gösterilen verimler, ORP değerinin -50mV olduğunda elde edilmiştir. Reaktörün kapağının sızdırmazlığı sağlandıktan ve sistem genel çalışma koşullarına ulaştığı zaman (4 numaralı kısım) sistem verimi yeniden yükselmeye başlamıştır.



Şekil 4.3: Sürekli modda işletilen sistemde zamana karşı NO giderim profili.

Sistemin sürekli modda işletimi süresinde su debisi $1,8 \text{ m}^3/\text{sa}$, gaz debisi $2 \text{ L}/\text{dak}$ ($0,12 \text{ m}^3/\text{sa}$) olarak sabit tutulmuştur. Bu süreçte gazın reaktörde kalış süresi (HRT) hesabı için önce reaktördeki ortalama katı madde miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde $5000 \text{ mg}/\text{L}$ MLSS konsantrasyonu için sistemdeki katı miktarı $17,5 \text{ L}$ reaktör işlevsel hacmi göz önüne alındığında $87,5 \text{ gr}$ 'dır. Katı maddenin $1,2 \text{ gr}/\text{cm}^3$ yoğunluğa sahip olduğu varsayımıyla toplam katı madde hacmi $87,5/1,2 = 73 \text{ ml}$ 'dir. Reaktör hacmi olan $17,5 \text{ L}$ 'ye kıyasla çok küçük bir hacim olduğundan HRT hesabında katı madde miktarı ihmal edilmiştir. HRT toplam işlevsel reaktör hacminin gaz debisinin bölünerek hesaplandığında sürekli denemeler için bu süre $8,75$ dakikadır.

Reaktörde meydana gelen bazı kaçaklar ve ölçüm sistemindeki arızalar nedeniyle sistemin uzun süreli denemeleri daha kısa bir süre için gerçekleştirilebilmiştir. Bu kısa süreçte sistemin sürekli işletilmesinin mümkün olacağını sinyalleri alınmıştır. Patent başvurusu yapılmış olan sistemin pilot ölçeğe geçerek gerçek atık gazla çalıştırılmasını hedefleyen yeni çalışmalarda öncelikle sistemin daha uzun süreli sürekli modda çalıştırılması planlanmalıdır.

4.3. Jet-BioDeNO_x Prosesinde NO_x Gideriminin Modellenmesi ve Simülasyon Sonuçları

Jet-BioDeNO_x sisteminin NO giderim kinetiği detayları 3.6 başlığı altında verilen modelle araştırılmıştır. NO_x gazlarının biyolojik sistemde giderimi ilk kez bu proje kapsamında modellenmiş bulunmaktadır. Model yaklaşımı AQUASIM modeli kullanılarak elde edilmiştir. Bu yaklaşım çerçevesinde normal işletim koşulları dikkate alınmıştır. Böylece Jet-BioDeNO_x gerçek sistemlere uygulanabilme noktasında gerekli ölçek büyütme ve sınır koşulların belirlenmesi çalışmaları için önemli bir altyapı sağlanmıştır. Proje grubumuz, söz konusu prosesin endüstriyel ölçekte üretilebilmesi ve takdimi için bir patent başvurusu hazırlığı içindedir. Uygulanan model sistemin performansını değerlendirme kapasitesine sahip önemli bir araç olarak tasarlanmıştır.

Sistemin modellenmesinde giriş NO konsantrasyonu yüksek olan deneylerdeki (NO:1100 ppm) veriler kullanılmıştır. Daha sonra sistemin simülasyonu gerçekleştirilerek ölçülen N₂ ve NO gazları model sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sistemin modellenmesi ve simülasyonunda kullanılan deneylerdeki reaktör işletme şartları Tablo 4.3'te özetlenmiştir.

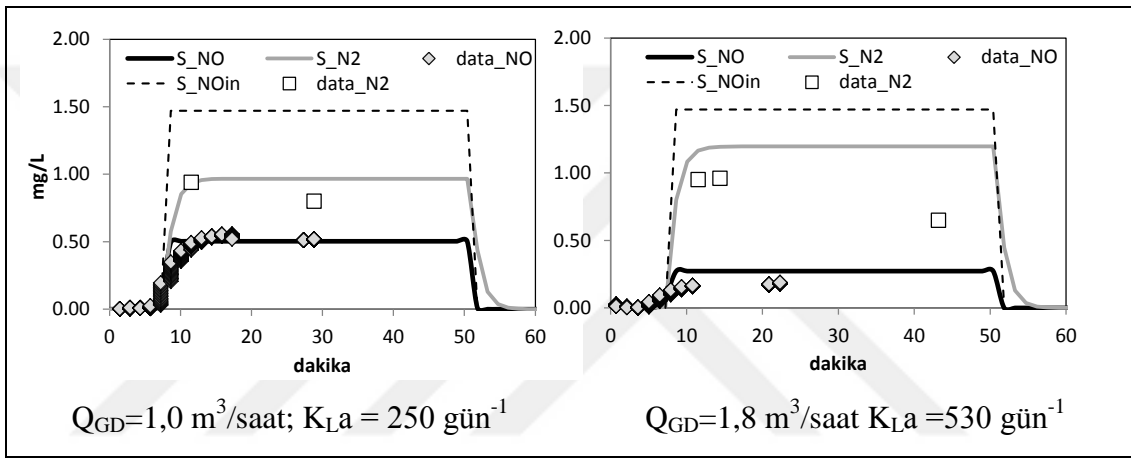
Tablo 4.3: Jet-BioDeNO_x sisteminin modelleme ve simülasyonunda kullanılan deney sonuçları.

Deney	MLSS (mg/L)	Q _{GD} (m ³ /saat)	Gaz/Geridevir	NO (ppm) Giriş	NO (ppm) Çıkış	Verim (%)
1	3000	1,0	0,12	550	427	23
3*	2640	1,0	0,12	1100	820	25
2	3000	1,8	0,07	550	175	70
4*	2400	1,8	0,07	1100	413	65

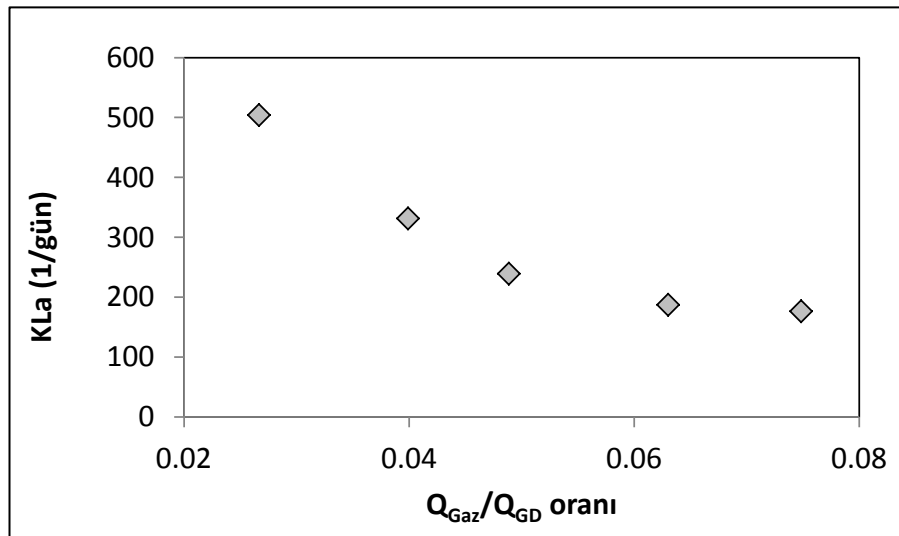
*modellemede kullanılan deneyler

Proses simülasyonu için biyokimyasal reaksiyonları ve kütle transferini tanımlayan dinamik model simülasyonu gerçekleştirilerek, sistem gerçek koşullardaki gibi denge durumuna kadar çalıştırılmıştır. Aktif Çamur Modeli No 1. modifiye edilerek (1) azotun kademeli olarak denitrifikasyona ait hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca hava ve su arasındaki kütle transferi gazlar için birimsiz Henry Sabitleri (K_H) ve hacimsel transfer katsayıları (K_{LA}) ile tarif edilerek modelin hava

ile sıvı arasındaki kütle transferi eş zamanlı olarak hesaplanmıştır. Modelde tüm azotlu bileşik konsantrasyonları litre başına mg N cinsinden hesaplanarak girilmiştir. Oluşturulan matematik model sonuçları reaktör işletme koşulları ile karşılaştırılmıştır. Denge durumu için 1100 ppm giriş azot oksit konsantrasyonuna karşı elde edilen ölçüm değeri ve simülasyon sonucu Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Modelin NO gazı çıkış konsantrasyonlarını yansıttığı görülmektedir. JetLoop sistemi için Şekil 4.5'te gaz ve geridevir oranlarına (Q_{Gaz}/Q_{GD}) göre oksijen için ölçülen K_{La} parametresinin değişimini gösterilmektedir. Simülasyonda tüm gazların aynı K_{La} değerine sahip olduğu kabul edilerek simülasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4: Sistemin dinamik simülasyonu (Giriş NO: 1100 ppm; 1,47 mgN/L).



Şekil 4.5: Gaz/Geri devir oranına göre K_{La} 'nın değişimi.

Gaz ve geri devir debilerinin oranı azaldıkça $K_L a$ değerleri artmaktadır. Bu denemelerdeki şartlarda Jet-BioDeNO_x biyoreaktörü sentetik olarak hazırlanan baca gazındaki NO'nun giderimini %70 oranında sağlamıştır. Kullanılan aktif çamur modeli, farklı transfer verimlerinde NO giderim verimini hesaplayabilmiştir. NO'nun gideriminde en etkili faktörün gazın sıvı faza transferi olduğu anlaşılmaktadır. Daha etkin transferi sağlamak üzere daha düşük Q_{Gaz}/Q_{GD} oranları verimi artıracaktır.

4.4. Jet-BioDeNO_x Prosesinin Kıyaslanması

BioDeNO_x sistemini Jet-BioDeNO_x ile kıyasladığımızda maliyet açısından en büyük farkın kimyasal madde (Fe(II)EDTA⁻ kelat yapıcı ajan) uygulamasından kaynaklanmaktadır. Proseste kullanılan Fe(II)EDTA zamanla bozunmakta ve sisteme yeniden eklenmesi gerekmektedir. Santiago ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada Fe-EDTA kompleksinin 25 günlük reaktör işletim süresinde bozularak EDTA'nın mikroorganizmalar tarafından azot ve karbon kaynağı olarak kullanıldığı rapor edilmiştir [Santiago et al., 2010]. Bu sonuca göre BioDeNO_x sistemlerinde reaktöre sürekli olarak EDTA ilave edilmesi gerekmektedir. Ayrıca uygulama iki ayrı reaktör kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu da maliyeti artırıcı bir diğer faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

Jet-BioDeNO_x sistemi 20-22° C sıcaklıklarda klasik BioDeNO_x sistemine göre daha yüksek bir giderimi kelat yapıcı madde ilavesi olmadan başarmıştır. Nitrik asit üretiminde adsorpsiyon kuleleri çıkış sıcaklıklarının düşük olduğu göz önüne alındığında jet-BioDeNO_x sistemin, özellikle proses emisyonları için klasik BioDeNO_x sistemine kıyasla çok daha uygun olduğu söylenebilir. Baca gazlarındaki daha yüksek sıcaklıklardaki NO_x gazının kontrolü için jet sistemde sıcaklıkla düşen verimin farklı HRT değerlerinde ve yüksek sıcaklıklarda denenmesi ile yanma gazları açısından iki sistemin daha doğru bir karşılaştırılması yapılabilecektir. Bu çalışma gerçek NO içeren atık gaz için (gaz üreten atık su arıtma sistemleri bir pilot tesisin kurulması için en avantajlı kurum olduğu düşünülmektedir) kullanılabilen pilot ölçekte bir Jet-BioDeNO_x sisteminin denenmesi ile incelenebilir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Mevcut BioDeNO_x araştırmalarından farklı olarak Jet-BioDeNO_x prosesi ile kelat yapıcı kimyasal (Fe(II)EDTA) kullanımına gerek kalmadan NO_x giderilmektedir.

ORP değerlerinin takibi sistemdeki NO verimi hakkında önemli ipuçları veren gösterge bir parametre sistem performansını değerlendirmede kullanılabilir. Bu çalışma kapsamında yapılan denemelerde pH 8-10 aralığında ORP'nin -450 mV'daki değerleri sistemin doğru işlediğinin göstergesi olarak kabul edilebilir.

pH değeri 9'dan 7'nin altına düşürülmüş ancak NO giderimine olumlu bir katkısı olmadığı tespit edilmiştir. Özellikle sistemin sürekli işletilmesi durumunda H⁺ iyonu tüketen denitrifikasyon tepkimelerini sekteye uğratmamak için pH artışının kontrol edilmesi gerektiği göz önüne alınmalıdır.

Sistemin 5000 mg/L MLSS içeriğinde 1,8 m³/sa geri devir debisiyle çalıştırılması yüksek NO giderimini sağlayan şartlar olmaktadır. Sistemin bu şartlarda sürekli çalıştırılmasında (sistem bağlantıları ve gaz akışı sorunsuz olduğu durumlar için) %90'lara varan NO giderim verimi elde edilmiştir.

Sistem, model parametrelerinin tamamının sürekli modda izlenmesine olanak sağlayacak bir tasarıma sahiptir.

Jet-loopun hidrodinamik koşulları biyokütleyi sistem içerisinde homojen olarak dağıtmakta bu da jet reaktörlerin kütle transfer özelliklerini belirleyen önemli koşullardan biridir.

Nitrik asit üretiminde adsorpsiyon kuleleri çıkış sıcaklıklarının düşük olduğu göz önüne alındığında Jet-BioDeNO_x sistemin, özellikle proses emisyonları için klasik BioDeNO_x sistemine kıyasla çok daha uygun olduğu söylenebilir. Baca gazlarındaki daha yüksek sıcaklıklardaki NO_x gazının kontrolü içinse jet sistem performansının farklı HRT değerlerinde ve yüksek sıcaklıklarda incelenerek sistemin, klasik BioDeNO_x ile daha doğru bir karşılaştırılması yapılabilir.

NO_x gazlarının biyolojik sistemde giderimi ilk kez bu tez kapsamında modellenmiş bulunmaktadır. Model yaklaşımı AQUASIM modeli kullanılarak elde edilmiştir. Böylece Jet-BioDeNO_x gerçek sistemlere uygulanabilme noktasında gerekli ölçek büyültme ve sınır koşulların belirlenmesi çalışmaları için önemli bir

altyapı sağlanmıştır. Uygulanan model sistemin performansını değerlendirme kapasitesine sahip önemli bir araç olarak tasarlanmıştır.

- Bu çalışmada kullanılan matematik model birden fazla azot fraksiyonunu içeren aktif çamur modelinden adapte edilmiştir.
- Denitrifikasyon kademeleri NO_3^- 'te başlayarak N_2 gazında kadar aşağıdaki tepkimeye göre oluşturulmuştur:
$$\text{NO}_3^-(+5) \rightarrow \text{NO}_2^-(+3) \rightarrow \text{NO} (+2) \rightarrow \text{N}_2\text{O} (+1) \rightarrow \text{N}_2(0)$$
- Deneysel çalışmalarda giriş gazında oksijen olmadığı için aşağıdaki prosesler modele dahil edilmemiştir: (1) aerobik heterotrofik ve ototrofik çoğalma prosesi; (2) Aerobik heterotrofik ve ototrofik ölüm, (3) Azot oksitinin oksidasyonu ($\text{NO} + 1/2 \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$) ve (4) Nitroz asidin oksijenle reaksiyonu ($2 \cdot \text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$).
- Modelle hesaplanan çıkış NO gazı konsantrasyonları deneylerde ölçülen çıkış konsantrasyonlarıyla örtüşmektedir.
- Model simülasyonlarına göre gaz ve geri devir debilerinin oranı azaldıkça K_{La} değerleri artmaktadır.
- Kullanılan aktif çamur modeli, farklı transfer verimlerinde NO giderim verimini hesaplayabilmiştir.
- NO'nun gideriminde en etkili faktörün gazın sıvı faza transferi olduğu anlaşılmaktadır. Daha etkin transferi sağlamak üzere daha düşük $Q_{\text{Gaz}}/Q_{\text{GD}}$ oranları verimi artıracaktır.
- Jet-loop biyoreaktörün gazın sıvı faza transferi, jet reaktörün tasarım parametreleri daha yüksek K_{La} değerleri elde edilecek şekilde (püskürtme gözenek (nozzle) çapı, çarpma yüzeyi vd.) ayarlanarak daha da artırılabilir

Sistemden alınan çamur örneklerinin partikül dağılımının ortalama çapı 1000 nm civarında olup zeta potansiyel dağılım aralığı ± 60 mV olarak ölçülmüştür. Jet loop reaktördeki mikroorganizmanın boyutu klasik aktif çamurdaki mikroorganizmaların boyutuna göre 50–100 kat daha küçük olup biyokütlenin yüzey alanının artmasına neden olarak NO_x gideriminde pozitif bir etki sağlamıştır. Jet-BioDe NO_x prosesinde zeta potansiyeli pH'a bağlı olarak (alkali koşullar) ekzopolimerik maddelerde bulunan karboksilik, sülfat ve fosfat gibi iyonlaşabilen

grupların yanı sıra protein gibi amfoter yapılardan dolayı negatif ve pozitif bölgede değişiklik göstermiştir.

Jet-BioDeNO_x gerçek sistemlere uygulanması durumunda, reaktör hidrodinamik koşulları nedeniyle daha farklı bir yapıya sahip bu tip çamurun süzme işleminin modüler membranlar kullanılarak yapılması önerilmektedir. Böylelikle çamur süzme için kullanılan membran tutucunun konulup çıkarılmasında sorunlar ortadan kaldırılarak ünitenin tıkanması engellenecektir.

Tez kapsamında BioDeNO_x prosesleri için 16SRNA düzeyinde bir tür teşhisi uygulaması ile denitrifikasyon yapan türler aydınlatılmıştır. Teşhis edilen türler aşağıda verilmiştir:

- *Proteusvulgaris P. penneri*
- *Alcaligenes faecalis, A. Faecalis*
- *Alcaligenes faecalis, A. Aquaticus*
- *Staphylococcus hominis*
- *Staphylococcus haemolyticus S.h. ve S.epidermis*
- *Alcaligenes faecalis, aquatilis*
- *Corynobacterium glutamicum*

Bu türlerden *P. penneri* dışındakilerin tamamının denitrifikasyonda rol alan türler olduğu literatürden tespit edilmiştir. Söz konusu konsorsiyum jet-loop biyoreaktörün farklı hidrodinamik koşullarına başarı ile adapte olmuştur. Ulaşılan MLSS 5500 (mg/L) ve NO_x giderim verimleri (%90) dikkate alındığında konsorsiyumun spesifik üreme hızlarının yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır. Reaktör ortalama 20-22 °C ve pH 8-10 arasında işletilmiştir. NO gazının çözünürlüğünün yüksek olduğu bu sıcaklıklarda denitrifikasyonu başarıyla gerçekleştirebilen bir mikroorganizma konsorsiyumu yakalanmış olması önemlidir. Jet reaktörlerin özelliği olan etkin kütle transferininin, türlerin adaptasyonuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

NO_x gazlarının gerçek baca gazlarından biyolojik olarak arıtımında kullanılması için daha büyük ölçekte sistemin tasarlanması ve sistemin en fazla ne kadarlık bir debiyi arıtılabildiği belirlenmelidir. Model yaklaşımı kullanılarak sistemin pilot ve gerçek ölçekli uygulamalarına geçilebilir.

Jet-BioDeNO_x prosesinin NO_x giderimi için kullanılabileceği bu proje ile gösterilmiştir. Benzer yaklaşım farklı biyolojik aktörler (maya, micro-alg, ototrof denitrifiers vb.) kullanılarak ve reaktör konfigürasyonu değiştirilerek optimize edilebilir.

Aynı yaklaşım farklı biyolojik prosesler için (denitrifikasyon, nitrifikasyon, anammox vb.) , ve farklı hava kirleticileri (N₂O, SO₂, HCHO vb.) denenerek eş zamanlı veya tek tek arıtımı için kullanılabilir.



KAYNAKLAR

Akbayır E., (2007), “Jet Loop Reaktörler ve Atıksu Arıtımında Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.

Alicılar A., Gürü M., Murathan A., Akkurt F., (2003), “Baca Gazlarındaki Azot Oksitlerin Bentonit Üzerine Adsorpsiyon Yoluyla Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 16 (2), 319-325.

Almuquist J. A., Gaddy V. L., Braham J. M., (1925), “Recovery Of Nitrogen Oxides From Gas Mixtures By Adsorption On Silica Gel”, Industrial and Engineering Chemistry, 17 (6), 599-603.

Apel W. A., Barnes J. M., Barret K. B., (1995), “Removal of Nitrogen Oxides from Gas Streams Using Biofiltration”, Journal of Hazardous Materials, 41 (2-3), 315-326.

Arastoopour H., (1981), “NO_x Removal with High-Capacity Metal Oxides in the Presence of Oxygen”, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 20 (2), 223-228.

Arena G. E., Bianchini A., Centi G., (2001), “Transient Surface Processes of Storage And Conversion of Nox Species on Pt-Me/Al₂O₃ Catalysts (Me = Ba, Ce, Cu)”, Topics in Catalysis, 16 (1-4), 157-164.

ATV, (1996), Measurement Of The Oxygen Transfer in Activated Sludge Aeration Tanks With Clean Water And in Mixed Liquor, M209E, Abwasser Technischen Vereinigung.

Ay E. F., Balta M., Çolak M., Semercioğlu H., (2010), “Adapazarı Şehir İçi Trafik Karakteristikleri ve Ulaştırma Kaynaklı Emisyonların Saatlik İncelenmesi”, IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 507-519, Ankara, Türkiye, 25- 27 Ekim.

Barnes J. M., Apel W.A., and Barrett K. B., (1995), “Removal of nitrogen oxides from gas streams using biofiltration”, J Hazard Mater, 41,315-326.

Beck D. E., Heitzinger J. M., Avoyan A., (2001), “Tuning the Chemistry of Metal Surfaces: I. Adsorption and Reaction of NO and N₂O on Ultrathin Pd Films on Ta” Surface Science, 491 (1-2), 48-62.

Biçer A., Alicılar A., Murathan A., Boduroğlu T., (1994), “Dolgulu Kolonlarda NO₂ Gazlarının Adsorpsiyonu”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7, 36-41.

Brohi A., Karaman R., (1995), “Azotlu Gazların Atmosferik Dönüşüm Olayları ve Çevrede Yol Açtığı Olumsuz Etkiler”, Ekoloji Dergisi, 16, 22-24.

Caton J. A., Narney J. K., Cariappa H. C., Laster W. R., (1995), "The Selective Non-Catalytic Reduction of Nitric Oxide Using Ammonia at up to 15% Oxygen", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 345-350.

CEPA, (2007), "Review of the California Ambient Air Quality Standard For Nitrogen Dioxide", Technical Support Document, California Environmental Protection Agency.

Chou M. S., Lin J. H.. (2000), "Biotrickling Filtration of Nitric Oxide", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (4), 502-508.

Çetinkaya B., Sahlin R. K., Abma W. R., Dijkman H., Meyer S. F., Kampeter S. M., (2000), "Control of Fluid Catalytic Cracking Flue Gas Emissions", *Hydrocarbon Processing*, 79, 55-62.

Datta I., Allen D. G., (2005), "Biofilter Technology", *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, 42, 125-145.

Davidova Y. B., Schroeder E. D., Chang D. P. Y., (1997), "Biofiltration of Nitric Oxide", *Proceedings, 90th Annual Meeting, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, USA, 18-22 June.*

DEFRA, (2012), *Review of Transboundary Air Pollution (RoTAP): Acidification, Eutrophication, Ground Level Ozone and Heavy Metals in the United Kingdom*, Department for Environment Food and Rural Affairs.

Delmas R., Serça D., (1997) "Global Inventory of NO_x Sources", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 (1-2), 51-60.

Demmink J. F., Gils I. C. F. Van, Beenackers A. A. C. M, (1997), "Absorption of Nitric Oxide into Aqueous Solutions of Ferrous Chelates Accompanied by Instantaneous Reaction", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (11), 4914-4927.

Dögeroğlu T., (1988), "Azot Oksitlerinin Hava Kalitesine Etkileri, Uzaklaştırma Değerlendirilebilir Seçenekleri", *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.*

du Plessis C.A., Kinney K.A., Schroeder E.D., Chang D.P.Y. and Scow K.M., (1998), "Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic toluene-treating biofilter", *NO_x removal by Nitrosomonas europaea Biotech. Bioengg.* 58, 408-415.

du Plessis C.A., Kinney K.A., Schroeder E.D., Chang D.P.Y., Scow K.M., (1998), "Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic toluene-treating biofilter" *Biotechnol. Bioengg.*, 58, 408–415.

EPA, (1999), "Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They are Controlled", 456/F-99-006R, Environmental Protection Agency.

EPA, (2002), *Overview of the Human Health and Environmental Effects of Power Generation: Focus Sulfur Dioxide (SO₂), Nitrogen Oxides (NO_x) and Mercury (Hg)*, Environmental Protection Agency.

Erşahan H., (1985), “Azot Dioksit Giderici Bir Hareketli Yataklı Adsorpsiyon Kulesi Tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

Fadavia A., Chisti Y., (2005), “Gas–Liquid Mass Transfer in A Novel Forced Circulation Loop Reactor”, Chemical Engineering Journal, 112, 73-80.

Farizoglu B., Keskinler B., Yildiz E., Nuhoglu A. (2004), “Cheese Whey Treatment Performance of an Aerobic Jet Loop Membrane Bioreactor”, Process Biochemistry, 39, 2283–2291.

Flanagan W. P., Apel W. A., Barnes J. M., Lee B. D., (2002), “Development of Gas Phase Bioreactors for the Removal of Nitrogen Oxides from Synthetic Flue Gas Streams”, Fuel, 81 (15), 1953-1961.

Foster E. G., Daniels F., (1951), “Recovery of Nitrogen Oxide by Silica Gel”, Industrial and Engineering Chemistry, 43 (2), 986-992.

Gambardella F., Alberts M. S., Winkelman J. G. M., Heeres H. J., (2005a), “Experimental and Modeling Studies on the Absorption of NO in Aqueous Ferrous EDTA Solutions”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 4234-4242.

Gambardella F., Ganzeveld I. J., Winkelman G. M., Heeres E. J., (2005b), “Kinetics of the Reaction of FeII(EDTA) with Oxygen in Aqueous Solutions”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 8190-8198.

Goronsky M. C., (1992), “Full-scale Cyclic Activated-Sludge System Phosphorus Removal”, Water Science Technology, 26 (9-11), 2253-2256.

Groenestijn J. W., Kraakman, N. J. R., (2005), “Recent Developments in Biological Waste Gas Purification in Europe”, Chemical Engineering Journal, 113, 85–91.

Guo B., Ren A., (2009), “Removal of NO(x) Emitted from Nitric Acid Production with Biological Packing Tower”, 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 3633-3636, Beijing, China, 11-13 June.

Haneda M., Morita T., Nagao Y., (2001), “CeO₂-ZrO₂ Binary oxides for NO_x removal by sorption”, Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (21), 4696-4700.

Heeres E. J., (2005), “Bio-DeNox, A novel process for NO removal from flue gases”, Computer Aided Process Engineering Forum, Romanya.

HKDYY, (2008), Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği.

İlhan N., (2014) “Azot Oksitlerin Jet-Loop Biyoreaktörde Kimyasal ve Biyokimyasal Aritiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

İnce M., (2008), “Düzenli Deponi Sahası Sızıntı Sularının Yüksek Performanslı Kompakt Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Jaegle L., Steinberger L., Randall V. Martinbcand K., (2005), "Global Partitioning of NO_x Sources Using Satellite Observations: Relative Roles of Fossil Fuel Combustion, Biomass Burning and Soil Emissions" National Library of Medicine, 130, 407-423.

Javed M.T., Irfan N., Gibbs B. M., (2007), "Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction", Journal of Environmental Management, 83, 251-289.

Jiang R., Huang S. B., (2009), "Nitric oxide removal from flue gas with a biotrickling filter using *Pseudomonas putida*", Journal of Hazardous Materials., 164, 2-3, 432-441.

Jin Y., Veiga M. C., Kennes C., (2005), "Bioprocesses for removal of Nitrogen Oxides from Polluted Air", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80, 483-494.

Keeney D. R., Fillery I. R., Marx G. P., (1979), "Effect of Temperature on the Gaseous Nitrogen Products of Denitrification in a Silt Loam Soil", Soil Science Society of America Journal, 43 (6), 1124-1128.

Kikuyama S., Matsukama I., Kikuchi R., (2001), "Effect of Preparation Methods on NO_x Removal Ability by Sorption in Pt-ZrO₂-Al₂O₃", Applied Catalysis General, 219 (1-2), 107-116.

Krebs R. E., (2003), "Basics of the Earth Science, Basics of the Hard Sciences", 1th Edition, Greenwood Group.

Kumaraswamy R., Dongen U. V., Kuenen G., Abma W., Loosdrecht M., Muyzer G., (2005), "Characterization of Microbial Communities Removing Nitrogen Oxides from Flue Gas: the BioDeNO_x Process", Applied and Environmental Microbiology, 71 (10), 6345-6352.

Kumaraswamy R., Muyzer G., Kuenen J. G., van Loosdrecht M. C. M., (2004), "Biological Removal of NO_x from Flue Gas", Water Science Technology, 50, 9-15.

Kurucuoğlu G., Algur Ö.F., (2011), "Denitrifikasyon ve Mikroorganizmalar", Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 4 (2):11-15, 2011, ISSN: 1308-0040, E-ISSN: 2146-0132.

Lebedeva E. V., Stepanov A. L., Vov N. P., Hinz M., Bok E., (1998), "Consumption of Nitrogen Oxide by a Strain of *Bacillus Stearothermophilus* and Its Use in a Bioreactor for Air Purification", Applied Biochemistry and Microbiology, 34, 559-563.

Lee D. W., Ryu J. H., Jeong D. H., Lee H. S., Chun K. M., Lee K. Y. J., (2003), "Selective Catalytic Reduction (SCR) of Lean NO_x Using Propylene by Plasma Enhanced Catalysis Over Nano-Sized Gold Catalyst Supported on Alumina", Industrial Engineering Chemistry, 9 (1), 102-109.

Lefers J. B., (1980), "The Oxidation and Absorption of Nitrogen Oxides in Nitric Acid in Relation to the Tail Gas Problem of Nitric Acid Plants", *Chemical Engineering Science*, 35, 145-153.

Liang W., Huang S.B., (2012), "Removal of Nitric Oxide in a Biotrickling Filter Under Thermophilic Condition Using *Chelatococcus Daeguensis*", *Journal of The Air & Waste Management Association*, 62 (5) 509-516.

Long R. Q., Yang R. T., (2001), "Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40 (20), 4288-4291.

Manconi I., Maas P. V. D., Lens P. N. L., (2006), "Effect of Sulfur Compounds on Biological Reduction of Nitric Oxide in Aqueous Fe(II)EDTA(2-) Solutions", *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, 15 (1), 40-49.

Martinez A., Cabezas J., (2009), "Emission Control System for Nitrogen Oxides Using Enhanced Oxidation, Scrubbing, and Biofiltration", *Environmental Engineering Science*, 26 (5), 883-890.

Min K. N., Ergas S. J., Harrison J. M., (2002), "Hollow-Fiber Membrane Bioreactor for Nitric Oxide Removal", *Environmental Engineering Science*, 19, 575-583.

Miyazaki K., Eskes H. J., Sudo K., (2012), "Global NO_x Emission Estimates Derived from an Assimilation of OMI Tropospheric NO₂ Columns", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2263-2288.

Mudd, J. B., (2012), "Peroxyacyl Nitrates", *Responses of Plants to Air Pollution*, 2nd Edition, Elsevier, 97-104

Muraki H., Fujitani Y., (1986), "NO Reduction by CO Over Noble Metal Catalysts Under Cycled Feed Streams", *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 414-419.

Nagase H., Yoshihara K., Eguchi K., Okamoto Y., Murasaki S., Yamashita R., Hirata K., Miyamoto K., (2001), "Uptake Pathway and Continuous Removal of Nitric Oxide from Flue Gas Using Microalgae", *Biochemical Engineering Journal*, 7, 241-246.

Nascimento D. M., Hudepohl N. J., Schroeder E. D. and Chang D. P. Y., (2000), "Bio-Oxidation of Nitric Oxide in a Nitrifying Aerobic Filter", *Air and Waste Management Association 93rd Annual Meeting*, 74-82, Salt Lake City, Utah, United States of America, 18-22 June.

NETC, (1997), *Fourth Report of the Review Group on Acid Rain*, National Environmental Technology Centre.

Niiyama H., Smith J. M., (1976), "Adsorption of Nitric Oxide in Aqueous Slurries of Activated Carbon: Transport Rates By Moment Analysis of Dynamic Data", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 22 (6), 961-970.

Niu H., Leung D. Y. C., (2010), "A Review on The Removal of Nitrogen Oxides from Polluted Flow by Bioreactors", National Research Council of Canada Research Press, 18, 175-189.

O'Connor J. T., (1972), "Environmental Engineering Unit Operations and Unit Process Laboratory Manual", Association of Environmental Engineering Professors, 37, 117-130.

Okuno K., Hirai M., Sugiyama M., Haruta K., Shoda M., (2000), "Microbial Removal of Nitrogen Monoxide (NO) Under Aerobic Conditions", Biotechnology Letters, 22, 77-79.

Olivier J. G., Bouwman J. A., K., Hoek V. D. W., Berdowski J. J., (1998), "Global Air Emission Inventories for Anthropogenic Sources of NO_x Next Term, NH₃ and N₂O in 1990", Environmental Pollution, 102 (1S), 135-148.

Peters M. S., Holman J. L., (1955), "Vapor and Liquid Phase Reactions Between Nitrogen Dioxide and Water", Industrial Engineering Chemistry, 47 (12), 2536-2540.

Riuttanen L., Hulkkonen M., Maso M. D., Junninen H., Kulmala M., (2013), "Trajectory Analysis of Atmospheric Transport of Fine Particles, SO₂, NO_x and O₃ to the SMEAR II Station in Finland in 1996-2008", Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 2053-2113.

Santiago D. E. O., Jin H. F., Lee K., (2010), "The Influence of Ferrous-Complexed EDTA as a Solubilization Agent and Its Auto-Regeneration on The Removal of Nitric Oxide Gas Through The Culture of Green Alga *Scenedesmus* Sp.", Process Biochemistry, 45, 1949-1953.

Seidell A., (1919), "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: A Compilation of Quantitative Solubility Data from the Periodical Literature", D. Van Nostrand Company, 1, 461.

Srivastava R. K., Neuffer W., Grano D., Khan S., Staudt J. E., Jozewicz W., (2005), "Controlling NO_x Emission from Industrial Sources", Environmental Progress, 24 (2), 181-197.

Stanger R., Ting T., Wall T., (2012), "The Feasibility of Impurity Control During Compression of Oxy-Fuel Flue Gas: Removing NO_x and SO_x as Acid Condensates", Milestone Report on Gas Quality Impacts, Assessment and Control in Oxy-Fuel Technology, 14, 29-34.

Tünay O., Alp K., (1996), "Hava Kirletmesi Kontrolü", İstanbul Ticaret Odası Dergisi, 36, 12-40.

van der Maas P., Harmsen L., Weelink S., Klapwijk B., Lens P. (2004a), "Denitrification in aqueous FeEDTA solutions", Journal of chemical technology and biotechnology 79(8), 835-841.

van der Maas P., Klapwijk B., Lens P., (2004b), "BioDeNOx: novel process for NOx removal from flue gases based on chemically enhanced biological NO and iron reduction", European Symposium on Environmental Biotechnology, Eseb 2004, 341-344.

van der Maas P., Manconi I., Klapwijk B., Lens P., (2008), "Nitric oxide reduction in BioDeNOx reactors: Kinetics and mechanism. Biotechnology and Bioengineering 100(6), 1099-1107.

van der Maas P., Peng S., Klapwijk B., Lens P., (2005a), "Enzymatic versus nonenzymatic conversions during the reduction of EDTA-chelated Fe(III) in BioDeNO(x) reactors", Environmental Science & Technology 39(8), 2616-2623.

van der Maas P., van den Bosch P., Klapwijk B., Lens P., (2005b), "NOx removal from flue gas by an integrated physicochemical option and biological denitrification process", Biotechnology and Bioengineering 90(4), 433-441.

van der Maas P., van den Brink P., Klapwijk B., Lens P., (2009), "Acceleration of the Fe(III)EDTA- reduction rate in BioDeNOx reactors by dosing electron mediating compounds", Chemosphere, 75(2), 243-249, (2009).

van der Maas P., van den Brink P., Utomo S., Klapwijk B., Lens P., (2006), "NO removal in continuous BioDeNOx reactors: Fe(II)EDTA(2-) regeneration, biomass growth, and EDTA degradation", Biotechnology and Bioengineering 94(3), 575-584.

van der Maas P., van den Brink P., Utomo S., Klapwijk B., Lens P., (2006), "NO Removal in Continuous BioDeNOx Reactors: Fe(II)EDTA Regeneration, Biomass Growth, and EDTA Degradation", Sub-Department of Environmental Technology.

van der Maas P., van der Sandt T., Klapwijk B., Lens P., (2003), "Biological reduction of nitric oxide in aqueous Fe(II)EDTA solutions", Biotechnology progress 19(4), 1323-1328.

Vitousek P. M., John A., Robert W., Howarth M., Gene E., Matson P. M., (1997), "Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences", Ecological Society of America, 7 (3), 737-750.

Wang J., Wu C., Chen J., Zhang H., (2006), "Denitrification removal of nitric oxide in a rotating drum biofilter", Chemistry Engineering., 121, 45-49.

Wang J., Wu C., Chen J., Zhang H., (2006), "Denitrification Removal Of Nitric Oxide in A Rotating Drum Biofilter", Chemical Engineering Journal, 121, 45-49.

Web 1 (2015): <http://tr.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611595>, (Erişim Tarihi: 11/05/2015)

Winkelman J. G. M., Gambardella F., Heeres H. J., (2007), "A Rate Based Reactor Model For BioDeNOx Absorber Units", Chemical Engineering Journal, 133, 165-172.

Xu X. H., Chang S. G., (2007), “Removing Nitric Oxide From Flue Gas Using Iron(II) Citrate Chelate Absorption with Microbial Regeneration”, Chemosphere, 67(8), 1628-1636.

Yıldız, E. (1999), “Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Püskürtme Çevrimli (Jet Loop) Reaktörlerde Biyolojik Arıtım”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.



ÖZGEÇMİŞ

Serdar DURMAZPINAR 1979 yılında Erzurum'da doğdu. 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü, daha sonra aynı fakültede yüksek lisans eğitimini 2004 yılında başarıyla tamamlayarak 2005 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Aynı zamanda 2005 yılından itibaren havayolu pilotu olarak görevine devam etmektedir.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Durmazpınar S., İlhan Nalan., Demir G., Insel G., Dizge N., Ergenekon P., Erhan E., Keskinler B., (2014), “Biological NO_x removal by denitrification process in a jet-loop bioreactor: system performance and model development”, *Environmental Technology*, 35 (11) 1358–1366.

