

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SURE-DEAMOX SİSTEMİ İLE ATIKSULARDAN AZOT VE SÜLFATIN
BİRLİKTE GİDERİLMESİ**

Adem YURTSEVER

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2012**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SURE-DEAMOX SİSTEMİ İLE ATIKSULARDAN AZOT VE SÜLFATIN
BİRLİKTE GİDERİLMESİ**

Adem YURTSEVER

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2012**

Prof. Dr. Sinan UYANIK danışmanlığında, Adem YURTSEVER'in hazırladığı "SURE-DEAMOX Sistemi ile Atıksulardan Azot ve Sülfatın Birlikte Giderilmesi" konulu bu çalışma 11/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sinan UYANIK

Üye:

Üye:

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Doç. Dr. Seyit TEMİR
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 108Y271) ve HÜBAK (Proje No: 1050) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Modern Azot Giderim Yöntemleri.....	3
1.1.1. Sharon prosesi.....	3
1.1.2. Canon prosesi.....	3
1.1.3. Anammox prosesi.....	5
1.2. Azot ve Sülfatın Birlikte Giderilmesi.....	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	10
2.1. Azot Giderimi ve Anammox.....	10
2.2. Deamox Sistemi.....	11
2.3. Ototrofik Denitrifikasyon.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	13
3.1. Reaktörler.....	13
3.1.1. Anammox zenginleştirme çalışmaları.....	13
3.1.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu.....	14
3.2. Besin.....	16
3.2.1. Anammox zenginleştirme çalışmaları.....	16
3.2.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu.....	18
3.3. İşletim Koşulları.....	18
3.3.1. Anammox zenginleştirme çalışmaları.....	18
3.3.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu.....	20
3.4. Analitik Teknikler.....	21
3.4.1. NH_4^+ ölçümleri.....	21
3.4.2. NO_2^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} ölçümleri.....	22
3.4.3. Toplam Azot (TN) ölçümleri.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
4.1. Anammox Zenginleştirme.....	23
4.1.1. Birinci zenginleştirme çalışması.....	23
4.1.1. İkinci zenginleştirme çalışması.....	30
4.2. Deamox Reaktörü Optimizasyonu.....	34
4.2.1. SURE-DEAMOX sistemi optimizasyonu.....	34
4.2.2. DEAMOX sistemi optimizasyonu.....	34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	38
5.1. Anammox Zenginleştirme.....	38
5.2. DEAMOX Sistemi Optimizasyonu.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42
ÖZET.....	43
SUMMARY.....	46

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

SURE-DEAMOX SİSTEMİ İLE ATIKSULARDAN AZOT VE SÜLFATIN BİRLİKTE GİDERİLMESİ

Adem YURTSEVER

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Sinan UYANIK
2012, Sayfa: 47**

Bu çalışmada İki farklı anammox zenginleştirme yapılmıştır. Bu çalışmaların birincisinde 3 adet UASB tipi reaktörle 252 gün, ikinci çalışmada 2 adet UASB tipi reaktörle 104 gün, toplamda 5 adet UASB tipi reaktörle 35 °C ve karanlık olan, ısı ve ışık kontrollü bir odada çalışılmıştır. Çalışma, anammox bakterilerinin elektron alıcısı olarak nitriti kullanarak, amonyumu anaerobik ortamda azot gazına ve çok az miktarda nitrate dönüştürmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Karbon kaynağı olarak inorganik karbon (CO₂) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda anammox bakterilerinin maksimum azot giderme kapasiteleri de incelenmiş olup, bu bağlamda azot yükleme seviyesi zamana bağlı olarak artırılmıştır. Yapılan bu iki çalışmanın birincisinde minimum azot yükleme seviyesi ile reaktör 1’de (R1) 71. günden itibaren, reaktör 2 (R2) ve 3’te (R3) ise 46. günden itibaren maksimum azot giderim seviyesine ulaşılmış olup, azot yükleme seviyelerinde artış yapılmıştır. Sonuç olarak da, R1 ve R3 reaktörlerinde maksimum 420 mg-N/L azot seviyesine, R2 reaktöründe ise maksimum 260 mg-N/L azot seviyesine ulaşılmıştır. İkinci zenginleştirme çalışmasında ise, iki reaktör (Reaktör 4 ve 5) toplamda 104 gün işletilmiş olup, reaktör 4’te 41. günden itibaren gözlenen düzenli amonyum gideriminin ardından artışa gidilmiş ve maksimum 120 mg-N/L seviyesine ulaşılmıştır. Reaktör 5’te amonyum seviyesinin, 45. gün sonunda sıfıra düştüğü görülmüştür. Reaktör 5’te de reaktör 4 gibi maksimum 120 mg-N/L seviyesine ulaşılmıştır.

Yapılan zenginleştirme çalışmalarının ardından, azot ve sülfatın birlikte giderilmesi için iki farklı denemede farklı iki sistem oluşturulmuştur. Zenginleştirme çalışmasının birincisinin ardından SURE-DEAMOX sistemi kurulmuş olup, sistem 84 gün işletilmiş ve bu çalışmada başarılı olunamamıştır. İkinci anammox zenginleştirme sonunda SURE-DEAMOX sisteminde kullanılmak üzere DEAMOX reaktörü optimizasyonu çalışılmıştır. Bu optimizasyon çalışması, sürenin sınırlı olmasından dolayı, 15 gün yapılmış olup, bu çalışmada DEAMOX reaktörü olarak zenginleştirme çalışmasındaki reaktör 4 kullanılmıştır. Reaktörde, 6. günde yapılan bir düzenlemeden sonra sadece 4 ölçüm yapılabilmiş ve ölçümler sonucunda reaktöre verilen 90 mg/L NO₃⁻-N’nun sıfıra düştüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan reaktöre verilen 60 mg/L NH₄⁺-N’nun da 8. günden itibaren sıfıra düştüğü görülmüştür. Reaktörde görülen amonyum gideriminin ancak anammox reaksiyonu ile gerçekleşebileceği öngörüsüyle, reaktörde nitrit oluştuğu söylenebilir. Bu nitrit oluşumu da reaktörde ototrofik denitrifikasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu sonuçlar doğrultusunda ise tek bir reaktörde hem ototrofik denitrifikasyonun hem de anammox reaksiyonunun gerçekleştirildiği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik Amonyum Oksidasyonu, Anammox Zenginleştirme, Ototrofik Denitrifikasyon, DEAMOX, SURE-DEAMOX

ABSTRACT

MSc Thesis

SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITROGEN AND SULPHATE WITH SURE-DEAMOX PROCESS FROM WASTEWATER

Adem YURTSEVER

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sinan UYANIK
2012, Page: 47

In this study, two different anammox enrichment study performed. At the first one of this studies, 3 UASB type reactors for 252 days, at the second study, 2 UASB type reactors for 104 days, in a total, 5 UASB type reactors operated at 35 °C temperature in a dark, heat and light controlled room. Study, performed by converting ammonia to nitrogen gas and trace amount of nitrate by anammox bacteria using nitrite as electron acceptor. Inorganic carbon (CO₂) used as carbon source. During the studies, maximum nitrogen removal efficiency of anammox bacteria also investigated and nitrogen load level increased over time . At the one of this two studes, reactors reached to maximum nitrogen removal level in reactor 1 (R1) by day 71 and in reactor 2 (R2) and 3 (R3) by day 46 with minimum nitrogen load level, then, nitrogen load levels increased. As a result, R1 and R3 reactors reached to 420 mg-N/L nitrogen level, on the other hand R2 reactor reached to 260 mg-N/L nitrogen level. In the second enrichment study, two reactor operated 104 days. In Reactor 4, right after 41. day ammonia removal efficiency increased substantially and then nitrogen load level is increased up to 120 mg-N/L. It was observed that ammonia level observed as zero by day 45 in reactor 5. Maximum ammonia load level also reached to 120 mg-N/L in reactor 5 which is similar to reactor 4.

Right after enrichment studies, two different system in two different experiment, established for simultaneous removal of nitrogen and sulfate. After the first enrichment study, SURE-DEAMOX system established and even though this system operated 84 days, it is failed. In the end of the second anammox enrichment study, DEAMOX reactor optimization studied to use it in SURE-DEAMOX system. This optimization study, performed by 15 days due to limited time. In this study, reactor 4-in the enrichment study used as DEAMOX reactor. After a regulation in the reactor by day 6, only 4 analysis could performed and it was observed that 90 mg/L NO₃⁻-N given to the reactor dropped to zero. On the other hand, by day 8, it was also observed that given 60 mg/L NH₄⁺-N was also dropped to zero. By assuming that ammonia can only be removed by anammox reaction, it could be noted that nitrite was formed in the reactor. This formation also is an indicator of autotrophic denitrification. According to this results, it could also be noted that both autotrophic denitrification and anammox reaction performed in a single reactor.

Keywords: Anaerobic ammonia oxidation, anammox enrichment, autotrophic denitrification, DEAMOX, SURE-DEAMOX

TEŞEKKÜR

Öncelikle tüm hayatım boyunca maddi ve manevi, destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, üniversite hayatım boyunca bedenen yanımda olmasalar bile her zaman sevgilerini hissettiğim değerli *AİLEME*; özellikle, hayatta bu noktalara ulaşmamda en çok katkıyı sağlayan saygıdeğer abim *Faruk YURTSEVER*'e,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bir projede çalışma imkanı sağlamasından ve bölümümde akademik olarak gelişmemde büyük katkı sağlamasından dolayı, aynı zamanda tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam ve danışmanım *Prof. Dr. Sinan UYANIK*'a,

Sahip olduğu deneyim ve zekasıyla, bir şeyler tartışmak, danışmak ve paylaşmak için her zaman yanımda olan, yaptığı arkadaşlıktan ziyade hayatımın geri kalan kısmı için daima ışık tutan sevgili çalışma arkadaşım, ikinci danışmanım ve dostum *Ozan Kadir BEKMEZCi* ve eşi *Hülya DURMAZ BEKMEZCi*'ye,

Sadece çalışmalarımda değil, her zaman yanımda olan, yanımda olmasa bile varlığını hissettiren, çalışmalarımın moral kaynağı ve hem her konudaki rehberim, yardımcım ve destekçim, hem de her konuda özverisiyle bana sahip çıkan, arkamda olduğunu hissettirerek güven veren, iş arkadaşım ve dostum *Deniz UÇAR*'a,

Bölüme adım attıktan sonra, bölümde edindiğim bütün bilgilerde az ya da çok mutlaka faydası olan bütün üniversite hocalarıma; özellikle de, hocam ve aynı zamanda değerli çalışma arkadaşım *Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL*'e,

Okul hayatımın ilk evrelerinde bana öğrettiği ilk ve değerli bilgilerden dolayı ilkokul hocam *Ali YİĞİT*'e, ortaokulda bana okulu sevdiren ve çevrem tarafından farkedilmemi sağlayan ortaokul Matematik Öğretmenim *Salim FAYDALI*'ya ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardıma ihtiyacım olduğu her anımda yanımda oldukları için değerli arkadaşlarım; *Fatih M. GÜNEŞ*, *H. Ali EMGİN*, *Adem KILIÇ*, *Nesrin DURSUN*, *Hale URUŞ*, *Ayşegül DEMİR*, *Hakan ÇELİK TEN* ve *İbrahim UYANIK*'a *TEŞEKKÜRLERİMİ* ve *ŞÜKRANLARIMI* sunarım.

Ayrıca, yaptığım çalışmalara maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve HÜBAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. DEAMOX konseptini gerçekleştirebilecek akış diyagramı (Kalyuzhnyi ve ark., 2006).	7
Şekil 1.2. SURE-DEAMOX sistemi akış şeması	9
Şekil 3.1. Anammox zenginleştirme aşamasında kurulan reaktörler.....	14
Şekil 3.2. Daha önce yapılan denemede kurulan SURE-DEAMOX sistemi.....	15
Şekil 3.3. Çalışma kapsamında laboratuvarımızda kurulan ilk sistem	16
Şekil 4.1. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 1. Reaktörden elde edilen azot sonuçları	23
Şekil 4.2. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 2. Reaktörden elde edilen azot sonuçları	24
Şekil 4.3. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 3. Reaktörden elde edilen azot sonuçları	25
Şekil 4.4. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 3 reaktörden elde edilen azot sonuçlarının toplu gösterimi	26
Şekil 4.5. Zenginleştirilmiş anammox bakterilerinin görüntüleri.....	27
Şekil 4.6. İkinci zenginleştirme çalışmasına ait 4. reaktörden elde edilen azot sonuçları	31
Şekil 4.7. İkinci zenginleştirme çalışmasına ait 5. reaktörden elde edilen azot sonuçları	32
Şekil 4.8. Deamox reaktörünün optimizasyonuna ait elde edilen sonuçlar	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1. Anammox zenginleştirme çalışmalarında kullanılan sentetik atıksu içeriği.....	17
Çizelge 3.2. DEAMOX reaktörü optimizasyonunda kullanılan sentetik atıksu.....	18
Çizelge 3.3. Anammox zenginleştirme aşamasının ilk çalışmasında kurulan reaktörlerin işletim koşulları.....	19
Çizelge 3.4. Anammox zenginleştirme aşamasının ikinci çalışmasında kurulan reaktörlerin işletim koşulları.....	20
Çizelge 3.5. DEAMOX reaktörü işletim koşulları.....	21
Çizelge 4.1. Anammox stokiyometresine göre elde edilen oranlar.....	28

1. GİRİŞ

Sürekli artan insan nüfusuna karşılık, doğaya salınan kirleticilerin de o oranda arttığı bir gerçektir. Bu kirleticilerin birçoğu insan yaşamını olumsuz etkilemekte aynı zamanda diğer canlıların yaşamına yapmış olduğu olumsuz etkilerle de ekosistemde dikkat edilmesi gereken bir unsur olarak göze çarpmaktadır.

Atıksularda bulunan azotlu bileşikler alıcı ortama aşırı miktarlarda verildiğinde organizmalar tarafından kullanılırlar. Bu durum, alıcı ortam içerisinde ötrofikasyona (alg patlaması sonucu oksijen azlığı) sebep olur. Bu durum sudaki çözülmüş oksijen miktarını azaltarak uzun vadede su ekosisteminin ölümüne neden olabilir. Böylece su temininde kullanılacak bir su kütlesi bataklık hale gelerek kullanılmaz olabilir. Buna ilave olarak artırılmadan alıcı ortama verilen azotlu atıksular ciddi ekolojik zararlara da neden olabilir.

Aynı şekilde sülfat da insan yaşamını olumsuz etkilemektedir. Sülfatın atıksudaki miktarı, büyük ölçüde atıksuyun tipine bağlıdır. Kâğıt fabrikaları, ilaç endüstrisi ve bazı bitkisel yağ sanayi atıksuları yüksek konsantrasyonlarda organik madde ve sülfat içermektedir. Atık su içinde bulunan sülfat (SO_4^{2-}) anaerobik şartlarda (oksijen ve nitrat yokluğunda) sülfat indirgeyici bakteriler tarafından biyokimyasal reaksiyonlarla sülfüre dönüşür. Sülfür iyonu ortamdaki hidrojen iyonu ile reaksiyona girerek hidrojen sülfür gazı oluşur. Oluşan sülfür gazı isale borularında büyük çaplı korozyonlara neden olur.

Bu bağlamda, bu kirleticilerin atıksulardan giderilmesi atıksuların arıtılmasında önemli bir yer tutmaktadır.

Yakın geçmişe kadar yürütülen biyolojik arıtma çalışmalarının daha çok organik karbon giderimine yönelik olduğu, azotlu bileşiklerin giderilmesi ile pek fazla ilgilenilmediği görülmektedir. Azotlu bileşiklerin alıcı ortamlarda sebep oldukları zararlı etkiler nedeniyle azot giderimine ancak son yıllarda önem verilmeye

başlanmış, karbon-azot gideriminin birlikte gerçekleştirildiği biyolojik sistemlerin (nitrifikasyon, denitrifikasyon) en ekonomik çözüm olarak ortaya çıktığı görülmüştür. Atıksulardan amonyum giderimi genellikle biyolojik sistemlerde nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri ile sağlanmaktadır. Nitrifikasyon prosesi iki ayrı adımda, aerobik koşullar altında gerçekleşir. İlk adımda amonyum nitrite oksitlenir ve bu adımı *Nitrosomonas* ya da *Nitrosospira* gibi ototrofik amonyum oksitleyici bakteriler yürütür. İkinci adımda nitrit, *Nitrobacter* gibi nitrit oksitleyici bakteriler tarafından nitrata oksitlenir. Nitrifikasyonu takip eden denitrifikasyon prosesinde nitrat ya da nitrit; anoksik koşullar altında organik karbon kaynağının varlığında denitrifikasyon bakterileri tarafından azot gazına indirgenir (Ruiz ve Ark. 2006; Güven ve Sözen 2003).

Denemeler bu proseslerin etkin bir şekilde çalışması için zaman ve mekan ayrılması gerektiğini göstermiştir. Konvansiyonel nitrifikasyon ve denitrifikasyon reaksiyonları uzun zaman ister. Nitrifikasyon reaksiyonları fazla miktarda oksijen harcayan reaksiyonlardır. Denitrifikasyon esnasında ise elektron verici olarak organik karbona gereksinim vardır (Khin ve Annachhatre 2004).

Biyolojik azot giderim yöntemleri yavaş işleyen proseslerdir. Bunun sebebi, giderimden sorumlu mikroorganizmaların yavaş çoğalmasıdır. Buna ek olarak, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için ihtiyaç duyulan aerobik ve anaerobik şartların işletme kontrollerini sağlamak oldukça zordur. Nitrifikasyon proseslerinde, yeterli oksijeni sağlamak için yapılan oksijenlendirme işlemi, tesis işletim maliyetinin yaklaşık olarak %50'sini kapsamaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için azot gideriminin artırılmasına yönelik çeşitli biyoreaktörler incelenmiş fakat, yüksek konsantrasyonda azot içeren atıksulardan azotun gideriminde bu reaktörlerle de iyi sonuçlar elde edilememiştir. Bu reaktörlerin kötü performansları; düşük nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızına, tutundurulmuş bakterilerin düşük stabilitesine ve denitrifikasyon için yetersiz veya mevcut olmayan karbon kaynaklarına bağlanmıştır.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin yukarıda sayılan dezavantajlarını elemine etmek için modern azot giderim yöntemleri geliştirilmiştir.

1.1. Modern Azot Giderim Yöntemleri

Son yıllarda mevcut sınırlandırmaların üstesinden gelebilmek için yeni prosesler geliştirilmiştir. Bu yeni prosesler ile yüksek miktarda amonyum içeren atıksulardan azotun giderilmesi hedef alınmaktadır. Bu prosesler, yüksek miktarda amonyağın nitrit üzerinden dönüşümünü içeren tek reaktör sistemi (SHARON), nitrit üzerinden tamamen ototrofik yolla azot giderimini içeren proses (CANON) ve anaerobik amonyum oksidasyon prosesi (ANAMMOX)'dir.

1.1.1. Sharon prosesi

Sharon prosesi (Tek reaktör içerisinde nitrit prosesi üzerinden yüksek amonyak uzaklaştırılması) yeni bir biyolojik nitrifikasyon prosesidir. Bu proses yüksek konsantrasyonlarda azot içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Çünkü bu proses klasik nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesine kıyasla oldukça küçük bir reaktör hacmine ve minimum çamur bekletme zamanına gerek duymaktadır. Ek olarak bu proses de amonyumun nitrite kısmi nitrifikasyonu gerçekleştiği için havalandırma maliyetini ciddi ölçüde azaltmaktadır (Corral ve Ark 2005).

1.1.2. Canon prosesi

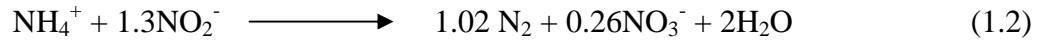
Yüksek miktarda amonyum yüklemesi ve düşük miktarda organik karbon konsantrasyonları içeren atıksularda yüksek miktarlarda saf azot kaybı gözlenmektedir. Bu durumdan ise düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonları altında denitrifikasyon yapan ototrofik popülasyonlar sorumlu tutulmaktadır. Benzer gözlemler sonucunda Dijkman ve Strous (1999), CANON adını verdikleri, nitrit üzerinden tamamen azotun uzaklaştırıldığı yeni bir biyolojik azot giderme prosesi geliştirmişlerdir. Bu proses düşük organik materyal içeren atıksulardan azot giderimi için kullanılmıştır.

Canon prosesi tek bir reaktörde ya da oksijenin limitli olduğu biyofilmler altında gerçekleşebilmektedir. Proses kısmi nitrifikasyon ve amonyağın anoksik oksidasyonu temel alınarak geliştirilmiştir.

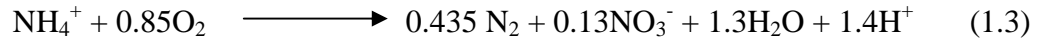
Reaktördeki iki grup mikroorganizma simültane bir şekilde ardı ardına reaksiyona girmektedirler. Oksijenin limitli olduğu şartlar altında, amonyum Nitrosomonas ve Nitrososira gibi bakteriler tarafından nitrite oksitlenir (Third ve Ark 2001).



Daha sonra ANAMMOX bakterilerine benzeyen anaerobik amonyum oksitleyici bir bakteri olan Planctomycete ürün olarak elde edilen nitriti azot gazına ve iz miktarda nitrata çevirir (Third ve Ark 2001).



Yukarıdaki tepkimelerin toplamı ise;



Burada CO₂'den biokütlenin oluşması için nitrit elektron verir ve çoğalma için sitokiyometrik olarak NO₃ oluşur (Third ve Ark 2001).

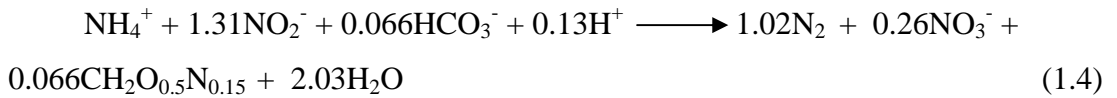
Sonuç olarak zengin miktarda amonyak ve düşük miktarda organik karbon içeren atıksuların arıtılmasında CANON prosesi oldukça ekonomik ve karlı bir seçenektir. CANON prosesi tamamen ototrofik olarak gerçekleştiği için dışarıdan bir KOİ eklemesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Ek olarak çok az bir havalandırmayla tek bir reaktör içerisinde tüm azotun giderilmesi söz konusudur.

1.1.3. Anammox prosesi

Yakın geçmişte amonyumun anaerobik koşullar altında doğrudan azot gazına indirgendiği yeni bir biyolojik proses (ANAMMOX) tanımlanmıştır. Bu proses konsantre atıksulardan amonyumun gideriminde düşük maliyet fırsatı sağlayabilir. Ana ürün azot gazı olmakla birlikte bir miktar nitrat da oluşmaktadır. Nitrat, anammox aktivitesi sonucu oluşmakta ve reaktör içinde zamanla birikmektedir. Bu proseste amonyum elektron verici, nitrit ise elektron alıcı olarak kullanılır (Güven ve Sözen, 2003)

Anammox prosesinde en etkin rolü üstlenen bakteriler prosese ismini veren Anammox bakterileridir. Anammox bakterilerine ait bazı önemli fiziksel parametreler Strous ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada verilmiştir. Bunlar; amonyum tüketiminin maksimum spesifik hızı ($45 \pm 5 \text{ nmol mg}^{-1} \text{ protein.dak}^{-1}$), maksimum spesifik büyüme hızı ($0,0027 \text{ sa}^{-1}$, çiftlenme süresi 11 gün) ve dönüşüm oranı ($0,066 \pm 0,01 \text{ mol C mol}^{-1} \text{ NH}_4^+ \text{-N}$)'dır.

Anammox stokiyometrisi, zenginleştirilmiş anammox bakteri topluluğu üzerinde kütle dengesini esas alınarak şöyle tahmin edilmiştir:



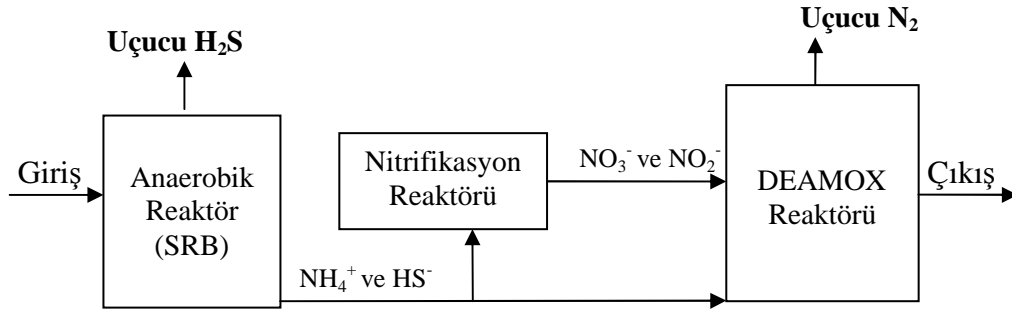
Anammox prosesi, organik madde içeriği az olan atıksulardan azot gideriminde kullanılan yeni bir yöntemdir. Prosese dışarıdan karbon kaynağı gerekmez. Proseste nitrit elektron alıcı olarak kullanılır. Anammox bakterilerinin büyümesi için gerekli olan ana karbon, inorganik karbon olan karbondioksittir. Sonuç olarak, anammox proseslerinde, anaerobik ortamda, karbon kaynağı olarak inorganik karbon ve elektron alıcısı olarak nitrit kullanmak suretiyle, amonyum azotu azot gazına dönüştürülmektedir. Anammox prosesi için farklı reaktör tipleri için çalışılmıştır. Anammox bakterileri amonyak ve nitriti tüketim oranı 1:1,31'dir (Khin ve Annachhatre, 2004).

Azot gideriminin yanısıra yukarıda da belirtildiği üzere atıksulardan sülfat giderimi oldukça önemlidir. Sülfat kimyasal olarak, baryum hidroksit veya baryum klorür ile sudan uzaklaştırılır. CaCl_2 ve Ca(OH)_2 kullanılmasıyla da sülfat çöktürülmesi ve sudan uzaklaştırılması mümkündür. Ancak bu arıtım metodunda katı fazın uygun bir şekilde atılması ve ayrılması için ilave sistemler gerekmektedir. Kimyasal sülfat giderme yöntemlerinin yanı sıra ve sülfatın biyolojik yöntemlerle giderilmesi de mümkündür. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı (YAHÇY veya UASB) ve Anaerobik Filtreler (AF) gibi yüksek hızlı anaerobik sistemlerde biyolojik yöntemler arasında yer alıp sülfat gideriminde kullanılmaktadır. Bunlara ilave olarak, atıksuda sülfat varlığında, sülfat indirgeyen bakterilerle (SİB), sülfat ve organik bileşiklerin oksidasyonu mümkündür. Uygun bir elektron verici (organik madde, hidrojen) varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak HS^- ve alkalinite üretirler (Kaksonen, 2004).

1.2. Azot ve Sülfatın Birlikte Giderilmesi

Sülfat ve azotun giderim yolları, biyolojik giderim mekanizmasının bazı düzeylerinde çakışabilmektedir. Bunlardan başlıcası, sülfat indirgeyen bakterilerle, denitrifikasyon bakterilerinin organik karbon için rekabet etmeleridir. Özellikle, denitrifikasyonda mikroorganizmaların yüksek karbon kaynağına ihtiyaç duydukları anlarda sorunlara neden olur. Yüksek HS^- nitrifikasyon ve denitrifikasyon bakterilerine toksik etki yapabilir. Ayrıca, atıksudan sülfatın giderilmesi için sülfite çevrilmesi gerçeği, bazen denitrifikasyon bakterilerince geriye çevrilebilir. Şöyle ki, *Thiobacillus denitrificans* bakterileri sülfite elektron verici, nitratı da elektron alıcı olarak kullanıp, sülfata oksitleyebilir. Sülfat indirgeyen bakterilerde (SİB) bazen elektron alıcı olarak sülfat yerine nitratı kullanarak amonyum oluştururlar. Bu nedenlerle, azot ve sülfatın birlikte giderilmeye çalışılan tek reaktörlerin işletim ve verim açısından sorun çıkaracağı belirtilmiştir (Polanco ve ark, 2001, Zhao ve ark, 2006).

Bu çalışma kapsamında öngörülen azot ve sülfatın birlikte giderilmesi konusunda, yapılan çalışmalar sonucunda, 2006 yılında Kalyuzhnyi ve ark. DEAMOX (DENitrifying AMmonium OXidation) olarak adlandırılan, nitratin hidrojen sülfitle reaksiyona girerek nitrit oluşturduğu ve oluşan nitritin Anammox bakterilerince amonyumla reaksiyona girerek, uçucu azot gazını oluşturduğu bir reaktör keşfetmişlerdir. Bu sistemde, ototrofik denitrifikasyon koşullarında sülfiti elektron alıcı olarak kullanarak, nitrattan nitrit elde edilerek, elde edilen nitrit amonyumun giderilmesinde kullanılmaktadır (Kalyuzhnyi ve ark., 2006). DEAMOX konseptini ifade eden akış diyagramı (Şekil 1.1) ve her bir reaktörde oluşan biyokimyasal dönüşümleri ifade eden eşitlikler aşağıdadır.



Şekil 1.1. DEAMOX konseptini gerçekleştirebilecek akış diyagramı (Kalyuzhnyi ve ark., 2006).

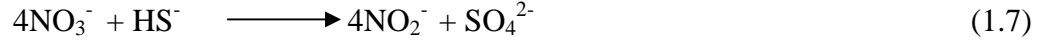
DEAMOX sistemindeki anaerobik reaktörde Sülfat İndirgeyen Bakteriler reaksiyonları yönetmekte olup, oluşan reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu varsayılmaktadır.



Nitrifikasyon reaktöründe amonyum azotunun nitrit ve nitrata çevrildiği düşünülmektedir.

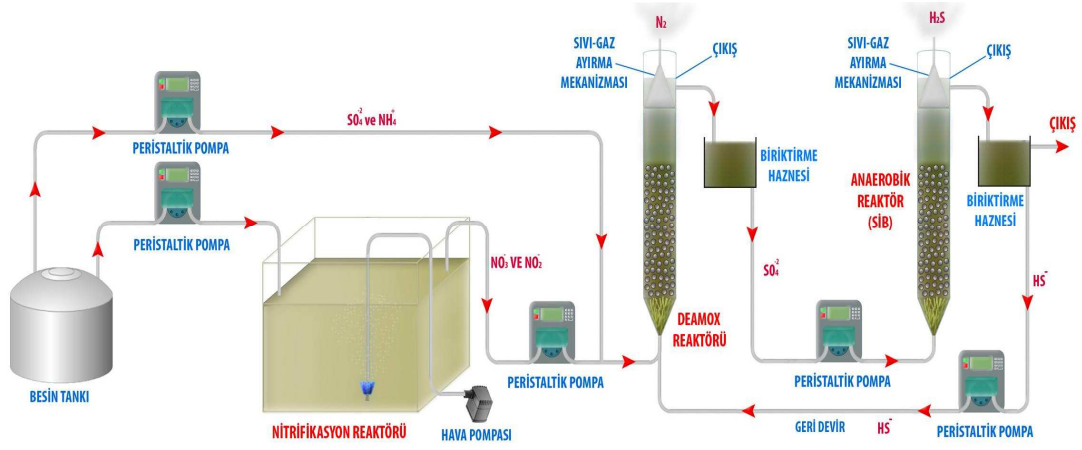


DEAMOX reaktöründe nitratın hidrojen sülfitle reaksiyona girerek nitrit oluşturduğu ve oluşan bu nitritin anammox bakterilerince amonyumla reaksiyona girdirerek uçucu azot gazını oluşturduğu düşünülmektedir.



DEAMOX sistemini bulan grup sadece azot giderimine yoğunlaştığı için DEAMOX reaktörünü sistemin sonuna yerleştirmişler ve bu nedenle toplam sülfat gideriminde önerilen sistem yetersiz kalmaktadır. Eşitlik 1.7'ye bakılırsa, ürün olarak SO_4^{2-} ın çıktığı görülebilir. Bunun yanı sıra, yüksek sülfat içeren sulardan anaerobik sülfat indirgenmesi nedeniyle açığa çıkacak yüksek HS^- ün nitrifikasyon ve anammox bakterilerine toksik etki yapabileceği sistemin olası en büyük dezavantajı olacağı sistemi bulan grubun kendisi tarafından bildirilmiştir (Kalyuzhnyi ve ark., 2006).

Bu çalışma kapsamında ise yüksek azot ve sülfat içeren atıksuların, Deamox konseptini kullanarak arıtılmasını sağlayacak, hem azotun hem de sülfatın giderilebileceği yeni bir akış diyagramı ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Aşağıda gösterilen akım şemasında azot ve sülfat giderim yüzdelerini arttırmak için, geri devir oranları, atıksuda olması gereken optimum S/N oranı, NO_3/NH_4 oranı belirlenerek, yeni sistemin işletim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu nedenle bu çalışma ile çıkış suyunda sülfat kirliliği taşımayacak aşağıdaki sistem, SURE-DEAMOX (SULphate REDuction after DEAMOX) sistemi, kurularak (Şekil 1.2), sistemin verimi ve işletim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece DEAMOX prosesinde yaşanan sorunlar ortadan kaldırılarak ve toplam sülfat ve azot giderimlerinde yüksek verimler elde edilmesi planlanmıştır.



Şekil 1.2. SURE-DEAMOX sistemi akış şeması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

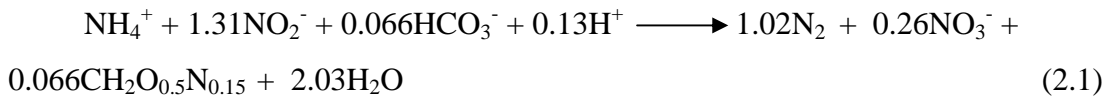
2.1. Azot Giderimi ve Anammox

Azot, atıksularda en önemli kirleticilerden biridir ve uygun arıtma teknikleriyle arıtılabilir. Yüksek miktarda azot konsantrasyonları tarımsal, endüstriyel ve evsel atıksulardan kaynaklanabilir. Arıtma çamurlarının üst suları, hayvan atıklarının temizlemelerinden kaynaklanan atıksular ve pekmez sanayi atıksuları yüksek azot konsantrasyonlarına sahiptirler (Lau ve ark., 2006, Kalyuzhnyi ve ark., 2006, Hansen ve ark., 1999). Bu atıksuların arıtılmadan ya da yeterince arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi durumunda, su kütlelerinde ötrofikasyon gibi istenmeyen koşullar oluşabilir. Bu yüzden, azot giderimi için farklı yöntemler geliştirilmiş olup, yüksek azot giderimi için son yıllarda anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) prosesleri geliştirilmiştir.

Anaerobik amonyum oksidasyonu, anaerobik şartlar altında nitriti elektron alıcı olarak kullanıp, amonyumun azot gazına indirgenmesidir (Mulder ve ark, 1995).

Anammox prosesinde en etkin rolü üstlenen bakteriler prosese ismini veren Anammox bakterileridir. Anammox bakterilerine ait bazı önemli fiziksel parametreler Strous ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada verilmiştir.

Anammox stokiyometrisi, zenginleştirilmiş anammox bakteri topluluğu üzerinde kütle dengesini esas alınarak şöyle tahmin edilmiştir (Strous ve ark, 1998):



2.2. Deamox Sistemi

Anammox prosesinin geliştirilmesini takiben, sülfat içeren atıksularda, azotun sülfid kullanılarak giderilmesini sağlamak amacıyla; nitratın (NO_3^-), elektron alıcı olarak sülfidi (HS^-) kullanarak, nitrit (NO_2^-) elde edildiği, bunda anammox bakterileri tarafından uçucu azot gazına çevrildiği bir proses geliştirilmiştir. Bu prosese DEnitriying AMmonium OXidation kelimelerinin kısaltmalarından oluşan DEAMOX adı verilmiştir (Kalyuzhnyi ve ark, 2006).

Aynı ekibin aynı yıl yaptıkları diğer bir çalışmada da, yüksek azot konsantrasyonuna sahip, ekme mayası atıksuyunun arıtımı için bir yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB) tipi DEAMOX reaktörü kurulmuş ve reaktör 410 gün çalıştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda, stabil DEAMOX reaktöründe 1000 mg/L'nin üstündeki azot konsantrasyonu %90 verimle giderilmiştir. Reaktörün bu verimle çalışabilmesi için önemli önkoşul, DEAMOX reaktör besininde bulunan anahtar parametrelerin oranlarıdır. Bu oranlar, giriş $\text{NO}_x\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ oranı için >1.2 (Anammox reaksiyon stokiyometrisi) ve giriş $\text{H}_2\text{S-S}/\text{NO}_3\text{-N}$ oranı için ise $>0,57$ (nitratın nitrite sülfid odaklı denitrifikasyonu stokiyometrisi) olarak belirlenmiştir. (Kalyuzhnyi ve ark, 2006).

2.3. Ototrofik Denitrifikasyon

Sülfid içeren artıksular, kağıt sanayi, petrokimya tesisleri, viskon yapan ipek fabrikalarında (Jing ve ark, 2009) ve tarımsal atıkların ve çamurların anaerobik çürütülmesi sırasında (Tang ve ark, 2009) üretilmektedir. Su kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı, asit yağmurlarının ve SO_2 emisyonlarının önlenmesi ve H_2S 'in toksik ve korozif etkisinden dolayı, sülfid içeren atıksuların arıtılması gerekmektedir (Tang ve ark, 2010). Ototrofik denitrifikasyon, sülfid içeren atıksuların elektron alıcı olarak nitratın kullanılmasına dayanan bir arıtım yöntemidir.

Sülfid, nitrat ve asetatın giderilmesi konusunda Tang ve ark'nın 2010 yılında yaptıkları çalışmada, sülfid ve nitratın yükleme hızları, onların molar yükleme

oranları ve sülfid oksidasyonu son ürünlerinin kompozisyonu, biyofilm reaktörlerde incelenmiştir. Sonuç olarak, serbest askıda büyüyen bakterilerle karşılaştırıldığında, biyofilm reaktörlerdeki uygulama, nitrat ve sülfidin giderme oranlarını önemli ölçüde arttırmıştır. Ototrofik şartlar altında, maksimum sülfid ve nitrat giderim hızı sırasıyla 30.0 ve 24.4 mM/saat olarak bulunmuştur (Bekleme süresi 0,5 saat). Sülfidin sülfata dönüşüm oranı %0'dan %66'ya, nitratın sülfide molar yükleme oranını da 0,34'ten 3,98'e yükseltilmiştir. Heterotrofik şartlar altında işletilen biyoreaktörde, asetat ve nitratın en yüksek giderim hızı da sırasıyla 183,2 ve 88 mM/saat olarak bulunmuştur (Bekleme süresi 0,8 saat).

Moraes ve ark (2012), sülfür oksidasyonu ile birleşmiş ototrofik denitrifikasyonun, atıksulardan sülfür ve nitrit/nitratın birlikte giderimi için alternatif bir ilgi alanını temsil ettiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, dikey sabit yataklı bir biyoproseste elektron alıcısı olarak nitrit ve nitratı kullanarak sülfür konsantrasyonunun bu reaktör üzerine etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, elektron alıcılarının, fazla konsantrasyonlarda uygulanması durumunda, özellikle nitrat kullanıldığında, ara sülfür bileşiklerinin oluştuğunu göstermiştir. Reaktöre öncelikle yalnızca nitrat verilmiş olup, reaktörde nitrat gideriminin gerçekleştiği görülmüş ancak bu giderimin denitrifikasyondan kaynaklandığı belirtilmiştir. Reaktöre sülfür verilmeye başlandıktan sonra, kükürt bileşiklerinin davranışı, yani sülfür giderimi ve sülfat oluşumu ile, reaktörde ototrofik denitrifikasyon gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

Yimin ve Mehdi (2012) yaptıkları kükürt tabanlı ototrofik denitrifikasyon çalışmasında kesikli sistemde 20 mM'a kadar nitrat konsantrasyonu artırılmış olup, sülfat üretiminin nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak, kademeli bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak nitrit üretiminde azalma meydana gelmemiştir. Hatta 50 mM nitrat konsantrasyonunda bile nitrit üretiminde azalma olmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

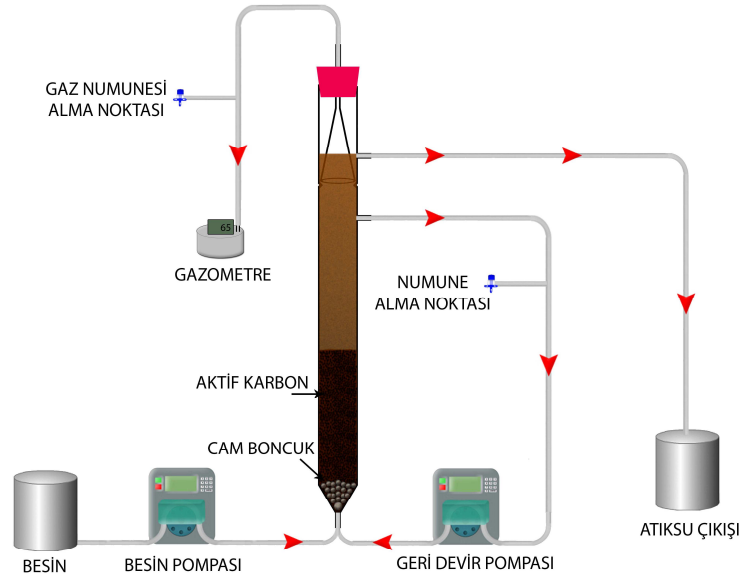
3.1. Reaktörler

3.1.1. Anammox zenginleştirme çalışmaları

Bu tez çalışmasının bu aşamasında, farklı dönemlerde iki farklı zenginleştirme çalışması yapılmış olup ilk çalışmada üç adet UASB tipi reaktör kurulmuştur (R1, R2 ve R3) (Şekil 3.1). İkinci çalışmada ise iki adet UASB tipi reaktör kurulmuştur (R4 ve R5). Reaktörler camdan yapılmış olup, iki reaktörün (R1 ve R3) iç hacmi 1.8 L, R4 reaktörünün iç hacmi 1 L, diğer reaktörlerin iç hacmi ise 0.9 L'dir. Reaktörlerden birincisi (R1), diğer iki reaktörden yaklaşık olarak iki ay önce kurulmuş olup, aşı çamur olarak Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü Atıksu Arıtma Tesisinde bulunan Bardenpho prosesinin denitrifikasyon ünitesinden alınan çamur kullanılmıştır. Diğer iki reaktörde ise Çizelge 3.3'de de görüldüğü üzere aşı çamuru olarak, İstanbul'da bulunan Paşaköy atıksu arıtma tesisi denitrifikasyon ünitesinden getirilen çamur kullanılmıştır. Ayrıca, R2 ve R3 reaktörlerinin herbirine Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden temin edilen 10 mL anammox kültüründen 3.5 mL ilave edilmiştir.

R4 reaktörü, bir önceki çalışma sonucunda zenginleştirme tamamlandıktan sonra, kurulan sistemde DEAMOX reaktörü olarak çalıştırılan reaktörün çamuruyla işletmeye alınmıştır. R5 reaktöründe ise aşı çamur olarak Harran Üniversitesi Atıksu Arıtma Tesisinin Bardenpho prosesinin denitrifikasyon ünitesinden alınan çamur kullanılmıştır. İlave olarak daha önceki çalışmada elde ettiğimiz ANAMMOX bakterilerinden de 20'şer mL R4 ve R5 reaktörlerinde kullanılmıştır. Kurulan reaktörlerin özellikleri, besleme şekilleri ve kontrolleri çizelge 3.3'deki gibi yapılmıştır.

Reaktörlerde aktif karbon kullanılmış olup, bunun nedeni reaktörde üretilen biyokütleinin reaktörden yıkanarak dışarı kaçmasının önüne geçmektir. Bu aşamada kurulan reaktörler şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Anammox zenginleştirme aşamasında kurulan reaktörler

Bu aşamada kullanılan üç UASB tip reaktörler ısı kontrollü oda (35 °C) içerisine alınmıştır. Buna ilave olarak reaktörler, fototrofik bakterilerin reaktörlerde çoğalmasını önlemek ve bu fototrofik bakterilerin ürettikleri oksijenden anammox bakterilerinin etkilenmesini önlemek amacıyla, tamamen karanlık bir oda içerisine kurulmuş olup reaktörlerin etrafı ışık almayacak şekilde alüminyum folyo ile sarılmıştır. Reaktörler farklı azot yükleme hızları ile işletmeye alınmıştır. Böylece, anammox bakterilerinin zenginleştirilmesinin yanı sıra, literatürde bulunmayan ve farklı azot yükleme hızlarının reaktör start-up'larına etkisi de incelenmiştir.

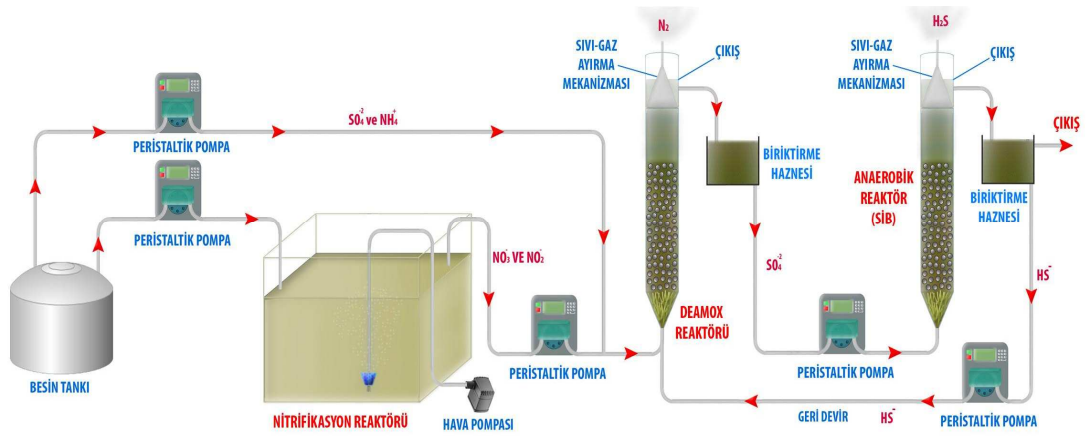
Bu çalışmalarda anammox bakterisi zenginleştirme işlemi başarıyla tamamlanmış olup, elde edilen sonuçlar “Araştırma Bulguları ve Sonuçlar” kısmında verilmiştir.

3.1.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında atıksulardan azot ve sülfatın birlikte giderilmesi çalışılmış olup, bu çalışmada azot ve sülfatın birlikte giderilmesi için iki farklı deneme yapılmıştır. İlk denemede yapılması öngörülen SURE-DEAMOX sistemi oluşturulmuş olup, çalışmanın başarısız olmasından dolayı ikinci denemeye

başvurulmuştur. İkinci denemede öncelikle SURE-DEAMOX sisteminde kullanılacak olan DEAMOX reaktörünün optimizasyonu çalışması yapılacak, ondan sonra oluşturulan bu DEAMOX reaktörüyle öngörülen sistem kurulacaktır.

İlk denemede yapılmak istenen, azot ve sülfatın birlikte giderilmesi için SURE-DEAMOX sistemi kurulmuştur. Yapılan bu denemede SURE-DEAMOX sistemi (Şekil 3.2) nitrifikasyon reaktörü-DEAMOX reaktörü- Anaerobik Reaktör (SİB) olarak üç farklı reaktör kurularak oluşturulmuştur.



Şekil 3.2. Daha önce yapılan denemede kurulan SURE-DEAMOX sistemi

Yukarıda çizimleri verilen reaktörler ilk denemede oluşturulmuştur (Şekil 3.3.). Nitrifikasyon reaktörü 2 L net hacimli, dairesel kesitli CSTR (continuous stirred-tank reactor) tip reaktördür. Akvaryum havalandırıcılarıyla çözülmüş oksijen istenilen düzeyde tutulmaya çalışılmıştır. Sülfat indirgeyen bakterileri içeren anaerobik reaktör ve DEAMOX reaktörü UASB tip reaktördür. Anaerobik reaktörler 1.8 L hacimlidir (İç çapı 7.6 cm ve yükseklik 40 cm).



Şekil 3.3. Çalışma kapsamında laboratuvarımızda kurulan ilk sistem

İkinci denemede ise sadece tek reaktör kurulmuş olup, bu aşamada ikinci çalışmada zenginleştirme yapılan reaktörlerden birincisi (R4) kullanılmıştır.

3.2. Besin

3.2.1. Anammox zenginleştirme çalışmaları

Reaktörler her iki çalışmada da, Van de Graff ve ark. (1996) tarafından tarif edilen ototrofik sentetik atıksu ile beslenmiştir. Besin içeriği çizelge 3.1.'de verilmiştir. Azot yükleme hızı dönemsel olarak değiştirilmiştir. Çizelge 3.1.'e ilave olarak reaktörün ilk kurulum aşamasında literatürde belirtilmeyen “Besine nitrat eklenmesi” uygulaması yapılmıştır. Bu fikir Yrd. Doç. Dr Bilge Alpaslan KOCAMEMİ tarafından önerilmiştir. Bunun gerekçesi reaktörün ilk işletmeye alınması sırasında anaerobik ve ototrofik koşullar nedeniyle heterotrofik ve/veya nitrifikasyon bakterileri ortamdan kaybolmaya başlayacaklardır. Bu yok olmalar sırasında ortama, hücre parçalanmaları nedeniyle, organik karbon salıverilmeleri

olacaktır. Bu organik maddeler, ototrofik anammox bakterileri üzerine çok olumsuz etkiler yapabilmektedir. Eğer ortamda nitrat bulunursa, heterotrofik denitrifikasyon bakterileri ile ortama salınan organik maddeyi kullanarak nitratı denitrifikasyon mekanizması ile uçucu azot gazına çevirebilmektedir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarının ilk aşamalarında (ilk 1 aylık kısımda) sentetik besine düşük dozlarda nitrat ilave edildi.

Çizelge 3.1.'e göre, besin hazırlandıktan sonra, %95 Argon - %5 Karbondioksit (Ar/CO₂) karışımı gaz ile yaklaşık olarak 1 saat süreyle oksijensizlendirme işlemi için havalandırıldı. Buna ilave olarak da zamanla besin tankındaki oksijensiz ortamın bozulmasını önlemek için ise, besin günlük olarak 5-10 dakika havalandırma işlemine tabi tutuldu. Havalandırma işlemi yapılan gaz, besini tamponlamak amacıyla %5 CO₂ içermelidir. Aksi takdirde, havalandırma işleminden sonra pH aşırı derecede artmaktadır.

Çizelge 3.1. Anammox zenginleştirme çalışmalarında kullanılan sentetik atıksu içeriği (Van de Graff ve Ark, 1996)

Kullanılan Malzeme	Kullanılan Miktar (mg/L)
EDTA	6,25
NaNO ₂	246,43 - 1078,62
(NH ₄) ₂ SO ₄	157,13 - 658,92
KHCO ₃	1250
KH ₂ PO ₄	25
MgSO ₄ .7H ₂ O	200
FeSO ₄	6,25
İz Element	1,25 (mL/L)

İz element, 15000 mg/L EDTA, 430 mg/L ZnSO₄.7H₂O, 990 mg/L MnCl₂.4H₂O, 250 mg/L CuSO₄.5H₂O, 220 mg/L NaMoO₄.2H₂O, 190 mg/L NiCl₂.6 H₂O, 14 mg/L H₃BO₄, 210 mg/L NaSeO₄, 50 mg/L NaWO₄. 2H₂O, 240 mg/L CoCl₂.6 H₂O kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu

İlk denemede kurulan sistem 84 gün işletilmiş olup, istenilen reaksiyonlara erişilememiştir. Bunun nedeni olarak SİB reaktöründen kaynaklanan reaktörde tamamen indirgenemeyen kalıcı yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonu ve organik maddenin, reaksiyonu engellediği öngörülmüştür. Bu deneme boyunca anlamlı sonuçlar elde edilemediğinden dolayı, çalışma boyunca elde edilen sonuçlar verilmemiştir.

Bu öngörüye istinaden, ilk denemede alınan kötü sonuçların ardından bu denemede, zenginleştirme aşamasından sonra, öncelikle sistemde kullanılacak olan DEAMOX reaktörü optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu sebeple, zenginleştirme yapılan reaktörlerden birincisi (R4) çizelge 3.2'deki besinle beslenmiştir. Besinde görülen HS^- , %20 oranında HS^- içeren gazla 10 dakika havalandırılarak sentetik olarak sağlanmıştır. Bunun sebebi, ilk denemede olduğu gibi biyolojik olarak üretilen HS^- 'le DEAMOX reaktörü beslendiğinde verilen HS^- 'le birlikte az miktarda da olsa organik madde DEAMOX reaktörüne girmekte ve böylece reaktör içerisindeki ototrofik bakterileri inhibe etmesidir. Reaktör 1, çizelge 3.2.'deki besinle beslenerek, reaktöre organik madde ve yüksek miktarda SO_4^{2-} girişinin önüne geçmek amaçlanmaktadır.

Çizelge 3.2. DEAMOX reaktörü optimizasyonunda kullanılan sentetik atksu

Malzemenin Adı	Eklenen Miktar (mg/L)
KNO_3	657,5
$(NH_4)_2SO_4$	283,2
$NaHCO_3$	1050
HS^-	50

3.3. İşletim Koşulları

3.3.1 Anammox zenginleştirme çalışmaları

Anammox zenginleştirme aşamasında yapılan ilk çalışmada reaktörler, Uyanık ve ark. (2011) tarafından tarif edilen işletim koşullarına göre işletilmiştir. İşletim koşulları çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Anammox zenginleştirme aşamasının ilk çalışmasında kurulan reaktörlerin işletim koşulları (Uyanık ve Ark., 2011)

	Reaktör 1	Reaktör 2	Reaktör 3
	UASB	UASB	UASB
Çamur Kaynağı	Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü Atıksu Arıtma Tesisi (Denitrifikasyon Çamuru)	Paşaköy Atıksu Arıtma Tesisi (Denitrifikasyon Ünitesi)	Paşaköy Atıksu Arıtma Tesisi (Denitrifikasyon Ünitesi)
NLR (mg N/L*gün)	83.33	41.67	41.67
HRT (gün)	1	2	2
Debi (L/gün)	1.8	0.45	0.9
Reaktör Hacmi (L)	1.8	0.9	1.8
Nitrit-N (NO ₂ -N) (mg/L)	50	50	50
Nitrit (NO ₂) (mg/L)	164.29	164.29	164.29
Amonyum-N (NH ₄ -N) (mg/L)	33.33	33.33	33.33
Amonyum (NH ₄) (mg/L)	42.86	42.86	42.86
NO ₂ -N / NH ₄ -N	1.5	1.5	1.5
TN (mg/L)	83.33	83.33	83.33
İnorganik Karbon (mg/L)	149.25	149.25	149.25
İlk Nitrat (mg/L)	50	50	50
Saf Kültür Anammox (mL)	0	3.5	3.5

Anammox zenginleştirme aşamasında yapılan ikinci çalışmada da reaktörler, Uyanık ve ark. (2011) tarafından tarif edilen işletim koşullarına göre işletilmiştir. İşletim koşulları çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Anammox zenginleştirme aşamasının ikinci çalışmasında kurulan reaktörlerin işletim koşulları (Uyanık ve Ark., 2011)

	Reaktör 4	Reaktör 5
	UASB	UASB
Çamur Kaynağı	Bir önceki çalışma sonunda kurulan sistemde kullanılan DEAMOX reaktörü	Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü Atıksu Arıtma Tesisi (Denitrifikasyon Çamuru)
NLR (mg N/L*gün)	41.67	83.33
HRT (gün)	2	1
Debi (L/gün)	0,5	0,9
Reaktör Hacmi (L)	1	0,9
Nitrit-N (NO ₂ -N) (mg/L)	50	50
Nitrit (NO ₂) (mg/L)	164.29	164.29
Amonyum-N (NH ₄ -N) (mg/L)	33.33	33.33
Amonyum (NH ₄) (mg/L)	42.86	42.86
NO ₂ -N / NH ₄ -N	1.5	1.5
TN (mg/L)	83.33	83.33
İnorganik Karbon (mg/L)	149.25	149.25
İlk Nitrat (mg/L)	50	50
Zenginleştirilmiş Anammox (mL)	20	20

3.3.2. DEAMOX prosesi optimizasyonu

Yapılan çalışmalarda optimizasyonu yapılan DEAMOX prosesinin işletimi de diğer reaktörler gibi ısı kontrollü oda (35°C) ve tamamen karanlık bir oda içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün etrafı alüminyum folyo ile ışık almaması için sarılmıştır. Reaktör işletim koşulları çizelge 3.5.'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. DEAMOX reaktörü işletim koşulları

	DEAMOX Reaktörü
Çamur İçeriği	Zenginleştirilmiş Anammox Reaktörü
NLR (mg N/L*gün)	37.5
HRT (gün)	4
Debi (L/gün)	0.45
Reaktör Hacmi (L)	1.8
Nitrat-N (NO ₃ ⁻ -N) (mg/L)	90
Amonyum-N (NH ₄ -N) (mg/L)	60
HS ⁻ (mg/L)	50
SO ₄ ⁻² (mg/L)	205,96
HS ⁻ -S/NO ₃ ⁻ -N	0.56

Reaktör işletilmesi sırasında, çizelge 3.5.'te de görüldüğü üzere HS⁻ miktarı 50 mg/L civarında tutulmaya çalışılmıştır. Ancak optimizasyon sırasında birçok olumsuzluklarla karşılaşmıştır. Bilindiği üzere HS⁻ çok uçucu bir yapıdadır. Bu yüzden, besinin HS⁻ içeren gazla havalandırılmasıyla besine kazandırılan HS⁻, besin tankının tamamen kapalı olmasına rağmen besinden uçmaktadır. Bu yüzden S/N oranını sabit tutmak çok zor bir hal almaktadır. Bu yüzden ölçümlerden sonra HS⁻ miktarında düşüş gözlemlenmişse besin 2-3 dakika daha havalandırılmıştır. Buna ilave olarak besine sabit miktarda verilen NH₄⁺-N, HS⁻ ile havalandırmasından sonra bir miktar düşmektedir. Bu nedenle reaktöre verilen NH₄⁺-N miktarı dalgalanma göstermektedir. Bu düşüşteki mekanizmanın ne olduğu ise bilinmemektedir.

3.4 Analitik Teknikler

3.4.1. NH₄⁺ ölçümleri

Amonyum azotu, APHA 4500 (APHA,1995) Standart Metodlarına göre Merck Spektrokuant test kitleri, Shimadzu UV-1601 spektrofotometre ile ölçülmüştür.

3.4.2. NO₂⁻, NO₃⁻ ve SO₄⁻² ölçümleri

Nitrit, nitrat ve sülfat ölçümleri, anyonik SHIM-PACK IC-A3 kolon içeren SHIMADZU HIC-20A SUPER marka iyon kromatografisi cihazı ile yapılmıştır.

3.4.3. Toplam Azot (TN) ölçümleri

TN ölçümünün temel prensibi ise organik maddenin yüksek sıcaklıkla (680-720 °C) O₃ gazı kullanılarak oksidatif kemilüminesans yakma ile ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

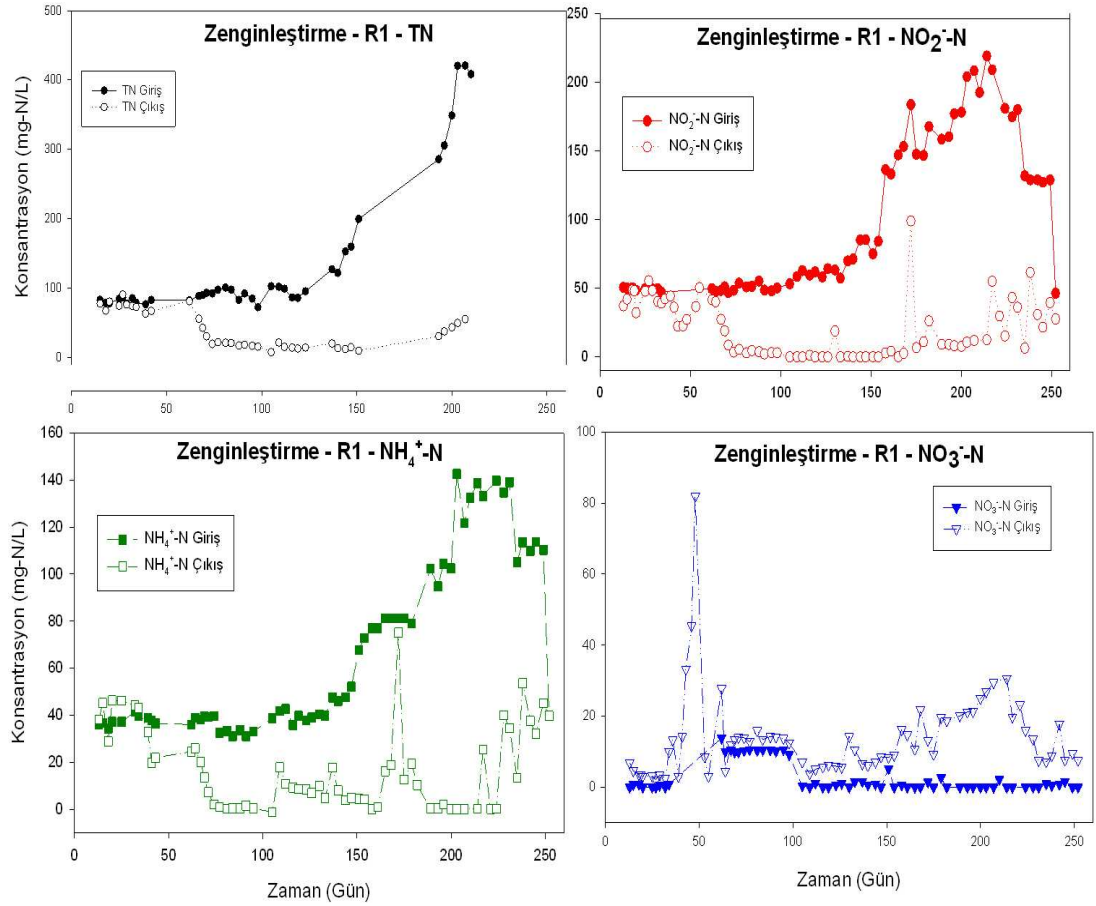
Su örneklerinde incelenen TN değerleri TOC cihazı (Shimadzu TOC-V_{CPH/CPN}) ile Standart Metotlar 5310B'ye göre tayin edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

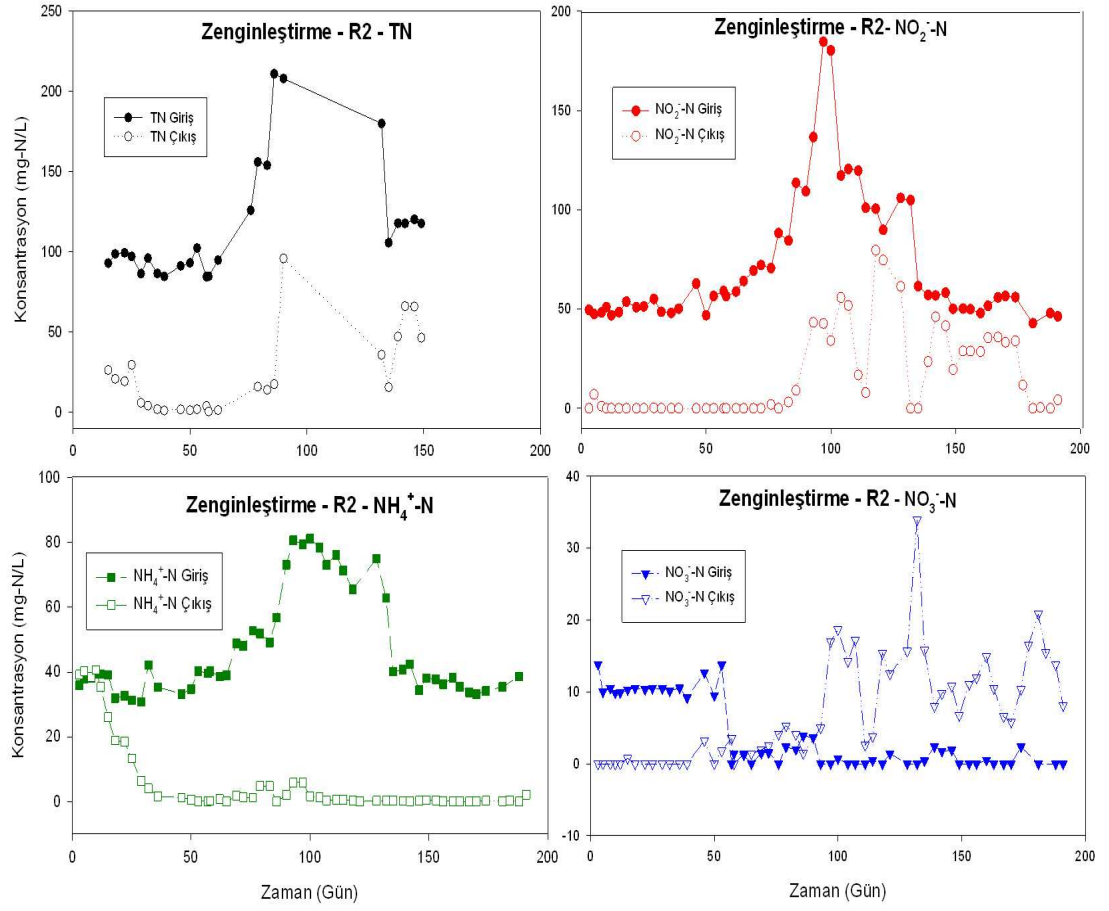
4.1. Anammox Zenginleştirme

4.1.1. Birinci zenginleştirme çalışması

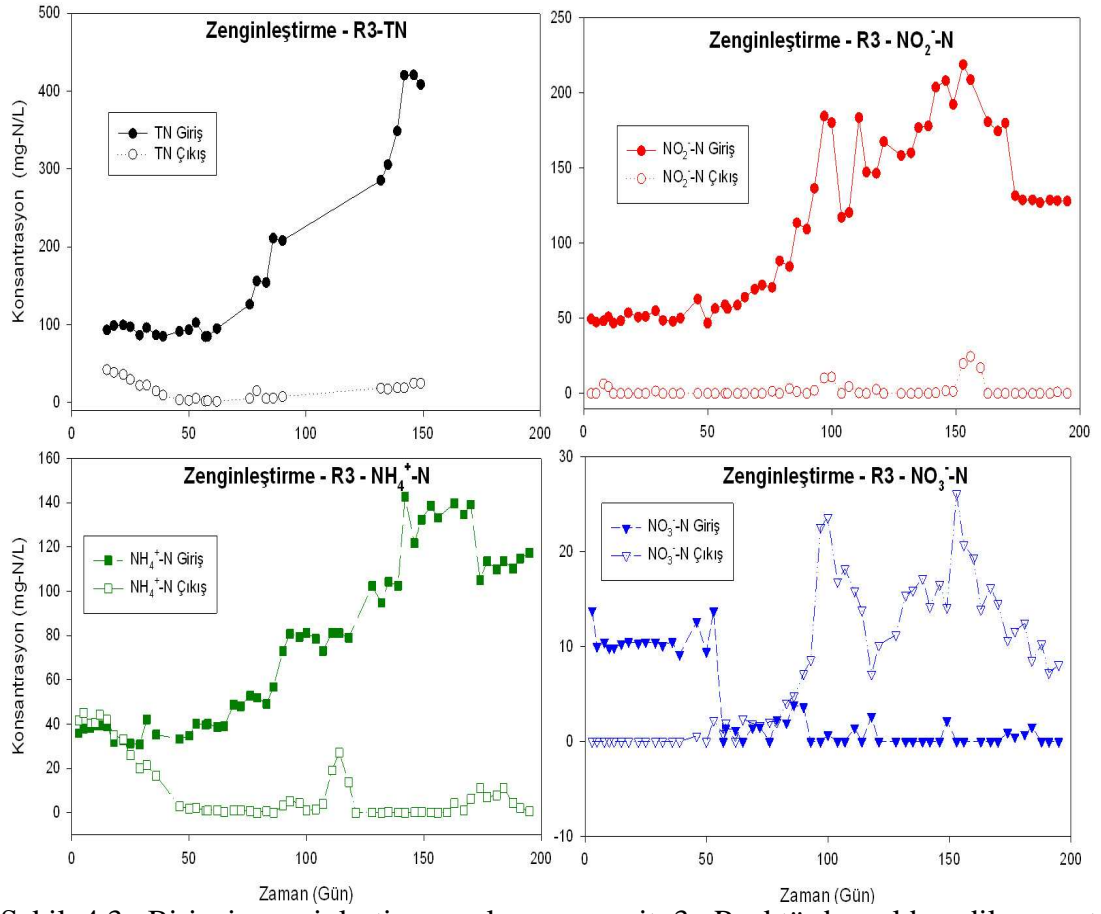
Yukarıda da bahsedildiği üzere bu aşamada iki farklı dönemde iki farklı çalışma yapılmıştır. Birinci çalışmada elde edilen azot sonuçları, öncelikle herbir parametre için çizilmiş olan grafikler, daha sonra ölçüm sonuçlarının toplu gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 4.1-4.2-4.3-4.4).



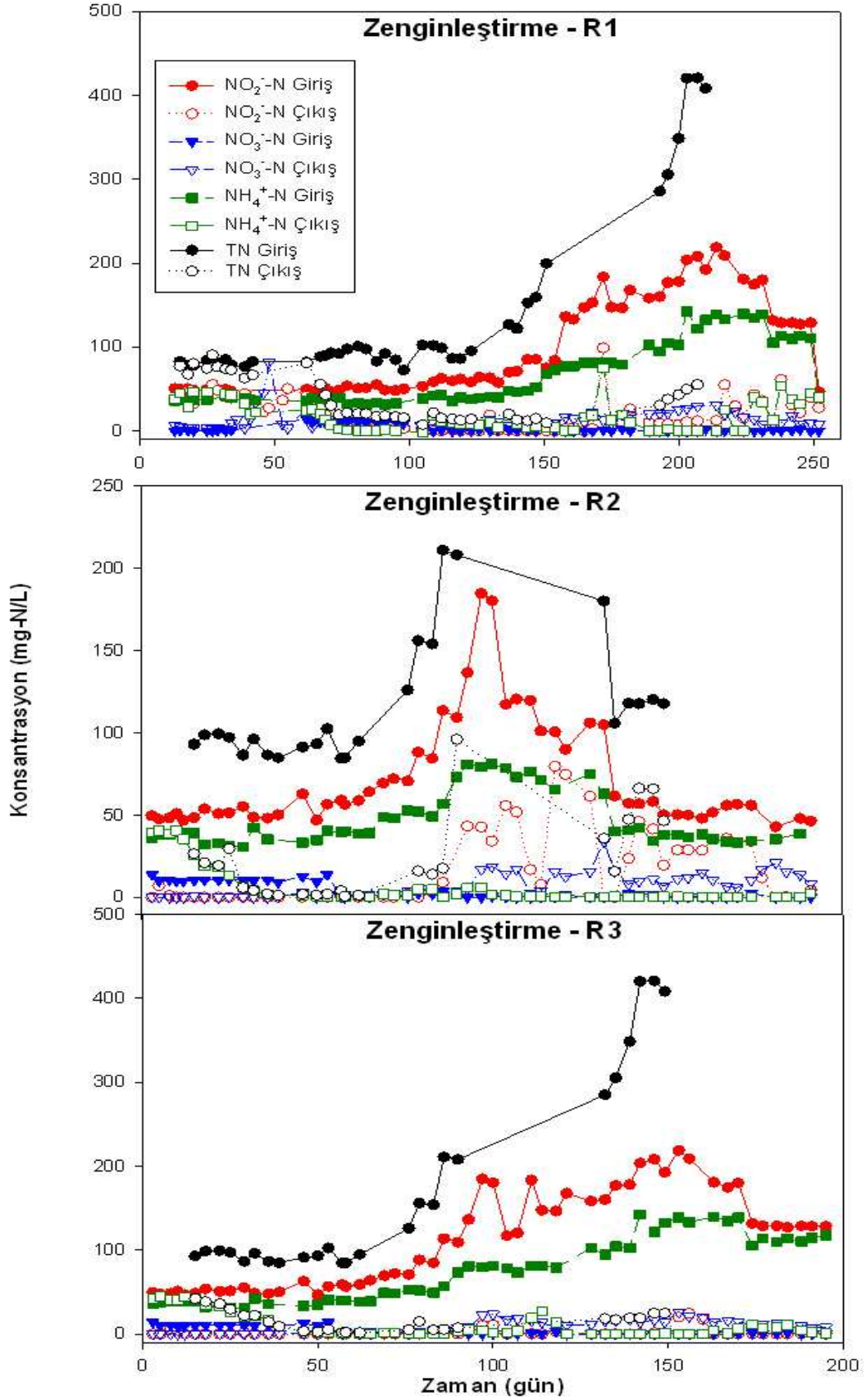
Şekil 4.1. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 1. Reaktörden elde edilen azot sonuçları



Şekil 4.2. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 2. Reaktörden elde edilen azot sonuçları



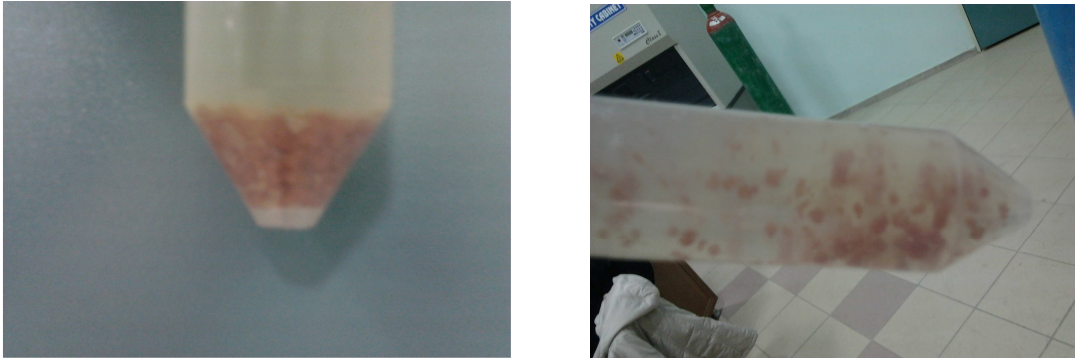
Şekil 4.3. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 3. Reaktörden elde edilen azot sonuçları



Şekil 4.4. Birinci zenginleştirme çalışmasına ait 3 reaktörden elde edilen azot sonuçlarının toplu gösterimi

Grafiklerden de görüleceği üzere Reaktör 1, 9 aydan fazla bir süre, diğer kurulan 2 UASB reaktörü ise yaklaşık olarak 7 ay işletildi. 3 UASB reaktöründe de, 1. aydan itibaren anammox aktivitesi gözlenmeye başlanılmış olup, 2. aydan itibaren azot gideriminin yaklaşık %95 olmasıyla birlikte azot yükleme hızı kademeli olarak arttırılmıştır.

Aşağıda birinci zenginleştirme çalışmasında zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiş olan anammox bakterilerinin fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 4.5. Zenginleştirilmiş anammox bakterilerinin görüntüleri

Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.1) anammox stokiyometresine göre oran parametrelerinin zaman aralıklarına göre reaktörlerdeki değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.1. Anammox stokiyometresine göre elde edilen oranlar

Zaman	Oran Parametreleri	Literatürdeki Oran	UASB 1	UASB 2	UASB 3
Gün 1-50	Giderilen NO ₂ -N/ Giderilen NH ₄ -N	1,32	-2,18	-4,38	-9,81
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NH ₄ -N	0,26	-0,41	0,81	1,76
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NO ₂ -N	0,20	0,26	-0,21	-0,21
Gün 51-100	Giderilen NO ₂ -N/ Giderilen NH ₄ -N	1,32	1,32	1,47	1,56
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NH ₄ -N	0,26	0,21	0,00	0,03
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NO ₂ -N	0,20	0,24	0,03	0,03
Gün 101-150	Giderilen NO ₂ -N/ Giderilen NH ₄ -N	1,32	1,39	1,34	1,44
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NH ₄ -N	0,26	0,20	0,26	0,18
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NO ₂ -N	0,20	0,12	0,21	0,09
Gün 151-194	Giderilen NO ₂ -N/ Giderilen NH ₄ -N	1,32	1,48	0,72	1,33
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NH ₄ -N	0,26	0,33	0,31	0,12
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NO ₂ -N	0,20	0,11	0,29	0,09
Gün 201-252	Giderilen NO ₂ -N/ Giderilen NH ₄ -N	1,32	1,35		
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NH ₄ -N	0,26	0,18		
	Üretilen NO ₃ -N/ Giderilen NO ₂ -N	0,20	0,16		

Sonuçlardan da görüldüğü üzere, işletmeye alınan reaktörlerin, ortalama olarak ilk 15-25 günleri süresince amonyum konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bunun sebebi reaktör kurulumu sırasında kullanılan aşu çamurda bulunan anammox harici bakterilerin, reaktörlerin anammox bakterilerine özel besin ile beslenilmesinden dolayı, ölerek ayrışmasıdır (Bodik ve Ark, 2003). Uyanık ve ark (2011)'nın önerdiği gibi, amonyum fazlasını elemine etmek ve anammox reaksiyonundaki NH₄⁺-N/NO₂⁻-N oranını yakalamak amacıyla, reaktörlere tercih edilen 1,25 yerine 1,5 oranında besin hazırlanarak verilmiştir.

Reaktörlerin ilk işletmeye alınması sırasında anaerobik ve ototrofik koşullar nedeniyle heterotrofik ve/veya nitrifikasyon bakterileri ortamdaki kaybolmaya başlayacaklardır. Bu yok olmalar sırasında ortama, hücre parçalanmaları nedeniyle, organik karbon salınacaktır. Bu organik maddelerin, ototrofik anammox bakterilerinin giderim verimlerini düşürdüğü bilinmektedir. Eğer ortamda nitrat bulunursa, heterotrofik denitrifikasyon bakterileri ile ortama salınan organik maddeyi kullanarak nitratı denitrifikasyon mekanizması ile uçucu azot gazına çevirebilmektedir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarının ilk aşamalarında (ilk 1-2 aylık kısımda) sentetik besine düşük dozlarda nitrat ilave edildi. Anammox reaksiyonunun gözlenmesinden sonra besine nitrat ilavesine devam edilmemiştir.

Reaktör 1’de 71. günde maksimum performansa ulaşılmış olup, 20 gün kadar aynı besinle beslendikten sonra, nitrat verilmemeye başlanılmış ve aynı zamanda azot seviyesinde artışa gidilmiştir.

Diğer reaktörlerde ise, NO_2^- ve NO_3^- ’in ilk günden itibaren sifıra düştüğü şekillerde görülmektedir. Bunun sebebi, reaktörlerde aşı çamur olarak kullanılan denitrifikasyon çamurudur. Buna karşılık, R2 ve R3 reaktörlerinde sırasıyla 76. ve 82. günden itibaren reaktörlerde NO_3^- gözlenmeye başlanılmıştır. Öte yandan her iki reaktörde de 46. günde NH_4^+ seviyeleri sifıra ulaşmıştır. Bu sonucun ardından bu reaktörlerde 50. günden itibaren R1 reaktöründe olduğu gibi azot seviyesinde artış yapılamaya başlanılmış ve zamanla azot seviyeleri daha da arttırılmıştır.

Alınan iyi sonuçlara istinaden azot seviyeleri zamanla arttırılmış olup, bakterilerin yüksek azot seviyelerine adaptasyonları sağlanmıştır. Bu arttırmalarla R1 ve R3 reaktörlerinde maksimum 420 mg /L azot seviyesine, R2 reaktöründe ise maksimum 260 mg/L azot seviyesine ulaşılmıştır.

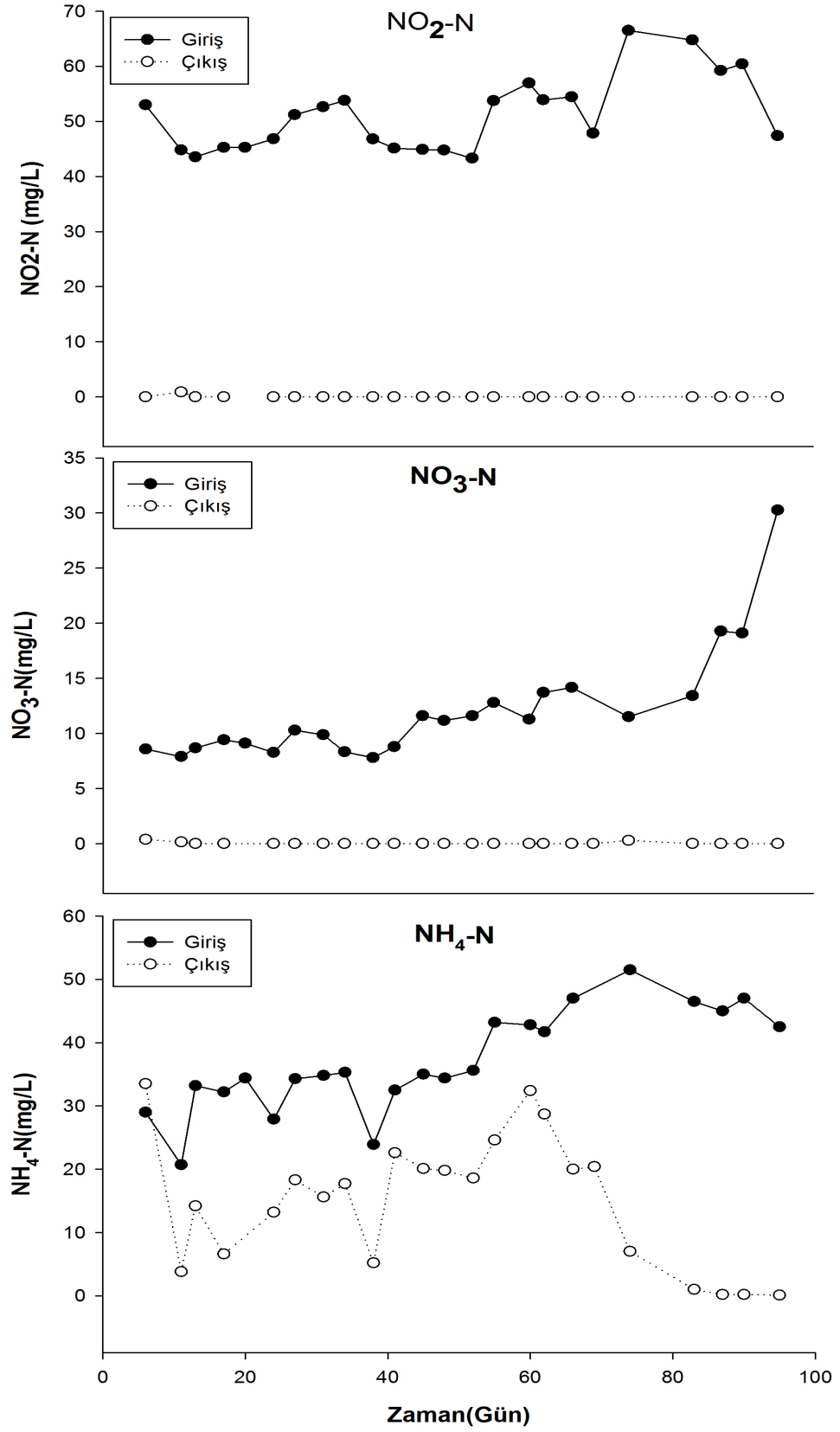
R2 reaktöründe, 93. günden sonra reaktör işletimine, muhtemelen reaktörün yeri belirlenemeyen bir yerden oksijen almasına, bağlı olarak nitrit birikimi meydana gelmiştir. Bu reaktörde gözlenen, nitrat sonuçlarının düzensizliği ve fazla nitrat birikimi de bu oksijen girişinin sonucunda meydana gelen nitrifikasyon

reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Reaktörde meydana gelen birikimden kaynaklanan nitritin anammox bakterilerine zarar vermesinin önüne geçmek için azot yükleme seviyesi kademeli olarak düşürülmüştür. Sonuç olarak başlangıç seviyesine kadar düşürülmüş olup, reaktör ancak 177. günde kendine gelebilmiştir.

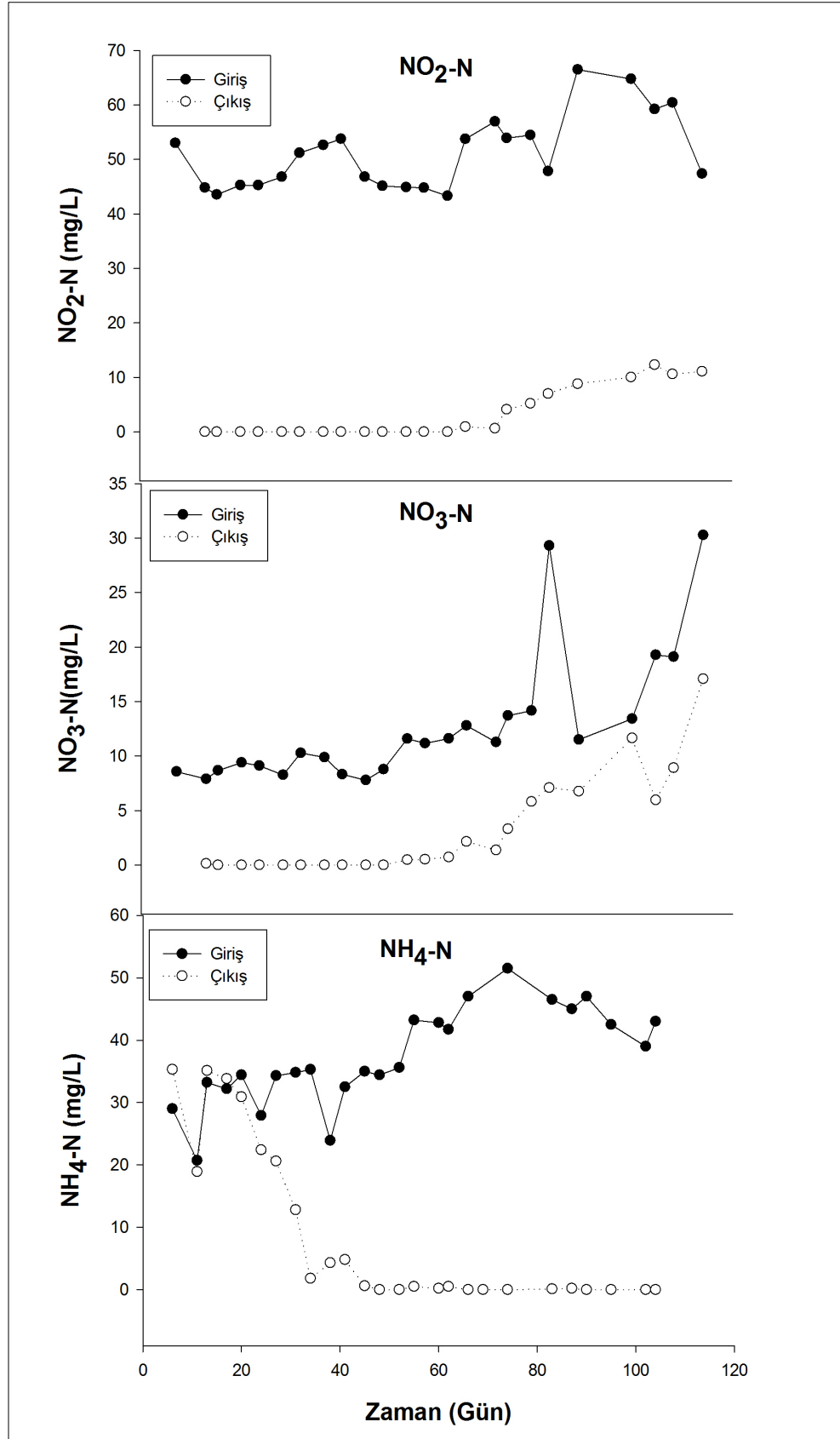
Bu sonuçların ardından bu tez çalışmasının konusu olan SURE-DEAMOX sistemine geçiş yapılmıştır. Sistemde R1 reaktörü kullanılmış olup, diğer iki reaktörde zenginleştirme işlemine devam edilmiştir.

4.1.1. İkinci zenginleştirme çalışması

Zenginleştirme çalışmalarından ikinci zenginleştirme çalışmasına ait ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.6-4.7).



Şekil 4.6. İkinci zenginleştirme çalışmasına ait 4. reaktörden elde edilen azot sonuçları



Şekil 4.7. İkinci zenginleştirme çalışmasına ait 5. reaktörden elde edilen azot sonuçları

Yukarıda ölçüm sonuçlarının grafikleri verilen R4 ve R5 reaktörlerinde NO_2^- ve NO_3^- 'in ilk günden itibaren sifıra düştüğü görülmektedir. Sebebi, Reaktör 4'ün, tekrar işletmeye alınmasından önce uzun süre beslenmemesi ve anaerobik koşulların tam anlamıyla sağlanamaması ve Reaktör 5'te kullanılan denitrifikasyon çamurudur. Önemli olan bu noktada NH_4^+ giderimidir. NH_4^+ giderimine bakıldığında R4'te 41. günden itibaren düzenli olarak azalma gözlenmektedir. 55. günde bir artış yapılmış olup o noktadan itibaren NH_4^+ giderimi azalmış ancak daha sonra düzenli olarak giderimde artış görülmektedir. NO_2^- ve NO_3^- seviyeleri tüm çalışma boyunca sıfır olarak bulunmuştur. Çalışmanın süre sorunundan dolayı zenginleştirme çalışması kısa tutulmuştur. Zenginleştirme aşamasının literatürdeki süreler olan altı ay ile bir yıl arası tutulabilmesi halinde, reaktörde varolabilecek denitrifikasyon bakterileri ölümü gerçekleşecek ve böylece reaktörde NO_3^- çıkışı gözlemlenebilecekti. Zenginleştirme süresinin kısa olmasından dolayı Anammox reaksiyonu sonucu oluşması beklenen NO_3^- gözlemlenememiştir. Ancak amonyum giderimindeki düzenli artıştan yola çıkarak reaktörde anammox bakteri varlığında söz edebiliriz.

Öte yandan R5 reaktöründe de yukarıda söylendiği gibi ilk günden itibaren NO_2^- ve NO_3^- 'in sifıra düştüğü görülmektedir. Buna karşılık NH_4^+ seviyesi 20. günden itibaren düzenli olarak azalmış ve 45. gün sonunda sıfır seviyesine ulaşmıştır. Aynı zamanda 60. günden itibaren de reaktörde oluşan NO_3^- da reaktörde Anammox reaksiyonun varlığını açıkça göstermektedir. Sonuç olarak reaktörde 45. gün sonunda Anammox bakterisinin zenginleştirmesinin tamamlandığını söyleyebiliriz. Bu sebeple de o günden itibaren azot miktarını kademeli olarak arttırarak reaktörün yüksek azot seviyelerine adaptasyonu sağlanmıştır.

Bu sonuçların ardından ikinci aşama olan DEAMOX reaktörü optimizasyonuna geçilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında Reaktör 4 kullanılmıştır.

4.2. Deamox Reaktörü Optimizasyonu

4.2.1. SURE-DEAMOX sistemi optimizasyonu

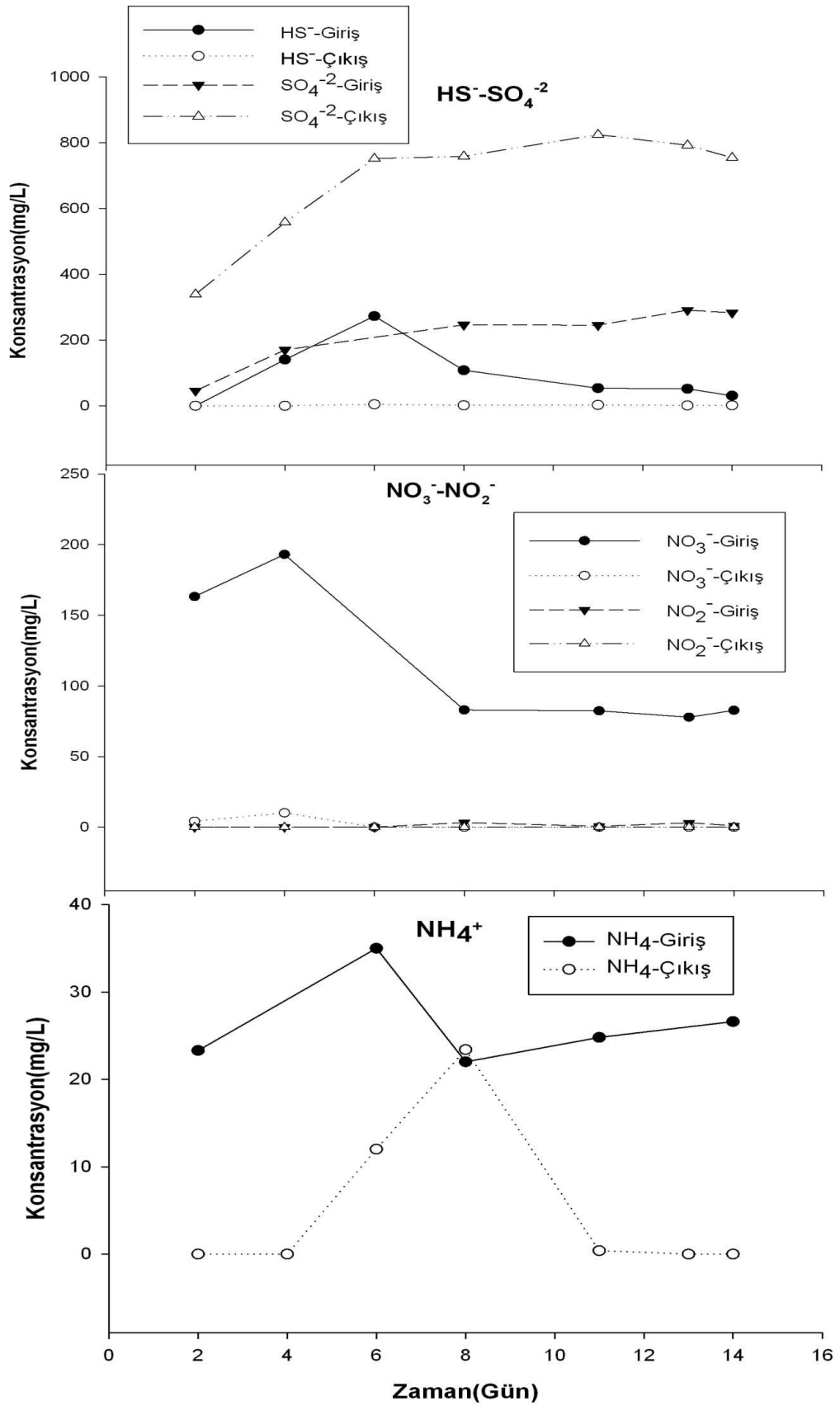
Bu tez çalışması kapsamında atıksulardan azot ve sülfatın birlikte giderilmesi çalışılmış olup, bu çalışmada azot ve sülfatın birlikte giderilmesi için iki farklı deneme yapılmıştır. İlk denemede yapılması öngörülen SURE-DEAMOX sistemi oluşturulmuş olup, çalışmanın başarısız olmasından dolayı ikinci denemeye başvurulmuştur. Birinci zenginleştirme çalışmasından sonra zenginleştirme çalışmasında oluşturulan R1 reaktörü bu sistemde DEAMOX reaktörü olarak kullanılmıştır. Bu DEAMOX reaktörüne ilave olarak bir adet nitrifikasyon reaktörü ve bir adet anaerobik reaktör (SİB Reaktörü) kurulmuştur.

İlk denemede kurulan sistem 84 gün işletilmiş olup, istenilen reaksiyonlara erişilememiştir. Bunun nedeni olarak SİB reaktöründen kaynaklanan reaktörde tamamen indirgenemeyen kalıcı yüksek SO_4^{-2} konsantrasyonu ve organik maddenin, reaksiyonu engellediği öngörülmüştür. Bu deneme boyunca anlamlı ve yorumlanabilir sonuçlar elde edilemediğinden dolayı, çalışma boyunca elde edilen sonuçlar verilmemiştir.

4.2.2. DEAMOX sistemi optimizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında kurulan SURE-DEAMOX sisteminden başarılı sonuçlar elde edilememiş olup, bunun sebebi olarak SİB reaktöründen kaynaklanan reaktörde tamamen indirgenemeyen kalıcı yüksek SO_4^{-2} konsantrasyonu ve organik maddenin, reaksiyonu engellediği öngörülmüştür. Bu öngörüye istinaden ilk denemede alınan kötü sonuçların ardından bu denemede, zenginleştirme aşamasından sonra, öncelikle sistemde kullanılacak olan DEAMOX reaktörü optimize edilmeye çalışılmıştır.

Kurulan DEAMOX reaktörünün optimizasyonuna ait elde edilen ilk sonuçlar aşağıda verilmiştir (Şekil 4.8)



Şekil 4.8. Deamox reaktörünün optimizasyonuna ait elde edilen sonuçlar

Sure-Deamox sisteminin kurulması işleminin sağlanabilmesi için öncelikle Deamox reaktörü oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, kurulan reaktörde (Şekil 3.1) öncelikle Anammox bakterisi zenginleştirilmiş ve ardından Deamox reaktörü optimizasyonuna geçilmiştir. Optimizasyonun başlamasına birlikte sülfür denitrifikasyonunun sağlanarak NO_2^- -N oluşturulması için reaktör çizelge 3.2'deki gibi bir besinle beslenmeye başlanmıştır. İlk günlerde bir hata yapılarak yüksek konsantrasyonda besinle beslenmeye başlanılmış olup reaktörde meydana gelen bozulmalardan hemen sonra optimizasyonun 6. gününde konsantrasyon değiştirilerek Çizelge 3.2'deki seviyelere çekilmiştir. Literatürde geçen bilgiler doğrultusunda HS^- -S/ NO_3^- -N oranı yaklaşık olarak 0,57 civarında tutulmuştur.

Optimizasyon sırasında birçok olumsuzluklarla karşılaşmıştır. Bilindiği üzere HS^- çok uçucu bir yapıdadır. Bu yüzden, besinin HS^- içeren gazla havalandırılmasıyla besine kazandırılan HS^- , besin tankının tamamen kapalı olmasına rağmen besinden uçmaktadır. Bu yüzden S/N oranını sabit tutmak çok zor bir hal almaktadır. Buna ilave olarak besine sabit miktarda verilen NH_4^+ -N, HS^- ile havalandırılmasından sonra bir miktar düşmektedir. Bu nedenle reaktöre verilen NH_4^+ -N miktarı dalgalanma göstermektedir. Bu düşüşteki mekanizmanın ne olduğu ise bilinmemektedir.

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere ilk 6 güne kadar reaktördeki sonuçlar düzensiz ve herhangi bir reaksiyon belirtisi bulunmamaktadır. Ancak yapılan düzenlemeden sonraki dört ölçümde daha düzgün sonuçların çıktığı söylenebilir.

İlk olarak; 6. günden sonra reaktöre verilen yaklaşık 50 mg/L HS^- 'ten sonra bunun sonucu olarak reaktörde oluşması beklenen SO_4^{2-} 'in oluştuğu görülmektedir.

Reaktöre verilen yaklaşık 90 mg/L NO_3^- -N ise bütün ölçümlerde sıfırdır. Reaktöre besinle verilen NO_3^- -N tamamen tükenmektedir. Ancak reaktörde meydana gelmesi beklenen anammox reaksiyonu sonucu oluşması gereken NO_3^- 'da çıkışta gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise reaktörün henüz tam olarak Deamox reaktörü gibi çalışmaması öngörülmektedir.

Bütün bunlara ilave olarak önemli olan noktalarda biri şudur ki; reaktöre verilen $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin tamamı 8. günden sonra tükenmektedir. Öngörülen şudur ki eğer reaktörde anammox reaksiyonu gerçekleşmiyor olsaydı $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin en azından belli bir miktarının çıkışta gözlemlenmesi gerekirdi ki şekilde de görüldüğü üzere çıkışta $\text{NH}_4^+\text{-N}$ bulunmamaktadır. Bu da reaktörde, nitrit oluşumunun ve anammox reaksiyonunun olduğunun bir göstergesidir. Buna ilave olarak da Anammox reaksiyonu için gereken $\text{NO}_2^-\text{-N}$ reaktöre besinle birlikte verilmemiş olup $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin tüketiliyor olması da reaktörde $\text{NO}_2^-\text{-N}$ oluştuğunun göstergesidir.

Deamox optimizasyonu aşamasında henüz yedi ölçüm yapılmış olup, kesin bir kanıya varmak imkansızdır. Projenin devamında optimizasyona devam edilecek olup, reaktörde gözlenen, yukarıda bahsedilen olumsuzluklar minimuma indirilecektir. Bütün bunlara ilave olarak da reaktörde diğer olumsuzlukların meydana gelmesi durumunda farklı besleme şekillerine gidilecektir. Ancak şuanki işletim ve besleme durumuyla ($S/N=0.55$), her ne kadar kesin çıkarımlar yapmak imkansız olsa da, ölçüm sonuçlarının reaksiyon kinetikleri ile uyumlu olduğu (Amonyumun giderildiği, gaz oluşumunun gözlemlendiği, HS^- nin SO_4^{-2} 'a dönüştüğü), sonuçların reaktörün steady-state konuma gelmesiyle daha yorumlanabilir olabileceği söylenebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Anammox Zenginleştirme

Bu çalışma göstermiştir ki, anammox zenginleştirme işlemi sırasında işletilen reaktörlerin aşağıdaki prensiplere bağlı bir strateji ile işletilmesi durumunda, işletimin 50. gününde Anammox reaksiyonları elde edilebilir.

- ✓ Besindeki başlangıç nitrit konsantrasyonu 50-100 mg NO₂⁻-N/L'den daha fazla olmamalı,
- ✓ NO₂⁻-N/NH₄⁺-N oranı başlangıç aşamasında 1,5 civarında tutulmalı,
- ✓ Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, işletmenin ilk 30 gününde besine, 50 mg/L civarında NO₃⁻ eklenmeli,
- ✓ Besin oksijensizleştirme işlemi için Ar (%95) - CO₂(%5) gaz karışımı ile, belli bir süre havalandırılmalı,
- ✓ Anammox bakterilerinin tam anlamıyla anaerobik olmasından dolayı oksijensizlendirilen besin, hava geçirmez tankta ve dolapta tutulmalı,
- ✓ Işık geçirmesini önlemek amacıyla, reaktör ışık geçirmez bir malzeme (Alüminyum folyo, siyah bez vs.) ile kaplanmalı, eğer mümkünse karanlık odada tutulmalı,
- ✓ Besin tankı her besin değiştirme işlemi sırasında tercihi olarak 0,5 M HCl ile yıkanmalı,
- ✓ Reaktör ya da oda sıcaklığı günlük olarak kontrol edilmeli,
- ✓ Besin ve reaktör pH'ları günlük olarak kontrol edilmelidir.

5.2. DEAMOX Sistemi Optimizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında kurulan SURE-DEAMOX sisteminin çalışmamasından sonra, sistemde kullanılacak DEAMOX reaktörü optimizasyonu sırasında, sentetik olarak hazırlanan besin reaktöre verilmiştir. Böylece organik madde girişi ve biyolojik olarak üretilen HS^- 'in reaktöre girişi engellenmiştir. Bununla birlikte SİB reaktöründen kaynaklanan reaktörde tamamen indirgenemeyen kalıcı yüksek SO_4^{-2} konsantrasyonunun da reaktöre girişi engellenmiştir. Bu düzenlemelerle işletmeye alınan DEAMOX reaktörünün sonuçlarından da görüldüğü üzere, tek bir reaktörde gerçekleştirilmesi istenen iki farklı reaksiyon (Reaksiyon 1.4-1.7) gerçekleştirilerek başarıya ulaşılmıştır.

Alınan bu sonuçlar geliştirilerek, DEAMOX sistemi optimizasyonu tamamlanabilir ve bunun ardından bu tez çalışmasının da konusu olan SURE-DEAMOX sistemine geçiş yapılabilir. Optimizasyonuna devam edilen DEAMOX reaktörünün stady-state durumuna geçmesi bu sonuçlar göz önünde bulundurulursa ortalama olarak 2-4 ay sürecektir. Optimizasyonla reaktörün yüksek azot ve HS^- konsantrasyonlarına adaptasyonu sağlanabilir. Bunun ardından da biyolojik olarak üretilen HS^- ile beslenerek reaktördeki değişim gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- APHA, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- BODIK, I., KRATOCHVIL K., GASPARIKOVA E. and HUTNAN M., 2003. Nitrogen Removal in an Anaerobic Baffled Filter Reactor With Aerobic Post-Treatment. *Bioresource Technology*, 86:79–84.
- DIJKMAN, H. and STROUS, M., 1999. Process for ammonium removal from wastewater. PCT/NL99/00446.
- GÜVEN, D. ve SÖZEN, S., 2003. Anammox Prosesi ile Amonyum Giderimi ve ANAMMOX Popülasyonunun Karakterizasyonu. *İTÜ Dergisi/d*, 2(5): 27-34.
- HANSEN, K.H., ANGELIDAKI, I. and AHRING, B.K., 1999. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Research*, 33(8): 1805-1810.
- KAKSONEN, A.H., 2004. The performance, kinetics and microbiology sulfidogenic fluidized-bed reactors treating acid metal and sulfate containing wastewater. Ph.D Thesis, Tampere University of Technology, 17-22.
- KALYUZHNYI S., GLADCHENKO M., MULDER A. and VERSPRILLE B., 2006. DEAMOX—New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite. *Water Research*, 40:3637-3645.
- KALYUZHNYI, S., GLADCHENKO, M., MULDER, A. and VERSPRILLE, B., 2006. New anaerobic process of nitrogen removal. *Water Science & Technology*, 54:163-170.
- KALYUZHNYI, S. and GLADCHENKO, M., 2009. DEAMOX – New microbiological process of nitrogen removal from strong nitrogenous wastewater. *Desalination*, 248:783-793
- KHIN, T. and ANNACHHATRE, A.P., 2004. Novel Microbial Nitrogen Removal Processes. *Biotechnology Advances*, 22:519-532.
- LAU, G.N., SHARMA, K.R., CHEN, G.H. and Van LOOSDRECHT, M.C.M., 2006. Integration of sulphate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low-cost excess sludge minimization for Hong Kong sewage. *Water Science & Technology*, 53 (3):227-235.
- MORAES, B.S., SOUZA, T.S.O. and FORESTI, E., 2012. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, 47:1395-1401.
- MOSQUERA-CORRAL, A., GONZÁLEZ, F., CAMPOS, J.L. and MÉNDEZ, R., 2005. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochemistry*, 40:3109–3118.
- MULDER, A., VAN de GRAAF, A.A., ROBERTSON, L.A. and KUENEN, J.G., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, 16:177–183.
- POLANKO, F.F., POLANCO, M.F., FERNANDEZ, N., URUENA, M.A., GARCÍA, P.A. and VILLAVERDE, S., 2001. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. *Water Research*, 35:1111-1114.

- RUIZ, G., JEISON, D., RUBÍLAR, O., CIUDAD, G. and CHAMY, R., 2006. Nitrification-Denitrification via Nitrite Accumulation for Nitrogen Removal from Wastewaters. *Biotechnology Technology*, 97:330-335.
- STROUS, M., HEIJEN, J.J., KUENEN, J.G., and JETTEN, M.S.M., 1998. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammoniumoxidizing microorganism. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50:589–596.
- STROUS, M., KUENEN, J. G., and JETTEN, M., 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7): 3248–3250.
- TANG, K., BASKARAN, V. and NEMATİ, M., 2009. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochem. Eng. J.*, 44:73–94.
- TANG, K., AN, S. and NEMATİ, M., 2010. Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD. *Bioresource Technology*, 101:8109–8118.
- THIRD, K. A., OLAV SLIEKERS, A., KUENEN, J. G., and JETTEN, M. S. M., 2001. The CANON System (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under Ammonium Limitation: Interaction and Competition between Three Groups of Bacteria. *Systematic and Applied Microbiology*, 24:588–596
- UYANİK, S., BEKMEZCI, O.K. and YURTSEVER, A., 2011. Strategies for successful anammox enrichment at laboratory scale. *Clean - Soil, Air, Water*, 39(7):653–657.
- ZHAO, Q.I., LI, W. and YOU, S.J., 2006. Simultaneous removal of ammonium-nitrogen and sulphate from wastewater with an attached growth bioreactor. *Water Science & Technology*, 54 (8):27-35.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Osmaniye’de doğdu. 2001 yılında Osmaniye Dervişpaşa Lisesi’nde okumaya başladı. 2004 yılında bu liseden mezun olduktan sonra 2005 yılında Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2009 yılında buradan mezun olduktan sonra aynı yıl, aynı bölümde yüksek lisansı kazandı. Yüksek lisansı devam ederken, 2010 yılı Ağustos ayı içerisinde Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2011 yılında Erasmus öğrencisi olarak seçilmiş olup, aynı yıl ekim ayı içerisinde Erasmus öğrencisi olarak Romanya’ya giderek, burada bulunan University of Alexandru Ioan Cuza’da 4 ay eğitim aldı. Şu anda yüksek lisans eğitimine devam etmekte olup, aynı zamanda Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

ÖZET

İnsan aktiviteleri sonucu yüksek konsantrasyonda azot ve sülfat içeren atıksular oluşabilmektedir. Bunların arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi insan sağlığında ve ekolojik çevre olumsuz etkiler yapmaktadır.

Atıksulardan azot gideriminde, nitrifikasyon-denitrifikasyon sistemlerine alternatif olarak anammox prosesi geliştirilmiş ve anaerobik olarak azot giderme çalışmaları yapılmıştır. Bu tez kapsamında anammox bakterileri zenginleştirme çalışmaları yapılmış olup, bu nedenle iki farklı dönemde 5 ayrı reaktör işletilmiştir. Reaktörlerden birincisi yaklaşık olarak 250 gün, ikinci ve üçüncü reaktörler yaklaşık olarak 200 gün, dördüncü ve beşinci reaktörler ise yaklaşık 100 gün işletilmiştir.

Reaktörlerde ilk birinci ayda anammox aktivitesi gözlenmeye başlanılmış olup, 2. aydan itibaren azot gideriminde yaklaşık olarak %95 seviyelerine ulaşılmıştır. Buna ilave olarak, reaktör 1’de ve 71. günde, reaktör 2’de ve reaktör 3’de 46. günde NH_4^+ ve NO_2^- gideriminde %100 seviyesine ulaşılmıştır. Bu başarının ardından reaktörlerde azot seviyelerinde artış yapılmış olup, R1 ve R3 reaktörlerinde maksimum 420 mg-N /L azot seviyesine, R2 reaktöründe ise maksimum 260 mg-N/L azot seviyesine ulaşılmıştır.

Öte yandan yapılan çalışmalar sonucunda DEAMOX adında, nitratın hidrojen sülfitle reaksiyona girerek nitrit oluşturduğu ve oluşan nitritin Anammox bakterilerince amonyumla reaksiyona girerek, uçucu azot gazını oluşturduğu bir reaktör daha önce keşfedilmiştir. DEAMOX sisteminin çıkışında, DEAMOX reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar sonucu, yüksek miktarda SO_4^{-2} olduğu bilinmektedir. Oluşan bu sülfata ilave olarak, yüksek sülfat içeren sulardan anaerobik sülfat indirgenmesi nedeniyle açığa çıkacak yüksek HS^- ün nitrifikasyon ve anammox bakterilerine toksik etki yapabileceği sistemin olası en büyük dezavantajı olacağı sistemi bulan grup tarafından dile getirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında ise yüksek azot ve sülfat içeren atıksuların, Deamox konseptini kullanarak arıtılmasını sağlayacak, hem azotun hem de sülfatın giderilebileceği yeni bir akış diyagramı ortaya çıkarılması çalışılmıştır. Aşağıda gösterilen akım şemasında azot ve sülfat giderim yüzdelerini arttırmak için, geri devir oranları, atıksuda olması gereken optimum S/N oranı, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ oranı belirlenerek, yeni sistemin işletim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu bağlamda ise, iki farklı deneme yapılmış olup, birinci denemede SURE-DEAMOX sistemi için üç farklı reaktör (Nitrifikasyon reaktörü-Deamox Reaktörü-Sülfat İndirgeyen Bakteriler Reaktörü) çalıştırılmaya başlanılmıştır. Çalışma sonucunda yorumlanabilir sonuçlara ulaşılamamıştır. Birinci denemenin başarısızlıkla sonuçlanmasından sonra ikinci defa anammox bakterisi zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve bunu takiben SURE-DEAMOX sisteminde kullanılacak DEAMOX reaktörü optimizasyonu çalışılmıştır.

Bu denemede DEAMOX reaktörü optimizasyonu, 15 gün yapılmıştır. İlk işletmeye alınması sırasında küçük bir yanlış yapılmış ancak 6. gün farkedilerek düzeltilmiş ve düzeltmenin ardından sonuçlarda da farkedilir bir düzelme olmuştur. Bu çalışma sırasında $\text{HS}^-/\text{S}/\text{NO}_3^-/\text{N}$ oranı yaklaşık olarak 0,57 civarında tutulmuştur. Reaktöre verilen yaklaşık 90 mg/L NO_3^-/N ise bütün ölçümlerde sıfırdır. Reaktöre besinle verilen NO_3^-/N tamamen tükenmektedir. Ancak reaktörde meydana gelmesi beklenen anammox reaksiyonu sonucu oluşması gereken NO_3^- 'da çıkışta gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise reaktörün henüz tam olarak Deamox reaktörü gibi çalışmaması öngörülmektedir.

Bu deneme sırasındaki önemli olan noktalarda biri şudur ki; reaktöre verilen NH_4^+/N 'nin tamamı 8. günden sonra tükenmektedir. Öngörülen şudur ki; eğer reaktörde anammox reaksiyonu gerçekleşmiyorsa NH_4^+/N 'nin en azından belli bir miktarının çıkışta gözlemlenmesi gerekirdi. Ancak ölçümler sonucunda NH_4^+/N 'nin tamamı giderilmiştir. Bu da reaktörde, nitrit oluşumunun ve anammox reaksiyonunun olduğunun bir göstergesidir.

Çalışma devam etmekte olup, yükleme hızı arttırılarak DEAMOX reaktörünün yüksek konsantrasyonlara adaptasyonu sağlanacak ve bunun ardından SURE-DEAMOX sistemine geçiş yapılabilecektir.

SUMMARY

High concentrations of nitrogen and sulfate containing wastewaters may occur. Discharging this wastewater into the receiving environments adversely affects human health and ecology.

In the nitrogen removal from wastewaters, the anammox process is developed as an alternative process to nitrification-denitrification processes and also anaerobically nitrogen removal studies performed. In this thesis, enrichment of anammox bacteria is examined and therefore 5 different reactors operated in two different periods. The first reactor operated for 250 days, the second and third, 200 days, and the fourth and fifth are approximately 100 days operated.

At the first month in the reactors, anammox activity was begun to be observed and after the second month, nitrogen removal level increased up to 95%. In addition, NH_4^+ and NO_2^- removal efficiency reached up to 100% level in reactor 1 by day 71 and in reactors 2 and 3 by day 46. After this success, nitrogen load levels increased in the reactors and R1 and R3 reactors reached to 420 mg-N/L, and R2 reached to 260 mg nitrogen level.

On the other hand, according to the results of the studies, a reactor called DEAMOX is discovered where nitrate reacts with hydrogen sulfide which produces nitrite and this nitrite turns into nitrogen gas by anammox bacteria. In the effluent of the DEAMOX system, it is known that high concentrations of SO_4^{2-} are produced in the results of the reactions in this reactor. In addition to this sulfate, it is possible that HS^- produced by the anaerobic reduction of sulfate, has toxic effects on nitrification and anammox bacteria, as reported by a group of researchers.

In this study, a new flow path using the Deamox concept is examined to remove both nitrogen and sulfate from the wastewaters containing high concentrations of nitrogen and sulfate. In the flow chart below, it was examined to identify operating parameters of the new system by determining recycle rates, S/N ratios in the wastewaters and $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ratios.

So, two different study performed and three different reactor (nitrification reactor, Deamox reactor and sulfate reducing reactors) at the first study is operated for SURE-DEAMOX system. In the end of the study, results were not able to commented. After a failure in the first study, anammox enrichment studies done in the second study and finally, optimization of DEAMOX reactor which supposed to used in SURE-DEAMOX system is performed.

In this testing, DEAMOX reactor optimization done for 15 days. There was a significant increase in the efficiency within first six days. During this study, HS^- -S/ NO_3^- -N rate is kept around 0,57 level. 90 mg/L NO_3^- -N given to the reactor is measured as zero at the effluent in all analysis. NO_3^- -N given to the reactor by feed solution is depleted completely. However, NO_3^- supposed to be formed in the end of the anammox reactor couldn't observed in the effluent. The reason for this may be the reactor were not functioning completely like a DEAMOX reactor.

The important points in this trial is all NH_4^+ -N given to the reactor depleted by day 8. It is assumed that if there was not anammox reaction in the reactor, there should be an NH_4^+ -N observation in the effluent. However, it was observed that all NH_4^+ -N is removed according to measurements. That was a indicator of the nitrife formation and also anammox reaction.

Study still continues, DEAMOX reactors will be adapted to high concentrations by increasing the load rates and then it may be possible to operate SURE-DEAMOX system.