

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK AMONYUM KONSANTRASYONUNA SAHİP ATIKSULARIN YARI SÜREKLİ İŞLETİLEN BİYOLOJİK REAKTÖRLERDE NİTRİFİKASYONU

Meltem TEMEL

Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ulusoy BALI

Bu çalışmanın amacı, katı alıkonma süresi, başlangıç amonyum azotu konsantrasyonu, reaksiyon süresi, besleme stratejisi ve bazı ağır metallerin (bakır, nikel ve kadmiyum) yüksek amonyum konsantrasyonuna sahip sentetik bir atıksuyun 4 L hacminde yarı sürekli beslemeli işletilen laboratuvar ölçekli biyolojik bir reaktörde nitrifikasyonu üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar, 500mg/L başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunda, 16 saatlik sabit bir reaksiyon süresi için doldurma süresinin 1 saatten 16 saate çıkarılmasıyla amonyum azotu giderme veriminin de %76'dan %85,4'e arttığını göstermiştir. SRT'nin 10 günden 40 güne arttırılmasıyla amonyum azotu giderme verimi %62,4'den >%99,9'a kadar yükselmiştir. SRT'nin 30günlük değeri için bu verim %99,3 olmakla birlikte çıkış suyunda 84mg/L nitrit azotu ölçülmüştür. Böyle yüksek bir amonyum azotu giderme veriminin (>%99,9) eldesi için gerekli reaksiyon süresi 20 saat olarak bulunmuştur. Reaksiyon süresinin 8 saate düşürülmesiyle amonyum azotu giderme verimi de %49,8'e düşmüştür. SRT'nin 40 gün ve reaksiyon süresinin 20 saat olması durumunda 600 mg/L başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunda da nitrit birikimi olmaksızın tam nitrifikasyon mümkün olmuştur. 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonu, amonyum azotu giderme veriminin %32'lere kadar düşmesine sebep olmuştur.

Başlangıç bakır konsantrasyonunun sıfırdan 1 mg/L'ye artırılmasıyla amonyum azotu giderme verimi de %99,8'den %20,4'e düşmüştür. 1 mg/L başlangıç kadmiyum ve nikel konsantrasyonlarında elde edilen verimler ise sırasıyla %87,6 ve %52,4'dür. Çalışılan metal konsantrasyonları arasında, amonyum azotu giderme veriminde önemli azalmalar sırasıyla 0,2, 0,2 ve 1 mg/L bakır, nikel ve kadmiyum konsantrasyonlarında başlamıştır. Bununla beraber, nitrit birikimi, çalışılan bütün metallerin daha düşük konsantrasyonlarında başlamıştır. Metaller inhibisyon etkileri baz alınarak yüksekten düşüğe doğru sıralandığında Cu>Ni>Cd şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yarı sürekli beslemeli işletim, yüksek amonyum konsantrasyonu, nitrifikasyon, katı alıkonma süresi, reaksiyon süresi, bakır, nikel, kadmiyum

SUMMARY

M. Sc. Thesis

NITRIFICATION OF HIGH-STRENGTH AMMONIUM WASTEWATERS BY FED-BATCH OPERATED BIOLOGICAL REACTORS

Meltem TEMEL

**Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ulusoy BALI

The aim of this study is to investigate the effects of solids retention time, reaction time, initial ammonium nitrogen concentration, feeding strategy and some heavy metals (copper, nickel and cadmium) on nitrification of a synthetic high-strength ammonium wastewater in a 4 L fed-batch operated lab-scale biological reactor.

The experimental results have shown that the ammonium nitrogen removal efficiency, for an initial concentration of 500mg/L, increased from 76% to 85.4% when the filling time was increased from 1 to 16h for a fixed reaction time of 16h. The ammonium nitrogen removal efficiency increased from 62.4% up to >99.9% when the SRT was increased from 10 to 40 days. Although the efficiency was 99.3% for a SRT value of 30days, 84mg/L nitrite nitrogen was measured in the effluent. The required reaction time for such a high ammonium nitrogen removal efficiency (>99.9%) was found to be 20 hours. The ammonium nitrogen removal efficiency decreased to 49.8% when the reaction time was decreased to 8 hours. Complete nitrification of 600 mg/l ammonium nitrogen without any nitrite accumulation was also possible at a SRT of 40 days and reaction time of 20 hours. The ammonium nitrogen removal efficiency decreased to as low as 32% for an initial concentration of 1000 mg/L.

The ammonium nitrogen removal efficiency decreased from 99.8% to as low as 20.4% when the initial copper concentration was increased from 0 to 1 mg/L. The corresponding efficiencies obtained at 1 mg/L initial cadmium and nickel concentrations were 87.6% and 52.4% respectively. Among the metal concentrations studied, significant decreases in ammonium nitrogen removal efficiency started at 0.2, 0.2 and 1 mg/L copper nickel and cadmium concentrations respectively. However, nitrite accumulation started at lower concentrations of all metals studied. When metals were ranked based on their inhibitory effect from high to low, it was found to be Cu>Ni>Cd.

Keywords: Fed-batch operation, high ammonium concentration, nitrification, solids retention time, reaction time, copper, nickel, cadmium.

1.GİRİŞ

Günümüzde, atıksulardan sadece karbonlu bileşiklerin uzaklaştırılmasının yeterli olmadığı görülmektedir. Özellikle azotun alıcı ortam ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri anlaşıldıktan sonra, azotlu bileşiklerin de atıksulardan giderilmesi önem kazanmıştır (Coşkuner, 2004). Amonyakın alıcı ortamlarda balıklar üzerindeki toksik etkisi, çözülmüş oksijen konsantrasyonunda meydana getireceği azalma ve ötrofikasyona neden olması, nitratin mavi bebek hastalığına neden olması gibi birçok etken artık arıtma tesislerine azot giderme ünitelerinin de ilavesini gerekli kılmaktadır. Ayrıca, arıtma tesislerinde çamurun hacminin azaltılması ve problem yaratmayacak ürünlere çevrilmesi için (anaerobik çürüme, susuzlaştırma, kurutma, sıkıştırma gibi) belirli proseslerden geçmesi esnasında yüksek miktarlarda amonyak içeren süpernatant sıvısı oluşmaktadır ve bu sıvı genellikle arıtma tesisinin başına geri devrettirilir. Geri devrettirilen bu sıvı arıtma tesisi üzerinde önemli etkiler yaratabilir (Grulouis ve diğ., 1993). Bu yüzden evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardan, alıcı ortamlara verilmeden önce karbonlu bileşiklerin yanında azotlu bileşiklerin de giderilmesi veya belirli standartlara indirgenmesi, alıcı ortamın korunması açısından oldukça önemlidir. Özellikle proteince zengin işlenmiş ürünler üreten birçok sanayinin (balık konservesi fabrikaları, mezbahalar, maya sanayi, yapay gübre, hayvancılık tesisleri, koklaştırma tesisleri, nitroselüloz ve tekstil fabrikaları) atıksularının arıtıldığı klasik arıtma tesislerinin çıkış sularında amonyak konsantrasyonları yüksek çıkmaktadır (Campos, 1999).

Atıksulardan amonyum giderimi amacıyla fiziksel ve kimyasal çeşitli arıtma teknolojileri (hava ile sıyırma, iyon değişimi, kırılma noktası klorlaması) kullanılıyorsa da bu arıtma teknolojilerinin kimisinin ekonomik olmaması kimisinin ise kirleticiyi yok etmekten çok sadece bir fazdan başka bir faza taşınması biyolojik arıtma (nitrifikasyon-denitrifikasyon) alternatifini ön plana çıkarmaktadır. Biyolojik nütrient giderimi, hem evsel hem de endüstriyel atıksu arıtımında, giderek yaygınlaşmaktadır ve gün geçtikçe biyolojik arıtma sistemleri en çok kullanılan sistemler haline gelmiştir (Wang, 2000). Biyolojik arıtmanın daha çok tercih edilmesinin sebebi, hem daha ucuz olması hem de istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna sebebiyet vermemesidir (Rostron, 2000). Biyolojik arıtma sistemleri de birkaç gruba ayrılmaktadır. Aktif çamur, azot ve organik bileşiklerinin arıtımında kullanılan en genel biyolojik proseslerden biridir (Campos, 1999). Ayrıca, aktif çamur prosesi, 500 mg/L NH₃-N gibi yüksek miktarlarda amonyak içeren atıksularda %90 civarında giderim verimi sağlayabilmektedir (Arceivala, 2002). Aktif çamur prosesinin yarı sürekli olarak işletilmesi özellikle atıksu toksik madde içeriyor ise ve yüksek konsantrasyonlardaki besinin giderimi esnasında verimi artırıcı rol oynamaktadır.

Bu çalışma kapsamında, yüksek amonyum konsantrasyonuna sahip sentetik bir atıksuyun yarı sürekli işletilen bir aktif çamur sisteminde nitrifikasyonu ve süreçte etkili parametrelerin incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. ATIKSULARDA BULUNAN AZOT BİLEŞİKLERİ

Azot, karbonlu organik maddelerin biyolojik artımı sonucu üretilen biyokütlenin önemli bir bileşenidir. Bütün biyolojik atıksu arıtma sistemlerinde oluşan çamurların bünyesinde belli miktar azot bulunur. Organik azot, birçok atıksu içerisinde bulunabilen ve bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilen partiküler bileşendir. Evsel atıklarda proteinler, üre ve ürik asit en önemli azot bileşikleridir (Karslıoğlu,2004).

Azot yüklerinin en önemli kısmını evsel atıksu tesislerinin çıkış suyu oluşturmaktadır. Bu tesislere gelen ham atıksu kuru havada 40-80 g.N/m³ azot içermektedir (Hiscock, 1991). Bu azotun yaklaşık %50-80' i amonyum azotu olup, %20-40'ı organik azot (üre ve protein şeklinde) ve küçük bir kısmı da nitrit ve nitratın oluşmaktadır. İleri arıtım uygulanmaksızın klasik arıtım süreçlerinde toplam azotun yaklaşık % 10-30'luk kısmı giderilebilir (Tchobanoglous, 1991). Evsel atıksular ülkemizde su ortamına çoğunlukla doğrudan verilir. Evsel atıksuyun kişi başına azot katkısı 8-15 g/gün'dür (Büyükgüngör, 1998).

Evsel atıksuların yanı sıra ticari işletmeler ve endüstriler de noktasal azot yükü kaynaklarını oluşturmaktadır. Endüstriyel tesislerden de imalat türüne bağlı olarak çok miktarda azot su ortamına verilmektedir. Endüstriyel atıksular başlangıçta nitrit ve nitrat içermeyebilir, fakat atıksulardaki mevcut amonyak varlığıyla nitrifikasyon reaksiyonları sonucu nitrit ve nitrat iyonlarına dönüşebilirler (Karakuş, 2001). Endüstriyel atıksularda mevcut azot bileşikleri daha ziyade karbona bağlı olup proteinler, aminler, nitroso bileşikleri, azotlu aromatik/alifatik bileşikler, nitrat, nitrit ve amonyum tuzlarından ibarettir (Günay ve diğ., 1998). Azot yükü veren endüstriler arasında gübre, selüloz, tekstil, gıda, deri, bira, endüstrileri ile mezbahaneler sayılabilir. Bazı endüstriyel tesislerin azot yükleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

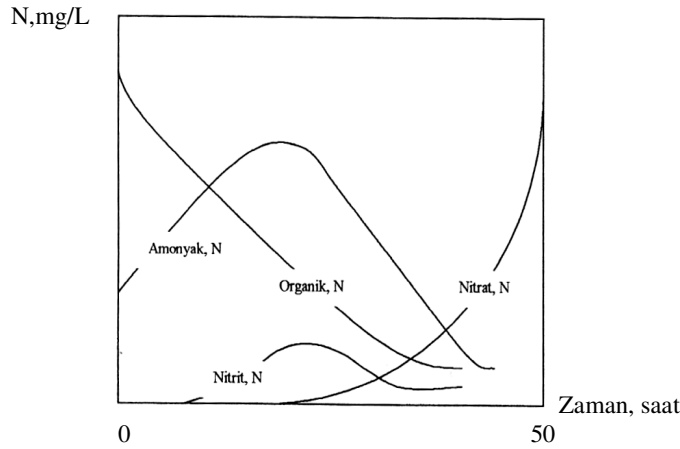
Çizelge 2.1. Bazı endüstrilerin azot yükleri (Büyükgüngör, 1998)

Endüstri Tipi	Azot Konsantrasyonu (mg/L)
Mezbaha	400-1500
Süt Fabrikası	18- 160
Kağıt Fabrikası	23
Tekstil Fabrikası.	7-159
Patates Nişasta Fabrikası	588
Şeker Fabrikası	
a-) Yıkama Suyu	21-70
b-) Presleme Suyu	28-712
Hayvan Yetiştiriciliği	1000-3000

2.1. Azot Kaynakları ve Formları

Akarsulardaki azotun %60'ı biyolojik çevrimden ve doğal taşınımından, %40'ı ise insanlar tarafından üretilen atıklardan gelmektedir. Topraktaki azot bileşiklerinin kaynağı gübreler ve toprakta bulunan organik maddelerin mineralleşmesidir. Bu bileşikler topraktan kolaylıkla yıkanarak suya geçmekte, böylece tarımsal deşarj suyu önemli miktarda azot bileşikleri içermektedir. Yoğun tarımsal faaliyetin olduğu yerlerde azotun %70' i bu kesimden, geri kalanı da atıksulardan gelmektedir (Karşlıoğlu,2004).

Azot doğada çok çeşitli formlarda ve yaygın olarak bulunan bir elementtir. Soluduğumuz atmosferin %79'u moleküler azot halindedir. Şekil.2.1'de de görüldüğü gibi havada olduğu kadar su ortamında da çok çeşitli bileşimlerde bulunabilen azotun yüzey suları ile atıksularda rastlanılan en yaygın formları organik, nitrit, nitrat ve amonyak azotu olarak sıralanabilir (Karakuş, 2001).



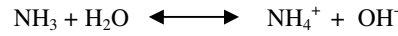
Şekil 2.1. Azot formları (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

2.2. Azot Döngüsü

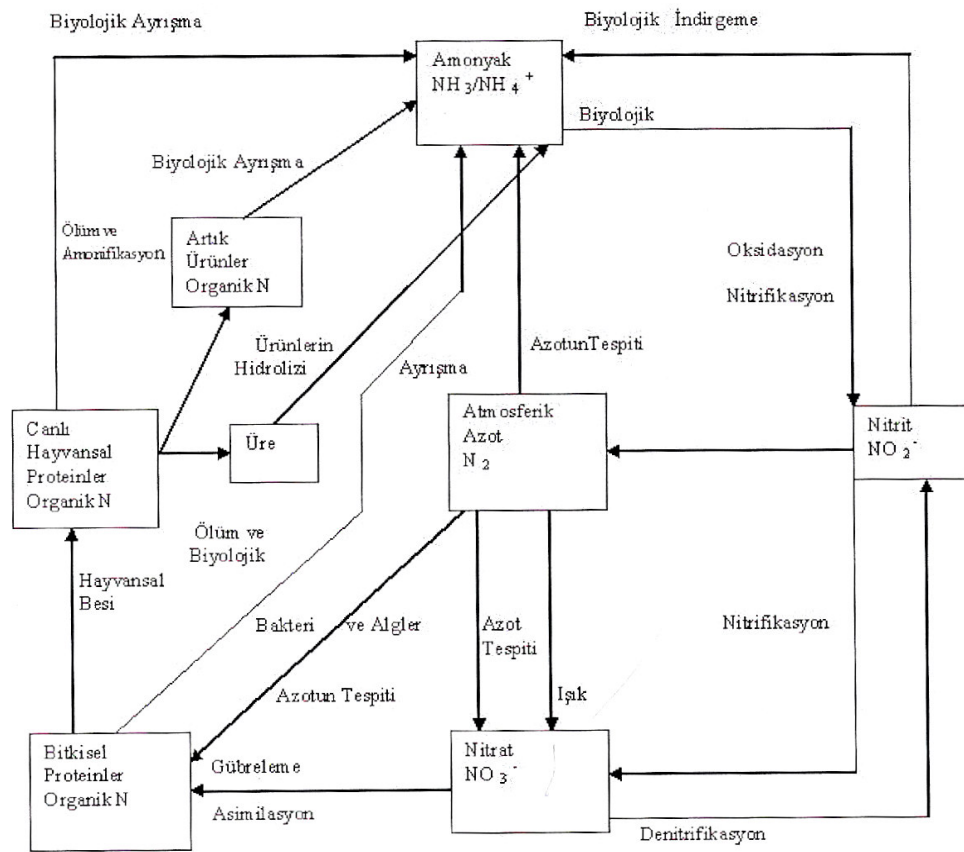
Biyolojik kütleler için gerekli bir madde olan azotun formları ve dönüşümleri arasındaki ilişkiler Şekil 2.2.'de gösterilen doğal bir döngü ile temsil edilmektedir. Bu döngüdeki en önemli aşamalar, moleküler azotun bağlanması, amonyaklaşma (aminifikasyon), nitrifikasyon ve denitrifikasyondur (McCarty ve diğ. 1967). Nitrat azotunun ortama hakim olması, atıksuların oksijen bakımından stabil hale geldiğini gösterir. Bununla beraber nitratlar, alg ve diğ er su bitkileri tarafından bitkisel proteinlerinin oluşumu için kullanılabilir. Bunları da hayvanlar tüketerek, hayvansal proteinlerin bünyesine geçerler. Ölü bitki ve hayvan proteinlerinin bakteriler tarafından ayrıştırılması, tekrar amonyağı meydana getirerek devre kapatılmış olur. Amonyumlu gübrelerdeki NH_3 azotu direk olarak bitkisel protein haline dönüşür. Bitkilerin ölümünden ve çürümesinden sonra da tekrar amonyak meydana gelir. Atmosferdeki azot, şimşek vs. gibi atmosfer hadiseleri ve azot tespit eden bakteri ve algler vasıtasıyla su ve toprak ortamına geçer. Ayrıca suni gübre imali

ve fabrikalardaki kimyasal işlemler sırasında da atmosfer azotu nitratlara ve amonyağa dönüştür (Muslu, 1994).

Sulu eriyiklerde azot, pH derecesine göre, ya amonyum iyonu, ya da amonyak şeklinde bulunur.



pH ≥ 7 ise, denge sola doğru bozulur. pH < 7 ise amonyum iyonları ortama hakim olur (Kuzyaka, 2005).

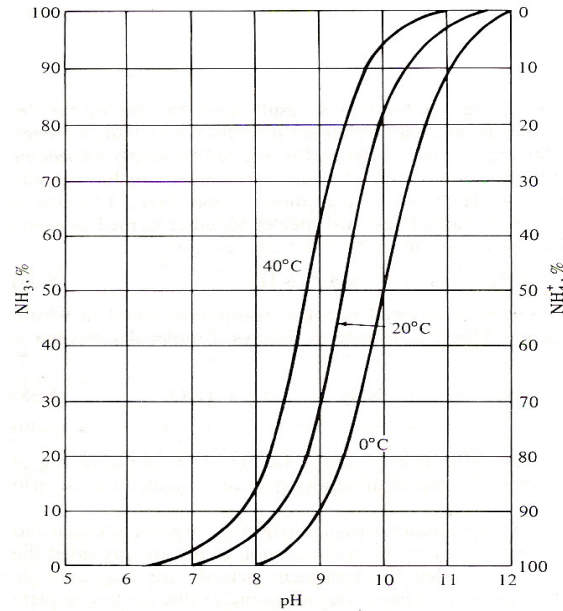


Şekil 2.2. Azot döngüsü (McCarty ve diğ., 1967).

3. AZOT BİLEŞİKLERİNİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Yüzeysel sulara veya yeraltı sularında çeşitli azot bileşiklerinin aşırı miktarda birikmesi, çevreye ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkiler yapar. Azotlu bileşiklerin indirgenmiş formları önemli miktarda oksijen ihtiyacı duymakta ve alıcı ortamlardaki çözünmüş oksijen dengelerini bozmaktadır (Coşkuner, 2004). Bu yüzden su kirliliği alanındaki en önemli sorunlardan biri, nehirlerin, göllerin veya haliç gibi akıntının az olduğu yerlerde çok miktarda besi maddesi ile yüklenmeleri nedeniyle ortaya çıkan ve aşırı miktarda canlı büyümesi (alg patlaması) olarak tanımlanan ötrofikasyondur. Ötrofikasyon, bulanıklığa ve çözünmüş oksijen eksikliğine neden olur ki bu da su flora ve faunası üzerine olumsuz yönde etki eder (USEPA, 1993). Ayrıca oksijensiz kalan bu ortamlarda anaerobik şartlar hakim olur ve anaerobik parçalanma sonucu oluşan çeşitli gazlar (CH_4 , H_2S vb.) bu suların kötü kokmasına sebep olurlar.

Araştırmalar serbest amonyağın (NH_3) amonyum iyonundan (NH_4^+) daha fazla zehirlilik etkisi olduğunu göstermektedir (Çelebi, 1995). Amonyakın çok düşük konsantrasyonları bile ($\sim 0,2$ mg/L) balık ve sucul yaşamın diğer formları için toksiktir (Haralombous ve diğ., 1992). Amonyak ile amonyum iyonu arasındaki ilişki pH'ya bağlıdır. Bu ilişki Şekil 3.1.'de gösterilmektedir (Rittmann ve McCarty, 2003). 8,5'ten büyük pH değerlerinde amonyak yüzdesi ve buna bağlı olarak toksisite hızlı bir şekilde artar. Böylece, özellikle küçük debili akarsularda yaz aylarında ve alkali ortamlarda amonyak içeren atıksuların suda yaşayan canlılar için zararlı olacağı söylenebilir (Pereira ve Santos, 1992).



Şekil 3.1. pH ve sıcaklığın amonyak ve amonyum iyonu dağılımı üzerine etkisi (Rittmann ve McCarty, 2003)

Ayrıca amonyak, metallerin ve yapı malzemelerinin korozyonunu artırıcı bir etkiye de sahiptir ve hidroklorik asitle reaksiyona girerek hipoklorite kıyasla daha az etkili dezenfektan olan kloraminleri oluşturur. Bu sebeple amonyak atıksu sisteminin son basamağında düşük seviyede bulunan organik maddelerin arıtılması ve zararlı mikroorganizmaların yok edilmesi amacıyla yapılan klorlamanın etkisini azaltmaktadır (Demirci, 2003).

Amonyak içeren sular direkt olarak alıcı ortama deşarj edilirse amonyak nitrata oksitlenerek alıcı ortamda oksijen kullanımına neden olur. Eğer amonyak deşarj edilmeden önce nitrata oksitlenirse bu oksijen kullanımına engel olunabilir. Bu sayede atıksularda bulunan amonyağın sebep olduğu diğer zararlı etkiler de ortadan kalkmış olur (Kınlı, 1987).

Derin deniz deşarjı yapılacaksa toplam azot konsantrasyonunun miktarının en fazla 40 mg/L olması gerekmektedir (Demirci, 2003).

4. ATIKSULARDAN AZOT GİDERİM YÖNTEMLERİ

Atıksulardan azot giderim yöntemleri arasında, fiziksel ve kimyasal giderim yöntemleri olarak, amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi; biyolojik giderim yöntemleri olarak da, aktif çamur nitrifikasyon-denitrifikasyon üniteleri, sabit film nitrifikasyon-denitrifikasyon üniteleri sayılabilir (Atay, 2001). Bu yöntemlere aşağıda değinilmiştir.

4.1.Hava İle Sıyırma

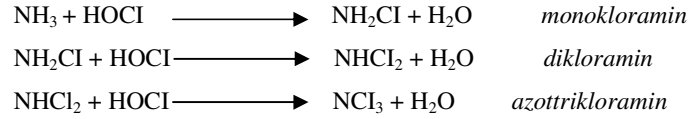
Amonyak azotu gaz amonyağın buharlaşması ile atıksudan giderilir. Proses basit olup, yüksek pH' da (pH=10 veya 11) NH_4^{++} 'ün, NH_3 gazına dönüştürülmesi sonucu gerçekleşir. Bu karışımdan soğutma kulelerindeki hava şeridi yardımıyla ayrılır.



Ancak çalıştırma ve bakım masraflarının yüksek olmasından dolayı pratik uygulama alanı oldukça azdır. İşletme problemleri de fazladır. Bu prosesin, dezavantajları; prosteşte çeperde CaCO_3 kabuğu oluşmakta, soğuk havalarda verim düşmekte ve yüksek pH' da havadan CO_2 adsorpsiyonu artmaktadır (Karşlıoğlu, 2004).

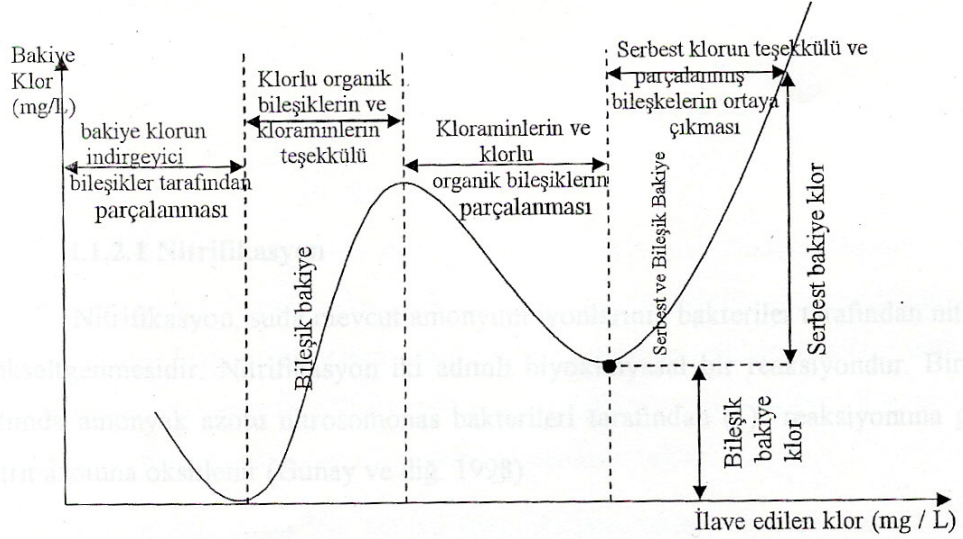
4. 2. Kırılma Noktası Klorlaması

Tasfiye edilmemiş haldeki kullanılmış sular amonyak ve çeşitli bileşik organikler halinde azot ihtiva eder. Azotlu bileşikler suda mevcut olduğunda çok aktif bir oksitleyici olan hipokloröz asidi ile 3 tip kloramin teşkil etmek üzere reaksiyona girer.



Eklenen klor miktarı amonyağa göre molar olarak 1/1'en daha az ise, klorun az miktarı tüketilir ve monokloramin teşekkül eder. Klor dozu daha da arttırılırsa dikloramin oluşur, bunun yanı sıra bir miktar amonyak molekül azota parçalanır. Bu sırada klor tüketilir ve HCl haline dönüşür. Böylece eklenen kullanılabilir klor birdenbire minimuma düşer.

Genellikle NH_2Cl ve NHCl_2 daha çok bulunur. Bu bileşiklerde bulunan klor "bileşik Cl " denir. Serbest klor sadece amonyakla reaksiyon yapan bir madde olmayıp aynı zamanda kuvvetli bir oksitleyicidir. Amonyak içeren bir su numunesine klor ilave edildiği zaman meydana gelen reaksiyonlar Şekil 4.1.' de açıklanmıştır (Karşlıoğlu, 2004) .



Şekil 4.1. Kırılma noktası klorlaması eğrisi (Şengül ve diğ., 1997).

Bu metotta atıksuya klor ilave edilerek amonyak, azot gazına ve azot oksitlere ve diğer kararlı bileşiklere oksitlenir.



Pratik uygulamada $\text{Cl}_2 / \text{NH}_3\text{-N}$ stokiyometrik oranı 8: 1 ile 10: 1 arasında değişmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı atıksudaki bütün amonyanın N_2 gazına oksitlenmesidir. Optimum pH aralığı 6-7 arasındadır. Bu yöntem tek başına veya diğer proseslerle birlikte kullanılabilir (Karşoğlu, 2004).

Kırılma noktası klorlaması atıksulardan azotun giderimi için pratik bir yöntem sayılır. Bu metot özellikle giderilecek amonyak konsantrasyonu düşükse uygundur. Prosesin dezavantajı klorun maliyetinin yüksek olması ve suya çözülmüş katı maddelerin ilave edilmesidir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

4.3. İyon Değiştirme

İyon değişimi, bir çözeltideki farklı iyonların bu çözelti içinde çözünmeyen bir iyon değiştirici materyal üzerindeki iyonlarla yer değişim mekanizmasıdır. Bu kesikli ya da sürekli sistemlerde uygulanabilir. Kesikli sistemlerde iyon değiştirici malzeme ki bunlar doğal ya da yapay reçinelerdir, artırılması istenen su ile birlikte reaktör içinde reaksiyon tamamlanana kadar karıştırılır. Kullanılan bu reçine, işlem sonunda çöktürülerek sistemden ayrılır ve rejenere edilir. Sürekli sistemlerde ise, reçine bir yatak içine ya da kolon içine yerleştirilerek artırılması istenen su bu sistem içinden geçirilir. Atıksularda amonyak gideriminde atıksudan giderilen iyon amonyum iyonudur. Amonyum iyonu reçinenin üzerindeki değiştirilebilir katyon ile yer değiştirilir (Atay, 2001).

İyon değiştirici reğinelerde nitrat giderildiğinde ise suda yer alan nitrat iyonları reğinelerde bulunan klorür iyonları ile yer değiştirecektir. İyon değiştirmesi süresince nitrat uzaklaştıran reğineler, kuvvetli veya zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerdir. Anyon değiştirici reğineler veya zayıf bazik reğineler amonyak türevlerini içerirler ve zayıf bazlar olarak adlandırılırlar (Kuzyaka, 2005).

Hem doğal hem de sentetik reğineler bu proses için kullanılmaktadır. İyon değiştirici reğineler, çözültideki iyonların değişimine bağlı olarak bu iyonlar için belli ölçüde seçicilik veya tercih gösterirler. Daha yüksek değerlikli ve daha büyük atom ağırlığına sahip ve daha küçük çapa sahip iyonlar tercihen iyon değiştirici reçine tarafından öncelikli olarak değiştirilirler. Bazı anyonların reğineler tarafından tercih ediliş sırası řu şekildedir;



İçme sularındaki nitratların iyon değiştirici reğinelerle giderilmesinde iki önemli problemle karşılaşılmaktadır. Bunlardan birincisi, kullanılan reğinelerin nitratlar için yüksek oranda seçiciliğe sahip olmaması ve su kaynağında nitrattan daha fazla miktarda olan anyonları öncelikle tutmasıdır. Suda mevcut diğer anyonların nitrat giderim kapasitesini azaltmaması için daha fazla reğineye ihtiyaç duyulmakta; bu da ikinci problem olan rejenerant maddesi kullanımının artmasına yol açmaktadır (Kuzyaka, 2005).

İyon değişiminin avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Bunlar biyolojik arıtmadan gelen askıdaki organik maddeler reğinelerin iyon değiştirici yüzeylerinin bağlanması nedeniyle olur. Askıda katı madde birikiminden dolayı aşırı yük kayıplarını önlemek için genellikle ön filtrasyon gerekmektedir. Ayrıca, atıksuda yüksek konsantrasyonda diğer maddelerin olması amonyak giderim verimini düşürür. Rejenerasyon için başka bir ünite gerekebilir. Yüksek yatırım ve işletme maliyeti gerektirir. Kalifiye personele ihtiyaç vardır (Metcalf ve Eddy, 1991).

Amonyak giderimi için yüksek pH' da havalandırma (amonyağın hava ile sıyırılması), seçici iyon değiştirmesi ve kırıma noktası klorlaması gibi fiziksel-kimyasal proseslerin yanında, nitrifikasyon-denitrifikasyon gibi biyolojik prosesler de kullanılmaktadır (Horan, 1991). Bu iki yöntem arasındaki en önemli fark, biyolojik proseslerde ayrışabilir organik azotun amonyağa dönüştürülerek giderilmesi sağlanırken fizikokimyasal proseslerde, azotun bu türüne hiçbir işlem yapılmamasıdır. Ancak bazı tasarımcılar, fiziko-kimyasal yöntemlerin düşük enerji tüketimi nedeniyle (Schulze-Rettmer, 1991) ve biyolojik sistemlerde, yüksek konsantrasyonda NH_4^{+} 'un inhibisyon etkisi yaratması, çamur yaşı ve bekleme süresinin oldukça yüksek olması, ayrıca çevresel şartlar ve atıksuda bulunan inhibitörlerden etkilenmelerinden dolayı fiziko-kimyasal prosesleri tercih etmektedirler (Booker ve diğ., 1999). Buna rağmen son yıllardaki deneyimler, fiziko-kimyasal proseslerin çok önemli bazı işletme problemleri olduğunu göstermektedir. Mesela, kırıma noktası klorlamasının, yüksek azot konsantrasyonlarında uygulanamaması, proses sonunda klorlu maddeler oluşması ve yüksek maliyetli olması, iyon değişiminin ise maliyetinin yüksek olması, verimin atıksuyun karakterine bağlı olması gibi dezavantajları vardır. Amonyak sıyırılması yöntemi ise yüksek pH ve hava ihtiyaç gerektiği için çoğu zaman tercih edilmemektedir.

Günümüzde azot giderimi için uygulanan fiziko-kimyasal yöntemler özellikle evsel atıksular için tamamen terk edilmiştir. Bu yöntemler arasında biyolojik arıtmanın, amonyağın atıksudan uzaklaştırılmasında en ucuz ve en başarılı yöntem olduğu görülmüştür (Horan, 1991). Çizelge 4.1’de çeşitli arıtma stratejilerinin amonyak giderimi üzerine olan etkileri verilmektedir.

Çizelge 4.1. Çeşitli arıtma uygulamalarının amonyak giderimi (Metcalf ve Eddy, 1991).

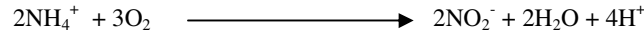
PROSES	$\text{NH}_3\text{-NH}_4$
Klasik Arıtma	
1.Kademe	Etkisi Yok
2.Kademe	<% 10
Biyolojik Prosesler	
Bakteriyel Asimilasyon	% 40-70
Denitrifikasyon	Etkisi Yok
Nitrifikasyon	Nitrata Dönüşüyor
Oksidasyon Havuzları	Çok Az
Kimyasal Prosesler	
Kırılma Noktası Klorlaması	% 90-100
Kimyasal Koagülasyon	Az Etkili
Fizikokimyasal Prosesler	
Karbon Adsorpsiyonu	Az Etkili
Amonyum Seçici İyon Değişimi	% 80-97
Nitrat Seçici İyon Değişimi	Az Etkili
Fiziksel Prosesler	
Filtrasyon	Az Etkili
Sıyırma	% 60-95
Elektrodiyaliz	% 30-50
Ters Osmoz	% 60-90

5. BİYOLOJİK NİTRİFİKASYON

Nitrifikasyon, amonyumun iki aşamalı biyolojik bir proses ile önce nitrite daha sonra da nitrate oksidasyonunu ifade eder. Nitrifikasyondan, aerobik ototrofik bakteriler sorumludur (Campos, 1999). Birinci aşamada amonyum bir grup ototrofik bakteri tarafından nitrite oksitlenirken ikinci aşamada nitrit başka bir grup ototrofik bakteri tarafından nitrate oksitlenir. Bu iki grup ototrofik bakteri birbirinden tamamen farklıdır. Nitrifikasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar bu iki grup bakterinin sırasıyla *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* olduğunu göstermiştir. Amonyumu nitrite oksitleyerek enerji elde eden ve Nitroso- öneğine sahip diğer bakteriler *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* ve *Nitrosorobrio*'dur. Bununla beraber 1990'lı yıllarda amonyumu nitrite oksitleyen başka bakteri türleri de bulunmuştur. Nitriti nitrate oksitleyen Nitro- öneğine sahip diğer ototrofik bakteriler arasında ise *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* ve *Nitroeystis* mevcuttur. Bu iki grup bakteri tarafından amonyumun nitrite ve nitritin nitrate oksidasyonu reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Tchobanoglous ve diğ., 2003).

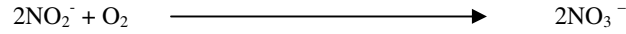
1. NH_4^+ 'nın NO_2^- 'ye oksidasyonu;

Nitroso- bakteri grubu

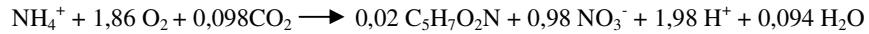


2. NO_2^- 'in NO_3^- 'a oksidasyonu;

Nitro- bakteri grubu



Toplam reaksiyon;



Nitrosomonas ve *Nitrobacter* grubu için mikroorganizma dönüşüm oranı sırasıyla 0.05-0.29 mg VSS/mgNH₃-N ve 0.02-0.08 mg VSS/mgNH₃-N olarak verilmektedir. Tasarım amaçlı olarak 0.15 mg VSS/mgNH₃-N gibi ortalama bir değer kullanılmaktadır. Genellikle *Nitrobacter* grubunun spesifik büyüme katsayısının *Nitrosomonas* grubunkinden daha büyük olduğu kabul edilir. Bu nedenle de sistemde nitrit birikimi pek gözlenmez ve *Nitrosomonas* grubunun büyüme hızı toplam reaksiyonu kontrol eder yani hız belirleyici aşama amonyumun nitrite dönüşümüdür (Eckenfelder, 1989).

Nitrifikasyon bakterileri, *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*ler, karbondioksiti karbon kaynağı olarak kullanan, enerjiyi NH_4^+ ve NO_2^- oksitlenmesinden sağlayan aerobik ve kemoototrofik mikroorganizmalardır (Filibeli, 1988). Heterotroflara göre çok yavaş çoğalırlar ve ayrıca toksik maddeler ve çevresel şartlara karşı oldukça hassastırlar (Coşkuner, 2004). Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızlarının düşük oluşu, esasen, karbondioksiti yeni hücre sentezinde karbon kaynağı olarak kullanmalarından kaynaklanır. Karbondioksitin son oksidasyon seviyesinde bir

bileşik olması, bakterilerin ise karbonhidratların oksidasyon seviyesinde olmaları, karbondioksitin hücre içerisine inkorporasyonu için indirgenmesini gerekli kılar. Bu da net bir enerji tüketimine neden olacağından hücre sentezinde kullanmak üzere daha fazla substratın son ürünlere oksidasyonunu ve dolayısıyla enerji elde edilmesini gerekli kılar. Bu durum ise hücre sentezinde kullanmak üzere daha az substrat kalmasına ve dolayısıyla düşük mikroorganizma dönüşüm oranlarını düşük mikroorganizma dönüşüm oranları ise düşük spesifik büyüme hızlarını beraberinde getirir (Rittmann ve McCarty, 2003).

Her ne kadar nitrifikasyon bakterileri ototrofik mikroorganizmalar olarak biliniyor ve kabul ediliyorsa da son zamanlarda tartışılan bir başka konu nitrifikasyon bakterilerinin organik bir karbon kaynağı ve inorganik bir elektron donörü kullandığı mixotrophy'dir. Mixotrophy yeni hücre sentezinin enerji giderlerini önemli ölçüde azaltacak ve dolaylı olarak da mikroorganizma dönüşüm oranı (Y) ve spesifik büyüme hız katsayısını (μ) önemli ölçüde büyütecektir. Bazı araştırmacılar hemen hemen bütün nitrifikasyon yapan organizmaların mixotrofik büyüme yapabildiğini iddia etmektedir. Bununla beraber, her ne kadar mixotrofik büyüme göz ardı edilmemesi gerekse de dikkatlice incelendiğinde nitrifikasyon bakterilerinin anabolik reaksiyonlarda kesin olarak ototrofik davrandığı görülmüştür (Rittmann ve McCarty, 2003).

5.1. Nitrifikasyona Etki Eden Faktörler

5.1.1. pH

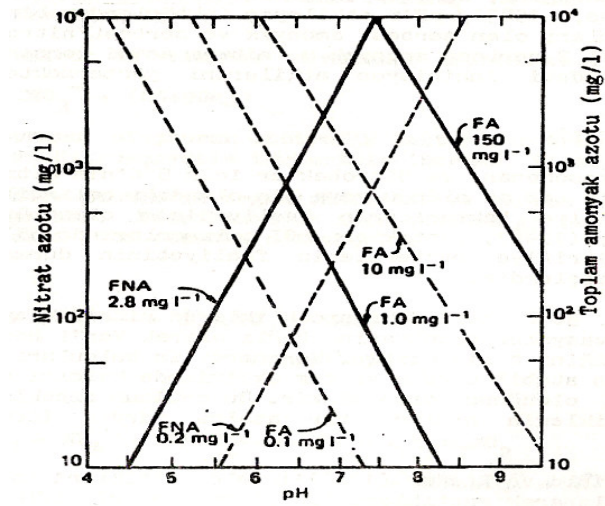
Reaktörün pH koşulları, nitrifikasyonun hızı üzerinde iki önemli etkiye sahiptir. İlki nitrifikasyonun, alkaliniteyi elimine etmesi ve pH' da şiddetli bir düşüş potansiyelinin ortaya çıkması, diğeri ise nitrifikasyon bakterilerinin pH' a karşı çok hassas olmalarıdır (Grady, 1980).

Deneysel çalışmalar çoğalma için optimum pH aralığının 7,5–8,6 (WPCF, 1983) olduğunu, 9,5' a kadar nitrifikasyon hızında çok önemli bir azalma olmadığını (USEPA, 1975) ancak 6,3' ün altında tamamen durduğunu (Hall, 1974) göstermektedir. Bununla beraber çeşitli araştırmacılar optimum pH aralığını farklı tanımlamışlardır. Bunlardan bazıları nitrifikasyon için optimum pH aralığının 7-8 olduğunu gözlemlemişlerdir (Jones ve Paskins, 1982; Painter ve Loveless, 1983; Antoniou ve diğ., 1990). Shammass (1986) ise, optimum pH aralığını 8–9 olarak vermiştir. Bunların yanında nitrifikasyon veriminin kararlılığı için bazik tarafta (pH=7,2) kalınmasının uygun olduğu vurgulanmaktadır (WPCF, 1983). Optimum pH aralığını *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* grubu organizmalar için farklı verenler de vardır. Örneğin Alleman, 1984' de yaptığı bir çalışmada *Nitrosomonas* için optimum pH değerini 7,9-8,2 aralığında verirken, *Nitrobacter* için aralık 7,2 ile 7,6 arasında değişmiştir. Yapılan başka çalışmalarda *Nitrosomonas* için optimum pH aralığı 8,5-8,8 ve *Nitrobacter* için 8,3-9,3 olarak belirlenmiştir. Bazı araştırmacılar ise her iki organizma için pH-aktivite eğrilerini inceleyerek *Nitrosomonas* ve amonyak oksidasyonu için optimum pH=8,3 olduğunu ve pH=9,6' da oksidasyon hızının sıfır

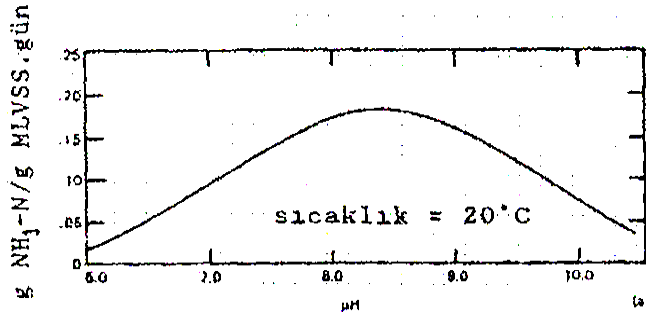
olduğunu gözlemişler ve *Nitrobacter* tarafından nitrit oksidasyonu için optimum pH'ı 7,7 olarak belirlemişlerdir. Literatürde ise *Nitrosomonaslar* için optimum pH aralığının 7,8–9,2 olduğu, *Nitrobacterler* için ise bu aralığın 8,5 – 9,2 olduğu kabul edilmektedir (Arceivala, 2002).

Wild ve arkadaşları (1971) da pH= 8,4'ün optimum değer olduğunu; pH=7,8 ile 8,9 arasında maksimum hızın %90'ına ulaşıldığını bulmuşlardır. Painter ve diğ. (1983), nitrifikasyon hızının pH=6,3–6,7'de azaldığını, pH=5,0-5,5 aralığında ise nitrifikasyon olmadığını belirlemiştir. Ruiz ve diğ. (2003) ise pH 6,45-8,95 aralığında nitrifikasyonda nitrate dönüşümün tam olarak sağlandığını, 6,45 'den daha düşük ve 8,95'den daha yüksek pH değerlerinde nitrifikasyon inhibisyonunun meydana geldiğini gözlemişlerdir.

Ani pH değişimlerinin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada pH değişiminin sistemi sadece inhibe ettiği, toksik etki yaratmadığı gözlenmiştir (USEPA, 1975). pH' ı etkileyen faktörlerden biri substrat azotunun iyonlaşmamış formları olan serbest amonyak ve serbest nitroz asidi konsantrasyonlarıdır. Şekil 5.1, serbest amonyak ve nitroz asidi konsantrasyonlarının nitrifikasyon üzerindeki inhibisyon etkisini göstermektedir (Barnes ve Bliss, 1983). Şekil 5.2'de ise sabit sıcaklıkta pH' ın nitrifikasyon sürecine etkisi gösterilmektedir (Toprak, 1996).



Şekil 5.1. Serbest amonyak ve nitroz asidi konsantrasyonlarının nitrifikasyon üzerindeki etkisi (Barnes ve Bliss, 1983).



Şekil 5.2. Sabit sıcaklıkta pH'ın nitrifikasyon sürecine etkisi (Toprak, 1996)

pH'la ilgili diğer bir sorun da nitrifikasyon sürecinde 1 mol amonyak azotunun yükseltgenmesi sonucu 2 mol H⁺ iyonu açığa çıkması ve 2 mol alkalinite tüketilmesidir. Bu durumda pH-alkalinite dengesi etkilenmekte, atıksuda yeterli alkalinite olmaması durumunda pH düşmekte ve nitrifikasyon hızı yavaşlamaktadır. Nitrifikasyonun tam olarak gerçekleşmesi için dışarıdan alkalinite ilavesi gerekebilmektedir. Bir gram amonyum azotu için suda bulunması gereken alkalinite CaCO₃ cinsinden 7,07 gramdır (Çelikbaş ve Kılıç, 1997).

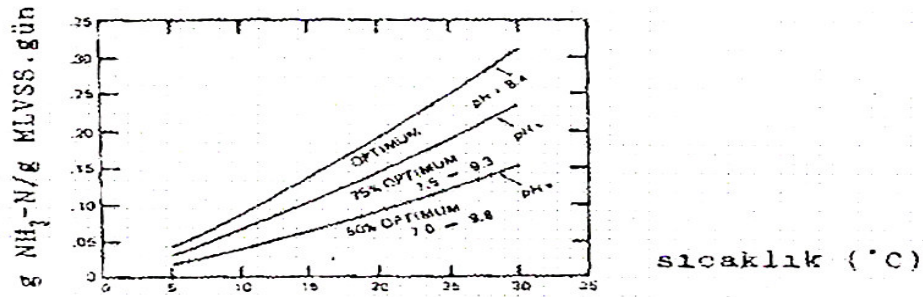
5.1.2 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık tüm biyokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi nitrifikasyon sürecinde de önemli rol oynamaktadır. Araştırmalar 7 ile 30 °C' ler arasında çoğalma hızının Arrhenius bağıntısına uyduğunu göstermekte, bu aralığın dışında mutlaka pilot ölçekli çalışmalar yapılması gerektiği vurgulanmaktadır. Bu nedenle çalışılacak atıksu tipi ve sıcaklık için deneysel çalışmaların tekrarlanması, değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir (Sözen, 1995).

Literatürde nitrifikasyon için optimum sıcaklık 25-32° C olarak kabul edilmiştir (Arceivala, 2002).

Neufeld ve diğ. (1986) , elde ettikleri laboratuvar verilerini kullanarak yaptıkları hesaplamalarda nitrifikasyon kinetiklerinin yüksek sıcaklıklara karşı çok duyarlı olduğunu, maksimum 30 °C' ye kadar nitrifikasyon hızının arttığını, bunun üzerindeki sıcaklıklarda enzimlerin tahribatından ötürü hızın düştüğünü hatta nitrifikasyonun durduğunu belirlemişlerdir.

Şekil 5.3 'te sabit pH'da sıcaklığın nitrifikasyon süreci üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Sabit pH 'da sıcaklığın nitrifikasyon süreci üzerindeki etkisi (Toprak, 1999).

5.1.3. Çözünmüş oksijenin etkisi

Çözünmüş oksijen, nitrifikasyon için çok önemli bir parametredir ve bir çok araştırmacı tarafından nitrifikasyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Genelde, ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu düşüktüğü, bu parametrenin hız sınırlayıcı substrat olmaya başladığı kabul edilmektedir. Nitrifikasyon hızının 3-4 mg/L oksijen konsantrasyonuna kadar arttığı bilinmektedir (Tchobanoglous ve diğ., 2003). Wiesmann (1994), oksijen afinitesini amonyak okside edenler için 0.3 mgO₂/L, nitrit okside edenler için 1.1 mgO₂/L olarak kaydetmiştir (Campos ve diğ., 1999). Maier ve Krauth (1988) nitrifikasyonda herhangi bir kısıtlamanın olmaması için 2 mg/L çözünmüş oksijen konsantrasyonunun yeterli olduğunu, ancak yüzeysel mekanik havalandırıcıların kullanılması halinde yüzeyde ölçülen konsantrasyonun 2,5 mg/L olması gerektiğini vurgulamaktadırlar (Çelikbaş ve Kılıç, 1997). Barness ve Bliss (1983) de, düşük akışta çözünmüş oksijen düzeyinin 1,0 mg/L'den büyük olması gerektiğini belirtmişlerdir. Nitrifikasyon hızlarının önemli ölçüde düştüğü düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında (<0.5 mg/L) *Nitrobacter* grubunun, *Nitrosomonas* grubuna göre daha fazla etkilendiği görülmüştür (Tchobanoglous ve diğ., 2003). Çizelge 5.1, sabit sıcaklıkta çözünmüş oksijen konsantrasyonunun *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*lerin maksimum çoğalma hızları üzerindeki etkisini göstermektedir (Knowles ve diğ., 1965).

Çizelge 5.1. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun maksimum çoğalma hızı üzerine etkisi (T=18,8°C) (Knowles ve diğ.,1965).

Oksijen konsantrasyonu mg / l	Maksimum çoğalma hızı 1/gün	
	Nitrosomonas	Nitrobacter
8,4	0,7	0,9
4,7	0,7	1,1
3,4	0,7	0,8
2,0	0,7	0,9
1,4	0,6	0,67
0,6	0,5	0,6

5.1.4. Substrat konsantrasyonu

Düşük konsantrasyonlarda azotun büyümeye sınırlayıcı etkisi olduğu kadar *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*ler kendi substrat konsantrasyonlarına da çok duyarlıdır. 100 mg/L' den az inorganik azot konsantrasyonundaki kentsel atıksularda bu kaynaktan dolayı nitrifikasyon inhibisyonu olmaz. Bununla beraber hayvan atıkları arıtan sistemlerde yüksek amonyak azotu konsantrasyonunun nitrifikasyonu inhibe etmesi beklenmelidir. Yüksek konsantrasyonda $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ihtiva eden atıklarda *Nitrobacter* inhibisyonu nitrit birikimine neden olmaktadır. Serbest amonyak ve serbest nitroz asidi konsantrasyonları üzerindeki etkilerinden dolayı pH ve sıcaklık nitrifikasyon inhibisyonunda önemli bir etkiye sahiptir. (Larry ve diğ., 1973).

5.1.5. Toksik ve inhibitör bileşiklerin etkisi

Nitrifikasyon organizmaları, birçok organik ve inorganik bileşiğe karşı heterotrof organizmalara göre çok daha duyarlıdır (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu bileşenlerin birçoğu *Nitrobacter*e göre *Nitrosomonas* grubunu daha fazla etkilemektedir. Potasyum klorat, sodyum azid ve sodyum siyanat gibi bazı bileşikler ise *Nitrosomonas*a göre *Nitrobacter*e daha fazla toksik etki yapmaktadırlar (Barnes ve Bliss, 1983). Birçok durumda nitrifikasyon bakterileri inhibe oldukları halde nitrifikasyon, çok daha düşük hızlarda olmak kaydı ile devam etmektedir. Bazı durumlarda ise toksisite o kadar yüksektir ki nitrifikasyon bakterilerini öldürebilir. Toksik organik bileşikler arasında solventler, benzen, alkoller, eterler, siyanatlar, aminler, proteinler, klorlu organik bileşikler ve fenolik bileşikler sayılabilir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Ayrıca ağır metaller (gümüş, civa, nikel, krom, bakır, kurşun, çinko vb.) çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki yapabilmektedir. 0.25 mg/L nikel, 0.25 mg/L krom ve 0.1 mg/L bakır amonyum oksidasyonunu tamamen inhibe edebilmektedir (Tchobanoglous ve diğ., 2003). Barnes ve Bliss (1983), nitrifikasyonu inhibe eden ağır metal (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) konsantrasyonunun genel olarak < 5 mg/L olması gerektiğini vurgulamışlardır.

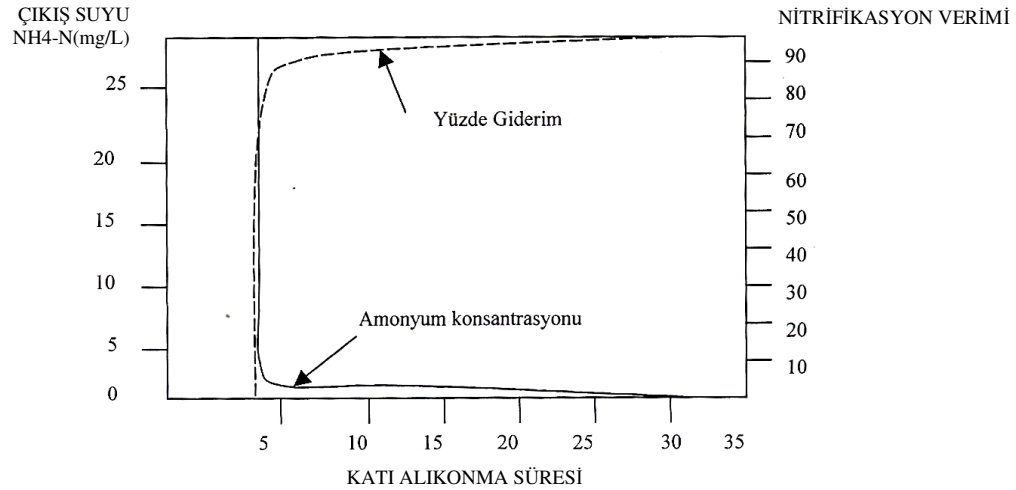
İnhibitörler arasında bilinen en belli başlı örnekler standart BOİ deneyinde kullanılan aliltiöüre ve 2-kloro-6 (triklorometil) purindir. Aliltiöürenin 10 mg/L konsantrasyonu ve 10 dk'lık reaksiyon süresinin *Nitrosomonas* inhibisyonu için yeterli olduğu, 30 mg/L' ye kadar uygulanan konsantrasyonlarında *Nitrobacter*leri (ve hetetrofları) etkilemediği belirtilmektedir. Her iki organizma türü için de sodyum kloratın oldukça etkili bir inhibitör olduğu vurgulanmaktadır (Nowak ve diğ., 1994).

Nitrifikasyon ayrıca iyonize olmamış veya serbest amonyak (NH_3) ve nitroz asit (HNO_2) tarafından da inhibe edilir (Metcalf ve Eddy, 2003). Serbest amonyanın düşük konsantrasyonları bile *Nitrobacter*leri inhibe edebilmektedir. İnhibisyonun başladığı konsantrasyon *Nitrobacter*ler için 0,1-1 mg/L arasında değişirken, *Nitrosomonas*lar için 10-150 mg/L olarak verilmektedir. Nitroz asit (HNO_2) inhibisyonu ise 0,22-2,8 mg/L aralığında görülmektedir (Anthonisen ve diğ., 1976). Antoniou ve diğ. (1990) tarafından yürütülen bir çalışmada *Nitrosomonas*lar üzerinde

inhibisyon etkisi göstermeyen maksimum serbest amonyak konsantrasyonu 8,2 mg/L olarak belirtilmektedir (Çelikbaş ve diğ., 1997). İnhibisyon etkisi sıcaklık, pH ve azot türlerinin toplam konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Örneğin 20°C ve pH 7’de 100 ve 20 mg/L NH₄-N sırasıyla NH₄-N ve NO₂-N oksidasyonunu inhibe eder. Ayrıca 280 mg/L NO₂-N kendi oksidasyonunu inhibe edebilir (Metcalf ve Eddy, 2003).

5.1.6.Katı alıkonma süresi

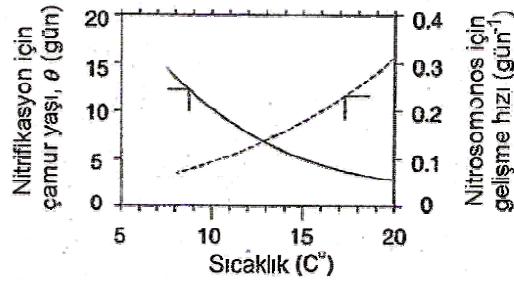
Nitrifikasyon bakterileri evsel atıksularda bulunur. Bununla beraber, aktif çamur süreçlerinde birçok atıksu sistemi karbonlu maddelerin giderimini sağlayan organizmaların hızlı büyümesine göre tasarmlandığından dolayı nitrifiye edilemez. Katı alıkonma sürelerinin arttırılması ile nitrifikasyon gerçekleşir. Yüksek katı alıkonma süresi, nitrifikasyon bakterilerinin belirli bir sayıda bulunmasını sağlar (Toprak, 1999). Şekil 5.4, katı alıkonma süresinin çıkış amonyak konsantrasyonu ve nitrifikasyon üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 5.4. Katı alıkonma süresinin çıkış suyu amonyak konsantrasyonu ve nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisi (Toprak, 1999).

Nitrifikasyon istenen durumlarda, arıtma tesisindeki katı alıkonma süresi veya ortalama hücre alıkonma süresi yeterli derecede yüksek olmalıdır. Bir reaktörde hücre alıkonma süresi, bölünme süresinden daha büyük değilse, hücreler daha çoğalmadan sistemi terk edebilirler. Yani düşük katı alıkonma süresi, biyolojik sistemde, özellikle sıcaklık ve oksijen konsantrasyonu düşükse, düşük büyüme oranlarının sonucu olarak nitrifikasyon bakterilerinin sistemden yikanmasına sebebiyet verir (Wiesmann, 1994). Bu yüzden Şekil.5.5’de de görüldüğü gibi 10° C’ de katı alıkonma süresi en az 9,5 gün, 20°C’ de ise en az 3 gün olmalıdır. Uzun havalandırılmalı

tesisler genellikle 10 günden daha büyük katı alıkonma süreleri için projelendirilir (Arceivala, 2002).



Şekil 5.5. Sıcaklıkla nitrifikasyon için çamur yaşının ve *Nitrosomonas* için gelişme hızının değişimi (Arceivala, 2002).

Wuhrmann (1968) ve Schroeder (1985)' in, yaptıkları çalışma, nitrifikasyonun, katı alıkonma süresinin 4 ve 7 günden daha fazla olduğu kentsel atıksu arıtımı yapan aktif çamur ünitelerinde, başarıyla gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Nitrifikasyon bakterilerinin bulunduğu sistemlerde hemen her zaman heterotrof bakterilerin de bulunacağı gerçeği nitrifikasyon bakterileri için oksijen ve yer kısıtlamasını da beraberinde getirecektir. Bu iki dezavantaj nitrifikasyon bakterileri için yüksek bir katı alıkonma süresi sağlanarak giderilebilir. Bu değer kimi araştırmacılara göre 15 günden büyük olmalıdır. Hatta düşük oksijen konsantrasyonlarında, toksik maddelerin varlığında veya düşük sıcaklıklarda daha da yüksek katı alıkonma sürelerine ihtiyaç duyulabilir. Katı alıkonma süresi 15 gün veya üzerinde olan aktif çamur sistemleri yüklenme türü olarak uzun havalandırmalı sistemler olarak sınıflandırılırlar. Yani uzun havalandırmalı bir sistem aynı zamanda nitrifikasyonun gerçekleştiği bir sistemdir (Arceivala, 2002).

5.1.7. BOİ/TKN oranı

Nitrifikasyon sistemleri atıksuyun BOİ/TKN oranından üç şekilde etkilenebilirler. Bunlardan birincisi bu oranın çok yüksek olması durumunda hetetrofik biyomas sentezinin tüm azotu tüketmesi ve dolayısıyla azotun amonyumdan nitrite ve daha sonra nitrate dönüşümünü engellemesidir. Bu oranın örneğin 25 gBOİ/gTKN olması durumunda nitrifikasyon için çok az veya hiç indirgenmiş azot kalmayacaktır.

İkincisi, BOİ/TKN oranı aktif çamurun yüzde kaçının nitrifikasyon bakterilerinden oluştuğunu belirler. Nitrifikasyon bakterilerinde hücre sentezinde kullanılan substrat miktarı az olduğundan (büyük çoğunluğu enerji üretiminde kullanıldığından) sistemde bulunma yüzdeleri de normal şartlarda düşüktür. Eysel nitelikli atıksulardaki normal BOİ/TKN oranlarında (5-10 gBOİ/gN), nitrifikasyon bakterileri aktif biyomasın genellikle yaklaşık olarak %20'den azını oluştururlar.

Üçüncü olarak da BOİ/TKN oranı, nitrifikasyon bakterileri ve heterotrof bakteriler arasında oksijen veya biyofilm içindeki büyüme yüzeyi gibi ortak bazı kaynaklar için nasıl bir yarışma olacağını belirler. Uzun vadede, rölatif olarak daha yüksek BOİ/TKN oranları, nitrifikasyon bakterilerini flok veya biyofilm içerisinde daha derinlere doğru yerleşmeye zorlar. Bu da, özellikle NH_4^+ ve O_2 gibi besin maddelerinin nitrifikasyon bakterilerine ulaşmasında daha büyük kütle transfer dirençlerinin oluşmasına neden olur (Ritmann ve McCarty, 2003). Kısa vadede ise, heterotrof bakterilerin yüksek büyüme hızları, oksijeni tüketimi, azotun asimilasyonu veya nitrifikasyon bakterilerini fiziksel olarak flok veya biyofilm içinden dışarıya atmaları gibi olumsuz etkiler yaratabilir.

Organik bileşiklerin çoğu nitrifikasyon bakterilerine inhibitör olmalarına rağmen, organik madde nitrifikasyonu doğrudan inhibe etmez. Aktif çamur sistemlerinde organik madde ile görülen inhibisyonun, genellikle hetetrofik organizma faaliyetleri ile çözülmüş oksijen konsantrasyonunda azalmaya bağlı olduğu düşünülür. Nitrifikasyon üzerindeki bu inhibisyon etkisi, organik madde varlığında, yüksek dönüşüm hızlarına ve büyüme oranlarına sahip hetetrofik mikroorganizmaların, nitrifikasyon bakterileri üzerinde hızla baskın hale gelmeleri şeklinde açıklanabilir (Wiesmann, 1994). Aslında baskın olan hetetroflarla nitrifikasyon yapan bakteriler arasında, sistemde, oksijen kullanımından doğan rekabet sonucu, inhibisyon etkisi ortaya çıkmış olur (Hanaki ve diğ., 1990). Yapışık büyüme sistemlerinde ise yarışma sadece oksijen açısından değil aynı zamanda mikroorganizmaların tutunacağı yer açısından da mevcuttur.

5.1.8. Diğer etkiler

Partikül yüzeylerinin durumu, türbülansın varlığı ve ışık geçirgenliğinin çeşitli ortamlarda nitrifikasyon üzerine etkili olduğu bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Painter, 1970).

Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızlarını, iz elementlerin varlığı da etkiler. Kalsiyum, bakır, demir, magnezyum, mangan, fosfor, sodyum ve çinko gibi elementler büyüme için gereklidir. Bakır, amonyağın nitrit yükseltgenmesi kademesinde enzimleri aktive eden bir 'kofaktör' dür. Molibden *Nitrobacter*lerin büyümesini hızlandırır (Toprak, 1999).

6. YARI SÜREKLİ İŞLETİLEN REAKTÖR

Bu işletme biçimi ‘ kesikli besleme’ adıyla da bilinir. Besi maddeleri (atık), reaktöre çıkış akımı olmadan, sürekli/yarı sürekli olarak verilir ve reaktör hacmi belli bir seviyeye geldikten sonra boşaltılır. Genellikle, yüksek besi (BOİ) konsantrasyonlarında ya da toksik madde içeren atıkların gideriminde kullanılan bu işletme şekli şok etkisini önler ve atık giderme hızını artırır. Sistem önce kesikli olarak başlatılır. Organizmalar ortama alıştırılır ve organizma konsantrasyonu yükselir. Kesikli büyümenin sonunda, hücre konsantrasyonu $X = Y S_0$ ve $S = 0$ olur. Bu durumda sisteme, besi maddeleri (atık) Q hızı ve S_0 konsantrasyonu ile sürekli olarak beslenmeye başlanır. Atıksu hacmi belli bir seviyeye geldiğinde (V), besleme kesilir ve reaktör boşaltılır (Kargı, 1995).

Yarı sürekli işletim, özellikle, yavaş doldurma süreleri ile inhibitör bileşenlerin seyrelmesine ve havalandırma tankında yüksek yoğunluklu mikrobiyal kütlemin gelişimine sebep olarak inhibisyon etkilerini yok edebildikleri için, yüksek konsantrasyondaki zor artılan toksik bileşenler içeren atıksuların arıtımında kullanılır (Kargı ve Pamukoğlu, 2003).

Yarı sürekli işletim ardışık kesikli işletimden farklıdır. Yarı sürekli reaktörde yüksek KOİ içerikli besleme suyu havalandırma tankı içine atıksuyun çıkışı olmadan yavaşça ya da kesik kesik eklenir. Fakat ardışık kesikli reaktörde doldurma, havalandırma, çökelme ve artılmış atıksuyun çıkış fazları sırayla işletilen bir reaktör içinde uygulanır (Kargı ve Pamukoğlu, 2003). Yarı sürekli işletimin teorik olarak gösterimi birçok çalışmada sunulmuştur (Schuler ve Kargı, 2002; Sletten ve diğ., 1995).

Besleme suyu yavaşça eklenirken reaktördeki sıvı hacmi çıkış olmadığı için zamanla aşağıdaki eşitliğe göre doğrusal olarak artar.

$$V = V_0 + Q.t \quad [1]$$

Besleme suyunun kontrollü eklenmesiyle sistem işletilirken substrat (KOİ) konsantrasyonu, yaklaşık olarak $dS/dt = 0$ ve $dX/dt = 0$ olduğu, hemen hemen kararlı koşulların sağlandığı tankta, düşük seviyelerde kalır. Kabul edilen kararlı koşullarda D seyrelme oranı iken ($Q/V = 1/\theta_H$);

$$\mu = D = \frac{1}{\theta_H} = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} \quad \text{ya da} \quad S = \frac{K_s \cdot D}{\mu_m - D} \quad [2] \quad [2a]$$

$$[2b]$$

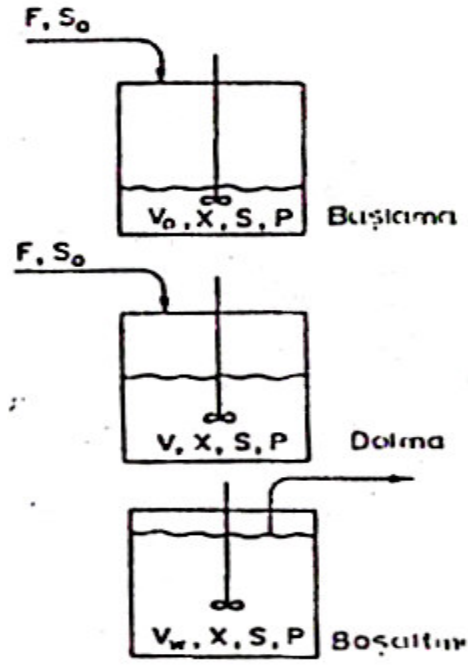
olur. θ_H , alıkonma süresi (gün) K_s , yarı doyumluk sabiti (mg.L^{-1}) μ_m , maximum spesifik büyüme hızıdır ($1.\text{gün}^{-1}$).

Reaksiyon hacmindeki artışın sonucu olarak seyrelme oranı ($D=Q/V$), spesifik büyüme hızında (μ) azalmayla sonuçlanan işletimin bu tipinde zamanla azalır. Biyomas konsantrasyonu (X), hemen hemen sabit kalır, fakat toplam biyomas miktarı ($X_T = X.V$) reaktörde aşağıdaki eşitliğe göre zamanın bir fonksiyonu olarak artar.

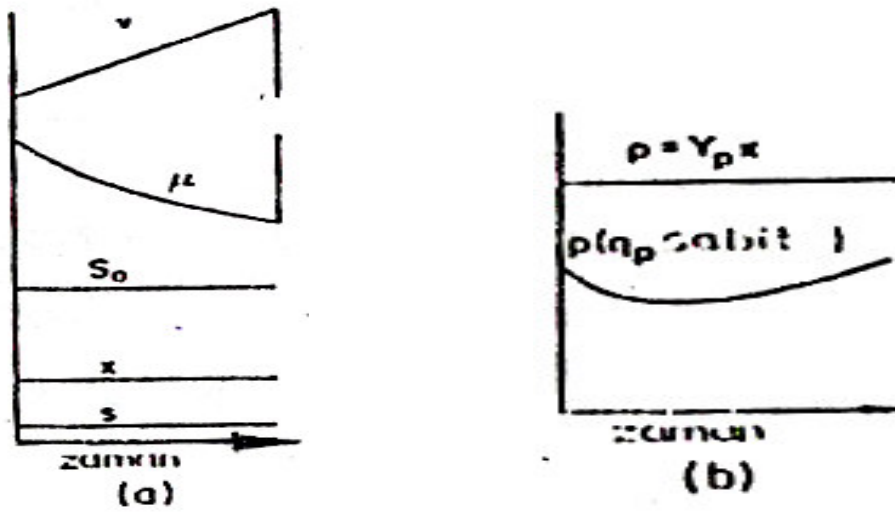
$$X_T = X_{T0} + Q.Y (S_0 - S) .t \quad [3]$$

Y , mikroorganizma dönüşüm oranı iken (gX/gS) S_0 , besleme suyu substrat (KOİ) konsantrasyonu (g.S.L^{-1}) ve Q , akış hızıdır (L.h^{-1}).

Şekil 6.1 tipik bir yarı sürekli reaktör şemasını, Şekil 6.2 ise sistemdeki besinin(s), mikroorganizma konsantrasyonunun(x), oluşan ürünlerin(p), özgül büyümenin(μ) ve atıksu hacminin(V) zamanla değişimini göstermektedir.



Şekil 6.1. Yarı sürekli üretim şeması (Kargı, 1995).

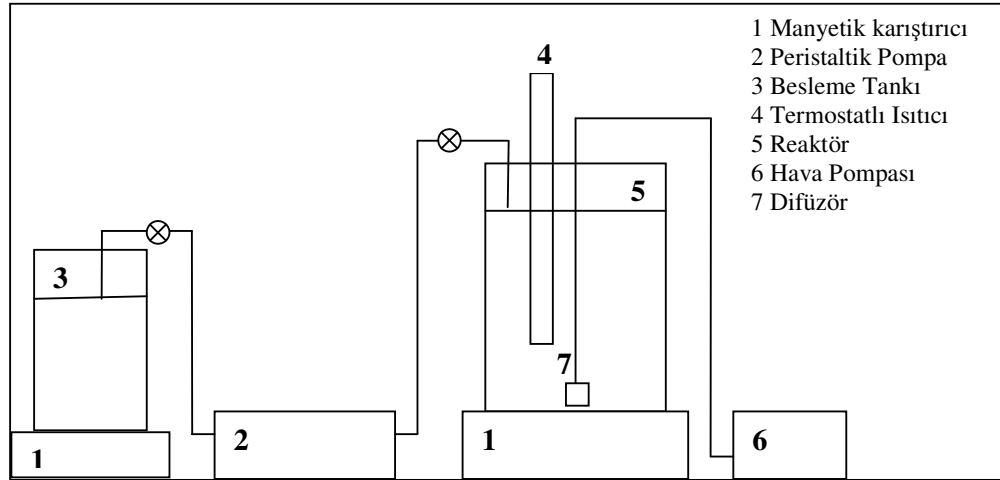


Şekil 6.2. Yarı sürekli üretimde V, μ , x, s, p zamanla değişimi (Kargı, 1995).

7.MATERYAL VE METOT

7.1. Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmalar Şekil 7.1 'de gösterilen laboratuvar ölçekli bir düzenekte yürütülmüştür. Deneysel düzenek bir besleme tankından, reaksiyonun gerçekleştiği bir reaktörden, peristaltik bir besleme pompasından, su boruları, manyetik karıştırıcı, hava pompası ve gözenekli akvaryum difüzörleri ve termostatlı bir ısıtıcıdan oluşmaktadır. Reaktörün toplam hacmi 5 L, işletme hacmi 4 L olup bunun 1 L'lik kısmı aktif çamurun korunacağı başlangıç hacmidir (V_0). 3 L ise sürekli olarak yeni hazırlanan besleme suyu ile doldurularak ve reaksiyon süresi sonunda reaktör içeriği çöktürülerek boşaltılmıştır. İşletme boyunca besleme tankı ve reaktör sürekli olarak manyetik karıştırıcılar ile karıştırılmış, sıcaklık termostatlı ısıtıcı vasıtası ile $25\pm 1^\circ\text{C}$ 'de, pH sodyum bikarbonat tamponu yardımı ile $7,5\pm 0,5$ 'de sabit, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ise bir hava pompası ve difüzör taşları yardımı ile 3- 4 mg/L düzeyinde tutulmuştur.



Şekil.7.1. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan deneysel düzenek.

7.2. Sentetik Atıksu

Deneysel çalışmalarda reaktöre beslenen sentetik atık suyun bileşimi 500 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ için Çizelge 7.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi sisteme herhangi bir organik madde kaynağı ilave edilmemiştir. $\text{NH}_4\text{-N}$ kaynağı olarak NH_4Cl kullanılmış ve amonyum azotu konsantrasyonu 500 ile 1000 mg/L arasında değiştirilmiştir. Diğer bileşenler $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu esas alınarak aynı oranlar kullanılmak suretiyle değiştirilmiştir. NaHCO_3 ise nitrifikasyon sonucu pH da meydana gelen düşüşü tamponlamak (alkalinite kaynağı) ve karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Besleme suyu her döngü için günlük olarak çeşme suyu kullanılarak hazırlanmış ve sisteme beslenmiştir. Çeşme suyunun alkalinitesi ortalama 200 mg CaCO_3 /L düzeylerinde ölçülmüş gerekli alkalinite hesaplamalarında bu miktar göz önünde

bulundurulmamıştır. İz elementleri katmak amacıyla hazırlanan stok çözeltinin bileşimi aşağıda verildiği gibidir: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$:1,268 gr/L, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:2,742 gr/L, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 0,036 gr/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:7,00gr/L.

Çizelge 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik atık suyun bileşimi.

Bileşen	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4N	500
$NaHCO_3$	6000
K_2HPO_4	250
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	300
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	120
İz elementler (Stok çözeltiden)	0,5 mL/L

7.3. Aşı Mikroorganizmalar

Deneysel çalışmalarda aşı olarak kullanılan ototrofik nitrifikasyon mikroorganizmaları (*Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*) saf kültür olarak temin edilmiş, uygun besi ortamlarında laboratuvar şartlarında çoğaltılarak kullanılmıştır.

7.4. Deneysel Yöntemler

Laboratuvarda yürütülen çalışmada, yüksek amonyum konsantrasyonuna sahip sentetik bir atıksuyun yarı sürekli beslemeli (fed-batch) işletilen bir aktif çamur sisteminde nitrifikasyonunun incelenmesi, süreçte etkili parametrelerin farklı değerleri için sistem veriminin belirlenmesi ve bazı metallerin toksik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Sistem öncelikle nitrifikasyon bakterilerinin çoğalması için uzun süre tam kesikli olarak doldur – boşalt prensibiyle çalıştırılmıştır. Bu süre boyunca ve yarı sürekli beslemeli işleme geçildikten sonra besleme suyuna organik karbon ilave edilmemiş, sistem sürekli olarak bileşenleri Çizelge 7.1’de verilen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Tam kesikli işletimle belirli bir organizma konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra sistem daha önce bileşenleri verilen sentetik atıksu ile yarı sürekli beslemeli olarak işletilmeye başlanmıştır. İşletme, 3 litrelik besleme suyunun reaksiyon süresi boyunca reaktöre beslenmesi, reaksiyon bitiminde reaktör içeriğinden, istenilen katı alıkonma süresi (SRT) değerini sağlayacak şekilde çamurun atılması ve daha sonra reaktör içeriğinin 45 dakika süre ile çöktürülerek 3 L üst sıvının boşaltılması ve sistemin tekrar beslenmeye başlanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisi incelenen parametreler aşağıda verilmiştir:

- 1- Doldurma süresi
- 2- Reaksiyon süresi

- 3- Başlangıç amonyum konsantrasyonu
- 4- Katı alıkonma süresi
- 5- Çeşitli ağır metaller (Nikel, bakır, kadmiyum)

İşletme boyunca bu parametrelerin etkileri, nitrit, nitrat ve amonyum azotu analizleri yapılarak izlenmiştir. Etkisi incelenen parametrelerin her değeri için sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiş ve arka arkaya en az üç kere birbirine yakın değerler ölçüldüğünde, sistem, etkisi incelenen ilgili parametrenin bir sonraki değeri için işletilmeye başlanmıştır. Verim hesaplamalarında başlangıç konsantrasyonu olarak besleme suyunun amonyum azotu konsantrasyonu esas alınmış reaktörde meydana gelen seyrelme hesaplamalara katılmamıştır.

İşletme boyunca konsantrasyonu 3 mg/L düzeylerinden aşağı düşmeyen oksijenden veya giriş suyundaki konsantrasyonu 6000 mgNaHCO₃/L olan inorganik karbon kaynağı ve pH tamponundan kaynaklanan önemli derecede bir sorunla karşılaşılacakla birlikte zaman zaman elektrik kesintilerinden kaynaklanan düşük oksijen konsantrasyonlarının ve zaman zaman ise pH'ın istenilen aralığın dışına çıkışının sistemdeki nitrit birikiminin temel sebepleri olduğu düşünülmektedir. Benzer görüşlere literatürde de rastlanmıştır (Yoo et al., 1999; Campos et al., 1999; Ruiz et al., 2003). Sistem bu gibi durumlarda, sorunun ortadan kalkması ve oksijenin ve pH'ın istenilen değerlere ulaşması ile yeniden eski veriminde işlemeye devam etmiştir.

7.5. Ölçüm Yöntemleri

Analiz amacıyla alınan numuneler öncelikle 5000 rpm de 20 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Üst sıvıda nitrit, nitrat ve amonyum azotu, ayrıca ağır metal analizleri Nova 60 model Merck marka spektrofotometrede (Spectroquant) hazır kit kullanılarak yapılmıştır. Katı madde (MLSS) tayini ise standart metotlara göre numuneyi, darası alınmış 0.45 mikrometre por çapına sahip filtre kağıdından süzüp, etüvde kurutup, desikatörde soğuttuktan sonra ölçülen ağırlık değeri kullanılarak hesaplanmıştır (APHA, 1989). pH ölçümleri WTW-Level II pH-metre ile, oksijen konsantrasyonu YSI 1500 oksijen-metre ile ölçülmüştür. Alkalinite ise volümetrik olarak N/50 H₂SO₄ çözeltisi ile suyun titrasyonunda harcanan hacimle ölçülmüştür.

8. DENEYSEL BULGULAR

8.1. Doldurma Süresinin Etkisi

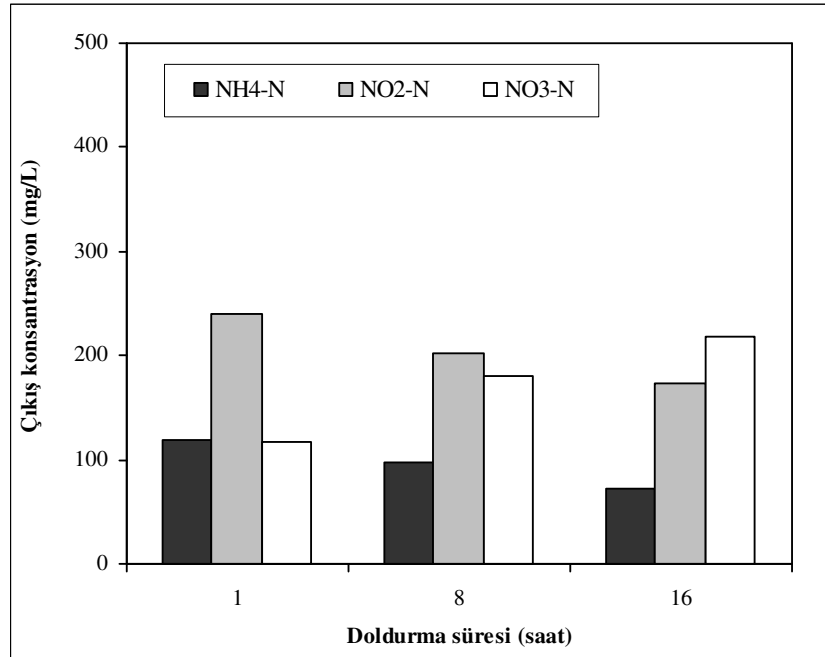
Bir havalandırma havuzunun yarı sürekli beslemeli işletimi, yüksek kirliliğe sahip bir atıksu akımı veya besi ortamının tank dolana kadar su çıkışı olmayacak şekilde havalandırma havuzuna yavaş bir besleme hızıyla verilmesini gerektirir. Yarı sürekli beslemeli işletimde konsantrite atıksu, tank dolana kadar su çıkışı olmayacak şekilde, havalandırma tankına yavaş veya kesikli bir biçimde ilave edilir. Yarı sürekli beslemeli sistemlerde havalandırma havuzunda, işletimin başında konsantrite ve yüksek aktiviteye sahip bir mikroorganizma kütlesi mevcuttur. Konsantrite veya toksik atıksu yavaş besleme hızları sayesinde reaktör içerisinde seyrelir ve bu da aktif çamur prosesi gibi sürekli işletilen klasik sistemlere göre daha düşük inhibisyon ve rölatif olarak daha yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim hızlarının sağlanmasına neden olur (Kargı ve Pamukoğlu, 2004).

Besleme stratejisi (doldurma süresi) anaerobik ardışık kesikli reaktör (ASBR) sistemlerinin performansını etkileyen en önemli faktörlerden de birisidir. Angenent ve Dague'ye (1995) göre besleme süresindeki bir artış toplam uçucu asit konsantrasyonunda bir azalmaya ve proses performansında bir artışa sebep olmuştur (Rodrigues ve diğ., 2003). Bu sonuç ASBR için, kısa doldurma sürelerine sahip döngülerde daha düşük performans elde edildiğini ifade eden Bagley ve Brodorb (1999) tarafından da desteklenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, daha uzun bir doldurma süresi daha faydalı olabilir ve prosesi "yarı sürekli beslemeli" işletmek anlamına gelir (Ratusznei ve diğ., 2003). Daha uzun doldurma süreleri uygulandığında daha yüksek organik yüklemeler uygulanabilir (Rodrigues ve diğ., 2003). Bununla beraber uzun doldurma sürelerinin proses performansını düşürdüğü durumlarla da karşılaşmıştır. Ratusznei ve diğ., (2003) düşük kirliliğe sahip bir atıksu akımının yapışık büyümenin gerçekleştiği karıştırmalı bir anaerobik ardışık kesikli reaktörde arıtımında, uzun doldurma sürelerinin verimi önemli ölçüde düşürdüğünü ve stabilitenin elde edilemediğini gözlemlemişlerdir.

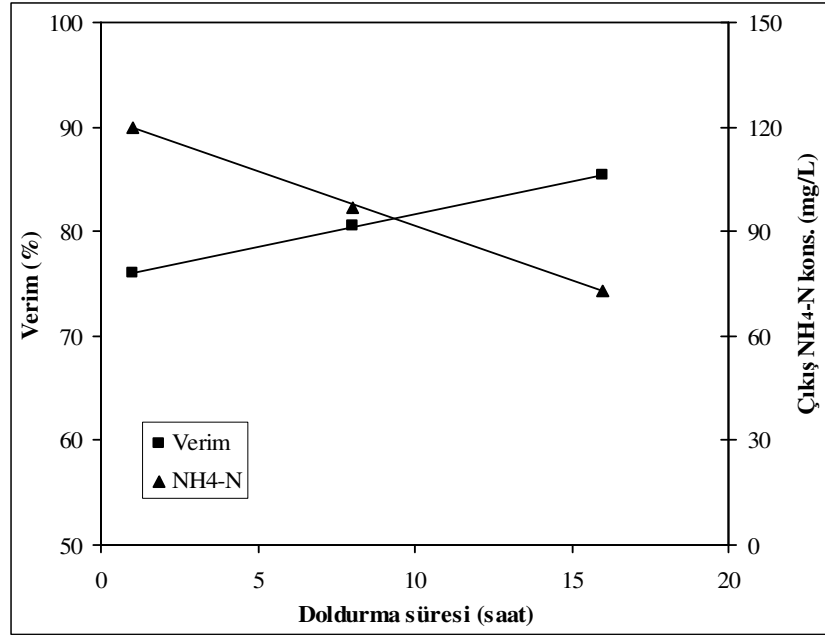
Nitrifikasyon prosesinde de yüksek substrat konsantrasyonlarının inhibisyon yarattığı literatürde belirtilmektedir (Carrera, 2003). Yarı sürekli beslemeli sistemlerin, yüksek biyokütle konsantrasyonları ve sağladıkları seyrelme özellikleri göz önünde bulundurulduğunda yüksek konsantrasyonlardan kaynaklanabilecek problemleri daha iyi tolere edecekleri düşünülmüş ve ayrı bir parametre olarak döngü içerisinde doldurma süresinin etkisi de incelenmiştir.

Doldurma süresinin nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla sistem, toplam reaksiyon süresini değiştirmemek koşulu ile, farklı doldurma süreleri için işletilmiştir. Toplam reaksiyon süresi başlangıç için 16 saat olarak seçilmiş ve sistem 1, 8 ve 16 saatlik doldurma sürelerinde işletilmiştir. Bu doldurma sürelerinin karşılık geldiği besleme hızları sırasıyla 50, 6,25 ve 3,125 mL/dak'dır. Üç besleme hızında da SRT değeri 40 gün ve başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 500 mg/L'de sabit tutulmuştur. 1 ve 8 saatlik doldurma sürelerinde de

toplam reaksiyon süresi 16 saat olacak şekilde sistem doldurma sonrası havalandırılmaya devam edilmiştir. Farklı doldurma sürelerinin çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi Şekil 8.1’de verilmektedir. Şekil 8.1’den de görüldüğü gibi doldurma süresi uzadıkça çıkış suyunda $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu düşmüş, $\text{NO}_2\text{-N}$ birikimi azalmış ve nihai oksidasyon ürünü olan $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu artmıştır. Doldurma süresi 1 saatten 16 saate çıkarıldığında çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 120 mg/L’ den 73 mg/L’ ye düşmüş, çıkış suyundaki $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu ise 117 mg/L den 218 mg/L’ ye artmıştır. Bu değerlere karşılık gelen $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimleri 1 ve 16 saatlik doldurma süreleri için sırasıyla %76 ve %85,4’dür (Şekil 8.2). MLSS konsantrasyonu bu set deneylerde ortalama olarak 1600 ± 100 mg/L düzeylerinde ölçülmüştür. En yüksek dönüşüm verimi “reaksiyon süresi boyunca doldurma” (yarı sürekli beslemeli) şeklindeki işletimden elde edildiğinden, bundan sonraki tüm parametrelerin etkisi yarı sürekli beslemeli işletim altında incelenmiştir.



Şekil 8.1. Doldurma süresinin çıkış suyu $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, $\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L).



Şekil 8.2. Doldurma süresinin $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, $\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L).

8.2. Reaksiyon Süresinin Etkisi

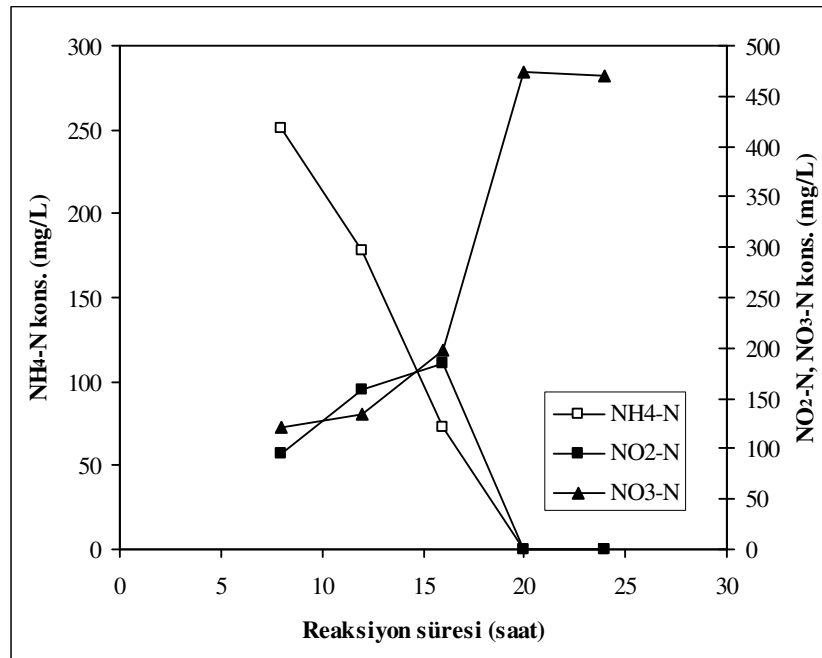
Reaksiyon süresinin nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla reaktör farklı reaksiyon sürelerinde işletilmiştir. Reaksiyon süresi, bu amaçla, 8-24 saat arasında değiştirilmiştir. Her iki günde bir analizler yapılarak sistemin kararlı duruma ulaşip ulaşmadığı kontrol edilmiştir. Arka arkaya en az üç ölçüm sonunda yaklaşık aynı değerler elde edildiğinde sistemin kararlı hale geldiği kabul edilmiş ve sonuçlar alınmıştır. Reaksiyon süresinin çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi Şekil 8.3'de görülmektedir. Şekil 8.3'den de görüldüğü gibi reaksiyon süresi uzadıkça çıkış suyunda amonyum azotu azalmış, nitrat azotu ise artmıştır. Nitrit azotu açısından incelendiğinde ise özellikle rölatif olarak kısa bekleme sürelerinde nitritin ortamda biriktiği, 16 saatin üzerindeki bekleme sürelerinde ise tamamen nitrata dönüştürüldüğü görülmektedir. Reaksiyon süresinin 8 saatten 20 saate çıkarılmasıyla birlikte amonyum azotu 251 mg/L'den 0,12 mg/L'ye düşmüş, nitrat azotu ise 121 mg/L'den 473 mg/L'ye yükselmiştir. 20 saatlik bekleme süresinde $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ sırasıyla 0,12, 0,15 ve 473 mg/L olarak ölçülmüştür. 20 saatin üzerindeki reaksiyon sürelerinde ise çıkış suyunda $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ tespit edilememiş, $\text{NO}_3\text{-N}$ ise maksimum düzeylere çıkmıştır.

Şekil 8.4'de ise reaksiyon süresinin amonyum azotu giderme verimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Reaksiyon süresinin 8 saatten 20 saate çıkmasıyla amonyum azotu giderme verimi %49,8'den >%99'a çıkmıştır. İlgili reaksiyon sürelerine tekabül eden amonyum azotu giderme

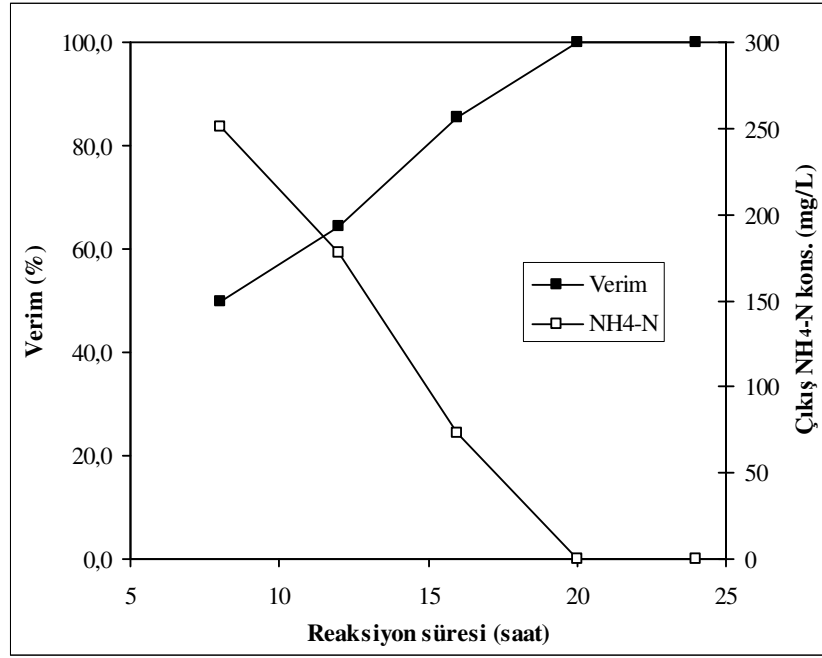
hızları ise aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanmış (Kargı ve Pamukoğlu, 2003), Şekil 8.5’de verilmiştir.

$$R = \frac{Q(S_o - S)}{V_o + Q_t} \quad [1]$$

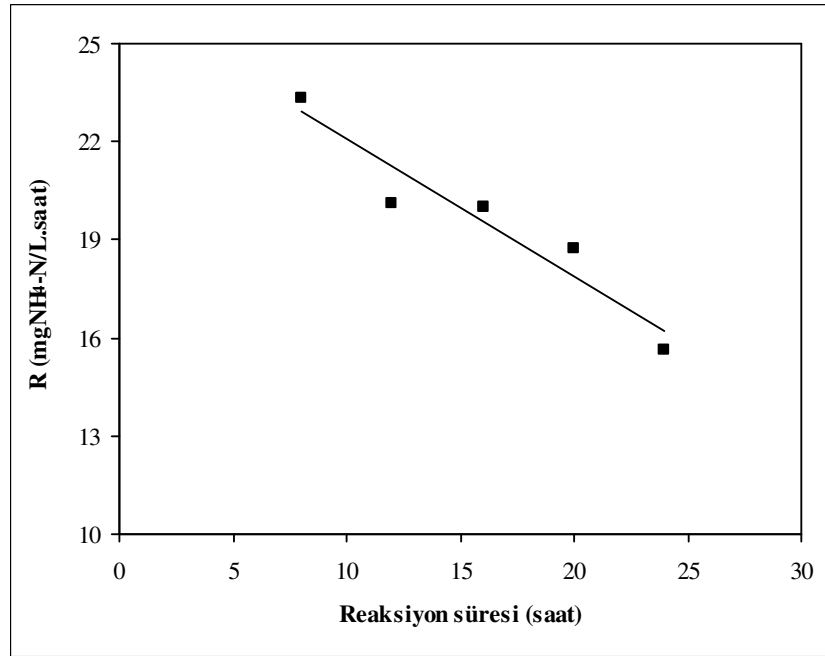
Burada Q debi (L/saat), S_o besleme suyundaki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu (mg/L), S reaksiyon süresi sonunda reaktördeki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu (mg/L), V_o başlangıçta tanktaki atıksu hacmi (L), t reaksiyon süresi (saat), R, $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim hızını (mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L.saat) ifade etmektedir. Yukarıdaki denklem kullanılarak hesaplanan giderim hızları Şekil 8.5’den de görüldüğü gibi reaksiyon süreleri arttıkça amonyum giderim hızının azaldığını göstermiştir. Reaksiyon süresinin 8 saatten 20 saate çıkarılmasıyla giderim hızı da 23,3 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L.saat değerinden 18,7 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L.saat değerine düşmüştür. Reaksiyon süresinin MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi ise Şekil 8.6’da görülmektedir. Reaksiyon süresinin 8 saatten 20 saate yükseltilmesiyle MLSS konsantrasyonu da giderim verimindeki artışa paralel olarak 1025 mg/L den 2146 mg/L’ye artmış daha sonra yaklaşık olarak sabit kalmıştır.



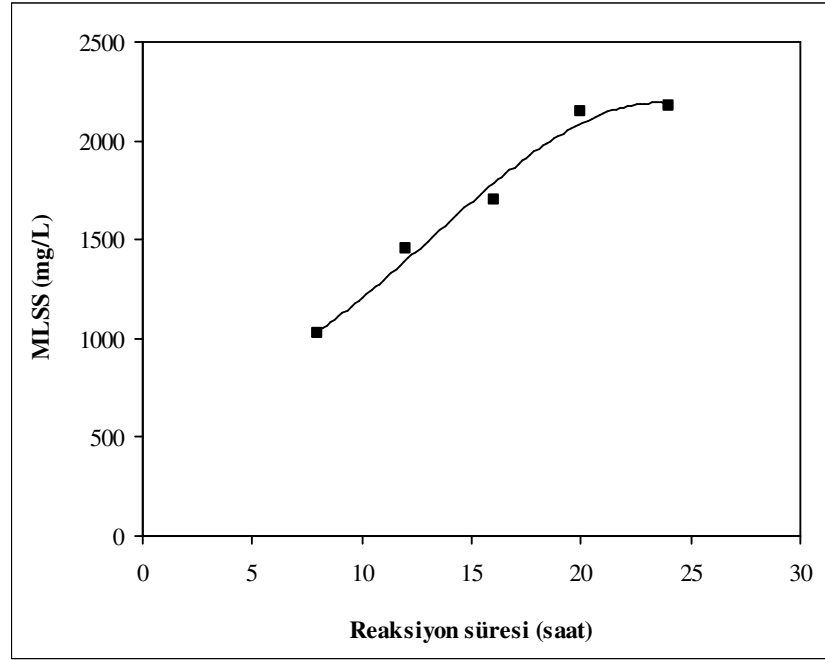
Şekil 8.3. Reaksiyon süresinin çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, $\text{NH}_4\text{-N}_o=500$ mg/L).



Şekil 8.4. Reaksiyon süresinin NH₄-N giderme verimi üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, NH₄-N₀=500 mg/L).



Şekil 8.5. Reaksiyon süresinin NH₄-N giderme hızı üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, NH₄-N₀=500 mg/L).



Şekil 8.6. Reaksiyon süresinin MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, $\text{NH}_4\text{-N}_0 = 500\text{mg/L}$).

Campos ve diğ. (1999) yaptıkları çalışmada HRT'yi 1,3 saat ile 18,2 saat arasında, amonyak yükleme oranını ise 0,5 ile 7,7 kg N- NH_4^+ /m³.gün arasında değiştirmişler ve deneysel periyot süresince amonyağın nitrata dönüşümünü genellikle %97-%99 arasında gözlemlemişlerdir.

8.3. Katı Alınma Süresinin (SRT) Etkisi

Çalışma kapsamında incelenen bir diğer parametre de SRT' nin nitrifikasyon sürecindeki rolünün belirlenmesidir. Sistem reaksiyon süresinin optimum değerinde (20 saat) çalıştırılarak SRT' nin nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla sistem dört farklı SRT değerinde (10, 20, 30 ve 40 gün) işletilmiş ve sistem veriminin SRT ile değişimi belirlenmiştir. SRT' nin çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'de verilmiştir.

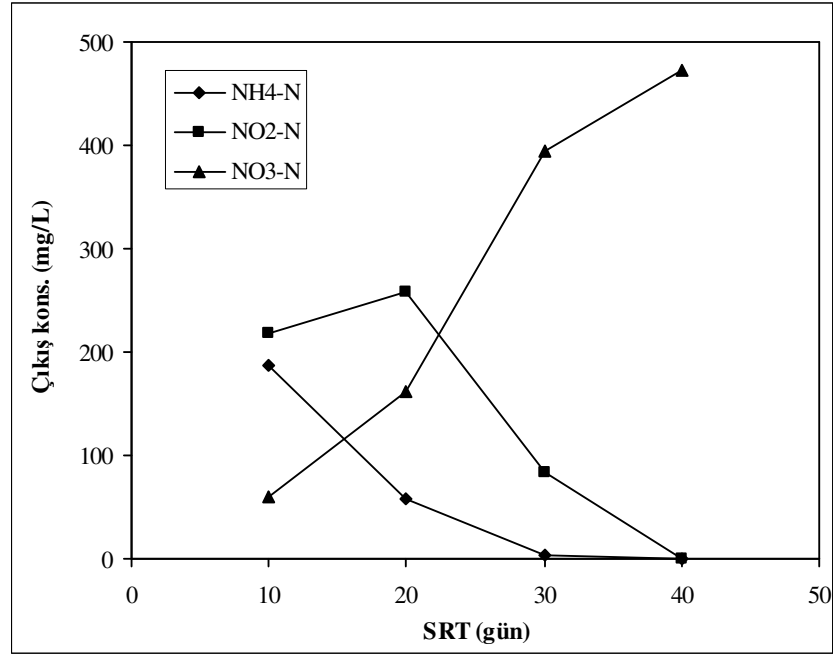
Şekil 8.7.'den de görüldüğü gibi SRT değeri arttıkça nitrifikasyon verimi de artmış, çıkış suyundaki amonyum azotu azalırken nitrat azotu artmıştır. Amonyum azotu açısından değerlendirildiğinde SRT'nin 30 günlük bir değerinin giriş suyundaki azot değerini 3,5 mg/L değerine düşürdüğü ve bu konsantrasyonun da %99'un üzerinde bir verime denk geldiği görülmektedir. Bununla beraber, aynı çamur yaşı değerinde çıkış suyundaki nitrit azotu konsantrasyonu 84 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durum göz önüne alındığında daha yüksek bir çamur yaşı değerine gereksinim duyulduğu görülmektedir. Çamur yaşının 10 günden 40 güne

çıkarılmasıyla çıkış suyundaki amonyum azotu konsantrasyonu 188 mg/L'den 0,12 mg/L'ye düşmüş, nitrat azotu ise 60 mg/L'den 473 mg/L'ye çıkmıştır. İlgili SRT değerlerinde elde edilen amonyum azotu giderme verimleri sırasıyla %62,4 ve >%99,9'dur (Şekil 8.8.). 40 günlük SRT değerinde ortamda nitrit azotu konsantrasyonu da 0,15 mg/L'ye düşmüştür. Bu nedenle sistem için optimum SRT, 40 gün olarak seçilmiştir. Daha küçük SRT değerlerinde amonyum azotu giderme veriminin düştüğü ve ortamda nitrit azotunun biriktiği görülmektedir.

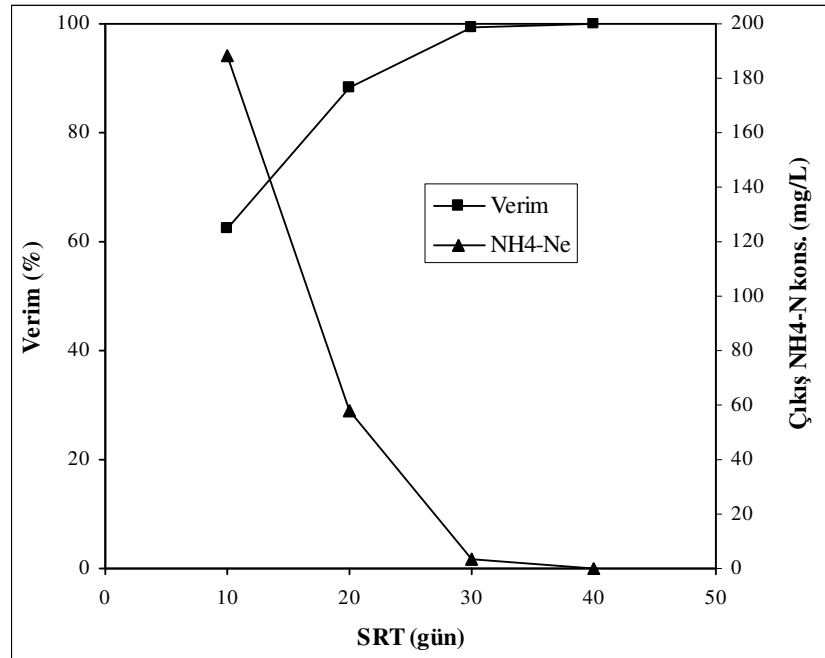
Denenen SRT değerlerine bağlı olarak sistemin $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızının değişimi Şekil 8.9'da verilmiştir. SRT'deki artışa bağlı olarak $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızı da artmış, SRT'nin 40 günden 10 güne düşürülmesiyle giderme hızı da 18,75 mg/L.saat'den 11,70 mg/L.saat'e düşmüştür. MLSS konsantrasyonunun farklı SRT değerleri ile değişimi ise Şekil 8.10'da görülmektedir. Şekil 8.10'dan da görüldüğü gibi SRT değerinin 40 günden 10 güne düşürülmesiyle MLSS konsantrasyonu da 2146 mg/L'den 860 mg/L'ye düşmüştür.

Pollice ve diğ. (2002), doldur-boşalt tipi bir reaktörde 400-500 mg N/L besleme suyu konsantrasyonunda SRT değişiminin sistem üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada, SRT'nin 40 günlük değerinde tüm deneysel periyot boyunca nitrit konsantrasyonunu sıfıra yakın olarak tespit etmişler, bu SRT değerinde nitrate dönüşümü etkili şekilde gözlemleyerek nitrifikasyonun tam olarak gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. 10 günlük SRT değerinde yürütülen tüm testlerde amonyumun nitrite kararlı dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, uzun katı alıkonma sürelerinin, oksijenin sınırlayıcı olmaması durumlarında, nitrit oksitleyicilere yardımcı olduğunu göstermektedir.

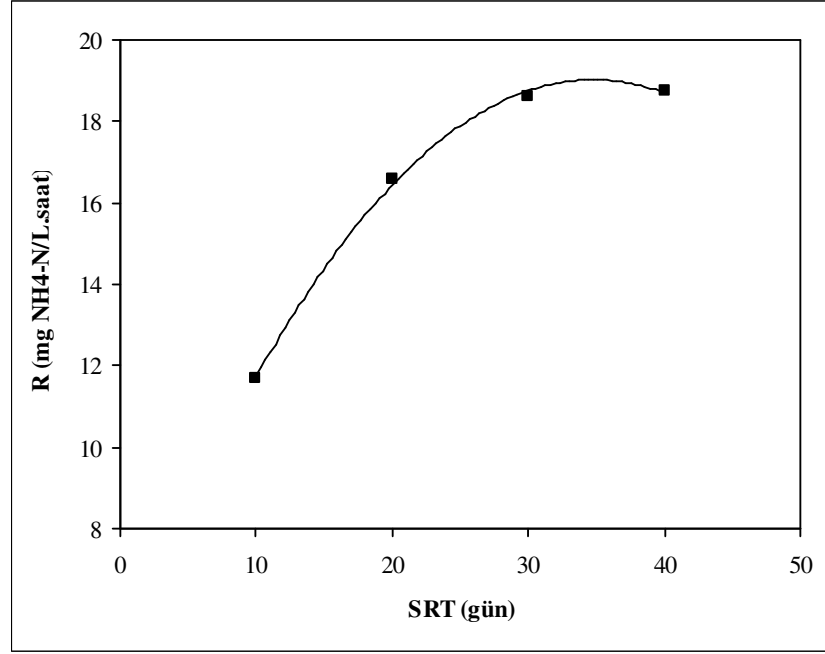
Uygur ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmada ise toplam çevrim zamanı 10,5 saat olarak ayarlanan ardışık zamanlı kesikli biyoreaktörde çamur yaşını 5 ile 30 gün arasında 6 farklı değerde değiştirmişler ve nütrient giderimi üzerinde çamur yaşının etkisini incelemişlerdir. 15 günlük çamur yaşında nütrient giderme verimleri önemsiz daha düşük değerlerle sonuçlanmış, en yüksek KOİ (%94), $\text{NH}_4\text{-N}$ (%84) ve $\text{PO}_4\text{-P}$ (%70) giderme verimlerini 10 günlük çamur yaşında elde etmişlerdir. Bu SRT değerinde KOİ konsantrasyonu 1120 mg/L'den 70 mg/L'ye azalmış, $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu ise 46 mg/L'den 7 mg/L değerine düşmüştür. Deneysel, 15 günden daha büyük çamur yaşlarında daha düşük giderme verimleri kaydetmişlerdir.



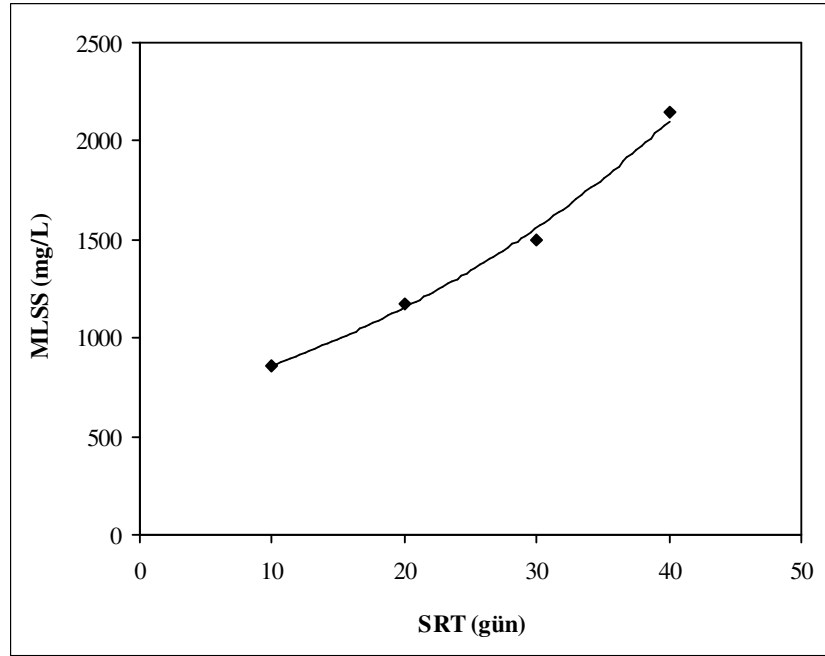
Şekil 8.7. SRT' nin çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi ($\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L, reaksiyon süresi=20 saat).



Şekil 8.8. SRT' nin $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkisi ($\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L, reaksiyon süresi=20 saat).



Şekil 8.9. SRT' nin $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızı üzerindeki etkisi ($\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L, reaksiyon süresi=20 saat).



Şekil 8.10. SRT' nin MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi ($\text{NH}_4\text{-N}_0=500$ mg/L, reaksiyon süresi=20 saat).

8.4. Başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ Konsantrasyonunun Etkisi:

Yüksek kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımındaki temel problem yüksek amonyum ve nitrit konsantrasyonlarının nitrifikasyonu inhibe etmesidir (Anthonisen ve diğ., 1976; Carrera ve diğ., 2003). Bununla beraber, biyolojik azot giderme prosesleri, çevresel ve ekonomik açıdan değerlendirildiğinde yüksek amonyum kirliliğine sahip atıksuların arıtımında dikkate değer yöntemler olabilir (Teichgraber ve Stein, 1994; Carrera ve diğ., 2003). Bu açıdan değerlendirildiğinde atıksuyun başlangıç amonyum azotu konsantrasyonu arıtma verimi açısından önemli olabilir. Bu nedenle, çalışma kapsamında başlangıç amonyum konsantrasyonunun nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla giriş atıksuyunun amonyum konsantrasyonu 500 mg/L ile 1000 mg/L arasında 100'er mg/L aralıklarla artırılmış, sentetik atıksuyun Çizelge 7.1'de verilen diğer bileşenleri de amonyum konsantrasyonu esas alınarak orantılı olarak değiştirilmiştir. Her giriş konsantrasyonu için sistem kararlı hale gelene kadar işletilmiş, biyolojik reaktörün kararlı hale gelmesi ile nihai veriler alınarak bir sonraki giriş konsantrasyonunda işletmeye başlanmıştır.

Şekil 8.11, giriş suyu amonyum konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çıkış suyu amonyum, nitrit ve nitrat azotu konsantrasyonlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 500, 600 ve 700 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ giriş konsantrasyon değerlerinde, çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu oldukça düşük değerlerde olmasına rağmen 700 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ giriş konsantrasyon değerinde çıkış suyundaki $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu 310 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ 'lere kadar çıkmaktadır. Gerek başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği bu bölümde gerekse diğer bölümlerde ortamda özellikle nitrit birikiminin olası sebeplerinden biri de karışık sıvıdaki serbest amonyak konsantrasyonu olabilir. $\text{NH}_3\text{-N}$, yüksek konsantrasyonlarda, sadece nitrit oksitleyen bakterilerin aktivitelerini değil aynı zamanda amonyak oksitleyen bakterilerin aktivitesini de inhibe edebilir. Önceki çalışmalar (Anthonisen ve diğ., 1976, Turk ve Mavinic, 1989a ve Turk ve Mavinic, 1989b) amonyak oksitleyen bakteriler ve nitrit oksitleyen bakterilerin aktivitelerinin sırasıyla 10-150 ve 0,1-1 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ konsantrasyonda inhibe olduklarını göstermiştir (Kim ve diğ., 2006). Yang ve diğ. (2004), Nitrobakterlerin Nitrosomonaslara göre serbest amonyağa daha duyarlı olduklarını, ve bazı yazarların (Anthonisen ve diğ., 1976; Bae ve diğ., 2001; Liu ve Tay, 2001; Suthersan ve Ganczarzyk, 1986) serbest amonyağın inhibisyon eşik değer aralığını Nitrosomonas için 10-150 mg/L, Nitrobakter için ise 0,1-4 mg/L olarak verdiklerini ifade etmişlerdir. Abeling ve Seyfried, (1992) yüksek kirliliğe sahip bir atıksudan azot giderimi konusunda yaptıkları bir çalışmada nitritin nitrate oksidasyonunun 1-5 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ serbest amonyak konsantrasyonunda inhibe edildiğini, amonyağın nitrite oksidasyonunda ise benzer bir etki oluşmadığını bulmuşlardır (Vadivelu ve diğ., 2007). Yüksek amonyak azotu konsantrasyonlarında NH_3 'ün mi yoksa NH_4^{++} 'un mu daha fazla inhibisyon yaratacağı sistemin pH'ına bağlıdır. İki türün dağılımının pH ile ilişkisi aşağıdaki gibidir:

$$pH = 9,26 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4]}$$

pH'in 7 olması durumunda $[NH_3]=0,0055[NH_4^+]$ ve amonyum toksisitesi genellikle daha önemlidir. Bununla beraber, pH 8 iken amonyak toksisitesi daha önemlidir. Burada, $[NH_3]=0,055[NH_4^+]$ 'dır (Rittmann ve McCarty, 2001). Daha önce de değinildiği gibi bu çalışmanın büyük bir bölümü 500 mgNH₄-N/L başlangıç konsantrasyonunda yürütülmüştür. Bununla beraber, reaktör içerisinde amonyum azotu konsantrasyonu 500 mg/L'ye hiç çıkmamıştır (başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği kısım haricinde). Sistemin pH'ı ise işletme boyunca 7-8 arasında değişmiştir. Örnek bir hesaplama olması açısından pH'in 7 ve 8 değerleri için 500 mg/L başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunda NH₃ konsantrasyonu yukarıda verilen bağıntı gereği sırasıyla 3,3mg/L ve 33,4mg/L çıkmaktadır. Bu konsantrasyonlara tekabül eden amonyak azotu konsantrasyonları ise sırasıyla 2,7 mg/L ve 27,5 mgNH₃-N/L'dir. Bu konuda Ford ve diğ., (1980) ise reaktördeki serbest amonyak (FA) konsantrasyonunun hesabı için aşağıdaki bağıntıyı önermişlerdir (Yang ve diğ., 2004).

$$FA(mgl^{-1}) = \frac{[NH_4 - N] * 10^{pH}}{\exp[6334/(273 + T)] + 10^{pH}}$$

Yukarıdaki bağıntıya göre ise 500 mg/L başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunda pH 7 ve 8 için FA sırasıyla yaklaşık olarak 2,9 ve 27,7 mg/L çıkmaktadır (T=25°C alınmıştır). Literatürde serbest amonyak ve serbest nitroz asidi (FNA) hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan bir diğer bağıntı ise Anthonisen ve diğ. (1976) tarafından verilmiştir. Bu bağıntılar aşağıdaki gibidir (Ganigue ve diğ., 2007)

$$FA(mgNL^{-1}) = \frac{TAN}{1 + (10^{-pH} / K_e^{NH})}$$

$$FNA(mgNL^{-1}) = \frac{TNO_2}{1 + (K_e^{NO} / 10^{-pH})}$$

$$K_e^{NH} = e^{-6344/(273+T)}$$

$$K_e^{NO} = e^{-2300/(273+T)}$$

Burada TAN toplam amonyum azotunu, T sıcaklığı ve TNO₂ toplam nitrit konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu bağıntılar esas alınarak hesaplandığında ise serbest amonyak azotu 500 mg/L amonyum azotu için pH 7 ve 8 de yaklaşık olarak sırasıyla 2,8 ve 26,9 mgN/L olarak hesaplanmaktadır (T=25°C). Görüldüğü gibi hesaplanan konsantrasyonlar birbirine benzerlik

göstermektedir. Bu konsantrasyonlar yukarıda verilen ve inhibisyon yaptığı ifade edilen sınır değerler arasında kaldığından özellikle pH'ın 8'e yaklaştığı durumlarda hem amonyak oksitleyen hem de nitrit oksitleyen bakterilerin aktivitelerinin inhibe olması durumu sözkonusudur. Anthonisen ve diğ., (1976) yaptıkları çalışmada 0.06–0.85 mg N–HNO₂ L⁻¹ serbest nitroz asidi konsantrasyonlarının inhibisyon yaratabileceğini ifade etmişlerdir (Ganigue ve diğ., 2007). Bu çalışmanın büyük bir kısmının yürütüldüğü 500 mg/L başlangıç amonyum azotu konsantrasyonu için reaktörde ölçülen maksimum nitrit azotu yaklaşık 300 mg/L düzeylerinde olmuştur (başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği kısım haricinde). 300 mg/L nitrit azotu konsantrasyonu, 25°C ve pH 7 ve 8 için serbest nitroz asidi konsantrasyonu yukarıda verilen bağıntıdan sırasıyla 0,22 ve 0,022 mgN/L olarak hesaplanabilir. Bu değerlerin yukarıda verilen inhibisyon sınır değerleri ile karşılaştırıldığında çok yüksek olmadığı görülmektedir. Serbest amonyak inhibisyonu açısından değerlendirildiğinde göz önünde bulundurulması gereken noktalardan biri de bu değerlerin 500 mgNH₄-N/L için geçerli olduğu ve gerçek işletme şartlarında reaktörde ulaşılan maksimum değerlerin bundan daha düşük olduğu, dolayısıyla da inhibisyonun biraz daha azalacağı konusudur. Bununla beraber, reaktörün işletimi boyunca elde edilen çıkış amonyum azotu değerleri incelendiğinde, birçok durumda özellikle nitrit oksitleyen bakterileri inhibe edecek kadar serbest amonyağın ortamda bulunması ihtimalinin dolaylı olarak da nitrit birikiminin meydana gelmesinin doğal olduğu görülecektir. Başlangıç amonyum azotu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği bu bölümde ise özellikle pH'ın 8'e yaklaşan değerleriyle karşılaştırıldığında reaktörde hem nitrit hem de amonyak oksitleyen bakterileri inhibe edebilecek kadar serbest amonyak birikimi olması ihtimali daha da yüksektir. Bununla beraber, serbest amonyağın nitrit oksitleyen bakteriler üzerindeki inhibisyon etkisinin sınırlı olduğunu gösteren sonuçların elde edildiği çalışmalar da mevcuttur. Fux ve diğ., (2003), susuzlaştırma sıvısını arıtan bir SBR sistemindeki biyokütle'nin nitrit oksidasyon hızının, serbest amonyak konsantrasyonu 24–80 mgNH₃-N/L iken sadece %10 düştüğünü (serbest amonyağın bulunmadığı durumda elde edilen maksimum değeri ile karşılaştırıldığında) rapor etmişlerdir (Vadivelu ve diğ., 2007). Vadivelu ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada Nitrobakter inhibisyonunun 1mgNH₃-N/L'den düşük serbest amonyak konsantrasyonlarında başladığını, 4mgNH₃-N/L konsantrasyonda solunum hızında %12 düzeylerinde bir azalma meydana geldiğini fakat serbest amonyak konsantrasyonunun 4 mgNH₃-N/L'den 9 mgNH₃-N/L'ye artırılmasının solunum hızında daha fazla bir inhibisyon etkisi yaratmadığını ifade etmişlerdir.

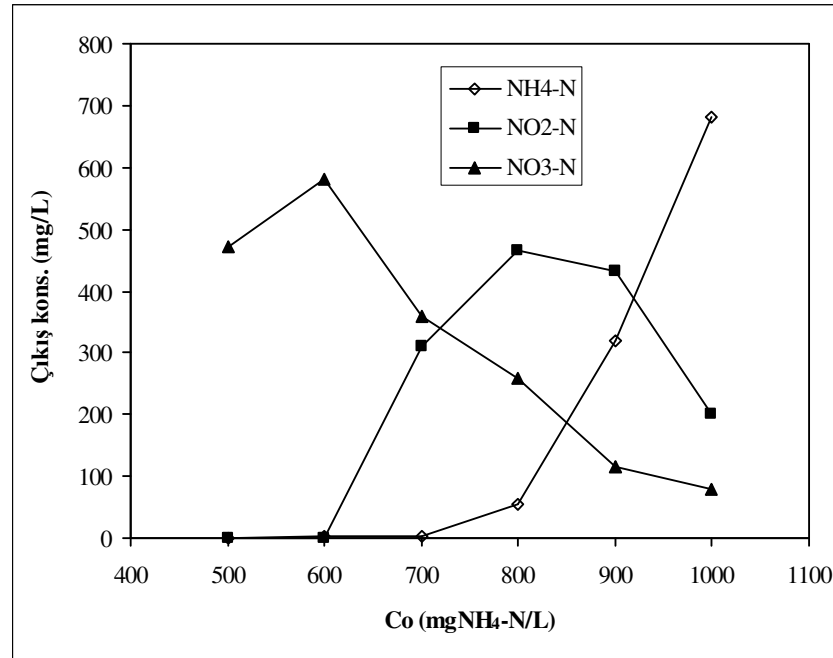
800 mgNH₄-N/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda ise nitrit ve nitrat azotu azalırken çıkış suyundaki amonyum azotunun arttığı görülmektedir. Bu durum, 500 mgNH₄-N/L giriş konsantrasyonu için belirlenen optimum işletme koşullarının 600 mg/L amonyum konsantrasyonunu da tolere edebildiğini, bunun üzerindeki konsantrasyonlarda ise sistemin, nitrit birikimi ile başlayan ve daha sonra nitrit ve nitrat azalırken çıkış suyunda amonyum azotunun artışı ile kendini gösteren bir davranış gösterdiği görülmektedir. Nitrifikasyon verim değerleri ise

700 mg/L başlangıç konsantrasyonuna kadar $>99\%$ şeklinde gerçekleşmiş, 1000 mg/L giriş konsantrasyonunda ise bu değer 32% 'lere kadar düşmüştür (Şekil 8.12).

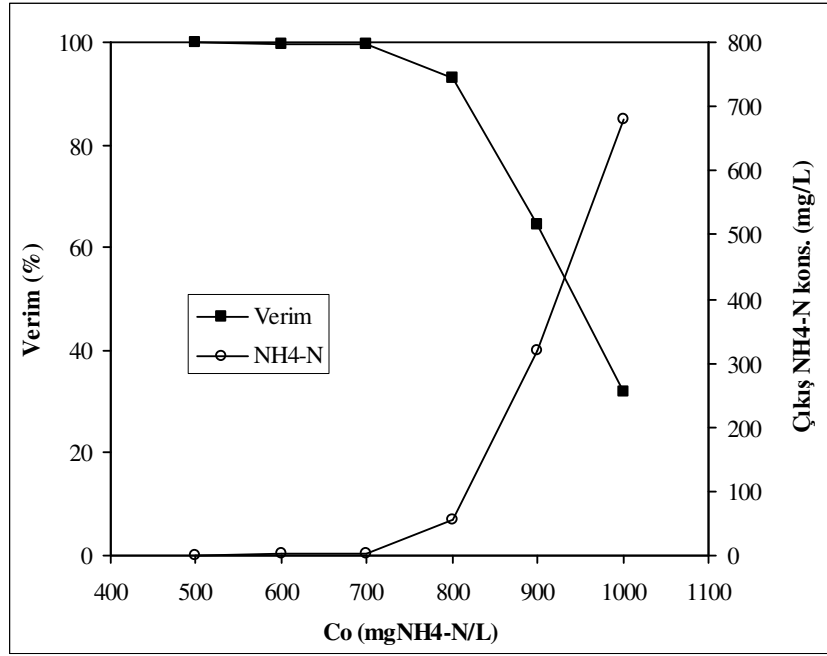
Amonyum azotu giderme hızı, R, 500 mgNH₄-N/L giriş konsantrasyonu için 18,75 mg/L.saat iken 800 mgNH₄-N/L için 27,94 mg/L.saat değerine çıkmış ve daha sonra 1000 mgNH₄-N/L giriş konsantrasyonu için 12 mg/L.saat değerine kadar düşmüştür (Şekil 8.13). Besin maddesi giderimindeki düşüş, dolaylı olarak da dönüşüm miktarındaki azalmaya bağlı olarak, katı alıkonma süresi de değişmediğinden kurulan yeni dengelemlere bağlı olarak reaktör içerisindeki biyokütle (MLSS) miktarı da değişim göstermiştir. Şekil 8.14 bu değişimi göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 600 – 700 NH₄-N mg/L'lere kadar MLSS konsantrasyonu artmış, bunun üzerindeki konsantrasyonlarda ise düşmeye başlamıştır. Bu eğilim sistemin giriş amonyum konsantrasyonuna bağlı olarak nitrifikasyon davranışına da paralellik göstermektedir.

Anthonsen ve diğ., (1976), yaptıkları bir çalışmada pH 7,5 ve T=20 °C'de 650 mgNH₄⁺-N/L'nin inhibisyonun başladığı konsantrasyon olduğunu ifade etmişlerdir (Carrera ve diğ., 2003).

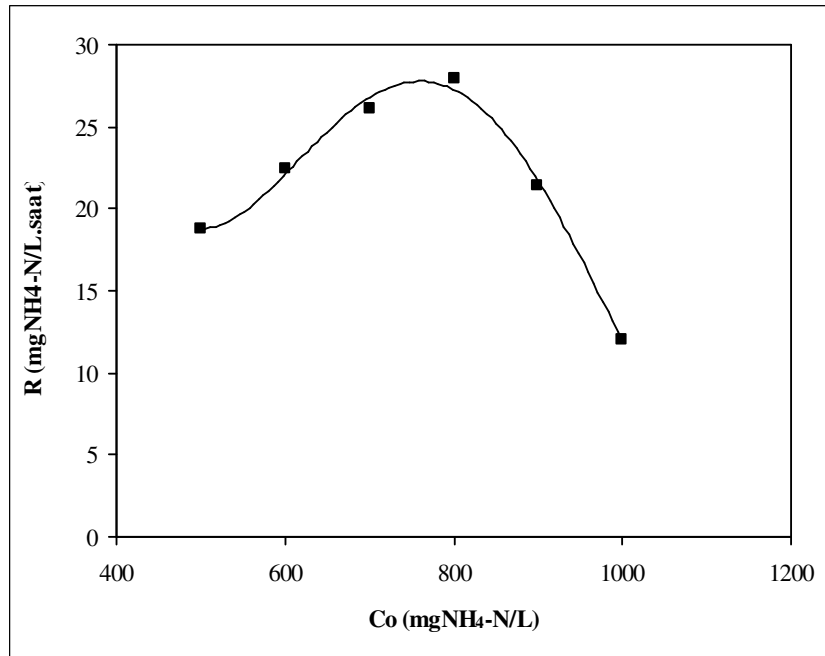
Kargı ve Pamukoğlu (2003) yarı sürekli beslemeli işletilen aerobik biyolojik reaktörde yaptıkları çalışmada NH₄-N yüzde giderimlerinin, NH₄-N yükleme oranı ya da besleme suyu NH₄-N içerikleriyle değiştiğini gözlemlemişlerdir. Yüzde giderimlerin, düşük NH₄-N besleme suyu konsantrasyonlarında (200 mg/L) 24% 'lerde iken, yüksek NH₄-N besleme suyu konsantrasyonlarında (490 mg/L) 18% 'lere düştüğünü belirlemişlerdir.



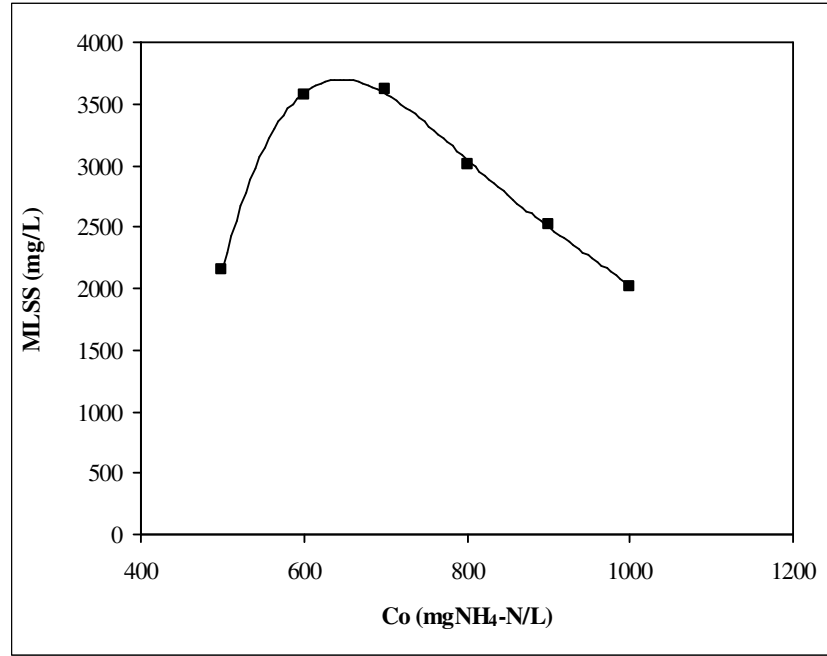
Şekil 8.11. Başlangıç NH₄-N konsantrasyonunun çıkış suyu NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N konsantrasyonları üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, reaksiyon süresi=20saat).



Şekil 8.12. Başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, reaksiyon süresi=20 saat).



Şekil 8.13. Başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızı üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, reaksiyon süresi=20 saat).



Şekil 8.14. Başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunun MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi (SRT=40 gün, reaksiyon süresi=20 saat).

8.5. Ağır Metallerin Etkisi

Ağır metallerin varlığı, inhibisyon yaratacak konsantrasyonlara kadar organizmaların bünyesinde birikmeleri nedeniyle, biyolojik arıtma proseslerinin işletimini olumsuz yönde etkilerler (Barth ve diğ., 1963; Wang ve diğ., 1999; Semerci ve Çeçen, 2007).

Değişik atıksu akımlarında önemli konsantrasyonlarda metaller bulunmaktadır. Sabit ve düşük dozlarda metal konsantrasyonlarına maruz kalmak biyokütlelenin aklimasyonu nedeniyle mikrobiyal aktiviteyi etkilememesine rağmen (Neufeld ve Hermann, 1975; Hu ve diğ., 2004), şok metal yüklemeleri biyolojik proseslerin tamamen devredışı kalmasına neden olabilirler (Bagay ve Sherrard 1981; Battistoni ve diğ., 1993; Hu ve diğ., 2004). Farklı çalışmalarda deneysel koşullar da farklı olduğundan, metallerin inhibisyon yaratan konsantrasyon aralıkları ile ilgili olarak önemli farklılıklar görülmektedir. Buna ilaveten, sonuçların yorumlanması da toplam, serbest veya biyosorbe edilmiş metal gibi farklı metal türlerine dayandırılmaktadır. Vismara (1982), yaptığı araştırmalarda ağır metallerin inhibe etme aralığını Zn^{+2} için (0,08-0,5 mg/L), Cu^{+2} için (0,005-0,5 mg/L) olarak rapor etmesine rağmen (Juliastuti ve diğ., 2003), bu koşullar altında inhibisyon yaratacak konsantrasyon aralıklarını karşılaştırmak oldukça güçtür (Semerci ve Çeçen, 2007). Son zamanlarda yapılan çalışmalar çözünmüş metallerin toksisitesinin toplamdan ziyade serbest metal konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu göstermektedir (Zhiqiang ve diğ., 2002; Bramm ve Klapwijk, 1981; Semerci ve Çeçen, 2007). Daha önce yürütülen kısa süreli çalışmalar, nitrifikasyon

inhibisyonunun sıvı fazdaki serbest metal katyonlarının konsantrasyonu ile iyi korele edilebilir olduğunu göstermiştir (Hu ve diğ., 2002; Hu ve diğ., 2004). Nies (1999) yaptığı çalışmada metallerin etki mekanizmasının hücre içi fonksiyonel gruplarla etkileşim ve nihayetinde protein yapısı ve fonksiyonunu bozma şeklinde olduğunu ifade etmektedir (Hu ve diğ., 2004). Hu ve diğ., (2003) yaptıkları bir çalışmada ise Zn, Ni ve Cd metallерinin inhibisyonunun ilgili metallerin hücre içi oranları ile bağlantılı olduğu Cu'nun ise membran bütünlüğünün kaybına neden olan farklı bir etki mekanizmasının bulunduğunu ifade etmişlerdir (Hu ve diğ., 2004).

Nitrifikasyon bakterilerinin düşük büyüme hızları ve pH, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve toksik kimyasallara olan aşırı duyarlılıkları nedeniyle, biyolojik azot gideriminde nitrifikasyon, hız belirleyici adım olarak değerlendirilmektedir (Blum ve Speece, 1991; Dangcong ve diğ., 2000; Hu ve diğ., 2002; Hu ve diğ., 2004). Metallerin nitrifikasyon bakterileri ile etkileşimi konusunda birkaç çalışma mevcuttur (Bramm ve Klapwijk, 1981; Gernaey ve diğ., 1997; Zhiqiang ve diğ., 2002; Semerci ve Çeçen, 2007). Bu çalışmalar karşılaştırıldığında, aralarında nitrifikasyonda %50 inhibisyon (IC₅₀) yaratan efektif metal konsantrasyonu konusunda bir fikir birliğinin olmadığı görülmektedir (Bramm ve Klapwijk, 1981; Zhiqiang ve diğ., 2002; Semerci ve Çeçen, 2007). Bu çalışma kapsamında da üç farklı metalin nitrifikasyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla seçilen metallер nikel, bakır ve kadmiyumdur. Her bir metalin nitrifikasyon üzerindeki inhibisyon etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Bu amaçla etkisi incelenen ilk metal nikel dir. Nikelin proses verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sentetik atıksudaki konsantrasyonu 0,05 mg/L ile 3 mg/L arasında değiştirilmiştir. Her bir konsantrasyon için sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiş ve ölçülen veriler kaydedilmiştir. Metallерle yapılan deneylerin hepsinde SRT değeri 40 gün, reaksiyon süresi 20 saat ve başlangıç NH₄-N konsantrasyonu 500 mg/L'de sabit tutulmuştur.

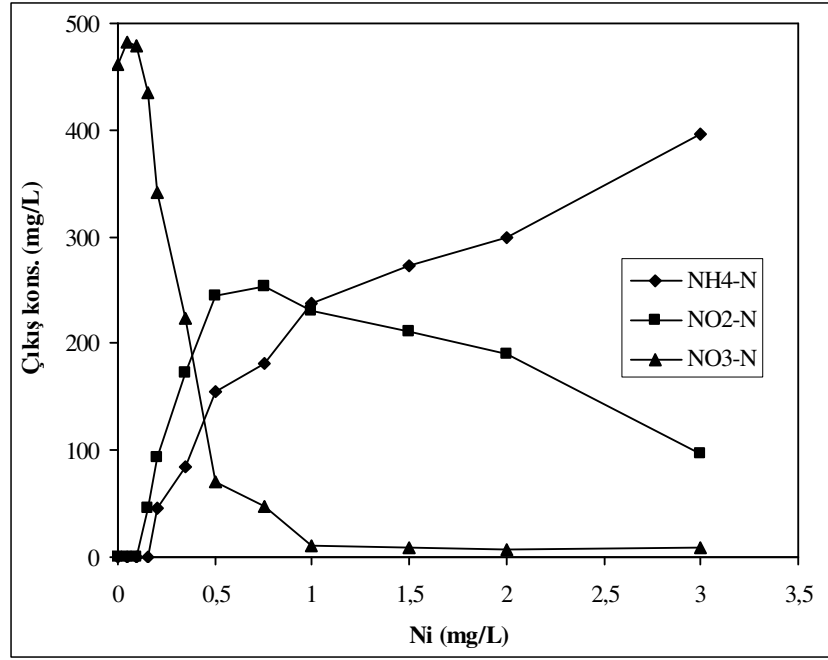
Şekil 8.15 başlangıç nikel konsantrasyonunun çıkış suyu amonyum, nitrit ve nitrat azotu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 0,15 mg/L nikel konsantrasyonuna kadar çıkış suyu NH₄-N konsantrasyonunda önemli bir değişme olmamış, nikelin 0 mg/L'den 0,15 mg/L'ye artırılmasıyla amonyum azotu konsantrasyonu da 0,27 mg/L'den sadece 0,43 mg/L'ye çıkmıştır. Bununla beraber, 0,1 mg/L nikel konsantrasyonuna kadar ortamda herhangi bir nitrit azotu birikimi de söz konusu olmamışken, 0,15 mg/L nikel konsantrasyonunda çıkış suyunda 46 mg/L nitrit azotu ölçülmüştür. Başka bir deyişle amonyum azotu açısından değerlendirildiğinde 0,15 mg/L'nin üzerinde birikim başlarken nitrit azotu açısından değerlendirildiğinde 0,15 mg/L nikel konsantrasyonu nitritin ortamda birikmeye başlaması için yeterli olmuştur. Bu durum nitrit oksitleyen bakterilerin amonyumu oksitleyenlere göre daha düşük nikel konsantrasyonlarından etkilendiğini ve inhibisyona uğradığını göstermektedir. Daha yüksek nikel konsantrasyonlarındaki eğilim gözlemlendiğinde hem amonyum hem de nitrit azotunun sürekli olarak çıkış suyunda arttığı, nitratın ise azaldığı görülmektedir. Bununla beraber, dikkat edilmesi gereken bir başka husus 1 mg/L'nin üzerindeki nikel konsantrasyonlarında nitrit azotunun tekrar düşmeye başladığı ve

amonyum azotu konsantrasyonunun hızla yükseldiğidir. Bunun sebebi amonyum oksitleyen bakterilerin ortamdaki nikel konsantrasyonundan önemli ölçüde inhibe olması dolayısıyla nitrite daha az oksitlenmesidir. 1 mg/L nikel konsantrasyonunda nitritin nitrata dönüşümünün ise hemen hemen tamamen durduğu görülmektedir.

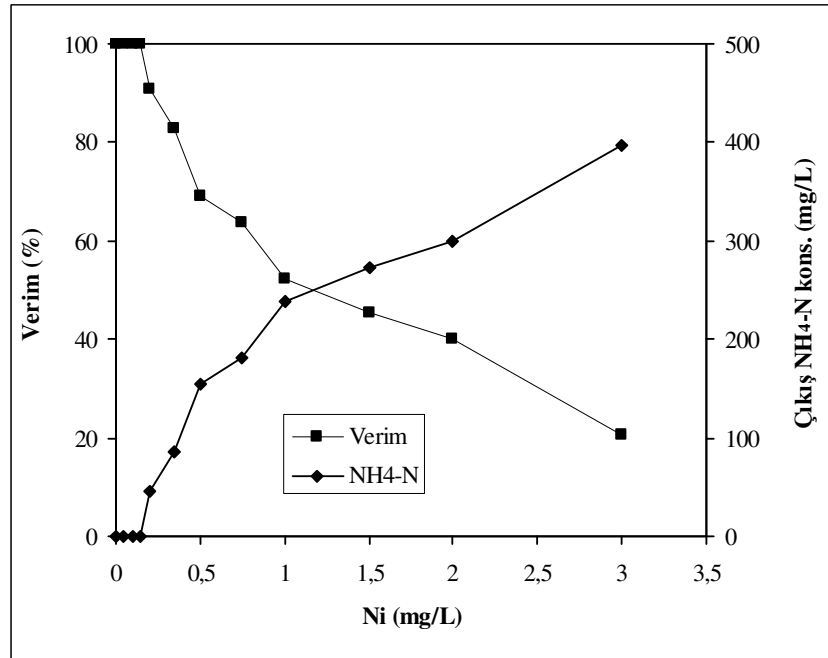
Şekil 8.16'da başlangıç nikel konsantrasyonunun amonyum azotu giderme verimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi atıksudaki nikel konsantrasyonu 0,15 mg/L olduğunda amonyum azotu giderme verimi halen %99,9 düzeylerinde iken, 0,15 mg/L nin üzerindeki nikel konsantrasyonlarında amonyum azotu giderme verimi hızla düşmeye başlamış, verim değeri 0,2 mg/L nikel değerinde %91'e, 1 mg/L nikel değerinde %52,4'e ve 3 mg/L nikel değerinde ise %20,8'lere kadar düşmüştür. Amonyum azotu giderme verimlerine paralel olarak giderim hızları da atıksudaki nikel konsantrasyonu arttıkça düşmeye başlamıştır. 0,15 mg/L nikel konsantrasyonu dahil olmak üzere bu konsantrasyona kadar amonyum azotu giderme hızları 18,7 mgNH₄-N/L.saat düzeylerinde gerçekleşirken, bu değer nikel konsantrasyonunun 0,2 mg/L'ye çıkmasıyla önce 17,06 mgNH₄-N/L.saat değerine, 3 mg/L nikel konsantrasyonunda ise 3,9 mgNH₄-N/L.saat değerine kadar düşmüştür (Şekil 8.17). Nikelin MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi ise Şekil 8.18'de görülmektedir. MLSS konsantrasyonunun da kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Ortamda nikel yokken 2120 mg/L olarak ölçülen MLSS konsantrasyonu 3 mg/L nikel konsantrasyonunda 1537 mg/L değerlerine kadar düşmüştür.

Nikel konsantrasyonunun amonyum oksidasyonu dolaylı olarak da alkalinite tüketimi üzerine olan etkisini belirlemek için alkalinite ölçümleri de yapılmıştır. Alkalinite tüketiminin amonyum oksidasyonundaki inhibisyona paralel olarak azalışı, dolayısıyla çıkış suyundaki artışı Şekil 8.19'da görülmektedir.

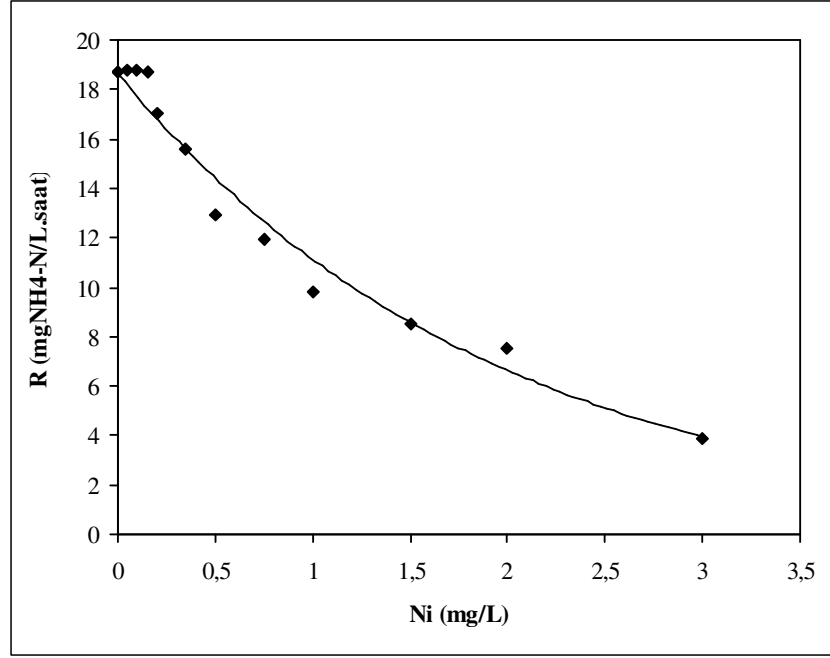
Hu ve diğ. (2002), yaptıkları kesikli deneylerde yaklaşık 1mM'lık toplam analitik nikel ve kadmiyum konsantrasyonlarının amonyak oksidasyonunu inhibe ettiğini fakat nitrit oksidasyonunu inhibe etmediğini ifade etmişlerdir. Aynı çalışmada ağır metaller tarafından inhibisyonun, sulu çözeltildeki toplam nikel ve kadmiyum konsantrasyonu ile değil serbest katyon konsantrasyonu ile (Ni²⁺ ve Cd²⁺) ilişkili olduğu belirtilmiştir. Spesifik amonyum oksidasyon hızının (SOUR_{NH4}), artan nikel dozuyla azaldığını gözlemlemişler, buna karşılık spesifik nitrit oksidasyon hızının (SOUR_{NO2}), test edilen nikel konsantrasyonuna (1,7 mM'a kadar) karşı daha az hassas olduğunu gözlemlemişlerdir. 1 mM dozunda Ni ve Cd için amonyak oksidasyonu inhibisyonlarını, sırasıyla, %30 ve %70 olarak belirlemişler ve %50 inhibisyona sebep olan serbest metal katyon konsantrasyonlarını (IC₅₀), Ni ve Cd için sırasıyla 1,00 ve 0,27 mM olarak rapor etmişlerdir.



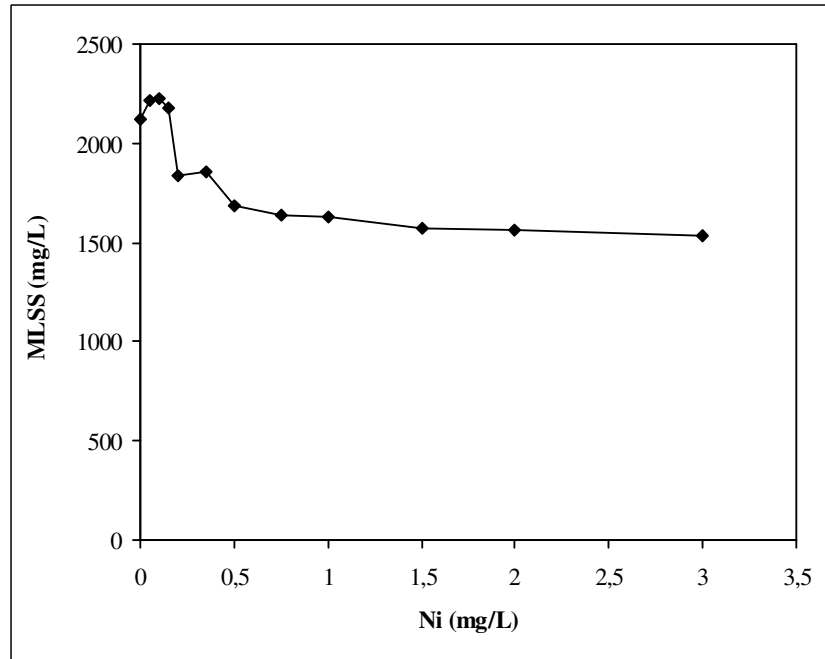
Şekil 8.15. Başlangıç nikel konsantrasyonunun çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları üzerindeki etkisi.



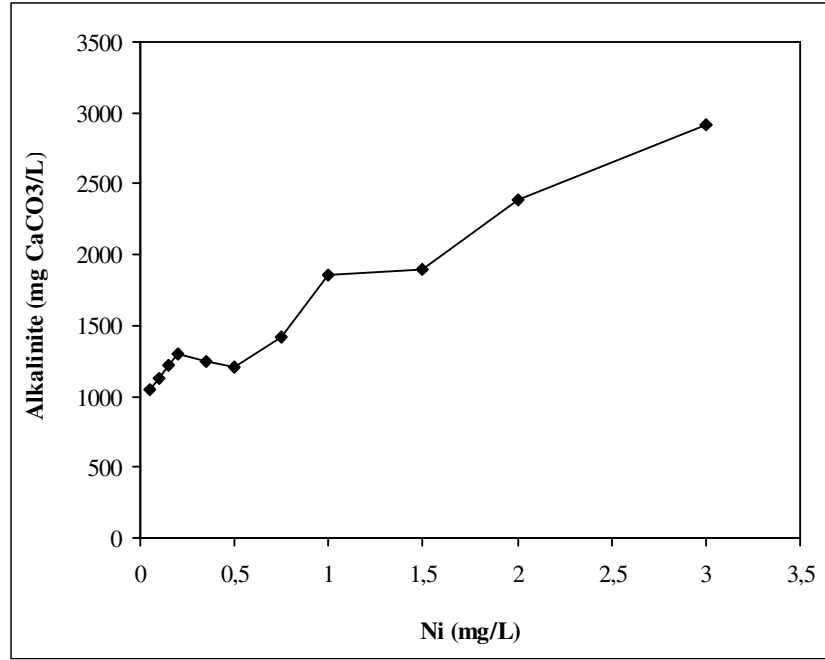
Şekil 8.16. Başlangıç nikel konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 8.17. Başlangıç nikel konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızı üzerindeki etkisi.



Şekil 8.18. Başlangıç nikel konsantrasyonunun MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi.



Şekil 8.19. Başlangıç nikel konsantrasyonunun çıkış suyu alkalinitesi üzerindeki etkisi.

Etkisi incelenen bir diğer metal ise bakırdır. Bu amaçla sentetik atıksudaki bakır konsantrasyonu 0,05 mg/L ile 1 mg/L arasında değiştirilmiştir. Şekil 8.20 besleme suyundaki başlangıç bakır konsantrasyonunun çıkış suyu amonyum, nitrit ve nitrat azotu konsantrasyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 8.20'den de görüldüğü gibi 0,1 mg/L bakır konsantrasyonu dahil olmak üzere bu konsantrasyona kadar nitrifikasyonun ilk adımı olan amonyum oksidasyonunda herhangi bir inhibisyon gözlenmemiş bu konsantrasyonda çıkıştaki amonyum azotu 0,31 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu değere tekabül eden arıtma verimi ise %99,9 düzeyindedir. 0,1 mg/L bakır konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde çıkış suyundaki amonyum azotu konsantrasyonu hızla artmaya başlamış, 0,2 mg/L bakır konsantrasyonunda 97 mg/L'ye 1 mg/L bakır konsantrasyonunda ise 398 mg/L'ye çıkmıştır. Bu değerlere tekabül eden amonyum azotu giderme verimleri ise sırasıyla %80,6 ve %20,4'dür (Şekil 8.21). İnhibisyon nitrit oksidasyonu açısından değerlendirildiğinde ise nikeldekine benzer olarak inhibisyonun daha düşük konsantrasyonlarda başladığı görülmektedir. 0,05 mg/L bakır konsantrasyonunda çıkış suyunda 45 mg/L nitrit azotu ölçülmüştür. 0,25 mg/L bakır konsantrasyonundan itibaren ise nitrit dönüşümü önemli ölçüde azalmıştır. Bakır konsantrasyonu daha da arttıkça amonyumun da oksidasyonunun inhibe olduğu ve ortamdaki amonyum azotunun artarken buna bağlı olarak da nitrit azotunun azaldığı görülmektedir. Nikel ile karşılaştırıldığında bakırın inhibisyon etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. 3 mg/L nikel konsantrasyonunda amonyum azotu giderme verimi ~%20'lere

düşerken, bakırın 1 mg/L'lik değerinde verimde benzeri bir düşüş gözlenmiştir. Bakır için de ilk inhibisyona uğrayan bakteriler nitrit oksitleyenler olmuştur.

Şekil 8.22, bakır konsantrasyonunun amonyum azotu giderme hızı üzerindeki etkisini göstermektedir. Bakır konsantrasyonunun 0,1 mg/L konsantrasyonuna kadar giderme hızında önemli bir değişim olmazken (~18,7 mg/L.saat), bakır konsantrasyonunun 1 mg/L'ye artırılmasıyla giderme hızı da 3,83 mg/L.saat değerine düşmüştür. MLSS konsantrasyonu ise bakırın 1 mg/L'ye artırılmasıyla 2095 mg/L'den (0,1 mg/L bakır için) 1630 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 8.23).

Her bir bakır konsantrasyonu için kararlı koşullarda ölçülen alkalinite değerleri Şekil 8.24'de görülmektedir. Bilindiği gibi asit oluşumu nitrifikasyonun ilk aşaması olan amonyum oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Alkalinite tüketimi ise $7,05 \text{ gCaCO}_3/\text{gNH}_4^+-\text{N}$ düzeyindedir (Rittmann ve McCarty, 2003). Yani alkalinite tüketimi amonyum oksidasyonu ile orantılıdır. Ortamda bakırın artması sonucu amonyum oksidasyonunun inhibisyona uğraması ve çıkış suyunda amonyum miktarının artması ile buna paralel olarak alkalinite tüketimi azalmış ve çıkış suyundaki alkalinite miktarı artmıştır. Bu artışın mertebesi Şekil 8.24'de görülmektedir.

Madoni ve diğ. (1999), yürüttükleri bir çalışmada spesifik oksijen alım hızı aktivitesinin inhibisyonunun 0,02 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda %22 olduğunu, 0,9 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda ise %91'e çıktığını belirlemişlerdir. Bakırın bu konsantrasyon (0,5-20 mg/L nominal konsantrasyon) aralığı hetetrof bakterilere toksik etki göstermesine rağmen, AUR (spesifik amonyum oksidasyon hızı) ölçümleri açısından herhangi bir etki gözlenmemiştir. AUR inhibisyonunu test etmek için 50, 70, 100 mg/L nominal bakır konsantrasyonları denenmiş karışık sıvıdaki ölçülen metal konsantrasyonları 3,63, 5,49 ve 7 mg/L ve 1 saatlik maruz kalma süresi sonunda gözlenen AUR inhibisyon hızları sırasıyla %50, %61 ve %68 olarak belirlenmiştir.

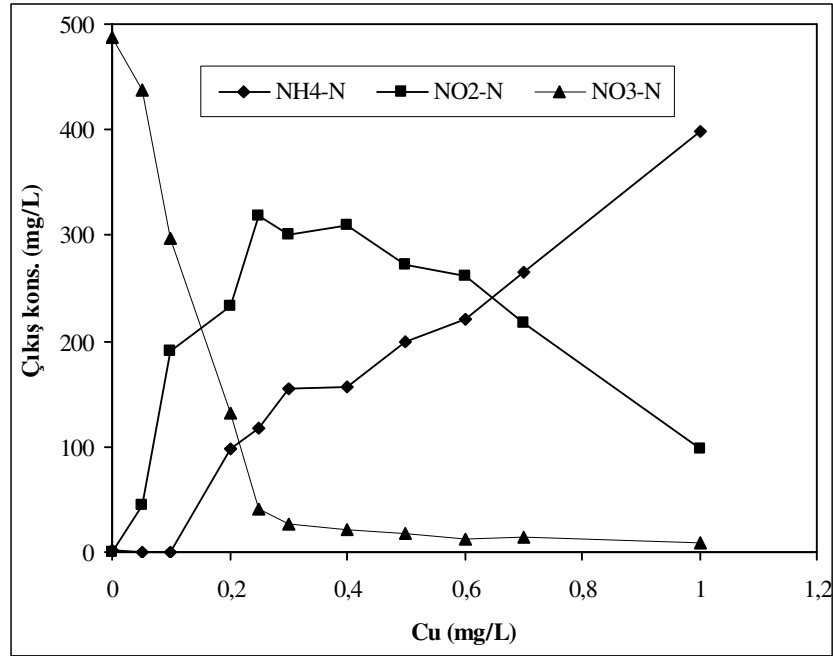
Shuttleworth ve Unz (1988), $1\mu\text{M}$ ($63,5\mu\text{g/L}$)'dan daha yüksek konsantrasyonların filamentli mikroorganizmaların büyümelerini tamamıyla inhibe ettiğini rapor etmişlerdir (Madoni ve diğ., 1999).

Nitrifikasyon mikroorganizmalarının nitrifikasyon yapmayanlara göre bakıra daha az hassasiyet göstermelerinin sebebinin bu metalin nitrifikasyon yapan bakterilerin metabolik aktivitelerinde zorunlu bir mikronütrient olmasından kaynaklanabileceği (Benmoussa ve diğ., 1986) ve bu metalin orta derecedeki konsantrasyonlarının (0,2 mg/L) nitrifikasyon bakterilerinin büyümelerini teşvik edeceği ifade edilmektedir (Tomlinson ve diğ., 1966). Bu durum amonyum oksidasyonunda bakır içeren bir enzimin varlığı hipotezini ortaya koymuştur (Watson ve diğ., 1984).

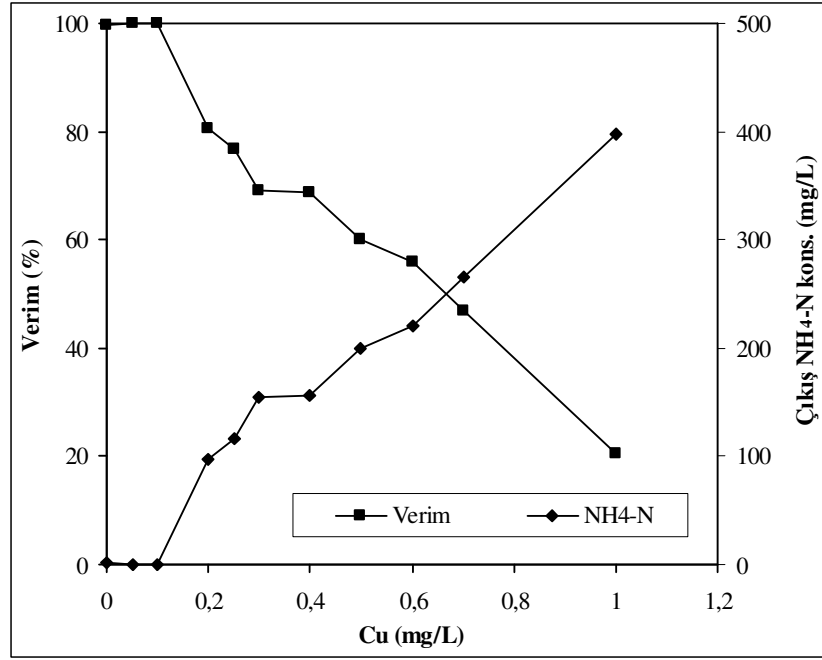
Juliastuti ve diğ. (2003), yaptıkları çalışmada nitrit ve nitrat üretiminin Cu^{+2} 'nin 1 mg/L' den daha az konsantrasyonda inhibe olduğunu bulmuşlardır. %50 inhibisyona sebep olan konsantrasyona (IC_{50}) Cu^{+2} 'nin 0,09 mg/L' sinde ulaşımlar, %20 inhibisyona sebep olan

konsantrasyona (IC_{20}) 0,03 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda ulaşmışlardır. Kong ve diğ. (1993) ise IC_{50} 'nin değeri olarak 0,5 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunu vermişlerdir (Juliastuti ve diğ., 2003).

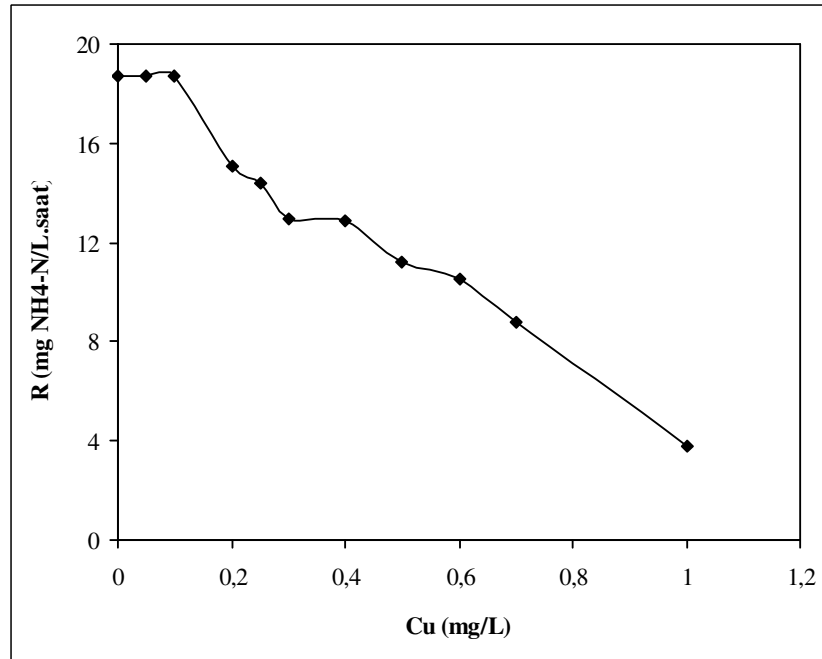
Juliastuti ve diğ. (2003), yaptıkları başka bir çalışmada atıksuda Cu^{2+} 'in varlığının ototrofik biyokütle net maksimum spesifik büyüme hızını inhibe ettiğini, inhibisyon değerinin 0,1 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda %54 olduğunu, bu değer 0,5 mg/L Cu^{+2} konsantrasyonunda %82'ye ulaştığını ve IC_{50} değerinin ise 0,08 mg/L olduğunu belirlemişlerdir.



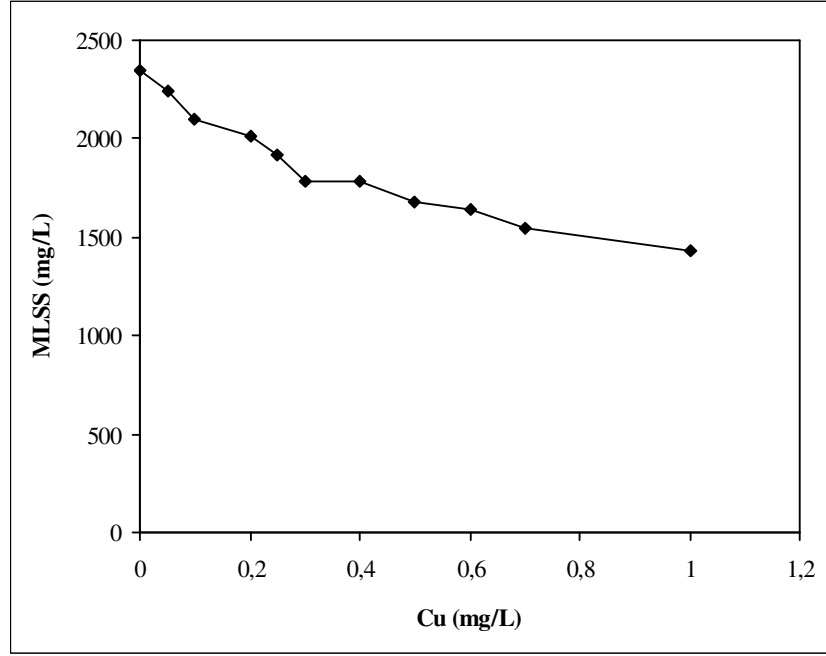
Şekil 8.20. Başlangıç bakır konsantrasyonunun çıkış suyu NH_4-N , NO_2-N ve NO_3-N konsantrasyonları üzerindeki etkisi.



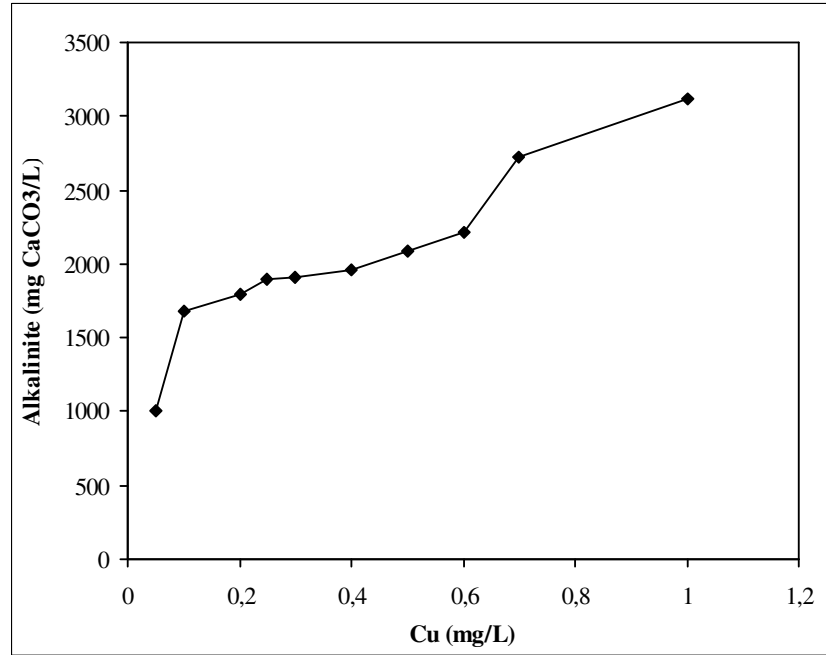
Şekil 8.21. Başlangıç bakır konsantrasyonunun NH₄-N giderme verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 8.22. Başlangıç bakır konsantrasyonunun NH₄-N giderme hızı üzerindeki etkisi.



Şekil 8.23. Başlangıç bakır konsantrasyonunun MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi.



Şekil 8.24. Başlangıç bakır konsantrasyonunun çıkış suyu alkalinitesi üzerindeki etkisi.

Nitrifikasyon prosesinde etkisi incelenen en son ağır metal kadmiyum olarak seçilmiş ve konsantrasyonu 0,025 ile 3.5 mg/L arasında değiştirilerek nitrifikasyon üzerindeki inhibisyon etkisi incelenmiştir. Şekil 8.25 atıksu kadmiyum konsantrasyonunun çıkış suyu amonyum, nitrit ve nitrat azotu konsantrasyonları üzerindeki etkisini göstermektedir. Nikel ve bakır için elde edilen sonuçlara paralel olarak kadmiyum için de nitrit oksitleyen bakterilerin inhibisyonu daha düşük konsantrasyonlarda başlamıştır. Amonyum oksidasyonu açısından değerlendirildiğinde, 0,15 mg/L kadmiyum konsantrasyonuna kadar çıkış suyunda önemli bir amonyum azotu artışı gözlenmemiştir. Bu kadmiyum konsantrasyonunda ölçülen değer 5,2 mgNH₄-N/L ve bu değere tekabül eden verim ~%99'dur. Nikel ile karşılaştırıldığında kadmiyum için de 0,15 mg/L'nin üzerinde inhibisyonun başladığı görülmekle birlikte kadmiyumun artan konsantrasyonlarında amonyum oksidasyon verimi, nikelin varlığındakine göre daha yavaş düşmüş, çıkış suyunda önemli miktarda amonyum azotu artışı ancak 1 mg/L kadmiyum konsantrasyonundan itibaren görülmeye başlanmıştır. Çıkış suyu amonyum azotu konsantrasyonları 1 ve 3,5 mg/L kadmiyum konsantrasyonları için sırasıyla 62 ve 370 mgNH₄-N/L olarak ölçülmüştür. Bu değerlere tekabül eden amonyum azotu giderme verimleri ise sırasıyla %87,6 ve %26'dır (Şekil 8.26). Nitrit oksidasyonu inhibisyonu açısından değerlendirildiğinde ise 0,1 mg/L kadmiyum konsantrasyonuna kadar önemli bir artış gözlenmemiş (NO₂-N=3,8mg/L) daha sonra 0,15 mg/L kadmiyum konsantrasyonunda ani bir artış göstererek 32 mg/L'ye çıkmıştır. 1 mg/L kadmiyum konsantrasyonunda ise 192 mg/L'ye çıkarak bir pik değerine yükselmiş, bunun üzerindeki kadmiyum konsantrasyonlarında ise amonyum oksidasyonundaki inhibisyona da bağlı olarak azalmaya başlamıştır.

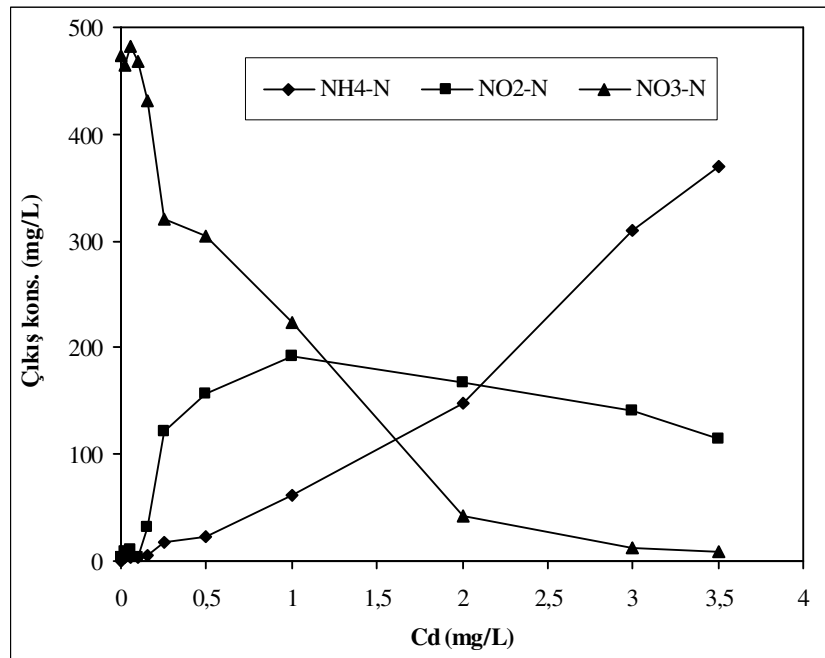
Sonuçlar amonyum azotu giderme hızı açısından değerlendirildiğinde, ortamda kadmiyumun bulunmadığı durumda elde edilen 18,73 mgNH₄-N/L.saat değerinin 0,15 mg/L kadmiyum konsantrasyonunda sadece 18,56 mgNH₄-N/L.saat değerine ve 3,5 mg/L kadmiyum değerinde ise 4,88 mgNH₄-N/L.saat değerine kadar düştüğü belirlenmiştir (Şekil 8.27).

Kadmiyumun MLSS konsantrasyonu ve çıkış suyu alkalitesi üzerindeki etkileri ise sırasıyla Şekil 8.28 ve Şekil 8.29'da görülmektedir. MLSS konsantrasyonunda ise kademeli olarak bir düşüş gözlenmiş, kadmiyum konsantrasyonunun sıfırdan 3,5 mg/L'ye çıkarılmasıyla MLSS konsantrasyonu da 2017 mg/L'den 1495 mg/L'ye düşmüştür. Alkalinite değerlerinin çıkış suyundaki değeri ise amonyum oksidasyonunun inhibisyon miktarına bağlı olarak artmış ve 0,025 mg/L ve 3,5 mg/L kadmiyum konsantrasyonlarında sırasıyla 1127 mgCaCO₃/L ve 2752 mgCaCO₃/L olarak ölçülmüştür.

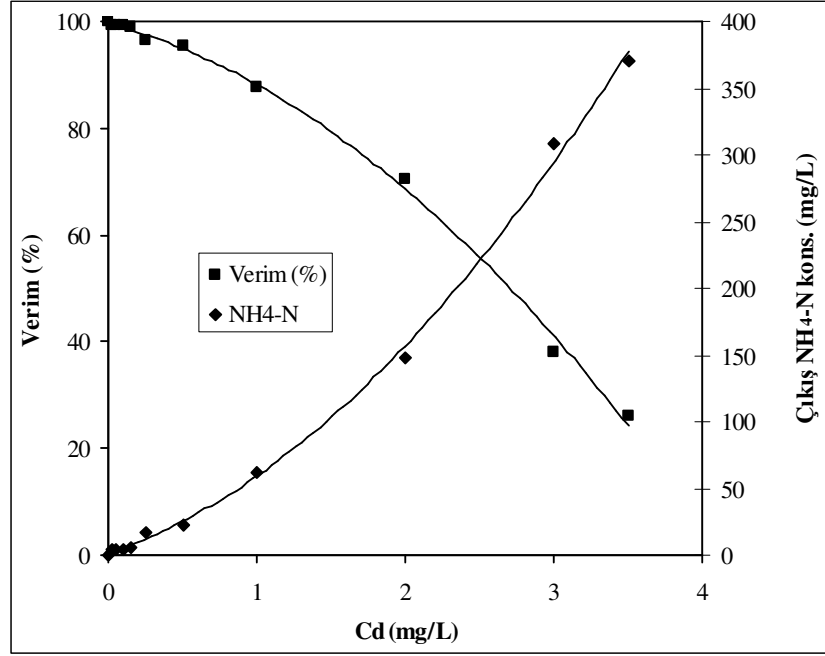
Madoni ve diğ. (1999) yaptıkları bir çalışmada kadmiyum metale 1 saat maruziyet sonunda AUR aktivitesinin inhibisyonunun SOUR inhibisyonuna göre daha az olduğunu sadece daha yüksek metal konsantrasyonlarında (sırasıyla 3,7 ve 17 mg/L) SOUR ve AUR aktivitelerinin oldukça benzer olduğunu metale daha uzun maruziyetin nitrifikasyon bakterilerine göre hetetroflara daha fazla inhibisyon etkisi yaptığını belirlemişlerdir. 1 saatlik maruz kalma süresinde

çözünmüş kadmiyum konsantrasyonunun 0 mg/L'den ortalama 3,71 mg/L'ye artmasıyla AUR değerinin de ortalama 2,75'den 0,53 mgN/gVSS.saat'e düştüğünü belirlemiştir. Kadmiyumun nominal konsantrasyonu 3,71 mg/L için 50 mg/L'dir.

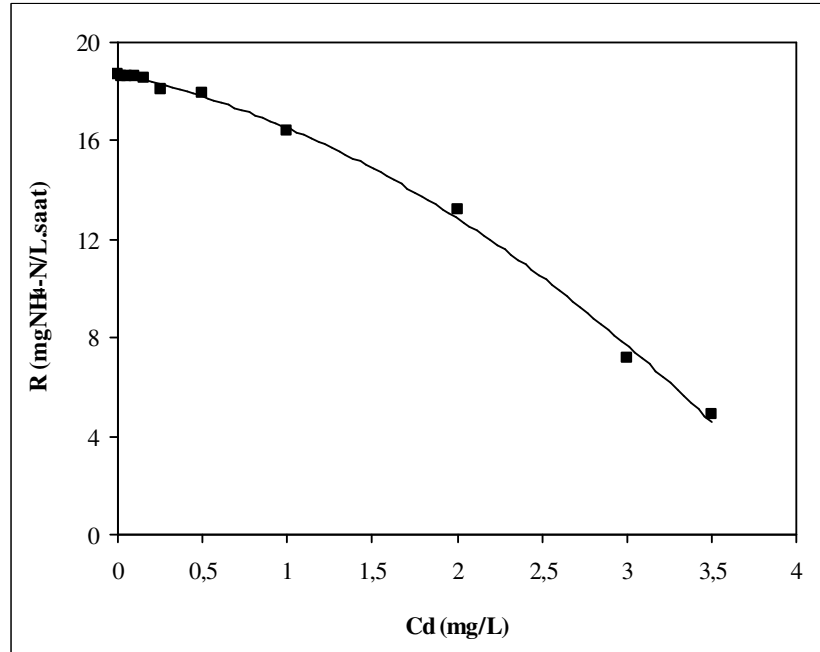
Zarnovsky ve diğ. (1994), metale alışmamış çamurda Cd' un 3 mg/L konsantrasyonunu ifade ederek 1 saat maruziyetten sonra %20 civarında bir SOUR inhibisyon etkisi gözlemlemiştir. Toksik etkileri Madoni ve diğ.'nin (1999) yaptığı çalışmadaki değerlerle benzer olarak kaydetmişlerdir.



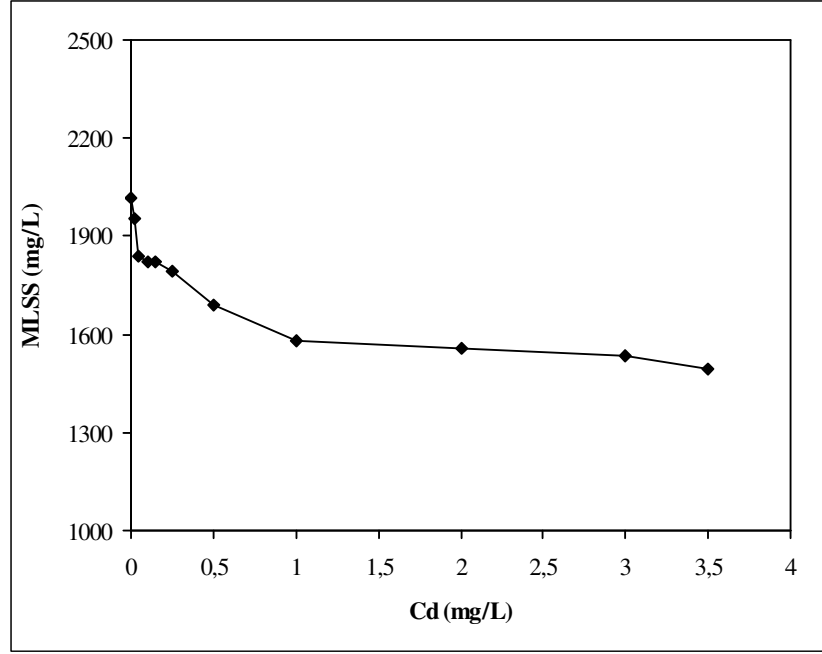
Şekil 8.25. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun çıkış suyu NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N konsantrasyonları üzerindeki etkisi.



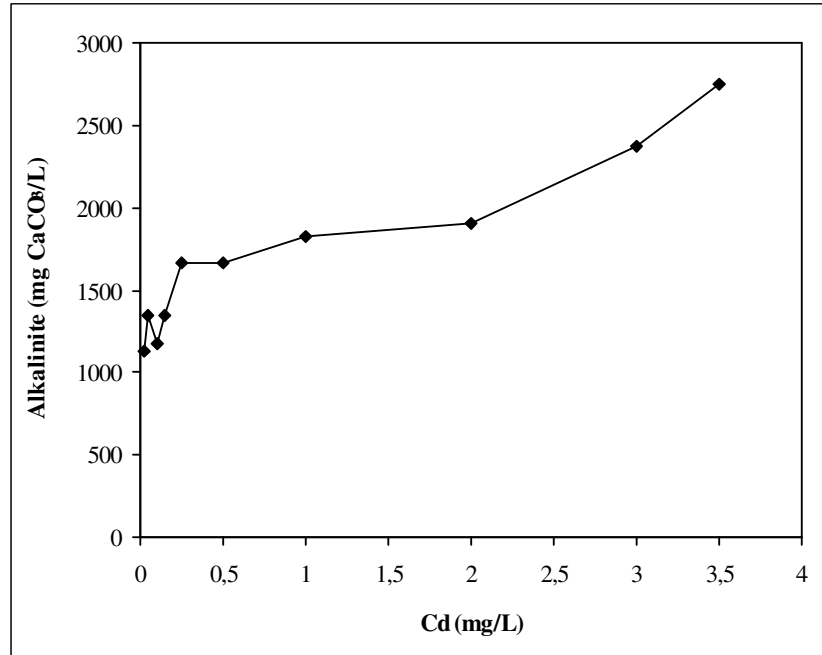
Şekil 8.26. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme verimi üzerindeki etkisi.



Şekil 8.27. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun $\text{NH}_4\text{-N}$ giderme hızı üzerindeki etkisi.



Şekil 8.28. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun MLSS konsantrasyonu üzerindeki etkisi.



Şekil 8.29. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun çıkış suyu alkalinitesi üzerindeki etkisi.

9. TARTIŞMA ve SONUÇ

Son zamanlarda pek çok ülkede atıksu deşarj standartlarına getirilen değişiklikler ve sıkı denetimler sebebiyle mevcut arıtma sistemleri bazı durumlarda bu standartları karşılamakta yetersiz kalmakta ve yeniden düzenlenmeleri gerekmektedir. Alıcı ortam üzerindeki zararlı etkilerinden dolayı amonyum azotu söz konusu önemli kirletici parametrelerden biri olup, özellikle yüksek amonyum içeriğine sahip endüstriyel atıksular göz önüne alındığında deşarj standartlarının sağlanmasında güçlük çekilen parametrelerden biridir.

Amonyum azotunun gideriminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yöntem seçimi için yapılan çalışmalarda özellikle maliyetinin düşük olması açısından biyolojik arıtmanın tercih edilen proseslerden biri olduğu bilinmektedir. Yarı sürekli beslemeli işletilen biyolojik proseslerin, yüksek konsantrasyonda besi maddesi içeren özellikle toksik atık suların arıtılmasında diğer işletim biçimlerinden daha verimli olduğu literatürde belirtilmektedir. Sürekli işletilen sistemler özellikle toksisitenin yüksek olduğu durumlarda yetersiz kalabilmektedir. Tam kesikli sistemde ise, kısa doldurma sürelerinden dolayı reaksiyonun başlangıç aşamasında sistemde yüksek konsantrasyonda toksik madde birikimi söz konusu olabilmektedir. Yarı sürekli beslemeli işletim, bu sistemlerin dezavantajlarını yüksek seyrelme oranları sağlayarak ortadan kaldırdığı ve dolaylı olarak atık giderme verimini arttırdığı için, özellikle yüksek konsantrasyonda amonyum azotu içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için tercih edilebilir. Öte yandan her ne kadar bu tür yüksek amonyum konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtımında yarı sürekli beslemeli sistemler uygun görünse de nitrifikasyon prosesi çevresel ve işletme şartlarından çabuk etkilenen bir proses olduğundan optimum işletme koşullarının belirlenmesi gereklidir.

Bu çalışma kapsamında, 500 mg/L amonyum azotu konsantrasyonuna sahip sentetik bir atıksuyun yarı sürekli beslemeli işletilen bir aktif çamur sisteminde arıtımı için bazı işletme parametrelerinin maksimum arıtma verimini sağlayacak şekilde optimizasyonu ve bazı metallerin nitrifikasyon sürecine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Etkisi incelenen parametreler doldurma süresi, SRT, reaksiyon süresi ve başlangıç amonyum azotu konsantrasyonudur. Etkisi incelenen metaller ise bakır, nikel ve kadmiyumdur.

Yürütülen laboratuvar çalışmalarında, sabit reaksiyon süresinde doldurma süresi uzadıkça nitrifikasyon veriminin, büyük farklar göstermemesine rağmen, arttığı belirlenmiştir. 16 saatlik reaksiyon süresinde, doldurma süresinin 1 saatten 16 saate çıkarılmasıyla çıkış suyundaki amonyum azotu konsantrasyonu 120 mg/L'den 73 mg/L'ye düşmüştür. Buna karşılık gelen amonyum azotu giderme verimleri sırasıyla %76 ve %85,4'dür.

Reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla reaksiyon süresi 8 saat ile 24 saat arasında değiştirilmiştir. Bu aşamada SRT 40 gün değerinde sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresinin 20 saatten 8 saate düşürülmesiyle amonyum azotu giderme verimi >%99,9 değerinden %49,8'a düşmüştür. 20 saate kadar olan tüm reaksiyon sürelerinde ortamda nitrit birikimi

gözlenmiştir. 20 saat ve üzerinde ise tam nitrifikasyon gerçekleşmiş ortamda oldukça düşük amonyum ve nitrit azotu değerleri ($\sim 0,1-0,2$ mg/L) ölçülmüştür.

SRT değeri ise 10 ile 40 gün arasında değiştirilmiş ve 20 saatlik reaksiyon süresinde bu değerlerde amonyum azotu giderme verimi sırasıyla %62,4 ve >%99,9 olarak gerçekleşmiştir. Bununla beraber, 10 günlük SRT değerinde ortamda 218 mg/L nitrit azotu ölçülmüş ve bu değer 40 günün altındaki SRT değerlerinde ortamda tamamen bitmemiştir.

Endüstriyel atıksuların arıtımı sözkonusu olduğunda atıksuya çeşitli kanallardan metal karışımı sözkonusu olmaktadır. Nitrifikasyon bakterilerinin bu tür inhibisyon yaratacak bileşenlere karşı çok hassas olduğu bilinmektedir. Bu amaçla, bakır, nikel ve kadmiyumun nitrifikasyon verimi üzerindeki etkileri her bir metalin farklı konsantrasyonları için belirlenmiştir. Bu amaçla, bakır 0,05–1 mg/L, nikel 0,05-3 mg/L ve kadmiyum da 0,025-3,5 mg/L arasında değiştirilmiştir. Her üç metal için de gözlenen ortak bulgu nitrit oksitleyen bakterilerin amonyumu oksitleyenlere göre daha düşük metal konsantrasyonlarında inhibe olmaya başlamaları ve ortamda amonyum azotundan önce nitrit azotunun birikmeye başlamasıdır. Amonyum azotu giderimi açısından değerlendirildiğinde bakır ve nikelin 0,2 mg/L konsantrasyonlarından, kadmiyumun ise 1 mg/L konsantrasyonundan itibaren çıkış suyunda birikim önemli ölçüde artmaya başlamıştır. Bununla beraber her ne kadar bakır ve nikel için eşik konsantrasyonlar aynı görülsede bakır konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak amonyum azotu giderme verimindeki düşüş nikelinkine göre çok daha hızlı gerçekleşmiştir. Kadmiyum ve nikelin sentetik atıksudaki konsantrasyonlarının 0 mg/L'den 3 mg/L'ye çıkarılmasıyla amonyum azotu giderme verimi %99,9'dan sırasıyla %38,2 ve %20,8'e düşmüştür. Bakırın ise 1 mg/L değerinde verim %20,4 olarak gerçekleşmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda inhibisyon etkisi sıralamasının amonyum oksidasyonu açısından $Cu > Ni > Cd$ olduğu görülmektedir. 0,25 mg/L ve üzerindeki bakır konsantrasyonlarında önemli bir nitrat oluşumu gerçekleşmezken, nitrit oksidasyonunun ve nitrat oluşumunun önemli ölçüde azaldığı kadmiyum ve nikel konsantrasyonları sırasıyla 2 mg/L ve 1 mg/L olarak belirlenmiştir. Nitrit azotu birikiminin başladığı kadmiyum ve nikel konsantrasyonları yaklaşık eşit olup 0,15 mg/L iken bakır için bu değer 0,05 mg/L'dir. Nitrit birikimi kadmiyum ve nikel için birbirine yakın başlangıç konsantrasyonlarında başlarken tam inhibisyon nikelde daha düşük bir konsantrasyonda başlamıştır. İnhibisyon sıralamasının nitrit oksitleyen bakteriler için de benzeri bir eğilim gösterdiği görülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar yarı sürekli beslemeli işletilen aktif çamur sistemlerinin yüksek amonyum azotu içeren atıksuların nitrifikasyonunda başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla beraber, yarı sürekli beslemeli sistemlerde organik karbon varlığında yüksek amonyum azotu içeren atıksuların arıtımı ve bu atıksularda karışık halde birden fazla metal katyonunun bulunması durumunda sistemin etkinliğinin belirlenmesi gibi konularda ve gerçek atıksularla daha detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

10. KAYNAKLAR

Abeling, U. ve Seyfried, C.F., 1992, Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium waste-water—nitrogen removal via nitrite, *Water Sci. Technol.*, 26, (5 ve 6), s.1007–1015.

Alleman, J. E., 1984, Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems, *Wat. Sci. Technol.* 17, 409-419.

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., Srinath, E. G., 1976, Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 835-852.

Antoniou, P., Hamilton, J., Koopman, B., Jain, R., Holloway, B., Lyberatos, G., Svoronos, S. A., 1990, Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria, *Water Res.* 24, 97-101.

APHA, AWWA, WPCF, 1989, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federal, Washington DC, USA.

Arceivala, S. J., 2002, Wastewater Treatment for Pollution Control, McGrawHill Companies, Second Edition, New York, 468.

Atay, Ü. A., 2001, Amonyak İçeren Atıksulardan Zeolit Kullanılarak Amonyak Giderimi, Yüksek Lisans Semineri, Sivas C.Ü. Fen Bilimleri Enst., s.47.

Bae, W., Baek, S., Chung, J. ve Lee, Y., 2001, Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors, *Biodegradation*, 12, s.359–366.

Bagay, M. M., Sherrard, J. H., 1981, Combined Effect of cadmium and nickel on the activated sludge process, *J. Water Pollut. Control Fed.* 53, 1609-1619.

Bagley, M., Brodtkorb, T. S., 1999, Modeling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor-model development and experimental validation, *Water Environmental Research* 71, 1320–1332.

Barnes, D. ve Bliss, P.J., 1983, School of Civil Engineering the University of New South Wales, Australia, 126.

Barth, E. F., Salotto, B.V., McDermott, G.N., English, J.N., Ettinger, M.B., 1963, Effects of a mixture of heavy metals on sewage treatment processes, in: *Proceedings of the 18th Ind. Waste Conf. Produe*, Vol. 115, 616-635.

Battistoni, P., Fava, G., Ruello, M. L., 1993, Heavy metal shock load in activated sludge uptake and toxic effects, *Water Res.* 27, 821-827.

Benmoussa, H., Martin, G., Richard, Y. and Leprince, A., 1986, Etude de l'inhibition de la nitrification par les cations de métaux lourdes, *Water Res.* 20, 1333-1339.

Blum, D. J. W., Speece, R. E., 1991, A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations, *J. Water Pollut. Control Fed.* 63, 198- 207.

Booker, N. A., Priestly, A.J., Fraser, I.H., 1999, Struvite formation in wastewater treatment plants, opportunities for nutrient recovery, *Environmental Technology* Vol. 20, 777-782.

Braam, F., and Klapwijk A., 1981, Effect of copper on nitrification in activated sludge, *Wat. Res.* 15, 1093-1098.

Büyükgüngör, H., 1998, Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, s.145.

Campos, J.L., Garrido- Fernandez, J. M., Mendez, R., Lema, J.M., 1999, Nitrification at High ammonia loading rates in an activated sludge unit, *Bioresource Technology* Vol. 68, 141-148.

Carrera, J., Vicent, T., Lafuente, J., 2003, Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater, *Process Biochemistry* vol.39, s.2035-2041.

Coşkuner, G., 2004, Yerinde Floresanlı Hibridizasyon Yöntemi ile Aktif Çamur Sistemlerinde Amonyak Oksitleyen Bakterilerin Sayımı, 1.Ulusal Çevre Kongresi, Sivas, s.295-300.

Çelebi, Y., 1995, Atıksularda Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon, *Çevre Bilimleri Dergisi*, Ankara, s.549-571.

Çelikbaş, A., Kılıç, B., 1997, Nitirifikasyon ve Denitrifikasyon Kinetiği, Bitirme Ödevi, Sivas C.Ü., s.78.

Dangcong, P., Bernet, N., Delgenes, J., Moletta, R., 2000, Effect of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification, *Water Environ. Res.* 72, s. 195-200.

Demirci, S., 2003, Amonyak Giderimi, Bitirme Ödevi, Sivas C.Ü., s.37.

Eckenfelder, W.W., 1989, *Industrial Water Pollution Control*, Second Edition, McGraw Hill Book Company, Civil Engineering Series, s.173-176.

Filibeli, A., 1988, Nitrifikasyon İşlemini İnhibe Eden Faktörler, *Çevre 88*, Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, s.48-56.

Ford, D.L., Churchwell, R.L. ve Kachtick, J.W., 1980, Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 52, s.2726-2746.

Fux, C., Lange, K., Faessler, A., Huber, P., Grueniger, B. ve Siegrist, H., 2003, Nitrogen removal from digester supernatant via nitrite—SBR or SHARON?, *Water Sci. Technol.*, 48, (8), s.9-18.

Ganigué, R., López, H., Balaguer, M.D. ve Colprim, J., 2007, Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates, *Vol.41, Issue 15*, s.3317-3326.

Garnaey, K., Verschuere, L., Luyten, L., Verstraete, W., 1997, Fast and sensitive acute toxicity detection with an enrichment nitrifying culture, *Water Environ. Res.* 69, s.1163-1169.

Grady C. P. L. and J. H. C., 1980, *Biological Wastewater Treatment. Theory and Application*. Marcel Dekker, Inc. New York ve Base, pp. S.787-827.

Grulois, P., Bousseau, A., Blin, E. And Fayoux, C., 1993, Evolution of the Impact of Return Flows on the Operation of A Wastewater Treatment Plant, *Water Sci. Technol.* Vol. 28, s.273-281.

Günay, A., Debik, E., 1998, Atıksulardan Biyolojik Nütrient Giderimi, *Kayseri Atıksu Sempozyumu, YTÜ Çevre Müh. Bölümü, Beşiktaş, İst.*, s.57-62.

Hall, I. R., 1974, Some Studies on nitrification in the activated sludge proses, *Wat. Poll. Cont.* 73, s.538-547.

Hanaki, K., Wantawin, C., Ohgaki, S., 1990, Effect of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth rates, *Water Research* Vol. 24, No.3, s.289-296.

Haralombous, A., Maliou, E., ve diğ., 1992, The use of zeolite for ammonium uptake, *Wat. Sci. Tec.* Vol. 25, No.1, s.139-145.

Hiscock, K. M., Loyd, J. W. and Lerner, D. N., 1991, Rewiew of natural and artifical denitrification of groundwater, *W. Research* Vol. 25, s.1099-1101.

Horan, N. J., 1991, *Biological Wastewater Treatment System, Theory and Operation*, First Edition, Jhon Willey and Sons, England.

Hu, Z., Chandran, D., G. and Smets B.F., 2002, Effect of nicel and cadminum speciation on nitrification inhibition, *Environ. Sci. Tec.* 36, s. 3074-3078.

Hu, Z., Chandran, D., G. and Smets B.F., 2003 Impact of metal sorption and internalization on nitrification inhibition, *Environ. Sci. Tec.* 36, s.728-734.

Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D., 2004, Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors, *Water Research* 38, s. 3949-3959.

Jones, G. L., and Paskins, A.R., 1982, Influence of high partial pressure of carbon dioxide and/or oxygen on nitrification, *J. Chem. Tec. Biotech.* 32, 213-223.

Juliastuti, S. R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D., Lodewyckx, E., 2003, The inhibitory effect of heavy metals and organic compounds on the net maximum spesific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge, *Journal of Hazerdous Materials B100*, s.271-283.

Juliastuti, S. R., Baeyens, J. and Creemers, C., 2003, Inhibition of Nitrification by Heavy Metals and Organic Compounds: The ISO 9509 Test, *Environ. Engineering Science*, vol. 20, no:2, 79-90.

Karakuş, C. B., 2001, Aktif Çamur Prosesinin Biyomas Eklenmesi ile Nütrient Giderimi İçin Upgrade Edilmesi (İyileştirilmesi), *Yüksek Lisans Tezi, C.Ü.*, s.80.

Kargı, F., 1995, Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, s.234-265.

Kargı, F. ve Pamukoğlu, Y., 2003, Aerobic biological treatment of Pre-treated Landfill Leachate by Fed-batch Operation, *Enzyme and Microbial Technology* 33, 588-595 .

Kargı, F. ve Pamukoğlu, Y., 2004, Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition, *Enzyme and Microbial Technology* 34 s.422-428.

Karslıoğlu, H., 2004, Eysel ve Endüstriyel Atıksularda Azot ve Fosfor Giderim Yöntemleri, Bitirme ödevi, C.Ü., s.85.

Kınlı, H., 1987, Döner Biyolojik Disk Ünitesinde Nitrikasyon, Uluslararası Çevre Sempozyumu Boğaziçi Üniversitesi, İst. S.363-383.

Kim, D.J., Lee, D.I., Keller, J., 2006, Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH, Bioresource Technology, Vol.97, Issue 3, s.459-468.

Knowles, G., Downing, A.L., Borret, M. J., 1965, Determination of kinetics constant for nitrifying bacteria in mixed culture with the aid of a computer, J. Gen. Microbiology 38, 263.

Kong, Z., Vanrolleghem, P. A., 1996, Willems, P., Verstraete, W., Water Res. 30, 825-836.

Kuzyaka, E., 2005, Su ve Atıksularda Azot ve Fosforun Biyolojik ve Kimyasal Arıtım Yöntemleri ve Tekniği, Bitirme Ödevi, C.Ü., s.95.

Larry, D., Benefield, Clifford, W., Rondall, 1973, Biological Proses Design for Wastewater Treatment Auburn University, 56-62.

Liu, Y. ve Tay, J.H., 2001, Factors affecting nitrite build-up in nitrifying biofilm reactor, J. Environ. Sci. Health, 36, s.1027-1040.

Madoni, P., Davoli, D., Guglielmi, L., 1999, Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, Water Res. 33, s.2459-2464.

McCarty, P.L., Sawyer, C.N., 1967, Chemistry for Sanitary Engineers, McGraw-Hill Company, Second Edition, New York, s.27-39.

Metcalf and Eddy, 2003, Wastewater Engineering Treatment: Disposal, Reuse., McGraw Hill, USA.

Muslu, Y., 1994, Atıksuların Arıtılması, İTÜ Yayınları, sayı 1535, İstanbul, s.864.

Neufeld, R. D., Hermann, E. R., 1975, Heavy metal removal by acclimated sludge, J. Water Pollut. Control Fed. 47, s.310-329.

Neufeld, R., Greenfield, J., and Rieder, B., 1986, Temperature, Cyanide and Phenolic Nitrification Inhibition, Wat. Res. 20, s.633-642.

Nies, D.H., 1999, Microbial heavy-metal resistance, Appl. Microbiol. Biotechnol 51, s. 730-750.

Nowak, O., Schweighafer, P., Svardal, K., 1994, Nitrification İnhibition a Method for the Estimation of Actual Maximum Growth Rates in Activated Sludge Systems, Water Quality International'94, Proceedings of the 17th Biennial Conference and Exhibition, Budapest, s.11-20.

Painter, H. A., 1970, A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms, Wat. Res. 4, s.393-450.

Painter, H. A. and Loveless J. E., 1983, Effect of temperature and ph value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated-sludge process, Wat. Res. 17, s.237-248.

Pereira, L. S., Santos, L.Q.D., 1992, Fertilizing water management and nitrate pollution, sources and potential health effect , Journal AWWA, Vol. 154, No:3, s.312-335.

Pollice, A., Tandoi, V., Lestingi, C., Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate, Wat. Res. 36, s.2541-2546.

Ratusznei, S. M., Rodrigues, J. A. D., Camargo, E. F. M., Ribeiro, R., Zaiat, M., 2003, Effect of feeding strategy on of a stirred anaerobic sequencing fed-batch reactor containing immobilized biomass, Bioresource Technology, 90, 199–205.

Ritmann, B.E., McCarty, P.L., 2003, Environmental biotechnology principles and applications, McGraw-Hill Companies, Ins., New York, s.759.

Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Camargo, E.F.M., Zaiat, M., 2003. Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating lowstrength wastewater, Advances in Environmental Research 7, s.405–410.

Rostron, W. M., Stuckey, D. C., Young, A. A., 2000, Nitrification of high strength ammonia wastewaters, Comparative Study of Immobilisation Media, Wat. Res. Vol. 35, s.1169-1178.

Ruiz, G., Jeison, D., Chamy, R., 2003, Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration, Water Res. 37, s.1371-1377.

Sarıoğlu, F., Akkoç, E., 2003, Nitirifikasyon kinetiği, Bitirme tezi, C.Ü., s.49.

Schroeder, E.D., 1985, Nitrification in activated sludge processes, In: Young, M.E. (Ed.), Comprehensive Biotechnology, Vol. 4. VCH Verlag Weinheim, Germany.

Semerci N, Cecen F, 2007, Importance of cadmium speciation in nitrification inhibition, Science Direct, s.10.

Shammas, N. K., 1986, Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process, J. Water Pollut. Control Fed. 58, s.52-59.

Shuler, M. L., Kargı F., 2002, Bioprocess engineering: basic concepts. 2nd ed. NJ: Prentice Hall.

Shulze-Rettmer, R., 1991, The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate, Water Science and Technology, s.659-667.

Shuttleworth, K. L. and Unz, R. F., 1988, Growth of filamentous bacteria in the presence of heavy metals, Wat. Sci. Technol. 20, 485-487.

Sletten, R. S., Benjamin, M. M., Horng, J. J., Ferguson, J. F., 1995, Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal, Water Res. 29, s.2376-86.

Sözen, S., 1995, Nitirifikasyon ve denitirifikasyon kinetiğinin deneysel hesaplanması, Doktora Tezi, İTÜ, s.9-52.

Suthersan, S. ve Ganczarczyk, J.J., 1986, Inhibition of nitrite oxidation during nitrification: some observations, Water Pollut. Res. J. Canada, 21, s.257–266.

Şahin, C., Bayram, N., 2000, Kullanılmış Sularda Azot ve Fosfor Gideriminde Mikroorganizmaların Rolü, Bitirme Ödevi, C.Ü., s.57.

Şengül, F., Küçükgöl, E., 1997, Çevre mühendisliğinde fiziksel- kimyasal temel işlemler ve süreçler, D.E.Ü. Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir.

Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 2001, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:228 s.243.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., 2003, Wastewater Engineering Treatment Disposal Resue, Third Edition, McGraw-Hill International Editions Civil Engineering Series, s.1334.

Teichgraber, B., Stein, A., 1994, Nitrogen elimination from sludge treatment reject water-comparison of the steam-stripping and denitrification processes, Water Sci. Tech. 30, s. 41-51.

Tomlinson, T. G., Boon, A. G. and Trotman, C. N. A., 1966, Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal, J. Appl. Bacterial 29, pp.266-291.

Toprak, H., 1999, Atıksu Arıtma Sistemlerinin Tasarım Esasları, Cilt 2, İzmir, s.12-71.

Tunçer, M., 2005, Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksuların Arıtılması, Bitirme Ödevi, Sivas C.Ü., s.44.

Turk, O. ve Mavinic, D.S., 1989a, Stability of nitrite build-up in an activated sludge system, J.W.P.C.F., 61, s.1440–1448.

Turk, O. Ve Mavinic, D.S., 1989b, Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia, Water Res., 23, s.1383–1388.

USEPA, 1993, Manuel Nitrogen Control Unised Stotes Environmental Processes from Wastewater, Net SCI Tech Vol 23, 4-6, s.669-679.

Uygur, A., Kargı, F., Başkaya, S. H., 2004, Ardışık zamanlı kesikli biyoreaktörde nütrient giderme performansına çamur yaşının etkileri, Uludağ Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Dergisi, cilt 9, sayı 1.

Vadivelu, V.M., Keller, J. ve Yuan, Z., 2007, Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture, Water Research, Vol.41, Issue 4, s.826-834.

Vismara, R., Ingegneria, R., 1982, Ambientale 11, s.634-643.

Wang, J., Huang, C. P., Herber, E. A., Poesponegoro, H., Takiyama, L. R., 1999, Effect of dissolved organic matter and ph on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper (II) and nickel (II): three- variable model, Water Environ. Research 71, s.139-147.

Wang, J., 2000, Novel proseses for biological nitrogen removal and the technological principles, Chin Water Wastewater 17, s.29-32.

Water Pollution Control Federation, 1983, Nutrient Control Manuel of Practice FD-7, Facilities Design.

Watson, S. W., Bock, E., Harms, H., Koops, H. P. and Hooper, A. B., 1984, Ammonia-oxidizing bacteria, In Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, eds. J. G. Holt et al., 8th edn, pp.1818-1822, Williams and Wilkins, Baltimore.

Weber, S. A. and Sherrard J. H., 1980, Effects of cadmium on the completely mixed activated sludge process, *J. Water Pollut. Control Fed.* 52, s.2378-2388.

Wiesmann, U., 1994, biological nitrogen removal from wastewater, in Fletcher, A.(Ed.), *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology* Vol. 51, Springer- Verlag, Berlin, s.113-154.

Wild, H.E., Sowyer, C.N., Mahon, T.D., 1971, Factors Affecting Nitrification Kinetics, *J. WPCF* 43, s.1845-1854.

Wuhrmann, K., 1968, *Advances in Water Quality Improvement*, University of Texas Pres, E.F. (Ed.), in Gloyana, Austin.

Yang, S.F., Tay, J.H. ve Liu, Y., 2004, Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules, *Vol. 17, Issue 1*, s.41-48.

Yoo, H., Ahn, K., Lee, K., Kwak, Y., Song, K., 1999, Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (snd) via nitrite in an intermittently aerated reactor, *Water Res.* 33, s.146-154.

Zarnovsky, L., Derco, J., Kuffa, R., and Drtil, M., 1994, The influence of cadmium on activated sludge activity, *Wat. Sci. Technol.* 30, s. 235-242.

Zhiqiang, H., Chandran, K., Grasso, D., Smets, B.F., 2002, Effect of nickel and cadmium speciation on nitrification inhibition, *Environ. Sci. Technol.* 36 (14) s.3074-3078.

11. ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Maltepe'de tamamladı. Lise öğrenimini Maltepe Kadir Has Anadolu Lisesi'nde bitirdi. 2000-2004 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Lisans öğrenimini tamamlayarak aynı yıl Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojileri Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.