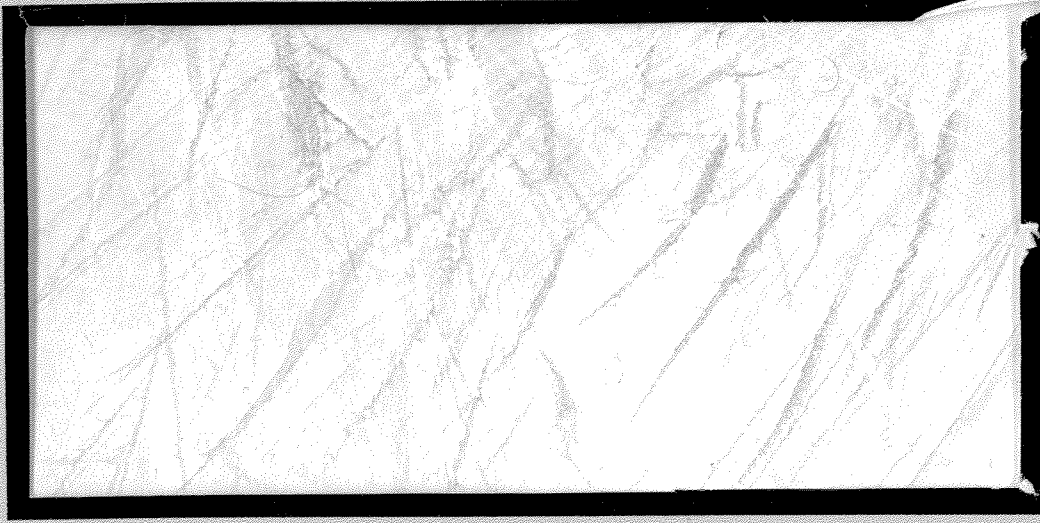




TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

Dep.

2001-202

**İÇSEL SOLUNUM VE FERMENTASYON
ÜRÜNLERİNİN KARBON KAYNAĞI OLARAK
KULLANILDIĞI ORTAMLARDA DENİTRİFİKASYON
KİNETİĞİ**

1979036

PROJE NO: YDABÇAG-584/Ü-3

25/4/97

25/4/2000

**PROF.DR. DERİN ORHON
SEVAL SÖZEN
EBRU AVCIOĞLU
ÖZLEM KARAHAN**

İTÜ İnşaat Fak. Çevre
Müh. Bl

106

1-112

**NİSAN 2001
İSTANBUL**

ÖNSÖZ

Karbon ile birlikte azot giderimine yönelik sistemlerin yaygınlaşması, çeşitli karbon kaynaklarının denitrifikasyon kinetiğine olan etkilerinin araştırılmasını gerekli kılmaktadır. Son yıllardaki yaygın bir uygulama dışarıdan karbon kaynağı ilavesi yerine, sistem içindeki organik maddenin optimum ve efektif olarak kullanımının gerçekleştirilmesidir.

Bu çerçevede proje kapsamında, içsel solunum prosesi sırasında ortaya çıkan potansiyel karbon kaynağı ile anaerobik koşullarda çamur çürütülmesi sonucunda ortaya çıkan uçucu yağ asitlerinin denitrifikasyon kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar literatürde kabul gören Aktif Çamur Modeli 1 ve Aktif Çamur Modeli 3 kullanılarak değerlendirilmiştir.

Proje sonuçları AB'ne üye olma süreci çerçevesinde, özellikle azot giderimine yönelik olarak getirilecek standartların gerçekleştirilmesi ve bu sistemlerin proses verimini yükseltecek bilimsel veri tabanı oluşturması açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Prof.Dr. Derin ORHON

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın amacı	1
1.2 Çalışmanın kapsamı	2
2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Bozunma	3
2.1.1 İçsel Solunum Modeli	6
2.1.2 Ölüm – Yenilenme Modeli	8
2.2 Biyolojik denitrifikasyon prosesi	11
2.2.1 Denitrifikasyonun stokiyometrisi	11
2.2.2 Denitrifikasyonun kinetiği	12
2.3 Respirometrik ölçümlerin esası	16
2.3.1 Kolay ayrışan organik madde	16
2.4 Denitrifikasyon için karbon kaynakları	25
2.4.1 Atıksudaki organik karbon	25
2.4.2 İçsel solunum sonucu üretilen karbon kaynağı	26
2.4.3 Dışarıdan ilave edilen karbon kaynağı	26
2.4.4 Hidroliz kaynaklı karbon kaynağı	29
2.5 Bakteriyel depolama mekanizması	34

3. DENEYSEL YAKLAŞIM	36
3.1 İçsel Solunum Hızının Belirlenmesi	36
3.1.1 Mevcut yöntem	36
3.1.2 Önerilen yöntem	36
3.2 Denitrifikasyon Kinetiğinin Belirlenmesi	37
3.2.1 Oksijen tüketim hızının belirlenmesi	37
3.2.2 Nitrat tüketim hızının belirlenmesi	37
3.3 Analiz Yöntemleri	38
4 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	39
4.1 İçsel Solunum Katsayısının Belirlenmesine Yönelik Deney Sonuçları	39
4.1.1 Mevcut yöntem ile elde edilen sonuçlar	39
4.1.1.1 Et endüstrisi atıksuları	39
4.1.1.2 Deri endüstrisi atıksuları	39
4.1.1.3 Evsel atıksular	46
4.1.2 Mevcut yönteme ait sonuçların değerlendirilmesi	50
4.1.3 Önerilen yöntem ile elde edilen sonuçlar	50
4.1.3.1 Evsel atıksular	52
4.1.4 Önerilen yönteme ait sonuçların değerlendirilmesi	53
4.2 Denitrifikasyon Kinetiğinin Belirlenmesine Yönelik Deney Sonuçları	53
4.2.1 Sonuçların değerlendirilmesi	82
5. MODELLEME ÇALIŞMALARI	83
5.1 İçsel Solunum Modelinin (EDM) Proses Kinetiği	83
5.1.1 EDM için duyarlılık analizi	84
5.1.2 EDM ile modelleme	84
5.2 Aktif Çamur Modeli No 3ün (ASM3) Proses Kinetiği	96
5.2.1 ASM3 için duyarlılık analizi	97
5.2.2 ASM3 ile modelleme	97
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	110
REFERANSLAR	113
BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	122

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Basit Substratlar Üzerinde Çoğalan Kültürlerde k_d Değerleri 4
Tablo 2.2	Atıksu Üzerinde Çoğalan Kültürlerde k_d Değerleri 4
Tablo 2.3	Çeşitli Sıcaklık ve Çamur Yaşları İçin k_d Değerleri 5
Tablo 2.4	Evsel Atıksulara Ait b_H Değerleri..... 7
Tablo 2.5	İçsel Solunum Fazına Ait Denitrifikasyon Hızları 26
Tablo 2.6	Dışarıdan İlave Edilen Çeşitli Karbon Kaynakları İçin C/N Oranları 28
Tablo 2.7	Çeşitli Karbon Kaynakları İçin Denitrifikasyon Hızları 28
Tablo 3.1	Sentetik Çözelti İçerikleri 36
Tablo 3.2	Tampon ve Mineral Çözeltisi İçerikleri 37
Tablo 4.1	Et Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu..... 39
Tablo 4.2	Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu (Ön Çök. Çıkışı)..... 46
Tablo 4.3	Tuzla Evsel Atıksularının Karakterizasyonu 46
Tablo 4.4	Atıksu Türüne Bağlı Olarak İçsel Solunum Hızları 50
Tablo 4.5	Ataköy Evsel Atıksularının Karakterizasyonu..... 52
Tablo 4.6	Evsel Atıksulara Ait Aerobik ve Anoksik İçsel Solunum Katsayıları 53
Tablo 4.7	Evsel Atıksu Kaynaklı Primer Çamur ve Ham Atıksuya Ait KOİ Değerleri 60
Tablo 4.8	Ham Atıksu (HA) ve Santrifüjlenmiş Primer Çamur (SPÇ)'a Ait S_5 Değerleri..... 60
Tablo 4.9	Santrifüjlenmiş Primer Çamur (SPÇ), Süzülmüş Ön Çökelme Çamuru (FPÇ) ve Asetat (AA) İçin Denitrifikasyon Hızları (mg N/g aktif biyokütle.sa)..... 82
Tablo 5.1	Anoksik Koşullar İçin EDM Modelinin Matris Gösterimi 83
Tablo 5.2	Asetat (AA) ve süzülmüş primer çamurun (SPÇ) KOİ fraksiyonları (EDM Modeli)..... 85
Tablo 5.3	EDM Modelinde Kullanılan Kinetik ve Stokiyometrik Katsayılar. 95
Tablo 5.4	Anoksik Koşullar İçin ASM3 Modelinin Matris Gösterimi 96
Tablo 5.5	Asetat (AA) ve Süzülmüş Primer Çamur (SPÇ) Reaktörlerinde KOİ Fraksiyonları (ASM3 Modeli)..... 98
Tablo 5.6	ASM3 Modelinde Kullanılan Kinetik ve Stokiyometrik Katsayılar..... 102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Ölüm Yenilenme ve İçsel Solunum Modellerinin Şematik Gösterimi	10
Şekil 2.2	Faz ayırımlarını gösteren NTH profili	18
Şekil 2.3	Nitrit düzeltmesinin yapıldığı ve yapılmadığı NTH profilleri	20
Şekil 2.4	OTH profili ile S_{S1} belirlenmesi.....	21
Şekil 2.5	OTH profili ile S_{S1} belirlenmesi (farklı F/M).....	21
Şekil 2.6	OTH Ölçümleri İle b_H 'ın Belirlenmesi	24
Şekil 2.7	Çamur Çürütme Kademeleri	30
Şekil 2.8	Evsel Ön Çökeltme Çamuruna Ait Giriş ve Çıkış Bileşenleri....	32
Şekil 2.9	pH Değerlerine Göre Ürün Dağılımı.....	33
Şekil 4.1a	Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 40 günlük deney süresi.....	40
Şekil 4.1b	Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 20 günlük deney süresi.....	40
Şekil 4.1c	Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 12 günlük deney süresi.....	41
Şekil 4.1d	Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 6 günlük deney süresi.....	41
Şekil 4.2a	Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları – set 2.....	42
Şekil 4.2b	Et endüstrisi atıksuları için NTH'nın belirlenmesi- set 2.....	42
Şekil 4.3a	Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 - 30 günlük deney süresi.....	43
Şekil 4.3b	Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –20 günlük deney süresi.....	43
Şekil 4.3c	Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –10 günlük deney süresi.....	44
Şekil 4.3d	Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 - 5 günlük deney süresi.....	44
Şekil 4.4a	Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 4.....	45
Şekil 4.4b	Deri endüstrisi atıksuları için NTH'nın belirlenmesi –set 4.....	45
Şekil 4.5a	Evsel atıksular için b_H deney sonuçları- set 5.....	47
Şekil 4.5b	Evsel atıksular için NTH'nın belirlenmesi- set 5.....	47
Şekil 4.6a	Evsel atıksular için b_H deney sonuçları - set 6.....	48
Şekil 4.6b	Evsel atıksular için NTH'nın belirlenmesi set 6.....	48
Şekil 4.7a	Evsel atıksular için b_H deney sonuçları - set 7.....	49
Şekil 4.7b	Evsel atıksular için NTH'nın belirlenmesi - set 7.....	49
Şekil 4.8a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 8.....	54
Şekil 4.8b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 8.....	54

Şekil 4.9a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 9.....	55
Şekil 4.9b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 9.....	55
Şekil 4.10a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 10.....	56
Şekil 4.10b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 10.....	56
Şekil 4.11a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 11.....	57
Şekil 4.11b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 11.....	57
Şekil 4.12a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 12.....	58
Şekil 4.12b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 12.....	58
Şekil 4.13a	Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 13.....	59
Şekil 4.13b	Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 13.....	59
Şekil 4.14a	Ham atıksuda S_S tayini : OTH – zaman grafiği - set 15.....	61
Şekil 4.14b	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 15.....	61
Şekil 4.15	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 16.....	62
Şekil 4.16a	Ham atıksuda S_S tayini : OTH – zaman grafiği - set 17.....	63
Şekil 4.16b	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 17.....	63
Şekil 4.17a	Ham atıksuda S_S tayini : OTH – zaman grafiği - set 18.....	64
Şekil 4.17b	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 18.....	64
Şekil 4.18a	Ham atıksuda S_S tayini : OTH – zaman grafiği - set 19.....	65
Şekil 4.18b	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 19.....	65
Şekil 4.19	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 22.....	66
Şekil 4.20	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 23.....	66
Şekil 4.21	Primer çamurda S_S tayini: OTH – zaman grafiği - set 24.....	67
Şekil 4.22a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 14.....	68
Şekil 4.22b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Ham atıksu - set 14.....	68
Şekil 4.22c	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş çamur çürütücü çıkış atıksuyu - set 14.....	69
Şekil 4.23a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 15.....	70
Şekil 4.23b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 15.....	70
Şekil 4.24a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 16.....	71
Şekil 4.24b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 16.....	72
Şekil 4.24c	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 16.....	72
Şekil 4.25a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 17.....	73
Şekil 4.25b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 17.....	73
Şekil 4.25c	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Ham atıksu - set 17.....	74
Şekil 4.26a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 18.....	75
Şekil 4.26b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 18.....	75
Şekil 4.27a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 19.....	76
Şekil 4.27b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 19.....	76

Şekil 4.28a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Sentetik atıksu - set 20.....	77
Şekil 4.28b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 20.....	77
Şekil 4.29a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - 250 mg/l - set 21..	78
Şekil 4.29b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - 500 mg/l - set 21..	78
Şekil 4.30a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 22.....	79
Şekil 4.30b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat 22.....	79
Şekil 4.31a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 23.....	80
Şekil 4.31b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 23.....	80
Şekil 4.32a	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 24.....	81
Şekil 4.32b	Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 24.....	81
Şekil 5.1	NTH profilinde fazlara göre baskın prosesler (EDM Modeli)...	84
Şekil 5.2	EDM Modeli için duyarlılık analizi.....	85
Şekil 5.3	15. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili..	86
Şekil 5.4	15. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili.....	86
Şekil 5.5	16. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili..	87
Şekil 5.6	16. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili.....	87
Şekil 5.7	16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	88
Şekil 5.8	16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -ve S_H zaman profilleri.....	88
Şekil 5.9	22. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili..	89
Şekil 5.10	22. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili.....	89
Şekil 5.11	22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	90
Şekil 5.12	22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -ve S_H zaman profilleri.....	90
Şekil 5.13	23. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili..	91
Şekil 5.14	23. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili.....	91

Şekil 5.15	23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	92
Şekil 5.16	23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -ve S_H zaman profilleri.....	92
Şekil 5.17	24. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili..	93
Şekil 5.18	24. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili.....	93
Şekil 5.19	24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	94
Şekil 5.20	24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S ve S_H zaman profilleri.....	94
Şekil 5.21	NTH profilinde fazlara göre baskın prosesler (ASM3 Modeli)	97
Şekil 5.22	ASM3 Modeli için duyarlılık analizi.....	98
Şekil 5.23	15. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	99
Şekil 5.24	15. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	99
Şekil 5.25	16. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	100
Şekil 5.26	16. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	100
Şekil 5.27	16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	101
Şekil 5.28	16. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	101
Şekil 5.29	22. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	103
Şekil 5.30	22. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	103
Şekil 5.31	22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	104
Şekil 5.32	22. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	104

Şekil 5.33	23. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	105
Şekil 5.34	23. sette asetat (AA) için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	105
Şekil 5.35	23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	106
Şekil 5.36	23. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	106
Şekil 5.37	24. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	107
Şekil 5.38	24. sette asetat (AA) için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri.....	107
Şekil 5.39	24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili.....	108
Şekil 5.40	24. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} - zaman profilleri.....	108

ÖZET

İÇSEL SOLUNUM VE FERMENTASYON ÜRÜNLERİNİN KARBON KAYNAĞI OLARAK KULLANILDIĞI ORTAMLARDA DENİTRİFİKASYON KİNETİĞİ

Bu proje çalışmasının ilk araştırma konusunu denitrifikasyon kinetiğinin içsel solunum kaynaklı organik maddenin kullanımı sürecinde belirlenmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla, öncelikle literatürde mevcut deneysel yöntem uygulanmıştır. Ancak, mevcut yöntemin kullanımı ile elde edilen deney sonuçlarının bilimsel bir araştırmanın gerektirdiği güvenilirlikte olmadığı sonucuna varılmış, bu noktadan hareketle, yeni bir yöntem önerilmesi uygun görülmüştür. Önerilen yöntem evsel atıksulara aklime edilmiş aktif çamur kültürleri üzerinde uygulanmıştır. Elde edilen deneysel verilerin istatistiki değerlendirmesi deney setleri içindeki ve aynı sıcaklıkta yapılan farklı deney setleri arasındaki tutarlılığın oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Proje çalışmasının ikinci aşamasını fermentasyon ürünleri için denitrifikasyon kinetiğinin incelenmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla paralel kesikli deneyler yapılarak evsel kaynaklı ön çöktürme çamuru ile, literatürde kolay ayrışabilir karbon kaynakları arasında en iyi örneklerden biri olarak kabul edilen asetat için denitrifikasyon hızları belirlenmiş, ve bu hızların birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Deneysel olarak elde edilen veriler, İçsel Solunum Modeli simülasyon sonuçları ile uyum içindedir. Ancak, her iki karbon kaynağına ait deney sonuçlarının Aktif Çamur Modeli No 3 için simülasyonu, önemli model parametrelerinin İçsel Solunum Modelinde gözlenenin aksine, asetat ve çamur için birbirleriyle tutarlı olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İçsel Solunum, Fermentasyon, İçsel Solunum Modeli, Aktif Çamur Modeli No 3

ABSTRACT

ASSESSMENT OF DENITRIFICATION KINETICS USING ENDOGENOUS CARBON AND FERMENTATION PRODUCTS

The assessment of heterotrophic endogenous decay rate was covered in the first phase of the project. The application of the currently available experimental method led to inaccurate and unreliable results. An alternative method was proposed with the objective of avoiding the deficiencies of the current method. The proposed method was applied to activated sludge cultures acclimated to domestic wastewaters. Based on statistical analysis, the experimental results obtained with the proposed method were found to be accurate and consistent. The second part of the project was related to the investigation of denitrification kinetics for fermentation products. Denitrification rates in parallel batch tests were observed to be similar for primary sludge and acetate, the latter accepted as one of the best examples of easily degradable carbon sources. The experimental data have complied with the simulation results obtained for Endogenous Decay Model. On the other hand, for Activated Sludge Model No 3, significant model parameters used for simulation for acetate and sludge were found to be inconsistent, as opposed to the case with the Endogenous Decay Model.

Keywords: Endogenous Respiration, Fermentation, Endogenous Decay Model, Activated Sludge Model No 3

BÖLÜM 1 GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI

Günümüzde su kaynaklarına duyulan ihtiyacın artması, etkin su ve atıksu yönetim stratejilerinin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu stratejiler doğrultusunda en uygun arıtma teknolojisi kavramı çerçevesinde, uygulanan işlemlerin temel prensiplerinin doğru bir şekilde ortaya konması gerekmektedir. Su kaynaklarının korunmasına yönelik olarak azot standartlarına getirilen sıkılaştırma, azot giderimine yönelik sistemler arasında en uygun ve ekonomik teknoloji olan nitrifikasyon - denitrifikasyon sistemlerinin yaygınlaşmasına neden olmaktadır. Bu sistemlerin başarılı tasarımı azot ve karbon giderim süreçlerine ait mekanizmaların iyi anlaşılmasını gerektirmektedir.

Evsel atıksular söz konusu olduğunda, biyolojik azot gideren sistemlerde azotun giderilmesi öncelikle amonyak azotunun nitrifikasyon süreci ile aerobik ortamda nitrat azotuna yükseltgenmesi, daha sonra ise nitrat azotunun anoksik ortamda azot gazına indirgenmesi ile gerçekleşir. Buradaki en önemli nokta, hedeflenen azot gideriminin gerçekleştirilebilmesi için karbon kaynağı ve elektron vericisi olarak görev yapan organik maddenin yeterli olup olmadığıdır. Atıksudaki mevcut karbon kaynağının yeterli olmadığı durumlarda ekonomik olmamakla birlikte, dışarıdan karbon ilavesinin yapıldığı uygulamalar mevcuttur. Bir başka yaygın uygulama mikroorganizmaların içsel solunumu sonucunda açığa çıkan organik maddenin kullanımıdır. Besi maddesi giderimi için sık kullanılan Bardenpho prosesinin sonda denitrifikasyon yapan hacminde kullanılan karbon kaynağı anoksik içsel solunum ürünlerinden oluşmaktadır. Mühendislik alanındaki önemine rağmen içsel solunum prosesinin deneysel olarak belirlenmesi ya da modellenmesi ile ilgili literatür bilgileri kısıtlıdır.

Son yılların araştırma konularından biri, biyolojik arıtmanın yükünü hafifletmek üzere ön çökeltme havuzu ile akımdan ayrılan atıksudaki partiküler organik maddenin karbon kaynağı olarak kullanılmasıdır. Ön çökeltme havuzunda çökeltilerek sistemden atılan *çökebilen maddeler*'in (primer çamur) fermantasyonu sonucu ortaya çıkan uçucu yağ asitleri potansiyel olarak kullanılabilir karbon kaynaklarından biridir. Fermantasyon ürünlerinin kullanılmasının proste önemli ölçüde bir gelişme sağladığı son dönemde yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu ürünlerin karbon kaynağı olarak kullanımı arıtma tesislerinde mevcut ünitelerde elde edilebilmeleri nedeniyle yatırım maliyetlerini büyük ölçüde azaltmaktadır. Fayda-maliyet analizi açısından bir değerlendirme yapıldığında, fermantasyon ürünlerinin kullanımının dışarıdan eklenecek karbon kaynaklarına oranla daha uygun olduğu görülmektedir. Ancak proses veriminin ve güvenilirliğinin saptanabilmesi için bu konudaki araştırmaların artırılması gerekmektedir.

Bu noktadan hareketle çalışmada, içsel solunumdan kaynaklanan organik maddenin ve ön çökeltme çamurunun fermantasyonu sonucunda elde edilen uçucu yağ asitlerinin denitrifikasyon sürecinde kullanımının kinetik esasları araştırılacak ve ilgili hız sabitleri deneysel olarak belirlenecektir. Elde edilen sonuçların *çok bileşenli aktif çamur modelleri* esas alınarak modellenmesi ve pratikteki uygulanabilirliğinin araştırılması çalışmanın hedefleri arasındadır.

1.2 ÇALIŞMANIN KAPSAMI

Çalışmanın amaçları doğrultusunda içsel solunumdan kaynaklanan organik maddenin ve ön çökeltme çamurunun fermantasyonu sonucunda elde edilen uçucu yağ asitlerinin denitrifikasyon sürecinde kullanım mekanizmalarının kinetik esasları ortaya konacaktır. Bu doğrultuda çalışma aşağıda sıralanan hususları kapsamıştır:

- 1) Aktif çamur sistemlerinde karbon ve azot giderimi açısından önemli olan bütün süreçler incelenmiş, birbirleri ile olan ilişkiler ortaya konmuştur. Detaylı bir literatür araştırması kapsamında denitrifikasyon prosesi ve kullanılacak karbon kaynakları ile ilgili temel bilgiler verilmiştir. Proses ile ilgili tanımlanan kinetik sabitler ve bu sabitlerin deneysel olarak belirlenmesine yönelik yöntemler gözden geçirilmiştir.
- 2) Literatürde mevcut yöntem uyarınca aerobik ve anoksik koşullar için içsel solunum hızı belirlenmiştir. Bu yöntemde karşılaşılan problemler, evsel atıksu, et ve deri endüstrisi atıksuları ile yürütülen deneylerin sonuçları kullanılarak değerlendirilmiştir. Mevcut yöntemin aksaklıklarını gidermek üzere, aerobik ve anoksik içsel solunum hızlarının belirlenmesi için yeni bir respirometrik yöntem önerilmiştir.
- 3) Respirometrik yöntemler kullanılarak, evsel atıksu tesisine ait ön çökeltme çamurunun denitrifikasyon sürecinde kullanım hızları belirlenmiştir. Bu hızların deneysel olarak belirlenen asetik asit kullanım hızı ile karşılaştırması yapılarak fermantasyon ürünlerinin potansiyel karbon kaynağı olup olamayacağı araştırılmıştır.
- 4) Deneysel sonuçlar bir bütün içerisinde ve karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek uluslararası veriler ile karşılaştırılmıştır.
- 5) Asetik asit ve fermantasyon ürünleri için elde edilen respirometrik ölçümler çok bileşenli aktif çamur modelleri yardımı ile modellenmiştir. Model çalışmalarında tek substrat üzerinde doğrudan çoğalmanın benimsendiği Aktif Çamur Modeli No.1'in içsel solunum modeli versiyonu ile depolama kavramının dahil edildiği Aktif Çamur Modeli No.3 kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiş, modellerin duyarlılığı ve gerçekliği irdelenmiştir.

BÖLÜM 2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 BOZUNMA

Mikrobiyal bozunma, hücrenin kütle kaybını ifade eder. İçsel solunum metabolizması ölüm, avlanma ve lisis gibi pek çok mekanizmayı içermektedir. Bu mekanizmalar arasında avlanma, avcıların bakterilerle beslenmesidir ve avcıların bakteriler üzerindeki çoğalma verimi, bakterilerin substrat üzerindeki çoğalmasına benzer bir prostestir. Bu mekanizma ile yeni avcılar üremesine rağmen sonuç olarak mikrobiyal kütlenin azalması söz konusudur. Lisis, mikroorganizmaların ölümü sırasında hücre içindeki maddelerin ortama sızması olarak tanımlanır ve lisisden arta kalan yalnızca hücre duvarıdır. İçsel solunum mekanizması önemi dolayısıyla çalışmanın ilerleyen aşamalarında daha detaylı olarak incelenecektir. Literatürde onarım kavramı da mikrobiyal davranışı tanımlamak için kullanılmaktadır. Modelleme ve ölçüm açısından değerlendirildiğinde, hem onarım hem de içsel solunum kavramlarının bozunma prosesini temsil ettikleri söylenebilmektedir.

Mikrobiyal bozunma biyokütle üzerinden yazılan birinci derece hız denklemi ile tanımlanmaktadır:

$$\frac{dX_T}{dt} = -k_d X \quad (2.1)$$

Burada;

k_d : bozunma katsayısını [1/gün],

X_T : toplam biyokütle konsantrasyonunu [mg UAKM/l]
göstermektedir.

Mikrobiyal bozunma üzerine yapılan çalışmaların çoğunda biyokütlenin canlılığı dikkate alınmamış bunun yerine aktif çamurda bulunan uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonundaki düşüş temel alınarak toplam bozunma katsayısı ölçülmüştür.

Tablo 2.1 saf ve karışık kültürler için verilen bozunma katsayılarını; k_d özetlemektedir. Saf kültürler için alınan sonuçlarda organizma türünün k_d değerini etkilediği görülmektedir. Karbon kaynağı da k_d değerini etkileyen faktörlerden biri olarak belirlenmiştir. Bu etkinin sebebi muhtemelen karbon kaynağının hücre rezervlerinin tipini etkilemesidir. Saf ve karışık kültürlerle ait sonuçlar karşılaştırıldığında ise k_d değerleri arasında mertebe olarak kayda değer bir farklılık olmadığı görülmektedir (GRADY VE LIM, 1980).

Tablo 2.2’de değişik atıksular üzerinde çoğalan karışık kültürlerin k_d değerleri verilmektedir. Bu tablodaki değerlerin çoğu Tablo 2.1’deki yavaş çoğalan karışık kültürlerle ait değerlere yakındır. BARNARD (1975) pek çok atıksu için k_d değerinin yaklaşık 0.05 1/gün olduğu sonucuna varmışsa da Tablo 2.2’de görüldüğü gibi bu değer evsel atıksu için geçerli olmakla birlikte diğer atıksular için önemli ölçüde değişim göstermektedir. Tablodan görüleceği üzere besi maddesi gideren biyolojik sistemlere ait k_d değeri 0.063 1/gün, tamamı aerobik olan sistemlere ait k_d değeri olan 0.11 1/gün’den düşüktür, bu da besi maddesi gideren sistemlerin anoksik ve anaerobik bölgelerinde bozunmanın daha yavaş bir hızla gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Tablo 2.1 Basit Substratlar Üzerinde Çoğalan Kültürlerde k_d Değerleri
(GRADY VE LIM, 1980)

Organizma	Substrat	k_d (1/gün)	Referans
<i>A. aerogenes</i>	Glukoz	1.920	TOPIWALA VE SINCLAIR (1971)
<i>A. aerogenes</i>	Gliserol	1.008	PİRT (1965)
<i>A. cloacae</i>	Glukoz	0.984	PİRT (1965)
<i>E. coli</i>	Glukoz	0.672	MARR VE DİĞ. (1963)
<i>P. fluorescens</i>	Glukoz	2.880	MENNETT VE NAKAYAMA (1971)
<i>P. fluorescens</i>	Glukoz	2.640	PALUMBO VE WITTER (1969)
Karışık kültür	Glukoz	0.456	CHIU VE DİĞ., 1972
Karışık kültür	Glukoz	0.552 (30°C)	MUCK VE GRADY (1974)
Karışık kültür	Glukoz	0.0864	STACK VE CONWAY (1959)
Karışık kültür	Sakkaroz	0.0432	SHERRARD (1971)
	Pepton		
Karışık kültür	Pepton	0.0792	SHERRARD (1971)
Karışık kültür	Süt tozu	0.0456	GRAM (1956)

Tablo 2.2 Atıksu Üzerinde Çoğalan Kültürlerde k_d Değerleri (GRADY VE LIM, 1980)

Atıksu tipi	k_d (1/gün)	Referans
Evsel atıksu	0.048 – 0.0696	LAWRENCE VE MCCARTY (1970)
Evsel atıksu	0.063 (BBMG)	MCCLINTOCK VE DİĞ. (1992)
	0.110 (Aerobik)	
Kümes hayvanları işleme	0.720	JORDEN VE DİĞ. (1971)
Kağıt	0.1992	KORMANİK (1972)
Kağıt	0.036	GRAY VE DİĞ. (1973)
Rafineri	0.240	KORMANİK (1972)
Karides işleme	1.608	HORN VE POHLAND (1973)
Soya fasulyesi	0.144	JORDEN VE DİĞ. (1971)
Tekstil	0.720 – 1.200	DOMY (1973)
Tekstil	0.0336	MAHLOCH VE DİĞ. (1974)
Tiyosülfat	0.01008 – 0.01992	KREYE VE DİĞ. (1974)
Sebze ve meyve işleme	0.0288 – 0.1896	GRAY VE DİĞ. (1973)
Peynir üretimi	0.0552	QUIRK VE HELLMAN (1972)

KOERS tarafından 20 ve 25°C için belirlenen k_d değerleri (Tablo 2.3), Tablo 2.2’de evsel atıksu için verilen değerlerle paralellik göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda, k_d değerlerinde de bir azalma görülmektedir.

Tablo 2.3 Çeşitli Sıcaklık ve Çamur Yaşları İçin k_d Değerleri
(ANDERSON VE MAVINIC, 1992)

Sıcaklık (°C)	Çamur yaşı	k_d (1/gün)	Referans
25	10	0.055 – 0.076	KOERS (1979)*
20	12.5	0.038 – 0.070	
15	16.7	0.027 – 0.044	
10	25	0.014 – 0.020	
5	50	0.007 – 0.010	
20	20	0.0229	JENKINS (1988)**
	15	0.0132	
	10	0.0277	
10	20	0.0130	
	15	0.0156	
	10	0.0135	

* Yüksek hızda çoğalan çamur

** Uzun havalandırılmalı biyolojik besi maddesi giderimi çamuru

İçsel metabolizma, mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir hücre dışı enerji kaynağı ya da yapı taşları bulunmadığında gerçekleştirilen kimyasal aktivitelerin toplamı olarak tanımlanmaktadır. İçsel metabolizma ortamda bulunan su, moleküler oksijen, karbon ve azot içermeyen mineral tuzları da tüketmektedir. Bu yüzden içsel solunum metabolizması açlık ortamındaki hücrenin tüm kimyasal aktiviteleri olarak değerlendirilebilir (LAMANNA VE DİĞ., 1963).

Besi maddelerinden yoksun kalan organizmalar yaşamlarını sürdürmek için gerekli kaynağı hücre içinden karşılamaktadır. Açlık durumunda hücrede içsel substratın tüketilmesi için gerekli enzimler oluşturulur.

Ribbons ve Dawes, *Sarcina Lutea* ve *Escherichia coli* bakterilerini kullanarak içsel metabolizmayı etkileyen faktörleri araştırmışlar, *S.Lutea*'nın kullanılabilir içsel rezervlerinin bakterinin çoğaldığı ortama bağlı olduğu tespit etmişlerdir. Pepton ile beslenen hücreler, açlık sırasında amino asit ve peptit havuzlarını okside ederken, hücrenin lipid ve karbonhidrat içeriği azalmaktadır. Glukoz-pepton üzerinde çoğalan hücreler ise amino asit rezervlerinin azalmasının ve amonyak salgılanmasının yanı sıra poli-glukozu da oksitlemektedirler. Ribbons ve Dawes *E.coli*'nin de içsel solunum davranışını, glukoz-amonyak tuzları, glukoz ve tripton gibi değişik besi maddelerinin bulunduğu ortamlarda, glikojen tüketimi ve amonyak salınması açısından incelemişlerdir. Glukoz-amonyak tuzları ve glukoz ortamında çoğalan hücrelerde içsel substrat olarak öncelikle glikojen tüketilmiş ve daha sonra amonyak salımı gözlenmiştir. Tripton üzerinde çoğalan hücrelerde glikojen üretilmemekte ve amonyak salımı hemen açlıkla birlikte başlamaktadır. Sadece anaerobik olarak çoğalan hücrelerde karbondioksit ve hidrojen salımı tespit edilmiştir.

CAMPBELL ve diğerleri tarafından yürütülen hücre içinde ve üst fazda oluşan kimyasal değişimlerle ilgili çalışmalar da içsel solunum sürecinde amonyak oluşumunu desteklemektedir. Kjeldgaar ve diğer araştırmacıların deneysel çalışmalarına göre, aerobik bir bakteri olan *Pseudomonas aeruginosa*'nın hücresel RNA miktarı ve protein sentez hızının oranı sabittir. Bu yüzden, açlık ortamındaki hücrede protein sentezi olmadığından, hücre

RNA'sı, spesifik olarak ribozom RNA'sı, hücrenin ihtiyacından fazladır. Bu durumda RNA, ana içsel substrat olmaktadır ancak bazı şartlar altında protein de içsel substrat olarak kullanılabilir (LAMANNA VE DİĞ., 1963).

Aktif çamurun içsel solunumu, hücre dışı substrat kaynağı bulunmadığı durumdaki oksijen tüketimi olarak tanımlanabilir (SPANJERS VE DİĞ.,1998). Bu tanım doğrultusunda içsel solunum sadece bakteri kaybını değil protozoa tarafından tüketilen oksijeni de içerir. Protozoa ile yürütülen pek çok deneyde canlılığın göstergesi olarak hareketlilik (mobility) esas alınmıştır. Hutchens ve diğ. *Chilomonas* üzerinde yürüttükleri incelemelerinde tüketilen asetatin %55'inin β -amiloz benzeri bir polimerden sağlandığını tespit etmişlerdir. Açlık koşulları altında, yani organizmalar yıkandıktan ve tampon tuzlarında bekletildikten sonra, 4 saatlik sürede hücre içi karbonhidrat miktarı %70 düşmüş (MAST VE PAÇE, 1933): buradan polimerin hidrolizle kolay ayrışabilen maddelere dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Bu oksidasyon mekanizmasının Krebs çemberi üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir çünkü malonatin mekanizma üzerinde inhibisyon yaptığı gözlenmiştir (HOLZ, 1954). *Chilomonas* kültürü yaşlandıkça içsel solunum hızı düşmektedir: logaritmik çoğalma fazının erken dönemlerinde daha yüksek içsel aktivite gözlenmekte ve çoğalmanın sabit fazına ulaşıldığında aktivite yaklaşık %70 oranında azalmaktadır (HUTCHENS, 1941). HUNTER VE LEE (1962), *Astasia* adlı öglenid organizmanın içsel metabolizmasının değişik pH'a sahip ortamlarda değişmediğini saptamışlardır. *Chilomonas*'ın tersine *Tetrahymena*'nın içsel solunum hızı çoğalmaya paralel olarak artmakta ve bu artış sabit çoğalma fazının başlangıcına kadar sürmektedir (ORMSBER, 1942; WARREN, 1960). *Trypanosoma cruzi*'nin içsel metabolizması da kültürün yaşı ile hızlanmaktadır (BRACHET, 1955). *Ameoba proteus*'larda rezerv olarak glikojen depoları kullanılırken toprak amiplerinde, *Acanthameoba*'da bu işlevde lipidlerin kullanıldığı gözlenmekte, glukoz tüketimi olmasına rağmen içsel metabolizma hızı değişmemektedir (NEFF VE DİĞ., 1958, LAMANNA VE DİĞ., 1963).

İçsel metabolizma üzerinde yürütülen çalışmalar, örneğin içsel rezervlerin özellikleri, bu özelliklerin çevresel şartlarla değişimi, biyosentezleri ve dönüşümleri ve besi maddesi bulunmayan durumlardaki bozunmaları yeni soruları akla getirmektedir. İçsel metabolizma ile metabolik olarak aktif formların yaşamını sürdürmesi arasındaki ilişki henüz belirlenememiştir. *Aerobacter aerogenes* üzerinde Strange, Dark ve Ness tarafından yürütülen çalışmalar, kimyasal kompozisyonda daha önce belirlenen değişikliklerin gözlenmesine rağmen canlılık kaybına rastlanmadığını ve hücre içinde bulunan glikojenin yaşamı sürdürmeye katkıda bulunduğunu göstermiştir. Ancak karbonhidrat depolamayan *Pseudomonas aeruginosa*'da Campbell, protein ve RNA kaybı oluştuğunu tespit etmiştir. *Escherichia coli* canlılığını kaybetmeden RNA'nın neredeyse %40'ını salabilmektedir (LAMANNA VE DİĞ., 1963).

Literatürde içsel metabolizmayı tarif etmek için içsel solunum ve ölüm yenilenme modelleri kullanılmaktadır. Bu modellerin temel esasları aşağıdaki bölümlerde sunulmaktadır.

2.1.1. İçsel Solunum Modeli

İçsel solunum modelinde, canlılığı gözönüne alan yeni bir parametre bulunmaktadır. İçsel solunum katsayısı (b_H) olarak adlandırılan bu parametre konvansiyonel bozunma katsayısına (k_d) oranla mikrobiyal kinetik açısından daha temsil edicidir. UAKM bazında, aktif biyokütlenin yanısıra, partiküler inert madde ve inert kalıcı ürünler de ölçüldüğünden, aktif

çamurun uçucu askıda katı madde yerine aktif biyokütle (X_H) olarak ifade edilmesi tercih edilmektedir. Tablo 2.4 literatürde verilen deneysel ya da matematik modelleme için varsayılmış b_H değerlerini özetlemektedir.

Tablo 2.4.Evsel Atıksulara Ait b_H Değerleri

Çamur yaşı, θ_x (gün)	Sıcaklık (°C)	b_H (1/gün)	Referans
	20	0.24	SOLLFRANK VE GUJER (1991)
	10	0.12	SOLLFRANK VE GUJER (1991)
2	20	0.25	KAPPELER VE GUJER (1992)
10	22	0.1	KAPPELER VE GUJER (1992)
2	22	0.4	KAPPELER VE GUJER (1992)
11	13	0.05	KAPPELER VE GUJER (1992)
4	13	0.1	KAPPELER VE GUJER (1992)
	15	0.08	KAPPELER VE GUJER (1992)
	15	0.11	SARIKAYA VE DİĞ. (1997)
	20	0.24	EKAMA VE MARAIS (1976)
	14	0.20	WARNER VE DİĞ. (1983)
	20	0.24	HENZE VE DİĞ. (1987)
	10	0.077	HENZE VE DİĞ. (1987)
	20	0.153	HENZE VE DİĞ. (1995)
	10	0.077	HENZE VE DİĞ. (1995)

Tablo 2.4'den de görüldüğü gibi 20°C için b_H değeri genellikle 0.24 kabul edilmektedir.

İçsel solunum modeline göre, aktif biyokütlenin f_E kadar bir fraksiyonu daha fazla reaksiyona girmeden, aktif çamurda inert biyokütle ya da inert partiküler organik ürünler X_E olarak birikir. Mc Kinney toplam biyokütlenin (X_T) azalma hızını, aktif biyokütlenin (X_H) içsel solunum hızı ile inert partiküler ürünlerin (X_E) oluşum hızının toplamı olarak tanımlamaktadır (ORHON VE ARTAN, 1994).

$$\frac{dX_T}{dt} = \frac{dX_H}{dt} + \frac{dX_E}{dt} \quad (2.2)$$

X_E 'yi aktif biyokütlenin f_E kadarı oluşturduğundan;

$$\frac{dX_P}{dt} = -f_E \frac{dX_H}{dt} \quad (2.3)$$

f_E için evrensel olarak 0.2 değeri kabul edilmiştir. Aktif biyokütlerdeki azalma (2.1) denklemindeki gibi 1. derece reaksiyonla ifade edilebilir.

$$\frac{dX_H}{dt} = -b_H X_H \quad (2.4)$$

(2.3) ve (2.4) denklemleri birleştirilerek inert partiküler ürünlerin oluşum hızı aktif biyokütle bazında,

$$\frac{dX_E}{dt} = f_E b_H X_H \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilen 1. derece denklem ile tanımlanabilir.

(2.2), (2.3) ve (2.4) denklemlerinden toplam biyokütle için hız;

$$\frac{dX_T}{dt} = -(1 - f_E) b_H X_H \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. 2.1 ve 2.6 denklemleri eşitlendiğinde, iki bozunma katsayısı k_d ve b_H arasındaki ilişki elde edilebilir.

$$k_d = (1 - f_E) \frac{X_H}{X_T} b_H \quad (2.7)$$

(2.7) denkleminde de görüldüğü gibi, k_d sabit değildir ve biyokütlenin aktif fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak değişir, bu yüzden uzun çamur yaşlarında daha düşük k_d değerleri elde edilir (ORHON VE ARTAN 1994).

İçsel solunumda elektron alıcısı tüketimi; aerobik koşullar altında çözünmüş oksijen tüketimi,

$$\frac{dS_0}{dt} = -(1 - f_E) b_H X_H$$

ifadesi ile tanımlanır.

2.1.2 Ölüm-Yenilenme Modeli

İkinci yaklaşım DOLD VE DİĞ. (1980) tarafından heterotrofik biyokütlenin bozunmasını modellemek amacıyla ortaya konmuştur. Bu modelde biyokütlenin, bozunması sonucunda partiküler ürünlere (X_E) ve yavaş ayrışan substrata (X_S) dönüştüğü varsayılmaktadır. Tanımlanan proseste KOİ kaybı yoktur ve elektron alıcısı tüketilmemektedir. Ayrıca, bozunma çevresel şartlardan etkilenmeden sabit bir hız ile gerçekleşir, yani bozunma katsayısı b_H , elektron alıcısının cinsinden ya da konsantrasyonundan etkilenmemektedir (HENZE VE DİĞ., 1986). Aşağıdaki denklemde mikrobiyal bozunma ifade edilmektedir.

$$\frac{dX_H}{dt} = -b'_H X_H \quad (2.9)$$

İnert biyokütlenin (X_E) ve yavaş ayrışan organik maddenin (X_S) oluşum hızları (2.10) ve (2.11) denklemleri ile verilmektedir.

$$\frac{dX_E}{dt} = f'_E b'_H X_H \quad (2.10)$$

$$\frac{dX_S}{dt} = (1 - f'_E) b'_H X_H \quad (2.11)$$

Oluşan yavaş ayrışan substrat hidroliz prosesi ile parçalanarak kolay ayrışan organik maddeye dönüşür. Aerobik koşullar altında bu substrat kullanılarak oksijen tüketimi ile birlikte yeni hücreler üretilir. Anoksik şartlar altında çoğalma için nitrat azotu kullanılmaktadır.

DOLD VE DİĞ. (1980) her iki yaklaşımda da, kararlı halde çalışan aerobik sistemler için kinetik ve stokiyometrik katsayılar uygun seçildiğinde aynı sayısal sonuçların elde edildiğini belirtmişlerdir. Bu amaçla inert partiküler madde oluşum hızları ile oksijen tüketim hızları karşılaştırılabilmektedir.

(2.11) denklemi esas alınarak, aktif biyokütle oluşumu,

$$\frac{dX_H}{dt} = Y_H (1 - f'_E) b'_H X_H \quad (2.12)$$

ile ifade edilebilir. Burada Y_H [gr KOI/gr KOI] olarak heterotrofik dönüşüm oranını göstermektedir.

Sonuç olarak oksijen tüketim hızı

$$\frac{dS_0}{dt} = -(1 - Y_H)(1 - f'_E) b'_H X_H \quad (2.13)$$

olarak yazılır.

Partiküler inert organiklerin oluşumu için (2.5) ile (2.10) denklemleri ve oksijen tüketim hızı için (2.8) ile (2.13) denklemleri kıyaslandığında,

$$f_E b_H X_H = f'_E b'_H X_H \quad (2.14)$$

$$(1 - f_E) b_H X_H = (1 - Y_H)(1 - f'_E) b'_H X_H \quad (2.15)$$

elde edilir. Bu denklemlerin simultane çözümü,

$$b'_H = \frac{b_H}{1 - Y_H(1 - f'_E)} \quad (2.16)$$

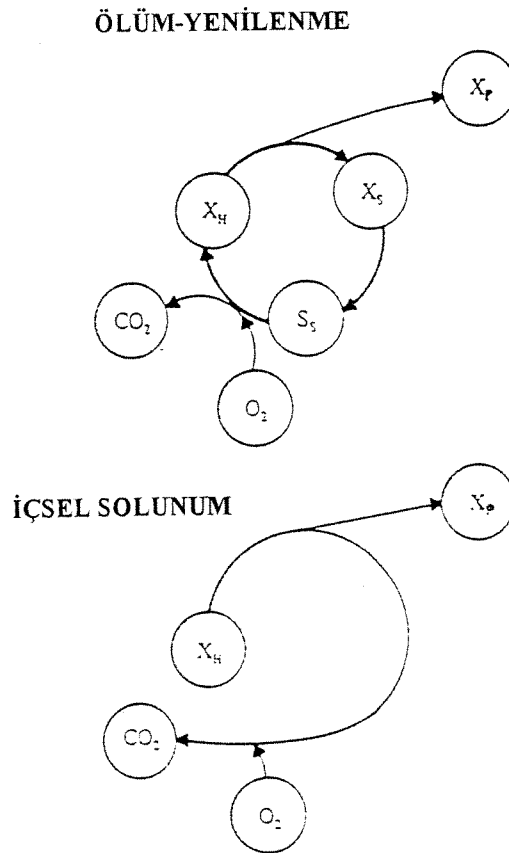
$$f'_E = \frac{(1 - Y_H)}{1 - Y_H f_E} f_E \quad (2.17)$$

vermektedir.

MARAIS VE EKAMA (1986) tarafından önerilen $f_E=0.2$, $b_H=0.24$ 1/gün ve $Y_H=0.67$ gr KOİ/gr KOİ yerine konursa $f_E=0.08$ ve $b_H=0.62$ 1/gün değerleri bulunur ve bu değerler Task grup modelinde 20°C de evsel atıksu için verilen değerlerdir (ORHON VE ARTAN, 1994).

İçsel solunum modelinde kullanılan b_H değeri ile ölüm yenilenme modelindeki b_H değerlerinin büyüklükleri farklıdır. İçsel solunum modelinde bozunan 1 birim KOİ eşdeğeri biyokütle, 1 birim inert partiküler ürün kadar oksijen tüketir. Diğer modelde ise bozunan bir birim KOİ eşdeğeri biyokütle, 1 birim inert partiküler ürün eşdeğeri kadar kolay ayrışan KOİ oluşturur (HENZE VE DİĞ., 1986).

Şekil 2.1 iki modelin şematik olarak işleyişini göstermektedir. Anoksik ve anaerobik koşullar altında ölüm yenilenme modeli daha iyi bir yaklaşım sağlasa da , içsel materyalin direkt yada indirekt tüketilmesi aerobik koşullar için bir farklılık yaratmamaktadır. Ayrıca bu model giriş akımındaki yavaş ayrışan KOİ ile sistemde oluşturulan arasında bir ayırım yapmamaktadır. Giriş akımındaki yavaş ayrışan KOİ fraksiyonu atıksuyun hidroliz karakterine bağlıdır ve bu karakterin içsel biyokütleninkinden farklı olduğu bilinmektedir. Bu konu ile ilgili sentetik atıksu ile yürütülen çalışmada yavaş ayrışan içsel biyokütlenin hidroliz hız sabiti $k_h=0.65$ 1/gün olarak elde edilmiştir ve bu Task Group tarafından önerilen hızın altındadır (ORHON VE ARTAN, 1994).



Şekil 2.1 Ölüm Yenilenme ve İçsel Solunum Modellerinin Şematik Gösterimi
(ORHON VE ARTAN, 1994)

2.2. BİYOLOJİK DENİTRİFİKASYON PROSESİ

Atıksulardan azot gidermek amacıyla kullanılan en yaygın proses, biyolojik denitrifikasyondur. Bu proses nitratin önce nitrite ve daha sonra da inert azot gazına dönüştürülmesi aşamalarını içermektedir. Böylece azotun doğal çevreye zararlı olan çözünmüş formları, zararsız gaz formuna dönüştürülmektedir. Bu reaksiyonda, mikrobiyal solunumda oksijenin yerini nitrat ve nitrit almaktadır. Bu nedenle denitrifikasyon genellikle, çözünmüş oksijenin bulunmadığı *anoksik ortamlarda* gerçekleşmektedir. Nitrifikasyonun tersine, denitrifikasyon bakterileri çok çeşitli olup, fakültatif özelliktedirler. Ortamda nitrat ile birlikte oksijenin de bulunması durumunda, bu bakteriler derhal oksijeni elektron alıcısı olarak kullanmaya başlamakta ve denitrifikasyon süreci inhibe olmaktadır.

2.2.1. Denitrifikasyonun Stokiyometrisi

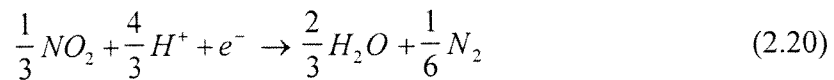
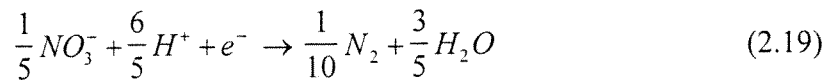
Denitrifikasyon süreci, farklı elektron alıcılarının kullanılması dışında, karbon giderim süreci ile tamamen aynı ilkelere dayanmaktadır. Bununla beraber karbon gideriminde elektron vericisi olan organik maddenin son ürünlere dönüştürülebilmesi için yeterince elektron alıcısının sisteme verilmesi gerekmektedir. Denitrifikasyon sürecinde ise esas amaç, elektron alıcısı olan nitratı gidermektir. Biyolojik denitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için aşağıdaki dört temel koşulun sağlanması gereklidir:

- 1- Nitratin (veya nitritin) varlığı
- 2- Ortamda çözünmüş oksijenin bulunmaması
- 3- Fakültatif bir biyokütle topluluğu
- 4- Uygun bir elektron vericisinin (enerji kaynağı) varlığı.

Elektron vericisi

Denitrifikasyon sistemlerinde elektron vericisi olarak hizmet edecek farklı karbon kaynakları söz konusudur. Bu kaynaklar detaylı olarak Bölüm 2.4'de anlatılacaktır.

Teorik stokiyometrik denklemler, gerekli elektron vericisinin (karbon kaynağı), tüketilecek elektron alıcısının (nitrat, nitrit veya oksijen v.b) ve sistemde üretilecek biyokütle miktarlarını hesaplamakta kullanılmaktadır. Elektron alıcısı olan oksijen, nitrat ve nitrit için aşağıdaki yarı reaksiyonlar geçerlidir (USEPA, 1993,):



(2.18) ve (2.19) denklemleri karşılaştırıldığında 8 g oksijenin ($\frac{1}{4} \times 32$ g O_2 /mol), 2.8 g nitrate ($\frac{1}{5} \times 14$ g N/mol) eşdeğer olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle 1 g nitrat azotunun indirgenmesi 2.86 g oksijenin indirgenmesine eşdeğerdir.

Denitrifikasyonun oksijen ihtiyacına olan etkisi

Yarı reaksiyonlar dikkate alındığında, denitrifikasyonda elektron alıcısı ihtiyacının bir kısmı karşılanacağından oksijen ihtiyacı bir miktar azalmaktadır. Nitrifikasyon için 4.57 g O₂/g N gerekirken, denitrifikasyonda 2.86 g O₂/g N geri kazanılacağından sistemin oksijen ihtiyacında, $2.86/4.57 \times 100 = \%63$ ' lük bir azalma gerçekleşmektedir. Nitrifikasyon için gereken oksijen miktarı toplam oksijen ihtiyacının yaklaşık %25-35'ini oluşturacağından, biyolojik denitrifikasyonun olduğu sistemlerde toplam oksijen ihtiyacında yaklaşık %15-20'lik bir tasarruf sağlanabilmektedir (EKAMA VE MARAIS, 1984).

Denitrifikasyonun alkaliniteye etkisi

Nitrifikasyon prosesinde bir miktar alkalinite tüketimi olurken, denitrifikasyon prosesinde alkalinite artması söz konusudur. EKAMA VE MARAIS (1984) 1 g nitratın indirgenmesi sırasında 3.57 g CaCO₃ alkalinitesi üretileceğini göstermiştir. Nitrifikasyon prosesinde ise 1 g amonyanın nitrifikasyon sırasında oksitlenmesi ile 7.14 g CaCO₃ alkalinitesi tüketilmektedir. Sonuçta, denitrifikasyon sırasında nitrifikasyonda kaybedilen alkalinitenin yaklaşık yarısının geri kazanılacağı anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle düşük alkaliniteye sahip atıksularda denitrifikasyon prosesinin avantajını ortaya koymaktadır. Alkalinitesi 200 mg/l den daha az olan atıksularda sadece nitrifikasyonun gerçekleşmesi halinde, yalnızca 15 mg/l lik nitrat üretiminde dahi ortamın pH değeri 5'in altına düşmektedir ve bu değer nitrifikasyon bakterileri için son derece tehlikelidir. Oysa denitrifikasyonun söz konusu olduğu durumda düşük alkaliniteye sahip atıksularda bile, pH 7 civarında tutulabilmektedir (EKAMA VE MARAIS, 1984).

2.2.2. Denitrifikasyonun Kinetiği

Denitrifikasyon bakterilerinin çoğalması

Denitrifikasyon bakterilerinin spesifik çoğalma hızı, karbon kaynağı-organik madde ile elektron alıcısı-nitrat konsantrasyonlarını içeren ikili bir Monod tipi denklemle karakterize edilmektedir.

$$\mu_{HD} = \hat{\mu}_{HD} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \quad (2.21)$$

Burada;

μ_{HD} : denitrifikasyon bakterileri için spesifik çoğalma hızını, [T⁻¹]

$\hat{\mu}_{HD}$: denitrifikasyon bakterileri için maksimum spesifik çoğalma hızını, [T⁻¹]

K_S : karbon kaynağı için yarı doyumluk sabitini, [M(KOI)/L³]

K_{NO} : nitrat için yarı doyumluk sabitini, [M(NO₃-N)/L³]

S_S : karbon kaynağı konsantrasyonunu [M(KOI)/L³]

S_{NO} : nitrat konsantrasyonunu [M(KOI)/L³]

göstermektedir.

Deneysel çalışmalar, K_{NO} değerinin 0.1 - 0.5 mgNO₃-N/l arasında değiştiğini göstermektedir (HENZE VE DİĞ., 1986). Pratikte reaktördeki S_{NO} konsantrasyonu bu değerden çok daha büyük olacağından denitrifikasyon hızı nitrat açısından sıfırıncı derece haline gelmektedir. Bu durumda denitrifikasyon bakterileri için çoğalma hızı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = \hat{\mu}_{HD} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_{HD} \quad (2.22)$$

Yukarıdaki denklemde X_{HD} denitrifikasyon bakterilerinin konsantrasyonunu $[M(HücreKOİ)/L^3]$ göstermektedir.

Karbon kaynağı için giderim hızını veren ifade:

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{\mu_{HD}}{Y_{HD}} X_{HD} = -\frac{\hat{\mu}_{HD}}{Y_{HD}} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_{HD} \quad (2.23)$$

olarak gösterildiğinde Y_{HD} , anoksik çoğalma için dönüşüm katsayısını vermektedir.

Nitrat kullanım hızını veren denklem ise,:

$$\frac{dS_{NO}}{dt} = -\frac{1 - Y_{HD}}{2.86 Y_{HD}} \mu_{HD} X_{HD} \quad (2.24)$$

bağıntısıyla ifade edilebilmektedir.

ORHON VE ARTAN (1994) anoksik koşullarda substrat giderme hızının aerobik koşullara oranla daha yavaş olduğunu belirtmektedir. Bu gözlemin iki açıklaması olabilmektedir:

- Heterotrofik bakteriler için maksimum spesifik çoğalma hızı anoksik koşullarda azalmaktadır.
- Heterotrofik biyokütlenin bir kısmı nitratı elektron alıcısı olarak kullanamamaktadır.

Sonuç olarak, evsel atıksuların arıtıldığı tek çamurlu sistemlerde heterotrofların aktivitesindeki bu azalmayı karakterize etmek amacıyla ampirik bir düzeltme faktörü, η_G tanımlanmaktadır. Bu durumda anoksik koşullarda substrat giderme hızı aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$\frac{dS_S}{dt} = -\eta_G \frac{\mu_H}{Y_H} X_H \quad (2.25)$$

Literatürde, anoksik çoğalma için tanımlanan düzeltme faktörü, η_G , için 0.7-1.0 aralığına rastlanmaktadır (DOLD VE MARAİS, 1987; HENZE VE DİĞ., 1986). SÖZEN (1995)'de ise İstanbul evsel atıksuları için η_G değeri 0.8 olarak hesaplanmıştır.

Partiküler organik maddelerin hidrolizi

Denitrifikasyon prosesinde substratın 'kolay ayrışabilir' ve 'yavaş ayrışabilir' olarak gruplandığı ikili substrat modelleri büyük önem taşımaktadır. Biyokütle çoğalma hızını ve nitrat kullanım hızını belirleyen kolay ayrışabilir substrat, S_s , aerobik ve anoksik ortamlarda birbirine yakın hızlarla ayrışırken ($\eta_G = 0.7 - 1.0$), yavaş ayrışabilir substrat, X_s için aynı durum söz konusu değildir. VAN HAANDEL VE DİĞ., (1981) anoksik koşullarda yavaş ayrışabilir substratın, aerobik koşullara göre %38 daha yavaş ayrıştığını gözlemlemişlerdir. X_s ' in hidrolizle S_s ' e dönüştüğü düşünülürse, anoksik çoğalma için yavaş ayrışabilir substratın hız kısıtlayıcı faktör olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, çoğalma prosesine benzer şekilde anoksik koşullarda partiküler organik maddenin hidrolizini karakterize eden bir düzeltme faktörü, η_H , ile tanımlanabilmektedir. Hidroliz hızının bir doygunluk fonksiyonu olarak ifade edilmesi durumunda, X_s ' in tüketim hızı;

$$\frac{dX_s}{dt} = -\eta_H k_H \frac{X_s / X_H}{K_X + X_s / X_H} X_H \quad (2.26)$$

1.derece bir fonksiyon ile tanımlanması durumunda ise;

$$\frac{dX_s}{dt} = -\eta_H K_H X_s \quad (2.27)$$

ile verilmektedir.

HENZE VE MLEDANOVSKI (1991) η_H faktörü için 0.3 değerini verirken, HENZE VE DİĞ. (1986) ve ORHON VE ARTAN (1994) 0.4 değerini önermektedirler. İstanbul'un evsel atıksuları için yapılan bir çalışmada ise η_H 'ın 0.6 değerini aldığı belirtilmektedir (SÖZEN, 1995).

Denitrifikasyon bakterilerinin bozunması

Anoksik koşullardaki biyolojik bozunmayı tanımlayan iki farklı yaklaşım mevcuttur. Birincisi DOLD VE DİĞ. (1980) ve HENZE VE DİĞ., (1986) tarafından tanımlanan ve *Ölüm-yenilenme modeli* olarak anılan yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre aerobik ya da anoksik ayrımı yapılmaksızın bozunan bütün heterotrofik bakterilerin bir kısmı yavaş ayrışan substrata dönüşmekte ve hidroliz kademesinden geçerek yeniden çoğalmada kullanılmakta, diğer kısmı ise inert biyokütle olarak sistemde birirmektedir. Bu yaklaşımda, çoğalma dışındaki hiçbir süreçte elektron alıcısı tüketilmemektedir.

$$\frac{dX_H}{dt} = -b'_H X_H \quad (2.28)$$

İkinci yaklaşım ise *içsel solunum modeli* olarak adlandırılmaktadır. Buna göre bozunma mekanizması içsel solunum sürecini yansıtmakta ve elektron alıcısı tüketmektedir. Bu mekanizma anoksik koşullar için aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dX_{HD}}{dt} = -b_{HD} X_{HD} = -\eta_E b_H X_H \quad (2.29)$$

Denitrifikasyon Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Denitrifikasyon hızı elektron vericisi olan organik maddenin türüne önemli ölçüde bağlı olduğu kadar, çözünmüş oksijen, sıcaklık, pH ve alkalinite, inhibitörler gibi çevresel faktörlerden de etkilenmektedir

Çözünmüş oksijenin etkisi

Daha önce belirtildiği gibi denitrifikasyon bakterileri fakültatif olup, ortamda oksijen bulunması halinde aerobik solunumu tercih etmektedirler ve bunun sonucu olarak denitrifikasyon için gerekli elektron vericisi miktarı azalmaktadır. USEPA (1993)'de saf kültürlerde denitrifikasyonun 0.2 mg/l' nin üzerindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında engellendiği, aktif çamur sistemlerinde ise bu değerin 0.3 - 1.0 mg/l arasında olduğu belirtilmektedir.

Alkalinite ve pH' ın etkisi

Denitrifikasyon bakterilerinin pH değişimlerine karşı ototroflara kıyasla daha dayanıklı oldukları söylenebilmektedir. 6'nın altındaki ve 8'in üstündeki pH değerlerinde denitrifikasyon hızı olumsuz yönde etkilenmektedir (USEPA, 1975). Denitrifikasyon sırasında alkalinite üretimi gerçekleştiği için, yüksek miktarlarda nitrat gideriminde yüksek pH değerleri ölçülebilmektedir.

Sıcaklığın etkisi

Diğer biyokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklık denitrifikasyon prosesini de etkilemektedir. Kinetik katsayılar ve sıcaklık arasındaki ilişkiler Arrhenius tipi fonksiyonlarla ifade edilmektedir.

$$\mu_{HD,T} = \mu_{HD,20} \theta^{(T-20)} \quad (2.30)$$

Burada $\mu_{HD,T}$: denitrifikasyon bakterilerinin T °C deki spesifik çoğalma hızını
 $\mu_{HD,20}$: denitrifikasyon bakterilerinin 20 °C deki spesifik çoğalma hızını
 θ : Arrhenius sıcaklık düzeltme sabitini

göstermektedir. Literatürde θ için 1.08 ile 1.20 arasında değerler verilmiştir (USEPA, 1993).

USEPA (1975)'de 5 °C' nin altındaki sıcaklıklarda denitrifikasyon hızının hızla düştüğü, 20 °C' nin üzerinde ise yaklaşık olarak sabit kaldığı belirtilmektedir. CHRISTENSEN VE HARREMOES (1977) denitrifikasyon hızının 40°C de optimuma, 50°C de ise maksimuma eriştiği belirtmektedir.

Inhibitörlerin etkisi

Denitrifikasyon bakterileri nitrifikasyon bakterileri ile karşılaştırıldıklarında inhibitörlere karşı daha az hassastırlar. CHRISTENSEN VE HARREMOES (1977) 30 mg/l' nin üzerindeki nitrit konsantrasyonlarının prosesi inhibe ettiği belirtmektedir.

2.3 RESPIROMETRİK ÖLÇÜMLERİN ESASI

Respirometrik yöntemler organik maddeden 1 e⁻ transfer edilmesi halinde bu e⁻'nu alacak elektron alıcısı miktarının deneysel olarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Ortamın aerobik olması halinde elektron alıcısı olarak oksijenin, anoksik olması durumunda ise nitrat azotu tüketiminin ölçülmesi hedeflenmektedir. Bu yöntemler biyolojik olarak ayrışabilen organik madde üzerindeki çoğalmanın bir göstergesidir.

2.3.1 Kolay Ayrışan Organik Madde

Biyolojik olarak ayrışabilen organik madde Task Grup modelinde;

- . kolay ayrışan organik madde S_S,
- . yavaş ayrışan organik madde X_S,

olarak tanımlanmakta ve çoğalmanın öncelikle S_S sonra da X_S'den hidroliz süreci sonucu oluşan S_S üzerinde gerçekleştiği belirtilmektedir (HENZE VE DİĞ., 1987). Elektron alıcısı tüketimlerini izleyen respirometrik deneyler S_S ve X_S üzerindeki çoğalmaları sırasıyla gösterebilmektedir. Substratın bu şekilde ikiye ayrılması elektron alıcıları tüketiminde meydana gelen gecikmelerin modellenmesine de olanak sağlamaktadır. Yavaş ayrışan substrat aniden biyokütle içinde tutularak giderilmesine rağmen, bu substrata karşı gelen elektron alıcısı tüketimi araya giren hidroliz nedeniyle gecikmektedir. Yavaş ayrışan substratın spesifik hidroliz hızı, genellikle kolay ayrışan substratın kullanım hızından düşük olduğundan ortamda sadece X_S olduğunda hidroliz çoğalma sürecinde hız kısıtlayan bir faktör olmaktadır. Yavaş ayrışan substratın giderimi fiziksel bir mekanizma ile (biyoflokta tutunma) gerçekleşirken, çoğalma için kullanımı ancak hidroliz kademesinden geçerek kolay ayrışabilen substrata dönüştükten sonra mümkün olmaktadır. Bu nedenle de yavaş ayrışan substrat üzerindeki çoğalmada elektron alıcısı tüketim hızı, hidroliz hızına bağlı olarak yavaşlamaktadır. En genel halde elektron alıcısı

$$\frac{e^- \text{ alıcısı miktarı}}{\Delta t} = - (1 - Y) \frac{(C_{S1} - C_S)}{\Delta t} - (1 - f_E) b_X X \quad (2.31)$$

ifadesine göre çoğalma ve içsel solunum mekanizmaları ile tüketilmektedir. Burada,

- Y ; dönüşüm oranını [mg UAKM/mg KOI],
- b ; içsel solunum hızını [1/gün],
- f_E ; inert biyokütle fraksiyonunu,
- X ; aktif biyokütle konsantrasyonunu [mg KOI/l],
- C_{S1}, C_S; giriş ve çıkış akımındaki biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonunu [mg KOI/l],

göstermektedir. Aerobik koşullar söz konusu olduğunda ortamdaki oksijenin değişimi,

$$\frac{\Delta S_O}{\Delta t} = - (1 - Y_H) \frac{(C_{S1} - C_S)}{\Delta t} - (1 - f_E) b_H X_H \quad (2.32)$$

anoksik koşullarda nitrat azotunun değişimi,

$$\frac{\Delta S_{NO}}{\Delta t} = - \frac{(1 - Y_{HD})}{2.86} \frac{(C_{S1} - C_S)}{\Delta t} - \frac{(1 - f_E)}{2.86} b_{HD} X_{HD} \quad (2.33)$$

olmaktadır. Burada

indis H ; aerobik solunum yapan heterotrof organizmaları,
indis HD; anoksik solunum yapan heterotrof organizmaları,
 S_O ; oksijen konsantrasyonunu [mg/l],
 S_{NO} ; nitrat azotu konsantrasyonunu [mg/l],
göstermektedir.

Bu teorik esaslardan hareketle EKAMA VE MARAIS (1986) tarafından aerobik ve/veya anoksik koşullarda kesikli reaktörlerde zamana karşı elektron alıcısı tüketim hızı ölçümlerine dayanan bir yöntem tanımlanmıştır. Bu yöntem ile atıksu içindeki mevcut kolay ayrışabilen organik madde konsantrasyonu belirlenebildiği gibi organizmaların bu koşullardaki çoğalma hızları hakkında da fikir sahibi olunabilmektedir. Anoksik kesikli deney yöntemi, toplam KOI konsantrasyonu (S_{TI}) bilinen bir atıksuyun seçilmiş bir hacminin (V_{WW}) yine konsantrasyonu bilinen (X_T , UAKM) bir toplam biyokütle hacmi (V_{ml}) ile karıştırılarak, 30-40 mg/l nitrat azotu ilave edilmiş, atmosfere kapalı bir ortamda nitrat azotu tüketiminin ölçülmesi olarak tasarlanmıştır. Başlangıçtan itibaren her 5-10 dakikada bir numune alınmakta ve deneyler 4-5 saat boyunca sürdürülmektedir. Numune alma sıralarında reaktöre oksijen girişini önlemek için azot gazı verilmektedir. Aerobik kesikli deney yönteminde ise anoksik reaktöre paralel olarak aynı başlangıç koşullarında, ancak havalı ortamda çalıştırılan bir reaktörde zamana karşı oksijen tüketimi ölçülmektedir. Ölçümlerde ilave oksijen tüketimini engellemek amacıyla nitrifikasyon inhibitörü kullanılmaktadır.

Anoksik koşullarda yürütülen respirometrik ölçümler incelendiğinde, elde edilen profillerin hızı gittikçe azalan ardışık fazlardan oluştuğu görülmektedir. Her bir fazdaki tüketim çoğalma ve içsel solunum mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. Çoğalma mekanizması dikkate alındığında, birinci faz maksimum çoğalma koşullarının gerçekleştiği, çoğalmanın öncelikle kolay ayrışabilen substrat (S_S) üzerinde olduğu periyod, ikinci faz kolay ayrışan substratın artık bulunmadığı, çoğalmanın yavaş ayrışan substrat (X_S) üzerinde olduğu ve bu nedenle hidroliz sürecinin hız kısıtlayıcı adım olduğu periyod olarak tanımlanmaktadır. Üçüncü faz ise biyokütle dışında elektron vericisi olarak herhangi bir kaynağın bulunmadığı periyoddur. Her bir fazdaki elektron alıcısı tüketim hızları farkı o periyoddaki baskın mekanizmayı göstermektedir. İlk periyodda ölçülen hızlı tüketim atıksuda mevcut olan S_{S0} ile hidrolizden kazanılan kısım üzerindeki çoğalmayı ve içsel solunumu birarada karakterize ettiğinden, sadece kolay ayrışan substrat üzerindeki tüketimi belirleyebilmek için birinci ve ikinci fazlardaki tüketim hızlarının farkları alınmaktadır. Bu düzeltme hidrolizden ve içsel solunumdan kaynaklanan elektron alıcısı tüketimlerinin deney süresi boyunca her üç fazda da sabit olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu durumda atıksuda mevcut olan ve Δt süresi içinde tamamiyle çoğalmada kullanılan kolay ayrışan substrat (S_{S1})'ın tüketim hızına karşı gelen elektron alıcısı tüketim hızı

$$NTH_1 - NTH_2 = \frac{(1 - Y_H)}{2.86} S_S \frac{\Delta O}{\Delta t} \quad (2.34)$$

olmaktadır. Burada

NTH_1 ; ilk fazda ölçülen nitrat tüketim hızını [mg N/l.saat],
 NTH_2 ; ikinci fazda ölçülen nitrat tüketim hızını [mg N/l.saat]
göstermektedir.

$$\Delta N_I = (NTH_1 - NTH_2) \Delta t \quad (2.35)$$

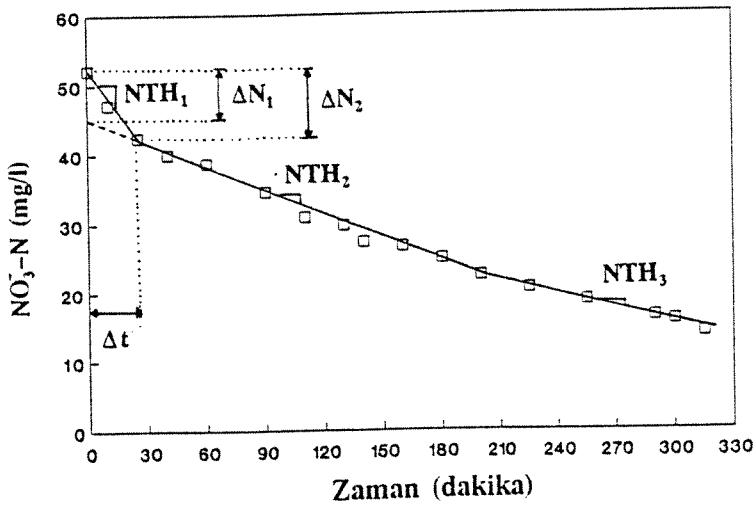
tanımıyla, reaktördeki kolay ayrışan substrat konsantrasyonu

$$S_{s1} = \frac{2.86}{(1 - Y_H)} \Delta N_1 \quad (2.36)$$

bağıntısıyla bulunabilmektedir. Gerekli hacim düzeltmesi yapılarak atıksudaki kolay ayrışan organik madde

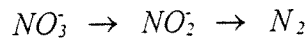
$$S_{s1} = \frac{2.86}{(1 - Y_H)} \Delta N_1 \frac{(V_{ml} + V_{ww})}{V_{ww}} \quad (2.37)$$

ile hesaplanmaktadır. Şekil 2.2 üç fazın ard arda gözlemlendiği bir NTH profilini göstermektedir.

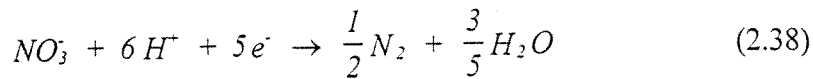


Şekil 2.2 Faz ayırımlarını gösteren NTH profili

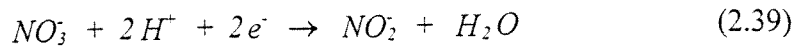
Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta bu bağıntının substrattan transfer olan elektronların ancak tamamının



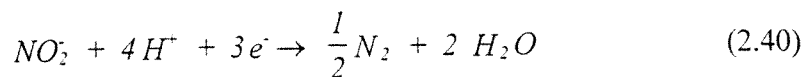
zinciri içinde nitrat azotundan azot gazına indirgenmesi ve nitrit birikiminin gözlenmemesi halinde geçerli olduğudur. 1 mol NO_3^- -N'nun N_2 'na indirgenebilmesi için



reaksiyonu uyarınca organik maddeden 5 elektronun transfer edilmesi gerekmektedir. Bu elektronların 2 tanesi



ile NO_3^- -N'den NO_2^- -N'ye, 3 tanesi ise



ile NO_2^- -N'den N_2 'ye indirgenmede kullanılmaktadır. Elektron eşdeğeri bazında değerlendirme yapıldığında birinci adımda

$$\frac{8 \text{ gr } \text{O}_2 / e^- \text{ esd.}}{(14/2) \text{ gr } \text{N} / e^- \text{ esd.}} = 1.14 \text{ gr } \text{O}_2 / \text{gr } \text{N} \quad (2.41)$$

ikinci adımda da

$$\frac{8 \text{ gr } \text{O}_2 / e^- \text{ esd.}}{(14/3) \text{ gr } \text{N} / e^- \text{ esd.}} = 1.72 \text{ gr } \text{O}_2 / \text{gr } \text{N} \quad (2.42)$$

olduğu görülmektedir.

Ardışık indirgenmeleri gösteren genel reaksiyon ifadesine göre tüm elektronların transfer edilmesi halinde

$$1.14 + 1.72 = 2.86 \text{ gr } \text{O}_2 / \text{gr } \text{N} \quad (2.43)$$

bulunmaktadır. Ancak nitrat azotundaki azalmaya karşılık nitrit azotunda gözlenen artış indirgeme zincirinde ikinci adımın herhangi bir nedenle yavaşladığı, bunun sonucu olan birikim nedeniyle 3 elektron eşdeğeri substratın yükseltgenmediği anlamına gelmektedir. Bu durumda anoksik ortamda elektron alıcısı tüketim hızının oksijen eşdeğeri

$$2.86 \Delta \text{N} = 2.86 \Delta \text{NO}_3^- - \text{N} - 1.72 \Delta \text{NO}_2^- - \text{N} \quad (2.44)$$

$$2.86 \Delta \text{N} = 2.86 (\Delta \text{NO}_3^- - \text{N} - 0.6 \Delta \text{NO}_2^- - \text{N}) \quad (2.45)$$

şeklinde düzeltilmelidir. Bu düzeltme yapılmadığı takdirde azot gazına indirgenemediği için biriken nitrite de elektron transferi yapılmış ve indirgenmiş olduğu düşünülmekte ve daha yüksek tüketim hızları bulunmaktadır. Bu ise kolay ayrışan substratın hesabında $1.72 \Delta \text{NO}_2^- - \text{N}$ kadar pozitif bir hata getirmektedir. Nitrit konsantrasyonlarının nitrat yanında ihmal edilebilecek mertebede olduğu düşünüldüğünden, çok az çalışmada bu düzeltme yapılmıştır (HENZE, 1986; SCHEER, 1994). Ancak biriken konsantrasyonlar ne kadar küçük olursa olsun yapılan düzeltmeler hız profillerinin görüntüsünü önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 2.3 bir NTH profili üzerinde nitrit düzeltmesinin yapıldığı ve yapılmadığı durumları göstermektedir.

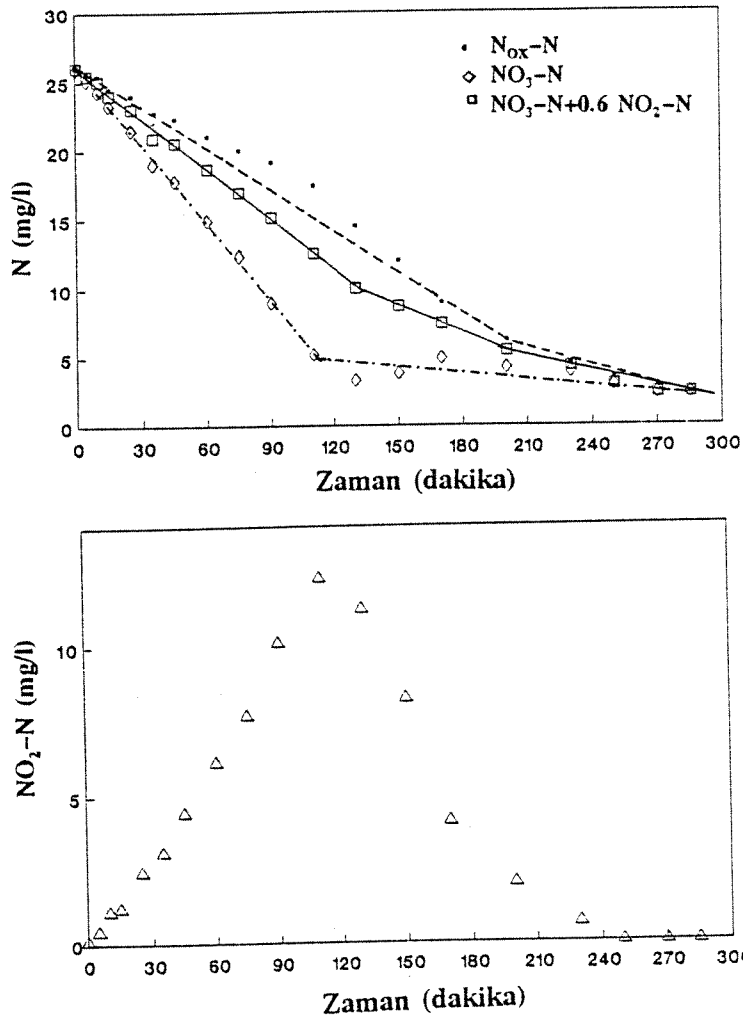
Aynı esaslar çerçevesinde OTH profili incelendiğinde kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalma süresi boyunca ilk fazın yatay olarak sabit bir seviyede kaldığı (OTH_1), kısıtlı hale gelmeye başladığında oksijen tüketim hızının zamanla azaldığı ve tamamen tükendiğinde ise hidroliz hızının göstergesi olan ikinci bir seviyeye (OTH_2) düştüğü görülmektedir. OTH_1 kolay ayrışan ve yavaş ayrışan substrat türleri üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketim hızı ile içsel solunumdan kaynaklanan tüketim hızının toplamını yansıtmaktadır. OTH_2 olarak tanımlanan hız ise artık kolay ayrışan substratın tükendiği fazı temsil etmektedir. Dolayısıyla sadece kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalmadan ileri gelen oksijen tüketimi bu iki seviye arasında Δt süresi boyunca gözlenmektedir. Başlangıçta atıksuda mevcut olan S_{SO} 'ın tamamının Δt süresi içinde kullanıldığı esasından hareketle toplam oksijen tüketimi, TO için

$$TO = (1 - f_X Y_H) \int_0^t \frac{dS_S}{dt} dt = (1 - f_X Y_H) \int_{S_{SO}}^0 dS_S \quad (2.46)$$

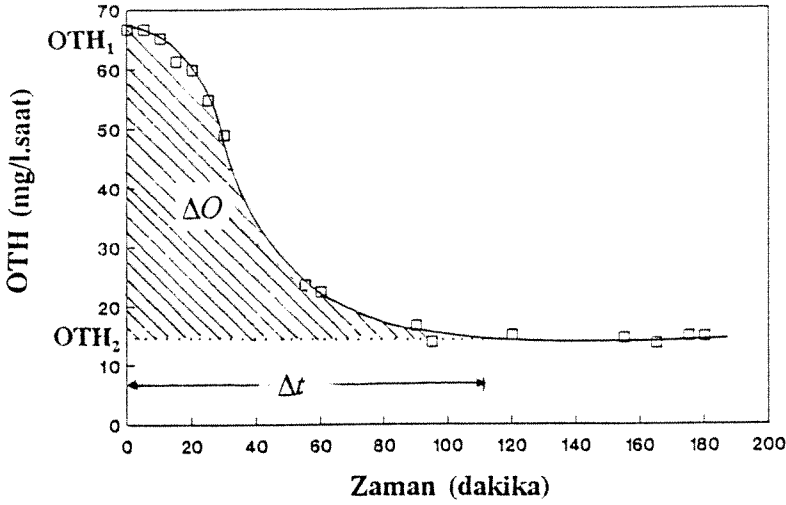
yazılabilmektedir. Bu ifade S_{SI} konsantrasyonunun iki seviye arasında kalan alan (ΔO) yardımıyla hesaplandığını göstermektedir. Bu durumda

$$S_{SI} = \frac{\Delta O}{I - Y_H} \quad (2.47)$$

olmaktadır. Gerekli hacim düzeltmesi yapılarak atıksuda mevcut olan konsantrasyon bulunabilmektedir (Şekil 2.4). Yeterince süre verildiğinde NTH profilinde olduğu gibi OTH profili de içsel solunum fazını karakterize eden bir üçüncü seviyeye düşmektedir.



Şekil 2.3 Nitrit düzeltmesinin yapıldığı ve yapılmadığı NTH profilleri



Şekil 2.4 OTH profili ile S_{S1} belirlenmesi

OTH ölçümü ile S_{S1} belirleme çalışmalarından bir diğeri KAPPELER VE GUJER (1992)'e aittir. Kesikli olarak yürütülen deney düzeninde atıksu/biyokütle oranı 2/1 seçilmiş ve 3-4 saat boyunca OTH 'daki azalma gözlenmektedir. Atıksuda mevcut olan kolay ayrışan substrat daha önce belirtilen temel esaslar dikkate alınarak

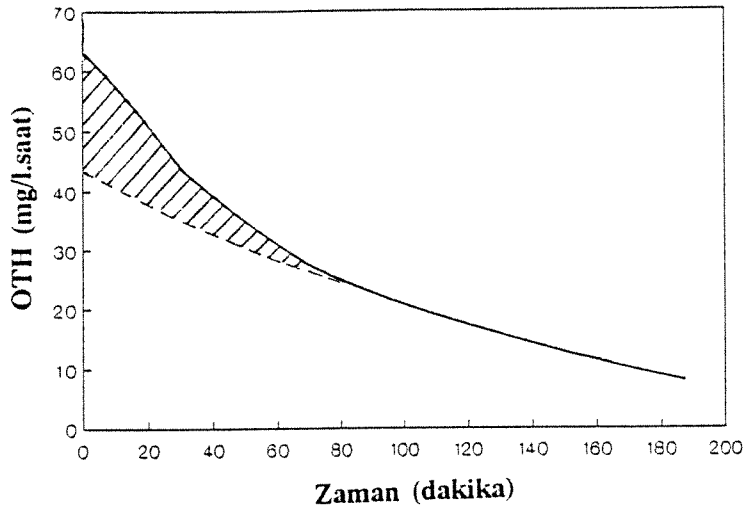
$$S_{S1} = \frac{I}{(1 - Y_H)} [\int r_{O_2,T} - \int r_{O_2,REF}]$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Burada

$r_{O_2,T}$; toplam oksijen tüketimi hızını

$r_{O_2,REF}$; hidroliz ve içsel solunuma bağlı oksijen tüketimi hızını, referans düzlemini

göstermektedir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi yöntemin duyarlılığı S_S 'in tükendiği noktanın belirlenmesine bağlıdır.



Şekil 2.5 OTH profili ile S_{S1} belirlenmesi (farklı F/M)

2.3.2 Anoksik Koşullar İçin Düzeltme Faktörleri

Birçok aktif çamur sisteminde karbon ve azot gideriminin birlikte hedeflendiği dikkate alınır, heterotrof mikroorganizmaların hem aerobik hem de anoksik ortamlardaki kinetik sabitlerinin belirlenmesi önem kazanmaktadır. Kinetik sabitler içinde birincil derecede önemli olan parametre maksimum spesifik çoğalma hızlarıdır. Ortamda oksijenin tükenmesi durumunda heterotrof organizmaların ne kadarının aerobik koşullardan anoksik koşullara adapte olabildiği ya da maksimum çoğalma hızlarının yeni koşullardan ne derecede etkilendiği özellikle tasarım açısından büyük önem taşımaktadır. Yürütülen deneysel çalışmalarda çoğalma hızlarındaki değişim ile adapte olabilen biyokütle fraksiyonu birbirinden ayıramamakta, ancak birbirlerinin çarpımları şeklinde belirlenebilmektedir. Bu amaçla kullanılan yaygın yöntemlerden biri respirometrik ölçümlerdir.

Çoğalma,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{Y} \frac{dS_s}{dt} \quad (2.48)$$

ile ifade edildiğine ve

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.49)$$

olduğuna göre, elektron alıcısı tüketim hızları (2.32) ve (2.33) denklemleri yardımıyla karşılaştırıldığında,

$$\frac{\frac{dS_{NO}}{dt}}{\frac{dS_O}{dt}} = 2.86 \left[\frac{\frac{(1-Y_{HD})}{2.86 Y_{HD}} \mu_{HD} X_{HD}}{\frac{(1-Y_H)}{Y_H} \mu_H X_H} + \frac{\frac{(1-f_E)}{2.86} b_{HD} X_{HD}}{(1-f_E) b_H X_H} \right] \quad (2.50)$$

elde edilmektedir. Bu ifade anoksik ve aerobik ortamlardaki stokiyometrik ve kinetik parametrelerdeki farklılığı ortaya koymaktadır. Her bir parametrenin sayısal değerlerinin ayrı ayrı belirlenmesi yerine en genel hali ile elektron alıcısı tüketim hızları arasındaki farklılıklar ortaya konmaktadır. Bu değerlendirme η faktörü tanımını getirmektedir.

$$\eta = 2.86 \frac{dS_{NO}/dt}{dS_O/dt} = 2.86 \frac{NTH}{OTH} \quad (2.51)$$

Kolay ayrışan substratın kullanıldığı maksimum çoğalma koşullarında η faktörü aerobik ve anoksik maksimum çoğalma hızları arasındaki oranı karakterize etmekte ve η_g ile gösterilmektedir.

$$\eta_g = 2.86 \frac{NTH_g}{OTH_g} \quad (2.52)$$

Benzer düşünce ile, hızlı ayrıışan substratın kısıtlı hale gelmesi ile ortama yavaş ayrıışan substratın hakim olmasından sonraki çoğalma koşullarında yapılan respirometrik değerdendirmeler hidroliz hızlarındaki değışimi;

$$\eta_h = 2.86 \frac{NTH_h}{OTH_h} \quad (2.53)$$

içsel solunum fazındaki değışim ise,

$$\eta_e = 2.86 \frac{NTH_e}{OTH_e} \quad (2.54)$$

ifadeleri ile verilmektedir.

2.3.3 Denitrifikasyon Hızları

Denitrifikasyon hızı çoğalmanın her bir fazında gözlenen spesifik nitrat tüketim hızıdır.. Çoğalmanın tek bir substrat üzerinde gerçekleştiği Aktif Çamur Modeli 1 (HENZE VE DİĞ., 1987)'e göre ilk periyotta gözlenen hız öncelikle kolay ayrıışan organik madde ve hidroliz ile oluşan substrat üzerindeki çoğalmaya karşı gelen ve maksimum çoğalma koşullarını yansıtan spesifik hızdır. Maksimum çoğalma koşullarında içsel solunumdan kaynaklanan tüketim hızı ihmal edilerek ve anoksik koşullardaki düzeltme faktörleri kullanılarak, maksimum çoğalma hızına karşı gelen denitrifikasyon hızı için,

$$k_1 = \frac{NTH_g}{X_H} = \frac{1-Y_H}{2.86 Y_H} \eta_g \hat{\mu}_H \quad (2.55)$$

elde edilmektedir. İkinci fazda gözlenen hız yavaş ayrıışan substratın hidrolizi ile oluşan S_s üzerindeki çoğalmadan ve içsel solunumdan kaynaklanmaktadır. Bu fazda hız kısıtlayıcı adım hidrolizdir. Dolayısı ile;

$$k_2 = \frac{NTH_h}{X_H} = \frac{1-Y_H}{2.86} \eta_h k_h \frac{X_S/X_H}{k_X + X_S/X_H} + \frac{1-f_E}{2.86} b_H \quad (2.56)$$

olmaktadır. Üçüncü periyot ise substratın tamamen tükendiği, ortamda biyokütleden başka elektron vericisinin olmadığı durumda spesifik nitrat tüketim hızını göstermektedir..

$$k_3 = \frac{NTH_e}{X_H} = \frac{(1-f_E)}{2.86} \eta_e b_H \quad (2.57)$$

2.3.4 İçsel Solunum Hızı

İçsel solunum hızının belirlenebilmesi için yürütülen respirometrik ölçümlerin esası yüksek biyokütle konsantrasyonları içeren ve kesikli olarak işletilen reaktörlerde içsel solunum fazında uzun süre yapılan oksijen tüketim hızı (OTH) ölçümlerine dayanmaktadır. Bu ölçümlere başlangıçtaki OTH'nın 1/10'u elde edilinceye kadar devam edilir.

İçsel solunum fazında oksijen tüketim hızı

$$\frac{dS_O}{dt} = -(1 - f_E) b_H X_H \quad (2.58)$$

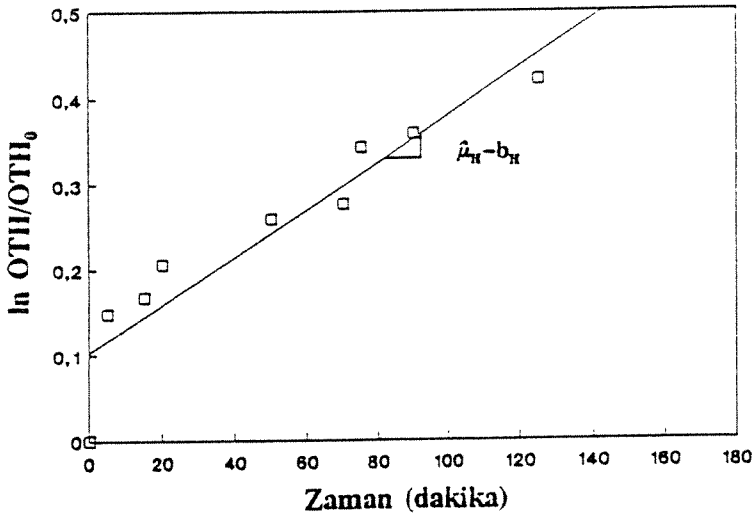
olduğuna göre ve biyokütlenin bu fazdaki bozunması

$$X_H = X_{H0} e^{-b_H t} \quad (2.59)$$

denklemleri ile verildiğine göre,

$$\ln OTH = \ln[-(1 - f_E) b_H X_{H0}] - b_H t \quad (2.60)$$

şeklinde oluşturulan denklem uyarınca, zamana karşı çizilen $\ln OTH$ değerleri grafiği ile başlangıçtaki biyokütle konsantrasyonundan bağımsız olarak içsel solunum katsayısı b_H bulunmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. OTH Ölçümleri İle b_H 'in Belirlenmesi

2.4 DENİTRİFİKASYON İÇİN KARBON KAYNAKLARI

Biyolojik sistemlerde organik karbonun büyük bir bölümü nitrifikasyonun da gerçekleştiği aerobik proseste tüketilir. Bu yüzden tercihen azot içermeyen bir elektron vericisi kullanılarak nitrifikasyon prosesinde ortaya çıkan nitratin denitrifikasyonu gereklidir.

Uygun bir karbon kaynağında aranan özellikler, yüksek konsantrasyonda çözünebilir organik karbon içermesi, günden güne değişmeyen bir kompozisyona sahip olması, düzenli ve yeterli miktarda temin edilebilir olması, arıtma tesislerine taşınmasının ekonomik olması, toksik ve tehlikeli olmaması, az çamur üretmesi ve mikroorganizmanın adaptasyonunu gerektirmeden tam denitrifikasyonu sağlayarak çevresel olarak hayati tehlike taşıyan nitrit ve diğer azot oksitlerin oluşumunu önlemesidir.

Bu çerçevede 4 çeşit karbon kaynağı mevcuttur.

- 1- Atıksudaki organik karbon (iç karbon kaynağı)
- 2- İçsel solunum sonucu üretilen karbon kaynağı
- 3- Dışarıdan ilave edilen karbon
- 4- Hidroliz kaynaklı karbon (proseste üretilen karbon kaynağı)

Aşağıdaki bölümlerde belirtilen her bir karbon kaynağı avantajları ve dezavantajları ve denitrifikasyon kinetiği yönünden incelenecektir.

2.4.1 Atıksudaki Organik Karbon

Atıksuyun kendisinin (iç karbon kaynağı) karbon kaynağı olarak kullanılması genel olarak en tercih edilen seçenektir. Ancak bu durumda dikkat edilmesi gereken iki ana nokta vardır. Öncelikle, tam denitrifikasyon için nitrifikasyon sırasında oluşan nitratin tüketilmesine yetecek kadar karbon içermelidir ve bunun için gerekli karbon azot oranının (C/N) sağlanması gerekir. Tek çamurlu nitrifikasyon-denitrifikasyon sistemlerinde KOİ'nin bir kısmı oksijen tarafından oksitleneceğinden pratikte ihtiyaç duyulan C/N oranı teorik ihtiyaca göre daha yüksektir. Henze (1991) C/N oranı için tipik değerleri 5-10 g KOİ/g N olarak belirlenmiştir. İkinci önemli nokta ise düşük nitrifikasyon hızlarında tam denitrifikasyonun sağlanamayacağıdır. Denitrifikasyon hızı sıcaklığın yanı sıra karbon kaynağının yapısına da bağlıdır. Yüksek hızların kolay ayrışabilir formdaki organik karbon ile sağlanması mümkündür. Denitrifikasyon reaksiyonu için gerekli karbon iç kaynaklardan sağlandığında, genel azot giderim verimi ham atıksuyun içerdiği amonyak ve organik azot miktarları ile sınırlı olacaktır.

Atıksuya bağlı olarak elde edilen denitrifikasyon hızları farklılıklar göstermektedir. HENZE (1986) değişik atıksu arıtma tesisleri için hızların 1.5-16.7 mg NO₃-N/g UAKM saat arasında olduğunu belirtmektedir. Denitrifikasyon hızları atıksuyun cinsine bağlı olarak büyük farklılıklar gösterdiğinden tasarım parametrelerini belirlemek amacı ile laboratuvar ya da pilot ölçekli çalışmaların yürütülmesi gerekmektedir. HENZE (1989) evsel atıksu ile elde edilen hızların metanol ya da asetik asit ile elde edilen hızların üçte biri mertebesinde olduğunu belirtmektedir. Bu durum esas olarak karbon kaynağı olarak atıksu kullanılan bir

denitrifikasyon reaktörünün, aynı giderim verimi için kolay ayrışan karbon ile işletilen bir reaktörün üç katı hacimde olması gereğini ortaya koymaktadır.

2.4.2 İçsel Solunum Sonucu Üretilen Karbon Kaynağı

Denitrifikasyon sürecinde biyokütlenin içsel solunumundan kaynaklanan karbon kaynağı kullanıldığında içsel solunum hızı “hız kısıtlayıcı adım” olmaktadır.

Wuhrmann prosesinde karbon kaynağı olarak içsel solunum ürünlerinin kullanılması ile elde edilen denitrifikasyon hızları Tablo 2.5’de özetlenmiştir.

İçsel solunum ürünlerinin denitrifikasyonda kullanılması, ekonomik olmasına ve çamur miktarının azalmasına katkıda bulunmasına rağmen düşük denitrifikasyon hızları sağladığından, daha büyük reaktör hacimleri gerektirmektedir. DE RENZO (1978) içsel solunum ürünlerinin kullanıldığı sistemlerde hızların metanol kullanılanların çok altına düştüğünü, 20°C’de metanol ve içsel solunum ürünleri için verilen giderim verimlerinin sırasıyla 0.25 g NO₃-N/g UAKM.gün ve 0.04 g NO₃-N/g UAKM.gün olduğunu belirlemiştir. Bu nedenle karbon kaynağı olarak içsel solunum ürünlerini kullanan bir denitrifikasyon reaktörünün, metanol ilavesi ile işletilen bir reaktöre oranla 6 kat daha büyük bir hacime sahip olması gerekmektedir.

Tablo 2.5 İçsel Solunum Fazına Ait Denitrifikasyon Hızları (DE RENZO, 1978)

Yerleşim	Sıcaklık (°C)	Pik Denitrifikasyon Hızı (kg NO ₃ -N/kg UAKM.gün)
İsviçre ^a	13.6	0.0168
	17.1	0.041
Almanya ^a	16	0.022
	16	0.026
Almanya ^a	12-16	0.038
Almanya ^b	20	0.048
Seattle ^a	20	0.026
New York ^c		

^a Pilot-ölçekli

^b Laboratuvar-ölçekli

^c Tesis-ölçekli

2.4.3 Dışarıdan İlave Edilen Karbon Kaynağı

C/N oranı düşük atıksular söz konusu olduğunda, belirli bir denitrifikasyon verimi için dışarıdan karbon kaynağı ilavesi gerekli olmaktadır. Bu durum genellikle patlayıcı ya da gübre endüstrilerinde olduğu gibi yüksek nitrat konsantrasyonu içeren endüstriyel atıksular ve düşük nitrat konsantrasyonuna sahip olduğu halde çok düşük organik karbon içeren atıksular için geçerlidir. İkinci durum su arıtma tesislerinde ve ayrık çamur sisteminin nitrifikasyon çıkışı için söz konusu olmaktadır. Ayrıca dışarıdan karbon kaynağı ilavesi düşük denitrifikasyon verimine sahip sonda denitrifikasyon prosesleri için de zorunludur.

Denitrifikasyon prosesine dışarıdan karbon kaynağı ilavesi aynı zamanda, düşük sıcaklık, pik azot yükleri gibi durumlarda denitrifikasyon hızını arttıracak ilave bir destek olarak da kullanılmaktadır. Bu durum belirli atıksu yükleri için tasarlanan arıtma tesisi boyutlarının da minimizasyonuna olanak sağlamaktadır.

Ancak, azot gideren sistemlerde, dışarıdan karbon kaynağı ilavesi proses ekonomisi açısından pek tercih edilen bir yöntem değildir. Dışarıdan karbon ilavesi arıtma tesislerinde çamur üretimini % 10-20 oranında arttırmaktadır. Bu yüzden karbon kaynağının maliyetinin yanısıra fazla çamurun getireceği ilave yüklerle birlikte arıtma tesisinin toplam maliyeti önemli oranda artmaktadır.

Dışarıdan ilave edilebilecek organik karbon kaynakları çok geniştir. Bunlar arasında en sık kullanılan metanolün yanısıra etanol, karbonhidratlar, organik asitler, n-alkanlar, benzoat ve diğer benzen türevleri, küspe ve şekerler ile azot içermeyen endüstriyel atıksular sayılabilir (WINKLER, 1984).

Tablo 2.6 tam denitrifikasyon sağlamak için literatürde verilen optimum C/N oranlarını özetlemektedir. Tablo 2.7’de dışarıdan ilave edilen karbon kaynakları ile ulaşılan maksimum denitrifikasyon hızları verilmiştir. Görüldüğü üzere bu denitrifikasyon hızları içsel karbon kaynaklarının ya da içsel solunum ürünlerinin kullanıldığı proseslerle elde edilen hızlardan çok yüksektir.

MC CARTY VE DİĞ. (1966) ticari olarak sağlanabilen beş organik madde, metanol, asetik asit, etanol, aseton ve şeker ile yürüttükleri çalışmalarda ucuz ve etkili olduğu için eşit koşullar altında metanolün en uygun karbon kaynağı olduğunu saptamışlardır. PASKINS VE DİĞ. (1978) metanol, glukoz ve pepton kullanıldığında elde edilen maksimum nitrat giderim hızlarını sırasıyla 2.3, 2.9 ve 9.3 mg N/g çamur saat olarak belirlemişlerdir.

Bunun tersine GERBER VE DİĞ. (1987) asetat, propionat, butirat ve laktat gibi maddelerin glukoz, metanol ve sitrat gibi organiklerden daha yüksek denitrifikasyon hızları verdiğini tespit etmişlerdir. CARLEY VE MAVINIC (1991) yüksek amonyak konsantrasyonuna sahip sızıntı suyu için tam denitrifikasyonda en iyi verimin asetat ile elde edildiğini, metanol ve glukozun bunu izlediğini saptamışlardır. Bunun sebebi olarak, sodyum asetatın metabolik çevrime doğrudan girmesi, metanolün ise TCA çevrimine girmeden önce 3 ya da 4 karbonlu ürünleri oluşturabilmek için yoğunlaşma işleminden geçmesi verilebilir. TAW VE DİĞ. (1992) toplam inorganik azot gideriminde en etkili karbon kaynağının sodyum asetat olduğunu bunu metanol ve glukozun izlediğini belirtmişlerdir.

LEE VE WELANDER (1996) karbonhidrat ürünleri ile çamur miktarının yüksek, denitrifikasyon veriminin düşük olduğunu ve bu organik maddeler kullanıldığında yalnızca denitrifikasyon bakterilerinin değil, fermentasyon ve nitrifikasyon bakterilerinin de harekete geçtiğini bildirmişlerdir. Bu karbon kaynaklarının hidrolizi oldukça yavaş olduğundan, asetat ve metanolün daha avantajlı karbon kaynakları olduğu görülmektedir. Öte yandan metanol ile denitrifikasyon yapan mikroorganizma sistemleri asetat kullanan sistemlerden daha düşük çoğalma hızına sahip özel bir mikroflora üretmekte olduğu tespit edilmiş ve bu yüzden Lee ve WELANDER (1996) asetat ile metanole oranla daha yüksek denitrifikasyon hızı ve daha hızlı bir tepki beklenmesi gerektiği sonucuna varmışlardır.

Tablo 2.6 Dışarıdan İlave Edilen Çeşitli Karbon Kaynakları İçin C/N Oranları

Karbon formu	Oran (g C/ g NO ₃ -N)	Referans
Etanol (sürekli)	3.85	CHRISTENSSON VE DİĞ. (1994)
Metanol (sürekli)	4.45	
Etanol (saf kültür)	6.1	
Metanol (saf kültür)	4.1	
Metanol	2.5 (KOI)	SKRİNDE VE BHAGAT (1982) AKUNNA VE DİĞ. (1993)
Glukoz	5.6 (KOI)	
Gliserol	5.6 (KOI)	
Asetik asit	3.7 (KOI)	
Laktik asit	4.1 (KOI)	NARKIS VE DİĞ., (1979)
Metanol	2.3 (g BOI/g NO _x -N)	
Sodyum asetat	2.3 (g BOI/g NO _x -N)	
Metanol	2.4	
Metanol	2.6	CLAUS VE KUTZNER (1985)
Metanol	4.9	NYBERG VE DİĞ. (1992)

Tablo 2.7 Çeşitli Karbon Kaynakları İçin Denitrifikasyon Hızları

Substrat	Denitrifikasyon Hızı (gr NO ₃ -N/ kg UAKM.saat)	Referans
Asetik asit		HENZE (1991) ^a
İçecek atıksuyu	7-20	
Hidrolize nişasta		
Etanol		AKUNNA VE DİĞ. (1993) ^b
Peyniraltı suyu	1-5	
Küspe		
Metan	0.2-0.5	BECCARI VE DİĞ. (1983) ^{c,g}
Glukoz	2.7	
Gliserol	7.4	
Asetik asit	27.8	MONTEITH VE DİĞ. (1980) ^d
Laktik asit	27.8	
Metanol	13	
Fuzel yağı	14	BONOMO VE DİĞ. (1981) ^e
Metanol	4	
Metanol	8	
	3-21 ^e	KLAPWIJK VE DİĞ. (1981) ^{f,g}
Fuzel yağı	16.7	

^a Arıtma tesisleri, 20°C

^b Kesikli laboratuvar deneyleri

^c Kesikli laboratuvar deneyleri, 25°C, pH=7.5

^d Kesikli laboratuvar deneyleri, 20°C

^e Sabit yataklı reaktör sistemleri

^f Yukarı akışlı çamur yataklı

^g Winkler (1984)

Son dönemdeki çalışmalar glukozun, yetersiz denitrifikasyon performansı ile daha az güvenilir bir karbon kaynağı olduğunu göstermiştir. MANOKORON VE DİĞ. (1989) ve CARLER VE MASINIC (1991) glukoz kullanıldığında, %10 ve %100 arasında değişen nitrat giderim verimleri belirlemişlerdir. Anoksik ortamda glukoz gerçek denitrifikasyon bakterileri yerine fakültatif anaerobların çoğalmasını sağlayarak yetersiz denitrifikasyona sebep olabilmektedir (TAW VE DİĞ. 1992).

MONTEITH VE DİĞ. (1980) distilleme ve kağıt üretimi gibi endüstrileri içeren 30 değişik atığı karbon kaynağı olarak inceleyerek bunlar arasında 27 tanesinin metanolden daha yüksek denitrifikasyon hızı verdiğini saptamışlardır ve en yüksek hızı füzal yağı (yüksek karbonlu alkol karışımı) ile elde etmişlerdir. Füzal yağı yukarı akışlı çamur battaniyesi reaktöründeki uygulamalarda da başarılı denitrifikasyon sonuçları vermiştir (KLAPWICK VE DİĞ., 1981). Buğday, sülfür atıkları ve silage türevleri gibi endüstriyel atıklar da akışkan yataklı kolonda etkili denitrifikasyon sağlamışlardır (SKRINDE VE BHAGAT, 1992; WINKLER, 1984).

2.4.4 Hidroliz Kaynaklı Karbon Kaynağı

Uçucu yağ asitleri (UYA), ön çökeltme çamurunun hidrolizi sonucu oluşur, arıtma tesisi bünyesinde üretilebilir ve bunların kısa zincirli karbon içermeyen endüstriyel atıksularla birlikte kullanılmaları oldukça yararlıdır. UYA formik, asetik, propiyonik, n-bütirik, iso bütirik, n-valerik, iso valerik ve kaproik asitlerden oluşur. Asit bakterileri ve denitrifikasyon bakterileri için ideal substratlar olduklarından biyolojik besi maddesi giderimi (BBMG) uygulamalarında yüksek fosfor giderimi ve denitrifikasyon hızları elde etmek için kullanılmaktadırlar.

Ön çökeltme çamurunun karbon içeriği yaklaşık olarak ham atıksuyun 90 katı olup, organik karbon/azot oranı da yüksektir (yaklaşık 16) (ABUFAYED VE SCHROEDER, 1986). PITMAN VE DİĞ. (1983) biyolojik aşırı fosfor giderimi prosesinin (BAFG) yüksek hızda çalışan bir çürütücüden alınan asit fazı süpernetant ile beslenmesini önermişlerdir. NICHOLLS VE DİĞ.(1985) yüksek orandaki anaerobik fermentasyon ürünlerinin BBMG sistemlerine ilavesinin azot ve fosfor gideriminde verimli olduğunu belirtmişlerdir. OSBORN VE DİĞ. (1986) BAFG prosesindeki atıksu kompozisyonunun nutrient gideriminin iyi olması açısından önemli olduğu sonucuna varmış, pek çok atıksuda bu tür substratların yeterli konsantrasyonda bulunmadığını ve başka kaynaklardan eklenmesi gerektiğini vurgulamışlardır (PITMAN VE DİĞ. 1992).

Genel olarak, ön çökeltme tankları azot/organik madde ve/veya fosfor/organik madde oranlarını artırdığından, BBMG açısından yararlı olarak nitelendirilmemekle birlikte bu yapıların biyolojik arıtmanın yükünü hafiflettiği bilinmektedir. Ancak modern BBMG sistemlerindeki uygulama, ön çökeltme tanklarında çökelen çamurun yoğunlaştırarak asit fermentasyonu sonucunda oluşturulan uçucu yağ asitleri ile proses performansının artırılmasıdır.

Ön çökeltme çamurunun hidrolizi son yıllarda önem kazanan bir konudur ve proses biyolojik besi maddesi giderimini en azından %10-15 arttırmayı mümkün kılmaktadır. Çabuk ayrışan organiklerin üretimi ve depolanması ile prosesin stabilitesi ve esnekliği artmakta ve bu organiklerin gerektiğinde dozlanması sağlanabilmektedir. Arıtma tesisinde fermentasyon prosesinin en verimli şekilde çalıştırılması reaktör hacmi azaltarak arıtma kapasitesinde artış

sağlamaktadır. Ayrıca karbon kaynağı olarak metanol gibi bir kimyasal madde ilavesi ile karşılaştırıldığında ekonomik olarak daha avantajlıdır.

BBMG prosesine çamur fermentasyonu ile elde edilen UYA eklenmesinin en önemli dezavantajı sistemdeki azot, fosfor ve askıda katı madde yüklerinin artmasıdır.

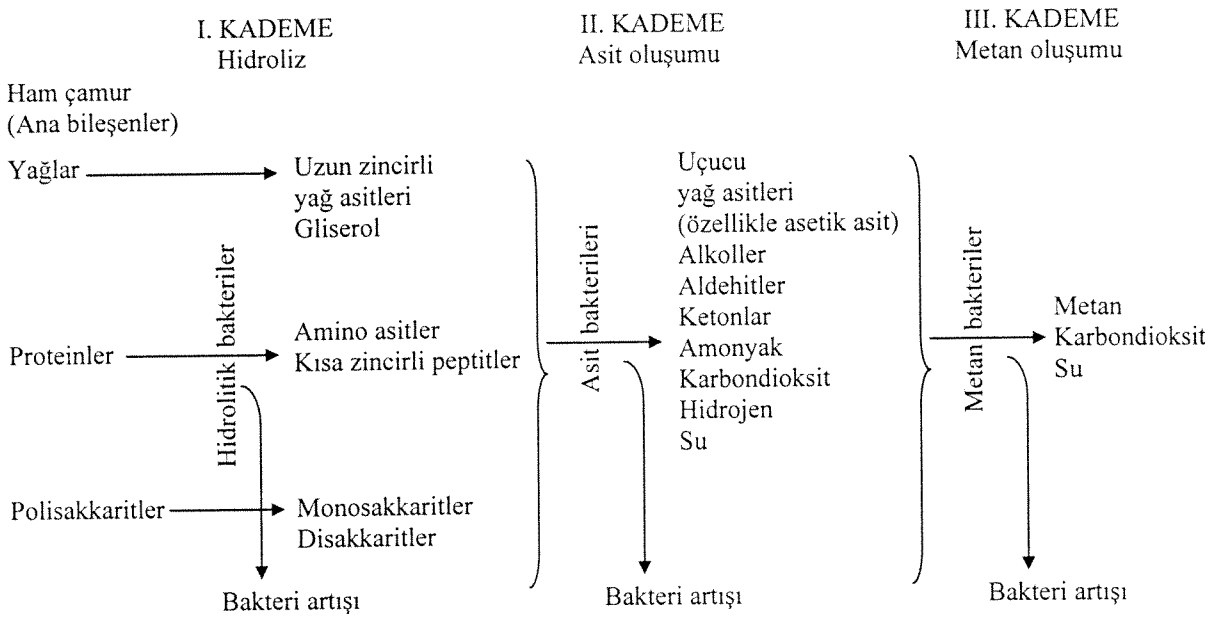
Ön çökeltme havuzu çamurlarından uçucu yağ asitlerinin elde edilmesinde birincil öneme sahip proses, anaerobik çürütmedir. Ancak bu proste organik maddenin metana dönüşmeden sadece hidroliz kademesini tamamlaması ile uçucu asitlerin verimli olarak eldesi mümkün olmaktadır. Bu ise anaerobik proste asit fazının optimizasyonu ile sağlanabilir. Bu noktada anaerobik çürütmenin temel esasları ile asit üretiminin optimizasyonu üzerinde durulacaktır.

Ön Çökeltme Çamurunun Anaerobik Çürütülmesi

Çamur çürütme prosesi Şekil 2.7'de görüldüğü gibi

- hidroliz,
- asit oluşumu (metanojen olmayan faz),
- metan oluşumu (metanojen faz).

olarak adlandırılan üç kademe incelenebilir.



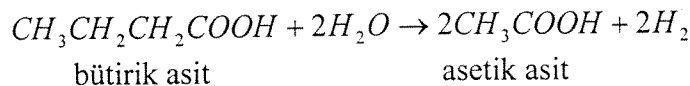
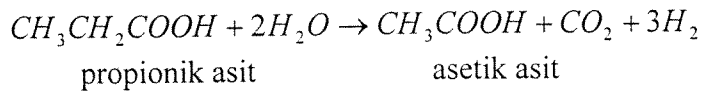
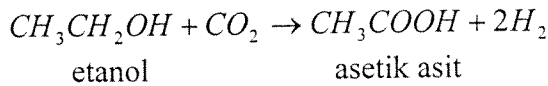
Şekil 2.7 Çamur Çürütme Kademeleri (GRAY, 1989)

Şekilde görüldüğü gibi partiküler organik maddeler hidroliz yapabilen bakteriler tarafından çözünmüş organik maddelere dönüştürülür. Asit bakterileri çözünmüş organiklerden uçucu asitleri üretirler ve son olarak metanojen bakteriler uçucu asitleri kullanarak gazları oluştururlar.

Genelde, bakteriler partiküler halde bulunan organik maddeyi kullanamazlar ve ilk olarak partiküler formları çözünen polimer ya da monomerlerine parçalarlar. Bu yüzden anaerobik giderimin ilk evresinde, çamur içindeki ana besinler basit bileşiklere hidroliz edilir; proteinler

amino asitlere, yağlar gliserol ve uzun bağlı yağ asitlerine ve polisakkaritler mono veya disakkaritlere dönüştürülür.

Hidrolizden sorumlu olan fakültatif ve anaerobik bakterilerin heterojen grubu asit oluşumunu da gerçekleştirir. İkinci etapta, yeni hücre oluşumu ve parçalanmış substratın organik asit ve alkollere dönüştürülmesi söz konusudur. Bu süreçte fermentasyon ve β -oksidasyonunu da içeren çeşitli biyokimyasal mekanizmalar kullanılmaktadır. Fermentasyon organik bileşiklerin hem elektron alıcısı hem de vericisi olarak kullanıldığı ve anaerobik enerji dönüşümünün gerçekleştiği mikrobiyal bir proses olarak tanımlanmaktadır. Asit fermentasyonu ürünlerinin büyük organik bileşikler olması sebebiyle, bu süreçte BOI_5 veya KOI giderimi bazındaki substrat stabilizasyon verimi çok düşüktür. Başlıca asit yapıcı organizmalar, *Basilliler*, *Micrococcus*'lar ve *Pseudomonas*'lardır. Mono ve disakkaritler, uzun zincirli yağ asitleri, gliserol, amino asitler ve kısa zincirli peptitler büyüme için gerekli ana karbon kaynağını yağ asitleri, karbondioksit ve amonyak son ürününü sağlarlar. Bu süreçte alkoller, aldehytler ve ketonlar da az miktarda üretilir. Asit fermentasyonunda dış kaynaklı elektron alıcı bulunmadığından $NADH$ 'den NAD oluşturmak koşuluyla privat çeşitli reaksiyonlarda yer alabilmektedir. Asetik, propiyonik, bütirik ve laktik asitler ikinci etapta son ürün olarak en çok üretilen ürünlerdir ve TOERİEN (1970) bu asitlerin sırasıyla %87, 67, 10 ve 70 oranında üretildiğini tespit etmiştir. Propiyonik asitin ve uzun zincirli yağ asitlerinin zorunlu hidrojen üreten asetojen bakteriler isimli bir ana grup tarafından asetik aside ve bazen diğer kısa zincirli asitlere dönüştürüldüğü gözlenmiştir (MC INERNEY VE DİĞ. 1980; GRAY 1989). Etanol, propiyonik asit ve bütirik asit aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca asetojen bakteriler (asetat ve hidrojen üreten bakteriler) tarafından asetik aside dönüştürülürler (BITTON, 1994).



Anaerobik çürümede üçüncü ve sonuncu etapta, anaerobik bakterilerin çeşitli türlerince esas olarak metan ve karbondioksit ağırlıklı olmak üzere asit fermentasyonunun son gaz ürünleri üretilmektedir. Metan fazı bu çalışmanın kapsamı dışında olduğundan bu evre burada tartışılmayacaktır.

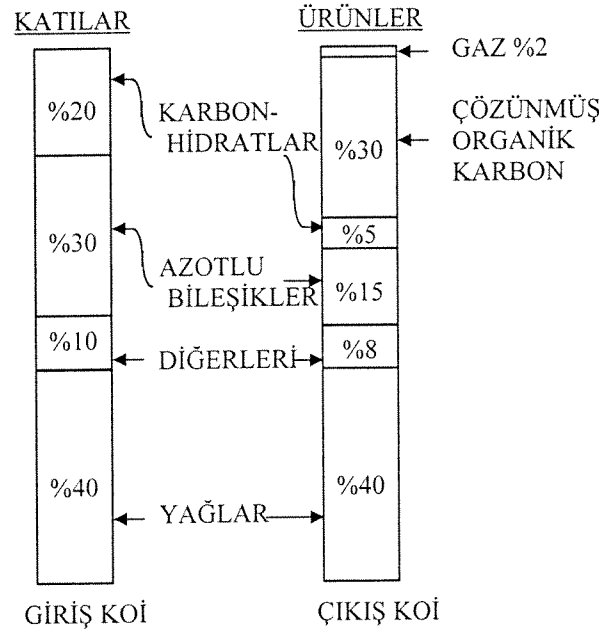
Asit Üretiminin Optimizasyonu

Asit ve metan yapıcıların metabolik karakteristiklerindeki önemli farklar dikkate alınarak, substrat hidrolizi veya yavaş çoğalan metanojen bakteriler üzerinde iki etaplı proses optimizasyonu mümkündür. Asit fazı çürütmesini optimize etmek için, ön çökeltme tanklarının, yüksek hızdaki çürütücüleri ayırmak veya ön çökeltme çamurunun fermentasyonu için aktif çamur çürütücülerinin kullanılması düşünülebilir (OSBORN VE DİĞ., 1986)

Askıda organik maddeler atıksulardan ön çökelme tankları ile giderildiğinde, çöken kısım tankın alt çamur tabakalarında çabuk bir şekilde anaerobik fermentasyona maruz kalmaktadır. Ön çökelme tanklarının büyük miktarlarda çamuru depolamak için yetersiz olduğu ve havuzda yoğunlaştırıcının bulunmadığı sistemlerde, çökelme tanklarında veya yoğunlaştırıcılarda fermentasyon uygulamak mümkün olmayabilir. Fermentasyon için ayrı bir anaerobik çürütücü kullanılması, karıştırma sıcaklığı, bekletme süresi gibi işletme şartlarının düzenlenmesinde avantaj sağlamaktadır. Fermentasyon ürünlerinin diğer kaynakları, aktif çamurun kendisi ya da diğer askıda katılar olabilir. Bazı araştırmacılar (BARNARD, 1974; NICHOLLS, 1975 ; VENTER VE DİĞ., 1978) aktif çamurun fermentasyona katılmasıyla önemli bir avantaj sağlanabileceğini belirtmişlerdir (OSBORN VE DİĞ., 1986).

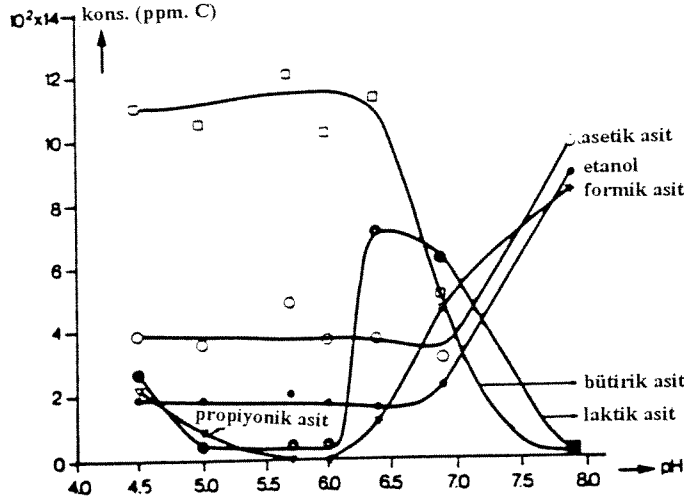
Fermentasyon ürünleri elde edildiğinde, bunlar mikroorganizmalar tarafından kullanılmaya hazır hale getirilmelidir. Bunu sağlamak üzere literatürde yer alan, fermente olmuş bütün ön çökelme çamurunun sisteme ilavesi, fermente olmuş çamurun ön çökelme tanklarının girişine ilavesi ve çamurun geri devri olarak üç metod vardır.

Asit faz üzerine yürütülen pek çok çalışmadan konuya ait çeşitli bilgiler elde edilmiştir. ESATMAN VE FERGUSON (1981) tam karışimli ve kesikli reaktör sistemlerinde 35°C'deki asidojen faz üzerine geniş bir araştırma yaparak asit fazdaki çözünür organik karbon üretiminin girişteki katı madde konsantrasyonlarından değil pH'dan belirli şekilde etkilendiğini göstermişlerdir. Bu çalışmalarda pH kontrol edilmese de 5.1'in altına düşmemiştir çünkü amino asit fermentasyonundan serbest kalan amonyak tampon görevi görmektedir. pH'ın 5.1 ve 6.8 arasında tutulduğu kesikli testlerde, kısa zincirli yağ asitlerinin ve çözünmüş KOİ üretiminin yüksek pH değerinde daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.8 evsel çamurların giriş ve çıkış asit faz kompozisyonunu göstermektedir.



Şekil 2.8 Evsel Ön Çökelme Çamuruna Ait Giriş ve Çıkış Bileşenleri (EASTMAN VE FERGUSON, 1981)

ZOETEMEYER VE DİĞ. (1979) pH değerlerinin asidojen faz üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bir asit reaktörü işletilerek, asit fermentasyonunun ana ürünleri, bütirik, propiyonik, asetik, formik ve laktik asit ile etanol olarak belirlenmiştir. %90 maksimum büyüme hızında ve pH 6'ya kadar ürün dağılımının sabit olduğu, bu değerden sonra bütirik asitten laktik aside ve bunu takiben asetik asit, formik asit ve etanole dönüşüm olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.9). Karbonhidratların asidojenesisinin sabit bir sistemde ancak pH 6-8 aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.9 pH Değerlerine Göre Ürün Dağılımı (ZOETEMEYER VE DİĞ., 1979)

RODRIGUEZ VE DİĞ. (1998) anaerobik şartlarda fermente edilmiş atıksu ile beslenen AKR reaktörlerinin performansını incelemişlerdir. Bu amaçla biri fermentasyon diğeri de aktif çamur ardışık kesikli reaktör sistemi olmak üzere iki adet AKR reaktörü kullanmışlardır. Nötralizasyon yapılmadan uçucu yağ asidi konsantrasyonları 223+24 mg/l'ye kadar çıkmış, uçucu yağ asitlerinin %63'ü asetik asitten ve %12'si propiyonik asitten meydana gelmiştir. İnorganik azot giderimi 0.13, 0.25 ve 0.35 kg KOİ/kg TAKM gün olarak gerçekleşmiş organik yükleme hızları sırasıyla %88, 66 ve 81 olarak gözlenmiştir. Çamurun çökmesi 80 ml/g SVI değerine kadar iyileştirilmiştir.

ENGELER VE DİĞ. (1998) fermente olmuş çamurun (ön çökme çamuru karışımı ve atılan fazla çamur) azot ve fosfor gideriminde kullanılmasını incelemişlerdir. 20°C'deki fermentasyonun ilk 5 günün sonunda toplam KOİ'nin %17'si çözünmüş karbon olarak üretilmiş, bu 5 gün daha uzatıldığında ilave %5 artış gözlenmiştir. Bunun sonucunda uzun fermentasyon sürelerinin verimli olmadığı belirlenmiştir. Denitrifikasyon deneyleri için iki strateji düşünülmüştür. İlk olarak, fermentasyon ürünlerinin doğrudan karşılaştırılması için 6 kısa zincirli yağ asiti karıştırılmış (karışım ekimolardır) ve aktif çamura ilave edilmiştir. Bunun için iki grup belirlenmiştir; düz kısa zincirli yağ asitleri (asetat, propiyonat, n-bütirat, n-valeat) ve dallanmış formlar (izo-bütirat, metil-bütirat). KOİ bazında substrat giderim hızının dallanmış yağ asitlerinde daha yavaş olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak gerçek fermentasyon ürünlerini denemek amacıyla, fermentasyon süzuntüsü kullanılmıştır. Çözünmüş fermentasyon ürünleri üzerinde gerçekleşen denitrifikasyon hızının 6 g NO₃-N/kg KOİ_{top} saat olduğu ve bu hızın asetat (3.8 g NO₃-N/kg KOİ_{top} saat) ve propiyonat (1.7 g NO₃-

N/kg KOİ_{top} saat) ile elde edilen hızlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Deney sonunda belirlenen çözünmüş KOİ'nin %8'inin muhtemelen uzun zincirli yağ asitleri olduğu ve bunların parçalanarak ya da adsorpsiyon ile giderildiği düşünülmektedir. Tüm respirasyon süresi boyunca belirlenen ortalama KOİ dönüşüm oranı 0.57 olmuştur. Asetat kullanılan benzer deneylerde bu oran 0.63 olarak bulunmuştur. Biyolojik fosfor giderimi prosesinde 6 uçucu asit içinde en önemlileri asetat ve propiyonat olarak belirlenmiştir.

2.5 BAKTERİYEL DEPOLAMA MEKANİZMASI

Son dönemdeki çalışmalar, transient (kararlı dengede olmayan) koşullar altında mikroorganizmaların fermentasyon ürünlerini polihidroksi alkanoatlar (PHA) halinde özellikle polihidroksi bütirat (PHB) olarak, lipitler, glikojen ya da polifosfatlar gibi inorganik depolama ürünleri depoladıklarını göstermektedir. Substrat akümüasyonu substratta yapısal bir değişiklik olmadan da gerçekleşebilmektedir. Transient (dengelenmemiş) koşullar ancak hücre dışı substratın kısa süreler için mevcut olduğu hallerde oluşur. Bu koşullar altında, biyokütlenin yapısına, substratın yapısına ve konsantrasyonuna ve sistemin önceki işletim koşullarına bağlı olarak iki çeşit fizyolojik adaptasyon mümkündür. Biyokütle çoğalma hızını arttırarak (çoğalma tepkisi) ya da mevcut substratı hızlı bir şekilde depolayarak (depolama tepkisi) bu yeni koşullara adapte olur. Mikroorganizmaların transient koşullar altında substratı depolayabilmesi ve bunu daha sonra çoğalma için kullanabilmesi büyük bir avantaj olarak görülmektedir (MAJONE VE DİĞ.,1998).

Depolama polimerlerinin büyük rol oynadığı aktif çamur prosesleri dört kategoride sıralanabilir (LOOSDRECHT VE DİĞ., 1997); biyolojik fosfor giderimi, çamur kabarması kontrolü, A/B prosesleri ve KOİ dönüşümü. Bu proseslere ilave olarak ardışık kesikli reaktör sistemleri gibi biyokütlenin minimum ve maksimum substrat konsantrasyonlarına maruz kalması, anaerobik, anoksik ve aerobik koşulların sıralandığı besi maddesi gideren sistemlerde olduğu gibi kinetik strese metabolik stresin de eklenmesi ya da piston akımlı reaktörler gibi havalandırma yapılarında biyokütle üzerinde etkili bir konsantrasyon gradyanının bulunması da transient koşullar yaratmaktadır.

Anoksik koşullar altındaki depolama konusunda çok az bilgi mevcuttur. Azot giderimi prosesinde de dışarıdan kolay ayrılan substrat eklendiğinde aynı durum oluşmaktadır. Yağ asitleri ya da diğer KOİ kaynakları depolanarak denitrifikasyon için gerekli yüksek KOİ/N oranı sağlanabilir. Bu durum diğer taraftan "içsel" denitrifikasyon hızını artırmaktadır. Anaerobik kontakt/anoksik stabilizasyon prosesi, yüksek içsel denitrifikasyon hızlarına sahip proseslere bir örnek olarak önerilmektedir (JONES VE DİĞ.,1990a ve 1990b). Bu yüksek hızın sebebi, bu proste aerobik tankta depolanan KOİ'nin anoksik bölgede kullanılmasıdır (MAJONE VE DİĞ., 1998).

ALLEMAN VE IRVINE (1980) depolama ürünlerinin denitrifikasyonda elektron kaynağı olarak kullanılmasını incelemiş ve ardışık kesikli reaktörde fazların çevrimsel olarak tekrarlanmasının depolama mekanizmasını harekete geçirdiğini saptamıştır. Kuvvetli sentetik atıksu kullanarak ilave karbon kaynağı olmaksızın %92'lik bir azot giderimi elde edilmiş ve denitrifikasyon reaksiyonu sırasında hücresel glikojen rezervinin tükendiği gözlenmiştir.

MAJONE VE DİĞ. (1996) iki değişik karışık kültürde (kabaran ve kabarmayan) TKR sistemini sürekli ve aralıklı besleyerek S₀/X₀ oranının ve açlık süresinin transient tepkiye

etkisini incelemişlerdir. Pek çok deneysel koşulda, PHB depolaması, öne çıkan mekanizma olarak tespit edilmiştir. Özellikle flok yapıcı organizmaların etkin olduğu kültürde yüksek dönüşüm oranları ve çok hızlı tepkiler gözlenmiştir. Bulgularına göre CHUDABA VE DİĞ. (1992) aksine, başlangıçtaki substrat/biyokütle oranının tepkinin tipini ve büyüklüğünü etkileyen önemli faktörlerden biri olmadığını ortaya koymuşlardır. Açlık flok yapıcıların tepkisini etkilememiş ancak filamentli bakterilerin transient koşullara gösterdiği tepkiyi önemli ölçüde azaltmıştır ve filamentli bakterilerde çoğalma ve daha fazla da depolama negatif etkilenmiştir.

GOEL VE DİĞ. (1998), hücre içi depolama polimerlerinin OTH profili ve biyokütle dönüşüm oranına etkisini, asetat, glukoz ve nişasta için anaerobik-aerobik AKR çamuru kullanarak deneysel olarak belirlemeye çalışmışlardır. Asetat kullanıldığında, dış substrat üzerindeki OTH ve depolama üzerindeki OTH olmak üzere iki değişik OTH alanı gözlenmiştir. Hücre içi PHA konsantrasyonunun belirgin bir şekilde yükselmesi, ana depolama ürününün PHA olduğunu göstermektedir. Asetat reaktörlerindeki substrat tükendikten sonra PHA hemen azalmaya başlamıştır. Buradan PHA tüketimine başlamadan önce hücre içinde bazı ana metabolitlerin öncelikle kullanıldığı sonucuna varılabilir. Giderilen substrat KOİ'sinin maksimum depolanma yüzdeleri asetat, glukoz ve nişasta için sırasıyla %45, %68 ve %36'dır.

MAJONE VE DİĞ. (1998) anoksik ve anoksik/aerobik koşullar altında depolama ürünlerinin kullanılmasını kesikli reaktörlerde incelemişlerdir. Aerobik koşullar altındaki bir karışık kültür, asetatı bünyesine alıp anoksik koşullarda PHB olarak depolayabilmiştir. Asetat tükenene kadar PHB üretilmiş daha sonra asetattan daha düşük bir hızla tüketilmiştir. Asetat bittiğinde NTH'da keskin bir düşüş gözlenmiştir, bu kolay ayrılan substrat yerine daha zor ulaşılan PHB kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Depolama sırasındaki NTH 20 mg N/g UAKM saat iken denitrifikasyon depolanan PHB üzerinden "içsel" fazda gerçekleşirken 10-3 mg N/g UAKM saat değerine düşmüştür. Aerobik koşullar altında asetatın bünyeye alınmasının ve PHB depolanmasının daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Tüm gözlemlere dayanarak içsel mekanizma üzerindeki hız kısıtlayıcı adımın depolama ürünlerinin hidrolizi olduğu ve bu hidroliz hızının aerobik ve anoksik koşullardan çok fazla etkilenmediği sonucuna varılmış, ayrıca depolama yapabilen tüm aerobik heterotrofların denitrifikasyon yapabildiği de belirlenmiştir.

BÖLÜM 3 DENEYSEL YAKLAŞIM

3.1 İÇSEL SOLUNUM HIZININ BELİRLENMESİ

3.1.1 Mevcut yöntem

İçsel solunum hızının belirlenmesi için uygulanan deneysel prosedür yüksek askıda katı madde konsantrasyonuna sahip (3000 mg AKM/l) ve sadece başlangıç anında beslenen kesikli bir reaktörde oksijen tüketim hızının (OTH) 10-20 gün boyunca ölçülmesini kapsar. Ölçümler esas olarak başlangıçta ölçülen OTH'nın 1/10'u elde edilinceye kadar sürdürülür.

Kesikli reaktöre eklenen musluk suyu biokütle ile karıştırılmadan önce doyumluk düzeyine erişinceye kadar havalandırılır. Biyokütlenin aklimasyonu 24 saat aerobik/24 saat anoksik ortamda çamur yaşı 15 gün olarak işletilen 3-4 litrelik doldur-boşalt reaktörlerde yapılmıştır. Nitrifikasyon inhibitörü eklenerek nitrifikasyondan kaynaklanabilecek oksijen tüketimi engellenir. Reaktör pH'ı 7 civarında kontrol edilir. Tam karışım manyetik karıştırıcı ile sağlanarak, OTH analizi için 50 ml'lik numuneler bu karışımdan cam erlenlere alınır. Oksijen probu manyetik karıştırıcı ile karıştırılan erlenin ağzına yerleştirilerek oksijen tüketim hızı oksijen metre ile ölçülür. Bu işlem günde üç ila dört kez tekrarlanabilir. Deney süresi boyunca kesikli olarak işletilen reaktör sürekli olarak havalandırılır. Buharlaşma ile oluşan su kayıpları her gün distile su ile tamamlanır.

Yöntem et ve deri endüstrisi atıksuları ile evsel atıksulara uygulanmıştır.

3.1.2 Önerilen yöntem

Bu yöntem çerçevesinde ana ve besleme reaktörü olarak adlandırılan iki adet reaktör işletilir. Deney başlangıcından itibaren aerobik/anoksik ana reaktör, aynı mevcut yöntemde olduğu gibi işletilmekte ve burada içsel solunum prosesi süregelmektedir. Anoksik şartlar altında ana reaktöre dışarıdan nitrat-azotu çözeltisi de eklenir. Besleme reaktörü ise tercihen günlük olarak işletmeye alınmakta ve bu reaktörde çoğalma prosesi hüküm sürmektedir. Besleme reaktörüne, sabit miktarda kolay ayrışabilir substrat, tampon ve mineral çözeltileri eklenir. Bu çözeltilerin içerikleri Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmektedir. Elektron alıcısı tüketim profilleri aerobik/anoksik besleme reaktörlerinde 1-1.5 saat boyunca her 5-10 dakikada bir tam karışımdan alınan numunelerle aerobik şartlarda oksijenmetre, anoksik şartlarda ise otoanalizör yardımıyla ölçülür.

Tablo 3.1 Sentetik Çözelti İçerikleri (HENZE, 1992; SÖZEN, 1995)

	Deneysel KOİ	Miktar/l	mg KOİ
Asetik asit	1000 mg/ml	10 ml	10000
Propionik asit	1290 mg/ml	3.1 ml	4000
Etanol	1190 mg/ml	1.68 ml	2000
Glutamik asit	1105 mg/ml	3.62 ml	4000
Glukoz	880 mg/ml	4.54 ml	4000
Toplam			24000 mg KOİ/l

Tablo 3.2 Tampon ve Mineral Çözeltisi İçerikleri (O'CONNOR, 1972)

Çözelti	Madde	Konsantrasyon (g/l)
A çözeltisi	K_2HPO_4	320
	KH_2PO_4	160
B çözeltisi	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	15
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5
	$MnSO_4 \cdot 3H_2O$	0.5
	$CaCl_2$	2.0

3.2 DENİTRİFİKASYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Denitrifikasyon kinetiğinin belirlenmesine yönelik olarak kullanılan respirometrik yöntemler EKAMA VE DİĞ. (1986) tarafından önerilmiştir ve kolay ayrışabilir organik madde miktarının aerobik (oksijen) ve anoksik (nitrat-azotu) şartlarda elektron alıcısı ölçümüne bağlı olarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır.

3.2.1 Oksijen tüketim hızının belirlenmesi

Kolay ayrışabilir organik madde miktarının belirlenmesine yönelik bu yöntem önceden seçilmiş bir F/M (besin/mikroorganizma) oranına göre işletilen bir aerobik kesikli reaktörde optimum OTH profinin elde edilmesini amaçlar. Reaktörde belirli bir organik madde içeriği (KOI), nitrifikasyon inhibitörü, ve gerekli hallerde hacim ayarı için musluk suyu bulunmaktadır. Reaktör doygunluk konsantrasyonuna kadar havalandırıldıktan sonra, belirli konsantrasyonda biyokütle (UAKM) ile karıştırılır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan reaktörden OTH analizi için numune alınır. Oksijen probunun içinde bulunduğu erlendeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu 2 mg/l'nin altına düştüğünde kesikli reaktörden yeni bir numune alınır. Bu işlem daha düşük ikinci bir OTH platosu gözlenene kadar devam eder.

Ön çökeltme çamurundaki kolay ayrışabilir organik madde miktarını belirlemek amacıyla evsel atıksu arıtma tesisinin ön çökeltme tankından alınan numuneler beş dakika boyunca 10000 rpm'de santrifüjlendikten sonra, yukarıda anlatılan aerobik kesikli deney yöntemiyle numune içindeki kolay ayrışabilir substrat miktarı belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan biyokütle evsel atıksu ile 24 saat aerobik/24 saat anoksik şartlarda çalıştırılan ve çamur yaşı 15 gün olan aklımasyon reaktörlerinden elde edilmiştir.

3.2.2 Nitrat tüketim hızının belirlenmesi

Anoksik kesikli reaktör, numune alımı, azot gazı girişi ve hava çıkışı boruları dışında lastik bir tıkaç ile atmosfere kapatılmıştır. Reaktör karbon/azot oranı 5/1 olacak şekilde eklenen azot çözeltisi, KOI değeri bilinen atıksu içermektedir. Bilinen UAKM konsantrasyonunda biyokütle reaktöre eklenmeden önce, mevcut oksijeni sıyırmak amacıyla azot gazı geçirilir. Reaktörden ilk bir saat boyunca 5 dakikada bir, sonraki saatler için 10 dakikada bir numune alınarak, elektron alıcısı konsantrasyonu ölçülür. Tüm deney süresi boyunca oksijen girişini önlemek amacıyla azot gazı geçirilir.

Çamur numuneleri için yukarıda açıklanan anoksik kesikli deney yöntemi uygulanmadan önce kolay ayrışabilir organik madde miktarı bilinen numuneler ya santrifüjlenerek ya da membran filtre kağıdından (0.45 µm) süzülerek bir ön işlem yapılmıştır. Karbon kaynağı olarak asetatın kullanıldığı durumlarda % 100 glasyal kalitesinde asetik asit eklenmiştir.

3.3 ANALİZ YÖNTEMLERİ

Temel atıksu parametrelerinin analizi Standard Methods (1995)'e uygun şekilde yapılmıştır. Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) analizi için Whatman GF/C (1.2 µm) filtre kağıtları kullanılmıştır.

Toplam oksitlenmiş azot ve nitrit azotu ölçümleri CHEMLAB otoanalizör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam oksitlenmiş azot hidrazin indirgeme yöntemi ile nitrite indirgenmiş, nitrit azotu ise sülfanilamid çözeltisinin kullanıldığı kolorimetrik yöntemle ölçülmüştür. Çözünmüş oksijen ölçümleri Rang Hilger W+W 600 yazıcısına bağlı WTW OXIDIGI 550 oksijenmetre ile yapılmıştır.

BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 İÇSEL SOLUNUM KATSAYISININ BELİRLENMESİNE YÖNELİK DENEY SONUÇLARI

4.1.1 Mevcut Yöntem İle Elde Edilen Sonuçlar

Bölüm 2.3’de esasları belirtilen yöntemin uygulanması ve (2.60) denkleminin değerlendirilmesi sonucunda, et ve deri endüstrisi atıksuları ile evsel atıksulara ait içsel solunum katsayıları belirlenmiştir.

4.1.1.1 Et Endüstrisi Atıksuları

Deneysel olarak izlenen et endüstrisi atıksuları salam-sosis üreten bir tesisten kaynaklanmaktadır. Bu tesisten 2 ay boyunca alınan numunelere ait konvansiyonel karakterizasyon çalışması Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 Et Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

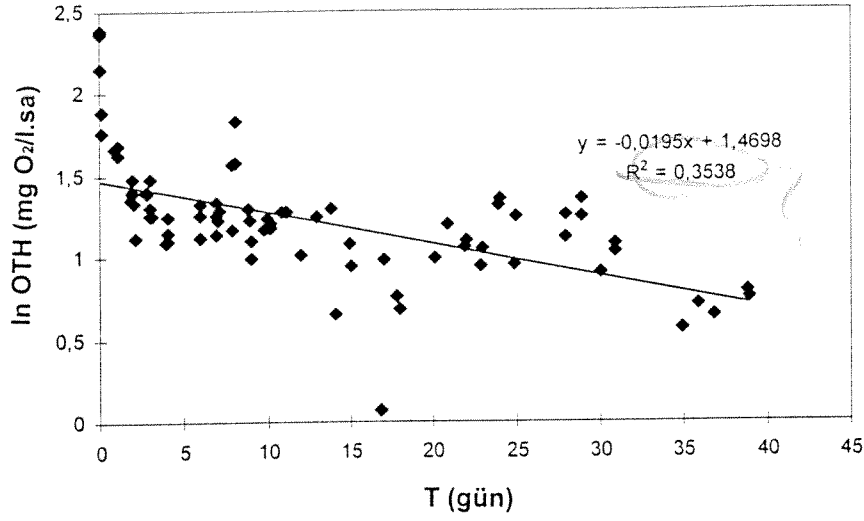
Deney seti	KOİ (mg/l)		pH	TKN (mg/l)	Toplam P (mg/l)	AKM (mg/l)	UAKM (mg/l)
	Toplam	Süzülmüş					
1	325	90	7.0 6	17	14	275	173
2	490	270	7.1	23	15	430	265
3	325	170	7.1	21	11	-	-
4	940	350	6.5	35	17	-	-
5	370	185	7.0	18	12	-	-
Ortalama	360.0	169.0	7.0	22.8	13.8	352.5	219.0
Std sapma	78.0	67.5	0.3	7.2	2.4	109.6	65.1

Et endüstrisi atıksuları ile yürütülen OTH ölçümlerinin, 1-40 gün arasında değişen çeşitli zaman dilimlerinde değerlendirilmesi ile elde edilen b_H Şekil 4.1a, Şekil 4.1b, Şekil 4.1c, Şekil 4.1d ile Şekil 4.2a ve Şekil 4.2b’de gösterilmiştir.

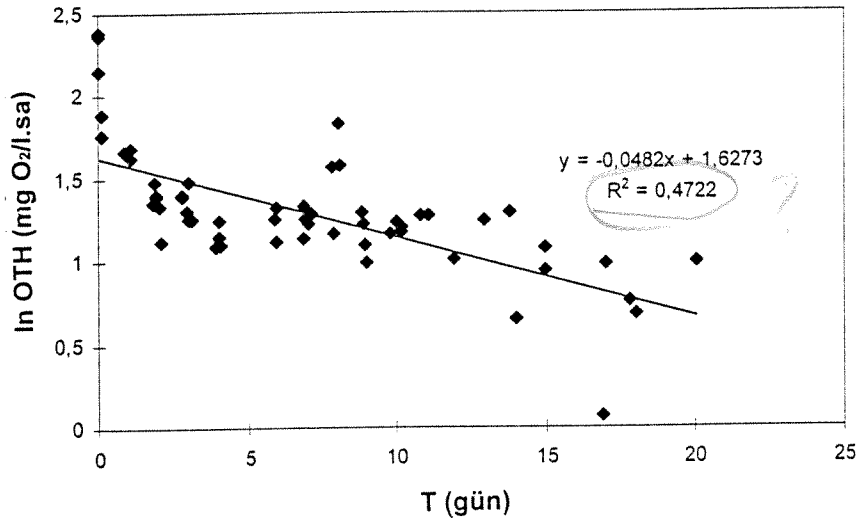
4.1.1.2 Deri Endüstrisi Atıksuları

Deri endüstrisi atıksuları İstanbul Organize Deri Sanayi Bölgesi’nden 2 ay boyunca alınan örneklerden oluşmaktadır. Ön çökeltme havuzu çıkışından alınan bu atıksulara ait konvansiyonel karakterizasyon çalışması Tablo 4.2’de verilmektedir.

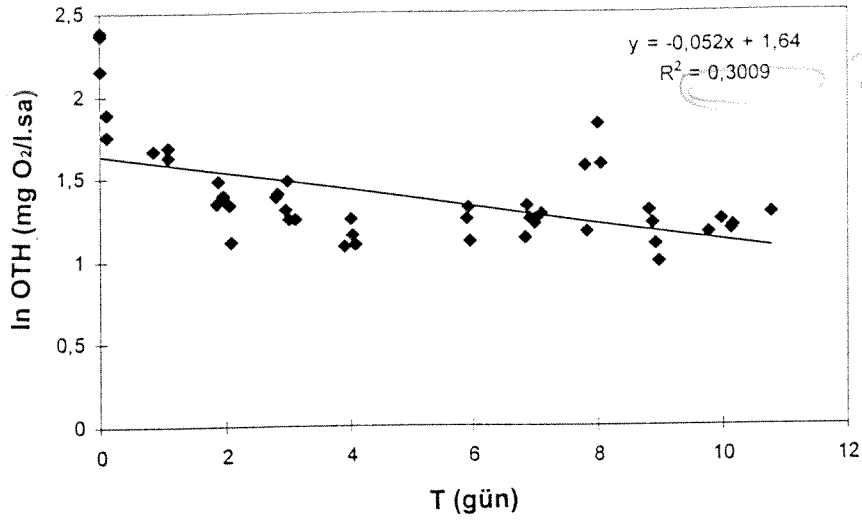
Deri endüstrisi atıksuları ile elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.3a, Şekil 4.3b, Şekil 4.3c, Şekil 4.3d ile Şekil 4.4a ve Şekil 4.4b’de gösterilmektedir.



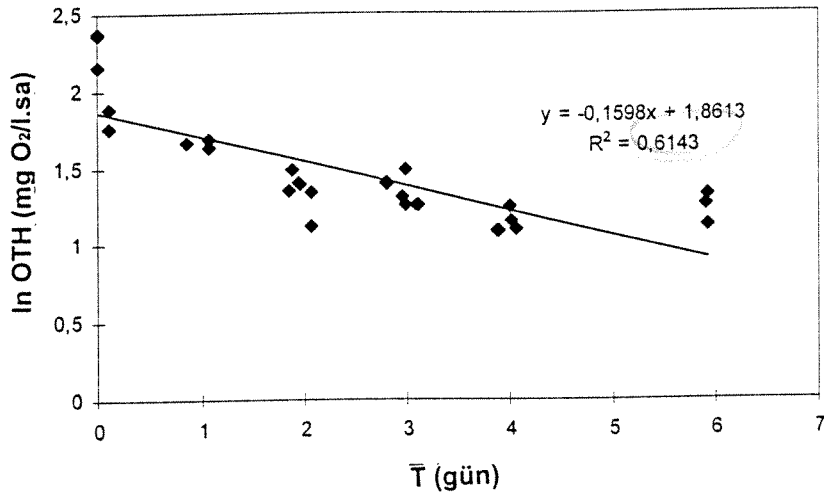
Şekil 4.1a Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 40 günlük deney süresi



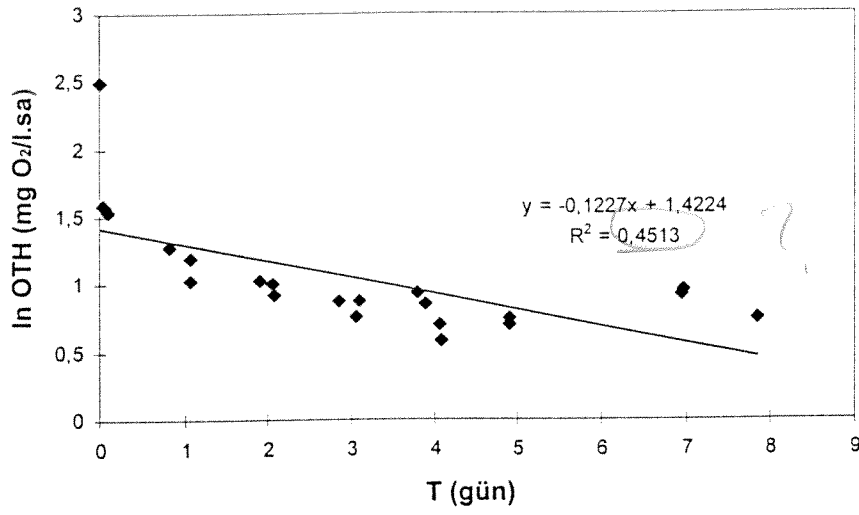
Şekil 4.1b Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 20 günlük deney süresi



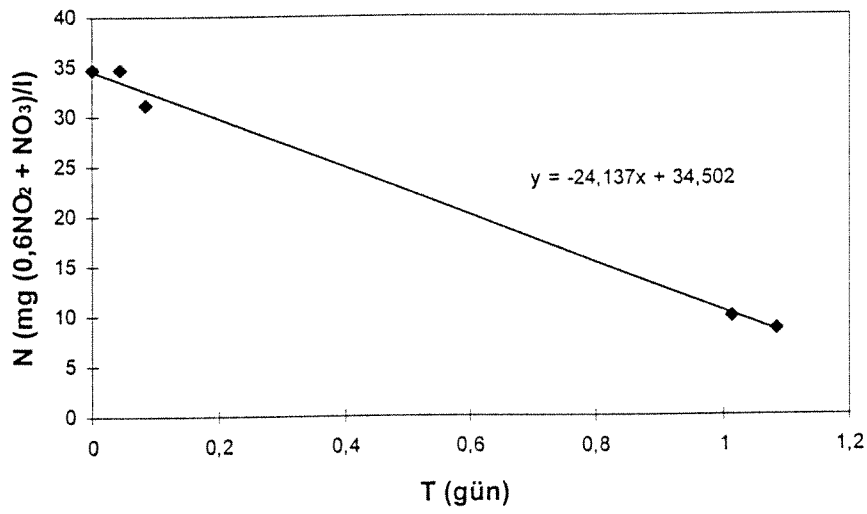
Şekil 4.1c Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 12 günlük deney süresi



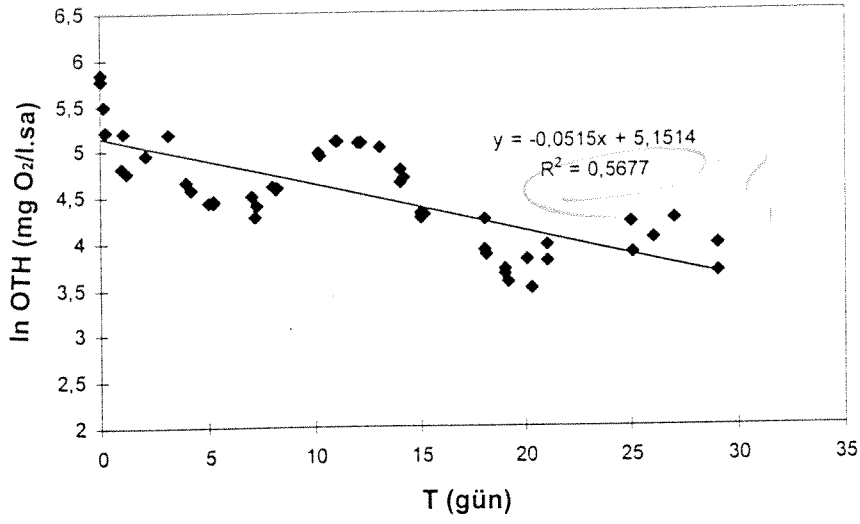
Şekil 4.1d Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları- set 1- 6 günlük deney süresi



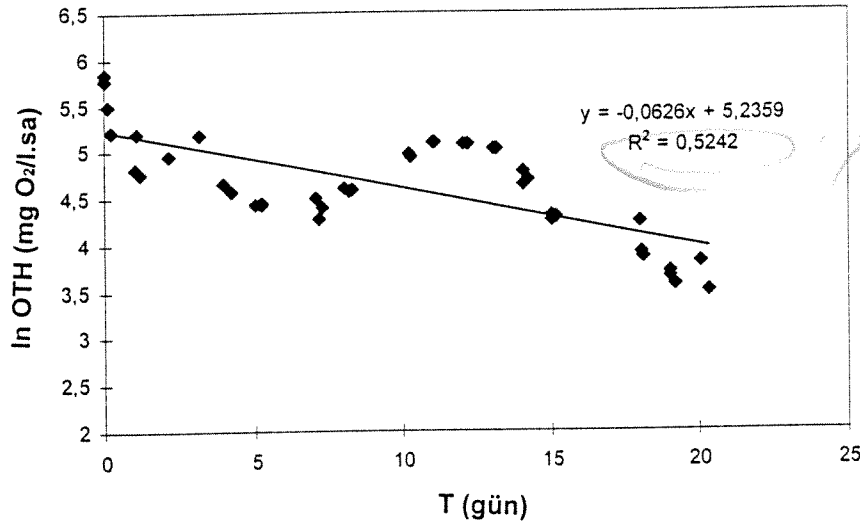
Şekil 4.2a Et endüstrisi atıksuları için b_H deneyi sonuçları – set 2



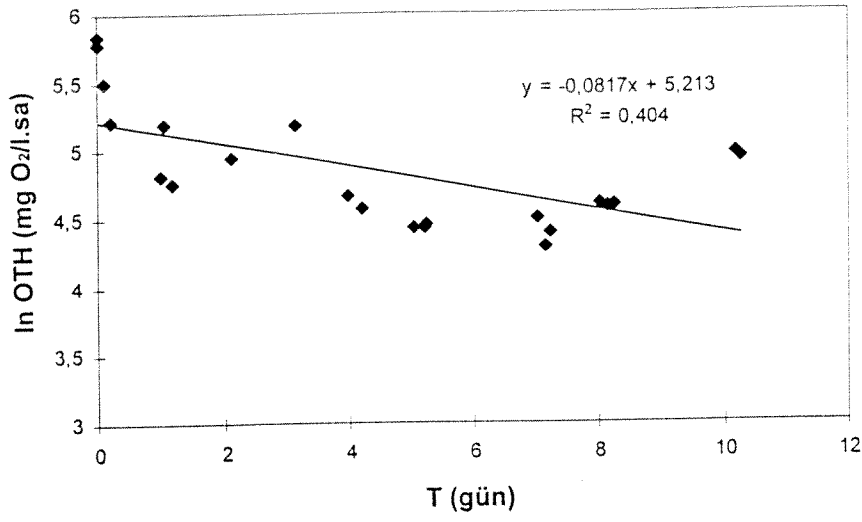
Şekil 4.2b Et endüstrisi atıksuları için NTH'nın belirlenmesi- set 2



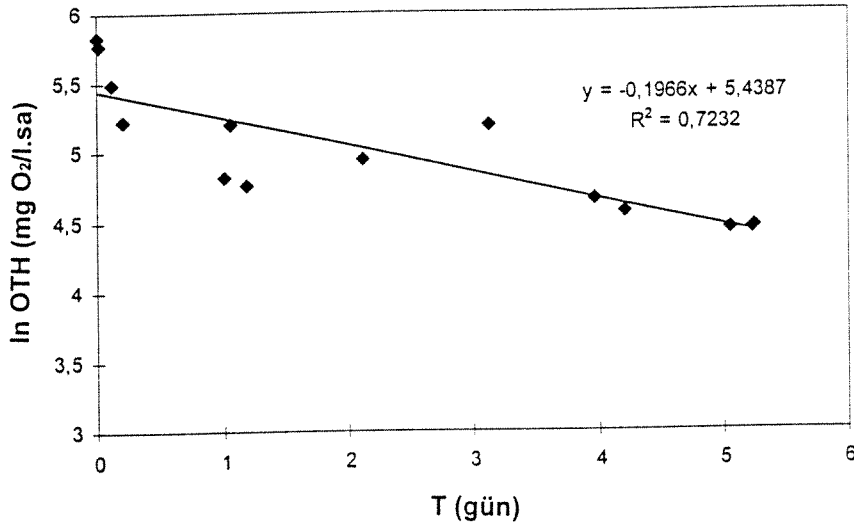
Şekil 4.3a Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –30 günlük deney süresi



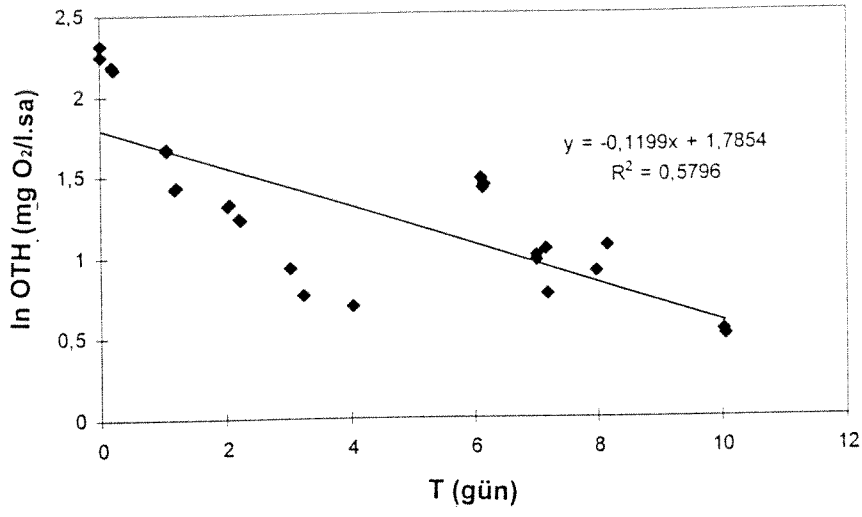
Şekil 4.3b Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –20 günlük deney süresi



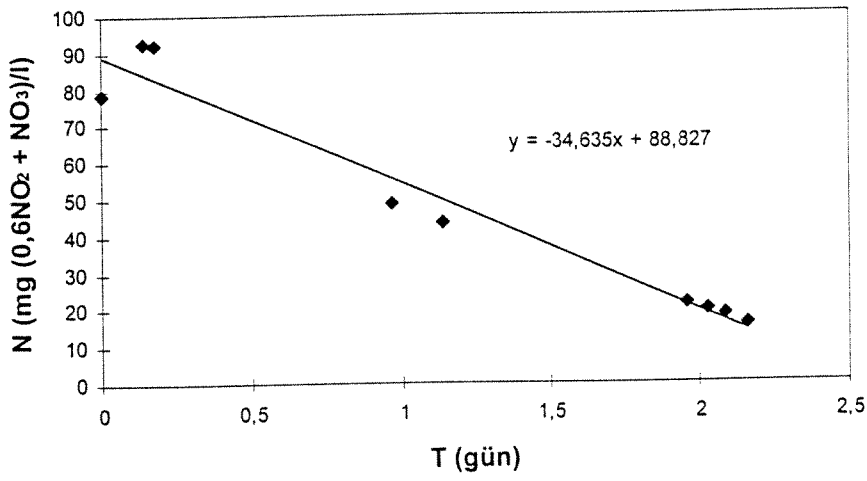
Şekil 4.3c Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –10 günlük deney süresi



Şekil 4.3d Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 3 –5 günlük deney süresi



Şekil 4.4a Deri endüstrisi atıksuları için yapılan b_H deneyi sonuçları –set 4



Şekil 4.4b Deri endüstrisi atıksuları için NTH'nın belirlenmesi –set 4

Tablo 4.2 Deri Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu (Ön Çök.Çıkışı)

Parametre	Konsantrasyon (mg/l)
Toplam KOI	2255
Çözünmüş KOI	1290
AKM	768
UAKM	467
Toplam TKN	214
Çözünmüş TKN	180
NH ₃	164
Total P	5.9
Alkalinite	1417
S ²⁻	37
Toplam Cr	40
pH	7.9

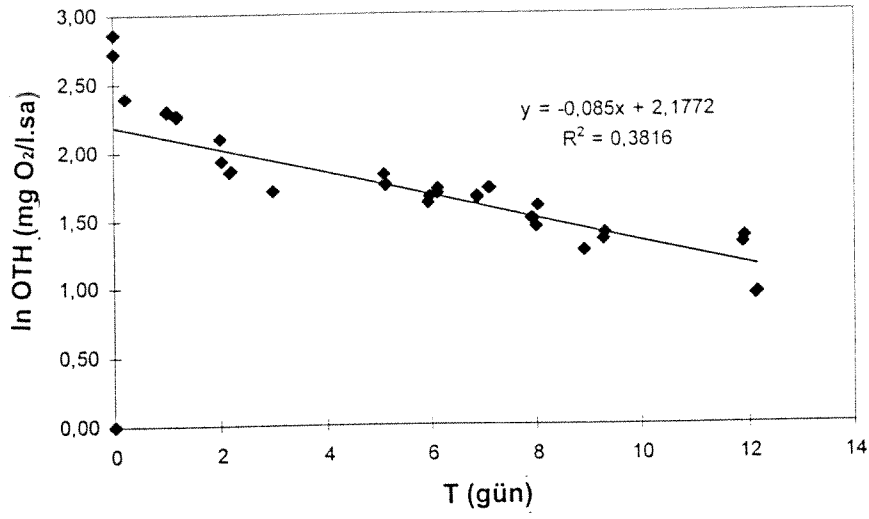
4.1.1.3 Evsel Atıksular

Evsel atıksulara yönelik deneysel çalışmalar Tuzla Evsel Atıksu Tesisi Havzası'ndan alınan örnekler üzerinde yürütülmüştür. 1 yıllık bir dönemi kapsayan karakterizasyon çalışmasının sonuçları Tablo 4.3'de verilmektedir.

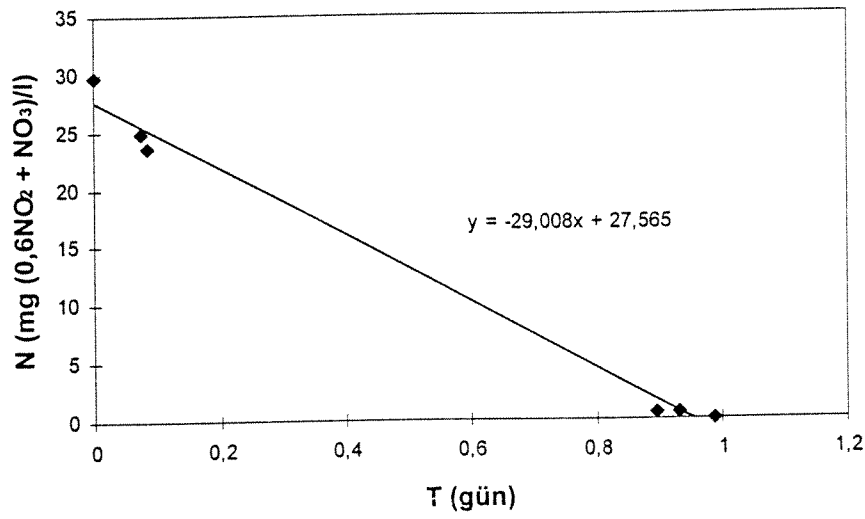
Evsel atıksularla yapılan OTH ölçümlerinin sonuçları ise Şekil 4.5a, Şekil 4.5b, Şekil 4.6a, Şekil 4.6b, Şekil 4.7 a ve Şekil 4.7b'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 Tuzla Evsel Atıksularının Karakterizasyonu

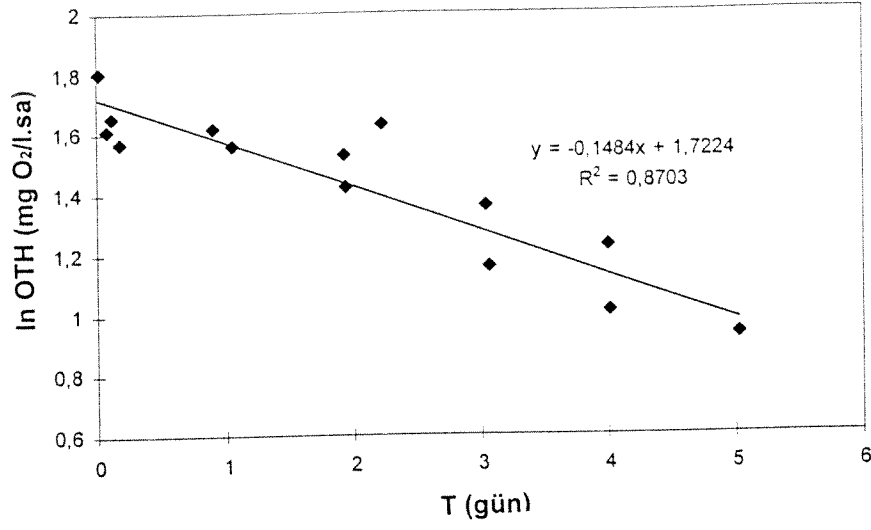
Deney Seti	KOİ (mg/l)		pH	Top. P (mg/l)	TKN (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	Alkalinite (mg/l) (CaCO ₃)
	Top.	Süzül.					
1	160	80	7	4	24	15	210
2	205	89	7.2	8	35	21	200
3	240	60	7.1	3	22	12	190
4	275	120	7	5	40	23	-
5	270	120	6.8	5	32	28	-
6	240	120	7	8	45	32	-
7	335	180	7.3	8	45	30	-
8	350	125	7	12	63	40	220
9	260	120	6.8	7	31	16	
10	220	110	7.2	4	35	20	190
11	360	150	7.5	7	42	26	260
12	325	90	7.1	10	31	17	-
Ort.	270.0	113.7	7.1	6.8	37.1	23.3	211.7
St. sap.	62.2	31.9	0.2	2.7	11.0	8.2	26.4



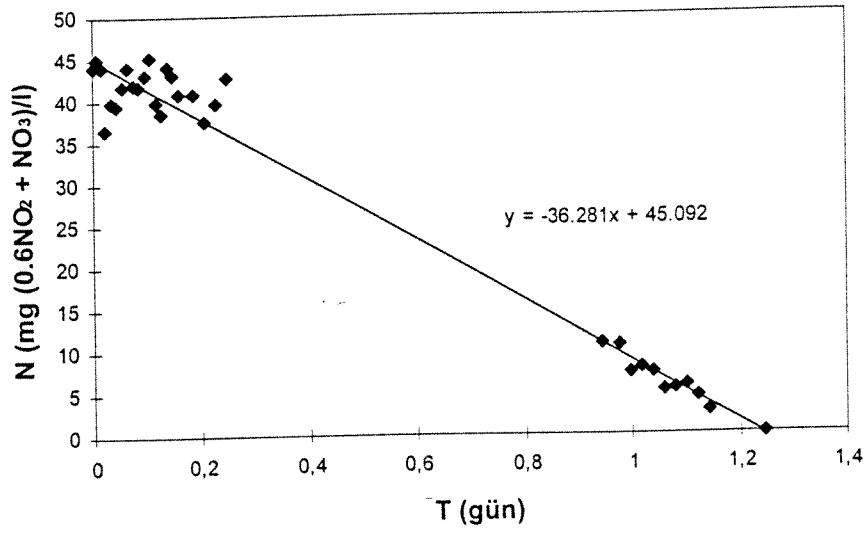
Şekil 4.5a Evsel atıksular için b_H deney sonuçları- set 5



Şekil 4.5b Evsel atıksular için NTH'nın belirlenmesi- set 5



Şekil 4.6a Evsel atıksular için b_H deney sonuçları - set 6



Şekil 4.6b Evsel atıksular için NTH'nın belirlenmesi set 6

4.1.2 Mevcut Yönteme Ait Sonuçların Değerlendirilmesi

Et ve deri endüstrisi atıksularıyla elde edilen kesikli deney sonuçları benzer özellikler göstermiştir. Her iki durumda da deneyler verileri dağınık ve seri dairesel dağılım özellikleri göstermiştir. b_H katsayısının nümerik değeri gözönüne alınan süreye bağlı olarak farklı değerler alabilmektedir. Şekil 4.1a - 4.1d'den görüldüğü gibi, b_H katsayısı 40 gün için 0.02 1/gün, 20 gün için 0.05 1/gün, 10 gün için 0.05 1/gün ve 6 gün için 0.16 1/gün değerini almaktadır. Bu durumun,

- 2-8 mg/l.saat aralığındaki oldukça düşük oksijen tüketim hızlarının mevcut oksijenmetre teknolojisiyle gerekli duyarlılıkta ölçülememesi
- adsorbe edilmiş partiküler organik maddenin olası girişimi

nedeni ile ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Evsel atıksular için elde edilen deneysel veriler bu tür dağınık/dairesel özellikler göstermemesine karşın bu verilere ait determinasyon katsayısı yeterince yüksek değildir. Tablo 4.4 evsel atıksulara ait sonuçlar ile birlikte endüstrilerden seçilmiş deney setlerine ait sonuçları birarada göstermektedir. Bu genel değerlendirme çerçevesinde determinasyon katsayıları, içsel solunum fazındaki nitrat tüketim hızları (NTH_E) ve η_E değerleri de verilmektedir.

Tablo 4.4 Atıksu Türüne Bağlı Olarak İçsel Solunum Hızları

Atıksu Türü	Deney Seti	b_H (1/gün)	r^2	NTH_E (mg/l.gün)	η_E
Et endüstitisi	2	0.12	0.45	24.1	0.82
Deri endüstitisi	4	0.12	0.58	34.6	0.83
Evsel	5	0.09	0.38	29.0	0.58
Evsel	6	0.15	0.87	36.3	0.86
Evsel	7	0.14	0.62	30.9	0.82

4.1.3 Önerilen Yöntem İle Elde Edilen Sonuçlar

Önerilen yöntem, mevcut yöntemin getirdiği aksaklıkları gidermek üzere tasarlanmıştır (AVCIOĞLU VE DİĞ., 1998). Buna bağlı olarak bu yöntem,

- İçsel solunum mekanizmasına bağlı oldukça düşük OTH ölçümlerine alternatif daha yüksek OTH değerlerine sahip ölçümler yapabilmeyi,
- Yavaş ayrışan organik madde girişimini önlemeyi

amaçlamaktadır.

Bu nedenle, OTH ölçümleri çoğalma fazına taşınarak $b_H X_H$ terimi $\mu_H X_H$ terimiyle yer değiştirmektedir. Monod kinetiğine göre çoğalma fazında OTH, (4.1) ifadesine göre:

$$OTH = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H + (1-f_E) b_H X_H \quad (4.1)$$

şeklindedir. OTH maksimum çoğalma koşullarında aşağıdaki gibidir:

$$OTH = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H X_H + (1-f_E) b_H X_H \quad (4.2)$$

Önerilen yöntem, sabit bir çoğalma hızını sağlayabilecek kısıtlayıcı olmayan çoğalma koşullarında, aktif biyokütledeki değişimin izlenmesini öngörür. Deneysel prosedürde aerobik bir “ana reaktör” ile aerobik bir “besleme reaktörü” paralel olarak işletilir. Deney süresi boyunca ana reaktörde heterotrofik biyokütle içsel solunum fazındadır. Besleme reaktörü ise tercihen bir günlük aralıklarla işletmeye alınır ve ana reaktörden aktarılan biyokütle ile işletilir. Aktarılan biyokütlenin hacmi sabittir. Maksimum çoğalma koşullarını sağlayabilmek amacıyla besleme reaktörü, içeriği Tablo 3.1’de verilen sentetik çözelti ile beslenir. Sentetik çözelti sabit miktarda eklenmekte ve kolay ayrışabilir organik maddeyi temsil etmektedir. OTH, ilk platoyu gözlemeye yetecek bir süre boyunca izlenir. t_0 anında ilk plato değeri (OTH_1) (4.3) ifadesiyle yazılabilir:

$$OTH_{1(t_0)} = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H X_{H(0)} + (1-f_E) b_H X_{H(0)} \quad (4.3)$$

Yukarıda anlatılan deney prosedürü “t” süresi sonunda yine ana reaktörden aktarılan sabit miktarda biyokütle ve sabit miktarda sentetik çözelti eklenerek tekrar edilir. “t” süresi sonundaki başlangıç OTH değeri aşağıdaki gibidir:

$$OTH_{1(t)} = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H X_{H(t)} + (1-f_E) b_H X_{H(t)} \quad (4.4)$$

Ana reaktördeki biyokütlenin aktivite kaybına bağlı olarak t süresi sonunda gözlenen OTH değeri daha düşük olmaktadır. Heterotrofik aktif biyokütle konsantrasyonu başlangıçtaki aktif biyokütle konsantrasyonu cinsinden ifade edildiğinde :

$$X_{H(t)} = X_{H(0)} e^{-b_H t} \quad (4.5)$$

elde edilir. Böylece, OTH_1 için yazılabilecek genel ifade başlangıçtaki aktif biyokütle konsantrasyonu $X_{H(0)}$ cinsinden yazılabilir:

$$OTH_{1(t)} = \left[\frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H + (1-f_E) b_H \right] X_{H(0)} e^{-b_H t} \quad (4.6)$$

Yukarıdaki ifade lineer formda yazılırsa,

$$\ln OTH_{1(t)} = \ln \left[\frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H + (1-f_E) b_H \right] X_{H(0)} - b_H t \quad (4.7)$$

elde edilir. Bu ifadenin eğimi aerobik içsel solunum katsayısı b_H 'ı vermektedir.

Benzer şekilde, bir anoksik ana reaktör anoksik besleme reaktörüne paralel olarak işletildiğinde anoksik içsel solunum katsayısı b_{HD} 'yi belirlemek mümkün olmaktadır. "t" zamanı için başlangıç nitrat tüketim hızı ($NTH_{I(t)}$) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$NTH_{I(t)} = \left[\frac{1 - Y_{HD}}{2.86 Y_{HD}} \hat{\mu}_{HD} + \frac{(1 - f_E)}{2.86} b_{HD} \right] X_{HD(t)} \quad (4.8)$$

(4.5) ifadesine benzer şekilde

$$X_{HD(t)} = X_{HD(0)} e^{-b_{HD}t}$$

olduğundan, (4.9) ifadesiyle b_{HD} katsayısı hesaplanabilir:

$$\ln NTH_{I(t)} = \ln \left[\frac{1 - Y_{HD}}{2.86 Y_{HD}} \hat{\mu}_{HD} + \frac{(1 - f_E)}{2.86} b_{HD} \right] X_{HD(0)} - b_{HD}t \quad (4.9)$$

Önerilen yöntem evsel atıksular için uygulanmıştır

4.1.3.1 Evsel Atıksular

Bu çerçevede Ataköy Evsel Atıksu Tesisi'ni besleyen atıksular 1 yıllık bir periyod içinde sürekli olarak izlenmiş ve atıksu karakterizasyonu detaylı olarak çıkartılmıştır. Tablo 4.5 bu çalışmanın sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 4.5 Ataköy Evsel Atıksularının Karakterizasyonu

Deney Seti	KOI (mg/l) Top.	Süzül.	pH	Top. P (mg/l)	TKN (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	Alkalinite (mg/l) (CaCO ₃)
1	340	160	7.5	9	45	31	220
2	320	130	7	6	30	15	180
3	240	120	6.9	7	36	24	-
4	275	135	7.4	8	70	40	260
5	265	180	7.2	7	42	32	-
6	255	185	7.3	13	46	21	-
7	315	125	7.1	9	30	18	-
8	230	135	7.2	6	40	28	-
9	240	110	7.1	10	40	23	-
10	230	110	7	5	42	28	-
11	265	180	7.1	5	38	20	-
12	245	150	7.3	6	35	15	160
Ort	268.3	143.3	7.2	7.6	41.2	24.6	205
St.s.	37.3	27.2	0.2	2.4	10.4	7.5	44.4

Aerobik ve anoksik içsel solunum katsayılarını belirlemek üzere altı set deney yapılmıştır. İlk beş set $20\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de, son set ise $10\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Tüm deney setleri için soğutmalı bir inkübatör kullanılmıştır. Şekil 4.8a, Şekil 4.8b, 4.8a, Şekil 4.9b, 4.9b, Şekil 4.10a 4.10b, Şekil 4.11a Şekil 4.11b, Şekil 4.12a Şekil 4.12b Şekil 4.13a Şekil 4.13b, 8 ila 13. setler için aerobik ve anoksik içsel solunum katsayılarının besleme reaktörlerinden elde edilen profillere göre belirlenmesini göstermektedir.

4.1.4 Önerilen Yönteme Ait Sonuçların Değerlendirilmesi

Önerilen yöntem esasları çerçevesinde evsel atıksulara ait içsel solunum katsayısının $20\pm1^{\circ}\text{C}$ ve $10\pm1^{\circ}\text{C}$ için elde edilen sonuçları Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6 Evsel Atıksulara Ait Aerobik ve Anoksik İçsel Solunum Katsayıları
(AVCIOĞLU VE DİĞ., 1998)

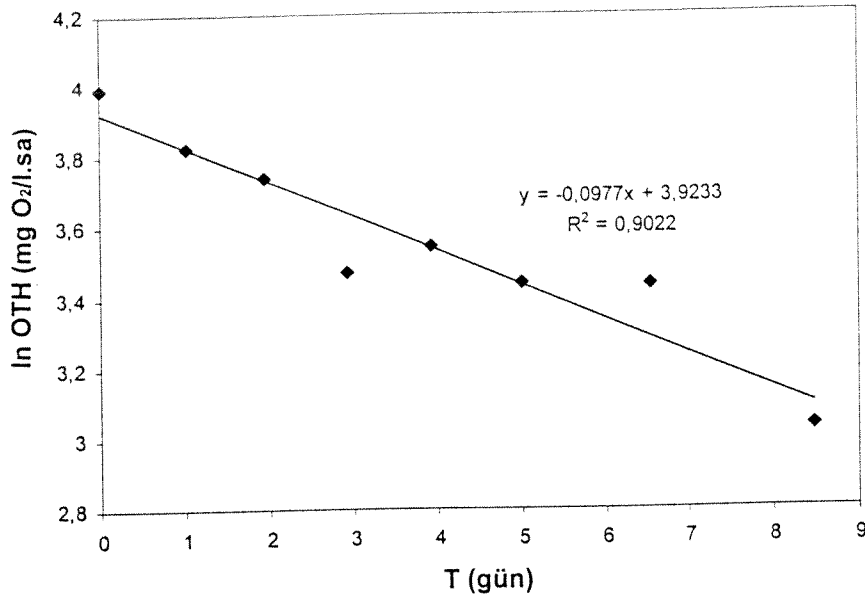
Deney Seti	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	b_H (1/gün)	b_{HD} (1/gün)
1	20 ± 1	0.10	0.05
2	20 ± 1	0.09	0.05
3	20 ± 1	0.08	0.04
4	20 ± 1	0.08	0.06
5	20 ± 1	0.06	0.04
6	10 ± 1	0.04	0.04

Beş sette aerobik ve anoksik içsel solunum katsayıları için elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması $20\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de 0.08 1/gün, $10\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de ise 0.05 1/gün'dür. b_H ve b_{HD} için standart sapma her iki parametre için de 0.01 olarak bulunmuştur. Bu değer oldukça düşük oluşu deneysel sonuçların birbiriyle tutarlı olduğunun göstergesidir. Aerobik ve anoksik katsayıların oranı 0.6'dır. $10\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de yalnızca bir set deney yapılmış ve b_H ve b_{HD} parametre değerleri 0.04 1/gün olarak saptanmıştır.

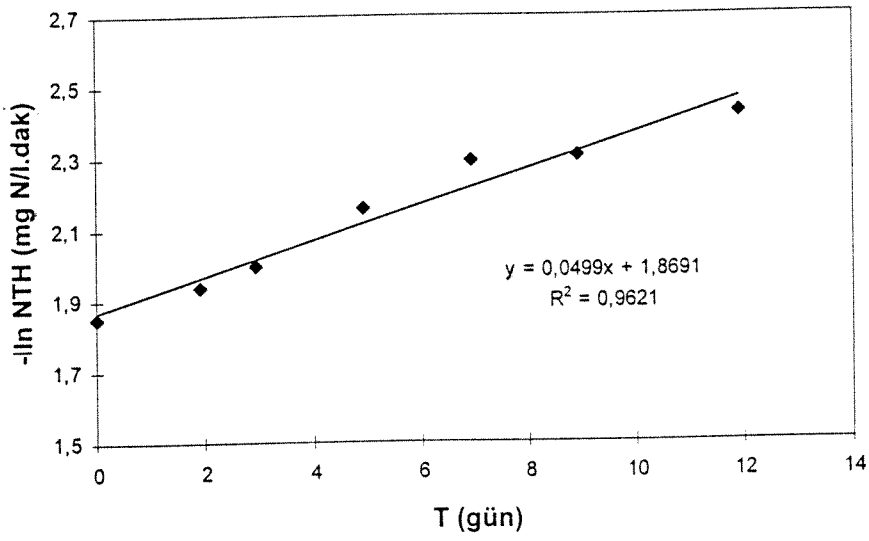
4.2 DENİTRİFİKASYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK DENEY SONUÇLARI

Hidroliz kaynaklı karbon türlerinin denitrifikasyon kinetiğinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmada, evsel atıksu ön çökeltme çamuru (primer çamur) incelenmiştir. Ön çökeltme çamuru numuneleri iki ay süreyle Ataköy Evsel Atıksu Arıtma Tesisi'nden elde edilmiştir. Çamur numuneleri, ön çökeltme tankının geri devir hattından alınmıştır. Ön çökeltme tankında hidrolik ve çamur bekletme süreleri sırasıyla 1.5 ve 17 saattir.

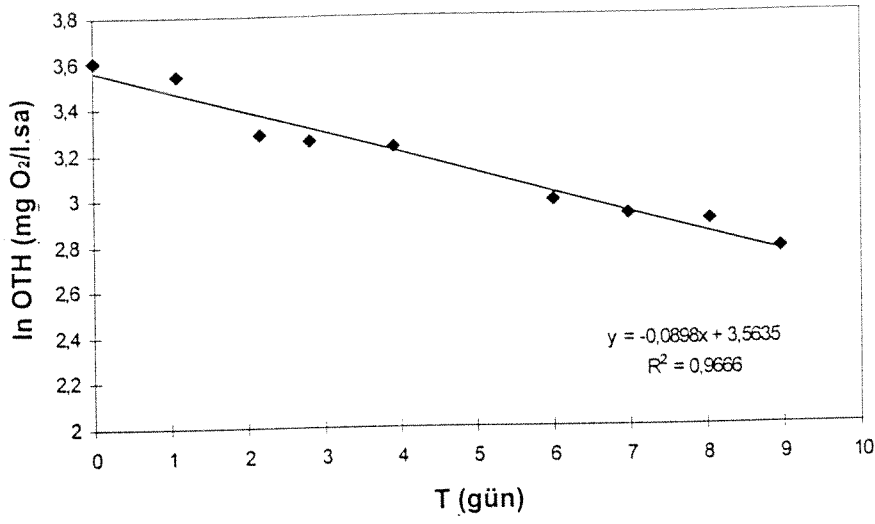
Tablo 4.7 atıksu ve bu atıksuya ait ön çökeltme çamurunun karakterini göstermek üzere yapılan toplam ve süzölmüş KOİ sonuçlarını vermektedir. Ön çökeltme çamuru (primer çamur) için C_{T1} santrifüjlenmiş numunede toplam KOİ değerini, S_{T1} ise 0.45 μm 'den süzölmüş KOİ değerini göstermektedir. Çamurun kolay ayrışabilir KOİ içeriği EKAMA VE MARAIS (1986) tarafından önerilen respirometrik yöntem ile belirlenmiştir.



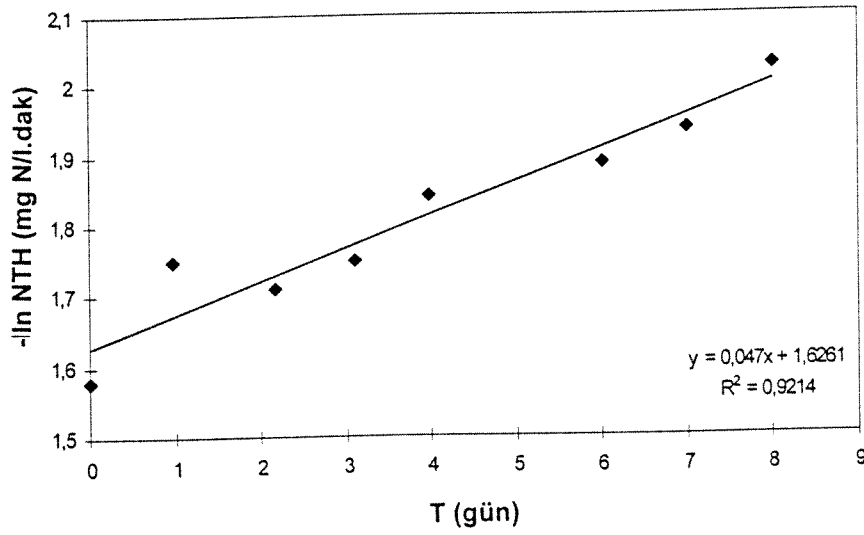
Şekil 4.8a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 8



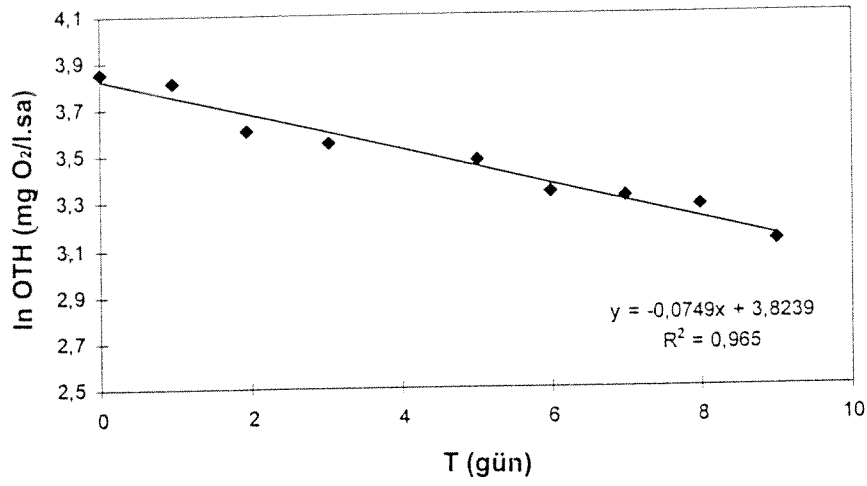
Şekil 4.8b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi - set 8



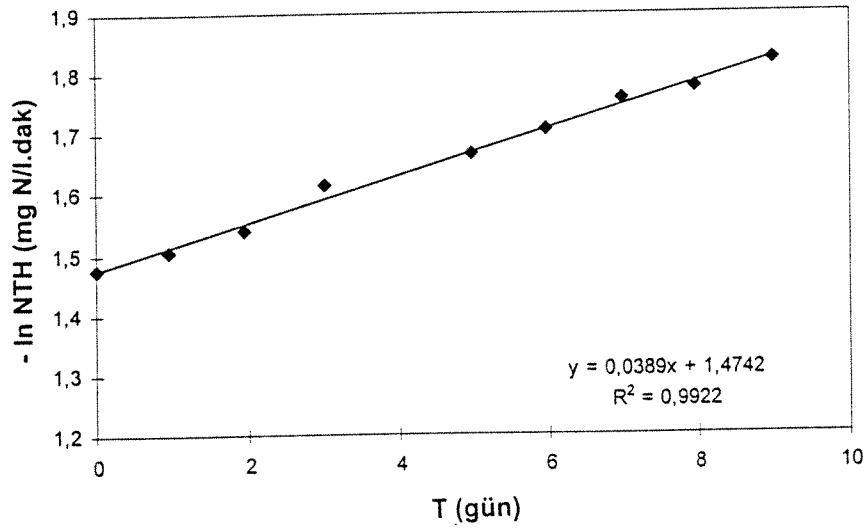
Şekil 4.9a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi -set 9



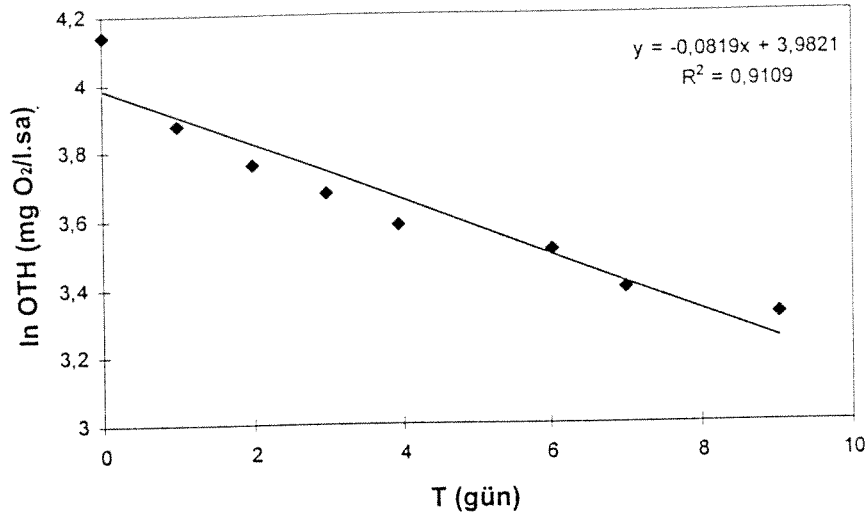
Şekil 4.9b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 9



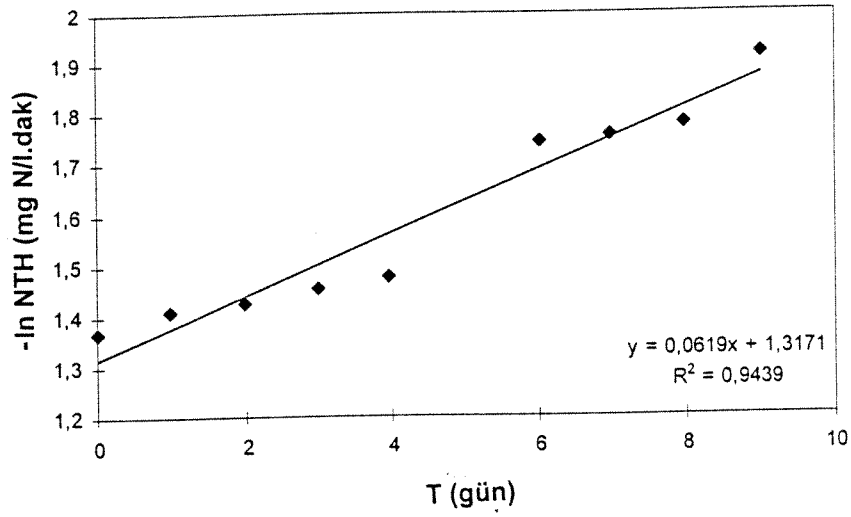
Şekil 4.10a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 10



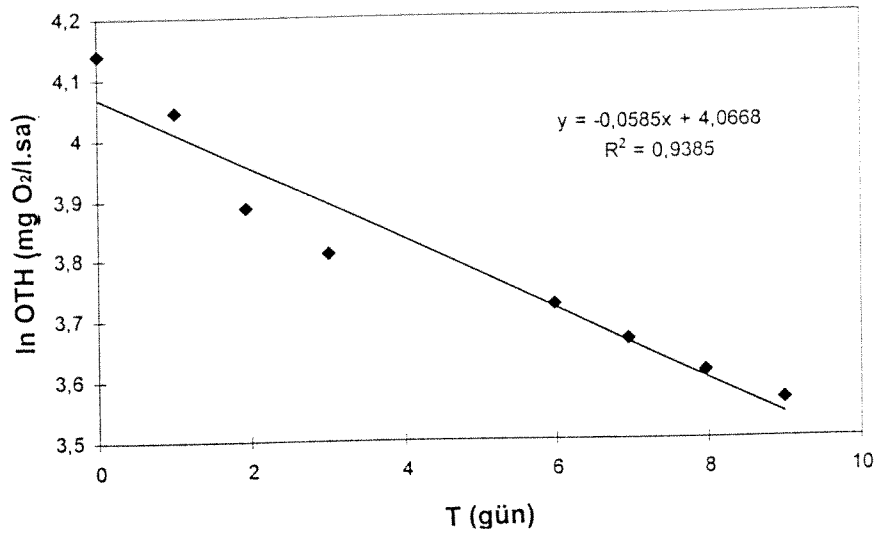
Şekil 4.10b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi -set 10



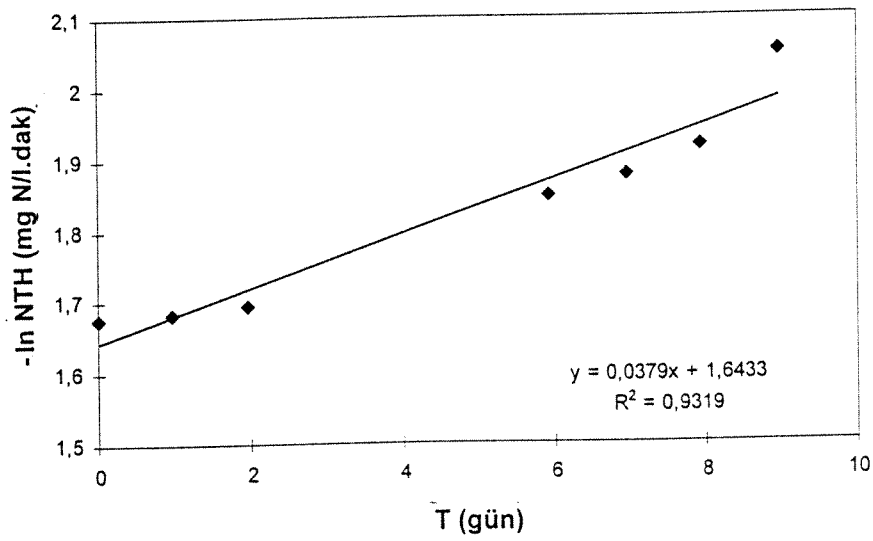
Şekil 4.11a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 11



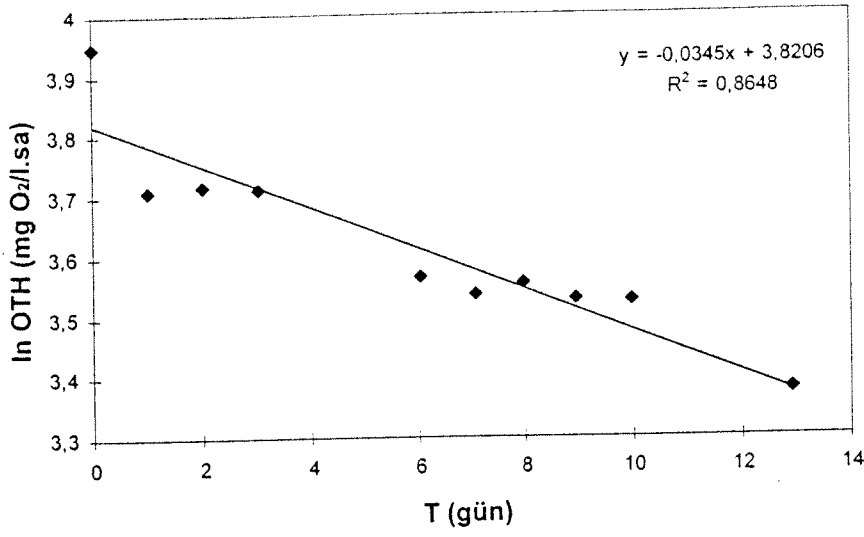
Şekil 4.11b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi - set 11



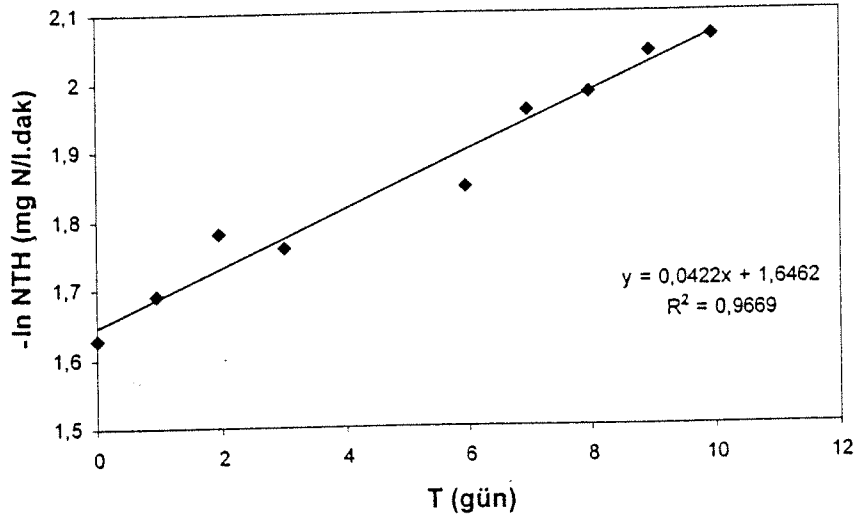
Şekil 4.12a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 12



Şekil 4.12b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi - set 12



Şekil 4.13a Evsel atıksu için b_H değerinin belirlenmesi - set 13



Şekil 4.13b Evsel atıksu için b_{HD} değerinin belirlenmesi - set 13

Şekil 4.14 - 4.21, 15 ila 24. deney setleri için ham atıksu ve santrifüjlenmiş ön çökelme çamurundan elde edilen OTH-zaman profillerini göstermektedir. Tablo 4.8'de OTH deneylerinin F/M oranları ile bu deneylerden elde edilen S_s değerleri sıralanmaktadır.

Tablo 4.7 Evsel Atıksu Kaynaklı Primer Çamur ve Ham Atıksuya Ait KOİ Değerleri

Deney Seti	Primer Çamur		Atıksu	
	C_{T1}^a (mg COD/l)	S_{T1}^b (mg COD/l)	C_{T1} (mg COD/l)	S_{T1} (mg COD/l)
14	715	-	265	110
15	2490	-	545	120
16	2300	1030	500	125
17	1460	280	450	190
18	1000	625	290	130
19	1120	680	310	210
22	420	265	320	75
23	685	395	180	90
24	1825	710	-	-

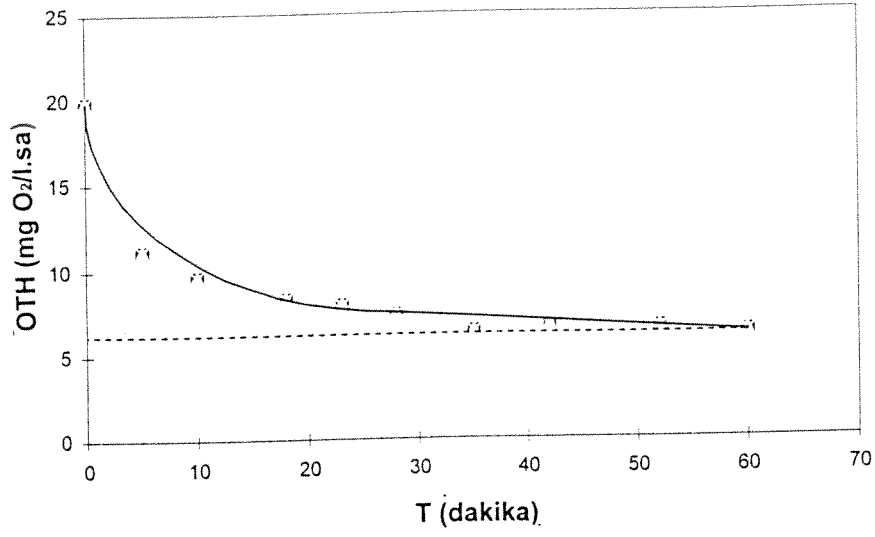
^a Santrifüjlenmiş primer çamur

^b 0.45 μ m membran filtre süzüntüsü

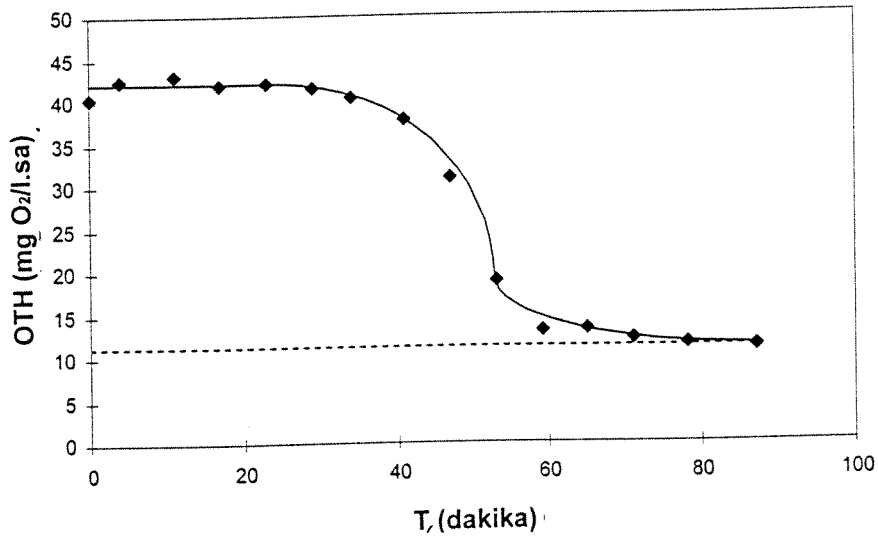
Tablo 4.8 Ham Atıksu (HA) ve Santrifüjlenmiş Primer Çamur (SPÇ)'a Ait S_s Değerleri

Deney Seti	Başlangıç F/M'i		S_s (mg COD/l)	
	HA	SPÇ	HA	SPÇ
15	1.58	1.60	10	520
16	-	1.5	-	480
17	0.69	0.68	15	100
18	1.42	1.46	35	290
19	0.29	0.31	35	255
22	-	0.11	-	115
23	-	0.14	-	210
24	-	0.13	-	370

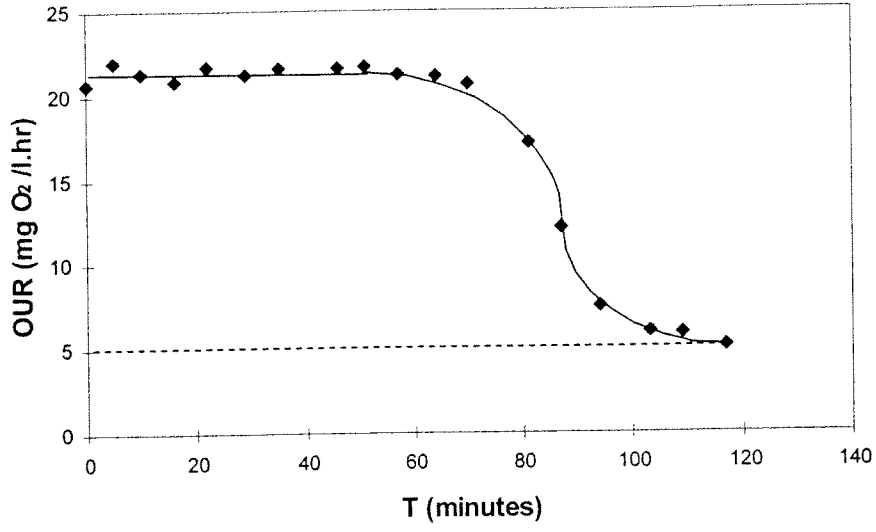
Primer çamur ile yürütülen nitrat tüketim hızı deneylerine paralel olarak, çamurun kolay ayrışabilen organik madde içeriğine eşdeğer miktarda asetat ile de NTH ölçümleri yapılmıştır. KOİ değerleri Tablo 4.7 ile verilen deney setlerinin (SET 14-24) ön çökelme çamuru ve paralel yürütülen asetat numunelerine ait nitrat tüketim hızı profilleri Şekil 4.22- 4.32 ile verilmektedir.



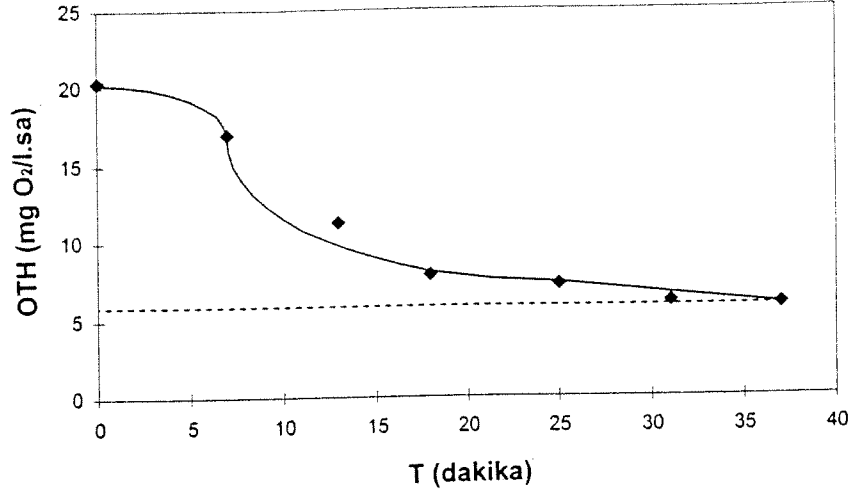
Şekil 4.14a Ham atıksuda S_s tayini : OTH – zaman grafiği - set 15



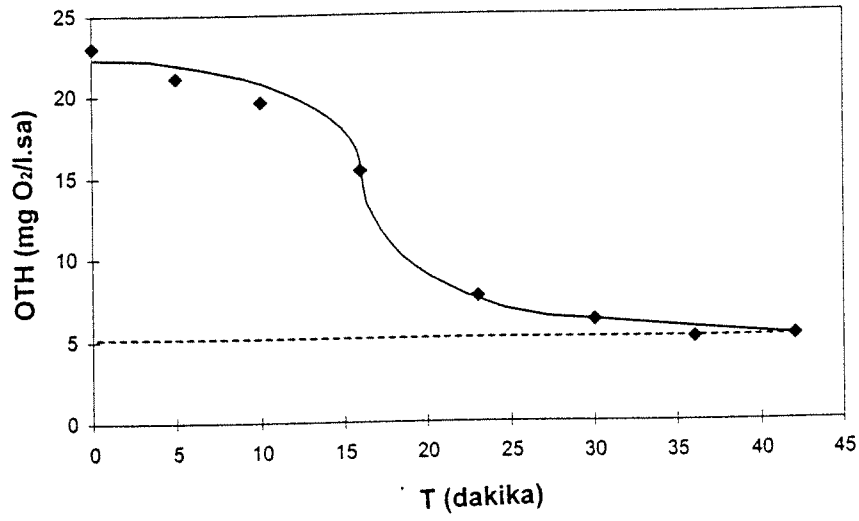
Şekil 4.14b Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 15



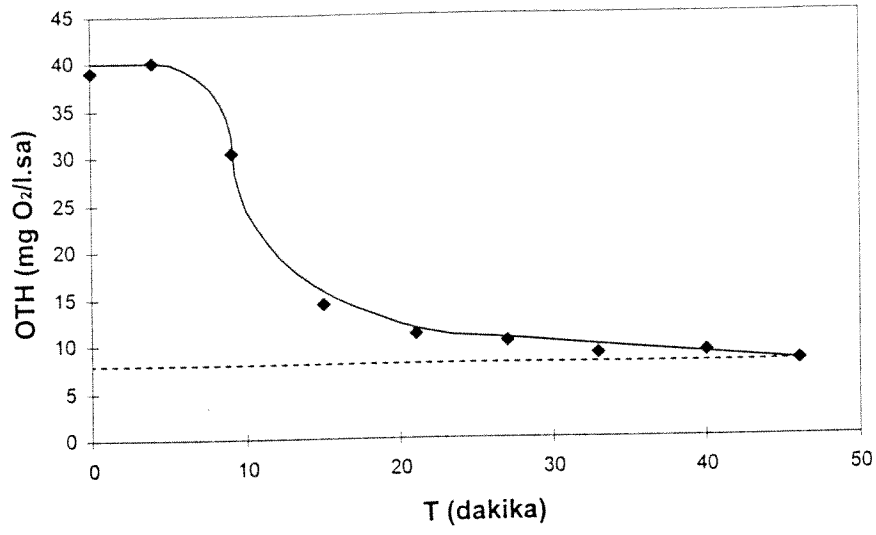
Şekil 4.15 Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 16



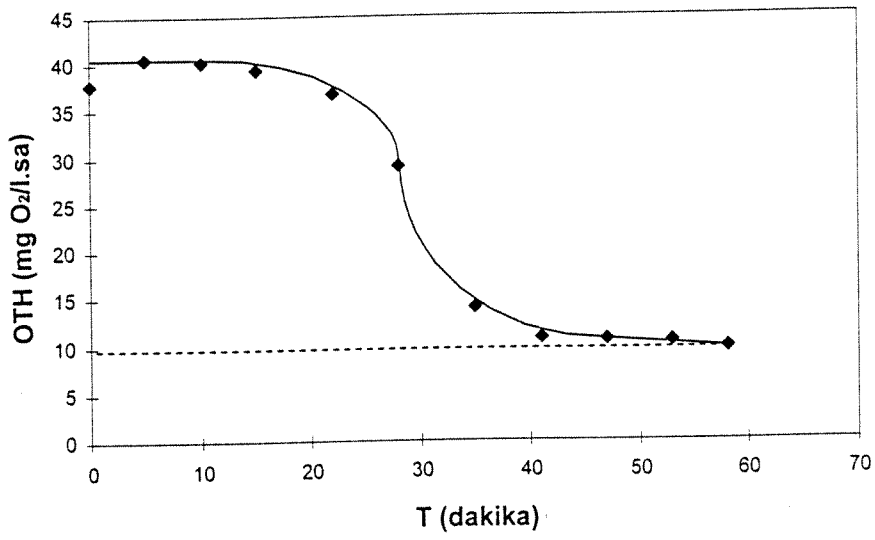
Şekil 4.16a Ham atıksuda S_5 tayini : OTH – zaman grafiği - set 17



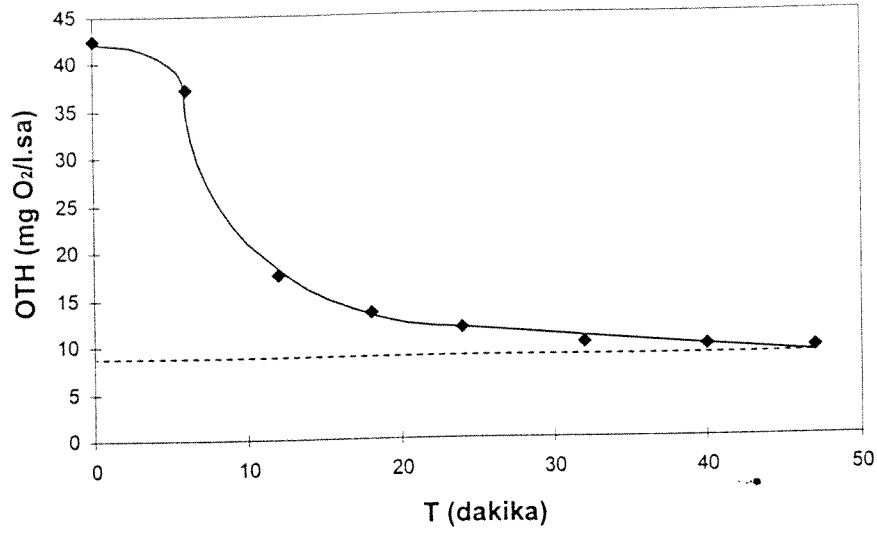
Şekil 4.16b Primer çamurda S_5 tayini: OTH – zaman grafiği - set 17



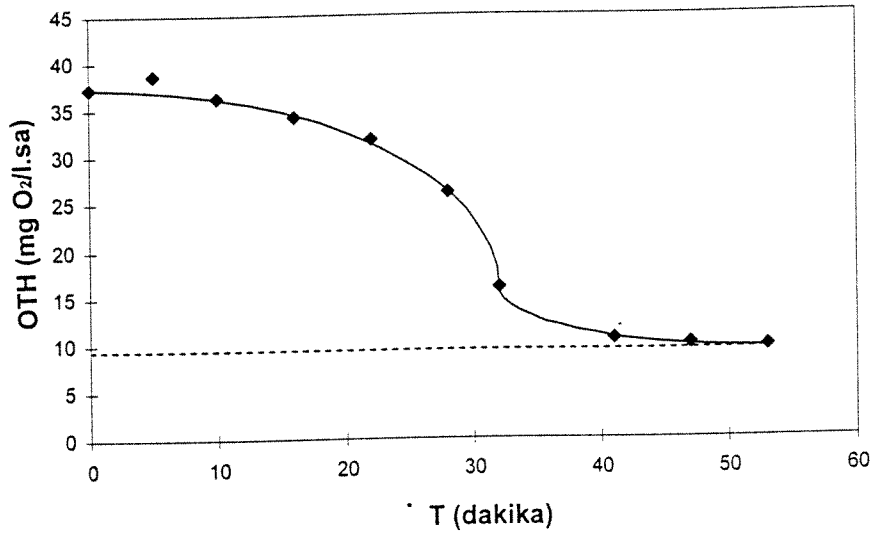
Şekil 4.17a Ham atıksuda S_s tayini : OTH – zaman grafiği - set 18



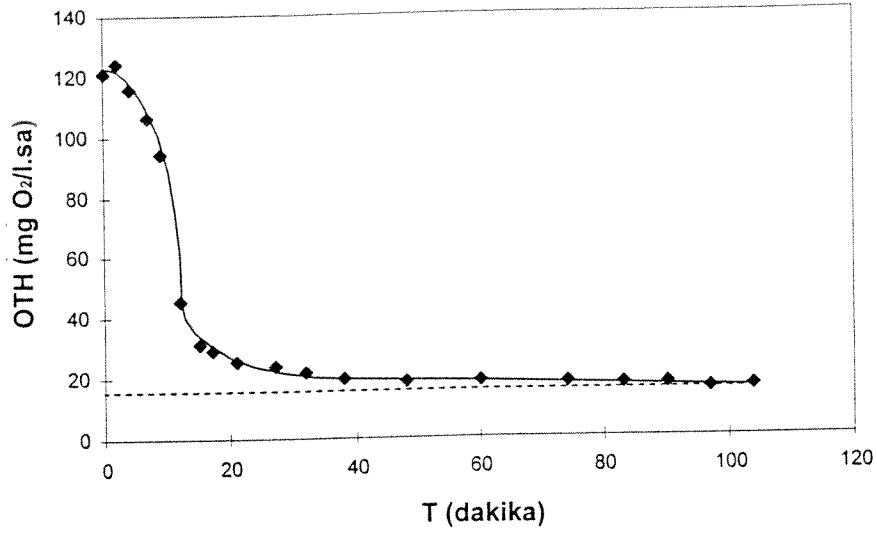
Şekil 4.17b Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 18



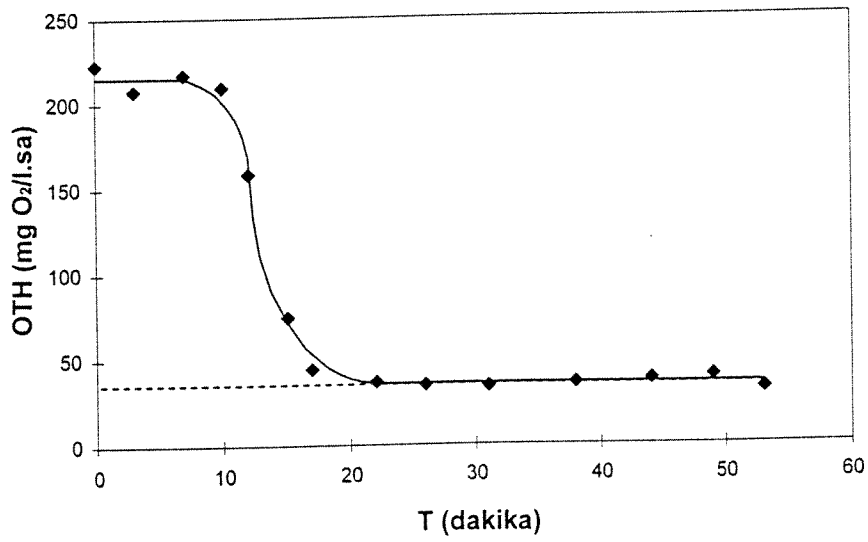
Şekil 4.18a Ham atıksuda S_5 tayini : OTH – zaman grafiği - set 19



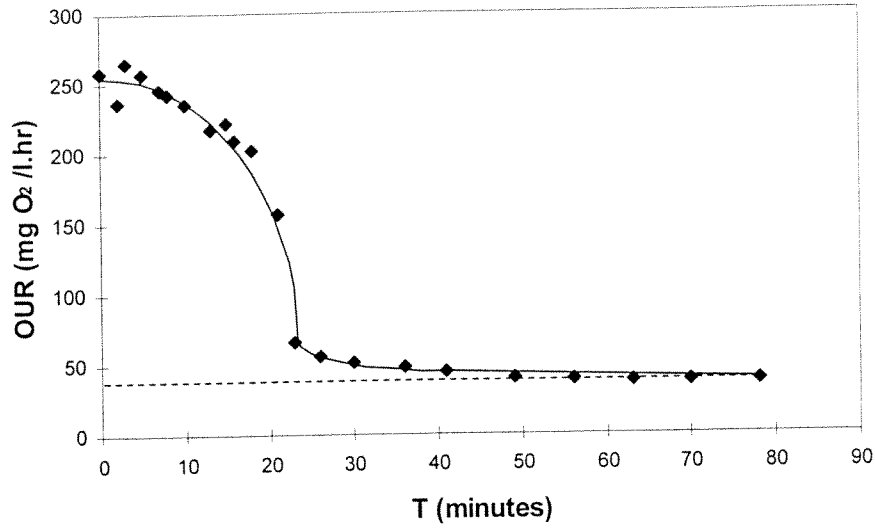
Şekil 4.18b Primer çamurda S_5 tayini: OTH – zaman grafiği - set 19



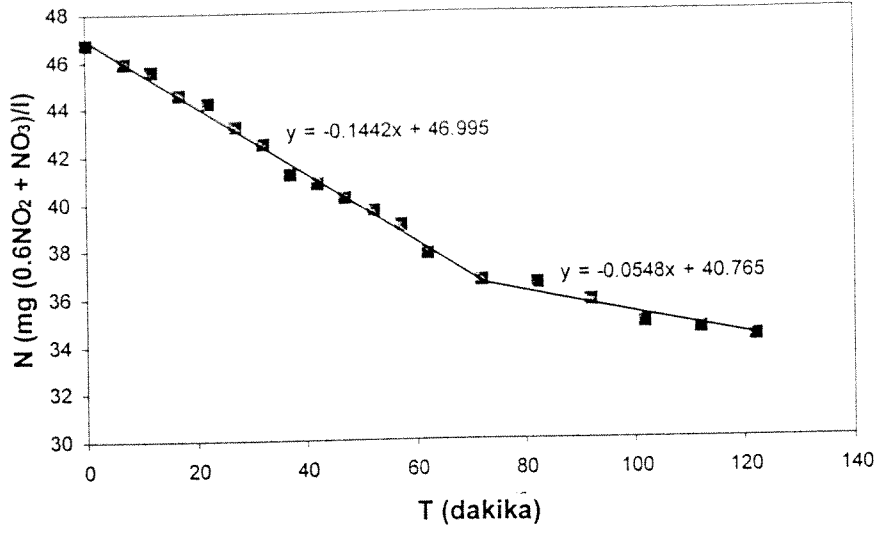
Şekil 4.19 Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 22



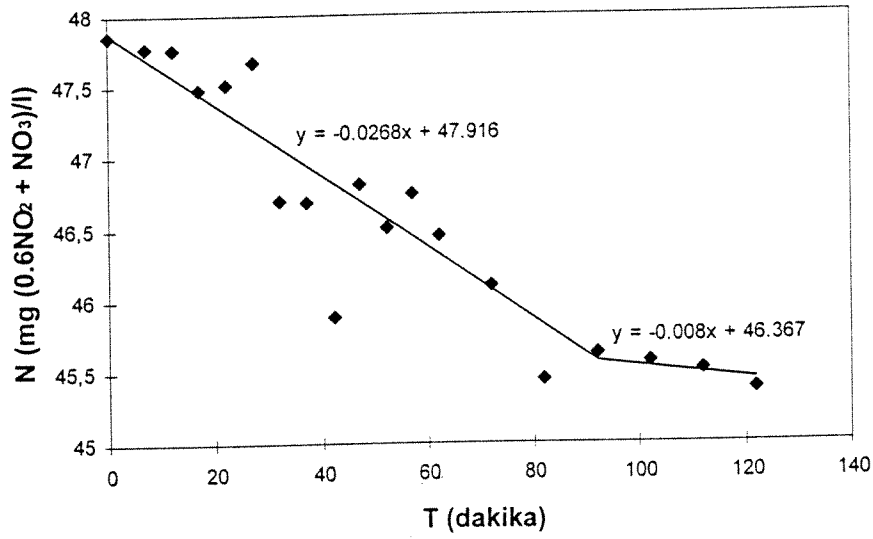
Şekil 4.20 Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 23



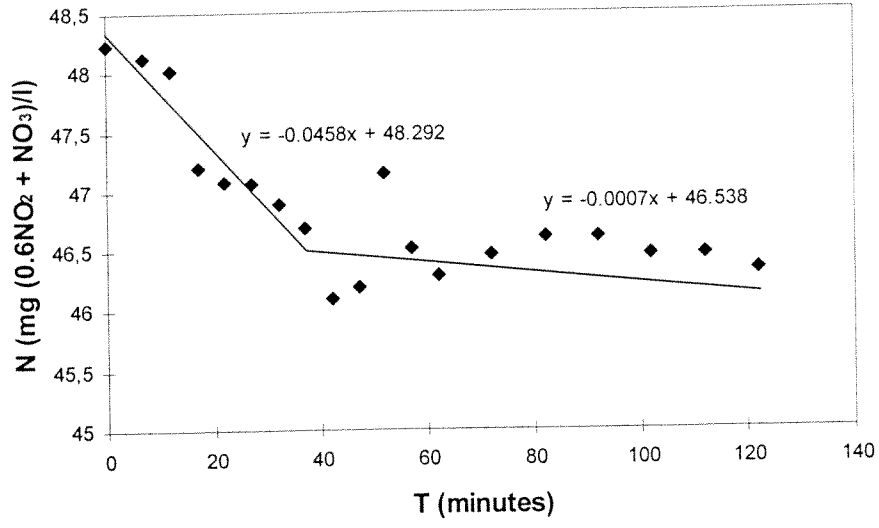
Şekil 4.21 Primer çamurda S_s tayini: OTH – zaman grafiği - set 24



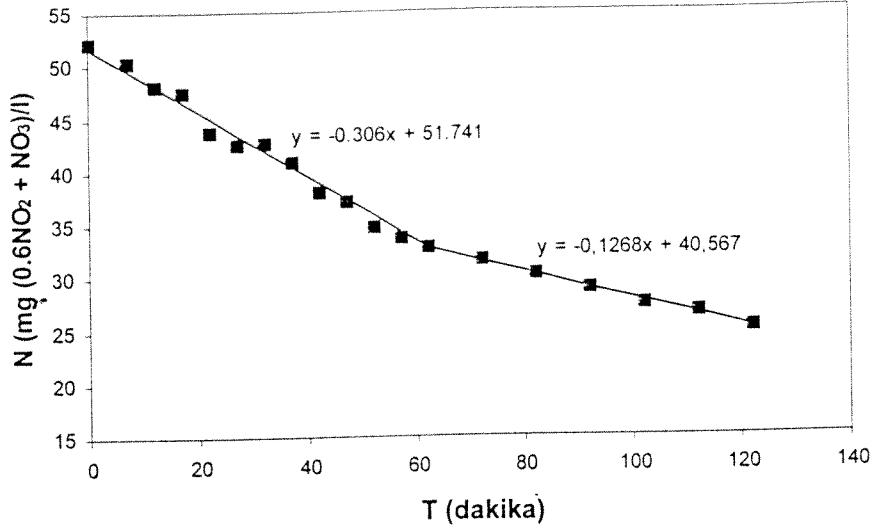
Şekil 4.22a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 14



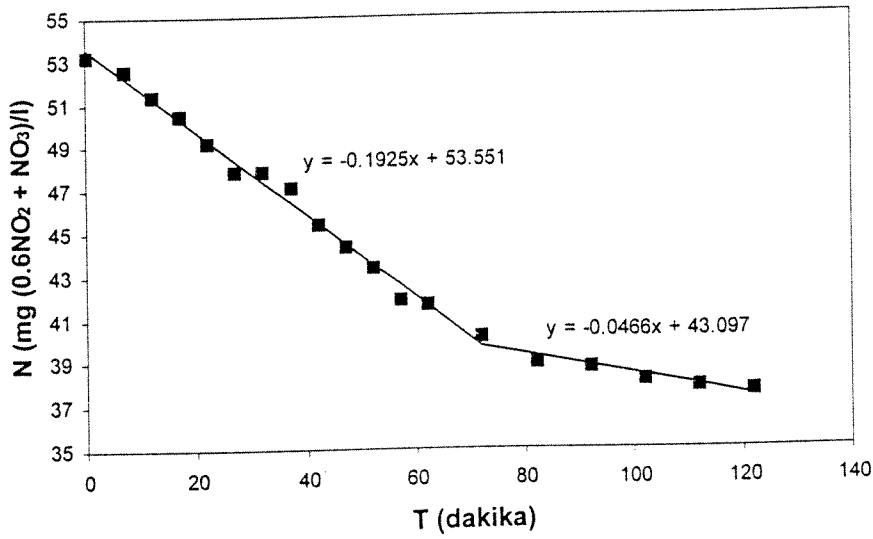
Şekil 4.22b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Ham atıksu - set 14



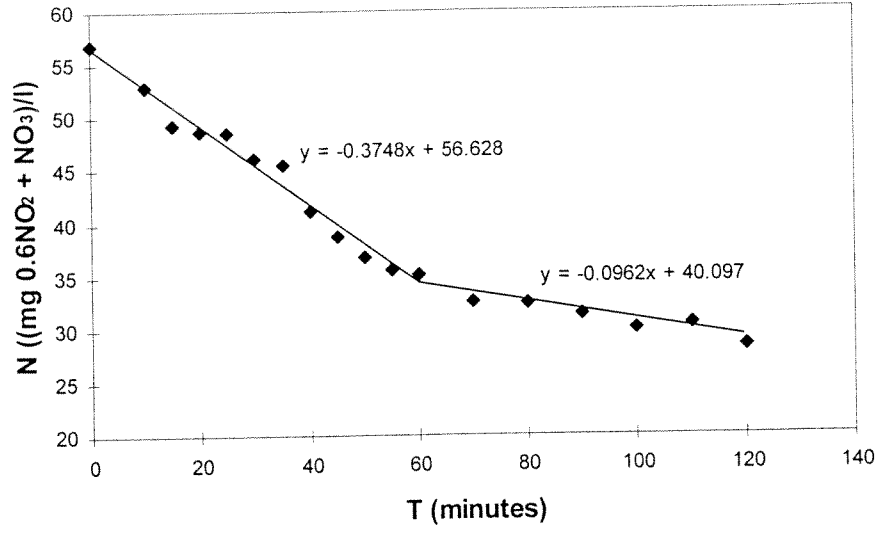
Şekil 4.22c Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş çamur çürütücü çıkış atıksuyu - set 14



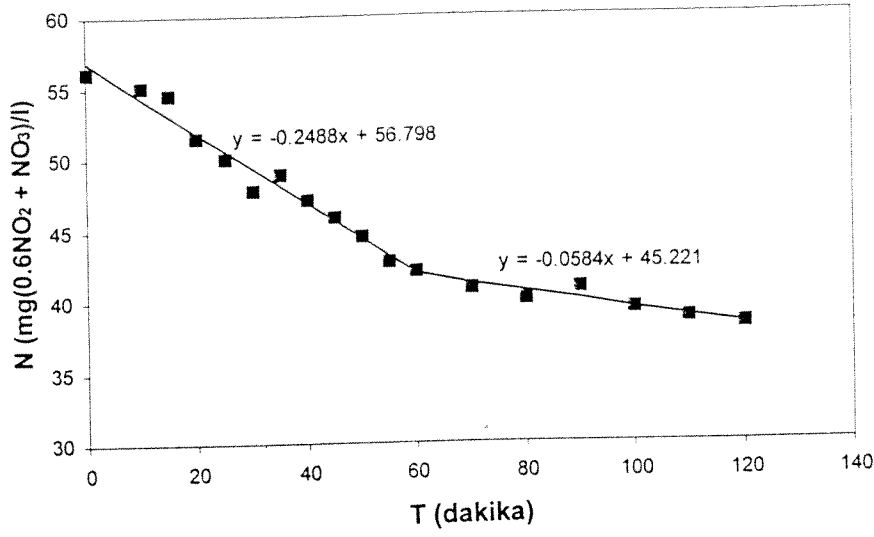
Şekil 4.23a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 15



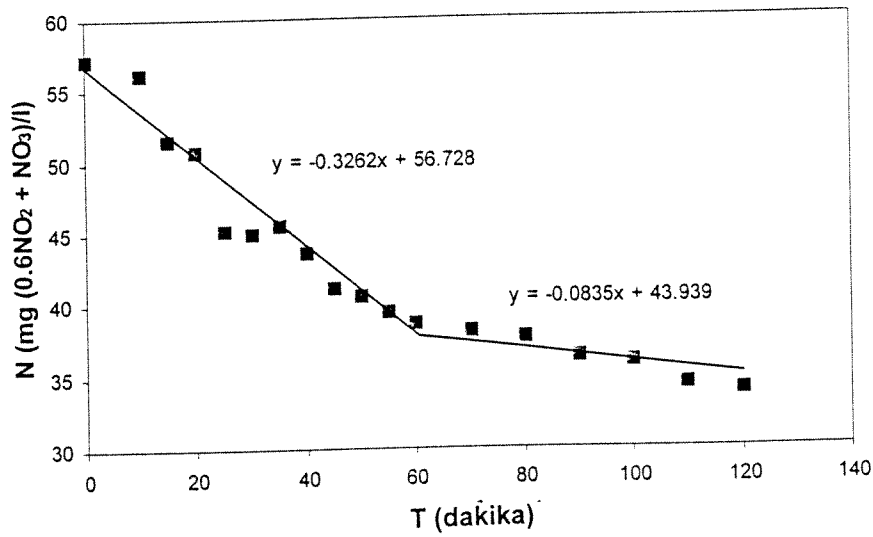
Şekil 4.23b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 15



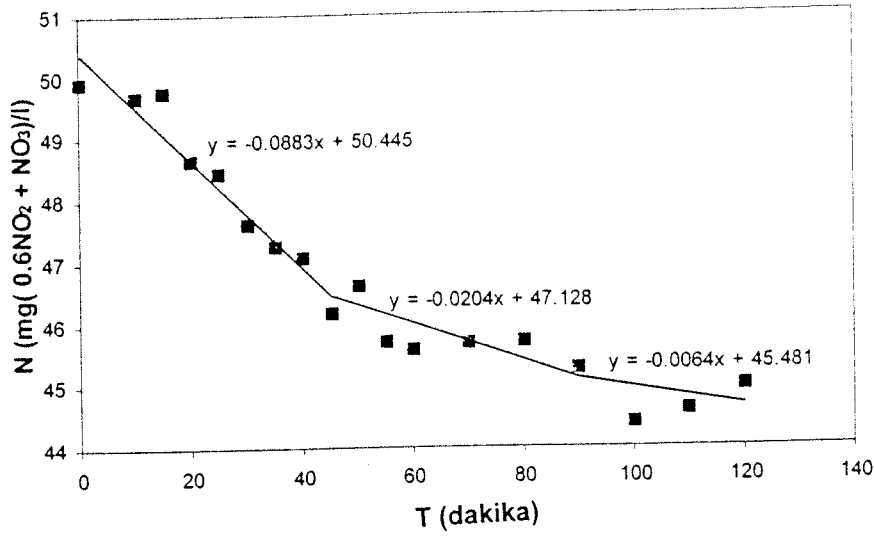
Şekil 4.24a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 16



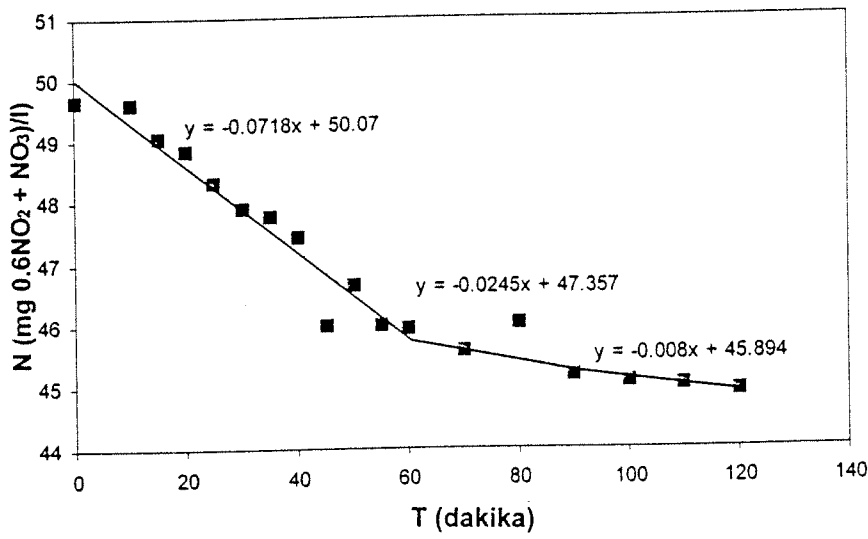
Şekil 4.24b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 16



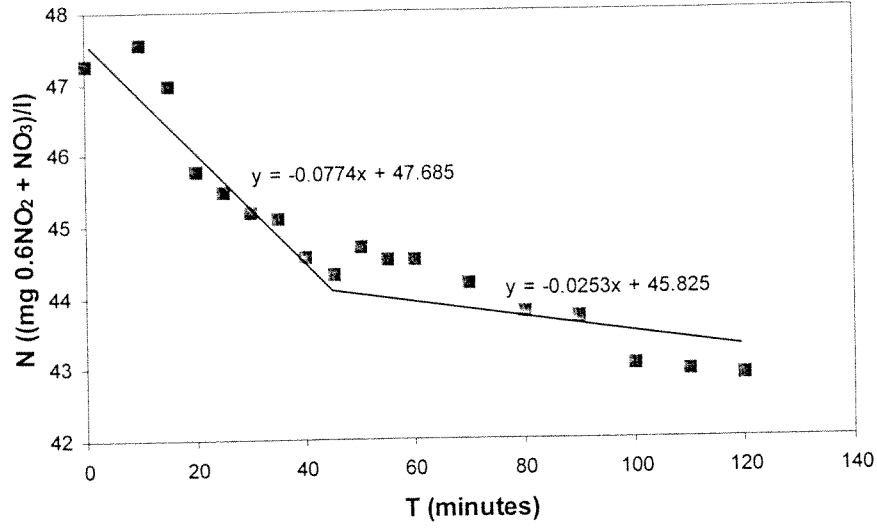
Şekil 4.24c Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 16



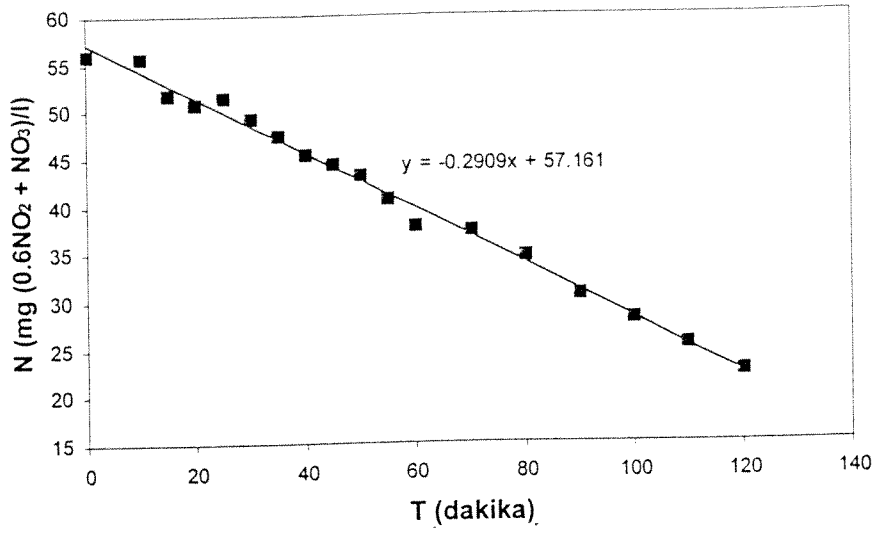
Şekil 4.25a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Santrifüjlenmiş primer çamur - set 17



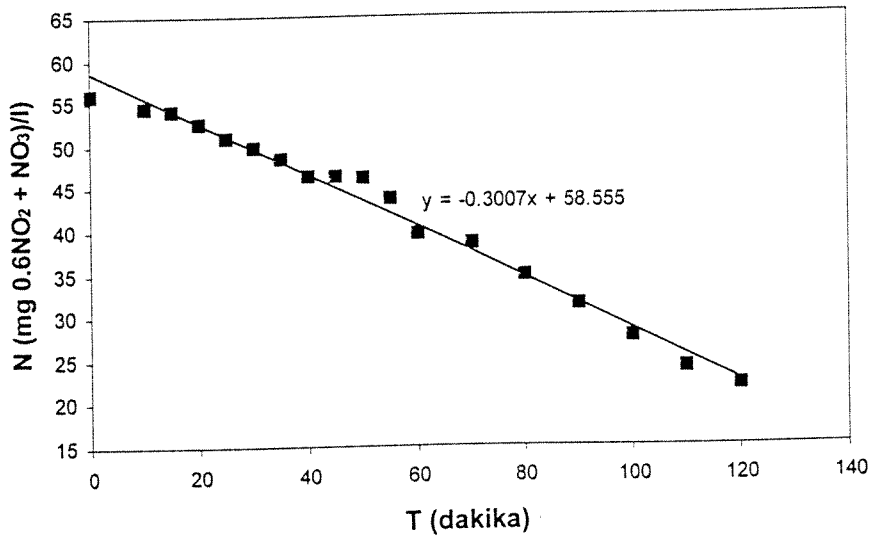
Şekil 4.25b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 17



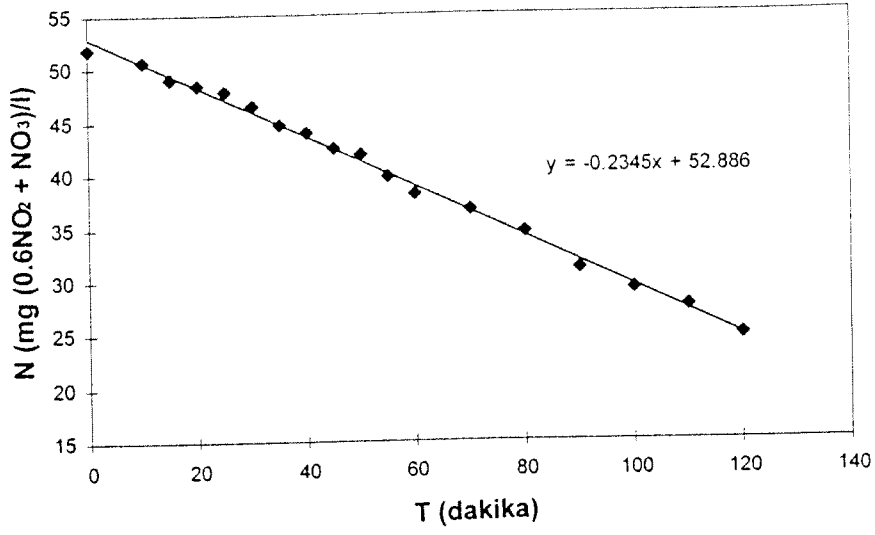
Şekil 4.25c Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Ham atıksu - set 17



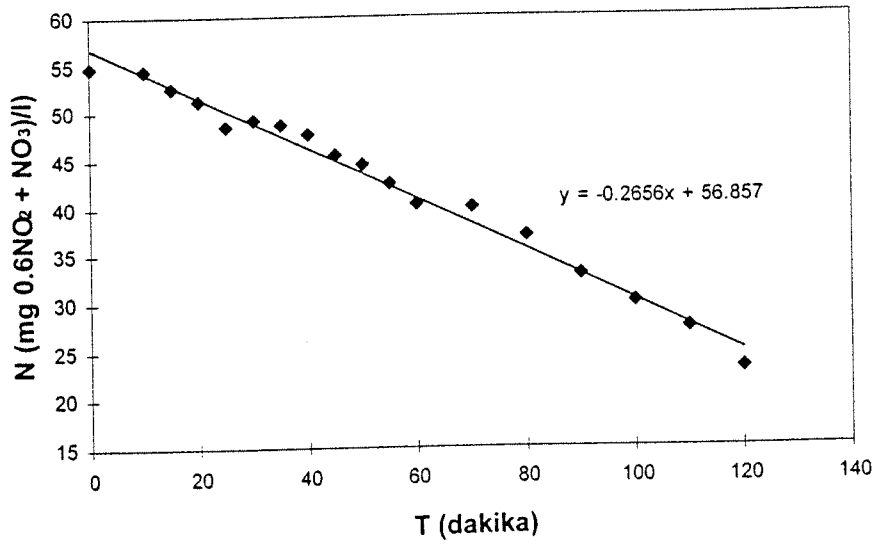
Şekil 4.26a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 18



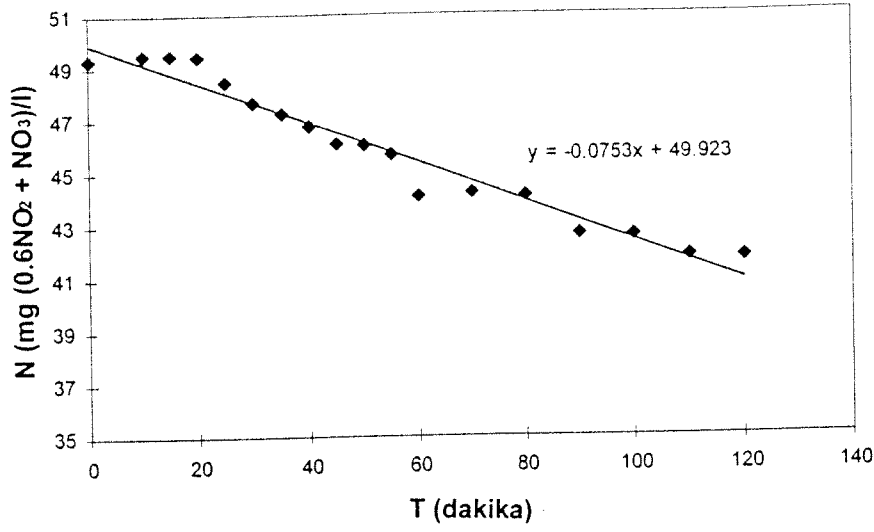
Şekil 4.26b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 18



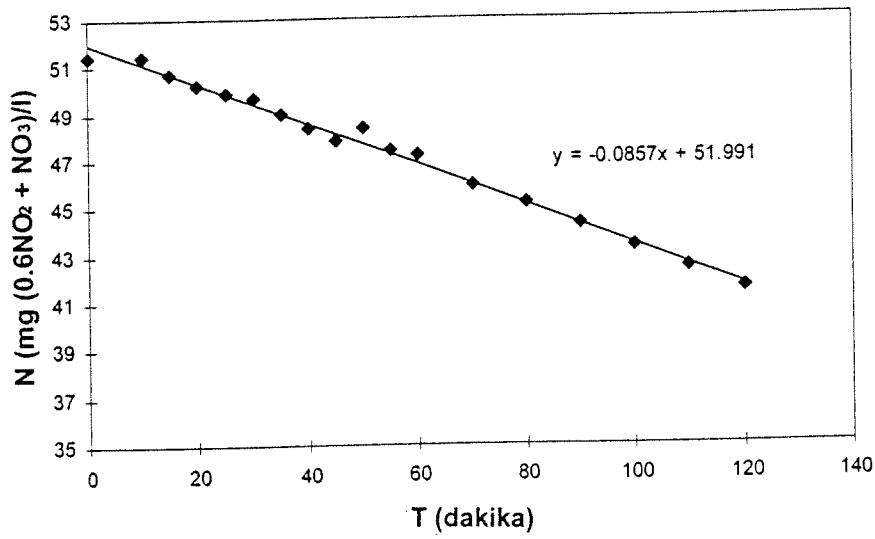
Şekil 4.27a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 19



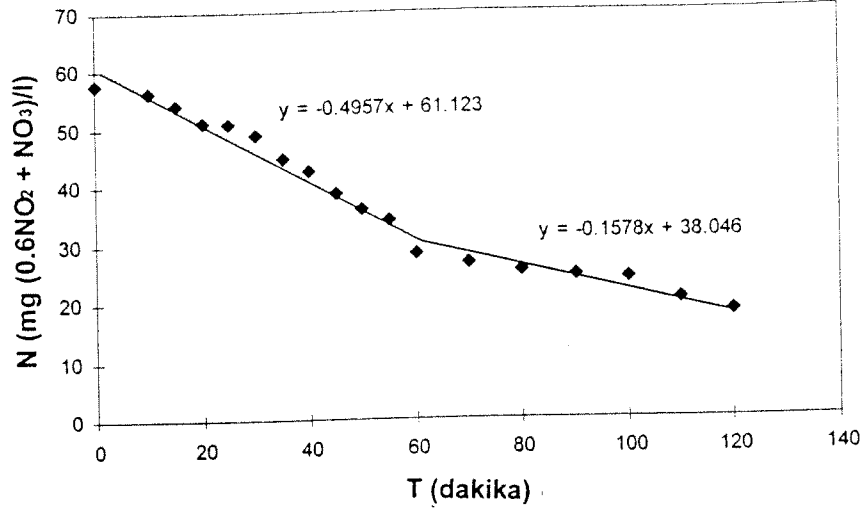
Şekil 4.27b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 19



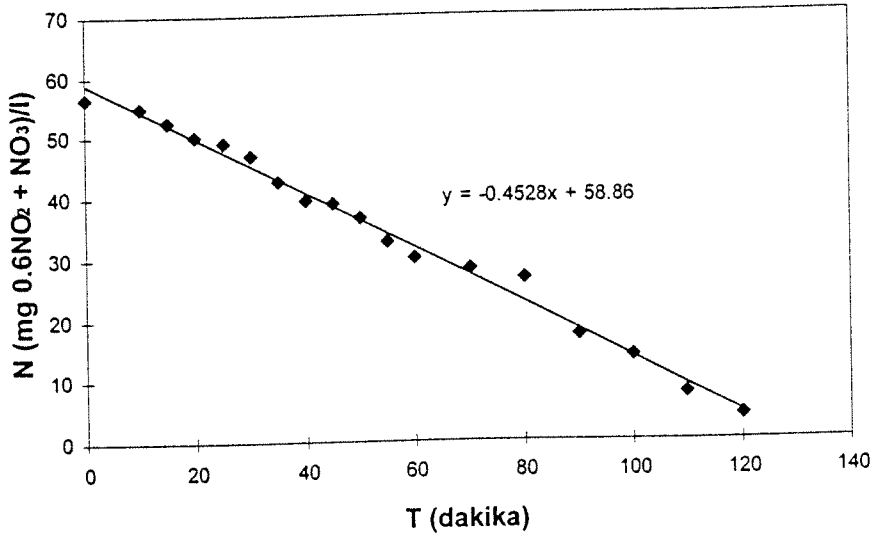
Şekil 4.28a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Sentetik atıksu - set 20



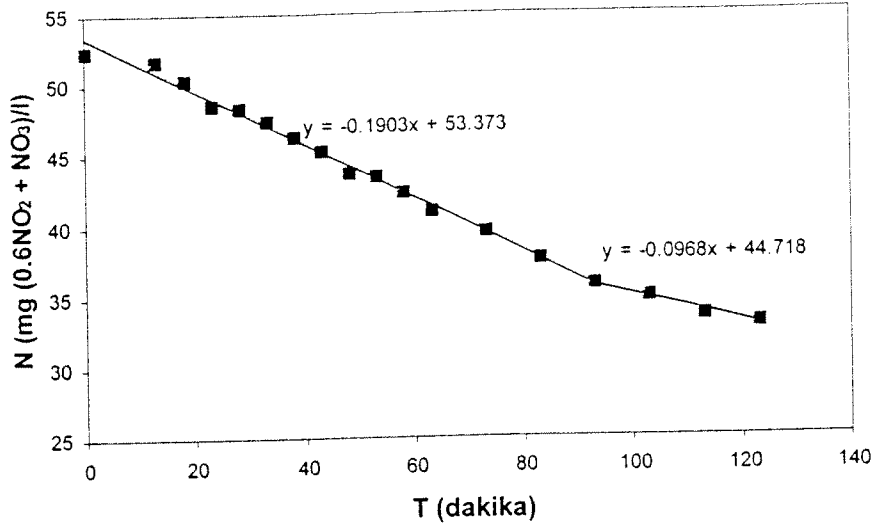
Şekil 4.28b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 20



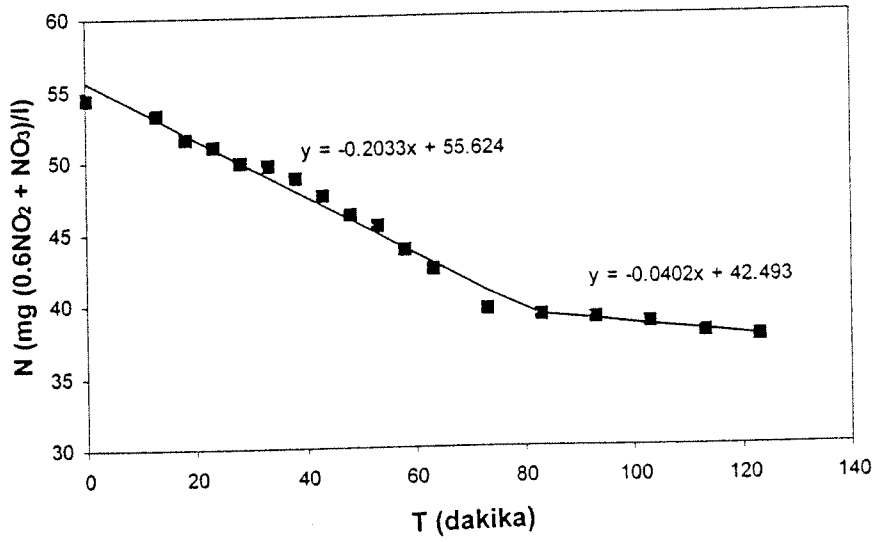
Şekil 4.29a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - 250 mg/l - set 21



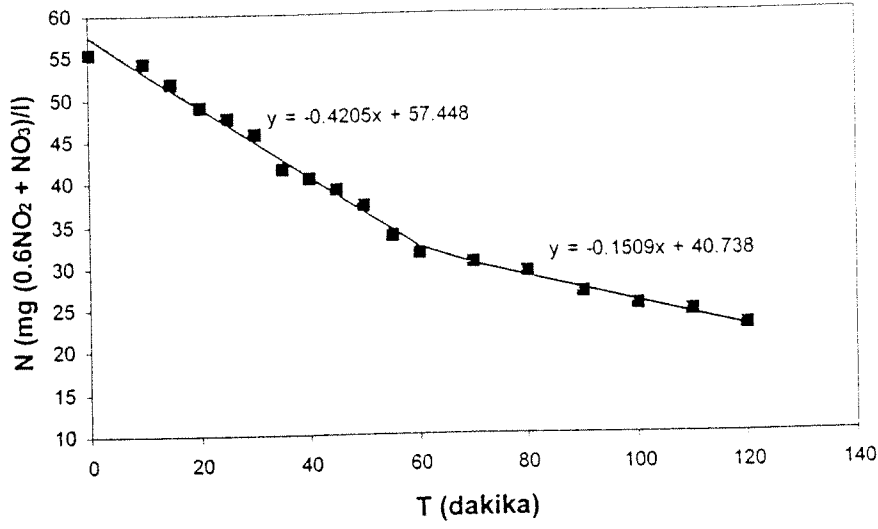
Şekil 4.29b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - 500 mg/l - set 21



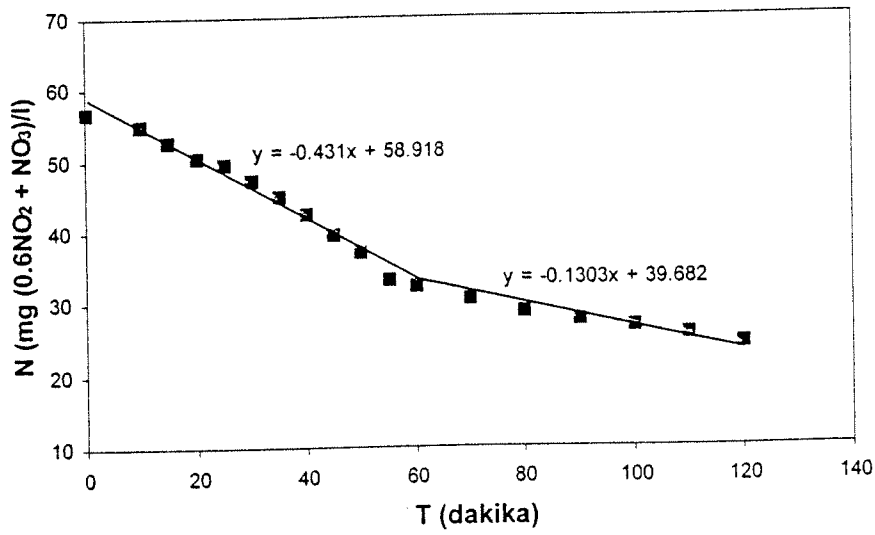
Şekil 4.30a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 22



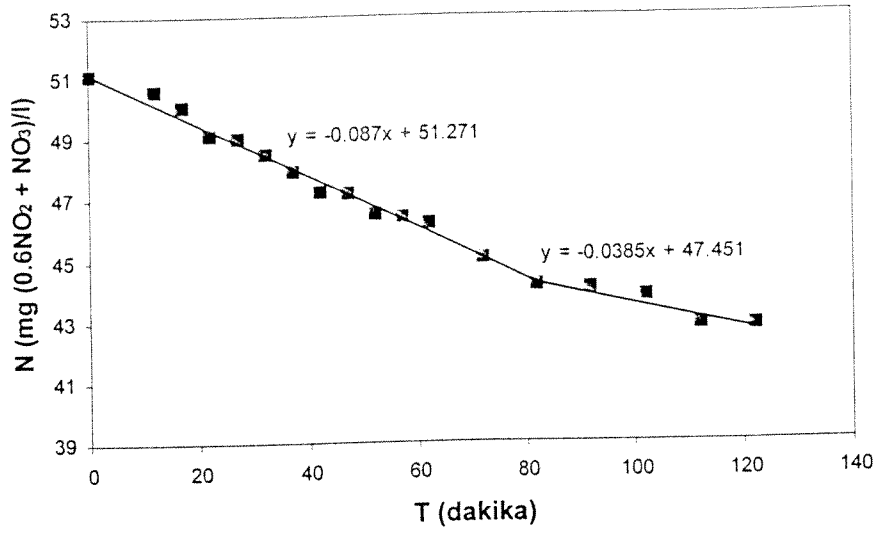
Şekil 4.30b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat 22



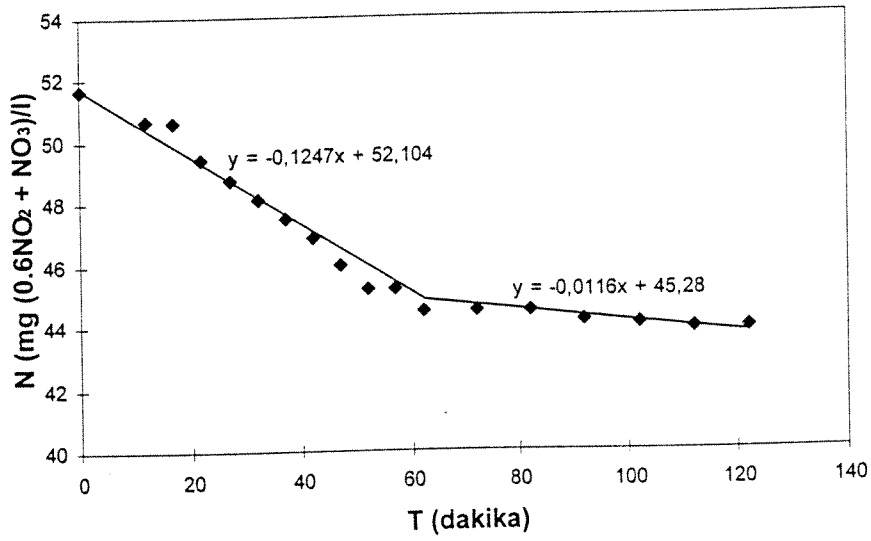
Şekil 4.31a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 23



Şekil 4.31b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 23



Şekil 4.32a Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Süzölmüş primer çamur - set 24



Şekil 4.32b Nitrat tüketim hızının belirlenmesi: Asetat - set 24

4.2.1 Sonuçların Değerlendirilmesi

DeneySEL sonuçların her bir numune için denitrifikasyon hızları bazında değerlendirilmesi Tablo 4.9'da yapılmaktadır. k_1 kolay ayrışan organik madde üzerindeki çoğalmayı temsil eden spesifik nitrat tüketim hızı olarak tanımlanırken, k_2 NTH profilinde 2.fazı temsil eden ve hidroliz prosesine karşı gelen spesifik nitrat tüketim hızıdır. Buna göre santrifüjlenmiş çamurda elde edilen hızların süzölmüş çamura oranla daha yüksek olduğu görölebilir. Bunun nedeninin santrifüjlenmiş çamurda bulunabilecek biyokütleden kaynaklanan girişim olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, performans değerlendirmesi açısından asetatin süzölmüş çamurla karşılaştırılması daha uygundur. Test edilen hemen hemen tüm başlangıç S_s konsantrasyonları için süzölmüş çamur ile gözlenen denitrifikasyon hızlarının asetata oldukça yakın olduğu görölmüştür. Bu bulgunun literatürde rastlanan bilgiler ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (BARNARD, 1997).

Tablo 4.9 Santrifüjlenmiş Primer Çamur (SPÇ), Süzölmüş Ön Çökelme Çamuru (FPÇ) ve Asetat (AA) İçin Denitrifikasyon Hızları (mg N/g aktif biyokütle. sa)

Deney Seti	S_s (mg KOI/l)	SPÇ	k_1 FPÇ	AA	SPÇ	k_2 FPÇ	AA
15	100	56.0		35.3	23.2		8.5
16	120	45.7	39.7	30.3	11.7	10.2	7.1
17	15	56.3	45.8	49.3*	13.0	15.6	16.1*
18	250	-	46.8	48.4	-	-	-
19	230	-	41.4	48.9	-	-	-
20	100	-	32.3**	36.8	-	-	-
21	250/500	-	-	47.3/43.2	-	-	15.1/-
22	100	-	34.7	37.1	-	17.7	7.3
23	175	-	39.9	40.9	-	14.3	12.4
24	50		29.1	41.7		12.9	3.9

* Atıksu

** Sentetik atıksu

BÖLÜM 5 MODELLEME ÇALIŞMALARI

Bu bölümde primer çamur ve asetat için yapılmış olan anoksik kesikli paralel deneylerden elde edilen sonuçlar, İçsel Solunum Modeli (EDM) ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) kullanılarak modellenmektedir. Bu çerçevede öncelikle her iki modelin proses kinetiği hakkında bilgi verilmekte, daha sonra her model için önem taşıyan stokiyometrik ve kinetik parametreler için duyarlılık analizi yapılmaktadır. Son olarak model sonuçları sunulmaktadır.

5.1 İÇSEL SOLUNUM MODELİ'NİN (EDM) PROSES KİNETİĞİ

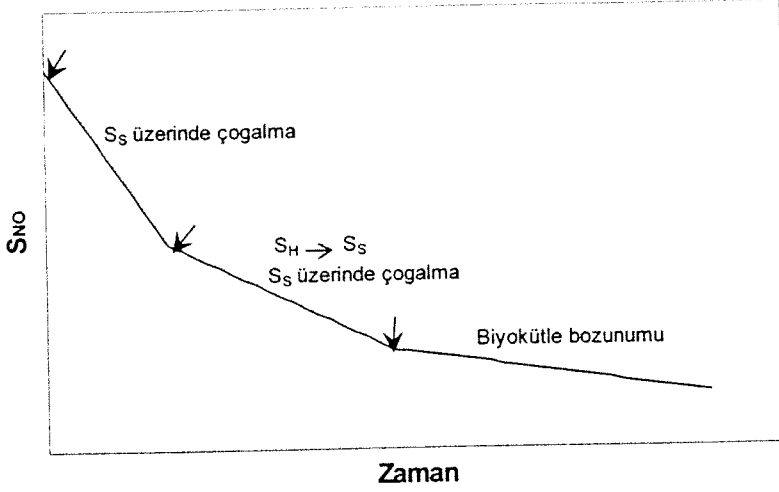
İçsel Solunum Modelinde yeralan prosesler çoğalma, hidroliz ve içsel solunumdur. Çoğalma ve içsel solunum prosesleri elektron alıcısı (anoksik koşullarda nitrat-azotu) tüketirken, hidroliz prosesi ile enerji tüketimi olmaksızın yavaş ayrışabilen organik maddenin kolay ayrışabilen organik maddeye dönüşmesi sağlanır. Yavaş ayrışan organik madde partiküler ya da çözünmüş formda olabilir. Primer çamur ile yürütülen deneylerde süzölmüş numuneler kullanıldığından, modelleme çözönmüş yavaş ayrışan organik madde (S_H) esas alınarak yapılacaktır. Tablo 5.1'de bu çalışmada sözü edilen sistem için proses kinetiği ve stokiyometrisini gösteren bir matris yeralmaktadır.

Tablo 5.1 Anoksik Koşullar İçin EDM Modelinin Matris Gösterimi

j ↓	Bileşen i→ Proses	1 S_S (KOİ)	2 S_{NO} (N)	3 X_P (KOİ)	4 S_H (KOİ)	5 X_H (KOİ)	Proses hız denklemi, ρ_j , $\rho_j \geq 0$
1	Hidroliz	1			-1		$k_{hs}\eta_h \frac{S_H/X_H}{K_{XS} + S_H/X_H} X_H \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
2	Anoksik çoğalma		$-\frac{1-Y_{HD}}{2.86Y_{HD}}$			1	$\hat{\mu}_H\eta_g \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
3	Anoksik içsel solunum		$-\frac{1-f_{EX}}{2.86}$	f_{EX}		-1	$b_H\eta_E X_H$

Elektron alıcısı tüketimini gösteren profiller, enerji tüketen biyolojik proseslerin anlaşılması açısından büyük önem taşır. Şekil 5.1 zamanla nitrat azotundaki azalmayı temsil eden nitrat tüketim hızı (NTH) profilini şematik olarak göstermektedir. Bu profilde hızları giderek azalan ardışık üç faz bulunmaktadır. Birinci faz elektron alıcısı tüketiminin kolay ayrışabilir organik madde (S_S) üzerindeki çoğalmadan kaynaklandığı durumu göstermektedir. S_S tükendikten sonra, heterotrofik mikroorganizmalar hidroliz olabilen çözönmüş substratın (S_H) hidrolizi ile oluşan S_S üzerinde çoğalmaya başlarlar. Hidroliz prosesi hız kısıtlayıcı adım olduğundan ikinci faz birincisine göre daha yavaştır. Dış kaynaklı substrat tükendiğinde heterotrofik biyokütle enerji gereksinimini karşılayabilmek için kendi metabolizmasını tüketmeye başlar. Bu nedenle S_{NO} -zaman profilinin son fazı içsel solunumdan kaynaklanan elektron alıcısı tüketimine bağlıdır. İçsel solunum modelinde heterotrof mikroorganizmaların anoksik koşullarda azalan hız değerlerinin göstergesi olarak, düzeltme faktörleri (η) tanımlanmıştır. Tanıma göre η , denitrifikasyon yapabilen heterotrofik mikroorganizmaların bir bölümünü

temsil edebileceği gibi daha düşük hızla denitrifikasyon yapabilen tüm mikroorganizmalar için bir faktör olarak da değerlendirilebilir.



Şekil 5.1 NTH profilinde fazlara göre baskın prosesler (EDM Modeli)

5.1.1 EDM İçin Duyarlılık Analizi

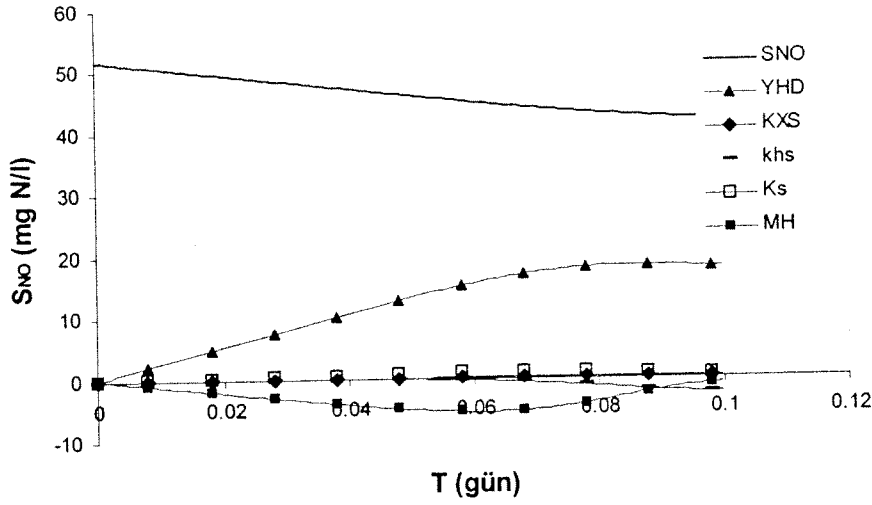
Bu bölümde 24. setin deney verileri kullanılarak duyarlılık analizi yapılmış ve kinetik ve stokiyometrik parametrelerin elektron alıcısı tüketim profili üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Simülasyon çalışmaları İsveç Federal Enstitüsü tarafından geliştirilen AQUASIM bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 5.2 bu programın kullanımıyla gerçekleştirilen duyarlılık analizi sonuçlarını göstermektedir. Bu analizde incelenen parametre değerlerinin %100 arttırılması durumunda, profil üzerindeki etkisi gözlemlenmektedir. Buna göre Y_{HD} 'nin profilin her fazında en etkili parametre, μ_H 'ın ise ilk fazın ortalarından ikinci fazın sonuna kadar etkili olduğu görülmektedir. K_S , k_{hs} , K_{XS} gibi diğer parametreler elektron alıcısı tüketimi profilinde önemli bir etki göstermemektedir.

5.1.2 EDM İle Modelleme

KOİ fraksiyonlarının belirlenmesi modeldeki sistem bileşenlerinin tanımına göre yapılmaktadır. İçsel solunum modeline göre S_S içeriği respirometrik analiz ile belirlenir. Çözünmüş inert KOİ, S_{II} , ve çözünmüş hidroliz olabilen fraksiyon, S_{HI} süzölmüş primer çamurda bulunabilecek diğer bileşenlerdir. Buna göre süzölmüş çamur numuneleri için KOİ bileşenleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S_{TI} = S_{SI} + S_{HI} + S_{II} \quad (5.1)$$



Şekil 5.2 EDM Modeli için duyarlılık analizi

Bu çalışmada S_{SI} , Bölüm 4.2’de belirtildiği gibi respirometrik analiz ile belirlenmiştir. Atıksudaki çözünmüş inert organik maddenin (S_{II}) toplam çözünmüş organik maddenin %10’u olduğu kabul edilmiştir (SÖZEN VE DİĞ., 1998). Bu durumda S_{HI} (5.1) ifadesine göre hesaplanabilmektedir. EDM esaslarına göre belirlenmiş KOİ fraksiyonları Tablo 5.2’de verilmektedir.

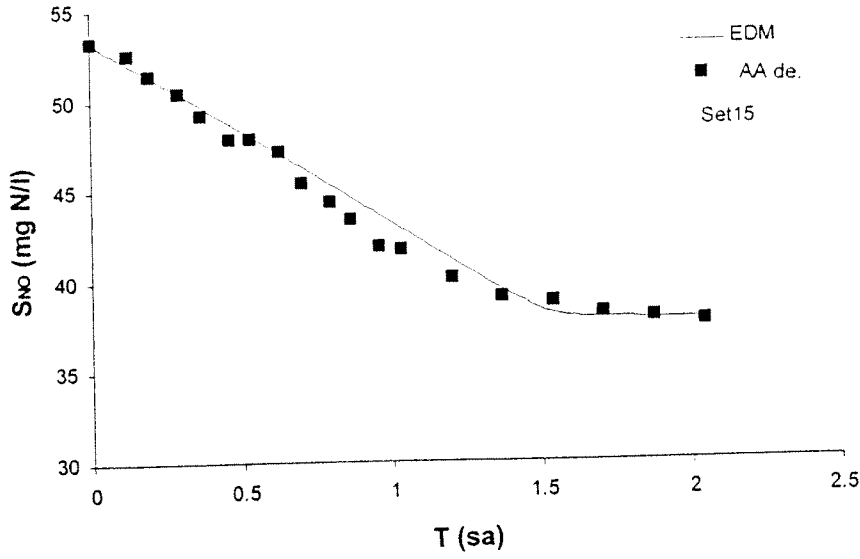
Tablo 5.2 Asetat (AA) ve süzölmüş primer çamurun (SPÇ) KOİ fraksiyonları (EDM Modeli)

Deney Seti	AA (mg COD/l)		SPÇ (mg COD/l)		
	$S_{SI}=S_{TI}$	S_{TI}	S_{SI}	S_{HI}	S_{II}
15	100	-	-	-	-
16	120	260	120	110	30
22	100	230	100	105	25
23	175	330	175	120	35
24	50	95	50	35	10

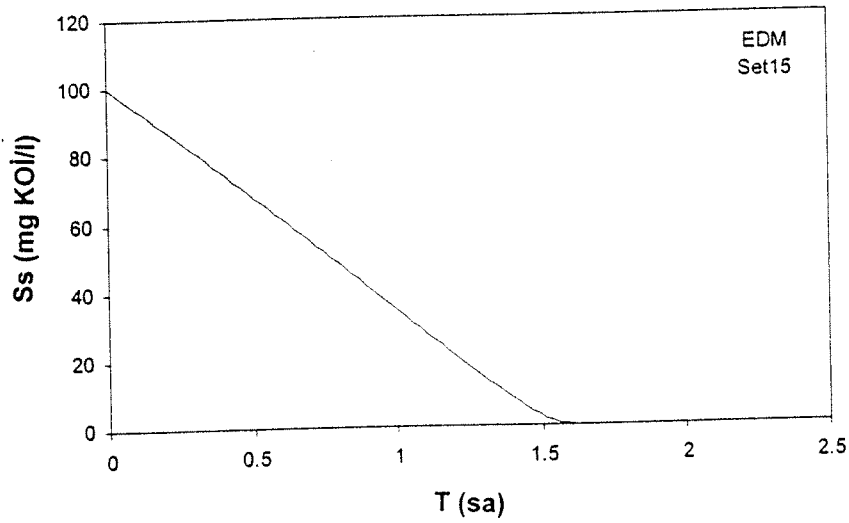
15, 16, 22, 23, and 24. setlerde elde edilen deney sonuçları model simülasyonu için kullanılmıştır. Duyarlılık analizinde olduğu gibi model simülasyonları da AQUASIM bilgisayar programı ile yapılmıştır.

Tablo 5.3 İçsel Solunum Modeli için kullanılarak yapılan modelleme çalışmasında en uygun sonuçları veren kinetik ve stokiyometrik katsayılar ile bu katsayılar ait literatür değerlerini vermektedir.

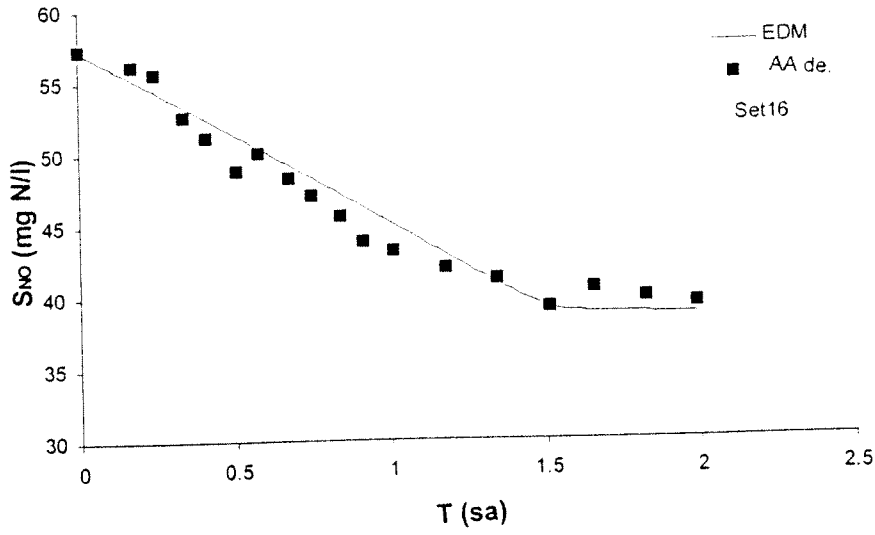
Asetat ve süzölmüş primer çamur için elde edilen model simülasyon çalışmalarının sonuçları Şekil 5.2- 5.20 dizisinde gösterilmektedir.



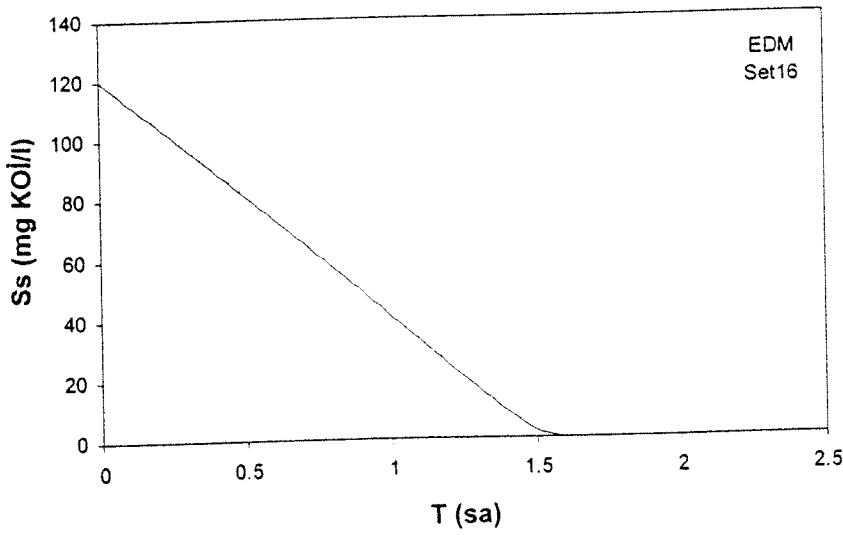
Şekil 5.3 15. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



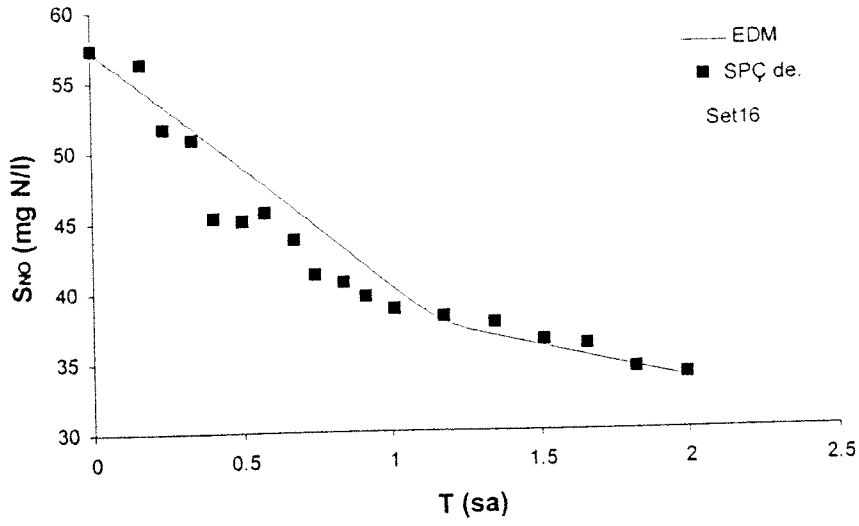
Şekil 5.4 15. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili



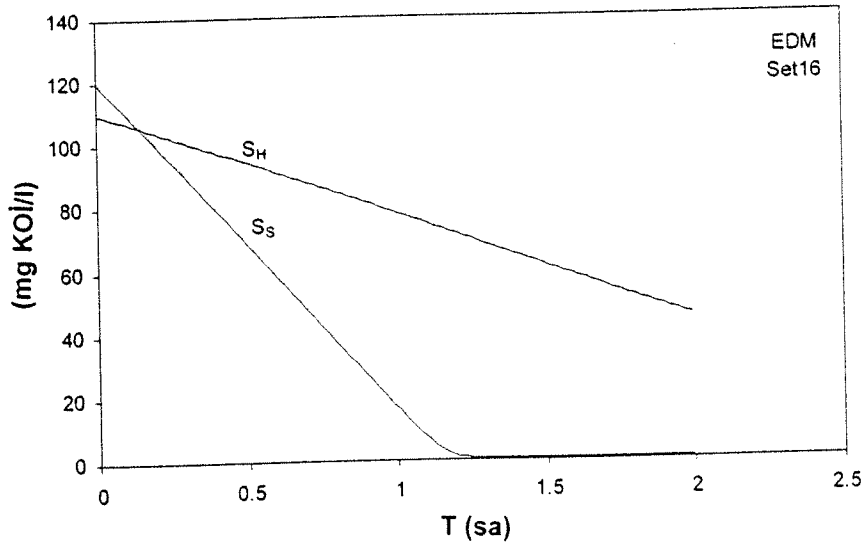
Şekil 5.5 16. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



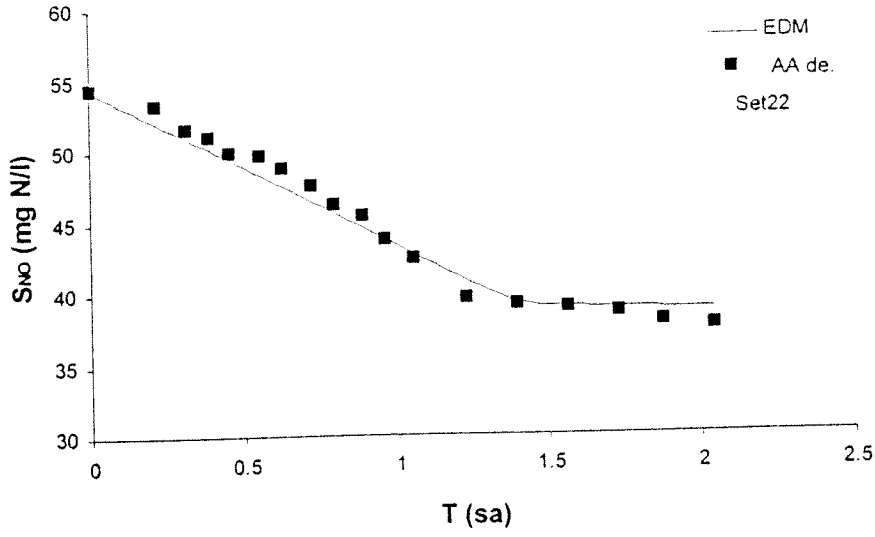
Şekil 5.6 16. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili



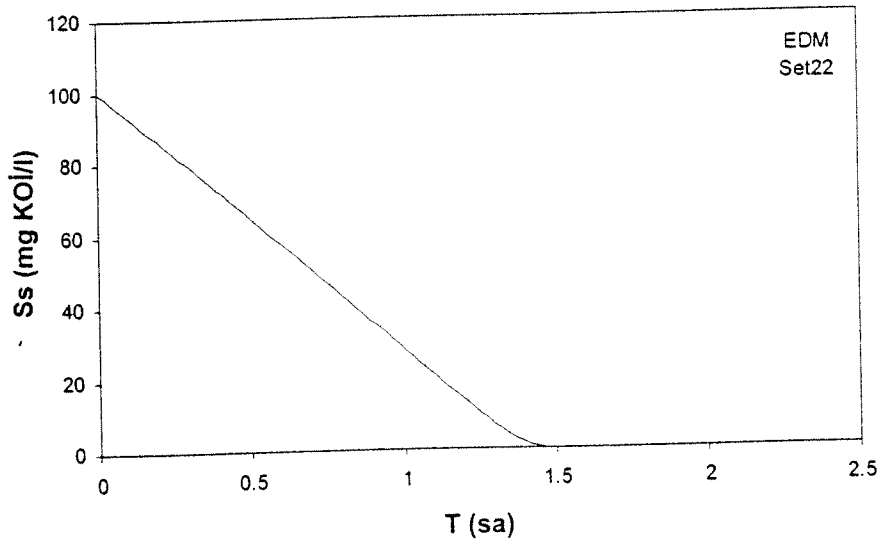
Şekil 5.7 16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



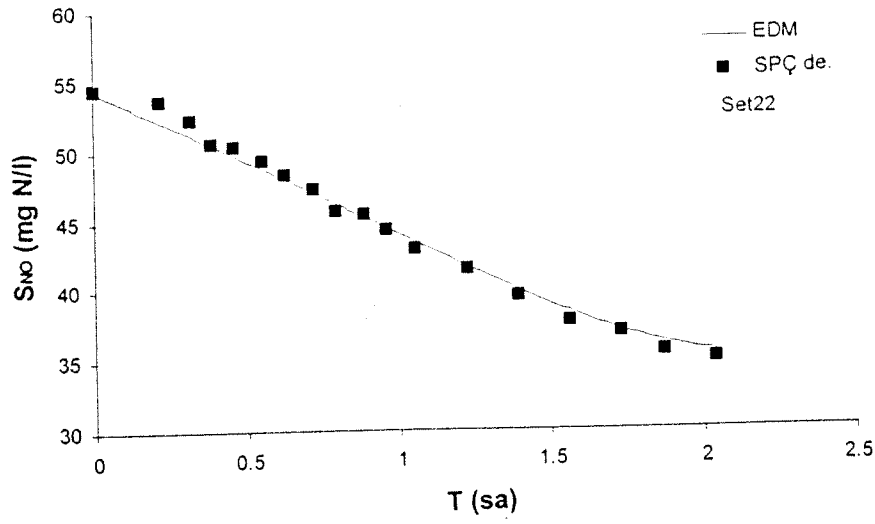
Şekil 5.8 16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S ve S_H zaman profilleri



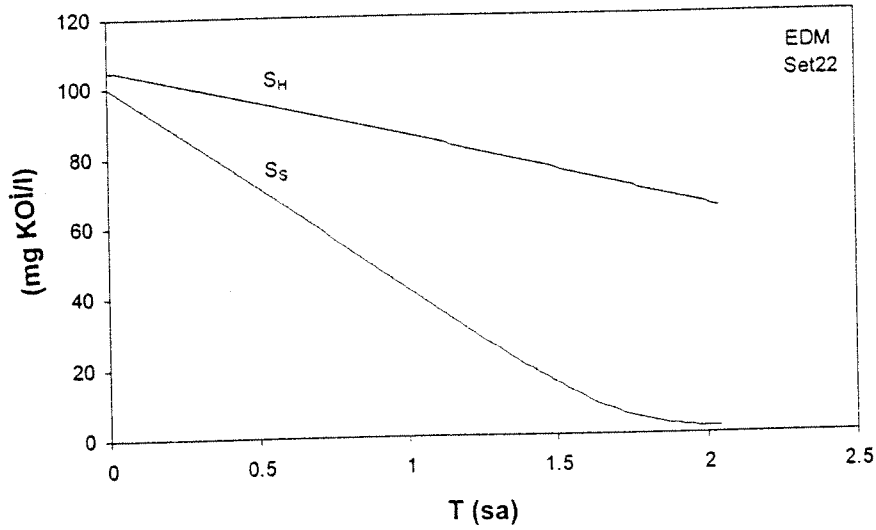
Şekil 5.9 22. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



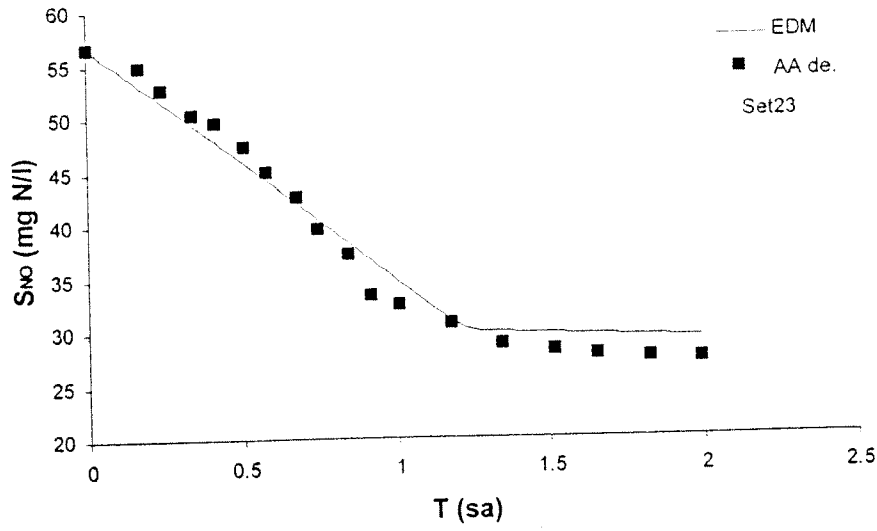
Şekil 5.10 22. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili



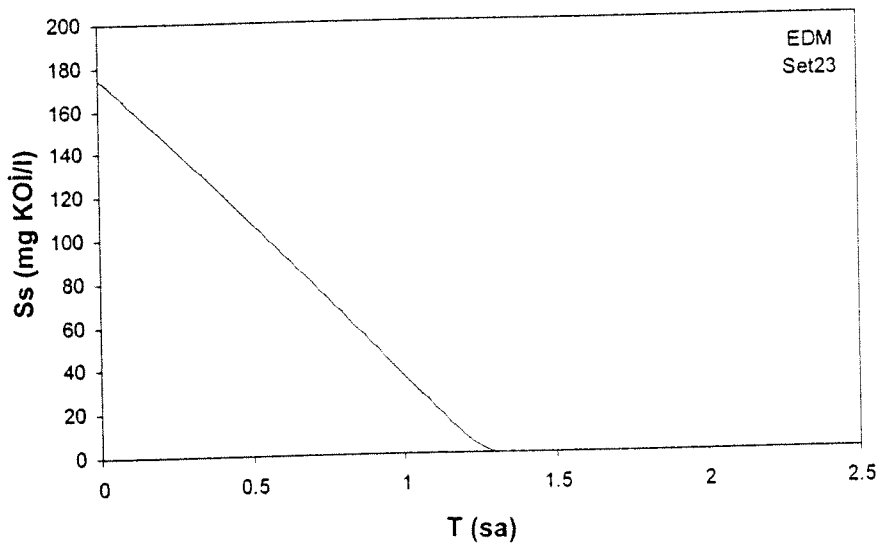
Şekil 5.11 22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



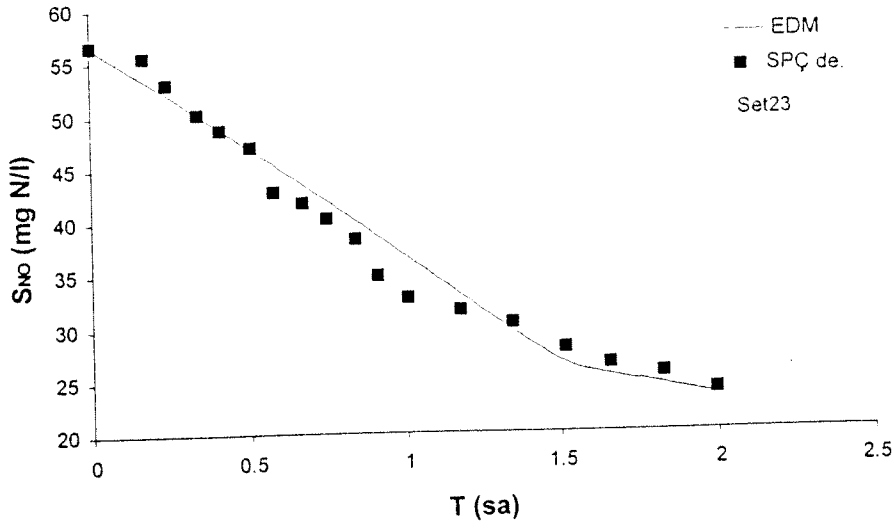
Şekil 5.12 22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S -ve S_H zaman profilleri



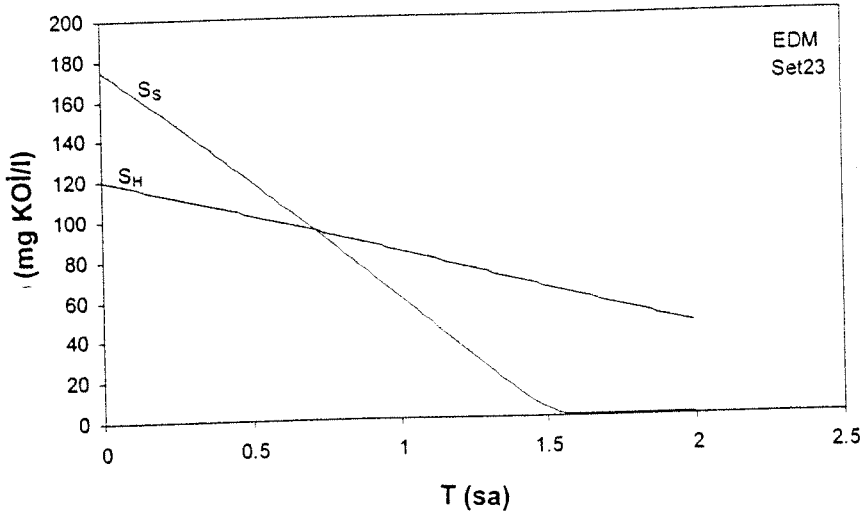
Şekil 5.13 23. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



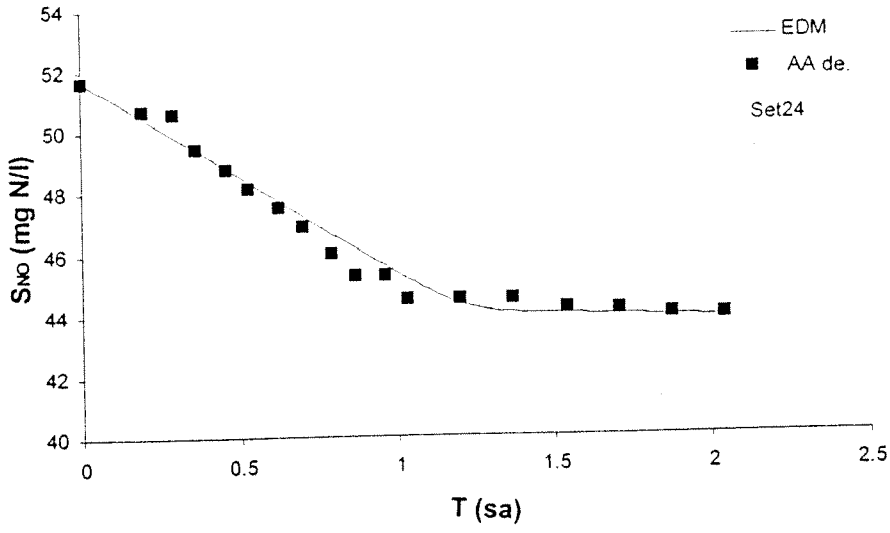
Şekil 5.14 23. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili



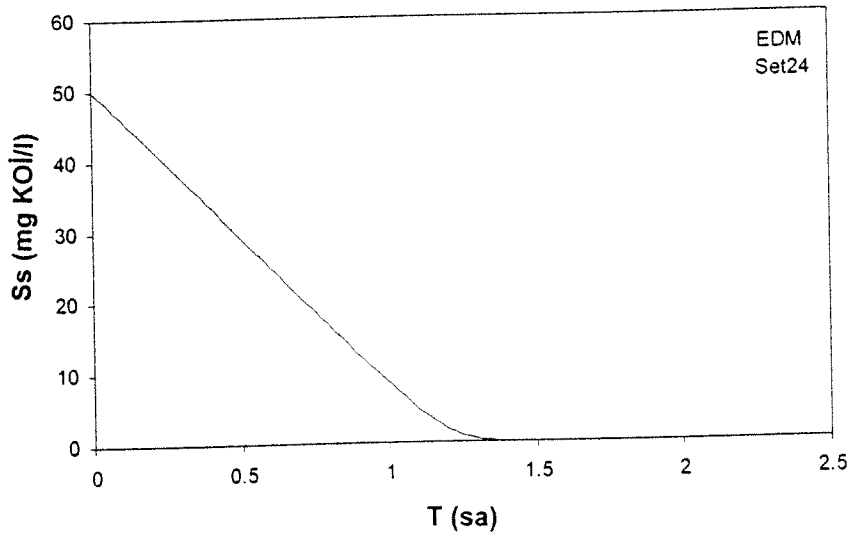
Şekil 5.15 23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



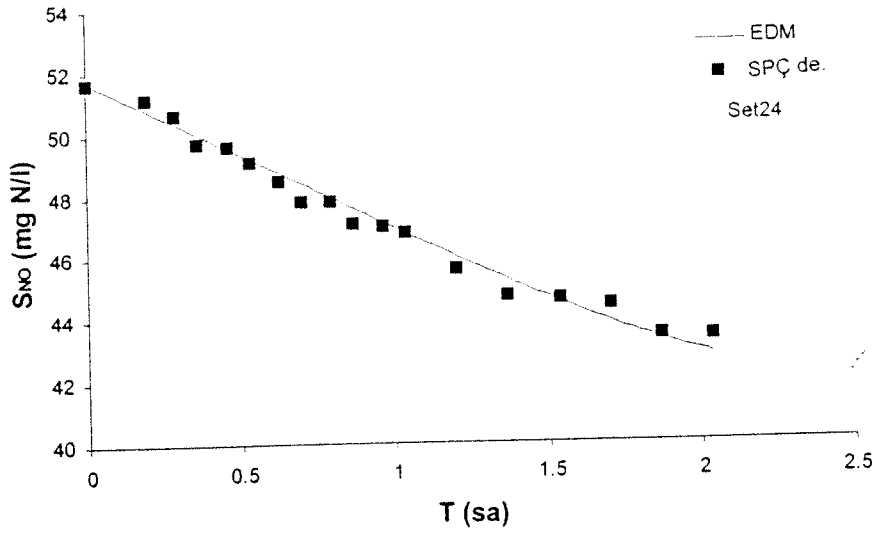
Şekil 5.16 23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S ve S_H zaman profilleri



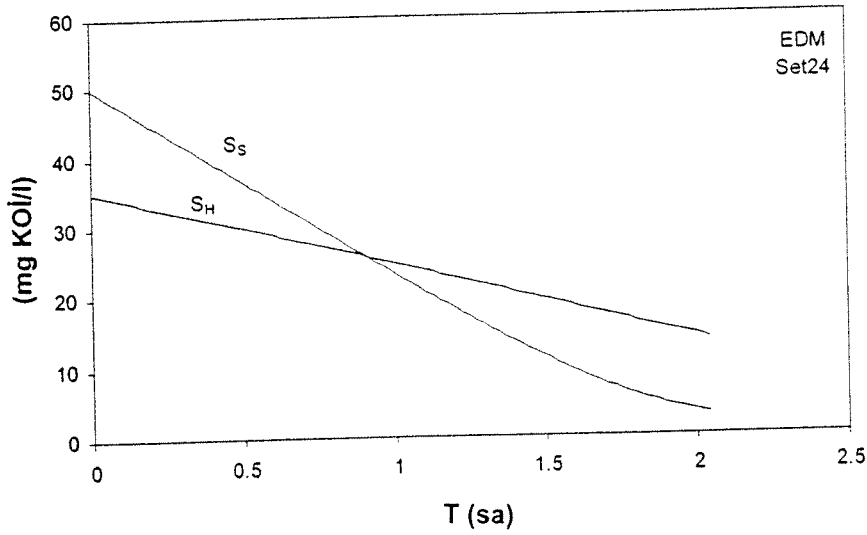
Şekil 5.17 24. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.18 24. sette asetat için İçsel Solunum Modeli (EDM) simülasyonu ile elde edilen S_S -zaman profili



Şekil 5.19 24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.20 24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için İçsel Solunum Modeli (EDM) simölasyonu ile elde edilen S_S ve S_H zaman profilleri

Tablo 5.3 EDM Modelinde Kullanılan Kinetik ve Stokiyometrik Katsayılar

Parametre	Birim	Bu Çalışma		Literatür Değeri	
		Asetat	SPÇ		
Y_{HD}	gKOİ/gKOİ	0.58	0.62 ^a , 0.64 ^b , 0.65 ^c , 0.66 ^d	0.54	GUJER VE DİĞ.(1999)
f_{EX}	-	0.2	0.2	0.2	HENZE VE DİĞ. (1987) GUJER VE DİĞ.(1999)
k_{hs}	gKOİ/gKOİgün	-	3	3.1	ORHON VE DİĞ. (1999)
K_{XS}	gKOİ/gKOİ	-	0.01	0.2	ORHON VE DİĞ. (1999)
η_g	-	0.5	0.5	0.8	HENZE VE DİĞ. (1987)
η_h	-	0.4	0.4	0.4	HENZE VE DİĞ. (1987)
η_E	-	0.5	0.5	0.8-1	KRISTENSEN VD.(1992)
K_S	gKOİ/m ³	2	5	20	HENZE VE DİĞ. (1987)
				2	GUJER VE DİĞ.(1999)
K_{NO}	gNO ₃ -N/m ³	0.5	0.5	0.5	HENZE VE DİĞ. (1987) GUJER VE DİĞ. (1999)
$\hat{\mu}_H$	1/gün	6	6	6	HENZE VE DİĞ. (1987)
			6.5 ^e	2	GUJER VE DİĞ. (1999)
b_H	1/gün	0.2	0.2	0.24	HENZE VE DİĞ. (1987)
				0.2	GUJER VE DİĞ. (1999)

^{a,b,c,d} 22, 23, 24, ve 16. setler için Y_{HD} değerleri

^e 16. set için $\hat{\mu}_H$ değeri

Tablo 5.3'te görüldüğü gibi asetat için kullanılan Y_{HD} değeri 0.58 g KOİ/g KOİ iken primer çamur için Y_{HD} değerleri 0.62-0.66 g KOİ/g KOİ aralığındadır. Model simülasyonunda kullanılan Y_{HD} değerleri literatürde 0.75 g KOİ/g KOİ (MAJONE VE DİĞ., 1996) ve 0.70 g KOİ /g KOİ (BECCARI VE DİĞ.) olarak verilen Y_H değerlerinden daha düşüktür. Benzer şekilde STOUTHAMER VE DİĞ. (1982) ve ORHON VE DİĞ. (1996) aerobik dönüşüm katsayısının anoksik dönüşüm katsayısından yüksek olması gereğini vurgulamaktadırlar. 16. set dışında asetat ve primer çamur için kullanılan $\hat{\mu}_H$ değeri 6 1/gün'dür. Bu değer İçsel Solunum Modelinde evsel atıksular için önerilen değer ile uyumludur. Evsel atıksuyun asetat da içerdiği gözönüne alınırsa simülasyonda kullanılan bu değer anlamı daha iyi anlaşılabilir. η_g faktörü anoksik çoğalma hızı için bir düzeltme içermektedir. Simülasyonda kullanılan 0.5 değeri SÖZEN VE DİĞ. (1998) tarafından önerilen 0.6 değerine yakın olmakla birlikte ASM1 Modelinde (HENZE VE DİĞ., 1987) önerilen 0.8 değerinden oldukça düşüktür. Kullanılan diğer düzeltme faktörü η_E ile de içsel solunum fazında aerobik hızın % 50 oranında azaldığı varsayılmıştır.

22. setten asetat için elde edilen deneysel S_{NO} -zaman profili Şekil 5.9' da görüldüğü gibi İçsel Solunum Modeli ile uyumludur. İlk fazda S_{NO} tüketimi hızla devam etmekte ve bu fazın sonunda S_S tükenmektedir (Şekil 5.10). İçsel solunum prosesine bağlı olarak ikinci fazda S_{NO} tüketimi de yavaşlamaktadır.

Benzer şekilde 22. Set için süzölmüş primer çamur için elde edilen S_{NO} -zaman profili de hızları azalan ardışık fazlardan oluşmaktadır (Şekil 5.11). Ancak asetattan farklı olarak ikinci faz hızı içsel solunum hızına oranla oldukça yüksektir. Bunun nedeni süzölmüş çamur yapısı

içinde S_s ' den farklı olarak S_H fraksiyonunun da bulunmasıdır. Bu nedenle ikinci faz için proses kinetiğinde, içsel solunum yerine S_H 'ın S_s 'e dönüşümü için düzenlenmiş hidroliz prosesi yer almaktadır.

Süzülmüş primer çamur için model simülasyonunda kullanılan $\hat{\mu}_H$ (6-6.5 1/gün) ve Y_{HD} (0.62-0.66 g KOİ/g KOİ) değerleri çamur yapısının ve/veya fraksiyonlarının değişken nitelikte olduğunun göstergesidir. Şekil 5.12'de görüldüğü gibi iki saatin sonunda S_H 'ın % 64'ü kullanılmamıştır. Simülasyon için kullanılan hidroliz katsayıları ($k_{hs}=3$ g KOİ/g KOİ gün and $K_{XS}=0.01$ g KOİ /g KOİ), ORHON VE DİĞ. (1999) tarafından önerilen $k_{hs}=3.1$ gKOİ/g KOİ gün; $K_{XS}=0.2$ gKOİ/gKOİ değerlerine benzerlik göstermektedir.

5.2 AKTİF ÇAMUR MODELİ NO 3'ÜN (ASM3) PROSES KİNETİĞİ

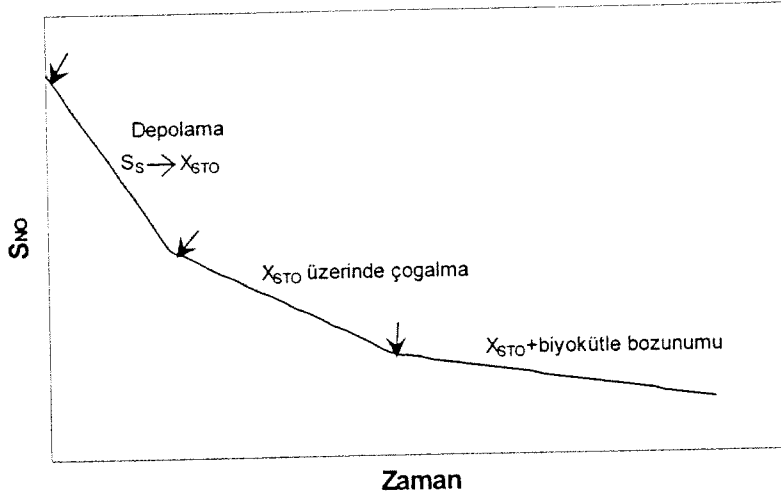
Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) önceki modellerin eksik ya da yetersiz yanlarını gidermek amacı ile hazırlanmıştır (GUJER VE DİĞ., 1999). Bu amaçla modele depolama ve depolanan ürünlerin içsel solunumu gibi önceki modellerde bulunmayan yeni prosesler dahil edilmiştir. Depolama prosesinde kolay ayrışabilir organik madde (S_s), polihidroksialkanlar (PHA) ve glikojen gibi hücre içi depolama ürünlerine (X_{STO}) dönüşmektedir. Depolama enerji tüketen bir süreçtir. Depolama prosesinin Monod kinetik ifadesine göre gerçekleştiği düşünülmüştür. Çoğalma depolanan ürünler üzerinde gerçekleşmekte ve bir doygunluk ifadesiyle tanımlanmaktadır. Depolanan ürünlerin içsel solunumu, içsel solunum prosesine benzer şekilde enerji tüketmektedir. Tablo 5.4 ASM3'ün basitleştirilmiş bir gösterimi olup, sadece simülasyon çalışmalarında gözönüne alınan proses ve bileşenleri içermektedir.

Tablo 5.4 Anoksik Koşullar İçin ASM3 Modelinin Matris Gösterimi

j ↓	Bileşen i→ Proses	1 S_s (KOİ)	2 S_{NO} (N)	3 X_P (KOİ)	4 X_H (KOİ)	5 X_{STO} (KOİ)	Proses hız denklemi, ρ_j , $\rho_j \geq 0$
1	Anoksik depolama	-1	$-\frac{1-Y_{STOD}}{2.86}$			Y_{STOD}	$k_{STO}\eta_D \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
2	Anoksik çoğalma		$-\frac{1-Y_{HD}}{2.86Y_{HD}}$		1	$-\frac{1}{Y_{HD}}$	$\hat{\mu}_H\eta_D \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
3	Anoksik içsel solunum		$\frac{1-f_{EX}}{2.86}$	f_{EX}	-1		$b_{HD}X_H \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
4	X_{STO} 'nun anoksik içsel solunumu		$\frac{1}{2.86}$			-1	$b_{STOD}X_{STO} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$

Şekil 5.21 nitrat (S_{NO}) tüketim hızı profilini şematik olarak göstermektedir. İlk fazda elektron alıcısı (S_{NO}) tüketen baskın mekanizma depolamadır. Burada S_s , X_{STO} formuna dönüşerek depolanır. Bu fazın sonunda S_s tamamen tükenirken X_{STO} konsantrasyonu pik noktasına ulaşmaktadır. Çoğalma hızı kısıtlayıcı bir proses değildir. İkinci fazda S_{NO} tüketimi daha çok

X_{STO} üzerindeki çoğalmadan kaynaklanır. Burada mevcut diğer prosesler biyokütlenin ve X_{STO} 'nun içsel solunumudur. Doygunluk fonksiyonunda X_{STO}/X_H oranı hız kısıtlayıcı olduğunda çoğalma prosesi yavaşlar ve sonrasında sona erer. Üçüncü fazın başladığı bu noktada S_{NO} tüketen prosesler biyokütlenin ve X_{STO} 'nun içsel solunumudur. X_{STO} 'nun tükenmesinden sonra ise enerji tüketecek tek süreç biyokütlenin bozunumu olacaktır.



Şekil 5.21 NTH profilinde fazlara göre baskın prosesler (ASM3 Modeli)

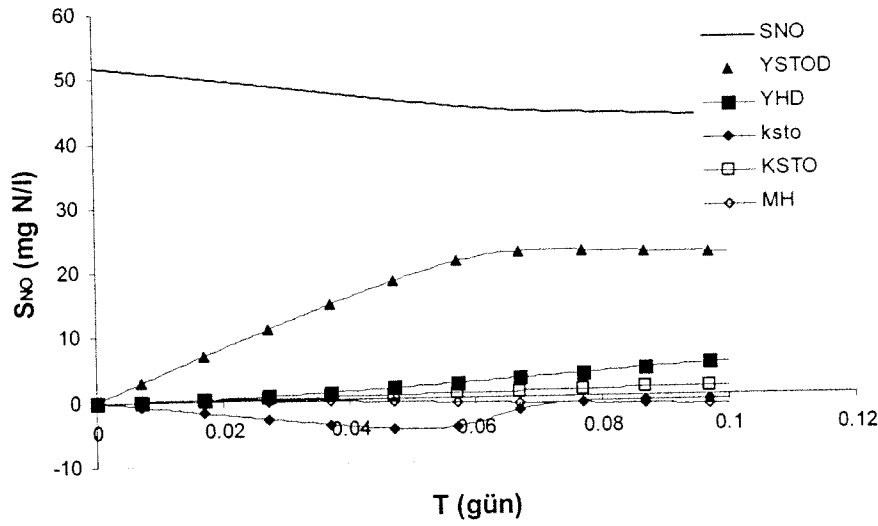
5.2.1 ASM3 İçin Duyarlılık Analizi

ASM3 için duyarlılık analizi Y_{HD} ve $\hat{\mu}_H$ 'in yanısıra Y_{STOD} , k_{STO} ve K_{STO} gibi yeni tanımlanmış parametreler için de yapılmıştır. Şekil 5.22'de de görüldüğü gibi elektron alıcısı tüketimi profilinde bütün parametreler arasında en çok etkili olan Y_{STOD} 'dir. k_{STO} parametresi S_{NO} -hız profilinin ilk fazında etkili olurken Y_{HD} daha çok ikinci fazı etkilemektedir. $\hat{\mu}_H$ and K_{STO} parametreleri S_{NO} -zaman profili üzerinde benzer ancak ters yönlü etki göstermektedir.

5.2.2 ASM3 İle Modelleme

KOİ fraksiyonları ASM3 tanımına göre belirlenmiştir. Bu modele göre toplam süzölmüş (0.45 μm membran filtreden) KOİ, (5.2) ifadesinde de belirtildiği gibi kolay ayrışabilir ve inert fraksiyonlardan oluşmaktadır:

$$S_{TI} = S_{SI} + S_{II} \quad (5.2)$$



Şekil 5.22 ASM3 Modeli için duyarlılık analizi

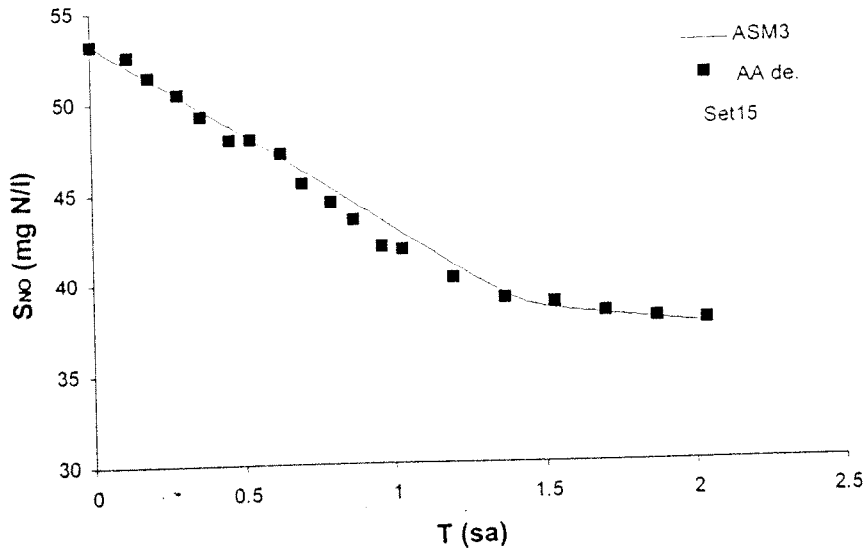
S_{II} İçsel Solunum Modelinde olduğu gibi çözünmüş organik maddenin % 10'u olarak kabul edilmiştir. Tablo 5.5 asetat ve süzölmüş primer çamur için KOİ bileşenlerini göstermektedir.

Bölüm 5.1.2'de olduğu gibi 15, 16, 22, 23 ve 24.setlerden alınan deneysel veriler model simülasyonunda kullanılmıştır. Şekil 5.23-5.40 asetat ve süzölmüş primer çamur için yapılan simülasyon çalışmalarının sonuçlarını göstermektedir. Kullanılan stokiyometrik ve kinetik parametrelerin değerleri ASM3'te önerilen değerlerle birlikte Tablo 5.6'da verilmektedir.

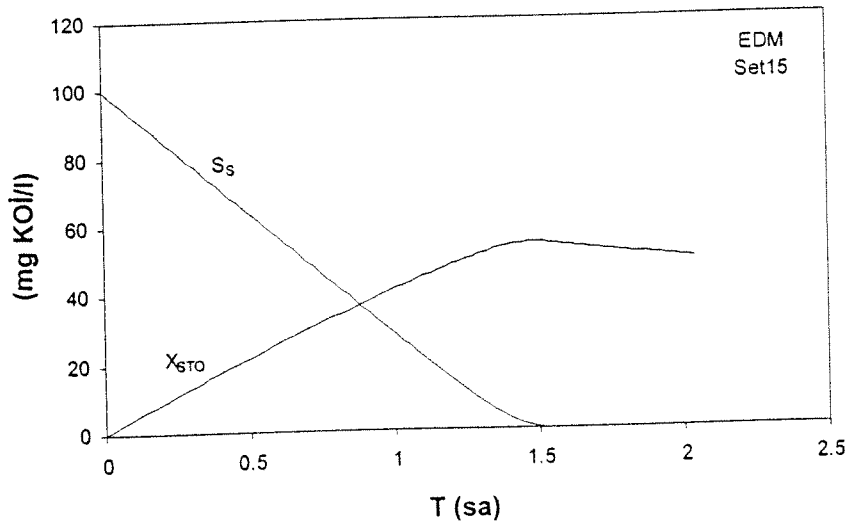
Tablo 5.5 Asetat (AA) ve Süzölmüş Primer Çamur (SPÇ) Reaktörlerinde KOİ Fraksiyonları (ASM3 Modeli)

Deney Seti	AA (mg KOİ/l)	SPÇ (mg KOİ/l)		
	$S_{SI}=S_{T1}$	S_{T1}	S_{SI}	S_{II}
15	100	-	-	-
16	120	260	230	30
22	100	230	205	25
23	175	330	295	35
24	50	95	85	10

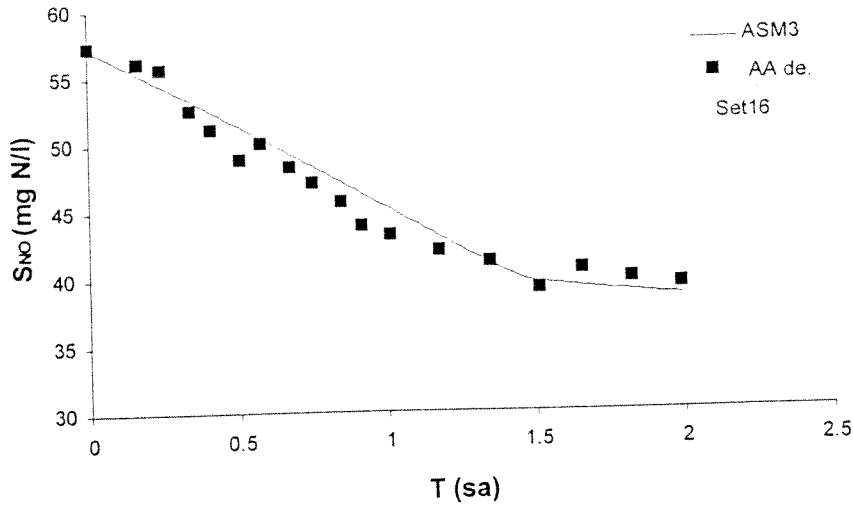
İçsel Solunum Modelinde asetat için kullanılan $\hat{\mu}_H$ (6 l/gün) değeri aynı modelde bu parametre için önerilen değere uygun ve Y_{HD} (0.58 g KOİ/g KOİ) değeri önerilen Y_H (0.67 g KOİ/g KOİ) değerinden düşük olduğundan ASM3 modelinde de $\hat{\mu}_H$ ve Y_{HD} parametreleri için aynı değerler alınmıştır. Geri kalan parametreler için ASM3'te önerilen değerler kabul edilmiştir.



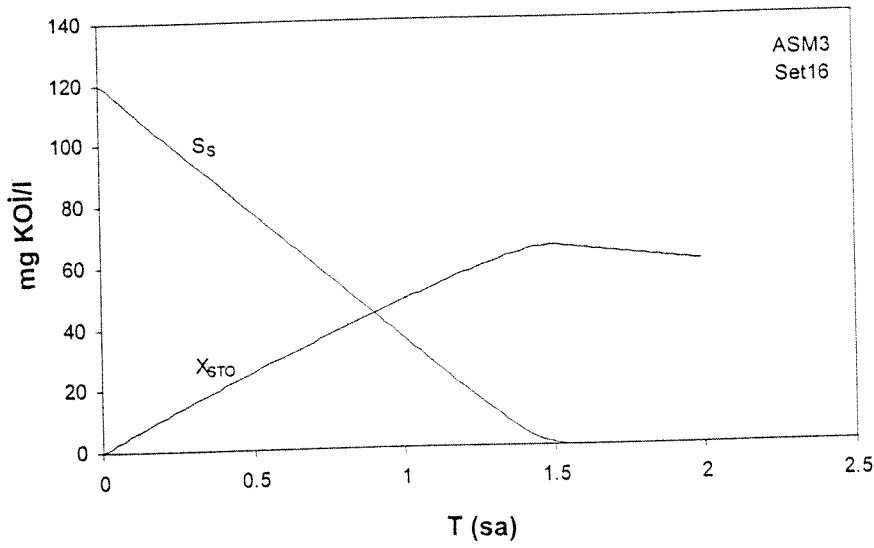
Şekil 5.23 15. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



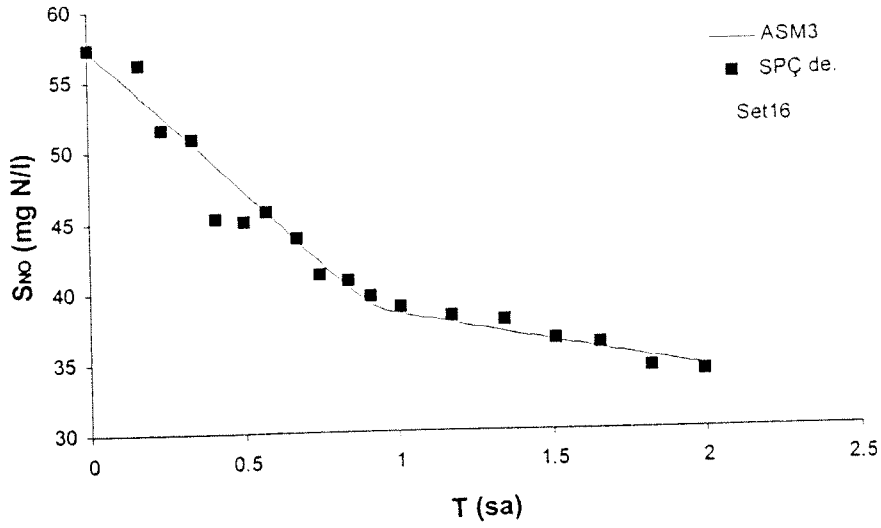
Şekil 5.24 15. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



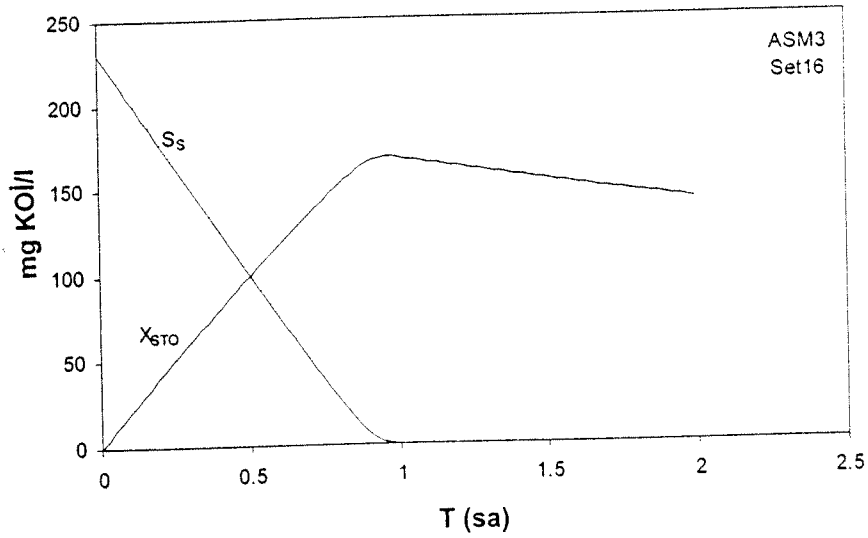
Şekil 5.25 16. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.26 16. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



Şekil 5.27 16. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.28 16. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri

Tablo 5.6 ASM3 Modelinde Kullanılan Kinetik ve Stokiyometrik Katsayılar

Parametre	Birim	Asetat	SPÇ	Önerilen (20°C)
Y_{HD}	gKOİ/gKOİ	0.58	0.62 ^a , 0.64 ^b , 0.65 ^c , 0.66 ^d	0.54
Y_{STOD}	gKOİ/gKOİ	0.63	0.78 ^e , 0.8	0.8
f_{EX}	birimsiz	0.2	0.2	0.2
η_D	birimsiz	0.5	0.5	0.6
k_{STO}	gKOİ/gKOİ.gün	12	16 ^{f,g} , 17 ^h , 20 ⁱ	5
K_{STO}	gKOİ/gKOİ	1	1	1
K_S	gKOİ/m ³	2	5	2
K_{NO}	gNO ₃ -N/m ³	0.5	0.5	0.5
$\hat{\mu}_H$	1/gün	6	6, 6.5 ^j	2
b_{HD}	1/gün	0.1	0.1	0.1
b_{STOD}	1/gün	0.1	0.1	0.1

^{a,b,c,d} 22, 23, 24, and 16. setler için Y_{HD} değerleri

^e 23. set için Y_{STOD} değeri

^{f,g,h,i} 22, 24, 23 and 16. setler için k_{STO} değerleri

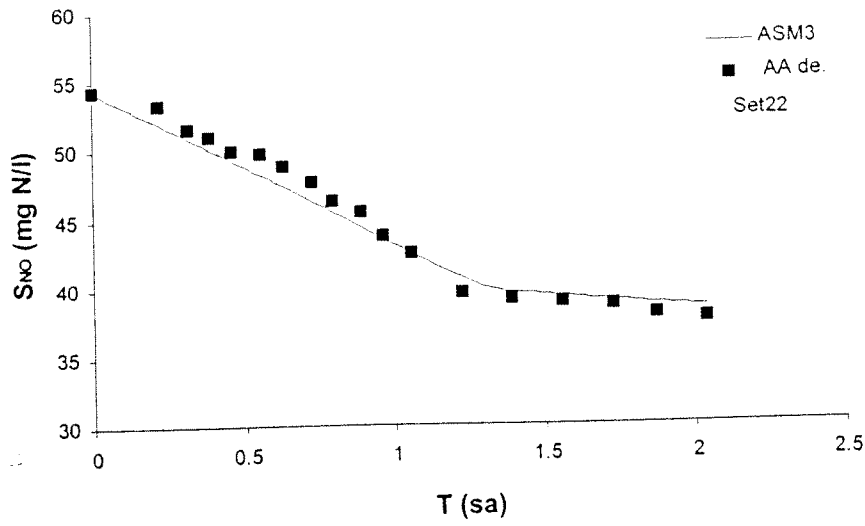
^j 16. set için $\hat{\mu}_H$ değeri

Şekil 5.29'da asetat için elde edilen ve deneysel verilerle uyumlu bir profil görülmektedir. Burada kullanılan Y_{STOD} ve k_{STO} değerleri sırasıyla 0.63 g KOİ/g KOİ ve 12 g KOİ/g KOİ.gün'dür. Şekil 5.30'da ise aynı S_{NO} -zaman profiline ait S_S ve X_{STO} profilleri bulunmaktadır. S_S 'in tükenişi S_{NO} -zaman profiline ilk fazın sonuna denk gelmekte, yine bu noktada depolama prosesinin sona ermesi nedeniyle X_{STO} konsantrasyonu pik noktasına ulaşmaktadır. Simülasyonda 0.63 g KOİ/g KOİ olarak kullanılan Y_{STOD} değeri pratik olarak S_S 'in % 63'ünün X_{STO} 'ya dönüştüğü anlamına gelmektedir. Şekilde ise % 55'lik bir dönüşüm gözlenmektedir. İlk faz süresince (0-1.3 saat) kütle dengesi yapıldığında geriye kalan % 8'lik kısmın, X_{STO} 'nun içsel solunumda kullanılan kısmı ihmal edildiğinde, çoğalmada kullanıldığı görülmüştür. Ancak model sonuçları X_H konsantrasyonunun bu oranda artmadığını göstermiştir. Bu durumun aktif biyokütlenin bir kısmının içsel solunumla yokolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kütle dengesi ile, depolama, çoğalma ve içsel solunum proseslerinin elektron alıcısı tüketimine katkılarının sırasıyla % 89, % 8, ve % 3 olduğu anlaşılmıştır. Buradan, ilk fazda elektron alıcısı tüketen baskın mekanizmanın depolama olduğu açıkça görülebilir.

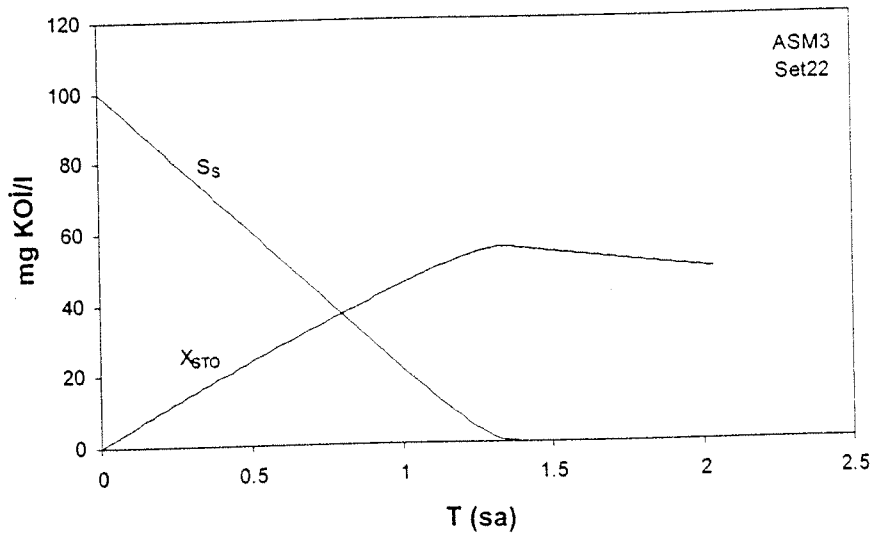
ASM3'de toplam çözünmüş KOİ, S_S ve S_I fraksiyonlarının toplamı olarak kabul edildiği için EDM'de tanımlanan S_H fraksiyonu, ASM3'de S_S kapsamı içine girmektedir. Set 22 için nümerik bir değerlendirme yapıldığında, EDM'de KOİ fraksiyonları $S_S=100$ mg KOİ/l and $S_H=105$ mg KOİ /l olarak belirlenirken, Tablo 5.5'de görüldüğü gibi ASM3'de S_S değeri to 205 mg KOİ /l değerini almaktadır (Bakınız Tablo 5.5).

Şekil 5.31'de 22. set süzölmüş primer çamur set no 22 için model simülasyonları ile deneysel verilerin uyumu görülmektedir. Burada Y_{STOD} ve k_{STO} için sırasıyla 0.8 g KOİ/g KOİ ve 16 g KOİ/g KOİ.gün değerleri kullanılmıştır.

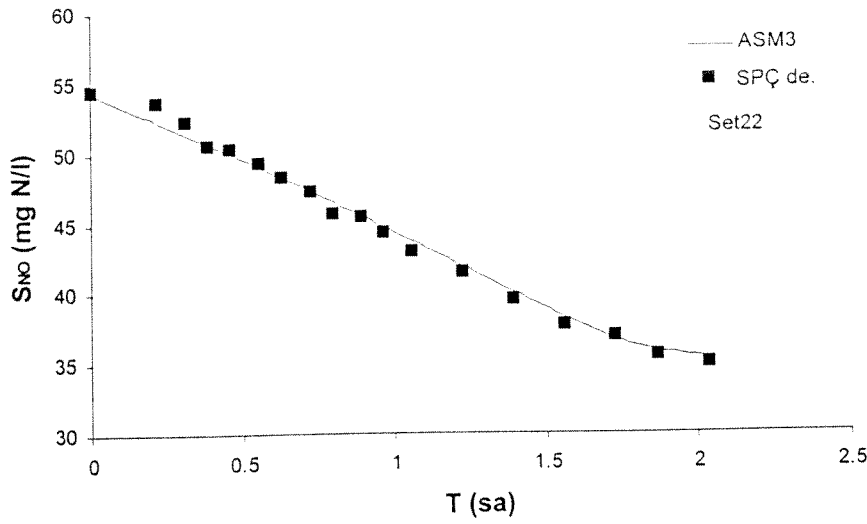
Asetata benzer şekilde S_{NO} -zaman profiline ilk fazın sonu hem S_S 'in tükenme noktasına hem de X_{STO} 'nun pik noktasına denk gelmektedir (Şekil 5.32). Y_{STOD} değeri 0.8 olmasına rağmen



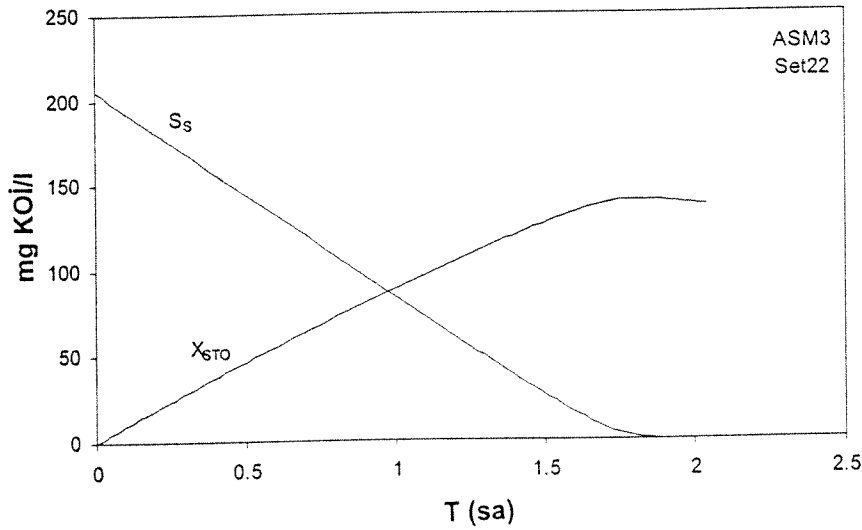
Şekil 5.29 22. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



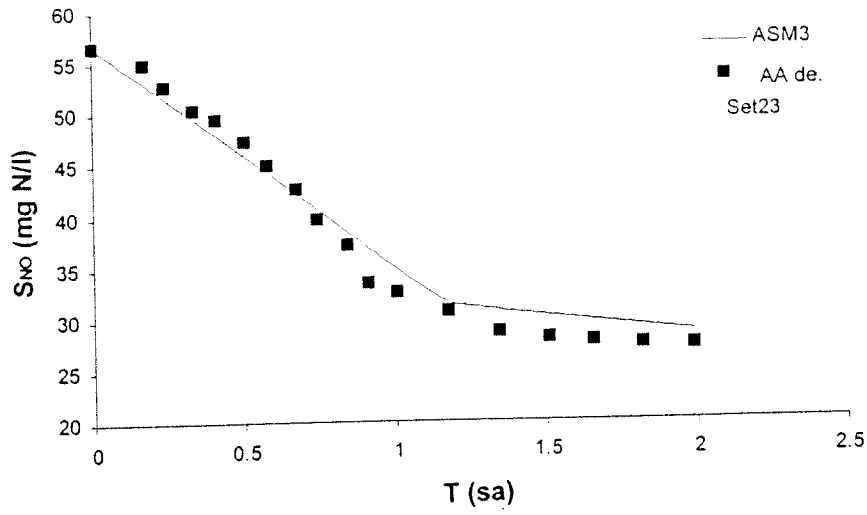
Şekil 5.30 22. sette asetat için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



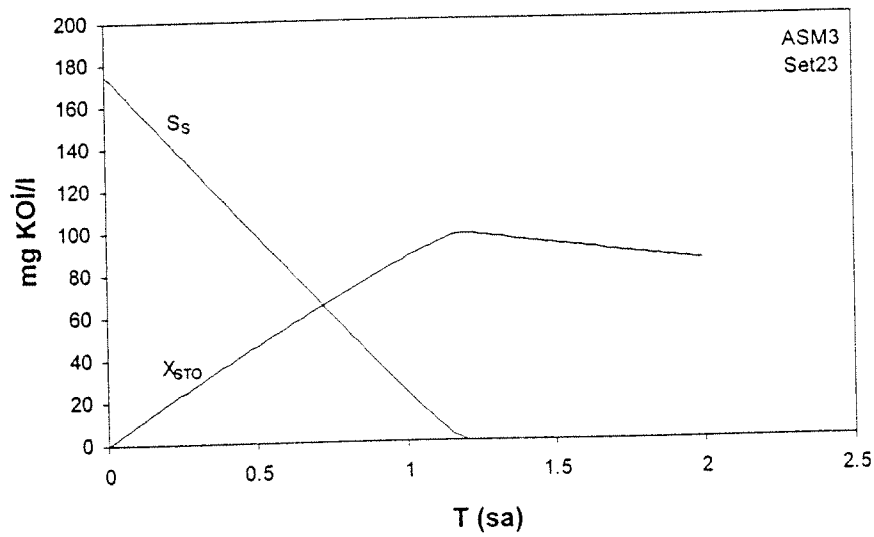
Şekil 5.31 22. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



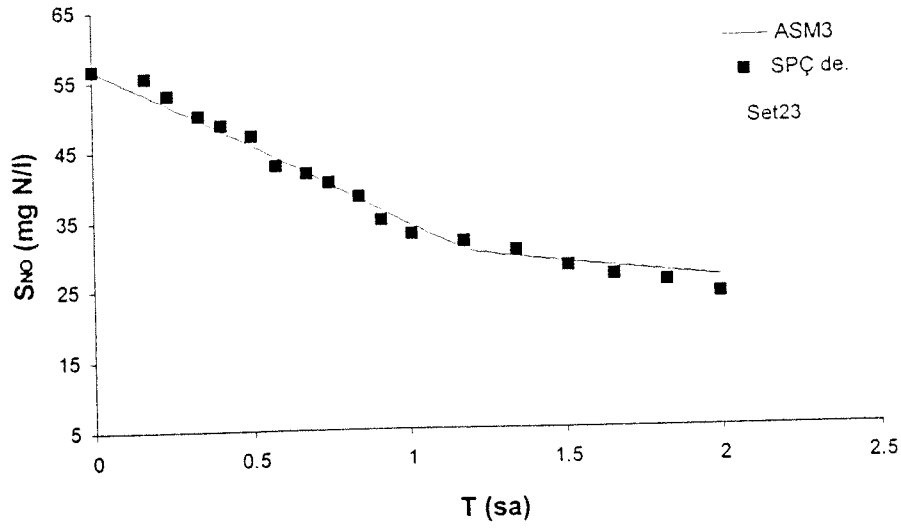
Şekil 5.32 22. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



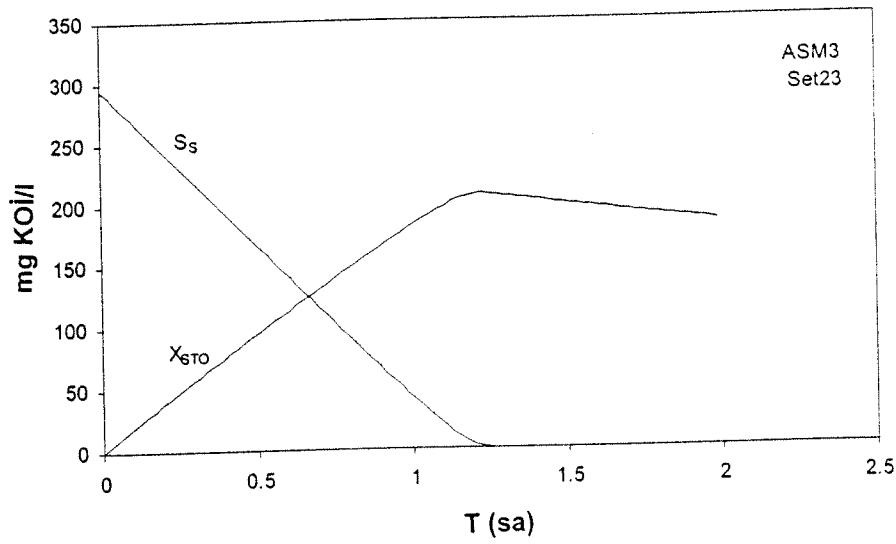
Şekil 5.33 23. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



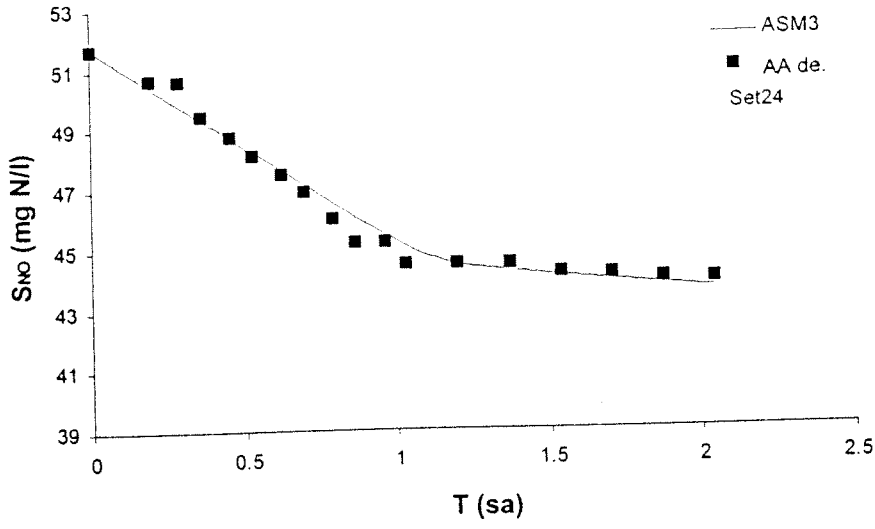
Şekil 5.34 23. sette asetat (AA) için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



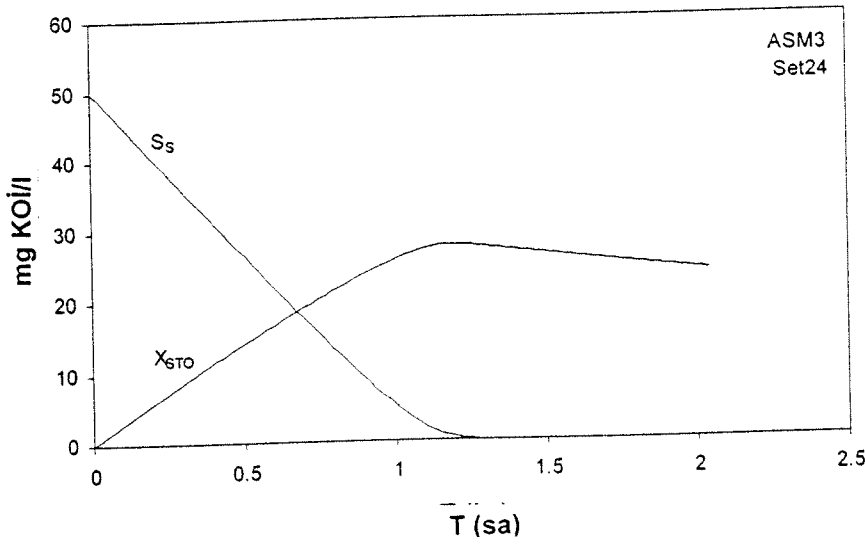
Şekil 5.35 23. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



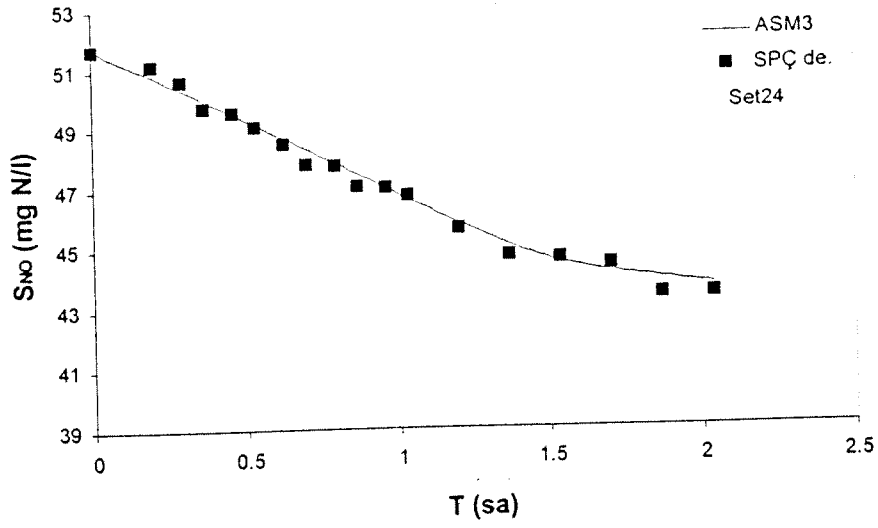
Şekil 5.36 23. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



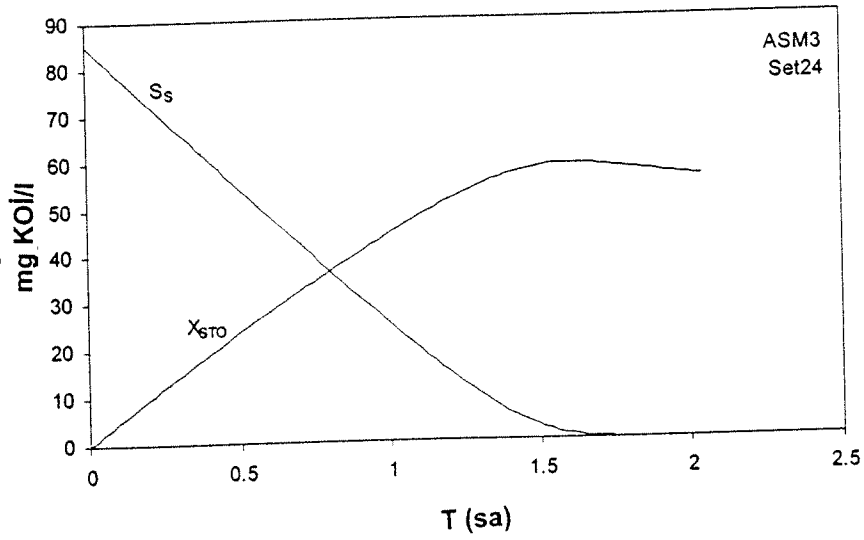
Şekil 5.37 24. sette asetat (AA) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.38 24. sette asetat (AA) için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simülasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri



Şekil 5.39 24. sette süzölmüş primer çamur (SPÇ) için deneysel veriler ve Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_{NO} -zaman profili



Şekil 5.40 24. sette süzölmüş primer çamur için Aktif Çamur Modeli No 3 (ASM3) simölasyonu ile elde edilen S_S ve X_{STO} -zaman profilleri

ilk faz sonunda S_s 'in % 70 oranında X_{sto} 'ya dönüştüğü görülmektedir. Kütle dengesi kurularak geri kalan % 10'luk kısmın çoğalmada kullanıldığı düşülmüştür. Model sonuçları X_H 'in bu oranda artmadığını bunun da içsel solunum prosesiyle yokolan biyokütle nedeniyle olduğu sonucuna varılmıştır. sonucuna varılmıştır. İlk fazda depolama, çoğalma, ve içsel solunum proseslerinin elektron alıcısı tüketimine katkıları sırasıyla % 79, % 16, ve %5'tir. Bu değerler 22. set asetate verileriyle karşılaştırıldığında süzölmüş primer çamur için depolamada kullanılan elektron alıcısı miktarının azaldığı (% 89-% 79), ancak çoğalma için daha fazla elektron alıcısı tüketildiği görülmektedir.

BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İçsel solunumdan kaynaklanan organik maddenin ve ön çökeltme çamurunun fermantasyonu sonucunda elde edilen uçucu yağ asitlerinin denitrifikasyon sürecinde kullanımının kinetik esaslarının araştırıldığı bu çalışmada yürütülen adımlar 3 ana başlık altında özetlenmiştir:

- Literatürde mevcut yöntem uyarınca et ve deri endüstrisi atıksuları ile evsel atıksularda heterotrof mikroorganizmaların içsel solunum hızının belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu yöntem çerçevesinde içsel solunum fazında elde edilen düşük OTH değerlerinin mevcut oksijen metre teknolojisi ile gereken hassasiyette ölçülemediği görülmüştür. Deneysel veriler gözlenmesi beklenen lineer trende uygun olmayarak önemli ölçüde salınımlar göstermiş, buna bağlı olarak istatistiksel analiz sonuçlarının korelasyon yüzdesi ise oldukça düşük kalmıştır. Deney başlangıcında yavaş ayrılan partiküller organik maddenin hidrolizine bağlı olarak daha yüksek nümerik değerler elde edilmiştir. Bu değerler, içsel solunum fazında elde edilmesi beklenen düşük değerler ile uyum sağlamadığı için, gözönüne alınan süreye bağlı olarak birbirinden farklı içsel solunum hızları (b_H) gözlenmiştir.

Bu gözlemlere dayanarak, mevcut yöntemin kullanımı ile elde edilen deney sonuçlarının bilimsel bir araştırmanın gerektirdiği güvenilirlikte olmadığı sonucuna varılmış ve alternatif bir yöntem arayışına gidilmiştir. Bu kapsamda aerobik ve anoksik koşullarda heterotrof mikroorganizmaların içsel solunum hızlarının belirlenmesine yönelik yeni bir yöntem önerilmiştir.

- Respirometrik yöntemler kullanılarak, evsel atıksu tesisine ait ön çökeltme çamurunun (primer çamur) kullanım hızları belirlenmiş ve bu hızların deneysel olarak belirlenen asetik asit kullanım hızı ile karşılaştırması yapılarak fermantasyon ürünlerinin potansiyel karbon kaynağı olup olamayacağı araştırılmıştır.
- Asetik asit ve fermantasyon ürünleri için elde edilen respirometrik ölçümler çok bileşenli aktif çamur modelleri yardımı ile modellenmiştir. Model çalışmalarında tek substrat üzerinde doğrudan çoğalmanın benimsendiği Aktif Çamur Modeli No.1'in içsel solunum modeli versiyonu ile depolama kavramının dahil edildiği Aktif Çamur Modeli No.3 kullanılmıştır.

Bu adımlarda elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir:

1. Heterotrof mikroorganizmaların içsel solunum hızının belirlenmesine yönelik olarak geliştirilen yöntem evsel atıksulara uygulanmıştır. Yürütülen deneylerde aerobik içsel solunum katsayısı b_H ortalama olarak 0.08 1/gün, anoksik içsel solunum katsayısı b_{HD} ise 0.05 1/gün olarak bulunmuştur.
2. $10 \pm 1^\circ \text{C}$ 'de yapılan tek set deneyde b_H ve b_{HD} değerleri için 0.04 1/gün değeri elde edilmiştir.
3. Deneysel verilerin istatistiki değerlendirmesi deney setleri içindeki ve aynı sıcaklıkta yapılan farklı deney setleri arasındaki tutarlılığın oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.
4. $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 'de anoksik ve aerobik elektron alıcısı tüketim hızlarının karşılaştırması sonucu elde edilen η_E faktörü 0.6 olarak bulunmuştur. Bu değer pratikteki anlamı, aynı verimi elde etmek için anoksik çürütme tankı hacminin aerobik tank hacminin yaklaşık iki katı olması gerektiğidir.
5. Elde edilen b_H ve η_E değerlerinin literatürdeki değerlerden oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Bu farkın atıksudaki değişikliklerden olduğu kadar mevcut yöntemin uygulanmasında ortaya çıkan aksaklıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Anoksik içsel solunum katsayısı b_{HD} mevcut bir belirleme yöntemi ve veri olmaması nedeniyle literatür bulguları ile karşılaştırılamamıştır.
6. Bu proje çerçevesinde önerilen heterotrof mikroorganizmaların aerobik ve anoksik içsel solunum katsayılarının bulunmasına yönelik yöntem yalnızca evsel atıksulara uygulanmıştır. Elde edilen sonuçları desteklemesi açısından, yöntemin değişik sıcaklıklarda evsel ile birlikte endüstriyel atıksulara da uygulanmasında yarar görülmektedir.
7. Evsel kaynaklı ön çökeltme çamuru ve asetat ile elde edilen denitrifikasyon hızlarının (k_1) birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu yöndeki bulgulara literatürde de sıkça rastlanmaktadır. Bu durum primer çamurun fermentasyonu sonucunda elde edilen uçucu yağ asitlerinin asetat kullanımı ile eşdeğer hızlara sahip olduğunu ve ön çökeltme çamurlarının denitrifikasyon proseslerinde önemli bir karbon kaynağı olarak kullanılabileceğinin göstermektedir. Elde edilen denitrifikasyon hızlarının literatürde verilen değerlere göre yüksek olması bu çalışmada hızların literatürdekinden farklı olarak uçucu askıda katı madde bazında değil, aktif biyokütle bazında verilmesinden kaynaklanmaktadır.
8. Deneysel bulguların, içsel solunum modeli (EDM) ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Model çalışmaları sonucunda asetat için maksimum çoğalma hızı ($\hat{\mu}_H$) değeri 6 1/gün ve anoksik dönüşüm oranı (Y_{HD}) 0.58 g KOİ/g KOİ olarak elde edilmiştir. Süzölmüş ön çökeltme çamuru için ise $\hat{\mu}_H$ için 6 ile 6.5 1/gün, Y_{HD} için ise 0.62 g KOİ/g KOİ - 0.66 g KOİ/g KOİ aralığındaki değerler kullanılmıştır. Ön çökeltme çamuru için bu değerlerin değişkenlik göstermesinin, ön çökeltme tankının işletimindeki istikrarsızlığa ve/veya çamurun içeriğindeki değişikliklere bağlı olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen $\hat{\mu}_H$ değerleri, içsel solunum modelinde evsel atıksu için öngörülen $\hat{\mu}_H$ değerine (6 l/gün) oldukça yakındır. Y_{HD} değerleri ise aynı modelde yine evsel atıksu için öngörülen Y_H değerinden (0.67 g KOİ/g KOİ) daha düşüktür. Literatürdeki bulgular da anoksik dönüşüm oranının aerobik dönüşüm oranına göre daha düşük olduğu yönündedir.

Asetatın evsel atıksu içindeki kolay ayrışabilir organik madde fraksiyonunun önemli bir kısmını oluşturduğu düşünüldüğünde, simülasyon sonuçlarının içsel solunum modelinde öngörülen değerler ile tutarlı olduğu söylenebilir. Öte yandan, süzölmüş ön çökeltme çamuru için elektron alıcısı tüketim profilinin ikinci fazında elde edilen hızın içsel solunum hızına oranla daha yüksek olduğu, bu bulgunun ise çamur yapısında mevcut olabilecek yavaş hidroliz olabilen fraksiyonun (S_H) varlığıyla açıklanabileceği düşünülmüştür. İçsel solunum modeli bu bağlamda değerlendirildiğinde, deney sonuçlarının model ile son derece uyumlu olduğu görölmüştür.

9. Aktif Çamur Modeli No.3 (ASM3) ile yapılan modelleme çalışmaları, model yapısındaki proses sayısının arttığı ancak atıksudaki KOİ fraksiyonları tanımına basitlik getirildiği görölmüştür. ASM3, kolay ayrışan organik maddeyi 0.45 μm 'den süzölmüş miktarın inert fraksiyon dışındaki kısmı olarak tanımlamaktadır. Bu durumda, EDM'de yavaş hidroliz olabilen fraksiyon, S_H , ASM3'de kolay ayrışabilir KOİ olarak kabul edilmekte ve S_S içeriği ön çökeltme çamuru gibi birden fazla KOİ fraksiyonu içeren sistemler için, EDM'ye göre daha yüksek olmaktadır.

Bu çerçevede, asetat ve süzölmüş ön çökeltme çamuru için deneysel elektron alıcısı tüketim profilleri benzerlik gösterirken, ASM3 simülasyonunda kullanılan, depolama prosesi için anoksik dönüşüm oranı, Y_{STOD} , ve depolama hızı, k_{STO} gibi profile en fazla etkisi olan parametrelerin değerleri, S_S tanımındaki farklılıktan dolayı değişiklik göstermektedir. Buna göre, asetat için Y_{STOD} değeri 0.63 g KOİ/g KOİ iken süzölmüş ön çökeltme çamuru için bu değer 0.78 g KOİ/g KOİ ile 0.8 g KOİ/g KOİ arasındadır. Ön çökeltme çamuru için bulunan değerler ASM3'te öngörölen Y_{STOD} değerlerine uyum sağlamaktadır.

Öte yandan, asetat için uygun depolama hızı değeri 12 g KOİ/g KOİgün iken süzölmüş ön çökeltme çamuru için elde edilen hızlar 16 ile 20 g KOİ/g KOİgün arasında değişiklik göstermektedir. Her iki durumda da depolama hızları modelde öngörölen depolama hızına göre (5 g KOİ/g KOİgün) oldukça yüksektir.

Deney sonuçlarından da göröldüğü gibi bileşiminde asetatın da yer aldığı ön çökeltme çamuru denitrifikasyon için karbon kaynağı olarak değerlendirildiğinde asetat ile benzer performans göstermiştir. Ancak, her iki karbon kaynağına ait deney sonuçları ASM3 için simüle edildiğinde önemli model parametrelerinin içsel solunum modelinde gözlenenin aksine, asetat ve çamur için birbirleriyle tutarlı olmadığı görölmüştür.

10. ASM3 ile yapılan modelleme çalışmaları, da göröldüğü gibi depolama ürünlerinin izlenmesi model yorumu açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çerçevede oluşturulacak bir veri tabanı, depolama prosesiyle ilgili stokiometrik ve kinetik büyüklüklerin belirlenmesi de mümkün olacaktır.

REFERANSLAR

- ABUFAYED, A. A. and Schroeder, E.D., Performance of SBR/Denitrification with a primary sludge carbon source, *Journal WPCF*, 58, (5), 387-396, (1986).
- ABUFAYED, A. A. and Schroeder, E.D., Kinetics and stoichiometry of SBR/Denitrification with a primary sludge carbon source, *Journal WPCF*, 58, (5), 398-405, (1986).
- AKUNNA, J. C., Bizeau, C. and Molet., Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol, *Water Research*, 27, (8), 1303-1312, (1993).
- ALLEMAN, J. E. and Irvine, R. L., Storage induced denitrification using sequencing batch reactor operation, *Water Research*, 14, 1483-1488, (1980).
- ANDERSON, B. C. and Mavinic, D. S., Assessment and application of kinetic reaction rates in pilot-scale semi-continuous aerobic sludge digestion, *Environmental Technology*, 13, 115-128, (1992).
- BARNARD, J. L., Biological nutrient removal without the addition of chemicals, *Water Research*, 9, 485, (1975).
- BARNARD, J. L. and Meiring, P. G. J., Sources of hydrogen donors and their effects on denitrification rates, *Progress in Water Technology*, 8, (4-5), 577-58, (1977).
- BARNES, D. and Bliss, P. J., Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment, E&F. N. Spon, US, (1983).
- BEEFTINK, H. H., van Der Heijden, R. T. J. M. and Heijnen, J. J., Maintenance requirements: energy supply from simultaneous endogenous respiration and substrate consumption, *FEMS Microbiology Ecology*, 73, 203-210, (1990).
- BITTON, G., Wastewater Microbiology, Wiley-Liss Inc., USA, (1994).
- BRINCH, P. P., Rindel, K. and Kalb, K., Upgrading to nutrient removal by means of internal carbon from sludge hydrolysis, *Water Science and Technology*, 29, (12), 31-40, (1994).
- BUNDGAARD, E., Andersen, K. and Henze, M., Process optimization by fermenter technology. (Reference available upon request)
- CARLEY, B.N. and Mavinic, D. S., The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate, *Research Journal WPCF*, 63, (1), 51-59, (1991).

- CECH, J. S. and Chudoba, J., Influence of accumulation capacity of activated sludge microorganisms on kinetics of glucose removal, *Water Research*, 17, (6), 659-666, (1983).
- CHRISTENSEN, M. H. and Harremoes, P., Biological denitrification in water treatment, Report 72-2, Department of Sanitary Engineering, Technical University of Denmark, (1972).
- CHRISTENSEN, M. H. and Harremoes, P., Biological denitrification of sewage: A literature review, *Progress in Water Technology*, 8, (4-5), 509-55, (1977).
- CHRISTENSEN, M. H. and Harremoes, P., *Nitrification and Denitrification in Wastewater Treatment*, Topics in Wastewater Treatment, Edited by J. M. Sidwick, Oxford, Blackwell Scientific, (1985).
- CHRISTENSSON, M., Lie, E. and Welander, T., A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification, *Water Science and Technology*, 30, (6), 83-90, (1994).
- CHUDоба, J., Grau, P. and Ottova, V., Control of activated sludge filamentous bulking-ii. Selection of microorganisms by means of a selector, *Water Research*, 7, 1389-1406, (1973).
- CLAUS, G. and Kutzner, H. J., Denitrification of nitrate and nitric acid with methanol as carbon source, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 22, 378-381, (1985).
- DE RENZO, Nitrogen Control and Phosphorus Removal in Sewage Treatment, Noyes Data Corporation, US, (1978).
- DOLD, P. L., Ekama, G. A. and Marais, G.v.R., A general model for the activated sludge process, *Progress in Water Technology*, 12, 47-7, (1980).
- DOLD, P. L. and Marais, G.v.R., Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC task group, *Water Science and Technology*, 18, (6), 63-89, (1986).
- EASTMAN, J. A. and Ferguson, J.F., Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *Journal WPCF*, 53, (3), 352-36, (1981).
- EILERSEN, A. M., Henze, and M., Kloft, L., Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge, *Water Research*, 29, (5), 1259-1266, (1995).
- EKAMA, G. A., Dold, P. L. and Marais, G.v.R., Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, 18, 91-114, (1986).

- ELEFSINIOTIS, P. and Oldham, W.K., Effect of HRT on acidogenic digestion of primary sludge, *Journal of Environmental Engineering*, 120, (3), 645-66, (1994).
- EPA Manual Nitrogen Control, Office of Technology Transfer, Washington D.C., (1975).
- EPA Manual Nitrogen Control, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, Office of Water, Office of Wastewater Enforcement and Compliance, Washington D.C., (1993).
- FASS, S., Ganaye, V., Urbain, V., Manem, J. and Block, J.C., Volatile fatty acids as organic carbon sources in denitrification, *Environmental Technology*, 15, 459-467, (1994).
- GERBER, A., Mostert, E. S., Winter, C. T. and De Villiers, R.H., Interactions between phosphate, nitrate and organic substrate in biological nutrient removal processes, *Water Science and Technology*, 19, Rio, 183-194, (1987).
- GHOSH, S., Conrad, J. R. and Klass, D.L., Anaerobic acidogenesis of wastewater sludge, *Journal WPCF*, 47, (1), 30-4, (1975).
- GOEL, R., Mino, T., Satoh, H. and Matsuo, T., Intracellular storage compounds, oxygen uptake rates and biomass yield with readily and slowly biodegradable substrates, *IAWQ 19th Biennial International Conference*, Vancouver, Canada, 2, (1998), pp: 77-7.
- GRADY, C. P. L. and Lim, H.C., *Biological Wastewater Treatment*, Marcel Dekker Inc., New York, (1980).
- GRAY, N. F., *Biology of Wastewater Treatment*, Oxford University Press, New York., (1989).
- GUJER, W. and Zehnder, J.B., Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 15, 127-16, (1983).
- GUJER, W., Henze, M., Mino, T. and Loosdrecht, M., Activated Sludge Model No 3, *Water Science and Technology*, 39, (1), 183-19, (1999).
- HAO, O. J., Kim, M.H. and Al-Ghusain, I., Alternating aerobic and anoxic digestion of waste activated sludge, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 52, 457-472, (1991).
- HANEL, K., *Biological Treatment of Sewage by the Activated Sludge Process*, Ellis Horwood Ltd., Englan, (1988).
- HATZICONSTANTINO, G. J., Yannakopoulus, P. and Andreadakis, A., Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science and Technology*, 34, (1-2), 417-423, (1996).

- HENZE, M., Nitrate versus oxygen utilization rates in wastewater and activated sludge systems, *Water Research*, 18, 115-122, (1986).
- HENZE, M., The influence of raw wastewater biomass on activated sludge oxygen respiration rates and denitrification rates, *Water Research*, 21, 603-60, (1989).
- HENZE, M., Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater, *Water Science and Technology*, 23, Kyoto, 669-67, (1991).
- HENZE, M., Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes, *Water Science and Technology*, 25, (6), 1-1, (1992).
- HENZE, M., Grady, C.P.L. Jr., Gujer, W., Marais, G.v.R. and Matsuo, T., *Activated Sludge Model No. 1*, IAWPRC Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, (1987).
- HENZE, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C. and Marais, G.v.R., *Activated Sludge Model No. 2*, IAWPRC Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, (1995).
- HENZE, M., Harremoës P. and Jensen, O. R., Combined sludge denitrification of sewage utilizing internal carbon sources, *Water Science and Technology*, 8, (4-5), 589-599, (1977).
- ISAACS, S. H. and Henze, M., Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological p removal, *Water Research*, 29, (1), 77-89, (1995).
- ISAACS, S. H., Henze, M., Soeberg, H. and Kummel, M., External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process, *Water Research*, 28, (3), 511-520, (1994).
- KAPPELER, J. and Gujer, W., Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling, *Water Science and Technology*, 25, (6), 125-139, (1992).
- KASPAR, H. F. and Wuhrmann, K., Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge, *Applied and Environmental Microbiology*, 36, (1), 1-7, (1978).
- KRISTENSEN, G. H., Jorgensen, P. E. and Henze, M., Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR, *Water Science and Technology*, 25, (6), 43-57, (1992).
- KRISTENSEN, G. H., Jorgensen, P. E., Strube, R. and Henze, M., Combined pre-precipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction-A pilot demonstration of integrated nutrient removal, *Water Science and Technology*, 26, (5-6), 1057-1066, (1992).

- KAPPELER, J. and Gujer, W., Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling, *Water Science and Technology*, 25, (6), 125-139, (1992).
- KIM, M. H. and Hao, O. J., Comparison of activated sludge stabilization under aerobic and anoxic conditions. *Research Journal WPCF*, 62, (2), 160-16, (1990).
- KRISTENSEN, G. H., Jorgensen, P. E. and Henze, M., Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR, *Water Science and Technology*, 25, (6), 43-57, (1992).
- LAMANNA, C., (Editor) Endogenous metabolism with special reference to bacteria, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102, (3), 515-79, (1963).
- LEE, N. M. and Welander, T., The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82, (3), 277-285, (1996).
- LEE S., Koopman, B., Park, S. and Cadee, K., Effect of fermented wastes on denitrification in activated sludge, *Water Environment Research*, 67, (7), 1119-1122, (1995).
- LIE, E. and Welander, T., A method for determination of the readily fermentable organic fraction in municipal wastewater, *Water Science and Technology*, 34, (6), 1269-1274, (1997).
- LILLEY I. D., Wentzel, M.C., Loewenthal, R. E. and Marais, G.v.R., Acid fermentation of primary sludge at 20°C, *Research Report*, W64, Dept. of Civil Eng., Univ. of Cape Town, (1990).
- LOOSDRECHT, M. C. M., Pot, M. A. and Heijnen, J. J., Importance of bacterial storage polymers, *Water Science and Technology*, 35, (1), 41-4, (1997).
- LOTTER, L. H. and Murphy, M., Volatile acid production in anaerobic digesters and primary sedimentation tanks: The effect of selected parameters on acid production, Laboratory and Technical Services Branch, City Health Department, Johannesburg, (1986).
- MAJONE, M., Massanisso, P. and Ramadori, R., Comparison of carbon storage under aerobic and anoxic conditions, *IAWQ 19th Biennial International Conference*, Vancouver, Canada, 2, (1998) pp: 69-7.
- MAJONE, M., Massanisso, Carucci, A., Lindrea, K. and Tandoi, V., Influence of storage on kinetic selection to control aerobic filamentous bulking, *Water Science and Technology*, 34, (5-6), 223-232, (1996).

- MAJONE, M., Dircks, K. and Beun, J. J., Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. The state of the art, *Water Science and Technology*, 39, (1), 61-73, (1999).
- MANOHARAN, R., Liptak, S., Parkinson, P., Mavinic D. and Randall, C. W., Denitrification of a high ammonia leachate using an external carbon source, *Environmental Technology*, 10, 701-706, (1989).
- MARAIS, G.v.R. and Ekama, G.A., The activated sludge process Part 1 - Steady state behavior, *Water SA*, 2, (4), 165-19, (1976).
- MC CARTY et al., Task Groups 2610-0, Nutrients in water-nitrogen and phosphorus in water quality and treatment, *AWWA Annual Conference*, Florid, (1966).
- MC CARTY, P. L., Beck, L., and Amant, P. ST., Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials, *Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference*, Purdue, 2, (1969), pp: 1271-14.
- MCCLINTOCK, S. A., Pattarkine, V. M. and Randall, C. W., Comparison of yields and decay rates for a biological nutrient removal process and a conventional activated sludge process, *Water Science and Technology*, 26, (9-11), 2195-2198, (1992).
- MONTEITH, H. D., Bridle, T.R. and Sutton, P.M., Industrial waste carbon sources for biological denitrification, *Progress in Water Technology*, 12, 127-14, (1980).
- MOSER-ENGELER, R., Udert, K., Wild, D. and Siegrist, H., Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal, *IAWQ 19th Biennial International Conference*, Vancouver, Canada, 1, (1998), pp:252-7.
- NARKIS, N., Rebhun, M. and Sheindorf, Ch., Denitrification at various carbon to nitrogen ratios, *Water Research*, 13, 93-9, (1979).
- NICHOLLS, H. A., Osborn, D. W. and Pitman, A. R., Biological phosphorus removal-Johannesburg experience, *Proceedings of the Institute of Water Pollution Control Biennial Conference*, Durban, South Africa, (1985).
- NYBERG, U., Aspegren, H., Andersson, B., Jansen, J. C. and Villadsen, I. S., Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source, *Water Science and Technology*, 26, (5-6), 1077-1086, (1992).
- O'CONNOR, J. T., Environmental engineering unit operations and unit processes laboratory manual, Association of Environmental Engineering Professor, (1972).
- ORHON, D. and Artan, N., Modeling of Activated Sludge Systems, Technomic Publ., Lancaste, (1994).

- ORHON, D., Sözen, S. and Artan, N., The effect of heterotrophic yield on the assessment of the correction factor for the anoxic growth, *Water Science and Technology*, 39, (1), 87-95, (1996).
- ORHON, D., Çokgör Ubay E. and Sözen, S., Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters, *Water Science and Technology*, 32, (2), 476-488, (1999).
- OSBORN, D. W., Lotter, L. H., Pitman, A. R. and Nicholls, H.A., Enhancement of biological phosphate removal by altering process feed composition, Johannesburg City Council, *WRC Report*, No. 137/1/86, Water Research Commission South Africa, (1986).
- PASKINS, A. R., Jones, G. L. and Wheatland, A. B., Kinetics of denitrification in the activated sludge process, *Progress in Water Technology*, 10, (1-2), 255-260, (1978).
- PITMAN, A. R. and Lotter, L.H., Volatile acid production in the activated sludge process, *Proceedings of the Symposium on Anaerobic Digestion*, Bloemfontein, South Africa, (1986).
- PITMAN A. R., Venter, S. L. V. and Nicholls, H.A., Practical experience with biological phosphorus removal plants in Johannesburg, *Water Science and Technology*, 15, 233-259, (1983).
- PITMAN, A. R., Practical experiences with biological nutrient removal on full-scale wastewater treatment plants in South Africa, *Internationale Konferenz zur Vermehrten Biologischen Phosphorel*, (1995).
- PITMAN, A. R., Lotter, L.H., Alexander, W. V. and Deacon, S. L., Fermentation of raw sludge and elutriation of resultant fatty acids to promote excess biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, 25, (4-5), 185-194, (1992).
- RABINOWITZ, B. and Oldham, W. K., The use of primary sludge fermentation in the enhanced biological p removal process, *International Conference for New Directives and Research in Waste Treatment and Residual Management*, University of British Columbia, Vancouver, (1985).
- RAGAZZI, M., Canziani, R., Bortone, G. and Rozzi, A., Kinetics of primary sludge hydrolysis. (Reference available upon request)
- REICHERT, P., Concepts underlying a computer program for the identification and simulation of aquatic systems, Swiss Federal institute for Environmental Science and Technology, CH-8600 Dubendorf, Switzerland, (1994).
- RODRIGUEZ, G. C., Gonzalez, O. and Gonzalez, S., Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors, *IAWQ 19th Biennial International Conference*, Vancouver, Canada, 1, (1998), pp: 242-9.

- SARIKAYA, H. Z., Orhon, D., San, H.A., Sözen, S., Demir, I., İnanç, B., Yüksel, E., Çokgör, E., Avcıoğlu, E. and Arıkan, O., Wastewater characterization in Tuzla wastewater treatment plant catchment basin, Final Report, Istanbul Technical University, Department of Environmental Engineering, (1997).
- SKRINDE, J. R. and Bhagat, S. K., Industrial wastes as biological carbon sources in denitrification, *Journal Water Pollution Control Federation*, 54, 370-37, (1982).
- SOLLFRANK, U. and Gujer, W., Characterization of the domestic wastewater for mathematical modeling of the activated sludge process, *Water Science and Technology*, 23, (4-6), 1057-1066, (1991).
- SÖZEN, S., Experimental evaluation of nitrification - denitrification kinetics, (Doktora Tezi), Istanbul Technical University, (1995).
- SÖZEN, S. and Orhon, D., The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 790-800, (1999).
- SÖZEN, S., Çokgör Ubay E., Orhon, D. and Henze M., Respirometric analysis of activated sludge behaviour-II. Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions, *Water Research*, 32, (2), 476-488, (1998).
- SPANJERS, H., Vanrolleghem, P. A., Olsson, G. and Dold, P. L., Respirometry in control of the activated sludge process: Principles, *IAWQ Scientific and Technical Report No.7.*, (1998).
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edn, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington DC, USA, (1995).
- STOUTHAMER, A. H., Boogerd, F. C. and Van Verseveld, H. W., The bioenergetics of denitrification, *Antonie van Leeuwenhoek*, 48, 545-55, (1982).
- TAM, N. F. Y., Leung, G. L. W. and Wong, Y.S., The effects of external carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactors, *Water Science and Technology*, 32, (6), 73-81, (1994).
- TAM, N. F. Y., Wong, Y. S. and Leung, G., Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process, *Water Research*, 26, (9), 1229-1236, (1992).
- VAN AALST-VAN LEEUWEN M.A., Pot, M. A., Van Loosdrecht M. C. M. and Heijnen, J.J., Kinetic modeling of poly (β -hydroxybutyrate) production and consumption by *Paracoccus pantatrophus* under dynamic substrate supply, *Biotechnology and Bioengineering*, 55, (5), 773-782, (1997).

- WARNER, A.P.C., Ekama, G. A. and Marais, G.v.R., Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge, *Research Report*, W48, Dept. of Civil Eng., Univ. of Cape Town, (1983).
- WARNER, A.P.C., Ekama, G. A. and Marais, G.v.R., The activated sludge process-4, *Water Research*, 20, (8), 943-958, (1986).
- WINKLER, M., Biological control of nitrogenous pollution in wastewater, *Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology*, 8, Alan Wiseman (Editor), Ellis Horwood Limited, (1984).
- ZOETEMEYER, R. J., Van Den Heuvel, J. C. and Cohen, A., pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester, *Water Research*, 16, 303-311, (1982).

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1. Proje No: YDABÇAG – 584/Ü-3	2. Rapor Tarihi: 02 / 02 / 01
3. Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 25 / 04 / 97 - 25 / 04 / 00	
4. Projenin Adı: İçsel Solunum ve Fermentasyon Ürünlerinin Karbon Kaynağı Olarak Kullanıldığı Ortamlarda Denitrifikasyon Kinetiği	
5. Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Derin Orhon (yürütücü) Doç. Dr. Seval Sözen, Araş. Gör. Dr. Ebru Avcıoğlu, Araş. Gör. Özlem Karahan	
6. Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak, İstanbul	
7. Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: İTÜ Araştırma Fonu, 80626, Maslak, İstanbul	
8. Özet (Abstract): Bakınız Ek 1	
Anahtar Kelimeler:	
9. Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler: Bakınız Ek 2	
10. Bilim Dalı:	ISIC Kodu:
Doçentlik B. Dalı Kodu:	
Uzmanlık Alanı Kodu:	
11. Dağıtım (*)	☒ Sınırlı ☐ Sınırsız
12. Raporun Gizlilik Durumu:	☐ Gizli ☒ Gizli Değil

* Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz.

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU - EK 1

ÖZET

İÇSEL SOLUNUM VE FERMENTASYON ÜRÜNLERİNİN KARBON KAYNAĞI OLARAK KULLANILDIĞI ORTAMLARDA DENİTRİFİKASYON KİNETİĞİ

Bu proje çalışmasının ilk araştırma konusunu denitrifikasyon kinetiğinin içsel solunum kaynaklı organik maddenin kullanımı sürecinde belirlenmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla, öncelikle literatürde mevcut deneysel yöntem uygulanmıştır. Ancak, mevcut yöntemin kullanımı ile elde edilen deney sonuçlarının bilimsel bir araştırmanın gerektirdiği güvenilirlikte olmadığı sonucuna varılmış, bu noktadan hareketle, yeni bir yöntem önerilmesi uygun görülmüştür. Önerilen yöntem evsel atıksulara aklime edilmiş aktif çamur kültürleri üzerinde uygulanmıştır. Elde edilen deneysel verilerin istatistiki değerlendirmesi deney setleri içindeki ve aynı sıcaklıkta yapılan farklı deney setleri arasındaki tutarlılığın oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Proje çalışmasının ikinci aşamasını fermentasyon ürünleri için denitrifikasyon kinetiğinin incelenmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla paralel kesikli deneyler yapılarak evsel kaynaklı ön çöktürme çamuru ile, literatürde kolay ayrışabilir karbon kaynakları arasında en iyi örneklerden biri olarak kabul edilen asetat için denitrifikasyon hızları belirlenmiş, ve bu hızların birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Deneysel olarak elde edilen veriler, İçsel Solunum Modeli simülasyon sonuçları ile uyum içindedir. Ancak, her iki karbon kaynağına ait deney sonuçlarının Aktif Çamur Modeli No 3 için simülasyonu, önemli model parametrelerinin İçsel Solunum Modelinde gözlenenin aksine, asetat ve çamur için birbirleriyle tutarlı olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İçsel Solunum, Fermentasyon, İçsel Solunum Modeli, Aktif Çamur Modeli No 3

ABSTRACT

ASSESSMENT OF DENITRIFICATION KINETICS USING ENDOGENOUS CARBON AND FERMENTATION PRODUCTS

The assessment of heterotrophic endogenous decay rate was covered in the first phase of the project. The application of the currently available experimental method led to inaccurate and unreliable results. An alternative method was proposed with the objective of avoiding the deficiencies of the current method. The proposed method was applied to activated sludge cultures acclimated to domestic wastewaters. Based on statistical analysis, the experimental results obtained with the proposed method were found to be accurate and consistent. The second part of the project was related to the investigation of denitrification kinetics for fermentation products. Denitrification rates in parallel batch tests were observed to be similar for primary sludge and acetate, the latter accepted as one of the best examples of easily degradable carbon sources.

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU - EK 1 (devam)

The experimental data have complied with the simulation results obtained for Endogenous Decay Model. On the other hand, for Activated Sludge Model No 3, significant model parameters used for simulation for acetate and sludge were found to be inconsistent, as opposed to the case with the Endogenous Decay Model.

Keywords: Endogenous Respiration, Fermentation, Endogenous Decay Model, Activated Sludge Model No 3

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU - EK 2

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

AVCIOĞLU E., Sözen S., Orhon D., van Loosdrecht M. C. M., Experimental Assessment and Modelling of Nitrate Utilisation for Primary Sludge. (2001). (13 – 15 Haziran 2001 tarihinde Roma’da yapılacak 3. Uluslararası IWA Konferansı’na poster sunumu olarak kabul edildi).

AVCIOĞLU E., Sözen S. and Orhon D., Biochemical Storage for The Interpretation of Substrate Removal Mechanism Under Anoxic Conditions. (2001). (Biodegradation dergisine basılmak üzere gönderildi).

AVCIOĞLU E., Orhon D., Sözen S., A New Method for the Assessment of Heterotrophic Endogenous Respiration Rate Under Aerobic and Anoxic Conditions. Wat. Sci. Tech. 38, (8-9): 95-103, (1998).