

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERMENTASYON ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA  
DENİTRİFİKASYON PROSESİ İLE H<sub>2</sub>S KONTROLÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yük. Müh. Esra CAN DOĞAN**

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN**

**KOCAELİ 2008**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERMENTASYON ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA  
DENİTRİFİKASYON PROSESİ İLE H<sub>2</sub>S KONTROLÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Y. Müh. Esra CAN DOĞAN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 Haziran 2008**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 08 Eylül 2008**

**Tez Danışmanı**  
Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN  
(.....)

**Üye**  
Yrd. Doç. Dr. Sevil VELLİ  
(.....)

**Üye**  
Yrd. Doç. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU  
(.....)

**Üye**  
Prof. Dr. Savaş AYBERK  
(.....)

**Üye**  
Prof. Dr. Erdem GÖRGÜN  
(.....)

**Üye**  
Doç. Dr. Mustafa TÜRKER  
(.....)

**Üye**  
Doç. Dr. Levent DAĞAŞAN  
(.....)

**KOCAELİ 2008**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Fermentasyon Endüstrisi Atıksularında Denitrifikasyon Prosesi İle H<sub>2</sub>S Kontrolü” başlıklı doktora çalışmam süresince ölçümler ve analizler sırasında laboratuvar ve ekipman kullanımının yanında atıksuyun temininde bana kolaylık sağlayan Pak Gıda Üretim ve Pazarlama A.Ş. yöneticilerine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Öncelikle akademik hayatımın kapılarını bana açan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Savaş AYBERK’ e,

Karşılaştığım zorluklar karşısında anlayış ve hoşgörülle tüm sorularımı cevaplayan, ilgi ve desteğini esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN’ a,

Ayrıca tezime katkılarını esirgemeyen tez izleme jüri üyelerim Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ ve Yrd. Doç. Dr. Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU’ na,

Doktora sürecimde bana ikinci danışmanlık yapan, bilgileri, bakış açıları ve ileri görüşlülükleri ile akademik hayatıma büyük ışık tutan ve akademisyenliklerini her zaman kendime örnek alacağım değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa TÜRKER ve Doç. Dr. Levent DAĞAŞAN’ a,

Çalışmanın laboratuvar kısmında benimle birlikte emek harcayan Faik ÇALIŞKAN’ a ve Özgür T. SANCAR’ a, ayrıca çalışmam süresince verdikleri manevi destek ve bilgi paylaşımları ile arkadaşlıklarını benden esirgemeyen değerli dostlarım Filiz ALEMDAR, Gültaç BÜLBÜL ÇALIŞKAN ve Hilal HELVACI’ ya,

Yüksek lisans tezimde olduğu gibi doktora tezimin yazım aşamasında da katkılarını benden esirgemeyen canım kardeşim Mehmet Eray CAN’ a

Bu zorlu süreçte bana katlanan, inanan ve her zaman yüreklendiren canım arkadaşlarım ve dostlarım Arş. Gör. Dr. Demet ARSLANBAŞ, Arş. Gör. Dr. Niğmet UZAL, Meltem Çağın ALKAN YILDIRIM, Didem SANGU, ve Arş. Gör. Ercan SANGU’ ya,

Son olarak bu süreci tamamlayabilmemde desteklerini hiç esirgemeyen, bana olan inançlarını ve sevgilerini hep hissettiren, zor zamanları benimle paylaşan, maddi ve manevi destekleriyle daima arkamda olan, hayattaki en büyük şansım ve sahip olduğum en büyük değerim aileme (anneanneme, babam Ömer CAN’ a, annem Gülten CAN’ a, kardeşime ve eşim Hakan DOĞAN’ a) sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Esra CAN DOĞAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SEMBOLLER .....	vii
ÖZET .....	ix
İNGİLİZCE ÖZET .....	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ .....	1
1.1. Çalışmanın Önemi .....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı .....	3
BÖLÜM 2. LİTERATÜR İNCELENMESİ .....	5
2.1. Hidrojen Sülfür Gazı .....	5
2.2. Ototrofik Denitrifikasyon Prosesi .....	8
2.2.1. Hidrojenotrofik denitrifikasyon .....	12
2.2.2. Sülfürototrofik denitrifikasyon .....	14
2.2.2.1. Sülfür-kireçtaşı ile ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesi .....	22
2.2.3. Ototrofik denitrifikasyon prosesini etkileyen faktörler .....	27
2.2.3.1. N/S oranı .....	27
2.2.3.2. pH .....	30
2.2.3.3. Endojen veya egzogen bileşikler .....	31
2.2.3.4. Giriş konsantrasyonu ve yükleme hızı .....	34
2.2.3.5. Hidrolik bekletme süresi .....	35
BÖLÜM 3. FERMENTASYON ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI .....	37
3.1. Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Oluşumu .....	38
3.1.1. Anaerobik reaktör teknolojisindeki gelişmeler .....	40
3.2. İzmit-Köseköy Pakmaya Atıksu Arıtma Tesisi .....	42
BÖLÜM 4. MALZEME VE YÖNTEM .....	45
4.1. Deney Düzenegi .....	46
4.2. Deney Programının Hazırlanması .....	48
4.3. Analiz Yöntemleri .....	51
BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	53
5.1. Nitrat İle Yürütülen Deneysel Çalışmalar .....	53
5.1.1. Giriş akımında sülfür ( $S^{2-}$ ) ve nitrat azotu ( $NO_3^-$ -N) konsantrasyonları .....	59
5.1.2. Sülfür ( $S^{2-}$ ) ve nitrat azotu ( $NO_3^-$ -N) yükleme hızları .....	61
5.1.3. Sülfür ve nitrat giderim verimlerini etkileyen faktörler .....	62

5.1.3.1. Hidrolik bekletme süresi .....	63
5.1.3.2. Yükleme hızı .....	64
5.1.3.3. Giriş $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$ (mol/mol) yükleme oranı .....	67
5.1.4. Reaktörde toplam azot kütle dengesi .....	70
5.1.5. Reaktörde toplam sülfür kütle dengesi .....	73
5.2. Nitrit ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar .....	78
5.2.1. Giriş akımında sülfür ( $\text{S}^{-2}$ ) ve nitrit azotu ( $\text{NO}_2^-$ -N) konsantrasyonları .....	82
5.2.2. Sülfür ( $\text{S}^{-2}$ ) ve nitrit azotu ( $\text{NO}_2^-$ -N) yükleme hızları .....	83
5.2.3. Sülfür ve nitrit giderim verimlerini etkileyen faktörler .....	85
5.2.3.1. Hidrolik bekletme süresi ve yükleme hızı .....	85
5.2.3.2. Giriş $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$ (mol/mol) yükleme oranı .....	86
5.2.4. Reaktörde toplam azot kütle dengesi .....	88
5.2.5. Reaktörde toplam sülfür kütle dengesi .....	90
<b>BÖLÜM 6. BİYOLOJİK SÜLFÜR OKSİDASYON STOKİYOMETRİSİ</b>	
<b>VE HIZI</b> .....	95
6.1. Biyokütle Veriminin Hesaplanması .....	95
6.2. Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması .....	96
6.2.1. Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sistemlerde biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisinin hesaplanması .....	98
6.2.1.1. Sistemde ana ürün olarak sülfatın oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi .....	98
6.2.1.2. Sistemde ana ürün olarak elementel kükürtün oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi .....	99
6.2.2. Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı sistemlerde biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisinin hesaplanması .....	102
6.2.2.1. Sistemde ana ürün olarak sülfatın oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi .....	102
6.2.2.2. Sistemde ana ürün olarak elementel kükürtün oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi .....	104
6.3. Hacimsel Hız Ve Spesifik Sülfür Oksidasyon Hızı ( $q_s^{-2}$ ) .....	111
<b>BÖLÜM 7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER</b> .....	118
7.1. Değerlendirme .....	118
7.2. Öneriler .....	122
<b>KAYNAKLAR</b> .....	124
<b>EKLER</b> .....	130
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	146

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Girişteki KOİ, oluşan CO <sub>2</sub> , sülfür ve pH' ın fonksiyonu olarak reaktör çıkışında gazda bulunan H <sub>2</sub> S .....	6
Şekil 2.2: Elektron verici olarak karbon kaynaklarının ve H <sub>2</sub> S'in kullanıldığı ototrofik ve heterotrofik ekoloji arasındaki ilişki.....	17
Şekil 4.1: Nitrat ile yürütülen çalışmada aktif çamur granüllerinin mikroskop görüntüleri .....	46
Şekil 4.2: Nitrit ile yürütülen çalışmada aktif çamur granüllerinin mikroskop görüntüleri .....	46
Şekil 4.3: Pilot ölçekte hazırlanan deney düzeneği.....	47
Şekil 4.4: Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	47
Şekil 5.1: Nitrat ile yürütülen çalışmada HBS' de meydana gelen değişim .....	55
Şekil 5.2: Nitrat ile yürütülen çalışmada AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki değişim .....	56
Şekil 5.3: Nitrat ile yürütülen çalışmada UAKM/AKM oranındaki değişim .....	56
Şekil 5.4: Nitrat ile yürütülen çalışmada TOK konsantrasyonundaki değişim .....	57
Şekil 5.5: Nitrat ile yürütülen çalışmada KOİ konsantrasyonundaki değişim .....	58
Şekil 5.6: Nitrat ile yürütülen çalışmada alkalinite konsantrasyonundaki değişim .....	59
Şekil 5.7: Nitrat ile yürütülen çalışmada giriş konsantrasyonlarındaki değişim.....	60
Şekil 5.8: Nitrat ile yürütülen çalışmada yükleme hızlarındaki değişim .....	62
Şekil 5.9: Nitrat ile yürütülen çalışmada giderim verimlerindeki değişim .....	64
Şekil 5.10: Nitrat ile yürütülen çalışmada (●) NYH (kg/m <sup>3</sup> gün) ile (Δ) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N giderim verimi arasındaki ilişki .....	66
Şekil 5.11: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /S <sup>-2</sup> oranı .....	68
Şekil 5.12: Nitrat ile yürütülen çalışmada (●) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N giderim verimi ve (Δ) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /S <sup>-2</sup> yükleme oranı arasındaki ilişki.....	69
Şekil 5.13: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N konsantrasyonundaki değişim ..	71
Şekil 5.14: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N konsantrasyonundaki değişim ..	71
Şekil 5.15: Nitrat ile yürütülen çalışmada NH <sub>3</sub> -N konsantrasyonundaki değişim...	72
Şekil 5.16: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam kjedahl azotunda meydana gelen değişim .....	73
Şekil 5.17: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam azotta meydana gelen değişim ..	73
Şekil 5.18: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfür konsantrasyonundaki değişim .....	74
Şekil 5.19: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfid konsantrasyonundaki değişim .....	75
Şekil 5.20: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfat konsantrasyonundaki değişim .....	75
Şekil 5.21: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim .....	76
Şekil 5.22: Nitrat ile yürütülen çalışmada zamana karşı toplam sülfür kütle dengesi .....	77
Şekil 5.23: Nitrat ile yürütülen çalışmada giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür kütle dengesi .....	78
Şekil 5.24: Nitrit ile yürütülen çalışmada HBS' de meydana gelen değişim.....	79
Şekil 5.25: Nitrit ile yürütülen çalışmada AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki değişim.....	80

Şekil 5.26: Nitrit ile yürütülen çalışmada UAKM/AKM oranındaki değişim.....	80
Şekil 5.27: Nitrit ile yürütülen çalışmada TOK konsantrasyonundaki değişim.....	81
Şekil 5.28: Nitrit ile yürütülen çalışmada KOİ konsantrasyonundaki değişim.....	81
Şekil 5.29: Nitrit ile yürütülen çalışmada alkalinite konsantrasyonundaki değişim .....	82
Şekil 5.30: Nitrit ile yürütülen çalışmada giriş konsantrasyonlarındaki değişim ....	83
Şekil 5.31: Nitrit ile yürütülen çalışmada yükleme hızlarındaki değişim.....	85
Şekil 5.32: Nitrit ile yürütülen çalışmada giderim verimlerindeki değişim.....	86
Şekil 5.33: Nitrit ile yürütülen çalışmada $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$ oranı.....	87
Şekil 5.34: Deneysel çalışma sürecinde reaktör görüntüleri.....	87
Şekil 5.35: Nitrit ile yürütülen çalışmada $\text{NO}_2^-$ -N konsantrasyonundaki değişim...	88
Şekil 5.36: Nitrit ile yürütülen çalışmada $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonundaki değişim...	89
Şekil 5.37: Nitrit ile yürütülen çalışmada $\text{NH}_3$ -N konsantrasyonundaki değişim ...	89
Şekil 5.38: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam kjedahl azotunda meydana gelen değişim .....	90
Şekil 5.39: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam azotta meydana gelen değişim...	90
Şekil 5.40: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfür konsantrasyonundaki değişim .....	91
Şekil 5.41: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfid konsantrasyonundaki değişim.....	92
Şekil 5.42: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfat konsantrasyonundaki değişim.....	92
Şekil 5.43: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim .....	93
Şekil 5.44: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam sülfür kütle dengesi.....	94
Şekil 5.45: Nitrit ile yürütülen çalışmada giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür kütle dengesi .....	94
Şekil 6.1: Giriş $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$ yükleme oranı ile deneysel olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_3^-$ ) değerleri arasındaki ilişki .....	107
Şekil 6.2: Giriş $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$ yükleme oranı ile deneysel olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_2^-$ ) değerleri arasındaki ilişki .....	108
Şekil 6.3: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan hacimsel hız ( $\text{gS}^{-2}/\text{Lsa}$ ) değerleri .....	112
Şekil 6.4: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan spesifik sülfür oksidasyon hız değerleri ( $\text{g S}^{-2}/\text{g UAKMsa}$ ).....	114
Şekil 6.5: Nitrit ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan hacimsel hız ( $\text{gS}^{-2}/\text{Lsa}$ ) değerleri .....	115
Şekil 6.6: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan spesifik sülfür oksidasyon hız değerleri ( $\text{g S}^{-2}/\text{g UAKMsa}$ ).....	115

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1: Fermentasyon endüstrisi atıksularının karakterizasyonu.....	43
Tablo 4.1: Parametreler ve ölçüm yöntemleri.....	52
Tablo 6.1: Sülfür Oksidasyonu için Gerekli Reaksiyonlar ve pH 7' de Gibbs standart Serbest Enerjileri .....	97
Tablo 6.2: Nitrat ve nitrit kullanıldığında sülfür oksidasyonu sonucu termodinamik olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değerleri .....	106
Tablo 6.3: Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında farklı yükleme oranlarında deneysel olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değerleri (T=30 °C, pH=7.2) .....	108
Tablo 6.4: Elektron alıcı olarak nitrit kullanıldığında farklı yükleme oranlarında deneysel olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değerleri (T=30 °C, pH=7.2) .....	109
Tablo 6.5: Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sülfür oksidasyonunda ana ürünün fonksiyonu olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değerleri .....	111
Tablo 6.6: Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı sülfür oksidasyonunda ana ürünün fonksiyonu olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değerleri .....	111
Tablo 6.7: Farklı çalışmalarda elde edilen spesifik oksidasyon hızlarının karşılaştırılması .....	116



## SEMBOLLER

$q_s^{-2}$	: Spesifik oksidasyon hızı (g S <sup>-2</sup> /g UAKMsa)
$\Delta G_R^0$	: Reaksiyonun serbest enerjisindeki değişim (kJ/mol)
$\Delta G_{eD}$	: Elektron verici için gibbs oluşum enerjisi (kJ/e-mol)
$\Delta G_{eA}$	: Elektron alıcı için gibbs oluşum enerjisi (kJ/e-mol)
$\Delta G_{eX}$	: Biyokütle için gibbs oluşum enerjisi (kJ/e-mol)
$\gamma_D$	: Elektron verici için indirgenme derecesi (e-mol/C-mol)
$\gamma_x$	: Biyokütle için indirgenme derecesi (e-mol/C-mol)
R	: Toplam reaksiyon
R <sub>d</sub>	: Elektron verici yarı reaksiyon
R <sub>a</sub>	: Elektron alıcı yarı reaksiyon
R <sub>c</sub>	: Biyokütle sentezi yarı reaksiyonu
Y <sub>A/D</sub>	: 1 karbon mol için tüketilen elektron alıcı miktarı
Y <sub>X/D</sub>	: Biyokütle verimi (C-mol biyokütle/C-mol elektron verici)
Y <sub>G/X</sub>	: Biyokütlenin bir karbon molü için açığa çıkan gibbs serbest enerjisi (kJ/C-mol)
Y <sub>S/N</sub>	: Termodinamik olarak hesaplanan verim değeri (mol S <sup>-2</sup> /mol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> veya mol S <sup>-2</sup> /mol NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )

## Kısaltmalar

ACR	: Kontak reaktör
AF	: Anaerobik filtreler
AKM	: Askıda katı madde
ASO	: Anoksik sülfür oksidasyonu
BTR	: Biyogaz kule reaktörü
CBSAD	: Birleşik biyoelektrokimyasal-sülfür ile ototrofik denitrifikasyon
EGSB	: Genleşmeli granül çamur
HBS	: Hidrolik bekletme süresi
IBWA	: International bottled water association
IC	: İçten karıştırmalı
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MAC	: Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon
NYH	: Azot yükleme hızı
RET	: Ters elektron transferi
SKTR	: Sürekli karışım tank reaktör
SLAD	: Sülfür-kireçtaşı ile ototrofik denitrifikasyon
SVI	: Çamur hacim indeksi
SYH	: Sülfür yükleme hızı
TCE	: Klorlu organik bileşikler
TKN	: Toplam kjedahl azotu
TOK	: Toplam organik karbon
TSE	: Türk standartları enstitüsü
UAKM	: Uçucu askıda katı madde

UASB : Yukarı akışlı anaerobik çamur  
WHO : World health organization

## FERMENTASYON ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA DENİTRİFİKASYON PROSESİ İLE H<sub>2</sub>S KONTROLÜ

Esra CAN DOĞAN

**Anahtar Kelimeler:** Fermentasyon endüstrisi, hidrojen sülfür gazı, ototrofik denitrifikasyon prosesi, sülfür giderimi, nitrat, nitrit.

**Özet:** Bu çalışmanın amacı, fermentasyon endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı sonucunda biyogazda metan gazı ile birlikte oluşan hidrojen sülfür gazının ototrofik denitrifikasyon prosesi ile kontrolünün etkinliğini ortaya koymaktır.

Bu amaçla, S ve N giderim verimleri, giderim verimlerini etkileyen faktörler, toplam kütle dengeleri, spesifik sülfür oksidasyon hızları ve farklı elektron alıcıları (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) kullanılması halinde sistem verimliliğinde ve oluşan son ürünlerdeki değişimler karakterize edilmiştir.

Düşük hidrolik bekletme sürelerinde elde edilen yüksek giderim verimleri nitrat veya nitritin kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür oksidasyonunun kısa sürede gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada yükleme hızı ve molar yükleme oranları (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup>) sülfür giderim verimini etkilememiştir. Fakat denitrifikasyon sonucu ara ürün olarak elementel kükürt ya da son ürün olarak sülfat oluşumu yükleme oranı ile yakından ilişkilidir.

Y<sub>S/N</sub> olarak tanımlanan ve deneysel olarak hesaplanan biyokütle verim değerleri giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> molar yükleme oranlarının bir fonksiyonudur. Deneysel olarak hesaplanan Y<sub>S/N</sub> değerleri termodinamik olarak hesaplanan Y<sub>S/N</sub> değerleri ile uyumludur. Sonuçlar hidrojen sülfürün uzaklaştırılmasında ototrofik denitrifikasyon prosesinin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Nitrat ile yürütülen çalışmada giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı 1.4' den yüksek olduğu zaman, Y<sub>S/N</sub> değeri ortalama 0.77' dir ve oluşan son ürün sülfattır. Fakat NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı düştüğünde, kısmi olarak elementel kükürt oluşumu ile birlikte Y<sub>S/N</sub> değeri artmıştır. Nitrit elektron alıcı olarak kullanıldığında, giriş NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı 1.48' den yüksek olduğu zaman, Y<sub>S/N</sub> ortalama 0.65 değerini almıştır. Bu da oluşan son ürünün sülfat olduğunu göstermektedir. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı azaldığında, Y<sub>S/N</sub> değeri artmıştır ve elemental kükürt oluşumu gözlenmektedir.

Maksimum sülfür oksidasyon hızı nitrat ve nitrit ile yürütülen çalışmalarda sırasıyla 0.11 gS<sup>-2</sup>/gUAKMsa ve 0.041 gS<sup>-2</sup>/gUAKMsa olarak hesaplanmıştır.

## CONTROL OF H<sub>2</sub>S BY DENITRIFICATION PROCESS IN FERMENTATION INDUSTRY WASTEWATER

Esra CAN DOĞAN

**Keywords:** Fermentation industry, hydrogen sulfide gas, autotrophic denitrification process, sulfide removal, nitrate, nitrite.

**Abstract:** The objective of this study is to introduce the effectiveness of the control of H<sub>2</sub>S gas which formed in biogas together with methane as a result of anaerobic treatment of fermentation industry wastewater with autotrophic denitrification process.

For this purpose, S and N removal efficiencies, the factors affecting the removal efficiencies, total mass balances, specific sulfide oxidation rates and changes in system efficiencies and end products with different electron acceptors (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) were characterized.

High removal efficiencies obtained with low hydraulic retention times revealed that sulfide oxidation with autotrophic denitrification process in which nitrate or nitrite is used is a short lasting process.

In this study, loading rate and molar loading ratios (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup>) did not affect the sulfide removal efficiency. However, elemental sulfur formation as a by-product or sulfate formation as an end product as a result of denitrification were closely related with loading ratio.

Experimentally calculated biomass efficiency values defined as Y<sub>S/N</sub> are function of initial NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> molar loading ratios. Experimentally calculated Y<sub>S/N</sub> values were in accordance with thermodynamically calculated ones. The experimental results showed that autotrophic denitrification process can be applied for removal of H<sub>2</sub>S.

In the study conducted with nitrate when the initial NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> molar loading ratio was higher than 1.4, Y<sub>S/N</sub> value was about 0.77 and the end product was sulfate. However when the NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> ratio further decreased, partial sulfur formation was observed and the Y<sub>S/N</sub> value increased. When nitrite was used as an electron acceptor, if the initial NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> loading ratio was higher than 1.48, Y<sub>S/N</sub> value was about 0.65. This demonstrated that the end product was sulfate. When NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> ratio decreased, Y<sub>S/N</sub> value increased and elemental sulfur formation was observed.

In the studies conducted with nitrate and nitrite, maximum specific sulfide oxidation rate was calculated as 0.11 g S<sup>-2</sup>/gVSSh and 0.041 g S<sup>-2</sup>/gVSSh respectively.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

### **1.1. Çalışmanın Önemi**

Maya üretimi yapan fermentasyon endüstrisinde hammadde melastan kaynaklanan yüksek organik madde ve azotlu bileşikler içeren koyu renkli atıksular oluşur. Atıksularda yüksek konsantrasyonda bulunan organik karbon bileşiklerinin gideriminde anaerobik arıtım prosesi etkili bir prosestir. Anaerobik arıtma prosesleri organik maddelerin oksijensiz ortamda biyokimyasal olarak ayrıştırılması esasına dayanmaktadır. Anaerobik arıtma sistemleri biyolojik ve fiziko-kimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Atıksu içerisindeki organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması en basit haliyle iki temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada (hidroliz ve asit fermentasyonu), organik maddelerin asit bakterileri tarafından organik asitlere, alkollere ve karbondioksite dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci aşama ise, asit bakterilerinin parçalama reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin metanojenler tarafından metan, karbondioksit ve suya dönüştürülmesini içermektedir. Arıtma esnasında oluşan biyogaz kazan yakıtı olarak kullanılır ve yaklaşık olarak % 65-85 oranında metan ve % 15-35 oranında karbondioksit karışımından oluşur. (Öztürk ve diğ. 2005).

Doğada sürekli bir çevrim içinde olan kükürt, canlı yaşamında olduğu kadar endüstriyel açıdan da önemli bir elementtir. Doğal, jeokimyasal ve biyolojik prosesler, deri, yağ, nişasta, kok üretimi, asit maden drenajı, petrokimya, demir-çelik, naylon endüstrileri ve yüksek sülfat içerikli atıksuların anaerobik arıtımı sonucu indirgenmiş kükürt bileşikleri çevreye verilmektedir (Yavuz ve diğ. 2007). Atıksuda yüksek konsantrasyonda sülfat bulunduğunda, organik maddenin önemli bir fraksiyonu elektron alıcı olarak sülfat kullanılarak indirgenir. Bunun sonucu olarak

da biyogazda yüksek miktarda hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) gazı oluşur (Kleerebezem ve Mendez 2002).

Sülfatların indirgenmesi veya proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan hidrojen sülfür gazı, hem toksik hem de korozif niteliktedir. Hidrojen sülfür, demir, çelik ve bakır gibi mekanik aksamalarda, özellikle arıtma tesisi ekipmanlarında ve kanalizasyon borularında korozyona neden olan bir gazdır. Ayrıca, gazdaki H<sub>2</sub>S istenmeyen kötü kokulara neden olmakta ve yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) içermektedir. Biyogazın yakılması durumunda ise hidrojen sülfürün kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) oksitlenmesi ile koku problemi azalmaktadır. Fakat oluşan SO<sub>2</sub> hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı anaerobik arıtım esnasında oluşan hidrojen sülfür gazı her zaman kontrol altında tutulması gereken bir gazdır (Öztürk ve diğ. 2005, Manconi ve diğ. 2006, Yavuz ve diğ. 2007).

Fermentasyon endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı sonucu oluşan biyogazdaki H<sub>2</sub>S'in ototrofik denitrifikasyon prosesi ile kontrolünü amaçlayan bu çalışma, söz konusu endüstrilerde uygulanabilirliği dikkate alındığında fevkalade bir önem arz etmektedir. Bu çalışmanın sonuçlarından elde edilecek optimum proses şartları kullanılarak, biyogazdaki hidrojen sülfür atıksu ile yıkanmak suretiyle su fazına geçirilerek azot giderimine paralel olarak kontrol edilebilecektir.

Endüstriyel atıksuların arıtımında ototrofik denitrifikasyon prosesi ile nitrat ve sülfür veya elementel kükürtün bir arada giderildiği çok az çalışma bulunmaktadır (Kleerebezem ve Mendez 2002, Reyes-Avia ve diğ. 2004, Vaiopoulou ve diğ. 2005, Yavuz ve diğ. 2007). Aynı zamanda ototrofik denitrifikasyon prosesi ile nitrat giderimini amaçlayan elektron verici olarak elementel kükürtün kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Türker 2000a, Türker 2000b, Koenig ve Liu 2002, Liu ve Koenig 2002, Kimura ve diğ. 2002, Soares 2002, Wang ve Qu 2003, Jing ve diğ. 2007, Sierra-Alvarez ve diğ. 2007, Yavuz ve diğ. 2007).

Literatürde, ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür (S<sup>-2</sup>) gideriminin kesikli yürütülen çalışmalarla incelendiği görülmektedir. Sürekli işletilen tam karışimli bir

reaktörde ototrofik denitrifikasyon ile sülfür gideriminin araştırıldığı bu çalışma literatürdeki bu anlamdaki eksikliği tamamlayacaktır.

## 1.2. Çalışmanın Amaç Ve Kapsamı

Sülfürün kötü koku, korozyon zehirlilik gibi özelliklerinden dolayı atıksudan veya gazdan giderimi için birçok fiziko-kimyasal ve biyoteknolojik yöntemler uygulanmaktadır. Biyoteknolojik yöntemlerden biri olan sülfür oksidasyonu ile indirgenmiş kükürt bileşiklerinin, daha az zararlı forma (sülfat ve/veya tiyosülfat) ya da elementel kükürte dönüştürülerek geri kazanımı sağlanır (Yavuz ve diğ. 2007). Hidrojen sülfürü gidermek amacıyla geliştirilen biyoteknolojik proseslerin temeli mikroorganizmaların kükürt çevriminde oynadığı rolün sülfür oksidasyonu için kullanılmasına dayanmaktadır. Sülfürün kademeli olarak önce elementel kükürt ve ardından sülfata oksidasyonu fototrofik ve renksiz kükürt bakterisi olmak üzere iki grup bakteri tarafından gerçekleştirilir. Sülfat kükürt türevleri içinde en fazla yükseltgenmiş bileşik olduğundan en zararsız olanıdır (Türker 2000b).

Fermentasyon endüstrisi atıksularında anaerobik arıtım sonucunda biyogazda metan gazı ile birlikte % 1.5-2 oranında hidrojen sülfür gazı oluşmaktadır. Oluşan hidrojen sülfürün kaynakları proseste kullanılan sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ) ve melastır. Melas  $MgSO_4$ , protein, aminoasit, betain ve şeker gibi maddelerden oluşmaktadır.

Bu çalışmada fermentasyon endüstrisinde ototrofik denitrifikasyon prosesi ile elektron alıcı olarak nitrat ( $NO_3^-$ ) ve nitrit ( $NO_2^-$ ) varlığında atıksudaki sülfür kontrolü amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmalar aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır.

- Nitrat ve nitrit için optimum işletme şartlarının belirlenmesi
- Sülfürün tamamının giderimi için atıksuda izin verilen  $NO_3^-/S^{-2}$  ve  $NO_2^-/S^{-2}$  molar yükleme oranlarının belirlenmesi

- Deneysel şartlar altında reaktördeki kütle balansı kullanılarak sülfürün sülfata mikrobiyal dönüşümünün stokiyometrisinin araştırılması ve hem termodinamik hem de deneysel olarak hesaplanan verim değerlerinin karşılaştırılması
- Elektron alıcı olarak kullanılan nitrat ve nitrit varlığında spesifik oksidasyon hızlarının hesaplanması
- Deneysel çalışmalarda elde edilen tüm değerlerin literatürdeki verilerle karşılaştırılması.



## **BÖLÜM 2. LİTERATÜR İNCELEMESİ**

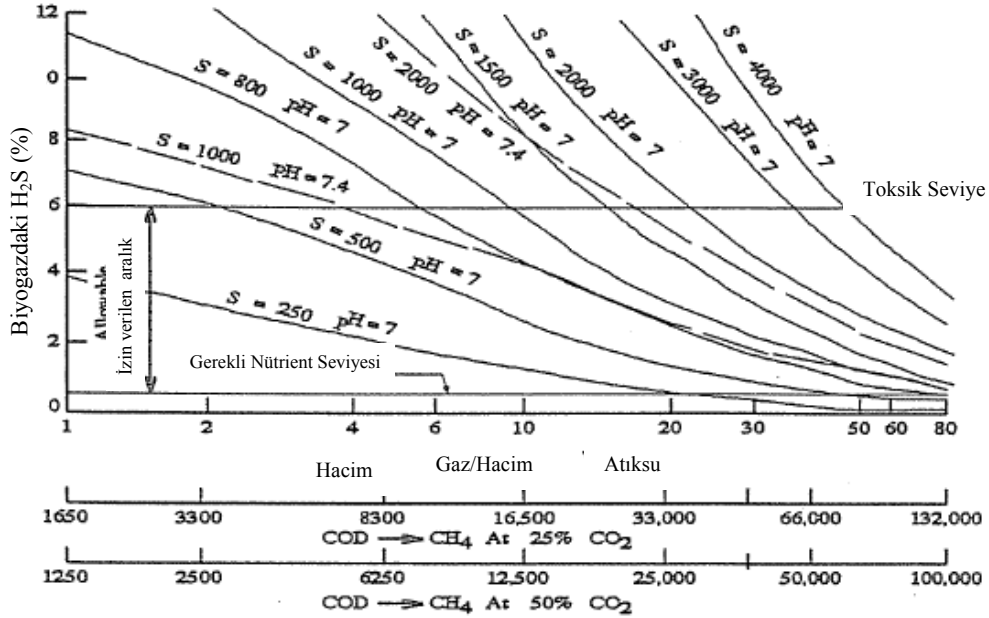
### **2.1. Hidrojen Sülfür Gazı**

Sülfat endüstriyel atıksularda yaygın olarak bulunan bir bileşiktir. Bazı fermentasyon endüstrileri (melas, alkol, sitrik asit ve monosodyum glutamat gibi) atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan organik karbon bileşiklerinden dolayı KOİ ve sülfat konsantrasyonu yüksek atık üretirler (Türker 2000a).

Atıksularda yüksek konsantrasyonda bulunan organik karbon bileşiklerinin gideriminde anaerobik arıtım prosesi etkili bir prosestir. Anaerobik arıtım esnasında atıksuda bulunan yüksek konsantrasyondaki sülfat nedeniyle, organik maddenin önemli bir fraksiyonu elektron alıcı olarak sülfat kullanılarak indirgenir. Bunun sonucu olarak da, oluşan biyogazda yüksek miktarda hidrojen sülfür gazı birikir (Kleerebezem ve Mendez 2002). Sülfat indirgenmesinden, substrat için rekabetten ve çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemelerinden dolayı iki tür inhibisyon olur (Öztürk, 2005).

Anaerobik arıtımda sülfür için kütle balansı kurmak oldukça zordur. Bunun nedenleri; giriş ve çıkış akımlarındaki sülfat konsantrasyonu, biyogazda oluşan hidrojen sülfür miktarı, çıkış akımındaki toplam sülfür konsantrasyonu ve sülfürün mikrobiyal sentezi gibi faktörlerden kaynaklanan sülfür çökmesi ve kayıplarıdır. Şekil 2.1 sistemde çökme olmadığı varsayıldığında sülfür kütle balansını göstermektedir. Bu şekilde giriş KOİ' si, sülfat ve tam karışımli reaktör pH' ının fonksiyonu olarak gaz fazındaki hidrojen sülfür kompozisyonu gösterilmektedir. Gaza dönüştürülen beslemedeki KOİ konsantrasyonu ile H<sub>2</sub>S' e dönüşen sülfat konsantrasyonunun kesişimi gazdaki hidrojen sülfür fraksiyonunun göstergesidir. Reaktör pH' ı sülfürün iyonizasyonunu etkiler. Bu sebeple şekilde farklı pH değerleri (7 ve 7.4) kullanılmıştır. Oluşan CO<sub>2</sub>' nin fraksiyonu gaz akımına geçen hidrojen sülfür miktarını etkilediği için bu şekilde toplam gaz oluşumu da dikkate alınmıştır.

Bu nedenle gazda %25' lik ve %50' lik CO<sub>2</sub> olduğu varsayılan iki farklı x eksenini gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Girişteki KOİ, oluşan CO<sub>2</sub>, sülfür ve pH'ın fonksiyonu olarak reaktör çıkışında gazda bulunan hidrojen sülfür miktarı (Speece, 1996).

35 °C' de KOİ' nin CH<sub>4</sub>' e dönüşüm stokiyometrisi 0.395 L CH<sub>4</sub>/g KOİ (6.3 ft<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/1b KOİ) olarak belirlenmiştir. Bundan dolayı CO<sub>2</sub> stokiyometriyi etkilememiştir. Benzer şekilde 35 °C' deki H<sub>2</sub>S dönüşümü için bu değer 0.395 L H<sub>2</sub>S/g KOİ (6.3 ft<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S/1b KOİ)' dir. Verilen sülfür konsantrasyonlarında, gaz akımındaki H<sub>2</sub>S kompozisyonu artan giriş KOİ konsantrasyonu ile ters orantılı olarak düşmüştür.

Sıcaklık sülfür iyonizasyonunu ve çözünürlüğünü etkileyen önemli bir faktördür ve H<sub>2</sub>S' in çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

Sadece iyonize olmayan H<sub>2</sub>S gaz fazındaki H<sub>2</sub>S ile denge durumunda olduğu için, denge halinde gaz fazındaki hidrojen sülfür ölçülerek sıvı fazda iyonize olmayan sülfür miktarı kolaylıkla belirlenebilir. Bundan dolayı gazdaki hidrojen sülfür bileşimi ile sıvıdaki hidrojen sülfür birbiri ile direk ilişkilidir. 35 °C' de gaz fazında her %1' lik H<sub>2</sub>S yaklaşık olarak suda 26 mg/L H<sub>2</sub>S olduğunu gösterir. Bu ilişkide pH etkili değildir fakat pH sıvı fazda toplam çözünmüş sülfür miktarını belirler. pH' ın artması ile toplam çözünmüş sülfürün düşük bir fraksiyonu H<sub>2</sub>S formundadır ve

bundan dolayı denge durumunda kapalı sistemlerde gaz fazında daha az sülfür bulunur (Speece 1996).

Sıvı fazda ortam pH' ına bağılı olarak, H<sub>2</sub>S, S<sup>-2</sup> ve H<sup>+</sup> iyonları arasında bir denge mevcuttur. Nispeten asidik ortamda sülfürün büyük bölümü daha az toksik olan H<sub>2</sub>S halindedir. Atıksudaki KOİ/SO<sub>4</sub>>10 ise, oluşan sülfürün büyük bölümü H<sub>2</sub>S formunda ve gaz fazda, KOİ/SO<sub>4</sub><10 ise, oluşan sülfürün büyük bölümü S<sup>-2</sup> formunda ve sıvı fazda bulunur. Anaerobik arıtılmış su çıkışındaki S<sup>-2</sup> ani oksijen ihtiyacına yol açacağından arıtılmış suyun yüzey sularına deşarjının da dikkate alınması gerekir (Öztürk ve diğ. 2005).

Hidrojen sülfür birçok gaz akımında var olabilir ve yandığı zaman oluşan SO<sub>2</sub> gazı hava kirliliğine neden olmaktadır. Hidrojen sülfür gazının havadaki maksimum kabul edilebilir konsantrasyonu (MAC değeri) 10 mg/m<sup>3</sup>' dür. Buna karşılık eşik koku konsantrasyonu kişiden kişiye değışmektedir (0.005-0.2 mg/m<sup>3</sup>). Hidrojen sülfürün havada ve suda hızlı kimyasal oksidasyonu, çevreye etkisinin noktasal karakterde olduğunu göstermektedir. Doğal sistemlerde sülfürün etkisi konusunda az bilgi olmasına karşın, sulu ortamlarda fauna üzerinde 1 mg/L konsantrasyonlarında etkili olduğu ispatlanmıştır. Sülfürün oksidasyonu, suda anoksik koşulların oluşmasına da neden olmaktadır (Türker 2000a).

Bu gaz nispeten düşük konsantrasyonlarda birçok bakteri türü için toksiktir ve 800-1000 ppm' lik gaz konsantrasyonlarında 30 dakika içinde insanlarda ölümcül etkiler gösterebilir. Yüksek konsantrasyonlarda siyanüre göre çok daha hızlı bir şekilde ölümlere neden olan H<sub>2</sub>S, solunum sistemi ve koklama duyusu ile ilgili sinirleri de felç etmektedir (Speece 1996). H<sub>2</sub>S sitokromlardaki demir iyonu ile reaksiyona girerek, hücresel solunumda inhibisyona neden olan bir gazdır (Reyes-Avia ve diğ. 2004, Mahmood ve diğ. 2007b). H<sub>2</sub>S membranlara nüfuz eder ve sitoplazmadaki doğal proteinleri parçalar. Ayrıca sülfür, metan üreten bakteriler için gerekli olan nikel, çinko, demir ve kobalt gibi metallerin çökmesine neden olmaktadır (Yavuz ve diğ. 2007).

## 2.2. Ototrofik Denitrifikasyon Prosesi

Kükürt sadece canlılar için değil aynı zamanda endüstriler için de önemli bir elementtir. Doğada yaygın olarak sülfür, sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) ve elementel kükürt ( $\text{S}^0$ ) formlarında bulunur. Hidrojen sülfür ve diğer kükürt bileşikleri, petrokimya, kok ve palm yağı üretimi, demir-çelik, çimento, kağıt, deri, yağ, nişasta hidroliz ürünleri, maya üretimi, tarım ilaçları ve naylon endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerden ve deponi alanlarında oluşan sızıntı sularından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında hidrojen sülfür gazı pek çok endüstriyel atığın anaerobik arıtımı sırasında ortaya çıkmaktadır. (Speece 1996, Türker 2000a, Kim ve Son 2000). Elektrik üretimi için kömür gazifikasyonu endüstrisinde de sülfür önemli bir atık kaynağıdır (Jing ve diğ. 2007). Doğal gazda ve rafineri gazında da çok miktarda  $\text{H}_2\text{S}$  bulunmaktadır. Antropojenik hidrojen sülfür emisyonları; volkan, okyanus, toprak ve bitkilerden kaynaklanan doğal emisyonlarla karşılaştırıldığında nispeten düşük oranlardadır (<%10) (Türker 2000a).

Hidrojen sülfür gazı çeşitli kimyasal ve biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Kimyasal yöntemlerin kullanımı çok eski olmasına karşın son yıllarda geliştirilen biyoteknolojik yöntemler çok daha sık kullanılmaya başlamıştır ve bunların bazıları endüstriyel boyutta da uygulanmaktadır (Türker 2000a, 2000b). Biyolojik sülfür oksidasyonu kimyasal oksidasyonla karşılaştırıldığı zaman daha hızlı gerçekleşen bir prosesdir (Yavuz ve diğ. 2007). Sülfür anaerobik biyoteknolojiler için gerekli olan zorunlu nütrienttir ve proses stabilitesi için gereklidir (Speece 1996).

Hidrojen sülfürü gidermek amacıyla geliştirilen biyoteknolojik proseslerin temeli mikroorganizmaların kükürt çevriminde oynadığı rolün sülfür oksidasyonu için kullanılmasına dayanmaktadır. Sülfürün kademeli olarak önce elementel kükürt ve ardından sülfata oksidasyonu fototrofik ve renksiz kükürt bakterisi olmak üzere iki grup bakteri tarafından gerçekleştirilir. Sülfat kükürt türevleri içinde en fazla yükseltgenmiş bileşik olduğundan en zararsız olanıdır (Türker 2000b).

Hidrojen sülfürü gidermek amacıyla kullanılan biyoteknolojik prosesler arasında ototrofik denitrifikasyon prosesi de yer almaktadır (Yavuz ve diğ. 2007). Ototrofik

denitrifikasyon prosesinde denitrifiye bakteriler elektron verici olarak hidrojen, indirgenmiş sülfür, mangan ve demir gibi inorganik bileşiklerden yararlanırlar. Fakat bu konuda en yaygın olarak kullanılan elektron verici indirgenmiş sülfür bileşikleridir (Rijn ve diğ. 2006).

Yeraltı ve yüzey sularında ve atıksularda meydana gelen azot kirliliği son yıllarda önemli bir problem haline gelmiştir. İçme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonu dünyada olduğu gibi ülkemizde de artış göstermektedir. Yeraltı suyu kaynaklarının nitrat ile kirlenmesi; nitrat içerikli gübrelerin aşırı kullanımı, arıtılmış atıksuların ve/veya evsel, endüstriyel atıksuların doğaya arıtılmadan deşarj edilmesi ve hayvansal atıkların düzensiz olarak depolanması sonucu meydana gelmektedir (Aslan ve Türkman 2003).

Amerika Çevre Koruma Ajansı nitrat azotu ( $\text{NO}_3^-$ -N) kirliliği için maksimum kirletici seviyesini 10 mg/L olarak belirlemiştir (Zhang 2004). Avrupa Kurul Direktifi ise çevresel düzenlemelerde çıkış deşarjında 11.3 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L' ye kadar izin vermektedir (Rijn ve diğ. 2006). Amerika Birleşik Devlet' inde maksimum kirletici seviyesi nitrit için 3.28 mg/L, nitrat için ise 44.43 mg/L' dir. WHO (2004) için ise bu değerler sırasıyla 3 mg/L ve 50 mg/L' dir. IBWA (International Bottled Water Association) için nitritin sınır değeri 1 mg/L, nitratın sınır değeri 10 mg/L gibi çok daha düşük değerler almıştır (Rocca ve diğ. 2007). TSE ise bu değeri nitrat için 45 mg/L olarak sınırlandırmıştır (Aslan ve Türkman 2003).

Atıksularda bulunan azot türlerinin kaynağı sızıntı suları, endüstriyel atıksular ve atıksu arıtma tesislerinin anaerobik çamur çürütücülerde oluşan süpernetantlardır. Hamile bir anneden yeni doğan bebeğe geçtiği takdirde nitrat ve nitrit bileşikleri oksijen eksikliğine neden olur (mavi bebek sendromu). Kanserojen nitrozamin, içme sularının klorlanması sırasında organik azot içeren bileşikler ile nitritin etkileşimi sonucu oluşur (Kimura ve diğ. 2002, Mahmood ve diğ. 2007b). Nitrat toksik etkisinden dolayı öncelikli kirleticiler sınıfına girer ve sindirim sisteminde kanserojen etki gösteren N-nitroso oluşumuna neden olan bir bileşiktir. Bundan dolayı birçok ülkede içme sularında nitrat miktarı yaklaşık 50 mg/L olarak kabul

edilmiştir (Rocca ve diğ. 2006). Ayrıca nitrat ya da nitrit sularda ötrofikasyona neden olan bileşiklerdir (Jing ve diğ. 2007).

Amonyak ve nitritin aksine nitrat sucul organizmalar için nispeten toksik değildir fakat tamamlanmamış nitrat indirgenmesi sonucu sucul ortamda oluşabilecek nitriti ve kültür canlıları üzerinde oluşacak toksik etkiyi önlemek için sucul sistemlerden nitrat bileşiğinin giderilmesi gerekmektedir (Rijn ve diğ. 2006).

İyon değıştirici prosesler, ters ozmos, elektrodializ, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon ve destilasyon gibi fiziksel ve kimyasal arıtım metodları ile heterotrofik ve ototrofik denitrifiye mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen biyolojik denitrifikasyon prosesleri su kaynaklarından nitratın giderimi için kullanılan proseslerdir (Zhang 2004, Moon ve diğ. 2006, Rocca ve diğ. 2006, Rocca ve diğ. 2007). Fakat fiziksel ve kimyasal metodlar sadece nitratı bir fazdan diğereine konsantre olarak ayırır. Konsantre nitrat çözeltisinin ileri arıtımı ise çok pahalı proseslerdir (Lampe ve Zhang 1996, Zhang 2004).

Bu prosesler karşılaştırıldığında, atıksulardan azot gideren en uygun yöntemlerin biyolojik prosesler, bunlar arasında en ekonomik çözümün ise aktif çamur sistemleri olduğu bilinmektedir. Konvansiyonel mikrobiyal azot giderimi ototrofik nitrifikasyon ve heterotrofik denitrifikasyona dayalıdır. Biyolojik azot giderimi amonyak azotunun aerobik ortamda ototrof organizmalar tarafından nitrat azotuna yükselttiği nitrifikasyon, nitrat azotunun anoksik ortamda heterotrof organizmalar tarafından önce nitrite daha sonrada azot gazına indirgeendiği denitrifikasyon adımlarından oluşmaktadır (Campos ve diğ. 1999, Rijn ve diğ. 2006). Nitrifikasyon esnasında amonyağın oksidasyonu için yüksek oksijen ihtiyacından dolayı nitrifikasyon adımı havalandırma önemli bir maliyet gerektirir (Ruiz ve diğ. 2006).

Suda yeterli miktarda organik karbon varsa heterotrofik denitrifikasyon prosesi nitrat gideriminde etkili bir prosestir. Fakat içme suyu arıtımında yetersiz organik karbon heterotrofik denitrifikasyon uygulamalarını sınırlar (Wang ve Qu 2003). Bunun yanında kirlenmiş yeraltı sularından, göllerden, üçüncü arıtım için stabilizasyon

havuzlarından veya nitrifiye sızıntı suları gibi seçilmiş atıksulardan nitratın giderilmesi için metanol, glikoz, gliserol veya asetik asit gibi organik maddelerin sisteme ilave edilmesi gerekmektedir (Lampe ve Zhang 1996, Liu ve Koenig, 2002). Organik substratların sisteme ilavesi ise ikinci bir organik kirliliğe neden olur. Bu da arıtım maliyetini oldukça arttırmaktadır (Ruiz ve diğ. 2006, Koenig ve Liu 2001).

Denitrifiye bakteriler tarafından nitratın tamamının azot gazına indirgenmesi için gerekli olan C/N oranı karbon kaynağı ve bakteri türüne bağlıdır. Karbonun sınırlayıcı olduğu durumlarda  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{N}_2\text{O}$  gibi istenmeyen ara ürünler oluşmaktadır. Aşırı karbon varlığında ise dissimilatif nitrat indirgenmesi sonucu amonyak oluşur. Bunun yanında denitrifikasyon hızı karbon türüne göre değişmektedir. Anaerobik reaktörlerde organik karbon olarak glikoz ve etanole göre asetat kullanıldığında denitrifikasyon hızı çok daha yüksek olmaktadır (Rijn ve diğ. 2006).

Amonyakın nitrite kısmi nitrifikasyonu sonucunda oksijen ihtiyacının azaltılması ve buna paralel olarak da denitrifikasyon için gerekli olan organik madde miktarının düşmesi konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon için bir alternatif olsa da kısmi nitrifikasyonda oluşabilecek işletme problemleri ve denitrifikasyon adımıyla biyokütlenin nitrite adaptasyonu önemli sorunlar yaratabilir (Ruiz ve diğ. 2006).

Bu nedenlerden dolayı, nitrat gideriminde heterotrofik denitrifikasyon prosesine alternatif olarak son yıllarda ototrofik denitrifikasyon prosesi (anaerobik sülfür ve nitrat giderim prosesi) geliştirilmiştir (Zhang ve Lampe 1999, Jing ve diğ. 2007). Nitrat veya nitritin elektron alıcı olarak kullanıldığı anoksik sülfür oksidasyon prosesleri reaktörde bulunan nitrat ve/veya nitrit ile birlikte sülfürün de başarılı bir şekilde giderildiği biyoteknolojik proseslerdir (Mahmood ve diğ. 2007a, Mahmood ve diğ. 2008).

Ototrofik denitrifikasyon proseslerinin heterotrofik denitrifikasyon proseslerine göre birçok önemli avantajları vardır: Ototrofik bakteriler karbon kaynağı olarak inorganik karbon bileşiklerinden yararlandıkları için heterotrofik denitrifikasyonda olduğu gibi pahalı kimyasalların (metanol veya etanol) ilavesine gerek yoktur. Bunun

sonucu olarak da prosesin riski ve işletme maliyeti oldukça azalır (Zhang ve Lampe 1999, Manconi ve diğ. 2006). Fakat yapılan çalışmalarda düşük seviyede asetat ilavesinin (0.5 mM) denitrifikasyonu ve sülfat oluşumunu arttırdığı görülmüştür (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006). Ototrofik denitrifikasyon prosesi yüksek nitrat giderim verimine sahiptir. Bunun yanında çamurun işlenmesini minimize eden düşük çamur oluşumu ve ototrofik olarak sülfürü okside eden denitrifiye bakterilerin heterotrofik denitrifiye bakterilere göre daha az N<sub>2</sub>O (sera gazı) oluşturması bu prosesin diğer önemli avantajlarıdır (Campos ve diğ. 2008, Segupte ve Ergas 2006).

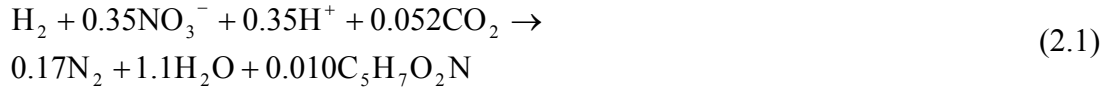
Fakat bu prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Yüksek konsantrasyonda nitrat içeren atıksuların ototrofik denitrifikasyon prosesi ile arıtımı sonucunda önemli miktarda oluşan sülfat ortamda anaerobik şartlar oluştuğu takdirde sülfür oluşumuna neden olabilir. Yüksek nitrat varlığında gerçekleşen ototrofik denitrifikasyon sonucunda atıksuyun alkalitesi düşer ve düşük alkalinite daha sonraki arıtım kademesinde maliyeti artırır (Oh ve diğ. 2001).

Genel olarak ototrofik denitrifikasyon prosesi hidrojene ve sülfüre bağlı olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Hem hidrojen gazı hem de sülfür ototrofik denitrifikasyon prosesi için ideal elektron vericiler olarak kullanılmaktadır (Darbi ve diğ. 2002, Wang ve Qu 2003). Fakat hidrojen gazının temini zor ve metanolden hidrojen oluşumu pahalı olduğu için bu zamana kadar sülfüre dayalı ototrofik denitrifikasyon prosesine daha çok ilgi gösterilmiştir (Lampe ve Zhang 1996, Zhang ve Lampe 1999).

### **2.2.1. Hidrojenotrofik denitrifikasyon**

Genel olarak, toprak bakterilerinin bir kısmı elektron verici olarak hidrojen ve biyosentez için inorganik karbon kullanma yeteneğine sahiptir. Bu türlerin bir kısmı oksijen yokluğunda nitrat ile solunumlarını gerçekleştirirler. Elektron verici olarak hidrojenin kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon için kurulan stokiyometrik eşitlik aşağıdaki gibidir:





Bu eşitliğe göre, her 1 gram  $\text{NO}_3^-$ -N giderimi sonucunda yaklaşık olarak 0.24 gram hücre oluşmaktadır. Bu değer heterotrofik sistemler için verilen 0.6-0.9 g hücre/g  $\text{NO}_3^-$ -N değerinden daha düşüktür. Yapılan çalışmalar hidrojenotrofik bakterilerin kirlenmiş içme sularını kabul edilebilir seviyelere kadar denitrifiye edebildiğini göstermiştir. Fakat bugüne kadar atıksuların hidrojenotrofik denitrifikasyonu üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. Hidrojenotrofik denitrifikasyon prosesinin heterotrofik denitrifikasyona göre birçok önemli avantajı vardır. Bu avantajlar, az çamur oluşumu, ilave organik karbona gerek duyulmaması, nispeten  $\text{H}_2$ ' nin düşük çözünürlüğü nedeniyle hava sıyrıcısı ile çıkış suyundan kolayca ayrıştırılması ve  $\text{H}_2$ ' nin düşük maliyeti olarak sıralanabilir. Denitrifikasyon için  $\text{H}_2$  kullanımının en önemli dezavantajı ise denitrifikasyon için biyokütleyle yeterli  $\text{H}_2$  sağlamadaki zorluklardır. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için içi boş membran biyoreaktörler kullanılmıştır. Bu şekilde membranlar hidrojenin biyokütleyle kütle transfer hızını yükselterek, denitrifiye mikroorganizmaların popülasyonunu artırmak için kullanılmıştır (Segupte ve Ergas 2006). Fakat kullanılan membran biyoreaktörler prosesin işletme ve bakım masraflarını oldukça arttırmaktadır.

Denitrifikasyon için hidrojen gazının kullanıldığı prosesler bugüne kadar sadece laboratuvar şartlarında pilot ölçekli reaktörlerde denenmiştir (Sierra-Alvarez ve diğ. 2007). Hidrojen gazı ototrofik denitrifikasyon için temiz bir elektron verici olmasına rağmen hidrojen gazının taşınımı ve oluşumu pahalı ve tehlikeli olduğu için araştırmacılar farklı proses arayışlarına yönelmiştir (Wang ve Qu 2003).

Wang ve Qu (2003) tarafından yürütülen çalışmada biyoelektrokimyasal hidrojen denitrifikasyonu ile elementel kükürt denitrifikasyonunun avantajları, birleşik biyoelektrokimyasal ve sülfür ile ototrofik denitrifikasyon (CBSAD) prosesinde bir araya getirilmiştir. Bir taraftan sülfür denitrifikasyonunda oluşan  $\text{H}^+$ , katodda biyoelektrokimyasal hidrojen denitrifikasyonuna yardımcı olur. Böylece hidrojen denitrifikasyonu kolaylıkla uygulanabilir. Diğer taraftan oluşan  $\text{H}^+$  biyoelektrokimyasal hidrojen denitrifikasyonunda kullanıldığı için pH düzenlemede

kireçtaşı ilavesine gerek duyulmaz. Ayrıca anotta oluşan CO<sub>2</sub> ilave karbon kaynağı olarak kullanılabilir. CBSAD prosesinde alt taraftaki sülfür kısmında sülfür granüllerinin üzerinde bulunan biyofilm tarafından nitrat azot gazına kadar indirgenir ve aynı zamanda H<sup>+</sup> oluşur. Eş zamanlı olarak H<sup>+</sup> üst kısımdaki biyoelektrokimyasal kısma geçer ve katodda H<sup>+</sup> hidrojen gazına indirgenir ve bu şekilde döngü devam eder.

Bu deneysel çalışmada içme suyu arıtımında CBSAD prosesi incelenmiştir. Bu yeni proste biyoelektrokimyasal hidrojen denitrifikasyonu reaktörün üst kısmında, sülfüre dayalı ototrofik denitrifikasyon ise reaktörün alt kısmında gerçekleşmektedir. Sülfür kısmında üretilen H<sup>+</sup> biyoelektrokimyasal kısımda tüketilmektedir. Bundan dolayı da prosesin sülfür kısmında pH' ı düzenlemek için kireçtaşı ilavesine gerek duyulmamıştır. Birleşik sistemin en önemli dezavantajı sülfür-kireçtaşı ile gerçekleştirilen ototrofik denitrifikasyon prosesine göre daha az sülfat oluşumudur. Bu çalışmada, giriş nitrat konsantrasyonu 30 mg N/L olduğunda reaktör 1.9-5 saat' lik hidrolik bekletme sürelerinde verimli bir şekilde işletilmiştir. Çıkış NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi nitrit birikimi olmaksızın % 90-100 arasındadır ve çıkış sülfat konsantrasyonu 170 mg/L' den azdır. Reaktörün maksimum hacimsel yükleme hızı ise 0.31 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup> gün olarak bulunmuştur (Wang ve Qu 2003).

### **2.2.2. Sülfürototrofik denitrifikasyon**

Yapılan çalışmalar sonucunda doğada var olan sülfür ve azot döngülerinin sülfür bileşiklerinin gideriminde etkili olduğu, özellikle gaz akımlarda ya da atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında bulunan sülfürün biyolojik yollarla uzaklaştırılmasında bu döngülerin alternatif bir arıtım yöntemi olarak kullanılabilceği görülmüştür (Manconi ve diğ. 2007).

Sülfürotrofik denitrifikasyon prosesinde sülfür ve azot çevrimleri, çeşitli atıksuların arıtımında sülfür veya nitrat gideriminden birini esas alarak bir arada kullanılmaktadır. Genellikle proste nitrat giderimi esas alındığında indirgenmiş sülfür kaynağı eklenmeli, sülfür giderimi esas alındığında ise nitrat kaynağı ilave edilmelidir (Campos ve diğ. 2008).

Sülfürototrofik denitrifikasyon prosesi *Thiobacillus denitrifican* ve *Thiomicrospira denitrifican* gibi ototrofik bakterilerin elektron verici olarak çok geniş çeşitlilikte indirgenmiş sülfür bileşiklerini ( $H_2S$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^-$ ,  $S_4O_6^{-2}$ ,  $SO_3^{-2}$ ) okside ettikleri, eş zamanlı olarak da, nitrat veya nitriti azot gazına indirgedikleri biyolojik bir prosestir (Kim ve Son 2000, Moon ve diğ. 2004, Manconi ve diğ. 2007, Mahmood ve diğ. 2007a, Campos ve diğ. 2008, Mahmood ve diğ. 2008). Ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucunda sülfürün oksidasyonu ile oluşan son ürün (sülfat) tehlikeli değildir ve yüzeysel sulara veya denize doğrudan deşarj edilebilir (Manconi ve diğ. 2007).

Ototrofik denitrifiye mikroorganizmalar enerji kaynaklarını elektron verici olarak farklı indirgenmiş sülfür bileşiklerinin inorganik yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarından sağlarken, bu mikroorganizmalar büyüme için karbon ihtiyacı olarak inorganik karbon bileşiklerinden ( $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ) yararlanırlar (Campos ve diğ. 2007, Perez ve diğ. 2007). Amonyum varlığının denitrifiye bakterilerin (özellikle ototrofların) büyümesi için önemli bir avantaj olduğu belirtilmiştir (Vaiopoulou ve diğ. 2005).

Ototrofik denitrifikasyon için gerekli olan kükürt kaynağı proseslerin atık yan ürünlerinden karşılanarak, proses için gerekli olan sülfür gerçekte bir maliyet olmadan kolaylıkla temin edilebilir (Manconi ve diğ. 2006). Anaerobik reaktörde oluşan biyogazda denitrifikasyon için yeterli  $H_2S$  olup olmadığı anaerobik reaktör ve pH' ın bir fonksiyonu olarak, biyogaz içeriği, atıksu içeriği ve kimyasal denge eşitliklerine göre değerlendirilir (Kleerebezem ve Mendez 2002).

Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0.33 mg/L seviyelerinde olduğunda ototrofik denitrifikasyon prosesi ile hem nitrat hem de sülfür giderimi sağlanırken, yüksek oksijen varlığında (%10) sülfür ile gerçekleştirilen denitrifikasyon prosesi inhibe olmaktadır (Manconi ve diğ. 2006). Yüksek ya da düşük seviyede bulunan çözünmüş oksijenin biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan enzim üzerinde inhibisyon etki yaratması ototrofik denitrifikasyon prosesinin inhibe olmasına neden olmaktadır. Farklı bir çalışmada maksimum denitrifikasyon hızı çözünmüş oksijen seviyesi %1.5-2 arasında iken sağlanmıştır (Gu ve diğ. 2004).

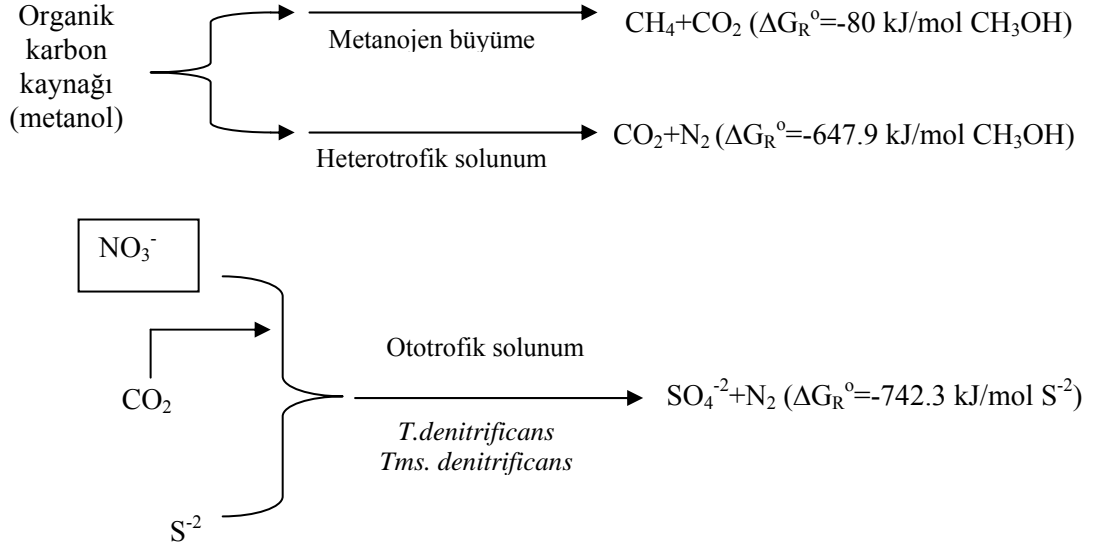
Ototrofik denitrifiye mikroorganizmaların maksimum büyüme hızları (0.11-0.20 1/sa) ile heterotrofik denitrifiye mikroorganizmaların büyüme hızlarının genel ifadesi (0.062-0.108 1/sa) arasında çok fark olmamasına karşın, ototrofik mikroorganizmaların biyokütle verimi (0.4-0.57 g UAKM/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) heterotroflarla (0.8-1.2 g UAKM/g NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N) karşılaştırıldığında oldukça düşüktür (Campos ve diğ. 2008).

Ototrofik denitrifikasyon hızının heterotrofik denitrifikasyon hızından düşük olması bu prosesin en önemli dezavantajıdır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için elementel kükürt kullanılan sistemlerde ototrofik denitrifiye mikroorganizmaları tutmak için membran ayırıcılar kullanılmıştır (Kimura ve diğ. 2002).

1978 yılından bu güne kadar elementel kükürtün kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi çalışılmakta olmasına rağmen sülfür partikülleri üzerindeki biyofilme bulunan mikrobiyal topluluk hakkında edinilen bilgiler sınırlıdır. Ototrofik denitrifikasyondan sorumlu mikrobiyal türler *Thiobacillus denitrificans* (*T. denitrificans*) olarak bilinir (Koenig ve diğ. 2005). *T. denitrificans*, kemolitotrof fakültatif anaerob bir mikroorganizma türüdür. Bu mikroorganizmalar, nitratı elektron alıcı, sülfürü elektron verici olarak kullanırlar ve anaerobik-anoksik şartların her ikisinde de sülfürü, elementel kükürt, tiosülfat ve sülfata oksitleme özelliğine sahiptirler. *T. denitrificans*' in yanında diğer ototrofik denitrifiye mikroorganizma türü olan *Thiomicrospira denitrificans* (*Tms. denitrificans*) da sülfüre bağlı ototrofik denitrifikasyon prosesini hem aerobik hem de anoksik şartlarda gerçekleştirmektedir (Darbi ve diğ. 2002, Koenig ve diğ. 2005, Beristain-Cardoso ve diğ. 2006).

*T. denitrificans* ve *Tms. denitrificans* gibi zorunlu kemolitotroflar arasında yapılan çalışmalarda, bunların maksimum spesifik büyüme hızları saf kültürlerde benzerlik göstermesine rağmen anaerobik ortamda *Tms. denitrificans*' in daha baskın türler olduğu görülmüştür. *T. denitrificans* anaerobik şartlar altında nitrat varlığında yapısal denitrifiye enzimlerin oluşmasını sağlarlar. *Tms. denitrificans* ise bu enzimlere sahip türlerdir. Bu da *Tms. denitrificans*' in anaerobik kültürlerde kendi kendini oluşturmasını ve baskın tür olmasını açıklayan önemli bir unsurdur. Fakat oksijen kemostat dışında tutulmazsa *T. denitrificans* daha avantajlı duruma geçmektedir.

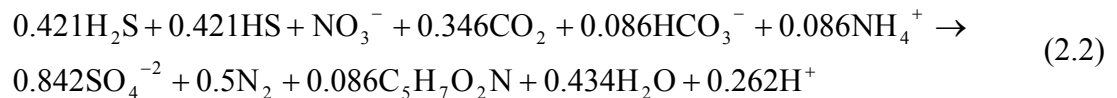
Termodinamik veriler kullanılarak sülfür-nitrat çifti için standart şartlar altında reaksiyonun serbest enerjisindeki değişim ( $\Delta G_R^0$ ) -740 kJ/mol  $H_2S$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.2) (Vaiopoulou ve diğ. 2005).



Şekil 2.2: Elektron verici olarak karbon kaynaklarının ve  $H_2S$ 'in kullanıldığı ototrofik ve heterotrofik ekoloji arasındaki ilişki (Vaiopoulou ve diğ. 2005).

Atıksu arıtma sistemlerinde, ototrofik denitrifiye mikroorganizmalar heterotrofik mikroorganizmalarla atıksuda bulunan nitrat için rekabete girerler. Pratikte sülfür konsantrasyonu ototrofların büyümesi için sınırlayıcı bir faktördür. Yukarıda bahsedildiği gibi heterotrofik büyüme kinetiğinin ototrofik büyüme kinetiğine göre daha avantajlı olması ortamda heterotrofların sülfür oksitleyiciler ile kolaylıkla baş edebilmesini sağlamaktadır. Bu nedenden dolayı sabit ototrof popülasyonu ancak sınırlı konsantrasyonda organik karbon varlığında gerçekleşebilir (Vaiopoulou ve diğ. 2005).

Sülfürün ve nitratın stokiyometrik miktarlarda bulunması ototrofik denitrifikasyon sistemlerinin işletilmesi ve reaktörde biyokütle büyümesi için oldukça önemlidir. Enerji kaynağı olarak sülfür bileşiğinin kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesinin stokiyometrisi aşağıdaki gibidir (Campos ve diğ. 2008).



Nitratin ve sülfürün kullanıldığı denitrifikasyon prosesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Literatürde elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı çok az çalışma olmasına rağmen, yapılan çalışmalarda nitrit kullanıldığı durumlarda da herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır (Perez ve diğ. 2007). Atıksudaki amonyağı, tam nitrifikasyonu gerçekleştirmeden ara ürün olan nitrit basamağında tutarak ototrofik denitrifikasyonla hidrojen sülfürün kontrolü arıtma maliyetini oldukça azaltmaktadır (Mahmood ve diğ. 2007a). Bundan dolayı sulu ortamlarda daha reaktif olan nitrit iyonunun sülfür oksidasyonu için uygun bir elektron alıcı olduğu düşünülmektedir (Mahmood ve diğ. 2008). Anaerobik ya da yarı aerobik şartlar altında, nitrit iyonu denitrifiye bakterilerin hücresel solunumu için gerekli olan sitokrom a2-c' nin sentezini de sağlar. Bu sayede bu tür bakteriler yüksek konsantrasyonlarda nitrit toksisitesinin üstesinden gelebilirler. (Mahmood ve diğ. 2007b). Nitritin kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesinin stokiyometrisi aşağıdaki gibidir (Mahmood ve diğ. 2007a):



Mahmood ve diğ. (2007a) biyoreaktör kullanarak sentetik atıksulardan sülfürün ve nitritin eş zamanlı olarak giderimini incelemişlerdir. Laboratuvar ölçekli anoksik sülfür oksidasyon reaktörü 135 gün süreyle, hacimsel yükleme hızının, HBS (hidrolik bekletme süresi)' nin ve substrat konsantrasyonunun proses performansı üzerine etkisini değerlendirmek için işletilmiştir. 0.10 günlük hidrolik bekletme süresinde maksimum sülfür ve nitrit giderim hızları sırasıyla 13.82 kg/m<sup>3</sup>gün ve 16.311 kg/m<sup>3</sup>gün olarak hesaplanmıştır. Giriş sülfür konsantrasyonu 1920 mg/L' den yüksek olduğunda, sülfür giderim verimi %88.97' den fazladır. Tüketilen NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı düşük olduğunda (0.93) tamamlanmamış sülfür oksidasyonundan dolayı elementel kükürt oluşmuştur. Çalışmada sabit HBS' de substrat konsantrasyonunu arttırmak yerine sabit substrat konsantrasyonunda HBS' yi azaltmak daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat HBS azaltılırken işletme şartlarını daha iyi kontrol etmek gerekir. HBS 1.5 günden 0.08 güne düşürülürken yapılan çalışmalarda, nitrit dönüşümü sülfür dönüşümüne göre hidrolik bekletme süresine daha duyarlıdır. Giriş

nitrit konsantrasyonu 2265.25 mg/L' nin üzerine çıktığı zaman biyoreaktörde yüksek miktarda amonyak birikimi gözlenmektedir. Yüksek amonyak konsantrasyonu (200-500 mg/L) prosesin tamamında inhibisyona neden olmuştur.

Diğer bir çalışmada Mahmood ve diğ. (2007b) nitrat ve nitriti kullanarak farklı elektron alıcıların anoksik sülfür oksidasyon prosesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmada sentetik atıksu kullanılmıştır. Nitrit ile yürütülen çalışma girişte yüksek substrat (>1920 mg/L) ve yüksek nitrit (2265 mg/L) konsantrasyonlarını tolere etmiştir. Fakat nitrat için tolere edilebilen sülfür değeri 580 mg/L, nitrat değeri ise 140 mg/L' dir. Her iki elektron alıcısı için 2 gün ya da daha kısa süreli hidrolik bekletme sürelerinde daha iyi reaktör performansları görülmektedir. Kararlı şartlarda maksimum sülfür ve nitrit giderim hızı 13.53 kg/m<sup>3</sup>gün ve 16.31 kg/m<sup>3</sup>gün iken elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında maksimum giderim hızı sırasıyla 4.18 kg/m<sup>3</sup>gün ve 1.73 kg/m<sup>3</sup>gün' dür. Nitrit ile yürütülen çalışmalarda elde edilen yüksek giderim verimleri nitritin reaktivitesinin nitrata göre çok daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği iddia edilmiştir.

Perez ve diğ. (2007) 32 °C' lik sabit sıcaklıkta laboratuvar şartlarında ardışık kesikli reaktör kullanarak çamurun anaerobik çürütülmesi sonucunda üst sıvıda oluşan süpernetantın (700-800 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L) nitrit ile ardışık olarak nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesleri ile giderimini incelemişlerdir. Biyoparçalanabilirliği düşük olan bu tür atıksuların arıtımı için ilave karbon ihtiyacından kaçınılmış ve proses için anaerobik çamur çürütme prosesinden gelen sülfür kullanılarak ototrofik denitrifikasyon prosesi uygulanmıştır. Çalışmada HBS 1 gün, biyokütle konsantrasyonu ise 1.75 g UAKM/L' dir. pH' ı 7.3-8.5 arasında kontrol etmek için aerobik/anoksik olmak üzere 2 periyot kullanılmıştır. Nitrit için çözülmüş oksijen konsantrasyonu 1 mg/L' nin altında tutulmuştur. Sisteme aşırı sülfür verildiğinde sülfürün fazlası ototrofik sülfür bakterileri tarafından elementel kükürte kadar okside olmaktadır. Elementel kükürtün oluştuğu durumlarda amonyum ve sülfür oksidant bakterileri arasında oksijen için oluşan rekabetten dolayı nitrifikasyon adımı kapasite düşmektedir. Bu çalışmada hesaplanan spesifik

verimler nitrifikasyon için 35  $\text{NH}_4^+\text{-N/gUAKMsa}$ , denitrifikasyon için ise 32  $\text{NO}_2^-\text{-N/ gUAKMsa}$  dir.

Farklı indirgenmiş sülfür bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilen ototrofik denitrifikasyon proseslerinin performansları da birbirlerinden farklıdır. Beristain-Cardosa ve diğ. (2006) yapmış oldukları deneysel çalışmalarda, hazırladıkları sentetik su ile elektron verici olarak  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^0$  ve  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  bileşiklerinden yararlanarak zenginleştirilmiş kültürlerde kemolitotrofik denitrifikasyon prosesinin fizyolojisini ve kinetiğini incelemişlerdir. Elektron verici olarak  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  kullanıldığında nitrat giderim verimi ve sülfat oluşum hızı sırasıyla sülfür ve elementel kükürt ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Bunun yanında,  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ile elde edilen kültürlerde nitrit birikimi hemen hemen hiç gözlenmemiştir. Fakat elementel kükürtün kullanıldığı deneyler sonucunda suda nispeten yüksek konsantrasyonlarda (>2.3 mM) nitrit birikimi olmuştur. Tiyosülfat biyolojik olarak ulaşılabilir ve toksik olmayan bir bileşiktir. Bu bileşik ile gerçekleştirilen sülfoksidasyon ve denitrifikasyon hızları yüksektir.  $\text{H}_2\text{S}$  biyolojik olarak ulaşılabilir olmasına rağmen birçok farklı mikroorganizma için inhibisyon etki gösteren bir bileşiktir ve tiyosülfat ile karşılaştırıldığında düşük metabolik hıza neden olur. En düşük hız elementel kükürtün kemolitotrofik denitrifikasyonunda gözlenmiştir ve bu katı fazdan kütle transferinin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Elementel kükürt apolar bir mineral olduğu için prosesin tamamında kütle transferi, hız sınırlayıcı bir faktördür (Beristain-Cardosa ve diğ. 2006).

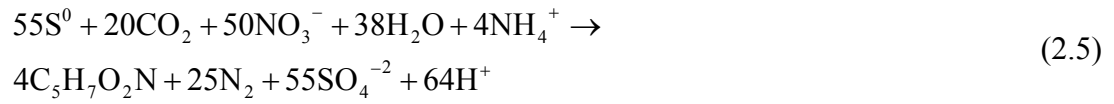
Tiyosülfat ototrofik denitrifikasyon prosesinde alternatif bir elektron alıcı olmasına rağmen, elementel kükürtün daha ucuz olması ve daha kolay temin edilebilmesi bu elektron vericinin daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. Her 1 mg nitrat tüketiminde oluşan sülfat miktarı elementel kükürt kullanıldığında daha düşük olduğundan özellikle içme suyu arıtımında elektron alıcı olarak elementel kükürtün kullanılması daha avantajlıdır (Kimura ve diğ. 2002).

Elementel kükürt kullanılarak gerçekleştirilen ototrofik denitrifikasyon prosesi kirlenmiş yeraltı suları (Kimura ve diğ. 2002, Soares 2002, Sierra-Alvarez ve diğ. 2007), yüzeysel sular (Flere ve Zhang 1998, Zhang ve Lampe 1999) ve kanalizasyon



çıkışı, nitrifiye sızıntılar, iyon değiştirici reçineler gibi farklı atıksular (Koenig ve Liu 2002) ve sentetik atıksular (Koenig ve Liu 2001) gibi düşük KOI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N oranlarındaki sulardan nitratın giderimi için etkili ve ekonomik bir proses olarak gösterilmektedir. Bunun sebepleri ise, elementel kükürt toksik değildir, suda çözünmez, hidrofobiktir, sudan kolaylıkla uzaklaştırılabilir, normal şartlarda stabildir ve kolay bulunan bir bileşiktir (Soares 2002, Moon ve diğ. 2004).

Elementel kükürt ve nitratın kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesinin stokiyometrisi aşağıdaki gibidir (Segupte and Ergaz 2006):



Laboratuvar ortamında yukarı akışlı paket yataklı kolonlarla nitrat ile kirlenmiş yeraltı sularının granül elementel kükürt kullanılarak giderimi incelenmiştir. Sodyum bikarbonat mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı olarak temin edilmiştir. 1 saatlik sabit HBS' de, 0.24 kg N/m<sup>3</sup>gün' lük nitrat yükleme hızında denitrifikasyon hızı 0.2 kg N/m<sup>3</sup>gün' den daha yüksek bulunmuştur (Soares 2002).

Elementel kükürtün maksimum çözünürlüğü 0.16 µM' dir. Düşük çözünürlüğünden dolayı elementel kükürtün kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon proseslerinde kütle transferi prosesin tamamında hız sınırlayıcıdır. Partikül boyutunun büyük olması düşük çözünürlüğe sahip olan elementel kükürtün çözünürlüğünü daha da düşürmektedir. Buradan denitrifikasyon hızının eklenen elementel kükürtün yüzey alanına bağlı olduğu söylenebilir (Sierra-Alvarez ve diğ. 2007). Koenig ve Liu (2001) ve Moon ve diğ. (2006) tarafından yapılan deneysel çalışmalar da bu sonucu desteklemektedir.

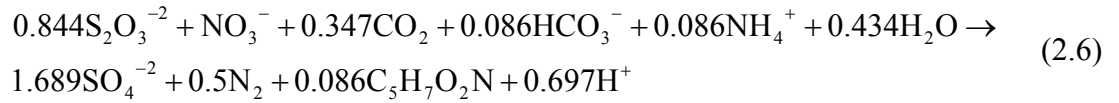
Nitrat ile kirlenmiş yeraltı sularının arıtımında ototrofik denitrifikasyon prosesi üzerine sülfür granül boyutlarının etkisi Moon ve diğ. (2006) tarafından incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada, sülfür granüllerin boyutları azaldıkça denitrifikasyon hızının arttığı görülmüştür. Granül boyutu <2 mm, 2-5 mm ve >5mm

iken kinetik sabitler sırasıyla 2.883, 2.949, 0.677 mgN<sup>1/2</sup>/L<sup>1/2</sup>/gün' dür ve S:K oranı 1:1 olduğunda nitratın tamamen giderildiği görülmüştür.

Koenig ve Liu (2001) tarafından, yukarı akışlı paket yataklı reaktörlerle sentetik atıksulardan sülfürün giderimi incelenmiştir. Farklı sülfür partikül boyutlarına göre (2.8-5.6 mm; 5.6-11.2 mm ve 11.2-16 mm) sırasıyla denitrifikasyon hızı 2.94-3.60 mg<sup>1/2</sup>/L<sup>1/2</sup>sa; 1.47-2.04 mg<sup>1/2</sup>/L<sup>1/2</sup>sa; 1.12-1.29 mg<sup>1/2</sup>/L<sup>1/2</sup>sa olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar granül boyutları arttıkça oksidasyon hızının azaldığını desteklemektedir.

Sierra-Alvarez ve diğ. (2007) tarafından yürütülen çalışmada, yeraltı sularının arıtımında elementel kükürt kullanılarak sürekli sitemlerde paket yataklı biyoreaktörler ile kemolitotrofik denitrifikasyon prosesi denenmiştir. Nitrat yükleme hızı 21.6 mmol/Lgün iken nitratın hemen hemen tamamı (7.3 mM) giderilmiştir. Genellikle kirlenmiş yeraltı sularında bulunan konsantrasyonlarda yapılan çalışmada (1.3 mM nitrat) ise yüksek nitrat yüklemesinde (1.3 mM nitrat) % 95.9' luk nitrat giderim verimi sağlanmıştır.

Ototrofik denitrifikasyon prosesinde elektron verici olarak tiyosülfatın kullanıldığı çok az çalışma mevcuttur (Beristain-Cardosa ve diğ. 2006, Manconi ve diğ. 2007, Campos ve diğ. 2008). Tiyosülfat ve nitratın kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosenin stokiyometrisi aşağıdaki gibidir (Campos ve diğ. 2008):



### 2.2.2.1. Sülfür-kireçtaşı ile ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesi

Sülfür-kireçtaşı ile ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesi nitrat ile kirlenmiş suların arıtımında alternatif bir arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Geçmişte SLAD prosesi ile yapılan başlıca çalışmalar askıda büyüyen sistemlerde substrat olarak nitrat veya nitrit, sülfür kaynağı olarak da tiyosülfat veya sülfür tozları (yarıçapı 50-100 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zeng ve Zhang 2005).

Son yıllarda, (SLAD) prosesi, yüksek nitrat giderim verimi, düşük maliyet ve sistemde alkalinite tüketiminin az olmasından dolayı giderek artan bir ilgiyle incelenmektedir (van der Hoek ve diğ. 1992, Flere ve Zhang 1999, Tanaka ve diğ. 2007). SLAD prosesi ile ilgili çalışmaların çoğu içme suyu arıtımı ile ilgilidir. Nitrat ile kirlenmiş yüzeysel sular veya atıksuların arıtımı için bu prosesin nasıl kullanılacağı ile ilgili detaylı bilgi bulunmamaktadır (Zhang ve Lampe 1999). SLAD prosesi ile ilgili birçok çalışma nitrat konsantrasyonu 2.1-50 mM arasında olan sular için değerlendirilmiştir. Fakat kirlenmiş yeraltı sularına göre bu değer oldukça yüksektir (Sierra-Alvarez ve diğ. 2007). Yüksek nitrat içeren atıksuların arıtımında kireçtaşı ile alkalinite eldesi  $\text{CaCO}_3$ ' in çözünürlük hızının sınırlı olmasından dolayı oldukça zordur (Oh ve diğ. 2001).

Nitrat indirgenmesi pH değerinin 11' den yüksek olduğu durumlarda gerçekleşmesine rağmen optimum pH aralığı heterotrofik denitrifikasyon için 7-8 (Mahmood ve diğ. 2008), ototrofik denitrifikasyon için ise 6-9 (Oh ve diğ. 2001) olarak kabul edilmektedir. Heterotrofik denitrifikasyonun tersine ototrofik denitrifikasyon prosesi alkalinite tüketir (Koenig ve Liu 2002). Yüksek nitrat ve düşük alkalinite içeren atıksularda alkalinite tüketimi arıtım maliyetinin artmasına neden olur. Çünkü bu şartlarda reaktör pH' ını nötrde tutabilmek için ilave alkalinite kaynağına ihtiyaç duyulur (Oh ve diğ. 2001). Koenig ve Liu (2002)' ya göre 1 gr  $\text{NO}_3^-$ -N' in azot gazına indirgenmesi için 3.91 gr alkalinite ( $\text{CaCO}_3$  alkalinitesi olarak) tüketilir. Bundan dolayı ototrofik denitrifikasyon prosesinde yetersiz tamponlama kapasitesinde pH düşüşü gözlenmektedir. Önceki araştırmalarda, *T. denitrifican* kültürlerinin büyümesi için optimum pH aralığının 6.8-8.2 arasında olduğu ve pH 5.5' de büyümenin sifıra yaklaştığı görülmüştür. Bu durum ototrofik denitrifikasyon prosesinde pH' ı kontrol etmek için alkalinite ilavesini zorunlu kılmaktadır. Araştırmalarda en etkili ve genellikle kullanılan alkalinite kaynağının  $\text{NaHCO}_3$  olduğu belirlenmiştir. Alkalinitesi düşük atıksularda ototrofik denitrifikasyon prosesini gerçekleştirmek için fazla miktarda  $\text{NaHCO}_3$ ' a ihtiyaç duyulur. Fakat alternatif olarak daha ucuz alkalinite kaynağı (elementel kükürt ile birlikte) olarak granül kireçtaşı (SLAD prosesi) pH kontrolünde etkili tamponlama kapasitesi sağlamaktadır (Zhang ve Lampe 1999, Koenig ve Liu 2002).

Ototrofik denitrifikasyon prosesinde kireçtaşı kullanımını ekonomik ve etkili bir proses olmasına rağmen, çıkış suyunda sertliğin ve toplam çözünmüş katı madde miktarının artması bu prosesin en önemli dezavantajlarıdır (Oh ve diğ. 2001).

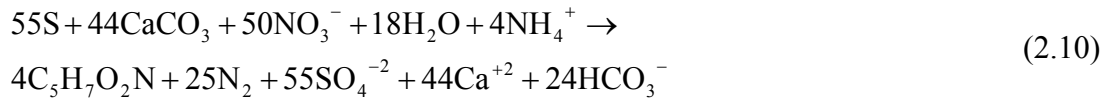
Konvansiyonel SLAD prosesinde  $\text{CaCO}_3$ ' in tek nötralizasyon ajanı olması nedeniyle, sülfürün SLAD prosesi ile oksidasyonu sonucunda çıkış suyunda oluşan sülfat  $\text{pH}$ ' in düşüşüne neden olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için, Tanaka ve diğ. (2007) tarafından sisteme  $\text{CaCO}_3$ ' in yanında  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ilavesi denenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda çıkış  $\text{pH}$  değeri 7.9 ve üzerinde iken  $\text{Mg}^{+2}$  konsantrasyonunun önemli oranda düştüğü gözlenmiştir.

Alkalinite kaynağı olarak kireçtaşı kullanıldığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Eşitlik (2.7)' de kireçtaşının 1 molü çözüldüğünde 1 mol  $\text{H}^+$  iyonu tüketilir ve bikarbonat iyonunun 1 molü açığa çıkar. Eşitlik (2.8) ve (2.9)' da ise kireçtaşının 1 molünden 2 mol alkalinite sağlandığı görülmektedir (Liu ve Koenig 2002).



Kireçtaşı ile alkalinite eldesi ototrofik denitrifikasyon prosesinde biyolojik-kimyasal etkileşim ve kireçtaşının çözünürlüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bu proses ile yapılan çalışmalarda düşük atıksu debisinde (yüksek HBS), yüksek atıksu debisine (düşük HBS) göre nitrat giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çünkü düşük debide atıksu kireçtaşı ile daha uzun süre temas eder ve yüksek debidekine göre daha fazla kireçtaşı çözünür fakat çıkışta arıtılmış suda sertlik, alkalinite ve  $\text{pH}$  değerleri daha yüksektir (Koenig ve Liu 2002).

Denklem (2.10)' da elektron alıcı olarak elementel kükürt, karbon ve alkalinite kaynağı olarak da kireçtaşı kullanıldığında elde edilen stokiyometrik eşitlik verilmiştir (Zhang 2004).



Spesifik denitrifikasyon hızı ( $g\ NO_3^- - N / g\ S^{-2}\ sa$ ) pH' ın bir fonksiyonudur ve pH 6.7' nin altına düştüğü zaman denitrifikasyon hızı inhibe olmaktadır. pH 6.3' den yüksek olduğunda başlangıç alkalinitesi bikarbonat formunda bulunuyorsa, başlangıç alkalinitesinin teorikte gerekli olan alkaliniteye oranının 2' den yüksek olması başarılı bir denitrifikasyon için yeterli olur ve kireçtaşı ilavesine gerek duyulmaz. Fakat başlangıç alkalinitesinin teorikte gerekli olan alkaliniteye oranı 1.5' dan az ise kireçtaşı ilavesine gerek duyulur. Gereksinim pH ve istenen spesifik denitrifikasyon hızına bağlı olarak değişmektedir (Koenig ve Liu 2002).

Koenig ve Liu (2002) yapmış oldukları deneysel çalışmalar sonucunda, başlangıç alkalinitesinin teorikte gerekli olan alkaliniteye oranının atıksular için 0.5' den küçük olmaması gerektiğini belirtmişlerdir. Oran 0.5' den küçük olduğu zaman araştırılan tüm sülfür: kireçtaşı oranlarında nitrat giderim verimi çok düşüktür.

Minimum reaktör hacmi için optimum hacimsel S:K oranı spesifik denitrifikasyon hızı ve kireçtaşının çözünme hızına bağlı olarak belirlenebilir ve bu değer yaklaşık olarak 1:1' dir (Liu and Koenig 2002). van der Hoek ve diğ. (1992) tarafından yapılan deneysel çalışmada, 1:2, 1:1, 2:1 gibi farklı sülfür:kireçtaşı oranlarında nitrat giderim kapasitesi yönünden aynı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda, optimum sülfür:kireçtaşı oranını Zhang ve Lampe (1999) 3:1, Darbi ve diğ. (2002), Moon ve diğ. (2006) ve Sierra-Alvarez ve diğ. (2007) 1:1, Zheng ve Zhang (2005) ise 2:1 olarak belirlemiştir.

Zhang ve Lampe (1999) nitrat ile kirlenmiş yüzeysel suların ve atıksuların arıtımında sülfür:kireçtaşı (3:1) ile ototrofik denitrifikasyon prosesini denemişlerdir. Hem aerobik, hem de anaerobik şartlarda laboratuvar şartlarında kesikli olarak yürütülen deneyler yüksek (300-500  $mg\ NO_3^- - N/L$ ) ve düşük (30  $mg\ NO_3^- - N/L$ ) başlangıç giriş nitrat konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Bu çalışmada granül sülfür ve kireçtaşı ilavesi nitrat azotu giderimini artırırken, ototrofik denitrifiye mikroorganizmaların reaktöre aşılması nitrat giderimini hızlandırmaktadır. Bunun yanında nitrat

gideriminin kademesi ve nitrat giderim hızı alkaliniteye bağlıdır. Nitrat giderim verimi, sülfat oluşumu ve reaktörde biyokütle birikimi anaerobik şartlara göre aerobik şartlarda çok daha yüksektir. Aerobik şartlar altında reaktörde ototrofik *denitrificans*' in yanında *Thiobacillus thiooxidans* gibi tanımlanamayan bakterilerin de yer aldığı belirtilmiştir.

Flere ve Zhang (1998) nitrat ile kirlenmiş yüzeysel suların iyileştirilmesinde sülfür/kireçtaşı ile denitrifikasyon prosesinin fizibilitesini incelemiştir. Hem aerobik hem de anaerobik şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, aerobik şartlarda pH' ı yükseltmek için alkalinite ilave edildikten sonra % 85-100 oranında NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi sağlanmıştır. Aerobik şartlarda denitrifiye olmayan bakterilerin (*Thiobacillus thiooxidans*) aktivasyonu nedeniyle sülfat oluşumu 1000-2500 mg/L arasında yüksek değerler almıştır. Bu da SLAD prosesinin aerobik şartlarda uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Fakat anoksik şartlarda NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderimi % 75-88 olmasına karşın denitrifiye olmayan bakterilerin inhibe olmasından dolayı sülfat oluşumu %50' den daha fazla düşmüştür. Yüzeysel suların iyileştirilmesinde anoksik SLAD prosesi ile sınırlı miktarda sülfat oluşumu nedeniyle bu proses daha avantajlı hale gelmiştir (Flere ve Zhang 1998). İnsan sağlığına yönelik sülfat konsantrasyonu ile ilgili herhangi bir veri bulunmamasına karşın tavsiye edilen maksimum sülfat konsantrasyonu 500 mg/L olarak verilmektedir (WHO 2004). Ayrıca sülfat suyun tadını etkileyen ve suda magnezyum ile birleşince yumuşatıcı gibi davranan bir bileşiktir (Soares 2002).

Darbi ve diğ. (2002) yeraltı sularında bulunan nitratın biyolojik olarak gideriminde sülfür-kireçtaşı (1:1) ile ototrofik denitrifikasyon prosesini incelemiştir. Laboratuvar ortamında anaerobik şartlarda kesikli olarak farklı giriş nitrat konsantrasyonlarında (94, 57, 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L) yürütülen deneyler sonucunda, yüksek konsantrasyonda nitratın giderimi için uzun alıkonma sürelerine ihtiyaç duyulduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanında toplam askıda katı madde ve bu katı maddelerin partikül boyutları sistemde zaman içinde meydana gelen bakteriyel büyüme nedeniyle artmaktadır.

### 2.2.3. Ototrofik denitrifikasyon prosesini etkileyen faktörler

Yapılan deneysel çalışmalar organik maddenin sınırlı olduğu nitrat ile kirlenmiş suların arıtımında ototrofik denitrifikasyon prosesinin heterotrofik denitrifikasyon prosesine göre daha iyi sonuçlar verdiğini kanıtlamıştır (Gu ve diğ. 2004). Ototrofik denitrifikasyon prosesi ile yürütülen reaktör sistemlerinde sıcaklık, pH, giriş N/S oranı, giriş konsantrasyonu, hidrolik bekletme süresi, yükleme hızı gibi faktörler maksimum giderimin sağlandığı işletme şartlarını belirlemede kullanılan parametrelerdir (Jing ve diğ. 2007).

Oksijenin *T. denitrificans*' in denitrifikasyon aktivitesini etkilediği daha önce belirtilmiştir. Birçok araştırmacı oksijenin denitrifikasyon prosesini inhibe ettiğini düşünelimlerine karşın yapılan çalışmalar belirli konsantrasyonlarda oksijenin denitrifikasyon prosesi üzerine olumlu etkisi olduğunu göstermiştir (Gu ve diğ. 2004).

#### 2.2.3.1. N/S oranı

Kemolitotrofik denitrifiye bakteriler tarafından gerçekleştirilen sülfür oksidasyon prosesi ortamın stokiyometrik balansına (fiziksel şartlara) bağlı olarak elementel kükürt veya sülfatın oluşmasına neden olur (Beristain-Cardoso ve diğ. 2008). Sülfürün elementel kükürte veya sülfata oksidasyonunun kontrolü ortamdaki  $S^{2-}/NO_3^-$  oranı ile kontrol edilebilir. (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006). Biyokütle alıkonmasının ve reaktör kapasitesinin sınırlı olduğu şartlarda, sülfürün elementel kükürte tamamlanmamış oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kleerebezem ve Mendez, 2002).  $H_2S$ ' in elementel kükürte mikrobiyal dönüşümü, elementel kükürt çözünmediği ve tekrar kullanılmak üzere çıkış suyundan fiziksel olarak kolay ayrılabilirdiği için önemlidir (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006).

Sisteme verilen elektron vericinin (sülfür veya tiyosülfat) fazla olması azotun tamamen giderilmesini sağlar. Fakat oksidasyonun sülfata kadar ilerlemesi ve aşırı sülfürün toksisitesinden kaçınmak için maksimum izin verilebilecek sülfür konsantrasyonunu doğru belirlemek gerekir. Nitrit birikimi olmadan maksimum

nitrat gideriminin sağlanması için reaktöre fazla miktarda elektron verici ilave edilerek nitratın sınırlı olduğu şartlarda prosesin işletilmesi uygun bir yaklaşımdır. Fakat hem sülfürün hem de tiyosülfatın yüksek KOİ içermesi ve düşük N/S yükleme oranlarında (0.6 gibi) elementel kükürtün oluşması, reaktöre verilen sülfür miktarının sürekli kontrol edilmesini gerektirmektedir. Tiyosülfat veya sülfürün tamamlanmamış oksidasyonu sonucunda oluşan elementel kükürtün arıtılmış sudan uzaklaştırılması için prosese ilave bir maliyet gerektirmektedir. Bunun yanında aşırı sülfür hem *Thiobacilli* türü canlılar hem de diğer mikroorganizmalar için inhibisyona neden olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda ototrofik denitrifikasyon prosesinin sülfürün sınırlı olduğu şartlarda işletilmesi uygun olmaktadır. Bundan dolayı da, bu proses ile işletilen reaktörlerin çıkış akımlarında bir miktar nitrat veya nitrit bulunacağı belirtilmiştir (Manconi ve diğ. 2007).

Manconi ve diğ. (2007) yapmış oldukları deneysel çalışmada aktif çamur sistemlerinde düşük C/N oranlarındaki inorganik atıksulardan eş zamanlı olarak hem nitrat hem de sülfür veya tiyosülfatın ototrofik denitrifikasyonla giderimini incelemişlerdir. Prosesin stokiometrisini ve işletme performansını belirlemek için uygun N/S yükleme oranı deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Nitrit birikimi olmadan %100 nitrat giderimi sağlandığı ve çıkışta çok az miktarda tiyosülfatın kaldığı çalışmada, azot yükleme hızı 17.18 mmol N/Lgün, optimum N/S oranı ise 1' dir. Ayrıca azot yükleme oranı 7.96 mmol N/Lgün ve N/S oranı 0.8-0.9 arasında iken oksidasyon sonucunda nitratın ve sülfürün tamamı giderilmiş ve sülfat oluşmuştur. Bu çalışmada aşırı sülfür varlığında sülfürün inhibisyon etkisi görülmemiştir (Manconi ve diğ. 2007).

Diğer bir çalışmada sentetik olarak hazırlanan suda aktif çamur reaktörü ile ototrofik denitrifikasyon prosesinin fizibilitesi eş zamanlı denitrifikasyon ve sülfür giderimi ile denenmiştir. Sülfürün anoksik oksidasyonu sırasında N/S oranının N-S uzaklaştırma verimi ve ürün oluşumu üzerine etkisini değerlendirmek için reaktör N/S oranı 0.51-1.8 arasında çalıştırılmıştır. Azot yükleme hızı 111.44 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/Lgün ve N/S oranı 0.89' da hem nitratın hem de sülfürün tamamen (%100) giderildiği ve sülfürün tamamının sülfata okside olduğu görülmüştür. Optimum N/S oranı 1.1' in altındadır. Nitrit birikimi olmaksızın maksimum giderime izin vermek için reaktör



stokiyometrik miktardan daha fazla sülfür ilavesi ile nitrat sınırlayıcı şartlarda işletilmiştir. Fakat sülfürün tamamının sülfata dönüşmesi için, sülfür fazlasının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. 0.6'dan düşük N/S oranlarında muhtemelen elementel kükürt oluşmaktadır (Manconi ve diğ. 2006).

Campos ve diğ. (2008) spesifik ototrofik denitrifikasyon aktivitesi üzerine farklı S/N oranlarının etkisini substrat olarak nitrat ve tiyosülfat kullanarak kesikli deneylerle incelemiştir. Elektron verici olarak tiyosülfat bileşiğinin kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesinde S/N' in termodinamik olarak hesaplanan stokiyometrik oranı 3.84 g/g' dir. Nitratın sınırlı olduğu şartlarda (S/N oranı 6.67-3.70 g/g) yapılan deneysel çalışmalarda, ortamda nitrat tamamen tükendikten sonra nitrit konsantrasyonunun maksimum değerini aldığı ve daha sonra oluşan nitritin tamamının azot gazına indirgendiği görülmüştür. S/N oranı stokiyometrik orandan daha düşük olduğu zaman (S/N oranı 1.16-2.44 g/g) ise tiyosülfat sınırlayıcı bileşiktir. Deneyin sonunda nitrat tamamen tükenmemiş, oluşan nitrit ise tamamlanmamış denitrifikasyondan dolayı suda bir miktar kalmıştır. Kesikli deneyler nitratın spesifik tüketim hızının ( $q=0.054$  g  $\text{NO}_3^-$ -N/gUAKMsa) nitritin spesifik tüketim hızından ( $q=0.02$  g  $\text{NO}_2^-$ -N/gUAKMsa) 2.5 kat daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı da sistemde nitrit birikimi gözlenmiştir. Nitritin yüksek konsantrasyonu ototrofik denitrifikasyon prosesini inhibe eder. Bu nedenle ototrofik denitrifikasyon prosesi ile yürütülen çalışmalarda S/N oranını ve giriş nitrat konsantrasyonunu kontrol etmek önemlidir (Campos ve diğ. 2008).

Strous ve diğ. (1999) nitritin inhibisyon etki gösterdiği konsantrasyonu 98 mg/L olarak belirlemesine karşın, Jing ve diğ. (2007)' e göre sülfür 800 mg/L' den yüksek konsantrasyonlarda inhibisyona neden olmaktadır.

Jing ve diğ. (2007) eş zamanlı olarak anaerobik şartlar altında sülfür ve nitrat giderim verimleri üzerine S/N molar oranının etkisini incelemiştir. Farklı S/N molar oranları (5:8, 5:5, 5:2) için en yüksek hacimsel  $\text{S}^{2-}$ -S ve  $\text{NO}_3^-$ -N giderim hızları sırasıyla 4.86 kg/m<sup>3</sup>gün ve 0.99 kg/m<sup>3</sup>gün ile 5:2 oranında bulunmuştur. Bunun yanında sülfür ve nitrat giderim prosesi S/N molar oranı 5:2 iken diğer şartlara göre

daha iyi sonuçlar vermiştir. 5:2' lik molar oranda pH hariç çıkış dalgalanmaları oldukça düşüktür (Jing ve diğ. 2007).

### 2.2.3.2. pH

Herhangi bir biyokimyasal arıtma stratejisinin dizaynında ve işletilmesinde pH önemli bir parametredir. Bunun sebebi pH' da meydana gelebilecek dalgalanmaların mikrobiyal aktiviteden sorumlu olan enzim sistemini etkilemesidir. Optimum pH seviyesinin altında ya da üstündeki dalgalanmalar enzim aktivitesinin düşmesi ile sonuçlanır ve dalgalanmalar yok olana kadar düşük enzim aktivitesi sistem performansını olumsuz yönde etkiler (Jing ve diğ. 2007).

Ototrofik denitrifikasyon prosesi için optimum pH aralığı 6-9 olarak belirlenmiştir (Oh ve diğ. 2001). Optimum pH aralığının dışındaki pH' lar ara ürün birikimine neden olmaktadır (Mahmood ve diğ. 2008). Yapılan çalışmalarda pH değeri optimum seviyenin üzerine çıktığı zaman, reaktörde nitrit birikimi gözlenmekte, bu da aktif çamur populasyonu üzerine toksik etki oluşturmaktadır. Bunun sonucu olarak da proses stabilitesi düşmektedir (Jing ve diğ. 2007).

Anoksik sülfür oksidasyon prosesi sırasında her 1 mol  $\text{NO}_2^-$  nin azot gazına indirgenmesi için alkaliniteye dönüşen yaklaşık 0.6 asit eküvalenti ( $\text{H}^+$ ) tüketilir. Alkalinite oluşumu tam karışimli reaktörlerin performansını biyofilm reaktörlere göre çok daha fazla etkilemektedir. Bunun sebebi kütle transfer direncinin temel türleri biyofilm içinde tutabilmesi ve burada pH artışına sebep olmasıdır. Anoksik sülfür oksidasyon reaktöründe bulunan bakteriyel populasyon alkali pH ile karşılaştırıldığında asidik pH' a daha duyarlıdır (Mahmood ve diğ. 2008).

Bakteri populasyonları pH' da meydana gelen değişime duyarlı olduğu ve denitrifikasyon prosesi esnasında pH düşüşü beklendiği için, bu parametre denitrifikasyon prosesinin performansını belirlemede önemli çevresel faktör olarak kabul edilmiştir.

Mahmood ve diğ. (2008) tarafından anoksik sülfür oksidasyon (ASO) reaktörünün performansı üzerine pH'ın etkisini giriş pH'ı 4-11 arasında iken, farklı işletme şartlarında incelenmiştir. Çalışmanın tamamında giriş debisi 0.6-12.5 L/gün arasında değişirken, hidrolik bekletme süresi (HBS) 2 günden 0.1 gün'e kadar düşürülmüştür. Yükleme ve HBS testleri sırasında giriş pH değeri 7-7.5 arasında iken sülfür oksidasyonu kısmidir. Genellikle sülfür ve nitrit yükleme hızları arttıkça reaktörde oluşan sülfat miktarı azalmaktadır. Buna paralel olarak da sülfürün çoğu elementel kükürte okside olmaktadır. Anoksik sülfür oksidasyon reaktörleri asidik pH'a duyarlı olduğu için, pH 3 seviyelerinde sülfür ve nitrit giderim hızları ile sülfat oluşumu çok düşüktür. Yapılan yükleme testleri sırasında bu çalışmada çıkış pH'ı 7-9.5 arasında değişmiştir ve optimum sülfür ve nitrit giderim verimi çıkış pH'ı 7.5-8 arasında iken sağlanmıştır.

Asidik ve alkali şartlar altında, ASO reaktöründe bulunan yüksek miktarda çözülmüş bisülfid iyonu, nitrit ve aşırı sülfat (>300 mg/L), sülfür oksidasyonunun inhibisyonuna neden olabilir. Giriş pH değeri 8 civarında iken maksimum sülfür ve nitrit giderim verimi sağlanmıştır. Fakat genel olarak sülfür ve nitrit giderim verimlerine bakılacak olursa, pH 8'den sonra sülfat oluşumunun çok düştüğü göz önüne alınarak, ASO reaktörünün çok geniş pH aralığında (pH=5-11) işletilebileceği sonucuna varılabilir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sülfürün sülfata tamamlanmış oksidasyonunun pH'a ve buna paralel olarak da reaktör sıvısında bulunan sülfür iyonlarının durumuna ( $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Asidik ya da hafif alkali şartlar altında  $HS^-$  sülfata dönüşürken,  $S^{2-}$ 'nin baskın olduğu yüksek alkali pH'larda sülfat oluşumu düşmüştür (Mahmood ve diğ. 2008).

### **2.2.3.3. Endojen veya egzojen bileşikler**

Campos ve diğ. (2008) endojen ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  ve  $SO_4^{2-}$ ) ve egzojen (asetat veya NaCl) bileşiklerin spesifik denitrifikasyon aktivitesi üzerine etkisini hazırladıkları sentetik suda aktif çamur kullanarak incelemiştir. Nitrit ve sülfatın proses performansı üzerine inhibisyon etkisi açıkça görülmektedir fakat tiosülfat, asetat ve NaCl ile konsantrasyon bazında yapılan testlerde herhangi bir etki saptanmamıştır (Campos ve diğ. 2008). Hatta yapılan çalışmalarda düşük seviyede asetat ilavesinin

denitrifikasyon hızını ve sülfat oluşumunu arttırdığı belirlenmiştir (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006).

Sülfür, azot ve karbon bileşiklerinin eş zamanlı giderimi ticari olarak önemli bir biyolojik prosestir. Bunun için sülfür oksidasyonu üzerine  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NO}_3^-$  molar oranının etkisinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Beristain-Cardoso ve diğ. (2008) 0.13' lük sabit  $\text{S}^{2-}/\text{NO}_3^-$  oranında akışkan yataklı reaktör kullanarak 3 farklı  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NO}_3^-$  molar oranında (0.85, 0.72 ve 0.62) ototrofik denitrifikasyon prosesini değerlendirmişlerdir. 0.85' lik  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NO}_3^-$  oranında (yükleme hızları sırasıyla 229 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/Lgün, 335 mg asetate-C/Lgün ve 70 mg  $\text{S}^{2-}$ /Lgün); nitrat, sülfür ve asetate giderim verimleri %100' e yakındır.  $\text{N}_2$  oluşumu (g  $\text{N}_2$ /tüketilen g  $\text{NO}_3^-$ -N) 0.81' iken asetate mineralize olmuş ve sülfürün %71' inin elementel kükürte kısmi oksidasyonu gerçekleşmiştir. 0.72' lik  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NO}_3^-$  molar oranında ise 0.84' lük  $\text{N}_2$  oluşmuştur (g  $\text{N}_2$ /tüketilen g  $\text{NO}_3^-$ -N). Nitrat, asetate ve sülfür tüketim verimleri ise %100' dür ve bu oranda sülfürün oksidasyonu sonucunda sülfate (0.92 g  $\text{SO}_4^{2-}$ -S/tüketilen g  $\text{S}^{2-}$ ) oluşmaktadır. Buradan  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NO}_3^-$  molar oranının sülfürün elementel kükürte veya sülfate oksidasyonunda önemli bir faktör olduğu söylenebilir.

Rafineri atıksuları yüksek konsantrasyonlarda aromatik bileşikler, sülfür ve amonyum içermektedir. Denitrifikasyon prosesi ile eş zamanlı olarak karbon, azot ve sülfürün giderildiği bu çalışma bu tür atıksuların deşarj edilmeden önce arıtılması gerektiği için önemlidir. Sürekli tam karışimli reaktörün işletme şartları, 2 saatlik sabit HBS' de asetatin nitrata oranı (C/N) 1.45 iken, yükleme hızları sırasıyla 0.29 kgC/m<sup>3</sup>gün ve 0.2 kgN/m<sup>3</sup>gün olarak seçilmiştir. Kararlı durumda karbon ve azot giderim verimleri %90' dan yüksektir. Bu şartlar altında sülfür reaktöre farklı yükleme hızlarında beslenmiştir (0.042-0.294 kgS<sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>gün). Çalışmanın tamamında yüksek nitrat giderim verimi sağlanırken, 0.294 kgS<sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>gün' lük yükleme hızında karbon giderimi %65' e düşmüştür. Sülfid giderim verimi ise elementel kükürte kısmi oksidasyon ile %99' a yaklaşmıştır (Reyes ve diğ. 2004).

Klorlu organik bileşikler (TCE) µg/L veya daha düşük konsantrasyonlarda içme suyu, atıksu ve yeraltı sularında bulunmaktadır. Moon ve diğ. (2006) ototrofik

denitrifikasyon prosesi ile nitrat giderim verimi üzerine TCE' nin etkisini değerlendirmek için giriş nitrat konsantrasyonu 30 mgN/L iken 10, 20 ve 80 mg/L TCE konsantrasyonlarında çalışmışlardır. TCE konsantrasyonu 10 ve 20 mg/L olduğunda nitrat giderimi inhibe olmamıştır ve başlangıç nitrat konsantrasyonunun %97' sinden fazlası giderilmiştir. Fakat 80 mg/L' lik TCE konsantrasyonunda giderim verimi %50' ye kadar düşmüştür. Aynı zamanda sülfat oluşumu da inhibe olmuştur. Kinetik sabitlerin bulunması için yarım dereceden reaksiyon modeli uygulanmıştır. 0, 10 ve 20 mg/L konsantrasyonlarında TCE için giderim hız sabitleri sırasıyla 2.261, 2.17, 1.905 mgN<sup>1/2</sup>/L<sup>1/2</sup>/gün' dür. Fakat 80 mg/L TCE konsantrasyonu için model başarılı bir şekilde uygulanamadığı için kinetik sabit bulunamamıştır. Denitrifikasyon sırasında TCE konsantrasyonlarındaki düşüş, TCE' nin parçalanmasından kaynaklanmamaktadır. Bu düşüşe TCE' nin sorbsiyonu neden olmuştur.

Genellikle yeraltı sularında bulunan diğer bir kirletici ise ağır metallerdir. Çalışmanın devamında giriş nitrat konsantrasyonu 30 mgN/L iken Zn, Cr(VI) ve Cu' in ototrofik denitrifikasyon prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. 0.5 mg/L' den yüksek konsantrasyonlarda Zn ve Cu sülfür ile denitrifikasyon aktivitesini inhibe eder fakat test edilen bütün seviyelerde Cr (VI) nitrat giderim verimini etkilememiştir. Her bir ağır metal için çıkışta sıvı fazda 0.1 mg/L' den daha düşük konsantrasyonlarda ağır metal bulunmuştur. Ağır metallerdeki bu düşüşün sebebi tam olarak bilinmese de metal iyonlarının sülfür oksitleyen bakterilerle biyosorbsiyonu sonucunda konsantrasyonlarının azaldığı yorumlanmıştır. Diğer bir sebep ise iyonların metal sülfür formunda çökmesi olabilir (Moon ve diğ. 2006).

Eş zamanlı olarak heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon proseslerinin birlikte gerçekleştirildiği deneysel çalışmalarda nitratın bir kısmı heterotrofik olarak giderilmiştir. Kalan nitrat ise sülfürotrofik denitrifikasyon ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Burada organik madde ototrof mikroorganizmalar için herhangi bir inhibisyon etki göstermemiştir, aksine organik substrat nitrat giderimini hızlandırmıştır. Bu tür proseslerde sülfat oluşumu düşük olmasına karşın heterotrofik denitrifikasyonda oluşan bikarbonat alkalitesi sayesinde ototrofik denitrifikasyon

için ilave alkalinite kaynağına gerek duyulmaması prosesin işletme maliyetini düşürmektedir (Lee ve diğ. 2001, Oh ve diğ. 2001).

#### **2.2.3.4. Giriş konsantrasyonu ve yükleme hızı**

Kemolitotrofik denitrifikasyon prosesi üzerine farklı giriş akımlarının etkisi incelenmesi gereken bir parametredir. Giriş nitrat konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sülfürün sülfata dönüşümü için sisteme stokiometrik oranda veya daha fazla nitrat verilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun tersi olarak da nitratın sınırlı olduğu şartlarda sülfür oksidasyonu tamamlanmamıştır ve ara ürünler oluşmuş ve reaktörde sülfat gözlenmemiştir. Hidrojen sülfürün oksidasyonu üzerine nitrat konsantrasyonunun etkisi Michaelis-Menten enzim kinetiğine uymaktadır. Yüksek nitrat konsantrasyonlarında nitrat tüketim hızının düşmesi nitrat veya tamamlanmamış oksidasyon sonucunda oluşan nitritin reaktörde bulunan mikroorganizmalar üzerine inhibisyon etkisinden kaynaklanmaktadır.

Gu ve diğ. (2004) kolon reaktörlerle sentetik tuzlu su ile yaptıkları SLAD prosesi ile giriş nitrat konsantrasyonu 250 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N olduğunda 14.3-30.5 sa' lik HBS aralığında % 97.5' luk nitrat giderim verimi sağlamışlardır. Bu çalışmada çok düşük konsantrasyonlarda nitrit birikimi gözlenirken, deney süresince reaktör kolonunda pH bir miktar düşmüştür. Çalışmada sülfat konsantrasyonu 190 mg/L' den 1800 mg/L' ye kadar çıkmıştır. HBS' deki düşüş reaktör kolonundaki pH profilini etkilemiştir. Düşük HBS' lerde pH düşüşü daha büyük olmuştur. Bu da kolonlarda kireçtaşı ile çözelti arasındaki temasın kısa süreli olmasından kaynaklanmaktadır.

Giriş sülfür konsantrasyonunun ototrofik denitrifikasyon prosesi üzerine etkisini belirlemek için farklı sülfür konsantrasyonlarında (2.5-10 mM) yapılan çalışmalarda, sülfür konsantrasyonu arttıkça maksimum denitrifikasyon hızını düştüğü (1.61-0.07 mmol  $\text{NO}_3^-$ /gUAKMgün) görülmektedir. Denitrifikasyon hızında ve buna paralel olarak sülfat oluşumunda meydana gelen bu düşüş aşırı sülfürün kemolitotrofik denitrifiye mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaptığını göstermektedir. En yüksek denitrifikasyon hızı sülfür konsantrasyonu 2.5 mM olduğu zaman

görülmüştür. Giriş sülfür konsantrasyonu 3.8 mM' den yüksek olduğu zaman reaktörde nitrit birikimi gözlenmiştir (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006).

Tanaka ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada  $\text{NO}_x^-$ -N yükleme hızı 0.3 kg N/m<sup>3</sup>gün' den az olduğunda  $\text{NO}_x^-$ -N giderim veriminin %70' den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Fakat yükleme hızı bu değeri aştığında giderim veriminin nitrit birikiminden dolayı düştüğü gözlenmiştir. Buradan; yüksek  $\text{NO}_x^-$ -N yükleme hızlarında meydana gelen nitrit birikiminin  $\text{NO}_x^-$ -N giderim veriminin düşmesine neden olduğu söylenebilir. Kawaharazuka ve diğ. (2001)  $\text{NO}_3^-$ -N yükleme hızı 0.2 g/kg gün' ü aştığında nitrit birikimi olduğunu belirtmişlerdir. Manconi ve diğ. (2006) maksimum giderimin sağlandığı yükleme hızını 111.44 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/Lgün olarak hesaplarken, Soares (2002) 0.24 kg N/m<sup>3</sup>gün' lük nitrat yükleme hızında denitrifikasyon hızının maksimum olduğunu belirtmişlerdir. Flere ve Zhang (1998) ise SLAD prosesi ile yeraltı sularının arıtımında maksimum nitrat gideriminin sağlandığı yükleme hızını 0.175-0.225 kg  $\text{NO}_3^-$ -N/m<sup>3</sup>gün olarak bulmuşlardır. Vaiopoulou ve diğ. (2005) için ise bu değer 0.127-0.282 kg  $\text{NO}_3^-$ -N/m<sup>3</sup>gün arasındadır. Manconi ve diğ. (2007) yaptıkları deneysel çalışmada azot yükleme hızları tiyosülfat için 17.18 mmol N/Lgün, sülfür için 7.96 mmol N/Lgün olduğunda maksimum giderim verimi sağlamışlardır. Smother (2004) ise % 95' lik nitrat giderim verimini, nitrat yükleme hızı 256.9 g  $\text{NO}_3^-$ -N/m<sup>3</sup>gün' den küçük yüklemelerde elde etmiştir. Jing ve diğ. (2007) için maksimum nitrat yükleme hızı 0.175-0.594 kg/m<sup>3</sup>gün arasındadır.

#### **2.2.3.5. Hidrolik bekletme süresi**

Hidrolik bekletme süresi ototrofik denitrifikasyon prosesinin verimini etkileyen önemli bir parametredir. Literatürde optimum HBS değeri 3.1 saat olarak verilmiş olsa da bazı çalışmalarda yüksek nitrat giderim verimi sağlamak için HBS' nin 5.5-26 saat arasında daha yüksek değerler alması gerektiği vurgulanmıştır (Sierra-Alvarez 2007)

Yapılan diğer çalışmalarda elde edilen HBS değerlerini; Lee ve diğ. (2001) 6.76 saat, Soares (2002) 1 saat, Gu ve diğ. (2004) 14.3-30.5 saat, Reyes-Avila ve diğ. (2004) 2

gün, Zhang (2004) 2-9 saat, Manconi ve diğ. (2006) 33.24-8.72 saat, Manconi ve diğ. (2007) tiyosülfat için 19.86-12.10 saat, sülfür için 33.24-8.72 saat, Perez ve diğ. (2007) 1 gün, Mahmood ve diğ. (2007a) 0.1 gün, Sierra-Alvarez (2007) 1.8 saat, Mahmood ve diğ. (2008) 2-0.1 gün olarak belirlemişlerdir.

Ototrofik denitrifikasyon prosesinde hidrolik bekletme süresi, reaktöre giren nitrat veya sülfürün sentetik su veya atıksu ile olan temas süresini etkiler. Düşük HBS' lerde sülfürün veya SLAD prosesinde kullanılan kireçtaşının çözünürlüğü düşmektedir. Çözünürlüğün düşmesi proses performansını etkilediği için HBS' nin ototrofik denitrifikasyon prosesinde nitrat giderimini etkileyen önemli bir faktör olduğu söylenebilir (Lee ve diğ. 2001, Oh ve diğ. 2001). Oh ve diğ. (2001)' nin yapmış olduğu deneysel çalışmada bu sonucu desteklemektedir. Kritik noktadaki HBS' de (1.5 sa) nitrat tüketimi ile birlikte oluşan sülfat miktarında da ani bir düşüş gözlenmiştir.



### **BÖLÜM 3. FERMENTASYON ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI**

Fermentasyon endüstrisi bira imalatı, distilasyon tesisleri, alkol üretim tesisleri, bazı organik maddelerin imalatı ve ilaç imalatı gibi sanayi kollarını içine almaktadır. Fermentasyon kompleks organik maddelerin ferment adı verilen organik bileşiklerin etkisiyle daha basit bir moleküle dönüştürülmesi olayıdır. Üzümden şarap eldesi, melastan alkol eldesi ve maya yardımı ile ekmek yapımı birer fermentasyon işlemidir.

Maya üretiminde hammadde olarak şeker fabrikalarının yan ürünü olan melas kullanılmaktadır. Melasın yapısında bulunan % 50 şeker maya tarafından karbonhidrat kaynağı olarak tüketilmektedir (Çiftçi 1992). Organik madde yönünden zengin ve yapısında azotlu bileşikler bulunan melas koyu renkli bir maddedir ve melasın renk kaynağı melanoidin adlı bir pigmenttir. Melasın yapısındaki betain, melanoidin gibi birçok organik madde ise maya tarafından tüketilmeden atıksuya geçmektedir. Biyolojik olarak parçalanması zor olan bu madde yüksek oranda inert KOİ içermektedir. Melasın kaynağına ve yıllara göre bileşimi değişebildiğinden maya üretimi verimi de ona göre değişim gösterir (Dağaşan 2008).

Ekmek mayası ekmek üretiminde kullanılan fermente ürünüdür. Şeker kamışı ve şeker pancar melası ekmek mayası üretiminde önemli hammaddelerdir ve bunlar üretim esnasında mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılır (Çiftçi ve Öztürk 1993). Ekmek mayası üretimi melas hazırlama, fermentasyon, maya seperatörleri ve maya kurutma olmak üzere farklı prosesler içerir. Bu prosesler sonucunda instant maya, kuru maya ve yaş maya olmak üzere farklı çeşitte ekmek mayası üretimi gerçekleşir.

Fermentasyon endüstrisinde maya imalatı sırasında oluşan proses atıksuları başlıca maya seperatörleri ve döner vakum filtrelerden kaynaklanmaktadır. Bu atıksulara ilaveten, yer ve ekipman yıkama suları ile evsel atıksular gibi daha az kirli

atıksularda söz konusudur. Sülfirik asit, fosforik asit, mono amonyum fosfat, amonyum hidroksit, kostik soda, sodyum hipoklorür ve tuz, maya üretim prosesinde veya temizlik amaçlı kullanılan kimyasallardır.

Hammadde olarak kullanılan melasın kaynağına ve bileşimine bağlı olarak atıksu özellikleri farklılık göstermesine rağmen organik madde miktarı melas kullanımına bağlı olarak her tesiste hemen hemen aynıdır. Organik kirlilik yükü oldukça yüksek olan fermentasyon endüstrisi atıksularının arıtımında genellikle önce anaerobik daha sonra aerobik olmak üzere iki kademeli biyolojik arıtım prosesi uygulanmaktadır (Çiftçi 1992, Çiftçi ve Öztürk 1993).

### **3.1. Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Oluşumu**

Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımında kullanılan anaerobik arıtma teknolojisi çok eski bir teknoloji olmasına karşın, atıktaki enerjinin geri kazanımına olan ilginin artması ve aerobik arıtma sırasında oluşan çamurun fazla olmasının yarattığı çevre sorunları son yıllarda anaerobik biyoteknolojiye olan ilginin artmasına neden olmuştur. Başta tarım ve gıda endüstrisi atıkları olmak üzere, yüksek miktarda organik kirlilik içeren atıksuların arıtımında anaerobik arıtım prosesi etkilidir.

Anaerobik bozunma prosesi süresince birbirleriyle etkileşim halinde olan mikroorganizmaların birinci grubu, organik polimer ve yağların, monosakkaritler ve aminoasitler gibi daha basit ve temel yapılara hidrolizinden sorumludurlar. İkinci grup anaerobik bakteriler ise parçalanmış ürünleri organik asitlere dönüştürürler. Bu gruptaki mikroorganizmalar metanojik olmayan, fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir. Bunlar literatürde “asitojenler” veya “asit üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu hidroliz ve fermentasyon bakterilerine *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* ve *Escherichia coli* gibi örnekler verilebilir. Üçüncü grup mikroorganizmalar da temel olarak, hidrojen ve asetik asitten, metan gazı ve karbondioksit üretenlerdir. Diğer substrat kaynakları format, metanol ve metilaminlerdir. Bu organizmalar anaerobiktirler ve “metanojenler (archaea)” veya “metan üreticiler” olarak adlandırılırlar. Bu

organizmalardan, çubuksu olan *Methanobacterium* ve *Methanobacillus* ile küresel olan *Methanococcus* ve *Methanosarcina* proseste hakim olan mikroorganizmalardır. Sistem stabilitesinin amaçlanan şekilde elde edilebilmesi için yukarıda ifade edilmiş olan hidroliz, fermentasyon ve metanojen bakterilerinin birbirleriyle dinamik dengede olmaları gerekir. Bu stabilitenin sağlanabilmesi temel olarak, ortamda oksijenin ve inhibe edici kimyasalların bulunmamasına ve gerekli çevre şartlarının sağlanmasına bağlıdır.

Havasız arıtma esnasında yağlar, proteinler, karbonhidratlar, amino asitler ve organik asitler gibi kompleks veya monomer yapıda olan çeşitli organik maddeler anaerobik yollarla kademeli olarak parçalanır ve bünyesinde CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve N<sub>2</sub> bulunan biyogaz üretilir. Biyogazdaki ağırlıklı bileşenler CH<sub>4</sub> ( $\geq 2/3$ ) ve CO<sub>2</sub> ( $< 1/3$ )' dir ve genellikle giderilen KOİ' nin % 90-95' i metana, kalanı ise biyokütleyle dönüşür. Bu prosesler sonucu oluşan metan gazının kalorifik değeri yüksektir ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Mezofilik işletme şartlarında endüstriyel ölçekli havasız arıtma tesislerinde 0.2-0.5 m<sup>3</sup>gaz/kg KOİ (giderilen) mertebesinde biyogaz oluşmaktadır. Biyogazın enerji değeri 6.5-8 kw-sa/m<sup>3</sup> olup, % 65-80 oranında metan içermektedir.

Havasız sistemlerin olumsuz tarafı atıksuda sülfat bileşiklerinin varlığında ortaya çıkmaktadır. Bazı endüstriyel atıksularda ve evsel atıksularda bulunan sülfat iyonları havasız arıtım sırasında sülfür iyonlarına dönüşür. Sülfür iyonlarının havasız arıtımı inhibe etmesinin yanı sıra, arıtma ekipmanlarında korozyona ve kokuya yol açması nedeniyle sülfat içeren atıksuların havasız ayrıştırılması dikkatle izlenmesi gereken bir prosestir.

Bunun yanında metan bakterilerinin başlıca enerji kaynakları asetik asit ve hidrojenidir. Sülfat gideren bakterilerde aynı enerji kaynaklarını kullanırlar ve bu yüzden metan bakterileri ile rekabete girerler. Sülfat gideren bakteriler enerjetik olarak metan bakterilerine göre daha avantajlı olduklarından, metan üretimine doğru olan elektron akışını sülfat giderimine çevirerek reaktördeki metan üretiminin düşmesine yol açarlar. Sülfat gideren bakteriler pH ve sıcaklık değişikliklerine daha az hassastır. Diğer taraftan, sülfat indirgenmesinde substrat için rekabetten ve

çözünmüş sülfür iyonlarının metanojenlerin hücre fonksiyonlarını etkilemelerinden dolayı hidrojen sülfürün yüksek konsantrasyonlarda havasız arıtmayı inhibe ettiği düşünülmektedir (Speece 1996, Öztürk ve diğ. 2005).

Fermentasyon endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonlarda sülfat ihtiva etmektedir. Anaerobik arıtım esmasında sülfat, sülfat gideren bakteriler tarafından bir elektron alıcı olarak kullanılarak indirgenir. Elementel kükürt ve organik sülfür bileşikleri yanı sıra reaksiyon sonucu ana ürün olarak hidrojen sülfür gazı da açığa çıkmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımı sonucunda biyogazda oluşan hidrojen sülfürün yeni arıtma teknolojileri ile giderimi söz konusudur.

### **3.1.1. Anaerobik reaktör teknolojisindeki gelişmeler**

Dünyada anaerobik reaktör teknolojisindeki önemli gelişmeler ancak 1950'lerden sonra ortaya çıkmıştır. Anaerobik kontak prosesi ile reaktördeki biyokütle konsantrasyonunu artırmanın önemi anlaşılınca sedimantasyon tankı sisteme ilave edilmiş ve sıvının hidrolitik bekleme süresi önemli ölçüde azaltılmıştır. Anaerobik kontak reaktörleri için organik yükleme hızları (OLR) 1-5 kg KOİ/m<sup>3</sup>gün civarındadır.

Çamuru reaktör içinde tutmanın diğer bir yolu biyokütleyi uygun bir yüzeye tutturarak veya granül oluşturarak tutuklamak ve reaktör içinde kalmasını sağlayarak sıvı alıkonma süresinden bağımsız hale getirmektir. Bu kavramın uygulanmasıyla anaerobik arıtmada yüksek hızlı reaktörler geliştirilmeye başlanmıştır. Anaerobik kontak reaktörlerden sonra anaerobik filtreler (AF) geliştirilmiştir. Bu sabit film reaktörlerinin organik yükleme hızları (OLR) 0.2-16 kg KOİ/m<sup>3</sup>gün arasında değişmektedir.

Son yirmi yılda yapılan gelişmelerden en önemlilerinden biri de yukarı akışlı anaerobik çamur (UASB) reaktörünün geliştirilmesidir. UASB'nin temel prensibi reaktörün altından beslenen atıksuyun reaktörün alt bölümünde granül halinde bulunan ve kolay çökebilene çamur tabakası ile temasına dayanır. Atıksu daha sonra reaktörün içindeki veya dışındaki separasyon sisteminden geçerek gaz sıvı ve katı

olarak ayrılır. Biyokütle tekrar reaktörün içine döndürülürken gaz ve sıvı reaktörü terk eder. UASB reaktörlerinde mekanik karıştırma yoktur. Karışma, çamur tabakası ve atıksuyun teması ile üretilen biyogazın etkisiyle gerçekleşir. UASB reaktörleri bugün anaerobik arıtmada en yaygın olarak kullanılan reaktörlerdir. Organik yükleme hızları 5-15 kg KOİ/m<sup>3</sup>gün civarındadır.

Yüksek hızlı anaerobik reaktörler grubundan akışkan yatak reaktörleri granül çamur kullanan sistemlerin özel bir durumudur. Akışkan yatak reaktörlerinde biyokütle bir film halinde taşıyıcının yüzeyinde tutuklanır ve burada büyür. Tutuklamanın amacı reaktör içinde yüksek biyokütle konsantrasyonlarını tutarak birim hacimde giderilen KOİ miktarını artırmaktır. Biyofilm oluşumu ve aşırı büyüyen biyokütlenin matristen kopması dinamik bir olay olduğundan kontrolü zordur ve bu reaktör içinde farklı yoğunlukta tutuklanmış granüllerin oluşumuna ve yatağın katmanlaşmasına neden olur. Atıksudaki partikül madde, akışkan yatağın hidrodinamiğini bozduğu için istenmemektedir Bu tip reaktörlerde organik yükleme hızlarının kararlı operasyon sırasında 60 kg KOİ/m<sup>3</sup>gün' ün üzerine çıktığı belirtilmiştir.

Akışkan yatak reaktörleri ile UASB'nin avantajlarını birleştiren yeni bir reaktör tipi "Genleşmeli Granül Çamur" (EGSB) olarak adlandırılan reaktördür. Bu reaktörün çalışma prensibi UASB'de olduğu gibi granül biyokütleyle dayanır, fakat akışkan yatağın aksine tutuklanma için taşıyıcı kullanılmamaktadır. EGSB reaktöründe yataktaki sıvı hızı ( $\approx 10$  m/sa) UASB'dekinden ( $\approx 1$  m/sa) çok daha yüksektir. Böylece reaktörler çap ve boy olarak akışkan yatak reaktörlerine yaklaşmaktadır. Reaktör içine yerleştirilen separatör ile gaz sıvı ve biyokütle birbirinden ayrılmaktadır.

UASB reaktörlerinin organik yükleme ve hidrolik kısıtlamalarını çözmek için yükseklik/çap oranı daha yüksek olan yeni bir reaktör geliştirilmiştir. "İçten Karıştırmalı (IC)" olarak adlandırılan bu reaktör EGSB gibi UASB'nin yeni bir versiyonudur. Bu reaktör, üst üste oturmuş iki UASB'den oluşmaktadır. Reaktörün alt kompartmanında granül çamur yatağı vardır ve KOİ'nin büyük bölümü burada biyogaza dönüşür. Toplanan biyogaz, sıvı ve biyokütlenin bir bölümünü üst kompartmana sürükler ve tepedeki gaz separatöründe sıvı ve biyokütleden ayrılarak

reaktörü terk eder. Atıksu ve biyokütle karışımı bir boruyla alt kompartmana yönlendirilir ve burada reaktöre giren atıksuyla karşılaşır.

İçten karıştırılmalı (IC)' ya benzer bir reaktör kule tipi reaktördür. Biyogaz kule reaktörü (BTR) modüler olarak düşünülmüş ve her modülde gaz toplama imkanı sağlanmıştır.

Anaerobik biyoteknolojinin Türkiye'deki ilk endüstriyel uygulamaları 1980'lerde ortaya çıkmaya başlamıştır. Tesislerin sektörlere göre dağılımına bakıldığında en çok uygulamanın gıda endüstrisinde olduğu görülmektedir. Gıda dışındaki uygulamalar, çöp sızıntı suyu arıtması, kimya, selüloz, kağıt ve tekstil şeklinde sıralanmaktadır. En çok tercih edilen reaktör tipi UASB reaktörü olmasına karşın anaerobik filtre (AF), ve kontak reaktör (ACR)'ün de kullanıldığı görülmektedir. Ülkemizde en çok tercih edilen UASB reaktörlerinin yanı sıra son yıllarda bu reaktörlerin gelişmiş versiyonu olduğu iddia edilen EGSB reaktörleri de kullanılmaya başlamıştır (Türker 2003).

### **3.2. İzmit-Köseköy Pakmaya Atıksu Arıtma Tesisi**

Dünyanın sayılı büyük ekmek mayası üreticileri arasında yer alan Pakmaya, ekmek mayası ve ekmek katkı maddesi üretmektedir. 1973' te İzmit-Köseköy' de ilk fabrikasının devreye girmesiyle maya üretimine başlayan Pak Gıda, 1986' da İzmir-Kemalpaşa, 1990' da ise Düzce-Cumayeri tesislerini devreye alarak gelişmesini sürdürmüştür. En son olarak da Romanya' nın Paşcani şehrinde dördüncü maya fabrikasını kurmuştur.

İzmit-Köseköy Pakmaya atıksu arıtma tesisi atıksuları yüksek konsantrasyonda organik madde içermektedir. Organik kirlilik yükü oldukça yüksek olan fermentasyon endüstrisi atıksularının karakterizasyonu Tablo 3.1' de verilmiştir. Bu tesiste kullanılmakta olan arıtım teknolojileri sırasıyla evaporasyon, anaerobik arıtım, aerobik karbon giderimi, nitrifikasyon, denitrifikasyon, çamur çürütme ve kompostlaştırma' dır.

Tablo 3.1: Fermentasyon endüstrisi atıksularının karakterizasyonu (Dağaşan 2008).

Parametre	Birim	Aralık
Atıksu üretimi	m <sup>3</sup> su/m <sup>3</sup> melas	7.8
pH		6-8
Sıcaklık	<sup>0</sup> C	20-28
KOİ	mg/L	10000-30000
BOİ	mg/L	7000-21000
AKM	mg/L	50-1200
Top-N	mg/L	250-1200
Renk	Pt-Co	11000

Günümüzde fermentasyon endüstrisinde üretilmekte olan atıkların arıtımı için kullanılan en ileri teknoloji evaporasyon teknolojisidir. Bu teknoloji biyolojik bir tesis yerine fiziksel olarak atığın arıtılması prensibine dayanmaktadır. Evaporasyon teknolojisi sayesinde atığın içerdiği su buharlaştırıldıktan sonra yoğunlaştırılmaktadır.

Klasik anaerobik ve aerobik arıtma sistemleriyle daha fazla giderilmesi mümkün olmayan inert KOİ, İzmit-Köseköy Pakmaya fabrikasının evaporasyon ünitesinde deşarj limitlerine indirilebilmektedir. Hammadde kaynaklı kükürtlü bileşikler ise biyolojik arıtma sistemine girmeden evaporasyon tesisi tarafından sistemden uzaklaştırıldığı için çevreyi rahatsız edebilecek kokular evaporasyon sistemlerinde asgari değere indirilmiştir. Vinas, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve kondensat evaporasyon ürünleridir. Bu proses sonucunda oluşan ve ağırlıklı olarak organik madde içeren konsantre atığa vinas adı verilmektedir. Vinasın yapısında bol miktarda organik madde ve protein bulunmaktadır. Bu şekliyle vinas büyük ve küçük baş hayvanların beslenmesinde kullanılan değerli bir yem katkı maddesidir. Organik kökenli olması nedeniyle de birçok yem üreticisi tarafından tercih edilmektedir. Bu tesisin en büyük dezavantajı enerji tüketimlerinin son derece yüksek olmasıdır (0.5 MWsa) (Dağaşan 2008).

Anaerobik arıtım sistemi asit üretim fazı ve metan fermentasyon fazı olmak üzere iki faz sisteminden oluşur. Anaerobik arıtma sistemi buffer tank, giriş pompalama istasyonu, asit reaktörü, iki metan reaktörü, vakumlu gaz gidericiler, lamel seperatörleri, gaz depolama tankı, buhar kazan sistemi ve acil durum için flare

unitelerinden oluşmaktadır. Arıtma sisteminin besin ihtiyacı sabit besinden sağlanır. İki metan reaktörü paralel ya da seri olarak işletilir. Kullanılan anaerobik reaktör tipi yukarı akışlı anaerobik çamur (UASB) reaktörüdür. Floküler biyokütlenin yıkanmasını önlemek için sisteme vakumlu gaz gidericilerle birlikte lamel seperatörü eklenmiştir (Çiftçi 1992).

İkinci adım olan aerobik arıtmada atıksu uzun havalandırmalı aktif çamur sisteminden geçirilmektedir. Dört hücreden oluşan aerobik arıtma sisteminde havalandırma difüzör havalandırıcılar ile sağlanmaktadır. Anaerobik arıtım sonrasında atıksuda oluşan amonyum ikinci adım olan aerobik arıtım prosesi ile nitrit veya nitrata okside olur. Burada gerçekleşen kısmi ya da tam nitrifikasyon aerobik reaktörlerdeki havalandırma kapasitesi ile yakından ilişkilidir (Dağışan 2008).

İzmit-Köseköy Pakmaya arıtma tesisinde evaporasyon çıkışı ve anaerobik ve aerobik arıtmanın giriş/çıkış akımlarında yapılan debi, sıcaklık, KOİ, pH, çözülmüş oksijen, askıda katı madde (AKM), uçucu asitlerin konsantrasyonları, çamur hacim indeksi (SVI), NH<sub>3</sub>-N, ortofosfat ve sülfat analizleri ile arıtma sistemlerinin performansları sürekli izlenmektedir. İhtiyaç anında mikroskop yardımıyla biyokütle ekolojisi de belirlenmektedir. Aynı zamanda biyogaz debisi ve bileşimi (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) sürekli olarak yerinde kontrol edilmektedir.



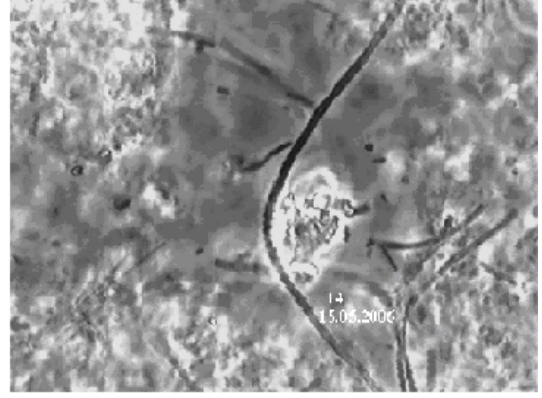
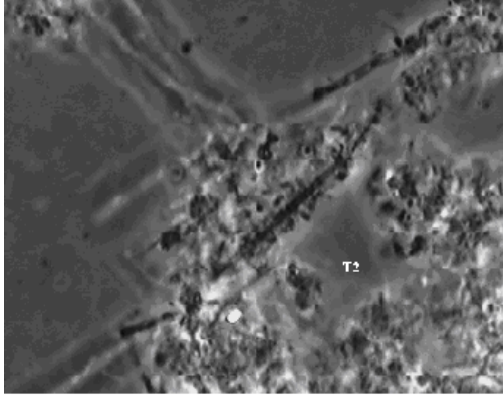
## BÖLÜM 4. MALZEME VE YÖNTEM

Ototrofik mikroorganizmalarla yürütülen deneysel çalışmaların amacı, ototrofik denitrifikasyon prosesi ile fermentasyon endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı sonucunda oluşan biyogazdaki H<sub>2</sub>S gazının kontrolünün etkinliğini ortaya koymaktır. Bu amaçla, S ve N giderim verimleri, giderim verimlerini etkileyen faktörler, S ve N toplam kütle dengeleri, spesifik sülfür giderim hızları ve çeşitli koşullarda sistem bileşenleri belirlenerek farklı elektron alıcıları (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) kullanılması halinde sistem verimliliğinde ve oluşan ürünlerdeki değişimler karakterize edilmiştir.

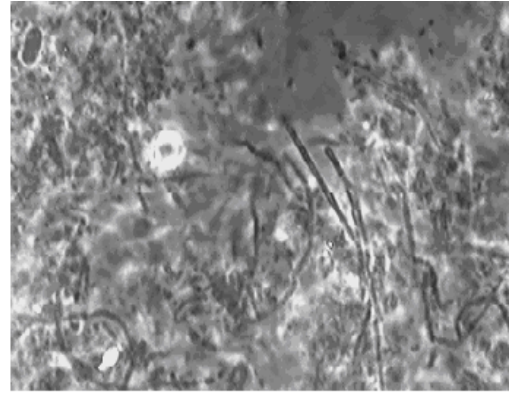
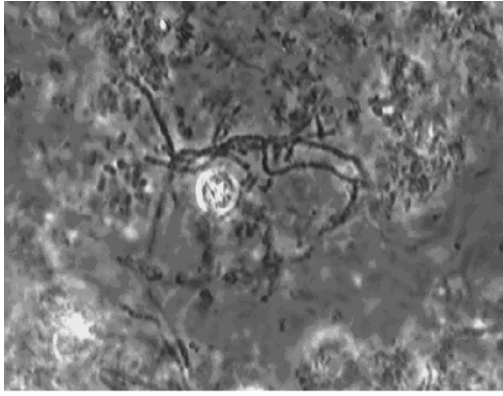
Deneysel çalışmalarda, maya fermentasyonu yapan Pakmaya İzmit ve Cumayeri Üretim Tesis' lerinden temin edilen atıksu ve İzmit Üretim Tesisi aerobik arıtım ünitesi son çöktürme havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır.

Kullanılan aktif çamurun deney şartlarına adaptasyonu sonrası, reaktörde sınırlı organik madde giderimi gözlenmiştir. Bu nedenle reaktörde bulunan karışık kültürün ağırlıklı olarak *Thiobacillus denitrifican* olduğu düşünülmektedir. Deneysel çalışma süresince farklı tarihlerde reaktörden alınan aktif çamur örnekleri mikroskop ile görüntülenmiştir. Aktif çamur granüllerini görüntülemek için boyama işlemi yapılmaksızın lam-lamel arasında immersiyon yağı kullanılarak, faz-kontrast mikroskopta (Olympus BX50) 100 kat büyütülerek görüntü alınmıştır. Bu mikroskop görüntüleri, bir kamera yardımıyla (Model uEye color UI-2240-C) bilgisayara aktarılmıştır. Şekil 4.1' de nitrat ile yürütülen, Şekil 4.2' de ise nitrit ile yürütülen deneysel çalışmalarda farklı tarihlerde elde edilen aktif çamur granüllerinin mikroskopta çekilmiş görüntülerini verilmiştir.

Bölüm 3' de fermentasyon endüstrisinde oluşan atıksuların karakterizasyonu ve oluşan atıksuyun arıtımında kullanılan prosesler detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 4.1: Nitrat ile yürütülen çalışmada aktif çamur granüllerinin mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.2: Nitrit ile yürütülen çalışmada aktif çamur granüllerinin mikroskop görüntüleri.

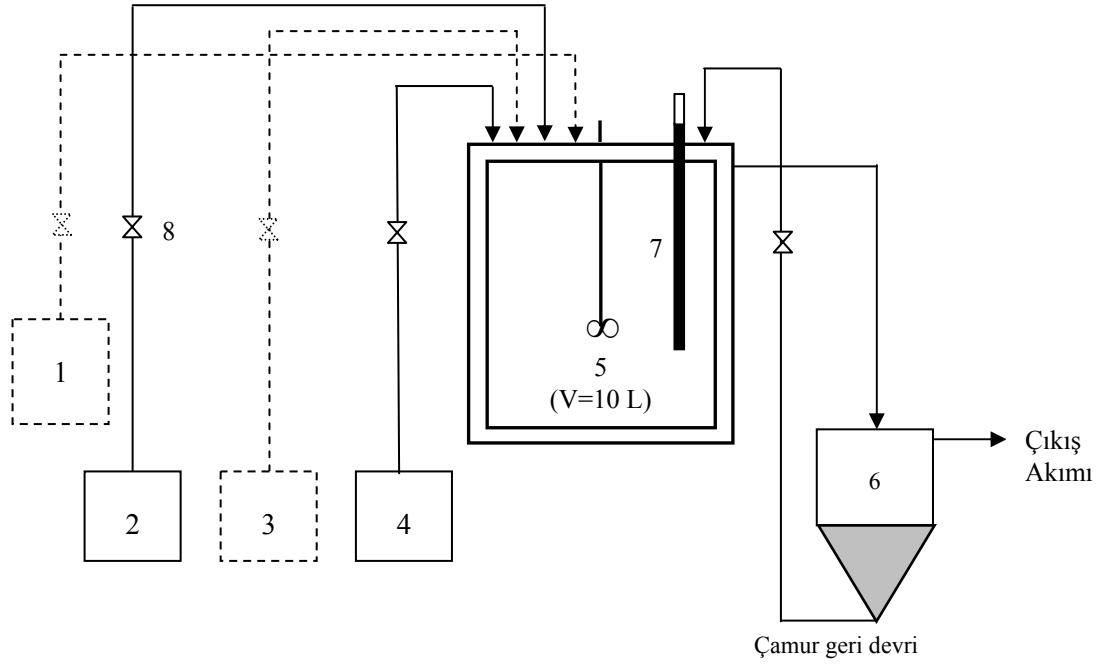
#### 4.1. Deney Düzenegi

Deneyisel çalışmalar laboratuvarında pilot ölçekte hazırlanan deney düzeneginde elektron alıcı olarak nitrat ve nitritin kullanıldığı 2 farklı kısımda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deney düzenegi Şekil 4.3' de, şematik gösterimi ise Şekil 4.4 verilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda 10 litre hacminde pleksişglas malzemedan yapılmış sürekli karışimli tank reaktör (SKTR) kullanılmıştır. Reaktöre peristaltik pompalarla sürekli besleme yapılmış ve reaktör hacminin tam karışımını sağlamak için atıksuya 4 rpm hızında karıştırma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4.3: Pilot ölçekte hazırlanan deney düzeneği.



Şekil 4.4: Deney düzeneğinin şematik gösterimi (1. Sentetik HCl Çözeltisi, 2. Sentetik  $S^{-2}$  Çözeltisi, 3. Sentetik  $NO_3^-$  Çözeltisi, 4.  $NO_3^-$  veya  $NO_2^-$  İlave Edilen Atıksu, 5. Ototrofik Denitrifikasyon Reaktörü, 6. Durultucu, 7. pH Metre, 8. Peristaltik pompa).

Ototrofik denitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi için anoksik şartlarda işletilen reaktörde, sıcaklık mantolu ısıtıcı kullanılarak  $30^{\circ}C$ ' de sabit tutulmuştur. Çamur

deney süresince durultucudan belirli bir debi ile reaktöre geri devredilmiştir. Durultucu üstünde kalan su ise savaklama yöntemi ile sistemden uzaklaştırılmıştır.

Ototrofik denitrifikasyon prosesinin verimi pH' a karşı oldukça duyarlıdır ve birçok denitrifiye bakteri için optimum pH aralığı 7-8' dir (Moon ve diğ. 2004). Bu nedenle çalışma süresince atıksuyun pH' ı Mettler Toledo marka (HA265-S7/120) pH elektrodu ile sürekli gözlenmiş ve pH 7.2' de kontrol altında tutulmuştur. pH ayarları hazırlanan 2 N' lik sentetik HCl çözeltisi ile sağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri için Juloba F25 sirkilatörü kullanılmıştır.

Bu çalışmada, fermentasyon endüstrisinden kaynaklanan biyogazdaki Hidrojen sülfürün ağırlıkça yüzdesi dikkate alınarak sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ile hazırlanan sentetik çözelti elektron verici kaynağı olarak kullanılmıştır. Elektron alıcı kaynakları ise, potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) ve sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) ile hazırlanmış sentetik çözeltilerdir. Bu çözeltiler debideki değişime göre ya doğrudan yada atıksuya ilave edilerek reaktöre beslenmiştir. Çalışmanın belirli bir bölümünde ototrofik mikroorganizmalar için atıksuyun alkalinitesi yeterli olmadığı için karbon ihtiyacı sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) ilavesi ile sağlanmıştır.

#### **4.2. Deney Programının Hazırlanması**

Yapılan deneysel çalışmalar, nitrat veya nitrit kullanılarak gerçekleştirilen ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucunda nitrat, nitrit ve sülfür giderim verimlerinin, giderim verimlerini etkileyen faktörlerin, optimum işletme şartlarının, proses sonucu oluşan yan ürünlerin, toplam S ve toplam N kütle dengelerinin, deneysel olarak hesaplanan stokiyometrik sabitlerin, hacimsel hızların ve spesifik sülfür giderim hızlarının belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalar, kullanılan elektron alıcısına bağlı olarak iki aşamadan oluşmuştur. Çalışmanın birinci kısmında elektron alıcı olarak nitrat kullanılmıştır. İkinci kısımda ise elektron alıcı nitrittir. Her iki çalışmada da elektron verici olarak sülfür bileşiği kullanılmıştır.

Nitrat ile laboratuvar ölçeğinde yapılan deneysel çalışmalar 212 gün sürmüştür ve iki ayrı periyotta incelenmiştir. 6-182. günler arasındaki birinci periyotta hidrolik bekletme süresi 146 saatten 4.4 saate kadar düşürülmüş, 183-212. günler arasında ikinci periyotta ise HBS 2 saatte sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmanın tamamında HBS' deki değişime paralel olarak debi minimum  $1.64 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$  maksimum  $120.48 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$  arasında farklı değerler almıştır.

Nitrat ile yapılan deneysel çalışmanın ilk 160 günü SKT reaktörü sentetik sülfür çözültisi, sentetik nitrat çözültisi ve atıksu olmak üzere 3 farklı giriş akımı ile beslenmiştir. Kullanılan atıksu İzmit fabrikasının aerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir. Fakat bu tarihten sonra Pakmaya İzmit Üretim Tesisi' nde kurulan evaporasyon ünitesinin devreye alınmasından dolayı aerobik arıtma tesisinden alınan atıksuyun karakterizasyonu tamamen değişmiştir. Atıksuda alkalinite, TOK, KOİ ve TKN konsantrasyonlarının oldukça düştüğü, sülfat konsantrasyonunun ise arttığı belirlenmiştir.

Reaktöre beslenen atıksuyun özelliklerindeki bu değişimi önlemek amacıyla çalışmanın devamında deneyler Düzce fabrikasının aerobik arıtma tesisinden alınan atıksu ile yürütülmüştür. Çalışmanın 163-177. günleri arasında Düzce fabrikasının aerobik arıtma tesisinin tam randımanlı çalışmaması ve dolayısıyla tam nitrifikasyonun gerçekleşmemesinden dolayı Düzce fabrikasının arıtma tesisinden alınan atıksuda yüksek konsantrasyonda nitrit gözlenmiştir.

177. günden sonra Düzce fabrikasının aerobik arıtma tesisinde nitritin nitrata tam oksidasyonu sonucunda atıksuda yüksek konsantrasyonda nitrat oluşmuş ve nitrit konsantrasyonu  $0.0015 \text{ kg/m}^3$  seviyelerine kadar düşmüştür. Bu tarihten itibaren atıksuda nitrat konsantrasyonu deneysel çalışma için yeterli seviyede olduğundan sentetik nitrat çözültisi ile hazırlanan giriş akımı devreden çıkartılmıştır. 180. günden itibaren çalışmanın sonuna kadar reaktör sentetik sülfür çözültisi ve nitrat içeren atıksu olmak üzere iki farklı giriş akımı ile beslenmiştir.

Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı deneysel çalışmalar ise 82 gün sürmüştür. Hidrolik bekletme süresi nitrat ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarından

yararlanılarak, 8.4 saat ile başlatılmış ve bu süre kademeli olarak 1.9 saate kadar düşürülmüştür. Deneysel çalışmanın 65. gününden itibaren HBS ortalama 2 saatte sabit tutulmuştur. HBS' deki düşüşe paralel olarak deney süresince debi  $28.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ 'den  $126.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ ' e kadar çıkartılmıştır.

82 günlük deney periyodunda reaktöre besleme, sentetik sülfür ve nitrit ilaveli atıksu olmak üzere 2 farklı giriş akımı ile yapılmıştır. Deney süresince düşük HBS' den dolayı reaktör yüksek debide çalıştırılmıştır. Bu nedenle denitrifikasyonun gerçekleştiği reaktörde bulunan atıksuyun seyrelmemesi için nitritli ayrı bir sentetik su hazırlanmadan, nitrit giriş atıksuyuna ilave edilerek sisteme verilmiştir.

Aerobik arıtma tesisinden alınan atıksuda bir miktar nitrat bulunduğu için, nitrit ile yürütülen çalışmalarda atıksu İzmit fabrikasının anaerobik arıtma tesisinden temin edilmiştir. Anaerobik arıtma tesisinden alınan atıksuyun  $\text{KOİ}$  konsantrasyonu  $4.5 \text{ kg/m}^3$ , TOK konsantrasyonu ise  $1.2 \text{ kg/m}^3$  civarındadır. Reaktörü besleyen 4 nolu tankta atıksuya nitrit ilave edildikten hemen sonra giriş akımında yapılan analizler sonucunda nitritin tamamen tükendiği, eş zamanlı olarak da belirli konsantrasyonlarda  $\text{KOİ}$  ve TOK giderimi sağlandığı görülmüştür. Reaktöre giriş akımının karakterinde istenmeyen bu değişikliğe heterotrofik denitrifikasyon prosesinin yol açtığı düşünülmüştür.

Bu problemi gidermek amacıyla İzmit fabrikasının anaerobik arıtma tesisinden 800 L atıksu alınarak 1 tonluk tam karışimli bir reaktör hazırlanmıştır. Daha sonra bu suya 20 L aerobik çamur ilave edilmiştir. Reaktör 1 ay süreyle anaerobik şartlarda işletilmiştir. Reaktörün üst kapağı açık tutularak arıtım esnasında oluşan biyogazın sistemi terk etmesi sağlanmıştır. 1 ay süre ile reaktör içinde TOK ve  $\text{KOİ}$  parametreleri atıksudaki giderilebilen organik maddenin tamamı giderilene kadar sürekli izlenmiştir. Deneyin sonunda karıştırıcı durdurulmuş, çamur dibe çöktürülmüş ve nitrit ile yapılacak olan deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere stok atıksu üst sıvıdan elde edilmiştir.

Nitrat ve nitrit ile yürütülen deneysel çalışmalarda aktif çamurun adaptasyonu için reaktör belirli sürelerde (nitrat için 52 gün, nitrit için 30 gün) sadece sentetik sülfür

ve atıksu ile işletilerek kararlı hale ulaşılmıştır. Deneysel çalışmaların başlangıcı mikrobiyal populasyon için gerekli olan adaptasyon döneminin sonu olarak kabul edilmiştir. Aşağıda belirtilen 12 farklı parametreye belirli zaman aralıklarında giriş ve çıkış akımlarında bakılarak her iki elektron alıcısı için optimum proses şartları ayrı ayrı belirlenmiştir.

### **4.3. Analiz Yöntemleri**

Reaktörde kararlı hale ulaşıldıktan sonra alınan örneklerde askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), amonyak azotu ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), toplam kjedahl azotu (TKN), alkalinite ve sülfür ( $\text{S}^{-2}$ ) analizleri Standart Metodlar (AWWA 2005)' a uygun olarak yapılmıştır.

TOK analizi için yüksek sıcaklıkta ( $850\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bakıroksit katalizörü kullanılan Ionics Marka 1555 B Model karbon tayin cihazı kullanılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), nitrit ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ve sülfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) analizleri CADAS 30 spektrofotometre cihazı ile Dr Lange küvet testleri kullanılarak yürütülmüştür. Sülfid ( $\text{SO}_3^{-2}$ ) analizi ise RQflex Refraktometre (Merck) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

Analizler yapılmadan önce bütün örnekler Heraeus Sepatech Omnifuge 2.0 RS marka santrifüj ile 3180 rpm devir ile santrifüjlenmiştir. Süzölmüş numuneler Millipore AP40 filtre kağıtları kullanılarak elde edilmiştir. AKM ve UAKM ölçümlerinde bu filtre kağıtları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında izlenen parametreler, numune alma noktaları, ölçüm yöntemleri ve ölçüm sıklıkları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Parametreler ve ölçüm yöntemleri.

Parametre	Numune Alma Yeri	Ölçüm Yöntemleri	Ölçüm Sıklığı (Ortalama)
Sıcaklık	Reaktör İçi	-	Sürekli
pH	Reaktör İçi	-	Sürekli
Redoks	Reaktör İçi	-	Sürekli
AKM	Giriş/Çıkış	2540 D: 103-105 °C Gravimetrik Yöntem	3 gün/hafta
UAKM	Giriş/Çıkış	2540 E: 550 °C Gravimetrik Yöntem	3 gün/hafta
TOK	Giriş/Çıkış	Yüksek Sıcaklıkta Yakma Yöntemi	3 gün/hafta
KOİ	Giriş/Çıkış	UV Spektrofotometrik Yöntem	3 gün/hafta
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Giriş/Çıkış	Kolorimetrik Yöntem	3 gün/hafta
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Giriş/Çıkış	UV Spektrofotometrik Yöntem	3 gün/hafta
NH <sub>3</sub> -N	Giriş/Çıkış	4500-NH <sub>3</sub> B: Destilasyon-Titrasyon Yöntemi	3 gün/hafta
TKN	Giriş/Çıkış	4500-N <sub>org</sub> B: Makro Kjeldahl Yöntemi	3 gün/hafta
S <sup>-2</sup>	Giriş/Çıkış	4500-S <sup>-2</sup> F: İyodometrik Yöntem	3 gün/hafta
SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Giriş/Çıkış	Refraktometrik Yöntem	3 gün/hafta
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Giriş/Çıkış	Türbidimetrik Yöntem	3 gün/hafta
Alkalinite	Giriş/Çıkış	2320 B: Titrimetrik Yöntem	3 gün/hafta



## **BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bu çalışmada anoksik şartlarda iki farklı elektron alıcı (nitrat ve nitrit) kaynağı ve aktif çamur kullanılarak, sürekli sistemlerde biyolojik sülfür oksidasyonu ile fermentasyon endüstrisi atıksularından sülfür giderimi sağlanmıştır. Kullanılan elektron alıcısına bağlı olarak deneysel çalışmalar iki kısımda yürütülmüştür.

Her iki kısımda yapılan deneysel çalışmalar esas olarak aklimasyon, ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucunda nitrat, nitrit ve sülfür giderim verimlerinin, giderim verimlerini etkileyen faktörlerin, optimum işletme şartlarının, proses sonucu oluşan ara ürünlerin, toplam S ve toplam N kütle dengelerinin, deneysel olarak hesaplanan stokiometrik sabitlerin, hacimsel hız ve spesifik sülfür oksidasyon hızlarının belirlenmesi aşamalarından oluşmaktadır.

### **5.1. Nitrat İle Yürütülen Deneysel Çalışmalar**

Laboratuvar ölçekli deneylerde kullanılan ototrofik biyokütlenin incelenen atıksuya ve proses konfigürasyonuna aklimasyonu yapılmalıdır. Eğer giriş akımı çamurun aklime edilmediği bir bileşen içerirse çamur bu maddeyi kolay ayrışabilir olsa bile başlangıçta tüketemeyebilir. Bu da proses performansını olumsuz yönde etkiler.

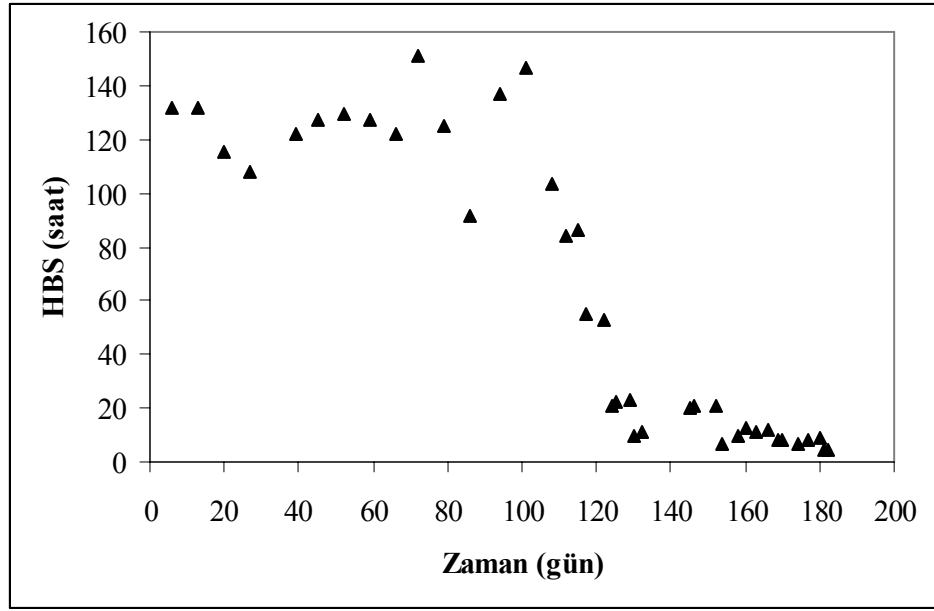
Ototrofik denitrifikasyon prosesini gerçekleştirmek için gerekli olan ototrofik mikrobiyal topluluğun aklimasyonu için, deneysel çalışmanın başlangıcında reaktör 5 L atıksu ve 5 L aerobik çamur ile beslenmiş ve daha sonra anoksik şartlarda sadece sentetik sülfür ve atıksu ile belirli bir süre işletilmiştir. Deneysel çalışmanın ilk 52 günü mikrobiyal populasyon için adaptasyon dönemi olarak kabul edilmiştir. 52 gün sonunda reaktör kararlı hale ulaşmıştır. Daha sonra düşük yükleme hızlarında 3 farklı giriş akımı ile sistem devreye alınmıştır.

Laboratuvar ortamında pilot ölçekte yürütülen deneysel çalışmalar 212 gün sürmüştür. Deney süresince ototrofik mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için elektron alıcı olarak  $KNO_3$ , elektron verici olarak ise  $Na_2S$  kullanılmıştır.

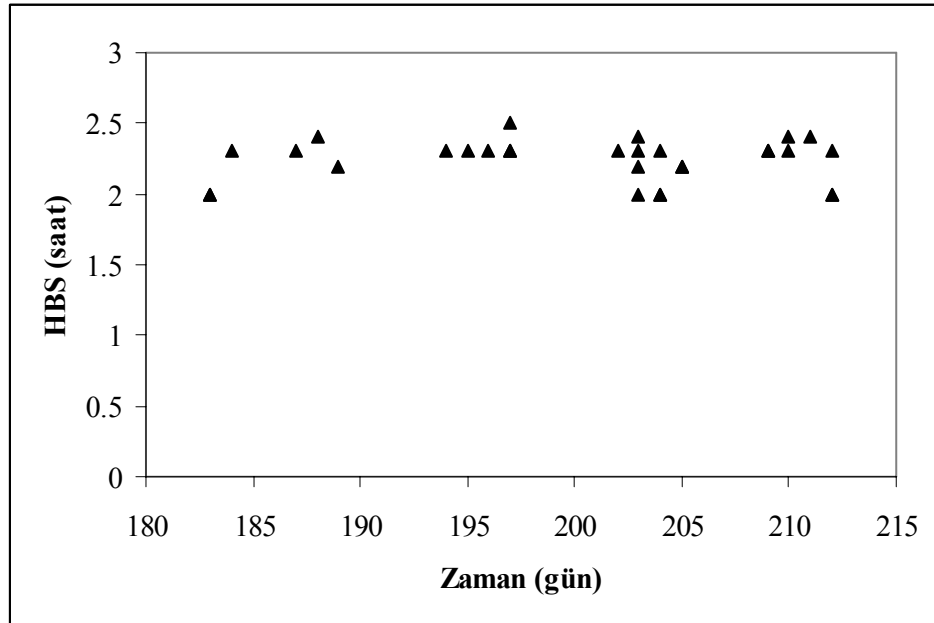
Nitrat ile yürütülen deneysel çalışmalar 2 ayrı periyotta incelenmiştir. 6-182. günler arasındaki birinci periyotta HBS 146 saatten 4.4 saate düşürülmüştür. 183-212. günler arasındaki ikinci periyotta ise HBS 2 saatte sabit tutulmuştur. HBS' yi düşürmek için toplam giriş debisi  $1.64 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ ' den  $120.48 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ ' e kadar çıkartılmıştır. Deney süresince HBS' deki değişim Şekil 5.1' de verilmiştir

Sürekli sistemlerde işletme şartlarını kontrol etmek oldukça zordur. Özellikle yüksek debide çalıştırılan sistemlerde kullanılan pompalarda meydana gelen arızalar ve hatlarda meydana gelen tıkanmalar kaçaklara neden olmaktadır. Bu çalışmada yüksek debi ile çalışılmış ve reaktörde AKM ve UAKM konsantrasyonları sabit tutulamamıştır. AKM ve UAKM konsantrasyonlarının değişmesi sonucunda, reaktörün işletme şartlarını etkileyen parametrelerden biri olan UAKM/AKM oranı da sürekli değişmiştir. Deneysel çalışmanın her iki periyodu için AKM ve UAKM konsantrasyonlarında meydana gelen değişim Şekil 5.2' de, buna bağlı olarak hesaplanan UAKM/AKM oranları ise Şekil 5.3' de verilmiştir. Şekil 5.3' e göre reaktörde UAKM/AKM oranları 0.36-0.78 aralığında değişmiş, ortalama 0.58 değerini almıştır.

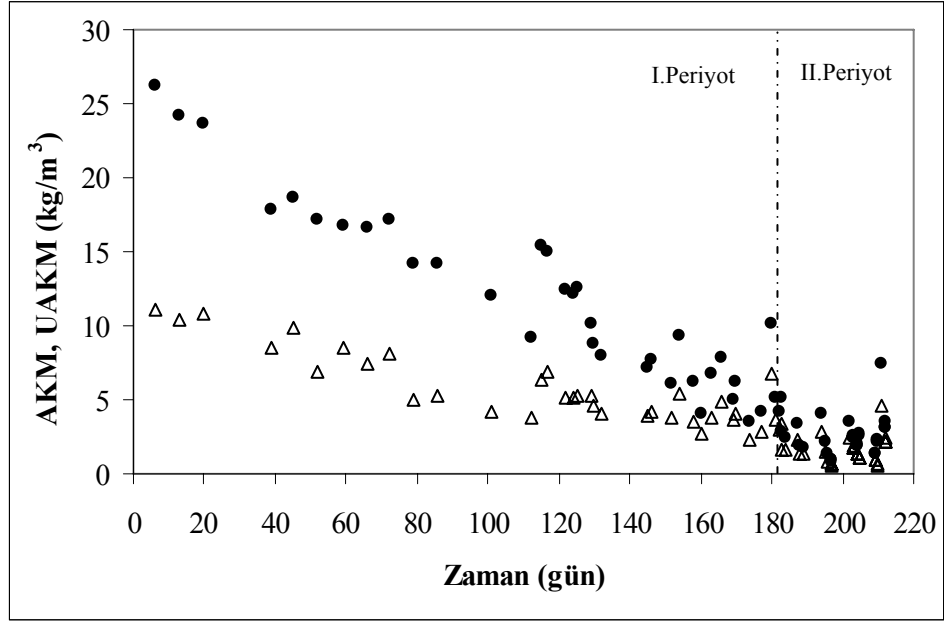
a)



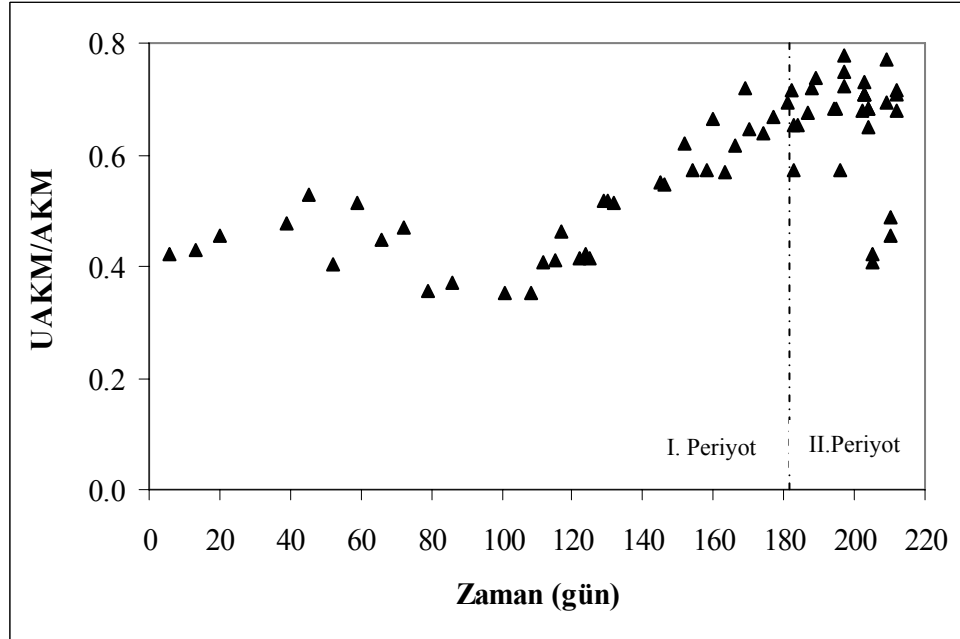
b)



Şekil 5.1: Nitrat ile yürütülen çalışmada HBS' de meydana gelen değişim  
a) I. Periyot b) II. Periyot



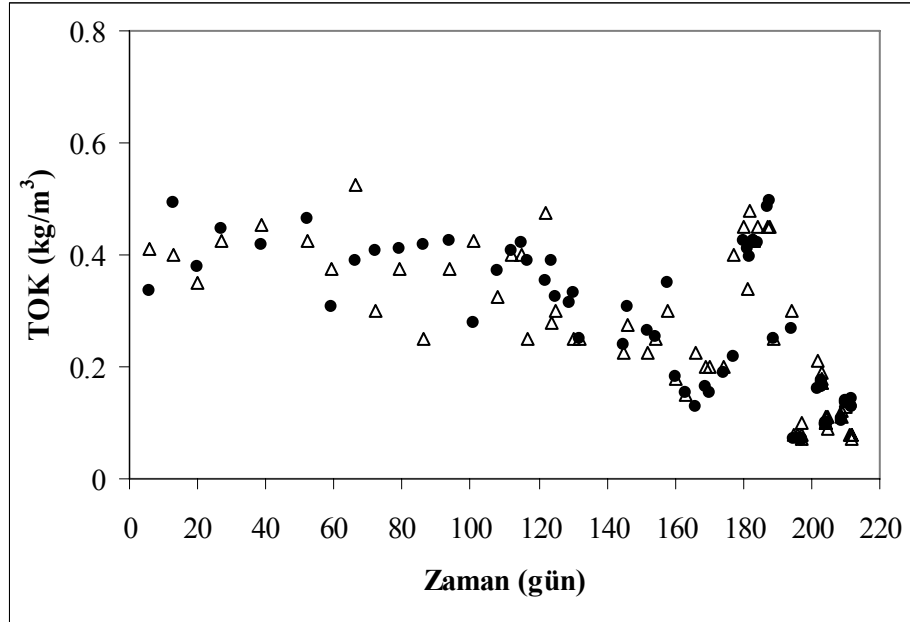
Şekil 5.2: Nitrat ile yürütülen çalışmada AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki değişim.  
 ● AKM (kg/m<sup>3</sup>), Δ UAKM (kg/m<sup>3</sup>)



Şekil 5.3: Nitrat ile yürütülen çalışmada UAKM/AKM oranındaki değişim.

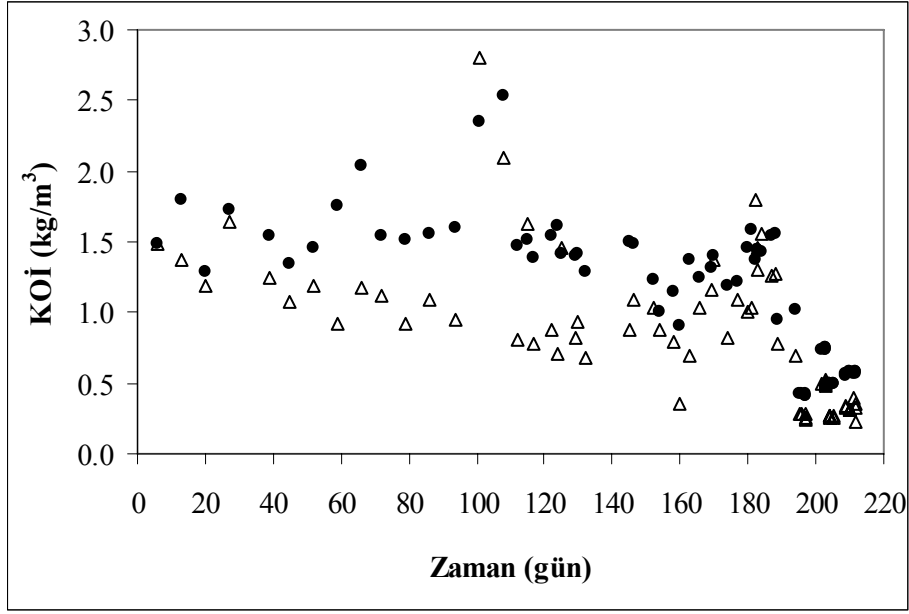
Reaktörde gerçekleşen prosesin (ototrofik/heterotrofik) kontrolü amacıyla deneysel çalışmanın tamamında giriş ve çıkış akımlarında TOK ve KOİ parametreleri sürekli ölçülmüştür. TOK parametresinde oluşacak giderimin reaktörde heterotrofik mikroorganizma popülasyonunun aktif olduğunu göstermesi bu çalışmada istenmeyen bir durumdur.

Şekil 5.4. deneysel çalışma sırasında giriş ve çıkış akımlarında TOK parametresindeki değişimi göstermektedir. Deneysel çalışmanın tamamında reaktöre giren TOK konsantrasyonu 0.069-0.495 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Aynı şekilde çıkışta da giriş konsantrasyonundaki değişime paralel olarak TOK konsantrasyonu 0.070-0.525 kg/m<sup>3</sup> arasında değer almıştır. Deney süresince reaktörde belirgin bir organik karbon giderimi gözlenmemiştir. Bu da reaktör içinde bulunan mikroorganizma popülasyonunun ototrofik olduğunu, bu popülasyonun besin ve enerji kaynağı olarak inorganik karbon bileşiklerinden yararlandıklarını kanıtlamaktadır.



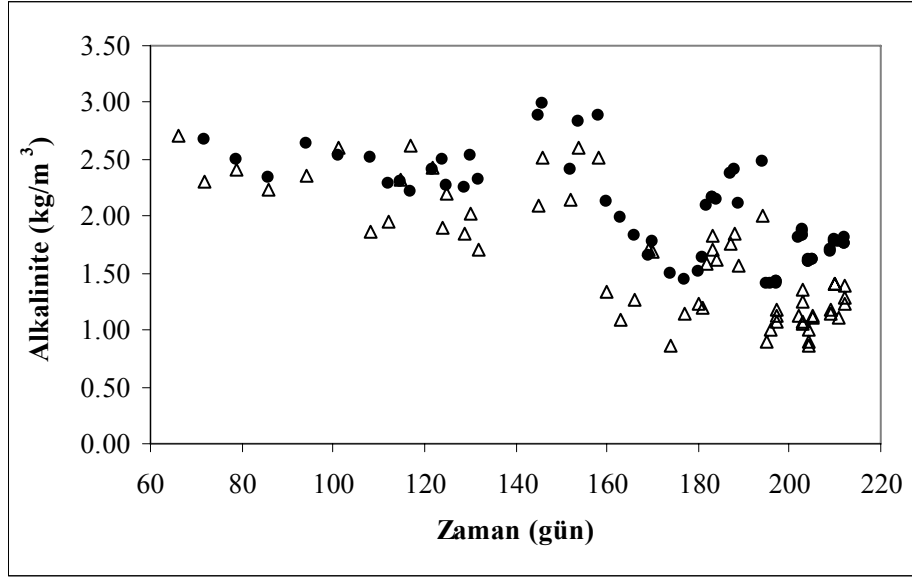
Şekil 5.4: Nitrat ile yürütülen çalışmada TOK konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş TOK konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış TOK konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)

KOİ parametresinin reaktörde zamanla değişimi Şekil 5.5' de verilmiştir. Giriş ve çıkış akımlarında KOİ konsantrasyonlarına bakıldığında, reaktörde KOİ' nin belirli oranlarda giderildiği gözlenmiştir. KOİ konsantrasyonları giriş ve çıkış akımları için sırasıyla 0.42-2.54 kg/m<sup>3</sup> ve 0.23-2.81 kg/m<sup>3</sup> değerleri arasında değişmiştir. Deneysel çalışmanın tamamına bakıldığında, reaktörde ortalama %35 oranında KOİ giderimi gözlenmektedir. Bu giderim, ototrofik denitrifikasyon sırasında gerçekleşen sülfür giderimine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.5: Nitrat ile yürütülen çalışmada KOİ konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş KOİ konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), △ çıkış KOİ konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)

Birinci periyotta reaktöre atıksudan gelen alkalinite konsantrasyonu 1.436-2.995 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. İlk 182 gün reaktörde ototrofik mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için atıksu yeterli miktarda inorganik karbon içermektedir ve giriş akımına karbon kaynağı olarak HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ilavesine gerek duyulmamıştır. Fakat, ikinci periyotta sisteme inorganik karbon ilavesi yapılmıştır. Bu periyotta giriş atıksuyuna ortalama 1.810 kg/m<sup>3</sup> alkalinite olacak şekilde NaHCO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Deney süresinde reaktörde ortalama %28 oranında alkalinite tüketimi gözlenmiştir. Bu çalışmada alkalinite meydana gelen değişim Şekil 5.6' daki gibidir.



Şekil 5.6: Nitrat ile yürütülen çalışmada alkalinite konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş alkalinite konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış alkalinite konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )

### 5.1.1. Giriş akımında sülfür ( $\text{S}^{-2}$ ) ve nitrat azotu ( $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ ) konsantrasyonları

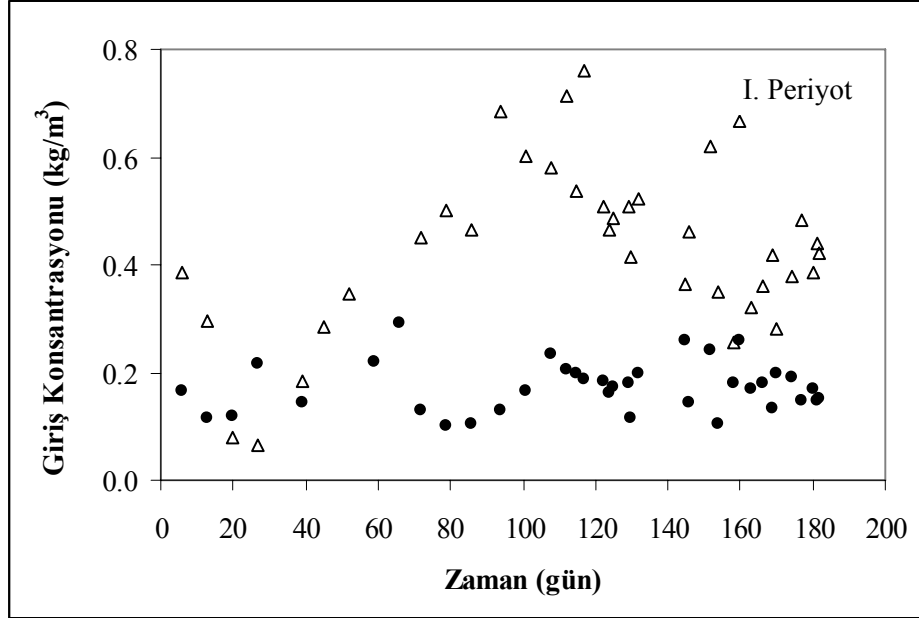
Deneysel çalışma boyunca giriş akımında sabit  $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$  konsantrasyonu ile çalışılmamıştır. Bunun nedenleri; çalışmanın bir bölümünde nitrat ihtiyacının sentetik çözelti ile bir bölümünde ise orjinal atıksudan karşılanması, atıksuyun farklı kaynaklardan temin edilmesi ve kullanılan atıksuyun arıtma tesisi prosesine bağlı olarak karakterindeki değişimler olarak sayılabilir. Çalışmanın ikinci periyodunda ise  $\text{NO}_3^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranının prosese olan etkisini belirlemek için  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu belirlenen aralıkta sabit tutulmuş, eş zamanlı olarak  $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$  konsantrasyonu sürekli azaltılmıştır. Böylece giriş akımında  $\text{NO}_3^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı kademeli olarak düşürülmüştür.

Şekil 5.7' de birinci ve ikinci periyotta giriş akımlarında  $\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$  konsantrasyonları verilmiştir. Önceki araştırmalarda giriş akımında sülfür konsantrasyonu 1-294 mg/L arasındadır (Mahmood ve diğ. 2007a).

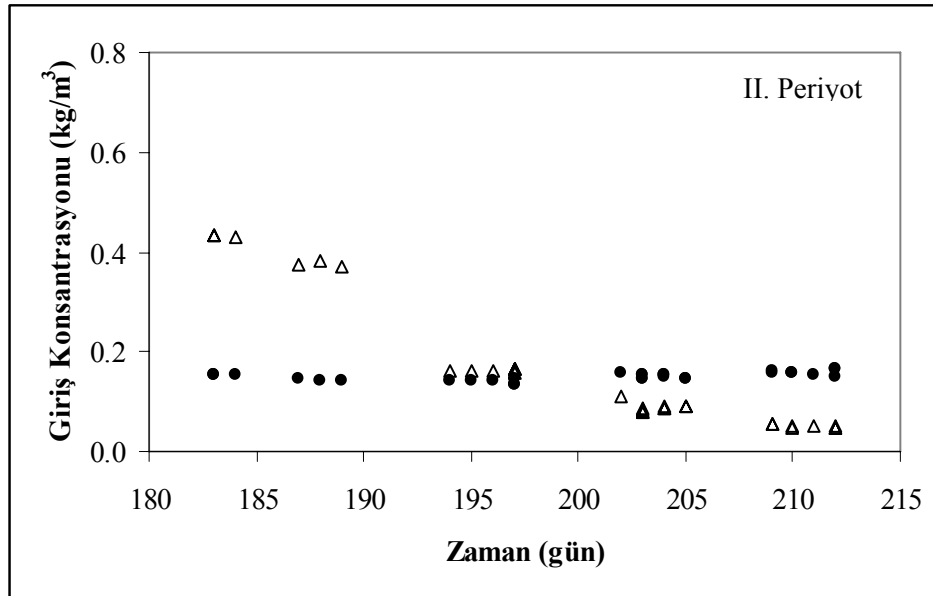
Bu çalışmada birinci periyotta giriş  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu minimum  $0.102 \text{ kg/m}^3$  maksimum  $0.293 \text{ kg/m}^3$  arasında değişirken, ikinci periyotta giriş  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu  $0.135\text{-}0.167 \text{ kg/m}^3$  arasında tutulmuştur. Bunun yanında giriş akımında  $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$  konsantrasyonu, birinci periyotta minimum  $0.184 \text{ kg/m}^3$ , maksimum  $0.760 \text{ kg/m}^3$

arasında sürekli değişirken, ikinci periyotta stokiyometrik oranı doğru kurabilmek için giriş  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonu  $0.435 \text{ kg/m}^3$ ' den başlayarak  $0.047 \text{ kg/m}^3$ ' e kadar kademeli olarak düşmüştür.

a)



b)



Şekil 5.7: Nitrat ile yürütülen çalışmada giriş konsantrasyonlarındaki değişim.  
 ●  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$   $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{kg/m}^3$ ) a) I. Periyot b) II. Periyot



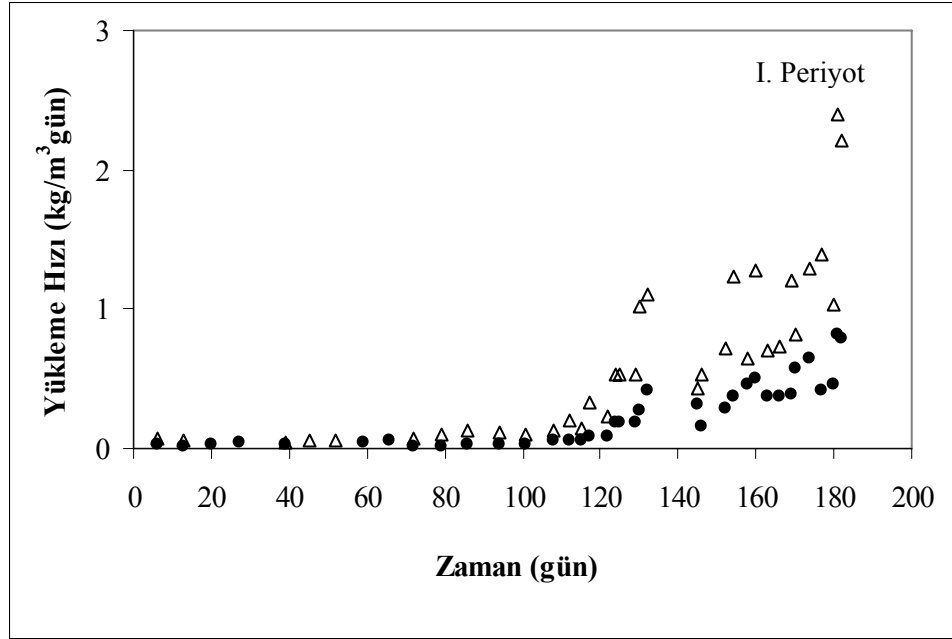
### 5.1.2. Sülfür (S<sup>-2</sup>) ve nitrat azotu (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) yükleme hızları

Yükleme hızı biyoreaktörün potansiyelini değerlendirmede zorunlu bir göstergedir. Yükleme hızını arttırmak için; giriş konsantrasyonunu sabit tutarak HBS' yi düşürmek ya da HBS' yi sabit tutarak giriş konsantrasyonunu arttırmak gerekir. Kütle yükleme hızı birim zamanda birim hacimde reaktöre giren kirletici miktarını tanımlamaktadır (Mahmood ve diğ. 2007a).

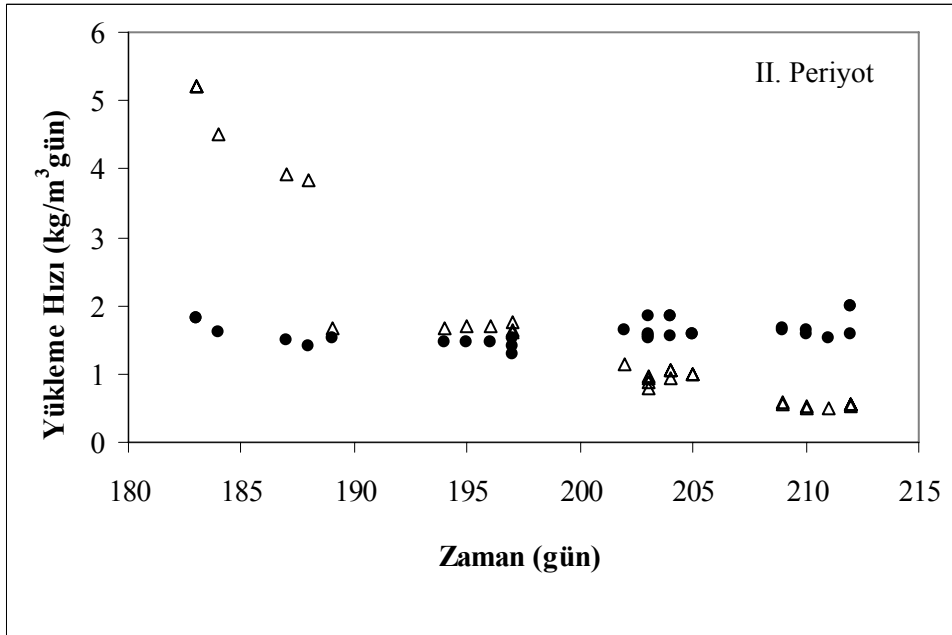
Çalışmanın birinci periyodunda, S<sup>-2</sup> konsantrasyonu 0.102-0.293 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmesine karşın bu periyotta hidrolik bekletme süresi 146 saatten 4.4 saate kadar düştüğü için Sülfür Yükleme Hızı (SYH) 0.020 kg/m<sup>3</sup>gün' den 0.813 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar çıkmıştır. Diğer taraftan bu periyotta giriş akımında NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu farklı değerler almasına karşın HBS' deki düşüş, nitrat azotunun yükleme hızını (NYH) 0.036 kg/m<sup>3</sup>gün' den 2.403 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar çıkarmıştır (Şekil 5.8a).

Fakat ikinci periyotta 2 saatlik sabit HBS' de giriş akımında sülfür konsantrasyonunda fazla salınım olmaması nedeniyle sülfür yükleme hızı 1.409 ile 2.004 kg/m<sup>3</sup>gün arasında değerler almıştır. Bu periyotta NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranının giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu sürekli azaltılmıştır. Sabit HBS' de giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonunun azalması, nitrat azotunun yükleme hızını 5.216 kg/m<sup>3</sup>gün' den 0.492 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar düşmesine neden olmuştur (Şekil 5.8b). Genel olarak baktığımızda, ikinci periyotta düşük hidrolik bekletme süresinden dolayı birinci periyoda göre daha yüksek yükleme hızlarında çalışılmıştır.

a)



b)



Şekil 5.8: Nitrat ile yürütülen çalışmada yükleme hızlarındaki değişim.  
● SYH (kg/m<sup>3</sup>gün), △ NYH (kg/m<sup>3</sup>gün) a) I. Periyot b) II. Periyot

### 5.1.3. Sülfür ve nitrat giderim verimlerini etkileyen faktörler

Hidrolik bekletme süresi, hacimsel yükleme hızı ve çıkış konsantrasyonu önemli işletme ve performans göstergeleridir. Biyolojik olarak arıtılan atıksuyun deşarj

standartlarını sağlması prosesin ana amacı olduğu için çıkış bileşimi prosesin stabilitesini değerlendirmede kullanılan önemli bir parametredir (Jing ve diğ. 2007).

Bu çalışmada SKT reaktörünün performansı ve optimum işletme şartları giderim verimi üzerinden değerlendirilmiştir. Anoksik şartlarda 30 °C' de sabit sıcaklıkta pH 7.2' de sürekli işletilen reaktörde deney süresince reaktör performansını belirlemek için hidrolik bekletme süresi, yükleme hızı ve  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  giriş oranlarının hem sülfür hem de nitrat giderim verimleri üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

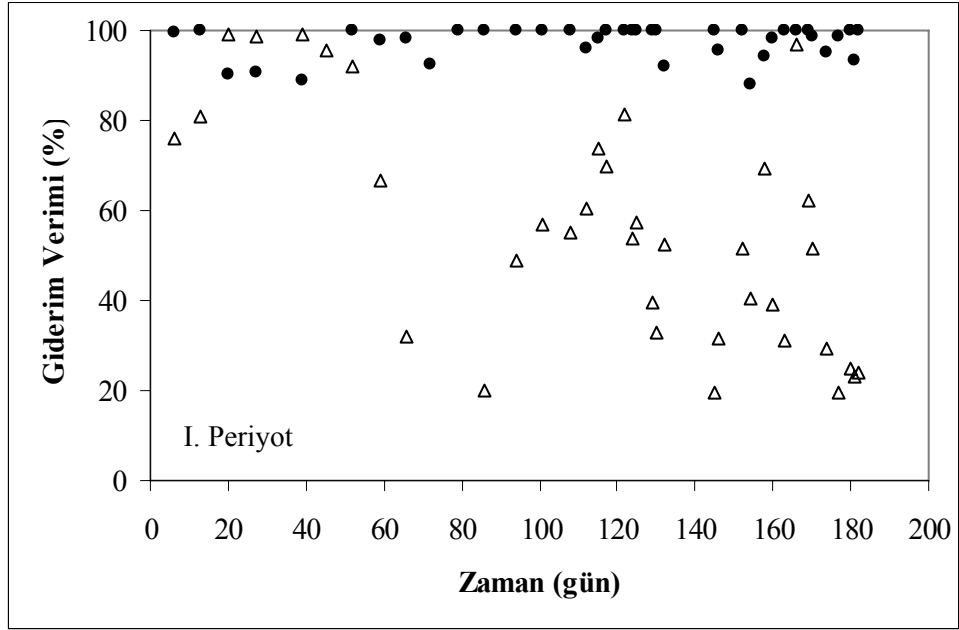
#### **5.1.3.1. Hidrolik bekletme süresi**

Anoksik şartlarda sürekli işletilen reaktörde optimum hidrolik bekletme süresini belirleyebilmek için, HBS' nin  $\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla iki periyoda ayrılan deneysel çalışmanın birinci periyodunda HBS 146 saatten 2 saate kademeli olarak düşürülmüş, ikinci periyotta HBS 2 saatte sabit tutulmuştur.

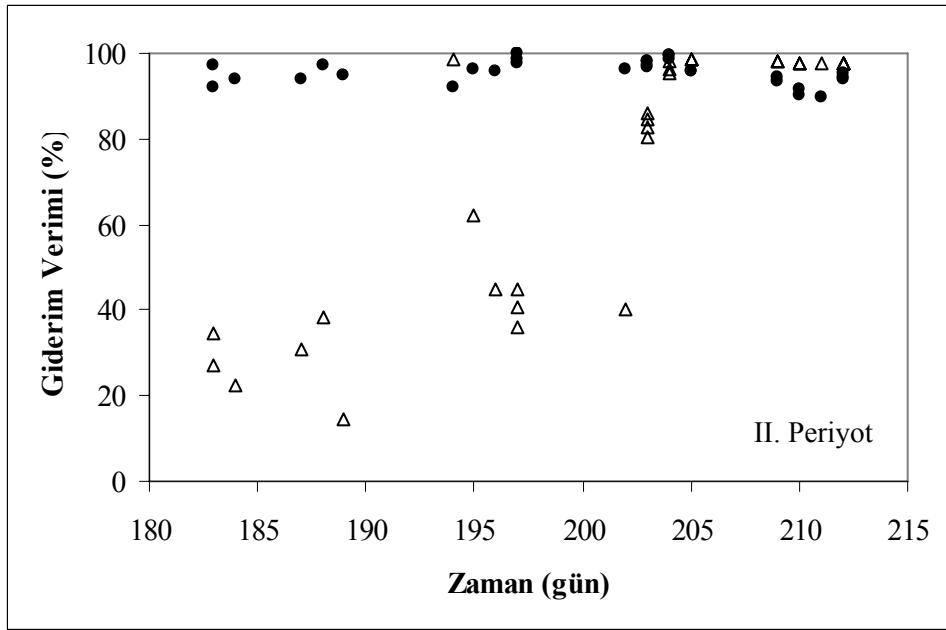
Şekil 5.9' da, birinci ve ikinci periyotlarda reaktörde meydana gelen  $\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimleri görülmektedir. Çalışmanın tamamında  $\text{S}^{-2}$  giderim verimi % 90-100 arasında oldukça yüksek değerler almıştır ve  $\text{S}^{-2}$  giderim veriminin HBS' den etkilenmediği gözlenmiştir. Fakat elde edilen sonuçlardan ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür oksidasyonunun kısa sürede gerçekleşen bir proses olduğu söylenebilir. Benzer şekilde  $\text{NO}_3^-$ -N giderim veriminin de HBS' den bağımsız olduğu belirlenmiştir.

Literatürde benzer çalışmalarda verilen HBS değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Soares (2002) 1 saat, Zhang (2004) 2-9 saat, Mahmood ve diğ. (2007a) 2.4 saat, Sierra-Alvarez (2007) 1.8 saat ve Mahmood ve diğ. (2008) 2-0.1 gün' de optimum giderim sağlamışlardır.

a)



b)



Şekil 5.9: Nitrat ile yürütülen çalışmada giderim verimlerindeki değişim.  
● % S<sup>2</sup> giderim verimi, Δ % NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi a) I. Periyot b) II. Periyot

### 5.1.3.2. Yükleme hızı

Sürekli işletilen reaktörlerde yükleme hızı; giriş akımı ve HBS' ye bağlı olarak değişen ve proses performansını etkileyen önemli bir parametredir. Daha önceki çalışmalara baktığımızda biyolojik arıtım için sülfür yükleme hızı 0.042-0.294

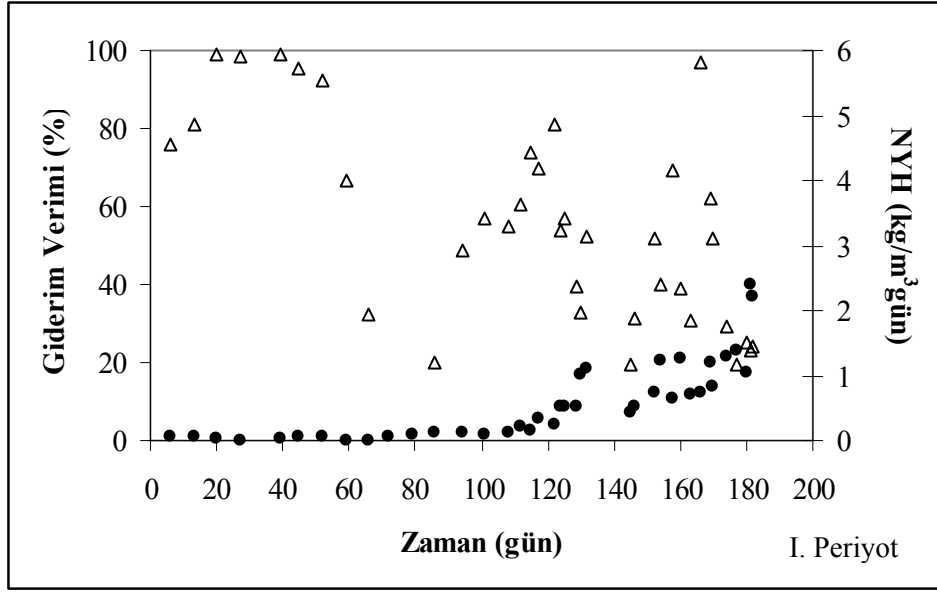
kg/m<sup>3</sup>gün arasında iken, maksimum nitrat yükleme hızı 0.175-0.594 kg/m<sup>3</sup>gün olarak belirtilmiştir (Jing ve diğ. 2007). Bunun yanında literatürde çok yüksek sülfür yükleme hızları ile yapılan çalışmalar da mevcuttur (örneğin; 13.82 kg/m<sup>3</sup>gün) (Mahmood ve diğ. 2007a).

Bu çalışmada fermentasyon endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı sonrası oluşan biyogazda bulunan H<sub>2</sub>S miktarı dikkate alındığı için deneysel çalışmalar farklı sülfür yükleme hızlarında yürütülmüştür. Çalışmanın birinci periyodunda, sülfür yükleme hızı 0.020 kg/m<sup>3</sup>gün' den 0.813 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar çıkmıştır. İkinci periyotta ise yükleme hızı birinci periyoda göre daha yüksek değerler (1.409-2.004 kg/m<sup>3</sup>gün) almıştır.

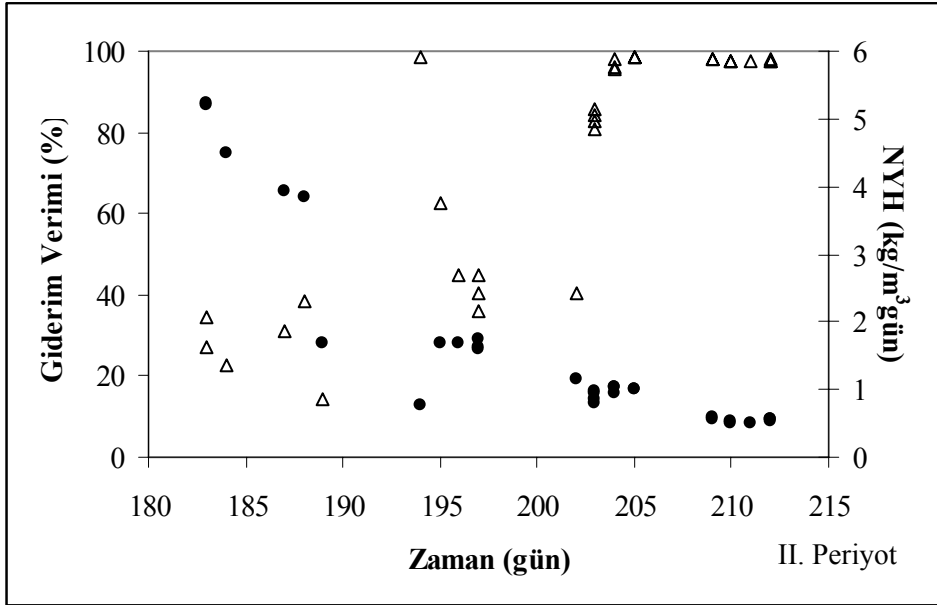
Çalışmanın tamamında giriş akımında sülfür konsantrasyonu çok değişmemesine rağmen, farklı yükleme hızlarında yüksek sülfür giderimi (%90-100) elde edilmesi sonucunda, giderim veriminin sülfür yükleme hızından etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Fakat sülfür kütle dengesine baktığımızda (Şekil 5.21b), ikinci periyottaki yüksek yükleme hızlarında giderilen sülfürün tamamının sülfata dönüşmediği ve elementel kükürt gibi belirlenemeyen sülfür formlarının oluştuğu söylenebilir.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N yükleme hızına baktığımızda, bu çalışmada her iki periyotta da literatürde verilen değerlere göre oldukça yüksek yükleme hızlarında çalışılmıştır. Birinci periyotta giriş akımındaki nitrat konsantrasyonu salınım göstermesine rağmen, HBS' deki düşüş nitrat azotunun yükleme hızını 0.036 kg/m<sup>3</sup>gün' den 2.403 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar çıkarmıştır. Fakat buna paralel olarak giderim verimi sürekli artmamıştır. İkinci periyotta ise sabit HBS' de giriş akımındaki NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu kademeli olarak azaltıldığı için nitrat azotunun yükleme hızı 5.216 kg/m<sup>3</sup>gün gibi çok yüksek bir değerden 0.492 kg/m<sup>3</sup>gün' e kadar düşmüştür. Şekil 5.10 her iki periyot için NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N yükleme hızı ile giderim verimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

a)



b)



Şekil 5.10: Nitrat ile yürütülen çalışmada (●) NYH (kg/m<sup>3</sup>gün) ile (Δ) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi arasındaki ilişki.

Çok düşük yükleme hızlarında %100' e varan NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimleri elde edilirken, yüksek yükleme hızlarında verim oldukça düşüktür. İkinci periyotta, 2 saat' lik hidrolik bekletme süresinde yükleme hızına bağlı olarak, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi %31' den %98' e kadar yükselmiştir.

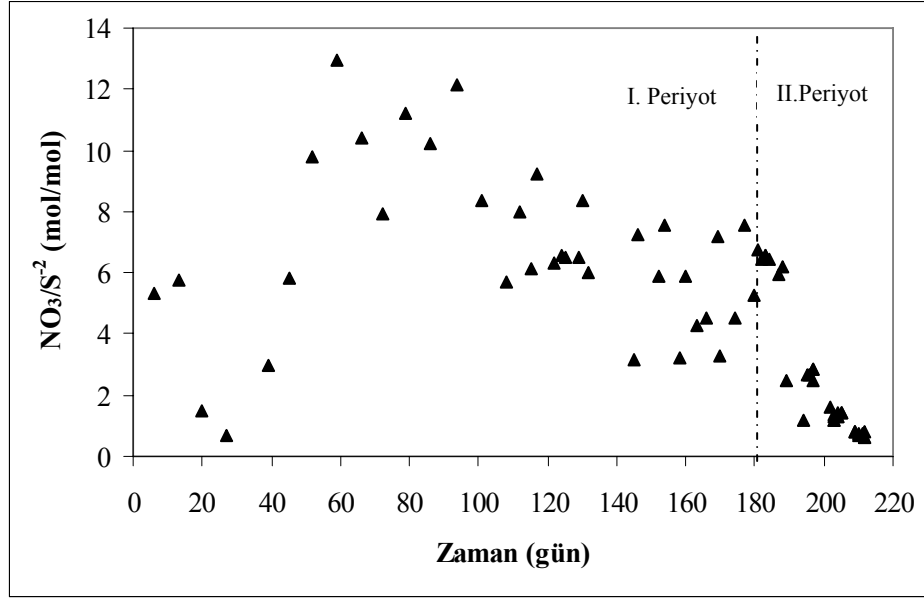
Giriş  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonu ve nitrat azotunun yükleme hızına birlikte bakıldığında, sisteme aynı konsantrasyonlarda azot verildiği halde farklı yükleme hızları azot giderim verimlerini etkilemiştir. Giriş  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonu  $0.466 \text{ kg/m}^3$  iken,  $0.528 \text{ kg/m}^3\text{gün}^{-1}$  lük yükleme hızında  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi %54 iken, giriş konsantrasyonu  $0.484 \text{ kg/m}^3$  de,  $1.398 \text{ kg/m}^3\text{gün}^{-1}$  lük yükleme hızında  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi %20' lere düşmüştür.

### 5.1.3.3. Giriş $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$ (mol/mol) yükleme oranı

Kemolitotrofik denitrifiye bakteriler tarafından sülfürün oksidasyonu fiziksel şartlara bağlı olarak elementel kükürt veya sülfatın oluşmasına neden olur. Sülfürün elementel kükürte veya sülfata oksidasyonunun kontrolü ortamdaki  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı ile kontrol edilebilir (Beristain-Cardoso ve diğ. 2006, Mahmood ve diğ. 2007b).

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sülfürün niceliksel olarak sülfata dönüşümünün nitrat seviyesinin stokiometrik gereksinime eşit veya daha fazla olması durumunda gerçekleştiği ortaya konulmuştur. Bunun tersine nitrat sınırlı olduğu şartlarda, sülfürün elementel kükürte kısmi oksidasyonu gerçekleşmektedir. Bunun yanında yüksek konsantrasyonda çözülmüş sülfür *Thiobacillus* için toksiktir ve inhibisyona neden olmaktadır. Sınırlı sülfür konsantrasyonlarında ise ara ürün olarak nitrit birikimi görülmektedir (Manconi ve diğ. 2006, Beristain-Cardoso ve diğ. 2006).

Bu çalışmada  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  molar oranının sülfür ve nitrat giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için, giriş akımındaki nitrat konsantrasyonuna müdahale edilerek  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  mol oranı 12.9 ile 0.6 değerleri arasında değişmektedir. Sülfürün ve nitratın sınırlı olduğu şartlarda işletilen reaktörde optimum molar oran giderim verimi ve oluşan son ürünler dikkate alınarak belirlenmiştir. Şekil 5.11' de birinci ve ikinci periyotta  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  molar oranındaki değişim görülmektedir.



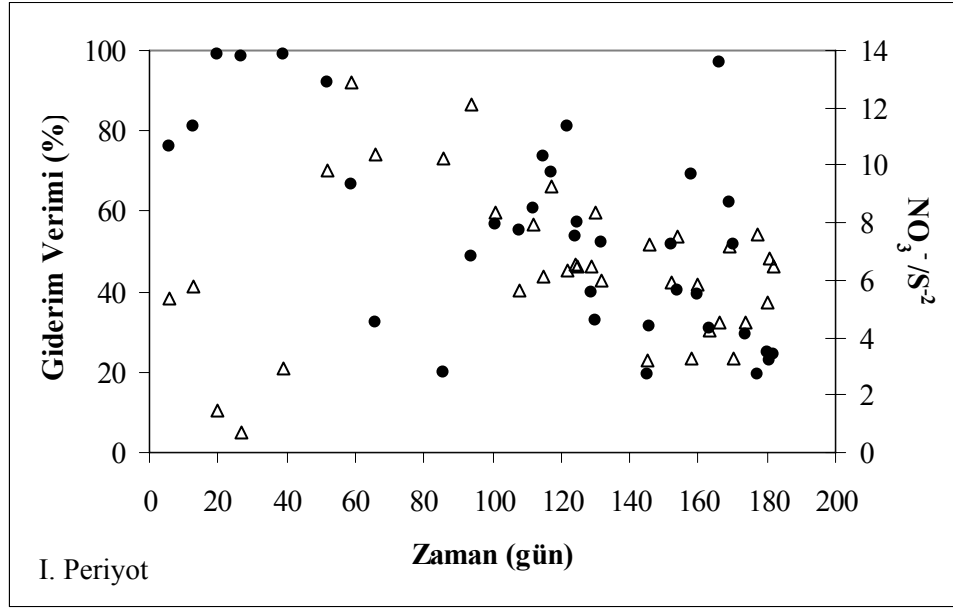
Şekil 5.11: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı.

Daha önce belirtildiği gibi çalışmanın tamamında %90' ın üzerinde sülfür giderimi sağlanmıştır. Giriş konsantrasyonu ve yükleme hızı ile S<sup>-2</sup> giderim verimi arasında herhangi bir ilişki kurulamamıştır. Fakat sülfürün oksidasyon kademesinin ve oluşan son ürünlerin, yükleme hızı ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> (mol/mol) yükleme oranı ile yakından ilişkili olduğu hem deneysel hem de görsel olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada 209. günden itibaren çok düşük yükleme oranlarında (0.7), nitratın sınırlı olduğu şartlarda atıksuyun renginde meydana gelen değişim (sarı renk) elementel kükürtün oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bunun yanında eş zamanlı olarak deney sırasında kükürten kaynaklanan koku da oluşmuştur. Bu zaman diliminde sülfür kütle dengesinin kurulamaması da bu sonucu desteklemektedir.

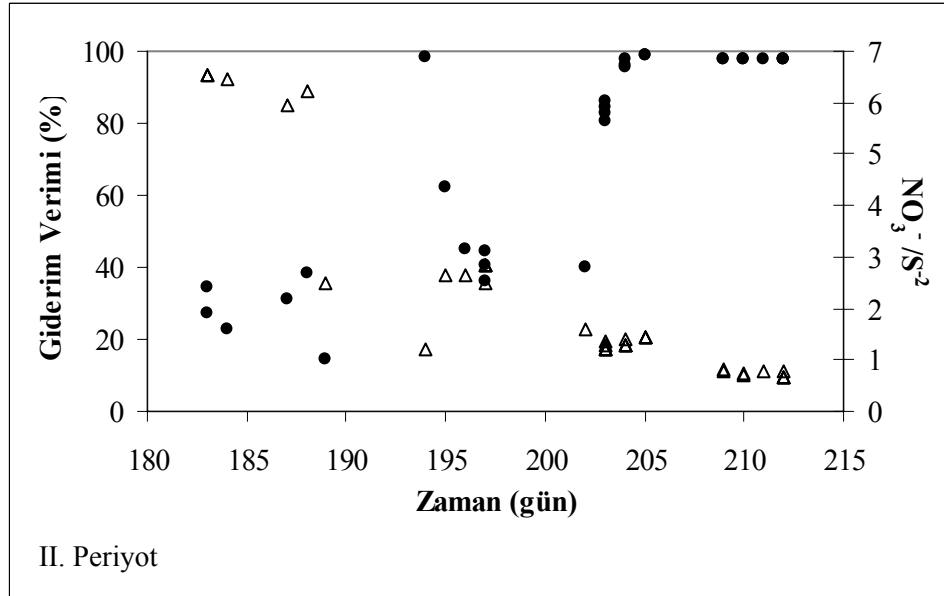
Nitrat giderimine baktığımızda, deneysel çalışmanın birinci periyodunda sisteme giren NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonuna müdahale edilmemiştir ve bu süre içerisinde sisteme giren NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı farklı değerler almıştır (Şekil 5.12a). İkinci periyotta ise (Şekil 12b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı sürekli düşmüştür.



a)



b)



Şekil 5.12: Nitrat ile yürütülen çalışmada (●)  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi ve (Δ)  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı arasındaki ilişki. a) I. Periyot b) II. Periyot

Şekilden de görüldüğü gibi, düşük yükleme oranlarında nitrat giderim verimi daha yüksektir. İkinci periyotta 181-188. günler arasında  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı 6.4 iken  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi %29, buna paralel Top-N giderim verimi %13; 195-197. günler arasında  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı 2.7 iken  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi %46, Top-N giderim verimi %35; 202-205. günler arasında  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı 1.4 iken  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi %91 Top-N giderim verimi %49; 209-212, günler arasında ise

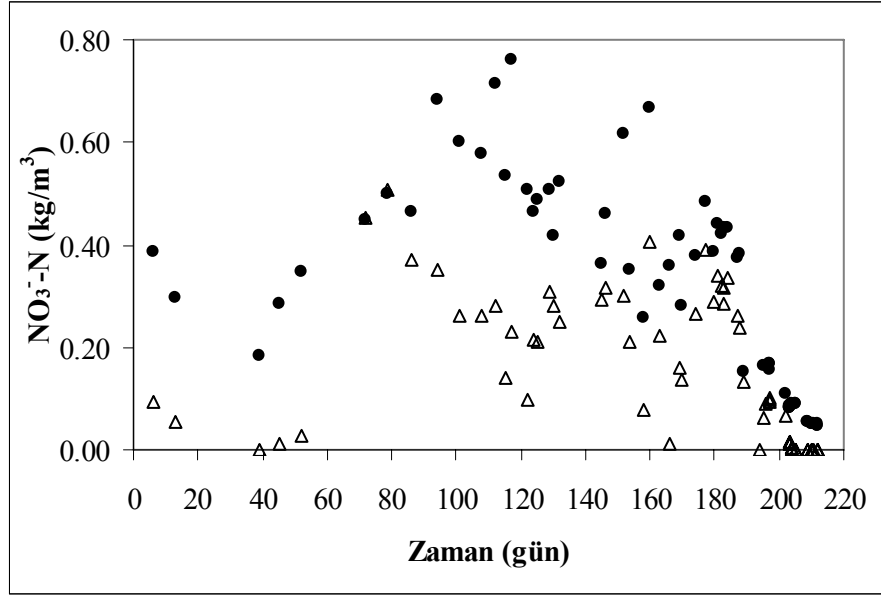
$\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı 0.7 iken  $\text{NO}_3^-$ -N giderimi %98, Top-N giderimi %52' dir (Şekil 5.12b). Buradan  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı azaldıkça nitrat giderim veriminin arttığı görülmektedir. Özellikle stokiyometrik oranlarda ya da nitrat konsantrasyonunun sınırlı olduğu şartlarda nitratın tamamı giderilmiştir.

#### **5.1.4. Reaktörde toplam azot kütle dengesi**

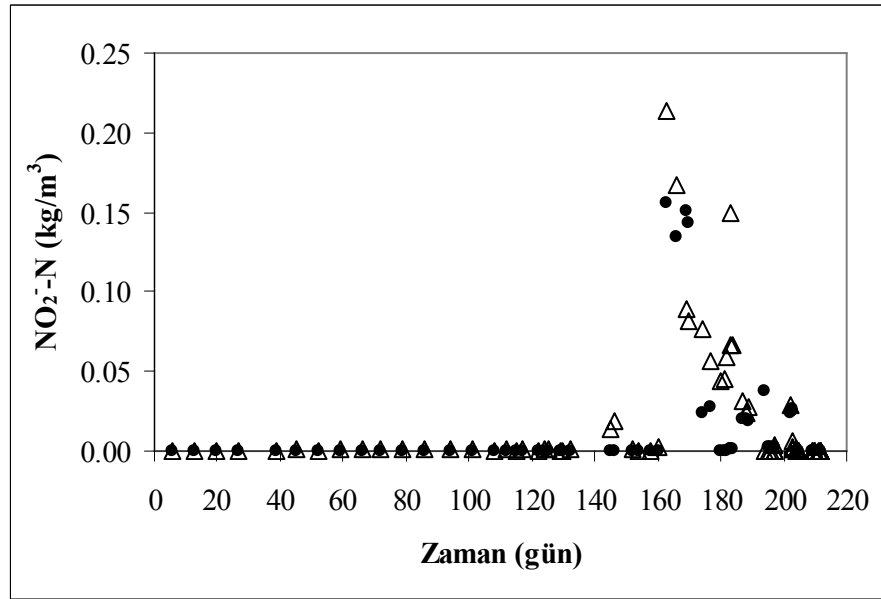
Reaktörde toplam azot kütle dengesini değerlendirmek için her iki periyotta  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  ve TKN analizleri eş zamanlı olarak yürütülmüştür. Şekil 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17' de deneysel çalışmanın tamamında giriş ve çıkış akımlarında sırasıyla  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NH}_3$ -N, TKN ve Top-N konsantrasyonlarındaki değişim verilmiştir.

Şekil 5.13' den deney süresince işletme şartlarına bağlı olarak farklı oranlarda  $\text{NO}_3^-$ -N giderim verimi sağlandığı görülmektedir. Çalışmada azot gazı ölçülmediği için nitratın hangi kademeye kadar indirildiği deneysel olarak tespit edilmemiştir. Fakat toplam azot kütle dengesinden oluşan azot gazı miktarı hesaplanabilir.

Nitritin inhibisyona neden olan konsantrasyonu  $0.098 \text{ kg/m}^3$  olarak belirtilmiş olmasına (Jing ve diğ. 2007) rağmen bu çalışmada 163-170. günler arasında giriş  $\text{NO}_2^-$ -N konsantrasyonunda ( $0.134$ - $0.156 \text{ kg/m}^3$ ) belirgin bir artış görülmüştür (Şekil 5.14). Bu artış reaktöre beslenen atıksuyun karakterizasyonundaki değişimden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.13: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)



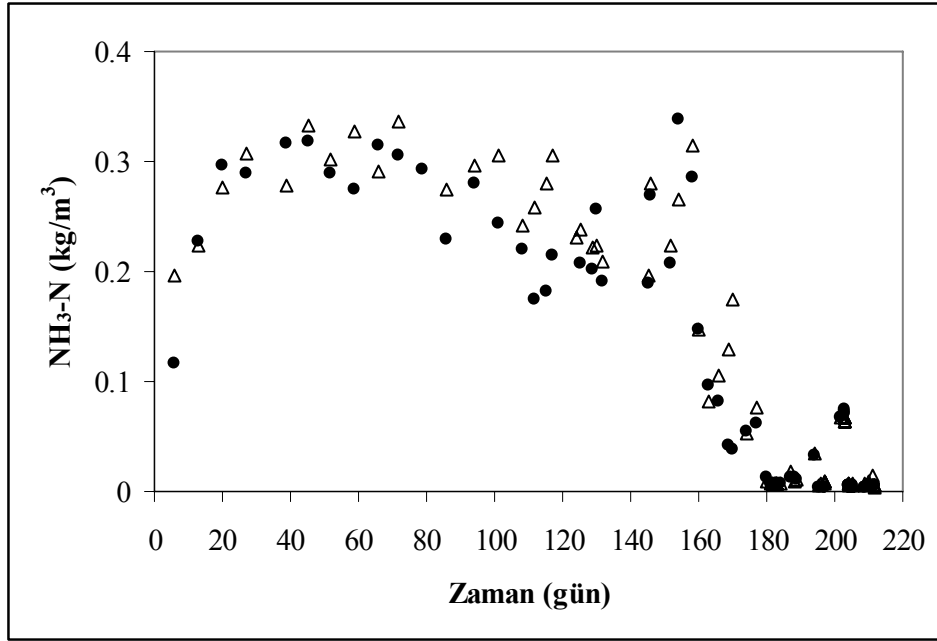
Şekil 5.14: Nitrat ile yürütülen çalışmada NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)

163-189. günler arasında ise çıkış akımında belirgin bir nitrit gözlenmektedir ve çıkış akımında gözlemlenen nitrit azotu genellikle giriş akımındakinden daha yüksektir. Çalışmanın bu kısmında giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı ortalama 6.4 civarındadır ve yüksek nitrat yüklemesinde reaktörde nitrit birikimi gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan, sülfürün sınırlı olduğu şartlarda sülfür giderimi için kullanılan nitratın ara ürün basamağı olan nitrite kadar indirgenmediği söylenebilir. Aşırı nitrat varlığında

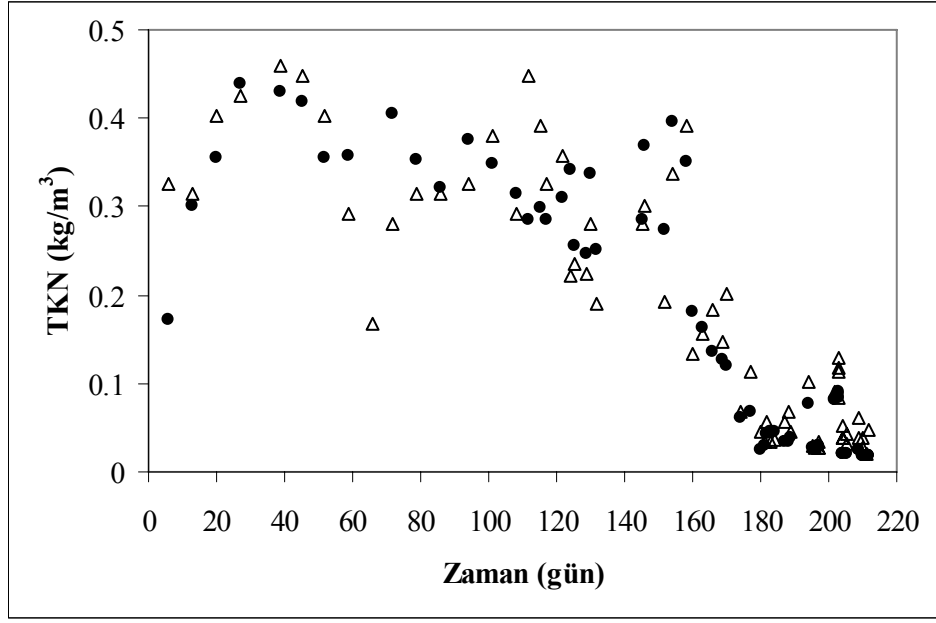
nitrit birikimi gözleendiği, Manconi ve diğ. (2006), Sierra-Alvarez ve diğ. (2007) ve Campos ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir.

Reaktör içersinde giriş ve çıkış akımlarında  $\text{NH}_3$  ve TKN parametrelerinde meydana gelen değişim deneyin tamamında ihmal edilebilecek seviyededir (şekil 5.15 ve şekil 5.16).

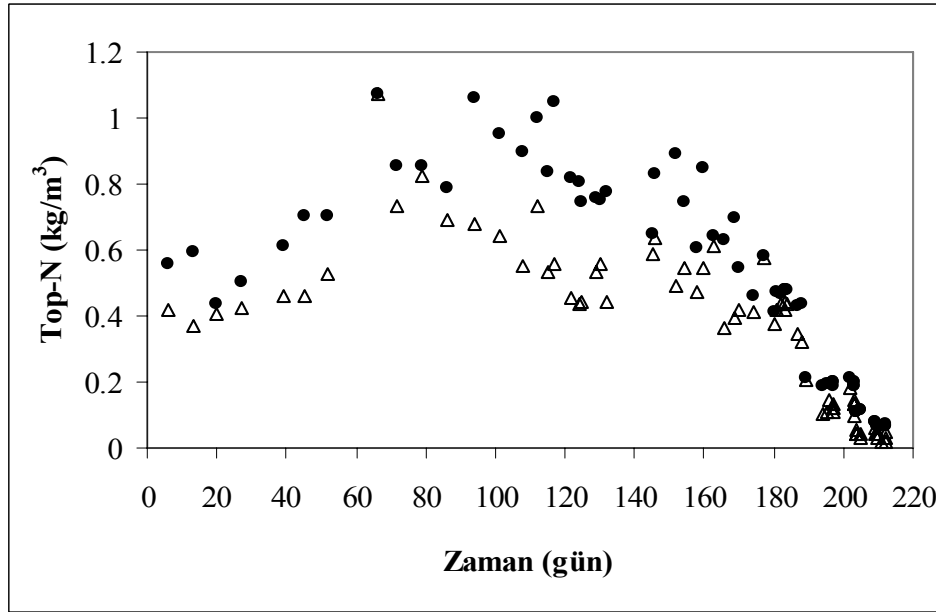
Çalışmanın her iki periyodunda sistemdeki organik azot ve amonyak miktarlarında belirgin bir değişim olmaması bu çalışmada sadece oksitlenebilir azot formlarının giderildiğini gostermektedir. şekil 5.17’ de verilen toplam azot kütle dengesine bakıldığında ortalama %39 oranında giderilen toplam azotun nitrat ve nitritin indirgenmesinden kaynaklandığı görülmektedir.



şekil 5.15: Nitrat ile yürütülen çalışmada  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonundaki değişim.  
• giriş  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış  $\text{NH}_3\text{-N}$  konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)



Şekil 5.16: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam kjedahl azotunda meydana gelen değişim.  
 ● giriş TKN konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış TKN konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )



Şekil 5.17: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam azotta meydana gelen değişim.  
 ● giriş Top-N konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış Top-N konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

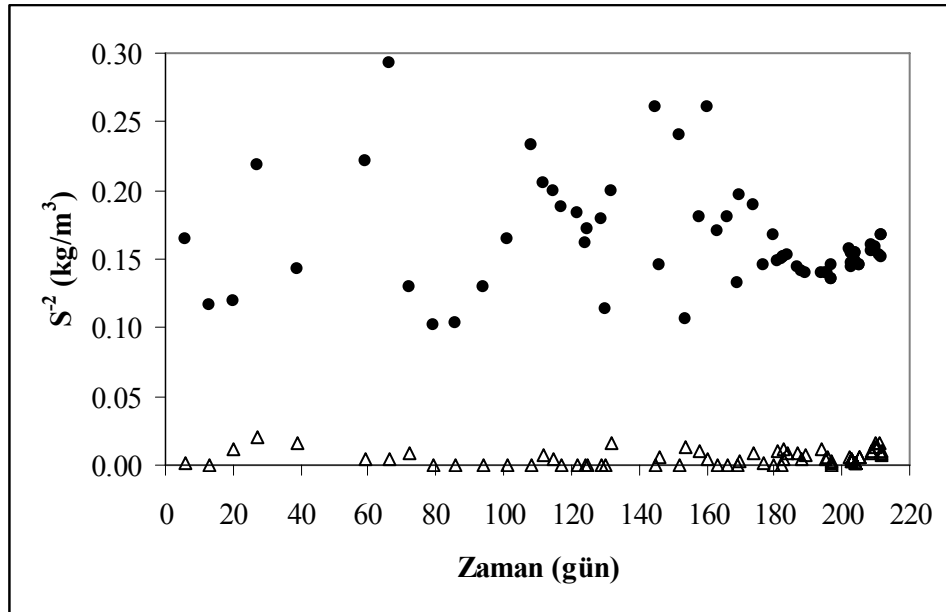
### 5.1.5. Reaktörde toplam sülfür kütle dengesi

Ototrofik denitrifikasyon prosesinin gerçekleştirildiği bu çalışmada sülfür gideriminin HBS, yükleme hızı ve giriş yükleme oranı gibi işletme şartlarından etkilenmediği yukarıda belirtilmiştir. Fakat sülfür oksidasyonu sonucunda oluşan son

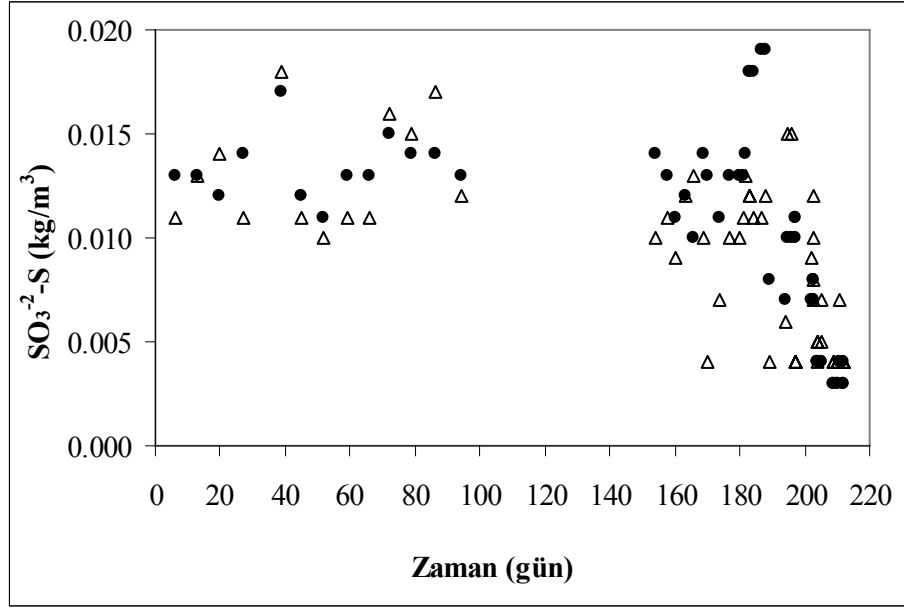
ürünler işletme şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle sülfür oksidasyon reaktörünün performansını ve optimum işletme şartlarını belirlemek için sülfür kütle dengesinin kurulması gerekmektedir.

Reaktörde kükürt formları  $S^{-2}$ ,  $S^0$ ,  $SO_3^{-2}$  ve  $SO_4^{-2}$  şeklinde bulunmaktadır. Bu çalışmada elementel kükürt hariç reaktörde bulunabilecek tüm sülfür formları deneysel olarak belirlenmiştir. Biyokütleden oluşan katı elementel kükürtün ayrılması zor olduğu için ancak toplam sülfür kütle dengesinden hesaplanabilir.

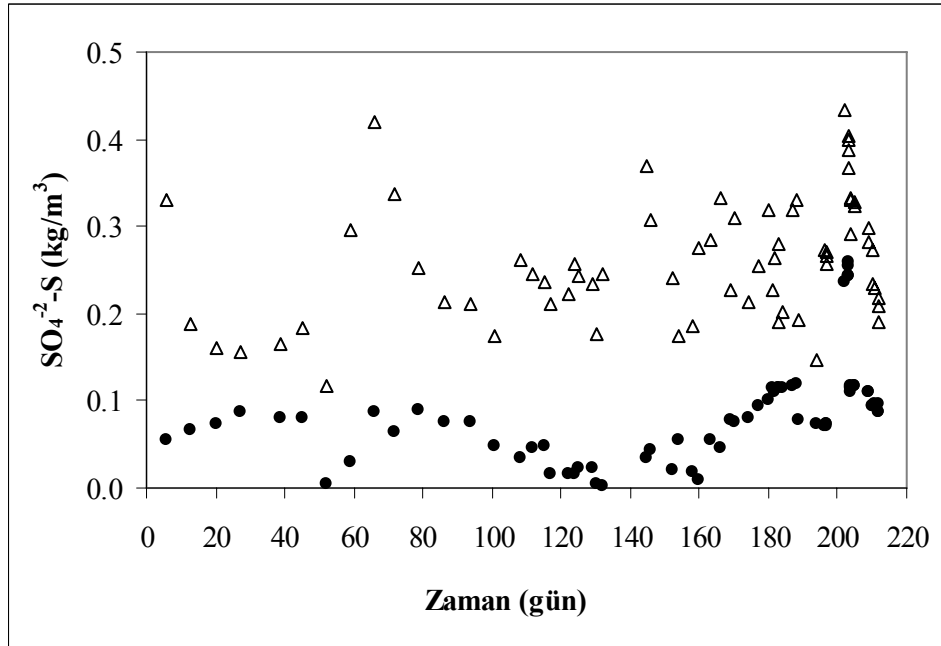
Şekil 5.18’de giriş ve çıkış akımlarında  $S^{-2}$  parametresindeki değişim görülmektedir. Şekilden her iki periyotta sülfürün tamamının giderildiği söylenebilir. Giriş ve çıkış akımlarında  $SO_3^{-2}$ -S ve  $SO_4^{-2}$ -S konsantrasyonları sırasıyla Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de verilmiştir. Reaktörde sülfid derişimi çok düşük olmasına rağmen ( $<0.020 \text{ kg/m}^3$ ), toplam sülfür kütle dengesi hesabında giriş ve çıkış akımlarında  $SO_3^{-2}$ -S miktarları hesaba katılmıştır.



Şekil 518: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfür konsantrasyonundaki değişim.  
● giriş  $S^{-2}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış  $S^{-2}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )



Şekil 5.19: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfid konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş  $\text{SO}_3^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış  $\text{SO}_3^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )



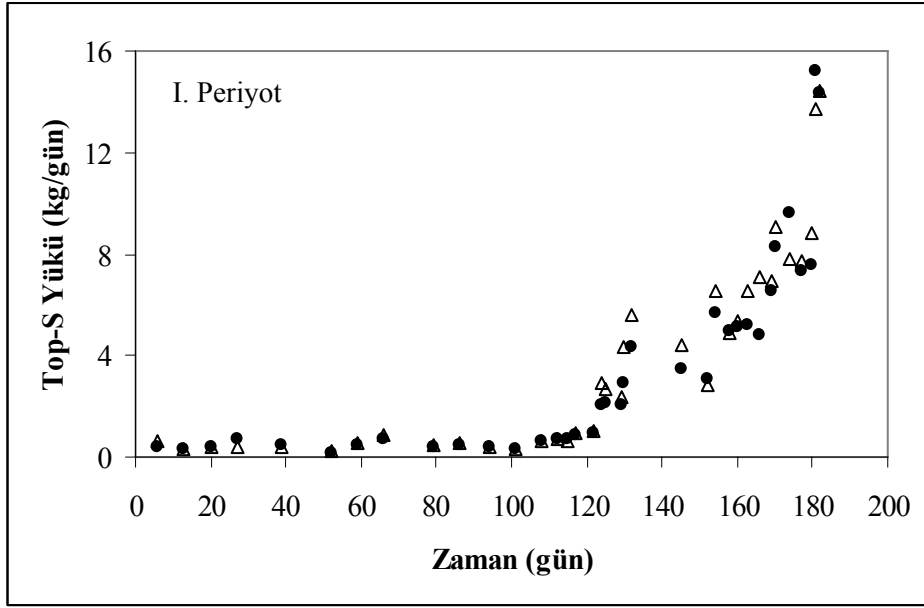
Şekil 5.20: Nitrat ile yürütülen çalışmada sülfat konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )

Şekil 5.20' de görüldüğü gibi, yapılan deneysel çalışmada giderilen sülfüre karşı reaktörde oluşan sülfat miktarı işletme şartlarına bağlı olarak sürekli değişmiştir. Çıkışta oluşan  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  seviyesi  $\text{SO}_3^{2-}\text{-S}$  değerlerinden 10 kat daha yüksektir ve buradan çalışmada oluşan ana ürünün sülfat olduğu yorumlanabilir. Ancak şekil 5.18 ve 5.20' ye bakılarak giderilen sülfürün tamamının sülfata dönüştüğü söylenemez.

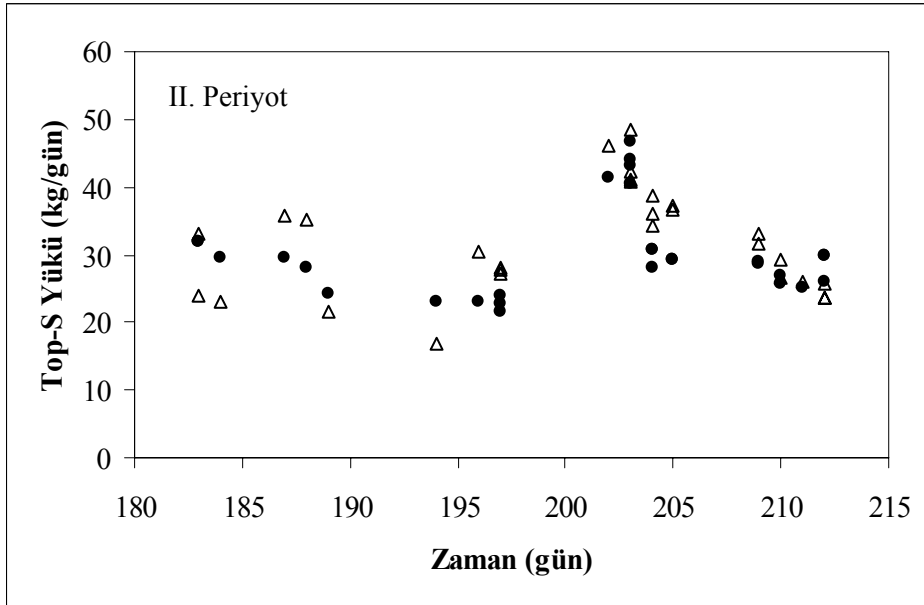
Bu sonucun kanıtlanması için sülfür kütle dengesinin mutlaka kurulması gerekmektedir.

Deneysel çalışmanın tamamında giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim Şekil 5.21' deki gibidir. Reaktördeki toplam sülfür kütle dengesi ise Şekil 5.22 ve Şekil 5.23' de verilmiştir.

a)



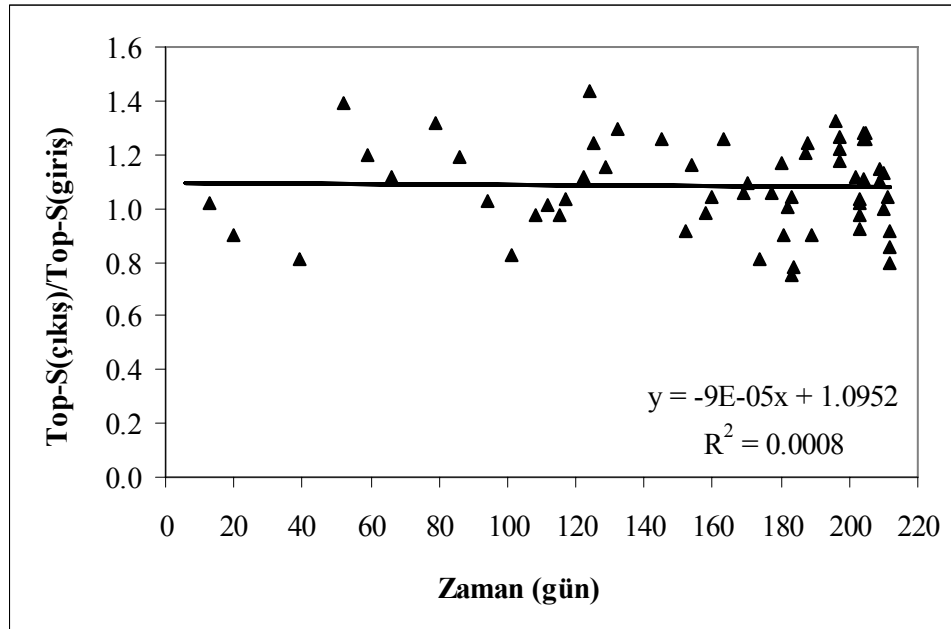
b)



Şekil 5.21: Nitrat ile yürütülen çalışmada toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim.  
● giriş Top-S yükü (kg/gün), Δ çıkış Top-S yükü (kg/gün) a) I. Periyot b) II. Periyot

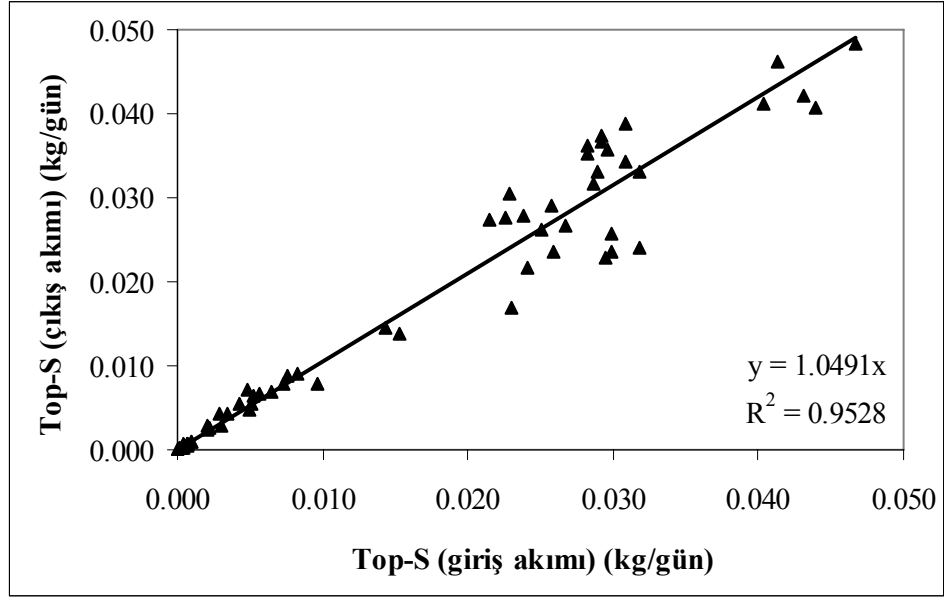


Çalışmanın birinci periyodunda reaktöre giren ve çıkan toplam sülfür yükü birbirine eşittir (Şekil 5.21a). Bu da giderilen sülfürün tamamının son oksidasyon basamağına kadar okside olduğunu ve reaktörde son ürün olarak sülfatın oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.21b' de ise giriş ve çıkış sülfür yüklerinde bir miktar sapma gözlenmiştir. Özellikle ikinci periyodun ilk on günü yüksek yükleme hızlarında sülfatın yanında elementel kükürt gibi belirlenemeyen sülfür formları da oluşmuştur. Sülfür kütle dengesini gösteren Şekil 5.22 de bu sonucu desteklemektedir. Reaktörün sınırlı nitrat konsantrasyonlarında işletilmesi (209-212. günler arasında) sonucunda reaktörde sülfür oksidasyonu tam gerçekleşmemiş ve sülfatın yanında elementel kükürt gibi ara ürünler de oluşmuştur.



Şekil 5.22: Nitrat ile yürütülen çalışmada zamana karşı toplam sülfür kütle dengesi.

Nitratın elektron alıcı olarak kullanıldığı bu çalışmada ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür giderimi işletme şartlarından bağımsızdır. Deneysel çalışmanın her iki periyodunda sülfürün tamamı giderilmiş ve nitratın sınırlı olduğu şartlar dışında sülfür genellikle son oksidasyon basamağı olan sülfata kadar okside olmuştur (Şekil 5.23). Reaktöre aşırı sülfür verildiğinde sistemde yeteri kadar nitrat olmadığı için sülfürün tamamı sülfata dönüşmemiş, bir miktar elementel kükürt oluşmuştur. Literatürdeki veriler de bu sonucu desteklemektedir (Berista-Cardoso ve diğ., 2006, Sierra-Alvarez ve diğ. 2007).



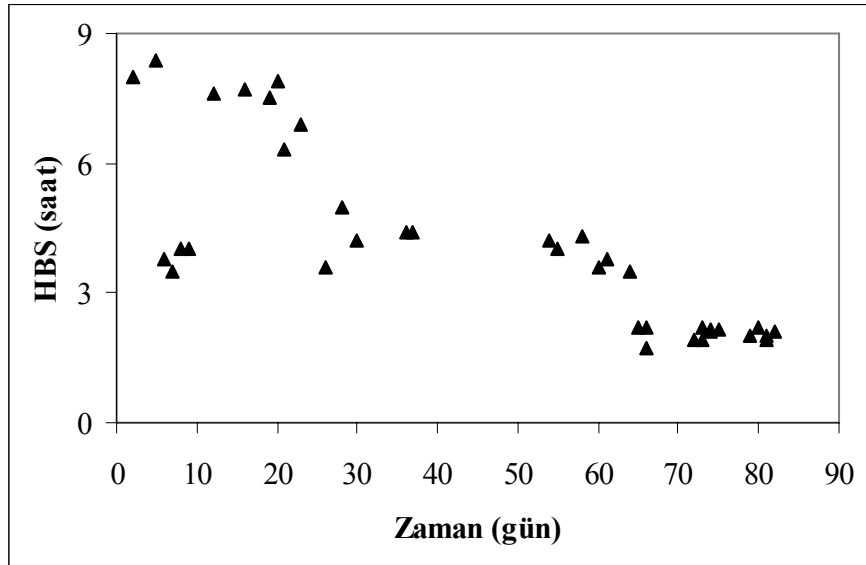
Şekil 5.23: Nitrat ile yürütülen çalışmada giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür kütle dengesi.

## 5.2. Nitrit ile Yürütülen Deneysel Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında arıtma maliyetini azaltmak için atıksudaki amonyağı, tam nitrifikasyonu gerçekleştirmeden ara ürün olan nitrit basamağında tutarak ototrofik denitrifikasyonla hidrojen sülfürün kontrolü amaçlanmıştır. Bu amaçla reaktördeki mikroorganizma popülasyonunun yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için elektron alıcı olarak nitrat yerine nitrit kullanılmıştır.

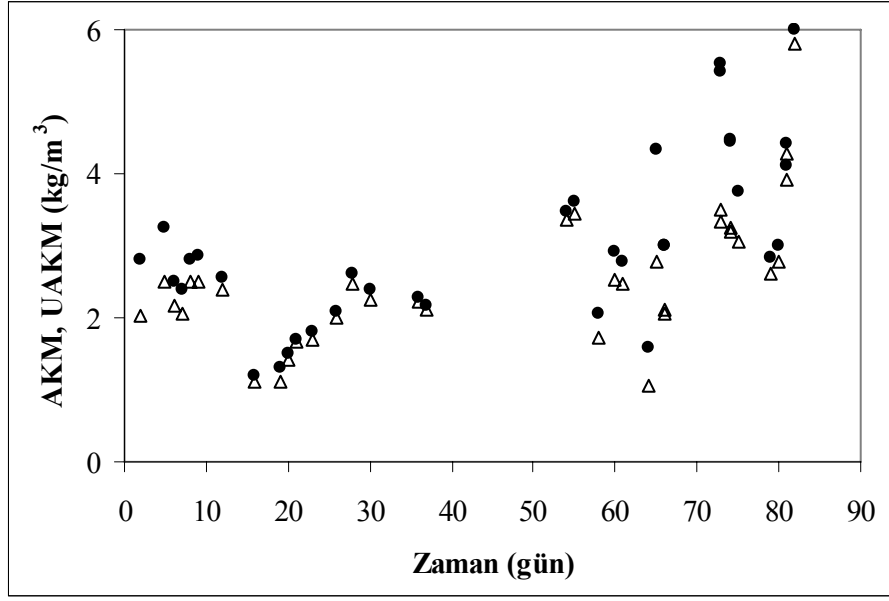
Gerekli olan ototrofik mikrobiyal topluluğun aklımasyonunu sağlamak için, başlangıçta reaktör 5 L atıksu ve 5 L aerobik çamur ile beslenmiş ve daha sonra anoksik şartlarda sadece sentetik sülfür ve atıksu ile belirli bir süre işletilmiştir. Mikrobiyal popülasyon 30 günlük adaptasyon süresinden sonra kararlı hale ulaşmıştır. Daha sonra düşük yükleme hızlarında 2 farklı giriş akımı ile sistem devreye alınmıştır. Elektron verici olarak kullanılan sülfür, Na<sub>2</sub>S ile hazırlanan sentetik su ile sisteme verilirken, yüksek debi ile çalışılmasından dolayı reaktörde bulunan atıksuyun seyrelmemesi amacıyla nitrit (NaNO<sub>2</sub>) atıksuya direk ilave edilmiştir.

Nitrat ile yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak, çalışmanın bu kısmında reaktör daha kısa HBS' ler ile işletilmeye başlatılmıştır. Deneyle 82 gün sürmüştür. Hidrolik bekletme süresi 8.4 saat ile başlamış ve bu süre kademeli olarak 1.9 saate kadar düşürülmüştür (Şekil 5.24). Deneysel çalışmanın 65. gününden itibaren HBS yaklaşık 2 saatte sabit tutulmuştur. HBS' deki düşüşe paralel olarak debi  $28.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ ' den  $126.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ ' e kadar çıkmıştır.

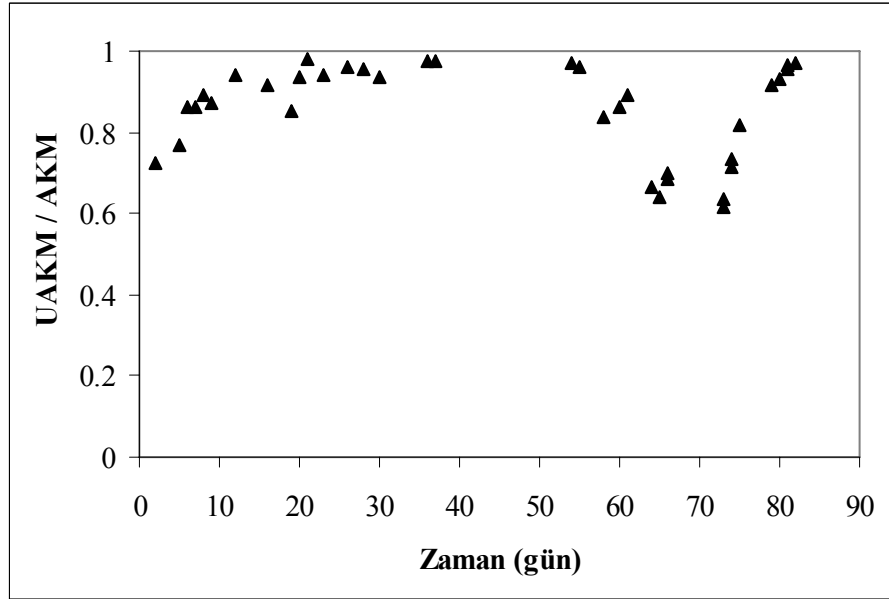


Şekil 5.24: Nitrit ile yürütülen çalışmada HBS' de meydana gelen değişim.

Yüksek debide çalıştırılan sürekli sistemlerde işletme şartlarını kontrol etmek zor olduğu için deney süresince reaktörde bulunan AKM ve UAKM konsantrasyonlarında sabit tutulamamıştır (Şekil 5.25). Pompalarda yüksek debiden dolayı zaman zaman arızalar oluşmuştur. Bunun yanında hatlarda meydana gelen tıkanmalar sonucunda kaçaklar meydana gelmiştir. Reaktördeki AKM ve UAKM konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanan UAKM/AKM oranları Şekil 5.26' de verilmiştir. Şekil 5.26' ya göre 82 günlük deney süresince UAKM/AKM oranları 0.62' den yüksektir ve ortalama 0.86 değerini almıştır.

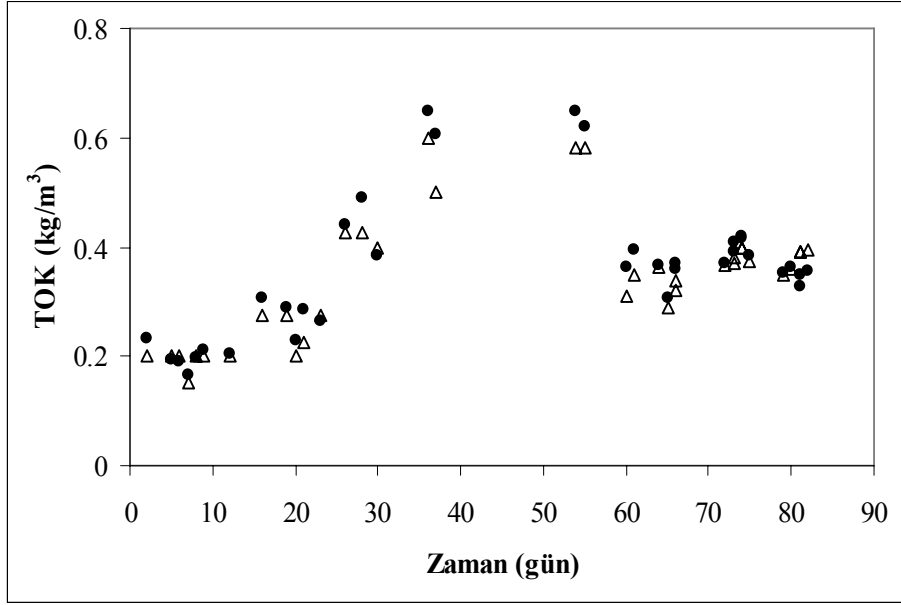


Şekil 5.25: Nitrit ile yürütülen çalışmada AKM ve UAKM konsantrasyonlarındaki değişim.  
 ● AKM (kg/m<sup>3</sup>), Δ UAKM (kg/m<sup>3</sup>)



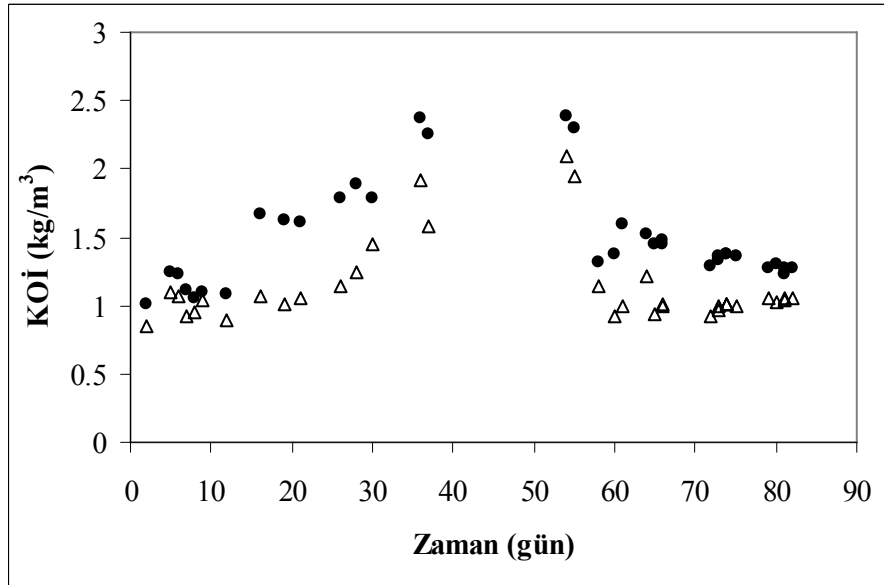
Şekil 5.26: Nitrit ile yürütülen çalışmada UAKM/AKM oranındaki değişim.

Deneysel çalışma sırasında giriş ve çıkış akımlarında TOK konsantrasyonundaki değişim Şekil 5.27' de verilmiştir. Giriş TOK konsantrasyonu 0.165-0.647 kg/m<sup>3</sup> arasında değerler alırken, çıkış TOK konsantrasyonu 0.15-0.6 kg/m<sup>3</sup> arasındadır. Reaktörde belirgin bir organik karbon giderimi olmaması, mikroorganizma popülasyonunun ve prosesin ototrofik olduğunun bir göstergesidir.



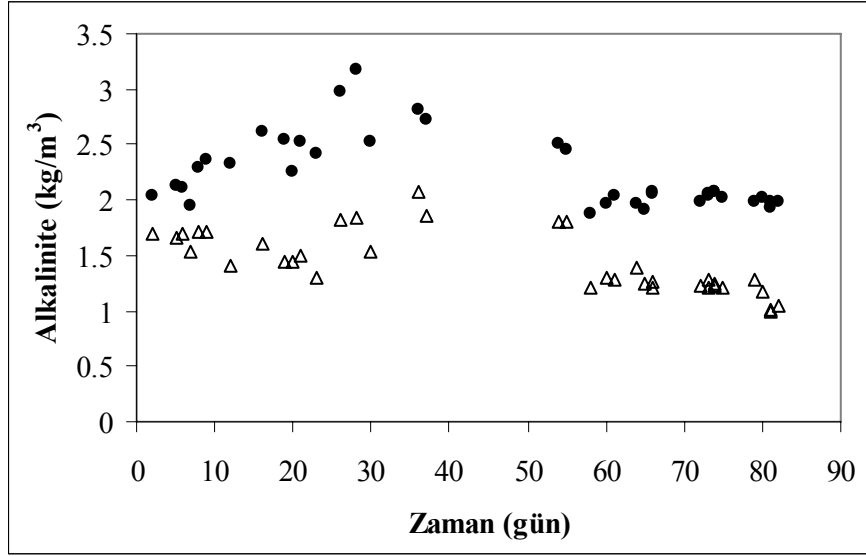
Şekil 5.27: Nitrit ile yürütülen çalışmada TOK konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş TOK konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış TOK konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

1.003-2.381 mg/L arasında değişen giriş KOİ konsantrasyonu, çıkışta %25' lik bir giderim ile 0.775-2.100 mg/L arasında değerler almıştır (Şekil 5.28). KOİ' deki bu giderim ototrofik denitrifikasyon prosesi sonucunda reaktörde sülfür gibi inorganik bileşiklerin giderildiğini göstermektedir.



Şekil 5.28: Nitrit ile yürütülen çalışmada KOİ konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş KOİ konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış KOİ konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

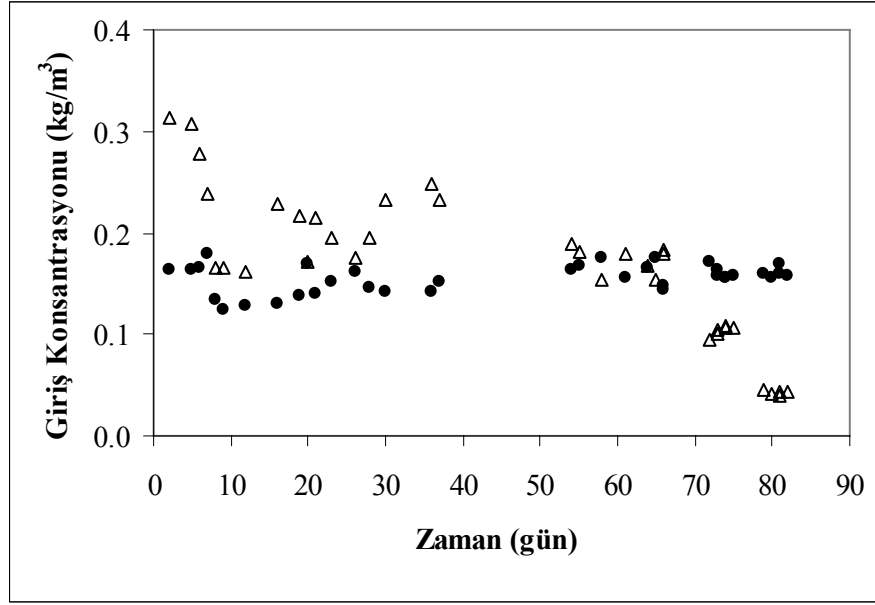
Nitrit ile yürütülen deneysel çalışmalar esnasında reaktöre alkalinite ilavesine gerek duyulmamıştır. Giriş alkalinitesi  $1.870 \text{ kg/m}^3$  ile  $3.170 \text{ kg/m}^3$  arasında değişirken, çıkış alkalinitesi  $0.986 \text{ kg/m}^3$  ile  $2.078 \text{ kg/m}^3$  arasında değerler almıştır. Bu çalışma sonucunda ortalama %36 oranında alkalinite tüketimi gözlenmiştir (Şekil 5.29).



Şekil 5.29: Nitrit ile yürütülen çalışmada alkalinite konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş alkalinite konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ), △ çıkış alkalinite konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )

### 5.2.1. Giriş akımında sülfür ( $\text{S}^{-2}$ ) ve nitrit azotu ( $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ) konsantrasyonları

Nitrit ile yürütülen deneysel çalışmada giriş akımındaki  $\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.30' da verilmiştir. Giriş  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu  $0.125 \text{ kg/m}^3$ - $0.180 \text{ kg/m}^3$  arasında olup, ortalama  $0.155 \text{ kg/m}^3$  değerini almıştır. Bu değer anaerobik arıtım sonucunda biyogazda metan gazı ile oluşan %1.5-2 oranındaki  $\text{H}_2\text{S}$  gazının su ile yıkanması sonucunda atıksudaki sülfür konsantrasyonuna karşılık gelen konsantrasyon değeridir.



Şekil 5.30: Nitrit ile yürütülen çalışmada giriş konsantrasyonlarındaki değişim.  
 ● S<sup>-2</sup> (kg/m<sup>3</sup>), Δ NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N (kg/m<sup>3</sup>)

Nitrat ile yürütülen çalışmada daha yüksek konsantrasyonlarda çalışılmış olmasına karşın (0.184-0.760 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/m<sup>3</sup>), bu çalışmada NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu 0.314 kg/m<sup>3</sup>’ den başlayarak kademeli olarak 0.041 kg/m<sup>3</sup>’ ye kadar düşürülmüştür. Başlangıç anından 12. güne kadar giriş NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu 0.314 kg/m<sup>3</sup>’ den 0.161 kg/m<sup>3</sup>’ e kadar düşürülmüş, 16-37. günler arasında NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu 0.172-0.249 kg/m<sup>3</sup> arasında salınım göstermiştir. Daha sonra NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranının giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için S<sup>-2</sup> konsantrasyonu belirlenen aralıkta sabit tutulmuş eş zamanlı olarak NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu sürekli azaltılmıştır. Giriş NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu 54-66. günler arasında ortalama 0.174 kg/m<sup>3</sup>, 72-75. günler arasında ortalama 0.104 kg/m<sup>3</sup> ve 79-82. günler arasında ortalama 0.043 kg/m<sup>3</sup> olacak şekilde reaktöre ilave edilmiştir. Bu şekilde NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı kademeli olarak azaltılarak yükleme oranının giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

### 5.2.2. Sülfür (S<sup>-2</sup>) ve nitrit azotu (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) yükleme hızları

Sürekli sistemlerde giriş konsantrasyonu ve hidrolik bekleme süresine bağlı olarak değişen yükleme hızı proses performansını etkileyen önemli bir parametredir. Şekil

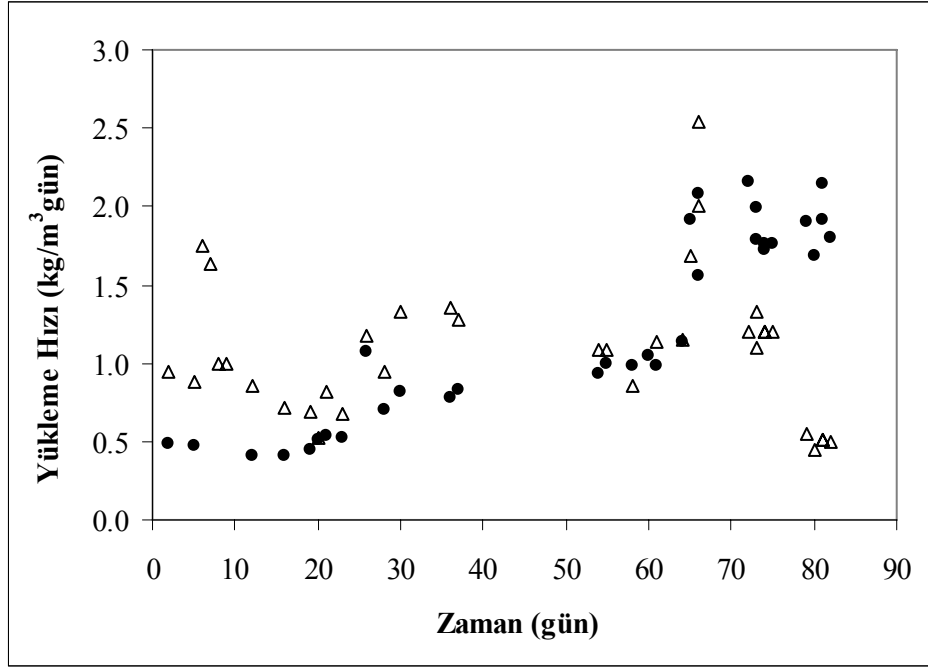
5.31' de nitrit ile yürütülen deneysel çalışmada reaktörde sülfür ve nitrit azotu yükleme hızlarında meydana gelen değişimler verilmiştir.

82 gün süren deneysel çalışmada sülfür yükleme hızı  $0.469 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' den  $2.160 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' e kadar çıkmıştır. Deneysel çalışmanın 65. gününe kadar HBS' deki düşüşe paralel olarak sülfür yükleme hızı belirli oranlarda artmıştır. Özellikle son 15 gün 2 saatlik sabit HBS' de yükleme hızı  $1.560\text{-}2.160 \text{ kg/m}^3\text{gün}$  arasında değerler almıştır.

Nitratlı çalışmanın aksine çalışmanın bu kısmında daha düşük azot yükleme hızlarında çalışılmıştır.  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  yükleme hızı deney süresince minimum  $0.447 \text{ kg/m}^3\text{gün}$  maksimum  $2.541 \text{ kg/m}^3\text{gün}$  değerlerini almıştır. İlk 65 gün artış eğilimi gösteren  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  yükleme hızı daha sonra giriş konsantrasyonundaki düşüşe bağlı olarak azalmıştır (Şekil 5.31).

İlk 10 gün  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  yükleme hızı ortalama  $0.937 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' dür fakat 6. ve 7. günlerde  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  giriş akımı çok yüksek olmamasına karşın HBS' deki ani düşüş azot yükleme hızını arttırmıştır. Daha sonra 12 ve 37. günler arasında yükleme hızı sürekli artarken, 54-60. günlerde yükleme hızı  $1.086 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' den  $0.780 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' e kadar düşmüştür. 61 ve 66. günler arasında  $1.137 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' den  $2.541 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ' e ani artış gösteren nitrit azotu yükleme hızı, 72-75. ve 79-82. günlerde sabit hidrolik bekletme süresi ve giriş konsantrasyonlarında, sırasıyla ortalama  $1.206 \text{ kg/m}^3\text{gün}$  ve  $0.505 \text{ kg/m}^3\text{gün}$  değerlerini almıştır.





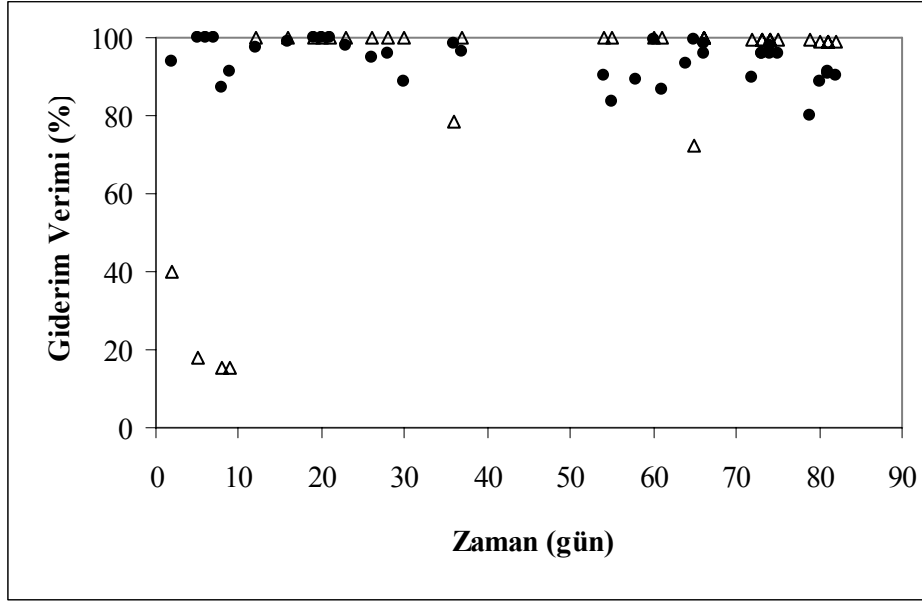
Şekil 5.31: Nitrit ile yürütülen çalışmada yükleme hızlarındaki değişim.  
 ● SYH (kg/m<sup>3</sup>gün), Δ NYH (kg/m<sup>3</sup>gün).

### 5.2.3. Sülfür ve nitrit giderim verimlerini etkileyen faktörler

İşletme şartlarına bağlı olarak değişen giderim verimi reaktör performansını gösteren önemli bir göstergedir. Çalışmanın bu kısmında hidrolik bekletme süresi, sülfür ve nitrit azotu yükleme hızı ve  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranlarının proses performansı üzerine etkisini ve optimum işletme şartlarını belirlemek için giderim veriminden yararlanılmıştır.

#### 5.2.3.1. Hidrolik bekletme süresi ve yükleme hızı

Nitrat ile yürütülen deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda daha düşük hidrolik bekletme süreleri ile işletilen reaktör ile gerçekleştirilen çalışmanın tamamında sülfür ve nitrit giderim verimleri oldukça yüksektir (Şekil 5.32). Çalışmanın tamamında % 80' in üzerinde olan sülfür giderim verimi, hidrolik bekletme süresinden ve sülfür yükleme hızından tamamen bağımsızdır. Fakat bu yüksek giderim verimine rağmen, toplam sülfür kütle dengesine bakılmadan oluşan son ürünün sülfat olduğu söylenemez.



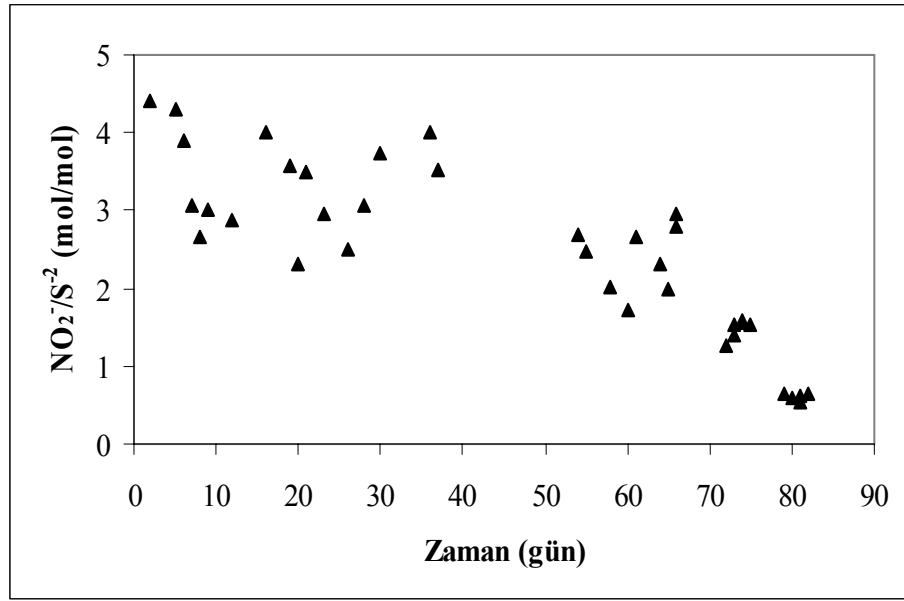
Şekil 5.32: Nitrit ile yürütülen çalışmada giderim verimlerindeki değişim.  
 ● % S<sup>2</sup> giderim verimi, Δ % NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi

Reaktörde nitrit giderim verimine baktığımızda ise, çalışmanın ilk 9 günü giderim verimi oldukça düşüktür. Giriş akımında (0.314 ve 0.308 kg/m<sup>3</sup>) ve yükleme hızında (1.749 ve 1.632 kg/m<sup>3</sup>gün) meydana gelen ani artışlar ve kararlı hale ulaşılmasına karşın mikroorganizmanın tam adaptasyonunun sağlanmaması, reaktörde nitrit giderimini engellemiştir. Bunun dışında, deneysel çalışmanın tamamında HBS' de meydana gelen düşüş ve yükleme hızındaki ani değişiklikler nitrit giderim verimini etkilememiştir. Nitrat ile yürütülen çalışmada elde edilen sonuçların aksine, bu çalışmanın tamamında NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi oldukça yüksektir (≈%100).

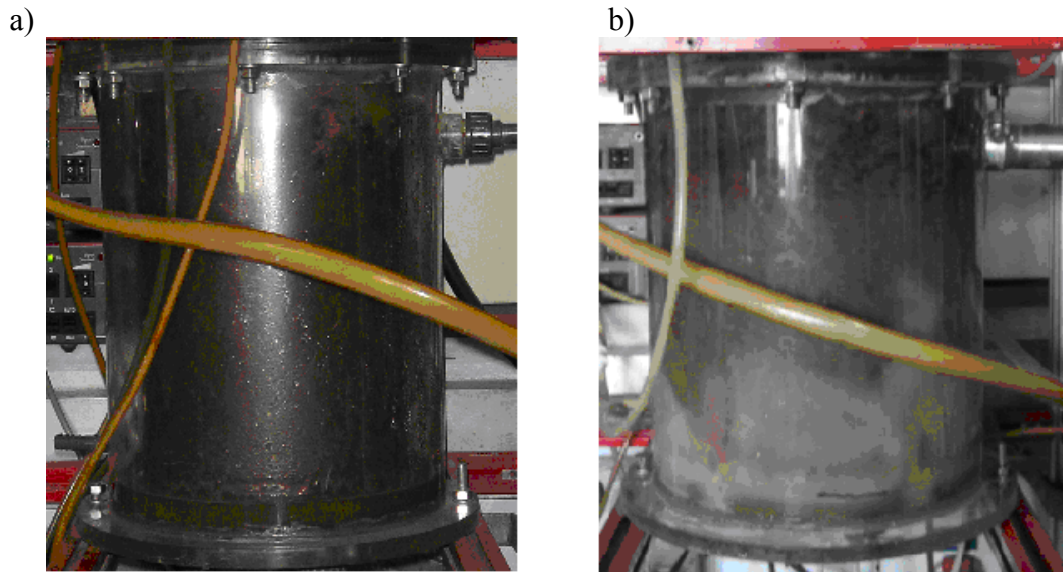
### 5.2.3.2. Giriş NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> (mol/mol) yükleme oranı

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> molar yükleme oranı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür giderim verimini etkilememesine karşın, sülfürün denitrifikasyonu sonucu oluşan son ürünleri etkilemektedir. Özellikle bu çalışmada ara ürün olarak elementel kükürt ya da son ürün olarak sülfat oluşumu sisteme giren NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı ile yakından ilişkilidir. Bu çalışmada sülfürün oksidasyon basamağını belirlemek için NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> yükleme oranı 4.4' den başlayarak 0.5' e kadar düşürülmüştür (Şekil 5.33). Hem sülfürün hem de nitritin sınırlı olduğu şartlarda işletilen reaktörde optimum NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı oluşan son ürünlere bağlı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada düşük NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup>

yükleme oranlarında (ortalama 0.6), nitritin sınırlı olduğu şartlarda reaktör içinde bulunan atıksuyun rengi tamamen sararmış (Şekil 5.34) ve ortamda atıksudan kaynaklanan yoğun bir koku oluşmuştur. Bu sonuç reaktör içinde sınırlı nitrit varlığında sülfür ve nitrit giderim verimleri oldukça yüksek olmasına karşın reaktörde kısmi denitrifikasyonun gerçekleştiğini ve sülfürün oksidasyonu sonucunda ara ürün olan elementel kükürtün oluştuğunu görsel olarak desteklemektedir.



Şekil 5.33: Nitrit ile yürütülen çalışmada NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> oranı.

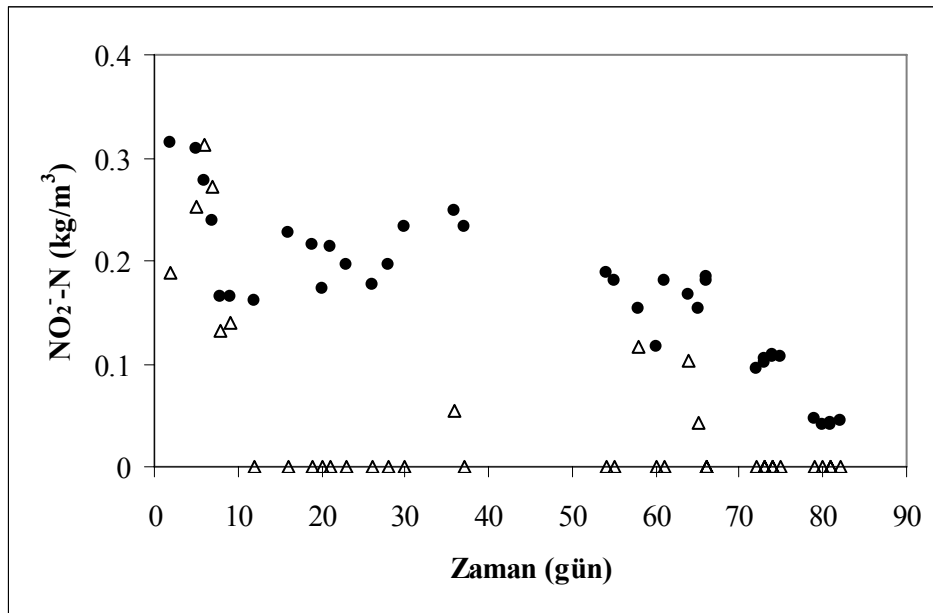


Şekil 5.34: Deneysel çalışma sürecinde reaktör görüntüleri.  
a) Son ürün SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> b) Son ya da kısmi ürün S<sup>0</sup>

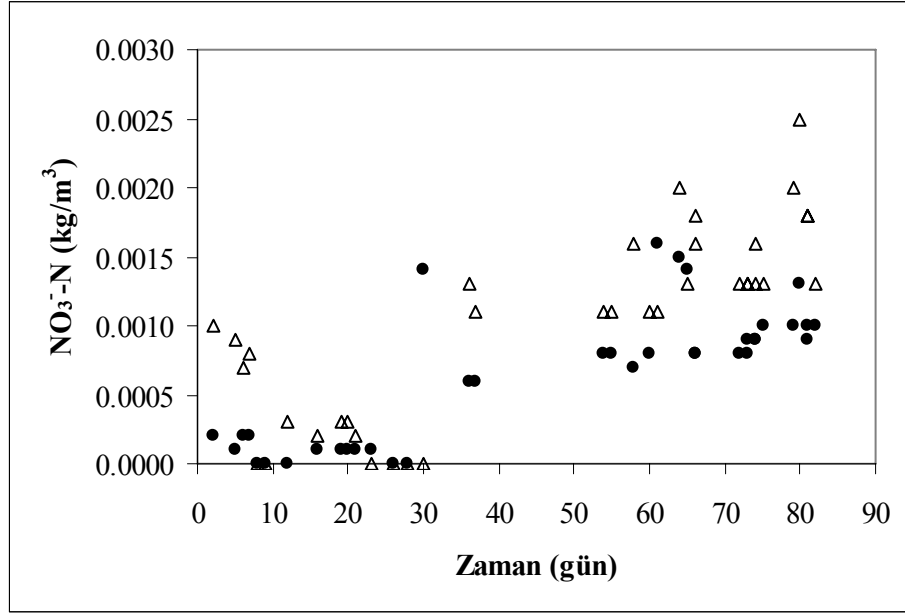
#### 5.2.4. Reaktörde toplam azot kütle dengesi

Nitratlı çalışmada olduğu gibi reaktörde toplam azot kütle dengesini belirlemek için çalışma süresince  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  ve TKN analizleri eş zamanlı olarak yürütülmüştür. Şekil 5.35, 5.36, 5.37, 5.38' de deneysel çalışmanın tamamında giriş ve çıkış akımlarında sırasıyla  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_3$ -N, TKN konsantrasyonlarındaki değişimler verilmiştir. Daha sonra bu veriler doğrultusunda nitrit ile yürütülen çalışma için toplam azot kütle dengesi kurulmuştur (Şekil 5.39).

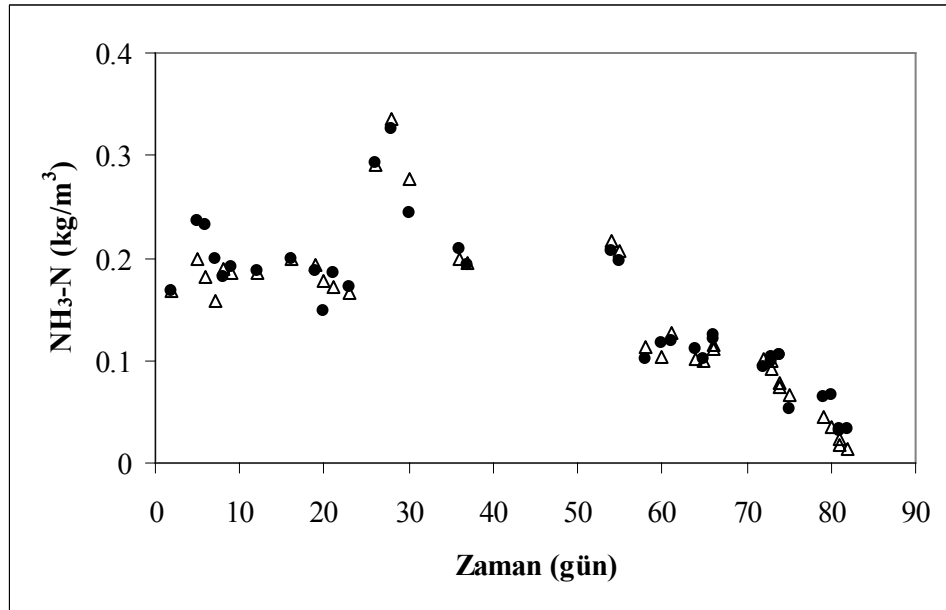
Şekil 5.35' de, ilk 9 gün haricinde çalışmanın tamamında nitrit giderim verimi oldukça yüksektir. Diğer azot formlarına baktığımızda ise çalışmanın tamamında giriş ve çıkış akımlarında  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_3$ -N ve TKN konsantrasyonlarındaki değişimler ihmal edilebilecek seviyelerdedir. Şekil 5.36' da görüldüğü gibi giriş ve çıkış akımlarında  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonu  $0.0025 \text{ kg/m}^3$ ' ün üzerine çıkmamıştır. Bu çalışmada reaktörde organik azot ve amonyak miktarlarında belirgin bir değişim olmaması ve nitrat konsantrasyonunun ihmal edilebilecek seviyede kalması sadece oksitlenebilir azot formlarından nitritin giderildiği sonucunu desteklemektedir. Toplam azot giderim verimi ortalama %32 oranındadır (Şekil 5.39).



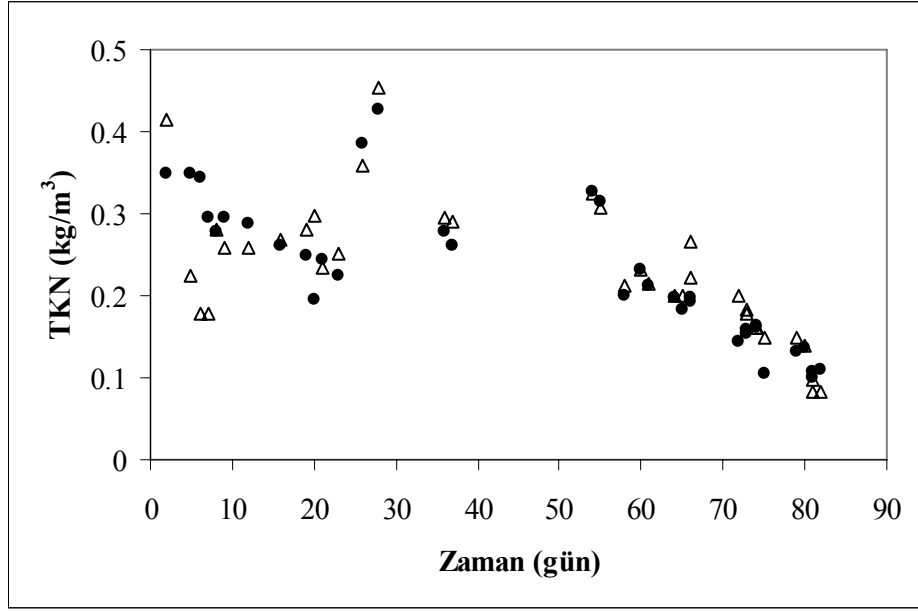
Şekil 5.35: Nitrit ile yürütülen çalışmada  $\text{NO}_2^-$ -N konsantrasyonundaki değişim.  
● giriş  $\text{NO}_2^-$ -N konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ), Δ çıkış  $\text{NO}_2^-$ -N konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )



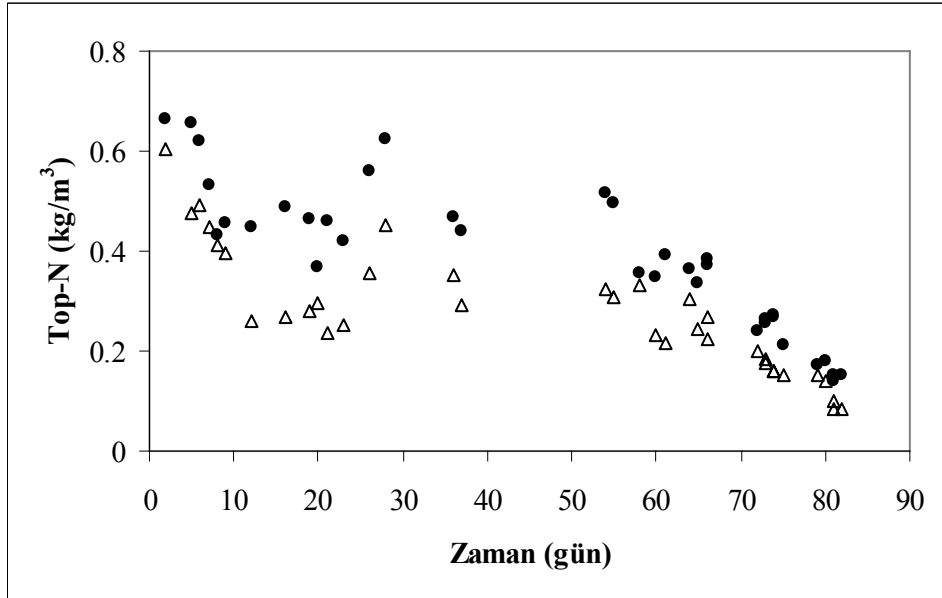
Şekil 5.36: Nitrit ile yürütülen çalışmada NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)



Şekil 5.37: Nitrit ile yürütülen çalışmada NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)



Şekil 5.38: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam kjedahl azotunda meydana gelen değişim.  
 ● giriş TKN konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış TKN konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )



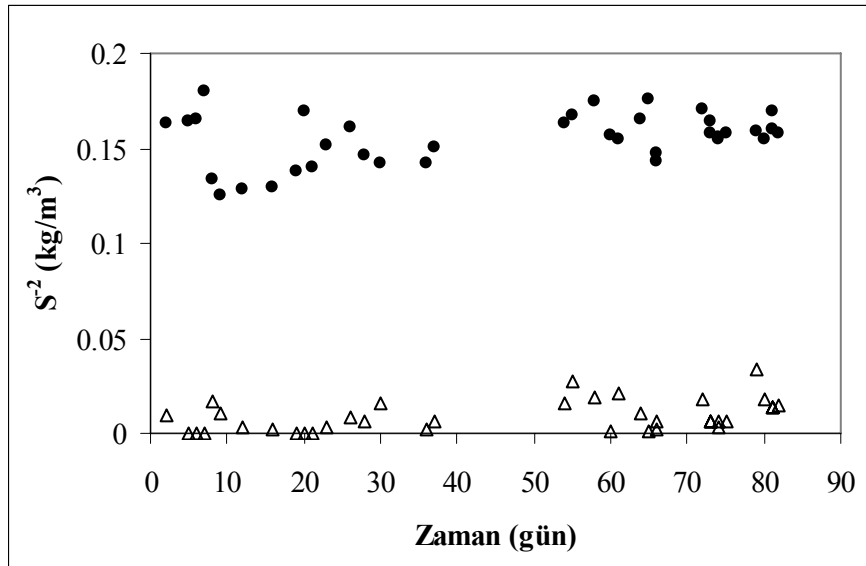
Şekil 5.39: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam azotta meydana gelen değişim.  
 ● giriş Top-N konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış Top-N konsantrasyonu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

### 5.2.5. Reaktörde toplam sülfür kütle dengesi

Ototrofik denitrifikasyon prosesinin performansını belirlemek için sülfür kütle dengesinin kurulması gerekmektedir. Reaktörde kükürt formları  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$  ve  $\text{SO}_4^{-2}$  şeklinde bulunmaktadır. Elementel kükürt hariç tüm sülfür formları deneysel

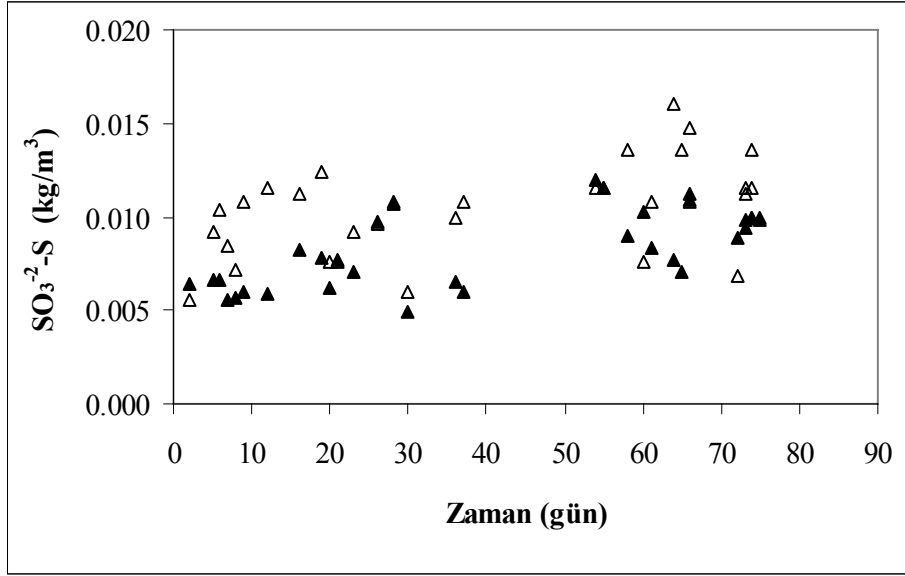
olarak tespit edilmiştir. Elementel kükürt ise toplam sülfür kütle dengesinden hesaplanabilir.

Şekil 5.40' da giriş ve çıkış akımlarında sülfür konsantrasyonlarındaki değişim verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi çalışmanın tamamında işletme şartlarından bağımsız olarak sülfürün tamamı giderilmiştir. Giriş ve çıkış akımlarında  $\text{SO}_3^{-2}\text{-S}$  ve  $\text{SO}_4^{-2}\text{-S}$  konsantrasyonlarındaki değişimler ise sırasıyla Şekil 5.41 ve Şekil 5.42' deki gibidir. Genel olarak baktığımızda reaktörde  $\text{SO}_3^{-2}\text{-S}$  konsantrasyonu çıkış akımında daha yüksek değerler almıştır. Çıkışta sülfat seviyesinin sülfid seviyesinden daha yüksek olması (yaklaşık 10 kat), nitrat ile yürütülen çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da oluşan ana ürünün sülfat olduğunu göstermektedir. Giriş ve çıkış akımlarında  $\text{SO}_4^{-2}\text{-S}$  konsantrasyon değerlerine baktığımızda işletme şartlarına bağlı olarak giderilen sülfüre karşı oluşan sülfat miktarı sürekli değişmektedir. Fakat nitrat ile yürütülen çalışmanın aksine nitritli çalışmada denitrifikasyon sonucunda sülfat oluşumu çok düşüktür ve özellikle 79. günden sonra sülfatın hemen hemen hiç oluşmadığı söylenebilir.

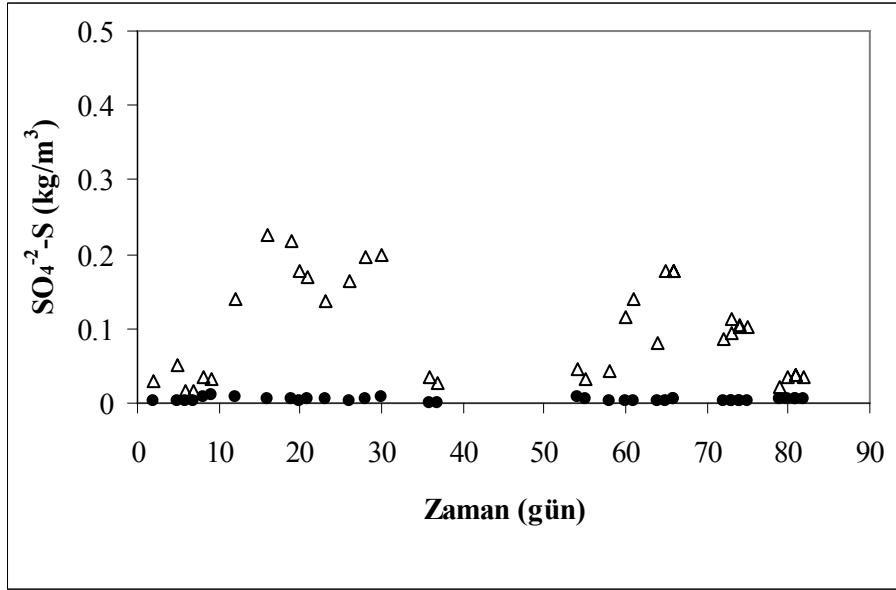


Şekil 5.40: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfür konsantrasyonundaki değişim.

● giriş  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>), Δ çıkış  $\text{S}^{-2}$  konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)



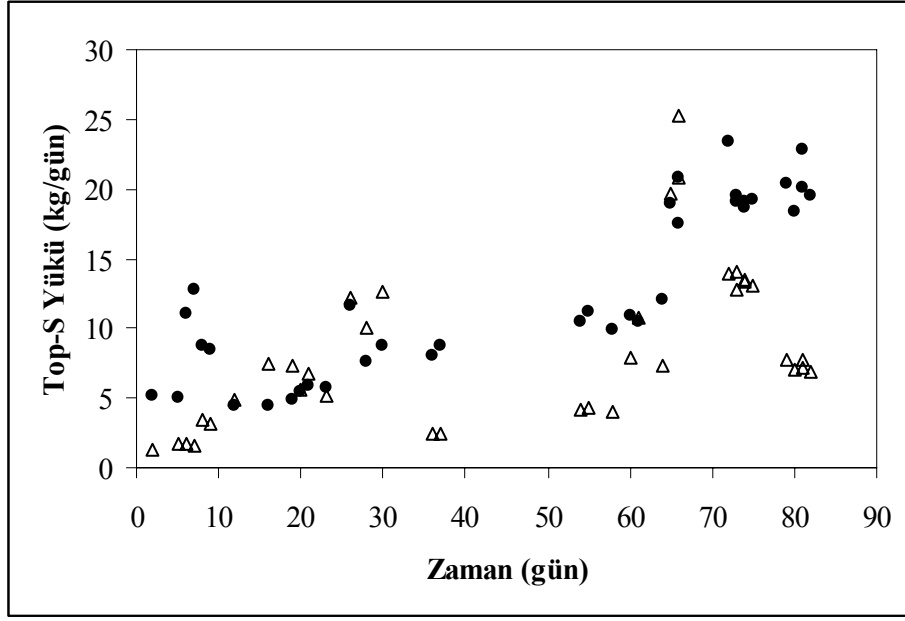
Şekil 5.41: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfid konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş  $\text{SO}_3^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış  $\text{SO}_3^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )



Şekil 5.42: Nitrit ile yürütülen çalışmada sülfat konsantrasyonundaki değişim.  
 ● giriş  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\Delta$  çıkış  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  konsantrasyonu ( $\text{kg/m}^3$ )

Şekil 5.43' de giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi çalışmanın hemen hemen tamamında giriş/çıkış toplam sülfür yükünde sapmalar meydana gelmiştir. Çıkışta toplam sülfür yükünün daha düşük değerler alması, reaktörde oksidasyon sonucunda elementel kükürtün oluştuğunu kanıtlamaktadır.

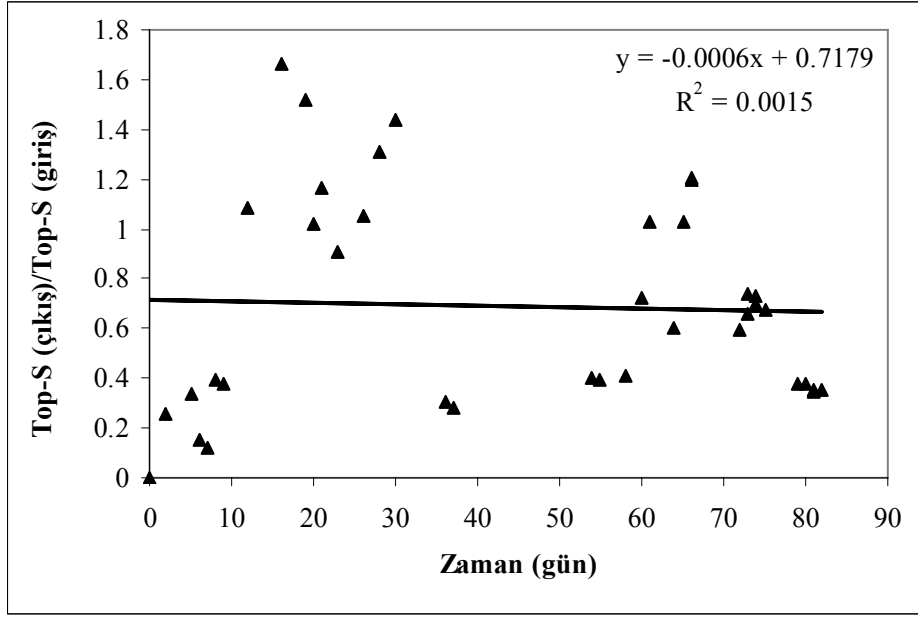




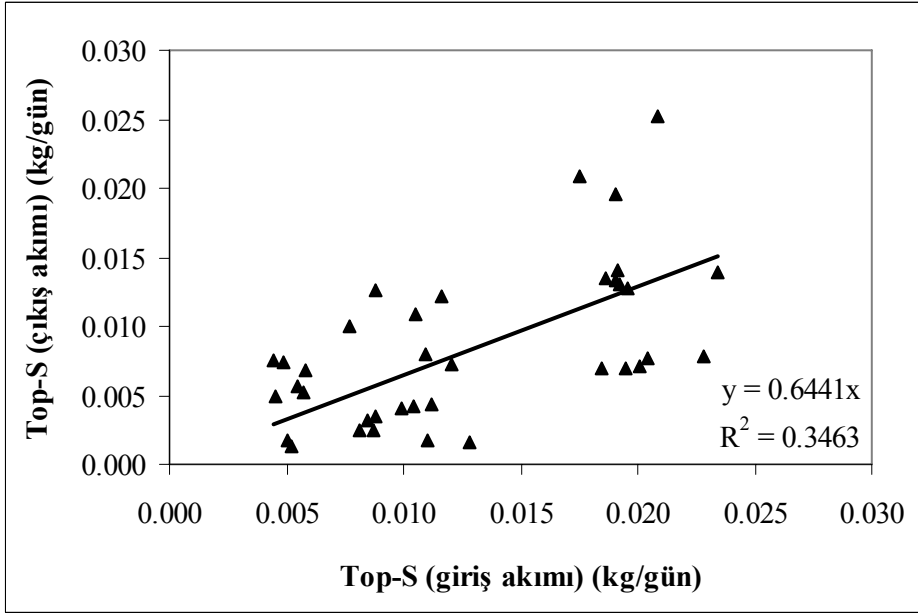
Şekil 5.43: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam sülfür yükünde meydana gelen değişim.  
 ● giriş Top-S yükü (kg/gün), Δ çıkış Top-S yükü (kg/gün)

Reaktördeki toplam sülfür kütle dengesi Şekil 5.44 ve Şekil 5.45’ de farklı biçimlerde verilmiştir. Şekil 5.44’ e baktığımızda, nitrit ile yürütülen çalışmada sülfürün çoğunun elementel kükürte kadar okside olduğu görülmektedir. Özellikle 79. günden sonra, sistemde hemen hemen hiç sülfat oluşmamıştır. Bu zaman diliminde sınırlı nitrit konsantrasyonlarında, düşük  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranlarında ( $\leq 0.61$ ) reaktörde denitrifikasyon tam gerçekleşmemiş ve ara ürün olarak elementel kükürt oluşmuştur. Bu durum deney sırasında gözle de tespit edilmiştir. Çıkış akımında belirlenemeyen sülfür formlarının varlığı toplam sülfür kütle dengesinde sapmalara neden olmuştur.

Literatürdeki sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Perez ve diğ. (2007) yapmış oldukları çalışmada sisteme aşırı sülfür verildiğinde sülfürün fazlasının elementel kükürte kadar okside olduğunu göstermiştir. Ayrıca Mahmood ve diğ. (2007a) tüketilen  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  mol oranı düşük olduğunda (0.93) tamamlanmamış sülfür oksidasyonundan dolayı elementel kükürt oluştuğunu belirtmiştir.



Şekil 5.44: Nitrit ile yürütülen çalışmada toplam sülfür kütle dengesi.



Şekil 5.45: Nitrit ile yürütülen çalışmada giriş ve çıkış akımlarında toplam sülfür kütle dengesi.

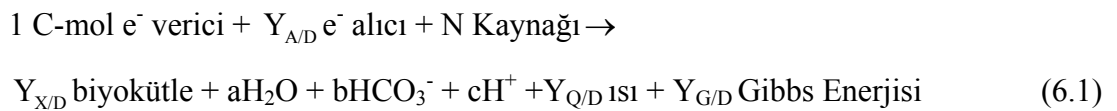
## BÖLÜM 6. BİYOLOJİK SÜLFÜR OKSİDASYON STOKİYOMETRİSİ VE HIZI

Çalışmada, biyolojik sülfür oksidasyonundaki biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisi deneysel olarak ölçülemediği için termodinamik olarak hesaplanmıştır. Biyolojik arıtım sistemlerinin projelendirilmesinde verim faktörü oldukça önemlidir. Verim faktörü bilindiğinde proses stokiyometrisi kolaylıkla hesaplanabilir (Metcalf ve Eddy 2003).

### 6.1. Biyokütle Veriminin Hesaplanması

Biyokütle verimi, deneysel olarak ölçülemediği için üreme kinetiğinden yararlanılarak bulunmuştur. Mikroorganizmalar elektron verici ve alıcı çiftlerini Gibbs serbest enerjisini elde etmek için kullanırlar. Elektron vericideki elektronların bir kısmı biyokütleyle (anabolik reaksiyonlar) aktarılırken geri kalan kısmı ise anabolik reaksiyonlar için gerekli olan Gibbs serbest enerjisini sağlamak için kullanılır. Yani elektron vericideki elektronların bir kısmı enerji üretimi için elektron alıcıya aktarılır ve ATP şeklinde üretilen enerji, elektron vericideki elektronların geri kalanının biyokütleyle dönüşmesi için kullanılır (Rittman ve McCarty 2001).

Genel üreme denklemi 1 C-mol biyokütle için denklem (6.1)' de verilmiştir (Heijnen and Van Dijken, 1999).



Denklem (6.1)'de;

$Y_{A/D}$ , 1 karbon mol için tüketilen elektron alıcı miktarını,

$Y_{X/D}$ , 1 karbon mol için biyokütle oluşum miktarını ifade etmektedir.

Biyokütle verimi ( $Y_{X/D}$ ) denklem (6.2)' deki formül kullanılarak hesaplanmaktadır (Yavuz ve diğ. 2007).

$$Y_{X/D} = \frac{\gamma_D}{\gamma_X} \frac{\Delta G_{eD} - \Delta G_{eA}}{(\Delta G_{eD} - \Delta G_{eA}) + \left[ \frac{Y_{G/X}}{\gamma_X} + (\Delta G_{eX} - \Delta G_{eD}) \right]} \quad (6.2)$$

Denklem (6.2)' de;

$Y_{X/D}$ , biyokütle verimini (C – mol biyokütle/C – mol elektron verici)

$\Delta G_{eD}$ ,  $\Delta G_{eA}$  ve  $\Delta G_{eX}$ , sırasıyla elektron verici, elektron alıcı ve biyokütle için Gibbs oluşum enerjilerini (kJ/e – mol)

$\gamma_D$  ve  $\gamma_X$ , sırasıyla elektron verici ve biyokütle için indirgenme derecesini (e – mol/C – mol)

$Y_{G/X}$ , biyokütlenin bir C molü için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisini (kJ/C – mol)

$Y_{G/X}/\gamma_X$ , bir e-mol biyokütle başına açığa çıkan Gibbs serbest enerjisini (kJ/e – mol)

göstermektedir.

Ters elektron transferi (RET) gerektiren elektron vericiler için  $Y_{G/X}$  değeri sabittir ve 3500 kJ/C-mol' e eşittir (Rittman ve McCarty 2001). Biyokütle verimi bilindiği zaman, reaksiyon stokiyometrisi yarı reaksiyonlar kullanılarak hesaplanabilir (Orhon ve Artan 1994).

## 6.2. Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması

Reaksiyon stokiyometrisi, inorganik yarı reaksiyonlardan yararlanılarak bulunur. Sülfür oksidasyon prosesi gerekli yarı reaksiyonlar ve pH 7' daki Gibbs standart serbest enerjileri Tablo (6.1)' de verilmektedir (Rittman ve McCarty 2001, Metcalf ve Eddy 2003).

Tablo 6.1: Sülfür oksidasyonu için gerekli reaksiyonlar ve pH 7' de gibbs standart serbest enerjileri (Rittman ve McCarty 2001, Metcalf ve Eddy 2003).

İndirgen Yükseltgen Bileşikler	Yarı Reaksiyon	$\Delta G^\circ$ (kJ/e-mol)
$\text{NO}_3^-/\text{N}_2$	$\frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{6}{5}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{10}\text{N}_2 + \frac{3}{5}\text{H}_2\text{O}$	-72.20
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2$	$\frac{1}{3}\text{NO}_2^- + \frac{4}{3}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{6}\text{N}_2 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	-92.56
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{19}{16}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{16}\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{16}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+20.85
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^0$	$\frac{1}{6}\text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{6}\text{S}^0 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	+19.15
$\text{S}^0/\text{H}_2\text{S}$	$\frac{1}{2}\text{S}^0 + \frac{3}{4}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{4}\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{4}\text{HS}^-$	+25.95*
$\text{NH}_4^+$ (Biyokütle)	$\frac{1}{5}\text{CO}_2 + \frac{1}{20}\text{NH}_4^+ + \frac{1}{20}\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{20}\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{9}{20}\text{H}_2\text{O}$	+28.43**
$\text{NO}_3^-$ (Biyokütle)	$\frac{5}{28}\text{CO}_2 + \frac{1}{28}\text{NO}_3^- + \frac{29}{28}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{28}\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + \frac{11}{28}\text{H}_2\text{O}$	+10.36**

\* : İlgili yarı reaksiyonlar kullanılarak hesaplanmıştır.

\*\* : Yavuz ve diğ. (2007)' den alınmıştır.

Biyokütle verimi bulunduktan sonra toplam sülfür oksidasyonu ve biyosentez reaksiyon stokiyometrisi denklem (6.3)' den yararlanılarak bulunur (Orhon ve Artan 1994).

$$R = R_d - Y_{X/D}R_c - (1 - Y_{X/D})R_a \quad (6.3)$$

$R$  , Toplam reaksiyonu

$R_d$  , Elektron verici yarı reaksiyonunu

$R_a$  , Elektron alıcı yarı reaksiyonunu

$R_c$  , Biyokütle sentezi yarı reaksiyonunu

ifade etmektedir.

### 6.2.1. Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sistemlerde biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisinin hesaplanması

Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sülfür oksidasyon sistemlerinde sülfür elektron verici, nitrat ise hem elektron alıcı hem de azot kaynağı olarak kullanılmaktadır.

#### 6.2.1.1. Sistemde ana ürün olarak sülfatın oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +20.85 \text{ kJ/e-mol}$$

$$\text{NO}_3^-/\text{N}_2 \quad \Delta G_{eA} = -72.20 \text{ kJ/e-mol}$$

Sülfatın sülfüre indirgenme derecesi,  $\gamma_D = +8$

Biyokütle için indirgenme derecesi,  $\gamma_x = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi,  $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C-mol}$

Biyokütle ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta G_{eX} = +10.36 \text{ kJ/e-mol}$

alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{8}{5.6} \frac{20.85 - (-72.20)}{(20.85 - (-72.20)) + \left[ \frac{3500}{5.6} + (10.36 - 20.85) \right]} \quad (6.4)$$

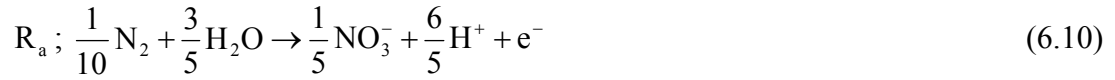
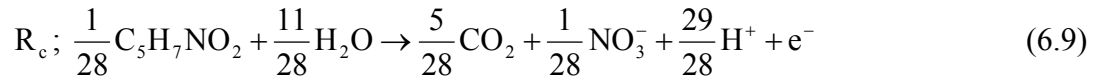
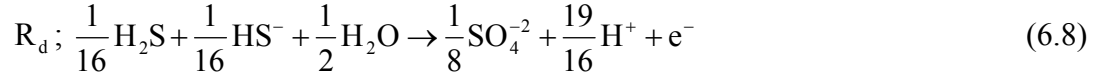
$$Y_{X/D} = 0.188 \frac{\text{C-molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.5)$$

$$Y_{X/D} = 0.188 \frac{\text{C-molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1\text{molS}^{-2}}{8\text{e-mol}} \frac{5.6\text{e-molbiyokütle}}{1\text{C-molbiyokütle}} \quad (6.6)$$

$$Y_{X/D} = 0.131 \text{ e-molbiyokütle/e-mol} \quad (6.7)$$

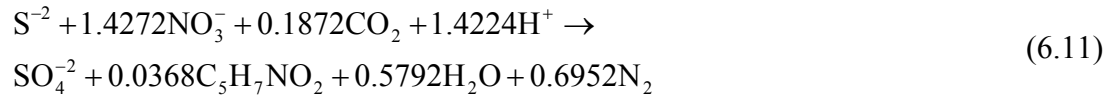
olarak bulunmuştur.

Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı durumda  $R_d$ ,  $R_c$  ve  $R_a$  aşağıdaki gibidir:



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanmıştır.

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.7)'ye göre her 32 g sülfür için 88.486 g nitrat tüketilmekte ve 96 g sülfat ve 4.158 g biyokütle ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) oluşmakta ve 19.466 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

### 6.2.1.2. Sistemde ana ürün olarak elementel kükürtün oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{S}^0/\text{S}^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +25.95 \text{ kJ/e-mol}$$

$$\text{NO}_3^-/\text{N}_2 \quad \Delta G_{eA} = -72.20 \text{ kJ/e-mol}$$

Sülfatın sülfüre indirgenme derecesi,  $\gamma_D = +2$

Biyokütle için indirgenme derecesi,  $\gamma_x = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi,  $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C-mol}$

Biyokütle ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta G_{eX} = +10.36 \text{ kJ/e-mol}$

alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{2}{5.6} \frac{25.95 - (-72.20)}{(25.95 - (-72.20)) + \left[ \frac{3500}{5.6} + (10.36 - 25.95) \right]} \quad (6.12)$$

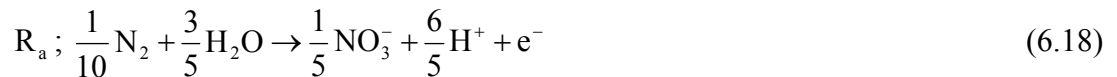
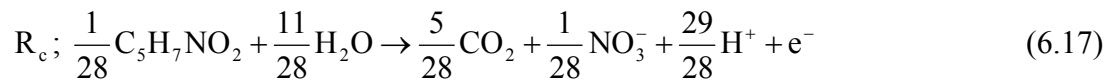
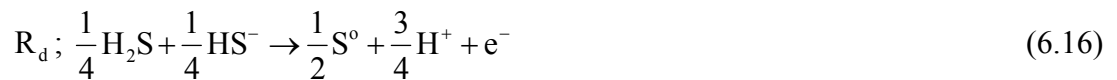
$$Y_{X/D} = 0.049 \frac{\text{C-molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.13)$$

$$Y_{X/D} = 0.049 \frac{\text{C-molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{2e-\text{mol}} \frac{5.6e-\text{molbiyokütle}}{1\text{C-molbiyokütle}} \quad (6.14)$$

$$Y_{X/D} = 0.137 \text{ e-molbiyokütle/e-mol} \quad (6.15)$$

olarak bulunmuştur.

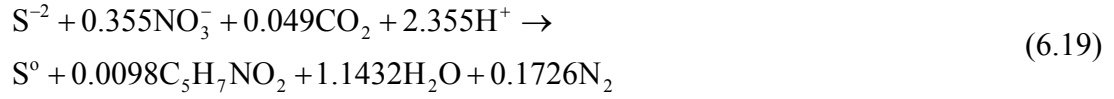
Ana ürün olarak elementel kükürdün oluştuğu sistemde sadece elektron verici reaksiyon ( $R_d$ ) değişecektir. Bu durumda  $R_d$ ,  $R_c$  ve  $R_a$  aşağıdaki gibidir:





Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanır.

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.19)' a göre her 32 g sülfür için 22.01 g nitrat tüketilmekte ve 32 g elementel kükürt ve 1.107 g biyokütle oluşmakta ve 4.833 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

Yukarıdaki analizler, elektron alıcı olarak nitrat ve biyokütle büyümesi için amonyum kullanıldığında tekrarlanmıştır. Son ürünlere bağlı olarak stokiyometrik eşitlikler aşağıdaki gibidir.

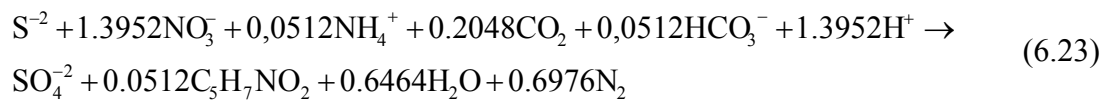
Ana ürün olarak sülfat oluştuğunda,

$$Y_{X/D} = 0.183 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.20)$$

$$Y_{X/D} = 0.183 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{8e - \text{mol}} \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}} \quad (6.21)$$

$$Y_{X/D} = 0.128 e - \text{molbiyokütle} / e - \text{mol} \quad (6.22)$$

R;



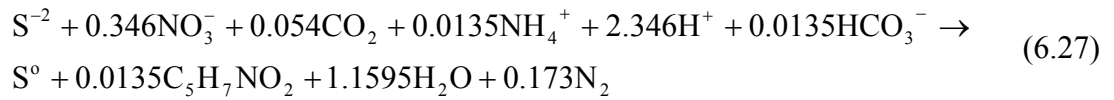
Ana ürün olarak elementel kükürt oluştuğunda,

$$Y_{X/D} = 0.048 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.24)$$

$$Y_{X/D} = 0.048 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{2e - \text{mol}} \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}} \quad (6.25)$$

$$Y_{X/D} = 0.135 e - \text{molbiyokütle} / e - \text{mol} \quad (6.26)$$

R;



### 6.2.2. Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı sistemlerde biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisinin hesaplanması

Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı sülfür oksidasyon sistemlerinde sülfür elektron verici, nitrit ise elektron alıcı olarak kullanılır. Burada azot kaynağı amonyumdur.

#### 6.2.2.1. Sistemde ana ürün olarak sülfatın oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{SO}_4^{-2}/\text{S}^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +20.85 \text{ kJ/e} - \text{mol}$$

$$\text{NO}_2^{-2}/\text{N}_2 \quad \Delta G_{eA} = -92.56 \text{ kJ/e} - \text{mol}$$

Sülfatın sülfüre indirgenme derecesi,  $\gamma_D = +8$

Biyokütle için indirgenme derecesi,  $\gamma_X = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi,  $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C – mol}$   
 Biyokütle ( $C_5H_7NO_2$ ) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta G_{ex} = +28.43 \text{ kJ/e – mol}$   
 alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{8}{5.6} \frac{20.85 - (-92.56)}{(20.85 - (-92.56)) + \left[ \frac{3500}{5.6} + (28.43 - 20.85) \right]} \quad (6.28)$$

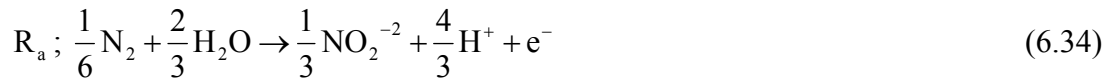
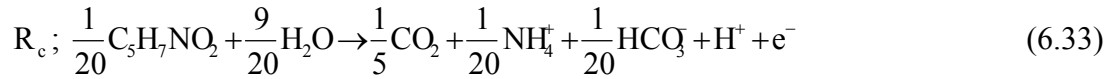
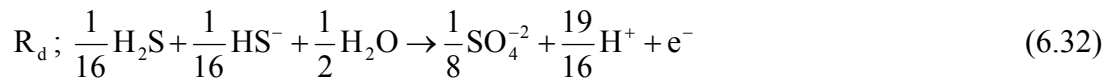
$$Y_{X/D} = 0.217 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.29)$$

$$Y_{X/D} = 0.217 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{8e - \text{mol}} \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}} \quad (6.30)$$

$$Y_{X/D} = 0.152 e - \text{molbiyokütle/e – mol} \quad (6.31)$$

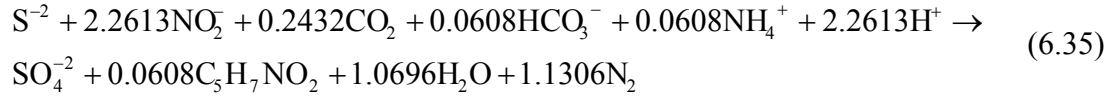
olarak bulunmuştur.

Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı durumda  $R_d, R_c$  ve  $R_a$  aşağıdaki gibidir:



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanmıştır.

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.35)' e göre her 32 g sülfür için 104.02 g nitrit tüketilmekte ve 96 g sülfat ve 6.87 g biyokütle ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) oluşmakta ve 31.657 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

#### 6.2.2.2. Sistemde ana ürün olarak elementel kükürtün oluştuğu reaksiyon stokiyometrisi

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{S}^0/\text{S}^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +25.95 \text{ kJ/e-mol}$$

$$\text{NO}_2^-/\text{N}_2 \quad \Delta G_{eA} = -92.56 \text{ kJ/e-mol}$$

Sülfatın sülfüre indirgenme derecesi,  $\gamma_D = +2$

Biyokütle için indirgenme derecesi,  $\gamma_x = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi,  $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C-mol}$

Biyokütle ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta G_{eX} = +28.43 \text{ kJ/e-mol}$

alınmıştır.

$$Y_{XD} = \frac{2}{5.6} \frac{25.95 - (-92.56)}{(25.95 - (-92.56)) + \left[ \frac{3500}{5.6} + (28.43 - 25.95) \right]} \quad (6.36)$$

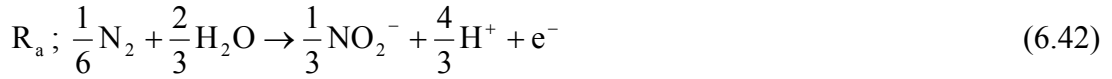
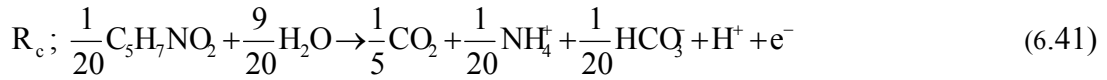
$$Y_{X/D} = 0.057 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \quad (6.37)$$

$$Y_{X/D} = 0.057 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{2e - \text{mol}} \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}} \quad (6.38)$$

$$Y_{X/D} = 0.159 e - \text{molbiyokütle}/e - \text{mol} \quad (6.39)$$

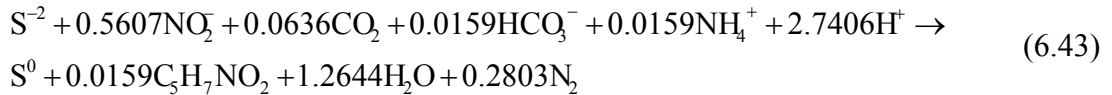
olarak bulunmuştur.

Ana ürün olarak elementel kükürtün oluştuğu sistemde sadece elektron verici reaksiyon ( $R_d$ ) değişecektir. Bu durumda  $R_d$ ,  $R_c$  ve  $R_a$  aşağıdaki gibidir:



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanır:

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.44)' e göre her 32 g sülfür için 25.792 g nitrit tüketilmekte ve 32 g elementel kükürt ve 1.797 g biyokütle oluşmakta ve 7.848 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

Hem nitrat hem de nitrit için yukarıda yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda, ana ürün olarak elementel kükürt basamağına kadar biyolojik sülfür oksidasyonu gerçekleştiğinde daha az biyokütle oluşur.

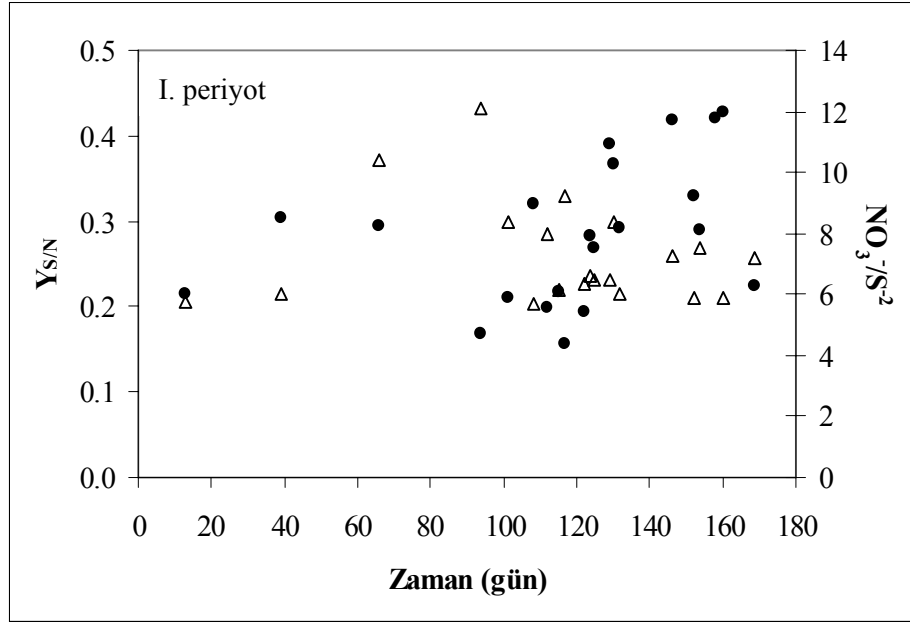
Yukarıda matematiksel olarak hesaplanan toplam sülfür oksidasyonu ve biyosentez reaksiyon stokiyometrilere sonucunda ototrofik denitrifikasyon prosesi için termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri her iki elektron alıcısı için Tablo 6.2’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, kullanılan elektron alıcısına (nitrat veya nitrit) ve oluşan son ürüne (sülfat veya elementel kükürt) bağlı olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri değişmektedir.

Tablo 6.2: Nitrat ve nitrit kullanıldığında sülfür oksidasyonu sonucu termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri.

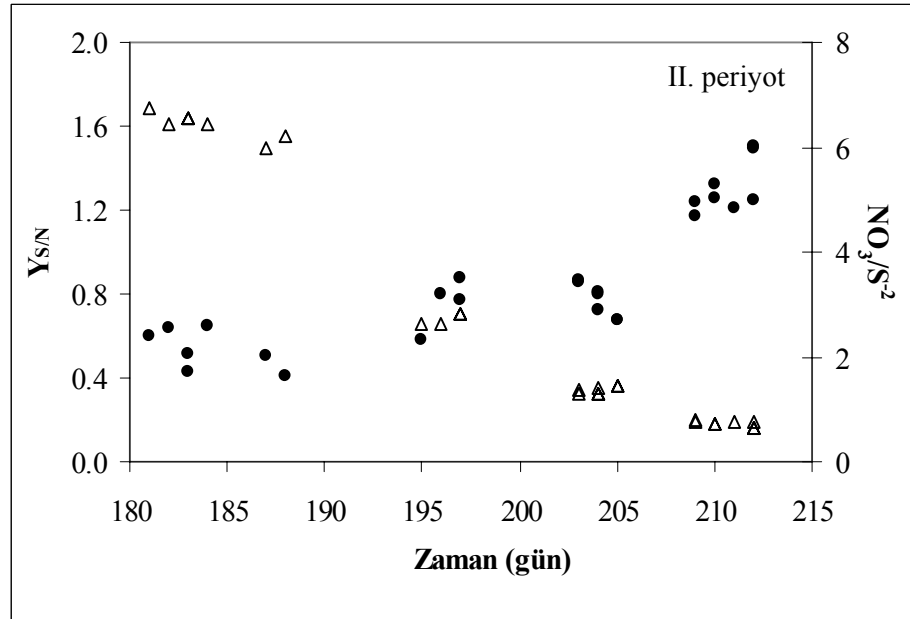
Termodinamik olarak hesaplanan $Y_{S/N}$ değeri	Biyokütle için azot kaynağı	Ana Ürün Sülfat	Ana Ürün Elementel kükürt
$Y_{S/N} \left( \frac{\text{molS}^{-2}}{\text{molNO}_3^-} \right)$	Nitrat	0.70	2.82
$Y_{S/N} \left( \frac{\text{molS}^{-2}}{\text{molNO}_2^-} \right)$	Nitrit	0.44	1.78

$Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_3^-$ ) ve  $Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_2^-$ ) olarak tanımlanan ve deneysel olarak hesaplanan verim değerleri giriş  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranlarının bir fonksiyonudur. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de sırasıyla giriş  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar oranları ile deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_3^-$ ) ve  $Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_2^-$ ) değerleri arasındaki ilişki görülmektedir.

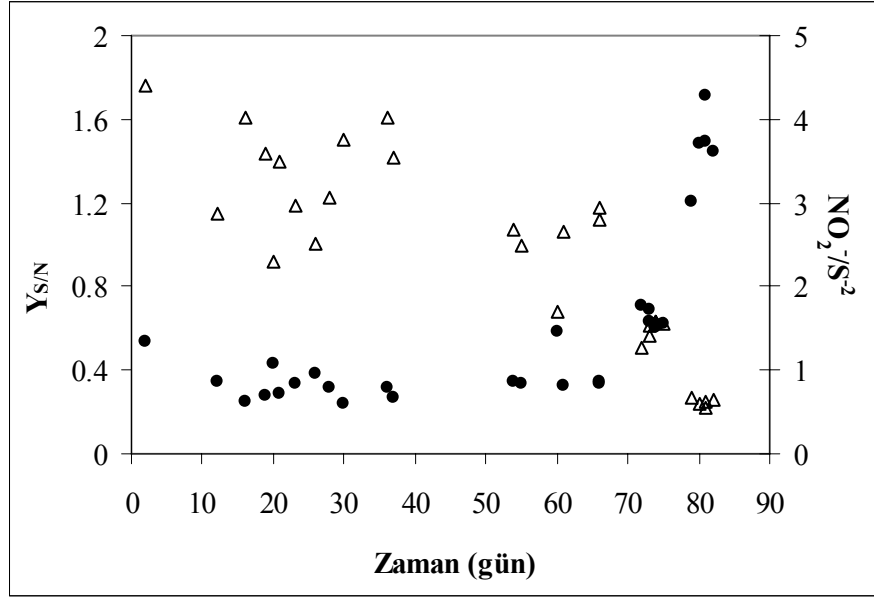
a)



b)



Şekil 6.1: Giriş  $NO_3^-/S^{-2}$  yükleme oranı ile deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  ( $mol S^{-2}/mol NO_3^-$ ) değerleri arasındaki ilişki.  
 ●  $Y_{S/N}$ ,  $\Delta$   $NO_3^-/S^{-2}$  a) I. Periyot b) II. Periyot



Şekil 6.2: Giriş  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı ile deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_2^-$ ) değerleri arasındaki ilişki.  
 •  $Y_{S/N}$ ,  $\Delta \text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$

Tablo 6.3 ve Tablo 6.4' de deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri görülmektedir. Her iki elektron alıcısı için deneysel çalışmalar sonucunda hesaplanan verim değerleri yükleme oranının bir fonksiyonu olarak gruplara ayrılmıştır. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2' de gösterilen ve Tablo 6.3 ve Tablo 6.4' de özetlenen bu değerlere baktığımızda verimin ( $Y_{S/N}$ ), nitrat ve nitrit yükleme oranlarının bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Nitrat ve nitritin sınırlı olduğu şartlarda artan  $Y_{S/N}$  değerleri, sülfatın yerine belirlenemeyen sülfür formlarının oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 6.3: Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında farklı yükleme oranlarında deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri ( $T=30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.2$ ).

Zaman (gün)	$Y_{S/N} \left( \frac{\text{molS}^{-2}}{\text{molNO}_3^-} \right)$	Giriş akımı $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$ molar oranı (mol/mol)
0-169	$0.28 \pm 0.08$	$7.3 \pm 1.7$
181-188	$0.54 \pm 0.1$	$6.4 \pm 0.25$
195-197	$0.76 \pm 0.12$	$2.7 \pm 0.11$
202-205	$0.77 \pm 0.08$	$1.4 \pm 0.07$
209-212	$1.31 \pm 0.13$	$0.7 \pm 0.06$



Tablo 6.4: Elektron alıcı olarak nitrit kullanıldığında farklı yükleme oranlarında deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.2$ ).

Zaman (gün)	$Y_{S/N} \left( \frac{\text{molS}^{-2}}{\text{molNO}_2^{-}} \right)$	Giriş akımı $\text{NO}_2^{-}/\text{S}^{-2}$ molar oranı (mol/mol)
0-66	$0.35 \pm 0.09$	$3.10 \pm 0.70$
72-75	$0.65 \pm 0.65$	$1.48 \pm 0.12$
79-82	$1.47 \pm 0.18$	$0.61 \pm 0.05$

Çalışmanın birinci periyodunda (0-169. günler) nitrat ihtiyacının farklı kaynaklardan temin edilmesinden (sentetik ya da orijinal atıksu) dolayı giriş akımında sabit  $\text{NO}_3^{-}$ -N konsantrasyonu ile çalışılmamıştır. Bu da  $\text{NO}_3^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranının sürekli değişmesine neden olmuştur. Farklı yükleme oranları (5.7-12 arasında, ortalama 7.3) sonucunda deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri de oldukça farklıdır (0.16-0.43 arasında, ortalama 0.28).

İkinci periyotta ise  $\text{NO}_3^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranının proses performansı üzerine etkisini belirlemek için reaktöre giren nitrat konsantrasyonuna müdahale edilmiştir. Giriş akımında sürekli azaltılan nitrat konsantrasyonuna paralel olarak giriş  $\text{NO}_3^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı da sürekli düşmüştür. Başlangıçta yükleme oranı azaldıkça sülfat oluşumuna doğru bir eğilim görülmektedir. Özellikle 195-205. günler arasında deneysel olarak hesaplanan  $Y$  değerleri (0.76-0.77) literatürde son ürün olarak sülfatın oluştuğu durumlarda termodinamik olarak hesaplanan  $Y$  değerleri ile karşılaştırıldığında, oluşan son ürünlerin sülfat olduğu söylenebilir. Fakat nitratın sınırlı olduğu şartlarda 0.7' lere kadar düşen yükleme oranlarında sülfürün tamamı sülfata kadar okside olmamış, bir kısmı ara ürün olan elementel kükürtte kalmıştır. Özellikle 209-212. günlerde reaktör içindeki atıksuyun sarı renk alması ve reaktörde kısmen oluşan koku bu sonucu desteklemektedir.

Nitrit ile yürütülen deneysel çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.  $\text{NO}_2^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı sülfürün oksidasyonu sonucu oluşan son ürünleri etkilemektedir.  $\text{NO}_2^{-}/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı 3.10 iken  $Y_{S/N}$  değeri 0.35' dir. Bu değer termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değeri (0.44) ile karşılaştırıldığında, oluşan son ürünün sülfat olduğu

söylenbilir.  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$  yükleme oranı azaldıkça nitritin sınırlı olduğu şartlar oluşmaya başlamış ve sülfür ancak ara ürün basamağına kadar okside olmuştur. Özellikle  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{2-}$  yükleme oranı 0.61 iken deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değeri ortalama 1.47' dir. Bu değer Tablo 6.2' de verilen elementel kükürtün olduğu durumlarda termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  (1.78) değerine oldukça yaklaşmaktadır.

Tablo 6.2, Tablo 6.3 ve Tablo 6.4 birlikte değerlendirildiğinde deneysel olarak bulunan  $Y_{S/N}$  değerlerinin yukarıda teorik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Nitrat veya nitritin sınırlı olduğu şartlarda gerçekleşen denitrifikasyon prosesinde, biyokütle verimi sülfür oksidasyonunun alt ya da üst sınırları arasında değişmektedir.

Her iki elektron alıcısı için de ana ürün olarak sülfat veya sülfür oluşumuna baktığımızda; nitrat/nitrit tüketimi ve biyokütle oluşumu sülfürün olduğu durumlarda nispeten daha azdır. Toplam reaksiyon stokiyometrisine bakıldığında, sistemde elementel kükürt olduğu durumlarda yaklaşık %75 daha az nitrat tüketilir ve %73 daha az biyokütle oluşur. Bunun sonucu olarak biyolojik sülfür oksidasyon sistemlerinde daha az biyokütle oluşumu ve daha az enerji tüketiminden dolayı ana ürün olarak elementel kükürtün oluşması istenen bir durumdur. Bunun yanında nitrat veya nitrit tüketiminin az olması işletme maliyetini oldukça düşürmektedir. Ayrıca sistemde oluşan elementel kükürt sudan kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve tekrar kullanılabilir.

Bu çalışmada hem nitrat hem de nitrit ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri literatürde yapılan diğer çalışmalarda elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 6.5 ve Tablo 6.6). Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı deneysel çalışmada elde edilen biyokütle verim değerleri literatürdeki değerlerle uyumludur (Tablo 6.5).

Literatürde elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı benzer çalışma Mahmood ve diğ. (2007a) tarafından sentetik atıksularda 0.1 günlük bekletme süresinde gerçekleştirilmiştir. Eş zamanlı olarak nitrit ve sülfür giderimini amaçlayan bu çalışma laboratuvar ortamında 135 gün süreyle yürütülmüştür. Sürekli sistemde

yürütülen bu çalışma sonucunda hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri Tablo 6.6' da verilmiştir. Tablo 6.6' daki değerlere baktığımızda Mahmood ve diğ. (2007a) tarafından verilen biyokütle verim değerleri sülfat olduğu durumlarda bu çalışmada hem deneysel hem de termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri ile uyumludur. Fakat son ürün olarak elementel kükürt oluştuğunda durum biraz daha farklıdır. 0.65 olarak verilen  $Y_{S/N}$  değeri oldukça düşüktür.

Tablo 6.5: Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sülfür oksidasyonunda ana ürünün fonksiyonu olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri.

Kaynaklar	Son ürün sülfat	Son ya da kısmi ürün elementel kükürt
Bu çalışma	0.77	1.31
Yavuz ve diğ. (2007)	0.63	-
Beristain-Cardosa ve diğ. (2006)	0.56-0.66	2.63
Vaiopoulou ve diğ. (2005)	0.75	-
Jing ve diğ. (2007)	0.69	2.29

Tablo 6.6: Elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı sülfür oksidasyonunda ana ürünün fonksiyonu olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri.

Kaynaklar	Son ürün sülfat	Son ya da kısmi ürün elementel kükürt
Bu çalışma	0.35-0.65	1.47
Mahmood ve diğ. (2007a)	0.43-0.47	0.65

### 6.3. Hacimsel Hız Ve Spesifik Sülfür Oksidasyon Hızı ( $q_s^{-2}$ )

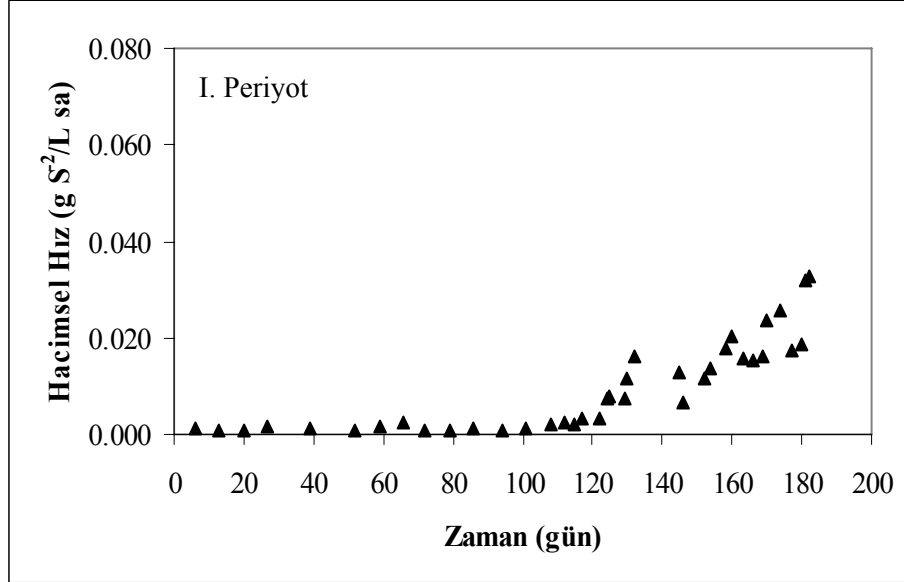
Her iki çalışma için hacimsel hız ve spesifik oksidasyon hızları aşağıda verilen formüller (6.44 ve 6.45) kullanılarak hesaplanmıştır. Nitratlı çalışma için yukarıda verilen formüller doğrultusunda hesaplanan hacimsel ve spesifik oksidasyon hızları Şekil 6.3 ve Şekil 6.4' de verilmiştir.

$$\text{Hacimsel Hız (g S}^{-2}\text{/Lsa)} = \frac{S_g^{-2} \text{ (mg/gün)} - S_c^{-2} \text{ (mg/gün)}}{V_{\text{reaktör}} \text{ (L)} \times 24}$$

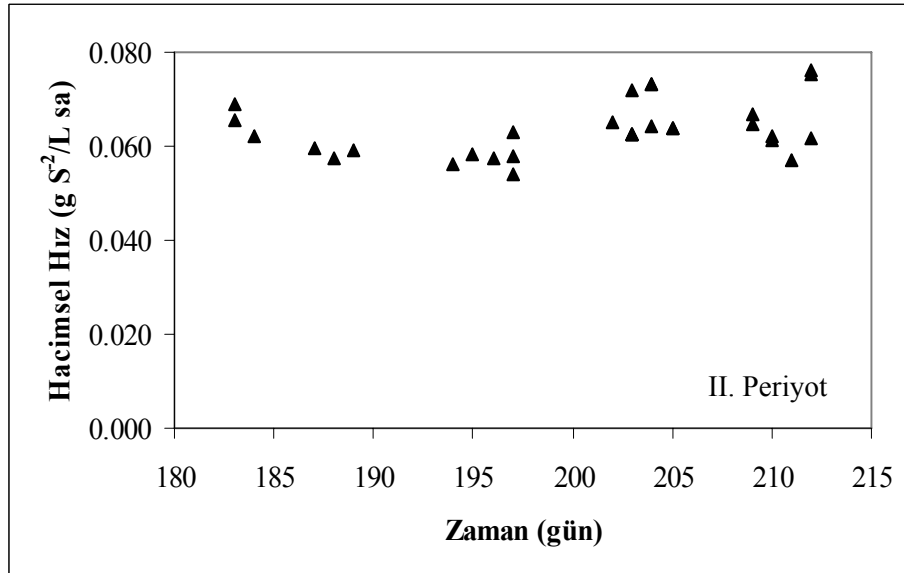
(6.44)

$$q_{S^{-2}} \text{ (g S}^{-2}\text{/gUAKMsa)} = \frac{S^{-2}_g \text{ (mg/gün)} - S^{-2}_ç \text{ (mg/gün)}}{\text{UAKM(mg/L)} \times V_{\text{reaktör}} \text{ (L)} \times 24} \quad (6.45)$$

a)



b)



Şekil 6.3: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan hacimsel hız (g S<sup>-2</sup>/Lsa) değerleri. a) I. Periyot b) II. Periyot

Nitrat ile yürütülen deneysel çalışmada hacimsel hız birinci periyotta sürekli artmıştır ve maksimum 0.033 g S<sup>-2</sup>/Lsa değerine kadar çıkmıştır. İkinci periyotta ise hacimsel hızda bir miktar salınım olmuştur fakat herhangi bir artış eğilimi gözlemlenmemiştir.

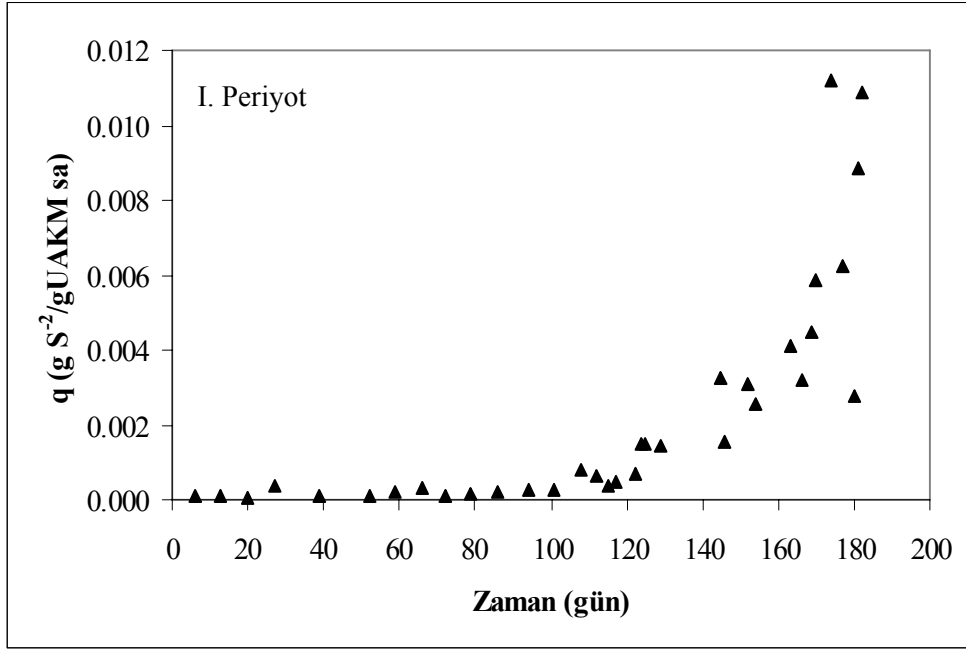
İkinci periyottaki hacimsel hız değerleri ise birinci periyot ile karşılaştırıldığında değerler oldukça yüksektir ve  $0.076 \text{ g S}^{-2}/\text{Lsa}$ ' e kadar çıkmıştır.

Şekil 6.4' de görüldüğü gibi çalışmanın birinci periyodunda spesifik oksidasyon hızı 182. günde aldığı  $0.011 \text{ g S}^{-2}/\text{gUAKMsa}$  değerine kadar sürekli artmıştır. Sürekli sistemlerde işletme şartlarını kontrol etmek zordur. Bu çalışmada ikinci periyotta sistem yüksek debide çalıştırıldığı için kullanılan pompalarda zaman zaman arızalar meydana gelmiş ve hatlarda oluşan tıkanmalar kaçaklara neden olmuştur. Bu periyotta UAKM konsantrasyonu sabit tutulmadığı için spesifik sülfür oksidasyon hızları salınım göstermiştir. Çalışmanın bu periyodunda maksimum spesifik oksidasyon hızı  $0.11 \text{ g S}^{-2}/\text{gUAKMsa}$ ' dir.

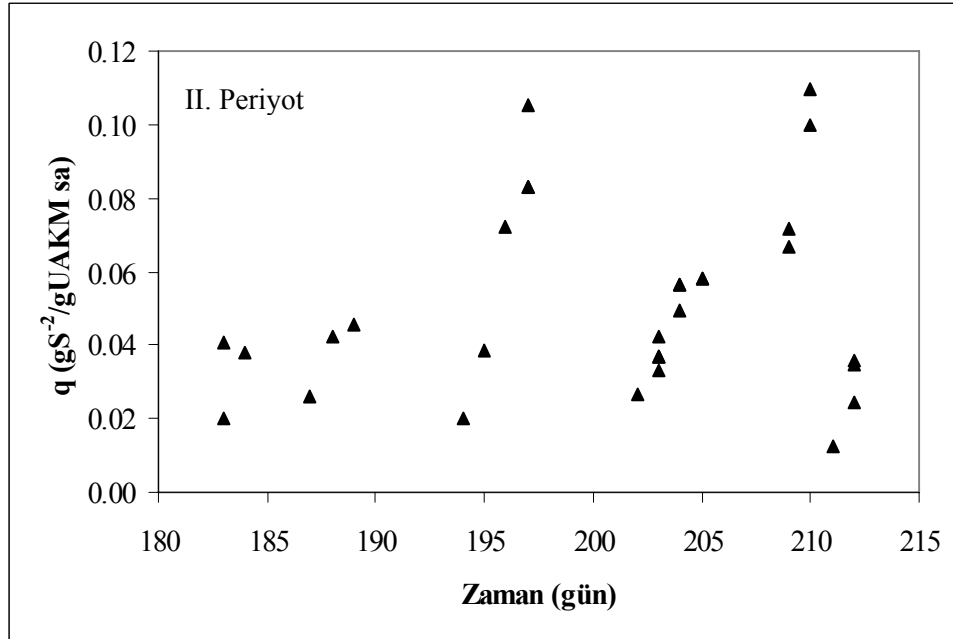
Nitrit ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda hacimsel hız ve spesifik sülfür oksidasyon hızı denklem (6.22) ve (6.23) kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışmanın tamamında elde edilen hacimsel hız değerleri Şekil (6.5)' de, spesifik oksidasyon hızı ise Şekil (6.6)' da ayrı ayrı verilmiştir. Hacimsel hız değerlerini 0-23., 26-64. ve 65-82. günler arasında olmak üzere üç ayrı kısımda incelemek mümkündür. Hesaplanan hacimsel hız değerleri sırasıyla birinci kısımda ortalama  $0.026 \text{ g S}^{-2}/\text{Lsa}$ , ikinci kısımda ortalama  $0.035 \text{ g S}^{-2}/\text{Lsa}$  ve üçüncü kısımda ise ortalama  $0.071 \text{ g S}^{-2}/\text{Lsa}$  olarak bulunmuştur. Çalışmanın tamamına bakıldığında ise maksimum hacimsel hız değeri  $0.082 \text{ g S}^{-2}/\text{Lsa}$ ' dir.

Diğer çalışmada olduğu gibi, nitrit ile yürütülen çalışmada da hesaplanan spesifik oksidasyon hızları reaktörde bulunan mikroorganizma popülasyonuna bağlı olarak çok farklı değerler almıştır (Şekil 6.6). Yüksek debi ile çalışılması sonucunda reaktörde bulunan mikroorganizma popülasyonunda meydana gelen salınım spesifik hız değerlerinin sürekli değişmesine neden olmuştur. Elektron alıcı olarak nitrat ile yürütülen çalışmada maksimum sülfür oksidasyon hızı  $0.11 \text{ g S}^{-2}/\text{gUAKMsa}$ ' e ulaşmasına karşın, nitritli çalışmada bu değer maksimum  $0.041 \text{ g S}^{-2}/\text{gUAKMsa}$ ' dir.

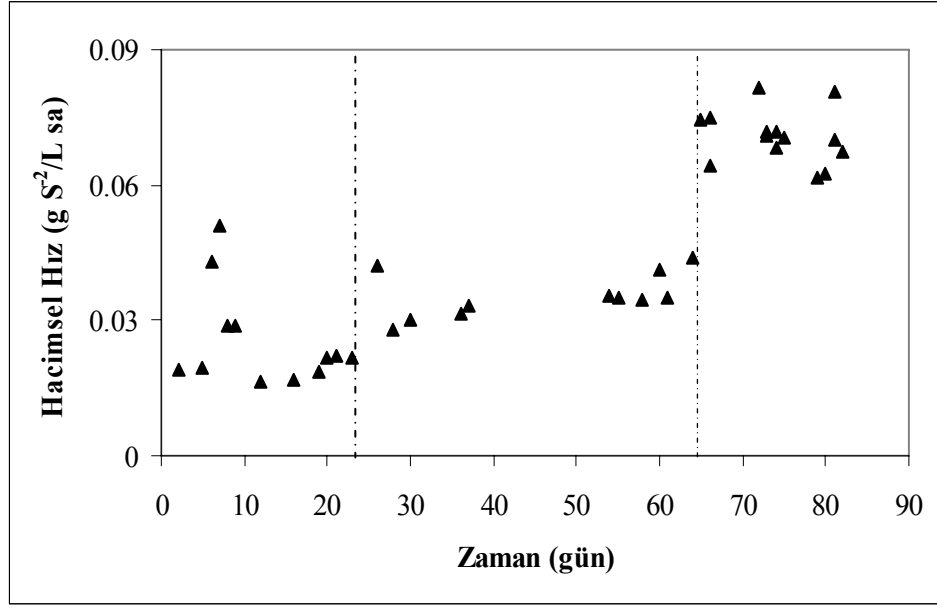
a)



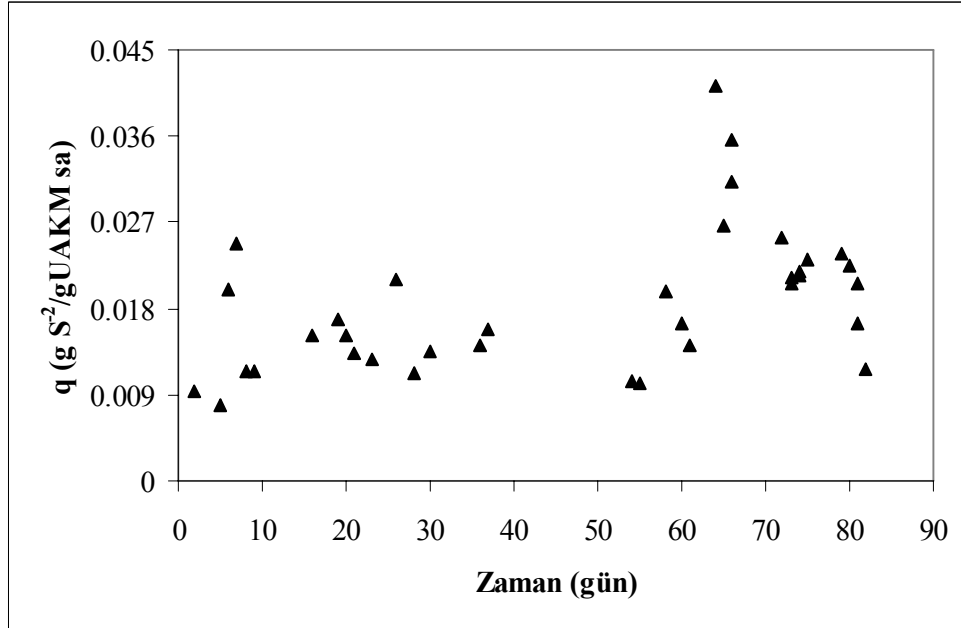
b)



Şekil 6.4: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan spesifik sülfür oksidasyon hız değerleri (g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa). a) I. Periyot b) II. Periyot



Şekil 6.5: Nitrit ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan hacimsel hız ( $\text{g S}^2/\text{Lsa}$ ) değerleri.



Şekil 6.6: Nitrat ile yürütülen çalışma sonucunda hesaplanan spesifik sülfür oksidasyon hız değerleri ( $\text{g S}^2/\text{gUAKMsa}$ ).

Tablo 6.7' de literatürde yapılan deneysel çalışmalarda ve bu çalışma sonucunda elde edilen hacimsel ve spesifik sülfür oksidasyon hızları verilmiştir. Elektron alıcı olarak kullanılan oksijen ve nitratın  $\Delta G$  değerleri birbirine çok yakın olduğu için hem

oksijen hem de nitrat için hesaplanan hız değerlerini aynı tabloda vermek uygun bir yaklaşımdır.

Tablo 6.7: Farklı çalışmalarda elde edilen spesifik oksidasyon hızlarının karşılaştırılması.

Kaynaklar	Elektron Alıcı	Hacimsel Hızlar (g S <sup>-2</sup> /Lsa)	Spesifik Oksidasyon Hızları (g S <sup>-2</sup> /gUAKMsa)
Buisman ve diğ. (1990)	Oksijen	0.240	-
Buisman ve diğ. (1991)	Oksijen	0.740	-
Nishimura ve Yoda (1997)	Oksijen	-	0.008
Kleerebezem ve Mendez (2002)	Nitrat	0.125	-
Barbosa ve diğ. (2002)	Oksijen	-	0.003-0.0034
Moon ve diğ. (2004)	Nitrat	2.416	-
Vaiopoulou ve diğ. (2005)	Nitrat	0.0194	-
Manconi ve diğ. (2006)	Nitrat	0.0063	-
Beristain-Cardosa ve diğ. (2006)	Nitrat	-	1.25
Yavuz ve diğ (2007)	Nitrat	1.975	0.047-0.22
Yavuz ve diğ (2007)	Oksijen	2.286	0.062-0.234
Mahmood ve diğ (2007a)	Nitrit	0.576	0.011
Jing ve diğ.(2007)	Nitrat	0.202	0.0029
Bu çalışmada	Nitrat	0.076	0.11
Bu çalışmada	Nitrit	0.082	0.041

Tablo 6.7' de görüldüğü gibi, bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen hacimsel ve spesifik sülfür oksidasyon hızları birbirinden farklı değerler almıştır. Bunun sebebi yürütülen her çalışmanın farklı deneysel şartlarda gerçekleştirilmesidir.

Tablo 6.7' den literatürde bulunan değerlere baktığımızda elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında hesaplanan hacimsel hız değerleri 0.0063-2.416 g S<sup>-2</sup>/Lsa; spesifik sülfür oksidasyon hızları 0.0029-1.25 g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa arasında farklı değerler almıştır. Bu çalışmada hesaplanan maksimum hacimsel hız değeri 0.076 g S<sup>-2</sup>/Lsa iken maksimum spesifik sülfür oksidasyon hızı 0.11 g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa' dir. Hesaplanan her iki değer de literatürde verilen değerler arasında kalmıştır.



Literatürde elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı çok az çalışma mevcuttur. Mahmood ve diğ. (2007a) yaptıkları deneysel çalışma sonucunda hacimsel hızı 0.576 g S<sup>-2</sup>/Lsa, spesifik sülfür oksidasyon hızını ise 0.011 g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa olarak bulmuşlardır. Bu çalışma sonucunda hesaplanan maksimum hacimsel hız değeri 0.082 g S<sup>-2</sup>/Lsa olup, bu değer literatürdeki değerden oldukça düşüktür. Fakat elde edilen 0.041 g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa' lik maksimum spesifik sülfür oksidasyon hızı Mahmood ve diğ. (2007a)' nin çalışmasındaki hız değerinden daha yüksektir.

## **BÖLÜM 7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER**

### **7.1. Değerlendirme**

Sülfür giderimi için çeşitli fizikokimyasal ve biyoteknolojik yöntemler geliştirilmiştir. Günümüzde fizikokimyasal yöntemlere bir alternatif olarak geliştirilen biyoteknolojik yöntemler daha çok tercih edilmektedir. Bir biyoteknolojik sülfür giderim yöntemi olan ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfürün daha az zararlı formlara (sülfat ve/veya tiyosülfat) veya elementel kükürte oksidasyonu oldukça cazip bir yöntemdir.

Bu çalışmada fermantasyon endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımı sonucunda oluşan hidrojen sülfür gazının ototrofik denitrifikasyon prosesi ile kontrolü incelenmiştir. Laboratuvar şartlarında yürütülen deneysel çalışmada; anoksik ortamda elektron verici olarak hidrojen sülfür, elektron alıcı olarak nitrat ve nitrit kullanılarak ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür giderimi araştırılmıştır. Ototrofik denitrifikasyon prosesi öncesinde gerçekleşen nitrifikasyon adımı amonyağın oksidasyonu sonucu ara ürün olarak nitritin oluşması ve denitrifikasyon sırasında elektron alıcı olarak nitritin kullanılması, ilave organik karbona gerek duyulmaması ve çamurun işlenmesini minimize eden düşük çamur oluşumu prosesin maliyetini oldukça düşürmektedir.

Elektron alıcı olarak kullanılan nitrat ile yürütülen çalışmada reaktörde ortalama % 35, nitrit ile yürütülen çalışmada ise ortalama %25 oranında KOİ giderimi gözlenmiştir. Bu giderim, ototrofik denitrifikasyon sırasında gerçekleşen sülfür giderimine karşılık gelmektedir. Giriş ve çıkış TOK konsantrasyonlarında değişim olmaması ise reaktördeki mikroorganizma popülasyonunun ototrofik olduğunu göstermektedir.

Ototrofik denitrifikasyon prosesi ile yürütülen reaktör sistemlerinde sıcaklık, pH, hidrolik bekletme süresi, giriş konsantrasyonu ve yükleme hızı gibi faktörler maksimum giderimin sağlandığı işletme şartlarını belirlemede kullanılan parametrelerdir (Jing ve diğ. 2007). Bu çalışmada proses performansını belirlemek için sülfür, nitrat ve nitrit giderim verimlerinden yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında mantolu ısıtıcı kullanılarak sıcaklık 30 °C' de sabit tutulmuş ve pH 7.2' de kontrol altına alınmıştır. Bu nedenle sıcaklık ve pH' ın giderim verimi üzerine etkisi belirlenmemiştir.

Nitrat ile yürütülen deneylerde hidrolik bekletme süresinin proses performansı üzerine etkisini belirlemek için HBS 146 saatten 2 saate kadar düşürülmüştür. Çalışmanın tamamında sülfür giderim verimi %90-100 arasındadır ve HBS' den etkilenmemiştir. Benzer şekilde nitrat giderim verimi ile HBS arasında da ilişki kurulamamıştır. Düşük hidrolik bekletme sürelerinde elde edilen yüksek giderim verimleri nitratın kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile sülfür oksidasyonunun kısa sürede gerçekleşen bir proses olduğunu kanıtlamaktadır.

Farklı yükleme hızlarında yüksek sülfür giderim verimi elde edilmesi giderim veriminin yükleme hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. Fakat özellikle ikinci periyotta yüksek yükleme hızlarında (1.409-2.004 kg/m<sup>3</sup>gün) sülfür kütle dengesine baktığımızda giderilen sülfürün tamamının sülfata dönüşmediği elementel kükürt gibi belirlenemeyen ara ürünlerin de oluştuğu görülmektedir.

Literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında bu çalışmada yüksek azot yükleme hızlarında çalışılmıştır. Düşük yükleme hızlarında %100' e varan NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi elde edilirken, yüksek yükleme hızlarında verim oldukça düşmüştür. İkinci periyotta, 2 saat' lik sabit hidrolik bekletme süresinde yükleme hızındaki düşüşe (5.216- 0.492 kg/m<sup>3</sup>gün) paralel olarak NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N giderim verimi 31%' den 98%' e kadar çıkmıştır.

Nitrat ile yürütülen çalışmada sistemde organik azot ve amonyak miktarlarında belirgin bir değişim olmaması sadece oksitlenebilir azot formlarının giderildiğini

göstermektedir. Toplam azot kütle dengesine bakıldığında ortalama %39 oranında azotun nitrat ve nitritin indirgenmesi sonucunda giderildiği görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sülfürün niceliksel olarak sülfata dönüşümü nitrat konsantrasyonunun stokiometrik ihtiyaca eşit veya daha fazla olması durumunda gerçekleşmiştir. Bunun tersine nitratın sınırlı olduğu şartlarda, sülfürün elementel kükürte kısmi oksidasyonu gerçekleşmektedir. Sınırlı sülfür konsantrasyonlarında ise ara ürün olarak nitrit birikimi görülmüştür.

Son yıllarda ototrofik denitrifikasyon prosesinde elektron alıcı olarak nitritin kullanımı alternatif bir yöntem olarak gösterilmektedir fakat literatürde bu konu ile ilgili detaylı bilgi bulunamamıştır. Denitrifikasyon öncesi amonyağın kısmi nitrifikasyonla nitrite kadar yükseltgenmesi sonucunda arıtma maliyetinin düşmesi bu prosesi avantajlı hale getirmiştir. Burada mikroorganizma popülasyonunun yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için elektron alıcı olarak nitrat yerine nitrit kullanılmıştır.

Nitrat ile yürütülen deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak daha düşük hidrolik bekletme süreleri ile işletilen reaktörde oldukça yüksek sülfür ve nitrit giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışmanın tamamında sülfür giderim veriminin % 80' in üzerinde olması, sülfür giderim veriminin hidrolik bekletme süresinden ve sülfür yükleme hızından bağımsız olduğunu kanıtlamaktadır. Nitrat ile yürütülen çalışmanın aksine çalışmanın bu kısmında daha düşük nitrit yükleme hızlarında çalışılmış (maksimum 2.541 kg/m<sup>3</sup>gün) ve %100' e yaklaşan nitrit giderim verimleri elde edilmiştir.

Reaktörde toplam azot giderim verimi ortalama %32 oranındadır. Bu çalışmada reaktörde organik azot ve amonyak miktarlarında belirgin bir değişim olmaması ve nitrat konsantrasyonunun ihmal edilebilecek seviyede kalması sadece oksitlenebilir azot formlarından nitritin giderildiği sonucunu desteklemektedir.

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/S<sup>-2</sup> molar yükleme oranı sülfür giderim verimini etkilememesine karşın, sülfürün denitrifikasyonu sonucu oluşan son ürünleri etkilemektedir. Özellikle bu

çalışmada ara ürün olarak elementel kükürt ya da son ürün olarak sülfat oluşumu sisteme giren  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranı ile yakından ilişkilidir. Bu çalışmada düşük  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  yükleme oranlarında (ortalama 0.6), nitritin sınırlı olduğu şartlarda reaktör içinde bulunan atıksuyun rengi tamamen sararmış ve ortamda atıksudan kaynaklanan yoğun bir koku oluşmuştur. Bu sonuç reaktör içinde sınırlı nitrit varlığında sülfür ve nitrit giderim verimleri oldukça yüksek olmasına karşın reaktörde kısmi denitrifikasyonun gerçekleştiğini ve sülfürün oksidasyonu sonucunda ara ürün olarak elementel kükürtün oluştuğunu görsel olarak da desteklemektedir. Ayrıca giriş ve çıkış akımlarında  $\text{SO}_4^{2-}$ -S konsantrasyon değerlerine baktığımızda işletme şartlarına bağlı olarak giderilen sülfüre karşı oluşan sülfat miktarının sürekli değiştiği ve özellikle 79. günden sonra sülfatın oluşmadığı söylenebilir.

$Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_3^-$ ) ve  $Y_{S/N}$  ( $\text{mol S}^{-2}/\text{mol NO}_2^-$ ) olarak tanımlanan ve deneysel olarak hesaplanan biyokütle verim değerleri giriş  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranlarının bir fonksiyonudur. Giriş  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranı 1.4' den yüksek olduğu zaman,  $Y_{S/N}$  son ürün olarak sülfatın oluştuğunu gösteren 0.77 değerini almıştır. Fakat  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  molar oranı bu değer altına düştüğünde, kısmi olarak elementel kükürt oluşumu ve buna paralel olarak  $Y_{S/N}$  değeri düşmüştür.

Aynı şekilde giriş  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranı 1.48' den yüksek olduğu zaman,  $Y_{S/N}$  ortalama 0.65 değerini almıştır. Bu da oluşan son ürünün sülfat olduğunu göstermektedir.  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar oranı azaltıldığında  $Y_{S/N}$  değeri artmıştır. Deneysel olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri ototrofik denitrifikasyon prosesi için termodinamik olarak hesaplanan  $Y_{S/N}$  değerleri ile uyumludur.

Sonuçlar hidrojen sülfürün uzaklaştırılmasında kemolitotrofik denitrifikasyon prosesinin uygulanabilirliğini göstermektedir. Giriş  $\text{NO}_3^-/\text{S}^{-2}$  ve  $\text{NO}_2^-/\text{S}^{-2}$  molar yükleme oranları sülfürün elementel kükürte veya sülfata oksidasyon kademesini belirlemede önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Nitrat ile yürütülen çalışmada matematiksel olarak hesaplanan maksimum hacimsel hız ve spesifik sülfür oksidasyon hız değerleri sırasıyla  $0.076 \text{ gS}^{-2}/\text{Lsa}$  ve  $0.11 \text{ gS}^{-2}/\text{gUAKMs}$  iken nitrit ile yürütülen çalışmada maksimum hacimsel hız  $0.082 \text{ g S}^{-2}/\text{L}$

ve spesifik sülfür oksidasyon hızı 0.041 g S<sup>-2</sup>/gUAKMsa' dir. Her iki çalışmada hesaplanan maksimum hacimsel hızlar birbirine yakın değerler olmasına karşın, nitrat ile yapılan çalışma sonucunda elde edilen maksimum spesifik sülfür oksidasyon hızı nitrit ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir.

Literatürde sürekli işletilen reaktörlerle yapılan çok az çalışma mevcuttur. Başarıyla tamamlanan bu deneysel çalışma literatüre önemli katkı sağlamıştır. Kesikli yapılmış çalışmalarla bu çalışmanın sonuçları kıyaslandığında farklı sülfür giderim hızları elde edilmiştir. Bu da reaktör işletme şartlarının ve reaktörde bulunan aktif mikroorganizma popülasyonunun proses hızı üzerine önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

## 7.2. Öneriler

Bu çalışmanın sonuçlarından elde edilen optimum proses şartları kullanılarak, biyogazdaki hidrojen sülfür atıksu ile yıkanmak suretiyle su fazına geçirilerek laboratuvar sonuçları arazi şartlarına uyarlanırsa literatüre önemli bir katkı sağlanacaktır.

Çalışmanın devamında ototrofik denitrifikasyon prosesinde elektron alıcı kaynağı olarak kullanılan nitrat ve nitrit iyonları reaktöre aynı anda verilerek mikroorganizmanın davranışı ve proses verimliliği incelenebilir.

Oksidasyonun elementel kükürt basamağında tutulması tercih edildiğinde, mikroorganizmanın reaktörde immobilize edilmesi suretiyle elementel kükürt sudan kolaylıkla ayrılabilir ve geri kazanılabilir.

Kullanılan aktif çamurun deney şartlarına adaptasyonu sonrası reaktörde sınırlı organik madde giderimi gözlenmesi reaktörde bulunan karışık kültürün ağırlıklı olarak *Thiobacillus denitrifican* olduğunu göstermektedir. Çalışmanın devamında çamurdaki ototrofik olduğunu düşündüğümüz mikroorganizmaların, seçici besiyerlerine ekimleri yapılarak bu mikroorganizmaların tür tayinine gidilebilir.

Ayrıca kontrollü çamur yaşında reaktör işletilerek, çamurun zenginleştirilmesi ile ototrofik denitrifiye mikroorganizmaların işlevselliği daha aktif hale getirilebilir.

Farklı reaktör tipleri kullanılarak çalışmanın tekrar edilmesi ve optimum reaktör tipinin belirlenmesi önerilir.

Anoksik şartlarda sürekli işletilen reaktör ile elde edilen optimum işletme şartları kullanılarak kesikli yürütülen deneysel çalışmalar ile reaksiyon kinetiği belirlenerek bu konuya yönelik modelleme çalışmaları için veri tabanı oluşturulabilir.

## KAYNAKLAR

Aslan Ş. ve Türkman A., “İçme Sularında Biyolojik Denitrifikasyon Yöntemiyle Nitrat Gideriminde Ortam Koşullarının Etkisi”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5, 1, 17-25, (2003).

APHA, AWWA, “Standart Methods for the Examination of Water and Wastewaters”, 21<sup>th</sup> Edition, **American Public Health Association Publication**, Washington, D.C., (2005).

Barbosa, V.L., Buergess, J.E., Darke, K., Stuetz R.M., “Activated Sludge Biotreatment of Sulphurous Waste Emissions”, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1, 345-362, (2002).

Beristain-Cardoso R., Sierra-Alvarez R., Rowlette P., Flores E.R., Gomez J., Field J.A., “Sulfide Oxidation under Chemolithoautotrophic Denitrifying Conditions”, *Biotechnology and Bioengineering*, 95, 1148-1157, (2006).

Beristain-Cardoso R., Texier A.C., Razo-Flores E., Sierra-Alvarez R., Field J.A., Gomez J., “Simultaneous Sulfide and Acetate Oxidation under Denitrifying Conditions Using an Inverse Fluidized Bed Reactor”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, DOI: 10.1002/jctb.1921 (2008).

Buisman C., IJspeert P., Janssen A. and Lettinga G., “Kinetic of Chemical and Biological Sulphide Oxidation in Aqueous Solutions”, *Water Research*, 24, 5, 667 671, (1990).

Buisman, C.J.N., Ijspeert, P., Hof, A., Janssen, A.J.H., Hagen, R., Lettinga, G., “Kinetic Parameters of Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen”, *Biotechnology and Bioengineering*, 38, 813-820, (1991).

Campos J.L., Garrido-Fernandez J.M., Mendez R., Lema J.M., “Nitrification at High Ammonia Loading Rates in an Activated Sludge Unit”, *Bioresource Technology*, 68, 141-148, (1999).

Campos J.L., Carvalho S., Portela R., Mosquera-Corral A., Mendez R., “Kinetics of Denitrification Using Sulphur Compounds: Effects of S/N Ratio, Endogenous and Exogenous Compounds”, *Bioresource Technology*, 99, 1293-1299, (2008).

Çiftçi T., “Full-Scale Treatment Experiences on the Yeast Industry Waste Waters at Pakmaya”. *The International Conference on Baker's Yeast*, İstanbul, 21-24 May (1992).

Çiftçi T. and Öztürk İ., “Anaerobic Treatment of the High Strength Wastes from the Yeast Industry”, *Water Science and Technology*, 28, 2, 199-209, (1993).



Dağaşan L., “Fermentasyon Endüstrisi Atıksularının Arıtımı”. *Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008*, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 1082-1085, Kocaeli, 14-17 Mayıs (2008).

Darbi A., Viraraghavan T., Butler R., Corkal D., “Batch Studies on Nitrate Removal from Potable Water”, *Water SA*, 28, 3, 319-322, (2002).

Flere J.M. and Zhang T.C., “Sulfur-Based Autotrophic Denitrification Pond Systems for in-situ Remediation of Nitrate-Contaminated Surface Water”, *Water Science and Technology*, 38, 1, 15-22, (1998).

Flere J.M. and Zhang T.C., “Nitrate Removal with Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes”, *Journal of Environmental Engineering*, 8, 125, 721-729, (1999).

Gu J.D., Koenig A., Fan Y., “Removal of High  $\text{NO}_3^-$  Concentrations in Saline Water through Autotrophic Denitrification by the Bacterium *Thiobacillus Denitrificans* Strain MP”, *Water Science and Technology*, 49, 5-6, 105-112, (2004).

Heijnen JJ. and Van Dijken JP. In Search of Thermodynamic Description of Biomass Yields for the Chemotrophic Growth of Microorganisms. *Biotech. Bioeng.*, 39, 833-858, 1(999).

Jing C., Zheng P., Mahmood Q., “Effect of Sulfide to Nitrate Ratios on the Simultaneous Anaerobic Sulfide and Nitrate Removal”, *Bioresource Technology*, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.053, (2007).

Kawaharazuka T., Yatagai A., Masujima H., “Denitrification of Underdrainage by Granulated Sulfur-Limestone Mixture”, *Journal of Agricultural Science*, 46, 1, 7-12, (2001).

Kim I.S. and Son J.H., “Impact of COD/N/S Ratio on Denitrification by the Mixed Cultures of Sulfate Reducing Bacteria and Sulfur Denitrifying Bacteria”, *Water Science and Technology*, 42, 3-4, 69-76, (2000).

Kimura K., Nakamura M., Watanabe Y., “Nitrate Removal by a Combination of Elemental Sulfur-Based Denitrification and Membrane Filtration”, *Water Research*, 36, 1758-1766, (2002).

Kleerebezem R. and Mendez R., “Autotrophic Denitrification for Combined Hydrogen Sulfide Removal from Biogas and Post-Denitrification”, *Water Science and Technology*, 45, 10, 349-356, (2002).

Koenig A. and Liu L.H., “Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulphur Packed-Bed Reactor”, *Water Research*, 35, 8, 1969-1978, (2001).

Koenig A. and Liu L.H., “Use of Limestone for pH Control in Autotrophic Denitrification: Continuous Flow Experiments in Pilot-Scale Packed Bed Reactor”, *Journal of Biotechnology*, 99, 161-171, (2002).

Koenig, A., Zhang T., Liu L-H., Fang H.H.P., “Microbial Community and Biochemistry Process in Autosulfurotrophic Denitrifying Biofilm, *Chemosphere*, 58, 1041-1047, (2005).

Lampe D.G. and Zhang T.C., “Evaluation of Sulfur-Based Autotrophic Denitrification”. *Proceedings of the HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*, 444-458, Albuquerque, NM, 21-23 May (1996).

Lee D.-U., Lee I.-S., Choi Y.-D., Bae J.-H., “Effect of External Carbon Source and Empty Bed Contact Time on Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification”, *Process Biochemistry*, 36, 1215-1224, (2001).

Littleton H.X., Daigger G.T., Strom P.F., Cowan R.M., “Evaluation of Autotrophic Denitrification, Heterotrophic Denitrification and PAOs in Full Scale Simultaneous Biological Nutrient Removal Systems”, *Water Science and Technology*, 46,1-2, 305-312, (2002).

Liu L.H. and Koenig A., “Use of limestone for pH Control in Autotrophic Denitrification: Batch Experiments”, *Process Biochemistry*, 37, 885-893, (2002).

Mahmood Q., Zheng P., Cai J., Wu D., Hu B., Li J., “Anoxic Sulfide Biooxidation Using Nitrite as Electron Acceptor”, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1-2, 249-256, (2007a).

Mahmood Q., Zheng P., Cai J., Wu D., Hu B., Islam E., Azim M.R., “Comparison of Anoxic Sulfide Biooxidation Using Nitrate/Nitrite as Electron Acceptor”, *Environmental Progress*, 26, 2, 169-177, (2007b).

Mahmood Q., Zheng P., Hayat Y., Islam E., Wu D., Ren-Cun J., “Effect of pH on Anoxic Sulfide Oxidizing Reactor Performance”, *Bioresource Technology*, 99, 3291-3296, (2008).

Manconi I., Carucci Lens P., Rossetti S., “Simultaneous Biological Removal of Sulfide and Nitrate by Autotrophic Denitrification in an Activated Sludge System”, *Water Science and Technology*, 53, 12, 91-99, (2006).

Manconi I., Carucci A., Lens P., “Combined Removal of Sulfur Compounds and Nitrate by Autotrophic Denitrification in Bioaugmented Activated Sludge System”, *Biotechnology and Bioengineering*, 98, 3, 551-560, (2007).

Metcalf and Eddy, “Wastewater Engineering, Treatment and Reuse”, Fourth edition, *Mc Graw-Hill Companies*, (2003).

Moon H.S., Ahn K.H., Lee S., Nam K., Kim J.Y., “Use of Autotrophic Sulfur-Oxidizers to Remove Nitrate from Bank Filtrate in a Permeable Reactive Barrier System”, *Environmental Pollution*, 129, 499-507, (2004).

Moon H.-S., Chang S.W., Nam K., Choe J., Kim J.Y., “Effect of Reactive Media Compositiyon and Co-Contaminant on Sulfur Based Autotrophic Denitrification”, *Environmental Pollution*, 144, 802-807, (2006).

Nishimura S. and Yoda M., “Removal of Hydrogen Sulfide from an Anaerobic Biogas Using a Bio-Scrubber”, *Water Science and Technology*, 36, 3449-3456, (1997).

Oh S.E., Yoo Y.B., Young J.C., Kim I.S., “Effect of Organics on Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification Under Mixotrophic Conditions”, *Journal of Biotechnology*, 92, 1-8, (2001).

Orhon D. and Artan N., “Modelling of Activated Sludge Systems”, *Lancaster, PA, Technomic*, (1994).

Öztürk İ., Timur H., Koşkan U., “Atıksu Arıtımının Esasları; Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü”, Cilt II, 243-254, <http://www.cevreorman.gov.tr>, (Ziyaret Tarihi: 12.Nisan.2005).

Perez R., Gali A., Dosta J., Mata-Alvarez J., “Biological Nitrogen Removal (BNR) Using Sulfides for Autotrophic Denitrification in a Sequencing Batch Reactor (SBR) to Treat Reject Water”, *American Chemical Society*, DOI: 10.1021/ie061496h, (2007).

Reyes-Avia J., Razo-Flores E., Gomez J., “Simultaneous Biological Removal of Nitrogen, Carbon and Sulfur by Denitrification”. *Water Reseachr*, 38, 3313-3321, (2004).

Rijn van J., Tal Y., Schreier H.J., “Denitrification in Recirculating Systems: Theory and Applications”. *Aquacultural Engineering*, 34, 364-376, (2006).

Ritmann B.E. and Mc Carty P.L. “Environmental Biotechnology: Principles And Applications”, International edition, *McGraw Hill Higher Education*, 132-145, (2001).

Rocca C.D., Belgiorno V., Meriç S. “An Hetetrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) Approach for Nitrate Removal from Drinking Water”, *Process Biochemistry*, 41, 1022-1028, (2006).

Rocca C.D., Belgiorno V., Meriç S. “Overview of *in-situ* Applicable Nitrate Removal Processes”, *Desalination*, 204, 46-62, (2007).

Ruiz G., Jeison D., Rubilar O., Ciudad G., Chamy R., “Nitrification-Denitrification via Nitrite Accumulation for Nitrogen Removal from Wastewaters”. *Bioresource Technology*, 97, 330-335, (2006).

Sengupte S. and Ergas S., “Autotrophic Biological Denitrification with Elementel Sulfur or Hydrogen for Complete Removal of Nitrate-Nitrogen from a Septic System

Wastewater”. *The NOAA/UNH Cooperative Institute for Coastal and Estuarine Environmental Technology (CICEET), A Final Report*, 1-6, (2006).

Sierra-Alvarez R., Beristain-Cardosa R., Salazar M., Gomez J., Razo-Flores E., Field J.A., “Chemolithotrophic Denitrification with Elemental Sulfur for Groundwater Treatment”. *Water Research*, 41, 1253-1262, (2007).

Soares M.I.M., “Denitrification of Groundwater with Elemental Sulfur”. *Water Research*, 36, 1392-1395, (2002).

Speece R.E., “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters”, *Archae Press*, 287-296, (1996).

Tanaka Y., Ytagai A., Masujima H., Waki M., Yokoyama H., “Autotrophic Denitrification and Chemical Phosphate Removal of Agro-industrial Wastewater by Filtration with Granular Medium”. *Bioresource Technology*, 98, 787-791, (2007).

Türker M., “Hidrojen Sülfür İçeren Gazların Arıtılması-1: Fizikokimyasal Yöntemler”, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 10, 1, 15-26, (2000a).

Türker M., “Hidrojen Sülfür İçeren Gazların Arıtılması-2: Biyoteknolojik Yöntemler”, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 10, 1, 27-44, (2000b).

Türker M., “Anaerobik Biyoteknoloji: Türkiye ve Dünya’ daki Eğilimler.” *2. Ulusal Çevre Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, 228-236, Ankara, 22-24 Ekim (2003).

Vaiopoulou E., Melidis P., Aivasidis A., “Sulfide Removal in Wastewater from Petrochemical Industries by Autotrophic Denitrification”. *Water Research*, 39, 4101-4109, (2005).

van der Hoek J.P., Kappelhof J.W.N.M., Hijnen W.A.M., “Biological Nitrate Removal from Groundwater by Sulfur/Limestone Denitrification”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 197-200, (1992).

Wang H. and Qu J., “Combined Bioelectrochemical and Sulfur Autotrophic Denitrification for Drinking Water Treatment”, *Water Research*, 37, 3767-3775, (2003).

WHO, Guidelines for Drinking-Water Quality, Third edition, Volume:1, *Recommendations. World Health Organization*, Geneva, (2004).

Yavuz B., Türker M., Engin G.Ö., “Autotrophic Removal of Sulphide from Industrial Wastewaters Using Oxygen and Nitrate as Electron Acceptors”, *Environmental Engineering Science.*, 24, 4, 457-470. (2007).

Zeng H. and Zhang T.C., “Evaluation of Kinetic Parameters of a Sulfur–Limestone Autotrophic Denitrification Biofilm Process”. *Water Research*, 39, 4941-4952, (2005).

Zhang T.C. and Lampe D.G. "Sulfur: Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Water: Batch Experiments". *Water Science and Technology*, 33, 3, 599-608, (1999).

Zhang T.C., "Development of Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Groundwater in Small Communities". *Midwest Technology Assistance Center (MTAC), Final Report*, 1-43, (2004).

## **EKLER**

### **Ek-A. Analiz Yöntemleri**

Bu çalışma kapsamında yürütülen analizler Standart Metodlar (AWWA, 2005)' a uygun olarak yapılmış ve bu analiz yöntemleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

#### **1. Askıda Katı Madde (AKM) Analizi**

Süzülmüş numune eldesinde, AKM ve UAKM parametrelerinin belirlenmesinde 0.45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıtları kullanılmıştır.

Su numunelerinin standart cam elyafı filtre kağıdından süzülmesi ve filtre kağıdının kurutulması sonucu elde edilen kalıntılar, toplam askı maddeleri veya askıda katı madde olarak adlandırılır.

#### **Ölçüm esasları**

AKM analizleri, Standart Metodlar (AWWA, 2005)' de verilen 2540 D nolu metoda uygun olarak yapılmıştır.

Askıda katı madde miktarı, gravimetrik tayin esasına dayanan bir yöntem ile belirlenir. Su numunesinin askıda katı madde miktarı, standart cam elyafı filtre kağıdı üzerinde kalan kısmın, 103-105 °C' de 1 saat kurutulması ve desikatörde soğutulup tartılması suretiyle tayin edilir.

#### **Deneyin yürütülüşü**

Filtre kağıdı, filtre aparatı üzerine yerleştirilir. Filtre kağıdı, vakum uygulanarak 3 kez 20' şer mL distile suyla yıkanır. Yıkanan filtre kağıdı, etüvde 103-105 °C' de bir

saat kurutulur. Kurutulan filtre kağıdı, havadaki nemden etkilenmemesi ve soğuması için desikatörde 30 dakika bekletilir. Sabit tartıma gelmiş olan filtre kağıdı, dikkatli bir şekilde desikatörden alınarak tartılır.

İyice karıştırılan numuneden mezür ile 100 mL veya daha fazlası alınır. Numune hacmi, kurutma işlemi sonunda en az 10 mg kalıntı bırakacak şekilde ayarlanır. Alınan numune, mezürün kenarlarına bulaşmamasına dikkat edilerek, sabit tartıma gelmiş filtre kağıdından, vakum uygulanan AKM düzeneği yardımıyla süzülür.

Filtre kağıdı, bir pens yardımıyla aparattan dikkatle alınarak bir alüminyum tartı kabına konur. Etüvde 103-105 °C’ de bir saat süreyle kurutulur. Desikatörde soğutulur ve tartılır. Etüvde kurutma, desikatörde soğutma ve tartma işlemleri, ardışık iki tartım arasında fark kalmayana ya da ağırlık kaybı 5 mg’ dan az olana kadar tekrarlanır.

### **Deney sonucunun hesaplanması**

$$\text{AKM (mg/L)} = \frac{(A - B)}{\text{NumuneHacmi(mL)}} \times 1000$$

A: Filtre kağıdı + kuru kalıntı ağırlığı (mg)

B: Filtre kağıdının darası (mg)

## **2. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Analizi**

### **Ölçüm esasları**

UAKM analizleri, Standart Metodlar (AWWA, 2005)’ de verilen 2540 E nolu metoda uygun olarak yapılmıştır.

Askıda katı madde (105<sup>0</sup>C’ de) için elde edilen filtre kalıntısı 550 ± 50 °C’ deki kül fırınında sabit ağırlığa gelmesi için yarım saat süreyle yakılır. Uçucu katıların

yanmasıyla oluşan ağırlık kaybı sonunda geriye kalan katı; inorganik toplam, çözülmüş madde ve askıdaki katıları temsil eder.

### **Girişimler ve giderilmeleri**

Kurutma sırasında uçucu maddelerin kaybolmasıyla uçucu katılarda negatif hata oluşabilir. Yüksek konsantrasyonda inorganik askıda katı madde varlığında, düşük konsantrasyonda organik askıda katı maddenin tayini dikkate değer hatalar oluşturabilir. Bu gibi durumlarda şüpheli uçucu bileşikler Toplam Organik Karbon, BOİ, KOİ gibi diğer testlerle tayin edilir.

### **Deneyin yürütülüşü**

Askıda katı madde (105 °C) için elde edilen filtre kalıntısı 550 ± 50 °C'de sabit tartıma getirilmiş ve ağırlığı alınmış bir kapsül içinde 550 ± 50 °C'deki kül fırınında yakılır. Fırın, numuneyi koymadan önce ısıtılmış olmalıdır. Genellikle 30 dakikalık yakma gerekir.

Kapsül desikatöre çok sıcakken konmamalıdır. Isının büyük bir kısmı harcanana kadar havada soğutulur, daha sonra kuru atmosferde son soğutma için desikatöre alınır.

Kapsül denge sıcaklığına gelir gelmez tartılır. Bu işlemlere; yakma, soğutma, desikatöre alma ve tartma işlemleri için sabit bir ağırlık elde edilene veya ağırlıktaki kayıp 0.5 mg' dan az olana kadar devam edilir.

### **Deney sonucunun hesaplanması**

$$\text{Organik (uçucu) katılar (mg/L)} = \frac{(A - B)}{\text{Numune Hacmi (mL)}} \times 1000$$

A: 550 °C' den önceki kalıntı + kapsülün tartımı (mg)



B: 550 °C' den sonraki kalıntı + kapsülün tartımı (mg)

$$\text{İnorganik katılar (mg/L)} = \frac{(B - C)}{\text{Numune Hacmi (mL)}} \times 1000$$

B: 550 °C' den sonraki kalıntı + kapsülün tartımı (mg)

C: Kapsülün tartımı (mg)

### 3. Amonyak Azotu Analizi

Amonyak azotu, suda pH' a bağlı olarak çözülmüş formda amonyum iyonuna dönüşür. Amonyak azotu tayininde; ölçüm yöntemi, konsantrasyona ve girişimlere bağlı olarak seçilir. Bu çalışmada, distilasyon-titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem 5 mg/L NH<sub>3</sub>-N konsantrasyonlarının üstünde kullanılır.

#### Ölçüm esasları

Amonyak Azotu analizleri, Standart Metodlar (AWWA, 2005)' de verilen 4500 NH<sub>3</sub> B nolu "Ön Destilasyon Metodu" na uygun olarak yapılmıştır.

Distilasyon işlemi amonyağın girişim yapan birçok maddeden ayrılmasını sağlar. Distilasyonda, buhar faz yoğunlaştırılarak borik asit çözeltisi içinde toplanır. Bu çözelti daha sonra kuvvetli bir asit ile titre edilerek amonyak azotu tayini yapılır.

#### Kullanılan çözeltiler

a) Sodyum tiyosülfat çözeltisi: 3.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O suda çözülür ve 1L'ye tamamlanır. Bu çözelti haftalık olarak hazırlanır. 500 mL numunede 1mg/L bakiye kloru gidermek için bu çözeltilerden 1 mL ilave etmek yeterlidir.

b) 6 N NaOH çözeltisi: 240 g NaOH suda çözülür ve 1L'ye seyreltilir.

c) Borik asit çözeltisi: 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi bir miktar suda çözülür ve 1L' ye tamamlanır.

d) Borat tampon çözeltisi: 88 mL 0.1 N NaOH, 500 mL yaklaşık 0.025 M sodyum tetraborat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) çözeltisine (9.5 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10 H<sub>2</sub>O /L) ilave edilir ve 1L' ye seyreltilir.

e) Karışık indikatör çözeltisi: 2000 mg metil kırmızısı indikatörü, 100 mL %95' lik etil veya isopropil alkolde çözülür. 100 mg metilen mavisi 50 mL %95' lik etil veya isopropil alkolde çözülür. Her iki çözelti birleştirilir. Aylık olarak hazırlanır.

### **Deneyin yürütülüşü**

50 mL kloru giderilmiş numune alınır ve distile su ile 500 mL' ye tamamlanır. 25 mL borat tamponu ilave edildikten sonra 6N NaOH ve bir pH metre kullanılarak pH 9.5' e getirilir. pH' sı ayarlanmış numune, yaklaşık 15 dakika (bu süre numunenin amonyak içeriğine ve destilasyonda kullanılan miktara göre değişir) buhar destilasyonuna tabi tutulur. Soğutucu çıkış ucu absorbant çözeltinin içinde kalacak şekilde ve 6-10 mL/dak' lık bir hızla destilasyon yapılır. Destilat, borik asit çözeltisi içinde toplanır. Borik asit içerisine absorblanan amonyak azotu ise 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilerek belirlenir.

Numuneye uygulanan işlemler şahit olarak distile su kullanılarak tekrarlanır.

### **Deney sonucunun hesaplanması**

1 mL 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 280 µg N' ye tekabül eder. Titrasyonda sarf edilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarından amonyak azotu derişimi aşağıdaki denklem yardımı ile bulunabilir.

$$\text{mg NH}_3\text{-N/L} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{Numune Hacmi (mL)}}$$

A: Numunenin titrasyonunda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi (mL)

B: Şahit için kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi (mL)

#### 4. Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) Analizi

Sularda bulunan başlıca azot türleri; amonyak azotu (NH<sub>3</sub>-N), nitrat azotu (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N), nitrit azotu (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) ve organik azottur. Düşük veya yüksek miktarda organik azot içeren numunelere makro-kjeldahl metodu uygulanarak organik azot bulunur. Kjeldahl azotu, organik azot ve amonyak azotunun toplamıdır.

#### Ölçüm esasları

TKN analizleri, Standart Metodlar (AWWA, 2005)' de verilen 4500 N<sub>org</sub> B nolu "Makro Kjeldahl Metodu" na uygun olarak yapılmıştır.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CuSO<sub>4</sub> katalisti varlığında, bazı organik maddelerin amino azotu, amonyuma dönüşür. Baz ilavesinden sonra amonyak alkali ortamdan ayrılır ve destile edilerek, sülfürik asit veya borik asit içerisine absorbe olur. Amonyak ise; kolorimetrik olarak, amonyak seçici elektrodu kullanılarak veya titrimetrik yol ile belirlenebilir.

#### Kullanılan çözeltiler

a) Parçalama çözeltisi: 134 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 7.3 g CuSO<sub>4</sub>, yaklaşık 800 ml su içinde çözülür. 134 mL konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilir. 1 L' ye distile su ile tamamlanır. Karıştırılır, kristallenmesini önlemek için 20 °C' nin altında tutulur.

b) Sodyum tiyosülfat çözeltisi: 3.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O suda çözülür ve 1L' ye tamamlanır. Bu çözelti haftalık olarak hazırlanır. 500 mL numunede 1mg/L bakiye kloru gidermek için bu çözeltden 1 mL ilave etmek yeterlidir.

c) 6 N NaOH çözeltisi: 240 g NaOH suda çözülür ve 1L' ye seyreltilir.

d) Borik asit çözeltisi: 20 g  $H_3BO_3$  çözeltisi bir miktar suda çözülür ve 1L' ye tamamlanır.

e) Borat tampon çözeltisi: 88 mL 0.1 N NaOH, 500 mL yaklaşık 0.025 M sodyum tetraborat ( $Na_2B_4O_7$ ) çözeltisine (9.5 g  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  /L) ilave edilir ve 1L' ye seyreltilir.

f) Karışık indikatör çözeltisi: 2000 mg metil kırmızısı indikatörü, 100 mL %95' lik etil veya isopropil alkolde çözülür. 100 mg metilen mavisi 50 mL %95' lik etil veya isopropil alkolde çözülür. Her iki çözelti birleştirilir. Aylık olarak hazırlanır.

### **Deneyin yürütülüşü**

Kjeldahl balonuna alınan 50 mL numune üzerine 10 mL parçalama çözeltisi, 20 mL derişik  $H_2SO_4$  ilave edilip, 375-385 °C' de, beyaz  $SO_3$  dumanları çıkıncaya kadar ısıtılır. Parçalama işlemi uygulanan numune berrak veya açık sarı olduktan sonra 30 dakika daha kaynatılır. Parçalama işlemi yaklaşık olarak 2-2.5 saattir. Parçalanan numune oda sıcaklığına kadar soğutulur ve kjeldahl balonu yıkatılarak numune 100 mL' ye tamamlanır. 100 mL' ye tamamlanmış numuneden 20-50 mL alınıp, borat tampon çözeltisi ilave edilir. 6 N NaOH ile pH yaklaşık 11' in üzerine çıkartılır. pH' ı 11' in üzerine getirilen numune buhar destilasyonuna tabi tutulur. Destilat 50 mL indikatörlü borik asit çözeltisi içinde tutulur. Destilasyon işleminde, soğutucu ucunun borik asit seviyesinin altında kalacak biçimde ayarlanmasına ve destilasyon hızının 6-10 mL/dak arasında tutulmasına dikkat edilmelidir.

Yapılan çalışmada, parçalanmış ve 100 mL' ye tamamlanmış numunenin 20 mL' si için destilasyon süresi 15 dakika olarak uygun bulunmuştur.

Borik asit içerisinde tutulan amonyak, standart 0.02 N  $H_2SO_4$  titrasyon çözeltisi ile açık leylak rengine kadar titre edilerek tayin edilmiştir.

1 mL 0.02 N  $H_2SO_4$ , 280  $\mu g$  N' ye tekabül eder.

## Deney sonucunun hesaplanması

$$\text{TKN (mg/L)} = \frac{(100 \times A)}{50} \times 50$$

A : Destilatın 0.02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titrasyonu sonucu bulunan NH<sub>3</sub>-N değeri (mg/L)

100 : Numunenin digestion işleminden sonra tamamlandığı son hacim (mL)

50 : Parçalanmış numunenin destilasyonda kullanılan kısmı (mL)

50 : Başlangıçta kullanılan numune hacmi (mL).

## 5. Alkalinite Tayini

Bir suyun alkalinitesi; o suyun kuvvetli bir asidi, belirtilen bir pH değerine kadar nötralize edebilme kapasitesidir. Ölçülen değer, saptamada kullanılan pH' nın son noktası ile önemli ölçüde değişebilir.

### Ölçüm esasları

Alkalinite analizi, Standart Metodlar (AWWA, 2005)' de verilen 2320 B nolu "Titrasyon Metodu" na uygun olarak yapılmıştır.

Numunede bulunan asidin dissosiyasyonu (iyonlaşması) veya bir tuzun hidrolizi sonucunda oluşmuş hidroksil iyonları, standart bir asit ile titrasyon yolu ile nötralize edilir. Alkalinite, kullanılan son nokta pH'sına bağlı olarak tanımlanır. Titrasyon; oda sıcaklığında, kalibre edilmiş bir pH metre veya renk indikatörleri ile gerçekleştirilmelidir.

### Kullanılan çözeltiler

a) 0.1 N standart H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi: 28 mL konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir pipet ile alınarak daha önceden balon jöjeye konmuş distile su üzerine ilave edilerek 1L' ye tamamlanır.

b) 0.02 N standart H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi: 200 mL 0.1 N standart asit 1000 mL' ye seyreltilir. 15 mL 0.05 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak titrasyon yapılmak suretiyle

standardize edilir. Hazırlanan bu 0.02 N asit çözeltisinin 1 mL' si 1 mg CaCO<sub>3</sub>' a eşdeğerdir.

c) 0.05 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi: 3-5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etüvde 250 °C'de 4 saat kurutulur ve desikatörde soğutulur. Bu maddeden 2.5 g tartılır. Tartılan miktar 1 litrelik balon jodede distile suda çözülür ve litreye tamamlanır. Bu çözelti en fazla bir hafta dayanıklıdır.

d) Metil oranj indikatör çözeltisi: 500 mg metil oranj 1 L distile suda çözülür. pH 3.7 son noktasını belirlemek için kullanılır.

e) Fenol fitalein indikatör çözeltisi: 5 g fenolftalein, 500 mL %95' lik etil veya izopropil alkolde çözülür, distile su ile 1L' ye tamamlanır. pH 8.3 son noktasını belirlemek için kullanılır.

### **Deneyin yürütülüşü**

Numune hacmi 20 mL veya daha fazla titrasyon çözeltisi harcanacak şekilde seçilir. Numunenin sıcaklığı oda sıcaklığına getirilir. Eğer serbest klor varsa 1 damla 0.1 M sodyum tiyosülfat çözeltisi ilave edilir. 5 damla indikatör çözeltisi konularak beyaz bir zemin üzerinde dönüm noktasını gösteren kararlı renk değişimine kadar, standart asit çözeltisi ile titrasyon yapılır.

### **Deney sonucunun hesaplanması**

$$\text{Toplam Alkalinite (mg CaCO}_3 \text{ /L cinsinden)} = \frac{A \times N \times 50000}{\text{mL Numune Hacmi}}$$

A: Kullanılan asit miktarı (mL)

N: Kullanılan asidin normalitesi (N)

## 6. Sülfür (S<sup>-2</sup>) Analizi

Sülfür genellikle yeraltı sularında özellikle termal sularda sık rastlanan bir iyondur. Atıksuda yaygın olarak organik maddelerin bozunması ile açığa çıkmasına rağmen, bazen de sülfatın bakteriyolojik olarak indirgenmesi sonucunda oluşmaktadır. Atıksudaki sülfür belirgin kötü kokusu nedeniyle kolaylıkla tanınabilir. Temiz suda limit sülfür konsantrasyonu 0.025-0.25 µg arasındadır. Sülfür çok zehirli olmakla birlikte, metallerle direkt veya indirekt olarak etkileşmesi ile biyolojik oksitlenme sonucunda sülfürik asite dönüşerek kanal duvarlarında korozyona neden olur. Analitik bakımdan sülfür 4 kategoride incelenebilir:

a) Toplam Sülfür: Çözünmüş H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> ve askıda madde içinde asitte çözünebilir metal sülfürleri içerir. pH=12 %0.5' den daha daha az çözünmüş sülfür ihmal edilebilir. Ayrıca bakır ve gümüş sülfür de çok az çözündüklerinden bilinen birçok sülfür tayinine cevap vermezler. Bunların ihmal edilmeleri de çok büyük hatalara neden olmaz.

b) Çözünmüş Sülfür: Askıda katıların flokülasyon ve çöktürme ile uzaklaştırılmasından geriye kalan sülfürdür.

c) Asitli Ortamda Uçucu Sülfid: FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> içeren amorf demir monosülfid ve diğer metallerin amorf monosülfidleri.

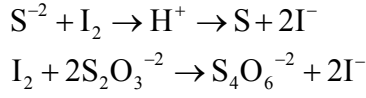
d) İyonlaşmayan Hidrojen Sülfür: Çözünmüş sülfür konsantrasyonu, numune pH' ı ve H<sub>2</sub>S'in iyonlaşma sabitinden yararlanılarak hesaplanılabilir.

### Ölçüm esasları

S<sup>-2</sup> analizleri, Standart Metodlar (AWWA, 2005)' de verilen 4500-S<sup>-2</sup> F nolu "İyodometrik Metod" a uygun olarak yapılmıştır.

Sülfür analizinde genellikle kalitatif bir testin yapılması oldukça uygundur. Bu testlerin içinde en yaygın olarak kullanılan, antimon testidir. Yaklaşık 200 mL

numune alınarak 0.5 mL potasyum-antimon tartaratin doygun çözeltisi ve 0.5 mL 6 N HCl eklenir. Eğer numunede 0.5 mg/L' den fazla sülfür varsa sarı renkli antimon sülfür gözlenmelidir. Kantitatif olarak sülfür tayininde iyodometrik, kolorimetrik ve potansiyometrik yöntemler uygulanabilir. Ayrıca bu metod metilen-blue kolorimetrik metodunun standardizasyonu için ve kuyulardan ve memba sularından yeni alınmış numunelerin analizinde de kullanılır. Metilen-blue yöntemi ise 20 mg/L' den daha yüksek sülfür konsantrasyonları için uygundur. İyodometrik yöntemde asidik çözeltide iyodun fazlası ile sülfür reaksiyona girer ve artan iyot, nişastanın indikatörlüğü altında sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.



Metodun dedeksiyon limiti 0.5 mg/L'dir. İyot çözeltisinin normalitesi, zamanla değişebileceğinden numune ile eşit hacimdeki saf suya karşı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisi ile titrasyon yapılarak her deneyden önce yeniden belirlenmelidir.

### **Numunenin korunması ve girişimler**

Numuneler alınırken şişenin içinde hava boşluğu kalmamasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde sülfür kimyasal oksitlenme ve uçuculuk özelliği nedeni ile önemli bir miktarda kayba uğrar. Ayrıca toplam sülfür analizi için numune kabına numune alınmadan önce 100 mL numune için 4 damla olacak şekilde 2 N çinko asetat veya kadmiyum asetat ilave edilmelidir. Analiz bekletilmeden mümkün olduğunca çabuk yapılmalıdır. Eğer hemen analiz yapılmayacaksa NaOH>9 yapılarak +4 °C' de saklanmalıdır.

Bütün inorganik veya organik indirgen maddeler iyot ile tepkime verirler. Fakat bunların birçoğu süzme ile ve çökeleğin yıkanması ile elimine edilebilir. Fe<sup>+3</sup> iyonlarının giderilmesi için titrasyon sırasında 400 g/L' lik KF çözeltisinden (iyot çözeltisi eklenmeden önce) 1 mL eklenir. ZnS şeklinde çöktürülerek sülfid, tiyosülfat, iyodat ve birçok diğer çözünebilir maddelerin girişimleri engellenebilir (ferro siyanür girişimi dışında).



İyodometrik metoddaki güçlüklerden birisi de iyotla reaksiyona giren katı ya da çözünmüş çeşitli organik bileşikler, tiyosülfat, sülfid içeren indirgen maddelerin yaptığı girişimlerdir. Bu girişimlerin yok edilmesi için, 100 mL numuneye 4 damla çinko asetat çözeltisi ve 2 damla 6 N NaOH çözeltisi eklenir. Ağzı hava kabarcığı kalmayacak şekilde kapatılıp, şişe alt-üst edilerek çalkalanır. İyodometrik metod için daha fazla uygun miktarda numune alınıp çinko asetat ve NaOH miktarları arttırılarak çökeğin daha hızlı çökmesi sağlanabilir. NaOH miktarı pH' ı 9 yapmaya yetecek kadar olmalıdır. 30 dakika çökeğin çökmesi için beklenir. Bu şekilde temizlenmiş numune daha karardır ve analiz için birkaç saat bekleyebilir. Bununla birlikte eğer numunede çok fazla demir varsa oksitlenme yine de çok hızlı olur. Oluşan çökelek cam elyaf filtre kağıdından süzülerek titrasyona hemen geçilmelidir.

### **Kullanılan çözeltiler**

- a) Hidroklorik asit çözeltisi (6 N): 600 mL HCl saf su ile 1 L' ye tamamlanır.
- b) Standart iyot çözeltisi (0,025 N): 20-25 g KI bir miktar saf su ile çözülür ve 3.2 g iyot eklenir. İyot çözüldükten sonra saf su ile 1 litreye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti 0.025 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisine karşı nişasta indikatörlüğünde standardize edilir. Çözelti koyu renkli şişede, karanlıkta ve serin yerde saklanmalıdır.
- c) Standart Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi (0.025 N): 6.205 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O kaynatılmış soğutulmuş saf suda çözülür. 1.5 mL 6 N NaOH veya 0.4 g katı NaOH eklenerek 1 L' ye tamamlanır. Standart bi-iyodat çözeltisiyle ayarlanır. Çözelti koyu renkli şişede saklanır.
- d) Standart Potasyum Bi-İyodat Çözeltisi (0.0021 M): 0.8124 g KH(IO<sub>3</sub>) bir miktar saf suda çözülerek 1 L' ye tamamlanır.
- e) Standart Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması: 2 g (iyodatsız) KI 100-150 mL saf suya ilave edilir. 1 mL 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 20 mL potasyum bi-iyodat çözeltisi eklenir. 200 mL' ye seyreltilerek serbest iyot tiyosülfat ile titre edilir. Dönüm noktasına doğru (soluk saman rengi olduğu zaman) nişasta indikatör çözeltisi

eklenir. Sodyum tiyosülfat 0.025 M ise 20 mL harcanması gerekir, değilse çözeltinin molaritesi faktör ile çarpılır.

f) Nişasta Çözeltisi: 2 g çözünebilir nişasta 100 mL sıcak saf suda çözülür. Koruma amacıyla 0.2 g salisilik asit eklenir.

g) Çinko Asetat Çözeltisi (2 N): 220 g  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  870 mL saf suda çözülür.

h) Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisi (6N): 24 g NaOH saf suda çözülerek 100 mL' ye tamamlanır.

### **Deneyin yürütülüşü**

500 mL hacmindeki erlene tahmin edilen sülfür miktarından fazla olacak miktarda (10 ya da 20 mL) iyot pipetle alınır. Gerekirse hacim 20 mL' ye saf su ile tamamlanır. 2 mL 6 N HCl çözeltisi eklenir. Daha sonra erlene iyice çalkalanarak 200 mL numune pipetin ucu çözelti yüzeyinin altında olacak şekilde boşaltılır. Eğer iyodun rengi kaybolursa kalıcı renk oluşana kadar belirli hacimde iyot çözeltisi eklenmeye devam edilir.

Daha sonra  $Na_2S_2O_3$  çözeltisi ile titre edilir. Dönüm noktasına doğru birkaç damla nişasta indikatör çözeltisi eklenerek mavi renk kaybolana kadar  $Na_2S_2O_3$  çözeltisi ile titrasyona devam edilir.

Eğer sülfür çinko asetat ile çöktürülmüşse ve çinko sülfür çökeleği süzülerek ayrılmışsa, çökelek orijinal numune şişesine 100 mL saf su ilavesi ile alınır. İyot ve 6 N HCl çözeltisi eklendikten sonra titre edilir.

### **Deney sonucunun hesaplanması**

Bu titrasyona 1 ml 0.025 N iyot çözeltisi 0.4 mg  $S^{2-}$  ile reaksiyona girer. Buna göre;

$$S^{-2}(\text{mg/L}) = \frac{(A \times B) - (C \times D) \times 16000}{\text{mL numune}}$$

A: İyot çözeltisinin hacmi

B: İyot çözeltisinin normalitesi

C: Harcanan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin hacmi

D:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin normalitesi

## Ek-B. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Analizlerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Ek-B' de verilmiştir.

HCl

Na<sub>2</sub>S

KNO<sub>3</sub>

NaNO<sub>2</sub>

NaHCO<sub>3</sub>

NaOH

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Metil kırmızısı indikatörü

Metilen mavisi indikatörü

Etil alkol

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

CuSO<sub>4</sub>

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Metil oranj indikatörü

KI

İyot

Nişasta

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

KH(IO<sub>3</sub>)

## **Ek-C. Kullanılan Ekipmanlar**

Sürekli karışimli tank reaktör

Peristaltik pompa

Mettler Toledo marka (HA265-S7/120) pH elektrodu

Juloba F25 sirkilatörü

Sartorius AKM seti

Millipore AP40 filtre kağıdı

Heraus marka etüv

Carbolite CW-F1200 kül fırını

Desikatör

Heraeus Sepatech Omnifuge 2.0 RS marka santrifüj

OLYMPUS BX50 IMATEC görüntü analiz sistemi

Ionics marka 1555B modeli karbon tayin cihazı

CADAS 30 spektrofotometre

Sartorius marka hassas terazi

Buchi marka yakma ünitesi

Buchi marka destilasyon ünitesi

RQflex refraktometre (Merck)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1975 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk ve orta öğrenimini TED Kayseri Koleji'nde, lise öğrenimini ise Sakarya Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında girdiği, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 1999 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Daha sonra bir yıl süreyle Boğaziçi Üniversitesi'nde İngilizce Hazırlık eğitimi aldı. 2001-2003 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2001 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.