

**SABİT KOLON REAKTÖRLERİNDE  
ATIKSULARIN DENİTRİFİKASYONU**

Bünyamin KARAGÖZOĞLU  
DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Mayıs 2000

TC. YÜKSEK ÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMAN İZLENİM BİRİMİ

**SABİT KOLON REAKTÖRLERİNDE  
ATIKSULARIN DENİTRİFİKASYONU**

**Bünyamin KARAGÖZOĞLU**

**DOKTORA TEZİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

98103

**Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından M-137 Doktora Tez Projesi ile desteklenmiştir.**

**Danışman : Prof. Dr. İbrahim PEKER, Çevre Mühendisliği Bölümü**

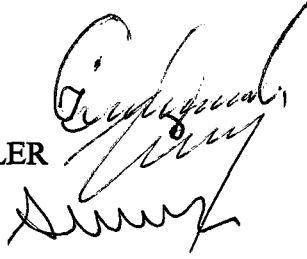
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ' NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir

Başkan : Prof. Dr. İbrahim PEKER

Üye : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

Üye : Prof. Dr. Ali YILMAZ



ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2000

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Necati ÇELİK



**Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu' nun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü 'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu " adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.**

**ÖZET**  
Doktora Tezi

**SABİT KOLON REAKTÖRLERİNDE ATIKSULARIN  
DENİTRİFİKASYONU**

**Bünyamin KARAGÖZOĞLU**  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İbrahim PEKER

Atıksu arıtımında kullanılan geleneksel sistemlerde, karbonlu ve azotlu atıkların uzaklaştırılmasında hareketsiz konuma getirilmiş (immobilizasyon) ve askıda üreyen mikroorganizmaların etkinliğinden yararlanılmaktadır. Endüstriyel tesislerde ve kısmi arıtma ile sonuçlanmış kanalizasyon atıksularındaki organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında, hareketsiz konuma getirilmiş hücreler önemli rol oynamaktadır. Sabit yataklı biyofilm reaktörleri, biyofilmi taşımaya yarayan sabit dolgu malzemesi ile doldurulmuş reaktörler olup, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta, yüksek sıvı akışı, kısmen işletim kolaylığı sağladığı için yüksek özgül yüzey alanları ile karakterize edilmektedir.

Bu çalışmada nitrat içerikli sulardan, hetetrofik mikroorganizma olan *Paracoccus denitrificans* saf kültürüyle sabit yataklı kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu irdelenmiş ve mikroorganizmalar, dolgu malzemesi olarak kullanılan pomza ve Ca-alginat gibi iki farklı taşıyıcı maddenin kullanımıyla tutuklanarak hareketsiz konuma getirilmiştir. Denitrifikasyon süreci, bu çalışmada dolgu yatak ve yukarı akışlı reaktörlerde yatak yüksekliği ve kolon malzemesi dikkate alınarak gerçekleştirilmiş, reaktör ve kolon verimliliği üzerine etki eden parametreler incelenmiştir.

Pomza ve Ca-alginat' ın kullanıldığı çalışmanın birinci aşamasında öncelikle yapay atıksu kullanılmış, sonradan nitrat giderimi üzerine kolon yüksekliği boyunca sıra ile besleme çözeltisi debisi, besleme çözeltisi nitrat içeriği, C/N oranı, farklı karbon kaynaklarının etkisi araştırılmış ve nitratın giderimiyle ilgili kinetik parametreler incelenmiştir.

Sadece pomza partiküllerinin kullanıldığı çalışmanın ikinci aşamasında ise gerçek atıksu örnekleriyle çalışılmış, karbon kaynağı olarak metanol kullanılmıştır. Deneylerde, nitrat ve nitrit derişimi, reaktör verimliliği, nitrat giderme hızı ve nitrat yükleme hızı gibi parametrelerle kinetik hesaplamalar sonucu elde edilen veriler, kolon yüksekliğine göre irdelenmiştir. Bütün uygulamalarda çalışma sıcaklığı 30 °C ve pH 7.0 olarak sabit tutulmuştur.

Pomza'nın ve Ca-alginat'ın yatak malzemesi olarak denendiği uygulamalarda pomza için 74 mL/h' lik debiye kadar çıkış suyundaki nitrat derişimi Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından öngörülen değerlerin altında bulunmuştur. En yüksek reaktör verimliliği çıkışta (7. Musluk 70 cm), 13,29 mg/L.h olarak en yüksek debi uygulamasında (112,5 mL/h), girişte (1. musluk 10 cm) ise 45 mL/h debi uygulamasında 41,43 mg/L.h ile elde edilmiştir. En iyi giderme veriminin sağlandığı bu debide çıkışta reaktör verimliliği ise 7,57 mg/L.h olarak hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisi nitrat içeriğinin denendiği tüm uygulamalarda, çıkış suyu nitrat derişimi standartların altında bulunmuş ve yaklaşık % 95' lik bir giderim verimi sağlanmıştır. En yüksek reaktör verimliliği ve nitrat giderme hızı çıkışta, 267,22 mg/L uygulamasında 105,57 mg/L.h yükleme hızında sırasıyla 18,12 mg/L.h ve 99,37 mg/L.h , girişte ise 1002,07 mg/L.h' lik yükleme hızında 94,45 mg/L.h ve 430,66 mg/L.h olarak bulunmuştur.

Ca-alginat jeli için besleme çözeltisi debisi etkisinin incelendiği denemelerde ise en yüksek giderme verimi 34,4 mL/h' lik debide yaklaşık % 93 olarak gerçekleşmiş ve 45mL/h' lik debiye kadar çıkış suyundaki nitrat içeriği standartların altında bulunmuştur. En yüksek reaktör verimliliği girişte 29,18 mg/L.h olarak 45 mL/h' lik debide, çıkışta ise 10,19 mg/L.h ile 73,8 mL/h'lik debide elde edilmiştir. Besleme çözeltisi nitrat içeriği etkisinin incelendiği bütün denemelerde nitrat derişimi çıkışta standartların altında bulunmuş, en yüksek reaktör verimliliği ve nitrat giderme hızı, 67,69 mg/L.h'lik yükleme hızında sırasıyla 7,99 ve 55,28 mg/L.h olarak elde edilmiştir. Her iki yatak malzemesi içinde en iyi giderme verimi C/N=3 uygulamasında bulunmuştur.

Pomza partiküllerinin kullanıldığı gerçek atıksu örnekleriyle yapılan çalışmalarda ise Sivas kollektör deşarj noktasından alınan evsel atıksu örnekleri kullanılarak denitrifikasyonla ilgili deneyler yapılmıştır. Besleme çözeltisi nitrat içeriği olarak 124.28, 159.48, 565.89, ve 191.07 mg/L nitrat derişimlerinin denendiği uygulamalarda, en yüksek nitrat giderme verimi % 96.21 ile % 159.48 mg/L uygulamasında elde edilirken, en düşük verim karbon kaynağı ilave edilmeyerek ve atıksuyun kendi içsel solunumdan kaynaklanan karbon kaynağının yeterli olup olmayacağını irdelendiği 191.07 mg/L uygulamasından (% 28.52) elde edilmiştir. En uygun besleme çözeltisi debisi 45 mL/h, karbon kaynağı (metanol), C/N oranı 3.0, çalışma sıcaklığı 30 °C, pH' ı 7.0 olarak sabit tutulduğu uygulamalarda elde edilmiştir. En yüksek reaktör verimliliği ve nitrat giderme hızı, 223.53 mg/L.h' lik yükleme hızında sırasıyla 38.79 ve 212.77 mg/L.h olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Nitrit, Nitrat, Denitrifikasyon, Pomza, Ca-Alginat, *Paracoccus denitrificans*, Atıksu, Sabit Yataklı Biyofilm Reaktörü

**ABSTRACT**  
Ph.D. Thesis

**DENITRIFICATION OF WASTEWATERS  
ON FIXED-FILM COLUMN REACTOR**

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

**Supervisor : Prof.Dr. İbrahim PEKER**

Conventional systems used wastewater treatments are based on the use of the activities of the both immobilized and suspended systems, in order to remove of carbonaceous and nitrogenous compounds. The immobilized cells act important factor for removing of the organic and inorganic compounds from sewage and industrial plants. The biofilm or fixed film reactors are widespread form of immobilized cells for wastewater treatment. They are known with high specific surface area since they have high level of liquid flow and partly easy of operating skills.

In this study, fixed film column reactor was used with the *Paracoccus denitrificans* (heterotrophic mikroorganism) pure culture for the nitrate included wastewater denitrification and mikroorganism was immobilized at two different type of support material as pumice and Ca-alginate filling materials. The denitrification process has been achieved in order to find out the parameters affected on reactor and column efficiently by using up-flow reactor filled filter material considering of bed height and column material.

In the first stage of study which pumice and Ca-alginate were primarily used as filter material and artificial components were used for the preparation of feeding, feeding solutions flow rate through column height nitrate concentration of the feeding solution C/N ratio and the effect of different carbon sources on process and nitrate removal rate were examined.

At the second part of the study, only pumice particules were investigated by using real wastewater samples and methanol as carbon source. Kinetic calculations is results based on  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $\text{NO}_2\text{-N}$  concentration reactor efficiency, nitrate removal rate and nitrate feed rate have been interpreted related to column height. During the all experiments working temperature and pH were 30 °C and 7.0 respectively as constant.

In the first section of study,  $\text{NO}_3\text{-N}$  content of effluent was found up to 74 mg/L for pumice. This level of  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration was lower than allowed by World Health Organization Standards and Turkish Standards. Optimum reactor efficiency in effluent (seventh sample point; 70 cm) and influent (first sample point; 10cm) was 13.29 mg/L.h for optimum flowrate (112.5 mL/h) and 41.43 mg/L.h for 45 mL/h flowrate respectively. For this flowrate, optimum removal efficiency have been found 7.57 mg/L.h. For the influent nitrate feed; effluent nitrate concentration was lower than standart levels and approximately; removal efficiency was 95 %. Optimum reactor productivity and nitrate removal rate at effluent is 105.57 mg/L.h for the 267.22 mg/L Nitrate-N for the influent the nitrate removal rate is (1 st tap-10cm) 94.45 mg/L.h for the 1002.07 mg/L.h feed..

Optimum removal rate was observed 93 % for 34.4 mL/h flowrate by using Ca-alginate gel and the effluent nitrate levels were lower than standarts up to 45 mL/h flowrate. Optimum reactor efficiency have been found for influent and effluent 29.18 mg/L.h ( $Q= 45$  mL/h) and 10.19 mg/L.h ( $Q= 73.8$  mL/h) respectively. Nitrate concentration level for the effluent has been found lower than required nitrate concentration during the all experimental study. Optimum reactor productivity and nitrate removal rate are 7.99 and 55.28 respectively for 67.69 mg/L.h loading rate and optimum removal efficiency has been observed at  $C/N=3$ .

The second part of study has been examined by using pumice particules and domestic water from Sivas's collector effluent in order to search denitrification experiments. Feed solution including of nitrate concentration is 124.28, 159.48, 565.89, and 191.07 mg/L and the removal efficiency was 96.21 % for 159.48 mg/L. On the other hand, without any carbon source addition with only endogeneous respiration the removal efficiency has been observed 28.52 % for 191.07 mg/L. Optimum reactor productivity and nitrate removal rate are 38.79 and 212.77 mg/L.h respectively for feed solution flowrate, carbon source, C/N, working temperature and pH are 45 mL/h, methanol, 3.0, 30 °C and 7.0.

**Key Words:** Nitrite, Nitrate, Denitrification, Pumice, Ca-alginate, *Paracoccus denitrificans*, Wastewater, Fixed-film biofilm reactor.



## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanması, yürütülmesi ve yönlendirilmesinde değerli katkıları, çalışma boyunca gösterdiği hoşgörü, yardım ve desteği nedeniyle hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim PEKER' e teşekkür ederim. Çalışmanın her aşamasında, yardım ve katkılarından dolayı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNER' e şükranlarımı sunarım.

Çalışmanın gerçekleşmesinde gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse yardım ve katkılarından dolayı Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam sırasında gösterdikleri ilgi ve desteklerinden dolayı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliğindeki tüm çalışanlara teşekkür ederim.

Mayıs 2000

Bünyamin KARAGÖZÖĞLU

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMA VE SİMGELER.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Atıksulardaki Azot Formları ve Dönüşümleri.....	5
2.2. Nitratın Sağlık Üzerine Etkileri.....	7
2.3. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri.....	10
2.3.1. Nitrifikasyon.....	10
2.3.2. Biyolojik Denitrifikasyon.....	13
2.3.3. Atıksu Arıtımında İleri Arıtım Kademesi Olarak Denitrifikasyon Süreçleri.....	20
2.3.3.1. Bağlı Büyüme Sistemleri.....	23
2.3.4. Biyolojik Denitrifikasyon İçin Birim Süreçler.....	30
2.3.4.1. İçme ve Atıksularda Nitrat Gideriminde Biyolojik Denitrifikasyon Sürecinin Genel Uygulamaları.....	30
2.4. Mikroorganizmaların Tutuklanması.....	41
2.4.1. Tutuklama Yöntemleri.....	45
2.4.2. Aljinat İçerisinde Tutuklama.....	48
2.4.2.1. Taşıyıcı Olarak Kullanılan Ca-Alginat.....	48
2.4.3. Taşıyıcı Olarak Kullanılan Pomzanın Tanımı ve Kullanım Alanları.....	49
2.4.3.1. Türkiye de Pomza Üretimi.....	53
2.4.3.2. Çevre Mühendisliği Uygulamalarında Pomza.....	54
2.4.3.3. Pomza Kullanımı ile Yapılan Biyoteknolojik Çalışmalar.....	54
3. GEREÇLER VE YÖNTEM.....	56
3.1. Gereçler.....	56
3.1.1. Kullanılan Mikroorganizma.....	56
3.1.2. Kullanılan Yapay Atıksu.....	57

3.1.3.	Deney Sistemi.....	57
3.2.	Yöntem.....	59
3.2.1.	Mikroorganizmanın Üretilmesi.....	59
3.2.2.	Mikroorganizmaların Pomza Partikülleri Üzerinde Tutunması.....	59
3.2.3.	Mikroorganizmanın Ca-Alginat Jelde Tutuklanması.....	61
3.2.4.	Çalışma Koşulları.....	63
3.2.5.	Mikroorganizma Derişiminin Belirlenmesi.....	64
3.2.6.	Nitrat ve Nitrit Derişimlerinin Belirlenmesi.....	64
3.2.7.	Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	67
4.	VERİLER.....	68
4.1.	Pomza İle İlgili Denemelerden Elde Edilen Veriler.....	68
4.1.1.	Besleme Çözeltisi Debisinin Etkisi.....	68
4.1.2.	Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Etkisi.....	74
4.1.3.	C/N Oranlarının Etkisi.....	81
4.1.4.	Farklı Karbon Kaynaklarının Etkisi.....	86
4.2.	<i>Paracoccus denitrificans</i> Hücrelerinin Ca-Alginat Jelinde Tutuklanması ile İlgili Uygulamalardan Elde Edilen Veriler.....	89
4.2.1.	Besleme Çözeltisi Debisinin Etkisi.....	90
4.2.2.	Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Etkisi.....	95
4.2.3.	C/N Oranlarının Etkisi.....	102
4.3.	Pomza Partikülleri Üzerinde <i>Paracoccus Denitrificans</i> İle Sabit Yataklı Kolon Reaktöründe Evsel Atıksuların Denitrifikasyonu.....	105
5.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	119
6.	KAYNAKLAR.....	130
	ÖZGEÇMİŞ.....	136
	Ek 1. Evsel ve Endüstriyel Atıksuların Arıtılmasına İlişkin Akım Şemaları.....	137

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

Şekil 2.1	Azot Çevrimi.....	5
Şekil 2.2.	Ayrık (üçüncül) Azot Giderme Düzeni.....	22
Şekil 2.3.	Biyofilm Sistemlerinde Difüzyon Giderim ve Derişim Profilleri.....	25
Şekil 3.1.	Deney düzeneğinin şematik görünüşü.....	58
Şekil 3.2.	Pomza Taşı İle Yapılan Kolon Çalışmasındaki Efektif Çalışma Yüksekliği ve Hacimleri.....	61
Şekil 3.3.	Ca-Alginat ile Yapılan Kolon Çalışmasında Efektif Çalışma Yüksekliği ve Hacimleri.....	62
Şekil 3.4.	Mikroorganizma Derişimi Çalışma Doğrusu.....	64
Şekil 3.5.	Nitrat Kalibrasyon Eğrisi.....	65
Şekil 3.6.	Nitrit Kalibrasyon Eğrisi.....	66
Şekil 4.1.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi.....	69
Şekil 4.2.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	71
Şekil 4.3.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisi - Reaktör Verimliliği Arasındaki İlişki.....	72
Şekil 4.4.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Değişken Besleme Debilerinde Farklı Seyrelme Hızlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	73
Şekil 4.5.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Denitrifikasyon Verimliliğine Etkisi.....	75
Şekil 4.6.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	77
Şekil 4.7.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Hızına Etkisi.....	78
Şekil 4.8.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Sabit Debide Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	79
Şekil 4.9.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Sabit Debide Değişken Derişimlere Bağlı Olarak Nitrat Yükleme Hızının Kolon Yüksekliği Boyunca Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	80
Şekil 4.10.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Verimine Etkisi.....	83
Şekil 4.11.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	84
Şekil 4.12.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	85

Şekil 4.13.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Karbon Kaynaklarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Verimine Etkisi.....	88
Şekil 4.14.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Karbon Kaynaklarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	89
Şekil 4.15.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi.....	92
Şekil 4.16.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	93
Şekil 4.17.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Seyrelme Hızlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	94
Şekil 4.18.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisi Reaktör Verimliliği Ararasındaki İlişki.....	95
Şekil 4.19.	Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Dolgu Ortamındaki Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi.....	97
Şekil 4.20.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	98
Şekil 4.21.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Nitrat Giderme Hızına Etkisi.....	99
Şekil 4.22.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	100
Şekil 4.23.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Nitrat Yükleme Hızının Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	101
Şekil 4.24.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranları – Denitrifikasyon Verimi Arasındaki İlişki.....	104
Şekil 4.25.	Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	104
Şekil 4.26.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Evsel Atıksu Örneklemede Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi.....	112
Şekil 4.27.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Evsel Atıksu Örneklemede Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi.....	114
Şekil 4.28.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Evsel Atıksu Örneklemede Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	115
Şekil 4.29.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Atıksu Örneklemede Farklı Derişimlerdeki Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Hızına Etkisi.....	116
Şekil 4.30.	Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Atıksu Örneklemede Nitrat Yükleme Hızının Reaktör Verimliliğine Etkisi.....	117

<b>Şekil 4.31. Pomza'nın Yatak Malzemesi Olarak Kullanıldığı Atıksu Örneklemesinde Kolon Yüksekliklerine Bağlı Olarak Farklı Derişimlerdeki Atıksu Nitrat İçeriğinin Nitrat Yükleme Hızına Etkisi.....</b>	<b>118</b>
--	------------



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Atıksu arıtma Proseslerinde Azot Oranları ve Giderim Derecesi..	7
Çizelge 2.2.	İçme Sularında İzin Verilen Nitrat-Nitrit ve Amonyum Derişimleri.....	9
Çizelge 2.3.	Değişik Arıtma Şekilleri ve Proseslerin Azot Bileşimine Etkileri.....	21
Çizelge 2.4.	Ayrık Sistemlerde Kinetik Sabitler.....	21
Çizelge 2.5.	Alternatif Denitrifikasyon Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	29
Çizelge 2.6.	Biyolojik Denitrifikasyon Sistemlerinde Nitrat Giderme Proseslerinin Özetleri.....	40
Çizelge 2.7.	Morfolojik Sınıflandırmaya Göre Taşıyıcıların Kıyaslanması.....	43
Çizelge 2.8.	Taşıyıcıların Kimyasal Sınıflandırılması.....	44
Çizelge 2.9.	Tutuklanma İçin İnorganik Taşıyıcılar.....	45
Çizelge 2.10.	Pomza Taşının Genel Olarak Kimyasal Bileşimi.....	51
Çizelge 2.11.	Türkiye Pomza Üretimi.....	53
Çizelge 2.12.	Kullanılan Pomzanın (Van-Erciş) bazı özellikleri.....	55
Çizelge 4.1.	Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Derişimlerde ; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	70
Çizelge 4.2.	Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Dehide Farklı Derişimlerde; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	76
Çizelge 4.3.	Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Dehide Farklı Derişimlerde, Farklı C/N Oranları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	82
Çizelge 4.4.	Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Dehide, Sabit Derişimlerde Sabit C/N oranlarında Farklı Karbon Kaynakları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	87
Çizelge 4.5.	Ca- Alginat Jelde Tutuklanmış <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Derişimlerde Farklı Debi Oranlarındaki; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	91
Çizelge 4.6.	Ca- Alginat Jelde Tutuklanmış <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Debi Oranlarındaki Farklı Derişimlerde; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	96

Çizelge 4.7.	Ca- Alginat Jelde Tutuklanmış <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Denitrifikasyon Olayında Farklı Debilerde Çeşitli C/N Oranları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	103
Çizelge 4.8.	1. ve 2. Deneme Atıksu Uygulamalarında Aşı İçin Üniversite Kollektörü Deşarj Noktasından Alınan Atıksu Örnekleri Analiz Sonuçları.....	106
Çizelge 4.9.	Aklımasyon İçin Sivas Kollektör Deşarj Noktasından Alınan Atıksu Örneği Analiz Sonuçları.....	106
Çizelge 4.10.	Zamana Bağlı Olarak Nitriye Edilen Atıksu Örnekleri Analiz Sonuçları.....	107
Çizelge 4.11.	Havalandırma Sonrası Başlangıç Atıksu Analiz Değerleri.....	107
Çizelge 4.12.	3. 4. Uygulamalar İçin Yapılan Analiz Sonuçları.....	109
Çizelge 4.13.	Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe <i>Paracoccus denitrificans</i> İle Sabit Debide, Sabit Derişimlerde, Sabit C/N Oranlarında Atıksu ile Denitrifikasyon Çalışmasında ; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi.....	110

## EKLER DİZİNİ

EK 1.	Evsel ve Endüstriyel Atıksuların Arıtılmasına İlişkin Akım Şemaları.....	137
A-	Endüstriyel Atıksuların Arıtımı İçin Arıtım Yaklaşımları	
1.	Kademe : Koagülasyon-Flokülasyon	
2.	Kademe : Biyolojik Sabit Yataklı Reaktör.....	137
B-	Endüstriyel Atıksuların Arıtımı İçin Arıtım Yaklaşımları	
1.	Kademe : Aktif Çamur Sistemi	
2.	Kademe : Biyolojik Sabit Yataklı Reaktör.....	137
C-	Sabit Yataklı Sistem Çıkışındaki Arıtımın Şematik Gösterimi.....	137
D-	Karbonlu Madde Oksidasyonunun Tamamlandığı Evsel Bir Atıksu İçin Nitrikasyonun Mikroorganizmaların Askıda Ürettiği Sistemde ve Denitrifikasyonun da Sabit Yataklı Reaktörlerde Gerçekleştirildiği Süreçlerin Akım Şeması.....	138



**KISALTMA VE SİMGELER**

BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
C	: Derişim (mg/L)
C <sub>çıkış</sub>	: Reaktör çıkışındaki nitrat derişimi (mg/L)
C <sub>giriş</sub>	: Reaktör girişindeki başlangıç nitrat derişimi (mg/L)
C/N	: Karbon/azot oranı
Ç.O.	: Çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)
D	: Seyrelme hızı (h <sup>-1</sup> )
D <sub>r</sub>	: Gerçek seyrelme hızı (h <sup>-1</sup> )
E	: Nitrat giderim verimi (%)
E <sub>c</sub>	: Elektriksel iletkenlik (μs)
g	: Substrat derişimi
HRT	: Hidrolik bekletme zamanı (saat)
K <sub>m</sub>	: Substrat giderme sabiti veya Michaelis – Menten sabiti
KOİ	: Kimyasal oksijen derişimi (mg/L)
K <sub>s</sub>	: Yarı doyunluk sabiti
k <sub>0</sub>	: Özgül gelişim hız sabiti
L	: Nitrat yükleme hızı (mg/L.h)
MLSS	: Askıda katı madde derişimi (mg/L)
MLVSS	: Uçucu askıda katı madde derişimi(mg/L)
NO <sub>3</sub> – N	: Nitrat azotu (mg/L)
NO <sub>2</sub> – N	: Nitrit azotu (mg/L)
P <sub>r</sub>	: Reaktör verimliliği (mg/L.h)
Q	: Besleme debisi (mL/h)
R	: Nitrat giderme hızı (mg/L.h)
TDS	: Çözünmüş katı madde (mg/L)
TN	: Toplam azot (mg/L)
TP	: Toplam fosfor (mg/L)
T.O.C.	: Toplam organik karbon (mg/L)
USB	: Yukarı akışlı çamur reaktörü
V <sub>T</sub>	: Reaktör sıvısı hacmi (Toplam hacim) (mL)
V <sub>R</sub>	: Ara sıvı hacmi (mL)
Y <sub>P/S</sub>	: Substratın ürüne dönüşme katsayısı
μ <sub>m</sub>	: Özgül çoğalma hızı (h <sup>-1</sup> )
τ	: Reaktördeki alıkonma süresi (h)

## 1.GİRİŞ

Gerek evsel gerekse endüstriyel kökenli atıksular belirli ölçütlerde azot kirliliği yaratmaktadır. Herhangi bir arıtım uygulanmaksızın alıcı ortama boşaltılan bu atıksular ; alıcı ortamın oksijen dengesini olumsuz etkileyerek, karbonlu maddelere ek olarak bir oksijen ihtiyacı doğurmaktadır. Bunun yanında özellikle  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  ve  $\text{NO}_2\text{-N}$  belirli sınır değerlerin üzerinde insan sağlığı üzerine olumsuz etkiler yaratmakta ve su ortamında yaşayan canlıların hayatlarını tehdit etmektedir. Bu nedenle atıksularda bulunan azotlu maddelerin giderilmesi için en pratik ve en etkili yöntem, mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik süreçlerdir. Tamamen doğal bir süreç olan biyolojik denitrifikasyonla nitrat giderme çalışmaları günümüzde daha da önem kazanmakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler bir çok ülkede, kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında uzun dönemli etkiler açısından daha güvenilir olması, buna karşın daha az zaman alması ve daha ekonomik olması nedeniyle içme suyu ve atıksu arıtımında tercih edilmektedir. Ayrıca denitrifikasyon süreçleri, atıksu arıtımında ileri arıtım yöntemi olarak hem nitratın giderilmesini sağlamakta hem de havalandırmanın güç olduğu durumlarda karbon giderimini gerçekleştirmektedir.

Sadece karbon giderilmesi için tasarlanmış olan geleneksel bir tesiste, toplam azotlu madde giderimi % 10-30 arasında kalmaktadır. Ancak azot giderimi için en verimli süreç olan biyolojik denitrifikasyonun kullanılması ile toplam azot giderim oranı % 70-95' lere yükseltilebilir.  $\text{NO}_3^-$  azotunun bir takım biyokimyasal süreçlerle  $\text{N}_2$  azotuna indirgendiği denitrifikasyon olayında, bir çok heterotrofik bakteri rol almaktadır. Günümüzde biyolojik denitrifikasyon süreci yaygın olarak mikroorganizmaların askıda kalarak çoğaldığı sistemlerde yürütülmektedir. Azotlu maddelerin giderimi, karbonlu maddelerle birlikte aynı reaktörlerde gerçekleştirilecekse arıtım sistemi tek çamurlu, aynı reaktörlerde gerçekleştirildiğinde ise ayrı çamurlu olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde kullanılan sistemler, çoğunlukla karbonlu ve azotlu maddelerin bir arada giderildiği tek çamurlu sistemler şeklindedir. Bu sistemlerin başarısı, reaktör içerisinde uygun şekilde aerobik ve anoksik bölgelerin ayrılmasına bağlıdır.

Bardenpho prosesi, A/O (anoksik/oksik) prosesi ve UCT prosesi (University of Cape Town) yaygın olarak kullanılan tek çamurlu arıtım süreçleridir.

Ayrı çamurlu sistemlerin fazla ilgi görmemesinin sebebi, denitrifikasyonun gerçekleştirileceği reaktörde sürecin oluşması için ortama ek karbon kaynağının katılmasının gerekli olması ve bunda yaratacağı ek maliyetlerdir. Azotlu ve karbonlu madde giderimi için kurulan tek çamurlu ve ayrı çamurlu sistemlerin büyük alan gereksinimleri, özellikle arazi ihtiyacının önemli olduğu büyük kentlerde bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda çeşitli şekillerde işletilen ve küçük alanlar üzerinde kurulu kolon tipi reaktörler tercih edilmektedir. Çeşitli dolgu maddelerinin kullanıldığı kolon tipi reaktörler, sabit yataklı ve akışkan yataklı olarak kullanılabilirler. Bu tip sistemlerde mikroorganizmalar bir dolgu maddesinin üzerinde tutunarak biyofilm oluşturmaktadır.

Sabit yataklı reaktörler, yavaş çoğalan mikroorganizmalar ve düşük kirletici derişimlerine sahip arıtma süreçleri için birincil arıtma olarak çok uygundur. Yüksek derişimli evsel ve endüstriyel atıslar için iki aşamalı arıtma süreçleri tercih edilmektedir. Sabit yataklı reaktörün çıkışından sonraki arıtım için genellikle derin yataklı filtre (deep bed filter) ve bir aktif karbon filtresi gerekmektedir. Aktif karbon filtresi sürekli olarak çalıştırılmaz, yalnız sabit yataklı reaktörün arıtma verimi yeterli olmadığı zaman çalıştırılması daha uygundur. Özellikle yüksek ya da şok yüklemelerde bu sistemin güvenilirliği kanıtlanmış olduğundan, endüstriyel tesislerin ve kısmen arıtılmış evsel atıslar daki organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanıldığını söylemek mümkündür. Ayrıca bu sistemler, ürün çözeltilerinden süzme ve santrifüjleme gibi basit yöntemlerle ayrıldıktan sonra sürekli sistemlerde defalarca kullanılabilir olması, çevre koşullarına (pH, sıcaklık vb.) karşı dayanıklı olması, reaksiyon sonunda ürünlerde kirlenme sorununun olmaması, daha kararlı ve ürün oluşumunun kontrol altında tutulabilir olması, daha yüksek reaksiyon hızına ulaşılması, yüksek sıvı akışı ve kısmen işletim kolaylığı sağladığı için yüksek özgül yüzey alanına bağlı olarak düşük alıkonma zamanı sağlamaları ile karakterize edilmektedir.

Literatürde, çeşitli dolgu maddelerinin kullanıldığı kolon tipi reaktörlerde azotlu maddelerin giderimi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Nilson ve diğerleri (1980 yılında) Ca-alginat jeli içerisinde tutuklanmış *Paracoccus denitrificans* hücrelerini kullanıp ortama karbon kaynağı olarak potasyum asparat ekleyerek sabit yataklı reaktörlerde  $\text{NO}_3\text{-N}$ ' unu gidermişlerdir. Dos Santos ve diğerleri (1996), *Nitrosomanos europe* ve *Paracoccus denitrificans* hücrelerini çift tabaka jel damlalarında tutuklamış ve sabit bir reaktörde hem  $\text{NO}_3\text{-N}$  giderim verimliliği hem de sistemin nitrifikasyon verimini ölçmüşlerdir. Kokofuta ve diğerleri (1980), *Paracoccus denitrificans* hücrelerini polivinil alkol, sülfat ve polidialil dimetil amonyum klorür içeren polielektrolit karışımında tutuklamışlar ve karbon kaynağı olarak potasyum asparat kullanarak % 80 oranında  $\text{NO}_3\text{-N}$  giderim verimi elde etmişlerdir. 1998 yılında Dahab ve diğerleri, yukarı akışlı sabit yataklı bir reaktörü tam ölçekli olarak işletmeye alarak % 95 oranında  $\text{NO}_3\text{-N}$  giderebilmişlerdir. Ancak literatürde dolgu malzemesi olarak kullanılan Ca-alignat' ın daha çok içme sularında nitratın giderildiği çalışmalarda kullanılmış olduğu görülmekte, pomzanın ise atıksulardaki nitrat gideriminde dolgu maddesi olarak kullanımına ilişkin bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

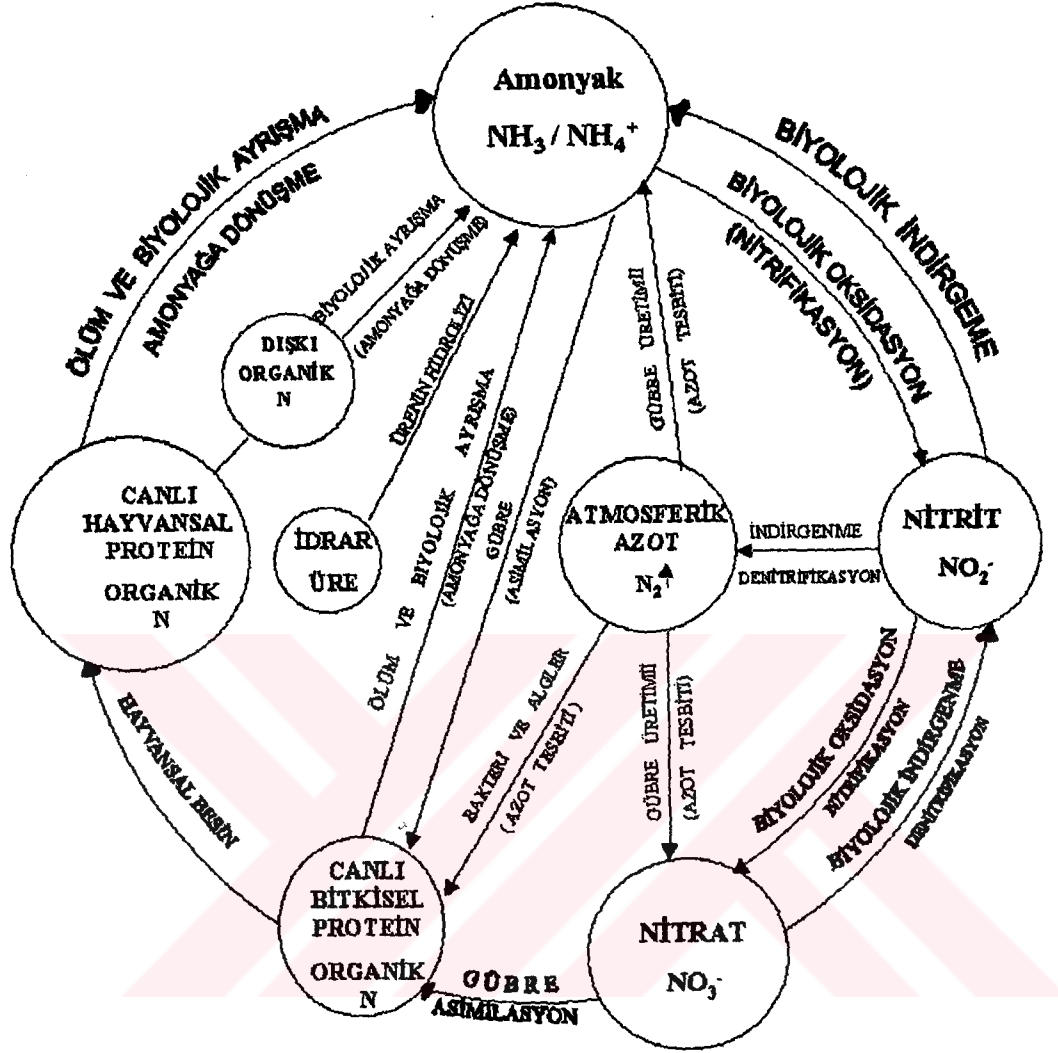
Bunlar göz önüne alınarak bu tez kapsamında sabit kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu incelenmiş ve *Paracoccus denitrificans* hücreleri kullanılarak organik içerikli Ca-alginat ve inorganik içerikli pomza, dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Her iki dolgu maddesinde nitrat giderimi üzerinde etkinlikleri (performansları) incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

Öncelikle hücredeki proteinin %12-14' ünü içeren biyolojik kütleler için besleyici bir madde olan azotun formları ve dönüşümleri arasındaki ilişkiler doğal bir döngü ile temsil edilmektedir. Bu döngüdeki en önemli aşamalar, moleküler azotun bağlanması, amonyaklaşma (aminifikasyon), nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Doğada bulunan çeşitli azot formları ve bu formların dönüşümleri şematik olarak Şekil 2.1.'de verilmiştir [1]. Atmosfer, moleküler azotun ( $N_2$ ) birincil kaynağı ve alıcısıdır. Azot gazı, atmosferdeki bazı serbest yaşayan mikroorganizmalar tarafından tutulur ve tutulan bu oran toplam azot gazının % 60'ı kadardır [2.3]. Azotun geri kalan kısmı ise elektriksel deşarjlardan (% 10), kimyasal maddelerin yapımından, gübreleme ve patlayıcılardan ileri gelmektedir.

Amonyum tuzları ve nitratlar sürekli olarak azot bileşiklerinin parçalanması ile yenilenir. Bu organik azot bileşikleri gerek canlıların metabolik atıkları gerekse ölü bünyeleri tarafından sağlanır. Bu süreçler içerisinde protein parçalanması (amonifikasyon) büyük önem taşır. Organik azot aminifikasyon süreciyle fakültatif aerobik mikroorganizmalar aracılığıyla, amonyum azotuna dönüşmektedir.

Aminifikasyon süreci içerisinde oluşan amonyum azotu ise bir taraftan bitki besin maddesi olarak tüketilmekte diğer taraftan da ortamda bulunabilecek mevcut Nitrosomonos gibi nitrit bakterileri ile aerobik ortamda nitrata dönüşmektedir (nitrifikasyon). Azot döngüsünün diğer bir bölümü de denitrifikasyondur. Bir çok fakültatif bakteri tarafından anaerobik koşullarda gerçekleştirilen bu süreç bir solunum sürecini andırıldığından nitrat solunumu olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 2.1 Azot Çevrimi [1].

### 2.1. Atıksulardaki Azot Formları ve Dönüşümleri

Azotlu bileşikler, doğal yollarla veya insan faaliyetleri sonucu sucul ortamlara da (aquatic) geçmektedir. Ancak bu ortamlara insan faaliyeti ile geçen azot yükü, doğal yollarla geçen azota oranla çok daha fazladır. Bu sistemlerdeki doğal azotlu bileşikler, yağışlar ve toprakla temas halindeki yüzey sularının getirdiği maddeler ile mikroorganizmalar tarafından bağlanan azottan oluşmaktadır. Azot yüklerinin en önemli kısmını evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suyu oluşturmaktadır. Bu tesislere gelen ham atıksu kuru havada  $40-80 \text{ g/cm}^3$  azot içermektedir [4]. 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 nitrattan oluşmaktadır. İleri arıtım uygulanmaksızın geleneksel arıtım süreçlerinde toplam azotun yaklaşık %10-30'luk kısmı giderilebilir [4].

Kentsel atıksu arıtma tesislerinin yanı sıra ticari işletmeler ve endüstriler de kirlilik oluşturan noktasal azot yükü kaynaklarını oluşturmaktadır. Yüksek miktarda nitrit veya nitrat içeren atıksuları deşarj eden endüstriler, yapay gübre, hayvancılık tesisleri, koklaştırma tesisleri, tekstil, nitroselüloz, nükleer gaz üretimi, uranyum oksit ve gaz fabrikaları olarak sayılabilir. Çizelge 2.1'de evsel atıksulardaki geleneksel birincil ve ikincil arıtımda çeşitli azot formları ve uzaklaştırılması üzerindeki etkileriyle ilgili veriler sunulmuştur [3,4,5,6]. Burada görüldüğü üzere evsel atıksularda toplam azot içeriği 20-50 mg/L arasında değişmekte ve bu miktar amonyak ve organik azottan oluşmaktadır. İnorganik azot oranının ikincil arıtıma doğru organik azota dönüşüm oranı bir artış göstermektedir.

Ön çökeltimde sadece çökebilien organik azot bileşikleri uzaklaştırılırken, bu işlemde çözünmüş ve askıda bulunan azot formları etkilenmez [5,6]. Atıksu arıtımının azotla ilgili etkilerinin çoğu, ikincil arıtımda biyolojik dönüşümün bir sonucudur. Çıkış suyunda inorganik azotun büyük bir kısmı ayrılırken, biyolojik reaktörden çıkan mevcut organik azotun büyük bir miktarı son çökeltme havuzlarında giderilebilen biyokütleyle dönüşmektedir.

Diğer taraftan sucul ortamlardaki insan faaliyeti kökenli azotlu bileşiklerin önemli bir kaynağını da yapay ve doğal gübreleme işlemleri oluşturmaktadır. Çünkü toprak, gübrede bulunan fosfat ve amonyum iyonlarına göre, nitrat iyonlarını daha güç bağlayabilmekte ve bu iyonlar, sonuçta drenaj sularıyla yıkanarak sucul ortamlara karışmaktadır. Bu iş için gübrelerin kullanılması halinde de toprak bakterilerinin metabolik faaliyetleri sonucu nitrat iyonları oluşmaktadır [7,8].

**Çizelge 2.1** Atıksu arıtma Süreçlerinde Azot Oranları ve Giderim Yüzdeleri [3,4,5,6].

Azot Formları	Atıksu derişimi (mg/L)	Birincil arıtım		İkincil arıtım		Nitrifikasyon–Denitrifikasyon Çıkışı	
		(mg/L)	% giderim	(mg/L)	% giderim	(mg/L)	% Giderim
Organik azot	10-25	7-20	10-40	3-6	50-80	2-4	60-80
Çözünmüş azot	4-15	4-15	0	1-3	50-80	1-2	50-80
Askıda	4-15	2-9	40-70	1-5	50-80	1-2	50-80
NH <sub>3</sub> -N	10-30	10-30	0	10-30	0	0-2	80-100
NO <sub>2</sub> -N	0-0.1	0.01	0	0- 0.01	0	0-0.1	-
NO <sub>3</sub> -N	0-0.5	0-0.5	0	0 – 0.5	0	2-4	-
Toplam Azot	20-50	20-40	5-25	25-55	0	6-10	70-90

Azotlu bileşikler su kirliliği açısından incelendiğinde ötrofikasyon, oksijen bilançosunun etkilenmesi ve içme sularında rastlanan toksikolojik sorunları da beraberinde getirmektedir. En önemli sorunlardan biri nehirlerin, göllerin ve haliçlerin bol oranda besin maddesi ile yüklenmeleri nedeni ile aşırı miktarda canlı büyümesi veya alg patlaması olarak bilinen ötrofikasyondur. Ötrofikasyonun bulanıklığa, kokuya, çözünmüş oksijen eksikliğine neden olması ve bu durumda da su flora ve faunasına olumsuz yönde etkisi söz konusu olmaktadır. Ayrıca amonyak azotunun nitrifikasyona uğraması da ek bir oksijen gereksinimine neden olmaktadır.

## 2.2. Nitratın Sağlık Üzerine Etkileri

İçme suları ele alındığında özellikle nitrat'ın sağlık üzerine olumsuz etkileri hemen göze çarpmaktadır. Suda rastlanan amonyak derişimi taze bir kirlenmeyi gösterirken, nitrit ve özellikle de nitrat ise daha eski bir kirlenmeye işaret eder [7,9,10]. Nitratların toksikolojik etkileri incelendiğinde üç tip toksitenin varlığı söz konusudur [9].

**A . Birincil toksisite :** İçme sularında nitrat derişimlerinin 500 mg/L'yi aşması halinde yetişkinlerde sindirim ve idrar sistemlerinde iltihaplanmalar görülmektedir.

**B. İkincil toksisite :** İçme sularında yüksek nitrat derişimleri (>50-100mg/L) bebeklerde methamoglobinemia hastalığına (mavi bebek) neden



olmaktadır. Altı aydan küçük bebeklerde mide asitlerinin oluşmaması, nitratların nitrite indirgenmesini kolaylaştırmakta ve bebeğin sindirim sisteminde ortaya çıkan nitrit, kandaki hemoglobin ile metahemoglobin oluşturmaktadır. Hemoglobin, metahemoglobine dönüşürken içerdiği  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgenmekte ve böylece kan oksijen taşıma işlevini kaybetmekte, bunun sonucu bebekler boğularak ölmektedir. Ancak ilerleyen yaşlarda mide asitlerinin artması nitratın yarattığı bu olumsuz sonucun ortadan kalkmasını sağlamaktadır.

**C. Üçüncül toksisite:** Nitritlerin asit ortamında ikincil ve üçüncül aminler, alkil amonyum bazlar ve amitlerle reaksiyona girmeleriyle meydana gelir. Bunun sonucunda ise nitrosaminler ve nitrosamitler oluşur ki nitratların insan vücudunda yaptığı en olumsuz etki midenin asidik ortamlarda amin ve amitlerle oluşturduğu etkidir. Yapılan çok yönlü çalışmalar sonucunda nitratların üçüncül etkisinin mide ve bağırsak kanserlerine sebep olabileceğini göstermektedir [8,11]. Nitrat iyonu bununla birlikte insanlar veya memeliler için toksik değildir. Toksikite mikroorganizmaların etkisiyle nitratların enzimlere indirgenmesiyle oluşan nitritlerden kaynaklanır. İnsanlarda bu indirgenme ağız boşluğunda veya kalın bağırsakta olabilir [12]. Ayrıca yüksek nitrat derişimlerinin çeşitli kanser türlerinin nedeni olduğuna dair bulgular saptanmıştır.

Nitratların insanlar açısından göstermiş olduğu bütün bu etkilerden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Çevre Koruma Ajansı gibi kuruluşlar içme sularında nitrat için sınır değerleri belirlemişlerdir. Her iki örgüt de sınır değer olarak  $45 \text{ mg NO}_3^- / \text{L}$ 'yi öngörmüş olup, ülkemizde de Türk İçme Suyu Standardı olan TS-266 değeri olarak WHO tarafından önerilen  $45 \text{ mg/L NO}_3^-$  değeri içme suyu standartlarında üst limit sınırı olarak kabul edilmiştir. [7,13,14,15,16]. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü (WHO) kg vücut ağırlığı başına alınan nitrat derişiminin  $3.65 \text{ mg/L}$ 'yi geçmemesini öngörmektedir.

Çizelge 2.2'de çeşitli kuruluşların belirlediği içme sularında bulunabilecek en üst ve izin verilen nitrat, nitrit ve amonyum derişimleri verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** İçme Sularında İzin Verilen Nitrat-Nitrit ve Amonyum Derişimleri [9].

Parametre	İstenen düzey	İzin verilen en yüksek derişim
<b>Fransa Genel Sağlık Konseyi</b>		
Nitrat mg/L	25	50
Nitrit mg/L	-	0.10
Amonyum	0.005	0.50
<b>ABD İçme Suyu Sözleşmesi</b>		
Nitrat-N mg/L	< 5	10
Nitrit mg/L	-	0.10
Amonyum	0.1	0.5
<b>Avrupa Ekonomik Topluluğu</b>		
Nitrat mg/L	25	50
Nitrit mg/L	-	0.03
Amonyum mg/L	0.05	0.5
<b>Türk İçme Suyu Standartları (TS-266)</b>		
Nitrat mg/L	-	45
Nitrit mg/L	-	-
Amonyum mg/L	-	-

Çizelge 2.2 'den de görüldüğü gibi içme sularında nitrat iyonu en fazla 50 mg/L' ye kadar izin verilmekle birlikte gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde en üst değerler fazlasıyla aşılmaktadır. Nitrit ve nitratın çocuklarda cilt ve kemik hastalıklarına neden olduğu ve kanserojen etkisinin bulunduğu da gözetilecek olursa, bu hastalıklarla karşılaşıldığı durumların çoğunda kullanılan suda 10 mg/L'den fazla  $\text{NO}_3^-$ -N olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle içme suyu standartlarında nitrat azotunun 10 mg/L' yi aşması önerilmemiştir [17,18,19]. Su kaynaklarının da yetersiz oluşu bu tür suların arıtılmasını zorunluluk haline getirmiştir.

Nitrat kirliliğini gidermek için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ ve distilasyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [20,21]. Ancak bu yöntemlerin seçiciliklerinin az olması, yüksek enerji maliyetine sahip olmaları ve arıtılmış suya başka maddelerin karışmasına yol açmaları gibi kullanımlarını güçleştiren dezavantajları vardır [22,23]. Bu nedenlerle tamamen doğal bir süreç olan biyolojik denitrifikasyonla nitrat giderme çalışmaları, günümüzde daha da önem kazanmaktadır. Bu süreçte mikroorganizmalar anaerobik ortamda elektron verici madde (karbon kaynağı)

yardımıyla nitratları oksijenin yerine son elektron alıcısı olarak kullanmak suretiyle, havanın doğal bir bileşeni olan azot gazına indirgemektedir.

### 2.3. Biyolojik Azot Giderme Yöntemleri

Azot kontrolü, çıkış atıksuyunda bulunan mevcut azot kaynaklarının istenilen derişimlerde olması için amaçlanmalıdır. Bununla beraber azot gideriminin gerekliliğinin yanı sıra arıtım süreçleri için kabul edilebilir azot derişiminin sağlanması gereklidir. Atıksulardan azot gideren en uygun yöntemler biyokimyasal süreçlere dayanmaktadır. Bilindiği üzere biyolojik azot giderimi önce amonyağı oksitlenmesi (nitrifikasyon) sonra da oksitlenmiş azot türlerinin azot gazına dönüşmesi (denitrifikasyon) ile sağlanır.

#### 2.3.1. Nitrifikasyon

Amonyak, biyolojik atıksularda iki grup kemoototrofik bakteri tarafından nitrit ve nitrate oksitlenir. Bundan dolayı nitrifikasyon süreci iki basamaklı bir süreçtir. Nitrifikasyon sürecinde iki tür mikroorganizma mevcuttur.

i- amonyağı nitrit'e okside eden mikroorganizmalar

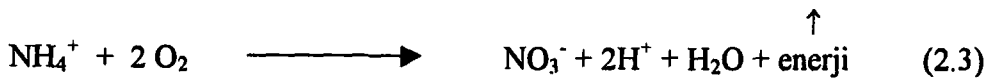
ii- nitrit'i, nitrat'a okside eden mikroorganizmalar.

Birinci basamakta amonyağı nitrite okside edebilen başlıca bakteri cinsleri Nitrosomanas, Nitrosospira, Nitrosococcus ve Nitrosolobus' tur. Fakat bu mikroorganizmalar içinde en çok rastlanan türleri amonyağı nitrite okside eden nitrosomanaslar ve ikinci basamak olan nitriti nitrate okside eden nitrobakterlerdir [24,25].

Oksidasyon işlemi aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Genel olarak



Bu oksidasyon da açığa çıkan enerji,  $\text{CO}_2$ 'den elde edilen hücre materyalinin sentezinde kullanılır. Nitritifikasyonu gerçekleştiren mikroorganizmalar hücre sentezi için enerjilerini karbon bileşiklerinin oksidasyonundan değil, amonyağın ve nitritin oksidasyonundan elde ederler. Karbon kaynağı olarak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  gibi inorganik karbon kaynaklarını kullanırlar. Bu aerobik sistemde her iki tür ototrofik mikroorganizma uygulama koşullarına karşı çok hassastırlar (pH, sıcaklık, besin maddeleri-substrat ve ürün derişimleri).

Yukarıdaki eşitliklerde olduğu gibi bu sürecin iki önemli yönü oksijen ihtiyacı ve hidrojen iyonlarının serbest bırakılmasıdır. Her iki reaksiyon kendine ait hem bir madde ile hem de oksijen derişimi ile sınırlandırılmıştır. Nitritifikasyon sürecinde, asit üretimi zayıf tamponlanmış atıksulardaki pH'ın ani düşmesiyle sonuçlanabilir ve sürecin kararlılığının bozulmasına sebep olabilir. Nitritifikasyon uygun çevresel koşulların sağlandığı karbonlu maddelerin oksidasyonunun tamamlandığı, yüksek çamur yaşında ve herhangi düşük bir organik yüke sahip uzun havalandırılmalı biyolojik süreçlerde gerçekleşebilir. Nitritifikasyon kinetiği üzerinde önemli etkilere sahip çevresel parametreler, çözünmüş oksijen derişimi (ÇO), pH, alkalinite, sıcaklık ve engelleyiciler (inhibitörler) olarak sıralanabilir [26,27]. Nitritifikasyon bakterilerinin büyüme oranı toksik bileşiklerin kabul edilebilir değerlerinde ÇO, pH ve sıcaklık gibi en iyi şartların sağlandığı durumlarda en yüksek düzeye ulaşabilir. Nitritifikasyon bakterileri hem askıda, hem de bağlı biyokütlenin (substratın) büyük bir kısmını oluşturan heterotrofik bakterilerden daha yavaş büyümeye sahiptir.

Nitritifikasyon hızı, iki nedenle pH derişimlerine oldukça duyarlıdır [28].

- i. Hem ( $\text{H}^+$ ) hem de ( $\text{OH}^-$ ) iyonlarının nitritifikasyon bakterileri üzerine önemli bir engelleyici etkisinin bulunması.
- ii. Nitritifikasyon sürecinin ortamdaki alkaliniteyi tüketerek pH 'da düşmeye yol açmasıdır.

Bu durum pH' ın 8.5'in üzerine çıktığı (yüksek ( $\text{OH}^-$ )) veya 7'nin altına indiği hallerde (yüksek ( $\text{H}^+$ )) gözlenmektedir. En uygun nitritifikasyon hızının 7 ile 8.5 pH değerleri arasında olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda deneysel çalışmalar

pH'in 9.5'a kadar nitrifikasyon hızında bir azalma olmadığını, ancak 6.3'ün altında tamamen durduğunu göstermektedir. Nitrifikasyon veriminin kararlılığı için bazik tarafta (7.2) kalınmasının uygun olduğu vurgulanmaktadır. Ani pH değişimlerinin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, pH değişiminin nitrifikasyon hızını sadece engellediği toksik etki yaratmadığı gözlenmiştir [29].

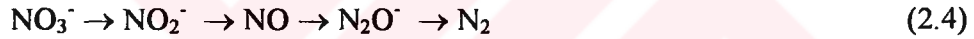
Nitrifikasyon sürecinde 1 mol amonyak azotunun yükseltgenmesi sonucu 2 mol  $H^+$  iyonu açığa çıkmakta ve 2 mol alkalinite tüketilmektedir. Bu durumda pH-alkalinite dengesi etkilenmekte, yeterli alkalinite olmaması durumunda pH kararsız hale gelerek düşük değerlere ulaşmasına neden olmaktadır. Bu durumda nitrifikasyon hızının düşmesi, çamur kabarma problemi, çıkış suyunun korozif özelliklere sahip olması gibi sorunlara yol açabilecektir [28,29].

Tüm biyokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklığın nitrifikasyon sürecinde önemli etkisi vardır. Yapılan birçok araştırmalarda 7-30  $^{\circ}C$  ler arasında çoğalma hızının Arrhenius bağıntısına uyduğunu göstermektedir. Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızı düşük sıcaklıklarda azaldığından bu durumun giderilmesi için kış sıcaklıklarının da göz önüne alınarak en düşük büyüme hızı için tasarım yapılmalıdır [29].

Nitrifikasyon sürecinde ÇO derişimi düştükçe bu parametrenin hız sınırlayıcı substrat olmaya başladığı kabul edilmektedir. 0.5-2.5 mg  $O_2/L$  derişimlerdeki çözülmüş oksijenin kararlı hallerde hem askıda büyüyen sistemlerde hem de biyofilm sistemlerinde kütle taşınım derecesine, difüzyonel özelliklere ve çamur yaşına bağlı olarak nitrifikasyonu gerçekleştirdiği, aynı zamanda 1 mg/L 'nin üzerindeki ÇO derişimlerinin amonyağı nitrite okside eden mikroorganizmaların büyüme hızını sınırlamadığı, ancak pratikte 2 mg/L'nin üzerindeki ÇO değerlerinin gerekli olduğu belirtilmektedir. Nitriye organizmalara toksik etkisinin olmadığı durumlarda, iyi işletim şartlarında aşırı yüklü tesislerde çıkış  $NH_3$  derişimi 2 mg/L veya daha az seviyelerde olması sağlanabilir [29].

### 2.3.2. Biyolojik Denitrifikasyon

Denitrifikasyon, atıksulardan azot giderme prosesleri içinde en fazla kullanılanıdır. Gerçekte, oksitlenmiş inorganik azotun moleküler azot gazına dönüştüğü biyokimyasal bir reaksiyondur. Bu süreç nitratın önce nitrite ve daha sonra da azot gazına dönüştürülmesi aşamalarını içerir. Gaz formu genellikle azot gazı olmasına karşın  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}^-$  gibi ara ürünler de olabilir [30]. Biyolojik denitrifikasyonda genellikle oksijenin yerini nitrat ve nitrit almaktadır. Bu nedenle denitrifikasyon çözülmüş oksijenin bulunmadığı ortamlarda gerçekleşir. Oksijenin yerini nitratın aldığı bu tür ortamlara “ Anoksik Ortam ” adı verilir. Hücre solunumunda oksijenin yerini nitrit ve nitratın aldığı anoksik koşullarda, karbon ve enerji kaynağı olarak organik karbonun, elektron alıcısı olarak nitratın kullanıldığı bu süreç, “ Anoksik Solunum ”, “ Nitrat Solunumu ” veya “ Nitrat Disimilasyonu ” olarak da adlandırılmaktadır. Bu süreç dört basamakta gerçekleşmektedir [ 17,31,32 ].



Bu basamakların her biri ayrı enzim sistemi tarafından katalizlenmektedir. Enzimlerin sentezi anaerobik şartlarda gerçekleşse de bazı durumlarda az miktarda oksijenin gerekebileceği belirtilmiştir.

Nitratların nitrite indirgenmesinde sistemde enerjinin korunması, bir çok bakteri açısından önem taşımaktadır. Bu indirgeme olayını molibden içeren membrana bağlı “nitrat redüktaz enzimi” yürütür. Nitritlerin indirgenmesinde ise farklı iki nitrat redüktaz enzimi görev almakta olup, bu enzimlerden birinin merkezinde bakır, diğerinde ise iki tane Hem (demir + globülin) grubu vardır. Enzimlerin her ikisi de aynı fizyolojik reaksiyonu yerine getirirler. Diğer taraftan azot oksitlerin (NO) indirgenmesi enzimatik aşamalar açısından tam olarak açığa kavuşturulamamıştır. Denitrifikasyonun son kademesi olan  $\text{N}_2\text{O}$ 'in azot gazına indirgenmesinde “  $\text{N}_2\text{O}$  redüktaz ” enziminin görev aldığı ve bu enzimin bakırlı protein içeren stoplazmik enzim olduğu belirtilmektedir. Bazı bakteri türlerinin enzim sistemleri üzerine yapılan ayrıntılı araştırmalar sonucunda, enzimlerin sentezlenmesi ve baskı altına alınmasını etkileyen faktörler genel olmayıp, bu durumun ise denitrifikasyonda gerçekleştirilen reaksiyonların genetik ve

metabolik olarak çeşitli ve çok yönlü olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [32,33,34].

Genellikle denitrifikasyon sürecinin moleküler oksijenin bulunmadığı ve nitratın yer aldığı ortamda geçtiği bilinse de, süreçte yer alan bakterilerin tamamının anaerob olmadığı fakat daha çok fakültatif (oksijenli ve oksijensiz ortamlarda yaşayabilen) bakteriler olduğu bilinmektedir. Denitrifikasyon bir solunum süreci olduğundan, enerji kaynağı olarak oksitlenebilir bir substrat ya da elektron vericisine ihtiyaç vardır. Denitrifiye edici bakteriler, genellikle heterotrof olup karmaşık organik maddeleri oksitlenebilir substrat olarak kullanırlar. Bir organik bileşik elektron alıcısı olarak görev alıyorsa süreç heterotroftir ve bakterilerde heterotrof olarak bilinir. Bu bakteriler daha yüksek gelişme ve ototrofik bakterilerden daha yüksek büyüme hızına sahiptirler. Elektron alıcısı olarak indirgenmiş kükürt bileşikleri ve hidrojen ve karbondioksiti (enerji kaynağı olarak) kullanan bakteriler ototrofik olarak bilinirler ve bunların heterotrofik mikroorganizmalara nazaran dönüşüm oranı ve maksimum gelişme hızı daha küçüktür ve bu da göreceli olarak daha az biyokütle oluşmasına neden olmaktadır [33,35].

Denitrifiye özelliklere sahip oldukları bilinen bakterilerin bazıları ;

*Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Chromobacter*, *Corynebacterium*, *Halobacterium*, *Methanomonas*, *Moraxella*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Propionibacterium*, *Spirillum*, *Thiobacillus*, *Flavobacterium*, *Azospirillum*, *Nitrosomonas* ve *Xanthomonas*'dır. Takriben 70 bakteri türünün solunum ve biyolojik denitrifikasyon etkinliğine sahip olduğu kaydedilmiştir [9,17,31].

*Paracoccus denitrificans*'la yapılan çalışmalarda (redüktaz) indirgeyici ve nitrit indirgeyici üretiminin ayrı substratlarla başladığı belirlenmiştir. Nitrat redüktaz enzimi, oksijen ya da nitrat tarafından (0.1 mmol) engellenmez iken, nitrit redüktazın aktivitesi, oksijen varlığında önemli ölçüde engellenmiştir. Ortamda her iki enzimin bulunmasında nitratın nitrite tercih edildiği kaydedilmiştir [17,33,34,36].

Denitrifikasyon sürecinin hemen başında bir sabit (durgun) faza rastlanmaktadır ve hemen sonrasında nitrat harcanarak nitrit birikmeye

başlamakta, nitrit yeterli bir derişime eriştikten sonra nitrit redüktaz aktivitesi artarak süreç ilerlemektedir. Sabit fazın uzunluğu mikroorganizmaların en uygun uyum sürecine, pH ve besin maddelerinin bulunması gibi reaksiyon şartlarına bağlıdır [17]. Denitrifikasyon sürecinde rol alan bakterilerin solunum ve sentez gereksinimlerini karşılamak için karbon kaynağına gerek vardır ve karbon kaynağı olarak organik bileşikler kullanılmıştır.

Denitrifikasyon sürecinin gerçekleşmesi için şu koşulların sağlanması gereklidir.

- a. Ortamda elektron alıcısı olarak nitrat veya nitritin bulunması
- b. Çözünmüş oksijenin bulunmaması
- c. Fakültatif biyokütlenin bulunması
- d. Elektron vericisi olarak organik maddenin bulunması

Denitrifikasyon sistemlerinde özellikle evsel atıksularda nitrat azotunun bulunmaması bu süreç öncesinde nitrifikasyon sürecini gerektirmektedir.

Ortamdaki mevcut nitrat azotunu giderebilmek için elektron vericisi olarak organik maddenin olması gerekmektedir. Denitrifikasyon sistemlerinde elektron vericisi olarak üç değişik karbon kaynağı söz konusudur. Bunlar ;

- i. Sisteme dışarıdan eklenen karbon kaynağı
- ii. Atıksuda mevcut olan karbon kaynağı
- iii. Biyokütlenin içsel solunumu ile açığa çıkan karbon kaynağıdır.

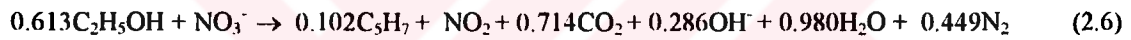
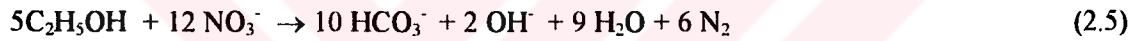
Aerobik nitrifikasyon sürecinde amonyak azotu nitrat azotuna oksitlenirken, atıksudaki organik maddenin tamamı CO<sub>2</sub>' ye yükseltgenmektedir. Bundan dolayı denitrifikasyon süreci için gerekli elektron vericisi kaynağı yeterli olmamakta, dışardan kaynak ekleme yoluna gidilmektedir.

Metanol, etanol, asetik asit, glikoz yaygın olarak kullanılan karbon kaynakları arasındadır [36,37]. Organik bileşiklerin türleri üretilen biomas miktarını etkilerken, seçim genellikle ekonomik karşılaştırmaya dayanmaktadır. Nitrat giderimi çalışmalarının çoğunda, karbon kaynağı olarak metanol kullanılmıştır [38,39,40].

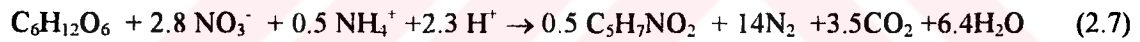


Denitrifikasyon sürecini organik madde türüne bağımlı kılan, her bir elektron vericisinden elde edilen enerjinin farklı olmasıdır. İşletme koşulları aynı olan sistemlerde, metanol, evsel atıksu ve biyokütle gibi değişik elektron vericileri karşılaştırıldığında en yüksek denitrifikasyon hızına metanol ile ulaşıldığı, bunu sırayla atıksuyun ve biyokütlenin içsel solunumu ile açığa çıkan organik maddenin izlediği görülmüştür. Bu yüksek hıza rağmen metanol gereksiniminin, giderilmesi hedeflenen nitrat azotu miktarının hemen hemen 3 katı olması, bu organik madde kaynağının kullanılmasını ekonomik açıdan sınırlamakta, bu nedenle mevcut enerji kaynaklarından yararlanılmaktadır. Son yıllarda metanol 'e alternatif olarak metan (CH<sub>4</sub>) gösterilmektedir [29]. Aşağıda sırası ile bu organik maddeler için stokiyometrik bağıntılar verilmiştir [17,33].

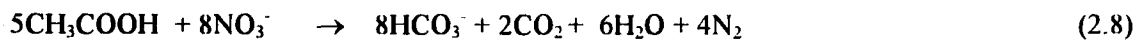
Etanol için ;



Glikoz için ;

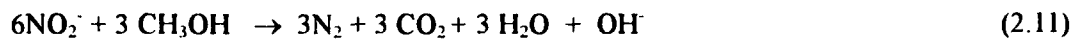
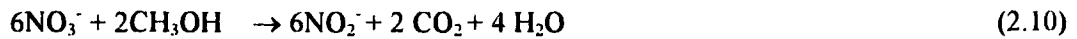


Asetik asit için ;

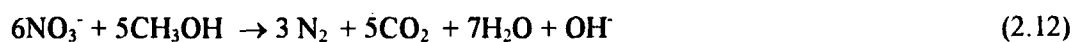


Karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı denitrifikasyon sürecinde stokiyometrik eşitlik aşağıdaki gibidir [41,42].

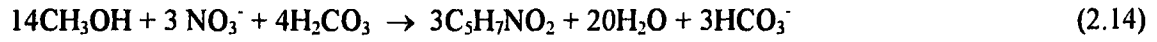
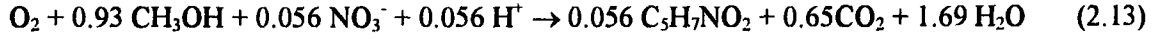
Bakteriyel enerji reaksiyonu;



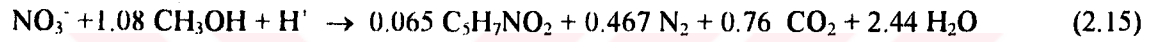
Genel enerji reaksiyonu



Bu eşitlikler metanolün nitrat disimilasyonu için gerekli stokiyometrik miktarını gösterirken, aşağıdaki eşitliklere göre hücre sentezi (deoksijenasyon) için ek metanole ihtiyaç duyulur.



Bakteriyel sentez reaksiyonunda nitrat, hücre dokusuna dönüşür.  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  formülü hücre dokusu oluşumunun bir göstergesidir. Bakteriyel hücre sentezi için kullanılması gerekli metanol miktarı pratikte % 25-30 kadardır. Deneysel laboratuvar çalışmalarına dayanan tüm nitrat giderme reaksiyonunu tanımlayan denklem aşağıdaki gibidir [4,17,33,43].



Çoğu nitratla kirlenmiş doğal su kaynaklarındaki gibi sadece nitrat giderimi söz konusu ise tüm metanol gereksinimini belirlemek için yukarıdaki denklem kullanılabilir. Gerçi nitrat ve Ç.O. ortaya konuluyorsa; metanol miktarı benzer biçimde daha yüksek olabilecektir [44]. Bu sebepten stokiyometrik oran olan 2.47 kg metanol yerine her kg  $\text{NO}_3\text{-N}$  başına 3 kg metanol tercih edilmektedir. Deneysel sonuçlarla denitrifikasyonda kullanılan çeşitli karbon kaynaklarının miktarlarının belirlenmesi için bazı bağıntılar geliştirilmiştir. Denitrifiye edilen azot miktarının, ortamda bulunan karbon kaynağına doğrusal bir şekilde bağımlı olduğu düşünülerek karbon miktarlarının bulunması için formüller geliştirilebilir [4].

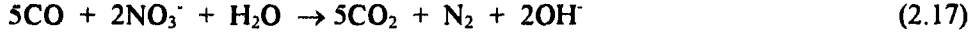
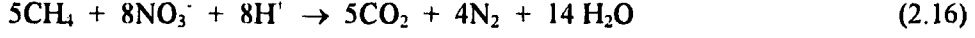
$$\text{Cmetanol} = 2.47 \text{NO}_3^- \text{-N} + 1.53 \text{NO}_2^- \text{-N}$$

$$\text{Cetanol} = 2.0 \text{NO}_3^- \text{-N} + 1.28 \text{NO}_2^- \text{-N}$$

$$\text{Casetikasıit} = 3.30 \text{NO}_3^- \text{-N} + 2.08 \text{NO}_2^- \text{-N}$$

Metan ve karbonmonoksit gibi gaz halindeki organik maddeler de substrat olarak kullanılabilirler. Literatürde metan mekanizması üzerinde bazı çelişkiler bulunsa da, gaz halindeki substratlar arasında en kapsamlı çalışılmış olanıdır. Araştırmacılar, metan oksidasyonunun aerobik ya da mikroaerofilik şartlara ihtiyaç duyduğunu ileri sürmüşler ve denitrifikasyonun farklı trofik gereksinimlere sahip iki grup mikroorganizmanın simbiyotik ilişkisi olabileceğini

belirlemişlerdir [45]. Karbonmonoksitin kullanıldığı çalışmalar ise çok daha azdır. Aşağıda sırasıyla metan ve karbonmonoksit için stokiyometrik bağıntılar sunulmuştur.



Denitrifikasyon süreci, hidrojen ve indirgenmiş kükürt bileşikleri enerji kaynağı olarak kullanılabilen ototrof bakteri türleri tarafından da gerçekleştirilebilir. Ototrof büyüme şartları altında herhangi bir dış organik karbon kaynağına gereksinim duyulmamakta daha çok  $\text{CO}_2$  ve  $\text{HCO}_3^-$  hücre sentezi için karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır [17,33]. *Paracoccus denitrificans* ve *Thiobacillus denitrificans* gibi denitrifiye bakterileri indirgenmiş kükürt bileşiklerini kullanarak nitratı indirgerler. Aynı zamanda her iki bakteri de ortamda organik karbon mevcut ise heterotrofik olarak büyüebilmektedir [21,24,33,46].

Atıksu arıtımında bir ileri arıtım aşaması olarak yıllardır kullanılan denitrifikasyon süreci bazı zorluklara rağmen son yıllarda içme sularından nitrat gideriminde de tercih edilen bir süreç haline gelmiştir. Biyolojik denitrifikasyonun birçok avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- i. Bu işlemin diğer arıtma yöntemlerine göre kurulma, işletme ve bakım masrafları daha azdır.
- ii. Diğer arıtım yöntemlerinde ortaya çıkan tuz ve tuzlu su atıklarına kıyasla bu işlemde ortaya çıkan fazla biyolojik çamurların uzaklaştırılması daha kolay ve daha düşük maliyetlidir. Ayrıca ortaya çıkan bu çamurların atıksu arıtım sistemlerine boşaltılması uzun vadeli problemlere neden olmaz.
- iii. Süreç oldukça etkin olup, nitrat giderme verimi %99'a çekilebilir.
- iv. İşlemin kararlılığı, özellikle sabit yataklı reaktör sistemler (örneğin, biyofilm sistemleri) kullanıldığında mükemmeldir.
- v. Kloridler gibi arzu edilmeyen kimyasal maddelerin arıtılmış suya verilmesi söz konusu değildir.
- vi. Biyolojik arıtma sistemi genellikle çeşitli toksik ve zararlı mikro kirleticilerin olduğu durumlarda diğer çoğu fiziksel-kimyasal sistemlerden daha uygundur.

Bu avantajlarının yanında sürecin bir takım dezavantajları da vardır.

Özellikle mikroorganizmaların askıda kalarak ürediği sistemlerde, çözülmüş oksijen (Ç.O), toplam organik karbon (T.O.C), nütrient (besin) miktarları, pH, sıcaklık ve çeşitli engelleyicilerin varlığı gibi parametrelerin sürecin verimliliği üzerine etkisi vardır ve kontrol edilmesi gerekir.

Çözülmüş oksijenin denitrifikasyona engelleyici etkisi vardır. Ortamda oksijen olması durumunda, elektron alıcı olarak kullanılabilmesi için gerekli olan özel enzim, nitrat redüktaz sentezlenememekte, ortamdaki oksijen elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Bu da reaktörde elektron alıcısı olarak kullanılacak nitrat miktarını azaltmaktadır. Ayrıca mikroorganizmalar oksijenin son elektron alıcısı olarak kullanılması durumunda, daha fazla enerji kazandıklarından aerobik solunumu tercih etmektedirler. Yapılan araştırmalarda ortamda 0 mg O<sub>2</sub>/L varken nitrat gideriminin gerçekleştiği, 0.2 mg/L'nin üzerindeki oksijen derişimlerinde ise nitrat indirgenmesinin (denitrifikasyonun) gerçekleşmediği ortaya konulmuştur [28,29].

Denitrifikasyon için en uygun pH aralığının 7-8 olduğu, düşük pH seviyelerinde (3.5-4.0) denitrifikasyon süreç hızının oldukça düştüğü, pH 5.5-6.0 seviyelerinde ise denitrifikasyon hızının oksijenden etkilenmediği belirtilmektedir [29]. Diğer bir araştırmaya göre optimum pH aralığının 7-7.5 olduğu ve pH 7'de pik noktaya çıktığı pH 6 ve 8'de ise hızın pH 7'dekine oranla yaklaşık yarı yarıya azaldığını göstermektedir (Verimde % 70'lik bir düşme eğilimi) [3]. Bazı çalışmalar hızın pH 4'den 7-8'e kadar doğrusal arttığını, 9.5'e doğru ise azaldığını göstermektedir [47]. Aynı bir çalışmada ise düşük pH değerleri, *Paracoccus denitrificans* hücre süspansiyonlarıyla N<sub>2</sub>O geçiş ürününün nedeni olarak gösterilmiş, yeterli N<sub>2</sub>O birikimi pH 6.4'de görülürken pH 7.4'de elde edilememiştir. Denitrifikasyonun bir sonucu olarak nitrit birikiminin de aynı zamanda oluştuğu belirtilmiştir [48].

Denitrifikasyon hızı ortamın sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır. Araştırmalarda, reaksiyonun 5-50 °C arasında gerçekleştiği, fakat en uygun reaksiyon hızının 25-35 °C arasında olduğu ve reaksiyon hızının 5 ile 15 °C

arasında 10 °C'lik bir yükselmeyeyle 1.5 ile 2 kat bir artış gösterdiği gözlenmiştir [3,28,29].

Süreç boyunca denitrifikasyon bakterileri engelleyici etkilere karşı nitrifikasyon bakterilerinden daha hassastırlar. 39 mg/L'nin üzerindeki nitrit miktarlarının süreci engellediği belirtilmektedir [29]. Başka bir araştırmada kükürt bileşiklerinin süreç üzerinde engelleyici etkisinin olduğu belirtilmiş ve nitratlı bir ortama sodyum sülfid eklenmiş ve bu eklemenin gaz halindeki azot bileşiklerinin üretimini engellediği belirtilmiştir. Sürece etki eden diğer engelleyiciler ise asetilen ve pestisitlerdir (Vapam, Dalapon, Toluidine gibi). Asetilenin N<sub>2</sub>O'nun (10<sup>-3</sup> atm) moleküler azot gazına indirgenmesini engellediği belirtilmektedir [7,33]. Ayrıca ortamda besin maddelerinin yeteri kadar bulunması gerekmektedir. Hücrelerin biyosentezi için gerekli elementler C, H, O, N, P, S ve eser miktarda Na, Mg, Ca, K ve Fe'dir. Ayrıca Zn, Mn, Cu, Co, Mo metallerinin de iz miktarda bulunması gereklidir. Denitrifikasyon sürecinin yüksek arıtma verimini sağlaması açısından da C/N oranının en az 1 ve 1'den büyük olacak şekilde ortama verilmesi uygundur. Karbon kaynak seviyesi denitrifikasyon işleminde kritiktir. Yetersiz kaynak (doz) yüksek nitrit veya nitrat seviyeleri ile sonuçlanabilir. Olasılıkla aşırı dozda artırılmış suda yüksek seviyede artık karbon miktarıyla sonuçlanabilir .

### **2.3.3. Atıksu Arıtımında İleri Arıtım Kademesi Olarak Denitrifikasyon**

#### **Süreçleri**

Arıtılmamış atıksuda bulunan azot, amonyak azotu ya da organik azot şeklinde olup çözünmüş yada partikül halde bulunabilir. Çözünmüş organik azot temelde üre ve aminoasit şeklindedir. Arıtılmamış atıksularda genellikle nitrat ve nitrit miktarı çok az olup bazen de hiç rastlanmamaktadır. Organik haldeki partikül maddenin bir kısmı ön çökeltme ile giderilebilir. Biyolojik arıtma esnasında partikül halindeki organik azotun büyük bir kısmı amonyum ve diğer organik yapılara dönüşebilir. Amonyumun bir kısmı ise biyokütle içinde hücre içeriğine katılır. İkincil arıtmadan çıkan sularda ise önemli ölçüde amonyum azotuna rastlanmaktadır. Toplam azotun % 30'undan daha az kısmı, geleneksel ikincil arıtımla giderilmektedir. Halbuki ileri arıtım aşaması olan biyolojik

denitrifikasyonda sisteme giren toplam azotun giderimi % 70-95 arasında olup, nitratlar ise % 80-90 oranında giderilmektedir.

Atıksudan azot gideriminde kullanılan süreçler ve birim işletmeler Çizelge 2.3'de sunulmuştur [4]. Çizelgede organik, amonyak ve nitrat azotu için başlıca dört arıtma düzeni ve bunların etkileri özetlenmiştir.

**Çizelge 2.3. Değişik Arıtma Şekilleri ve Süreçlerin Azot Bileşimine Etkileri [4].**

Arıtım Süreçleri	Azot Bileşikleri % Giderimi			% Toplam Giderim
	Organik Azot	NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
<b>Genel Arıtım Süreçleri</b>				
Birincil	10-20	Etkisiz	Etkisiz	5-10
İkincil	15-20	<10	Az etkili	10-30
<b>Biyolojik Süreçler</b>				
Bakteriyel Asimilasyon	Etkisiz	40-70	Az	30-70
Denitrifikasyon	Etkisiz	Etkisiz	%80-90	70-95
Nitrifikasyon	Az etkili	→NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Etkisiz	5-20
Oksidasyon Havuzları	NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Kısmi dönüşüm	Kısmi Parçalanma ile giderim	Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon ile kısmi giderim	20-90
<b>Kimyasal Süreçler</b>				
Kırılma Noktası	Kararsız	90-100	Etkisiz	85-95
Klorlaması				
Koagülasyon	50-70	Az etkili	Az etkili	20-30
Karbon Adsorpsiyonu	30-50	Az etkili	Az etkili	10-20
Amonyum için seçici	Az kararsız	80-97	Etkisiz	70-95
İyon değişimi				
Nitrat için iyon değişimi	Az etkili	Az etkili	75-90	70-90
<b>Fiziksel Süreçler</b>				
Filtrasyon	30-95 askıda organik N giderimi	Az etkili	Az etkili	20-40
Elektrodiyaliz	% 100 Süspanse organik N giderimi	30-50	30-50	40-50
Ters Osmoz	60-90	60-90	60-90	80-90

Özellikle atıksu arıtımında kullanılan denitrifikasyon süreçleri iki ana grupta sınıflandırılabilir.

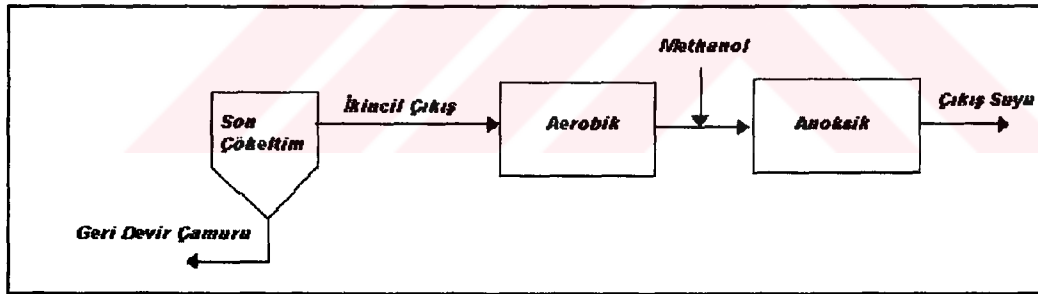
1. Karbon oksidasyonu ile birlikte nitrifikasyon-denitrifikasyon olayını gerçekleştirerek iç ve dış karbon kaynaklarının kullanıldığı sistemler (tek çamurlu sistemler)

2. Ayrı reaktörlerde metanol ya da uygun bir organik karbon kaynağı kullanılan sistemler (ayrı çamurlu sistemler)

Azot giderimi için önerilen bu sistemler (nitrifikasyon/denitrifikasyon) kimyasal ve fiziksel bir takım süreçlere göre bazı avantajlarından dolayı uygunluk gösterirler.

- 1- Etkili yüksek giderim potansiyeli
- 2- Yüksek kararlılık ve güvenilir süreç olmaları
- 3- Nispeten kolay süreç olmaları
- 4- Küçük alan gereksinimleri
- 5- Ekonomik olmaları

Ayrık sistemlerde (ayrı çamurlu) karbonlu maddenin oksidasyonu nitrifikasyon ve denitrifikasyon ayrı reaktörlerde gerçekleştiğinden ve her bir reaktördeki çamur ayrı ayrı oluşturulduğundan bu sistemlere ayrık çamur sistemleri denilmektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi daha ziyade üçüncül arıtma düzeninde, biyolojik arıtma sonrası eklenen nitrifikasyon/denitrifikasyon adımları ile oluşur. Bu sistemler çoğunlukla mevcut arıtma düzenini geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrık sistemler zorunlu olarak dış karbon kaynağına gereksinim duyarlar [4].



Şekil 2.2. Ayrık (üçüncül) Azot Giderme Düzeni [49].

Ayrı kademeli denitrifikasyon sistemleri için gerekli kinetik katsayılar Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Ayrık Sistemlerde Kinetik Sabitler [50].

Katsayı	Birim	(20 °C'de)	
		Aralık	Tipik
$\mu_m$	Gün <sup>-1</sup>	0.3 - 0.9	0.3
Ks	NO <sub>3</sub> - N (mg/L)	0.06 - 0.20	0.1
I	NO <sub>3</sub> - N mg Vss/mg	0.4 - 0.9	0.8
Kd	Gün	0.04 - 0.08	0.04

Ayrı çamurlu sistemler mikroorganizmaların askıda kalarak ürettiği sistemler olabildiği gibi mikroorganizmaların bir yüzeye tutunarak ürettiği sistemlerde olabilir. Bu tip sistemlerde eklenen dış karbon kaynağının çıkış suyunda ilave bir BOİ (veya KOİ) değeri göstermesi mümkün olduğundan tasarım ve işletme aşamasında bu konuya özen gösterilmelidir.

### **2.3.3.1. Bağlı Büyüme Sistemleri**

Bağlı büyümenin olduğu sistemlerde, bakteriyel biyokütle fiziksel olarak katı bir taşıyıcıya bağlanmıştır (tutuklanmıştır). Bu taşıyıcılar (dolgu ortamı) bakterilerin büyümelerini sağlayan gerekli yüzey alanı ile bakteriyel kütlelerin tutunmasına destek olur.

Bağlı büyüme sistemleri sabit veya genişletilmiş yatak tipi olabilir. Sabit yatak sistemlerinde katı taşıyıcı tipik olarak belirli çaplarda doğal veya yapay maddelerden oluşmuştur. Reaktör içerisine bazı şekillerde yerleştirilen bu maddelerin yüksek gözenekliliğe sahip olması, hafif olması ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olmaları en önemli avantajlarıdır. Sabit ortamda bağlı büyüme sistemleri aşağı akışlı yada yukarı akışlı olarak işletilirler. Yukarı akışlı sistemler, işletim esnasında tıkanmaları azalttığı için yaygın olarak kullanılmaktadır ve bakteriyel biyokütle sürekli su içindedir.

Genişletilmiş yatak sistemleri hidrolik olarak bakteriyel büyüme ortamını büyütme (şişirmek) amacı ile yukarı akışlı tarzda işletilirler. Genişletilmiş yatak sistemlerinde dolgu ortamı granüler yapıdadır (doğal ve yapay). Bu granüler yapı yatak genişliğini (şişkinliğini) sağlamak için uygundur. Yatak genişliğinden dolayı taneli yapının giriş yüzeyi bakteriyel ortam için (besiyeri) uygun hale gelir. Bu nedenle şişkin yatak sistemleri aşırı organik yüke sahip sabit yatak sistemleri olarak sunulmaktadır [22].

Atıksu ve içme suyunun denitrifikasyonu için biyofilm sistemleri çok iyi bilinmekle birlikte, bu sistemlere damlatmalı filtreler, dönen biyolojik diskler, aşağı akışlı filtreler ve akışkan yataklı reaktörler örnek verilebilir. Farklı reaktör tiplerindeki farklılıklar fiziksel koşullardan kaynaklanmakla birlikte, biyolojik işlemler hemen hemen aynıdır [51]. Ancak biyodiskler ve akışkan yataklı



biyodiskler kullanıldığında aerobik sistemlerden farklı olarak kullanılan diskler tamamen sıvı ortamın içinde kalmaktadır. Bu tip sistemlerde denitrifikasyonun hızlı olması, sistemlerin birleşik yapıda olması, arazi gereksiniminin az olması, mikroorganizmaların belirli bir sistemin üzerinde tutunmasından dolayı sistemin kararlılığının çöktürme havuzuna bağlı olmaması, yüksek miktarda azot gideriminin olması ve sistemdeki her bir sürecin tek başına iyileştirilmesinin mümkün olması tercih sebebidir. Bağılı büyüme denitrifikasyon sistemlerinin verimlilikleri için yapılacak pek çok yaklaşım, parametrelerin giderme hızının kullanımını içerir.

Bir arıtma tesisinin dizaynı ve işletilmesinde biyolojik denitrifikasyon hızı önemlidir ve oksitlenecek maddeye (elektron alıcısına), sürecin kinetiğine ve işlem sırasındaki çevresel faktörlere bağlı olacaktır.

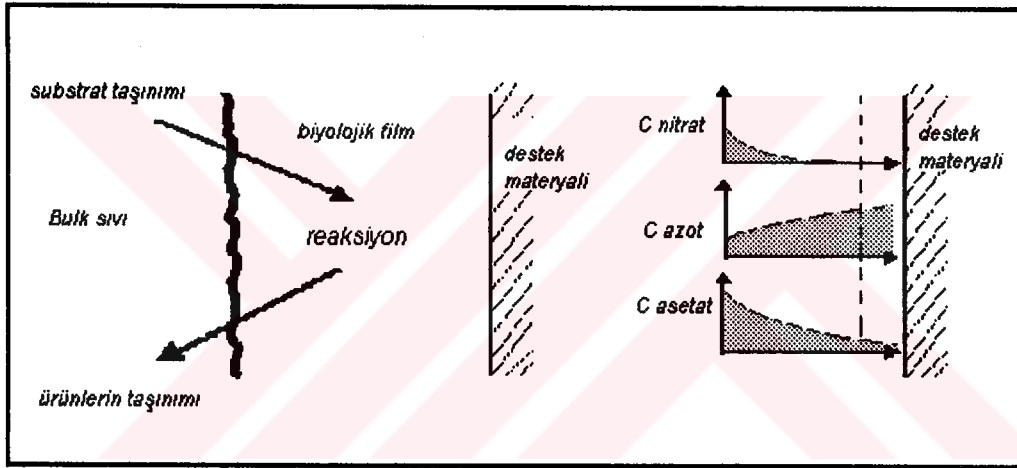
Sabit film reaktörleri aerobik, anoksik ve anaerobik proseslerin bir karışımı şeklinde olabilir. Bir biyofilm sisteminde bakteri bir katı destek malzemesine eklenerek bir bakteri tabakası oluşturur. Biyofilm işlemlerinde iki ana olay söz konusudur [52].

1. Bakteri etkinliği
2. Substratların ve ürünlerin, biyofilmin içinden dışına veya dıştan içe taşınmasıdır.

Sabit film reaktörlerinde eğer sıvının büyük bir kısmında oksijenin uygun derişimi varsa, biyokütlenin dış katmanları aerobik olacaktır ve karbonlu maddeler okside olarak nitrifikasyon gerçekleşecektir. Eğer sıvının büyük bir kısmında oksijen yoksa ancak yeterli düzeyde oksitlenmiş azot varsa, biyokütlenin dış katmanlarında anoksik süreç baskın olacaktır. Benzer biçimde eğer oksijen, biyokütlenin dış katmanları tarafından kullanılırsa ve nitrat iyonları absorbe olabilecek durumda ise katı ortama daha yakın kısımlarda biyokütle anoksik olacaktır. Kalın biyokütle filmleri için katı desteğe yakın biyokütlenin içinde oksijen olmayacak ve anaerobik süreçler daha baskın olacaktır.

Şekil 2.3'de de görüldüğü gibi reaksiyonda yer alan bileşiklerden birisi hız sınırlayıcısıdır ve giderim oranı sınırlayıcı substratların taşınımı ile etkilenir.

Biyofilm de reaksiyon ürünleri, biyofilmin dışına taşınırken, bazı durumlarda serbest azot üretimi sıvı ile giderme kapasitesini geçer. Sonuçta sıvı süper doymuş olacak, azot damlacıkları oluşumu biyofilm içinde gerçekleşecektir ve azot derişimi biyofilm gerisinde en büyük seviyede olacaktır. Bazı durumlarda bu damlacıklar biyofilm yapısını kıracaktır [52]. Biyofilm sistemleri yer sınırlamasının olduğu bölgelerde daha avantajlıdır. Bu durum destek maddesi üzerindeki bağlı biyokütle kütesinin birim hacim başına yüksek bir aktif bakteri yoğunluğunu gerçekleştirdiği içindir ve küçük reaktör boyutları gerektirir. Diğer avantajı ise askıda katı maddelerin son çökeltim tankı olmaksızın düşük alıkonma sürelerini içermesidir [53].



Şekil 2.3. Biyofilm Sistemlerinde Difüzyon Giderim ve Derişim Profilleri [52,54].

Biyofilm kinetiğinin teorisi bakterilerin gelişmesini ve farklı bileşiklerin kullanılmasını içerir. Bir biyofilmdeki kullanım, esas olarak bileşiklerin biyofilm içinde ve dışındaki taşınımı ile belirlenir.

Sabit biyofilm sistemleri aktif çamurla karşılaştırıldığında daha sıkı ve değişken süreç solüsyonları oluştururlar. Bu durum yüksek bozunma oranları ve hidrolik değişkenlere karşı duyarlılıktan kaynaklanabilir [56]. Biyofilm reaktörlerinin bilimsel tasarımı denitrifikasyon kinetiği ile ilgili bilgileri gerektirir ve asıl sürecin Monod Türü kinetiği izlediği farz edilir. Ancak bir çok durumda Monod sabiti düşüktür ve bu durumda bir çok pratik uygulamalar için asıl reaksiyon oranı sıfırıncı dereceden kabul edilebilir. Pratik uygulamalarda nitrat

türleri, sınırlayıcı besin maddeleridir ve düşük doygunluk sabitinden dolayı sıfır derece yaklaşımı kabul edilir ( $K_s < 1 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ ) [30,54].

Eğer basit Monod kinetiklerinin bir sabit film gelişim reaktörüne uygulanması düşünülürse biyokütle derişimi (X), biyokütle gelişim hızı (biyokütle artışı) ( $dx/dt$ ) için eşitlik ;

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0 \cdot X \cdot S}{[K_m + S]} \quad (2.18)$$

Burada ;

$k_0$  → En yüksek özgül gelişim hız sabiti

S → Substrat derişimi

$K_m$  → Substrat giderme sabiti veya Michaelis – Menten sabiti

Yukarıda verilen denklemde  $K_m$  değeri S' nin değerlerinden daha küçük olacak ve reaksiyon nitrat iyonu derişimine göre sıfırıncı dereceden olacaktır. Eğer nitrat iyonu derişimi besin maddesi giderim sabiti ( $K_m=0.68 \text{ mg/L}$ ) 'nin değerine yakınsa ( $S \cong K_m$  ise) reaksiyon besin maddesine göre 1/2 derecedendir. Eğer  $S \ll K_m$  ise reaksiyon biyokütle derişimi (X) ve besin derişimi (S)'na göre birinci dereceden olacaktır [3].

Eğer yeterli nitrat iyonu (elektron alıcısı) ve metanol (elektron vericisi) derişimi ortamda varsa bu takdirde biyokütlenin aktif katmanında sınırsız reaksiyon gerçekleşecektir. Genel reaksiyon hızı metanol derişiminden ve nitrat derişiminden bağımsız olacaktır (sıfırıncı derece). Bu durumlar oksijen yokluğunda nitratlaşmış bir atıksu ve metanol gereksinimi ile ince biyokütle filmleri için geçerlidir. Kalın biyokütle filmlerinde nitrat ve metanol derişiminleri (her ikisi için) katı destek ortamının yüzeyine yakın kısımda tüketilmiş olacaktır. Kalın biyokütle filmleri için gözlenen reaksiyon hızları, denitrifiye olmuş filmin dış katmanlarında kullanılabilir nitrat iyonu ve metanol derişiminlerine, biyokütleye absorbe olan nitrat ve metanolün geçiş hızlarına ve biyokütlenin kalınlığına bağlı olacaktır.

Genellikle bir biyolojik reaksiyon bölgesinden reaksiyon ürünlerinin giderimi, reaksiyon hızını önemli ölçüde etkilemez. Buna rağmen bir reaksiyon

bölgesindeki ürün taşınımı sınırlanırsa, ürün birikmeye başlayacak ve reaksiyon hızı etkilenecektir. Reaksiyon ürünlerinin denitrifikasyonu durumunda (süresince) reaksiyon sonucu alkalinite değerinin artması söz konusu olduğunda bölgesel pH değeri artacağından denitrifikasyon engellenebilir. Deneysel olarak yapılan çalışmalarda biyokütle pH 'ının 1 – 2 birimlik artışı gözlenmiştir [3].

Reaksiyon ürünlerinin sınırlı giderimi ve pH artışı nedeni ile reaksiyon bölgesinde kalsiyum ve fosfat iyonlarının çözünürlüğü artabileceğinden biyokütle de fosfor birikimi olacaktır. Bu birikim aktif çamur tesislerinde gerçekleşenden 3-5 kat daha fazladır ve böylece atıksudan önemli bir fosfor giderimi gerçekleştirilmiş olacaktır. Bu durumda biyofilmden içe doğru nitrat (elektron alıcısı) ve metanol (elektron vericisi) derişimlerdeki azalmaya ek olarak pH, karbonat, bikarbonat derişimlerinde artış, kalsiyum, fosfat ve CO<sub>2</sub> derişimlerinde ise düşüş olacaktır. Herhangi bir sabit film reaktörü için denitrifikasyon hızı bu mekanizmaların toplamına eşit olacaktır.

Evsel atıksularda gözlenen azot çıkış derişiminin (2-20 mg/L nitrat azotu) sıfırıncı dereceden, denitrifikasyon süresi boyunca biyokütle içine metanol ve nitratın kısmen karıştırılması nedeniyle yarım dereceden (veya birinci dereceden) reaksiyon gibi gözlenir [3]. Biyokütle içindeki yüksek NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişimleri veya çok ince biyokütle kalınlıkları için sıfırıncı dereceden bir reaksiyon gözlenebilir.

Bazı sabit film reaktörlerinde örneğin dönen disk reaktörlerinde bir BOİ giderim süreci sıfırıncı dereceden bir reaksiyondur. Ancak biyokütle içine BOİ'nin geçişi sınırladığında 1/2 dereceden bir reaksiyon gözlenir. Bu mekanizma Michaelis - Menten kinetikleri ve süreçlerin geleneksel birinci dereceden tanımı ile ifade edilmiş olan reaksiyonların alışlagelmiş durumuna geçerli bir alternatif olarak önerilmiştir [3].

Damlatmalı filtrelerde, yüksek organik yüklemenin olduğu filtrenin üst katmanlarında hafif yüklemenin olduğu bölgelere göre daha fazla biyokütle oluşumu vardır ve biyokütle kalınlığı sabit değildir. Hatta destek ortamındaki biyokütlenin incilmesi ile biyokütle kalın filmden ince film kalınlığına dönüşür. Bu açıdan denitrifikasyon kinetiğinin biyokütlenin o bölgesi için değiştiği

beklenebilir. Geniş ölçüde biyokütle kaybı varsa (örneğin yağmur ve toksik yüklemelerden dolayı ) genel reaksiyon hızı değişecektir.

Denitrifikasyon kinetiği, biyokütle kalınlığı kontrol edilebilen sabit film reaktörlerinde örneğin akışkan yatak reaktörlerinde ya da biyokütle için bir fiziksel sınırlandırmanın olduğu paket yatak reaktörlerinde tekrar edilebilir ve sistemin tasarımı ve işletilmesiyle kontrol edilebilir.

Paket yatak reaktörleri için denitrifikasyon hızı nitrat derişiminden bağımsızdır. Bu durum, oluşan reaksiyonun yatağın boşluklarında gerçekleştiğini ya da denitrifikasyon süreci boyunca difüzyon engellemesi olmayacak kadar biyokütle film kalınlığının ince olduğunu gösterir. Daha kalın filmler için nitrat iyonu derişimi üzerine 1/2 derecelik bir bağımlılık gözlenmiştir.

Pratikte denitrifikasyon hızının deneysel şartlara bağlı olduğu bulunmuştur. 1:1 oranında çökeltmiş bir evsel atıksu ve nitratın eklendiği bir çıkış suyuyla beslenmiş anoksik akışkan yatak reaktöründe, yatağın iç kısımlarında, kısmi bir denitrifikasyonun olduğu gözlenmiştir. Olasılıkla bu durum iç kısımdaki türbülans ve fazla oksijen olmasından dolayıdır. Bu bölümün üstündeki hacimde, yüksek biyolojik etkinlik gerçekleşmiştir ve denitrifikasyon hızı nitrat derişimine az bir bağımlılık göstermiştir. Bu bölgede yatak, askıda gelişim reaktörlerinde belirtildiği gibi davranır. En yüksek biyolojik etkinliğin gerçekleştiği bölge üzerinde denitrifikasyon hızı , nitrat iyonlarının ve elektron vericilerin herhangi birinin azlığı nedeni ile düşme eğiliminde, buna ek olarak kolonun daha üst kısımlarındaki biyokütle ise daha fazla kalınlığa sahip olacaktır.

Genel olarak alternatif denitrifikasyon süreçlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Alternatif Denitrifikasyon Sistemlerinin Karşılaştırılması [4].

Sistem tipi	Avantajlar	Dezavantajlar
Birleşik karbon oksidasyonlu nitrifikasyon / denitrifikasyon (İşsel karbon kaynağı kullanan askıda büyüme sistemlerinde)	Metanol gerekmez. Daha küçük birim süreçler içerir. Aktif çamur süreçlerinde daha iyi flamentli organizma kontrolü. Tek kademe kullanılabilir. Ardışık kesikli reaktör kullanılabilir. Biyolojik fosfor giderimi uygulanabilir.	Denitrifikasyon çok yavaş hızlarda gerçekleşir. Metanol kullanan sistemlere göre daha uzun alıkonma sürelerine daha büyük yapılara gereksinim duyar. İşletmenin kararlılığı biyokütlenin geri dönmesi için son çökeltme havuzuyla ilgilidir. Nitrifikasyonu ve denitrifikasyonu ayrı ayrı iyileştirmek zordur. Biyokütle nitrifikasyonun gerçekleşmesi için oksijen gereksinimi duyar. Metanol kullanan sistemlere göre daha az azot giderimi sağlanır.
Atıksuyun karbon kaynağı olarak kullanıldığı birleşik nitrifikasyon / denitrifikasyon askıda büyüme sistemleri	Metanol gerekmez. Daha küçük birim süreçler içerir. Aktif çamur süreçlerinde daha iyi flamentli organizma kontrolü. Tek kademe kullanılabilir. Ardışık kesikli reaktör kullanılabilir. Biyolojik fosfor giderimi uygulanabilir.	Denitrifikasyon çok yavaş hızlarda gerçekleşir. Metanol kullanan sistemlere göre daha uzun alıkonma sürelerine daha büyük yapılara gereksinim duyar. İşletmenin kararlılığı biyokütlenin geri dönmesi için son çökeltme havuzuyla ilgilidir. Nitrifikasyonu ve denitrifikasyonu ayrı ayrı iyileştirmek zordur. Biyokütle nitrifikasyonun gerçekleşmesi için oksijen gereksinimi duyar. Metanol kullanan sistemlere göre daha az azot giderimi sağlanır.
Bir nitrifikasyon aşamasını izleyen ve metanol kullanılan askıda büyüme	Denitrifikasyon hızlı gerçekleşir. Küçük yapılar gerektirir. İşlem kararlılığı kanıtlanmıştır. Ard arda işletme arıtımında az kısıtlamalar içerir. Aşırı metanol oksidasyon adımı kolayca uygulanabilir. Sistemdeki herbir süreç ayrı ayrı optimize edilebilir. Yüksek azot giderimi.	Metanol gereksinimi vardır. İşletmenin kararlılığı biyokütlenin geri dönmesi için son çökeltme havuzuyla ilgilidir. Nitrifikasyon ve denitrifikasyonun birlikte gerçekleştiği birleşik sistemlerden daha çok birim üniteler içerir.
Bağlı büyüme takip eden nitrifikasyon aşamasında metanol kullanılarak	Denitrifikasyon hızlı gerçekleşir. Küçük yapılar gerektirir. İşletmenin kararlılığını denetlemek kolaydır. Ortamdaki mikroorganizmalar ortama bağlı büyüdüğü için çökeltme havuzuna bağımlı değildir. Sistemdeki herbir süreç ayrı ayrı optimize edilebilir. Yüksek azot giderimi.	Metanol gerektirir. Aşırı metanol oksidasyon süreci kolay gerçekleştirilmez. Nitrifikasyon ve denitrifikasyonun birlikte gerçekleştiği birleşik sistemlerden daha çok birim üniteler içerir.

### 2.3.4. Biyolojik Denitrifikasyon İçin Birim Süreçler

İçme ve atıksuların biyolojik denitrifikasyonuna yönelik pek çok farklı birim süreçler önerilmiştir. Akışkan yatak reaktörleri, paket yatak reaktörleri ve biyofiltreleri içeren sabit film süreçleri çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diğer süreçler ise tutuklanmış denitrifiye bakterilerini aljinat boncuklarında ya da bir polimer taşıyıcıda tutuklanmış karışık mikrobiyal popülasyonları içermektedir. Son yıllarda geliştirilen sabit film süreçleri, mikroorganizmaları suda yüzer halde bulunan gözenekli taşıyıcılara bağlanması esasına dayanmaktadır.

#### 2.3.4.1. İçme ve Atıksulardan Nitrat Gideriminde Biyolojik Denitrifikasyon Sürecinin Genel Uygulamaları

İçme sularının biyolojik denitrifikasyonun da elektron vericisi olarak organik karbon bileşiklerini kullanan süreçler daha yaygındır ve selüloz, peynir altı suyu, etanol, biyogaz, metanol, sukroz ve asetik asit gibi çeşitli katı, sıvı ve gaz karbon kaynakları kullanılabilir.

Avrupa da inşa edilen ilk Fransız tam ölçekli içme suyu denitrifikasyon tesisi 1983 yılında Eragne'de işletmeye açılmıştır. Bu tesiste aşağı akışlı anaerobik bir reaktör kullanılmış olup, heterotrofik mikroorganizmalar 2–5 mm tane boyuna sahip kil yüzeylerine bağlanarak üretimlerini sürdürmüşlerdir. Süreçte karbon kaynağı olarak etanol, besin maddesi olarak fosfor ham suya ilave edilmiştir. 80 m<sup>3</sup>/saat kapasiteli bu tesiste, nitrat derişimi 68 mg/L'den 25 mg/L'ye düşürülmüştür. Ek arıtım aşaması olarak çift tabaka aktif karbon ve kum filtrasyonu, pıhtılaştırma (alüminyum sülfat) dezenfeksiyon (ozonlama ve klorlama) işlemlerine tabi tutulmuştur. Çıkış suyu nitrat derişimi 0.05 mg/L'nin altında tutulmuştur.

Paris yakınlarında 1987'de Denne Mont' da açılan 400 m<sup>3</sup>/saat kapasiteli ikinci bir tesiste ise nitrat derişimi 65 mg/L'den 17 mg/L'ye düşürülmüş ve nitrit

birikimi gözlenmemiştir. Arıtım sonrası çıkış değerleri Eragm tesisi ile aynı sonuçları vermiştir [33].

1983'de Londra'da Chateau'da kurulan başka bir Fransız tesisinde ise diğer uygulamalardan farklı bir süreç (nitrazur süreci) kullanılmıştır. 50 m<sup>3</sup>/saat kapasiteli, dolgu malzemesi olarak seramiğin kullanıldığı yukarı akışlı sabit yataklı anoksik bir biyoreaktör de nitrat derişimi 80 mg/L'den 30 mg/L'ye indirilmiş , karbon kaynağı olarak asetik asit, nütrient olarak fosfat ham suya eklenmiştir. Sistemde ek arıtım aşaması olarak aktif karbon filtrasyonu, pıhtılaştırma (koagülasyon) ve gaz klor kullanılarak dezenfeksiyon yapılmıştır. Süreç başlangıcında nitrat birikimi gözlenmiş ve sistem kararlı hale geldikten sonra nitrit birikimi 0.1 mg/L' nin altına indirilmiştir [33].

Alman Denipor süreci, yüzer taşıyıcıları kullanan sabit yataklı bir biyolojik denitrifikasyon işlemidir. Bu süreçte karbon kaynağı olarak etanol , besin maddesi olarak fosfat ve pH kontrolü için NaOH kullanılmıştır ve yeraltı suyunda mevcut heterotrofik bakterilerden faydalanılmıştır [33]. Almanya 'nın Monheim kentinde kurulan tam ölçekli 300 m<sup>3</sup>/saat kapasiteli içme suyu denitrifikasyon tesisinde 4 adet seri bağlı Denipor biyoreaktörü kullanılmıştır. Arıtım sonrası iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada oksijen gazı ile doldurulmuş 4 adet aerobik sabit yatak filtresi, ikinci aşamada aktif karbonla doldurulmuş iki adet aerobik sabit yatak filtresi kullanılmıştır. Arıtılmış suyun dezenfeksiyonu klordioksit eklenmesiyle sağlanmıştır. Tesiste günlük giderim miktarı 80 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N' dur. Arıtılmış suda nitrat derişimi 10 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Tesis 1.5 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N / m<sup>3</sup>.gün'lük en yüksek yükleme ile çalıştığında nitrat giderim verimi % 90'a düşmüştür [33].

Hollo ve Czako (1987), tarafından yapılan diğer bir araştırma ise, pilot ölçekli akışkan yataklı reaktörler kullanılarak yapılan mikrobial denitrifikasyondur. Reaktör 300 mm çapında ve 4 m yüksekliğindedir. Kumla doldurulan kolon *Pseudomonas denitrificans*'ın saf kültürü ile aşılansmıştır. Biyofilmin oluşumunu arttırmak için katyonik bir polielektrolit kullanılmıştır. 12 °C'de ölçülen en yüksek nitrat giderim oranı 220 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/h.g.hücre bulunmuştur. Reaktörün nitrat giderim kapasitesi 10 °C'de 50-60 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> m<sup>3</sup>/gün



arasındadır. Biyoreaktör çıkışında yaşayan hücre sayısı  $10^4$ - $10^6$  mL arasında değişmiştir. Ek arıtım aşaması olarak havalandırma, kum filtrasyonu, aktif karbon filtrasyonu ve karbon ürünleri yer almıştır [33].

Gauntlett ve Graft (1979), nehir suyundan biyolojik nitrat giderimi için 25 mm çaplı çakılla doldurulmuş akışkan yataklı biyoreaktörde ve sabit yatak reaktöründe araştırma yapmışlardır. Mikrobial büyüme akışkan yataklı reaktörde daha iyi kontrol edilmiştir. Nitrat derişimi 2 °C'de 44 mg/L'ye indirilmiştir. Bu süreçleri kullanan tam ölçekli bir denitrifikasyon tesisi 1982'de İngiltere de kurulmuştur. Bu tesiste yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılmıştır ve denitrifikasyon işlemi, 1.3 m çapında, 6.4 m yüksekliğinde 0.4 mm çaplı kumla doldurulmuş yukarı akışlı reaktörde gerçekleşmiştir. Reaktörde yukarı akış hızı 20 m/saat olduğunda nitrat derişimi 100 mg/L'den 25 mg/L'ye düşmüştür. Bu birimin en yüksek yükleme kapasitesi 115 m<sup>3</sup>/saat' dir. Çıkışta yüksek verim elde etmek için düşük bir nitrat derişimi sağlamak amacı ile metanol eklenmiştir. Denitrifikasyon süreci boyunca kararlılığı korumak için 1.5 mg PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>/L eklenmesi düşünülmüş ve ek arıtım üniteleri olarak pıhtılaştırma, filtrasyon, havalandırma ve klorlama yer almıştır. Yıl boyunca bu tesiste etkin bir giderim sağlanmış ancak zaman zaman nitrit birikimleri de gözlenmiştir. Yatağın akışkanlığını sağlamak için yatakta yukarı akış hızı, bekleme zamanı azaltılarak yükseltilmiştir [33].

Şu anda biyolojik denitrifikasyonun endüstriyel uygulamalarında mikrobial kültür olmaksızın ek arıtım birimleri olarak pıhtılaştırma (koagülasyon), çökeltme (sedimentasyon), filtrasyon ve dezenfeksiyon aşamalarını (ünitelerini) kapsayan ileri arıtım aşamalarına ihtiyaç duyulur. Tutuklanmış organizmaların kullanımı büyük oranda denitrifikasyon arıtımını kolaylaştırır ve denitrifiye edici organizmalarla ilgili bir çok araştırma yapılmış ve bu araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

Nilson ve diğerleri (1980), Ca-aljinat jeli içerisinde tutuklanmış *Paracoccus denitrificans* hücrelerini kullanarak denitrifikasyon çalışmışlardır. Karbon kaynağı olarak potasyum asparat kullanılmış ve karbon-azot oranı, pH, sıcaklık ve denitrifikasyon verimlilik etkileri araştırılmıştır. Nitrat indirgeme için yarılanma ömrü yaklaşık olarak 30 gün hesaplanmıştır. *P. Denitrificans*, jelde

4 °C'de 21 gün boyunca bekletildikten sonra ilk etkinliğinin % 75'ini göstermiştir [33].

Nilsson ve Ohlson (1982), tutuklanmış *P. denitrificans* hücreleri ile bir seri (bench – scale) laboratuvar ölçekli paket kolonlarında çalışmışlar ve bakteri, alginate jelinde tutuklanmış, karbon kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. Nitrat derişimi bu dört serinin sonunda 104 mg/L'den 0.1 mg/L'ye indirilmiştir. Denitrifikasyon oranı 1 kg jel için (yaş ağırlık) 3.54 g NO<sub>3</sub><sup>-</sup> olarak bulunmuştur. Dört kolonun çıkışında nitrit derişimi 0.3 mg/L olarak elde edilmiştir. İki ay boyunca jelin ve hücrelerin kararlılığının kısmen kısa olması, substrat ve metabolitlerin alginate jeli boyunca yavaş geçiş hızı (difzyon), hem de jel matriksinden istenmeyen hücre sızıntısı bu araştırmanın sınırlayıcı faktörleri olmuştur [33].

Kokofuta ve diğerleri (1986–1987), *Paracoccus denitrificans* ile hücre tutuklamasında polivinil alkol, sülfat ve polidialil dimetil amonyum klor içeren bir polielektrolit karışımı kullanmışlardır. Tutuklanmış hücrelerin etkinliği pH 7'de serbest haldeki hücrelerininkinin % 90'ı olarak saptanmıştır. Karbon kaynağı olarak potasyum asparatın kullanıldığı sürekli denitrifikasyon süreçlerinde % 80 oranında nitrat indirgemişlerdir. (17.8 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 3.7 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N'e). Çıkışta nitrit birikimi 0.04 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N olarak ölçülmüştür. Nitrat giderim yüzdesi 67 gün sonra tutuklama sisteminin etkinliğindeki olumsuzluğun göstergesi olarak aşamalı olarak azalma göstermiştir [33].

Leomine ve diğerleri (1988), mikro gözenekli membran filtrasyonu ile tutuklanmış (bağlı) *P. putrefaciens* içeren kompozit yapılar kullandılar. Karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı yüksek nitrat içerikli (186 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N) 1 L' lik karışım tamamıyla nitrat ve nitritten 11 gün içerisinde arındırılmış (Agar jelinin 90 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/h.g. hızında) ve metanol yerine asetik asit kullanıldığında bu denitrifikasyon hızı agar jelinin 30 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N / g.h. değerine indirgendiği gözlenmiştir. *P. denitrificans* içeren ve düşük C/N (2:1) da işletilen kompozit yapı en yüksek denitrifiye edici etkinliği sağlamış ve ortalama denitrifikasyon hızı agar jelinin 0.22 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N /h.g oranında bulunmuştur. Bu sonuç, alginate

jelinde tutuklanmış *P. denitrificans* hücreleri için Nilsson ve diğerleri tarafından elde edilen değerden daha düşük bulunmuştur [33].

Biyolojik denitrifikasyonla rekabet eden tek yöntem iyon değişim yöntemidir. Bu dizinin dezavantajı, reçine rejenerasyonu boyunca büyük miktarda tuzlu su oluşumudur. Tuzlu su çok yüksek klor, bikarbonat, sülfat ve nitrat derişimleri içerdiğinden bunların giderimi oldukça zordur. Bu sorun özellikle Van der Hock ve diğerleri (1990), tarafından çözülmüş ve bu süreçte iyon değıştiriciden nitrat giderimini içeren rejenerant, biyolojik denitrifikasyon reaktörü kullanılarak arıtılmıştır. Böyle bir çalışma için üç iyon değışimi kolonu, 3.3 m<sup>3</sup> çalışma hacimli yukarı akışlı çamur denitrifikasyon reaktörü ve rejenerasyon döngülü kum filtresi olan küçük ebatlı pilot ölçekli tesis tasarlanmıştır. Kum filtresi, denitrifikasyon ünitesinden yıkanan AKM'leri gidermek için kullanılmış ve bu şekilde çamur partikülleri ile reçinenin kirlenmesi önlenmiştir. Ortalama nitrat içeriğı 61 mg/L olan ham suyun akış hızı 11 m<sup>3</sup>/saat iken % 90 nitrat giderimi sağlanmış ve birleştirilmiş iyon değışimi – biyolojik denitrifikasyon süreçli tuzlu su hacminde % 40–80 oranında bir giderme olmuştur. Bu sistem genel iyon değışimi sistemleri ile karşılaştırıldığında avantajlı gözükse de yukarı akışlı çamur reaktörünün kararlı işletilmesiyle ilgili sorunlarla karşılaşılabilmesi durumu, sistemin dezavantajlarını oluşturmuştur. Biyoreaktörün değışen nitrat yüküne bağılı olarak nitrit birikimleri oluşmuştur. Sürecin uygulanmasının bir sınırlayıcı faktörü ise arıtılmış sudaki klor derişiminin önemli miktarda artışı olduğundan biyolojik denitrifikasyonun tersine denitrifiye edilmiş suyun ayrıca ikincil bir arıtımı zorunluluğunu ortaya koymuştur [33].

Chen ve diğerleri tarafından (1997), yapılan çalışmada Ca – alginate yatağı ile bakır iyonlarının giderimi incelenmiş ve yatağın fiziksel özellikleri, Ca – alginate miktarı, iyonik kuvvet ve değışik pH' lara bağılı olarak Ca–alginate yatağı ile bakır iyonlarının giderim mekanizması araştırılmıştır [56].

Lewandowski ve diğerleri (1987) tarafından yapılan çalışmada, Ca–alginate jeli içerisinde nitrifiye ediciler ve ototrofik denitrifiye edicilerin tutuklanmasına (*Thiobacillus denitrificans*) çalışılmış ve CaCO<sub>3</sub> belirteci, bakteri içinde tutuklanmıştır. Ototrofik denitrifiye bakterileriyle kültür oluşumu CaCO<sub>3</sub>

ve sülfür partiküllerinin süspansiyonunu içeren 5 L 'lik sürekli akım reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Sürekli akım reaktörü sulu çamurun geri yıkanmasını önlemek için bir iç çökeltme tankı ile dizayn edilmiş, reaktör ve besleme solüsyonunda anoksik koşulları sağlamak için azot gazı sisteme sürekli verilmiş ve sülfür, mikroorganizmalar için katı destek ve elektron vericisi olarak işlem görmüştür.  $\text{CaCO}_3$ , mikrobiyal solunumda açığa çıkan protonlar için nötralleştirici olarak kullanılmıştır (sülfür veya  $\text{CaCO}_3$  derişimi 30 g/L olarak alınmıştır).

Evsel atıksu arıtım tesisinden elde edilen aktif çamur, denitrifiyeciler için aşı olarak kullanılmıştır. Besleme solüsyonu, musluk suyu olarak 50 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{KNO}_3$  olarak) ve 5 mg/L  $\text{NH}_4$ -N ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  olarak) içeriğiyle hazırlanmıştır. Aktif biyokütle ile çökeltmiş sülfür ve/veya  $\text{CaCO}_3$  tanecikleri saf suda çözülmüş % 2'lik Na-alginat ile karıştırılmış ve sonra tutuklama işlemi boyunca mikroorganizma için nitrifiye ve denitrifiye edici solüsyonlar eklenmiştir (5 mg/L  $\text{NH}_4$ -N 5 mg/L  $\text{NO}_3^-$  - N) . Karışım % 2' lik  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solüsyonu içeren iki ayrı tanka, pipetlerle peristaltik pompa yardımı ile damlatılmış ve oluşan jel çapı 4 mm olarak ölçülmüştür. Yataklar tam çapraz bağlamaya imkan verecek şekilde 24 saat boyunca  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solüsyonunda tutulma ve iki haftalık sürekli akım işleminden sonra kinetik parametreler saptanmıştır. Süreç başında nitrat giderim hızı 4.6 mg  $\text{NO}_3^-$  - N / L.h , süreç sonunda ise 2.4 mg  $\text{NO}_3^-$  - N / L.h birimine indirgenmiştir [57].

Dos Santos – Bruijnse ve diğerleri (1996), ardışık olarak nitrifiye edici *Nitrosomanos europe*, denitrifiye edici *Pseudomonas denitrificans* ve çift tabaka jel damlalarında tutuklanmış *Paracoccus denitrificans* ile eş zamanlı ototrofik nitrifikasyon ve heterotrofik denitrifikasyonun kalitatif ve kantitatif boyutunu incelemişlerdir. Sistemin temeli, hücre destekleyicileri içinde iyi tanımlanmış oksik ve anoksik zonların düzenlenmesinde ve nitrifiye ve denitrifiye edici popülasyonların fiziksel ayırımına dayandırılmıştır. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon oranları ölçülerek hacim derişimleri yüzeysel yük analizinden elde edilmiştir. Yüksek azot giderim oranları aerobik koşullar altında sürekli reaktörlerde elde edilmiş (5.1 mmol N / m<sup>3</sup> . jel.sn) ve elde edilen en yüksek

giderim oranı daha önce açıklanan denitrifiye edici deneylerde elde edilenlerin yaklaşık üçte biri olarak tespit edilmiştir [58].

Lourino ve Sineriz (1991), substrat olarak etanolün kullanıldığı denitrifikasyon çalışmasında termofilik yukarı akışlı çamur biyoreaktörünü (USB) kullanmışlardır. Bu çalışmada etanol / nitrat oranı, hidrolik bekletme zamanı ve azot gideriminde yüksek nitrat yükünün etkileri araştırılmıştır. Yukarı akışlı çamur reaktörü polivinil klorid (PVC)'den üretilmiş ve karıştırıcı donanımı olmayan 2 L çalışma kapasiteli 9 cm çapında ve 46 cm yüksekliğinde dizayn edilmiştir. Sıcaklık kontrolü termostatik su banyosundan pompalayıcı su ile sağlanmıştır. Tüm deneyler 55 °C 'deki sıcaklıkta gerçekleştirilmiş, gaz çıkışı 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ölçülmüştür. Besleme solüsyonunda etanolün değişik derişimleri ile en iyi oranı belirlemek için 6 farklı etanol/nitrat oranları çalışılmış, hidrolik bekletme zamanı (HRT) 5 saat olarak sabit tutulmuştur [59].

USB verimliliğini ve yüksek nitrat miktarında kararlılığı sağlamak için yükleme, hem sabit nitrat ve etanol besleme solüsyonu derişimlerinde HRT'yi azaltarak, hem de sabit HRT' de nitrat ve etanol derişimini yükselterek artırılmıştır. Azot giderim etkinliğinin, HRT<3 olduğu durumlarda daha yüksek olduğu ve tam denitrifikasyonun, 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/ L.h değerinden daha yüksek yükleme oranlarında (140 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) elde edildiği saptanmıştır. Bu değerlerin altında, denitrifikasyon veriminde ani düşüşler gerçekleşmiştir. Yüksek denitrifikasyon etkinliği (% 98) etanol/nitrat oranı >2 olduğunda (28 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>- N /L.h) ve hidrolik alıkonma süresi 5 saat olduğunda elde edilmiştir. Sistemin verimliliğine yönelik nitrat yükleme oranları ile ilgili olarak (> % 95) yüksek nitrat yükleme derişimlerinde (235mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N/L) ve HRT=3 olduğu durumlarda bile çok iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Çalışmada kararlı çamur 25.8 g VS/L içeriğiyle 1-3 mm çaplı küresel granüllerle *Basillus* türüne ait bakterilerin karışımıyla oluşturulmuştur [59].

Blaszezyk (1992), nitrat, nitrit ve her ikisinin birlikte olduğu ortamda en yaygın özellikli türlerin (*Paracoccus denitrificans*, *Pseudomanas aeruginosa* ve *Pseudomanas stutzeri*) sabit kültürlerinde denitrifikasyon olayını karşılaştırmıştır. Çalışmada paket yataklı reaktör kullanılmış ve bu reaktörlerin kültür ortamlarında

denitrifikasyonun etkin olduğu gösterilmiştir ve reaktör, kültür ortamının % 50'sini dolduran granül yüzeyinde bir biyofilm oluşumunda bakterinin büyümesini gerektirecek şekilde oluşturulmuştur. Çalışmayı tanımlayan deneylerde, uygun indirgeyicilerle uygun zamanı saptamak ve nitrate karşı denitrifikasyon özelliklerini tanımlamak için aerobik koşullar altında büyüyen bir aşı ile çalışılmıştır. *Paracoccus denitrificans*, *P.aeruginosa* ve *P.stutzeri*'nin aynı kültürleri  $\text{NO}_3^-$ -N (9 mmol / L)  $\text{NO}_2^-$ -N (9mmol / L) içeren et suyunda üretilmiştir. Biyokütlenin en yüksek artışı *Paracoccus denitrificans*'da , en düşük artış ise *P.stutzeri*'de gözlenmiştir. Her iki oluşumun tam denitrifikasyonu ile 4 saatlik bir süreyi takiben 2.14 mmol nitrat / L, nitrite dönüştürülmüştür [60].

William ve Turick (1992), yapmış oldukları çalışmada yanmadan oluşan azot oksitleri uzaklaştırmak için denitrifikasyon bakterilerinin kullanımı ile ilgili verimi araştırmışlardır. Örnek bileşik olarak azot oksit seçilmiş ve çeşitli sayıda farklı bakterilerin yetenekleri ölçüsünde bu bileşiği azot gazına indirgemesine çalışılmış,  $\text{N}_2\text{O}$ 'yu  $\text{N}_2$ 'ye indirgeyebilen bakterilerden 7'si elenerek iki bakteri türü *Pseudomonas denitrificans* ve *Paracoccus denitrificans* bakterileri ile tüm kültür ortamları ve büyüme şartları altında  $\text{N}_2\text{O}$  indirgeme gözlemleri yapılmıştır. *Pseudomonas denitrificans* ve *Paracoccus denitrificans* organizmalarının büyümeleri için kültür ortamları göreceli olarak 20,30,35,40 °C'de gerçekleştirilmiştir.  $\text{N}_2\text{O}$  giderilme oranları zamana bağlı olarak gözlenmiş ve temel iyileştirme faktörü olarak kullanılmıştır. Glikoz derişiminin büyüme üzerindeki iyileştirmeye bağlı etkisi ve toplam derişim 2.5, 3, 3.5, 4.5 ve 6 g/L olacak şekilde (Trypticose Say Broth) glüközla tamamlanarak  $\text{N}_2\text{O}$  indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Oran çalışmaları *Pseudomonas denitrificans* ile 35 °C'de ve *Paracoccus denitrificans* ile 30 °C'de 6 mg/L glikozda sürdürülmüş, en yüksek indirgeme bu oranlarda meydana gelmiştir. Çalışmada *Pseudomonas denitrificans* kullanımı ile hızdaki azalma derişime bağlı olarak değişmiştir. Başlangıç  $\text{N}_2\text{O}$  derişiminin 0.9 mmol olduğu durumda azalma hızı *P.denitrificans* kullanıldığında 0.017 mmol/h.mg. kuru biyokütle, 1.6 mmol  $\text{N}_2\text{O}$  başlangıç derişiminde *P.denitrificans* için en yüksek giderim hızı 0.015 mmol/h.mg. kuru biyokütle olarak ölçülmüştür. Buna göre yanmadan kaynaklanan azot oksitleri

uzaklaştırmak için, her iki bakteri türünün kullanılarak ticari biyosüreci geliştirmenin sonuçta mümkün olabileceği vurgulanmıştır [61].

Thomsen, Geest ve Cox (1994), *Paracoccus denitrificans* ile denitrifikasyonda geçiş ürünlerinin birikimleri üzerine kütle spektrometre çalışmaları ile pH'ın etkisini incelemişlerdir. N<sub>2</sub>O üretiminin sürekli ölçümleri için, gaz geçirgen membran girişli kütle spektrometresiyle nitrat veya nitritin azot formuna geçişini *Paracoccus denitrificans* hücre süspansiyonu kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu yaklaşımla nitrat ve nitritin anoksik durumlarda denitrifikasyon girişimleri ile pH etkisi araştırılmış, asidik ve alkali pH değerlerinde kinetik bulguların oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Anoksik koşulların elde edilmesi ile nitrat kaynağı eklenen deneylerde, pH 5.5-9.5 aralığında pH'ın etkileri araştırılmış ve daha asidik pH değerlerinde kinetik örnekler pH 8.5'te gözlenen nitratların azot gazına basit dönüşümünden daha karışık olduğu açıklanmıştır. En aşırı değere pH 5.5'de rastlanmıştır. Çalışmada pH 5.5'de öncelikle nitratın nitrite dönüştüğü, daha sonra nitritin N<sub>2</sub>O'ya ve sonuçta N<sub>2</sub>O'nun azot gazına indirgenmediği bulunmuştur. pH 8.5'de ise nitratın direkt olarak N<sub>2</sub> gazına dönüştüğü ve aradaki girişimlerin çok yavaş bir şekilde normal koşullarda görüldüğü gözlenmiştir. Sonuçta sırası ile nitrat, nitrit ve azot oksidin pH 5.5'deki dönüşümü bir elektron transfer zincirinin kinetik model kullanımı ile özdeşleştirilmiştir [48].

Christenson ve Lie (1994), denitrifikasyon sürecinde karbon kaynağı olarak kullanılan metanol ve etanolü kendi verimlilikleri açısından karşılaştırmışlardır. Bu çalışma, karbon kaynağı olarak metanol ve etanol içeren yapay ortamda paralel olarak işletilen iki kemostatta gerçekleştirilmiştir. Etanol, denitrifikasyon için karbon kaynağı olarak metanolden daha uygun bulunmuş, etanol ile uygun denitrifikasyon kısa sürede gerçekleştirilmesine rağmen metanol ile denitrifikasyon önemli bir uyum zamanı gerektirmiştir. Etanol de olduğu gibi asla kararlılık göstermemiştir. Karbon kaynağı olarak etanol ile denitrifiye edicilerin büyüme hızı metanol ile olanlardan 2-3 kat daha fazla bulunmuştur. Nitratın denitrifiye edici belirli bir miktarı için gerekli kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) sürekli deneylerde metanole göre (4.45 g/g N), etanol için (3.85 g/g N)

biraz daha düşük bulunmuştur. Bunun yanı sıra saf kültürün denendiği kesikli uygulamalarda da metanole göre (4.1 g/g N ) etanol (6.1 g/g N ) oldukça yüksek bulunmuştur [62].

Hwang, Sakuma ve Tonaka (1995), kesikli ve pilot ölçekli çalışmalarında biyofilm sistemlerinde denitrifikasyon için metanole alternatif karbon kaynağı olarak izopropanol uygulamasını incelemişlerdir. Kesikli denemelerde denitrifikasyon süresi boyunca mikrobiyal oksidasyonla izopropanolün asetona dönüştürüldüğü bulunmuştur. Hidrojen vericisi olarak izopropanolün, asetona dönüştürülmesinde önemli rolü var iken pratikte denitrifikasyon için katkısı çok az bulunmuştur. Ara ürün olarak nitrit 'in büyük miktarı metanol kullanımında gerçekleştirilirken, izopropanol kullanımında gerçekleştirilememiştir. İzopropanol ve asetonun ölçülen gereksinimi  $2 \text{ mg} / \text{mg NO}_3^- - \text{N}$  olarak tespit edilmiş ve bu değer metanolün  $2/3$ 'ü olarak bulunmuştur. Nitrat giderimi için izopropanolün oksijen değeri hemen hemen metanol ile aynı bulunmuştur ( $4.5 \text{ g KOI/g.NO}_3^- - \text{N}$ ). İzopropanol ile net büyüme verimi (1.01) metanol için olandan (0.54) daha büyük saptanmıştır. Pilot ölçekli çalışmada  $20 \text{ mg/L}$  giriş nitrat azotu derişiminde, uygulanan karbon miktarı metanol için  $60 \text{ mg}$ , izopropanol için  $40 \text{ mg}$  olarak öngörülmüş ve bu değerler de % 95'lik etkin bir denitrifikasyon için yeterli bulunmuştur. Her iki durumda da en yüksek azot giderim hızı  $1.2 \text{ kg NO}_x\text{-N/m}^3\text{.gün}$  olarak tespit edilmiştir. İzopropanol ile denitrifikasyon sürecinde yüksek denitrifikasyon verimi izopropanolün direkt kendisi ile değil, dönüştürülmüş aseton elde edilmiştir. Bu en yüksek denitrifikasyon hızına yönelik uygun azot yüklerinde izopropanolün asetona hızlı bir şekilde dönüştürülmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Çünkü yalnızca aseton kullanıldığında denitrifikasyon oranının hızlandığı görülmüştür. İzopropanolün aşırı miktarı, denitrifikasyon hızında bir düşüşe ve de çıkışta BOİ miktarının artışına neden olmuştur [62].

Su ve atıksu uygulamalarında genel olarak askıda ve birlikte büyüme sistemleri için kullanılan alışıla gelmiş sistemler için biyodenitrifikasyon üzerine yapılmış çalışmaların özeti ayrıca Çizelge 2.6'da sunulmuştur [9].



**Çizelge 2.6. Biyolojik Denitrifikasyon Sistemlerinde Nitrat Giderme Süreçlerinin Özetleri [ 9].**

Süreç Çeşitleri	Yer	Giriş Derişimi NO <sub>3</sub> /L	% Giderim	Kaynaklar
Kükürt kireçtaşı filtrasyonu (PS) Q = 35 m <sup>3</sup> /sa	Monterland Hollanda	70 – 75	%5-100	Kruithof ve diğ., 1987
Sabit film reaktör (Biyolojik filtrasyon) (F.S) Q = 400 m <sup>3</sup> /sa	Quarnes, Fransa	40 – 65	Rapor edilmemiş	Ravarini ve diğ., 1989
Biyolojik filtreler (F.S) Aşağı akışlı	Fransa	60	50	Philipot ve diğ., 1985
Yukarı akışlı sabit yataklı reaktör (F.S)	Nebraska	100	95-100	Dahab ve Lee, 1988
Aşağı akışlı biyodenitrifikasyon (F.S) Q = 80 m <sup>3</sup> /sa	Fransa	64	100	Richard, 1988
Biyolojik filtreler (F.S)	Fransa	160 – 170	84	Philipot, 1982
Yukarı akışlı nitrazur (F.S) Q = 70 m <sup>3</sup> /sa	Fransa	72	65	Richard, 1988
Aşağı akışlı biyodenitrifikasyon (F.S) Q = 80 m <sup>3</sup> /sa	Fransa	64	100	Richard, 1988
Ağır kükürt kireç taşı filtrasyonu	Hollanda	65 – 70	> 90	Schippers ve diğ., 1987
Sabit film taneli yataklı (F.S)	İtalya	40 – 50	80 – 90	Nurizzo ve diğ., 1987
Yukarı akışlı sabit film filtreler, (P.S)	Büyük Britanya	Rapor edilmemiş	78 – 100	Richard ve diğ., 1983
Değişik metanol dozlarıyla akışkan yatak (P.S)	Büyük Britanya	62	100	Ritmann ve diğ., 1989
Ototropik denitrifikasyon (P.S)	Fransa	109- 168	78 – 85	Philipot ve diğ., 1983
Ototropik denitrifikasyon (P.S)	Fransa	80	90 – 100	Blecon ve diğ., 1983
Sabit yataklı döner biyolojik diskler (F.S)	California	60 – 80	91 – 93	Bouwer ve diğ., 1988
Tutuklanmış Pseudomonas hücreleri ile seri bağlı paket kolonları (P.S)	Europa	104	Rapor edilmemiş	Nilsson ve diğ., 1982
Ca alginate boncukları kullanarak karşırmalı reaktörde ototrofik denitrifikasyon	-	120	Rapor edilmemiş	Lewanaowski ve diğ., 1987
Bileşik iyon değişimi ile biyolojik denitrifikasyon (B.S)	Hollanda	87-88	40-50	Vander Hock ve diğ., 1988

F.S = Tam ölçekli çalışmalar

P.S = Pilot ölçekli çalışmalar

B.S = Laboratuvar ölçekli çalışmalar

#### 2.4. Mikroorganizmaların Tutuklanması

Biyolojik maddelerin üretimi ve kullanımı ile ilgili biyolojik süreçlerin temel birimi biyokatalizörlerdir. Biyokatalizörler, enzim veya enzim kaynağı olan hücrelerdir. Hücreler, biyolojik tepkimelerdeki enzim sistemlerini içeren ve biyolojik süreçlerde canlı veya dinlenen hücreler şeklinde kullanılabilen biyokatalizörlerdir. Biyodönüşümlerin katalizör aracılığı ile kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve yüksek verim, en az enerji kullanma ve teknolojik açıdan yararlı olması nedeniyle biyokatalizörlerin tutuklanması amaçlanır. Tanımlanmış bir bölgede enzim veya hücrenin katalitik etkinliklerini koruyarak fiziksel veya kimyasal olarak hapsedilmesi ile hazırlanan arka arkaya ve sürekli reaktörlerde kullanım özelliği olan biyokatalizörlere “tutuklanmış biyokatalizörler” denilmektedir.

Hücrelerin tanımlanmış bölgede karakterlerinin kısıtlanması sonucu uygun çevre şartlarının sağlanması ile endüstriyel süreçlere uyumlulukları artırılabilir. Hücrelerin tutuklanması ile yüksek sıvı akış hızlarında dağılmaları önlenir, dış etkenlere karşı dirençleri ile genetik kararlılıklarının da artırılması sağlanmış olur. Biyokimyasal dönüşümlerde ilk aşamada serbest mikroorganizmalar kullanılmıştır ve dönüşüm süreçlerinin mekanizmalarının incelenmesi ile mikroorganizmaların bu dönüşümleri, enzimler aracılığı ile gerçekleştirdikleri bulunmuştur. Tutuklanma sırasında hücrenin canlılığını koruyabilmesi, enzimin etkinliğini koruyabilmesinden daha karmaşık ve sistemin heterojenliği nedeni ile uygun çevre şartlarının kontrolü zor olabilir.

Tutuklanma, biyokatalistleri suda çözünmeyen bir taşıyıcıya bağlayarak veya yine suda çözünmeyen bir taşıyıcı içerisinde gerçekleştirerek hareketlerini engellemek buna karşın substrat ve ürünün hareketine imkan veren bir sistem oluşturmaktadır.

Biyokatalizörün haricinde tutuklanmış biyokatalizör verimliliğinde önemli bileşen taşıyıcı yani matrikstir. Bir taşıyıcıda aranan özellikler geniş bir yüzey alanı, geçirgenlik, hidrofilik özellikler, kimyasal, mekanik ve ısı kararlılık, yüksek dayanım gücü, uygun biçim ve gözenek çapı ile mikrobiyolojik kuvvetlere karşı dayanıklılık ve yenilenebilirlik şeklinde özetlenebilir. Biyofilm sistemlerinde

kullanılan taşıyıcılar bileşimlerine göre organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilirler. Fakat bu sınıflama yukarıda belirtilen özellikleri pek yansıtmaz. Bu özellikleri yansıtmak morfolojik yapılar dikkate alınarak bir sınıflama yapılabilir (Çizelge 2.7).

#### 1. Gözeneksiz yapıda (non-poroz) taşıyıcılar:

Yüzey alanlarının çok küçük olması mikroorganizma veya enzim molekülünün bağlanmasını sınırlar. Bağlanma miktarını arttırmak için çok ince öğütülmüş partiküller kullanılmak zorundadır. Bu da tutuklanmış enzimin reaksiyon ortamından ayrılması işlemlerinde güçlük çıkarır. Dolgulu yatak (sabit yatak) reaktörlerinde büyük basınç düşmelerine ve düşük akış hızlarına neden olur. Bununla birlikte bazı avantajları da vardır. Mikroorganizma veya enzim molekülü taşıyıcının dış yüzeyine bağlanacağından substrat ve ürünler için geçiş güçlükleri görülmez. Mikroorganizma veya enzim kendisini kuşatan çevre ile doğrudan temas halindedir [63].

#### 2. Gözenekli (poroz) taşıyıcılar

Gözenekli taşıyıcılar organik yada inorganik yapıda olabilirler. Birim ağırlık başına yüksek yüzey oranına sahiptirler. Bu yüzden yüksek mikroorganizma ve enzim bağlama yetenekleri vardır ve endüstriyel uygulamalarda ideal taşıyıcılardır. En önemli sakıncaları ise, enzim bağlanmasında kullanılan yüzeyin iç yüzey olmasıdır. İç yüzeyler hem enzim bağlanmasını kolaylıkla sağlayacak şekilde hem de, substrat ve ürünün, enzime kolayca ulaşılabilmesine izin verecek şekilde olmalıdır. Aksi takdirde geçiş güçlükleri ortaya çıkar. İç yüzeyler mikroorganizma ve enzimi türbülans ve sert çevre koşullarından korurlar. Taşıyıcı gözenekli değilse yüzey alanı oldukça küçük olup bu nedenle biyokatalizörlerin yüzeye bağlanması sınırlanabilir. Biyokatalizörün substrat ile temas alanını genişletmek için biyokatalizörler ince taneler ve lifler içinde tutuklanmalıdır. Ancak destekleyicinin bu şekilde biyokatalizörle yüklenmesi reaksiyon karışımından ayrılmasını zorlaştırır ve dolgulu kolonlarda yüksek basınç düşmeleri ile akışkan yataklarda da sınırlanmış akış hızlarına yol açar. Tutuklanma ile bir difüzyon engeli yaratıldığında, kütle aktarım kısıtlamaları olabilir veya hücrede bulunan çeşitli enzimler istenmeyen

tepkimleri katalizleyebilir. Ortamda çözünebilen maddelerin (substrat ve ürün) difüzyon sınırlamaları tutuklanmış biyokatalizörlerin boyutları küçültülerek veya akış hızı artırılarak azaltılabilir ya da önlenir.

**Çizelge 2.7.** Morfolojik Sınıflandırmaya Göre Taşıyıcıların Kıyaslanması [63].

<b><i>Morfolojik Sınıflama</i></b>	<b><i>Üstünlükleri</i></b>	<b><i>Sakıncaları</i></b>
Gözeneksiz	Düşük difüzyon sınırlamaları	Düşük yüzey alanı
		Düşük enzim bağlama
		İnce partiküllerin kullanımı
		• <i>Uzaklaştırmak zordur</i>
		• <i>Sürekli kullanmak zordur</i>
Gözenekli	Yüksek yüzey alanı	Yüksek iç yüzey alanı
	Yüksek enzim yükleme	Yüksek difüzyon sınırlamaları
	Dış çevreden koruma	Yüksek basınç düşmeleri (jeller)
		• <i>Yüksek basınç düşmeleri</i>
		• <i>Sınırlı akış hızları</i>
		Düşük yüzey alanı (geniş porlar)

Kimyasal bileşimlerine göre taşıyıcılar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Organik taşıyıcılarda doğal ve yapay olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılırlar (Çizelge 2.8).

**a.Organik taşıyıcılar:** Reaksiyon verebilen çok çeşitli fonksiyonlu gruplara sahip organik taşıyıcıların ticari kullanımları çok fazla olup, kimyasal olarak modifiye olabilirler. Organik taşıyıcılar hidrofilik ya da hidrofobik özellikleri içeren doğal makromoleküler (polimerler) ve yapay polimerler olarak sınıflandırılabilir.

**b.İnorganik taşıyıcılar:** İnorganik taşıyıcılar, fiziksel özelliklerinden dolayı endüstriyel kullanım için uygundur ve organik taşıyıcılara göre bazı üstünlükleri mevcuttur. Bu özellikler; yüksek mekanik mukavemet, ısıl kararlılık, organik çözücülere direnç, mikrobiyal etkilere karşı dayanıklılık, kolay işlenme, mükemmel raf ömrü ve basit bir piroliz süreci ile kolay rejenere edilebilirliktir.

Ayrıca inorganik taşıyıcıların yapısında geniş pH aralığı, basınç ve sıcaklık nedeniyle bir değişiklikte olmaz.

**Çizelge 2.8.** Taşıyıcıların Kimyasal Sınıflaması [63].

<b>Organik</b>	<b>İnorganik</b>
<b>Doğal Polimerler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Polisakkaritler <i>Selüloz, Nişasta, Dextran, Agar, Agaroz, Karrageenan, Alginat, Kitin, Kitosan</i></li> </ul>	<b>Mineraller</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Kieselguhr,</li> <li>Gözenekli taşlar</li> </ul>
<b>Proteinler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Kollagen, Jelatin, Albumin, İpek</li> </ul>	
<b>Sentetik Polimerler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Polistiren</li> <li>Poliakrilat Tipleri: Poliakrilatlar, polimetakrilatlar, Polialkilamitler <i>Polihidroksialkilmetakrilatlar</i> <i>Glisidilmetakriatlar</i> <i>Maleik anhidrit polimerler</i> <i>Vinil ve Allil polimerler Poliamitler</i></li> </ul>	<b>Fabrikasyon Maddeleri</b> Gözenekli Olmayan (Non Poröz Cam)  <i>Kontrollü Porlu Cam</i> <i>Kontrollü Porlu Metal Oksitler</i> <i>Metaller</i>

İnorganik taşıyıcıların çoğunun yüzeyi, camdaki silunol grupları gibi oksit ve hidroksil gruplarından oluşmuştur. Bunlar aktivasyon ve enzim bağlanması için ılımlı reaktif bir yüzey sağlar. İnorganik taşıyıcıların bağıl inertlikleri onların türevlerinin oluşturmasını güçleştirir. Bununla birlikte bu durum inorganik ve/veya çapraz bağlı organik kaplamayla başarılabilir. İnorganik taşıyıcıların türevlerinin oluşturulmasına yönelik en iyi yöntemlerden biri silinizasyon yöntemi olup, organik fonksiyonel grup içeren trialkoksi silan türevlerinin kullanılmasını içerir.

Mikroorganizma ve enzim tutuklanması için kullanılan doğal inorganik taşıyıcılar Çizelge 2.9' da verilmiştir.

**Çizelge 2.9. Tutuklanma İçin İnorganik Taşıyıcılar [63].**

<i>Mineraller</i>	<i>Fabrikasyon Maddeler</i>
Bentonit	Kontrollü poröz cam
Attapulgit	Poröz titan
Pumicestone (Pomza Taşı)	Poröz alumina
Kum	Poröz silika
Diatome Toprağı	Alüminakatalizör
	Silokram
	Alüminosilikat
	Demir oksit
	Nikel / Nikel oksit
	Paslanmaz Çelik

Biyofilm sistemlerinde organik taşıyıcılar ve inorganik taşıyıcılar fiziksel adsorpsiyon, kovalent veya iyonik bağlama yöntemleri ile oluşurlar.

#### 2.4.1. Tutuklama Yöntemleri

Tutuklama yöntemleri çapraz bağlama, taşıyıcıya bağlama, kafeste tutuklama ve mikrokapsülleme olmak üzere dörde ayrılır.

**I. Çapraz bağlama yöntemi :** Enzimin serbest amin ve karboksil grublarıyla çok fonksiyonlu maddelerin üç boyutlu çapraz bağlanarak enzim kümelerini oluşturmasına dayanır. Çapraz bağlama maddesi olarak en çok kullanılan bileşik, *gulutaraldehit*dir. Çapraz bağlama yönteminin avantajlı tarafı, hazırlanması için sadece iki yada daha çok fonksiyonlu ve çoğu saf olan maddelerin kullanılmasıdır. Çapraz bağlama tek başına kullanılan bir yöntem olduğu gibi diğer yöntemlerle de birlikte uygulanabilir. Yöntemin dezavantajı ise etkinliği yüksek tutmak için moleküller arasındaki çapraz bağlama reaksiyonunun denetiminin zorluğu ile jel yapısında elde edilen enzim türevlerinin viskoz özellik taşıması ve akışkan özelliğinin zayıf olmasıdır. Bu durum dolgulu kolon biyoreaktöründe basınç düşmesine ve enzimin aktif konumunda önemli değişmelere neden olur.

**II. Taşıyıcı bağlama yöntemi:** Kendi içinde kovalent bağlama, iyonik bağlama, fiziksel adsorpsiyon ve metal bağlama olmak üzere dörde ayrılır.

*i. Kovalent Bağlama* : Hücreler ile taşıyıcı maddeler arasında kovalent bağ oluşumu esasına dayanır. Kovalent bağlama ile tutuklama için seçim koşulları diğer taşıyıcı bağlama yöntemlerinden daha zordur. Gerekli olan reaksiyon koşulları göreceli olarak karmaşıktır ve genellikle ılımlı değildir. Ancak kovalent bağ yapmaya yatkın işlevsel grupları olan yada etkin duyarlı grupları olan taşıyıcılarla çok çeşitli bağlanma reaksiyonlarının olması, bu yöntemi çok uygulanabilen bir tutuklama yöntemi kılmaktadır.

*ii. İyonik Bağlama* : İyon değiştirici reçineler gibi suda çözünmeyen katı bir taşıyıcıya bağlanmasıdır. Pratikte, iyonik ve Van der Waals bağları etkileşimi ile aynı anda bağlanma oluşur. Fiziksel adsorbsiyon ve iyonik bağlanma arasındaki temel fark enzim veya mikroorganizmaların taşıyıcıya olan bağlanma kuvvetidir. İyon-iyon etkileşimi ile olan bağlanma kuvvetleri fiziksel adsorbsiyona oranla daha kuvvetlidir. Biyokatalist ile taşıyıcı arasındaki bağ zayıf olduğundan biyokatalist kaçıışı söz konusudur. Taşıyıcıdan biyokatalist (mikroorganizma veya enzim) sızması fiziksel adsorbsiyonda olduğu gibi pH ve iyonik güçteki bazı değişikliklerle bağlantılı olarak bazı koşullarda meydana gelebilir. İyonik bağlamada kullanılan taşıyıcılar, iyon değiştirici reçinelerle organik destekleyicilerdir. Silika jel ya da silikaya benzer iyon değiştirici reçineler de inorganik destek malzemeleri olarak kullanılabilir. Kullanılan organik taşıyıcılar (organik polimerler) polisakkarit türevleri olup (selüloz ve dekstran) polistrien bazlı yapay polimerlerde olabilir. İyon değiştirme maddesi oluşturmak üzere taşıyıcı desteği olarak amino, guanidino, kuaterner amino grupları içeren bileşikler ve katyon değiştirici sülfat, fosfat ve karboksil grupları içerirler ( $SO_4^{-2}$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $COO^-$ ).

*iii. Metal Bağlama* : Geçiş metal bileşikleri ile organik bir taşıyıcının yüzeyinin etkin konuma getirilmesi temeline dayanmaktadır. Metal bağlama yönteminde geçiş metallerinin ligant ile birleşme özelliğinden yararlanılmaktadır. Ligant, taşıyıcıda bulunan hidroksil, amino thiol gibi gruplarla ortak olmayan elektron çifti içeren metallerin kovalent bağ yaparak oluşturduğu karmaşık bileşiklerdir. Selüloz ve silikadaki hidroksil grupları, yine aynı şekilde enzim yapısında bulunan serbest karboksil, hidroksil, ve sülfhidroksil grupları ligant

olarak davranırlar. Titanyum, demir, zirkonyum, vanadyum ve kalay gibi geçiş metalleri, kitin, selüloz, alginik asit, silika orijinli taşıyıcılarla bağ yapabilirler.

**iv. Fiziksel adsorpsiyon :** Bu yöntem Wan der Walls çekim kuvvetlerine ve katı desteğin yüzey özelliklerine bağlıdır. Yöntem yüzey aktif, suda çözünmeyen bir adsorbant'ın, biyokatalist çözeltisi ile karıştırılması ve biyokatalistin aşırısının yikanarak uzaklaştırılması esasına dayanır.

Suda çözünmeyen taşıyıcıda biyokatalistin adsorpsiyonu ; pH, çözücünün yapısı, iyon şiddeti, biyokatalistin adsorbent oranı (adsorbentin derişimi) ve sıcaklığa bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon için alüminyum, aktif karbon, kil, cam, diatome toprağı, silika jel, nişasta ve kum en çok kullanılan adsorplama maddeleridir. Destek üzerinde adsorplamada en fazla etki, tutuklama sırasında taşıyıcının birim yüzeyindeki biyokatalizör derişimidir. Yüksek derişimler de etkinlik artar, özellikle gözenekli taşıyıcılarda difüzyon önemli bir faktördür. Tutuklama işleminin basit oluşu, değişik taşıyıcılara olanak vermesi, bir yandan tutuklama gerçekleştirilirken, diğer yandan enzim saflaştırmasına olanak vermektedir. Yöntemin dezavantajı ise biyokatalist (enzim) ile taşıyıcı arasında kuvvetli bir bağ yok ise desorpsiyon meydana gelmesidir. Bu dezavantajlar nedeni ile enzim ancak kısa bir zaman aralığında aktivitesini koruyabilmektedir [63].

**III. Polimer matrikste tutuklama :** Bu yöntemde hücreler bir jel içinde çeşitli yöntemlerle hapsedilirler. Diğerlerinden farklılığı, biyokatalistin jel matriksine ya da membrana bağlanmamasıdır. Bundan dolayı farklı büyüklük ve özellikteki biyokatalizörlerin tutuklanmasında uygulanabilir. Bu amaçla en çok kullanılan polimerler, Ca – alginat, poliakrilamid, K – Karragenan, kallogen, agar veya metal hidroksitlerdir. Aynı zamanda aktif karbon, gözenekli seramik membran lifler de kullanılabilir. Bunlara ek olarak jelatin, agar ve jelatin, silikajel, polistiren, selüloz tri-asetol da kullanılmaktadır.

**IV. Mikrokapsülleme yöntemi:** Hücrelerin yarı (kısmi) geçirgen bir membran tarafından tutuklanmasından dolayıdır. Mikrokapsüllerin büyüklüğü 5–100  $\mu\text{m}$  arasında değişir. Yöntemin avantajı enzim ile substratın, geniş bir yüzey alanına sahip olarak küçük bir alanda tutuklanabilir olmasıdır.



### 2.4.2. Aljinat İçerisinde Tutuklama

Enzim ve tutuklama teknikleri son zamanlarda biyolojik atıksu arıtma sistemleri için yaygınlaştırılmıştır. Bu tür tutuklama tekniklerinin uygulanması yüksek etkinlik için reaksiyon tankında yüksek bir hücre yoğunluğu değil, aynı zamanda çökeltme tankında sıvı ve katı ayrımı için ayrıca bir avantajını gösterir. Poliakrilamid, Na-alginate, agar ve K-carrageenan gibi maddeler tutuklamada hücreler için taşıyıcı bir materyal olarak kullanılmaktadır [64].

Jel içerisinde hapsedme yöntemi, suda çözünmeyen çapraz bağlı polimer jellerin boşlukları içerisinde enzimin yada hücrenin hapsedilmesine dayanmaktadır. Jel oluşumu iyonik yük değişimi, çöktürme, kovalent bağlama ile de sağlanır. Yöntemde toksik maddeler kullanılmadığından hücre canlı olarak tutuklanabildiği gibi daha hassas bitki hücrelerinin de tutuklanmasını mümkün kılmaktadır. Tutuklama matriksi (taşıyıcı) olarak özellikle Ca-alginat kullanılmaktadır.

#### 2.4.2.1. Taşıyıcı olarak kullanılan Ca-alginat

Aljinik asit 1881 yılında, Stanford tarafından, kahverengi su yosunlarından ekstraksiyonla elde edilmiştir. Bu yosunlardaki aljinik asit içeriği % 20-40 arasında değişmekte olup, hücre zarının temel içeriğini oluşturur. Jel terimi sıvı ortamlarda şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı polimerik örgüden oluşan yapıları tanımlar. Polisakkaritlerin bir türü olan aljinat jeller, aljinik asidin çeşitli türevleri ; Na, K, Ca tuzları şeklinde bulunurlar. Aljinik asit  $\beta$ -1.4-D mannuronik asit ve L- glukuronik asitlerden oluşmuş lineer bir polimerdir. Ticari Na – aljinatın molekül ağırlığı 32000–200000 ve polimer derecesi 180-830 aralığındadır [57,64].

Aljinik asidin sodyum, potasyum, amonyum tuzları ve propilen, glikol, ester türevleri, suda kolaylıkla çözünmesine karşın, aljinik asit ve kalsiyum tuzunun sudaki çözünürlüğü son derece sınırlıdır. Sodyum aljinat ; kokusuz, tatsız bir toz olup sudaki çözünürlüğü viskoz kolloidal bir çözelti oluşturur. Çözeltilerin viskozitesi sıcaklık,derişim, molekül ağırlığı ve polivalent metal katyonlarının

varlığına bağlıdır. Ticari aljinatların % 1' lik (W / V) çözeltisi 10 cp ile 2000 cp arasında değişen viskozite değerine sahiptir [64].

Çözelti viskozitesi sıcaklıkla azalır ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde yapı bozulur. Aljinat çözeltilerinin viskozitesi, pH 4 – 10 aralığında pH' tan etkilenmez. pH 4' ün altında serbest asit çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak viskozite artma eğilimi gösterir. Aljinat jel oluşumu, ortamdaki yeterli miktarda Ca veya polivalent metal katyonlarının varlığında veya asidik çözelti ortamında gerçekleşir. Jeller şeffaf ve oda sıcaklığında erimeyen yapıdadır. Aljinat jelinde tutuklama hızlı, basit, ucuz değişik enzimlere uygulanabilen bir tutuklama yöntemidir. Ancak ortamdaki fosfat gibi şelatlama maddelerin varlığında ortamda bulunan fosfat iyonlarından etkilenerek kolayca bozunabilirler [57,58,65,66].

Sodyum alginat, mikroorganizma tutuklanmasında çok kullanılan polianyonlardan biridir. Oda sıcaklığındaki çözeltilerden elde edildiğinden biyokatalizörün termal parçalanmasına neden olmaz. Kalsiyum alginatta tutuklanmış biyokatalizörler üretmekte karşıt iyon olarak  $CaCl_2$  kullanılır. Yöntem kalsiyum klorür çözeltisi içine biyokatalist (mikroorganizma veya enzim) içeren Na – aljinat çözeltisinin basınçla verilmesi şeklinde gerçekleştirilir. Sodyum iyonları, kalsiyum iyonları ile yer değiştirir, suda erimeyen ve biyokatalistleri yakalayan Ca – aljinat jeli oluşur. Bu karışım düzenli, küresel, tanecikli tutuklanmış biyokatalist hazırlanmasına olanak verir. Ancak substratta kalsiyumla karmaşık yapı oluşturan iyonlar varsa, jelde çözünme meydana gelir. Ca –alginat jeli 1975' ten bu tarafa, biyokatalistlerin özellikle canlı hücre tutuklamasında kullanılmaktadır.

#### **2.4.3. Taşıyıcı Olarak Kullanılan Pomzanın Tanımı ve Kullanım Alanları**

Pomza adı İtalyanca'dan gelmektedir. Fransızca da pons (ponce) , İngilizce de iri taneli olanlarına pumis (pumice), ince taneli olanlarına da pumisit (pumicite) denilmektedir. Almanca da ise iri taneli olanlarına bimştayn (bimschtein), küçük olanlarına bim (bims) adı verilmektedir. Ülkemizde ise pomza sünger taşı, hışır taşı, kürek gibi adlarla bilinmektedir [67,68].

Diğer dillerin etkisi ile Türkçe de pomza için ponza, bims ve pumis kelimeleri de kullanılmaktadır. Pomza volkanik bir kaya türü olup, asidik ve bazik karakterli volkanik etkinliklerin ürünü olarak oluşmuştur. Volkanik bir cam yapısındadır. Her iki pomza türü de oluşum esnasında ani soğuma ve gazların yapıyı ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmışlardır. Gözenekler ise birbiri ile bağlantılı değildir. Volkan bacasının tıkanması bacadaki basıncın yükselmesi mağma ve içindeki çözünmüş olan su ve diğer gazlar püskürmeyle birlikte atmosfere yayılmaktadır. Su buharı ve gazları kaybolmuş olan mağma atmosferle temas ve soğuma sonucu bol gözenekli ve camsı yapıda, ısı geçirgenliği düşük olan pomzayı oluşturur [69]. Pomzanın fazlaca gözenekliliğinden dolayı, ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür, sertliği Mohs ölçeğine göre 5-6' dır, yapısında kristal suyu yoktur, kimyasal olarak etkisiz olup, % 75'e varan bir silis içeriğine sahiptir.

Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve kullanılan türü olan asidik pomza, beyaz, beyaz kirli ya da beyazımsı renkte olanıdır. Bazik pomza ise yabancıların *scoria* diye adlandırdıkları Türkçe de bazaltik pomza olarak bilinen kahverengimsi, siyahımsı renkteki pomza türüdür. Asidik pomzanın yoğunluğu bazik olanlara göre daha az olup,  $0.5-1 \text{ g/cm}^3$  arasında, bazik pomzanın yoğunluğu ise ve  $1-2 \text{ gr/cm}^3$  arasında değişmektedir [68,70]. Pomza hafif yapı elemanı olarak ses ve ısı izolasyonu / yalıtımı açısından da önde gelen hammaddelerdendir. Pomzadan üretilen yapı elemanlarının ısı yalıtımı diğer malzemelerden çok fazladır. Bu da ısı ve enerji tasarrufu demektir. Ses geçirgenliğinin az olması gürültü kirliliğini önleme açısından önemli bir faktör olarak değerlendirilebilir [71].

Pomza taneleri kullanıma göre sınıflandırılmakta ise de genelde yumru, kaba, orta, ince ve çok ince tane boylarına göre ayrılmaktadırlar. Kimyasal bileşimi bakımından perlit ve obsidiyene çok yakındır. Bunların farkı kristal suyunun olmamasıdır. Su, oluşum sırasında yapıdan uçmuştur. Genel olarak pomzanın kimyasal bileşimi Çizelge 2.10.'da sunulan değerler arasında olabilmektedir.

**Çizelge 2.10. Pomza Taşının Genel Olarak Kimyasal Bileşimi [67,68,69,71].**

Oksitler ( % )	Ağırlık ( % )				
					Van – Erciş
SiO <sub>2</sub>	60-70	60-70	60-75	60-70	67-70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13-17	13-17	13-15	13-15	14.30-15.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-3	1-3	1-3	1-4	1.5-3.5
CaO	1-2	1-2	1-2	1-2	0.7-1.5
MgO	-	-	1-2	1-2	0.15-0.90
Na <sub>2</sub> O +K <sub>2</sub> O	7-8	7-8	6-8	5-9	( 3-4 )+( 2-5 )
TiO <sub>2</sub>	Eser	Eser	Eser	Eser	0.15-0.60
SO <sub>3</sub>	Eser	Eser	Eser	Eser	0.35-0.45
Cl	Eser	Eser	Eser	Eser	-

Pomzanın en önemli kullanım alanlarını inşaat sektörü, çeşitli sanayi sektörleri, çevre ve tarım sektörleri oluşturmaktadır. Tarım sektöründe, toprağın fiziksel ve biyolojik özelliklerini ıslah etmek amacı ile kullanılmaktadır. Pomzadan yapılan yapı taşlarının ısı ve ses izolasyonu sağlaması nedeni ile yapı sanayinde önemi büyüktür. Büyük bir bölümü deprem kuşağında yer alan ülkemizde, pomza kullanılarak yapılacak olan konutların depremden daha az zarar göreceği ortadadır. Yıllık dünya üretimi 100 tonun üzerinde olan hafif yapı malzemeleri, elde edildikleri kaynağa göre üç grup altında toplanmaktadır.

**a- Doğal olarak bulunan yapı malzemeleri :**

Pomza, hafif volkanik tuf, volkanik cüruf, diatomit.

**b- Bir işlem sonucu elde edilen yapı malzemeleri :**

Perlit, geliştirilmiş kil, gazlı beton

**c- Yan ürün olarak elde edilen yapı malzemeleri :**

Uçucu küller yada çeşitli cüruflar olmaktadır.

**Pomzanın Çeşitli Sektörlerde Kullanımı :**

1. İnşaat Sektöründe Kullanımı: Pomza ülkemizde ve dünyada geniş anlamda inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Ülkemizde üretilen pomzanın %80' i yurt içinde inşaatlarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda pomza, perlitin kullanıldığı alanların tümünde kullanılmaktadır. Hatta perlit gibi genişletmek

için enerji ve yatırım gerektirmediğinden inşaat sektöründe kullanımını son yıllarda hızla artmaktadır. Bu sektörde pomza hafif beton elde edilmesinde agregat olarak kullanılmaktadır. Pomza normal kumun ve çakılın 1/3' ü ve 2/3' ü kadar yoğunluğa sahiptir ve aynı durum pomza ile yapılan betonlarda da görülmektedir.

Pomza betonunun normal betondan hafif olması nedeni ile zaman ve işçilikten tasarruf sağlanmaktadır. Ayrıca zemin mekaniği açısından temele itilen yük azalacağından yaklaşık % 17 civarında inşaat demirinden tasarruf sağlanması mümkündür. Pomzalı betonun ısı geçirgenlik katsayısı yüksek olup, normal betondan 4-6 kat daha fazla izolasyon sağlamakta ve bu özelliğinden dolayı da büyük çapta ısı ve enerji tasarrufu sağladığı bilinmektedir. Bunun yanında pomzanın gözenekli olması, pomzayla yapılan inşaatlardaki ısı ve ses izolasyonunu ideal hale getirebilmektedir. Pomzalı betonun normal betona göre önemli bir üstünlüğü de, daha elastik olması ve dolayısıyla depreme karşı dayanıklı olmasıdır. Ayrıca pomza donma olayından da etkilenmemektedir [71,72].

**2. Tekstil Sektöründe Kullanımı:** Pomza tekstil sektöründe ağartıcı ve aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sektörde kullanılacak pomzanın normal özelliklerinin dışında, bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri de titizlikle aranmaktadır.

**3. Kimya Sanayinde Kullanımı:** Kimyasallarda, özellikle tarım ilaçlarında ve kükürlü kibritlerde kimyasal taşıyıcı, absorbent ve filtrasyon malzemesi olarak, yabancı otlarla mücadele ilaçlarında, mantar ilaçlarında katalizör taşıyıcı olarak ve suni gübrenin topaklaşmasını önleme amacıyla antikek maddesi olarak, özel boyalarda dolgu maddesi olarak pürüzlü kaplamada (kaleterasit) ses izole edici duvar boyası olarak, motifli boya için astar macununu düzeltme işlemlerinde kullanılmaktadır.

**4. Tarım Sektöründe :** Toprağın su tutma kapasitesini arttırmak ve bataklıkların ıslahında da kullanılmaktadır.

**5. Diş ve Plastik Sanayinde:** Diş ve damaklarda kaba deriyi düzeltmede ya da lastik sanayinde kullanılmaktadır.

6. Metal Sanayinde: Temizleme ve cilalama gereci olarak, elektriksel kaplamada (devre plaketlerini temizlemede), cam sanayinde, televizyon tüpü düzeltmede, cam cilalamak için ve karayollarında buzlanmaları kontrol altına almada kullanılmaktadır.

#### 2.4.3.1. Türkiye’de Pomza Üretimi

Ülkemizde pomza üretimi açık ocak işletmeciliği ile yapılmaktadır ve Türkiye, pomza üretimi açısından İtalya’dan sonra ikinci büyük pomza rezervine sahiptir. Dünya pomza rezervinin % 9’u Türkiye’dedir [67]. Ülkemizde ki başlıca pomza kaynakları; Orta Anadolu (Nevşehir, Avanos-Derinkuyu), Doğu Anadolu (Bitlis, Ahlat-Tatvan, Van, Erciş-Mollakasım, Ağrı, Patnos-Doğubeyazıt, Kars, Sarıkamış-Digor) ve Batı Anadolu (İsparta, Burdur, Muğla) pomza yataklarıdır [70]. Şu anda ülkemizde 0.3-7 milyon ton pomza üretimi yapılmaktadır. Üretimin % 90’ı yurt içinde tüketildiğine göre üretim rakamları arz ve talep yönünden fikir verebilir.

Çizelge 2.11’de Türkiye Pomza üretiminin yıllara göre dağılımı verilmiştir.

**Çizelge 2.11.** Türkiye Pomza Üretimi [67].

Yıllar	Miktar ( ton )
1972	650.000
1977	370.000
1982	249.000
1983	200.000
1984	452.000
1985	603.000
1995	1.700.000

Pomza da ki bugün toplam rezerv ülkemizde 1.5 Milyar ton olarak gözükmektedir. Ülkemizde üretilen pomzanın kalitesine göre ürün satış fiyatı 20-250 \$ /ton, maliyetler ise 5-40 \$ /ton arasında değişmektedir. Yeterli özendirme koşulları sağlanırsa ülkemizde önemli bir ihraç potansiyeli ortaya konulabilir.

1995 yılı ihracatı 12 Milyon Amerikan Dolarıdır. 1995 yılı satış gelirleri ise bu sektörde 39 Milyon Amerikan Dolarıdır [67].

#### **2.4.3.2.Çevre Mühendisliği Uygulamalarında Pomza**

Pomzanın çevreye göre görsel kirlilik dışında kalıcı ve toksik bir etkisinin olmadığı bilinmektedir. Arama, ön işletme evrelerinde bir çevre sorunu yoktur. İşletme esnasında oluşan çukurlaşmış yerlerin düzenlenmesi ile görsel kirlilik sunan olumsuz etkilerin giderilmesi mümkün olmaktadır.

Atık madde ve radyoaktif madde çıkışı olmamakla beraber işletme sırasında patlayıcı/parlayıcı madde kullanılması nedeni ile ocak ve yakın çevresinde bir çevre kirliliği olmaktadır. Zenginleştirme ile boylandırma yapıldığında toz oluşabilmektedir. Bu sırada rüzgar yönüne göre gerekli tedbirler alınabileceğinden, bu oluşan tozlardan kaynaklanan kalıcı bir kirlilikte söz konusu olmayacaktır. İşletme döneminde su kullanımı çok azdır. Dolayısıyla alıcı ortama pis su boşaltılması söz konusu değildir. Hem pomzanın özellikleri gereği hem de pis su boşaltımı olmadığından YAS suyuna da etkisi olmayacaktır. Ocaklardan doğal haliyle genelde alınabildiğinden toz/emisyonu az olmaktadır. Tozların yayılması, anında sulama spreyleme gibi yöntemlerle önlenebilmektedir.

#### **2.4.3.3. Pomza Kullanımı İle Yapılan Biyoteknolojik Çalışmalar**

- Fenol içeren atıksuların biyokimyasal arıtımında pomza üzerinde biyofilm oluşturularak fenollü atıksulardan fenol giderimi çalışmaları yapılmış, hazırlanan taşıyıcılar üzerinde hücre tutuklanmasını gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar yine silika bazlı maddelerden gözenekli cam ve perlit ile edilenlerle karşılaştırılmış ve pomzanın en uygun madde olduğu saptanmıştır [73].

- Pomza taşı üzerine fosfat adsorblanarak sulardan fosfat giderimi çalışılmış, fosfat adsorblama yeteneğinin kalsiyum içeriğine bağlı olduğu EDXRF analizleri ile saptanmış ve CaO içeriği % 32.60 oranında olan pomza taşlarının fosfat giderme verimi % 98 olarak sağlanmıştır [74].

- Pomza partikülleri üzerine, bir küf olan *Penicillium chrysogenum* sporlarının tutunması incelenerek spor tutulumunun adsorbsiyon izoterm modellerine uyumu araştırılmış ve pomza partiküllerine adsorbe edilecek küf sporları için uygun partikül boyutu bulunmuş ve bu partiküller kullanılarak en uygun tutuklama hızı ve kapasitesinin belirlenmesi için deneyler yapılmış ve adsorbsiyon izotermi incelenmiştir [69].

- Derin Yatak Filtrasyonun da pomzanın yatak malzemesi olarak kullanım potansiyeli incelenmiş, çeşitli tane boyutlarında ve farklı filtrasyon hızlarında yatak derinliğine bağlı olarak kullanım potansiyelinin kuma göre oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [75].

Bu çalışmada taşıyıcı olarak kullanılan pomza ( 2-4 mm tane boyuna sahip ) Van-Erciş' ten sağlanmıştır. Pomza, gözenekli ve gözenekleri birbiriyle bağlantılı değildir. Kolay işlenebilir bir yapıya sahip olması, çalışma koşullarında inert yapısı, doğal ve ekonomik olarak bol miktarda sağlanabilmesi gibi pek çok doğal veya yapay diğer taşıyıcı maddelere göre avantajlı kıldığı için yapılan çalışmada pomza taşı taşıyıcı olarak kullanılmıştır.

Çalışmada nitrat içeriği olan sularda, heterotrofik mikroorganizma olan *Paracoccus denitrificans* ile sabit kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonunda mikroorganizma pomza partikülleri üzerine adsorblanarak tutuklanmıştır. Denemelerde kullanılan pomzanın bazı özellikleri Çizelge 2.12'de verilmiştir

**Çizelge 2.12. Kullanılan Pomzanın (Van-Erciş) Bazı Özellikleri [76].**

Özellikler	Pomza tane büyüklüğü (mm)			
	< 0.5	0.5-1	1-2	2-4
<b>Kütle yoğunluğu ( gr/cm<sup>3</sup> )</b>	0.841	0.689	0.434	0.431
<b>Porozite ( % )</b>	62.46	69.24	80.63	80.76
<b>Kasyon değiştirme kapasitesi ( me / 100g )</b>	7.07	6.83	6.91	6.71
<b>Kireç ( % )</b>	0.792			
<b>EC ( mmhos/cm ) ( 1 / 10 süzükte )</b>	0.128	0.097	0.091	0.093
<b>PH ( 1 : 2.5 süzükte )</b>	8.5	8.4	8.4	8.3



### 3. GEREÇLER VE YÖNTEM

Çalışmada, organik karbonu arıtılmış atıksularda azot arıtımı için *Paracoccus denitrificans* saf kültürü kullanılarak denitrifikasyon süreci konu alınmıştır. Denitrifikasyon süreci dolgulu yatak ve yukarı akışlı reaktörde yatak yüksekliği ve kolon malzemesi (pomza, Ca-alginat) dikkate alınarak gerçekleştirilmiş, reaktör ve kolon verimliliği üzerine etki eden parametreler incelenmiştir.

#### 3.1. Gereçler

Sabit yataklı reaktörde denitrifikasyon süreci biyofilm oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan mikroorganizma, yapay atıksu bileşimleri ve araştırmaya yönelik kullanılan deney sistemi ile ilgili genel bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

##### 3.1.1. Kullanılan Mikroorganizma

Çalışmada kullanılan *Paracoccus denitrificans* NRRL B – 3784, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Dr Lk. NAKAMURA (Illinois USA) tarafından sağlanmıştır. Litresinde Becto Beef Extract 3 g, Becto Peptono 5 g, Becto Agar 5 mg, içeren Difco marka nütrient agar içeren yatık tüplere transfer edildikten sonra buzdolabında saklanarak yaklaşık 20 günlük aralıklarla taze ortama aktarılmıştır. *P.denitrificans*, üstel büyüme boyunca kok veya kısa kokobasil özelliği gösteren hareketsiz, ortalama 1,1–1,3 µm boyutunda iken durağan fazda 1 µm çapında olan gram negatif bir bakteridir. Enerji kaynağı olarak moleküler hidrojen oksidasyonunu kullanabilen kemoorganotrofik ve kemolitotroftir. Hem oksijen hem de nitrat elektron alıcısı olarak kullanabilir. Azot içermeyen ortamlarda hücre için karbon kaynağı olarak poly - β - hidroxy butyrata granülleri biriktirirler ve DNA yapısında G + C bulundurulur [77].

Anaerobik koşullar altında nitrat, azot oksitlere ve moleküler azota indirgenir. Azot kaynağı olarak amonyum tuzu ve nitrat kullanılabilir. Nitrat ve organik bileşikleri içeren ortamda aerobik değildir. Üreme için en uygun sıcaklık 30 °C' dir ve 5-37 °C aralığında da değişebilir. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ve CO<sub>2</sub> içeren ortamlarda

ototrofik olarak gelişirler. Büyüme için yalnızca karbon kaynağı olarak 64 farklı bileşik mevcuttur [77].

### 3.1.2. Kullanılan Yapay Atıksu

Denemeler yapay atıksu ile yapılmıştır. Kullanılan yapay atıksuyun bileşimi şu şekildedir [78].

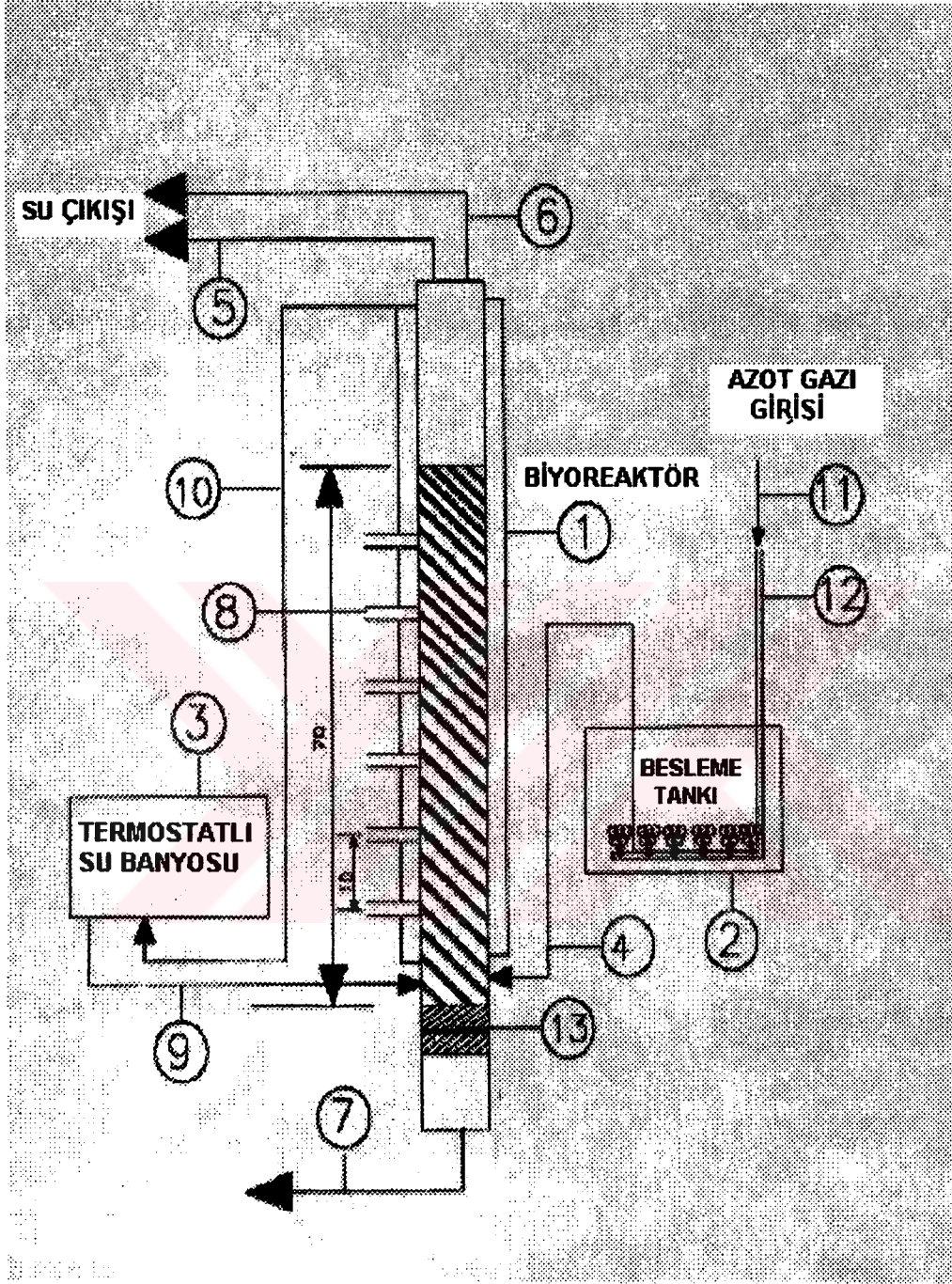
KNO <sub>3</sub> .....	180 mg
NaHCO <sub>3</sub> .....	250 mg
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	10 mg
Fe(NH <sub>4</sub> ) citrate.....	5 mg
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	100 mg
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	75 mg

Verilen bu miktarlar saf suda çözülüp 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Atıksuyun başlangıç pH'ı 0.1 M NaOH – HCl ile  $7.0 \pm 0.1$  değerine ayarlanmıştır

### 3.1.3. Deney Sistemi

Denitrifikasyon çalışmalarının yürütüldüğü sabit kolon reaktöründe 6 adet sabit ve çıkış vanası olmak üzere toplam 7 adet örnek alma vanası mevcut olup iki vana arasındaki mesafe 10 cm'dir. Reaktör 82 cm uzunluğunda ve 2.1 cm iç çapında olup, çalışma hacmi 290 mL'dir.

Biyoreaktör, besleme debisini reaktöre belirli debilerde ileten peristaltik pompa, besleme tankı (5 L kapasiteli), anoksik koşulların sağlanması amacı ile besleme tankına bağlı azot tüpü ve gerekli bağlantıları sağlayan lateks hortumlardan oluşmaktadır. Sıcaklık kontrolü termostatik olarak reaktörü çevreleyen ceket sistemiyle su banyosu tarafından sağlanmıştır. Deneyler mikroorganizmanın en iyi üreme sıcaklığı olan 30 °C'de gerçekleştirilmiştir [59]. Sistemde, nitrat içeriği olan yapay besleme atıksu, reaktörün alt kısmından verilmiş, çıkış suyu ise reaktörün üst kısmından çıkış vanasından alınmıştır. Denitrifikasyon çalışmalarının yürütüldüğü deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1.** Deney düzeneğinin şematik görünüşü : 1. Sabit biyoreaktör, 2. Besleme çözeltisi tankı, 3. Termostatlı su banyosu, 4. Besleme çözeltisi reaktör girişi, 5-6. Su çıkışı, 7. Drenaj, 8. Örnek alma muslukları, 9-10. Termostatlı su banyosu reaktöre giriş ve çıkışı, 11. Azot gazı girişi, 12. Gaz dağıtıcısı, 13. Reaktör tabanı ( Goch Kroze)

### 3.2. Yöntem

Biyolojik denitrifikasyon ile nitrat giderimi çalışmaları sürekli kolon yönteminde yürütülmüştür. Çalışmada *Paracoccus denitrificans* NRRL-B-3784 suşu kullanılmıştır. Mikroorganizma taşıyıcı olarak kullanılan pomza ve Ca-alginat'ta tutuklanarak nitrat giderimi incelenmiştir. Tutuklama işlemi boyunca steril madde ve malzemelerle, aseptik şartlarda çalışılmıştır. Çalışma boyunca nitrat ve nitrit derişimlerinin ölçümü spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Nitrat ve nitrit derişimlerini belirlemek için sırasıyla 220 ve 543 nm'de kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Mikroorganizma derişimi ise 650 nm'de spektrofotometrik olarak bulanıklık yöntemi ile tayin edilmiştir.

#### 3.2.1. Mikroorganizmanın Üretilmesi

Dr. Lk. Nakamuradan Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne sağlanan *Paracoccus denitrificans* , NRRL - B - 3784, önce Bacteriological Peptone ortamında aktifleştirilmiş ve daha sonra (litresinde Becto Beef extract 3 g, becto Peptone 5 g, Bceto agar 5 g içeren) eğik nitrüent agarlı tüplere transfer edildikten sonra +4 °C'de buzdolabında saklanmış ve 20-30 günlük aralıklarla taze ortamlara aktarılmıştır. Mikroorganizmanın üretilmesinde DSM (Deutsche Sammlung Von Microorganisms ) tarafından sunulan besi yeri kullanılmıştır [78].

#### 3.2.2. Mikroorganizmaların Pomza Partikülleri Üzerinde Tutunması

Van – Erciş yöresinden temin edilen pomza taşı öğütülerek (-4 +2 mm) –5 +10 mesh aralığı boyutlarındaki bölüm ile çalışılmıştır. Elekten geçirilerek ayrılmış olan pomza taşları damıtık su ile yıkandıktan sonra yaklaşık 3 saat 105 °C'de kurutularak asit–baz yıkama ve fırınlama işlemleri uygulanmıştır. Partiküller asit–baz yıkama işleminde, önce asidik (3 M HCl) ile yıkanarak 1 saat aralıklarla 3 saat ısıtılmıştır. İkinci aşamada ise, pomza bazik (0.5 M NaOH) ortamda yaklaşık 3 saat ısıtılarak, soğutulmuş ve daha sonra bazik ortamda iken, üzerine 6 M HCl ilave edilerek bir gece bekletilmiş ve filtre edilerek ortamda Cl<sup>-</sup> iyonları giderilinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. İşlem

sırasında küçük partiküller elenerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra yıkanan partiküller, kurutularak  $550\pm 25$  °C' de 3 saat fırınlanmak suretiyle safsızlıklar giderilmiştir [69,79].

Safsızlıkları giderilen pomza partikülleri mikroorganizmaların büyüme ortamı olarak gerekli miktarda azot içeren Bacteriological peptone 5g, (Typical analysis, W/W, total nitrogen % 14.0, Amino nitrogen % 2.6, Sodium chloride % 1.6, pH % solution 6.3) Beef extract 2.5 g, NaCl 2.5 g içeren sıvı besin ortamında pH  $7\pm 0.2$ 'ye ayarlanarak otoklavda 121 °C'de 1.1 atmosfer basıncında 20 dakika steril edilmiş ve soğutulmuştur.

Tazelenmiş kültür, pomza sıvı besin ortamı üzerine enjekte edilerek 48 saat 30 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. Reaktöre toplam olarak 96 gram pomza taşı doldurulmuştur. Pomza partikülleri reaktöre doldurulduktan sonra besiyeri kültürü ile reaktör beslenmiştir. Reaktörde nitrat dönüşüm verimi, % 90–95'e ulaşıncaya kadar kolon, kesikli modda çalıştırılmış ve bu değere ulaştıktan sonra sürekli çalışma moduna geçilmiştir. Pomza partiküllerine adsorplanan ve tutuklanan hücre miktarı tutuklama öncesi ve sonrası mikroorganizma derişimleri ölçülerek tayin edilmiştir.

Reaktörün 2–4 mm tane boyutundaki aktifleştirilmiş pomza taşı ile doldurulmuş olan kısmının boş hacmi 238 mL olup ( $V_T = 238$  mL), 70 cm'lik kolon yüksekliği boyunca reaktörün aktif olan kısmının boşluk hacmi ise 114 mL ( $V_R = 114$  mL) olarak belirlenmiştir. Pomza ile yapılan çalışmalarda her bir örnek alma musluğu boşluk hacmi 35 ml, etkin boşluk hacmi ise her bir örnek alma muslukları için 16 mL olarak saptanmıştır (Şekil 3.2).

			VT	VR
13.5 cm	43 mL	22 mL	238 mL	114 mL
10 cm	35 mL	16 mL	195 mL	92 mL
10 cm	35 mL	16 mL	160 mL	76 mL
10 cm	35 mL	16 mL	125 mL	60 mL
10 cm	35 mL	16 mL	90 mL	44 mL
10 cm	35 mL	16 mL	55 mL	28 mL
6.5 cm	20 mL	12 mL	20 mL	12 mL

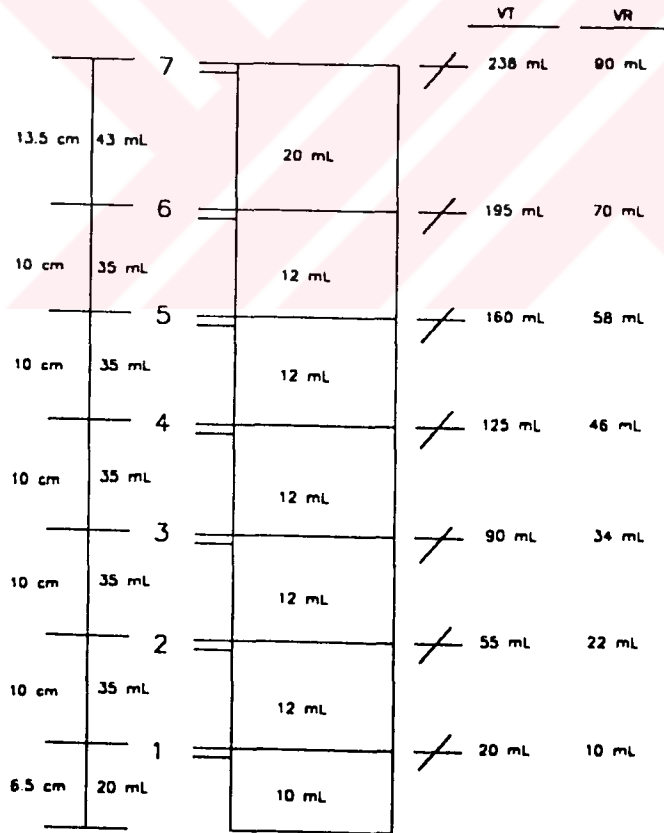
**Şekil 3.2.** Pomza Taşı İle Yapılan Kolon Çalışmasındaki Etkin Çalışma Yüksekliği ve Hacimler

### 3.2.3. Mikroorganizmanın Ca – Alginat Jelde Tutuklanması

*Paracoccus denitrificans* hücrelerin tutuklanması Na-alginate ile steril koşullarda gerçekleştirilmiştir. % 4 (W/V) Na- alginat çözeltisi *P.denitrificans* kültürü ile birebir oranında (1/1, v/v) homojen bir süspansiyon oluşturana kadar karıştırılmış ve oluşturulacak taneciklerin büyüklüğüne göre peristaltik pompa aracılığı ile süspansiyon halindeki mikroorganizmalar 0.2 M CaCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisine damlatılmıştır. Böylece, yaklaşık 3-4 mm çapında, mikroorganizmaların tutuklandığı Ca-alginat boncukları elde edilmiştir. Na-alginat hücre karışımı CaCl<sub>2</sub> çözeltisine damlatıldığında kalsiyum iyonları, sodyum iyonları ile yer değiştirir ve Ca-alginat jeli çöker. CaCl<sub>2</sub> derişiminin artması partiküllerin sert ve bozunmaz bir yapıda oluşmasını sağlamaktadır. Tutuklanmış mikroorganizma içeren Ca-aljinate boncuklarının tam olarak olgunlaşması için en az iki saat süren CaCl<sub>2</sub> çözeltisi içinde bekletilmesi gerekmektedir. Bu esnada, Na ve Ca

iyonlarının yer değiştirmesi sonucu sararan  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinin taze çözelti ile değiştirilmesi iyi sonuçlar vermektedir [25,56,57,65,80,81]. Reaktörde toplam olarak 210 g Ca-alginat boncuğu doldurulmuştur. Boncuklar reaktöre doldurulduktan sonra besi yeri ile reaktör beslenmiş ve nitrat dönüşüm verimi, % 90-95' e ulaşmaya kadar kolon kesikli modda çalıştırılmış, bu değere ulaştıktan sonra sürekli çalışma moduna geçilmiştir.

Reaktörün Ca-alginat ile doldurulmuş kısmının (70 cm) boş iken hacmi 238 mL ( $V_T=238$  mL), yaklaşık 70 cm'lik kolon boyunca Ca-alginat ile doldurulduktan sonra etkin boşluk hacmi toplam 90 mL ( $V_T=90$  mL) olarak belirlenmiştir. Ca-alginat ile yapılan çalışmalarda her bir örnek alma musluğu arası boşluk hacmi, yaklaşık 35 mL olarak ölçülmüş, aktif boşluk hacmi ise, her bir örnek alma muslukları için 12 mL olarak saptanmıştır (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** Ca-alginat ile Yapılan Kolon Çalışmasında Etkin Çalışma Yüksekliği ve Hacimleri

### 3.2.4. Çalışma Koşulları

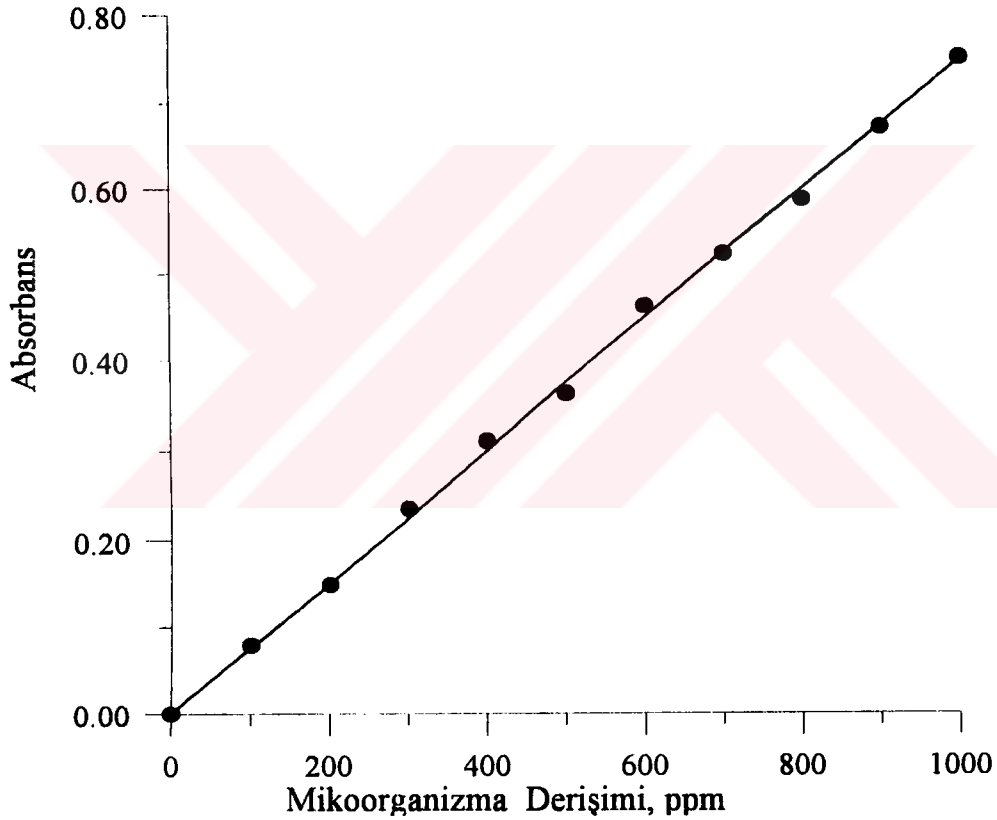
Yapılan çalışmalarda sıcaklık, termostatlı su banyosu ile yaklaşık 30 °C'de, başlangıç pH 'ı 7.00, pomza için besleme çözeltisi debisi 45 mL/h, Ca-alginat için 34.4 mL/h , C/N oranı 3.0 ve nitrat derişimi pomza için 110.75mg/L, Ca-alginat için 132,9 mg/L 'lik çalışma koşullarında sürdürülmüştür. Karbon kaynağı olarak metanol kullanılmıştır.

- i. Besleme çözeltisi debisi incelenirken pomza için 22.5, 34.4, 45, 74, 112.5, mL/h, Ca – alginat için 22.5, 34.4, 45, 73.8 mL/h olarak,
- ii. Besleme çözeltisi nitrat içeriğinin etkisi incelenirken, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) derişimi pomza için, 91.52, 110.75, 135.91, 182.16, 267.22 mg/L, Ca-alginat için, 88.6, 110.75, 132.9, ve 177,2 mg/L olarak,
- iii. C/N oranının etkisi incelenirken, C/N = 1,2,3,4, olarak,
- iv. Farklı karbon kaynaklarının etkisi incelenirken pomza için karbon kaynağı olarak metanol, etanol, asetik asit ve glikoz, Ca -alginat için ise karbon kaynağı olarak metanol kullanılmıştır. Diğer parametreler tüm denemelerde sabit tutulmuştur (çalışma sıcaklığı 30 °C, pH 7.0).
- v. Taşıyıcı madde olarak pomzanın kullanıldığı gerçek atıksuyun denendiği uygulamalarda ise, nitrat derişimlerinin denitrifikasyon verimine etkisinde;  
Atıksu nitrat içeriği olarak 124.28, 159.48, 565.89 ve 197.07 mg/L derişimler kullanılmış, ilk üç denemede C/N oranı 3 olacak şekilde karbon kaynağı olarak metanol ilave edilmiş, dördüncü denemede ise (191.07 mg/L), atıksuyun kendi içsel solunumundan kaynaklanan karbon kaynağının yeterli olup olmamasının irdelenmesi amacıyla, metanol eklenmemiştir. Tüm denemelerde, besleme debisi 45 mL/h, çalışma sıcaklığı 30 °C ve pH'ı yaklaşık 7.0 olarak sabit tutulmuştur.



### 3.2.5. Mikroorganizma Derişiminin Belirlenmesi

Mikroorganizmalar etüvde 30 °C'lik koşullarda üretilmiş ve bulanıklık yöntemiyle mikroorganizma derişimi belirlenmiştir. En uygun dalga boyu seçilen 650 nm'de mikroorganizma içermeyen besin ortamı ile 0 ayarı yapıldıktan sonra reaktör ortamından alınan örnekler, doğrudan ya da uygun oranda seyreltilerek absorbanları okunmuştur. Örneklerin absorbanlarının okunarak hazırlanan çalışma doğrusundan mg/L yaş hücre mikroorganizma miktarı bulunmuştur (Şekil 3.4).

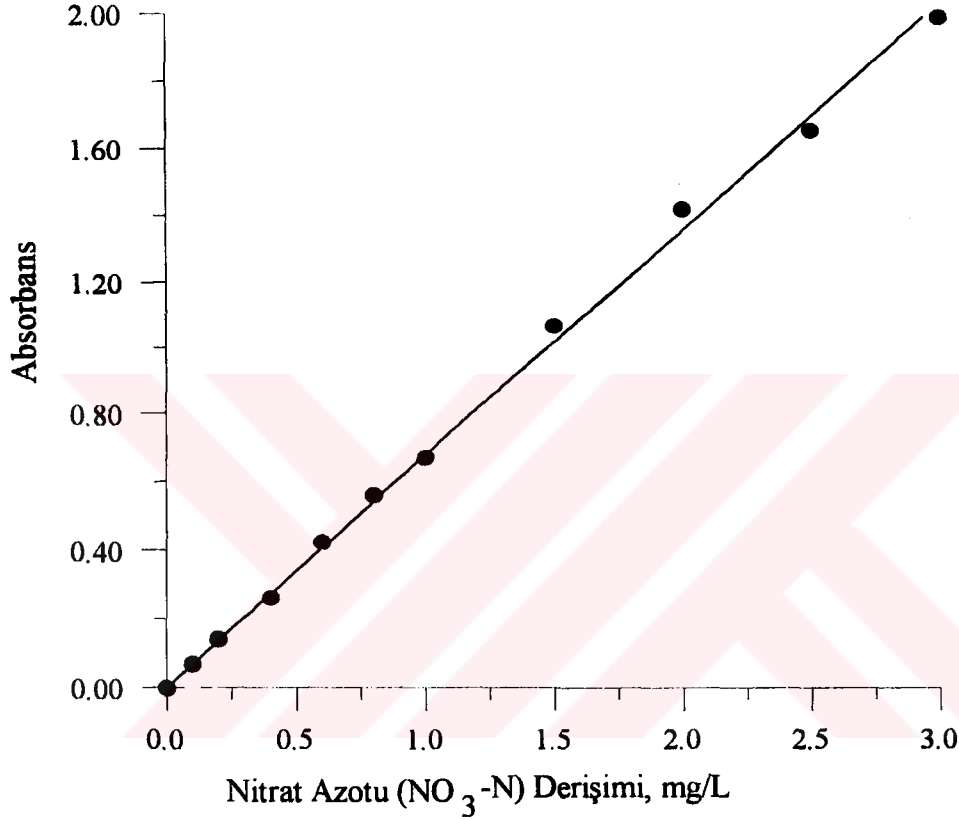


Şekil 3.4. Mikroorganizma Derişimi Çalışma Doğrusu

### 3.2.6. Nitrat ve Nitrit Derişimlerinin Belirlenmesi

Çalışma süresince, nitrat derişimleri ultraviyole spektrofotometrik yöntemiyle (UV-Vis 6105 Jenway marka), nitrit derişimleri ise spektrofotometrik olarak (Pharmacia Biotech – Novaspec II. marka) ölçülmüştür.

Nitrat analizi standart yöntemlere göre 220 nm dalga boyunda 1 M HCl ayıracı kullanılarak ölçülmüştür [82,83]. Kalibrasyon eğrisi yardımı ile nitrat içeren örneklerin 220 nm'de absorpsiyonları okunarak nitrat derişimleri bulunmuştur (Şekil 3.5).

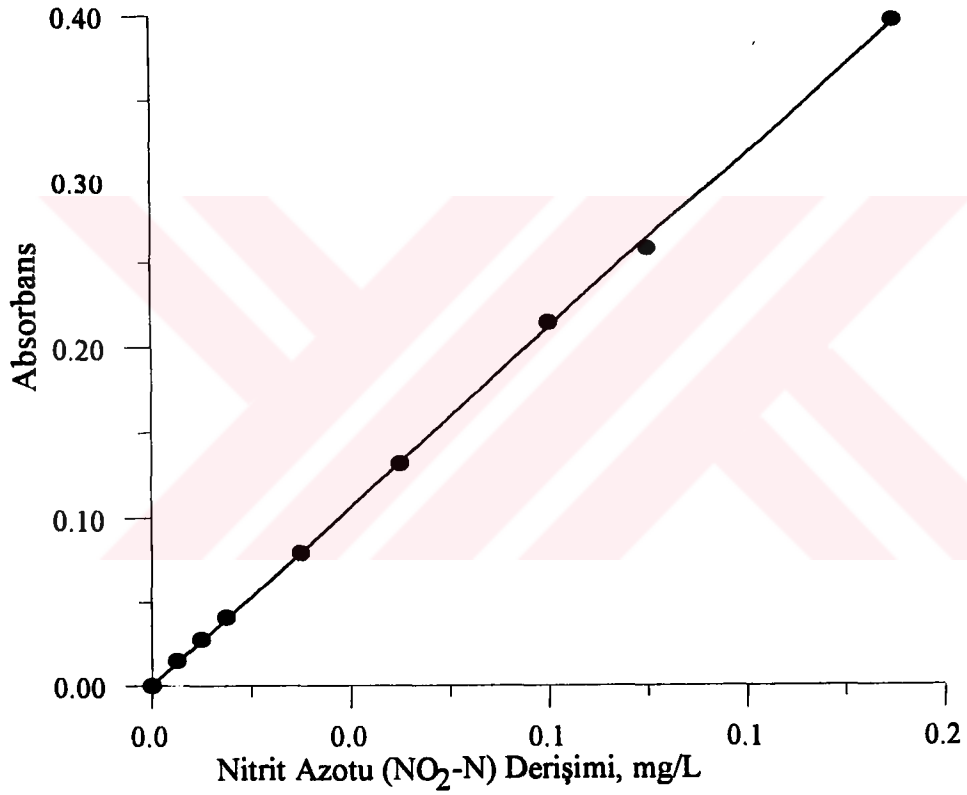


**Şekil 3.5.** Nitrat Kalibrasyon Eğrisi

Bu yöntem, düşük organik madde içerikli az kirlenmiş doğal sular ve içme suyu temin edilen sularda nitrat tayini için uygundur. 220 nm'de spektrofotometrede UV absorpsiyonunun ölçümü, nitratın hızlı bir şekilde tayin edilmesini sağlar. Nitrat kalibrasyon eğrisi 11 mg/L'ye kadar Lambert-Beer kanununa uyar. Örneklerin filtrasyonu, süspansiyon katı maddeleri nedeniyle olan girişimleri ortadan kaldırmak üzere yapılır. 1000 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a kadar karbonat veya hidroksit derişimlerinin neden olabileceği girişimleri engellemek üzere örnek

1 N HCl ile asitlendirilir. Klorürlerin tayin üzerine bir etkisi yoktur. Bu yöntemle minimum tayin edilebilen derişim 40 µg/L nitrat azotudur.

Nitrit derişimi pH 2-2.25 arasında 1- naftil-etilendiamin dihidroklorit ile diazolaştırılmış sülfanilamidin verdiği kırmızımsı pembe azo boyar maddesi rengine dayanılarak kalorimetrik olarak tayin edilmiştir. Nitrit içeren örneklerin hazırlanan standart serilerin 543 nm'de absorbanları okunarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 3.6) [84].



Şekil 3.6. Nitrit Kalibrasyon Eğrisi

### 3.2.7. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Kinetik parametre verilerinin hesaplanmasında aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır [85,86,87].

$$E = 100 [(C_{giriş} - C_{çıkış}) / C_{giriş}] \quad [3.1]$$

E = Nitrat giderim verimi ( % )

$C_{giriş}$  = Reaktör girişindeki başlangıç nitrat derişimi (mg/L)

$C_{çıkış}$  = Reaktör çıkışındaki nitrat derişimi (mg/L)

$$D = Q / V_T \quad [3.2]$$

D = Seyrelme (dilasyon) Hızı ( $h^{-1}$ )

Q = Besleme debisi (mL /h)

$V_T$  = Reaktör sıvısı hacmi (Toplam boşluk hacmi ) (mL)

$$D_r = Q / V_R \quad [3.3]$$

$D_r$  = Gerçek seyrelme hızı ( $h^{-1}$ )

$V_R$  = Ara sıvı hacmi (mL)

$$R = D_r (C_{giriş} - C_{çıkış}) \quad [3.4]$$

R = Nitrat giderme hızı (mg/L.h)

$$P_r = D (C_{giriş} - C_{çıkış}) Y_{P/S} \quad [3.5]$$

$P_r$  = Reaktör verimliliği (mg/L.h)

$Y_{P/S}$  = Substratın ürüne dönüşme katsayısı (2.5,2.6,2.7,2.8,2.9,2.15 no' lu stokiyometrik eşitlikten hesaplanmıştır).

$$\tau = 1 / D_r \quad [3.6]$$

$\tau$  = Reaktördeki alıkonma süresi (h)

$$L = C_{giriş} \cdot D_r \quad [3.7]$$

L = Nitrat yükleme hızını ( mg/L.h) ifade etmektedir.

## 4. VERİLER

Bu çalışmada sabit yataklı kolon reaktöründe farklı matrikste tutuklanmış organik içerikli Ca-alginat ile inorganik kökenli 2-4 mm tane boyutuna sahip pomzanın, hücrelerin bir taş yada yapay bir yüzey üzerinde kendi polimer matrikslerinde bir biyofilm oluşturmaları ilkesinden hareketle, ilk aşamada C/N oranı 3 olacak şekilde dışardan nitrat eklemesi yapılarak hetotrofik bir mikroorganizma olan *Paracoccus denitrificans* türü ile sabit kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu çalışılmıştır. Mikroorganizma pomza partikülleri üzerine adsorblanarak hareketsiz hale getirilmiştir. Süreç boyunca bütün uygulamalarda nitrat giderimi üzerine besleme çözeltisinin debisi, nitrat derişiminin etkisi, C/N oranı ve farklı karbon kaynaklarının etkisi incelenmiştir.

Nitrat ve nitrit derişimi, reaktör verimliliği ve nitrat giderme hızı gibi parametrelerin değerlendirilmesi ile kinetik hesaplamalardan elde edilen veriler, kolon yüksekliğine (örnek alma musluğu numarasına) göre değerlendirilmiştir.

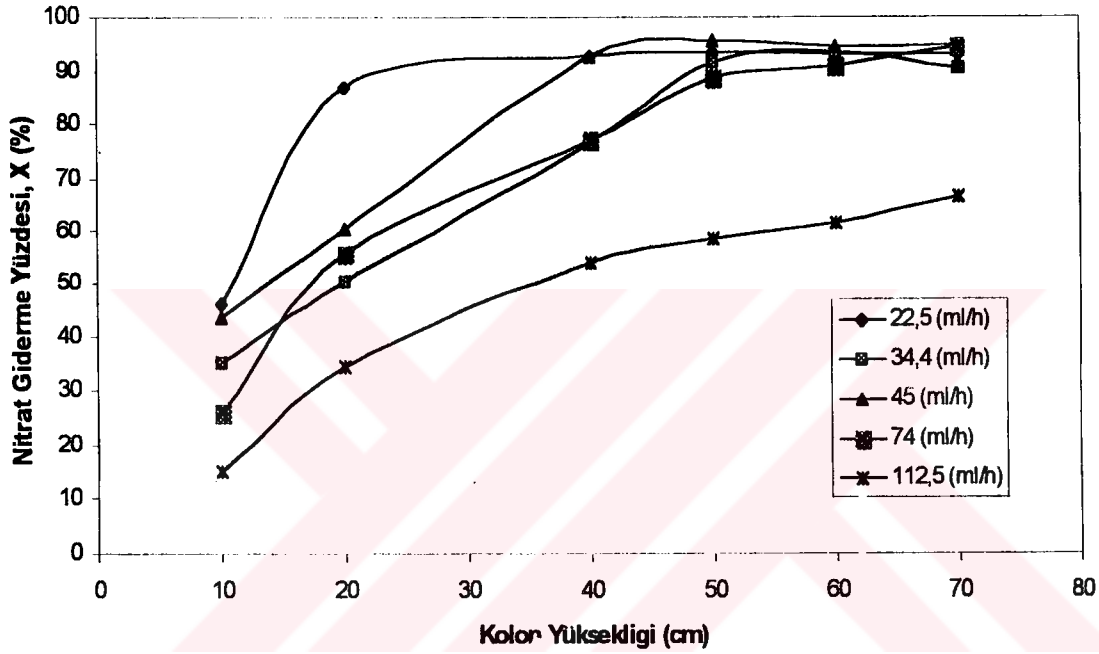
### 4.1. Pomza İle İlgili Denemelerden Elde Edilen Veriler

Sabit Yataklı Kolon Reaktöründe *Paracoccus denitrificans* hücreleriyle gerçekleştirilen denitrifikasyon çalışmalarında, dolgu ortamı olarak pomza'nın kullanıldığı denemelerde besleme çözeltisi debisinin etkisi incelenirken, 22.5, 34.4, 45, 74, 112.5 mL/h olmak üzere 5 farklı debide çalışılmıştır

#### 4.1.1. Besleme Çözeltisi Debinin Etkisi

Pomza partikülleri üzerine immobilize edilmiş *P. denitrificans* hücreleri ile farklı kolon yüksekliklerine göre nitrat giderimine besleme çözeltisinin etkileri Şekil 4.1'de ve Çizelge 4.1'de sunulduğu gibi nitrat giderimi, debi artışına paralel olarak 1. örnek alma musluğundan (10 cm) 7. musluğa (70 cm) kadar bir azalma göstermektedir. En yüksek debi olan 112,5 mL/h denemelerinde 1. muslukta

% 15,26 , 7. muslukta ise % 66,58'lik bir nitrat giderimi gerekleŒmiŒtir. En duŒuk debi olan 22,5 mL/h'te 1. muslukta nitratın % 46,12'si, 7. muslukta ise % 93.28' i giderilmiŒ olup, en iyi giderme verimi ise 45 mL/h' te 7. rnek alma musluğunda % 94.94, aynı debide 1.muslukta ise nitrat giderimi % 43.64 olarak gerekleŒmiŒtir.



Œekil 4.1. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı rneklemelerde Besleme zeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi

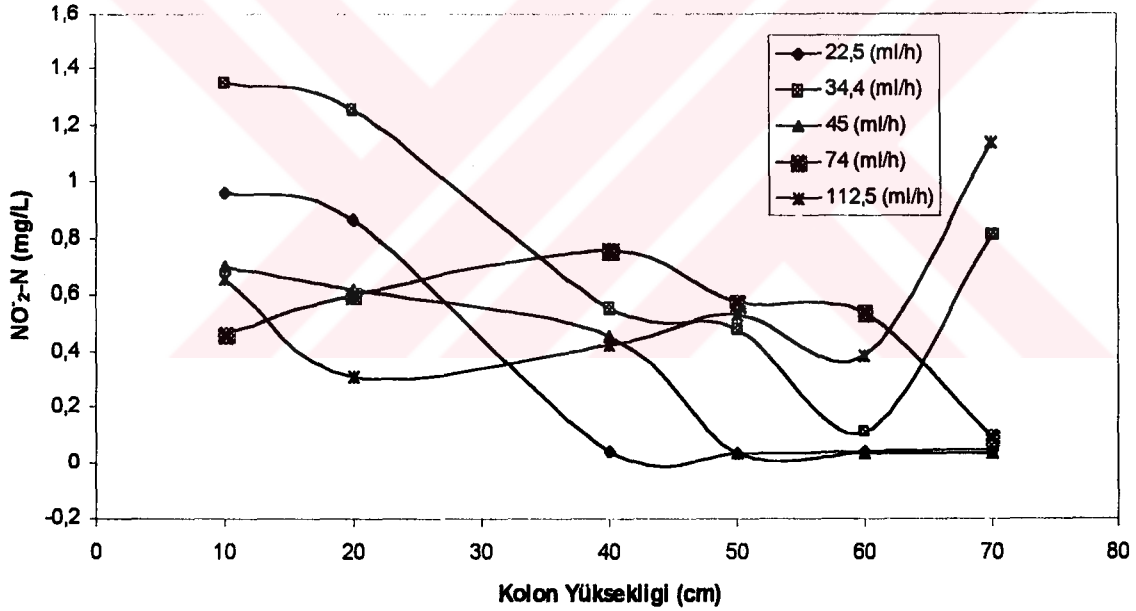
Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 110.75 mg/L  
 C/N : 3  
 pH : 7

**Çizelge 4.1 Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe *Paracoccus Denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Derişimlerde; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Aikonna Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70					60					50								
	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
C (mg/L)	(NO <sub>x</sub> -N)		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		
Q (mL/saat)	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	
Yüze Giderim (%)	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	93.28	90.71	94.94	94.60	66.58	93.07	93.62	94.74	90.85	61.65	93.35	91.61	95.77	88.63	58.58	0.050	0.819	0.034	0.095
COD (mg/L)	255	351	350	358	360	255	351	350	358	360	255	351	350	358	360	255	351	350	358
Beslangıç Derişiml Yüze giderim (%)	45.10	17.38	27.54	41.34	22.22	21.57	17.38	27.54	32.96	8.33	49.02	17.38	36.23	30.17	30.56	0.095	0.145	0.189	0.311
D (1/h)	0.095	0.145	0.189	0.311	0.473	0.115	0.176	0.231	0.379	0.577	0.141	0.215	0.281	0.463	0.703	0.197	0.302	0.395	0.649
R (mg/L.h)	20.35	30.34	41.53	67.99	72.78	25.25	38.78	51.31	80.90	83.50	30.60	45.96	62.78	95.61	96.02	0.328	0.489	0.669	1.097
R (mmol/L.h)	3.740	5.550	7.571	12.414	13.288	4.516	6.953	9.235	14.579	15.010	5.553	8.311	11.355	17.315	17.377	0.060	0.090	0.122	0.200
Pr (mmol/L.h)	5.08	3.31	2.53	1.54	1.01	4.08	2.67	2.04	1.24	0.82	3.38	2.21	1.69	1.03	0.68	304.8	198.6	151.8	92.4
τ (dakika)	4.93	7.55	9.88	16.23	24.68	6.13	9.35	12.23	20.10	30.58	7.40	11.33	14.80	24.35	37.00	21.84	33.45	43.77	71.90
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	17.17	17.17	13.15	7.80	7.80	10.475	13.154	7.795	6.455	5.116	9.135	11.81	9.14	5.12	2.44	0.40	0.43	0.41	0.42
Mikroorganizma Derişiml (mg/L)	0.26	0.28	0.26	0.28	0.28	0.27	0.28	0.28	0.28	0.32	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.26	0.28	0.26	0.28
EC (μs)	0.40	0.43	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41	0.40	0.43	0.41	0.42
TDS (mg/L)	0.26	0.28	0.26	0.28	0.28	0.27	0.28	0.28	0.28	0.32	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.26	0.28	0.26	0.28

Kolon yüksekliği (cm)	40					20					10								
	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
C (mg/L)	(NO <sub>x</sub> -N)		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		(NO <sub>3</sub> )		
Q (mL/saat)	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	110.75	
Yüze Giderim (%)	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	74	112.5	22.5	34.4	45	
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	92.72	76.98	92.65	77.18	53.82	87.04	50.42	60.48	55.83	34.33	46.12	35.06	43.64	25.94	15.26	0.042	0.554	0.455	0.762
COD (mg/L)	255	351	350	358	360	255	351	350	358	360	255	351	350	358	360	255	351	350	358
Beslangıç Derişiml Yüze giderim (%)	49.02	57.26	28.70	35.76	16.66	41.18	51.57	18.84	18.99	16.16	21.57	23.08	39.13	27.34	8.33	0.180	0.275	0.360	0.592
D (1/h)	0.375	0.573	0.750	1.233	1.875	0.804	1.229	1.607	2.643	4.018	1.875	2.866	3.750	6.166	9.375	0.375	0.573	0.750	1.233
R (mg/L.h)	38.51	48.85	76.96	105.39	111.76	77.50	68.63	107.64	163.42	152.77	95.77	111.29	181.241	177.14	158.44	38.51	48.85	76.96	105.39
R (mmol/L.h)	0.621	0.788	1.241	1.699	1.803	1.250	1.107	1.736	2.636	2.464	1.545	1.795	2.923	2.857	2.555	0.621	0.788	1.241	1.699
Pr (mg/L.h)	7.042	8.933	14.074	19.279	20.439	15.021	13.297	20.875	31.709	29.638	21.893	25.45	41.432	40.499	36.220	7.042	8.933	14.074	19.279
Pr (mmol/L.h)	0.114	0.114	0.227	0.311	0.330	0.242	0.214	0.337	0.511	0.478	0.353	0.410	0.668	0.653	0.584	0.114	0.114	0.227	0.311
τ (h)	2.66	1.75	1.33	0.81	0.53	1.24	0.81	0.62	0.38	0.25	0.53	0.35	0.26	0.16	0.11	2.66	1.75	1.33	0.81
τ (dakika)	159.6	105.0	79.8	48.6	31.8	74.4	48.6	37.2	22.68	15.00	31.8	21.0	15.6	9.6	6.6	159.6	105.0	79.8	48.6
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	9.38	14.33	18.75	30.83	46.88	20.10	30.73	40.18	66.08	100.45	46.88	71.65	93.75	154.15	234.38	9.38	14.33	18.75	30.83
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	41.55	63.48	83.06	136.58	207.68	89.04	136.13	177.99	292.73	444.99	207.68	317.41	415.31	682.88	1038.30	41.55	63.48	83.06	136.58
Mikroorganizma Derişiml (mg/L)	10.48	13.15	5.16	2.44	5.12	6.46	7.80	3.78	3.78	1.10	2.44	2.44	3.78	5.12	0.99	10.48	13.15	5.16	2.44
EC (μs)	0.43	0.42	0.40	0.41	0.43	0.44	0.42	0.42	0.41	0.43	0.45	0.65	0.45	0.41	0.49	0.43	0.42	0.40	0.41
TDS (mg/L)	0.28	0.28	0.26	0.28	0.28	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.26	0.28

Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.2’de besleme çözeltisi debisinin nitrit derişimine etkisi verilmiştir. Tüm denemeler için genellikle nitrit derişimi yüksek olmakla birlikte, çıkış örnek alma musluğuna doğru aşamalı olarak azalma göstermiştir. Nitrit birikimi bütün musluklarda gözlenmesine rağmen 4,5,6 ve 7. musluklarda 22,5 ve 45 mL/h besleme debilerinde, hemen hemen diğer musluklardan daha az birikime sahip olmuştur. En yüksek birikim 34,4 ve 112.5 mL/h besleme debisinde 7. çıkış (70 cm) musluğunda sırasıyla 0.819 mg/L ve 1,141 mg/L  $\text{NO}_2\text{-N}$  olarak ölçülmüş ve örnek alma musluklardaki nitrat giderim yüzdesiyle bir paralellik göstermiştir. En yüksek nitrat gideriminin sağlandığı (% 94,94) besleme debisinde (45mL/h) nitrit derişimi 1. muslukta 0,702 mg/L, 7. muslukta ise 0,034 mg/L olarak azalma göstermektedir.



Şekil 4.2. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

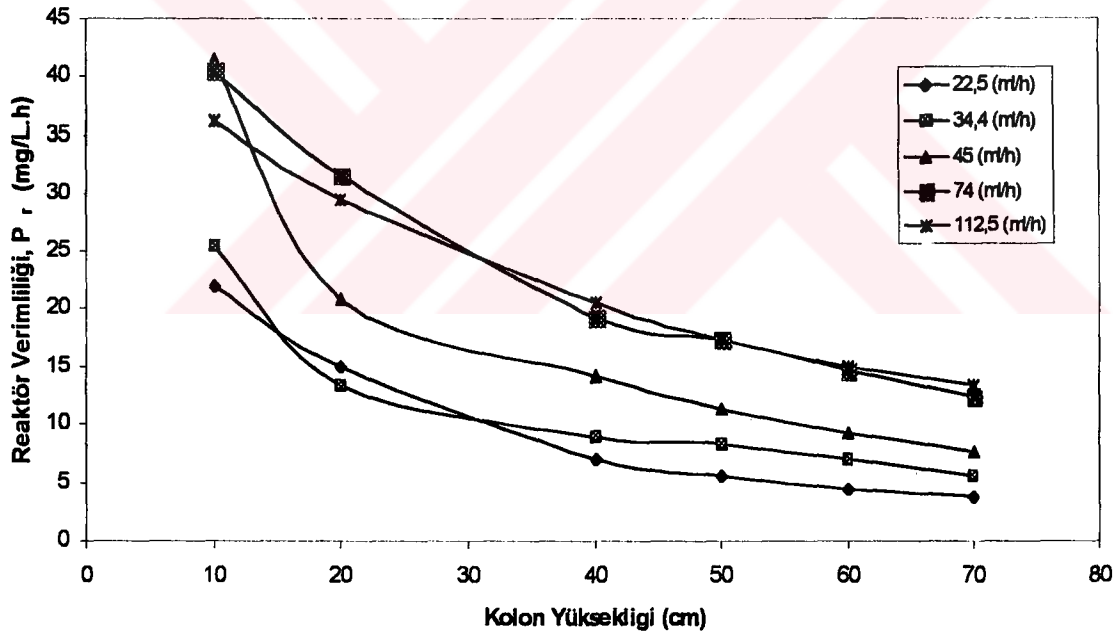
Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 110.75 mg/L  
 C/N : 3  
 pH : 7

Dolgu ortamı olarak pomzanın kullanıldığı örneklemelerde, besleme çözeltisi debilerinin reaktör verimliliğine etkisi Şekil 4.3’de ve Çizelge 4.1’de sunulduğu gibi besleme çözeltisi debisinin kolon yüksekliği boyunca reaktör



verimliliğine etkisi incelendiğinde, besleme çözeltisi debisinin artışına paralel olarak kolon yüksekliğince reaktör verimliliği azalmaktadır. Reaktördeki substrat derişimi reaktöre gönderilen substrat çözeltisi ile artarken hücre büyümesi için tüketilen substrat sebebiyle azalmaktadır.

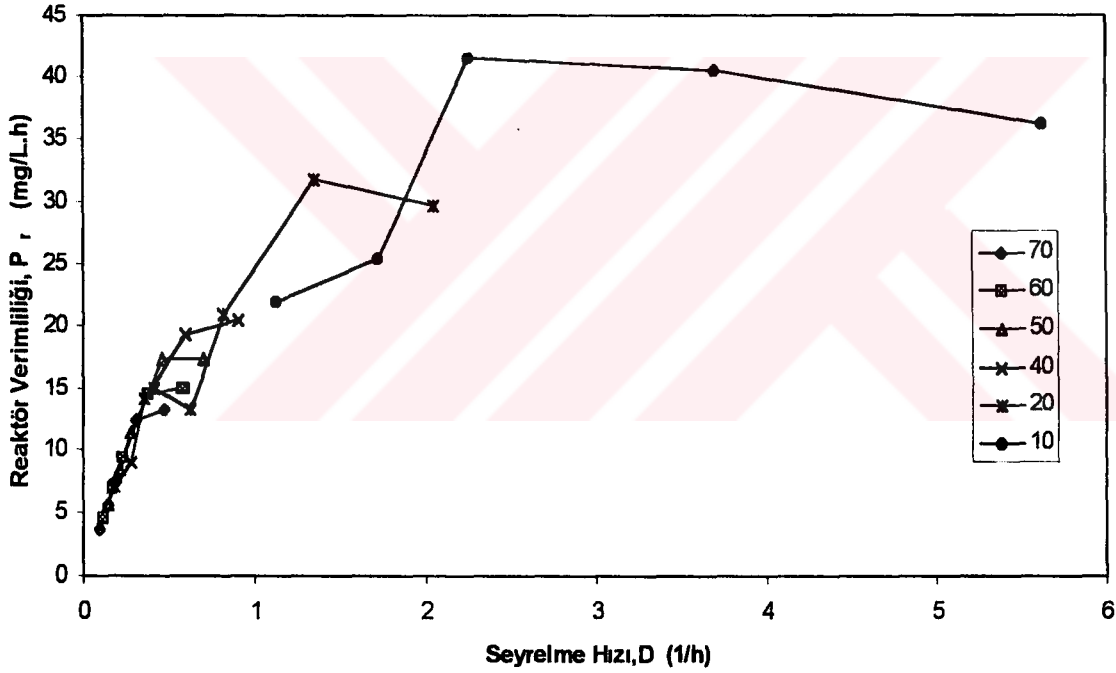
Farklı seyrelme hızlarının reaktör verimliliğine etkisi Şekil 4.4'de ve Çizelge 4.1'de sunulduğu üzere kolon yüksekliği arttıkça seyrelme hızı ve reaktör verimliliği azalmaktadır. 1. muslukta reaktör verimliliği 74 mL/h yüksek besleme debisinde 40,50 mg/L.h iken 7 nolu çıkış örnekleme musluğunda 12,41 mg/L.h olarak bir düşüş göstermiştir. En yüksek reaktör verimliliği 1. muslukta 45 mL/h uygulamasında 41,43 mg/L.h, 7. muslukta ise 13,29 mg/L.h ile 112,5 ml/h uygulamasından elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisi - Reaktör Verimliliği Arasındaki İlişki

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 110.75 mg/L  
 C/N : 3  
 pH : 7

Birim zamana düşen nitrat derişimi göz önüne alınarak en iyi verimin alındığı debi 45 mL/h'te, en uygun reaktör verimliliği 1. muslukta 41,43, 5. muslukta 11,36 ve 7. muslukta ise 7.57 mg/L.h olarak bulunmuştur. Seyrelme hızının, reaktör içindeki sıvı ortamın bir saat içinde yer değiştirdiği oranı olarak kabul edersek daha önce yapılan çalışmalarda, çok yüksek debi uygulamalarının nitrat veriminde düşüşlere yol açtığı belirlenmiştir. Dolayısıyla sabit kolon reaktörlerinde ve sürekli sistemlerde biyokütle değişimi, mikroorganizmaların çoğalması ile artarken, biyofilmden dışarı alınan biyokütlenin fazla olması durumunda ürün engellemesinden dolayı giderme veriminde azalmaya neden olabileceği ortaya konulmuştur [14,87].



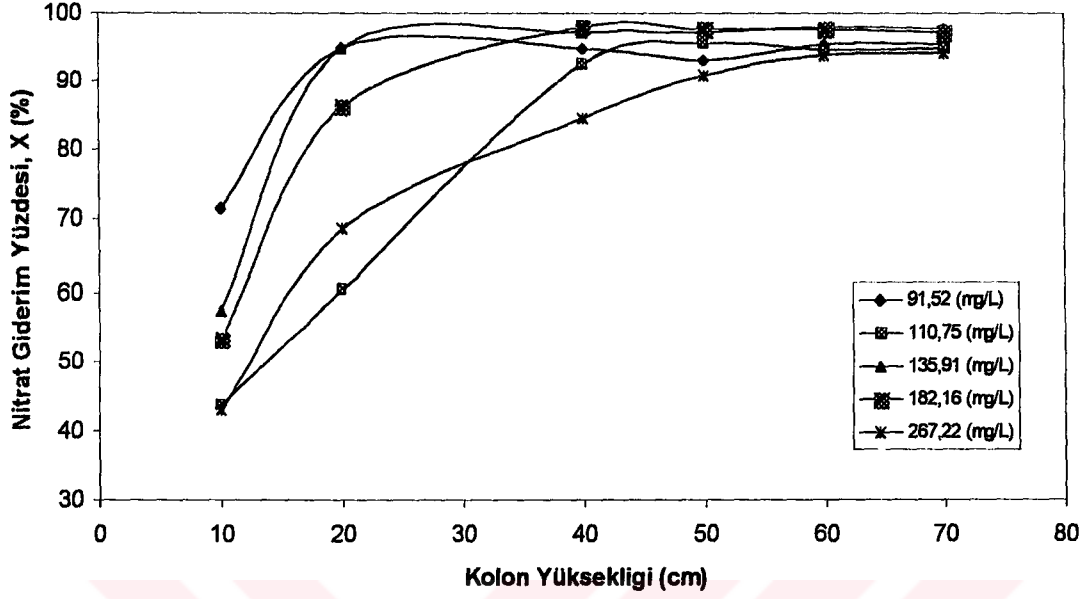
Şekil 4.4. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelelerde Değişken Besleme Debilerinde Farklı Seyrelme Hızlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 NO<sub>3</sub> : 110.75 mg/L  
 C/N : 3  
 pH : 7

Sürekli kültürlerde substrat çözeltisi sabit bir debi ile (Q) reaktöre verilirken ve reaktördeki sıvı hacminin değişmemesi için reaktör sıvısı aynı debi (Q) ile dışarı alınmaktadır. Sabit kolon reaktöründe *Paracoccus denitrificans*, pomza partikülleri üzerine tutunduktan sonra sistem belirli bir zaman kesikli moda çalıştırılmış verim % 90-95'e ulaştığında sürekli moda geçilmiştir. Dolayısıyla biyokütle veya ürüne dönüşüm oranı reaktörde alıkonma süreci ile orantılı olduğundan, seyrelme hızı küçüldükçe dönüşüm oranı yükselecektir. Ancak verimlilikte önemli olan dönüşüm oranından çok birim zamanda oluşan biyokütle veya ürün miktarıdır. Seyrelme hızı çok küçükken reaktör verimliliği en yüksek değeri almaktadır.

#### 4.1.2. Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Etkisi

Dolgu ortamı olarak pomzanın kullanıldığı örneklemelerde, değişken derişimlerdeki besleme çözeltisi nitrat derişimlerinin denitrifikasyon verimine etkisi incelenirken, başlangıç nitrat derişimi sırasıyla 91.52, 110.75, 135.91, 182.16 ve 267.22 mg/L alınmıştır. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2'de başlangıç nitrat derişimlerinin nitrat giderme verimine etkisi verilmiştir. Denemelerde 267 mg/L nitrat derişimlerine kadar bile yüksek nitrat giderme verimlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.5'de kolon yüksekliği arttıkça nitrat giderime veriminin artışında yüksekliğe bağlı olarak bir paralellik görülmektedir. En yüksek giderim, (en uygun debide 45mL/h'te) 135,91 mg/L' de 7. muslukta %97,69 olurken, aynı muslukta en düşük değer % 94,14 ile 267,22 mg/L' de sağlanmıştır. Dolayısıyla bütün farklı derişim uygulamalarında 4. musluktan 7. musluğa kadar ideal bir giderme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Denitrifikasyon Verimliliğine Etkisi

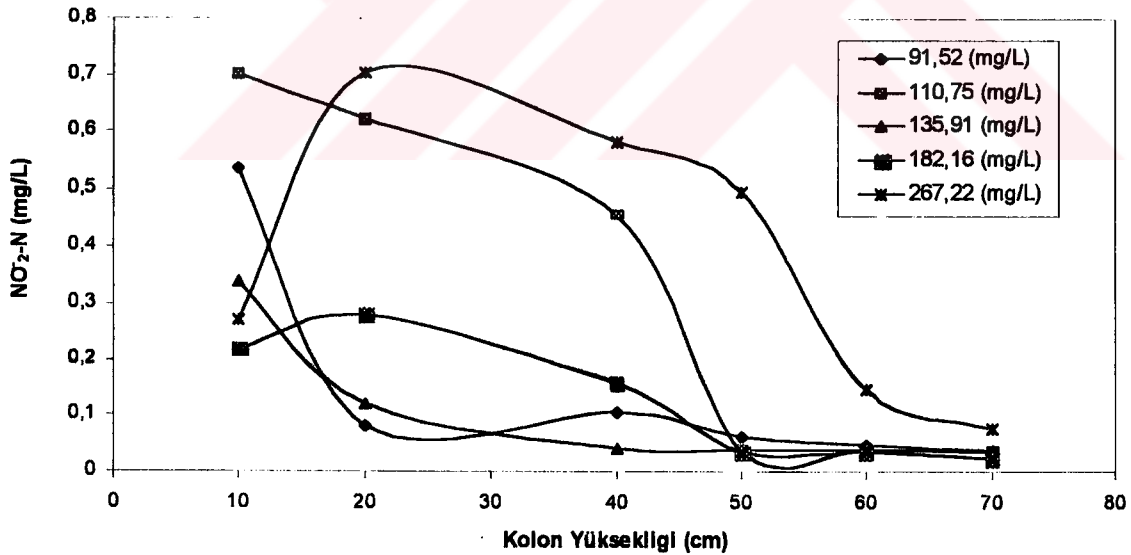
Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

**Çizelge 4.2. Pomba İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe *Paracoccus Denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Debide, Farklı Değişimlerde; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonna Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70					60					50				
	20.66	25	30.68	41.12	60.32	20.66	25	30.68	41.12	60.32	20.66	25	30.68	41.12	60.32
C (mg/L)	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22
Q (mL/saat)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Yüzde Giderim (%)	95.31	94.94	97.69	97.26	94.14	95.31	94.74	97.91	97.60	93.91	93.12	95.77	97.12	97.81	90.77
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.038	0.034	0.038	0.023	0.076	0.046	0.038	0.038	0.034	0.144	0.061	0.038	0.038	0.034	0.497
COD (mg/L)	270	350	450	540	660	270	350	450	540	660	270	350	450	540	660
Baslangıç Derişim (mg/L)	44.44	28.57	40.00	20.37	12.12	25.93	28.57	44.44	31.48	9.10	51.85	37.14	37.77	37.03	24.24
Yüzde giderim (%)	0.189	0.189	0.189	0.189	0.189	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
D (1/h)	0.395	0.395	0.395	0.395	0.395	0.489	0.489	0.489	0.489	0.489	0.592	0.592	0.592	0.592	0.592
Dr (1/h)	34.45	41.53	52.44	69.98	99.37	42.65	51.31	65.07	86.94	122.71	50.45	62.79	78.14	105.48	143.59
R (mg/L-h)	0.555	0.669	0.846	1.129	1.603	0.688	0.828	1.050	1.402	1.979	0.814	1.013	1.260	1.701	2.316
R (mmol/L-h)	6.281	7.571	9.561	12.758	18.115	7.677	9.235	11.712	15.647	22.086	9.124	11.355	14.132	19.075	25.968
Pr (mmol/L-h)	0.101	0.122	0.154	0.206	0.292	0.124	0.149	0.189	0.252	0.356	0.147	0.183	0.228	0.308	0.419
T (h)	2.53	2.53	2.53	2.53	2.53	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
T (dakika)	151.8	151.8	151.8	151.8	151.8	122.4	122.4	122.4	122.4	122.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L-h)	8.16	9.88	12.12	16.24	23.83	10.103	12.23	15.00	20.11	29.50	12.23	14.80	18.16	24.34	35.71
L NO <sub>3</sub> (mg/L-h)	36.15	43.75	53.69	71.94	105.57	44.76	54.18	66.45	89.09	130.69	54.18	65.56	80.45	107.83	158.20
Mikroorganizma Derişim (mg/L)	3.78	13.16	7.80	5.12	0.77	11.82	7.80	9.14	1.10	1.12	18.51	9.14	6.46	1.10	2.44
EC (µs)	0.39	0.40	0.57	0.66	0.80	0.39	0.41	0.58	0.68	0.83	0.39	0.43	0.56	0.67	0.82
TDS (mg/L)	0.26	0.26	0.38	0.44	0.52	0.26	0.27	0.38	0.45	0.56	0.26	0.28	0.36	0.45	0.55

Kolon yüksekliği (cm)	40					20					10				
	20.66	25	30.68	41.12	60.32	20.66	25	30.68	41.12	60.32	20.66	25	30.68	41.12	60.32
C (mg/L)	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22	91.52	110.75	135.91	182.16	267.22
Q (mL/saat)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Yüzde Giderim (%)	95.05	92.65	97.12	97.85	84.53	94.88	60.48	95.03	86.26	68.73	71.65	43.64	57.28	53.21	42.98
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.103	0.455	0.042	0.156	0.584	0.080	0.622	0.118	0.281	0.705	0.536	0.702	0.338	0.220	0.273
COD (mg/L)	270	350	450	540	660	270	350	450	540	660	270	350	450	540	660
Baslangıç Derişim (mg/L)	51.85	31.43	44.44	38.89	24.24	51.85	20.00	48.88	37.04	16.66	48.15	40.00	40.00	22.22	13.64
Yüzde giderim (%)	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.818	0.818	0.818	0.818	0.818	2.250	2.250	2.250	2.250	2.250
D (1/h)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	1.607	1.607	1.607	1.607	1.607	3.750	3.750	3.750	3.750	3.750
Dr (1/h)	65.24	76.96	98.99	133.68	169.40	139.54	107.64	207.55	252.51	295.12	245.90	181.241	291.93	363.48	430.66
R (mg/L-h)	1.052	1.241	1.597	2.156	2.732	2.251	1.736	3.348	4.073	4.760	3.966	2.923	4.709	5.863	6.946
R (mmol/L-h)	11.932	14.074	18.105	24.448	30.980	27.063	20.875	40.252	48.971	57.235	56.213	41.432	66.736	83.091	94.449
Pr (mmol/L-h)	0.192	0.227	0.292	0.394	0.500	0.436	0.337	0.649	0.790	0.923	0.907	0.668	1.076	1.340	1.523
T (h)	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
T (dakika)	79.8	79.8	79.8	79.8	79.8	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
L (NO <sub>2</sub> -N mg/L-h)	15.50	18.75	23.01	30.84	45.24	33.20	40.18	49.30	66.08	96.93	77.48	93.75	115.05	154.20	226.20
L (NO <sub>3</sub> mg/L-h)	68.67	83.06	101.93	136.62	200.41	147.08	178.00	218.40	292.73	429.40	343.24	415.31	509.67	683.11	1002.07
Mikroorganizma Derişim (mg/L)	10.48	5.12	2.44	2.44	5.12	18.51	3.78	2.44	2.44	1.10	6.46	3.78	1.03	5.12	2.44
EC (µs)	0.39	0.43	0.56	0.68	0.83	0.39	0.44	0.57	0.66	0.83	0.39	0.45	0.59	0.70	0.85
TDS (mg/L)	0.26	0.28	0.37	0.44	0.56	0.26	0.29	0.38	0.44	0.56	0.26	0.30	0.39	0.46	0.56

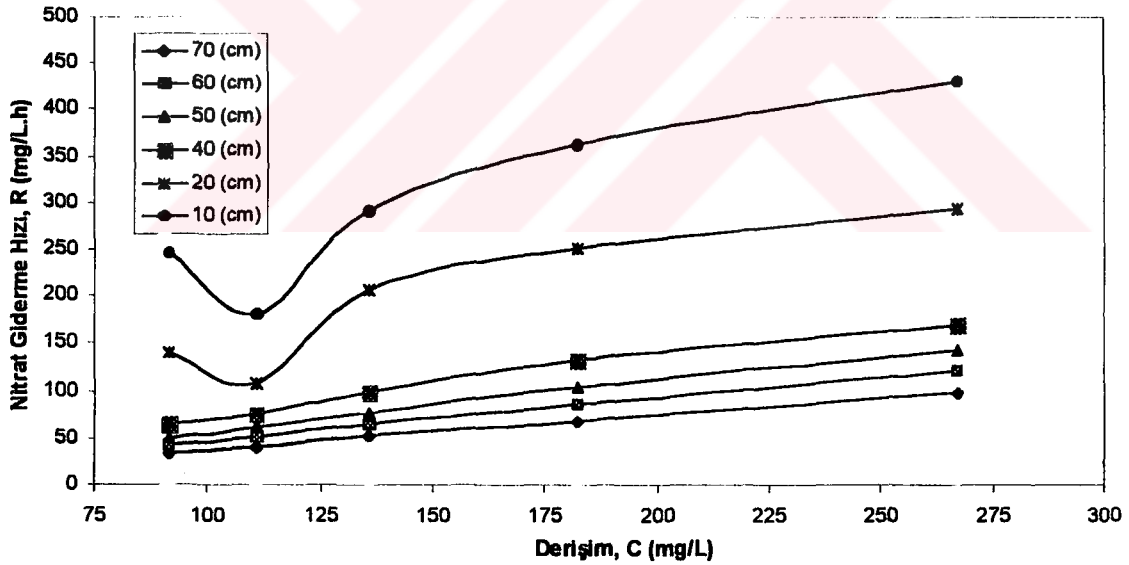
Değişik derişimler deki nitratın, nitrit derişimine etkisi ise Şekil 4.6'da ve Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Biyofilm reaktörlerinin şok yüklemelere karşı oldukça avantajlı olduğu düşünülse de, yüksek nitrat yüklemelerinde nitrit indirgenmesinin son basamaklara kadar tam anlamıyla yürütülemediği, tam denitrifikasyon olayının gerçekleşmediği ve sonuçta nitrit birikimlerine yol açtığıdır. Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi 182,16 mg/L başlangıç nitrat derişimine kadar nitrit birikiminin yaklaşık kolon yüksekliğine bağlı olarak 4. musluğa kadar aşamalı olarak azaldığı, 4. musluktan 7. musluğa kadar sifıra yakın değerlerde bir birikimin olduğu gözlenmiştir. Başlangıçta yüksek olan nitrit derişimleri bütün farklı derişim uygulamaları sonucunda azalmış ve sonunda 0,023-0,076 değerleri arasında bir düzeyde kalmıştır. En yüksek giderimin olduğu 135,91 mg/L nitrat derişiminde 1. muslukta nitrat birikimi 0,338 mg/L iken, 7. muslukta 0,038 mg/L olarak ölçülmüştür. Diğer derişimler de ise 91,52 mg/L için 0,536-0,103 mg/L, 110,75 mg/L için 0,702-0,034 mg/L, 182,16 mg/L için 0,220-0,023 mg/L, 267,22 mg/L için 0,273-0,076 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N aralığında bulunmuştur.



Şekil 4.6. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemlerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

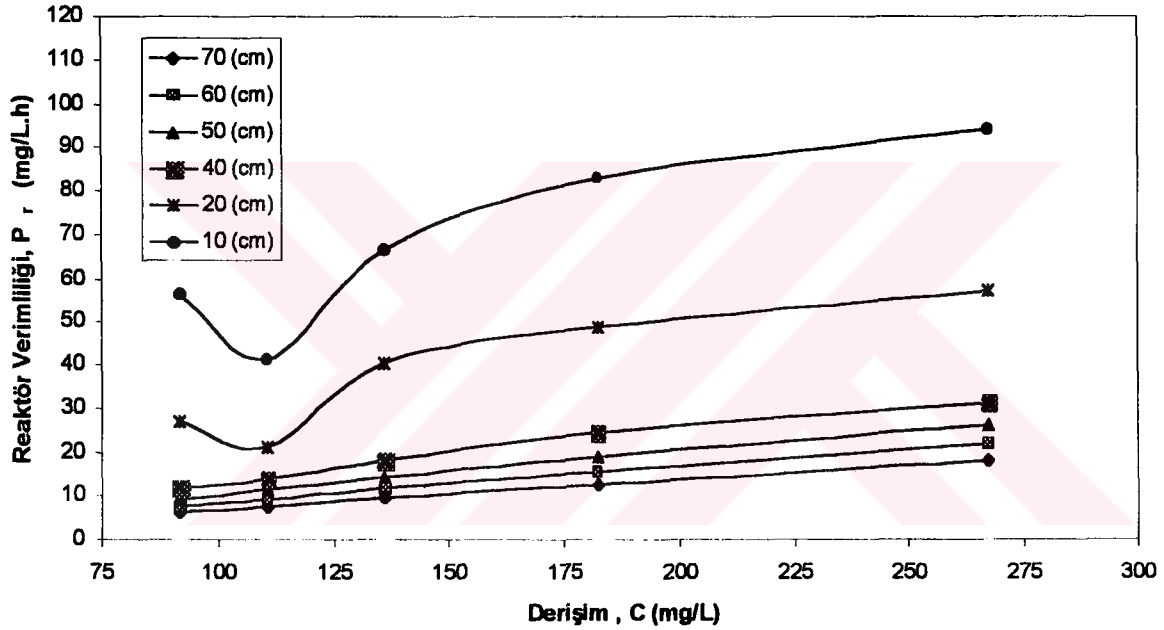
Şekil 4.7 ve Çizelge 4.2'de değişik derişimlerdeki besleme çözeltisi nitrat içeriğinin kolon yüksekliği boyunca nitrat giderme hızına etkisi verilmiştir. Bütün derişimler de nitrat giderme hızında bir artış söz konusudur. 1. muslukta 110,75 mg/L başlangıç nitrat derişiminde nitrat giderme hızı diğer musluklara göre bir düşüş eğilimi gösterirken 4,5,6 ve 7. musluklara doğru kolon yüksekliği boyunca bir azalma izlenmektedir. En yüksek denitrifikasyon veriminin sağlandığı 135,91 mg/L başlangıç nitrat derişiminde ise nitrat giderme hızı 1. muslukta 291,93 mg/L.h iken, 7. muslukta 52,44 mg/L.h olarak gözlenmiştir. En yüksek nitrat giderme hızı, 1. muslukta 430,66 mg/L.h ile 267,22 mg/L'lik başlangıç nitrat derişimi uygulamasından, 7. muslukta ise aynı derişimde en yüksek nitrat giderme hızı 99,37 mg/L.h değerinde elde edilmiştir. Sonuç olarak başlangıç nitrat derişimi arttıkça yüzde nitrat giderim verimine bağlı olarak nitrat giderme hızı da artmaktadır.



Şekil 4.7. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemlerde Değişken Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Hızına Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2'de başlangıç nitrat derişimlerinin, kolon yüksekliğine göre reaktör verimliliği üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Reaktör verimliliği kolon yüksekliği arttıkça azalma göstermiştir. Aynı zamanda başlangıç nitrat derişimine bağı olarak kolon yüksekliği boyunca 1. muslukta en yüksek reaktör verimliliği (267,22 mg/L başlangıç nitrat derişiminde) 94,45 mg/L.h, 7. muslukta ise 18,12 mg/L.h olarak elde edilmiştir. 1. muslukta en düşük reaktör verimliliği ise 110,75 mg/L başlangıç nitrat derişiminde 41,43 mg/L.h ile, 7. muslukta ise 91,52 mg/L uygulamasında 6.28 mg/L.h olarak elde edilmiştir.



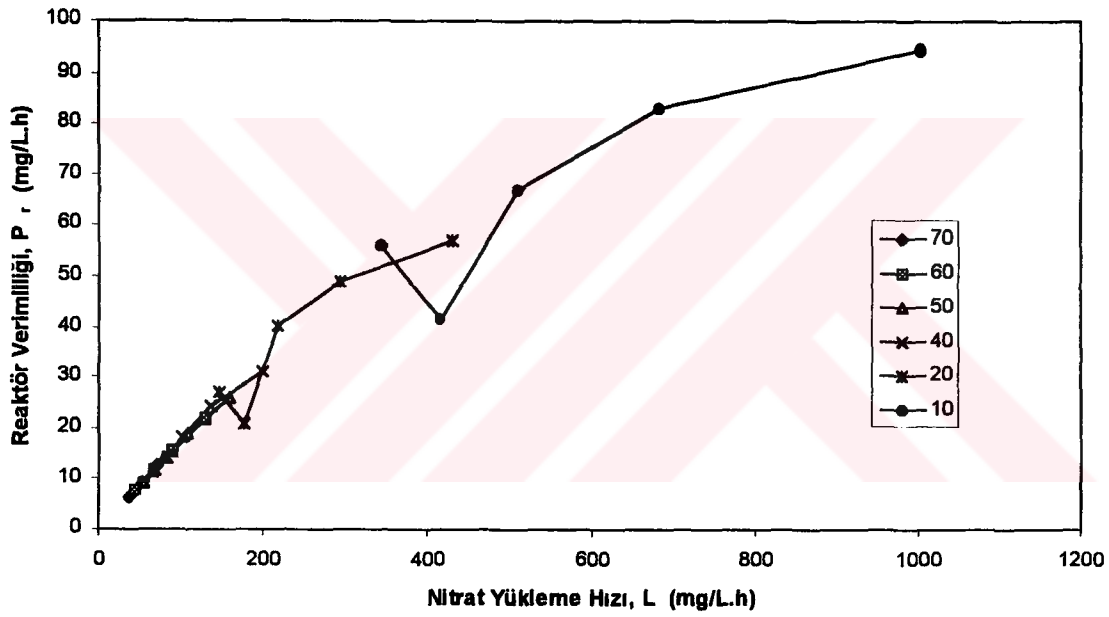
Şekil 4.8. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklere Sabit Debide Değişken Derişimlerde Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Nitrat yükleme hızının reaktör verimliliğine etkisi Şekil 4.9 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Kinetik hesaplamalar sonucunda en iyi nitrat giderme veriminin elde edildiği 135,91 mg/L nitrat derişimine karşılık çıkışta reaktör verimliliğinin 53,69 mg/L.h'lik yükleme hızında, 9,56 mg/L.h olarak, 1. muslukta ise 509,67 mg/L.h yükleme hızına karşılık 66,74 mg/L.h'te



gerçekleştiği görülmüştür. En yüksek reaktör verimliliğinin (267,22 mg/L uygulamasında) çıkışta 18,12 mg/L.h olarak 105,57 mg/L.h'lik yükleme hızında olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere yükleme hızı arttıkça reaktör verimliliği artmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda yüksek nitrat derişimlerinde, kolon yüksekliği boyunca belli bir nitrat yükleme hızından sonra reaktör verimliliğinin de önemli oranda azalma gösterdiğiğir. Dolayısıyla hücre metabolizması için daha fazla besin maddesi oluştuğunda (verildiğinde) belirli bir derişimden sonra yüksek nitrat derişimleri için tüketilen madde miktarı sabit kalacağından verimde de azalma gözlenecektir.



Şekil 4.9. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklere Sabit Debide Değişken Derişimlere Bağlı Olarak Nitrat Yükleme Hızının Kolon Yüksekliği Boyunca Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

#### 4.1.3. C/N Oranlarının Etkisi

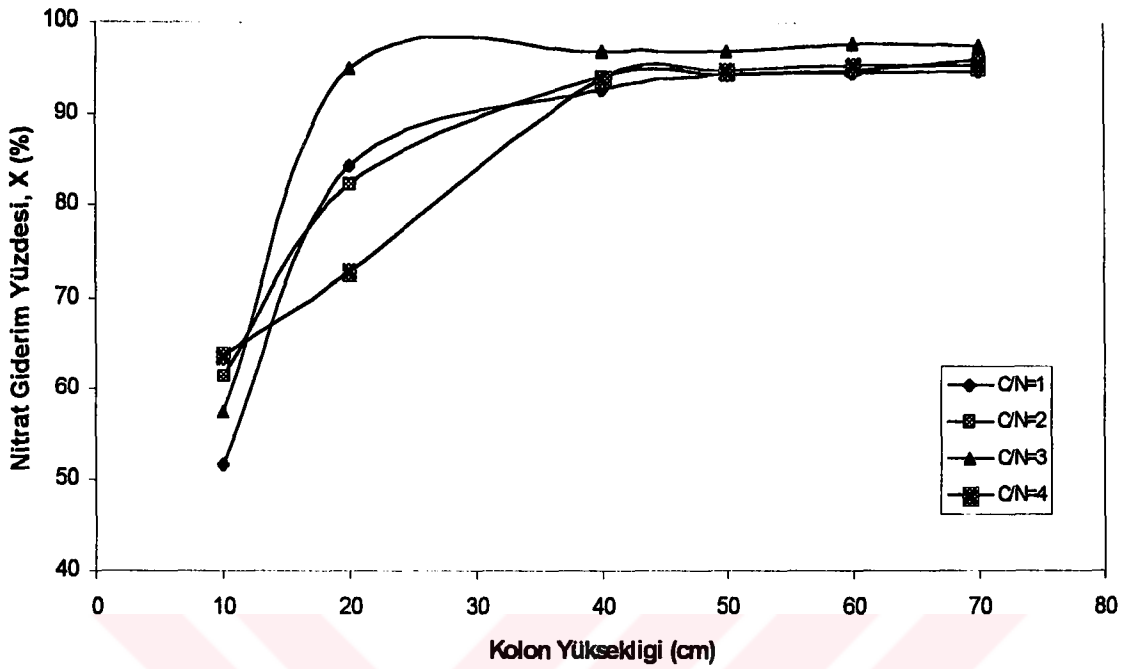
Yapılan araştırmada farklı C/N oranlarının nitrat giderme verimine etkisi incelenirken 4 farklı C/N oranına (1,2,3,4) göre çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan ortamlarda bütün denemeler için azot kaynağı olarak KNO<sub>3</sub> kullanılmış ve başlangıç nitrat miktarı yaklaşık 135,91 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Karbon kaynaklarının miktarları, molekül ağırlıklarından (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 46,07 g/mol, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O = 198,17 g/mol, CH<sub>3</sub>OH = 32 g/mol ) istenilen C/N oranını sağlayacak şekilde formüllerinden hesaplanmak suretiyle belirlenmiştir.

şekil 4.10 ve izelge 4.3'de farklı C/N oranlarının, nitrat giderme verimine etkisi irdelenmiş ve nitrat giderme verimlerinin C/N oranının artışına paralel olarak artış gösterdiği ortaya konulmuştur. Reaktör çıkışında en yüksek nitrat giderme verimi % 97,69 ile C/N=3 uygulamasından, en düşük nitrat giderme verimi ise % 94,92 ile C/N=1 uygulamasından elde edilmiştir. şekil 4.10'da görüleceği üzere nitrat giderme yüzdesi kolon ykseklieğine bağlı olarak 1. musluktan 4. musluğa kadar bütün denemeler için bir artış gösterirken, 4. musluktan çıkış musluğuna (7. musluk ) kadar hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür.

**Çizelge 4.3. Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe *Paracoccus Denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Debide, Farklı Derişimlerde, Farklı C/N Oranları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70				60				50			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
C/N	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68
C (mg/L)	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91
Q (mL/saat)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Yüze Giderim (%)	94.92	96.28	97.69	95.63	94.80	94.95	97.91	95.55	94.40	94.54	97.12	95.01
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.046	0.053	0.038	0.046	0.065	0.065	0.038	0.061	0.057	0.057	0.038	0.251
COD	105	275	450	560	105	275	450	560	105	275	450	560
(mg/L)	52.38	20.00	40.00	25.00	52.38	27.27	37.77	21.43	52.39	30.91	37.77	25.00
D (1/h)	0.189	0.189	0.189	0.189	0.231	0.231	0.231	0.231	0.281	0.281	0.281	0.281
Dr (1/h)	0.395	0.395	0.395	0.395	0.489	0.489	0.489	0.489	0.592	0.592	0.592	0.592
R (mg/L.h)	50.96	51.69	52.44	51.34	63.00	63.10	65.07	63.50	75.95	76.07	78.14	76.44
R (mmol/L.h)	0.822	0.833	0.846	0.828	1.016	1.018	1.050	1.024	1.225	1.227	1.260	1.233
Pr (mg/L.h)	9.290	9.423	9.561	9.359	11.340	11.358	11.712	11.429	13.736	13.756	14.132	13.825
Pr (mmol/L.h)	0.150	0.152	0.154	0.151	0.183	0.183	0.189	0.184	0.222	0.222	0.228	0.223
$\tau$ (h)	2.53	2.53	2.53	2.53	2.04	2.04	2.04	2.04	1.69	1.69	1.69	1.69
$\tau$ (dakika)	151.8	151.8	151.8	151.8	122.4	122.4	122.4	122.4	101.4	101.4	101.4	101.4
L NO <sub>3</sub> -N (mg/L.h)	12.12	12.12	12.12	12.12	15.00	15.00	15.00	15.00	18.16	18.16	18.16	18.16
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	53.69	53.69	53.69	53.69	66.45	66.45	66.45	66.45	80.45	80.45	80.45	80.45
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	3.589	3.776	7.795	2.436	7.78	11.82	9.14	5.12	1.08	7.78	6.46	3.78
EC ( $\mu$ s)	0.58	0.58	0.57	0.63	0.57	0.58	0.58	0.62	0.59	0.59	0.56	0.61
TDS (mg/L)	0.39	0.38	0.38	0.42	0.38	0.38	0.38	0.41	0.40	0.39	0.36	0.41

Kolon yüksekliği (cm)	40				20				10			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
C/N	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68	30.68
C (mg/L)	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91	135.91
Q (mL/saat)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Yüze Giderim (%)	92.84	94.25	97.12	94.03	84.40	82.47	95.03	72.91	51.63	61.32	57.28	63.72
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.061	0.098	0.042	0.493	0.141	0.292	0.118	0.918	0.341	0.299	0.338	1.490
COD	105	275	450	560	105	275	450	560	105	275	450	560
(mg/L)	71.43	45.46	44.44	28.57	61.90	34.55	48.88	19.64	71.43	36.36	40.00	10.71
D (1/h)	0.360	0.360	0.360	0.360	0.818	0.818	0.818	0.818	2.250	2.250	2.250	2.250
Dr (1/h)	0.75	0.75	0.75	0.75	1.607	1.607	1.607	1.607	3.750	3.750	3.750	3.750
R (mg/L.h)	94.63	96.07	98.99	95.85	184.33	180.12	207.55	159.29	263.14	312.53	291.93	324.76
R (mmol/L.h)	1.526	1.550	1.597	1.530	2.973	2.905	3.348	2.568	4.244	5.041	4.709	5.238
Pr (mg/L.h)	17.307	17.570	18.105	17.529	35.750	34.932	40.252	30.883	60.234	71.443	66.736	74.239
Pr (mmol/L.h)	0.279	0.283	0.292	0.283	0.577	0.563	0.649	0.498	0.970	1.152	1.076	1.197
T (h)	1.33	1.33	1.33	1.33	0.62	0.62	0.62	0.62	0.26	0.26	0.26	0.26
T (dakika)	79.8	79.8	79.8	79.8	37.2	37.2	37.2	37.2	15.6	15.6	15.6	15.6
L NO <sub>3</sub> -N (mg/L.h)	23.01	23.01	23.01	23.01	49.30	49.30	49.30	49.30	115.05	115.05	115.05	115.05
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	101.93	101.93	101.93	101.93	218.40	218.40	218.40	218.40	509.67	509.67	509.67	509.67
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	0.60	7.80	2.44	9.14	3.78	10.48	2.44	21.20	5.12	13.15	1.03	19.85
EC ( $\mu$ s)	0.58	0.60	0.56	0.60	0.58	0.66	0.57	0.60	0.59	0.60	0.59	0.60
TDS (mg/L)	0.38	0.40	0.37	0.40	0.39	0.44	0.38	0.40	0.40	0.40	0.39	0.40

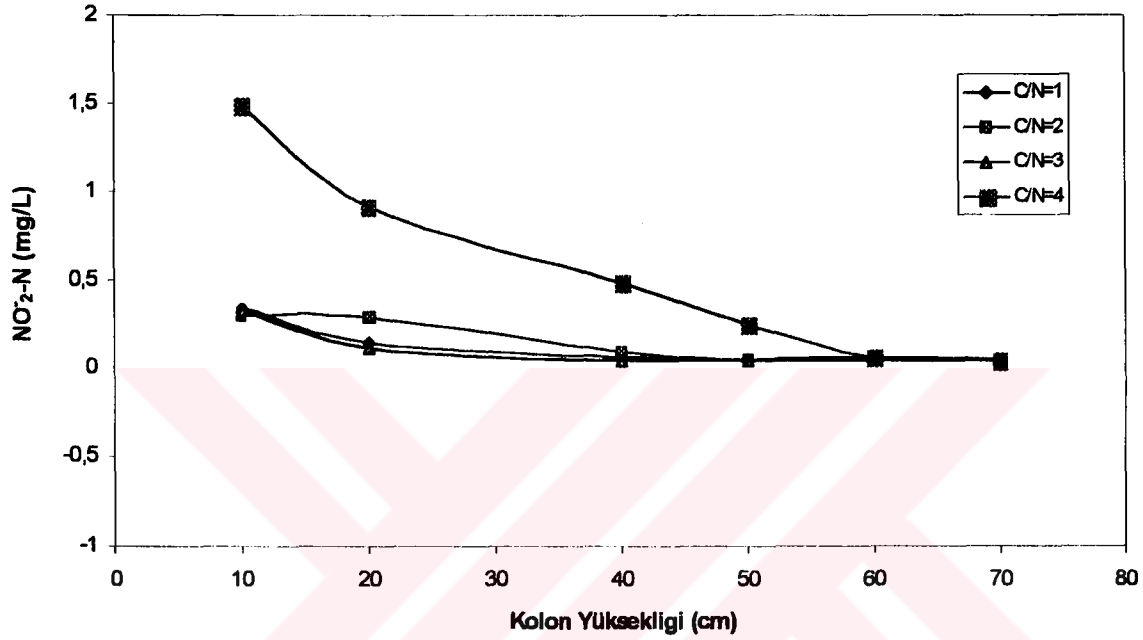


Şekil 4.10. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Verimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 135,91 mg/L  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Şekil 4.11 ve Çizelge 4.3'de farklı C/N oranlarının nitrit derişimine etkisi sunulmuştur. C/N oranı 1,2,3 olan denemelerde, nitrit birikimi yaklaşık 4. musluğa kadar yüksek iken, 4. musluktan 7. musluğa kadar sabitlenmiştir. C/N = 4 uygulamasında ise nitrit derişimi diğer uygulamalardan daha yüksek bulunmuş, 6. ve 7. musluğa kadar aşamalı olarak azalma eğilimi göstermiştir. En düşük nitrit birikimi 0,038 mg/L ile (135,91 mg/L'de C/N = 3 uygulamasında) 7. muslukta elde edilirken, aynı uygulama da 0,299 mg/L ile 1. muslukta elde edilmiştir. Hemen hemen tüm denemelerde nitrit birikiminin kolon yüksekliği boyunca çıkışa doğru azalma göstermesi, kullanılan mikroorganizmanın çok farklı karbon kaynaklarını kullanma yeteneğine bağlı olabileceğini göstermiştir [77].

En yüksek nitrit birikimi ise  $C/N = 4$  uygulamasında 1. muslukta 1,490 mg/L iken 7. muslukta 0.053 mg/L ile  $C/N = 2$  uygulamasında elde edilmiştir. Genellikle  $C/N = 1,2,4$  uygulamalarında en iyi verimin elde edildiği  $C/N = 3$  uygulamasından daha fazla bir nitrit birikiminin olduğu gözlenmiştir.

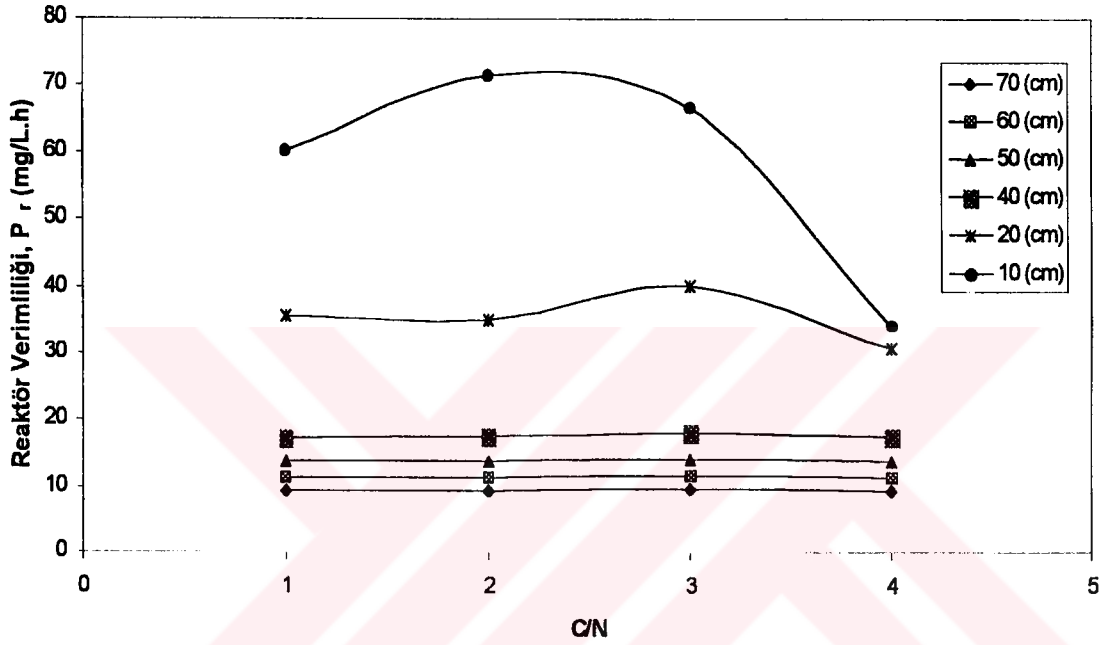


Şekil 4.11. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örnekleme Yollarında Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $NO_3^-$  : 135.91 mg/L  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Değişik  $C/N$  oranlarının reaktör verimliliğine etkisi ise Şekil 4.12 ve Çizelge 4.3'de sunulmuştur. Şekil 4.12'de görüleceği üzere farklı  $C/N$  oranlarında kolon yüksekliği arttıkça reaktör verimliliğinde azalma görülmektedir. Genellikle  $C/N = 3$  oranına kadar reaktör verimliliği artarken,  $C/N = 4$  oranında bir azalma göstermektedir. Ancak hemen hemen tüm denemelerde  $C/N$  oranlarında reaktör verimlilikleri birbirine oldukça yakın değerler almıştır.

1. muslukta en yüksek reaktör verimliliği sırasıyla C/N=2 ve 3'de elde edilirken (71,44 mg/L.h – 74,24 mg/L.h) , 7. muslukta en yüksek reaktör verimliliği 9,561 mg/L.h ile C/N =3 uygulamasında elde edilmiştir. En düşük reaktör verimliliği ise 1. muslukta 60,23 değeri ile C/N =1 uygulamasında, 7. muslukta ise 9,29 mg/L.h ile yine C/N = 1 uygulamasında elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 135.91 mg/L  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

#### 4.1.4. Farklı Karbon Kaynaklarının Etkisi

Dolgu ortamı olarak pomzanın kullanıldığı örneklemelerde, farklı karbon kaynaklarının kolon yüksekliği boyunca nitrat giderme verimine etkisi incelenirken, karbon kaynağı olarak Etanol, Glikoz, Asetik asit ve Metanol kullanılmıştır. Besleme çözeltisi debisi 45mL/h ve C/N= 3 ve başlangıç nitrat derişimi yaklaşık (133-135 mg/L) olarak sabit tutulmuştur.

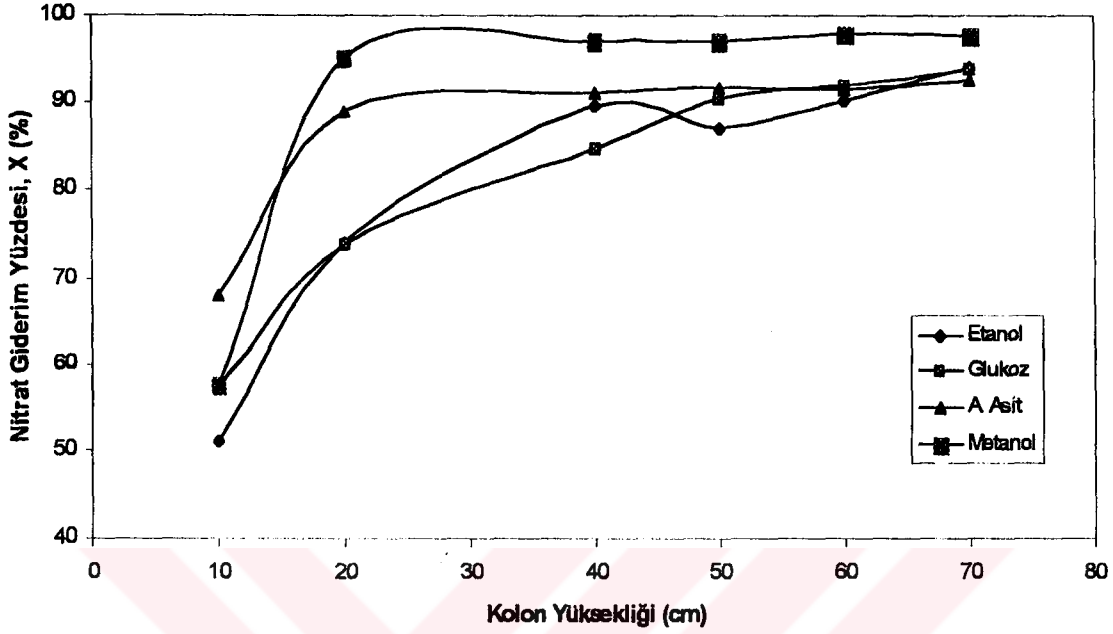
Farklı karbon kaynaklarının nitrat giderme verimine etkisi Şekil 4.13'de ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. En yüksek verimler metanolün karbon kaynağı olarak kullanıldığı denemelerden elde edilmiştir. En yüksek giderme verimi metanol için 7. muslukta %97,69 olurken 1. muslukta % 57,28 olmuştur. Kolon yüksekliği boyunca metanol, 2. musluktan itibaren diğer karbon kaynaklarına göre daha iyi giderme verimine sahip olurken, etanol ile % 94,03, glikoz ile % 93,80 ve asetik asit kullanıldığında ise % 92,60' lık bir giderim oranı elde edilmiştir. 1. muslukta en yüksek giderim % 67,88 ile asetik asitte sağlanırken, etanol için % 51,08, glikoz için % 57,46 olarak saptanmıştır. En yüksek reaktör verimliliği metanolde 1. muslukta 66,78 mg/L.h , 7. muslukta 9,56 mg/L.h olarak saptanmıştır.

**Çizelge 4.4. Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe *Paracoccus Denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Debide, Sabit Derişimlerde, Sabit C/N Oranlarında, Farklı Karbon Kaynakları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Altkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70					60					50					
	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol
Karbon Kaynağı																
C (mg/L)				(NO <sub>2</sub> -N)												
Q (mL/saat)				(NO <sub>3</sub> )												
Yüde Giderim (%)	94.03	93.80	92.60	97.69	90.17	91.85	91.62	97.91	87.00	90.42	91.80	97.12	87.00	90.42	91.80	97.12
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.053	0.046	0.061	0.038	0.088	0.088	0.065	0.038	0.073	0.045	0.065	0.038	0.073	0.045	0.065	0.038
COD	350	330	300	450	350	330	300	450	350	330	300	450	350	330	300	450
(mg/L)	37.14	48.48	43.33	40.00	31.43	45.46	48.33	44.44	42.86	45.45	43.33	37.77	42.86	45.45	43.33	37.77
D (1/h)	0.189	0.189	0.189	0.189	0.231	0.231	0.231	0.231	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281	0.281
Dr (1/h)	0.395	0.395	0.395	0.395	0.489	0.489	0.489	0.489	0.592	0.592	0.592	0.592	0.592	0.592	0.592	0.592
R (mg/L.h)	49.63	49.57	48.61	52.44	58.92	60.09	59.54	65.07	68.82	71.62	72.23	78.14	68.82	71.62	72.23	78.14
R (mmol/L.h)	0.800	0.800	0.784	0.846	0.950	0.969	0.960	1.050	1.110	1.155	1.165	1.260	1.110	1.155	1.165	1.260
Pr (mg/L.h)	10.592	5.171	6.187	9.561	12.414	6.188	7.482	11.712	14.570	7.411	9.119	14.132	14.570	7.411	9.119	14.132
Pr (mmol/L.h)	0.171	0.083	0.100	0.154	0.200	0.100	0.121	0.189	0.235	0.120	0.147	0.228	0.235	0.120	0.147	0.228
τ (h)	2.53	2.53	2.53	2.53	2.04	2.04	2.04	2.04	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
τ (dakika)	151.8	151.8	151.8	151.8	122.4	122.4	122.4	122.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	11.91	11.93	11.85	12.12	14.75	14.77	14.67	15.00	17.86	17.88	17.76	18.16	17.86	17.88	17.76	18.16
L (NO <sub>3</sub> ) (mg/L.h)	52.76	52.85	52.50	53.69	65.34	65.43	64.99	66.45	79.12	79.21	78.68	80.45	79.12	79.21	78.68	80.45
Mikr. Kon. (mg/L)	23.87	11.82	18.51	7.80	22.53	13.16	18.51	9.14	21.19	13.15	19.85	6.46	21.19	13.15	19.85	6.46
EC (μs)	0.58	0.58	0.58	0.57	0.59	0.59	0.59	0.58	0.59	0.59	0.60	0.56	0.59	0.59	0.60	0.56
TDS (mg/L)	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.40	0.36	0.38	0.39	0.40	0.36

Kolon yüksekliği (cm)	40					20					10					
	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol	Etanol	Glukoz	A. Asit	Metanol
Karbon Kaynağı																
C (mg/L)				(NO <sub>2</sub> -N)												
Q (mL/saat)				(NO <sub>3</sub> )												
Yüde Giderim (%)	89.59	84.84	90.99	97.12	74.14	73.94	88.87	95.03	51.08	57.46	67.88	57.28	51.08	57.46	67.88	57.28
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.201	0.383	0.098	0.042	0.770	0.152	1.149	0.118	1.016	0.190	3.199	0.338	1.016	0.190	3.199	0.338
COD	350	330	300	450	350	330	300	450	350	330	300	450	350	330	300	450
(mg/L)	45.71	39.40	51.67	44.44	14.29	27.27	48.33	48.88	11.43	10.00	50.00	40.00	11.43	10.00	50.00	40.00
D (1/h)	0.360	0.360	0.360	0.360	0.818	0.818	0.818	0.818	2.250	2.250	2.250	2.250	2.250	2.250	2.250	2.250
Dr (1/h)	0.75	0.75	0.75	0.75	1.607	1.607	1.607	1.607	3.750	3.750	3.750	3.750	3.750	3.750	3.750	3.750
R (mg/L.h)	87.79	85.13	90.69	98.99	159.21	158.97	189.80	207.55	255.97	288.28	338.30	291.93	255.97	288.28	338.30	291.93
R (mmol/L.h)	1.448	1.373	1.463	1.597	2.568	2.564	3.061	3.348	4.129	4.650	5.456	4.709	4.129	4.650	5.456	4.709
Pr (mg/L.h)	19.222	8.908	11.580	18.105	36.145	17.641	25.699	40.252	68.497	37.708	53.992	66.736	68.497	37.708	53.992	66.736
Pr (mmol/L.h)	0.310	0.144	0.187	0.292	0.583	0.285	0.415	0.649	1.105	0.608	0.871	1.076	1.105	0.608	0.871	1.076
τ (h)	1.33	1.33	1.33	1.33	0.62	0.62	0.62	0.62	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
τ (dakika)	79.8	79.8	79.8	79.8	37.2	37.2	37.2	37.2	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	22.62	22.65	22.50	23.01	48.47	48.53	48.21	49.30	113.12	113.25	112.50	115.05	113.12	113.25	112.50	115.05
L (NO <sub>3</sub> ) (mg/L.h)	100.21	100.34	99.68	101.93	214.72	214.99	213.57	218.40	500.12	501.70	498.38	509.67	500.12	501.70	498.38	509.67
Mikroorganizma Konsantrasyonu (mg/L)	19.85	15.83	30.57	2.44	18.85	14.49	2.44	2.44	21.19	14.50	2.45	1.03	21.19	14.50	2.45	1.03
EC (μs)	0.59	0.59	0.60	0.56	0.59	0.58	0.57	0.57	0.59	0.58	0.59	0.59	0.59	0.58	0.59	0.59
TDS (mg/L)	0.38	0.39	0.40	0.37	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.38	0.39	0.39	0.39	0.38	0.39

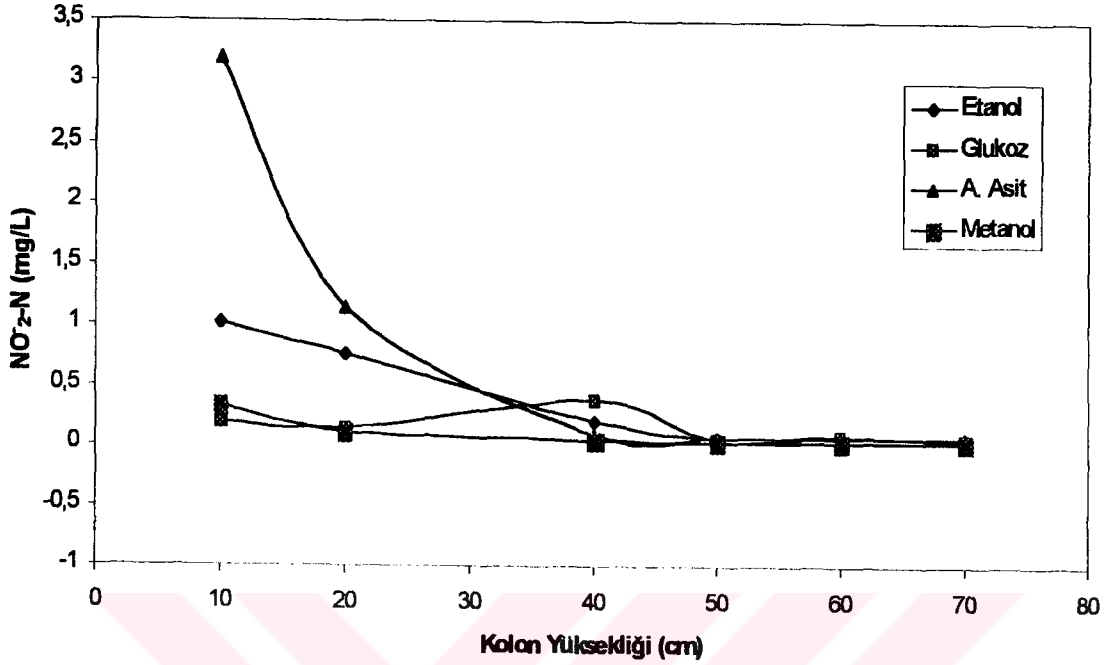




Şekil 4.13. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemlerde Farklı Karbon Kaynaklarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Verimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 132.90 mg/L - 135.91 mg/L  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Farklı karbon kaynaklarının nitrit azotu derişimine etkisi ise Şekil 4.14 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Karbon kaynağı olarak asetik asit ve glikozun kullanıldığı denemelerde, başlangıçta oldukça yüksek oranda nitrit azotu birikimi gözlenmiş ve 4. musluğa kadar aşamalı olarak azalarak yaklaşık 4 musluktan itibaren diğer kolon yüksekliklerinde elde edilen birikime yakın bir değer almıştır. Nitrit azotu derişimi metanol için, 1. muslukta 0,338 mg/L iken 7. muslukta 0,038 mg/L değerine düşmüştür. En yüksek nitrit azotu birikimi, 1. muslukta 3,199 mg/L ile asetik asitte elde edilirken, 7. muslukta en yüksek değer olarak 0,061 mg/L ile yine asetik asitte elde edilmiştir. 1. muslukta etanol için 1,016 mg/L, glikoz için 0,190 mg/L iken 7. muslukta sırasıyla etanol ve glikoz için 0,053 ve 0,046 mg/L olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelede Farklı Karbon Kaynaklarının Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 132.90 mg/L - 135.91 mg/L  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

#### 4.2. *Paracoccus denitrificans* Hücrelerinin Ca-Alginat Jelinde

##### Tutuklanmasıyla İlgili Uygulamalardan Elde Edilen Veriler

Ca-alginat jelinde tutuklanmış *P. denitrificans* hücreleri ile denitrifikasyon çalışmalarında başlangıçta yapay atıksu bileşimleri kullanılmış, ancak yaklaşık bir hafta sonra jelde çözünme meydana gelmiştir. Kalsiyum alginat jeli bazı tuzlara ( $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$  vb.) karşı dayanıksızdır.

Kullanılan üretim ortamında bulunan tuzlar, Ca-alginatı çözmekte, dolayısıyla taneciklerin boyutlarının ve tanecik içindeki hücre miktarının değişmesine neden olmaktadır. Bu durumun ortadan kaldırılması için sızıntı

miktarları (mikroorganizma kaçığının olup olmaması) ölçülerek en az sızıntının olduğu ortama ilişkin bileşim kullanılmıştır. Bu nedenle yapay atık su ortamında  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oranları çıkarıldığında veya çok az miktarı eklendiğinde sızıntının olmadığı ve jel kararlılığının daha iyi ve uzun zaman içerdiği (yaklaşık iki ay) saptanmıştır. Ortam bileşimi pomzadan farklı olarak,  $\text{KNO}_3$  180 ppm,  $\text{NaHCO}_3$  250 ppm,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10ppm,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)$  citrate 5ppm  $\text{NaHPO}_4$  10ppm ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  10ppm olarak hazırlanmış ve  $\text{PO}_4^{3-}$  miktarlarının en aza indirildiği yapay ortam kullanılmıştır. Atıksuyun başlangıç pH' ı 0.1 M NaOH ve 0.1M HCl ayıraçları ile  $7.0 \pm 0.2$  değerine ayarlanmıştır.

Ca-alginat denemelerinde karbon kaynağı olarak metanol kullanılmış ve C/N oranı 3 olacak şekilde besleme çözeltisi debisi ve besleme çözeltisi nitrat içeriğinin denitrifikasyon verimine etkisi incelenmiştir.

#### 4.2.1. Besleme Çözeltisi Debinin Etkisi

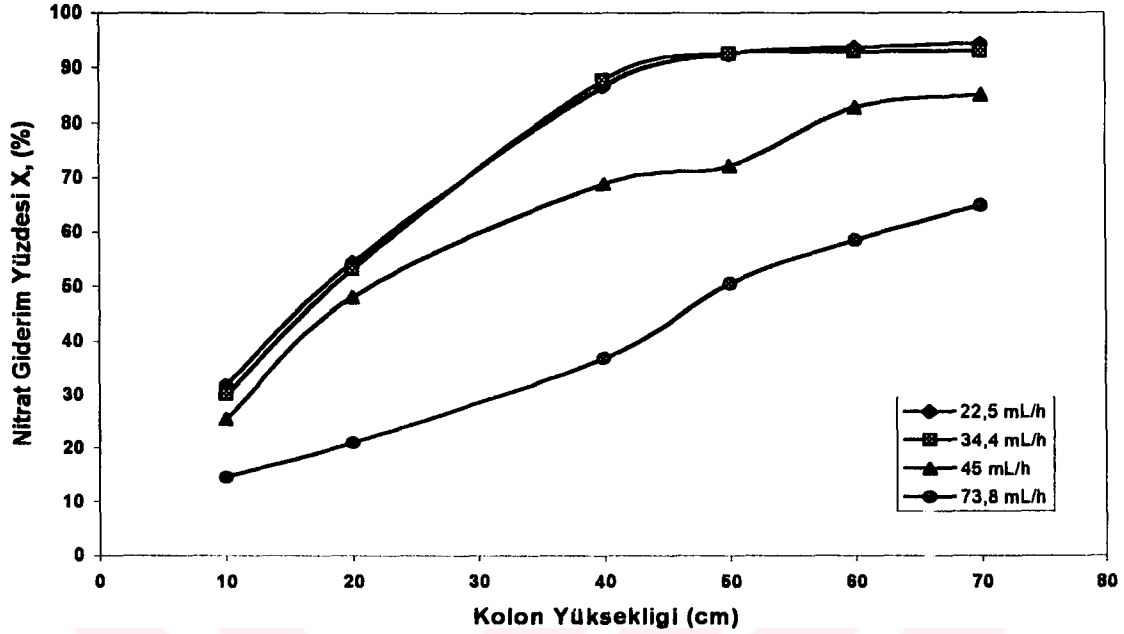
Ca-alginat jelde tutuklanmış *Paracoccus denitrificans* hücreleriyle gerçekleştirilen denitrifikasyon çalışmalarında 22.5 , 34.4 , 45 , 73.8 mL/h olmak üzere 4 farklı debide çalışılmıştır.

Farklı debilerin kolon yüksekliği boyunca nitrat giderimine etkisi Şekil 4.15 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. Debi artışına paralel olarak nitrat giderme veriminde azalma görülmüştür. 22.5 , 34.4 , 45 ve 73.8 mL/h denemelerinde çıkış musluğunda (7. musluk) gözlemlenen nitrat giderme verimliliği sırasıyla % 94.22, % 92.99, % 85.25 ve % 64.91, 1. muslukta ise % 31.90, % 30.08, % 25.61 ve % 14.63 olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.15'de görüleceği üzere kolon yüksekliği boyunca nitrat giderim yüzdesi bir artış gösterme eğilimindedir.

**Çizelge 4.5. Ca- Algınat Jelde Tutulanmış *Paracoccus denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Derişimlerde, Farklı Debi Oranlarındaki, Denitrifikasyon Verimini, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Abkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70			60			50		
	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C (mg/L)	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9
Q (ml/saat)	22.5	34.4	45	73.8	34.4	45	73.8	34.4	45
Yüze Giderim (%)	94.22	92.99	85.25	64.91	92.82	82.85	58.41	92.37	72.19
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.042	0.050	0.027	0.683	0.043	0.057	0.946	0.084	0.569
COD (mg/L)	467	440	436	474	467	440	474	467	440
D (1/h)	36.19	32.96	30.87	28.06	36.83	31.14	29.59	34.26	30.00
Dr (1/h)	0.095	0.145	0.189	0.310	0.115	0.176	0.231	0.141	0.215
R (mmol/L.h)	0.250	0.382	0.500	0.820	0.321	0.491	0.643	0.388	0.593
R (mmol/L.h)	31.30	47.21	56.65	70.74	39.88	60.57	70.80	47.63	72.89
Pr (mg/L.h)	0.505	0.761	0.913	1.141	0.643	0.977	1.142	0.768	1.176
Pr (mmol/L.h)	4.532	6.827	8.158	10.189	5.444	8.272	9.691	6.595	10.069
T (h)	0.073	0.110	0.132	0.164	0.088	0.133	0.156	0.106	0.162
T (dakika)	4	2.62	2	1.22	3.12	2.04	1.55	2.57	1.69
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	240	157.2	120	73.2	186.9	122.4	93.31	154.64	101.4
L NO <sub>3</sub> -N (mg/L.h)	7.50	11.42	15.00	24.60	9.63	14.73	19.29	31.62	17.79
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	33.23	50.59	66.45	108.98	42.66	65.25	83.45	51.56	78.81
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	11.81	5.12	13.15	15.84	10.48	6.46	15.83	13.15	5.12
EC (µs)	0.48	0.60	0.67	0.71	0.50	0.59	0.68	0.49	0.59
TDS (mg/L)	0.32	0.44	0.44	0.48	0.34	0.37	0.45	0.33	0.37

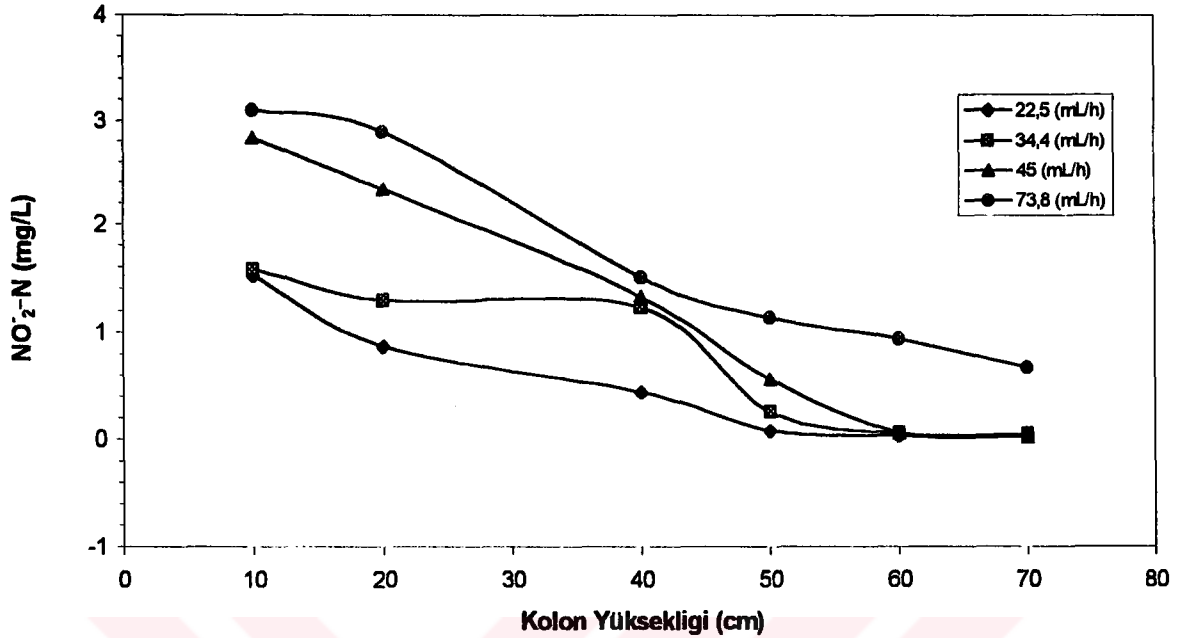
Kolon yüksekliği (cm)	40			20			10		
	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C (mg/L)	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9	132.9
Q (ml/saat)	22.5	34.4	45	73.8	34.4	45	73.8	34.4	45
Yüze Giderim (%)	86.66	87.78	68.94	36.82	54.37	53.19	48.17	31.90	30.08
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.443	1.239	1.332	1.511	0.879	1.300	2.335	1.526	2.843
COD (mg/L)	467	440	436	474	467	440	474	467	440
D (1/h)	36.19	30.45	27.29	17.93	32.33	24.32	22.25	26.34	18.64
Dr (1/h)	0.180	0.275	0.360	0.590	0.409	0.625	0.818	1.125	1.720
R (mmol/L.h)	0.489	0.748	0.978	1.604	1.023	1.564	2.046	2.25	3.44
R (mmol/L.h)	56.32	87.26	89.61	78.49	73.92	110.56	130.97	95.389	137.52
Pr (mg/L.h)	0.908	1.407	1.445	1.266	1.192	1.183	2.112	1.510	1.538
Pr (mmol/L.h)	7.898	12.223	12.567	10.999	11.260	16.833	19.950	18.172	26.197
T (h)	0.127	0.197	0.203	0.177	0.182	0.272	0.322	0.293	0.423
T (dakika)	2.05	1.34	1.02	0.62	0.98	0.64	0.49	0.44	0.29
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	123.00	80.40	61.20	37.20	58.80	38.40	29.40	26.40	17.40
L NO <sub>3</sub> -N (mg/L.h)	14.67	22.44	29.34	48.12	30.69	46.92	61.38	67.50	103.2
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	64.98	99.41	129.98	213.17	135.96	207.86	271.91	445.88	598.05
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	11.81	6.46	15.84	11.82	13.154	7.795	13.154	11.814	9.135
EC (µs)	0.51	0.60	0.69	0.72	0.52	0.61	0.68	0.51	0.62
TDS (mg/L)	0.35	0.38	0.45	0.47	0.36	0.39	0.44	0.35	0.40



Şekil 4.15. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 132.9 mg/L  
 C/N : 3  
 PH : 7

Farklı besleme debisinin nitrit derişimine etkisi ise Şekil 4.16 ve Çizelge 4.5'de sunulduğu gibi nitrit derişimi başlangıçtan reaktör çıkışına kadar kolon yüksekliği boyunca azalma göstermiştir. En yüksek nitrit derişimi, en yüksek debi uygulaması olan 45 ve 73.8 mL/h'te sırasıyla 1. muslukta 2.84 ve 3.10 mg/L olarak saptanmıştır. Çıkış suyu nitrit birikimi ise 22.5, 34, 45 ve 73.8 mL/h uygulamaları sonucunda sırasıyla 0.042, 0.050, 0.027 ve 0.683 mg/L olarak ölçülmüş, en düşük birikim 45mL/h uygulamasında elde edilirken, en yüksek birikim 73.8 mL/h'te elde edilmiştir.

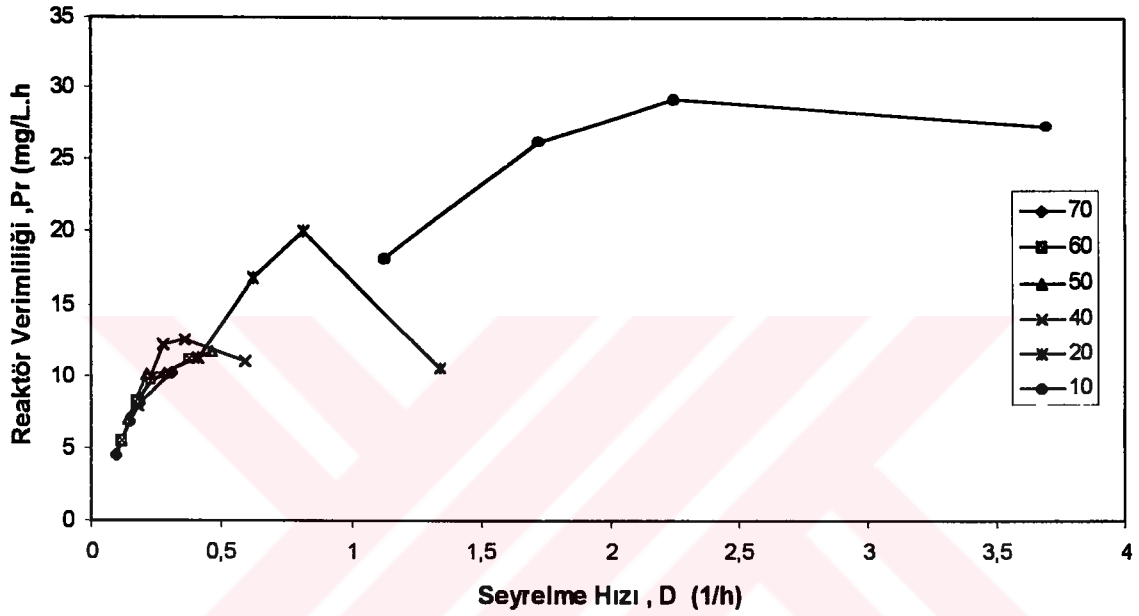


Şekil 4.16. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklemelerde Besleme Çözeltisi Debişinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 132.9 mg/L  
 C/N : 3  
 PH : 7

Farklı seyrelme hızlarının reaktör verimliliğine etkisi Şekil 4.17 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir. Şekil ve Çizelgeden de görüldüğü gibi kolon yüksekliği arttıkça seyrelme hızı ve reaktör verimliliği de azalmaktadır. Kolon yüksekliği boyunca reaktör verimliliği belli bir seyrelme hızına kadar artmakta ve yüksek besleme debisine bağlı olarak yüksek seyrelme hızlarında ise nitrat giderim yüzdesine paralel olarak azalmaktadır. Yapılan çalışmalarda da reaktör verimliliğinin artan seyrelme hızları ile yüksek bir değere kadar arttığı, daha yüksek seyrelme hızlarında ise azaldığı görülmüştür. Şekil 4.17'de görüleceği üzere 2. örnek alma musluğunda seyrelme hızları 22.5, 34.4, 45 ve 73.8 mL/h uygulamalarına paralel olarak 0.409, 0.625, 0.818 ve 1.342  $\text{h}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve buna bağlı olarak reaktör verimlilikleri 11.26, 16.83, 19.95 ve 10.63 mg/L.h olarak elde edilmiştir. Yukarıda ki değerlerden de anlaşılacağı üzere 22.5, 34.4 ve 45 mL/h debilerinde seyrelme hızlarına bağlı olarak reaktör verimliliğinde bir artış söz konusu iken,

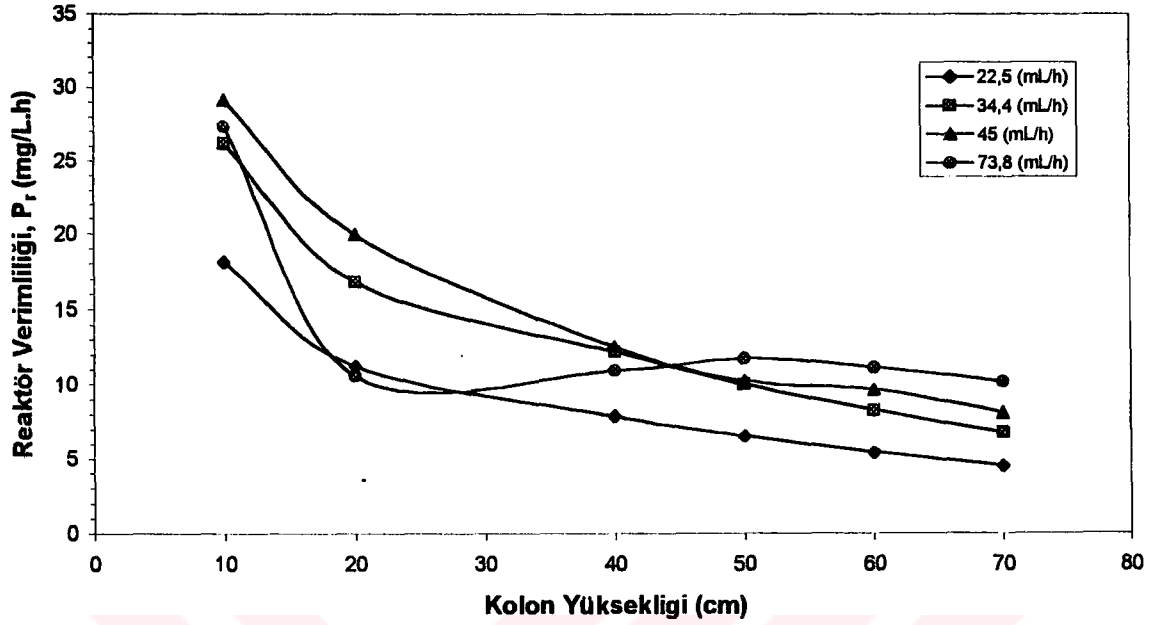
73.8 mL/h ve buna karşılık gelen yüksek seyrelme hızında (1.342) reaktör verimliliğinde bir düşüş söz konusudur. 1. muslukta en yüksek reaktör verimliliği (45 mL/h besleme debisinde) 29.18 mg/L.h ile 2.250 h<sup>-1</sup> lik seyrelme hızında, çıkışta ise (73.8 mL/h besleme debisinde) 10.19 mg/L.h ile 0.310 mg/L.h'lik seyrelme hızında elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklere Farklı Seyrelme Hızlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 132.9 mg/L  
 C/N : 3  
 pH : 7

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.5'de dolgu ortamı olarak Ca-Alginatta tutuklanmış *P.denitrificans* hücreleri ile yapılan örneklere besleme çözeltisi debilerinin reaktör verimliliğine etkisi verilmiştir. Kolon yüksekliği boyunca debinin artışına paralel olarak reaktör verimliliği azalma göstermektedir. Yapılan çalışmada en iyi nitrat giderim veriminin elde edildiği 22.5 mL/h ve 34.4 mL/h debi uygulamaların da (% 94.22 - % 92.99), ilk muslukta reaktör verimliliği sırasıyla 18.17, 26.20 mg/L.h iken, 4. muslukta 7.90, 12.23 mg/L.h'e, 7. muslukta ise 4.53, 6.83 mg/L.h' e düşmektedir.



Şekil 4.18. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklere Besleme Çözeltisi Debisi Reaktör Verimliliği Arasındaki İlişki

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 132.9 mg/L  
 C/N : 3  
 PH : 7

#### 4.2.2. Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Etkisi

Yapay atıksu başlangıç nitrat içeriği 88,6 , 110,75 , 132,9 ve 177,2 mg/L olarak alınmış ve en iyi nitrat giderme veriminin elde edildiği sabit debi 34,4 mL/h olarak kabul edilmiştir.

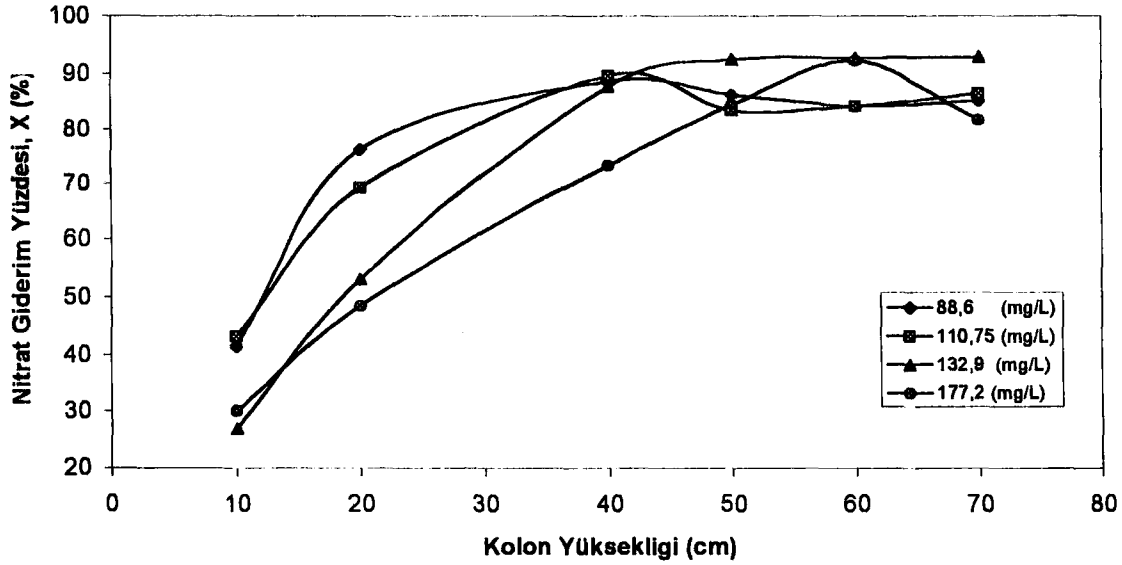
Şekil 4.19 ve Çizelge 4.6'da farklı nitrat derişimlerdeki besleme çözeltisi nitrat içeriğinin denitrifikasyon verimine etkisi gösterilmiştir. En düşük başlangıç derişimi, 88,6 mg/L denemelerinde nitrat giderme verimi, giriş suyunda % 41,48 , 110,75 mg/L' de % 43,16 , 132,9 mg/L' de % 26,96 ve 177,2 mg/L' de % 30,08 olarak, çıkış suyunda ise bu değerler sırasıyla % 85,20 , % 86,48 , % 92,99 ve % 81,67 olarak gerçekleşmiştir.



**Çizelge 4.6. Ca-Alginate Jelde Tutulanmış *Paracoccus Denitrificans* İle Denitrifikasyon Olayında Sabit Debi Oranlarındaki Farklı Derişimlerinde; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alıkonna Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70					60					50				
	20	25	30	40	40	20	25	30	40	40	20	25	30	40	40
C (mg/L)	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2
Q (mL/saat)	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4
Yüze Giderim (%)	85.20	86.48	92.99	81.67	81.67	84.19	84.19	92.82	92.31	92.31	86.29	83.38	92.49	84.35	84.35
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.019	0.007	0.049	0.259	0.042	0.015	0.008	0.057	0.042	0.042	0.019	0.008	0.259	0.232	0.232
COB	278	345	440	705	705	278	345	440	705	705	278	345	440	705	705
Beslangıç Derişimi (mg/L)	38.49	18.84	32.95	12.77	12.77	34.17	15.94	31.14	10.64	10.64	33.45	16.81	30.00	18.44	18.44
Yüze giderim (%)	0.145	0.145	0.145	0.145	0.145	0.176	0.176	0.176	0.176	0.176	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215
D (l/h)	0.382	0.382	0.382	0.382	0.382	0.491	0.491	0.491	0.491	0.491	0.593	0.593	0.593	0.593	0.593
Dr (l/h)	28.84	36.59	47.21	55.28	55.28	36.62	41.37	60.57	80.31	80.31	45.34	54.76	72.89	88.64	88.64
R (mmol/L.h)	0.465	0.590	0.761	0.892	0.892	0.590	0.667	0.977	1.295	1.295	0.731	0.883	1.176	1.430	1.430
Pr (mg/L.h)	4.170	5.291	6.827	7.995	7.995	5.002	6.252	8.272	10.969	10.969	6.263	7.564	10.069	12.244	12.244
Pr (mmol/L.h)	0.067	0.085	0.110	0.129	0.129	0.081	0.101	0.133	0.177	0.177	0.101	0.122	0.162	0.197	0.197
τ (h)	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
τ (dakika)	157.2	157.2	157.2	157.2	157.2	122.4	122.4	122.4	122.4	122.4	101.4	101.4	101.4	101.4	101.4
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	7.64	9.55	11.46	15.28	15.28	9.82	12.28	14.73	19.64	19.64	11.86	14.83	17.79	23.72	23.72
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	33.85	42.31	50.77	67.69	67.69	43.50	54.40	65.25	87.00	87.00	52.54	65.70	78.81	105.08	105.08
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	2.436	0.737	5.116	10.475	10.475	2.436	0.735	6.455	9.135	9.135	2.435	0.736	5.116	9.135	9.135
EC (μs)	0.42	0.66	0.60	0.69	0.69	0.43	0.66	0.59	0.69	0.69	0.43	0.65	0.59	0.68	0.68
TDS (mg/L)	0.27	0.44	0.38	0.48	0.48	0.28	0.43	0.37	0.48	0.48	0.28	0.44	0.37	0.47	0.47

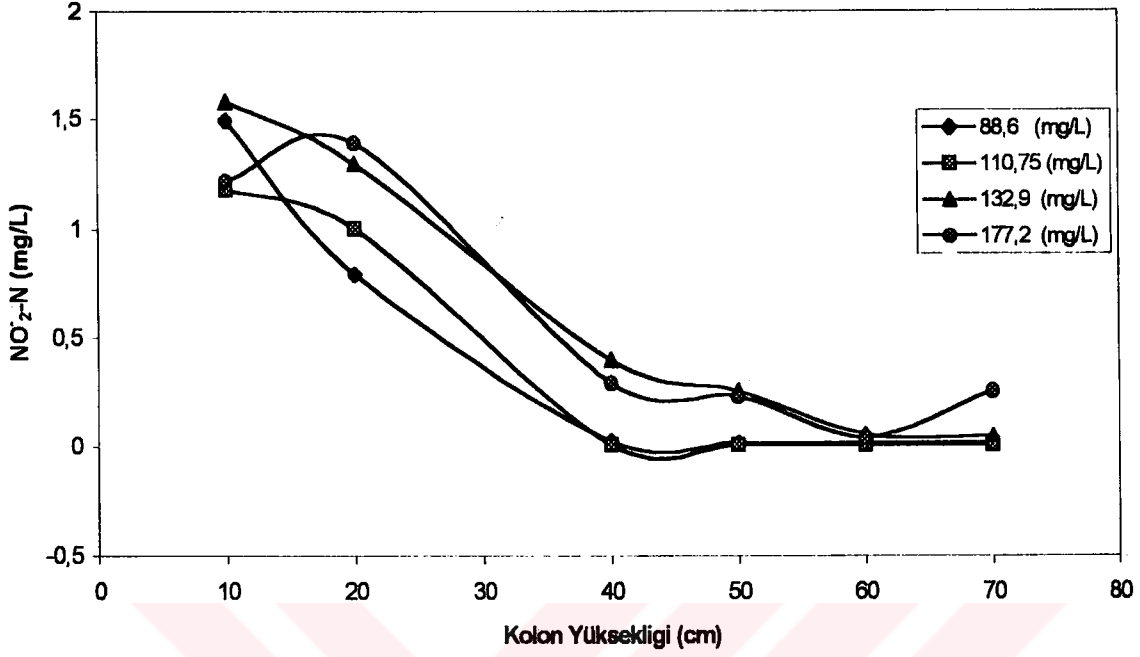
Kolon yüksekliği (cm)	40					20					10				
	20	25	30	40	40	20	25	30	40	40	20	25	30	40	40
C (mg/L)	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2	88.6	110.75	132.9	177.2	177.2
Q (mL/saat)	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4
Yüze Giderim (%)	88.73	89.70	87.78	73.43	73.43	76.37	69.19	53.19	48.58	48.58	41.48	43.16	26.96	30.08	30.08
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.023	0.007	0.400	0.296	0.296	0.793	1.001	1.300	1.391	1.391	1.493	1.183	1.581	1.221	1.221
COB	278	345	440	705	705	278	345	440	705	705	278	345	440	705	705
Beslangıç Derişimi (mg/L)	29.14	13.91	30.45	10.35	10.35	27.70	17.69	24.55	27.66	27.66	24.46	17.14	18.64	16.88	16.88
Yüze giderim (%)	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	1.720	1.720	1.720	1.720	1.720
D (l/h)	0.748	0.748	0.748	0.748	0.748	1.564	1.564	1.564	1.564	1.564	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44
Dr (l/h)	58.80	74.31	87.26	97.33	97.33	105.83	119.85	110.56	134.64	134.64	126.42	158.03	123.25	183.36	183.36
R (mmol/L.h)	0.948	1.198	1.407	1.570	1.570	1.707	1.933	1.783	2.172	2.172	2.39	2.549	1.988	2.957	2.957
Pr (mg/L.h)	8.236	10.408	12.223	13.633	13.633	16.112	18.248	16.833	20.498	20.498	24.083	31.324	23.480	34.928	34.928
Pr (mmol/L.h)	0.133	0.168	0.197	0.220	0.220	0.260	0.294	0.272	0.331	0.331	0.388	0.505	0.379	0.563	0.563
τ (h)	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
τ (dakika)	80.40	80.40	80.40	80.40	80.40	38.40	38.40	38.40	38.40	38.40	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4
L NO <sub>2</sub> -N (mg/L.h)	14.96	18.70	22.44	29.92	29.92	31.28	39.10	46.92	62.56	62.56	68.80	86.00	103.20	137.60	137.60
L NO <sub>3</sub> (mg/L.h)	66.27	82.84	99.41	132.55	132.55	138.57	173.21	207.86	277.14	277.14	304.78	380.98	457.18	609.57	609.57
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	3.78	1.09	6.46	11.81	11.81	2.436	0.853	7.795	10.473	10.473	3.776	0.787	9.135	11.814	11.814
EC (μs)	0.45	0.66	0.60	0.69	0.69	0.45	0.65	0.61	0.69	0.69	0.44	0.66	0.62	0.68	0.68
TDS (mg/L)	0.29	0.46	0.38	0.47	0.47	0.28	0.44	0.39	0.47	0.47	0.27	0.49	0.40	0.46	0.46



Şekil 4.19. Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Dolgu Ortamındaki Örneklemelelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Debisinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 34.4 mL/h

Yapay atıksu besleme çözeltisi nitrat içeriğinin nitrit derişimine etkisi ise Şekil 4.20 ve Çizelge 4.6'da sunulduğu gibi nitrit birikimi çıkış musluğunda en yüksek derişim olan 177,2 mg/L uygulamasında 0.259, 5. muslukta 0,232, 4. muslukta 0,296 ve 1. muslukta 1,221 mg/L olarak gözlenmiştir. Yaklaşık olarak en yüksek verimin sağlandığı 34,4 mL/h debi uygulamasında (132,9 mg/L nitrat derişiminde), 1. muslukta 1,58 mg/L, 4. muslukta 0,40 mg/L, çıkışta ise 0,049 mg/L olarak ölçülmüştür. Düşük nitrat derişimlerinde ise (88,6 ve 110,75 mg/L) ilk örnek alma musluğundan itibaren nitrit birikiminin (1,58-1,22 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) gözlendiği, reaktör çıkışında ise nitrit birikiminin sıfıra yakın değerlere kadar (0,259-0,007 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) düşme eğiliminde olduğudur. Özellikle kolon yüksekliği artışı göz önünde tutulduğunda nitrat giderme verimi artarken, buna paralel olarak nitrit birikiminin belirli bir yüksekliğe kadar fazla olmasına rağmen (örneğin; 5. musluğa kadar), sonraki musluklarda çıkışa doğru azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.20).

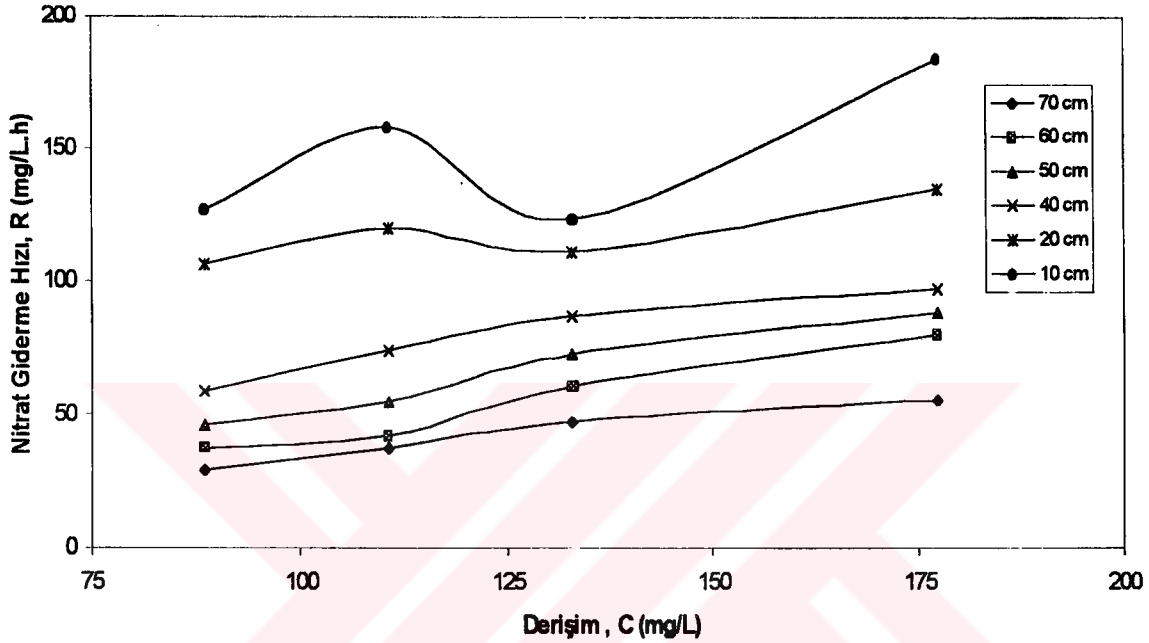


Şekil 4.20 Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 34.4 mL/h

Şekil 4.21 ve Çizelge 4.6'da farklı derişimlerdeki nitrat derişimlerinin, kolon yüksekliği boyunca nitrat giderme hızına etkisi verilmiştir. Kolon yüksekliğine bağlı olarak nitrat giderim hızı da artmaktadır. Nitrat giderme veriminin çıkışta en yüksek olduğu değerler 132,9 mg/L uygulamasında elde edilmiştir (7. muslukta % 92,99 , 4. muslukta % 87,78). 1. muslukta ise nitrat giderme verimi aynı derişimde % 27 olarak saptanmıştır. Nitrat giderme hızında buna paralel olarak 4. musluğa kadar hızla arttığı (40 cm), ondan sonraki evrelerde ise azaldığı gözlenmiştir. Bundan dolayı kolon yüksekliği boyunca belirli yüksekliğe kadar nitrat giderme hızı sürekli artarken, belirli bir yükseklikten sonra ve daha yüksek derişimlerde de azalmaktadır. En yüksek

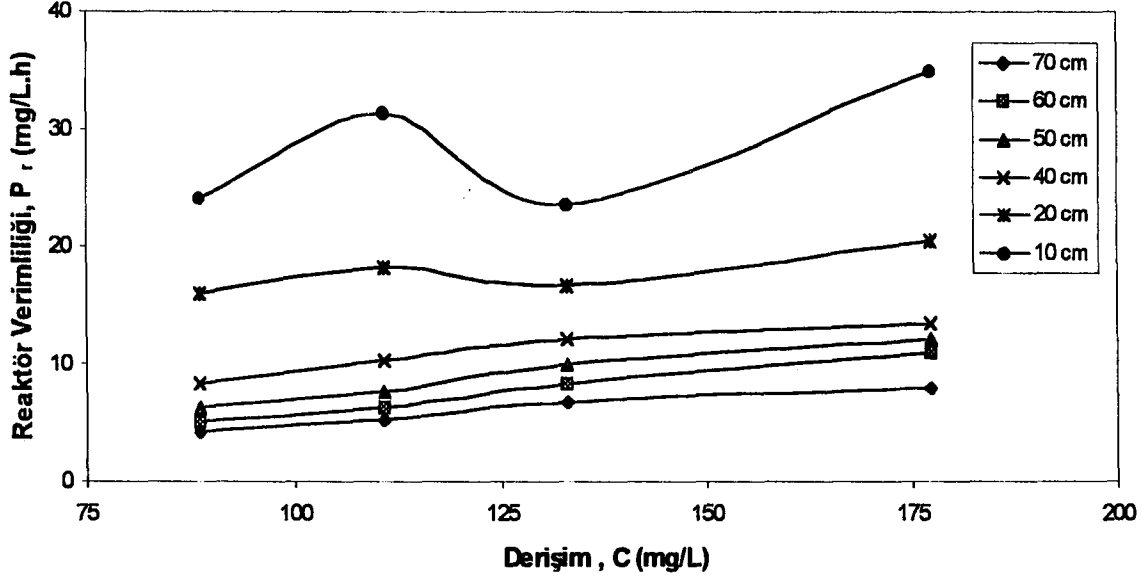
nitrat derişimi olan 177.2 mg/L uygulamasında nitrat giderim hızı % 69.89 olurken, en düşük nitrat derişimi olan 88.6 mg/L uygulamasında ise % 77.19 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan uygulamalarda yüksekliğe bağlı olarak belirlenen nitrat giderme hızı değerleri yukarıdaki tespitleri destekler niteliktedir.



Şekil 4.21. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Nitrat Giderme Hızına Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 34.4 mL/h

Şekil 4.22 ve Çizelge 4.6' da farklı derişimlerde ki nitrat içeriğinin reaktör verimliliğine etkisi sunulmuştur. Burada nitrat giderme hızına paralel olarak reaktör verimliliğinin de kolon yüksekliğine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. 1. muslukta en yüksek reaktör verimliliği 34.93 mg/L.h ile 177.2 mg/L derişiminde elde edilirken, çıkışta (7. musluk) en yüksek reaktör verimliliği 7.99 mg/Lh ile aynı derişimde elde edilmiştir.

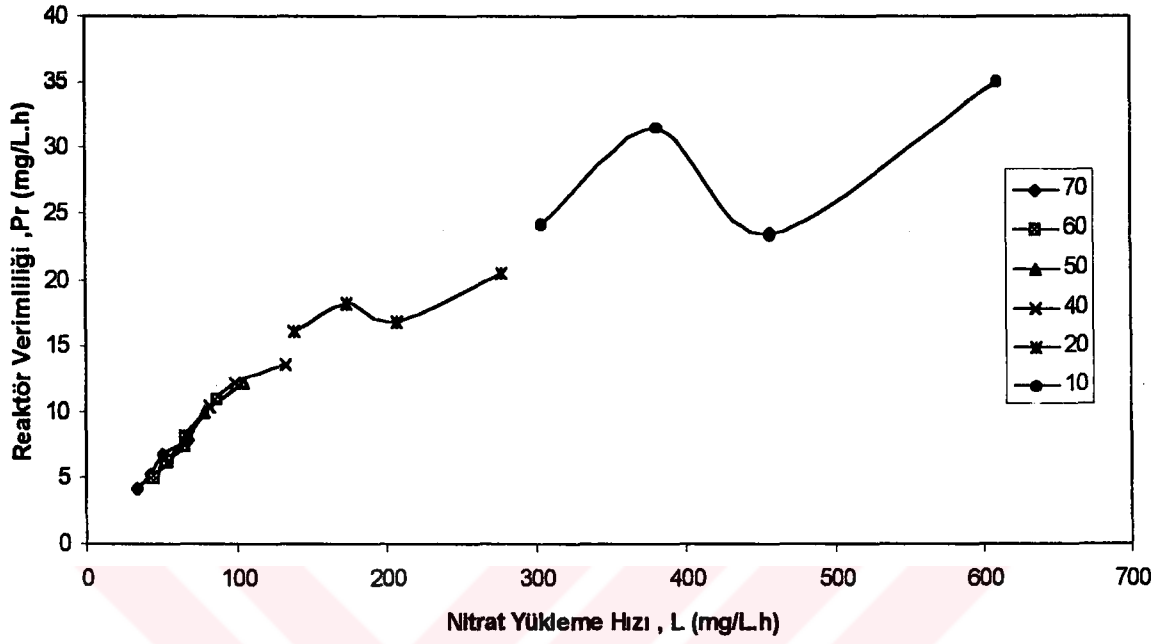


Şekil 4.22. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginat'ın Kullanıldığı Örneklere Farklı Derişimlerdeki Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriğinin Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 34.4 mL/h

Şekil 4.23 ve Çizelge 4.6'da ise nitrat yükleme hızının reaktör verimliliğine etkisi gösterilmiştir. Burada kolon yüksekliği arttıkça reaktör verimliliği azalmaktadır. Buna bağlı olarak nitrat giderme hızı da azalacaktır. İlk iki muslukta 132.9 mg/L uygulamasında, diğer derişimlerden farklı olarak nitrat yükleme hızı artarken, reaktör verimliliğinde bir azalma görülmüştür. Bundan dolayı da yükleme hızı arttıkça reaktör verimliliğinin arttığı, belirli bir yükleme hızından sonra ise reaktör verimliliğinin de önemli bir oranda azalma olduğu söylenebilir.

Giriş musluğunda en yüksek reaktör verimliliği 34.93 mg/L.h ile 609.57 mg/L.h yükleme hızında elde edilmişken, 5. muslukta 12.24 mg/L ile 105.08 mg/L.h' lik yükleme hızında, çıkışta ise 7.99 mg/L.h ile 67.69 mg/L.h' lik yükleme hızında elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Dolgu Ortamı Olarak Ca – Alginate'nin Kullanıldığı Örneklere Nitrat Yükleme Hızının Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 34.4 mL/h

### 4.2.3. C/N Oranlarının Etkisi

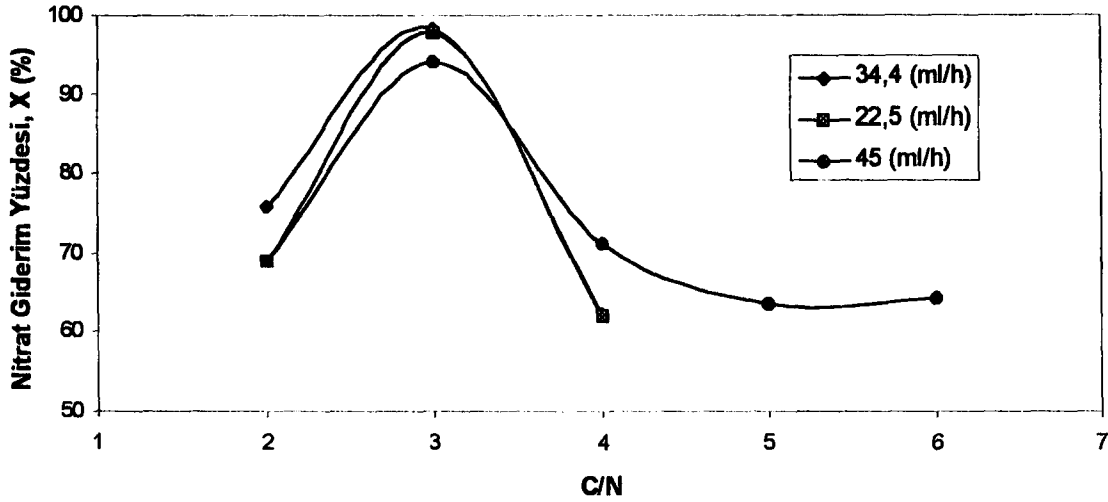
Farklı C/N oranlarının Ca-alginatta tutuklanmış *Paracoccus denitrificans* hücreleri ile denitrifikasyon verimine etkisi incelenirken yaklaşık 6 farklı C/N oranlarında (2,3,4,5,6) çalışılmıştır. C/N oranı, karbon kaynaklarının miktarları ve molekül ağırlıklarından istenilen C/N oranını sağlayacak şekilde formüllerinden yola çıkılarak hesaplanmak suretiyle belirlenmiştir. C/N oranı 2,3,4 uygulamalarında besleme debisi olarak 22,5 , 34,4 ve 45 mL/h'te , C/N oranı 5 ve 6 uygulamalarında ise 45 mL/h' te çalışılmıştır. Nitrat derişimleri ise yaklaşık 120-150 mg/L oranında tutulmuştur.

Değerler sadece çıkış suyunda ölçülmüş ve en yüksek nitrat giderme verimi ise C/N=3 uygulamalarında elde edilmiştir (Şekil 4.24, Çizelge 4.7). En yüksek nitrat giderimi 145,17 mg/L ile 34,4 mL/h besleme debisinde % 98,29 olarak saptanmıştır. Diğer C/N oranlarına göre en yüksek nitrat giderimi, C/N=2 uygulaması sonucunda (150,31 mg/L ve 34,4 mL/h'te) % 75,93 , C/N=4 uygulamasında (127,8 mg/L ve 45 mL/h'te) % 71,13, C/N=5 uygulamasında (12,50 mg/L ve 45 mL/h'te) % 63,45 ve C/N=6 uygulamasında ise (119,43 mg/L ve 45 mL/h'te) % 64,25 olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 4.7. Ca- Alginat Jelde Tunuklanmış *Paracoccus Denitrificans* ile Denitrifikasyon Olayında Farklı Debilerde, Çeşitli C/N Oranları İçin; Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Reaktör Verimliliği, Hidrolik Alkonma Süreleri, Yükleme Hızları ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yfisektği (cm)	70						70						70																	
	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6
C/N	27.20	33.93	30.07	29.90	32.77	29.77	29.90	32.77	29.77	29.77	29.77	29.77	30.69	31.48	28.85	27.20	27.20	27.20	120.50	150.31	133.23	132.46	145.17	131.88	135.96	139.46	127.81	120.50	119.43	119.43
C (mg/L)	22.5	34.4	45	22.5	34.4	45	22.5	34.4	45	22.5	34.4	45	22.5	34.4	45	45	45	45	22.5	34.4	45	45	45	45	22.5	34.4	45	45	45	45
(NO <sub>3</sub> -N)	68.85	75.93	68.98	97.79	98.29	94.17	97.79	98.29	94.17	97.79	98.29	94.17	97.79	98.29	94.17	94.17	94.17	94.17	62.02	62.20	71.13	63.45	63.45	63.45	62.02	62.20	71.13	63.45	64.25	64.25
(NO <sub>3</sub> )	0.980	0.091	0.232	0.042	0.019	0.031	0.042	0.019	0.031	0.042	0.019	0.031	0.042	0.019	0.031	0.031	0.031	0.031	0.076	0.652	0.019	0.159	0.159	0.159	0.076	0.652	0.019	0.159	0.117	0.117
Yüzde Giderim (%)	0.095	0.145	0.189	0.095	0.145	1.189	0.095	0.145	1.189	0.095	0.145	1.189	0.095	0.145	0.189	0.189	0.189	0.189	0.095	0.145	0.189	0.189	0.189	0.189	0.095	0.145	0.189	0.189	0.189	0.189
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.250	0.382	0.50	0.250	0.382	0.50	0.250	0.382	0.50	0.250	0.382	0.50	0.250	0.382	0.50	0.50	0.50	0.50	0.250	0.382	0.50	0.50	0.50	0.50	0.250	0.382	0.50	0.50	0.50	0.50
D (l/h)	20.74	43.60	45.95	32.38	54.51	62.10	32.38	54.51	62.10	32.38	54.51	62.10	32.38	54.51	62.10	62.10	62.10	62.10	21.08	21.08	45.46	38.23	38.23	38.23	21.08	21.08	45.46	38.23	38.37	38.37
Dr (mg/L.h)	0.335	0.703	0.741	0.522	0.879	1.002	0.522	0.879	1.002	0.522	0.879	1.002	0.522	0.879	1.002	1.002	1.002	1.002	0.340	0.534	0.733	0.617	0.617	0.617	0.340	0.534	0.733	0.617	0.619	0.619
R (mmol/L.h)	3.003	6.305	6.618	4.688	7.883	8.943	4.688	7.883	8.943	4.688	7.883	8.943	4.688	7.883	8.943	8.943	8.943	8.943	3.052	4.792	6.546	5.505	5.505	5.505	3.052	4.792	6.546	5.505	5.526	5.526
Pr (mg/L.h)	0.048	0.102	0.107	0.076	0.127	0.144	0.076	0.127	0.144	0.076	0.127	0.144	0.076	0.127	0.144	0.144	0.144	0.144	0.049	0.077	0.106	0.089	0.089	0.089	0.049	0.077	0.106	0.089	0.089	0.089
T (h)	4	2.62	2	4	2.62	2	4	2.62	2	4	2.62	2	4	2.62	2	2	2	2	4	2.62	2	2	2	2	4	2.62	2	2	2	2
T (dakika)	240	157.1	120	240	157.1	120	240	157.1	120	240	157.1	120	240	157.1	120	120	120	120	240	157.1	120	120	120	120	240	157.1	120	120	120	120
L (NO <sub>3</sub> -N mg/L.h)	6.8	12.96	15.04	7.48	12.52	14.89	7.48	12.52	14.89	7.48	12.52	14.89	7.48	12.52	14.89	14.89	14.89	14.89	7.67	12.03	14.43	13.6	13.6	13.6	7.67	12.03	14.43	13.6	13.48	13.48
L (NO <sub>3</sub> mg/L.h)	30.125	57.42	66.62	33.12	55.45	65.94	33.12	55.45	65.94	33.12	55.45	65.94	33.12	55.45	65.94	65.94	65.94	65.94	33.99	53.27	63.91	60.25	60.25	60.25	33.99	53.27	63.91	60.25	59.72	59.72
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	10.47	7.80	9.14	13.15	17.17	13.15	13.15	17.17	13.15	13.15	17.17	13.15	13.15	17.17	13.15	13.15	13.15	13.15	11.81	9.14	10.48	11.82	11.82	11.82	11.81	9.14	10.48	11.82	7.80	7.80

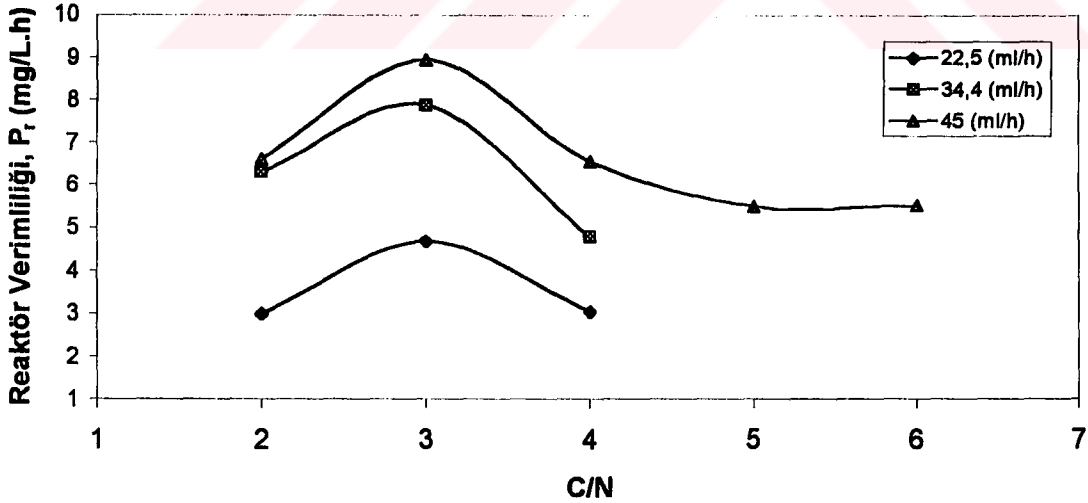




Şekil 4.24. Dolgu Ortamı Olarak Ca - Alginat'ın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranları - Denitrifikasyon Verimi Arasındaki İlişki

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 120.50 mg/L - 133.27 mg/L  
 pH : 7

Şekil 4.25 ve çizelge 4.7'de ise farklı C/N oranlarının, reaktör verimliliği üzerine etkisi verilmiştir. En yüksek reaktör verimliliği C/N=3 için 8,94 mg/L.h, en düşük reaktör verimliliği ise C/N=2 için 3,00 mg/L.h olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25. Dolgu Ortamı Olarak Ca - Alginat'ın Kullanıldığı Örneklemelerde Farklı C/N Oranlarının Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 $\text{NO}_3^-$  : 120.50 mg/L - 133.27 mg/L  
 pH : 7

### 4.3. Pomza Partikülleri Üzerinde *Paracoccus denitrificans* ile Sabit Yataklı Kolon Reaktöründe Evsel Atıksuların Denitrifikasyonu

Bu bölümde *P.denitrificans* ile sabit yataklı kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu çalışmalarıyla ilgili deneyler yapılmış ve bu deneylerde Sivas kollektör (boşaltım) deşarj noktasından alınan gerçek atıksu kullanılmıştır. Bu uygulamayla ilgili 4 deneme yapılmış, 1 ve 2. denemeler de üniversite kampüs atıksu deşarj noktasının organik maddece yoğun olan bölgesinden örnek alınmış ve aşı için kullanılmıştır. Atıksu 22 gün boyunca havalandırılmıştır. Bu amaçla 5 L hacimli silindirik kaplarda 5 L atıksu hacmi ile çalışılmış, tam karışım ve hava ihtiyacı akvaryum pompaları ile sağlanmıştır. Bu aşamada sistem, evsel atıksu ile 500 mg/L glikoz çözeltisi ve solüsyon A çözeltisi (8 g/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 40 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 30g/L NH<sub>4</sub>Cl) ile beslenmiş ve yaklaşık 5 L atıksu için 25 mL solüsyon A çözeltisi eklenmiştir.

Deney sürecinde yapılan çalışmaları, aşı olarak mikroorganizma eldesi, aklımasyon (mikroorganizmaların alıştırılması) ve arıtma işlemi başlıkları altında toplamak mümkündür. Havalandırma esnasında AKM (MLSS) ve UAKM (MLVSS) değerleri ölçülüp UAKM/AKM değerleri % 50-80 arasında tutulmaya çalışılmış ve 24 saatte bir besleme yapılarak besleme öncesi (çıkış) ve sonrası (giriş) yapılan KOİ analizlerinden verimler saptanmıştır. Sistem yaklaşık 9-10 gün havalandırılmış ve besleme yapılmıştır. Bu aşamada, 10. günden itibaren sistemden  $px = \frac{V}{\theta_c} = (L / gün)$  kadar çamur atılmaya başlanmış ve glikoz çözeltisi kesilerek Sivas kollektör deşarj noktasından alınan atıksu örneği, sisteme atılan çamur miktarı kadar eklenmiştir. Bu şekilde devam eden çalışmalar sonrasında karbonlu maddelerin oksidasyonu ile ilgili (KOİ bazında) verim değerleri her geçen gün artarak 22 günün sonunda yaklaşık 1. deneme için % 90, II deneme için % 93'lere ulaşmıştır. Yapılan araştırmalardan da mikroorganizmaların atıksuya alışabilmeleri için KOİ giderme veriminin % 80-95 arasında olması gerekliliği varsayımıyla aklımasyon işlemine son verilmiştir [88].

Başlangıçta aklımasyon öncesi aşı için üniversite kollektör deşarj noktasından alınan atıksu örneği analiz sonuçları Çizelge 4.8’de, Sivas kollektör noktasından alınan atıksu örneği analiz sonuçları ise çizelge 4.9’da verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** 1. ve 2. Deneme Atıksu Uygulamalarında Aşı İçin Üniversite Kollektörü Deşarj Noktasından Alınan Atıksu Örnekleri Analiz Sonuçları

Parametre (mg/L)	I. Uygulama	II. Uygulama
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N	6.72	6.40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	29,78	28.34
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,163	0,148
KOİ	240	280
Ç.O.	1,2	1,1
PH	7,65	7,44

**Çizelge 4.9.** Aklımasyon İçin Sivas Kollektör Deşarj Noktasından Alınan Atıksu Örneği Analiz Sonuçları

Parametre (mg/L)	I. Uygulama	II. Uygulama
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N	5,267	5,024
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	23,33	22.26
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,273	0,251
KOİ	180	140
AKM	40	45
TKN	16,11	15,72
TP	2,21	2,07
BOİ	110	80
Ç.O.	0,40	0,30
PH	7,1	6,8
Ec(μs)	0,45	0,33
TDS	0,30	0,22

Yaklaşık 22 gün boyunca havalandırılarak nitrifiye edilen atıksu örneği analiz sonuçları ise Çizelge 4.10’ da verilmiştir.

**Çizelge 4.10. Zamana Bağlı Olarak Nitriye Edilen Atıksu Örnekleri Analiz Sonuçları**

Gün	I. Uygulama				II. Uygulama			
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	KOİ (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)	KOİ (mg/L)
1.	6,358	28,17	0,228	740	7,449	32,99	0,223	781
2.	4,580	20,29	0,319	720	4,494	21,90	0,299	710
3.	4,620	20,47	0,353	790	4,661	20,65	0,341	630
4.	4,256	18,85	0,531	820	4,337	19,21	0,531	805
8.	8,339	36,94	0,592	760	7,854	34,79	0,501	760
10.	8,541	37,84	0,728	750	9,511	42,13	0,478	610
15.	13,230	58,61	0,656	430	15,696	69,53	0,432	315
18.	18,446	81,72	0,641	285	18,566	82,25	0,409	257
20.	24,470	108,40	0,576	127	31,299	138,66	0,391	173
22.	28,065	124,32	0,551	73	35,988	159,43	0,334	50

Bu aşamadan sonra, havalandırılan atıksu üst sıvısı, besleme çözeltisi olarak besleme tankına alındıktan sonra başlangıç derişimlerini belirlemek için gerekli ölçümler tekrar yapılarak bu ölçüm sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

**Çizelge 4.11. Havalandırma Sonrası Başlangıç Atıksu Analiz Değerleri**

Parametre (mg/L)	I. Uygulama	II. Uygulama
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N	28,06	35,988
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	124,28	159,48
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N	0,519	0,315
KOİ	73	50
Ç.O.	4,4	3,6
PH	7,30	7,01
Ec(µs)	3,02	1,19
TDS	1,96	0,84
Sıcaklık (°C)	26,7	22,1
Mikroorganizma Derişimi	0,056	0,0057

22 gün süresince havalandırılan ve organik karbonu artırılmış atıksu üst sıvısının KOİ değerinin yetersiz olduğu düşünülerek C/N=3.0 olacak şekilde metanol, ortama karbon kaynağı olarak eklenmiş ve KOİ değerleri saptanmıştır. Gerekli metanol eklenmesinden sonra I. ve II. uygulama için KOİ değerleri sırasıyla 490 ve 640 mg/L olarak ölçülmüştür. Anoksik koşulların sağlanması için deney başlangıcında atıksu içerisinde bulunabilecek çözünmüş oksijeni sistemden atabilmek için ortama azot gazı verilerek çözünmüş oksijen değeri 0,01 mg/L düzeyine indirilmiştir.

Sisteme, ölçülen başlangıç değerleri ile verilen nitrifiye edilmiş atıksu örnekleri sabit kolon reaktörüne besleme çözeltisi olarak verildikten sonra I. uygulama için yaklaşık 44 saat sonra kararlı hale gelmiş ve %88 'lik bir nitrat giderimi sağlanmış, II. uygulama için ise yaklaşık 38 saat sonra % 95,58 nitrat giderimine ulaşıldıktan sonra dolgulu yatak ve yukarı akışlı reaktörde yatak yüksekliği ve kolon dolgu malzemesi dikkate alınarak reaktör ve kolon verimliliği üzerine etki eden parametrelerle ilgili gerekli analizler yapılmıştır.

Gerçek atıksuyun denendiği III. ve IV. uygulama denitrifikasyon çalışmalarında ise, Sivas kollektör deşarj noktasından alınan atıksu süzölmüş ve atıksuda bulunan organik karbonun artırılması amacıyla 4-5 gün havalandırılmıştır. Havalandırma sırasında dışardan herhangi bir ekleme yapılmamıştır. Atıksuya gerekli havalandırma uygulandıktan sonra, atıksu besleme tankına alınmış ve dışardan nitrat kaynağı eklenmiştir. C/N oranı 3 olacak şekilde yalnız III. uygulama için karbon kaynağı eklenmiş, IV. uygulama için karbon kaynağı eklemesi yapılmayarak atıksuyun kendi içsel solunumundan kaynaklanan karbon kaynağının yeterli olup olmayacağı irdelenmiştir. Çizelge 4.12'de, III. ve IV. uygulama için ham atıksu başlangıç değerleri ve besleme tankı atıksu başlangıç değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.12. 3. 4. Uygulamalar İçin Yapılan Analiz Sonuçları**

Parametre	Ham atıksu başlangıç değerleri	Atıksu havalandırıldıktan sonraki değerler	KNO <sub>3</sub> + metanol eklenmesi sonraki başlangıç değerleri (III. uygulama)	Besleme tankına alındıktan sonraki başlangıç değerleri (IV. uygulama)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N	7,096	5,12	127,74	43,13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	31,43	22,68	565,89	191,07
NO <sub>2</sub>	0,285	1,101	0,311	1,745
KOl	60	25	1770	25
Ç.O.	2,3	4,3	2,2	4,3
PH	7,9	7,9	7,0	7,0
TKN	22,192	-	-	-
Mikr. Kons.	758,10	5,115	70,77	101,58
Ec(μs)	1.01	1.77	0.89	1.44
TDS	0,68	0,59	1,18	0,94

Sisteme dışarıdan oksijen girişini engellemek ve anoksik koşulların sağlanması için azot gazı verilmiş ve sistem debisi 45 ml/h'te sabit tutulmuştur. Sistem, sürekli olarak daha önceki denemelerde olduğu gibi yukarı akışlı kolon reaktörü olarak işletilmiştir. Sistem, belirli bir nitrat giderimine ulaşmaya kadar kesikli moda çalışmış ve daha sonra sürekli sisteme geçilmiştir. III. uygulama için süzölmüş ham atıksu örneği sabit yataklı kolona besleme çözeltisi olarak verilmiş ve yaklaşık 3 gün (72 saat) sonra %95'lik bir nitrat giderimine ulaşılmış, bu aşamadan sonra kinetik parametrelerin hesaplanması için kolon yüksekliği boyunca gerekli analizler yapılmıştır (Çizelge 4.13). IV. uygulamada ise dışsal herhangi bir karbon kaynağı eklenmediğinden, sürekli sisteme geçildikten 4 saat sonra verim 71.08 iken yaklaşık 2 gün sonunda (48 saat) verimde düşüş gözlenmiş ve % 30'luk bir nitrat giderme verimi saptanmıştır.

**Çizelge 4.13. Pomza İle Sabit Yatak Kolon Reaktöründe *Paracoccus Denitrificans* İle Sabit Debide, Sabit Derişimlerde, Sabit C/N Oranlarında Atıksu İle Denitrifikasyon Çalışmasında Denitrifikasyon Verimi, Nitrat Giderme Hızı, Seyrelme Hızları, Hızlı Denitrifikasyon Süreleri, Yükleme Verimliliği, Hidrolik Alıkouma Süreleri, Hızlı ve Nitrit Azotu Derişimi**

Kolon yüksekliği (cm)	70				60				50			
	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>
C (mg/L)	28.06	36.00	127.74	43.13	28.06	36.00	127.74	43.13	28.06	36.00	127.74	43.13
Q (mL/saat)	124.28	159.48	565.89	191.07	124.28	159.48	565.89	191.07	124.28	159.48	565.89	191.07
Yüzde Giderim (%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	89.81	96.21	95.19	28.52	88.20	94.74	94.63	20.13	81.68	95.16	94.63	18.64
COD (mg/L)	0.168	0.144	0.343	2.617	0.122	0.148	0.399	0.817	0.118	0.144	0.362	0.741
Beslangıç Derişimi (%)	490	640	1770	25	490	640	1770	25	490	640	1770	25
Yüzde giderim (%)	79.59	65.63	50.85	-	73.47	71.88	48.31	-	89.80	67.97	53.39	-
D (1/h)	0.189	0.189	0.189	0.189	0.231	0.231	0.231	0.231	0.281	0.281	0.281	0.281
Dr (1/h)	0.395	0.395	0.395	0.395	0.489	0.489	0.489	0.489	0.592	0.592	0.592	0.592
R (mg/L.h)	44.09	60.61	212.77	21.53	53.60	73.88	261.86	18.81	60.10	89.84	317.02	21.09
R (mmol/L.h)	0.711	0.978	3.432	0.347	0.865	1.192	4.224	0.303	0.969	1.449	5.113	0.340
Pr (mg/L.h)	8.037	11.049	38.788	-	9.647	13.298	47.130	-	10.868	16.248	57.331	-
Pr (mmol/L.h)	0.130	0.178	0.626	-	0.156	0.214	0.760	-	0.175	0.262	0.925	-
T (h)	2.53	2.53	2.53	2.53	2.04	2.04	2.04	2.04	1.69	1.69	1.69	1.69
T (dakika)	151.8	151.8	151.8	151.8	122.4	122.4	122.4	122.4	101.4	101.4	101.4	101.4
L (NO <sub>3</sub> -N mg/L.h)	11.082	14.22	50.458	17.036	13.72	17.60	62.465	21.090	16.61	21.31	75.622	25.533
L (NO <sub>3</sub> mg/L.h)	49.09	62.99	223.53	75.47	60.78	77.97	276.72	93.43	73.58	94.40	335.01	113.11
Mikroorganizma Konsantrasyonu (mg/L)	23.87	11.82	29.23	7.79	23.87	17.17	42.63	6.45	30.57	13.16	30.57	6.46
EC (µs)	3.08	1.29	1.91	1.65	3.06	1.35	2.07	1.66	3.07	1.34	2.10	1.66
TDS (mg/L)	2.1	0.86	1.26	1.12	2.09	0.90	1.40	1.13	2.09	0.89	1.44	1.13

Kolon yüksekliği (cm)	40				20				10			
	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>	I. Uygulama	II. Uygulama	III. Uygulama KNO <sub>3</sub> +Metanol	IV. Uygulama + KNO <sub>3</sub>
C (mg/L)	28.06	36.00	127.74	43.13	28.06	36.00	127.74	43.13	28.06	36.00	127.74	43.13
Q (mL/saat)	124.28	159.48	565.89	191.07	124.28	159.48	565.89	191.07	124.28	159.48	565.89	191.07
Yüzde Giderim (%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	80.09	94.95	95.06	18.64	80.89	94.53	89.02	16.46	76.90	93.58	85.37	15.17
COD (mg/L)	0.360	0.360	0.360	0.360	0.175	0.201	2.257	2.011	0.152	0.190	2.314	3.375
Beslangıç Derişimi (%)	490	640	1770	25	490	640	1770	25	490	640	1770	25
Yüzde giderim (%)	75	75	75	75	75.51	73.44	45.48	-	76.90	67.97	45.48	-
D (1/h)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.818	0.818	0.818	0.818	2.250	2.250	2.250	2.250
Dr (1/h)	74.65	113.57	403.46	26.72	161.55	242.27	809.51	1.607	3.750	3.750	3.750	3.750
R (mg/L.h)	1.204	1.832	6.507	0.431	2.606	3.908	13.057	0.815	5.780	9.027	29.219	1.753
R (mmol/L.h)	13.652	20.770	73.784	0.431	31.331	46.984	156.995	0.815	81.929	127.937	414.129	0.815
Pr (mg/L.h)	0.220	0.335	1.190	-	0.505	0.758	2.532	-	1.321	2.064	6.680	-
Pr (mmol/L.h)	1.33	1.33	1.33	1.33	0.62	0.62	0.62	0.62	0.26	0.26	0.26	0.26
T (h)	79.8	79.8	79.8	79.8	37.2	37.2	37.2	37.2	15.6	15.6	15.6	15.6
T (dakika)	21.04	27.00	95.805	32.348	45.08	57.85	205.279	69.312	105.21	135.00	479.027	161.740
L (NO <sub>3</sub> -N mg/L.h)	93.21	119.61	424.42	143.30	199.70	256.28	909.39	307.05	466.08	598.05	2122.09	716.51
L (NO <sub>3</sub> mg/L.h)	41.29	14.49	23.87	10.47	45.31	17.17	33.25	11.82	49.33	19.85	45.31	13.15
Mikroorganizma Derişimi (mg/L)	3.08	1.33	2.15	1.68	3.10	1.32	2.35	1.64	3.11	1.31	2.31	1.63
EC (µs)	2.1	0.88	1.52	1.15	2.04	0.87	1.58	1.11	2.05	0.86	1.54	1.10
TDS (mg/L)	2.1	0.88	1.52	1.15	2.04	0.87	1.58	1.11	2.05	0.86	1.54	1.10

Sürekli sisteme geçildiğinde sabit yataklı kolon rektöründe inorganik kökenli pomza partikülleri üzerine bir biyofilm şeklinde bağlanmasıyla *P.denitrificans* hücreleriyle nitrat giderimine, nitrat derişimi etkisi araştırılmıştır. Besleme çözeltisi debisi (45 mL/h) , karbon kaynağı (metanol), C/N oranı 3.0 (I, II, III uygulamalarda) ve çalışma sıcaklığı 30 °C ve pH 7,0 olarak sabit tutulmuştur.

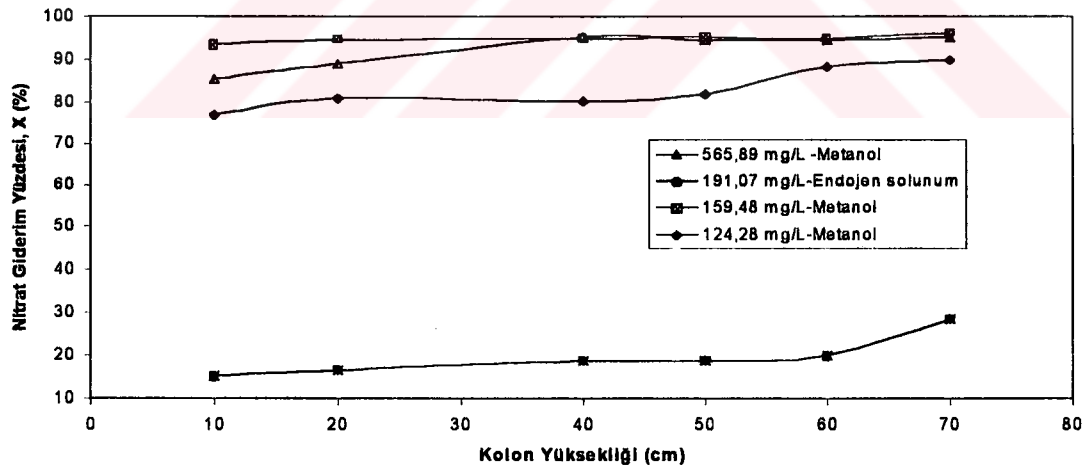
Çizelge 4.13 ve şekil 4.26'da dolgu ortamı olarak pomza'nın kullanıldığı denemelerde evsel atıksu örneklemede kolon yüksekliğine bağlı olarak atıksu nitrat içeriğinin denitrifikasyon verimine etkisi verilmiştir. Besleme çözeltisi nitrat derişimlerinin denitrifikasyon verimine etkisi incelenirken başlangıç derişimleri 124,28 , 159,48 , 565,89 ve 191,07 mg/L olarak alınmıştır. Yapılan uygulamada karbon kaynağı eklenen deneylerde ölçülen KOİ değerlerinin nitrat derişimine bağlı olarak (C/N oranı baz alınarak) artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek derişimin olduğu III. uygulamada (565,89 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) KOİ değeri 1770 mg/L iken II. uygulamada 159,48 mg/L'de 640 , I. uygulamada 124,28 mg/L'de 490 mg/L olarak saptanmıştır. Bu ilk üç uygulamada da kolon yüksekliğine bağlı olarak 1. musluktan itibaren KOİ giderme veriminde bir artış gözlenirken, çıkış musluğunda en yüksek KOİ giderimi % 79,59 ile en düşük nitrat derişimi uygulamasında elde edilmiştir. En düşük KOİ giderimi ise en yüksek nitrat derişiminin olduğu 565,89 mg/L uygulamasında % 50,85 ile gerçekleşmiştir. Bu durum, nitrat derişimlerine bağlı olarak KOİ giderim veriminde ters orantılı bir ilişkinin olduğunu göstermektedir.

Yapılan uygulamalarda en yüksek KOİ gideriminin olduğu (%79,59) 124,28 mg/L başlangıç nitrat derişiminde, nitrat giderim yüzdesi % 89,81 olurken, 159,48 mg/L başlangıç derişiminde %96,21 olarak gerçekleşmiştir.

Yüksek nitrat derişiminin denenmesi amacıyla yapılan III. uygulamada ise 565,89 mg/L başlangıç derişimlerinde yüzde giderim % 95,19 olarak gerçekleşmiştir



Atıksuyun kendi içsel solunumdan kaynaklanan karbon kaynağının yeterli olup olmayacağını irdelendiği IV. uygulamada ise ham atıksu KOİ değeri 60 mg/L olarak ölçülmüş ve gerekli havalandırma yapıldıktan sonra sabit kolon reaktöründe 25 mg/L başlangıç KOİ değeriyle sisteme verilmiştir. Bu aşamada karbon kaynağı eklenmemiş ve dışardan nitrat kaynağı eklenerek başlangıç nitrat derişimi 191,07 mg/L olarak sürekli denitrifikasyon sürecine geçilmiştir. Nitrat gideriminin, bu uygulamada diğer uygulamalara (I.,II.,III. uygulamalar) kıyasla oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. 1. muslukta % 15,17 , 4. muslukta % 18,64 ve çıkışta % 28, 52'lik bir nitrat giderimi sağlanmıştır. Biyolojik denitrifikasyon sistemlerinin temel amacının elektron alıcısı olan nitrat giderimi olması varsayımından hareketle , bu durumu nitratı indirgeyecek kadar organik karbonun sistemde mevcut olmamasına bağlayabiliriz. Ayrıca denitrifikasyon sürecinde mikroorganizmaların solunum ve gelişmeleri için bir organik karbon kaynağına ihtiyaç olduğu ve kullanılan karbonu tipi, molekül başına düşen karbon atomu sayısı, organizmaların karbonu kullanma yeteneği ve C/N oranına bağlı olarak verimin değişebileceği yukarıda ki olayları destekler niteliktedir.

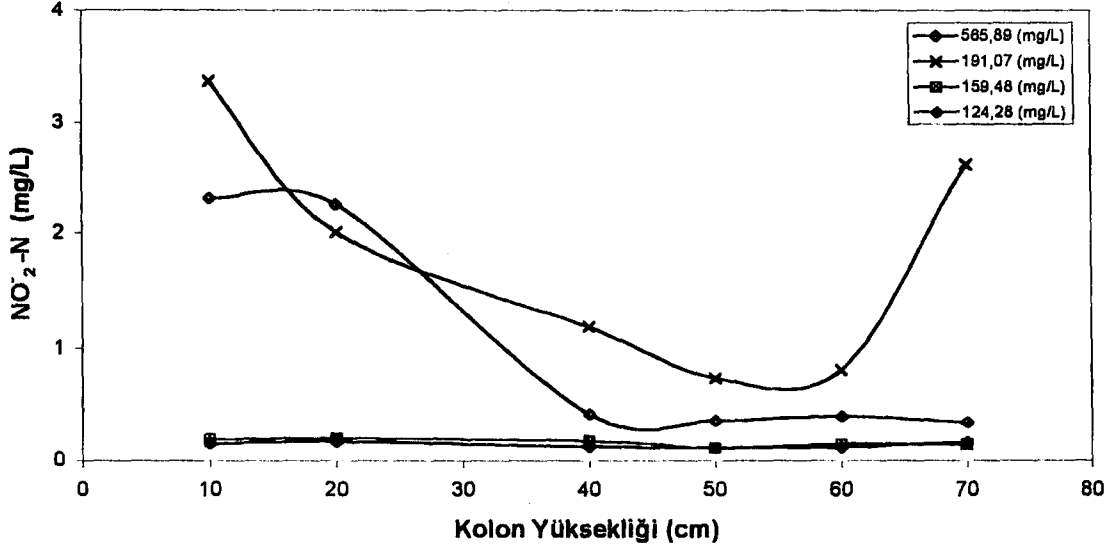


Şekil 4.26. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklemelerde Evsel Atıksu Örneklemede KolonYükseklğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Denitrifikasyon Verimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

IV. uygulama sonucunda nitrat giderim yüzdesinin diğer denemelere göre çok düşük gerçekleşmesinin diğer bir gerekçesi olarak da denitrifikasyon süreci, nitrifikasyon sürecini takip ediyorsa (son denitrifikasyon süreçleri), nitrifikasyon aşamasında atıksuda bulunan mevcut organik maddelerin neredeyse tamamının tüketilmesi (karbonlu maddelerin oksidasyonu) ve bundan dolayı da daha sonra gelen denitrifikasyon sürecinde genellikle reaktöre dışardan bir karbon kaynağı ekleme zorunluluğunun olduğudur.

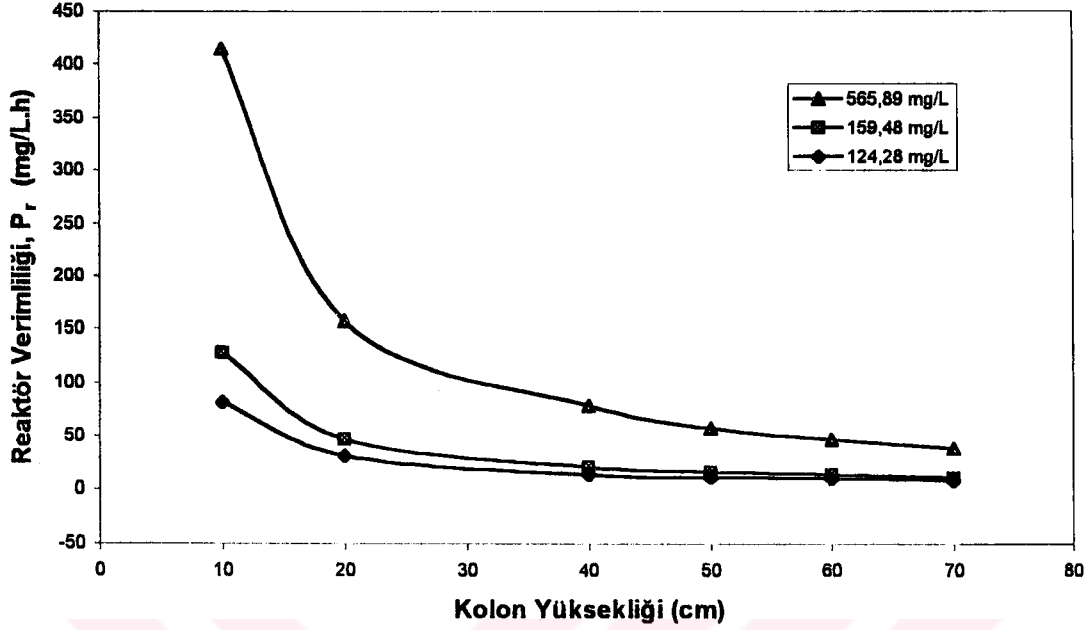
Dolgu ortamı olarak pomzanın kullanıldığı örneklemelemlerde evsel atıksu denemelerinde kolon yüksekliğine bağlı olarak nitrat derişiminin nitrit azotu derişimine etkisi Şekil 4.27 ve Çizelge 4.13'de sunulduğu gibi en yüksek nitrit birikimi, nitrat derişim uygulamalarına bağlı olarak (191,07 mg/L ve 565,89 mg/L) gerçekleşmiştir. En yüksek nitrit birikimi 1. muslukta (10 cm) 191,07 mg/L uygulamasında 3,375 mg/L, 565,89 mg/L uygulamasında ise 2,314 mg/L, 4. muslukta ise sırayla 1,196 mg/L, 0,419 mg/L, çıkışta (70 cm) aynı derişimlerde 2,617 mg/L ve 0,343 mg/L olarak saptanmıştır. Düşük nitrat derişimlerine bağlı olarak nitrit birikimleri de düşük gözlenmiş, 1. muslukta 124,28 mg/L uygulamasında 0,152 mg/L, 159,48 mg/L nitrat derişiminde ise 0,190 mg/L olurken, çıkışta bu değer sırasıyla 0,168 mg/L ve 0,144 mg/L nitrit azotu olarak ölçülmüştür. Özellikle en yüksek nitrit birikiminin, en düşük nitrat giderme veriminin oluştuğu (%28,52) 191,07 mg/L uygulamasında gerçekleşmesi, nitritin belli bir değere ulaşmasının ardından tüketilmesine bağlı olarak, nitritin metabolize edilmesi ve azalması gerekçesiyle açıklanabilmektedir. Bu uygulamada, nitratın yeterince tüketilmediği ve buna bağlı olarak da nitritin metabolize edilemediği ortaya çıkmaktadır. Nitrit birikiminin ancak  $\text{NO}_3^-$  miktarının belli bir değere düşmesinden sonra başlaması yukarıda ki görüşleri desteklemektedir.



Şekil 4.27. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Örneklere Eysel Atıksu Örneklemede Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Nitrit Azotu Derişimine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

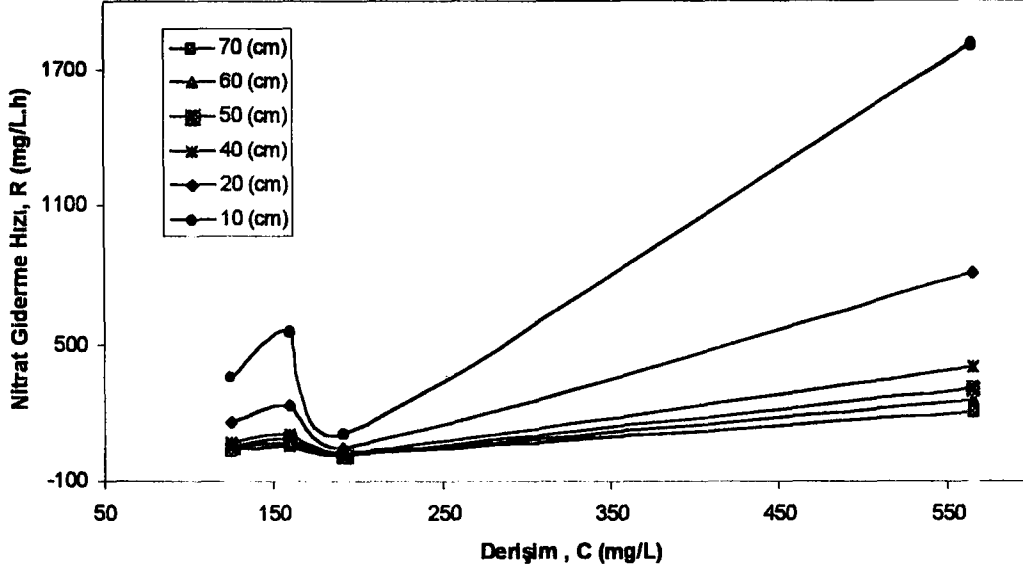
Şekil 4.28 ve Çizelge 4.13'de kolon yüksekliği boyunca nitrat derişimlerinin reaktör verimliliğine etkisi verilmiştir. Yalnız IV. uygulama için atıksuyun organik içeriğini tespit etmek mümkün olmadığından, dönüşüm oranı hesaplanamamış ve buna bağlı olarak reaktör verimliliği belirlenememiştir. Yapılan uygulamada daha önceki çalışmalarda olduğu gibi kolon yüksekliği arttıkça reaktör verimliliğinin azaldığı ortaya konulmuştur. Giriş musluğu için elde edilen en yüksek reaktör verimliliği nitrat derişimlerine bağlı olarak (565,89 mg/L başlangıç nitrat derişiminden elde edilen) 414,13 mg/L.h, çıkışta ise 38,79 mg/L.h olarak saptanmıştır.



Şekil 4.28. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Evsel Atıksu Örneklemede Kolon Yüksekliğine Bağlı Olarak Atıksu Nitrat İçeriğinin Reaktör Verimliliğine Etkisi.

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

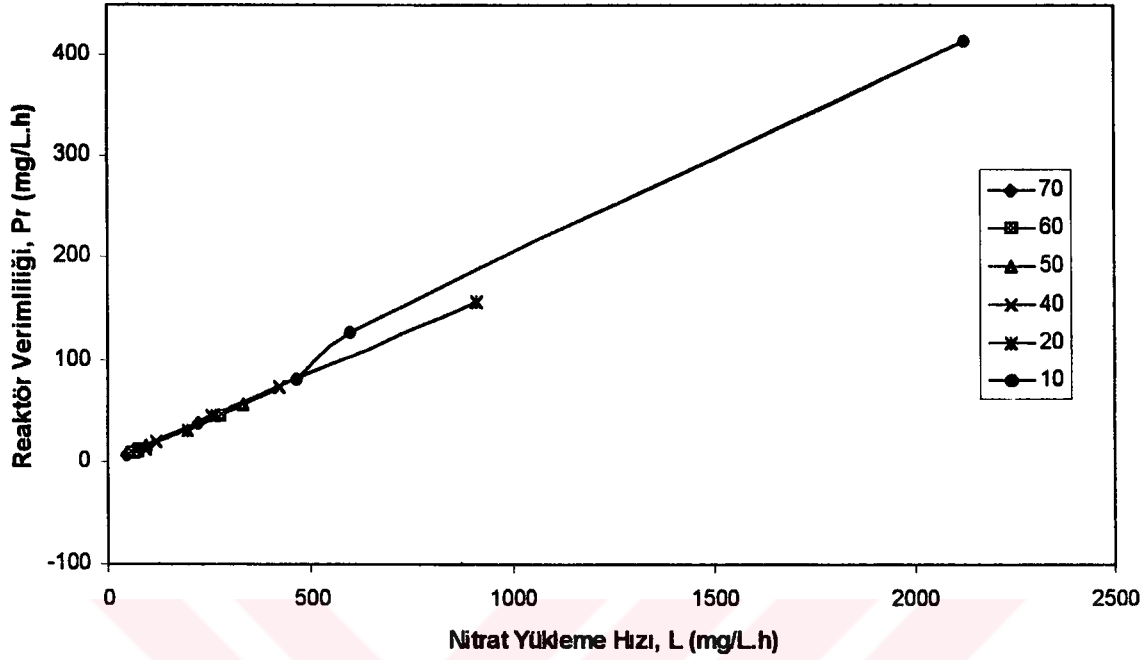
Şekil 4.29 ve Çizelge 4.13'de farklı nitrat derişimlerinin kolon yüksekliği boyunca nitrat giderme hızına etkisi sunulmuştur. Kolon yüksekliği arttıkça nitrat giderme hızı nitrat giderme verimine ve nitrat derişimine bağlı olarak artış göstermektedir. Burada en düşük nitrat gideriminin sağlandığı IV. uygulamada, 1. muslukta en düşük nitrat giderim hızı sağlanırken, en yüksek nitrat giderme hızı ise 1811,59 mg/L.h ile 565,89 mg/L başlangıç nitrat derişimi uygulamasından elde edilmiştir. Çıkışta ise en düşük giderme hızı 21,53 mg/L.h ile 191,07 mg/L nitrat derişimi uygulamasından, en yüksek nitrat giderme hızı ise 212,77 mg/L.h ile 565,89 mg/L başlangıç nitrat derişimi uygulamasından elde edilmiştir. Çıkışta diğer uygulamalar için nitrat giderim hızı ise 159,48 mg/L derişimi için 60,61 mg/L.h , 124,28 mg/L için ise 44,09 mg/L.h olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.29. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Atıksu Örneklemede Farklı Derişimlerdeki Nitrat İçeriğinin Kolon Yüksekliği Boyunca Nitrat Giderme Hızına Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

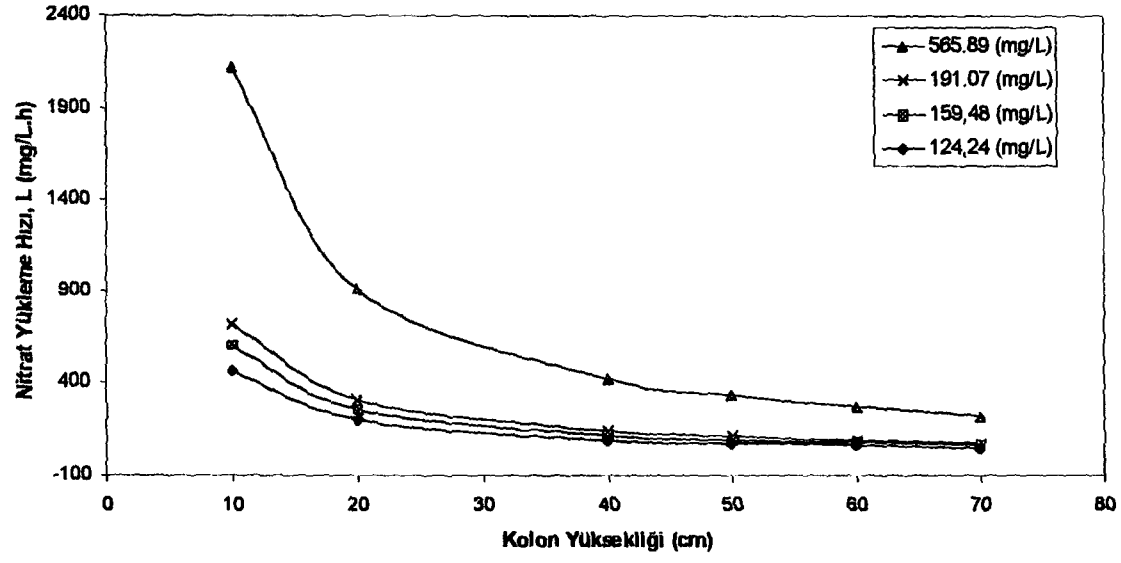
Nitrat yükleme hızının reaktör verimliliğine etkisi ise Şekil 4.30 ve Çizelge 4.13'de sunulduğu gibi yükleme hızı arttıkça reaktör verimliliği de artmakta fakat her bir kolon yüksekliğinden sonra azalma göstermektedir. Giriş musluğunda en yüksek reaktör verimliliği 414,13 mg/L.h ile 1811,59 mg/L.h'lik yükleme hızında elde edilmişken, 4. muslukta 73,78 mg/L.h ile 403,46 mg/L.h'lik yükleme hızında elde edilmiştir. Çıkışta ise en yüksek reaktör verimliliği 38,79 mg/L.h ile 212,77 mg/L.h'lik yükleme hızında gerçekleşmiştir. 124,28 mg/L başlangıç nitrat derişiminin uygulandığı denemelerde 1. muslukta 81,93 mg/L.h ile 358,39 mg/L.h'te , 159,48 mg/L uygulamasında ise 127,94 mg/L.h ile 559,66 mg/L.h'lik yükleme hızlarında olmuştur.



Şekil 4.30. Dolgu Ortamı Olarak Pomza'nın Kullanıldığı Atıksu Örneklemede Nitrat Yükleme Hızının Reaktör Verimliliğine Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

Şekil 4.31 ve Çizelge 4.13' de atıksu nitrat içeriğinin nitrat yükleme hızına etkisi irdelendiğinde, kolon yüksekliği arttıkça nitrat yükleme hızının azaldığı görülmektedir. En yüksek nitrat yükleme hızı 1. muslukta 2122,09 mg/L.h ile 565,89 mg/L başlangıç atıksu nitrat derişimi uygulamasından, çıkışta ise 223,53 mg/L.h'lik yükleme hızı aynı derişimde bulunmuştur. Dolayısıyla nitrat yükleme hızı nitrat derişiminin artışına bağlı olarak bir paralellik göstermektedir.



Şekil 4.31. Pomza'nın Yatak Malzemesi Olarak Kullanıldığı Atıksu Örneklemesinde Kolon Yüksekliklerine Bağlı Olarak Farklı Derişimlerdeki Atıksu Nitrat İçeriğinin Nitrat Yükleme Hızına Etkisi

Karbon Kaynağı : Metanol  
 C/N : 3  
 pH : 7  
 Q : 45 mL/h

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada sabit kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu incelenmiş ve hetetrofik mikroorganizma *Paracoccus denitrificans* hücreleri Ca-alginat ve pomza partikülleri üzerine adsorblanarak tutuklanmıştır. Ca-alginat ve pomzanın dolgu maddesi olarak ve yapay atıksuyun kullanıldığı çalışmanın birinci aşamasında, süreç ve nitrat giderimi üzerine kolon yüksekliği boyunca besleme çözeltisi debisi, besleme çözeltisi nitrat içeriği, C/N oranı, farklı karbon kaynaklarının etkisi araştırılmış ve nitrat giderimi ile ilgili kinetik parametreler (nitrat giderme verimi, reaktör verimliliği, nitrat giderme hızı, seyrelme hızı, nitrat yükleme hızı ve bekleme zamanı) irdelenmiştir.

Sadece pomza partiküllerinin kullanıldığı çalışmanın ikinci aşamasında ise gerçek atıksu örnekleriyle çalışılmış ve karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı deneylerde nitrat ve nitrit derişimi, reaktör verimliliği, nitrat giderme hızı ve nitrat yükleme hızı gibi kinetik parametreler ve hesaplamalar sonucu elde edilen veriler kolon yüksekliğine göre irdelenmiştir. Süreç boyunca tüm uygulamalarda çalışma sıcaklığı ve pH sabit tutulmuştur.

Çalışmalarda 2,1 cm çapında ve yaklaşık 80 cm yüksekliğinde, 10 cm aralıklarla 7 adet musluk içeren reaktörün kullanılması analizlerin kolon yüksekliğine göre değerlendirilmesini sağlamıştır. Sistem sürekli bir şekilde işletildiğinde hücre taneciklerinde bir biyofilm oluşumu gözlenmiştir. Çalışma da *Paracoccus denitrificans* hücreleri Ca-alginat ve pomza partikülleri üzerine tutuklandıktan sonra sistem, biyofilm oluşumu için belirli bir süre kesikli bir modda çalıştırılmış ve denitrifikasyon verimi % 90-95' e eriştiğinde sürekli olarak işletilmiştir.

Sabit yataklı reaktörlerde taşıyıcı malzemenin seçilmesinde bir dizi ölçütlerin yerine getirilmesi gerekmektedir. Örneğin biyofilm için iyi bir tutunma yüzeyi, tıkanmaya izin vermeyen ve arıtma sürecinde tamamen kullanılabilen geniş yüzey, hidrolik yükleme, taşıyıcı malzemenin sabit olma özelliğinin yüksek olması ve kolay sürüklenebilir olmaması başlıca ölçütler arasındadır. Ayrıca geçirgenlik, hidrofilik özellikler, kimyasal, mekanik ve ısıl kararlılık, yüksek



dayanım gücü, uygun şekil ve gözenek çapı ile mikrobiyolojik kuvvetlere karşı direnç ve yenilebilirlik gibi ölçütler esas alınmakta ve bu amaçla organik ve inorganik bileşiklerle bunların doğal ve yapay türevleri taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda biyokatalistlerin tutuklanmasın da yapay polimerler yerine doğal polimerik taşıyıcı maddelerin tercih sebebi olduğu, çünkü kullanılan yapay polimerlerin mikroorganizma ya da enzimler üzerinde engelleyici toksik özelliklere sahip olabileceği belirtilmiştir. Bu nedenle çalışmamızda yüksek gözenekli ısı kararlılığı, su emme özelliğinin %50' den fazla olması, hafif olması, donma ve basınç dayanımının olması gibi özellikleriyle kolay işlenebilir bir yapıya sahip olmasından dolayı doğal bir malzeme olan pomza taşı taşıyıcı olarak kullanılmış ve pomza partikülleri üzerine tutunma adsorptif olarak gerçekleşmiştir. Çalışmada kullanılan ikinci taşıyıcı olan Ca-alginat jeli ile tutuklama gerçekleştirilmiş ve mikroorganizma türleri arasında yüksek denitrifiye özelliğine sahip *Paracoccus denitrificans*, iyi bir adsorbent özelliğine sahip Ca-alginat jelinde tutuklanarak sabit yatak reaktöründe dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan *P.denitrificans* türünün, metabolik yolu aydınlatılmış olup nitratı azota kadar parçaladığı ve yüksek bir denitrifikasyon etkinliğine sahip olduğu, yaklaşık 64 farklı karbon kaynağını etkin bir şekilde kullanmasından dolayı da araştırmamızda *P.denitrificans* türü tercih edilmiştir [59,78,89,90,91].

Çalışmanın birinci aşamasında Ca-alginat – Pomza'nın dolgu maddesi olarak ve yapay atıksu bileşenlerinin kullanıldığı deneylerle ilgili ve yalnızca pomza partiküllerinin kullanıldığı gerçek atıksu örnekleriyle çalışılan çalışmanın ikinci aşamasını içeren deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

### **1.Besleme Çözeltisi Debilerinin Etkisi: (Yapay Atıksu ve Dolgu Malzemesi Olarak Pomza ve Ca- Alginate'nin Kullanıldığı Uygulama Sonuçları)**

Yapılan çalışmada pomza taşında tutunmuş *P.denitrificans* türü ile nitrat giderimi üzerine besleme çözeltisi debisinin etkisi araştırılırken 5 farklı debide (22.5, 34.4, 45, 74, 112.5 mL/h ) çalışılmış ve 74 mL/h ve daha düşük debilerde % 90'ın üzerinde nitrat giderme verimleri elde edilmiştir. En yüksek debi

uygulamasında (112.5 mL/h) ise verim % 66,58'e düşmüştür (Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1). Birim zamana düşen nitrat derişimi dikkate alınarak, en yüksek nitrat gideriminin (% 94,94) sağlandığı debi, en uygun debi (45 mL/h) olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan Ca-alginat jelde tutuklanmış *P. denitrificans* türü ile nitrat giderimi üzerine besleme çözeltilisi debisinin incelendiği denemelerde de 4 farklı debide (22.5, 34.4, 45, 73.8 mL/h) çalışılmış ve 45 mL/h ve daha düşük debilerde % 85-94 oranında giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.15, Çizelge 4.5). Ca-alginat için en yüksek debi uygulamasında (73.8 mL/h) verim % 64.91'e düşmüştür. En yüksek giderme veriminin sağlandığı 22.5 ve 34.4 mL/h debilerinde ise verim sırasıyla % 94.22 ve % 92.99 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan her iki dolgu malzemesi için çalışılan 45 mL/h debi uygulaması sonucunda nitrat giderim verimleri pomza ve Ca-alginat için sırasıyla % 94.94 ve % 85.25 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.1-4.5).

Biyofilm sistemlerinin verimini etkileyen parametreler, mikroorganizma aktivitesi, substratların ve ürünlerin biyofilm' in içine ve dışına taşınımı, taşıyıcı malzemesinin gözenekliliği, biyofilm kalınlığı (homojenliği) olarak bilinmekle birlikte reaktör içindeki sıvı ve substratların büyük boyutlu taşınımı bir reaktör türünden diğerine çok büyük oranda değişim göstermektedir. Fakat ortak olan şey reaktör içindeki süreçlerdir. Substratlar, bakteri tabakasının yüzeyine bir çok farklı yollarla getirilebilir ama biyofilm içindeki substratlar reaksiyonun gerçekleştiği bakterilere çözülmüş formda ve reaksiyon ürünleri de aynı şekilde dışarıya taşınmalıdır. Bu yüzden denitrifikasyon hızları hidrolük şartlara, biyofilm kalınlığına bağlı olduğundan yapılan deneylerde çok yüksek debi uygulamalarının, verimde düşüslere yol açtığı belirlenmiştir. Ayrıca yüksek debilerde bir başka olumsuz etkide ürün engellenmesidir [52,55,58]. Yüksek debilerde, substratın biyofilme taşınımı, oluşan ürünlerin biyofilmden dışarı taşınımından daha fazla ise ürün engellenmesi sonucunda verimde azalma görülebilir.

Sürekli sistemlerde substratın biyokütle veya ürüne dönüşüm oranı reaktördeki alıkonma süresiyle orantılıdır. Başka bir deyişle seyrelme hızı ne kadar küçükse dönüşüm oranı o derece yüksek olacaktır. Ancak verimlilikte

önemli olan dönüşüm oranından çok birim zamanda oluşan biyokütle veya ürün miktarıdır. Bu duruma göre seyrelme hızı (D) için bir en uygun değer söz konusudur. Yukarıda açıklandığı gibi yapılan deneylerde debi artışına bağlı olarak seyrelme hızı çok küçükken verim en yüksek değeri almaktadır. Seyrelme hızının çok büyük olduğu durumlarda, verim sıfır değerine yaklaşmakta, bu durumda mikroorganizmaların özgül büyüme hızı en yüksek değere ulaşmaktadır. Bundan dolayı debi ve seyrelme hızı oranı arttıkça denge şartlarına ulaşma süresi de artmaktadır. Tutuklanmış hücre sistemlerinin tipik yapısının düşük seyrelme hızları oranlarında yüksek verim artışı, ara hızlarda dengeli bir verim ( $D=\mu$ ) ve yüksek hızlarda dengeli bir verim azalışı ile karakteristik olduğu belirtilmektedir [87].

Bu araştırmada da pomza ile yapılan çalışmada reaktör verimliliğinde ( $P_r$ ) artan seyrelme hızlarına bağlı olarak verimde de bir artış söz konusu olmuştur (Şekil 4.3-4.17, Çizelge 4.1-4.15).

## 2. Besleme Çözeltisi Nitrat İçeriklerinin Etkisi:

Yapılan araştırmada denitrifikasyon verimine yapay atıksu besleme çözeltisi nitrat içeriğinin etkisi incelendiğinde pomza için 91.52 , 110.75 , 135.91 , 182.16, 267.22 mg/L'lik, Ca-alginat için ise 88.6, 110.75, 132.9, 177.2 mg/L'lik nitrat derişimleri kullanılmıştır. Pomza için yaklaşık 4. musluktan çıkışa kadar giderme verimi çok yüksek bulunmuş, yaklaşık % 90' in üzerinde verimler elde edilmiştir (Şekil 4.5, çizelge 4.2). Ca-alginat jeli için ise giderme verimleri yaklaşık 4. musluğa kadar standartların altında bulunmuş, en yüksek giderme verimi 132.9 mg/L uygulamasında % 92.99 olarak saptanmıştır (Şekil 4.19, Çizelge 4.6). Pomza için en yüksek derişimde (267.22 mg/L) verim % 94.14 iken, Ca-alginat jeline ise en yüksek derişimde (177.2 mg/L) giderim verimi % 81.67 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Ca-alginate' nin pomzaya göre yüksek nitrat derişimlerinde daha az kararlı olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Kinetik hesaplamalar sonucunda çıkıştaki en yüksek reaktör verimliliği pomza için 18,12 mg/L.h olarak 105.57 mg/L.h' lik yükleme hızında (267,22 mg/L uygulamasında), Ca-alginat içinse 7.99 mg/L.h olarak 67.69 mg/L.h

yükleme hızında elde edilmiştir (Şekil 4.9-4.23, Çizelge 4.2-4.6). Buna göre yükleme hızı arttıkça reaktör verimliliğinin de buna paralel olarak arttığı ve genel olarak tüm derişimlerde özellikle yüksek derişimlerde her iki dolgu ortamı içinde nitrat ve nitritin kısmi redüksiyonuyla sonuçlanması durumu ortaya çıkmaktadır.

Substrat miktarındaki kullanımın, substrat derişiminin biyofilm derinliklerine doğru azalması sebebiyle, taşınımın veya biyofilmin, substratın ürünlere dönüştürülmesinde yetersiz olmasına bağlı olarak, metabolizma faaliyetlerinden dolayı, belli bir kritik derişimden daha yüksek derişimler için tüketilen madde miktarı artmadığından verimde azalma görülecektir. Dolayısıyla yapılan deneylerde özellikle Ca-alginate için nitrat giderme verimindeki azalmalar yukarıda açıklanan nedenlere bağlı olarak gerçekleşmiş olabilir. Biyofilm reaktörlerinin en önemli avantajlarından birisi de şok yüklemelere karşı dayanıklı olmalarıdır. Fakat yine de biyoreaktörün değişen nitrat yüküne bağlı olarak nitrit birikimleri oluşmuştur (Şekil 4.2, 4.6, 4.11, 4.14, 4.16, 4.20). Bu sonuç, denitrifikasyon sürecinde yüksek nitrat yüklemelerinde indirgenmenin son basamaklara kadar yürütülememesine ve nitrit birikimlerine yol açması şeklinde yorumlanabilir. Daha önce de belirtildiği gibi denitrifikasyon elektron vericisi olarak organik maddenin, elektron alıcısı olarak nitratın kullanıldığı bir süreçtir ve iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda nitrat nitrite, ikinci adımda ise nitrit azot gazına dönüşmektedir. Yeterli nitrat derişiminde, nitrit birikiminden sonra nitrit redüktaz etkinliği artmakta ve denitrifikasyon süreci ilerlemektedir. Ancak reaktörde ikinci adım gerçekleşmeyebilir, yani nitrit birikimi olabilir.

Yapılan çalışmada da kolon yüksekliği artışına paralel olarak nitrat giderme veriminin azalmasıyla nitrit birikiminin belirli bir kolon yüksekliğine kadar fazla olmasına rağmen çıkışa doğru azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla yapılan tüm denitrifikasyon uygulamalarında nitrat, ortamda bulunan denitrifikasyon bakterileri tarafından son elektron alıcısı olarak kullanılmakta (indirgenmekte) ve bu prosesin temel ürünü olan nitrit açığa çıkmaktadır. Bu nedenle seçilecek olan kolon yüksekliği nitrat giderimi için en yüksek verimi sağlayacak şekilde tasarlanmalı (bakteriler en yüksek özgül büyüme hızında

olmalı) ve aynı zamanda tasarlanan kolon yüksekliğinde nitrit birikimi olmamalıdır.

0,1 mmol nitrit ya da oksijenin varlığında nitrat redüktazının etkinliği engellenmezken, ortamda oksijen olması durumunda nitrit redüktazın aktivitesi kuvvetle engellenmektedir. Nitrit birikimlerinin oluşmasının diğer bir nedeni olarak da ortamda  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NO}_2^-$ ' in birlikte bulunması durumunda mikroorganizmaların azot kaynağı olarak  $\text{NO}_3^-$ ' ı tercih ettiği ve nitrat derişiminin yüksek olması durumunda nitratın, nitrit indirgenmesini baskılaması şeklinde ortaya çıkmaktadır.

### 3. Farklı Karbon Kaynaklarının Etkisi:

Araştırmada denitrifikasyon prosesi için mikroorganizmaların solunumu ve gelişmesi için kullanılan farklı karbon kaynaklarının denendiği ve yapay atıksuyun kullanıldığı pomza için yapılan uygulamalarda karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler (etanol,metanol, asetik asit, glikoz) kullanılmış ve yaklaşık olarak benzer sonuçlar bulunmuştur. Çıkış nitrat gideriminin (yaklaşık % 97,69) en iyi gerçekleştiği metanol, daha ekonomik ve çalışma şartlarına uygunluğundan dolayı da en uygun karbon kaynağı olarak seçilmiştir (asetik asit metanolden % 50, etanol metanolden % 25 daha pahalıdır) [59].

Etanol ile yapılan denitrifikasyon çalışmalarında da etkin denitrifikasyon sağlanmış, etanol ile etkin denitrifikasyon, önemli bir uyum zamanı gerektirmiştir. Nitratın denitri:fiye edici belirli bir miktarı için gerekli  $\text{KOI}$  miktarı metanole göre, etanol için daha düşük,  $\text{KOI}$  giderimi ise daha yüksek bulunmuştur [36,93]. 1. muslukta en yüksek nitrit birikimi asetik asitin kullanıldığı uygulamalarda elde edilmiş ve metanolla en yüksek nitrat giderimine ulaşılmıştır. En yüksek nitrat giderme hızı metanol ile 52,44 mg/L.h olarak elde edilirken, etanol kullanımında 49.63, glikoz kullanımında 49.57, asetik asit için ise 48,61 mg/L.h olarak bulunmuştur.

#### 4. C/N Oranlarının Etkisi :

Pomzanın destek materyali olarak kullanıldığı çalışmalarda, C/N oranlarının denitrifikasyon verimine etkisi incelenirken, C/N oranları 1,2,3,4 olarak alınmış ve nitrat giderme verimleri C/N oranının artışına paralel olarak artış göstermiştir. Deneysel çalışmaların başlangıcında bir dizi ön deney yapılarak uygun nitrat yükleme aralığının seçilmesi ve en uygun C/N oranının saptanması amaçlanmıştır. En uygun oranın 3 civarında olduğu (Şekil 4.10-4.24, Çizelge 4.3-4.7), daha yüksek oranlarda çalışmanın nitrat giderimini artırmadığı saptanmıştır. Literatürde organik karbon sınırlaması olmaması için metanol derişiminin nitrat azotu derişiminin yaklaşık 3 katı olması gerektiği vurgulanmaktadır [93]. Bu çalışmada bulunan değerde buna uymaktadır. Denitrifikasyon sırasında girişte C/N oranının 3' ün üzerinde olması ek bir nitrat giderimi getirmemesine karşılık,  $KOİ/NO_3-N$  giderim oranının arttığı saptanmıştır. En yüksek nitrat giderimi, çıkışta %97,69 ile C/N=3 oranında elde edilmiş, bu giderimleri sırasıyla % 96,28 ile C/N=2'de, % 95,63 ile C/N=4'de ve % 94,92 ile C/N=1' oranında elde edilmiştir. Bu uygulamalarda en yüksek nitrit birikimi girişte C/N=4 oranında (1,490 mg/L) elde edilmiş, diğer uygulamalardaki nitrit birikimi ise hemen hemen birbirine yakın değerler almıştır ( $\approx 0,30$  mg/L). Çıkışta ise en yüksek nitrit birikimi 0,053 mg/L ile C/N=2' de, en düşük nitrit birikimi ise C/N=3' de sağlanmıştır. Ca- alginat için ise 6 farklı oranda çalışılmış ve değerler sadece çıkış suyunda ölçülmüştür. En yüksek nitrat giderme verimi 145.17 mg/L ile 34.4 mL/h besleme debisinde C/N=3 uygulamasında elde edilmiştir.

Azot gideriminde atıksu özellikleri, teknoloji seçimine ve seçilen sistemin verimliliğine büyük ölçüde etkili olmaktadır. Özellikle karbon azot oranını ifade eden  $BOİ/N$  ya da  $KOİ/N$  değerlerinin saptanmasında ve azot giderim sistemlerinin tasarımında dikkate alınmasında büyük yarar vardır. Ülkemizde maalesef atıksu özellikleri tamamen ihmal edilmekte ve tasarımlar ezbere kabul edilen değerlere göre yapılmaktadır. C/N oranını iyi yorumlayabilmek için aerobik sistemlerdeki organik madde/oksijen gereksinmesi benzetimini düşünmek yararlı olabilir. Bu sistemlerde organik maddenin oksidasyonu kadar oksijen

sağlanması zorunludur. Azot gideren sistemlerde de bunun tersi geçerlidir. Denitrifikasyonda nitrat, oksijenin yerini aldığından giderilmesi gereken nitrat derişiminin ihtiyacı olan en az organik madde miktarını (BOİ ya da KOİ) atıksuyun içermesi zorunludur. Ülkemizde evsel atıksularda BOİ ve KOİ derişimleri düşük seviyededir. Bu nedenle bu atıksularda organik madde/azot oranı da düşüktür. Bu oranın düşük olması azot gideren sistemleri tasarlanmanın çok dikkatle yapılmasını zorunlu kılmaktadır.

##### **5. Atıksu Nitrat İçeriğinin Etkisi: (Dolgu Malzemesi Olarak Pomzanın ve Gerçek Atıksuyun Kullanıldığı Uygulama Sonuçları)**

Dolgu malzemesi olarak pomzanın kullanıldığı nitrat giderimine nitrat derişimleri etkisinin araştırıldığı ve gerçek atıksuyun kullanıldığı deneylerde ise başlangıç derişimleri 124.28, 159.48, 565.89 ve 191.07 mg/L olarak alınmış, besleme çözeltisi debisi (45 ml/h) , karbon kaynağı (metanol) C/N oranı 3.0 (191.07 mg/L uygulaması hariç), çalışma sıcaklığı ve pH'ı sabit tutulmuştur (Çizelge 4.13) En yüksek derişimin olduğu (565.89 mg/L) uygulamalarda eklenen metanol oranına bağlı olarak KOİ değeri 1770 mg/L, 159.48 mg/L'de 640, 124.28 mg/L' de ise 490 mg/L olarak saptanmıştır. Denitrifikasyon süreci boyunca en yüksek KOİ giderimi % 79.59 ile en düşük nitrat derişimi uygulamasından elde edilirken, en düşük KOİ giderimi ise en yüksek nitrat derişiminin olduğu uygulamada % 50.85 ile gerçekleşmiştir.

Yapılan deneylerde en yüksek KOİ gideriminin olduğu başlangıç nitrat derişiminde denitrifikasyon verimi % 89.81 olurken, 159.48 mg/L başlangıç derişiminde % 96.21 olarak gerçekleşmiştir. Yüksek nitrat yükünün denendiği 565.89 mg/L başlangıç derişiminde ise giderim verimi % 95.19 olarak gerçekleşmiştir.

Karbon kaynağı eklenmeyerek atıksuyun kendi içsel solunumundan kaynaklanan karbon kaynağının yeterli olup olmayacağını irdelendiği 191.07 mg/L başlangıç nitrat derişiminde ise, atıksu 25 mg/L başlangıç KOİ değeriyle sisteme verilmiştir. Nitrat gideriminin bu uygulamada, süreç sonunda çıkışta % 28.52 gibi düşük bir değerde olduğu belirlenmiştir. Biyolojik denitrifikasyon

sistemlerinin temel amacının nitrat gideriminin gerçekleşmesi olduğu göz önüne alınırsa, bu durumun sistemde nitratı indirgeyecek kadar organik karbonun mevcut olmamasına bağlamak mümkündür. Ayrıca denitrifikasyon sürecinde mikroorganizmaların solunum ve gelişmeleri için bir organik karbon kaynağına ihtiyaç duyduğu, kullanılan karbon kaynağının tipi, molekül başına düşen karbon atomu sayısı, mikroorganizmaların kullanma yeteneği ve C/N oranına bağlı olarak verimin değişebileceği yukarıdaki durumu destekler niteliktedir. Özellikle denitrifikasyon süreci nitrifikasyon sürecini izliyorsa, nitrifikasyon adımında atıksuda bulunan mevcut organik maddelerin neredeyse tamamının tüketilmesi, bundan dolayı da daha sonra gelen denitrifikasyon adımında genellikle reaktöre dışarıdan bir karbon kaynağı ekleme gerekliliği olarak karşımıza çıkmaktadır.

Daha öncede açıklandığı üzere sabit yataklı reaktörler, yüksek KOİ, besleme atıksu debisi, pH ve sıcaklık salınımları nedeniyle şok yüklere maruz kalabilirler. Ortalama KOİ'nin iki katı değerindeki giriş KOİ'ye sahip atıksuyun bir hidrolik bekleme süresince sisteme beslenmesi halinde, reaktörün böyle bir KOİ şokunu kısmi bir verim düşmesiyle karşılayabildiği görülmüştür. Şok KOİ yükü geçtiğinde reaktör eski verimine ulaşabilmekte ve şok yük esnasında belirgin bir biyokütle kaybı yaşanmamaktadır. Şok hidrolik yüklemeler karşısında özellikle pomzanın kullanıldığı deneylerde sistemde herhangi bir hasar söz konusu değildir. Sıcaklık ve pH şoklarının sistem veriminde etkileri çok sınırlı kalmakta ve söz konusu etkiler ortadan kalktığında sistem hızla eski haline geri dönmektedir. Sonuç olarak sabit yataklı kolon reaktörlerinin seçilen dolgu malzemesine (taşıyıcıya) bağlı olarak sıcaklık, pH, KOİ ve debi şoklarına karşı oldukça dirençli oldukları söylenebilir.

Uzun hidrolik bekletme sürelerinde sabit yataklı biyoreaktörlerde, biyokütlenin büyük bir kısmı asılı, kalan kısmı ise biyofilm şeklindedir. Daha kısa bekletme sürelerinde sistemdeki biyokütle tamamen biyofilm halinde bulunur. Sonuç olarak, tam biyofilm oluşumu için kısa hidrolik bekletme süreleri daha uygundur. Ancak atık tipi, dolgu malzemesi cinsi, çapı, granülometrisi ve yüzey özelliklerinin de biyofilm oluşumundaki rolü unutulmamalıdır.



6. Bu araştırmada sabit kolon reaktöründe atıksuların denitrifikasyonu amacıyla yapılan çalışmalarda dolgu malzemesi olarak kullanılan Ca- alginat' nin çalışma aralığının geniş olması (0-80 °C) ve yüksek oranda hücre tutuklayabilmesi gibi olumlu özellikleri bulunsa da, aljinik asitin sodyum, potasyum, amonyum tuzları ve propilen, glikol ester türevi suda kolayca özünebilmesine karşın aljinik asit ve kalsiyum tuzunun şudaki çözünürlüğünün son derece sınırlı olması ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde yapısının bozulması gibi dezavantajlarının yanında uzun süreli kullanımlarda jelin ve hücrelerin kararlılığının kısmen kısa olması, substrat ve metabolitlerin alginat jeli boyunca yavaş geçiş (difüzyon), hemde jel matriksinden istenmeyen hücre sızıntısı bu araştırmanın sınırlayıcı öğeleri olmuş ve Ca-alginat' ta tutuklanmış hücrelerin kullanımı, ekonomikliği ve biyokatalistin sınırlı işletim zamanı Ca- alginat açısından çalışmanın irdelenmesi gereken yanlarını oluşturmuştur.

7. Bu araştırma, yapılan tüm ölçümler ve kinetik hesaplamalar sonucunda atıksular da nitrat giderimine ikinci taşıyıcı matriks olarak kullanılan pomza partikülleri üzerine tutuklanmış hücrelerin başarıyla kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu yöntemle sabit kolon reaktöründe nitratin yaklaşık % 95' inin giderilebileceği görülmüş ve çıkış suyu değerleri nitrat için izin verilen sınır değerlerin altında bulunmuştur.

Yapılan alışma sonucunda taşıyıcı materyal olarak kullanılan pomza taşının gözenekli, özellikle gözeneklerin birbiriyle bağlantılı olmaması, işlenebilir bir yapıya sahip olması, çalışma koşullarındaki inert yapısı, su emme özelliğinin % 50' den fazla olması, hafif, donma ve basınç dayanımının olması, toksik etkisinin bulunmayışı, doğal ve ekonomik olarak bol miktarda sağlanabilmesini avantajları arasında sayabiliriz. Ayrıca Ca-alginat' ta olduğu gibi istenmeyen hücre sızıntısını daha az, kararlılığının çok daha fazla oluşu, yapısının bozulmaması ve Ca-alginat'a göre çok daha ucuz ve ekonomik olması gibi (maliyet olarak 1 kg Ca-alginat 1 kg pomzanın yaklaşık  $4 \cdot 10^6$  katı) üstünlükleri de göz önünde tutulduğunda pek çok doğal ve yapay materyallere göre avantajlı

olduğu için biyolojik atıksu arıtımı gibi büyük çaplı süreçlerde kullanımı uygun ve ekonomik olacaktır.

Biyolojik olarak atıksuyun arıtılmasının amacı en düşük reaktör bekleme zamanı ile yüksek miktarda kirleticiyi arıtmaktır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, özel bir biyofilm birikimine ve dayanıklılığına ya da yapısal sağlamlılığına katkıda bulunan süreçler üzerine yoğunlaşmıştır. İyileştirme çalışmaları, kinetik parametreleri doğrudan etkilediğinden bu modellere göre tasarlanacak olan pilot ve gerçek ölçekli arıtma tesisleri için de gerek verim gerekse arıtma süreleri açısından önem taşımaktadır.

8. Yapılmış olan çalışma kapsamında nitrat derişimi belirlenen değerler arasında olmak koşulu ile aynı ön çalışmalar izlenerek gerçekleştirilecek bir arıtma işleminde teorik olarak tanktaki bekletme süreleri yaklaşık dörtte birine düşecektir. Bu aynı zamanda dört kat daha fazla atıksuyun tesiste, başka hiçbir değişikliğe gidilmeden dört kat daha yüksek bir debinin arıtılabileceği anlamını taşımaktadır. Yine teorik bir değerlendirme ile hidrolik bekletme süresinin azaltılması, aynı reaktör ile daha fazla su arıtılması ya da ekonomik şartlarda arıtımın gerçekleştirilebileceğini gösterir.

9. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen verilerle, gerek laboratuvar, gerekse arıtma tesisi olanakları yeterli olan böyle bir işletme ile yüzde yüz iyileştirilmeye gidilebilir. Arıtma tesislerinin temel tasarım kriteri, arıtılması istenen suyun debisi ve sudan giderilmesi hedeflenen maddelerin deşarj standartlarının altına düşürülmesidir. Yapılan bu tür çalışmaların amacı uygulamaya yönelik olduğundan mevcut olanaklar araştırılarak modelinde bu şekilde denenmesi ve geçerli hale getirilmesi uygundur. Çünkü yapılan çalışmanın sonucu olan model incelendiğinde, gerek kinetik parametrelerin yorumu gerekse nitratın tamamının parçalandığı göz önüne alınacak olursa, elde edilen modelin ve çalışmaların pratik bir değer taşıdığı açıkça görülmektedir.

10. Evsel ve endüstriyel atıksulardaki kolon reaktörlerde denitrifikasyon süreci uygulamaları için akım şemaları sırasıyla Ek 1.' de gösterilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- 1- Mc Carty, P.L., Sawyer, C.N., (1967). Chemistry for Sanitary Engineers, Mc Graw Hill Company, Second Edition, New York, s 27-39.
- 2- Samsunlu, A., 1986, Evsel Atıksuların Nitrifikasyon – Denitrifikasyon Metodu ile Arıtılması ve İzmir Arıtma Tesisi Sorununa Yaklaşımı, Çevre 86 Sempozyumu, 2-5 Haziran 1986, Ege Üniversitesi , İzmir, s 1-7.
3. Barnes, D and Bliss, P.J., 1983, Biological Control of Nitrogen in Wastewater. School of Civil Engineering, The University of New South Wales, Australia, 145 s.
4. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991, Wastewater Engineering Treatment Disposal Resue, Third Edition, McGraw-Hill International Editions Civil Engineering Series. 1334 s.
5. Mc Carty, P.L., (1970) Wastewater Reclamation and Resue Workshop Proceedings, Lake Tahoe, California, s 226-242.
6. Henze, M., (1991). Capabilities of Biological Nitrogen Removal Processes From Wastewater, Wat. Sci., Tech., Vol: 23, 4-6 s 669-679.
7. Hiscock, K.M., Loyd, J.W. and Larner, D.N., 1991. Rewiev of Naturel and Artifical Denitrification of Groundwater, W. Research, 25, s 1099-1101.
8. Samsunlu, A., (1992). Control of Nitrogen Sources and Principles of Treatment, NATO ASI Series G.30, s 141-162.
9. Dahab, F.M., 1992, Nitrate Treatment Methods; An Overview, NATO ASI Series G. 30, s 289-405.
10. Environmental Protection Agency (1975), Process Design Manuel for Nitrogen Control, USEPA, Washington, D.C. 91 s.
11. Bouchard, C.D., Willims, M.K. and Surampeli, R.Y., 1992, Nitrat Contamination of Ground Water: Sources and Potential Health Effects, Journal AWWA., vol: 9, s 85-90.
12. Denmont C., Bouchard et all, 1992, Nitrate Contamination of Groundwater: Sources and Potantial Health Effects, Management and Operations, vol: 16, s 85-90.
13. Su kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği, 4.9.1988- sayı:19919. Türk İçme Suyu Standartları, TS 266.
14. Kurt, M., Dunn, J., Bourne, J.R., 1986, Biological Denitrification of Drinking Water, Using Autotrophic Organisms with H<sub>2</sub> in a Fluidized-Bed Biofilm Reactor, Biotechnology and Bioengineering, Vol: 29, s 493-501.
15. Vander Hoek, J.P., Kappelhof ,J.W., and Hijnen, W.A.M, 1992a, Biological Nitrate Removal from Ground Water by Sulphur/Limestone Denitrification., J., Chem. Technol. and Biotechnol ., vol: 54, s 197-200.
16. Michal, V., Shimshon, B., Aharon, A., and Ines, M., Soares, M., 1996, Biological Denitrification of Drinking Water Using Newspaper, Wat. Res., Vol. 30, No: 4, s 965-971.

17. Gayle, B., Boardman, G.D., Sherrard, J.H., Benoit, E.R., and ASCE, Member, 1989, Biological Denitrification of Water, *Journal of Env. Eng.*, Vol: 115 ,5, s 930-943.
18. Dahab, M.F., Sirigina, S., 1995, Nitrate Removal from Water Supplies Using Bionitrification and Gac-Sand Filter Systems, *Wat. Sci. Tec.*, Vol:30, s 133-139.
19. EPA , 1993, Manuel:Nitrogen Control, United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/R-93/010.
20. Hoek, J.P., Klapwijk, A., 1987, Nitrate Removal from Ground Water, *Wat. Res.* Vol: 21, No: 8, s 989-997.
21. Miquel, A.F., Oidani, M., 1991, A Newly Developed Process For Nitrate Removal from Drinking Water, NATO ASI Series, Vol: G.30, s 385-399.
22. Dahap, M.F., 1987, Treatment Alternatives for Nitrate Contaminated Groundwater Supplies, *Journal of Env. Sys.*, Vol: 17, s 65-75.
23. Clifford, D., Liu, X., 1993, Biological Denitrification of Spent Regenerant Brine Using Sequencing Batch Reactor, *Wat. Res.*, Vol: 27, s 1477-1484.
24. Zitomer, H.D., Speece, E.R., 1993, Sequential Environments for Enhanced Biotransformation of Aqueous Contaminant *Env. Sci. Tech.*, Vol: 27 , s 228-244.
25. Kotlar, E., Tartakovsky, B., Argaman, Y., Sheintuch M., 1996, The Nature of Interaction Between Immobilized Nitrification and Denitrification Bacteria, s 33-39.
26. Wiesmann, U., 1994, Biological Nitrogen Removal from Wastewater, *Bioch. Eng. Biotechnol.*, Vol: 51, s 114-154.
27. Sheintuch, M., Tartakovsky, B., Narkis, N., and Rebhun, M., 1995, Substrate Inhibition and Multiple States in a Continuous Nitrification Process. *Wat. Res.*, Vol: 29, s 953-963.
28. Görgün, E., 1996 Kademeli Beslemeli Biyolojik Azot Giderim Sistemlerinin Bilgisayar Destekli Tasarımı, İ.T.Ü. Doktora Tezi, İstanbul, 199 s.
29. Sözen, S., 1995, Nitrifikasyon-Denitrifikasyon Kinetiğinin Deneysel Karakterizasyonu, İTÜ Doktora Tezi, İstanbul, 335 s.
30. Boaventura, Rui A.R., Rodrigues, A., 1997, Denitrification Kinetics in a Rotating Disk Biofilm Reactor, *Chemical Eng. Journal*, Vol: 65, s 227-235.
31. Sawyer, N.C., Mc Carty, P., 1991, Chemistry for Environmental Engineering, Mc Graw – Hill Int. Third Edition, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 530 s.
32. Rick, W., Averill, B. And Tiedje, J.M., 1994, Denitrification: Production and Consumption of Nitric Oxide. *Applied and Env. Microb.*, Vol: 4, s 1053-1056.
33. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J. and Janoch, T., 1992, Biological Water Denitrification: a Review, *Enzyme Microb Technol.*, Vol: 14, s 170-183.
34. Gottschalk, G., 1985., *Bacterial Metabolism*, Springer-Verlag, New-York, s 122-126.

35. Hall, T., 1991, Biological Denitrification for Potable Water Treatment, Extended Summaries Env. Biotech. Group Meeting, s 185-187.
36. Akunna, J.C., Bizeau, C., Moletta, R., 1993 Nitrate and Nitrite Reductions with Anaerobic Sludge Using Various Carbon Sources: Glucose, Glycerol, Acetic acid, Lactic acid and Methanol, Wat.Res., Vol: 27, No:8, s 1303-1312.
37. Delanghe, B., 1994, Drinking Water Denitrification of in a Membran Bioreactor, Wat. Sci. Tech., Vol:6, s 157-160.
38. Nyberg U., Aspegren, H., et all, 1992, Full-Scale Application of Nitrogen Removal with Methanol As Carbon Source, Wat. Sci. Tech., Vol: 26 , s 1077-1086.
39. Timmermans, P., Haute Van, A., 1983, Denitrification with Methanol , Wat. Res.,Vol:17, s 1249-1255.
40. George, R. N., 1980 , Denitrification with Methanol: Microbiology and Biochemistry, Water Research,, Vol: 14, s 531-537.
41. Hanaki, K., Polprusert, C., 1989, Contribution of Methanogenesis to Denitrification with an Up Flow Filter, Journal WPCF, Vol: 61, s 1604-1611.
42. Bode, H., Seyfried, C.F., Kraft, A., 1987, High-Rate Denitrification of Concentrated Nitrate Wastewater, Wat. Sci. Tech., Vol:19, s 163-174.
43. Mc Cleaf, P.R., Schroeder, D.E., 1995, Denitrification Using a Membrane-İmmobilized Biofilm, Jour. AWWA, s 77-85.
44. Dahab, M.F., Lee, Y.W., 1988., Nitrat Removal from Water Supplies Using Biological Denitrification, Journal of W.P.C.F., Vol: 60, s 1670-1676.
- 45- Yull, R.G., Futts, G.W., 1978. Wastewater Denitrification with One Carbon Compound as Energy Source, Journal of W.P.C.F.,Vol: 50, s 2111-2119.
- 46- Dasu, N.B., Deshmane, V., Shanmugasundram, C., Lee, M., Sublette, L.K., 1993, Microbial Reductic of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide, Fuel, Vol: 72 , s 1705-1714.
- 47- Sözen, S., Hanhan, O., 1993, Nitrifikasyon-Denitrifikasyon Proseslerini Tanımlayan Stokiyometrik ve Kinetik Parametreler, S.K.K.D. cilt: 3., No. 2, İstanbul, s 89-98.
- 48- Thomsen, K.J., Geest, T., Cox, P.R., 1994, Mass Spectrometric Studies of the Effect of pH on the Accumulation of İntermediates in Denitrification by Paracoccus Denitrificans, Applied and Env. Microbiology, Vol: 60, s 536-541.
- 49- Orhon, D., 1993, Atıksulardaki Azot Giderimi Sorunu, Türkiye'deki Yaklaşım. Su Kirliliği Kontrol Dergisi, Cilt: 3, sayı: 2, s 69-72.
- 50- Schroeder, E.D., 1977. Water and Wastewater Treatment, Mc Graw-Hill, New York, 1110 s.
- 51- Bryers, J.D., Characklis, W.G., 1990, "Biofilm in Water Wastewater Treatment" , Biofilms., Edt: William G. Characklis and Kevin C. Marshall, John Niley Sons, İch. New York, s 671-697.

- 52- Jepsen., E. S. and Jansen, C.J., 1993, Biological Filters for Post-Denitrification, *Wat. Sci. Tech.*, Vol: 27, s 369-379.
- 53- Hagedor, C., I, Olsen., at all, 1994, Oxygen Reduces Denitrification in Biofilm Reactors. *Wat. Sci. Tech.*, Vol: 29, No: 10-11, s 83-91.
- 54- Jensen, J. La Cour., Harremoës. P., 1984, Removal of Soluble Substrates in Fixed Films, *Wat. Sci. Tech.*, Vol: 17, s 1-14.
- 55- Ryhiner, G., Srensen, K., Birou, B., and Gros, H., 1994, Biofilm Reactors Configuration for Advanced Nutrient Removal, *Wat. Sci. Tech.*, Vol: 29, No: 10-11, s 111-117.
- 56- Chen, J., Tendeyong, F., and Yiacoumi, S., 1997, Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate, *Env. Sci. Tech.*, Vol: 31, s 1433-1439.
- 57- Lewandowski, Z., Bukke, R., and Characklis, W.G., 1987, Nitrification and Autotrophic Denitrification in Calcium Alginate Beads *Wat. Sci. Tech.*, Vol:19, s 175-182.
- 58- Dos Santos, V.A.P.M., Bruiznse, M., Tramper, J., 1996, The Magic – Bead Concept. an Integrated Approach to Nitrogen Removal With Co-Immobilized Microorganisms, *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol: 45, s 447-453.
- 59- Laurino, N. C., Sineriz, F., 1991, Denitrification By Thermophilic Soil Bacteria with Ethanol As Substrate in a USB Reactor, *Biotechnology Letters*, Vol: 13, s 299-304.
- 60- Blaszczyk, M., 1992, Comparison of Denitrification by *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas Stutzeri* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Acta Microbiologica Polonica*, Vol: 41, s 203 –210.
- 61- Apel, A.W., Turick, E.C., 1992, The Use of Denitrifying Bacteria for the Removal of Nitrogen Oxides from Combustion Gases, *Fuel*, Vol: 72, s 1715-1718.
- 62- Christensson, M., Lie, E., Walender T., 1994, A Comparison Between Ethanol and Methanol As Carbon Sources for Denitrification, *Wat. Sci. Tech.*, Vol: 30, s 83-90.
- 63- İmmobilize Enzimler ve Uygulamaları Lisansüstü Eğitim Kursu Ders Notları, 1999, Düzenleyenler: Prof. Dr. Altan Erarslan, Doç. Dr. Dilek Kazan, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Araştırma Enstitüsü Enzim ve Fermantasyon Teknolojisi Grubu, İstanbul, 171 s.
- 64- Sağ, Y., Bülbül, G., 1997, Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca – Alginat'ta Tutuklanmış *P. putida* ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Karıştırmalı Olarak İncelenmesi. *J. Eng. Env. Sci.*, Vol:3, s 175-181.
- 65- Chen, C.K., Chen J.S., and Houg Y.J., 1996, Improvement of Gas Permeability of Denitrifying PVA Gel Beads, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol:18, s 502-506.
- 66- Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T., 1995, Dolgulu Kolon Reaktörde Ca-alginat ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleriyle Karşılaştırmalı Ağır Metal Adsorpsiyonu, *Doğa-Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, Yayın No: 21, s 29-33.

- 67- Tuncer ; G, 1997, Dünya Pomza Rezervleri ve Üretiminde Türkiye'nin Yeri ve Önemi, I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 1-12.
- 68- YAPI- Endüstri Hammaddeleri, DPT, VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu Ankara, 1992. Yayın No: DPT: 2309 – ÖİK: 414.
- 69- İlhan, S., Nurbaş, M., Emekçi, S., Özdağ, H., 1997, Pomzanın Biyoteknolojide Absorbent Olarak Kullanımı, I. Isparta Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 39-46.
- 70- Çevikbaş, A., İlgün, F., 1997, Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi , I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 13-18.
- 71- Güngör, N., Tombul, M., 1997, Pomzanın Kullanım Alanları İle İlgili Özellikleri ve Mevzuatın Pomza Madenciliğine Etkisi, I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 19-24.
- 72- Oğuz, C ., Türker, F., 1997, Pomza Betonda Fiziksel ve Mekanik Özellikler Arasındaki İlişkiler, I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 81- 83.
- 73- Kaşıkara –Pazarlıoğlu , N., Telefoncu, A., 1997, Pomzanın Fenol İçeren Endüstriyel Atıksuların Biyokimyasal Arıtımda Kullanılması , I . Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 25-29.
- 74- Onar, A, N., Balkaya, N., Öztürk, B. 1997, Pomza Taşının Su Arıtım Teknolojisinde Kullanımı, I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 31-38.
- 75- Farizoğlu ,B.,1998, Derin Yatak Filtrasyonunda Pomzanın Yatak Malzemesi Olarak Kullanım Potansiyeli , Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Erzurum, 45 s.
- 76- Şahin, Ü., Hanay, A., Anapalı, Ö., 1997, Seralarda Topraksız Kültürlerde Pomzanın Kullanılabilirliği Üzerine Bir Araştırma, I. Isparta Pomza Sempozyumu Kitabı, ISBAŞ Isparta Belediyesi Bims Yapı Elemanları San. Ve Tic. A.Ş., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, s 133-139.
- 77- Allen, O.N., Aristovskaya, T.V., Babenzien, H.D., and et all, 1975, Bergey's Manuel of Determinative Bacteriology. Edt: R.E. Buchanan and N.E. Gibbons, Eighth Edition the Williams Wilkins Company. Batimore, s 438-439.
- 78- Claus, D., Lock, P., and Neu, B., 1983, Deutsche Sommlung Von Mikroorganismen (DSM), Germen Collection of Microorganisms, Catalogue of Strains, Third Edition, Germany, 1264 s.

- 79- Asakawa, T., Ogino, K., Yamabe, K., 1985, Adsorption of Phenol on Surface-Modified Carbon Black from its Aqueous Solution .II Bulletin of Chem. Soc. Jpn., Vol: 58, s 2009-2014.
- 80- Jeanfils, J., Thomas, D., 1986, Culture and Nitrite Uptake in Immobilized *Scenedesmus Obliquus*, Appl Mic. Biotech, Vol: 24, s 417-422.
- 81- Tanaka, H., Kurosawa, H., Murakami, H., 1986, Ethanol Production from Starch by a Co Immobilized Mixed Culture System of *Aspergillus Awamoni* and *Zymomona Mobilis*, Biotech and Bioeng. Vol: 28, s 1761-1768.
- 82- APHA-AWWA-WPCF. 1985, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater Sixteenth Edition, Copyright by American Public Health Association; Washington 1269 s.
- 83- Şengül, F., Türkman, A., 1998, Su ve Atıksu Analizleri Kitabı, İzmir, 152 s.
- 84- Methods for Chemical Analysis of Water And Wastes, 1982, U.S., Environmental Protection Agency. Second Printing, Vol: 1-2, 430 s.
- 85- La Motta, J. E., Casconte, P., 1996, Substrate Consumption Kinetics in Anaerobic Biofilm Fluidized Bed Reactor, Journal of Env.Eng., Vol: 122, s 198-203.
- 86- Keskinler, B., Çakıcı, A., Algur, Ö.F., 1995, Endüstriyel Atıksulardan  $Fe^{+2}$ 'nin Biyoteknolojik Arıtımı, Tr. J. of Eng and Env Sciences, Vol:19, s 311-317.
- 87- Telefoncu, A., 1995, Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Fen Fak. Yay. No:152, İzmir, s 357.
- 88- Germirli, F., Orhon, D., Artan, N., 1990, Assessment of The Initial Soluble COD in Industrial Wastewaters, Wat. Sci. Tech. Vol: 23, s 1007-1086.
- 89- Vobwinkel, R., Neidt, L., and Bothe, H., 1991, The Production and Utilization of Nitric Oxide by a New Denitrifying Strain of *Pseudomonas Aeruginosa*, Arc. Microbial, Vol: 156, s 62-69.
- 90- Remde, A., Conrad, R., 1991, Metabolism of Nitric Oxide in Soil and Denitrifying Bacteria, FEMS Microbiology Ecology, Vol: 85, s 81-94.
- 91- Mikes, W., Chvalova, H., and Matlova, L., 1991, Assimilation of Ammonia in *Paracoccus denitrificans*, Folia Microbiol, Vol: 36, s 35-41.
- 92- Christensson, M., Lie, E., Walender T., 1994, A Comparison Between Ethanol and Methanol As Carbon Sources for Denitrification, Wat. Sci, Tech., Vol: 30, s 83-90.
- 93- Çeçen, F., 1992, Yüksek Konsantrasyona Sahip Azotlu Atıksuların Batık Filtrelerde Nitrikasyon ve Denitrifikasyonu, Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, Cilt 2, Sayı 1, s 37-44.

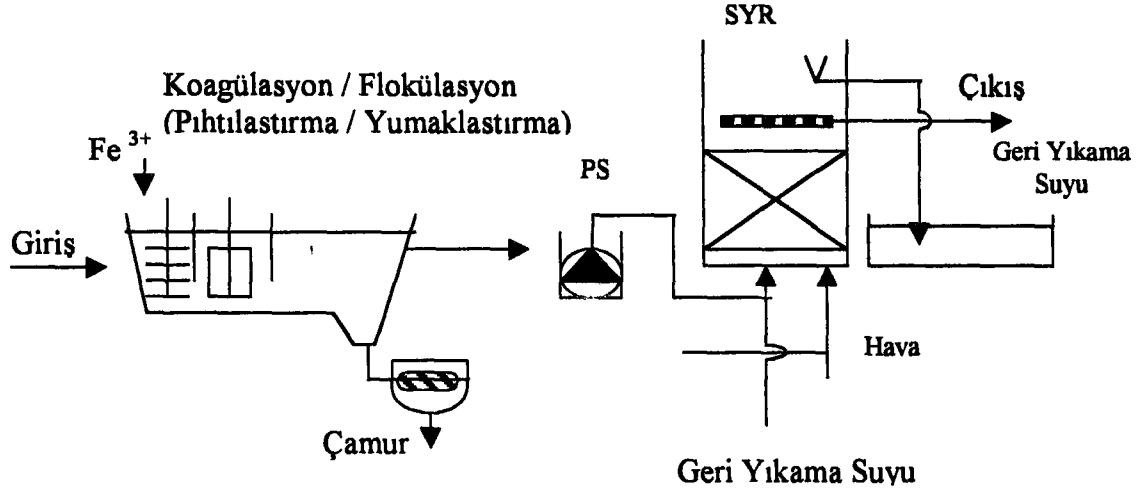


## ÖZGEÇMİŞ

M. Bünyamin KARAGÖZOĞLU 04.08.1965 yılında Sivas'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1988 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Ocak 1992 tarihinde Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1994 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. Halen araştırma görevlisi olarak bu görevini sürdürmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.

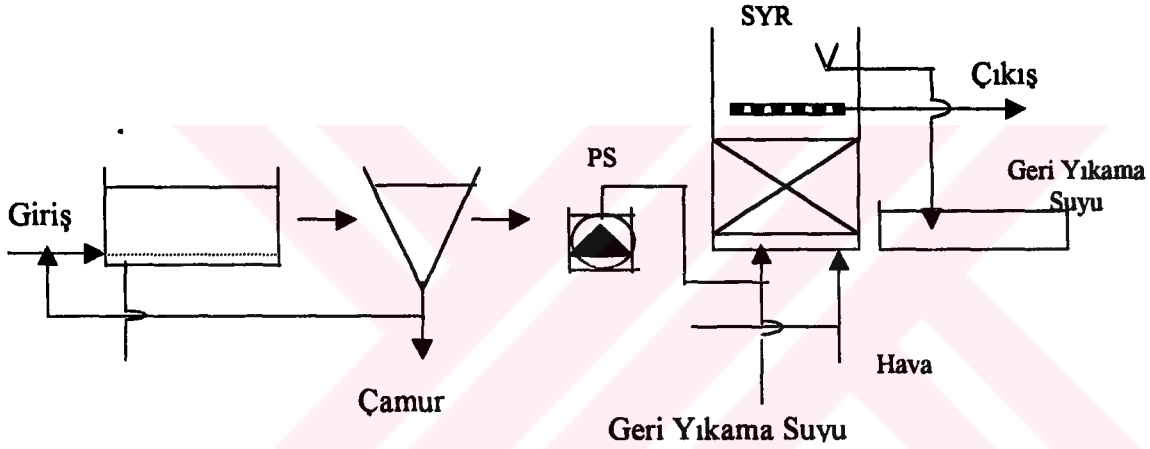


**Ek. 1. Evsel ve Endüstriyel Atıksuların Arıtılmasına İlişkin Akım Şemaları**



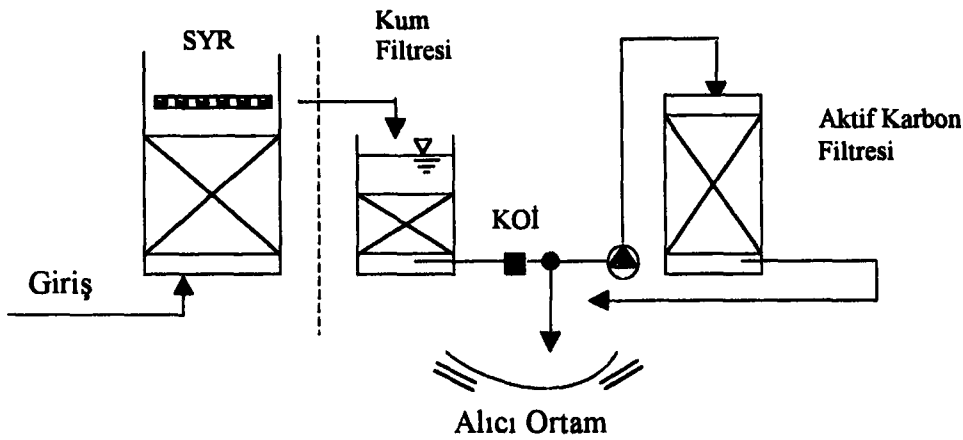
**A. Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Arıtım Yaklaşımları**

1. Kademe: Koagülasyon - Flokülasyon
2. Kademe: Biyolojik Sabit Yataklı Reaktör



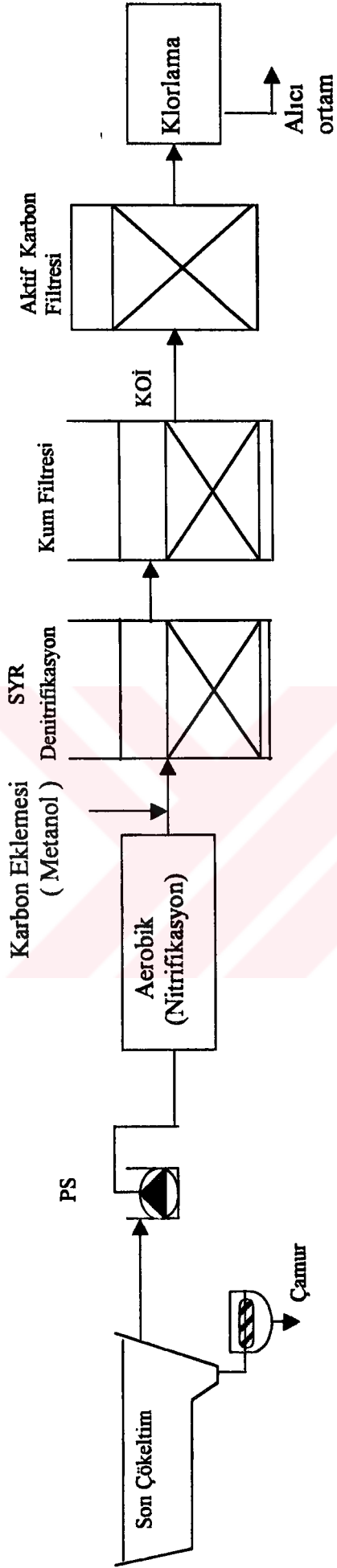
**B. Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Arıtım Yaklaşımları**

1. Kademe : Aktif Çamur Sistemi
2. Kademe : Biyolojik Sabit Yataklı Reaktör



**C. Sabit Yataklı Sistem Çıkışındaki Arıtımın Şematik Gösterimi**

Ek. 1 (devamı)



D. Karbonlu Madde Oksidasyonunun Tamamlandığı Evsel Bir Atıksu İçin Nitrifikasyonun Mikroorganizmaların Askıda Ürettiği Sistemde ve Denitrifikasyonun da Sabit Yataklı Reaktörlerde Gerçekleştirildiği Süreçlerin Akım Şeması.