



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AEROBİK METAN OKSİDASYONU İLE
DENİTRİFİKASYON PERFORMANSINI
ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN MEMBRAN
BİYOFİLM REAKTÖRDE ARAŞTIRILMASI**

DİLEK AKMAN

DOKTORA TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK VE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AEROBİK METAN OKSİDASYONU İLE
DENİTRİFİKASYON PERFORMANSINI
ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN MEMBRAN
BİYOFİLM REAKTÖRDE ARAŞTIRILMASI**

DİLEK AKMAN

**Bu tez,
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında
DOKTORA
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Dilek AKMAN tarafından hazırlanan “Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon performansını etkileyen faktörlerin membran biyofilm reaktörde araştırılması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 31/05/2016 tarihinde oy birliği/ oy çokluğu ile Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Kevser CIRIK (DANIŞMAN)

.....

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Metin DIĞRAK

.....

Biyoloji Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

.....

Biyomühendislik Anabilim Dalı

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT

.....

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Süleyman Demirel Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN

.....

İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Anabilim Dalı

Süleyman Demirel Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKEİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Dilek AKMAN



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: 2013/7-10D) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Kariyer Projesi-113Y190) tarafından desteklenmiştir.

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

**AEROBİK METAN OKSİDASYONU İLE DENİTRİFİKASYON
PERFORMANSINI ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN MEMBRAN BİYOFİLM
REAKTÖRDE ARAŞTIRILMASI**

(DOKTORA TEZİ)

DİLEK AKMAN

ÖZ

Bu çalışmanın amacı aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesini (AME-D) membran biyofilm reaktörde (MBfR) optimize etmektir. Bu tez çalışması dört farklı aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında MBfR, farklı $O_2:CH_4$ (v:v) oranlarında (0,2-1) ve membran yüzey alanında (0,07-0,14m²) işletilmiştir. Bu aşamada optimum $O_2:CH_4$ oranı ve membran yüzey alanı sırasıyla 0,6 ve 0,14 m² olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise ilk aşamadan elde edilen optimum işletme koşulları kullanılarak değişen hidrolik bekletme süresi (HRT:1-2,5 gün) ile giriş nitrat konsantrasyonlarının (50-800 mg NO₃⁻/L) AME-D performansı üzerinde etkisi araştırılmıştır. Çalışma bulguları değişen HRT ve nitrat yüklemelerinin sürekli akışlı MBfR’de denitrifikasyon verimi için önemli bir rol oynadığını göstermiştir ve 2,5 günlük HRT seviyesi ile 200 mg NO₃⁻/L giriş nitrat konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. Ayrıca sera gazı olarak bilinen metan gazı gaz çıkış portunda tespit edilememiş ve bu optimum işletme koşullarında %100 metan oksidasyonu ve %87 nitrat indirgenmesi gerçekleşmiştir. Çalışma bulguları aerobik metan oksidasyon ile eşzamanlı denitrifikasyon prosesinin tek bir reaktörde uygulanabilirliğini doğrulamıştır. Daha sonra denitrifikasyon prosesi üzerine amonyum konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla AME-D prosesi değişen HRT (2,5-4 gün) ve amonyum yükleme oranlarında (25-200 mgNH₄/L) işletilmiştir. Amonyum konsantrasyonu <200 mg NH₄/L olduğu koşullarda hem amonyum hem de nitrat giderimi gözlemlenmiştir. Fakat 200 mg/L amonyum ancak %45 oranında giderilebilmiştir. Maksimum toplam azot giderimi HRT’nin 3,5 gün, giriş amonyum konsantrasyonunun ise 100 mg NH₄/L olduğu işletme koşullarında gözlemlenmiştir. Çalışmanın geriye kalan kısmında ise denitrifikasyon kinetiği çalışılmıştır ve kinetik katsayılar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aerobik metan oksidasyonu; azot giderimi; denitrifikasyon; membran biyofilm reaktör

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, Mayıs/2016

Danışman: Doç. Dr. Kevser CIRIK

Sayfa sayısı: 175

INVESTIGATION THE FACTORS AFFECTING THE AEROBIC METHANE OXIDATION COUPLED TO DENITRIFICATION PERFORMANCE IN A MEMBRANE BIOFILM REACTOR

(Ph.D. THESIS)

Dilek AKMAN

ABSTRACT

The purpose of this study is optimization of aerobic methane oxidation coupled to denitrification process (AME-D) in membrane biofilm reactor (MBfR). This thesis study was composed of four parts. In the first part, MBfR was operated at different $O_2:CH_4$ ratio (0.2-1) and membrane surface area (0.07-0.14m²). $O_2:CH_4$ ratio of 0.6 with a surface area of 0.14m² was found optimum. In the second part, the effect of hydraulic retention time (HRT: 1-2.5d) and influent nitrate concentration (50-800 mg NO_3^-/L) were investigated on AME-D performance at the optimum conditions obtained from the first part of the study. The results showed that various HRT and nitrate loading played an important role on denitrification efficiency in the continuously fed MBfR and HRT of 2.5d with nitrate loading of 200 mg NO_3^-/L were found favorable. Methane, a potential greenhouse gas, was not also detected at the outlet gas port and 100% metan oxidation and 87% nitrate reduction were observed in these optimum operation conditions. Additionally, the study findings confirmed applicability of simultaneous aerobic methane oxidation and denitrification process in a single reactor configuration. Further, the AME-D process was operated under varying HRT (2.5-4 d) and ammonium loading (25-200 mg NH_4/L) to investigate the effect of ammonium on the AME-D performance. Both ammonium and nitrate removal was observed at the ammonium concentration of <200 mg NH_4/L . However increasing ammonium concentration to 200 mg NH_4/L adversely affected ammonium removal efficiency, corresponding to 45%. The maximum nitrogen removal efficiency was obtained at HRT of 3.5 d and influent ammonium concentration of 100 mg NH_4/L . The rest of the study, the kinetics of denitrification was investigated and the kinetic constants and yield coefficients were determined under various influent nitrate concentrations.

Key Words: Aerobic methane oxidation; nitrogen removal; denitrification; membrane biofilm reactor

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Bioengineering and Sciences, May / 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Kevser CIRIK
Page number: 175

AEROBİK METAN OKSİDASYONU İLE DENİTRİFİKASYON PERFORMANSINI ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖRDE ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Konvensiyonel biyolojik azot giderimi denitrifikasyon ve nitrifikasyona dayanmaktadır. Azot içeren organik bileşiklerin minerilizasyonu ile açığa çıkan amonyum, ilk önce nitrifikasyon prosesi ile nitrit/nitrata oksitlenmektedir. Denitrifikasyon prosesinde ise nitrat azot gazına indirgenmektedir.

Denitrifikasyon prosesi atıksudaki organik bileşiklerin elektron verici kaynağı olarak görev yaptığı biyokimyasal süreçlerde gerçekleşmektedir. Fakat organik içeriği düşük atıksuların arıtımında harici elektron verici kaynaklarına gereksinim duyulmaktadır. Bu amaçla genellikle asetat, laktat, metanol gibi farklı organik bileşikler elektron verici kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fakat gerçek ölçekli uygulamalarda bu bileşiklerin kullanımı maliyeti arttırmaktadır. Organik içeriği düşük su ve atıksuların biyolojik azot giderim proseslerinde metan gazının harici elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanımı toksik olmaması, ucuz olması gibi bazı avantajlarından dolayı ilgi çekmektedir. Özellikle metan gazının yerinde üretildiği atıksu arıtma tesisleri için bu teknoloji oldukça uygun bir yaklaşımdır. Metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi iki farklı mikrobiyal proses ile gerçekleşebilmektedir: (i) mikrobiyal büyüme hızı oldukça düşük olan bakterilerle gerçekleşen ve literatürde yetersiz proses bilgisi içeren anaerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi, (ii) gerçek ölçekli tesislerde yüksek uygulanabilme potansiyeline sahip olan aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi (AME-D). AME-D prosesi, metan oksitleyen aerobik metanotroflar ile gerçekleşmektedir. Metan oksitlendiğinde denitrifierlerin elektron vericisi olarak kullanacağı organik bileşikler açığa çıkmaktadır. Bu doktora tezi kapsamında AME-D prosesine odaklanılmıştır.

AME-D proses performansı, reaktör tipi, metan gazının çözünürlüğü, reaktördeki oksijen ve metan seviyeleri, giriş amonyum ve nitrat konsantrasyonları gibi birçok fiziko-kimyasal faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin neden olduğu önemli işletme problemleri AME-D prosesinin gerçek ölçekli tesislerde uygulanabilmesi için çözümlenmelidir. Oksijen denitrifikasyon prosesini inhibe ederken metan oksidasyonunun gerçekleşebilmesi için prosese eklenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, biyoreaktörde metan oksidasyonunun

gerçekleşebilmesi için aerobik koşulların, denitrifikasyon prosesinin gerçekleşebilmesi için ise anoksik koşulların sağlanması gerekmektedir. Ayrıca atıksu amonyum içeriyorsa metan ve amonyum oksitleyen bakteriler moleküler oksijen için rekabet edebilir ve bu rekabet nitrat giderim verimini etkileyebilir.

Biyofilm şeklinde büyüme prensibinin AME-D prosesi için daha elverişli koşulları sağladığı varsayılmaktadır. Bu noktada, membran biyofilm reaktör (MBfR) AME-D prosesi için oldukça idealdir. MBfR gazların çözünürlüğünü artırır ve değişen biyokimyasal çevre koşullarını içeren farklı katmanların oluşmasına olanak sağlar. Böylece farklı biyokimyasal reaksiyonlar tek bir reaktör içerisinde gerçekleşebilir. Aerobik metan oksidasyonundan sorumlu membran biyofilm reaktörde membran yüzeyinin uzağında biyofilm dış tabakasında ve hücre floklarının arasında anoksik koşullar baskın duruma geçerek metanotroflar tarafından ortama salınan organik bileşikler, mikroorganizmalar tarafından kullanılarak denitrifikasyon prosesi gerçekleşebilir. Ayrıca biyofilm tabakası içerisinde mikroorganizmaların birbirine yakın büyümesi organik bileşiklerin metanotroflardan denitrifierlere transferini hızlandırarak reaktör performansını arttırabilir.

Bu çalışmanın ana amacı AME-D proses performansını etkileyen faktörlerin sürekli akışlı MBfR’de araştırılmasıdır. Öncelikle membran iç yüzeyine verilen metan ve oksijen seviyelerinin ve membran yüzey alanının çözünmüş organik karbon üretimine olan etkisi incelenmiştir ve 0,14 m²’lik yüzey alanı ile 0,6 hacimsel O₂:CH₄ oranı optimum olarak bulunmuştur. Daha sonra farklı hidrolik bekletme süresi (HRT) ve giriş nitrat konsantrasyonları ile AME-D prosesinin optimizasyonu sağlanmıştır ve 2,5 günlük HRT seviyesi ve 200 mg NO₃⁻/L giriş nitrat konsantrasyonunda %87 denitrifikasyon verimi elde edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise amonyum içeren işletme koşullarında farklı HRT ve giriş amonyum konsantrasyonlarının AME-D proses performansına etkisi incelenmiştir. 3,5 günlük HRT, 200 mg NO₃⁻/L ve 100 mg NH₄/L içeren işletme koşullarında aerobik metan oksidasyonu, amonyum yükseltgenmesi ve denitrifikasyon proseslerinin MBfR’de eşzamanlı gerçekleşebildiğini göstermiştir. Çalışmada ayrıca denitrifikasyon kinetiği araştırılmıştır ve değişen giriş nitrat konsantrasyonlarında denitrifikasyon kinetiği parametreleri hesaplanmıştır. Çalışmadan elde edilen veriler, AME-D prosesinin karbon içeriği düşük atıksular için gerçek ölçekte uygulanabilirliğine ışık tutmuştur.

INVESTIGATION THE FACTORS AFFECTING THE AEROBIC METHANE OXIDATION COUPLED TO DENITRIFICATION PERFORMANCE IN A MEMBRANE BIOFILM REACTOR

SUMMARY

The conventional biological nitrogen removal is based on nitrification and denitrification. Ammonium released from the mineralization of nitrogen-containing organic compounds is oxidized first to nitrite/nitrate in nitrification process. During denitrification, nitrate is reduced to dinitrogen.

Electron donor and carbon source is required for denitrification and organic compounds present in the wastewater can serve as electron donors. However, if wastewater low in organic matter is being treated, an additional electron donor is required. Different electron donors may be used for denitrification, e.g., acetate, lactate, methanol; however, the use of such compounds makes quite expensive the application in full-scale plants. The methane gas as an external carbon and electron donor source would potentially be an attractive in the biological nitrogen treatment of water and wastewaters containing poor organic content. Wastewater treatment plants where methane is generated onsite would be particularly well-suited for this technology. It has been known that methane oxidation coupled to denitrification process can carry out by two different microbial processes: (i) anaerobic methane oxidation coupled to denitrification process is not yet fully understood and appears to be accomplished by microorganisms with slow microbial growth rate, (ii) aerobic methane oxidation coupled to denitrification (AME-D) process which has a high potential applicability in the full-scale plants. AME-D process is accomplished by aerobic methanotrophs oxidizing methane and releasing soluble organic compounds that are utilized by coexisting denitrifiers. This Ph.D. thesis focuses on the latter of these two processes.

Several physico-chemical factors can influence the performance of AME-D process, such as; reactor type, dissolubility of methane gas, oxygen and methane levels of reactor, influent ammonium and nitrate concentrations. Some major challenges caused from these factors must be overcome for the AME-D process to be feasible in full-scale applications. Oxygen inhibits denitrification; however, it must be added to the process to allow methane oxidation. Thus, the bioreactor should provide both aerobic spaces for methane oxidation

and anoxic spaces for denitrification. Additionally, when wastewater contains ammonium, methane and ammonium oxidizing bacteria may compete for molecular oxygen, hence it may affect the nitrate removal efficiency.

Hypothetically, the biofilm-mode of growth provides conditions that favor a more efficient AME-D process. At this point, membrane biofilm reactor (MBfR) would be ideal for AME-D process. MBfR allows increment the solubility of gases and stratification of zones containing various biochemical environments and thus different biochemical reactions can take place in multi active layers within a single mixed culture biofilm. In aerobic methane oxidizing membrane biofilm reactor, while an aerobic methanotrophic biofilm layer is likely to form near the membrane surface, anoxic conditions are likely to prevail in the out biofilm layer or/and inside cell flocs, and denitrification takes place by microorganisms using organic compounds released by the methanotrophs. Microorganisms grow very close together in a biofilm, which might also enhance the transfer of organics from the methanotrophs to the denitrifiers and therefore increase the efficiency of the reactor.

The main aim of this study was to investigate the factors effecting AME-D process performance by continuous flow MBfR. Firstly, we examined the effect of intramembrane methane-oxygen levels and membrane surface area on production of dissolved organic carbon and $O_2:CH_4$ ratio of 0.6 with a surface area of $0.14m^2$ was found optimum. Further, we optimized the AME-D process under varying hydraulic retention time (HRT) and nitrate loadings. Denitrification efficiency reached to 87% at the HRT of 2.5d and nitrate concentration of 200 mg NO_3^-/L . Lastly, we investigated the effect of varying HRT and ammonium loadings on AME-D process under ammonium-containing operational conditions. The study findings confirmed applicability of simultaneous aerobic methane oxidation, ammonium oxidation, and denitrification processes in a single MBfR configuration at the HRT of 3.5d, nitrate concentration of 200 mg NO_3^-/L , and ammonium concentration of 100 mg NH_4/L . Additionally in this study, the kinetics of denitrification was investigated and the kinetic constants and yield coefficients were evaluated under various influent nitrate concentrations. Findings obtained from this study shed light on the AME-D process to be feasible for carbon deficient wastewaters in full-scale applications.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgi ve deneyimleriyle danışmanlığımı yürüten ve ayrıca maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Kevser CIRİK'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde bana her türlü laboratuvar imkanı sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim. Bu tez çalışmasının büyük bir bölümü TÜBİTAK Kariyer projesi (Proje No: 113Y190) kapsamında yapılmıştır ve projemizi maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince destekleri ve yardımları için sevgili çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri maddi manevi destekleri ve fedakârlıkları için babam Murat AYDOĞMUŞ, annem Birgül AYDOĞMUŞ ve kardeşim Can AYDOĞMUŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel aşamalardaki manevi desteği, sevgisi ve güveniyle sürekli yanı başımda olduğu ve doktora sürecinde gösterdiği tüm fedakârlıklarla hayatımı kolaylaştırdığı için eşim İlker AKMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT	ii
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Çalışmanın Konu ve Kapsamı	3
1.3. Çalışmanın Özgün Değeri	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Azot İçeren Atıksular.....	7
2.2. Azot Bileşiklerinin Türleri.....	8
2.3. Azotun Alıcı Ortamda Etkileri	11
2.4. Atıksularda Azot Giderim Yöntemleri	13
2.5. Biyolojik Azot Giderimi.....	15
2.5.1 Nitrifikasyon.....	15
2.5.2. Denitrifikasyon	18
2.5.3. Yenilikçi azot giderim yöntemleri.....	20
2.6. Metan Gazı ve Önemi.....	23
2.7. Metan Oksidasyonu	24
2.7.1. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon (AME-D)	29
2.7.2. Metan oksidasyonu ile amonyum oksidasyonu (nitrifikasyon) arasındaki rekabet.....	33
2.8. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR).....	36
3. MATERYAL ve METOD.....	41
3.1. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR) Sistemi.....	41

3.1.1. MBfR'da gaz bileşenleri.....	42
3.1.2. MBfR'da atıksu bileşenleri.....	44
3.1.3. Mikroorganizma	44
3.1.4. MBfR dizaynı	45
3.1.5. Deneysel plan	49
3.2. Denitrifikasyon Kinetiği Çalışması	52
3.2.1. Kesikli reaktörlerin işletmeye alınması	52
3.2.2. Sentetik atıksu içeriği	54
3.3. MBfR'de Oksijen Transfer Katsayılarının Belirlenmesi.....	54
3.4. Analizler	57
3.3.1. Anyon ve katyon tayini (Amonyum, Nitrat ve Nitrit).....	57
3.3.2. Toplam çözünmüş karbon ve azot tayini	57
3.3.3. Alkalinite tayini	58
3.3.4. pH, çözünmüş oksijen, ORP ve bulanıklık ölçümü.....	58
3.3.5. Toplam askıda katı madde tayini.....	58
3.3.6. Mikroorganizma konsantrasyonu tayini	59
3.3.7. Çözünmüş organik metabolitlerin tayini	60
3.3.8. Gaz içeriğinin belirlenmesi.....	60
3.3.9. Metanol tayini.....	61
3.3.10. Çözünmüş karbondioksit tayini	62
3.3.11. SMP ve EPS tayini	62
3.3.12. SEM analizi	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. Membran Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi	64
4.2. Farklı O ₂ :CH ₄ Oranı ile Membran Yüzey Alanının AME Proses Performansına Etkisi.....	66
4.2.1. Farklı O ₂ :CH ₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	69
4.2.2. Farklı O ₂ :CH ₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının organik metabolit oluşumuna etkisi.....	76
4.2.3. Farklı O ₂ :CH ₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO ₂ profiline etkisi.....	79
4.2.4. Farklı O ₂ :CH ₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi	82
4.2.5. SEM Görüntüleri	85
4.3. Farklı Hidrolik Bekleme Sürelerinde (HRT) AME-D Prosesinin Optimizasyonu	87

4.3.1. Farklı HRT değerlerinin AME-D verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi	88
4.3.2. Farklı HRT değerlerinin giriş-çıkış gaz profiline etkisi	93
4.3.3. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO ₂ profiline etkisi	97
4.3.4. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi	101
4.4. Farklı Nitrat Konsantrasyonlarında AME-D Prosesinin Optimizasyonu	102
4.4.1. Farklı nitrat konsantrasyonlarının AME-D verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi	104
4.4.2. Farklı nitrat konsantrasyonlarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	109
4.4.3. Farklı nitrat konsantrasyonlarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO ₂ profiline etkisi.....	112
4.4.4. Farklı nitrat konsantrasyonlarının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi ..	115
4.5. Eş Zamanlı Amonyum ve Nitrat İçeren İşletme Koşullarında AME-D Prosesinin İncelenmesi	117
4.5.1. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının AME-D proses performansına olan etkileri	120
4.5.2. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	125
4.5.3. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO ₂ profiline etkisi.....	128
4.6. Denitrifikasyon Kinetiği Çalışması	135
4.6.1. Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarının organik madde giderime ve denitrifikasyon kinetiğine etkisi	136
4.6.2. Denitrifikasyon ve mikroorganizma büyüme kinetik parametrelerin belirlenmesi.....	144
4.7. Maliyet Karşılaştırması.....	149
5. SONUÇ.....	151
KAYNAKLAR.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	171

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Azot Döngüsü (Karagözoğlu, 2000)	11
Şekil 2.2. Metan-oksijen gaz karışımının patlama riski oluşturmasının Coward üçgeni üzerinde gösterilmesi.....	23
Şekil 2.3. Aerobik metanotrofların metan oksidasyon metabolizması.....	28
Şekil 2.4. AME-D prosesinin şematik görünümü	30
Şekil 2.5. MBfR şematik görünümü.....	36
Şekil 3.1. Metan- oksijene dayalı MBfR’de AME-D sistemi ve gaz bağlantı hatlarının şematik gösterimi. (1) Çıkış tankı, (2) giriş tankı, (3) MBfR, (4) hollow fiber membran demeti, (5) çıkış gaz portu, (6) giriş gaz portu, (7) metan, oksijen ve helyum gazları, (8) debimetreler, (9) gaz rezervuarı, (10) otomatik enjeksiyon noktası, (11) gaz kromatografisi ve (12) giriş ve çıkış gaz ölçümleri için yön verici valf.	41
Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan MBfR sistemi.....	42
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan CH ₄ , O ₂ , He, CO ₂ , ve N ₂ gazı çözünürlüklerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	43
Şekil 3.4. Tasarlanan membran biyofilm reaktör	46
Şekil 3.5. MBfR otomasyon SCADA ünitesinin akış şeması	47
Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan MF membranın ticari şekli	48
Şekil 3.7. A) Deneysel çalışmalar için hazırlanmış U şekilli MF membran, B) biyofilm tabakasının olduğu membran.....	48
Şekil 3.8. Kinetik testler için tasarlanan kesikli reaktör	53
Şekil 3.9. AKM ve MLSS arasındaki korelasyon diyagramı	59
Şekil 3.10. HPLC kromatografisi	60
Şekil 3.11. Çift kanallı valf diyagramı	61
Şekil 4.1. Membran çeperinden sadece O ₂ uygulandığı işletim koşulunda çözünmüş oksijen profili.....	65
Şekil 4.2. Membran çeperinden CH ₄ , O ₂ ve He karışımı uygulandığı işletim koşulunda çözünmüş oksijen profili	66
Şekil 4.3. O ₂ :CH ₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının biyofilm konsantrasyonuna etkisi	71

Şekil 4.4. $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	72
Şekil 4.5. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının TOC, TN ve NH_4^+ profiline	78
Şekil 4.6. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının pH, çözülmüş oksijen ve ORP profiline etkisi.....	80
Şekil 4.7. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının alkalinite ve çözülmüş karbondioksit profiline etkisi	82
Şekil 4.8. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi	84
Şekil 4.9. 60 günlük işletmeden sonra hollow fiber membranın yüzey morfolojisi. Kullanılmamış membranın (A), kimyasal yıkamadan önceki (B) ve sonraki membranın (C), membran lifi üzerinde oluşan biyofilm tabakasının (D) SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.10. Farklı HRT değerlerinin denitrifikasyon verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi	90
Şekil 4.11. Farklı HRT değerlerinde değişen giriş-çıkış kütleli gaz profili	96
Şekil 4.12. Farklı HRT değerlerinin pH, çözülmüş oksijen ve ORP profiline etkisi	98
Şekil 4.13. Farklı HRT değerlerinin alkalinite ve çözülmüş karbondioksit profiline etkisi	100
Şekil 4.14. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi.....	102
Şekil 4.15. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun denitrifikasyon verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi	106
Şekil 4.16. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	111
Şekil 4.17. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun çözülmüş oksijen, ORP ve pH profiline etkisi	112
Şekil 4.18. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun alkalinite ve çözülmüş karbondioksit profiline etkisi	115
Şekil 4.19. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi	116
Şekil 4.20. Farklı HRT seviyeleri ve amonyum konsantrasyonlarını içeren iletme koşullarının AME-D proses performansına olan etkileri.....	122
Şekil 4.21. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi.....	127

Şekil 4.22. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen ve ORP profiline etkisi.....	129
Şekil 4.23. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının reaktördeki alkalinite ve çözünmüş karbondioksit profiline etkisi	131
Şekil 4.24. Sadece amonyum içeren işletme koşullarında amonyum (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), TOC (A), ve giriş-çıkış gaz (B) profilleri	134
Şekil 4.25. Sadece amonyum içeren işletme koşullarında çözünmüş oksijen, ORP (A), pH, alkalinite ve çözünmüş karbondioksit (B) profili	135
Şekil 4.26. Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarının denitrifikasyon verimine ve organik karbon giderime etkisi	139
Şekil 4.27. Spesifik denitrifikasyon hızının reaksiyon süresince değişimi	143
Şekil 4.28. Substrat kullanım hızı ile substrat konsantrasyonunun değişimi	143
Şekil 4.29. q_{max} ve K_s 'nin belirlenmesinde kullanılan eğri.....	146

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Yüksek azot içeren bazı endüstriler.....	7
Çizelge 2.2. Bazı azot giderim teknolojilerinin karşılaştırılması (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2011; Dursun, 2012)	14
Çizelge 2.3. Nitrifikasyon prosesinin önemli parametreleri (Arceivala, 2002; Mihaylyan, 2015).....	17
Çizelge 2.4. Denitrifikasyonun önemli parametreleri (Bouis, 2000; Eroğlu, 2002, WEF, 2005).....	19
Çizelge 2.5. Aerobik metanotrof bakterilerin morfolojik, yapısal ve fizikolojik karakteristikleri (Zhu ve ark., 2016)	27
Çizelge 2.6. Aerobik metan oksidasyonu prosesinde açığa çıkan organik metabolit türleri ve iyonlaşma enerjileri.....	31
Çizelge 3.1. Deneysel plan	50
Çizelge 3.2. Kesikli reaktörlerde işletme koşulları.....	53
Çizelge 3.3. Oksijen gaz transfer katsayı hesaplamalarında uygulanan periyotlar	56
Çizelge 4.1. Farklı $O_2:CH_4$ oranı ile membran yüzey alanlarında reaktör işletme koşulları	68
Çizelge 4.2. Farklı hidrolik bekleme sürelerinde reaktör işletme koşulları.....	88
Çizelge 4.3. Farklı nitrat konsantrasyonlarında reaktör işletme koşulları	103
Çizelge 4.4. MBfR’de eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşulları	119
Çizelge 4.5. MBfR’de sadece amonyum içeren işletme koşulları.....	133
Çizelge 4.6. Kinetik çalışmaların deneysel planı	136
Çizelge 4.7. Denitrifikasyon kinetiğine ait parametre değerleri.....	148

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AME	: Aerobik metan oksidasyonu
AME-D	: Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon
AME-N	: Aerobik ortamda metan oksidasyonu ile eşzamanlı nitrifikasyon
MBfR	: Membran biyofilm reaktörler
HRT	: Hidrolik bekletme süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
NO₃⁻-N	: Nitrat azotu
NO₂⁻-N	: Nitrit azotu
NH₄-N	: Amonyum azotu
AKM	: Askıda katı madde
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
TOC	: Toplan organik karbon
TN	: Toplam azot
ORP	: Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli (redoks)
ÇO	: Çözülmüş oksijen
GC	: Gaz kromatografi cihazı
MF	: Mikrofiltrasyon
CANON	: Nitrit üzerinden ototrofik azot giderimi
ANAMMOX	: Anaerobik amonyum oksidasyonu
SHARON	: Tek reaktör sisteminde nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t	: Zaman
X	: Biyokütle konsantrasyonu (mg/L)
μ	: Spesifik büyüme hızı, (zaman ⁻¹)

$\mu_{\max}$	:Maksimum spesifik büyüme hızı (zaman ⁻¹)
K_s	:Yarı doygunluk hız sabiti (mg/L)
S	:Substrat konsantrasyonu (mg/L)
Y	:Substrata bağlı biyokütle verimi
$q_{\max}$	:Spesifik denitrifikasyon hızı (mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS.sa)
$k_L.a$	: Oksijen transfer katsayısı
SRT	: Çamur bekletme süresi



1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Atıksulardan azot giderimi su kirliliği kontrolünde endişe uyandıran en önemli konulardan bir tanesini oluşturmaktadır. Atıksuların arıtımında azot giderimi amaçlandığında genellikle biyolojik arıtma proseslerine başvurulmaktadır. Günümüzde nitrifikasyon ve denitrifikasyon en yaygın kullanılan biyolojik azot giderim prosesleridir. Fakat uygulanan konvansiyonel nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinde nitrifikasyon prosesinin yüksek oksijen konsantrasyonuna ($\text{ÇO} > 2\text{mg/L}$) ve çamur yaşına ($\text{SRT} > 10\text{gün}$) gereksinim duyması, denitrifikasyon basamağının gerçekleşmesi için atıksuda mevcut organik madde miktarının çoğu zaman yetersiz kalması ve harici karbon kaynaklarına olan ihtiyaçtan dolayı ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetlerinin yüksek olması bu sistemlerin kullanılmasında bazı problemleri de beraberinde getirmektedir. Ayrıca sistem performansının stabilitesinin sağlanmasında yaşanan zorluklar bu sistemlerin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Bu nedenle prosesin işletme maliyetini azaltmak ve azot giderim verimini arttırmak, bu prosesin sürdürülebilirliği açısından oldukça önemlidir. Fakat organik içeriği düşük atıksuların arıtımında harici elektron verici kaynaklarına olan gereksinim gerçek ölçekli uygulamalarda maliyeti arttırmaktadır. Harici elektron verici kaynağı olarak genellikle asetat, laktat ve metanol gibi organik bileşikler kullanılmaktadır.

Günümüzde yapılan bilimsel çalışmalarda metan gazının potansiyel olarak ucuz olması, toksik olmaması, sera gazı emisyonunu azaltması ve arıtma tesislerinde yerinde üretilabiliyor olmasından dolayı konvansiyonel denitrifikasyon proseslerinde harici karbon kaynağı (elektron verici kaynağı) olarak kullanılabileceği vurgulanmaktadır. Bu şekilde tasarlanan prosesler organik karbon ihtiyacını, tesislerde yan ürün olarak üretilen metan gazından karşılayarak tesislerde uygulama kolaylığı sağlamakta ve işletim maliyetini düşürmektedir. Metan gazının mikroorganizmalar tarafından karbon ve elektron verici kaynağı olarak kullanılmasında metan oksidasyon basamağı en önemli biyokimyasal süreci oluşturmaktadır. Metan oksidasyonu aerobik ve anaerobik koşullarda gerçekleşebilmektedir. Anaerobik metan oksidasyonunu gerçekleştiren mikroorganizmaların düşük büyüme hızları ve istenilen mikrobiyal topluluğun sağlanmasında yaşanan problemler, bu prosesin gerçek ölçekli uygulamalardaki dezavantajlarını oluşturmaktadır. Bu nedenle metan gazının oksidasyonu için genellikle

aerobik koşullar tercih edilmektedir. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinde (AME-D), oksijen metan gazını oksitleyerek denitrifierler için önemli çözülmüş karbon kaynaklarını oluşturmaktadır.

Suda düşük çözünürlüğe sahip metan gazı (17°C, 1atm basınç altında 35 mg/L) sistemde harici karbon kaynağı olarak kullanılacağı için, metan gazının çözünürlüğünün artırılması azot giderme verimini ve işletim maliyetini önemli ölçüde etkileyecektir. Bu doğrultuda çalışmada membran biyofilm reaktörler (MBfR) kullanılarak proses boyunca metan gazının çözünürlüğünün artırılması ve denitrifikasyon prosesi için gerekli metan gazı miktarının minimize edilebilmesi hedeflenmektedir. Aynı zamanda MBfR'de oluşan biyofilm tabakası farklı redoks potansiyeline sahip çevre koşullarının gerçekleşmesine ve böylece metan oksitleyen ve nitrat indirgeyen mikroorganizmaların aynı reaktörde büyümesine olanak sağlamaktadır. Günümüzde AME-D prosesi düşük nitrat giderme verimleri ve uygulamada yaşanan problemlerden dolayı laboratuvar ölçekli uygulamalarla sınırlı kalmıştır. Gerçek ölçekli uygulamalarda AME-D prosesinin uygulanabilirliğinin artırılması nitrat giderme verimi iyileştirilmelidir. Oksijen metan oksidasyonu için sisteme eklenmektedir. Fakat denitrifierler oksijenden olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle:

- Maksimum metan oksidasyonu minimum nitrat inhibisyonu sağlayacak metan oksijen oranlarının,
- Bu iki mikrobiyal prosesin bir arada gerçekleşebileceği reaktör tiplerinin,
- Hidrolik bekletme süresi (HRT), sıcaklık, pH gibi bazı işletme parametrelerinin sistem verimi üzerindeki etkisi belirlenmelidir.

Bu tez çalışması kapsamında, AME-D prosesinin karbon içeriği düşük atıksular için gerçek ölçekte uygulanabilirliğini araştırmak için AME-D proses performansını etkileyen bazı faktörler sürekli akışlı MBfR ile incelenmiştir. Tez çalışması süresince: (i) metan ve oksijen oranlarının (0,2-1) ve farklı membran yüzey alanının (0,07-0,14m²) çözülmüş organik karbon üretimine ve metan oksidasyon basamağına etkisi, (ii) AME-D prosesinin farklı HRT (1-2,5 gün) ve giriş nitrat konsantrasyonlarına (50-800 mg NO₃⁻/L) sahip işletme koşullarında optimizasyonu, (iii) metanotrof ve amonyum oksitleyen mikroorganizmaların rekabetinin AME-D prosesine olan etkileri farklı HRT (2,5-4gün) ve giriş amonyum konsantrasyonları (25-200mg NH₄/L) içeren işletme koşullarında incelenmesi, ve (iv) organik metabolit olarak metanolün kullanıldığı kesikli reaktörlerde denitrifikasyon kinetiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu laboratuvar ölçekli tez

alışmasından elde edilecek bilimsel veri ve bulguların AME-D prosesinin uygulanması sırasında karşılaşılan problemlerin çözümünde kullanılması hedeflenmiştir. Ayrıca, alışma verileri AME-D prosesinin karbon içeriği düşük atıksular için gerçek ölçekte uygulanabilirliğine ışık tutmuştur.

1.2. Çalışmanın Konu ve Kapsamı

Azot içeriği yüksek atıksuların arıtımında uygulanan konvansiyonel biyolojik azot giderim prosesi atıksularda bulunan amonyum azotunun (N^{-3}), azot gazına (N^0) dönüşmesi prensibine dayanmaktadır ve genellikle nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri ile sağlanmaktadır. Geleneksel nitrifikasyon prosesinde amonyum azotu (N^{-3}) önce nitrit azotuna (N^{+3}) ve sonra nitrat azotuna (N^{+5}) dönüşmektedir. İki basamakta gerçekleşen bu proseste, mikroorganizmaların karbon kaynağı inorganik karbon, elektron verici kaynağı amonyum azotu, elektron alıcı kaynağı ise oksijendir. Nitrifikasyon prosesi genellikle yüksek oksijen konsantrasyonu ve çamur yaşına gereksinim duymaktadır. Yüksek oksijen miktarının sağlanması işletme maliyetini arttıran en önemli parametrelerden birini oluşturmaktadır. Proses sonucu oluşan nitrat azotu (N^{+5}) ise anoksik koşullarda heterotrofik mikroorganizmalar ile önce nitrit azotuna (N^{+3}) ve sonrasında azot gazına (N^0) dönüştürülmektedir. Böylece atıksulardan azot giderilebilmektedir. Denitrifikasyon adı verilen bu proseste mikroorganizmaların elektron verici kaynağı atıksudaki organik madde, elektron alıcı kaynağı ise nitrat/nitrittir. Konvansiyonel sistemlerde nitrifikasyon basamağını takip eden denitrifikasyon basamağının kullanıldığı durumlarda organik madde ilk basamakta giderilebilmekte ve denitrifikasyon basamağının gerçekleşmesi için gereken organik madde miktarı çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Denitrifikasyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan eklenen organik madde ise işletme maliyetini arttırmaktadır. Bu durum denitrifikasyon prosesi ile nitrifikasyon prosesinin yer değıştirilmesi ile (MLE, Modified Ludzack- Ettinger) bazı atıksular için çözüm oluşturmıştır. Böylece atıksu ilk olarak denitrifikasyona tabi tutulmakta sonrasında nitrifikasyona tabi tutulmaktadır ve atıksudaki organik madde içeriğinden maksimum fayda sağlanmaktadır. Nitrat ise anoksik tanklara nitrifikasyondan nitrat geri devri ile sağlanmaktadır. Fakat bu yöntem C/N oranı düşük atıksular için hala gerçekçi bir çözüm üretememektedir. Nitrifikasyon prosesi için yüksek oksijen ihtiyacı ve denitrifikasyon prosesi için ilave karbon kaynağı gereksinimi işletme maliyetini arttıran etkenleri oluşturmaya devam etmektedir. Günümüzde azot giderimini sağlayan yenilikçi çözümler üretilmeye çalışılmaktadır. Metanol, asetik asit,

etanol gibi ticari olarak temin edilen organik bileşikler nitrat giderimini iyileştirerek azot giderim verimlerini arttırmaktadır ve kullanımı oldukça yaygındır. Metan gazı, yerinde (anaerobik çürütücülerde) üretilebilmesi ve ucuz olması bakımından denitrifikasyon prosesinde kullanılan diğer organik bileşiklere bir alternatif olarak düşünülmektedir. Metan gazının denitrifikasyon prosesinde elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanıldığı proses aşağıda mikrobiyal popülasyon, proses ve reaktör bazında değerlendirilmiştir.

Mikrobiyal popülasyon bazında değerlendirme: Metan gazının karbon kaynağı olarak kullanıldığı biyokimyasal süreçlerde iki önemli mikroorganizma grubu rol oynamaktadır:

- Metanotroflar: Metan oksidasyonundan sorumludur ve metan gazını; denitrifierlerin karbon kaynağı olarak kullanabileceği uygun bir forma dönüştürmesi bakımından önemlidir. Metan gazını moleküler oksijen varlığında (oksijensiz koşullar düşük büyüme hızları bakımından önerilmemektedir) çözünmüş organik metabolitlere dönüştürür.
- Denitrifierler: Nitrat/nitrit indirgenmesinden sorumludur. Metan oksidasyonu sonucunda oluşan çözünmüş organik metabolitler denitrifierler tarafından karbon kaynağı olarak kullanılır.

Proses bazında değerlendirme: Farklı redoks potansiyeline sahip çevre koşullarında gerçekleşen aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinin (AME-D) aynı reaktörde gerçekleşmesi işletme ve yatırım maliyetini düşürecektir. Oksijen metan oksidasyonu ve dolayısıyla çözünmüş organik metabolitlerin oluşması için sisteme verilmesi gerekmektedir. Bu proseslerin aynı reaktörde gerçekleşmesi durumunda reaksiyonların yönünü belirleyen en önemli etken reaktör içerisindeki oksijen seviyesidir. Çünkü:

- Moleküler oksijen denitrifierleri inhibe edebilir.
- Atıksu amonyum içeriyorsa amonyum oksitleyen mikroorganizmalar (nitrifierler) ile metan oksitleyen mikroorganizmalar (metanotroflar) moleküler oksijen için rekabet edebilir.

Reaktör bazında değerlendirme: Literatürde metan oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için laboratuvar ölçekli farklı reaktör konfigürasyonları kullanılmıştır.

Fakat literatürde gözlemlenen bazı eksikliklere ve karşılaşılan problemlere çözüm bulabilmek için MBfR uygulaması iyi bir strateji olabilmektedir. Çünkü;

- Düşük çözünürlüğe sahip metan gazının çözünürlüğü artırılabilir.
- Uygulanan metan-oksijen gaz karışımının membran çeperinden mikroorganizmaların kullanabileceği kadar difüze olmasını sağlayabilir ve böylece gaz sarfiyatını azaltabilir.
- Yüksek denitrifikasyon verimi elde edebilmek için membran yüzeyinde oluşan biyofilm tabakası üzerinde farklı ortam koşulları (aerobik-anoksik) oluşturulabilir.
- Ayrıca biyofilm tabakası içerisinde mikroorganizmaların birbirine yakın büyümesi organik bileşiklerin metanotroflardan denitrifierlere transferini hızlandırarak reaktör performansını arttırabilir.

Bu tez çalışmasında önemli olan metan gazının karbon kaynağı olarak kullanıldığı denitrifikasyon prosesinin gerçek ölçekli arıtma tesislerinde başarıya ulaşılmasında etkili olan faktörlerin ortaya konulması ve uygulama stratejilerinin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda metan gazının denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği MBfR’de uygulanan farklı işletim koşulları altında araştırılmıştır.

1.3. Çalışmanın Özgün Değeri

Düşük C/N oranlarına sahip atıksuların arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtma prosesleri kullanıldığında atıksuyun düşük organik karbon içeriği nedeniyle düşük azot giderim verimleri elde edilmektedir ve yüksek azot giderim verimleri elde etmek için eklenen harici karbon kaynakları işletme maliyetini arttırmaktadır. Bu doğrultuda metan gazı; mikroorganizmalara toksik etki göstermemesi, ucuz olması ve yerinde üretilebiliyor olması gibi avantajlarından dolayı denitrifikasyon prosesinde alternatif karbon kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Metan gazı biyokimyasal süreçlerde ilk aşamada okside olarak mikroorganizmaların kolayca tüketebildiği metanol, asetik asit gibi çözünmüş organik metabolitlere dönüşmektedir. Bu dönüşüm oksijen varlığında yüksek verimlilikle gerçekleşmektedir. İkinci aşamada ise oluşan organik bileşikler denitrifierler için enerji ve karbon kaynağını oluşturarak nitrat/nitrit giderimi sağlamaktadır. Bahsedilen bu aşamalar aslında tek bir reaktör içerisinde ard arda iki basamakta gerçekleşmektedir. Burada önemli olan metan oksidasyonu ile yüksek miktarda organik madde oluşumu sağlamak ve

denitrifikasyonu inhibe etmeyecek oksijen seviyesini ayarlamaktır. Ayrıca sistemdeki mevcut metan gazı ile giderilebilecek maksimum nitrat miktarının belirlenmeside önemli konulardan bir tanesidir. Eğer prosesde nitrat giderimi ile amonyum giderimide amaçlanıyorsa metan oksitleyen mikroorganizmalarla amonyum oksitleyen mikroorganizmaların oksijen için rekabete girerek nitrat/nitrit giderim verimini (denitrifikasyon) etkilemesi önemle üzerinde durulması gereken bir diğer konudur.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde farklı reaktör türleri kullanılarak (tam karışımli aerobik reaktör, damlatmalı filtre, akışkan yataklı reaktör gibi) metan oksidasyonu ile azot giderimi amaçlanmıştır. Metanın düşük çözünürlüğü nedeniyle bu çalışmalardan elde edilen veriler, bu sistemlerin gerçek uygulamalara dönüştürülmesinde yetersiz kalmıştır, çünkü azot giderim verimlerini arttırmak için yüksek miktarlarda metan gazı kullanılmıştır. Literatürde sadece birkaç çalışma ile MBfR reaktörü kullanılarak metan gazı çözünürlüğünün arttırılabildiği ve sarfiyatının azaltılabildiği vurgulanmıştır. Fakat bu çalışmalardan elde edilen veriler metan oksidasyonu ile azot giderim prosesinin nasıl gerçekleşebileceği ile ilgili aydınlatıcı ve detaylı bilgiler içermemektedir. Bu prosesin gerçekleşebilmesi için oksijen ve metan gazlarının sisteme bir şekilde verilmesi gerekmektedir. Literatürde yaşanan en büyük zorluklardan bir tanesi patlayıcı özellik gösterebilen bu gaz karışımının güvenlik tehlikesi oluşturmadan sisteme nasıl verileceğidir. Gazlar reaktör içerisine farklı noktalardan verilebilir: (i) metan gazı membran içerisine-oksijen ise su fazına, (ii) metan gazı su fazına oksijen ise membran içerisine, (iii) metan ve oksijen membran içerisine. Bu çalışmada metan ve oksijen sarfiyatını minimize etmek ve gazların çözünürlüğünü maksimize etmek için homojen gaz karışımları içi boş elyaf membran (hollow fiber membran) içerisine verilmiştir ve aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi farklı işletme koşulları altında MBfR kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen verilerin gerçek ölçekli denitrifikasyon uygulamalarında harici karbon kaynağı olarak metan gazının kullanabilirliğinde önemli olacağı düşünülmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Atıksularda en yaygın gözlemlenen kirlilik parametreleri kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), renk, ağır metaller (demir, mangan, aliminyum, kadmium, arsenik, bizmut, civa, kurşun ve arsenik vb.), sülfat, fosfor, yağ gres, klor, flor ve azottur. Atıksulardaki azotlu bileşikler alıcı ortamlarda ötrifikasyonu hızlandırdığı ve sucul büyümeyi artırdığı için azot içeren kirleticilerin kontrolü ve deşarjında sınırlandırılması önem kazanmıştır. Günümüzde yüksek azot içeren atıksuların arıtımında farklı prosesler araştırılmakta ve yenilikçi çözümler üretilmeye çalışılmaktadır. Atıksularda bulunan bu azotlu bileşikler genellikle ardışık sistemlerle giderilmektedir ve bu proseslerin temeli nitrifikasyon/denitrifikasyon proseslerine dayanmaktadır.

2.1. Azot İçeren Atıksular

Hayvan yetiştiriciliği, mezbahalar, konserve işletmeleri, patates fabrikası, kâğıt endüstrisi, ilaç endüstrisi atıksuları ve çöp sızıntı suları yüksek konsantrasyonlarda azot (>400 mg/L) içermektedirler. Azot ve KOİ parametreleri baz alınarak bazı endüstri atıksularının karakteristikleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Yüksek azot içeren bazı endüstriler

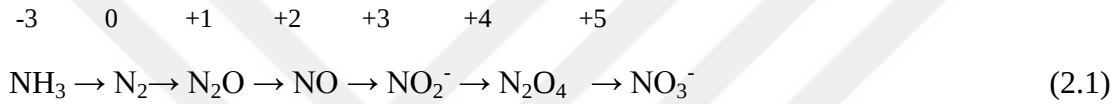
Endüstri Tipi	Azot (mg/L)	KOİ (mg/L)
Mezbaha	400-1500	3337-4150
Patates-Nişasta Fabrikası	588	1500-11000
Kağıt Fabrikası	23-40816	870-6600
Hayvan Yetiştiriciliği	1000-3000	13000
Çöp sızıntı suyu	3000-4000	3000-60000
İlaç sanayi	25-900	572-10000
Maya Endüstrisi	250-1200	10000-30000
Alkollü içecek üretim tesisi	1660-4200	104,000-134,400

Yüksek azot içeren atıksuların arıtılmasında düşük çamur üretimi, düşük enerji tüketimi ve harici elektron verici kontrolüne ihtiyaç duyulmakta aynı zamanda arıtım sırasında kirleticilerin toksik etkilerinin arıtım verimi için optimum seviyelerde olması

beklenmektedir. Bu amaç doğrultusunda uygun azot giderim proseslerinin uygulanması artırım verimliliği açısından büyük önem arz etmektedir.

2.2. Azot Bileşiklerinin Türleri

Amino asitler ve amino asitlerin yapıtaşlarından oluşan proteinler önemli bir azot kaynağıdır, canlıların temel bileşenlerindendir ve hücre içindeki her süreçte yer alırlar. Bu sebeple de azot mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetleri için vazgeçilmez bir bileşendir. Azotlu inorganik bileşikler azot atomunun dış yörüngesindeki elektron sayısı nedeniyle -3 ile +5 arasında değişen değerliklerde azot ihtiva edebilirler. Azot bileşiklerinin -3 ile +5 değerlikleri arasında oluşturdıkları inorganik azot bileşikleri Denklem 2.1’de yer almaktadır.



Su ve atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre nitrat azotu (NO_3^- -N), nitrit azotu (NO_2^- -N), amonyak azotu (NH_3 -N) ve organik azot (Org-N) şeklinde sıralanmaktadır. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı (N_2) da azot çevriminde yer almaktadır.

Organik azot, -3 değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Organik azot konsantrasyonu göl sularında birkaç yüz $\mu\text{g/L}$, kanalizasyon sularında 20 mg/L ’ye kadar uzanan geniş bir aralıkta bulunabilmektedir.

Amonyak azotu, büyük oranda organik azot içeren bileşiklerin deaminasyonu ve ürenin hidrolizi sonucunda meydana gelmektedir. Amonyak azotu konsantrasyonu yüzey ve yeraltı sularında 10 $\mu\text{g/L}$, atıksularda 30 mg/L ’ye kadar değişen aralıklarda bulunabilmektedir. Amonyak, suda amonyum iyonu şeklinde çözünür. Yüzeysel sulardan temin edilen içme sularında amonyum derişimlerinin yüksek olması halinde karşılaşılan sorunlar: (i) Dezenfeksiyon işlemi sırasında klor tüketiminin artması ile birlikte kanserojen klorlu organik maddelerin ortaya çıkması ve (ii) artan amonyum konsantrasyonu ile birlikte dağıtım şebekelerinde bakteri büyümesine neden olmasıdır. İçme suyu sağlamak amacı ile kullanılacak olan yüzeysel sularda amonyum derişimlerinin 0,2–1,5 mg/L arasında olması istenmektedir. Sınır değerini sağlayabilmek için toplama havzasında bulunan arıtma tesislerinde yüksek verimlilikte nitrifikasyon yapılmalıdır.

Nitrit azotu, azotun oksidasyonu sırasında hem amonyumun nitrata oksitlenmesi (nitirifikasyon) hem de nitratin indirgenmesi (denitrifikasyon) aşamalarında ara ürün olarak oluşur. Bu tür indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları atık arıtma sistemlerinde, su dağıtım sistemlerinde ve doğal kaynaklarda oluşur. Nitrit iyonunun varlığı ortamda aktif bir biyolojik olayın işaretidir ve nitrit bileşiği son derece kararsız bir azot formu olup düşük nitrit konsantrasyonları dahi biyolojik olayların sürdüğünü gösterir.

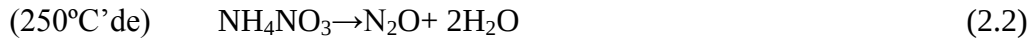
Nitrat azotu, azot çevriminde azotun en yüksek yükseltgenme basamağındadır. Yüzey sularında çok eser miktarda nitrat bulunur, ancak yer altı sularında daha yüksek miktarlardadır. Sudaki nitratin kaynağı nitratlı gübrelerin yağmur suları ile taşınması ve jeolojik olarak volkanik kayalardır. Düşük konsantrasyonlarda da olsa yeraltı suyundaki mevcut nitrat suyun geçtiği ve temas ettiği jeolojik yapılardan da geçebilmektedir.

İçme sularında amonyak ve nitrat bulunması durumunda bakteriyolojik analizin yapılması gerektiği düşünülmelidir. İçme suları ile bünyeye giren nitratlar, bağırsak kanalında 4-12 saat içinde absorbe olur ve böbrekler aracılığıyla vücuttan atılırlar veya vücuda giren nitrat, tükürük bezlerinde yoğunlaşmış da olabilir. Nitratların toksikolojik etkileri aşağıda sıralanmaktadır.

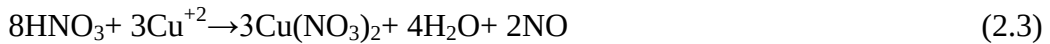
- Primer toksisite: İçme sularında nitrat derişimleri 500 mg NO₃⁻/L değerini aşması halinde yetişkinlerde bağırsak, sindirim ve idrar sisteminde iltihaplanmalar görülmektedir.
- Sekonder toksisite: İçme sularındaki yüksek nitrat konsantrasyonları (>50-100 mg/L) bebeklerde “methamoglobina” hastalığına neden olmaktadır. Vücutta anaerobik ortamın sağlanmasıyla nitrat nitrite indirgenmekte ve sindirim sisteminde biriken nitrit kandaki hemoglobin ile reaksiyona girerek methemoglobin oluşmaktadır. Hemoglobin içerdiği Fe⁺², Fe⁺³e yükseltgenmekte ve böylece kan oksijen taşınım işlevini yitirmekte, bunun sonucu bebekler boğularak ölmektedir. İlerleyen yaşlarda bu etki midedeki asidin artması sonucu ortadan kalkmaktadır.
- Tersiyer toksisite, nitritin asidik ortamda sekonder ve tersiyer aminler, alkil amonyum bazlar ve amidlerle reaksiyona girmeleri sonucunda ortaya çıkar. Bunun sonucunda kuvvetli kanserojen sınıfına giren nitrosaminler ve nitrosamidler oluşur (özellikle dimetil nitrosamin ve dietil nitrosamin) kuvvetli kanserojen (Barut, 2015).

Nitroz Oksit (N₂O), atmosferde bulunan N₂O gazının tarım alanları, otlaklar, sulakalanlar, orman ve çöp depolama alanları gibi çok çeşitli ekosistemlerde olduğu bilinmektedir. Ama N₂O gazı çoğunlukla topraktaki mikrobiyal reaksiyonlar sonucu denitrifikasyon prosesinin (NO₃⁻'ün N₂ gazına indirgenmesi sırasında N₂O oluşması) ara ürünü olarak oluşmaktadır. Denitrifikasyon sonucu oluşan nitros oksit miktarını etkileyen faktörler; oksijen miktarı, pH ve NO₃⁻/KOİ oranıdır. Genellikle oksijen miktarı arttıkça denitrifikasyon hızı azalmasına karşın nitros oksit olarak oluşan azot miktarı yükselmektedir. Ayrıca düşük pH genellikle nitros oksidin diazota (N₂) redüksiyonunu engellemektedir. EPA'ya (2010) göre CH₄ gibi N₂O molekülü de uzun ömürlü bir sera gazıdır ve N₂O molekülünün küresel ısınmaya etki etme potansiyeli tek bir CO₂ molekülünün 298 katıdır. N₂O gazının antropojenik kaynakları; özellikle simbiyotik azot fiske eden ürünlerin ve otlakların bulunduğu tarımsal alanlarda kullanılan suni ve doğal gübreler ile fosil yakıtlar, endüstriyel süreçler, atıksu arıtımıdır.

Ayrıca N₂O gazı amonyum nitratın ısısal bozunması sonucunda oluşur (Denklem 2.2). Reaksiyon ortamında safsızlık olarak bulunan NO, gaz karışımının demir (II) sülfat çözeltisinden geçirilmesiyle yok edilir. Oda sıcaklığında halojenlere, alkali metaller ve ozona karşı inerttir. Isıtılınca N₂ ve O₂ ye ayrışır ve anestetik olarak kullanılır.



Nitrik Oksit (NO), azotun oksitlenmesiyle elde edilen, renksiz, zehirli bir gaz olarak tanımlanır. Nitrik asidin indirgendiği reaksiyonlar sonucunda da oluşmaktadır (Denklem 2.3).



Azot bileşikleri çeşitli biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirilerine dönüşürler ve böylece azot oluşan bir döngü içinde yer almaktadır. Bu döngüye azot döngüsü adı verilir. Azot döngüsü yaşamın sürekliliğini sağlayan bir doğa olayıdır. Bu döngüdeki en önemli aşamalar azot fiksasyonu, ammonifikasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon basamaklarıdır. Azot fiksasyonu, atmosferdeki serbest azotun amonyağa dönüşümüdür ve nitrogenaz enzimi ile katalizlenir. Azot fiksasyonu prokaryotik organizmalar tarafından gerçekleştirilir. Ancak ökaryotik yeşil bitkiler de, N₂ fikse edici bakteriler ile simbiyotik ilişki kurarak bu işlemi gerçekleştirebilir. Ammonifikasyon ise mikroorganizmalar tarafından protein ve nükleik asit içeren organik azotun inorganik azot formuna (NH₃)

Ötrofikasyon: Sucul ekosistemdeki besin maddelerinin (azot ve fosforlu bileşikler) doğal veya antropojenik kaynaklı olarak artmasının sonucu olarak bitki ve alglerin aşırı çoğalmasdır. Sucul ortamda ötrofikasyon sonucu sudaki oksijen ve ışık geçişi azalmaktadır. Bunun sonucu olarak balıkların ölmesine ve sucul ortamda koku problemlerine yol açmaktadır. Hatta uzun vadede su ekosisteminin ölümüne neden olabilir.

Amonyak toksisitesi: Amonyum iyonları, suda yaşayan organizmalar için önemli ölçüde toksik etkiye sahip değildir. Amonyak ise, düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki yapmaktadır. Amonyak içeren atıksular, alıcı ortama verildiği takdirde, suda yaşayan canlılar özellikle alabalıklar üzerinde olumsuz etki yapar. Moleküler serbest amonyak (NH_3) ve amonyum iyonu (NH_4^+) sulu çözeltilerde denge halindedir ve pH ile sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yüksek sıcaklık ($>35^\circ\text{C}$) ve pH (≥ 7 pH) değerlerinde atıksudaki serbest amonyak miktarı artış göstermektedir ve amonyak amonyuma göre çok daha toksiktir (Angelidaki ve ark., 2006). Amonyum iyonları mikroorganizmalar tarafından azot kaynağı olarak kullanılırken anaerobik ortamda oluşan serbest amonyak (FA) ise hücre membranlarından geçerek inhibitör etki göstermektedir. Serbest amonyak konsantrasyonunun toksik etki gösterdiği sınır değer yaklaşık 100 mg/L'dir (Siles ve ark., 2010). Çevre koruma ajansı tarafından yapılan birkaç çalışmada 0,1-10mg/L sebest amonyak konsantrasyonunun salmonid ve salmonid olmayan balık türlerinde akut toksisiteye neden olduğu bulunmuştur (WEF, 2005).

Nitrat kontaminasyonu: Yüksek amonyum içeren atıksuların konvansiyonel nitrifikasyon prosesiyle arıtılmasıyla nitratça zengin sular oluşmaktadır. Aynı zamanda amonyum içeren atıksular direk deşarj edildiğinde toprakta gerçekleşen nitrifikasyon prosesi sonucu oluşan nitrat yeraltı sularına karışmaktadır. Nitrit amonyum ve nitrate kıyasla sularda daha düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bunun sebebi ise, nitrit iyonlarının nitrat iyonlarına dönüşümünün, amonyum iyonlarının nitrit iyonlarına dönüşüm oranlarına göre daha hızlı olmasıdır (Garchow,1990). Nitrit, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının ara ürünü olup, kararsız bir bileşiktir. Ayrıca tam nitrifikasyona uğramamış atıksuların, alıcı ortama verilmesi durumunda ortamda nitrit konsantrasyonu artmakta ve bu durumda nitrit iyonları sudaki canlılar için toksik etki yapmaktadır (Barnes ve Bliss,1983). Bu nedenlerden dolayı azot içeren atıksuların uygun arıtma teknolojileri ile arıtıldıktan sonra deşarj edilmeleri gerekmektedir.

2.4. Atıksularda Azot Giderim Yöntemleri

Atıksulardan azot giderme yöntemleri arasında, fiziksel ve kimyasal yöntem olarak, amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi; biyolojik yöntem olarak ise nitrifikasyon/denitrifikasyon üniteleri en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Atıksulardan azot gideriminde, daha ekonomik olması ve arıtma verimi yüksek olması sebebiyle genellikle biyolojik yöntemler tercih edilmekle birlikte atıksuyun azot konsantrasyonu, atıksuda bulunan azot türleri ve atıksuyun diğer özellikleri göz önünde bulundurulduğunda zaman zaman fizikokimyasal arıtma teknolojileri de tercih edilebilmektedir (Öztürk, 2006).

Yüksek pH'da (pH 10 ve pH 11) NH_4^+ , NH_3 'e dönüştürülerek hava sıyırma ile giderilmektedir. Amonyak sıyırma kolay işletim ve yüksek verimden dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca atıksudaki toksik maddelere karşı toleransı yüksektir. Fakat amonyak sıyırma yöntemi ile sıcaklık kontrolünün sağlanması, nitrit ve nitrat gideriminin imkansızlığı, kuvvetli tampon özelliğine sahip çıkış sularında pH'ı ayarlama zorluğu gibi önemli işletme problemleri yaşanılmaktadır.

Kırılma noktası klorlaması veya süper klorlama yöntemi ile amonyum azot gazına oksitlenmektedir. Atıksudaki mevcut azot, aktif bir oksitleyici olan hipokloröz asidi ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve kloraminler (monokloramin, dikloramin veya trikloramin) oluşur. Suyun pH seviyesi 8'den büyük ise monokloramin oluşurken pH'ın 3'ün altına düşmesiyle trikloraminler oluşur. Bu reaksiyonlar pH, sıcaklık, temas süresi ve Cl_2/NH_3 oranı gibi faktörlere bağlıdır. Ayrıca atıksuyun içerdiği amonyum konsantrasyonu ve suda klorla reaksiyona giren farklı maddelerin varlığı da klor sarfiyatını etkiler.

İyon değişimi, atıksudaki kirletici iyonların yine bu çözelti içindeki iyon değiştirici materyal yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonlarla yer değişim mekanizmasıdır. İyon değişimi prosesinin uygulama alanında sentetik iyon değiştiriciler kullanılmasına rağmen iyon değişimi toprak, selüloz, aktif karbon ve kömür gibi birçok doğal materyallerle de gerçekleştirilmektedir. Bu proses bir denge olayıdır ve kesikli ya da sürekli sistemlerde uygulanabilir. Kesikli sistemlerde iyon değiştirici malzemele arıtılması istenen su ile birlikte reaktör içinde reaksiyon tamamlanana kadar karıştırılır. Kullanılan bu reçine işlem sonunda çöktürülerek sistemden ayrılır ve rejenere edilir. Sürekli sistemlerde ise, reçine bir yatak içine ya da kolon içine yerleştirilerek (dolgu materyali) atıksu arıtımı gerçekleştirilir. Atıksularda amonyak gideriminde atıksudan

giderilen iyon amonyum iyonudur. Amonyum iyonu reçinenin üzerindeki değiştirilebilir katyon ile yer değiştirir (Allar 2006; Karanasios ve ark., 2010; Xu ve ark., 2011).

Adsorbsiyon (Monsalvo ve ark., 2011), elektro diyaliz (Strathmann, 2010) veya ters osmoz (Kim ve ark., 2009; Mook ve ark., 2012) gibi fiziokimyasal yollar ile de atıksulardan azot giderimi gerçekleştirilebilir. Azot giderimi için kullanılan fiziko-kimyasal yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca bu teknolojiler, hem pahalı hem de yerinde arıtım için uygun yöntemler değildir. Bu nedenle ototrofik ya da heterotrofik bakteriyel azot giderim yöntemleri alternatif arıtma yöntemi olarak düşünülebilir (Rocca ve ark., 2007; Qian ve ark., 2015; Li ve ark., 2016). Bazı azot giderim teknolojilerinin karşılaştırılması Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı azot giderim teknolojilerinin karşılaştırılması (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2011; Dursun, 2012)

Proses	Özellikleri
İyon değişimi	▪ Deşarj suyu tuz ihtiva eder, ▪ pH ve sıcaklık etkisi önemli değildir, ▪ İşlem sonrası üretilen su korozyona neden olur, ▪ Orta işletme maliyeti gerektirir, ▪ Yaklaşık %90 giderim sağlanabilir.
Ters osmoz	▪ Deşarj suyu yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş tuz içerir ve bertaraf gerektirir, ▪ pH ve sıcaklık etkisi önemli değildir, ▪ İşlem sonrasında üretilen su korozyona neden olur, ▪ %95 verim elde edilebilir, ▪ Yüksek işletme maliyeti.
Adsorpsiyon	▪ Doymuş adsorbent bertarafı gereklidir, ▪ pH ve sıcaklık etkisi önemlidir, ▪ Giderme verimi farklı adsorban ile değişir, ▪ Orta işletme maliyeti.

Kimyasal Yöntemler	▪ Atık bertarafı gerekir, ▪ pH ve sıcaklık etkisi önemlidir, ▪ Genellikle ikincil arıtım için kullanılır, ▪ %60-70 proses verim, ▪ Yüksek işletme maliyeti.
Biyolojik Yöntemler	▪ Biyokütle atık bertarafı gerektirir. ▪ Sıcaklık ve pH etkisi önemlidir. ▪ %99 verim elde edilebilir. ▪ Orta işletme maliyeti.

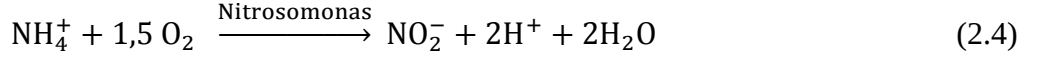
Atıksudan biyolojik azot giderimi temel olarak amonifikasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerine bağlıdır. Fakat mikrobiyal büyüme için kullanılan azot asimilasyonunda toplam azot giderimine katkıda bulunan mekanizmadır (Helness, 2007). Azot gideriminde biyolojik proses seçilmesinin temel sebebi işletme ve ilk yatırım maliyetinin daha düşük olmasıdır ve atıksulardan azot gideren en uygun yöntemler biyokimyasal süreçlere dayanmaktadır.

2.5. Biyolojik Azot Giderimi

Doğalsularda ve göllerde oluşan ötrofikasyonu engellemek için atıksu arıtma tesislerinde nütrient deşarj sınırları oldukça sıkı tutulmaktadır. Biyolojik azot giderimi prosesi fiziksel-kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha etkili ve ucuz bir yöntem olduğu için genellikle tercih edilen proseslerdir. Günümüzde konvansiyonel biyolojik azot giderimi nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri ile gerçekleşmektedir.

2.5.1 Nitrifikasyon

Konvansiyonel mikrobiyal azot giderimi ototrofik nitrifikasyon ve heterotrofik denitrifikasyona dayanmaktadır. Nitrifikasyon prosesi (amonyumun nitrata oksitlenmesi), moleküler oksijenin elektron alıcı olduğu ototrofik mikroorganizmalar ile iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta amonyum nitrite (Denklem 2.4), ikinci basamakta ise amonyum nitrata oksitlenmektedir (Denklem 2.5). Proseste yer alan iki grup mikroorganizma vardır. Birinci basamakta amonyum oksitleyen mikroorganizmalar (*Nitrosomonas*) rol oynarken, ikinci basamakta nitrit oksitleyen mikroorganizmalar (*Nitrobacter*) rol oynamaktadır.



Nitrifikasyon bakterileri, *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter*’ler, karbondioksiti karbon kaynağı olarak kullanan, enerjiyi NH_4^+ ve NO_2^- oksitlenmesinden sağlayan aerobik ve kemoototrofik mikroorganizmalardır (Filibeli, 1988). Bu iki basamakta gerçekleşen proseste nitririferlerin toplam verimi (Y) hetetroflardan daha düşük olup genellikle 0,06-0,20 g UAKM/g $\text{NH}_4\text{-N}$ ’dir (WEF, 2005). Amonyum oksidasyonun bir sonucu olarak büyüme gerçekleştiren *Nitrosomonas* ve *Nitrobakter* türlerinin büyümesi ortamdaki substrat konsantrasyonu ile sınırlanır. Bu durum monod denklemi ile verilebilir (Denklem 2.6).

$$\mu_n = \mu_{n-\max} S_n / (K_n + S_n) \quad (2.6)$$

μ_n = mikroorganizmaların spesifik büyüme hızı (g nitrifier/ sistemdeki g nitrifier.gün)

$\mu_{n-\max}$ = maksimum spesifik büyüme hızı (g nitrifier/sistemdeki g nitrifier.gün)

K_n = amonyum azotu için yarı doyunluk sabiti (mg/L)

S_n = büyümeyi sınırlayan $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu(mg/L)

Bu durumda K_n nitrifierlerin maksimum nitrifier büyüme hızının yarısına karşılık gelen amonyum konsantrasyonunu vermektedir. Bu değer tipik olarak 1 mg/L amonyum azotu olarak verilmektedir. Kararlı koşullar altında işletilen biyolojik arıtma sistemlerinde nitrit birikimi genellikle gözlemlenmez. Çünkü *Nitrobakter* türlerinin maksimum büyüme hızı *Nitrosomonasa* göre oldukça yüksektir. Sonuç olarak *Nitrosomonas* büyüme hızı nitrifikasyon hızını kontrol etmektedir. Ama bazı durumlarda *nitrobakterlerin* büyüme hızı *nitrosomaonasların* büyümesine uyum göstermeyerek çıkış sularında nitrat artışları gözlemlenir. Bu koşullar “nitrite lock” olarak tanımlanır ve çıkış suyundaki klor ihtiyacını önemli ölçüde arttırır (5,1 mg klor/mg NO_2). Bakteri popülasyonunun iki katına çıkması için gerekli olan süre olarak tanımlanan bakteri büyüme hızı *Nitrosomonas* türünde heterotrofik bakteriye kıyasla 10-20 kat daha yavaştır. Örneğin heterotrofların büyüme hızı $\mu_{\max}$ değeri 3-8 gün⁻¹ iken ototroflar da bu değer 0,1-0,7 gün⁻¹ aralığındadır (WEF, 2005). Nitrifikasyon olayı esnasında ortaya çıkan enerji oldukça düşüktür. Sonuç olarak hetetrofik mikroorganizmalarla gerçekleştirilen proseslerde ihtiyaç duyulan çamur yaşı (SRT) nitrifikasyon proseslerinde çok daha uzundur.

Amonyak oksitleyen bakteriler, organik karbondan yoksun su ortamlarında yaşarlar. Bu sebeple de amonyak oksidasyonu ancak karbonlu madde oksidasyonunu tamamlandıktan sonra gerçekleşir. Nitrifikasyon reaksiyonunun stokiyometrisi çözülen oksijen, alkalinite ihtiyaçları, biyokütle oluşumu gibi önemli parametreleri ifade etmektedir (Çizelge 2.3). Heterotroflara göre çok yavaş çoğalırlar ve ayrıca toksik maddeler ve çevresel şartlara karşı oldukça hassastırlar (Coşkun, 2004). Nitrifikasyon performansı aynı zamanda nikel (0,25 mg/L), krom (0,25 mg/L) ve bakır (0,1 mg/L) gibi ağır metal varlığından önemli ölçüde etkilenmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003, WEF, 2005). Serbest veya iyonize olmamış formda amonyak reaktör içerisindeki pH ve sıcaklığa bağlı olarak *nitrosomonas* ve *nitrobakter* üzerinde inhibitör etki gösterebilirler pH 7,0 ve 20 °C sıcaklıkta inhibisyonun amonyum+amonyak konsantrasyonu *Nitrosomonas* ve *Nitrobakter* için sırasıyla 1000 ve 20 mg/L konsantrasyonda başladığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.3. Nitrifikasyon prosesinin önemli parametreleri (Arceivala, 2002; Mihaylyan, 2015)

Parametreler	Değeri
Sıcaklık	25-35 °C
pH	7,5-9,0
Çözünmüş oksijen konsantrasyonu	>2mg/L
Gerçek oksijen ihtiyacı	4,57 mgO ₂ /mgNH ₄ -N
Biyokütle oluşumu (Y)	0,06-0,2 mgUAKM/mgNH ₄ -N
Çamur yaşı	5-15 gün
Alkalinite	7,14 mg CaCO ₃ /mgNH ₄ -N

Nitrifikasyon bakterileri aerobik ve ototrof olup optimum yaşam şartları ortalama pH= 7,5-9,0, sıcaklık 25-35 °C' dir. Nitrifikasyon hızı her 8-10 °C'lik sıcaklık artışında ikiye katlanmaktadır ($\mu_{N-max} = 0,47e^{0,098(T-15)}$). Ayrıca oksijenin nitrifikasyon prosesinde sınırlayıcı etki göstermemesi için çözünmüş oksijen düzeyinin 2 mg/L'den büyük olması gerekmektedir (WEF, 2005).

Biyolojik nitrifikasyon sürecinde inorganik azot kaynağının enerjisinin bir kısmı ototrofik organizmaların hücre bakımı (maintenance) reaksiyonları için, bir kısmı aynı organizmalara uygun çevre koşulları sağlandığı takdirde yeni biyokütle sentezi için kullanılırken, bir kısmı da ısı enerjisi olarak kaybolmaktadır. Yükseltgenen inorganik azotun bir kısmı enerji bir kısmı da sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Diğer bir ifade ile inorganik azot kaynağının yükseltgenirken verdiği elektronların bir kısmı oksijene transfer olurken, bir kısmı da sentezlenen biyokütlede kalmaktadır.

2.5.2. Denitrifikasyon

Denitrifikasyon prosesi nitratın elektron alıcısı olarak kullanıldığı heterotrofik mikroorganizmalar ile nitrat formundaki azotun moleküler azot formuna (N₂) mikrobiyal redüksiyonudur (Denklem 2.7). Böylece azotun doğal çevreye zararlı olan çözünmüş formları, zararsız gaz formuna dönüştürülmüş olur. Bu reaksiyonda nitrat ve nitrit elektron alıcısı olarak görev yaptığından proses anoksik ortamlarda gerçekleşir. Proseste elektron verici kaynağı ise organik karbondur. Karbonun atıksuda yetersiz olması durumunda heterotrofik denitrifikasyon prosesinin gerçekleşebilmesi için elektron verici ve karbon kaynağı olarak propionat, butirat ve valerat gibi uçucu yağ asitler (Vestrate, 1986), glikoz, gliserol ve laktik asit gibi karbonlu bileşikler (Çelebioğlu, 1980) ve toluen gibi aromatik hidrokarbonlar (Fries ve ark., 1994) kullanılabilmesine rağmen son yıllarda yapılan çalışmalarda metanol, etanol, asetik asit ve metan gibi karbon kaynakları (Eisentraeger ve ark., 2001; Khin ve Annachhatre, 2004; Elefsiniotis ve ark., 2004) üzerine yoğunlaşmıştır.



Achromobacter, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Alcaloligenes*, *Bacillus*, *Chromobacter*, *Corynebacterium*, *Halobnacterium*, *Methanomanas*, *Moraxella*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Propionibacterium*, *Spirillum*, *Thiobacillus*, *Flavobacterium*, *Azospirillum*, *Nitrosomonas* ve *Xanthomonas* bilinen denitrifiye özelliğe sahip bakteriler arasındadır (Barut, 2015). Bu bakterilerin çoğu hem oksijen hem de nitratı ve nitriti kullanacak yeteneğe sahip fakültatif aerobik organizmalardır (Randall ve ark., 1992; Naidoo, 1999). Fakat çözünmüş oksijen konsantrasyonu genellikle denitrifikasyon hızında önemli bir etkiye sahiptir ve bu etki monod denklemi ile verilebilir (Denklem 2.8).

$$q_D = q_{D-max} \left[\frac{K_o}{K_o - S_o} \right] \quad (2.8)$$

q_D = nitrat giderim hızı (g NO₃⁻-N/ g UAKM. gün)

q_{D-max} = maksimum nitrat giderim hızı (g NO₃⁻-N/ g UAKM. gün)

K_o = çözünmüş oksijen için yarı doygunluk sabiti (mg/L)

S_o = çözünmüş oksijen konsantrasyonudur (mg/L)

K_o konsantrasyonu genellikle 0,1-0,25 mg/L aralığındadır ve prosesin oksijene hassasiyetini gösterir.

Nitrat ve nitrit azot gazına denitrifiye edilirken, bikarbonat üretilmekte ve karbonik asit harcanmaktadır. Alkalinite konsantrasyonu arttığı ve karbonik asit azaldığı için denitrifikasyonun eğilimi, biyolojik sistemin pH'ını yükseltme eğilimindedir. Bu nedenle denitrifikasyon prosesi, pH ve alkalinite bakımından nitrifikasyonun tersi etkilere sahiptir. (Li ve Irvin, 2007). Denitrifikasyon için bazı parametreler Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Denitrifikasyonun önemli parametreleri (Bouis, 2000; Eroğlu, 2002, WEF, 2005)

Parametre	Değeri
Sıcaklık	10-30 °C
pH	6,5-8,0
Metanol ihtiyacı	1,91g metanol/gNO ₃ ⁻ -N
Tüketilen oksijen ihtiyacı	2,86gKOİ/g NO ₃ ⁻ -N
Biyokütle oluşumu (Y)	0,52 gUAKM/ gNO ₃ ⁻ -N
Alkalinite üretimi	3,57 mg CaCO ₃ /mg NO ₃ ⁻ -N

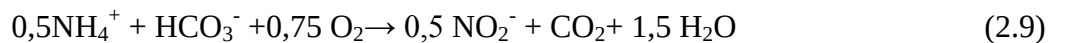
Yapılan çalışmalar, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin farklı koşullarda ve farklı mikroorganizmalar tarafından gerçekleşmesinden dolayı bu proseslerin etkinliklerinin artması için zaman ve mekan olarak ayrılımları gerektiğini göstermiştir. Geleneksel nitrifikasyon/denitrifikasyon reaksiyonlarının uzun zaman aldıkları

bilinmektedir. Ayrıca mevcut birçok atıksu arıtma tesisi azot giderimi için dizayn edilmediklerinden; nitrifikasyon/denitrifikasyon aşamalarının ihtiyaçlarını karşılamaları oldukça zordur. Nitrifikasyon reaksiyonları fazla miktarda oksijen tüketmekte, her bir gram amonyum azotunun nitrifikasyonu için 4,2 gram oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. Denitrifikasyon prosesinde ise organik karbon ihtiyacı oldukça önemlidir. Her bir gram nitrat azotunun tam denitrifikasyonu için 1,91 gram metanole ihtiyaç duyulmaktadır (Khin ve Annachhatre, 2004). Özellikle düşük C/N oranlarına sahip atıksuların arıtılmasında uygulanan denitrifikasyon prosesinde karbon ihtiyacını karşılamak için sisteme ilave edilen karbon kaynakları ise tam ölçekli uygulamalarda işletme maliyetini artırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı düşük karbon yüksek azot içeriğine sahip atıksuların arıtılmasında yeni düşük-maliyetli biyo-arıtım metotları önem kazanmaktadır.

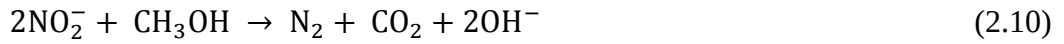
2.5.3. Yenilikçi azot giderim yöntemleri

Son yıllarda konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon proseslerine alternatif olarak nitrifikasyon prosesinde yüksek oksijen ihtiyacı, denitrifikasyon prosesinde organik karbon ilavesi maliyeti artırmaktadır. Bu maliyeti artırıcı etkenlerin üstesinden gelebilmek için yeni prosesler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yeni prosesler yardımı ile yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan azotun giderilmesi hedeflenmektedir. Bu prosesler tek reaktör sisteminde nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimini amaçlayan SHARON (Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite), elektron verici olarak amonyum elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı anaerobik amonyum oksidasyon prosesi olan ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation) ve kompakt bir biofilm reaktörde veya tek bir reaktör sisteminde kısmi nitrifikasyon ve Anammox prosenin birleşimi olan nitrit üzerinden tamamıyla ototrofik yollarla azot giderimi gerçekleştiren CANON (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) prosesleridir.

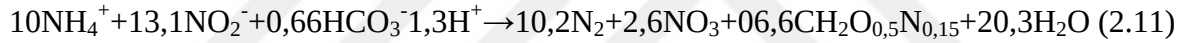
SHARON; yüksek konsantrasyonlarda amonyum (>500 mg/L) içeren atıksular için uygundur. SHARON prosesinde aerobik ortam koşullarında amonyumun yaklaşık %50'si nitrite oksitlenmektedir (Denklem 2.9). Atıksuyun alkalinite içeriğinin yüksek olması gerekmektedir, çünkü amonyumun nitrite oksidasyonu pH'ı düşürmektedir.



Kısmi nitrifikasyona uğrayan atıksu sistemdeki organik madde anoksik ortamda nitrit ile tepkimeye girerek azot gazı (N₂), CO₂ ve OH iyonları oluşur (Dursun 2001; Barut 2015). Denklem 2.10'da sistemdeki organik maddenin metanol olduğu düşünülerek oluşturulan nitrit üzerinden denitrifikasyon prosesi gösterilmektedir. Oksidasyon nitrit adımıyla olduğu için fazla oksijene ihtiyaç duyulmaz. Bu da enerji ihtiyacını azaltır. Nitrat açısından konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon ile karşılaştırılırsa, SHARON prosesi %25 daha az havalandırma ve %40 daha az karbona gereksinim duyar (Dursun 2001; Barut 2015).



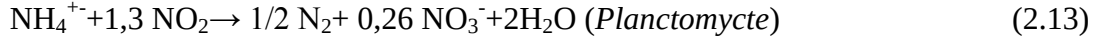
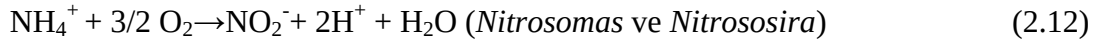
ANAMMOX; anaerobik koşullar altında elektron vericisi olarak NH₄⁺, elektron alıcı olarak NO₂, karbon kaynağı olarak inorganik metabolitlerin kullanıldığı bu proses azot giderimi için yenilikçi ve umut vadeden bir prosestir (Tang ve ark., 2014). Strous ve ark. (1998)'de yaptıkları çalışmada kütle dengesini açıklamış ve reaksiyonun Denklem 2.11'de gösterildiği gibi gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.



Anammox reaksiyonunu gerçekleştiren iki tür mikroorganizma bulunmaktadır. *Brocadia Anammoxidans* (Strous ve ark., 1999) ve *Kuenenia stuttgartiensis*'dir (Schmid ve ark., 2000). Her iki tür içinde optimum sıcaklık 20-40°C ve pH ise 6,4- 8,3 aralığındadır (Dosta ve ark. 2008; Jin ve ark. 2013). Organik karbon ihtiyacının olmaması, oksijen ihtiyacının %60 daha az olması, biyokütle üretiminin %40 azalması ve dolayısıyla çamur bertarafının düşük maliyet gereksinimi ile N₂O gazı emisyonun olmaması Anammox prosesinin avantajlarını oluştururken, prosten sorumlu mikrobiyal kültürün düşük büyüme hızına sahip olması, prosesin yüksek çamur yaşına ihtiyaç duyması, zorunlu anaerobik koşulların sağlanması ve yüksek sıcaklığa gereksinim duyması prosesin dezavantajını oluşturmaktadır (Shalini ve Joseph, 2012).

CANON; nitrit üzerinden tamamen ototrofik yollarla düşük organik madde içeren atıksulardan azot giderim prosesidir. Proses kısmi nitrifikasyon ve amonyumun anaerobik ortamda oksidasyonu proseslerine dayanmaktadır. CANON prosesi tek bir reaktör içerisinde ve sınırlı oksijen içeren işletme koşullarında ototrofik kominite tarafından gerçekleşmektedir. Proseste ototrofik kültürler ile öncelikle amonyum nitrite kadar oksitlenir daha sonra nitrit elektron alıcı olarak kullanılarak sistemdeki mevcut amonyum

ile azot gazına kadar indirgenir. CANON prosesinin reaksiyonları Denklem 2.12 ve 2.13’ de gösterilmektedir.



Yapılan araştırmalarda kısmi nitrifikasyon ve denitrifikasyon, anaerobik amonyum oksidasyonu (ANAMMOX), tamamen ototrofik nitrit üzerinden azot giderimi (CANON), tek reaktör sisteminde nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimi (SHARON) prosesleri gibi birçok yenilikçi azot giderim prosesleri geliştirilmiştir. Fakat bu proseslerin en önemli dezavantajları sorumlu mikroorganizmaların büyüme hızlarının yavaş olması ve dolayısıyla düşük azot giderim hızlarına sahip olmalarıdır. Bu olumsuz özellikler gerçek ölçekli arıtmada uygulanabilirliği güçleştirmektedir (Doğan ve Kırılı, 2008). Bu sebepten dolayı yüksek azot konsantrasyonuna ve düşük karbon içeriğine sahip atıksu arıtma tesislerinde mevcut konvansiyonel azot giderim proseslerinin verimliliğinin artırılması için arıtım tesislerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda mevcut arıtma tesisinin başarıya ulaşmasında etkili olan faktörlerin ortaya konulması ve uygulama stratejilerinin belirlenmesi gerekmektedir.

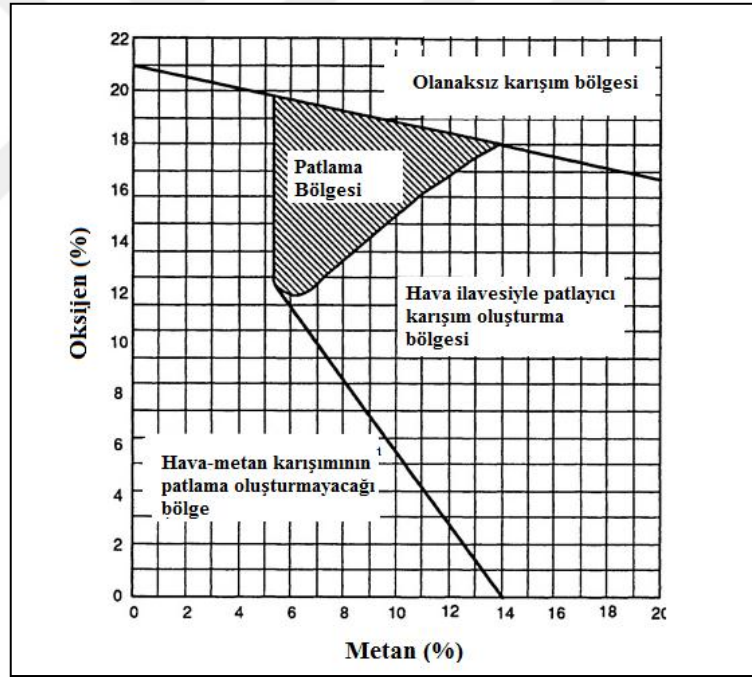
Geleneksel nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri atıksudaki azotun giderimini sağlamak için kullanılan bir yöntemdir, ancak düşük biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)/N içeriğine sahip atıksularda (katı atık sızıntı suları, kentsel atıksular, tarımsal atıksularda vs.) bu proseslerin maliyeti havalandırma ve harici karbon kaynağı gereksiniminden dolayı oldukça yüksektir. En büyük maliyet ise, nitrifikasyon prosesinde havalandırmayı sağlamak için gerekli yüksek enerji ihtiyacından kaynaklanmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, karbonun atıksuda yetersiz olması durumunda azot giderim prosesinin gerçekleşebilmesi için propiyonat, bütirat ve valerat gibi uçucu yağ asitleri (Vestrate, 1986); glikoz, gliserol ve laktik asit gibi karbonlu bileşikler (Çelebioğlu, 1980); toluen gibi aromatik hidrokarbonlar (Fries ve ark., 1994) kolay degrade olabilen metanol, etanol, asetik asit gibi organik bileşikler veya gaz halinde bulunan karbonmonoksit ile metan (Lee ve ark., 2001; Modin ve ark., 2010a; Cuba ve ark., 2011) elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Fakat bu karbon kaynakları arasında metan gazı tesislerde ve doğada yerinde üretilebilmesi ve dolayısıyla uygulama kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti sağlamasından dolayı kritik bir öneme sahiptir. Özellikle metan gazının

canlı yaşamını tehdit edici toksik etkiye sahip olmaması da kullanım alanını genişletmektedir.

2.6. Metan Gazı ve Önemi

Kimyasal formülü CH_4 olan metan oda sıcaklığında ve düşük basınçta gaz halinde bulunan, kokusuz, yüksek kararlılıkta bir bileşiktir. Doğalgazın bir bileşenidir ve önemli bir yakıttır. Özgül ağırlığı $0,55 \text{ g/cm}^3$, kaynama noktası ise $-161,7^\circ\text{C}$ 'dir. Kokusuz olduğu için insanlar tarafından fark edilmesi son derece güç olan metan gazının hava ile belirli oranlarda karışımından patlayıcı ve boğucu tehlikede grizu gazı oluşmaktadır. Şekil 2.2'de farklı CH_4 ve O_2 oranlarına sahip grizunun oluşturacağı riskler Coward üçgeni üzerinde açıklanmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi metan patlaması %4-15 metan gazının bulunduğu durumlarda gerçekleşebilmektedir ve en güçlü patlama ortam havasında ~%9 metan ve ~%16 oksijen olması durumunda meydana gelmektedir.



Şekil 2.2. Metan-oksijen gaz karışımının patlama riski oluşturmalarının Coward üçgeni üzerinde gösterilmesi

Metan gazı potansiyel olarak ucuzdur ve toksik olmamasından dolayı; içme suyu, sızıntı suyu ve atıksuyunun denitrifikasyonu için uygun e^- vericidir (Modin ve ark., 2008a). Özellikle denitrifikasyonda kullanılacak olan metan gazı; atıksudan, katı atık sızıntı suyundan veya atıksu arıtım tesislerinde çamurun anaerobik olarak parçalamasından dolayı

yerinde üretilebildiğinden uygulama kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti sağlamaktadır (Bousquet ve ark., 2006; Zhu ve ark., 2016). Metan gazı tesis içinde oluşan çamurları stabilize etmek için çürütücülerde, anaerobik arıtımda ya da doğada toprakta üretilebilmektedir. Atmosfere verilen toplam CH₄ emisyonu yaklaşık 410 Tg CH₄-C/yıl'dır (1 Tg=10¹² g). Toplam emisyonun yaklaşık %4-5'i atıksu arıtım tesislerinden sağlanırken (El-Fadel ve Massoud, 2001; Conrad, 2009) yaklaşık %32'si ise bataklıklardan ortaya çıkmaktadır. Doğal bataklıklardan yılda 86 Tg CH₄-C, çeltik arazilerinden ise yılda 45 Tg CH₄-C atmosfere karışmaktadır. Termitler ve hayvansal atıklar da bu orana dahil edildiğinde metan gazının topraktan kaynaklanan miktarı %44'e kadar çıkmaktadır (Schmel ve Holland, 1998; Okur ve Kayıkçıoğlu, 2008). Metan gazı ayrıca küresel ısınmaya neden olan sera gazlarından biridir ve 15 ppm konsantrasyonda karbondioksit göre 21 kat daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Zhu ve ark., 2016). Sebep olduğu sera etkisi nedeniyle son yıllarda küresel ısınma üzerine araştırma yapan bilim adamlarının araştırma konusu olan metan gazı bu özelliği ile "sera gazları" sınıfına dahil edilmiştir.

Çevre mühendisliği uygulamaları açısından bakıldığında metan gazı oluşumu ve sorunu mühendislik uygulamalarında çok önemli bir yer işgal etmektedir. Atıksu arıtma tesisi çamurlarının ve çöplerinin anaerobik stabilizasyonu sırasında elektrik enerjisine dönüştürülemeyen metan gazı teknik olarak kontrol altına alınıp değerlendirilmelidir. Kontrol altına alınamayan metan gazı, atmosferde daha yüksek CH₄ konsantrasyonuna ve daha fazla sera etkisine neden olabilmektedir (Rosenkranz ve ark., 2006). Çünkü sera gazı olan metanın güneş ışığını doğrudan tutmasından dolayı CH₄ konsantrasyonlarının son yıllardaki artışı küresel ısınmanın yaklaşık olarak %18'ine neden olmaktadır (Bernet ve ark., 2005).

2.7. Metan Oksidasyonu

Metan oksidasyonu; metan gazının mikroorganizmaların daha kolay tüketebileceği çözünmüş organik bileşiklere dönüştürmesi açısından oldukça önemlidir. Böylelikle çevre koşullarından ve işletim sisteminden çabuk etkilenen sülfat indirgeyen bakteriler ile denitrifikatörler gibi mikroorganizmaların gerçekleştirdiği proseslerden yüksek reaksiyon hızları ve giderim verimleri elde edilecektir.

Metan oksidasyonu oksijensiz veya oksijenli koşullarda gerçekleşebilmektedir. Oksijensiz koşullarda gerçekleşen metan oksidasyonu arkea ve bakteriler ile gerçekleştirilmesine rağmen oksijensiz ortamda metan oksitleyen mikroorganizmalar hala izole edilememiş ve mekanizması tam olarak saptanamamıştır (Raghoebarsing ve ark., 2006; Haroon ve ark., 2013). Oksijensiz ortamda metan oksidasyonu sũlfat indirgenmesi ve nitrat/nitrit indirgenmesi (denitrifikasyon) gibi diğer mikrobiyal proseslerle beraber kullanılabilir. Ancak, anaerobik-anoksik mikroorganizmaların yavaş büyümesi gerçek ölçekli uygulamaları güçleştirmektedir (Raghoebarsing ve ark., 2006; Ettwig ve ark., 2008). Oksijenli ortamda metan oksidasyonu (AME) ise kũltürlerin zenginleştirme kolaylığı ve birim zamanda giderilen metan miktarının fazla olmasından dolayı oksijensiz koşullara göre mühendislik uygulamalarında tercih edilen bir proses olmaktadır (Costa ve ark., 2000; Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2010a;b; Kits ve ark., 2015). AME prosesinde metan gazı metanotrof mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılırken sistemde bulunan oksijen ise son elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır. Aerobik metan oksidasyonu amonyum yükseltgenmesi (nitrifikasyon) ve nitrat/nitrit indirgenmesi (denitrifikasyon) gibi mikrobiyal proseslerle eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Metan gazı doğada metanotroflar olarak bilinen bir grup bakteri tarafından oksitlenmektedir. Bu bakteriler metanı tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanırlar. Aerobik metanotroflar nemli toprakların üst katmanlarında veya yüksek yerlerin kuru toprakların da genellikle bulunmaktadır. Doğal bataklık ve eltik arazilerinde ise metanotroflar, aerobik katmanın altındaki anaerobik ortam koşullarında üretilen metanı karbon ve enerji kaynağı olarak kullanırlar. Zorunlu aeroblardır ve doğada her yerde bulunabilirler. Orman, ayır arazileri ve tarım toprakları gibi toprak alanlarında ise metanotroflar atmosferik metanı kullanırlar. Bu topraklarda atmosferik CH₄ tüketimi büyük ölçüde toprak profiline nüfuz eden metan miktarı ile ilişkilidir. Artan azotlu gübre kullanımı ve atmosferik azot birikimi ise CH₄ tüketimini azaltabilir ve böylece atmosferde daha yüksek CH₄ konsantrasyonuna ve dolayısıyla daha fazla sera etkisine neden olabilir (Rosenkranz ve ark., 2006; Okur ve Kayıkçıoğlu, 2008).

Metanotroflar, karbon ve enerji kaynağı olarak formik asitten daha düşük tek-karbon bileşiklerini kullanan metilotrofların bir alt grubudur. Aerobik metanotroflar karbon asimilasyonu için gerekli metabolik yola, morfolojik özelliğe, membran yapısına, guanin

ve stozin içeriğine, fosfolipit yağ asitlerinin (PLFA) kompozisyonuna ve çeşitli diğer fizyolojik karakteristiğine göre 3 sınıfa ayrılmaktadır (Modin ve ark., 2007; Zhu ve ark., 2016): Type I, Type II ve Type X. Her bir gruba ait morfolojik, yapısal ve fizikolojik özellikler Çizelge 2.5’de gösterilmektedir.



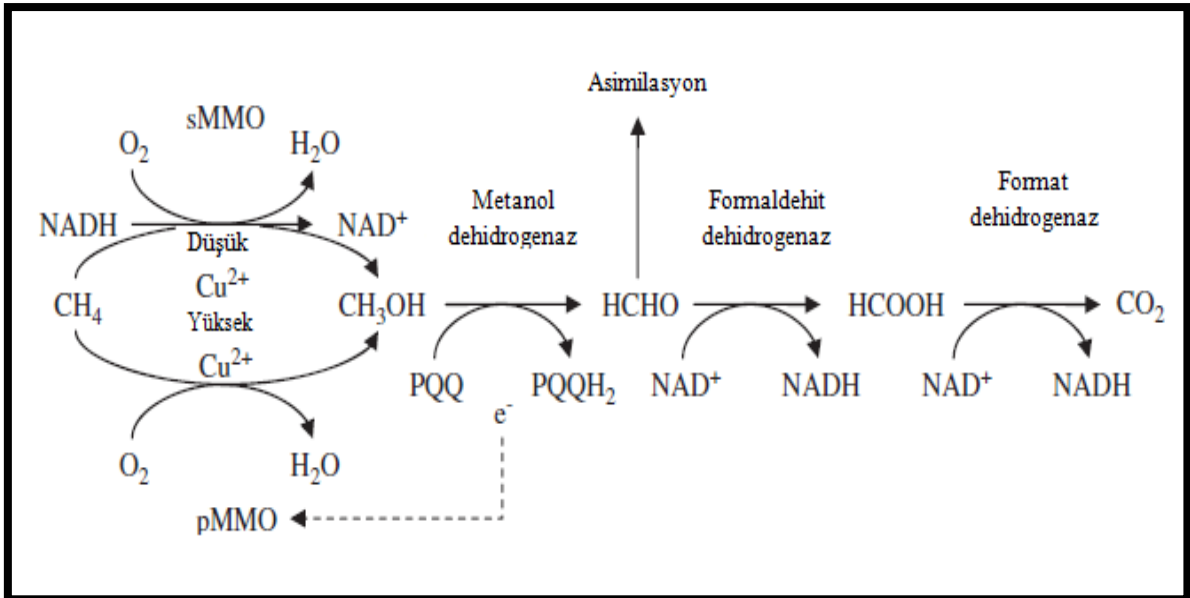
Çizelge 2.5. Aerobik metanotrof bakterilerin morfolojik, yapısal ve fizikolojik karakteristikleri (Zhu ve ark., 2016)

Özellikler	Bakteri çeşidi		
	Type I	Type II	Type X
Büyüme sıcaklığı (°C)	0-72	2-40	20-65
Büyüme pH aralığı	4-9,5	4,2-9	6-8,5
Guanin +sitozin içeriği (mol %)	43-62,5	60-67	59-66
Formaldehit asimilasyon yolu	Ribuloz monofosfat yolu	Serine yolu	Ribuloz monofosfat, ve serine yolu
Ana PLFA'lar	14:0; 16:0; 16:1w7c; 16:1w5t	18:1w8c; 18:1w7c; 16:1w8c	16:0; 16:1w7c
pMMO (partüküler metan monooksijenaz)	+	+/- *	+
Azot fiksasyonu	-	+	+
Hücre yapısı	Kısa çubuklar ve elipsoid şekilde	Hilal şeklinde çubuklar, armut biçimli hücreler	Koksi ve genellikle çift meydana gelir
Sınıfı/sırası	<i>γ-proteobacteria/</i> <i>Methylococcales</i>	<i>α-proteobacteria/</i> <i>Rhizobiales</i>	<i>γ-proteobacteria/</i> <i>Methylococcales</i>
Familya	<i>Methylococcaceae</i>	<i>Methylocystaceae</i> <i>Beijerinckiaceae</i>	<i>Methylococcaceae</i>
Cinsler	<i>Methylomonas</i> ; <i>Methylomicrobium</i> ; <i>Methylohalobius</i> ; <i>Methylobacter</i> ; <i>Methylosphaera</i> ; <i>Methylosarcina</i> ; <i>Methylosoma</i> ; <i>Methylothermus</i> ; <i>Methylovulum</i> ; <i>Crenothri</i>	<i>Methylocystis</i> ; <i>Methylosinus</i> ; <i>Methylocella</i> ; <i>Methylocapsa</i> ; <i>Methyloferula</i>	<i>Methylococcus</i> ; <i>Methylocaldum</i> ; <i>Methylogaea</i>

* *Methylocella* ve *Methyloferula* türlerinde bulunmaz.

Type I türüne ait aerobik metanotrofta dominat yağ asitleri C_{14} ve C_{16} yağ asitleridir (Zhu ve ark., 2016). C_{18} yağ asitleri ise Type II’de dominanttır, fakat C_{16} ve C_{18} yağ asitleri *Methylocystis heyeri* (Type II) (Dedysh ve ark., 2007), *Methylothermus subterraneus* (Type I) (Hirayama ve ark., 2011) ve *Methylothermus thermalis* (Type I) (Tsubota ve ark., 2005) türlerinde eşzamanlı olarak bulunur ve dominant karaktere sahiptir.

Zorunlu aerobik metanotroflar arasında en yaygın kullanılan oksidasyon metabolizması Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Metanın metanole ilk oksidasyonu metan monooksijenaz enzimi (MMO) ile gerçekleşir ve bu enzim yapısal olarak 2 çeşittir: (i) stoplazmada çözünür halde bulunan (sMMO) ve (ii) hücre membranına bağlı partiküler halde (pMMO) (Lieberman ve Rosenzweig, 2004) bulunan enzimler. Yüksek bakır konsantrasyonlarında metanın oksidasyon basamağında pMMO aktif rol oynarken bakır konsantrasyonunun düşmesiyle ($<0,85-1 \mu\text{mol/g}$ hücre kuru ağırlığı) sMMO kullanımı artmaktadır (Modin ve ark., 2007). Metanol sonraki biyokimyasal basamakta metanol dehidrogenaz enzimiyle formaldehite yükseltgenir (Daelman ve ark., 2014). Formaldehitin bir kısmı ribuloz monofosfat veya serine metabolik yolu ile asimile edilirken asetat, sitrat gibi organik metabolitler ortama salınır. Diğer kısmı ise karbondioksit formuna dönüşür ve metan oksidasyonunun ilk basamağı için indirgenmiş NADH’lerin oluşumu sağlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Aerobik metanotrofların metan oksidasyon metabolizması

Metan oksidasyonunun yer aldığı azot giderim proseslerinde aşağıda verilen maddeler göz önünde bulundurulmalıdır.

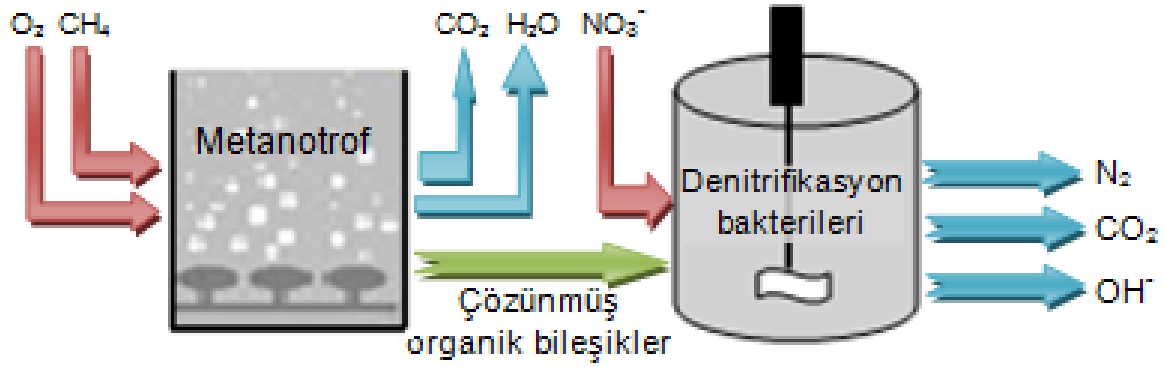
- Yüksek azot içeren atıksuların arıtımı sırasında amonyum oksitleyen bakteriler ile metan oksitleyen bakteriler moleküler oksijen için rekabete girebilir.
- Denitrifikasyon prosesinde nitratı tamamen indirgeyecek kadar organik bileşiklerin oluşturulması önemlidir.
- Metan oksidasyonu ve denitrifikasyon prosesi aynı reaktör içerisinde gerçekleşiyorsa ortamdaki oksijen konsantrasyonu oldukça önemlidir. Moleküler oksijen metan gazının oksitlenerek organik bileşiklere dönüşmesi için gereklidir, fakat yüksek oksijen konsantrasyonlarında denitrifierler inhibe olabilir.
- Metan gazının çözünürlüğü artırılarak sistemdeki azotu giderebilmek için gerekli metan miktarı minimize edilebilir.

2.7.1. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon (AME-D)

Nitrifikasyonu takip eden etkili bir denitrifikasyon prosesi gerçekleştirebilmesi için ortama organik karbon sağlanması gerekmektedir. Atıksudaki organik madde yeterli olmadığında ve özellikle denitrifikasyon prosesi tesisin sonunda tasarlanmış ise dışarıdan karbon ilavesi gerekmekte ve bu da arıtma maliyetine ek yük getirmektedir. Organik içerik yönünden zayıf, nitrat ile kirletilmiş atıksuyun arıtımında konvansiyonel denitrifikasyon prosesinin gerçekleşmesi için harici karbon kaynağı olarak metan gazının kullanıldığı sistemler yenilikçi bir teknoloji olarak uygulama alanı bulmuştur (Modin ve ark., 2010a; Cuba ve ark., 2011). Metan gazının karbon kaynağı olarak kullanıldığı denitrifikasyon mekanizması hakkındaki bilgiler birtakım çelişkiler içermekle beraber, gaz halindeki karbon kaynakları içerisinde en kapsamlı çalışılan substrat kaynağıdır. Metan gazı, çevre uygulamalarında katı atık depolama alanlarında ve bazı atıksu arıtım tesislerinde çamur çürütme işlemlerinde son ürün olarak kolaylıkla elde edilebilir ucuz bir kaynaktır (Rajapakse ve Scutt, 1999).

Metan gazı ile yüksek verimlilikte denitrifikasyon prosesinin uygulanabilirliği için son zamanlarda da birçok araştırmacı tarafından incelenen 2 basamakta gerçekleşen aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi geliştirilmiştir (Costa ve ark., 2000;

Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2010a; Daelman ve ark., 2014). AME-D prosesinde, metan oksitleyen metanotroflar ile karbon kaynağı olarak metanotroflar tarafından açığa çıkan organik metabolitleri kullanan denitrifikasyon bakterileri aynı sistemde bulunmaktadır. Aerobik koşullarda metanotrofik mikroorganizmalar metan gazını karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Metan gazı oksijen varlığında metanotrofik mikroorganizmalar tarafından oksitlendiğinde denitrifikasyon bakterileri tarafından kolaylıkla kullanılabilir olan çözülmüş organikler ortama salınır (Şekil 2.4) (Kraemer ve ark., 1990; Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2008b). Açığa çıkan organik metabolitler denitrifikasyon bakterileri için karbon ve enerji kaynağını oluşturmaktadır.



Şekil 2.4. AME-D prosesinin şematik görünümü

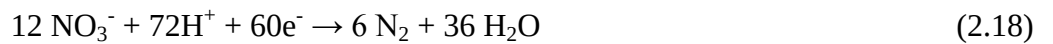
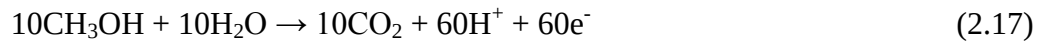
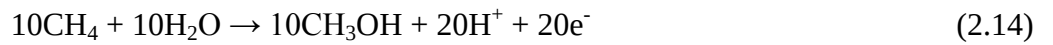
AME-D prosesinde metanotroflar denitrifikasyon prosesinde heterotroflar tarafından e^- vericisi olarak kullanılacak olan çözülmüş organik metabolitleri oluştururlar. Bu maddelerin birçok araştırmacı tarafından metanol olduğu varsayılmaktadır ve bu varsayım metanol tüketen denitrifierler ile metanotrofların gerçekte aynı yerde yaşadığının bir göstergesidir (Meschner ve Hamer, 1985; Kalyuzhnyaya ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2016). Fakat bazı araştırmacılar da bu organik bileşiklerin; sitrat (Rhee ve Fuhs 1978; Liu ve ark., 2014), asetat (Costa ve ark., 2000; Eisentraeger ve ark., 2001), formaldehit (Liu ve ark., 2014) veya proteinler de (Eisentraeger ve ark., 2001) olabileceğini önermişlerdir. Bu organik bileşiklere ek olarak metanotrofların metan gazını oksitleyerek metan gazını nükleik asitlere (Linton ve Buckee 1977) ve bazı çevre şartlarında çözünen metabolitler ve lysis ürünleri olarak kabul edilen karbonhidratlara da (Nesterov ve ark., 1988) dönüştürebildikleri bildirilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada metanotroflar tarafından üretilen ve denitrifierler tarafından kullanılacak olan organik metabolitlerin saf olmadığı ve birkaç karbonlu bileşiğin kompozisyonundan meydana

geldiği belirtilmiştir. Bu karışım kompozisyonu dominant tür ve kültür ortamına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Modin ve ark., 2007). Çizelge 2.6’da aerobik metan oksidasyonu prosesinde açığa çıkan ve literatürde yer alan bazı organik metabolitin türleri ve iyonlaşma enerjileri gösterilmektedir ve metanol termodinamik olarak yüksek iyonlaşma enerjisinden dolayı denitrifikasyon prosesi için uygun bir elektron verici kaynağıdır (ΔG^0 : -654.24 kJ/C-mol; Zhu ve ark., 2016).

Çizelge 2.6. Aerobik metan oksidasyonu prosesinde açığa çıkan organik metabolit türleri ve iyonlaşma enerjileri

Reaksiyonlar	ΔG^0 (kJ/C-mol)
$\frac{6}{5} \text{NO}_3 + \frac{6}{5} \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{OH} = \frac{3}{5} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \frac{13}{6} \text{H}_2\text{O}$	-654,24
$\frac{4}{5} \text{NO}_3 + \frac{4}{5} \text{H}^+ + \text{HCHO} = \frac{2}{5} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \frac{7}{5} \text{H}_2\text{O}$	-474,84
$\frac{4}{5} \text{NO}_3 + \frac{4}{5} \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{COO} = \frac{2}{5} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{HCO}_3 + \frac{9}{10} \text{H}_2\text{O}$	-398,40
$\frac{3}{5} \text{NO}_3 + \frac{3}{5} \text{H}^+ + \frac{1}{6} (\text{COO})\text{CH}_2\text{COH}(\text{COO})\text{CH}_2\text{COO} = \frac{3}{10} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{HCO}_3 + \frac{7}{15} \text{H}_2\text{O}$	-315,84
$\frac{2}{5} \text{NO}_3 + \frac{2}{5} \text{H}^+ + \text{HCOO} = \frac{1}{5} \text{N}_2 + \text{HCO}_3 + \frac{1}{5} \text{H}_2\text{O}$	-222,78

AME-D prosesinde metan gazını karbon kaynağı olarak kullanan metanotroflar ile üretilen organik metabolitleri (örneğin metanol) karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan denitrifierlerin teorik senaryosu stokiometrik olarak Denklem 2.14-2.19’deki gibidir.



Denklem 2.14 ve 2.15 metanın metanole oksidasyon basamaklarını ve Denklem 2.16 birleştirilmiş metan oksidasyonunu vermektedir. Denklem 2.17 ise metanol oksidasyonu, Denklem 2.18 nitrat indirgenmesi Denklem 2.19 ise metanol ve nitratın birarada gerçekleştirdiği denitrifikasyon basamağını vermektedir. Tüm reaksiyon basamakları birleştirildiğinde Denklem 2.19 elde edilmiştir. Aslında metanın direk olarak karbondioksit'e yükseltgenmesi için stokiyometrik $O_2:CH_4$ oranı 2 mol iken, 1 mol metanın metanole yükseltgenmesi için $O_2:CH_4$ oranı 0,5'dir. Denklemde 2.19'da görüldüğü gibi metan:nitrat molar oranı 0,83 $CH_4-C/NO_3^- -N$ 'dir. Fakat literatürde çalışılan C/N oranları genellikle bu değerden daha yüksektir (Modin ve ark., 2007; Zhu ve ark., 2016) ve 12 $CH_4-C/NO_3^- -N$ değerine ulaşmaktadır (Werner ve Kayser, 1991).

AME-D prosesinin gerçek ölçekli uygulamalarda kullanılabilmesi için aşağıda sıralanan problemlerin çözülmesi gerekmektedir.

- Düşük çözünürlüğe sahip metan gazının ($17^\circ C$ suda 35 mg/L) çözünürlüğünün artırılması,
- Metan gazının atmosfere salınımı gerçekleşmeden ve havadaki O_2 ile oluşan karışımının güvenlik tehlikesi yaratmayacak şekilde uygulanabiliyor olması,
- Verimi maksimize etmek için oksijen/metan oranlarının optimizasyonu,
- Metanotroflar ile amonyum oksitleyen bakteriler arasındaki rekabetinin belirlenmesi.

AME-D prosesinin uygulanmasında sisteme verilmesi gereken oksijen seviyesinin kontrolü önemli bir rol oynamaktadır. Birçok araştırmacı, sisteme verilen oksijen gazının sınırlayıcı faktör olduğu koşullarda denitrifikasyon hızının yavaşladığı hatta durduğunu gözlemlemiştir ve bu durumun metanotrofların metan gazını oksitleme yeteneklerinin azalması ve dolayısıyla ortama salınan organik bileşiklerin eksikliğinden kaynaklandığını vurgulamıştır (Daelman ve ark., 2014).

Werner ve Kayser (1991), uygulanan gazdaki artan oksijen kısmi basıncının yüksek denitrifikasyon hızına yol açtığını göstermiştir, fakat çözünmüş oksijen konsantrasyonunun daima 1 mg/L'nin altında kalması gerektiğini de not etmiştir. AME-D proseslerindeki O_2 gerekliliği Thalasso ve ark. (1997), tarafından da vurgulanmıştır. Thalasso ve ark. (1997),

toplam gaz hacminin %0-%20'si arasındaki oranlarda oksijen içeren gaz uygulamaları ile kesikli çalışmalar yapmıştır. Oksijen kısmi basıncının yaklaşık olarak 46 mbar'a ayarlandığı sistemlerde yüksek nitrat giderim hızları elde ederken, 160 mbar oksijen basıncı ile maksimum nitrat giderimi elde etmiştir.

Modin ve ark. (2010a), kesikli ve sürekli sistemlerde çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile sisteme giren havanın besleme hızının AME-D verimi üzerine etkisini incelemiştir. %18-%33 oranında metan bulunduğu ve akış hızının 15-35 mLhava/Lçözelti.dk olduğu işletme koşullarında çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,01 mg/L'den daha düşüktür ve nitrat giderim verimi 56,7 mgNO₃⁻-N/g uçucu askıda katı madde (UAKM).gün olarak gözlemlenmiştir. Metan gazı konsantrasyonunun %10'a düşürüldüğü ve akış hızının 70 mLhava/Lçözelti.dk'ya çözünmüş oksijen konsantrasyonunun da 0,8-1 mg/L'ye çıkartıldığı işletim koşulunda ise nitrat giderim verimi hızlı bir düşüş göstererek 10 mgNO₃⁻-N./gUAKM.gün olarak elde edilmiştir.

2.7.2. Metan oksidasyonu ile amonyum oksidasyonu (nitrifikasyon) arasındaki rekabet

Konvansiyonel nitrifikasyon prosesini aerobik koşullar altında *Nitrosomonas* organizmaları tarafından amonyağın nitrite, nitritinde *Nitrobacterler* tarafından nitrata dönüşümü olarak ifade edebiliriz. Bilindiği gibi nitrifikasyon bakterileri zorunlu aeroblardır. Fakat bazı araştırmacılar nitrifikasyon bakterilerin oksijen sınırlı şartlarda sistemdeki elektron verici kaynağına bağlı olarak nitratı ya da nitriti, nitrik oksit veya azot gazına indirgeyebildiğini rapor etmişlerdir (Poth, 1986; Remde ve Conrad, 1990; Bernet ve ark., 2005). Kuai ve Verstraete (1998), elektron alıcısı olarak nitritin kullanıldığı oksijence sınırlı koşullar altında amonyumun azot gazına dönüşebildiği ve CANON adını verdikleri yenilikçi azot giderim prosesini geliştirilmişlerdir.

Amonyum oksitleyen nitrifierler, metan oksidasyonunun gerçekleştiği ortamlarda yaygın olarak görülebilmektedir. Metan oksigenaz enzimi, amonyum oksigenaz enzimi gibi benzer fonksiyonları yapabilmekte ve metan gazı ile amonyum varlığında substratlara karşı rekabet etmektelerdir (Lee ve ark., 2001; Veillette ve ark., 2011). Thomas ve Michael (1988), metanotrofların amonyumu oksitleyebildiklerini fakat sadece amonyumu elektron verici olarak kullanarak büyüme gerçekleştiremediklerini rapor etmiştir. Fakat hem

metanotroflar hem de amonyum oksitleyiciler metan gazını CO₂'e oksitleyebilmekte ve yeni hücre oluşumları için kullanabilmektedir (Jones ve Morita 1983).

Lee ve ark. (2001) metan oksitleyen mikroorganizmalarla amonyum oksitleyen mikroorganizmaların bulunduğu ortama azot kaynağı olarak amonyum ekleyerek aerobik ortamda metan oksidasyonu ile eşzamanlı nitrifikasyon prosesinin (AME-N) gerçekleşmesini hedeflemişlerdir. Metan oksidasyonunun gerçekleşmesiyle eşzamanlı azot giderimi başlamış ve zamanla amonyum konsantrasyonunda düşüş gözlenmiştir. 60 mgN/L başlangıç azot konsantrasyonuna sahip atıksuyun metan oksidasyonu ile eşzamanlı olarak 2,8 mg N/L'ye indiğini ve 18 saatlik reaksiyon süresi sonunda %95 azot giderimi elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Amonyum katı atık sahalarında stabilizasyon boyunca üretilen önemli bir bileşiktir ve aerobik koşullar altında amonyum, nitrata ve nitrite indirgenir (He ve ark., 2007). Ayrıca bu katı atık sahalarının alt tabakalarında anaerobik reaksiyonlar sonucu oluşan metan gazı, üst tabakalarda bulunan metanotrof bakteriler tarafından tüketilerek organik asitlere ve nihai ürün olan CO₂'e dönüşümü gerçekleşmektedir (Cabral ve ark., 2010). Bu durum katı atık sahalarında bu iki farklı mikroorganizma türünün bulunabileceği ve aynı zamanda aerobik ortamda birbirleriyle uyum içinde yaşayabildiklerinin bir göstergesidir

Yapılan bilimsel araştırmalardan elde edilen bilgiler ışığında amonyum ve metan oksitleyen mikroorganizmalar arasında beş farklı metabolik benzerliğin olduğu söylenebilir. Bu metabolik benzerlikleri: (I) Genetik kodlamalarının yapısındaki benzerlikler (örneğin, DNA dizilimi), (II) substrat-oksidasyon monooksijenaz enzimlerindeki benzerlikler, (III) hücre membranlarındaki yapısal benzerlikler, (IV) gereksinim duyduğu substrat formlarındaki belirgin benzerlikler (örneğin her ikisinde 16 ya da 17 molekül ağırlığına sahip bileşik formları tüketirler) ve (V) nitrifierlerin metanotrofların substratlarını metabolize edebilmeleri olarak sıralayabiliriz. Sonuç olarak, şüphesiz ki bu iki farklı tür mikroorganizma sistemdeki mevcut çözünmüş oksijen içinde rekabet halindedir.

Sistemdeki amonyum konsantrasyonu hem azot giderim verimi hem de metan oksidasyon verimi açısından belirlenmesi gereken önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalarda, 22 mg/kg çöp örtü toprak konsantrasyonundaki NH₄⁺-N ilavesinin CH₄ oksidasyonunu hızlandırdığı (Hilger ve ark., 2000), 2 g/kg konsantrasyonundaki NH₄⁺-N

ilavesinin ise metan oksidasyonunu inhibe ettiği gözlenmiştir (Kightley ve ark., 1995). Azot konsantrasyonunun aerobik metan oksidasyonu üzerine etkisini araştıran Wang ve ark. (2011), 600 mg/kg'ın altındaki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonunun mikroorganizmaların ihtiyacı olan azot kaynağını sağlayarak CH_4 tüketim hızını artıcı etki gösterdiğini, fakat 1200 mg/kg üzerindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ve $\text{NO}_3^-\text{-N}$ konsantrasyonlarının katı atık sahasındaki metan gazı tüketimini durdurduğunu gözlemişlerdir. Benzer diğer literatür çalışmalarında NH_4^+ ve CH_4 'ün yapı ve molekül ağırlıklarındaki benzerlikten dolayı amonyum oksitleyen bakterilerin de metanotroflar gibi CH_4 'ü oksitleyebildiği düşüncesiyle ilave amonyum konsantrasyonunun metan oksidasyon ve dolayısıyla CO_2 oluşumunu hızlandırdığını vurgulamıştır (Mandernack ve ark., 2000; Jia ve Cai, 2003; Zhang ve ark., 2009).

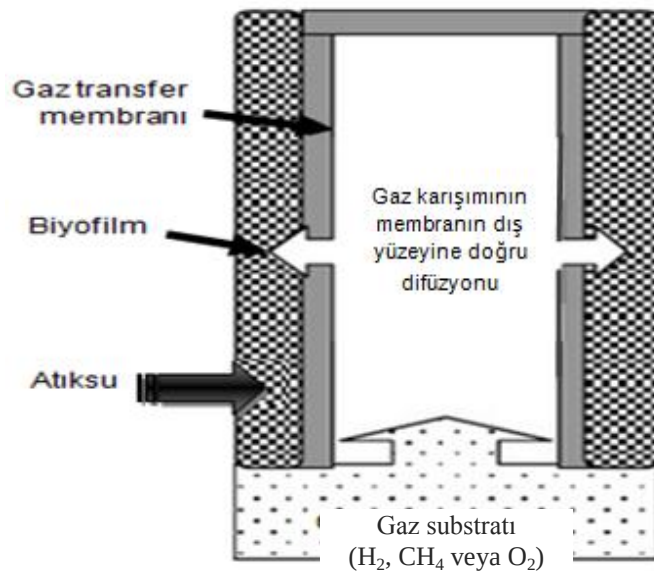
Wang ve ark. (2011), metan oksidasyon reaksiyonu üzerine azotun yarattığı stres koşulunun etkisini incelemişlerdir. 1200 mg/kg'den 5000 mg/kg'a artan $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ve $\text{NO}_3^-\text{-N}$ azot kaynaklarının, CH_4 tüketim sürecinin lag fazını uzattığını belirtmişlerdir. Deneysel çalışmalar boyunca artan azot konsantrasyonları ile daha güçlü ve kalıcı inhibisyon etkileri gözlemlemişlerdir. Diğer bir deyişle inorganik azot konsantrasyonuna bağlı olarak aerobik metan oksidasyon prosesi farklı inhibisyon derecelerine maruz kalmaktadır (Chiemchaisri ve ark., 2001; Kravchenko, 2002; Wang ve Ineson, 2003). Kravchenko (2002), NH_4^+ 'ün metan oksidasyonu üzerindeki inhibisyon etkisinin nitrifikasyon bakterileri tarafından NH_4^+ 'ün oksitlenmesiyle oluşan $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 'ün toksik etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca Gullede ve ark. (1997), CH_4 'e benzer moleküler yapısından dolayı NH_4^+ 'ün, CH_4 monooksijenaz enziminin aktif bölgesinde azot kaynağı olarak rol aldığını da belirtmiştir.

Literatür değerlendirildiğinde AME-N prosesi hakkında yapılan araştırma sayısının oldukça sınırlı olmasıyla birlikte amonyumun metan oksidasyonunu ve denitrifikasyon prosesine olan etkisi tam olarak da belirlenememiştir. Ayrıca amonyumun metan oksidasyonuna toksik etkisinin sebepleri hakkında öne sürülen fikirler arasında da oldukça büyük farklılıklar olduğu açıktır ve literatürde ki bu eksiklikler amonyum ve nitrat içeriğine sahip atıksuların arıtımında uygulanan AME-D proseslerinde yapılacak olan optimizasyon çalışmalarını gerektirmektedir.

2.8. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR)

Literatürde metan oksidasyon prosesinin gerçekleşmesi için laboratuvar ölçekli farklı reaktör konfigürasyonları kullanılmıştır. Werner ve Kayser (1991), katı atık sızıntı sularından elde edilen biyogazı kullanarak aktif çamur, damlatmalı filtre ve akışkan yatak reaktörlerde denitrifikasyon verimlerini karşılaştırmıştır. Maksimum denitrifikasyon hızını akışkan yataklı reaktörlerde $22 \text{ mgNO}_3^- \text{-N/L.s}$ olarak elde ederken metan gazının düşük çözünürlüğünden dolayı istenilen giderim verimleri elde edilememiştir. Bu nedenle proses boyunca metan gazının çözünürlüğünü artırıp sistemdeki azotu giderebilmek için gerekli metan gazı miktarını minimize edebilmek ve yüksek azot giderimi elde edebilmek için aerobik-anoksik ortamları birbirinden ayırmak gerekmektedir. Literatürde gözlemlenen bu eksiklere ve karşılaşılan problemlere çözüm bulabilmek için MBfR uygulaması iyi bir strateji olabilmektedir.

MBfR membran üzerinde biyofilm oluşmasına olanak sağlayan membran ve biyofilm kombinasyonundan oluşan doğal mekanizmalı bir sistemdir. MBfR'ın bu konfigürasyonu substratın membranın çeperinden difüze olmasını ve membran üzerinde oluşan biyofilm bakterileri tarafından tüketilmesini sağlamaktadır (Rittmann, 2006). Şekil 2.5'de gösterildiği gibi gaz geçirimli bir membranın dış yüzeyinin üzerinde büyüyen biyofilm, membranın iç yüzeyi üzerindeki gaz fazlı substratı kullanmaktadır. Sistemde bu gaz olduğu sürece substrat bir elektron vericisi (H_2 , CH_4 vs.) ya da bir elektron alıcısı (O_2) olabilmektedir.



Şekil 2.5. MBfR şematik görünümü

MBfR sistemlerinde deşarj suyu yüksek organik stabiliteye ve düşük kirlilik yüküne sahip olmasıyla birlikte içerdiği düşük partiküller açısından da yüksek kaliteye sahiptir. MBfR’de yüksek biyokütle konsantrasyonları (10-25 g/L) elde edilebildiğinden dolayı arıtma için gerekli hidrolik bekleme süresi (HRT) konvansiyonel sistemlere göre daha azdır. Havalandırma havuzlarının hacim dizaynında HRT temel parametre olduğu için düşük HRT gereksinimi gerekli havuz hacmini düşürüp, ilk yatırım maliyetini azaltmaktadır (Judd, 2001; 2006). MBfR’de son çökeltme tankına ihtiyaç duyulmaması da ilk yatırım ve işletim maliyetini azaltıcı bir etki göstermektedir. Ayrıca MBfR’de yüksek biyokütle konsantrasyonlarından dolayı fazla çamur yaşı ile işletim yapılabilmektedir. Yüksek çamur yaşlarının kullanıldığı işletim koşullarında yeni çamur üretimi azalmakta ve bertaraf edilmesi gereken atık biyokütle miktarının azalması maliyeti düşürmektedir. MBfR’ın belki de en heyecan verici özelliği tesiste bulunan mevcut arıtma sistemlerinin kolaylıkla MBfR sistemlerine dönüştürülebilmesidir (Fane ve Chang, 2002). Fakat hala MBfR sistemlerinin kullanılabilirliğini arttırmak için çözülmeyi bekleyen problemler bulunmaktadır. MBfR’de arıtma prosesleri tek bir havuzda gerçekleştiği için sistem konvansiyonel sistemlere göre mekanik ve kontrol açısından daha komplekstir ve atıksu arıtma tesisi için gerekli membran modülleri yüksek yatırım maliyetleri gerektirmektedir. İşletim sırasında zamanla membran gözenekleri tıkanabilmekte ve arıtılmış su çekimi (akı) azalabilmektedir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için belirli aralıklarla basınçlı hava/su veya kimyasallarla membran gözenekleri temizlenmektedir (Judd, 2002). Yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilebilmesi, su geri kazanımının mümkün olması ve buna bağlı olarak su kaynaklarının korunması amacıyla membran biyoreaktör teknolojisinin yaygınlaştırılması önem taşımaktadır.

Literatürde MBfR kullanılarak yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Laboratuvar ölçekli MBfR sistemlerinin nütrient gideriminde etkili olması üzerine bilimsel çalışmalar yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Chae ve ark., 2007; Hasar, 2009; Wang ve ark., 2015). MBfR’de kullanılan gaz substrata göre prosesin türü belirlenebilmektedir. Literatürde genellikle membran boyunca gaz substratı olarak hidrojen kullanılmıştır ve biyofilm tabakasında H_2 oksitleyen ototroflar baskın mikrobiyall topluluğu temsil etmektedirler. H_2 insanlar için toksik olmayan, organik elektron vericilere göre pahalı olmayan ve hiç kalıntı bırakmayan dolayısıyla bakteriyel büyümeye ve ilave oksijen ihtiyacına gerek duyulmayan bir bileşiktir (Lee ve Rittmann, 2002; Nerenberg ve ark., 2002; Rittmann ve ark., 2004). Hidrojene dayalı MBfR, sulardan nitrat, krom, perklorat

kromat, selenat, bromat gibi diğer kontaminatların giderimi için geliştirilmiştir (Lee ve Rittmann, 2000; Nerenberg ve Rittmann, 2004). Lee ve Rittmann (2002) ilk defa H₂ gazının elektron verici olarak MBfR'da kullanılmasıyla 30 dk.'lık bekletme süresinde tam denitrifikasyona ulaşmıştır. Bu çalışmada nitrat yükü ile gaz basıncının denitrifikasyonu etkilediği görülmüştür. Artan nitrat yükü yüksek H₂ basıncını gerekli kılmıştır ve uygun gaz basıncı ve yüzeysel yükleme ile iyi bir denitrifikasyon sağlanabildiğini göstermişlerdir. Michal ve ark. (2009) nitrat yüklemesi 1600 mg/m².gün'den fazla ve H₂ gazı basıncı 5,5 psi olduğunda yüksek nitrat giderim veriminin (>%90) gözlemlendiğini belirtmiştir. Van Ginkel ve ark. (2010) 500 mg/L nitrat azotu ve 36 mg/L selenat içeren baca gazı desülfirizasyonu suyun arıtımında hidrojene dayalı MBfR kullanarak nitrat ve selenatın indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışmanın 40.gününde %98 nitrat, %99 selenat gideriminin gerçekleştirilebildiğini vurgulamışlardır. Bu çalışma MBfR'de nitrat, nitrit ve eş zamanlı selenatın biyolojik olarak giderilebildiğini göstermektedir ve çıkış selenat miktarı deşarj standardının altında (50 ppb) belirlenmiştir. Hasar ve ark. (2008) ise yaptığı bir çalışmada O₂ ve H₂'ye dayalı ardışık MBfR sisteminde, eş zamanlı KOİ ve azot gideriminde nitrifikasyon derecesinin önemli olduğunu, KOİ yükü 3,4 gr/m².g'den az olduğunda çıkış KOİ konsantrasyonunun 40 mg/L olarak elde edildiğini belirlemişlerdir. Hidrojen bazlı MBfR'ler kromun indirgenmesinde de ideal bir ototrofik biyolojik reaktör olarak kullanılmıştır (Nerenberg ve Rittmann, 2004; Rittmann ve ark., 2004). MBfR'de optimum pH aralığında H₂ gaz basıncı arttırıldığında veya yük arttırıldığında +6 değerlikli kromun +3 değerlikli kroma indirgenmesi artmıştır (Chung ve ark., 2006).

Oksijene dayalı MBfR'ler ya da havalandırmalı membran biyoreaktörler genellikle atıksulardan azot ve KOİ giderimi amaçlanarak kullanılmıştır (Semmens ve ark., 2003). Metan ve oksijene dayalı MBfR'ler ise kontamine olmuş sulardan genellikle trikloroetilen ve nitrat giderimi için kullanılmıştır ve literatürdeki çalışma sayısı oldukça sınırlıdır (Clapp ve ark., 1999). Rishell ve ark. (2004) oksijene dayalı MBfR kullanarak metanatrofların zenginleştirilmesini sağlamıştır. Modin ve ark. (2010b), yapmış oldukları diğer bir bilimsel çalışmada ise 0,25mm duvar kalınlığına ve 1 mm dış çapına sahip silikon membranın kullanıldığı sistemde metan ve oksijen gazlarının değişen uygulama rejimiyle 3 farklı MBfR konfigürasyonunda nitrat giderimi araştırılmıştır. (1) Oksijen ve metan gazlarının membran içerisinden verildiği ve reaktör içeriğinin anoksik olduğu ortam , (2) metan ve oksijen gazlarının iç içe farklı membranlardan verildiği reaktör içeriğinin anoksik olduğu ortam ve (3) sadece metanın membrandan verildiği ve reaktör içeriğinin aerobik olduğu

ortamlarda çalışmalar yürütülmüştür. İlk iki işletim koşulunda uygulanan gaz rejiminin nitrat giderim verimini (0,3-0,4 mol toplam inorganik azot/molCH₄) etkilemediği gözlenirken oksijenin reaktör içerisinde homojen olarak yayıldığı işletim koşulunda ise azot giderim veriminin (0,067-0,11 mol toplam inorganik azot/molCH₄) daha düşük olduğu belirtilmiştir (Modin ve ark. 2010b). Houbroun ve ark. (1999), Waki ve ark. (2005) ve Liu ve ark. (2014) konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde metan ve oksijeni reaktör içerisine direk uygulayarak çözünmüş oksijen kontrolünde ve metan gazının çözünürlüğünde ciddi problem yaşamışlardır ve stokiometrik değerin (0,83) oldukça üzerinde 0,4-12 aralığında C/N oranlarında reaktörü işletmişlerdir (Zhu ve ark., 2016). Fakat membran biyofilm sistemi kullanılarak daha düşük 2,8-4 aralığında C/N oranları (Modin ve ark. 2010b) ve 1,55-1,78 grNO₃⁻-N/g MLSS.gün seviyesinde yüksek denitrifikasyon verimleri (Sun ve ark., 2013) elde edilmiştir.

Bilindiği gibi konvansiyonel denitrifikasyon prosesi anoksik koşullarda meydana gelmektedir ve yapılan araştırmalar sonucunda sistemde bulunan oksijenin denitrifikasyonu olumsuz etkilediği ve hatta yüksek oksijen konsantrasyonlarının prosesi inhibe ettiği belirtilmiştir. Fakat elektron verici kaynağı olarak metan gazının kullanıldığı azot giderim proseslerinde metanın oksidasyonu ve azot gideriminin ilk basamağı olan nitrifikasyon prosesi için aerobik koşullar gerekmektedir. Sistem performansını arttırmak ve etkili bir arıtım yapabilmek için sistemde her iki çevre koşulunun da sağlanması gerekmektedir. Oksijenin varlığında düşük denitrifikasyon verimi elde edildiğinden iki aşamada gerçekleşen aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon proseslerinde membran biyofilm reaktörlerin kullanımı iyi bir strateji olabilmektedir. Yüksek amonyum ve düşük organik kirlilik yüküne sahip atıksuların arıtımında uygulanan MBfR sistemlerinde metan ve oksijen gaz karışımı membran yüzeyinde büyüyen biyofilme membranın iç kısmından uygulanmaktadır. Membranın yüzeyinden dışarıya doğru metan, amonyum ve oksijen oluşan biyofilm tarafından tüketilmekte ve en dış biyofilm tabakasında ise anoksik ortam oluşarak denitrifikasyon mikroorganizmaları baskın hale gelmektedir. Ayrıca tutunarak büyüyen mikroorganizmaların kullanıldığı sistemlerin (havalandırılmalı membran biyofilm reaktör) askıda büyüyen mikroorganizmaların kullanıldığı sistemlere (tam karışımli reaktör) kıyasla iki farklı çevre koşulunun tek bir reaktörde gerçekleştirebilme avantajına sahip olduğu görülmektedir. Çünkü tutunarak büyüyen sistemlerde biyokütle yoğundur ve dolayısıyla denitrifikasyon için daha çok anoksik ortam sağlanabilmektedir. Biyofilmin iç kısmında aerobik metan oksidasyonu ve nitrifikasyon gerçekleştirilirken dış kısmına doğru

anoksik denitrifikasyon gerçekleştirilmektedir. Askıda büyüyen sistemlerde ise çözünmüş oksijen daha homojen olarak çözelti içerisine ve bakterilere yayılmakta, denitrifikasyonun gerçekleşmesi için daha az anoksik ortam oluşmakta ve denitrifikasyon hızı olumsuz etkilenmektedir. Modin ve ark. (2008b), askıda büyüyen sistemlerde daha düşük nitrat giderim hızları elde edildiğini göstermek için metan ve oksijen gazlarını silikon membran biyofilm reaktörünün merkezinden uygulamışlardır. Metan oksidasyonu ile nitrat giderim verimi MBfR sistemlerinde $0,45 \text{ mol NO}_3^-/\text{molCH}_4$ iken, askıda büyüyen sistemlerde $0,11 \text{ NO}_3^-/\text{molCH}_4$ olarak elde etmişlerdir.

Literatürde, MbFfR'de aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi ile ilgili bazı çalışmalara yer verilmiştir. Fakat bu çalışmalarda yüksek nitrat giderimleri elde edilmesine karşın azot giderimi sonucu oluşan azot gazı ölçümlerine yer verilmemiş ve göz ardı edilmiştir (Modin ve ark., 2008a; 2008b; 2010a; Sun ve ark., 2013). Bu çalışmalardaki genel eksiklikler: (i) MBfR sistemindeki gaz transferi ardındaki itici gücün konsantrasyon gradienti olmasından dolayı reaksiyon boyunca üretilen/tüketilen gaz profillerini oluşturamama ve (ii) gazların farklı yoğunluklarından dolayı geniş hacimli tek bir gaz rezervuarlarında uygun gaz karışımlarının hazırlanmasında yaşanan zorluklarla ilişkilidir. Bu çalışmalardan farklı olarak bu tez çalışmasında üretilen/tüketilen gaz profillerini belirleyebilmek için MBfR'ün gaz çıkış portunda belirlenebilir gaz miktarını oluşturmak için itici güç olarak sabit ve sürekli gaz akışı uygulanmıştır. Ayrıca diğer literatür çalışmalarından farklı olarak geniş gaz rezervuarlı (600 ml) yüksek basınçta doldurulmuş gaz karışımının kullanılması yerine gazlar reaktöre girmeden hemen önce oldukça küçük bir ünite (75ml) doğal yollarla karıştırılmıştır. Böylece prosesin uygulanabilirliği artırılmıştır.

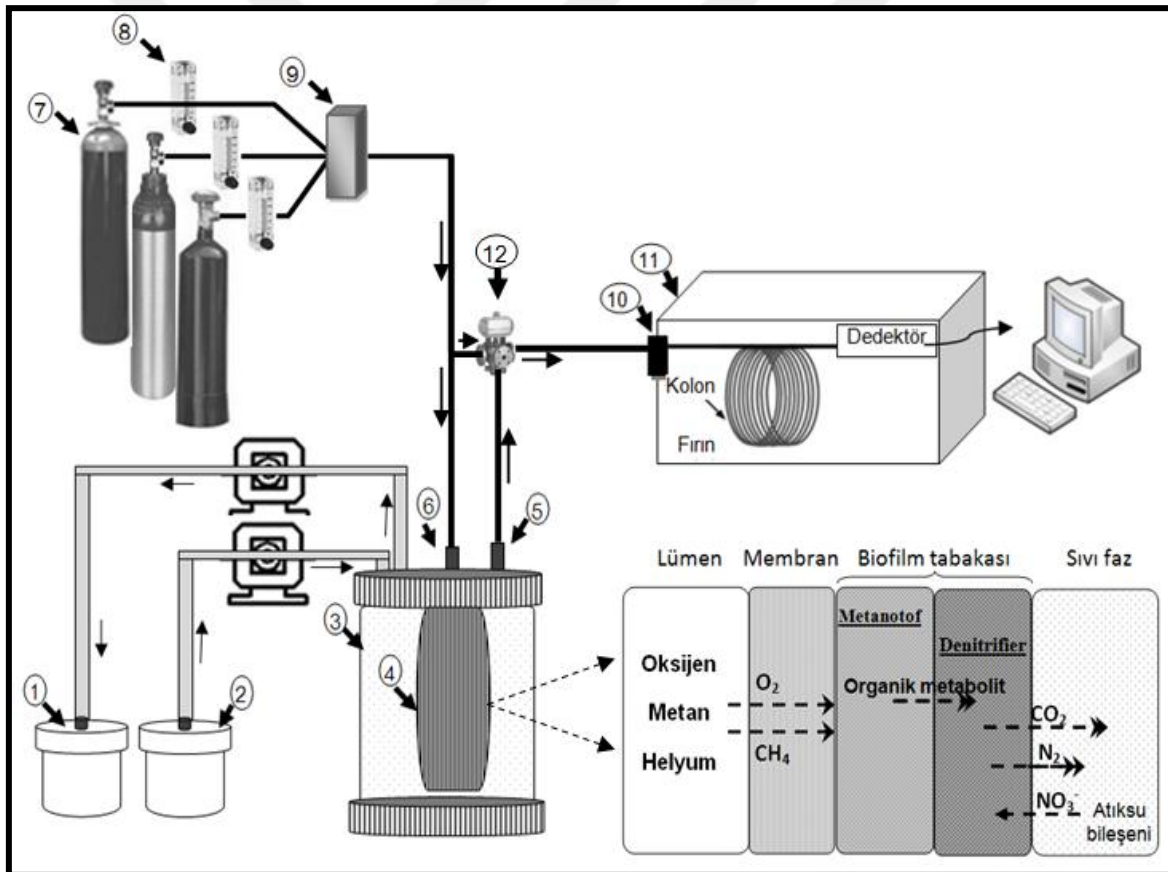
3. MATERYAL ve METOD

Tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır:

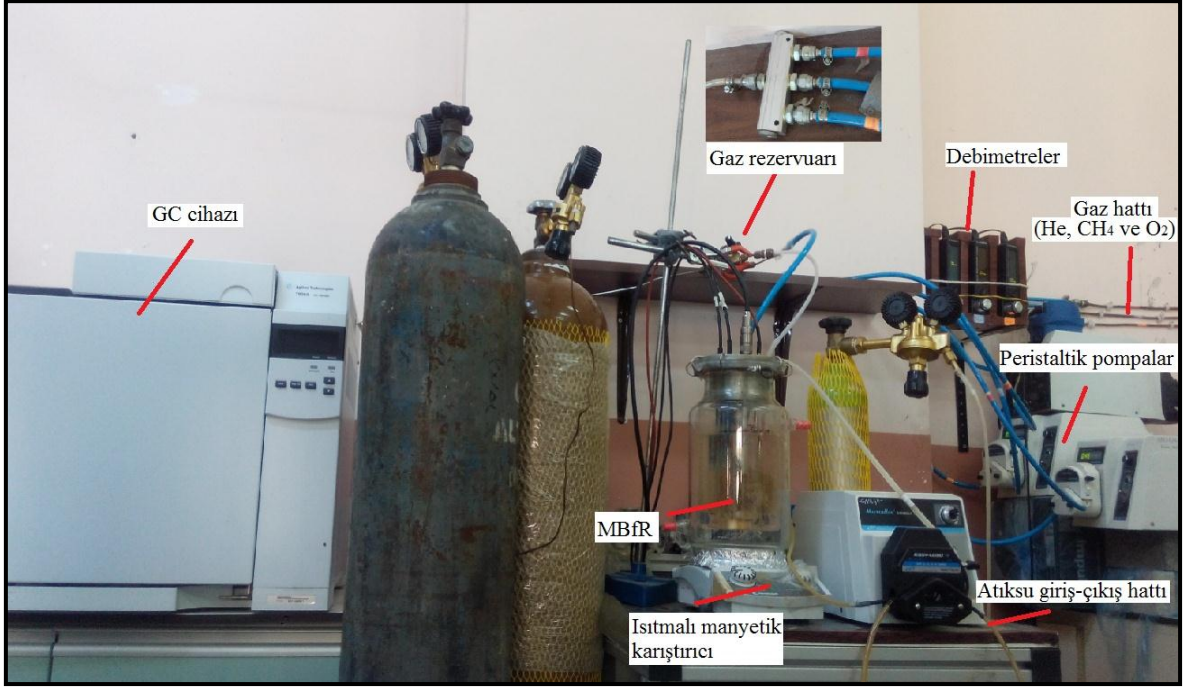
- Sürekli akışlı MBfR’de AME-D performansını etkileyen işletme koşullarının optimizasyon çalışmaları,
- Organik metabolit olarak metanolün kullanıldığı kesikli reaktörlerde denitrifikasyon kinetiği çalışmaları

3.1. Membran Biyofilm Reaktör (MBfR) Sistemi

MBfR, aerobik metan oksidasyonu (AME) ve aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon (AME-D) proses performanslarının araştırılması için işletilmiştir. MBfR işletimi sırasında kullanılan sistem aşağıda Şekil 3.1’de ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Metan- oksijene dayalı MBfR’de AME-D sistemi ve gaz bağlantı hatlarının şematik gösterimi. (1) Çıkış tankı, (2) giriş tankı, (3) MBfR, (4) hollow fiber membran demeti, (5) çıkış gaz portu, (6) giriş gaz portu, (7) metan, oksijen ve helyum gazları, (8) debimetreler, (9) gaz rezervuarı, (10) otomatik enjeksiyon noktası, (11) gaz kromatografisi ve (12) giriş ve çıkış gaz ölçümleri için yön verici valf.



Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan MBfR sistemi

MBfR sistemi 4 ana bileşenden oluşmaktadır:

- *Gaz bileşenleri*
- *Atıksu bileşeni*
- *Mikroorganizma*
- *MBfR reaktörü*

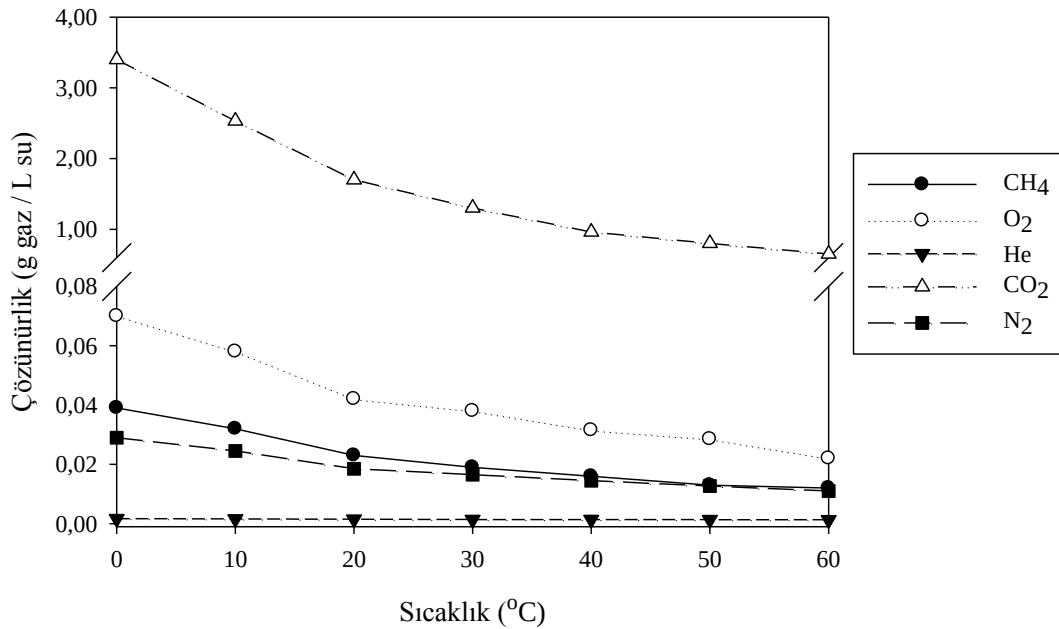
3.1.1. MBfR’da gaz bileşenleri

Membrana iç çeperine uygulanan CH_4 , O_2 ve He gazları çalışmada yer alan gaz karışım oranları sağlanarak verilmiştir. Sisteme elektron verici ve karbon kaynağı olarak metan gazı, elektron alıcı kaynağı olarak oksijen gazı verilmiştir. Helyum gazı ise dışarıdan reaktöre sızabilecek oksijeni elimine etmek ve istenilen gaz karışım oranlarını elde etmek için çalışmalarda kullanılmıştır. Metan yüzdesi sabit tutularak oksijen ve helyum yüzdeleri değiştirilmiştir. 10L hacme sahip yüksek saflıktaki metan, helyum ve oksijen tüplerindeki gazlar, hassas regülatör ve her gaz için kalibrasyonu yapılmış kütleli debi metrelerle (MV301-302-391, Bronkhorst) 11,3cm x 3cm x 2,2cm boyutlarındaki gaz rezervuarında karıştırılarak reaktöre verilmiştir (Şekil 3.2). Reaktör girişindeki gaz oranları gaz kromatografi cihazı ile ölçülerek kontrolü sağlanarak doğrulanmıştır. Tez çalışması

kapsamında uygulanacak oksijen/metan yüzde karışım oranları Coward eğrisinde belirtilen patlama sınırının oldukça dışında olsa da olası patlama risklerini minimize etmek ve daha yüksek verimle karışım sağlamak için gaz rezervuar hacmi küçük tutulmuştur. Bu çelik gaz rezervuarındaki tam karışıma ek olarak reaktöre giren pnömatik boru içine heliks şeklinde plastik aparat yerleştirilmiştir. Gaz bağlantı hatlarının tümü bakır teller ile dizayn edilmiştir.

Çalışmada 0,2-1 aralığındaki hacimsel $O_2:CH_4$ gaz karışım oranları kullanılmıştır. Çalışma boyunca giriş metan yükü membran yüzey alanının $0,07 \text{ m}^2$ olduğu sistemde $0,88 \text{ g } CH_4/\text{gün}$ ($3,52 \text{ g KOI}/\text{gün}$, %44) iken mmebran yüzey alanının iki katına artmasıyla $1,76 \text{ g } CH_4/\text{gün}$ 'de ($7,04 \text{ g KOI}/\text{gün}$, %44) sabit tutulmuştur.

Çalışmada membranın en önemli fonksiyonlarından birtanesi gaz çözünürlüğünü arttırarak membran üzerinde oluşan biyofilm tabakasının gaz sarfiyatının azalmasını sağlamaktır. Aşağıda çalışmada kullanılan giriş (CH_4 , O_2 ve He) gazları ile biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan çıkış (CO_2 , N_2) gazların çözünürlüklerinin karşılaştırılması Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan CH_4 , O_2 , He, CO_2 , ve N_2 gazı çözünürlüklerinin sıcaklığa bağlı değişimi

Biyolojik azot gazı giderimi sonucu oluşan azot gazının en düşük çözünürlüğe sahip olduğu Şekil 3.3’de görülmektedir. Biyofilm tabakası tarafından elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanılan metan gazının çözünürlüğü isede oldukça düşüktür.

3.1.2. MBfR’da atıksu bileşenleri

Membran biyofilm reaktör sürekli akışlı olarak sentetik atıksu ile beslenmiştir. Çalışmada kullanılan sentetik atıksu farklı türde mikroorganizmaların büyümesi için gerekli makro ve mikro nütrientlerin ilave edilmesiyle oluşturulmuştur. Sentetik atıksu kompozisyonu (mg/L): $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 824; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 270 ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 9,1’dir. Ayrıca sentetik atıksuya 2ml/L mikro element çözeltisi ile 1ml/L fosfat tamponu eklenmiştir. Stok olarak hazırlanan fosfat tamponu içeriği KH_2PO_4 24,4 g/L ve $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 12,7 g/L iken mikro element çözeltisinin içeriği ise mg/L cinsinden $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 2486; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 500; $ZnCl_2$ 50; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 91,3; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 50; $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 26; H_3BO_3 50; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 310’dur. Son olarak hazırlanan sentetik atıksuyun pH’ı HCl ve NaOH ile 7,2’ye ayarlanmıştır. İşletme koşullarına bağlı olarak atıksuya nitrat ve amonyum kaynağı olarak sırasıyla $NaNO_3$ (50-800mg NO_3^-/L) ve NH_4Cl (25-200 mg NH_4/L) eklenmiştir. Sistemde her bir iş paketinin gerçekleşmesi için gerekli amonyum ve nitrat konsantrasyonları derişik stok çözeltiler kullanılarak simüle atıksuya ilave edilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksu bileşimi peristaltik pompalar yardımıyla reaktöre verilmiş ve arıtılan su ise yine peristaltik pompalar yardımıyla reaktörden uzaklaştırılmıştır. Giriş atıksuyundaki oksijeni minimize etmek için atıksuya sürekli olarak düşük debide argon gazı ilave edilmiştir.

3.1.3. Mikroorganizma

MBfR performansının değişen işletme koşullarında en iyi şekilde karşılaştırılabilmesi için her yeni iş paketi başlangıcında hem membran, hem de mikroorganizmalar yenilenmiştir. Mikroorganizma kaynağı olarak laboratuvar koşullarında zenginleştirilmiş bakteriler kullanılmıştır (hetetrofik denitrifierler ve metanotroflar). Kayseri evsel atıksu arıtma tesisi aktif çamur tankından alınan çamur labartuvarda ön test reaktörlerine aşıl原因arak metanotrofların zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Bu amaç için anaerobik koşullarda işletilen bir reaktörün çıkış gazı (%60-70 metan gazı) bu test düzeneğine verilerek metan gazının girişı sağlanmıştır. Aynı zamanda havalandırılarak eş zamanlı olarak oksijen de verilmiştir. Yine Kayseri evsel atıksu arıtma tesisi anoksik

tanktan alınan aşı çamur, laboratuvar koşullarında metanol ile beslenerek hetetrofik denitrifierler zenginleştirilmiştir. Bu test düzeneği tez çalışması süresince işletilmiştir.

Zenginleştirilen hetetrofik denitrifierler ve metanotroflar karıştırılarak MBfR'ye aşılanmıştır. Reaktörde başlangıç MLSS konsantrasyonu yaklaşık 3500-4000mg/L aralığında olup reaktör çıkışında bulanıklık değeri <0,9 NTU seviyesine ulaştığında biyofilm oluşumu tamamlanmaktadır. Biyofilm tabakasında ölçülen MLSS konsantrasyonu ise ortalama 3000 mg/L olup aşı çamur % 80-90 aralığında membran yüzeyine tutulmuştur.

3.1.4. MBfR dizaynı

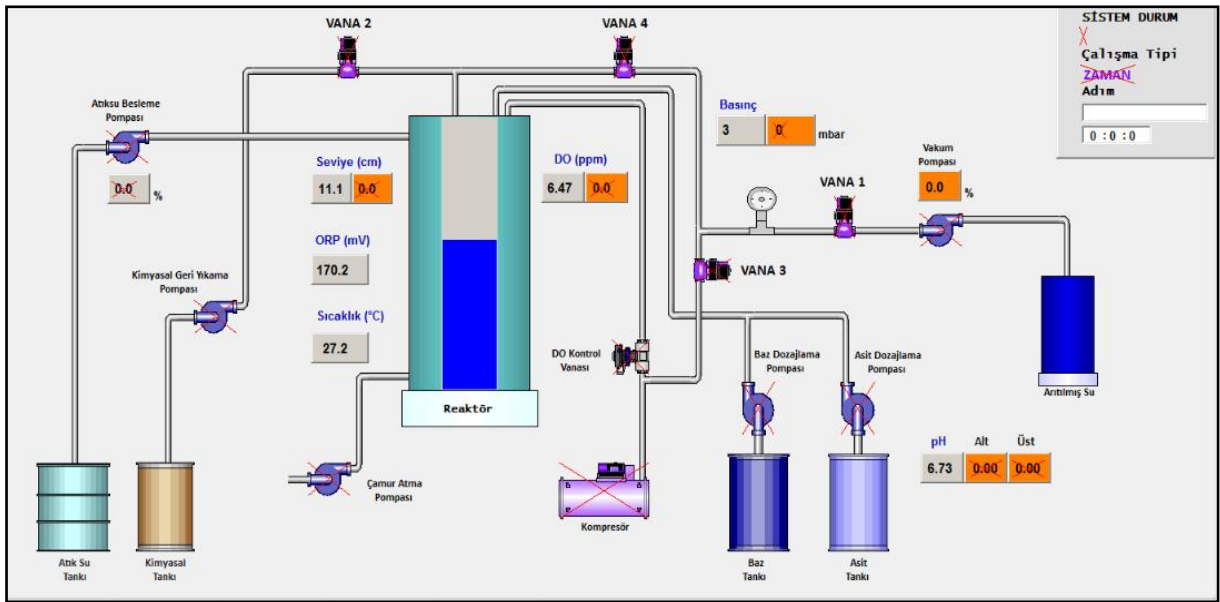
Tez çalışması kapsamında AME ve AME-D proses performansını etkileyen faktörler sürekli akışlı MBfR'de araştırılmıştır. Çalışmanın gerçekleştirileceği MBfR, laboratuvarda mevcut olan sürekli akışlı reaktör modifiye edilerek dizayn edilmiştir. Reaktör toplam hacmi 2,5 L olup, çalışma hacmi 2L'dir. Mevcut reaktöre gaz bağlantıları ve membran eklenerek oksijen-metana dayalı MBfR reaktörü kurulmuştur. MBfR için metan, oksijen ve helyum gaz bağlantı hatlarının dizaynı bakır borular ile sağlanmıştır. MBfR'de aerobik metan oksidasyonu ve aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon proseslerinin farklı işletme koşullarında optimizasyon çalışmalarının yürütülebilmesi için mevcut reaktörün merkezine içi boş elyaf (hollow fiber) membran yerleştirip MBfR tasarlanmıştır (Şekil 3.4). Gaz rezervuarı ile MBfR ara bağlantısı yapılarak sistem hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.4. Tasarlanan membran biyofilm reaktör

Reaktör içerisindeki tam karışım (250 devir/dk) manyetik karıştırıcı (Heidolph, MR Hei-Standard, Almanya) yardımıyla sağlanmıştır ve çalışmalar oda koşullarında ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışlı MBfR'de deneysel plan çerçevesinde öngörülen HRT değerleri sentetik atıksuyun değişen akış hızlarında peristaltik pompa (Masterflex, Cole-Parmer console drive, ABD) ile verilmesiyle sağlanmıştır.

MBfR sistemde, merkezi kontrol paneli olarak programlanabilir lojik kontrol sistemi (PLC), kontrol paneli ara yüzü olarak ise WinCC SCADA programı kullanılmıştır (Şekil 3.5). Süreçler için izleme, denetim ve veri toplama işlevlerini yerine getiren SCADA sistemi, cihazların bir merkezden bilgisayar aracılığı ile izlenmesini, bir kontrolör aracılığıyla denetlenmesini, önceden tasarlanmış bir mantık içinde işletilmesini ve geçmiş zamanlara ait verilerin saklanması sağlamaktadır.



Şekil 3.5. MBfR otomasyon SCADA ünitesinin akış şeması

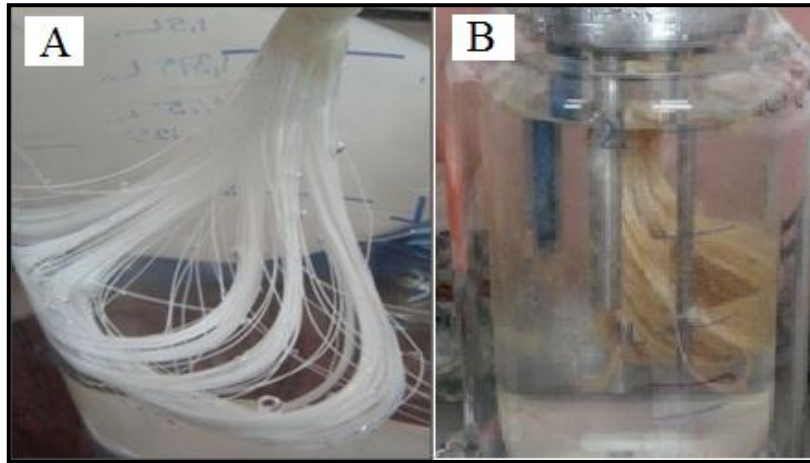
SCADA sistemi tanımlanmış işletmeye ait parametrelerin (sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen, redoks potansiyeli, vana, pompa vb.) takibi online olarak yapılmaktadır. Parametre ekranı ile sistem için gerekli olan limit değerlerin (ayar seviyesi, alt ve üst alarm değerleri) gözlenmesi mümkün olmaktadır. Otomatik çalışan sisteme, SCADA ekranından elle (manuel) müdahale imkanı vardır. Şekil 3.5’de kurulan laboratuvar ölçekli MBfR sistemi için WinCC SCADA yazılımıyla hazırlanmış diyagram verilmiştir. Bu sistem sayesinde pH, çözünmüş oksijen (ÇO), yükseltgenme-indirgenme potansiyeli (ORP) parametrelerindeki değişimler reaktör içerisindeki hazır probalar (Mettler Toledo, Greifensee, İsviçre) ile otomatik kontrol edilmiştir.

Membran özellikleri: MBfR dizaynında Zena P5S mikrofiltrasyon (MF) membranı kullanılmıştır. Polipropilen maddeden imal edilmiş olan ince boşluklu membranın iç çapı 0,24 mm ve dış çapı 0.31 mm'dir. Ticari olarak 75 cm uzunlukta hazırlanan fiberlerin gözenek çapı 0,1x0,5 mikron ebatlarındadır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan MF membranının ticari şekli

Her bir membran demetinde toplam 300 adet fiber bulunacak şekilde (yüzey alanı $\sim 0,07 \text{ m}^2$) düzenleme yapılmıştır ve ilk olarak 40 cm uzunluğunda kesilen 300 adet membran telinin uçları mümkün olduğu kadar bir araya getirilmeye çalışılmıştır (Şekil 3.7). U oluşturacak şekilde membranlar ikiye katlanmış ve uç kısımları alüminyum folyo ile birleştirilmiştir. Hepsinin aynı boyda olmasını sağlamak için fazla kısımlar kesilmiştir. Poliüretan esaslı yapıştırıcı olarak çift komponentli Henkel Macroplast UK 5400 ve UK 8103 kullanılmıştır. Her bir membran demetini yapıştırmak için 4 ölçü UK 8103 ve 1 ölçü UK 5400 homojen bir şekilde plastik kap içerisinde karıştırılmıştır.



Şekil 3.7. A) Deneysel çalışmalar için hazırlanmış U şekilli MF membran, B) biyofilm tabakasının oluştuğu membran

U şekline getirilmiş membran demetinin kullanılabilir kısmı 24 cm olacak şekilde geri kalan kısmı yapıştırıcıya bulanıp ve yapıştırıcının tüm liflere nüfus etmesi sağlanmıştır. Daha sonra yapışkanlı kısım 10 mm çapında 3 cm uzunluğunda pnömatrik hortumun içinden dikkatli bir şekilde geçirilmiştir. Tüm membran tellerinin hortumun diğer ucundan çıktığına emin oluncaya kadar teller çekilmiştir. Hortumun içinin tamamının

yapıştırıcı ile dolması için bir enjektör vasıtasıyla yapıştırıcı hortuma üst kısımdan alttan taşıncaya kadar enjekte edilmiştir. Daha sonra membranlar oda sıcaklığında 2 gün kurumaya bırakılmıştır. Membranlar kuruduktan sonra hortumun üst ucundan itibaren 1 cm'lik kısım kesilerek atılmıştır. Kesilen kısım incelenerek, membranların yapıştırıldığı bölümde hiç hava kabarcığı kalmadığı, yapıştırıcının bu bölümün tamamına nüfuz ettiği de teyit edilmiştir. Membranlar sistemde kullanılmadan önce yüzeylerini hidrofilik hale getirmek için %50 etanol-%50saf su içeren karışımından 15-20 dk boyunca sirkül edilmiştir. İşletim koşulları sonunda kirlenmiş MF membranların temizlenmesi içinde de protokol hazırlanmıştır. MF membran reaktörlerden çıkartılarak sırasıyla % 2'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde 2 saat, 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde 1 gün ve % 0,4'lük sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisinde 2 saat bekletilmiştir. Her bir çözelti değişiminde ve reaktöre konulmadan önce membranlara 10 dakika boyunca distile su sirküle edilmiştir.

3.1.5. Deneysel plan

Tez çalışması kapsamında ön hazırlık işlemi olarak satın alınması gereken sarf malzemeler tedarik edilmiştir. Daha sonra MBfR'de aerobik metan oksidasyonu ve aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon proseslerinin farklı işletme koşullarında optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sistem performansı oluşan çözünmüş organik metabolitlerin giderim verimi, gaz profilleri, amonyum, nitrat, nitrit giderim verimleri, ORP ve ÇO gibi parametreleri ile değerlendirilmiştir. Tez kapsamında laboratuvar ölçekli MBfR'de gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda Çizelge 3.1'deki deneysel plan kullanılmıştır ve bu deneysel plan doğrultusunda yöntemler geliştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel plan

İş Paketi		Periyotlar	O ₂ :CH ₄ (%)	Membran yüzey alanı (m ²)	HRT (gün)	NO ₃ ⁻ konst. (mg/L)	NH ₄ ⁺ konst. (mg/L)
İş paketi 1 Farklı O ₂ :CH ₄ oranı ile membran yüzey alanının AME proses performansına etkisi		I	0,25	0,07	2	-	14,5
		II	0,35	0,07	2	-	14,5
		III	0,5	0,07	2	-	14,5
		IV	1	0,07	2	-	14,5
		V	0,2	0,14	2	-	14,5
		VI	0,4	0,14	2	-	14,5
		VII	0,6	0,14	2	-	14,5
İş paketi 2 AME-D prosesinin optimizasyonu	İP 2.1 HRT Etkisi	I	0,6	0,14	2,5	50	-
		II	0,6	0,14	2	50	-
		III	0,6	0,14	1,5	50	-
		IV	0,6	0,14	1	50	-
	İP 2.2 Nitrat konsantrasyonunun etkisi (farklı CH ₄ /NO ₃ ⁻ oranları)	V	0,6	0,14	2,5	50	-
		VI	0,6	0,14	2,5	100	-
		VII	0,6	0,14	2,5	200	-
		VIII	0,6	0,14	2,5	400	-
		IX	0,6	0,14	2,5	800	-
İş paketi 3 Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarında AME-D prosesinin incelenmesi	İP 3.1 HRT Etkisi	I	0,6	0,14	2,5	200	25
		II	0,6	0,14	3	200	25
		III	0,6	0,14	3,5	200	25
		IV	0,6	0,14	4	200	25
	İP 3.2 Amonyum konsantrasyonunun etkisi	V	0,6	0,14	3,5	200	50
		VI	0,6	0,14	3,5	200	100
		VII	0,6	0,14	3,5	200	200

İş Paketi 1:

Bu iş paketinin asıl amacı nitrat içermeyen koşullarda aerobik metan oksidasyonu prosesinin optimizasyonunu sağlamak ve oluşan organik metabolitleri tespit etmektedir. Atıksu azot kaynağı olarak sadece mikroorganizma büyümesi için yeterli miktarda amonyum içermektedir (14,5mgNH₄/L). Bu iş paketi yedi farklı periyottan oluşmaktadır (Periyot I-VII, Çizelge 3.1). İlk dört periyotta MBfR'da 0,07m² membran yüzey alanı kullanılarak farklı O₂:CH₄ (v:v) oranının (0,25-1) AME prosesine etkisi araştırılmıştır. Sonraki periyotlarda membran yüzey alanı iki katına çıkartılarak (0,14m²) MBfR, 0,2-0,6 aralığındaki O₂:CH₄ (v:v) oranlarında işletilmiştir (Periyot V-VII). Membran sayısı ve yüzey alanının iki katına çıkartılmasıyla reaktöre giren metan akısını sabit tutmak için toplam gaz akış debisi 3 ml/dk'dan 6 ml/dk'a arttırılmıştır. Giriş metan ve oksijen gaz akıları (g CH₄/m².gün veya g O₂/m².gün) birim membran yüzey alanından geçen gaz debisi olarak hesaplanmıştır (Denklem 3.1) .

$$J_t = \frac{Q_p}{A} \quad (3.1)$$

J_t : t zamanındaki gaz akısı (g /m².gün)

Q_p : t zamanındaki kütleli giriş gaz debisi (g /gün)

A : toplam membran yüzey alanı (m²)

İş Paketi 2:

İlk iş paketinde elde edilen optimum koşullarda (O₂:CH₄ oranı 0,6; membran yüzey alanı 0,14m²) aerobik metan oksidasyon prosesiyle eşzamanlı denitrifikasyon prosesinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu iş paketinde optimizasyon çalışmaları boyunca birinci iş paketinde kullanılan simüle atıksu içeriğinden farklı olarak azot kaynağı olarak değişen konsantrasyonlarda sadece sodyum nitrat (NaNO₃) ilave edilmiştir. Mevcut nitrat hem elektron alıcısı hemde mikroorganizmalar için azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmaları dokuz farklı periyotta araştırılmıştır (Çizelge 3.1). İlk dört periyotta (I-IV) giriş nitrat konsantrasyonu 50mg/L olarak sabit tutularak değişen HRT'lerin (2,5-1 gün) denitrifikasyon prosesine etkileri araştırılmıştır. Sonraki periyotlarda (Periyot V-IX) MBfR 2,5 günlük HRT ile işletilerek artan nitrat konsantrasyonlarının (50-800mg/L) denitrifikasyon prosesine etkileri araştırılmıştır.

İş Paketi 3:

Çalışmanın bu aşamasında önceki periyotlarda optimum olarak belirlenen koşullarda ($O_2:CH_4$ oranı 0,6; membran yüzey alanı $0,14m^2$ ve giriş nitrat konsantrasyonu 200 mg/L) MBfR yedi farklı periyotta işletilmiştir (Çizelge 3.1). İlk dört periyotta (Periyot I-IV) HRT'nin (2,5-4gün), sonraki periyotlarda ise aralığında amonyumun (50-200mg/L) AME-D performansına olan etkisi araştırılmıştır. Bu iş paketinde optimizasyon çalışmaları boyunca 2. iş paketinde kullanılan simüle atıksu içeriğine ek olarak değişen konsantrasyonlarda amonyum klorür (NH_4Cl) eklenmiştir.

3.2. Denitrifikasyon Kinetiği Çalışması

3.2.1. Kesikli reaktörlerin işletmeye alınması

Çalışmanın bu bölümünde, kesikli reaktörler kullanılarak denitrifikasyon (nitrat ve nitrit giderimi) kinetiği çalışılmıştır. Kesikli reaktörde kinetik çalışmalar 5 farklı nitrat konsantrasyonu için gerçekleştirilmiştir. Elektron verici kaynağı olarak metanol kullanılmıştır ve reaktörler 2. iş paketinden elde edilen veriler ile karşılaştırılabilir olması için reaktör giriş metan gazının (ortalama 200 mg CH_4 /L) aerobik ortam koşullarında metanotrof mikroorganizmalarla metanole yükseltgenmesi ile stokiometrik olarak oluşması gereken 400 mg/L metanol konsantrasyonu (1,5 gr KOI /gr CH_3OH) ile işletilmiştir (Bknz. Denklem 2.14). Çalışmalara ait işletme koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çalışmada 1000 mL hacminde cam şişeler kullanılmıştır (Şekil 3.8). Çalışmada 10 adet reaktör kurularak her bir konsantrasyon için iki paralel reaktör işletilmiştir. Reaktör içerisindeki tam karışım (250 devir/dk) manyetik karıştırıcı (Heidolph, MR Hei-Standard, Almanya) yardımıyla sağlanmıştır. Dizayn edilen kesikli reaktörler ikinci iş paketinde kullanılan heterotrofik denitrifikasyon bakterisi ile aşılanmıştır. Kesikli testlerde MLSS konsantrasyonu 3000 mg/L'dir. Testlerde nitratın ve nitritin tamamen tüketilmesi beklenmiştir.

Çizelge 3.2. Kesikli reaktörlerde işletme koşulları

Parametreler	Periyotlar				
	I	II	III	IV	V
Metanol konsantrasyonu (mg/L)	400±10	400±10	400±10	400±10	400±10
Metanol konsantrasyonu (mg-C/L)	150±4	150±4	150±4	150±4	150±4
Metanol konsantrasyonu (mgKOİ/L)	600±15	600±15	600±15	600±15	600±15
Nitrat konsantrasyonu (mgNO ₃ ⁻ /L)	50±2	100±5	200±8	400±10	800±10
Nitrat azotu konsantrasyonu (mgNO ₃ ⁻ -N/L)	11,2±0,4	22,5±0,7	45,1±1,8	90,3±2	180,6±2
CH ₃ OH-C/NO ₃ ⁻ -N (g/g)	13,3±0,03	6,6±0,02	3,3±0,02	1,6±0,02	0,8±0,02
CH ₃ OH/NO ₃ ⁻ -N (g/g)	35,7±0,07	17,7±0,07	8,8±0,05	4,4±0,03	2,2±0,03

Anoksik koşulların sağlanabilmesi için reaktörlerden azot gazı geçirilerek sisteme dışarıdan girebilecek muhtemel oksijen sızıntıları giderilmiştir ve reaktörler oda koşullarında (23±2°C) işletilmiştir.



Şekil 3.8. Kinetik testler için tasarlanan kesikli reaktör

3.2.2. Sentetik atıksu içeriği

Kinetik testlerde kullanılan reaktörler sentetik atıksu ile kesikli olarak işletilmiştir. Çalışmada kullanılan atıksu daha önceki çalışmalarda kullanılan sentetik atıksu ile aynı içeriğe sahip olup karbon ve enerji kaynağı olarak 400 mgCH₃OH/L metanol (150 mgC/L) ilave edilmiştir. Ayrıca sentetik atıksu elektron alıcısı ve mikroorganizmalar için azot kaynağı olarak değişen konsantrasyonlarda (50-800 mgNO₃⁻/L) sodyum nitrat (NaNO₃) içermektedir. Giriş sentetik atıksuyun pH'ı 7,2'ye ayarlanmıştır.

3.3. MBfR'de Oksijen Transfer Katsayılarının Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı oksijen çözünürlüğünün helyum ve metan varlığında sıvı içerisinde oksijenin çözünürlüğüne olan etkisini belirlemektir. Bu çalışmada temiz membranlar MBfR'ye yerleştirilerek azot içermeyen sentetik atıksu ile 2L çalışma hacmi sağlanacak şekilde doldurulmuştur ve abiyotik olarak işletilmiştir. Gazlar sürekli verilmiş fakat reaktörde sentetik atıksu test bitinceye kadar bekletilmiştir. Her yeni test için MBfR taze sentetik atıksu ile doldurulmuştur.

0,14 m² yüzey alanına sahip MBfR reaktörde farklı oksijen akış hızlarında oksijen transfer katsayısı belirlenmiştir. Çalışma 12 farklı periyottan oluşmaktadır (Çizelge 3.3).

Oksijen transfer katsayısı ($k_L \cdot a$), doyumluk anındaki ÇO konsantrasyonu (C_s) ile herhangi bir andaki ÇO konsantrasyonu (C) arasındaki fark esas alınarak denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 3.2).

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_s - C) \quad (3.2)$$

Su fazında gaz konsantrasyonunun 0. dk'da C_0 'dan t anında C_e 'ye yükseldiği göz önüne alınırsa yukarıdaki eşitliğin C_0 ile C_e arasında integre edilmesiyle kütle transfer katsayısı Denklem 3.3 ile hesaplanmaktadır.

$$k_L \cdot a = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_s - C_e}{C_s - C_0} \quad (3.3)$$

Oksijen transfer katsayısı iki farklı işletim koşulları altında gözlemlenmiştir: (I) Deneysel planda yer alan gaz karışım oranları göz önünde bulundurularak reaktör çeperinden değişen akış debilerinde sadece oksijen gazı uygulanmıştır. Örneğin, oksijen, helyum ve metan gaz karışımında O₂:CH₄ =0,1 oranını sağlayabilmek için uygulanması

gereken oksijen akış hızı 0,264ml/dk'dır. Bu aşamada, hesaplanan oksijen miktarı diğer gazlarla karışım sağlamadan yalnız başına verilmiştir. Birinci aşamada tüm hesaplamalar ve uygulamalar bu şekilde gerçekleştirilmiştir. (II) Deneysel planda yer alan gaz karışım oranları göz önünde bulundurularak reaktör çeperinden değişen akış debilerinde metan, oksijen ve helyum gazları uygulanmıştır. Yani birinci aşamadan farklı olarak burada tüm gazlar belirlenen karışım oranlarında membrana uygulanmıştır. Biyokütle içermeyen reaktörde çözülmüş oksijen konsantrasyonunun sıfırlanması için 1,5 ml/L %10'luk sodyum sülfite (Na_2SO_3) çözeltisi ile 0,5 ml/L %1'lik kobalt klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilmiş ve çözülmüş oksijen (ÇO) metre ile reaktörde oksijen olmadığı kontrol edilmiştir. Daha sonra yüksek saflıkta oksijen gazı debimetre ile istenilen akış hızlarında ayarlanıp membran iç yüzeyinden sisteme verilmiş ve ÇO seviyesi zamana karşılık kaydedilmiştir. Elde edilen verilere dayalı olarak oksijen transfer katsayıları belirlenmiştir.

Oksijen gaz transfer katsayısı hesaplamalarında oksijen akış hızı 0,264-2,64ml/dk aralığında (Periyot I-XII), metan akış hızı 2,64 ml/dk'da sabit olup (Periyot VII-XII) helyum akış hızı 0,72-3,09 ml/dk (Periyot VII-XII) aralığında çalışılmıştır (Çizelge 3.3).

Farklı $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranlarında (0,1-1) her iki durum için de (sadece oksijen verildiği ve oksijenin gaz karımı içerisinde verildiği durumlar) oksijenin giriş yükü sabit tutulmuştur. Örneğin, birinci periyotta oksijenin hem tek başına hem de karışım içinde verildiği koşullarda giriş oksijen yükü 0,49 g O_2 /gün'dür (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Oksijen gaz transfer katsayı hesaplamalarında uygulanan periyotlar

Parametreler	Membran çeperinden sadece O ₂ uygulandığı işletim koşuluna ait periyotlar						Membran çeperinden CH ₄ , O ₂ ve He uygulandığı işletim koşuluna ait periyotlar					
	I*	II*	III*	IV*	V*	VI*	VII	VIII	IX	X	XI	XII
O ₂ :CH ₄ oranı (v:v)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
O ₂ debisi (ml/dk)	0,264	0,528	0,792	1,056	1,32	2,64	0,264	0,528	0,792	1,056	1,32	2,64
Giriş oksijen yükü (gO ₂ /gün)	0,49	0,99	1,48	1,98	2,47	4,95	0,49	0,99	1,48	1,98	2,47	4,95
Giriş O ₂ (%)	4,4	8,8	13,2	17,6	22	44	4,4	8,8	13,2	17,6	22	44
Giriş CH ₄ (%)	-	-	-	-	-	-	44	44	44	44	44	44
Giriş He (%)	-	-	-	-	-	-	51,6	47,2	42,8	38,4	34	12

*Giriş gaz portunda sadece oksijen gazı bulunmakta olup O₂:CH₄ oranları sadece verilmesi gereken oksijen miktarlarını hesaplamak için kullanılmıştır.

3.4. Analizler

Maksimum seviyede metan oksitleyebilme ve azot giderilebilirlik çalışmaları boyunca sistem performansını değerlendirmek amacıyla; anyon-kasyon, çözünmüş toplam organik karbon (TOC), toplam azot, askıda katı madde, alkalinite, pH, çözünmüş oksijen, ORP, mikroorganizma konsantrasyonu, bulanıklık, çözünmüş organik metabolitler, çözünmüş mikrobiyal ürünün (SMP) ve hücre dışı polimerik madde (EPS), metanol ve gaz (N_2 , O_2 , CH_4 ve CO_2) içeriğinin ölçümleri yapılmıştır ve tez çalışmasının değerlendirilmesinde kullanılan analizler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.3.1. Anyon ve kasyon tayini (Amonyum, Nitrat ve Nitrit)

Ölçümler ICS-5000 model İyon Kromatografisi Cihazında (Dionex, Sunnyvale, CA, ABD) nitrat, nitrit ve amonyum konsantrasyonlarının saptanması için gerçekleştirilmiştir. Cihaz, ASRS-300 (4mm) supresör, iletkenlik dedektörü, IonPac® AG9-HC (4X50mm) guard ve AS9HC (4x250mm) analitik kolon ile donanımlıdır. Analizlerde kullanılan elüent (8mM Na_2CO_3 , 1,5mM NaOH) cihazdan 1mL/dk debide geçirilmiştir. Cihaz için kullanılan yöntem ile tek enjeksiyonda tüm anyon ve kasyonlar ölçülebilmektedir. Sertifikalı kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak (0-50 mg/L) numunedeki anyon ve kasyon konsantrasyonlarının belirlenmesi için metot geliştirilmiştir.

3.3.2. Toplam çözünmüş karbon ve azot tayini

Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler 0,45 μm 'lik şırınga filtrelerden geçirildikten sonra toplam çözünmüş karbon ölçümleri yapılmıştır. Toplam karbon ölçüm cihazı (Shimadzu TOC- V_{CPN} , Kyoto, Japonya) kullanılarak tek bir numuneden eşzamanlı olarak toplam çözünmüş organik ve inorganik karbon tayini yapılabilmektedir. Çözünmüş organik karbon kalibrasyonu potasyum hidrojen fitalat ($KHC_8H_4O_4$) standardı ile yapılırken inorganik karbon kalibrasyonu ise sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) standartları ile hazırlanmıştır. Toplam azot tayini ise yine aynı cihaz kullanılarak azot ölçüm ünitesi kullanılarak (Shimadzu, TNM-1, Kyoto, Japonya) ölçülmüştür. Cihaz kalibrasyonu potasyum nitrat (KNO_3) standardı ile oluşturulmuştur. Cihazda organik karbon ölçüm değeri, toplam karbondan inorganik karbonun çıkartılması yolu ile verilmektedir.

3.3.3. Alkalinite tayini (mgCaCO₃/L)

Bir suyun alkalinitesi, suyun asitleri nötrale edebilme kapasitesi olarak tanımlanır. Reaktör giriş ve çıkışından alınan numunelerde alkalinite, metiloranj indikatörü ve 0,02 N H₂SO₄ ile titre edilerek 2320 B standart metodunda belirtilen yöntem ile ölçülmüştür (APHA, 1998).

3.3.4. pH, çözünmüş oksijen, ORP ve bulanıklık ölçümü

Reaktördeki pH, çözünmüş oksijen ve ORP parametrelerindeki değişimler reaktör içerisine dizayn edilen çözünmüş oksijen (Hamilton, İsviçre), pH (Mettler Toledo, Greifensee, İsviçre) ve ORP (Mettler Toledo, Greifensee, İsviçre) hazır problemleri ile gözlemlenmiştir. Merkezi kontrol paneli olarak programlanabilir lojik kontrol sistemi ile kullanıcı tarafından tanımlanmış işletmeye ait parametrelerin (sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen, ORP vb.) takibi online olarak yapılması sağlanmıştır. Çıkış atıksuyunda biyofilm oluşum performansını değerlendirmek için VELP TB1 Model turbidimetre (Ustimate, İtalya) kullanılarak Nefelometrik Metoda (2130 B, SM, 1998) göre bulanıklık ölçümü yapılmıştır.

3.3.5. Toplam askıda katı madde tayini

Membran yüzeyinde tutunan mikroorganizma konsantrasyonunun belirlenmesi, işletim koşulları değiştirilmeden önce membran yüzeyine tutunan biyofilm ayrılmasına ve tam karışım sağlandıktan sonra belirli miktarda alınan numunenin filtre kağıdından geçirilerek, filtre kağıdının kurutulması sonucundaki tartımı esasına dayanmaktadır. Toplam askıda katı madde (AKM) ölçümü Gravimetrik Metoda (2540B, APHA, 2005) uygun olarak yapılmıştır. Filtre kağıdı (0,45 µm çaplı, selüloz asetat filtre) ilk olarak etüvde (Ecocell, EC111, Planegg, Almanya) 103–105 °C’de 1 saat kurutulduktan sonra etüvden alınan filtre kağıdı 30 dakika boyunca desikatörde sıcaklığı ve ağırlığı dengeye gelinceye kadar soğutulmuş ve dijital tartı (Ohaus, PioneerTM, PineBrook, Nj USA) ile tartılmıştır. Ardından reaktörden tam karışım halinde alınan 50 mL’lik numune filtre kağıdından süzölmüş ve tekrar 103-105 °C’de etüvde 1 saat kurutularak desikatörde bekletildikten sonra tartılmıştır. Tartımlar sonucunda elde edilen veriler, aşağıda yazılan denklemde (Denklem 3.4) yerlerine konularak askıda katı madde miktarı belirlenmiştir.

$$AKM \text{ (mg/L)} = [(B-A) \times 1000] / C \quad (3.4)$$

A = Filtre kağıdının ağırlığı (mg)

B = Filtre kağıdı + Filtre edilebilen madde (mg)

C = Numune hacmi (ml)

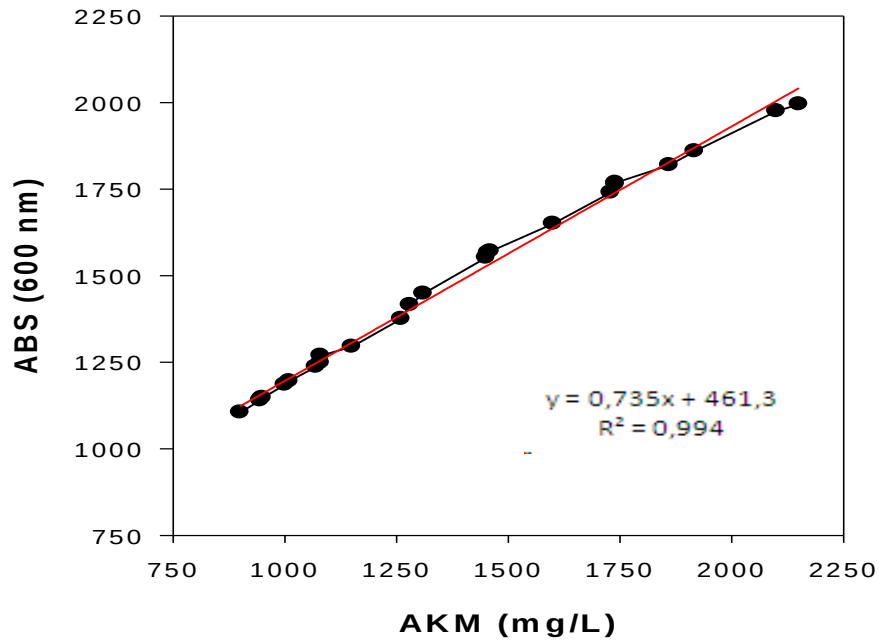
Her yeni iş paketine geçildiğinde sisteme temiz membran takılmıştır ve sistem 3000 mg/L AKM konsantrasyonu ile yüklenmiştir. Mikroorganizmaların adaptasyon sağlayıp membran yüzeyinde biyofilm oluşturma kadar çıkıştaki AKM konsantrasyonu günlük ölçülmüş ve böylece sistemde biyofilm oluşturan net AKM konsantrasyonu hesaplanmıştır.

3.3.6. Mikroorganizma konsantrasyonu tayini

Reaktörden alınan numunelerdeki mikroorganizma konsantrasyonu (MLSS), spektrofotometrede (PG instruments, T80+ UV/VIS spectrometer, Londra) kolorimetrik olarak 600 nm dalga boyundaki absorbansın ölçülmesiyle belirlenmiştir. Mikroorganizma konsantrasyonu bilinen numunede AKM analizi ile eşzamanlı spektrofotometri cihazında 600nm’de absorbans ölçümleri yapılarak Şekil 3.9’da gösterilen korelasyon diyagramı elde edilmiştir ve Denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$MLSS \text{ (mg/L)} = (Y - 461,3) / 0,735 \quad (3.5)$$

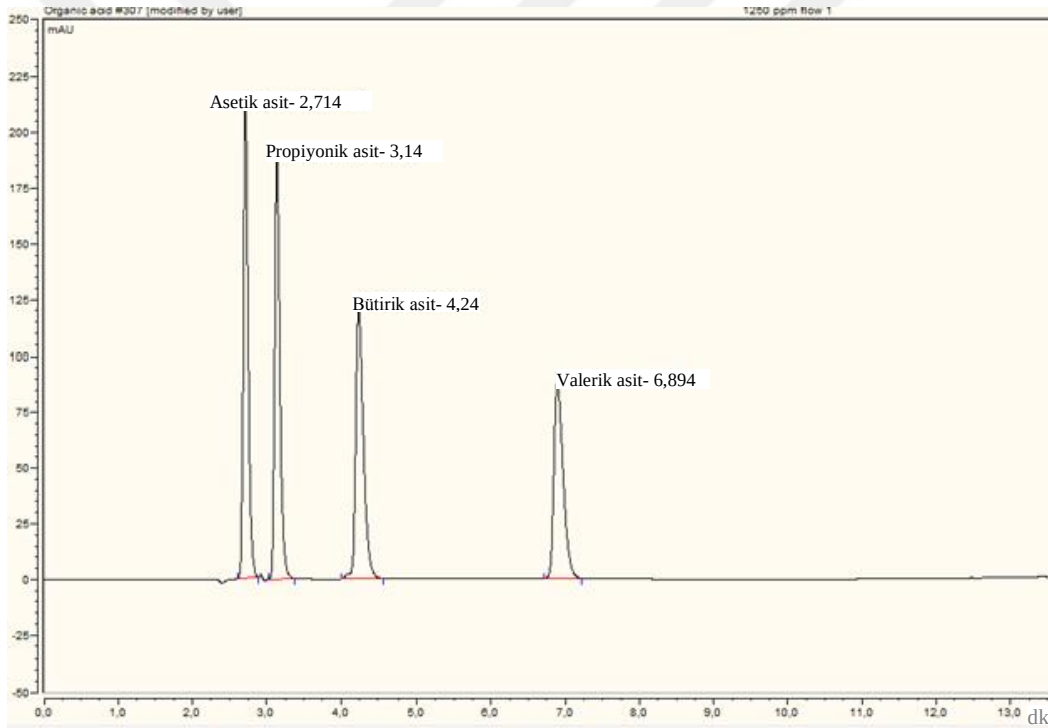
Y: :Numunenin 600nm’de ABS değeri



Şekil 3.9. AKM ve MLSS arasındaki korelasyon diyagramı

3.3.7. Çözünmüş organik metabolitlerin tayini

Metan oksidasyonu sonucu oluşabilecek çözünmüş organik metabolitlerin tayininde için yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında (Dionex Ultimate 3000, Sunnyvale, CA, ABD Shimadzu Corporation, Japonya) Dionex Acclaim™ Organik asit (OA) (5µm x 250mm x 4mm) kolonu kullanılarak metot geliştirilmiştir. Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve valerik asit standartları kullanılarak elde edilen pikler Şekil 3.10'da verilmiştir. Pikler cihaza bağlı SPD-M20A DAD dedektörü (Diode Array Dedector) ile tespit edilmiştir. Sistemde kullanılan mobil faz 2,5 mM metasülfonik asit ve asetonitril ile gradient yapılarak oluşturulmuştur (%100 metasülfonik asit/2dk ardından %80 metasülfonik asit ve %20 asetonitril/11dk). Kullanılan mobil faz sisteme 1mL/dk debide verilmiş ve ölçümler 210 nm'de gerçekleştirilmiştir.

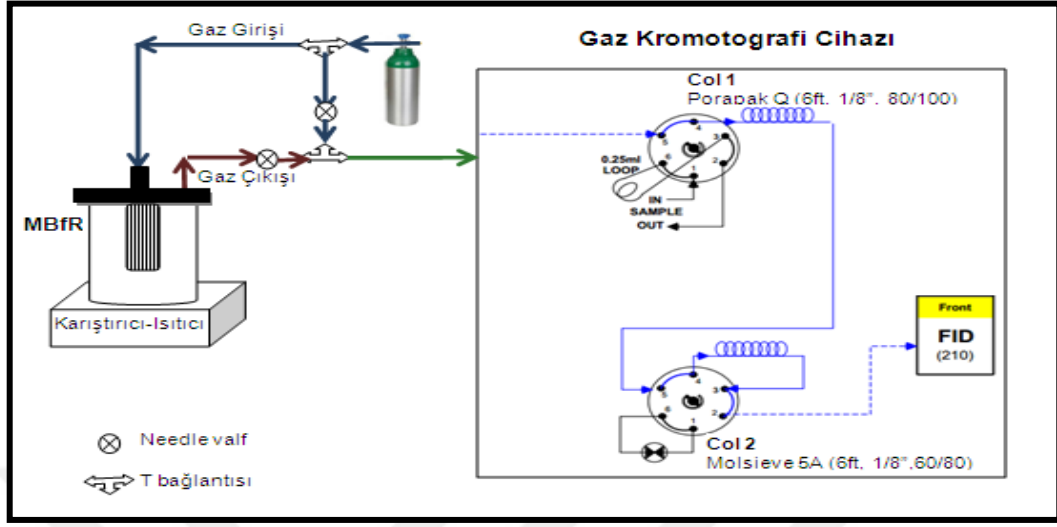


Şekil 3.10. HPLC kromatografisi

3.3.8. Gaz içeriğinin belirlenmesi

Sistem içerisine uygulanan $O_2:CH_4$ oranlarının kalibrasyonun yapılması ve tüketilen/oluşan oksijen, azot, karbondioksit ve metan gaz konsantrasyonlarının belirlenmesi için belirlenen zaman aralıklarında alınan numuneler gaz kromatografi (Agilent Technologies, 7820A GC system, Çin) cihazında termal detektörüyle

belirlenmiştir. Porapak Q ve Molsieve 5A kolonları kullanılarak analiz yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Çift kanallı valf diyagramı

Gaz konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılacak metotta başlangıç fırın sıcaklığı 45°C belirlenmiştir. 6 dk sonra sıcaklık 20°C/dk'lık artışlarla 185°C'ye gelecek ve bu sıcaklıkta bekleme süresi 2 dk'ya ayarlanmıştır. Dedektör sıcaklığıda 250°C olarak belirlenmiştir. GC cihazında analizler yapılmadan önce belirli konsantrasyonlara sahip standart gaz numuneleri ile kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve daha sonra numuneler enjekte edilip mevcut kalibrasyon eğrisi kullanılıp sistem performansı belirlenmiş ve farklı işletim parametreleri karşılaştırılmıştır.

3.3.9. Metanol tayini

Metanolün sodyum nitroprusid ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) ile geliştirilen rengin 481 nm'de ölçülmesi esasına dayanmaktadır. %10 (m/V) sodyum nitroprusid, %10 (m/V) potasyum ferrisiyanid ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) ve %5 (m/V) NaOH ile 100 ml kromatik reaktif hazırlanmıştır. Metanol ölçümü için MBfR'ın giriş ve çıkış noktalarından 1 ml numune alınmıştır. Numune üzerine 6 ml kromatik reaktif eklenmiş ve 12,5 ml'ye tamamlanmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 15 dk bekletildikten sonra 481 nm dalga boyunda spektrofotometrede (PG instruments, T80+ UV/VIS spectrometer, Londra) ölçülmüştür.

3.3.10. Çözünmüş karbondioksit tayini

Suda çözünmüş karbondioksit analizi için belirlenen zaman aralıklarında reaktör giriş ve çıkışlarından 50 mL numune alınmıştır. CO₂ kaybını önlemek için numune kabının kapağı kapalı tutulmuştur. 10 damla fenolftalein indikatörü eklenmiştir ve büretten 0,1 N NaOH çözeltisi ilave edilerek pembe renk dönüşümüne (pH 8,3) kadar titrasyon yapılmıştır.

T/E=N.F.S eşitliği gereğince CO₂ miktarı mg/L olarak belirlenmiştir.

T: mg olarak CO₂ miktarı

E: CO₂ eşdeğer molekül ağırlığı (CO₂ molekül ağırlığının tesir değerliğine bölünmesi ile belirlenir)

N: Titrasyonda kullanılan NaOH normalitesi

F: NaOH çözeltisinin faktörü (Burada bu değer 1 alınacaktır)

S: Harcanan sarfiyat

3.3.11. SMP ve EPS tayini

SMP ve EPS membran tıkanmasında önemli bileşenlerdendir ve tez çalışması kapsamında tüm iş paketlerinde saptanmıştır. SMP, reaktör içinden alınan 50 ml numunelerin 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra süpernatantın filtrelemesinden elde edilen reaktör içi numunesinde protein ve karbonhidrat bakılarak belirlenmiştir. EPS analizi için ise reaktörden alınan numuneler santrifüj edilerek biyokütlede bulunan EPS Judd (2006)'da belirtildiği gibi %0,05'lik NaCl çözeltisinde 80 °C'de 1 saat ısıtılarak ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstraktta Bradford (1976) ve Dubois ve ark. (1956) tarafından geliştirilen metotlar uygulanarak sırasıyla protein ve karbonhidrat analizleri gerçekleştirilmiştir. EPS protein ve karbonhidrat konsantrasyonu olarak ifade edilmiştir.

3.3.12. SEM analizi

Membran üzerindeki iç ve dış tabakasının morfolojisi tarama elektron mikroskobu (SEM; Zeiss, EVO LS10, Oberkochen, Almanya) kullanılarak karakterize edilmiştir. Her iş paketi sonrasında membran yüzeyindeki değişimler meydana gelen değişimleri

gözlemek amacıyla alınan örnekler %2,5'lik paraformaldehid çözeltisinde 3 saat süreyle bekletilmiştir. Burada, membran yüzeyinde bulunan mikroorganizma ve diğer yapının ortamda sabitlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra 0,1 mol/L'lik pH'sı 6,8 ve 4 °C sıcaklığa sahip olan fosfat tamponu çözeltisi kullanılarak üç kez yıkanmıştır. Bu işlemden sonra etil alkol konsantrasyonu %30, %50, %70, %80, %90 ve %100 olacak şekilde hazırlanmış ve etil alkol/su karışım çözeltileri ile iki kez yıkanmıştır (Sun ve ark., 2012). Numuneler kurutulduktan sonra vakum altında Cressington 108 otomatik kaplama cihazında (Cressington Scientific Instruments Inc., Valensiya, Pensilvanya) 15 nm inceliğinde altın ile kaplanarak elektron mikroskobu cihazı ile SEM analizleri gerçekleştirilmiştir (Song ve ark., 2009).



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında ilk olarak değişen gaz yüzdelerinde abiyotik MBfR'de oksijen transfer katsayıları hesaplanmıştır ve daha sonra deneysel plan doğrultusunda AME-D proses performansını etkileyen faktörler sürekli akışlı MBfR'de araştırılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise organik metabolit olarak metanolün kullanıldığı kesikli reaktörlerde denitrifikasyon kinetiği belirlenmiştir.

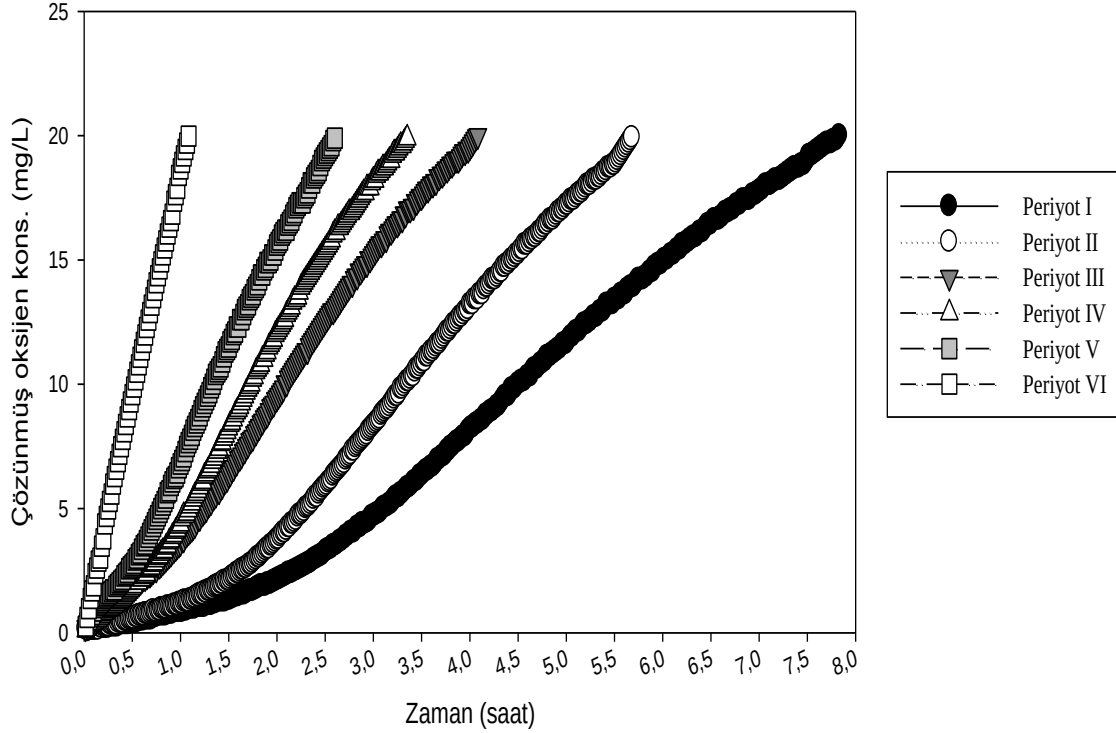
4.1. Membran Difüzyon Katsayılarının Belirlenmesi

Gaz transfer prosesi gaz moleküllerinin sıvı-gaz ara yüzeyinde yer değiştirmesidir. Sıvı fazındaki gaz konsantrasyonu denge durumuna bağlı olarak absorpsiyon veya desorpsiyon süreci ile doyumluk konsantrasyonuna ulaşmaktadır. Havalandırmalı sistemlerde oksijenin su içindeki çözünürlüğünü kontrol eden faktör gaz transfer katsayısıdır ve kütle aktarımının bir göstergesidir (Gilmore ve ark., 2009; Pala 2012). Bir gazın sudaki çözünürlüğü gazın uygulama biçimine (püskürtmeli sistem, membran sistemi vs.), gazın cinsine, suyun sıcaklığına ve sudaki kirleticilerin konsantrasyonlarına bağlıdır.

Bu çalışmanın amacı helyum ve metan varlığında sıvı içerisinde oksijenin çözünürlüğündeki değişimi belirlemektir. Bunun için 0,14 m² yüzey alanına sahip MBfR farklı oksijen akış hızlarına sahip işletme koşullarında ve oda sıcaklığında 12 farklı periyot ile işletilmiştir (Bknz. Çizelge 3.3). Çalışmada saf oksijen kullanılmıştır (%99,9999). Oksijen transfer katsayısı ($k_L \cdot a$), doyumluk anındaki ÇO konsantrasyonu (C_s) ile herhangi bir andaki ÇO konsantrasyonu (C) arasındaki farkı esas alınarak hesaplanmıştır (Bknz. Denklem 3.3).

Şekil 4.1'de farklı giriş oksijen yüzdelerinde reaktörde değişen çözünmüş oksijen profili verilmektedir ve değişen oksijen profiline göre Denklem 3.3 kullanılarak oksijen transfer katsayıları hesaplanmıştır. Sisteme uygulanan oksijen debisinin artmasıyla son dört periyotta oksijen transferinin hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Benzer şekilde Gilmore ve ark. (2009), Kumar (2012) ve Pala (2012) tarafından yapılan çalışmalarda da oksijene dayalı hollow fiber (içi boş elyaf) MBfR'de uygulanan oksijen gazı basınçlarının artışıyla daha yüksek oksijen transfer katsayıları gözlemlenmiştir. I. periyotta oksijen gazı %4,4'de sabit tutulduğunda oksijen transfer katsayısı 0,38 sa⁻¹ iken II. periyotta oksijen gazı %8,8'e yükseltildiğinde oksijen transfer katsayısı 0,49 sa⁻¹'a yükselmiştir. Oksijen transfer katsayısı Periyot III'de (%13,2 O₂) 0,81 sa⁻¹, Periyot IV'de (%17,6 O₂) 0,95 sa⁻¹,

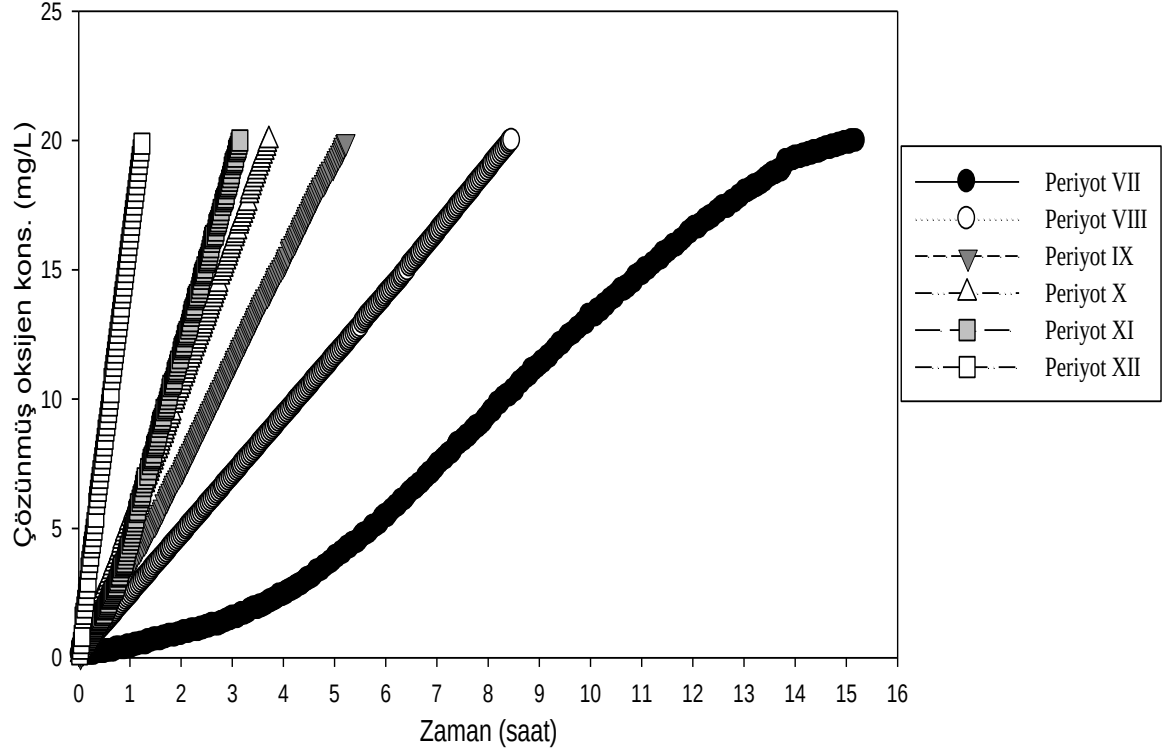
periyot V’de (%22 O₂) 1,09 sa⁻¹ ve periyot VI’da (%44 O₂) 2,68 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Zhao ve ark., (2013) ise kLa değerlerini sırasıyla 1,36 bulmuşlardır.



Şekil 4.1. Membran çeperinden sadece O₂ uygulandığı işletim koşulunda çözünmüş oksijen profili

Şekil 4.2’de ise farklı gaz giriş yüzdelerinde (CH₄, O₂ ve He) reaktörde değişen çözünmüş oksijen profili verilmektedir ve değişen oksijen profiline göre oksijen transfer katsayıları hesaplanmıştır. Çizelge 3.3’deki deneysel planda yer alan gaz karışım oranları göz önünde bulundurularak reaktör çeperinden değişen akış debilerinde metan, oksijen ve helyum gazları uygulanmıştır. Metan yüzdesi sabit tutularak oksijen ve helyum yüzdeleri değiştirilmiştir. Sistemde helyum gazı dışarıdan reaktöre sızabilecek oksijeni elimine etmek için kullanıldığından mevcut helyum gazı oksijen transferini sınırlandırıcı bir rol oynamaktadır (Theilacker ve White, 2006; Hekimoğlu, 2007; Modin ve ark., 2008b). Sisteme uygulanan oksijen debisinin artması ve dolayısıyla helyum gaz içeriğinin düşmesiyle oksijen transferinin hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. VII. periyotta oksijen gazı %4,4’de helyum gazı ise %51,6’da sabit tutulduğunda oksijen transfer katsayısı 0,24 sa⁻¹ iken VIII. periyotta oksijen gazı %8,8’e artırılıp helyum gazı %47,2’e azaltıldığında oksijen transfer katsayısı 0,35 sa⁻¹’a artmıştır. Oksijen transfer katsayısı periyot IX’da (%13,2 O₂ ve %42,8 He) 0,61 sa⁻¹, periyot X’da (%17,6 O₂ ve %38,4 He) 0,83 sa⁻¹, periyot

Periyot XI’da (%22 O₂ ve %34 He) 0,97sa⁻¹ ve Periyot XII’de (%44 O₂ ve %12 He) 2,43 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Membran çeperinden CH₄, O₂ ve He karışımı uygulandığı işletim koşulunda çözünmüş oksijen profili

Uygulanan farklı oksijen verme stratejilerinde giriş oksijen yüklerinin aynı olmasına rağmen gaz karışımı halinde oksijenin verildiği işletme koşullarında oksijen tranfer hızı sınırlanmıştır. Bu durum helyum gazının oksijen tutma kabiliyetine sahip olması ile açıklanabilir (Theilacker ve White, 2006; Hekimoğlu, 2007). Değişen oksijen ve helyum seviyelerinde oksijen transfer katsayısı VII. VIII. IX. X. XI. ve XII. periyotlarda sırasıyla ortalama %34,5, %27,5, %23,5, %12,2, %11,5 ve %9,1 oranında sınırlanmıştır.

4.2. Farklı O₂:CH₄ Oranı ile Membran Yüzey Alanının AME Proses Performansına Etkisi

Sürekli akışlı MBfR, İş paketi 1’de “MBfR’de farklı O₂:CH₄ oranı ile membran yüzey alanının AME proses performansına etkisi” çalışması kapsamında işletmeye alınmış ve bu iş paketi 7 farklı periyotta çalıştırılmıştır. Membran yüzey alanının sistem

performansına etkisinin araştırmak için membran sayısı ve yüzey alanı iki kat arttırılmıştır (0,14 m²). Membran yüzey alanının 0,07 m² olduğu MBfR sisteminde hacimsel O₂:CH₄ gaz karışım oranları 0,25-0,35-0,5 ve 1 iken membran yüzey alanının iki katına çıktığı MBfR’de 0,2-0,4 ve 0,6 O₂:CH₄ oranları araştırılmıştır. Çalışmada en yüksek O₂:CH₄ oranı 1 olarak belirlenmiştir ve daha yüksek oranlar ile MBfR’de elde edilecek biyokimyasal evre koşulunun içereceği yüksek çözünmüş oksijen seviyesi nedeniyle (O >15mg/L) bu koşulların tez için çok anlamlı olmayacağı düşünülmektedir. Reaktör işletme koşullarına ait detaylı bilgiler izelge 4.1’de verilmiştir.



Çizelge 4.1. Farklı O₂:CH₄ oranı ile membran yüzey alanlarında reaktör işletme koşulları

Parametreler	Birim	Periyotlar						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Zaman	gün	0-31	36-66	71-98	103-130	134-157	162-189	191-212
Toplam gaz giriş debisi	ml/dk	3	3	3	3	6	6	6
Membran yüzey alanı	m ²	0,07	0 07	0,07	0,07	0,14	0,14	0,14
O ₂ :CH ₄ oranı	v:v	0,25	0,35	0,5	1	0,2	0,4	0,6
Giriş O ₂ yükü	g KOİ/gün	-0,62±0,1	-0,84±0,1	-1,24±0,2	-2,48±0,2	-0,99±0,1	-1,97±0,2	-2,97±0,2
Giriş O ₂ yükü	g O ₂ /gün	0,62±0,02	0,84±0,02	1,24±0,02	2,48±0,02	0,99±0,02	1,97±0,02	2,97±0,02
Giriş O ₂ akısı	g O ₂ /m ² .gün	8,8±0,3	12,2±0,3	17,7±0,3	35,4±0,3	7,07±0,3	14,0±0,3	21,2±0,3
Giriş CH ₄ akısı	g CH ₄ /m ² .gün	12,5±0,1	12,5±0,1	12,5±0,1	12,5±0,1	12,5±0,1	12,5±0,1	12,5±0,1
HRT	gün	2	2	2	2	2	2	2
Spesifik giriş O ₂ yükü	gKOİ/gMLSS.gün	-0,66±0,02	-0,92±0,2	-1,33±0,2	-2,66±0,2	-0,32±0,2	-0,62±0,2	-0,92±0,2
Spesifik giriş CH ₄ yükü	gKOİ/gMLSS.gün	3,77±0,04	3,85±0,04	3,77±0,04	3,77±0,04	2,27±0,02	2,21±0,02	2,18±0,02

Membran iç yüzeyine uygulanan gazlar deneysel planda yer alan gaz karışım oranları sağlanarak verilmiştir. Metan yüzdesi sabit tutularak oksijen ve helyum yüzdeleri değiştirilmiştir. Membran girişindeki oksijen ve metan yükleri KOİ eşdeğeri olarak da Çizelge 4.1’de verilmiştir (-1grKOİ/grO₂, 4grKOİ/grCH₄). Helyum gazı ise dışarıdan reaktöre sızabilecek oksijeni elimine etmek ve istenilen gaz karışım oranlarını elde etmek için çalışmalarda kullanılmıştır. Çalışma toplam 212 gün olup yedi farklı periyottan oluşmaktadır. Her bir periyot arasında mikroorganizmaların membrana tutunabilmesi ve adaptasyon sağlayabilmesi için yaklaşık 5 gün beklenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

4.2.1. Farklı O₂:CH₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının giriş-çıkış gaz profiline etkisi

Tez kapsamında hassas debimetreler ile ayarlanan karışım yüzdelerinin (O₂:CH₄) reaktör girişinde kontrolü ve doğruluğunu sağlayabilmek gaz kromatografisi (GC) cihazı (Agilent Technologies, 7820A GC system, Çin) kullanılarak giriş gaz analizi yapılırken çalışma bulgularını daha iyi değerlendirme imkanı sağlayacağı düşünülerek çıkış gaz portunda da aynı analizler yapılmıştır. Sistemde reaksiyon sonucu oluşan karbondioksit ve azot gazı ölçümü için GC cihazı çift valf ve çift kolon sistemi ile donatılmıştır (Bknz. 3.4.8 Materyal-Metot: 1. Kolon: Karbondioksit ölçümü, 2. Kolon: Oksijen, azot ve metan ölçümü). Gaz ölçümünün hassasiyeti ve bu çalışmada gaz ölçümünün anahtar rol oynaması nedeniyle reaktörün gaz giriş ve çıkış portları GC cihazına bağlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında otomatik enjeksiyon yapılarak oksijen, metan ve karbondioksit gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. MBfR Çizelge 4.1’de verilen gaz yüzdeleri ile çalıştırılmıştır ve elde edilen veriler aşağıda tartışılmıştır.

Çalışma ilk olarak MBfR’ye çamur aşılması ile başlamış sonrasında hassas gaz debimetreler Periyot I’de yer alan hacimsel O₂:CH₄ oranı 0,25 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım gazın reaktör girişindeki toplam basıncı 0,25 bardır. Membran yüzeyinde metanı karbon ve enerji kaynağı (elektron verici), oksijeni elektron alıcısı olarak kullanabilen aerobik metanotrof bakterilerin zenginleştirilmesi sağlanmıştır ve biyofilm oluşumu gözlemlenmiştir. Yaklaşık 5 gün sonrasında membran yüzeyindeki biyofilm tabakası gözle görülebilir duruma gelmiştir. Periyot II, III ve IV’de artan oksijen miktarlarına maruz kalan biyofilm tabakasının metan yükseltgenme profili giriş ve çıkış

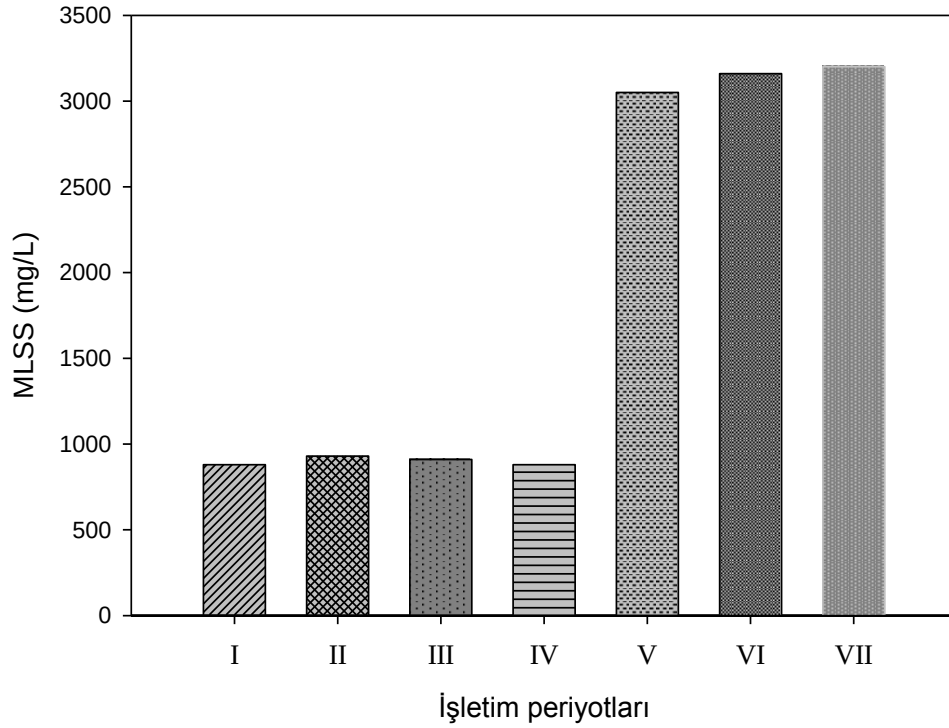
gaz değerleri (kütlesel bazda) gözlemlenerek değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm gazlar yüksek saflıktadır (%99,9999).

Aerobik metan oksidasyon prosesinde metan gazını karbon kaynağı olarak kullanan metanotrofların (metabolit olarak metanol olması durumunda) teorik senaryosu stokiyometrik olarak Denklem 4.1'deki gibidir.



Denkleme göre metan gazının karbondioksit'e yükseltgenmesi için $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 2 mol'dür (Denklem 4.2). Ara ürün olarak metanol hipotezlendiğinde ise 1 mol metanın metanole yükseltgenmesi için $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı ise 0,5 mol'dür (Denklem 4.1). Elektron verici kaynağındaki elektronların bir kısmı elektron alıcısına (moleküler oksijene) giderken bir kısmı biyokütle sentezi için kullanılacağından çalışmada bu orandan daha yüksek oranlar seçilmiştir. Kullanılan en yüksek $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 1'dir (Çizelge 4.1). Mevcut elektron alıcı ve verici kaynaklarının bir kısmı indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında kullanılırken bir kısmı hücre sentezi için kullanılacaktır.

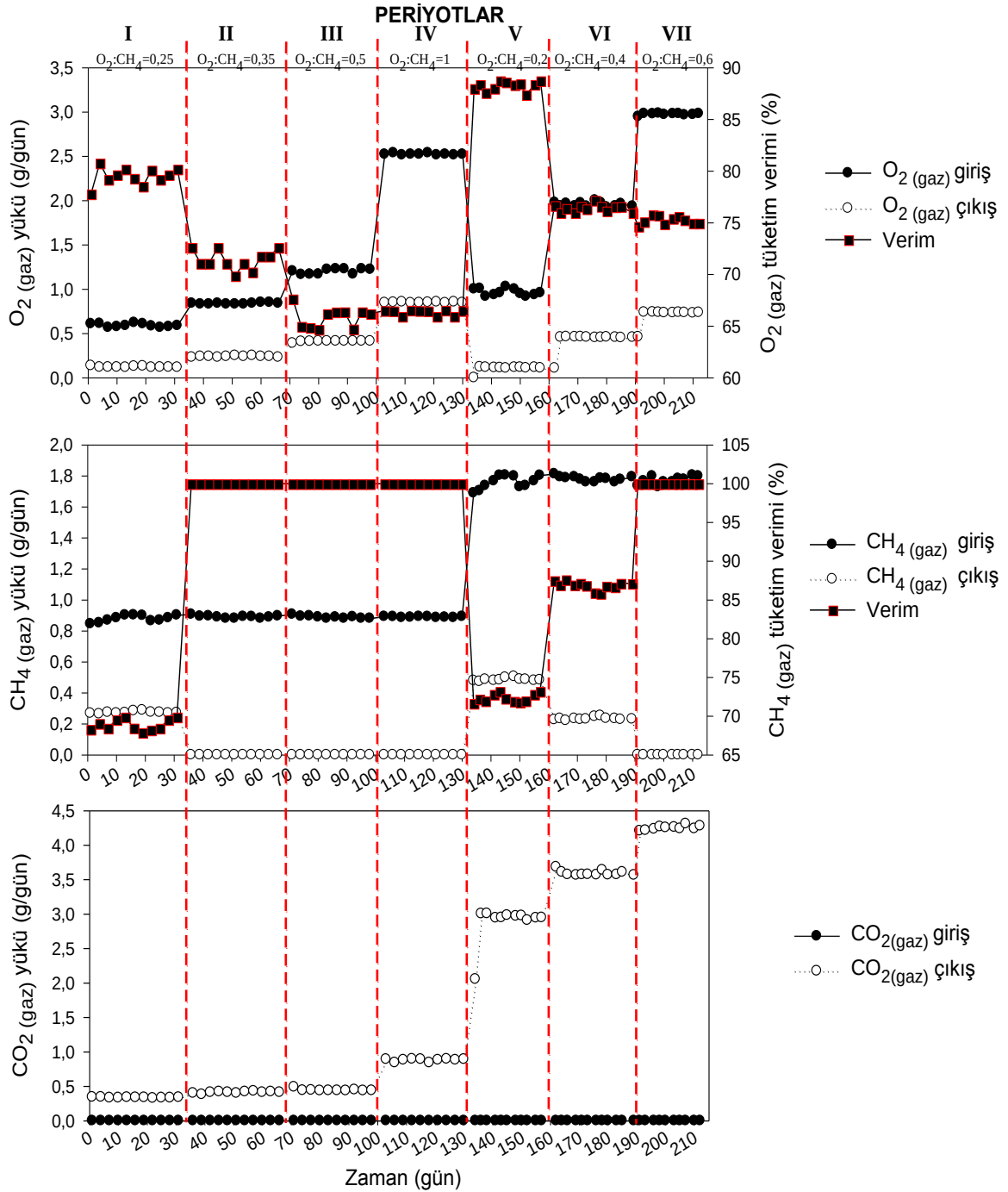
Şekil 4.3'de farklı $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranları ve farklı membran konfigürasyonunda (tek ve çift membran) değişen biyofilm konsantrasyonu verilmektedir. Her bir çalışma periyodu sonrasında membran yüzeyindeki biyofilm tabakası askıda hale getirilerek MLSS ölçümü yapılmıştır. Böylece her bir aşamada değişen MLSS konsantrasyonları gözlemlenmiştir. Şekil 4.4'de ise 212 gün boyunca farklı işletme koşullarından elde edilen giriş-çıkış gaz profili verilmiştir. Tüm işletme koşullarında GC cihazı ile ölçülen giriş gaz karışımındaki oksijen-metan oranları, debimetreler ile ayarlanan oksijen ve metan oranları ile uyumlu sonuç vermiştir ve bu şekilde doğrulanmıştır. Ayrıca artan oksijen miktarlarına maruz kalan biyofilm tabakasının metan yükseltgenme profili, oksijen ve karbondioksit giriş-çıkış gaz değerleri kütlesel bazda değerlendirilmiştir.



Şekil 4.3. $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının biyofilm konsantrasyonuna etkisi

Tüm işletme koşullarında giriş metan akışı ortalama $12,5 \text{ gCH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ olarak sabit tutulmuştur ve tek membran kullanıldığı işletme koşullarında ($0,07 \text{ m}^2$ membran yüzey alanı) giriş metan yükü ortalama $0,88 \text{ g CH}_4/\text{gün}$ ($3,51 \text{ gKOİ/gün}$) olarak sabit tutulmuştur.

I. periyotta $O_2:CH_4$ oranı 0,25 olup giriş oksijen yükü $0,62 \text{ gO}_2/\text{gün}$ ($-0,62 \text{ g KOİ/gün}$)'dür. Membran yüzey alanına düşen oksijen miktarı ise $8,8 \text{ gO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ 'dür. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %11, metan gazı ise %44 oranında tutulmuştur. Reaktör gaz çıkış portundan alınan numune metan, oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası %70 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak $0,35 \text{ gCO}_2/\text{gün}$ karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4). Ayrıca mevcut metan %70 oranında enerji (elektron alıcısı) ve sentez (biyokütle büyümesi) için kullanılmıştır. Tüketilen oksijen miktarı $0,5 \text{ gO}_2/\text{gündür}$. Birinci periyotta elde edilen veriler metan oksidasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Fakat çıkış gazında gözlemlenen metan, metanın tam olarak biyofilm tarafından oksitlenmediğinin bir göstergesidir. Bu aşamanın sonunda biyofilm konsantrasyonu ortalama 880 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının giriş-çıkış gaz profiline etkisi

II. periyotta $O_2:CH_4$ oranı 0,35 olup giriş oksijen yükü 0,86 $gO_2/gün$ (-0,86g KOİ/gün)'dür. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %15,4, metan gazı ise %44 oranında tutulmuştur. Bu periyotta reaktör gaz çıkış portundan alınan numunede metan gazı gözlemlenmemiştir (Şekil 4.4). Sadece oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan

oksidasyonu neticesi olarak 0,41 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Ayrıca mevcut oksijenin %71'i metan oksidasyonu için kullanılmıştır. Elektron alıcı miktarı artırılarak metan tüketim verimi artırılmıştır. Bu aşamanın sonunda biyofilm konsantrasyonu ortalama 930 mg/L olarak bulunmuştur. Artan oksijen miktarı biyofilm oluşumunu arttırmıştır ve MLSS konsantrasyonu bir önceki periyotla kıyaslandığında %5,5 oranında artış göstermiştir (50mg/L artış). Benzer olarak Modin ve ark. (2008a) oksijen basıncının 30kPa'dan 70kPa'ya çıkartıldığında AME-D prosesinde biyofilm kalınlığının arttığını gözlemlemiştir. Bu aşamada tüketilen oksijen miktarı ortalama 0,6g O₂/gün'dür. Elektron alıcı miktarının artması neticesinde daha fazla elektron vericisi (metan) kullanılmıştır. Bunun neticesi olarak tüketilen oksijen miktarı bir önceki periyotla kıyaslandığında 0,1g O₂/gün olarak artmıştır.

III. periyotta O₂:CH₄ oranı 0,5'e yükseltilmiştir. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %22, metan gaz yüzdesi ise %44 oranında tutulmuştur ve giriş oksijen yükü 1,24 gO₂/gün (-1,24 g KOİ/gün)'dür. Reaktör çıkış portundan alınan numunelerde bir önceki periyotta olduğu gibi sadece oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. Elde edilen bu veri MBfR'de biyofilm tabakasının %100 oranında metan giderimi sağladığını göstermiştir ve metan oksidasyonu neticesi olarak 0,56 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Ayrıca mevcut oksijenin %66'sı metanın karbondioksite oksidasyonu için kullanılmıştır. Bu aşamanın sonunda biyofilm konsantrasyonu ortalama 910 mg/L olarak bulunmuştur. Bir önceki periyot ile bu periyotun her ikisinde de mevcut metanın tamamı tüketildiği için MLSS konsantrasyonunda belirgin bir fark beklenmemektedir. Burada dikkat edilmesi gereken şey, artan oksijen miktarlarında substrat miktarlarının yetersiz kaldığı ve sınırlandığı durumlarda mikroorganizmaların endojen faza geçme olasılıkları ve biyokütle miktarlarındaki azalmadır. Bu aşamada gözlemlenen oksijen tüketimindeki 0,2 gO₂/gün'lük artış ise az da olsa mikrobiyal endojen fazını işaret etmektedir.

IV. periyotta O₂:CH₄ oranı 1 olup giriş oksijen yükü 2,48 gO₂/gün (-2,48 g KOİ/gün)'dür. Reaktör çıkış potundan alınan numunelerde sadece oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası II. ve III. periyotta olduğu gibi %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak yaklaşık 1,1 gCO₂/gün karbondioksit çıkışı gözlemlenmiştir. Ayrıca mevcut oksijenin %66'sı metanın karbondioksite oksidasyonu için kullanılmıştır. Bu aşamanın sonunda biyofilm konsantrasyonu %3 azalarak ortalama 885 mg/L olarak bulunmuştur. II. III. ve IV.

periyotlarda metanın tamamı tüketildiği için aslında benzer mikroorganizma miktarları beklenmektedir. Bir önceki periyotta gözlemlendiği gibi oksijen tüketimindeki 0,8 gO₂/gün'lük artış ise mikrobiyal endojen fazı işaret etmektedir. Ayrıca karbondioksit üretiminde %49 oranında artış ile oksijen tüketimindeki %50'lik artış birbiri ile uyumlu sonuç vermiştir.

V., VI. ve VII. periyotlarda membran yüzey alanının sistem performansına olan etkisini araştırmak üzere membran sayısı ve yüzey alanı 2 kat arttırılmıştır. Membran sayısı iki katına çıkarılmış MBfR'de optimum O₂:CH₄ oranları tekrar çalışılarak daha önce elde edilen bulgularla karşılaştırılmıştır. Membran sayısı ve yüzey alanının iki katına çıkartılmasıyla reaktöre giren metan akısını sabit tutmak için toplam gaz akış debisi 3 ml/dk'dan 6 ml/dk'a arttırılmıştır. Böylelikle artan gaz akış hızları, gaz debilerinin ayarlanmasında yaşanan zorluklara çözüm bulmakta ve gaz ölçüm hatalarını minimize etmekte iyi bir strateji olmuştur. Ayrıca artan yüzey alanı ile metan oksidasyonundan sorumlu mikroorganizma konsantrasyonunun artmasına da olanak sağlanmıştır. Çünkü konvansiyonel MBfR'de fiber membranlar biyofilm oluşumuna taşıyıcı görevi yaparlar ve eşzamanlı biyofilme gazın difüzyonunu sağlarlar (Nerenberg, 2005; Li ve ark., 2008; Wei ve ark., 2012).

V. periyotta O₂:CH₄ oranı 0,2 olup giriş oksijen yükü 0,99 gO₂/gün (-0,99g KOİ/gün)'dür. Membran yüzey alanına düşen oksijen miktarı ise 7,07 gO₂/m².gün'dür. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %8,8, metan gazı ise %44 oranında tutulmuştur. Reaktör gaz çıkış portundan alınan numunede metan, oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası %72 oranında metan giderimi sağlamıştır, yani mevcut metan %72 oranında enerji (elektron alıcısı) ve sentez (biyokütle büyümesi) için kullanılmıştır. Bu aşamada metan tüketimi 1,26 gCH₄/gün olup stokiyometrik olarak oluşması beklenen karbondioksit miktarı 3,46 gCO₂/gün'dür. Şekil 4.4'e bakıldığında metan oksidasyonu sonucu yaklaşık 2,97 gCO₂/gün karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Karbon oksidasyonu sonucu açığa çıkan elektronların bir bölümü hücre sentezi ve devamlılık enerjisi için kullanılmıştır. Bu nedenle gözlemlenen karbondioksit çıkış değerleri stokiyometrik değerden daha düşüktür. Tüketilen oksijen miktarı 0,89 grO₂/gündür. V. periyotta elde edilen veriler metan oksidasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Fakat çıkış gazında gözlemlenen metan, metanın tam olarak biyofilm tarafından oksitlenmediğinin bir göstergesidir. Bu aşamanın sonunda membran yüzey

alanın iki katına artmasıyla biyofilm konsantrasyonu da ortalama 3050 mg/L seviyelerine ulaşmıştır (Şekil 4.3).

VI. periyotta ise $O_2:CH_4$ oranı 0,4 olup giriş oksijen yükü 1,97 $gO_2/gün$ (-1,97g KOİ/gün)'dür. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %17,6 metan gazı ise %44 oranında tutulmuştur. Reaktör gaz çıkış portundan alınan numunede metan, oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası %87 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak 3,57 $gCO_2/gün$ 'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir (stokiyometrik değer 4,18 $gCO_2/gün$). Ayrıca mevcut oksijenin %76'i metan oksidasyonu için kullanılmıştır. Elektron alıcı miktarı artırılarak metan tüketim verimi artırılmıştır. Bu aşamada tüketilen oksijen miktarı ortalama 1,52 $gO_2/gün$ 'dür. Elektron alıcı miktarının artması neticesinde daha fazla elektron vericisi (metan) kullanılmıştır. Bunun neticesi olarak tüketilen oksijen miktarı bir önceki periyotla kıyaslandığında 0,63 $gO_2/gün$ olarak artmıştır. Bu aşamada da çıkış portunda metan gazı gözlemlenmiştir ve mevcut oksijenin metan oksidasyonu için yetersiz kaldığı görülmüştür ve artan metan oksidasyonu ile MLSS konsantrasyonu 3160 mg/L'ye artmıştır (Şekil 4.3)

Son periyotta $O_2:CH_4$ oranı 0,6'a yükseltilmiştir. Reaktör girişinde oksijen gazı yüzdesi %26,4, metan gaz yüzdesi ise %44 oranında tutulmuştur ve giriş oksijen yükü 2,97 $gO_2/gün$ (-2,97 g KOİ/gün)'dür. Reaktör çıkış portundan alınan numunelerde sadece oksijen ve karbondioksit gazları saptanmıştır. Elde edilen bu veri MBfR'de biyofilm tabakasının %100 oranında metan giderimi sağladığını göstermiştir ve metan oksidasyonu neticesi olarak 4,25 $gCO_2/gün$ 'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Bu aşamada metan tüketimi 1,75 $gCH_4/gün$ olup stokiyometrik olarak oluşması beklenen karbondioksit miktarı 4,81 $gCO_2/gün$ 'dür. Bu aşamada tüketilen oksijen miktarı maksimum seviyededir (2,2 $gO_2/gün$) ve bu aşamanın sonunda biyofilm konsantrasyonu ortalama 3200 mg/L seviyelerine ulaşmıştır (Şekil 4.3).

Tek membranlı MBfR'den elde edilen çalışma bulguları (Periyot I, II, III ve IV) ile çift membranlı MBfR sonuçları (V, VI, VII) karşılaştırıldığında membran sayısının ve yüzey alanının artması optimum $O_2:CH_4$ oranını 0,35'den 0,6'ya yükseltmiştir. Her iki işletme koşulunda da sera gazı olan metan gazının atmosfere salınımı gerçekleşmeden biyofilm tabakası tarafından %100 metan oksidasyonu gerçekleşmiştir.

Çalışma bulguları tek-çift membranlı MBfR sonuçları açısından değerlendirildiğinde elde edilen optimum $O_2:CH_4$ oranlarının farklı olduğu görülmektedir. Aslında Çizelge 4.1 incelendiğinde optimum oranların elde edildiği işletme periyotlarında (Periyot II ve Periyot VII) spesifik giriş oksijen yüklerinin ($-0,92 \text{ gKOI/gMLSS.gün}$) aynı olduğu belirtilmektedir. Membran yüzey alanının artması ile mikroorganizma konsantrasyonunda da artışlar gözlemlenmiştir. Fakat gerçekleşen artışlar diğer artışlarda (örneğin giriş gaz debisi: 3ml/dk 'dan 6ml/dk 'ya) olduğu gibi 2 katlı artışlar şeklinde olmadığından çalışmalarda mikroorganizma başına düşen yükler hesaplanmıştır. Her iki optimum oranda da günde birim mikroorganizma başına düşen oksijen miktarının aynı olduğu gözlenmektedir.

4.2.2. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının organik metabolit oluşumuna etkisi

Metanın MBfR biyofilmi tarafından oksidasyonunda oluşacak ara ürünlerin türü elektron alıcı miktarına hem de biyofilmdeki bakteri popülasyon dinamiğine bağlıdır. Metan okside olduğunda eğer oksijen limitli değilse karbondioksit kadar yükseltgenecektir. Ortamda metanı ara ürünlere dönüştürecek kadar oksijen varlığında ise metan oksidasyonu sonucu çözünmüş organik metabolitler oluşacaktır. Oluşan bu metabolitler ise denitrifikasyon prosesinde elektron verici kaynağını oluşturacaktır. Bu maddelerin birçok araştırmacı tarafından metanol olduğu varsayılmaktadır ve bu varsayım metanol tüketen denitrifierler ile metanotrofların gerçekte aynı yerde yaşadığının bir göstergesidir (Modin ve ark., 2007). Fakat bazı araştırmacılar da bu organik bileşiklerin; sitrat (Rhee ve Fuhs, 1978), asetat (Costa ve ark., 2000; Eisentraeger ve ark., 2001) veya proteinler de (Eisentraeger ve ark., 2001) olabileceğini önermişlerdir. Bu organik bileşiklere ek olarak metanotrofların metan gazını oksitleyerek metan gazını nükleik asitlere (Linton ve Buckee, 1977) ve bazı çevre şartlarında çözünen metabolitler ve lysis ürünleri olarak kabul edilen karbonhidratlara da (Nesterov ve ark., 1988) dönüştürebildikleri bildirilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada metanotroflar tarafından üretilen ve denitrifierler tarafından kullanılacak olan organik metabolitlerin saf olmadığı ve birkaç karbonlu bileşiğin kompozisyonundan meydana geldiği belirtilmiştir. Bu karışım kompozisyonu dominant tür ve kültür ortamına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Modin ve ark., 2007).

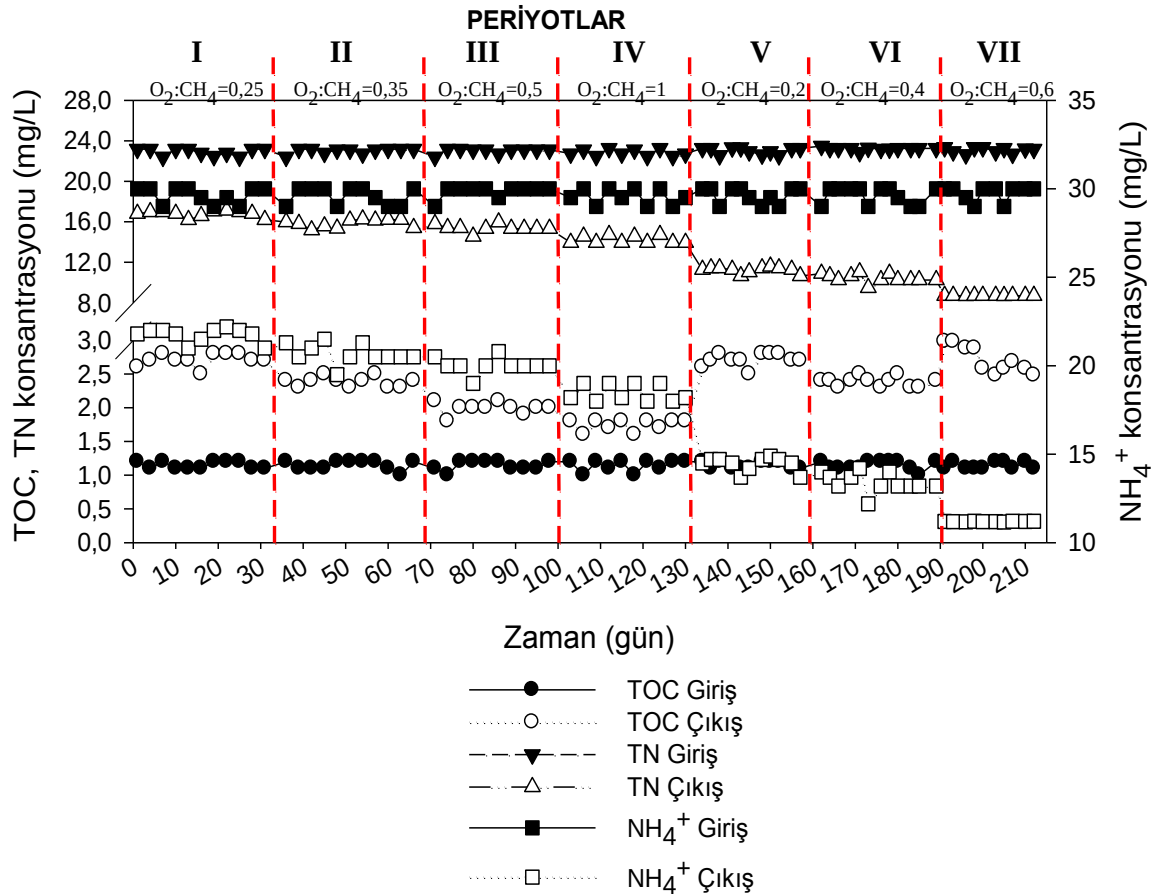
Tez çalışması kapsamında sıvı fazda alınan numunelerde HPLC cihazında organik asit taraması yapılmış, aynı zamanda metanol tayini için çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Fakat organik metabolite rastlanmamıştır. Sıvı fazda alınan numunelerde TOC değerlerinin $<3\text{mg/L}$ olması bu durumu doğrulamaktadır (Şekil 4.5). Bunun sebebi olarak metan oksidasyon basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması verilebilir. Oksijen sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle ($+ 810\text{ mV}$) elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısıdır ve metanın yükseltgenme potansiyeli arasındaki büyük fark (yaklaşık -244mV) reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır.

Literatür araştırmaları yapıldığında benzer bulgular elde edilmiştir. Yapılan araştırmalarda denitrifikasyon prosesinde metan gazının elektron verici kaynağı olarak kullanılabilirliği kesikli ve sabit yataklı reaktörlerde araştırılmıştır (Thalasso ve ark., 1997; Houbron, 1999). Farklı analitik yöntemler kullanılarak metanolün tespitine yönelik araştırmalar yapılmış fakat herhangi bir sonuç alınamamıştır. Bir diğer çalışmada aerobik ve anoksik şartlar altında metanı karbon kaynağı olarak kullanarak denitrifikasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir (Thalasso ve ark. 1997). Organik metabolit tayini için GC-MS, HPLC-MS ve NMR kullanılmış fakat herhangi bir pike rastlanmamıştır. Costa ve ark. (2000) sınırlı oksijen varlığında elektron verici olarak metan gazı kullanarak denitrifikasyon prosesini gerçekleştirmiştir ve çalışmasında metanol tespitinde bulunamamıştır. Ara ürün tespitinde yaşanan zorluklar metan oksidasyon basamaklarının çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle yaşanmaktadır. Yapılan iki çalışmada metanolün oksidasyon kinetiğinin metan oksidasyon kinetiğine göre daha hızlı gerçekleştiği vurgulanmıştır (Harrison 1973; Wilkinson ve Harrison 1973).

Şekil 4.5’de farklı hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranlarında değişen toplam organik karbon, toplam azot ve amonyum konsantrasyonu verilmektedir. Tüm işletme periyotlarında elde edilen profiller benzerlik göstermektedir. MBfR’de azot kaynağı olarak sadece amonyum azotu verilmiştir. Sistemdeki toplam azot değerlerinin amonyum azot değerlerine çok yakın olduğu gözlemlenmektedir. Buradan nitrit ve nitrat oluşumunun olmadığı ve sistemde nitrifikasyon prosesinin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca mikroorganizmalar amonyumu azot kaynağı olarak kullanarak tek membranlı MBfR sisteminde (Periyot I-IV) ortalama %33 oranında amonyum tüketimi gerçekleştirilmiştir ve maksimum %37 seviyelerine ulaşmıştır. Membran sayısının ve yüzey alanının iki katına

çıkmasıyla sistemde tutunan biyofilm konsantrasyonu artmıştır ve mikroorganizmalar amonyumu azot kaynağı olarak kullanarak V. periyotta %50 oranında amonyum tüketimi gerçekleştirmişlerdir. Artan oksijen miktarları ile tüketilen metan miktarının artması (Şekil 4.4) ve biyokütle sentezi için kullanılacak elektron verici miktarının artmasından dolayı oluşan mikroorganizma konsantrasyonu artmıştır ve VI. periyotta %54, VII. periyotta %61 amonyum tüketimi gözlemlenmiştir.

Numunelerde toplam çözünmüş karbon miktarları oldukça düşük değerlerdedir (<3mg/L). Elde edilen düşük TOC değerleri, organik metabolit gözlemlenememesini de doğrulamaktadır. Benzer şekilde Modin ve ark. (2010a) yaptığı AME-D membran biyofilm reaktör araştırmasında TOC değerini 5 mg/L'nin altında bulmuştur.



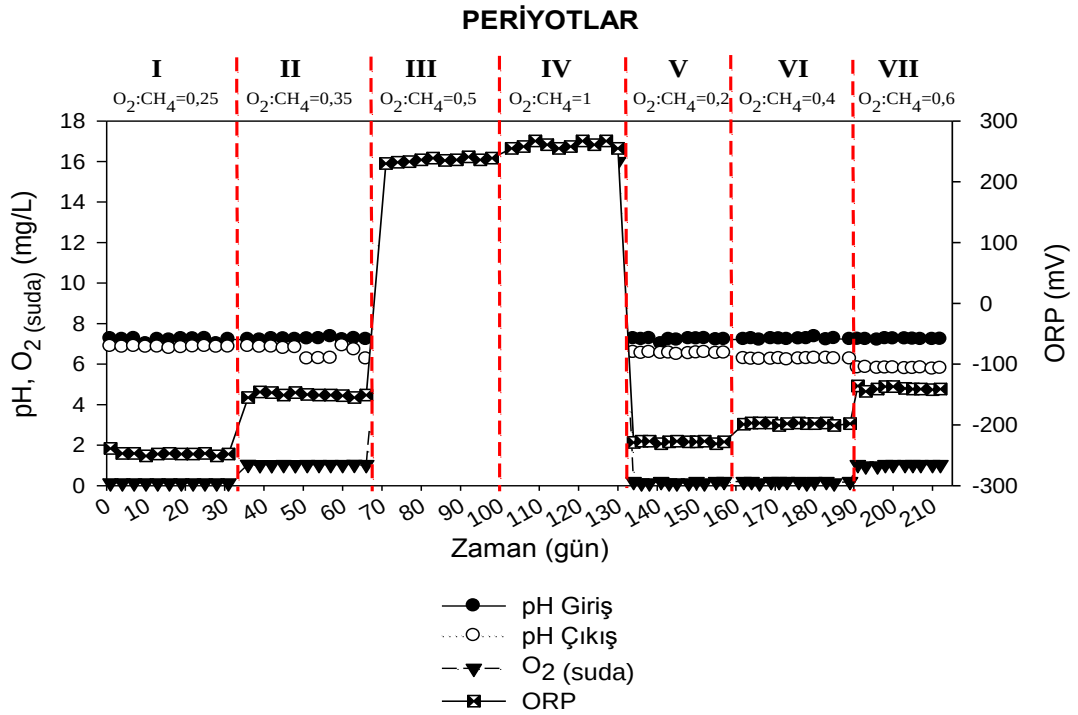
Şekil 4.5. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının TOC, TN ve NH_4^+ profiline

4.2.3. Farklı O₂:CH₄ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO₂ profiline etkisi

ORP ve çözünmüş oksijen profili farklı işletme koşullarında oluşan biyokimyasal çevre ile ilgili çok önemli bilgiler vermektedir. Tez çalışmasının bundan sonraki iş paketlerinde (iş paketi 2 ve 3) aerobik metan oksidasyon prosesi ile eş zamanlı denitrifikasyon prosesi aynı reaktör içerisinde gerçekleşecektir. Denitrifikasyon prosesi için elverişli koşulları oluşturan O₂:CH₄ oranlarının tespit edilmesi açısından bu bölümde elde edilen veriler anahtar rol oynamaktadır. Denitrifikasyon prosesi için çözünmüş oksijen değerinin 1mg/L'nin altında ORP seviyesinin ise -200 ile 100mV arasında olması gerektiği bilinmektedir (Lee ve ark., 2001; Dabkowski, 2008; Modin ve ark., 2010b). Hatta denitrifikasyonun 0,5 mg/L'nin üzerindeki oksijen seviyelerinde inhibe olduğu belirtilmiştir. Lee ve ark. (2001) yaptığı membran biyofilm reaktörde nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini araştırmıştır ve çözünmüş oksijen seviyesinin 2 mg/L'den 1mg/L'ye düşürülmesiyle nitrat giderim veriminde yaklaşık 2 kat artış gözlemlemiştir. Werner ve Kayser (1991), uygulanan gazdaki artan oksijen kısmi basıncının yüksek denitrifikasyon hızına yol açtığını vurgulamıştır, fakat çözünmüş oksijen konsantrasyonunun daima 1 mg/L'nin altında kalması gerektiğini de not etmiştir. AME-D proseslerindeki O₂ gerekliliği Thalasso ve ark. (1997) tarafından da vurgulanmıştır. Thalasso ve ark. (1997), toplam gaz hacminin %0 ile %20'si arasındaki oranlarda oksijen içeren gaz uygulamaları ile kesikli çalışmalar yapmıştır. Oksijen kısmi basıncının 26-92 mbar aralığında olduğu işletme koşullarında yüksek nitrat giderim verimleri elde edilirken, 162 mbar oksijen basıncında denitrifikasyon verimi olumsuz etkilenmiştir (%62). Modin ve ark. (2010a), kesikli ve sürekli sistemlerde çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile sisteme giren havanın besleme hızının AME-D verimi üzerine etkisini incelemiştir. Havada %18-%33 oranında metan bulunduğu ve akış hızının 15-35 mLhava/Lçözelti.dk olduğu işletme koşullarında çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,01 mg/L'den daha düşük ve nitrat giderim veriminin 56,7 mgNO₃⁻-N/guçucu askıda katı madde (UAKM).gün olduğunu gözlemlemiştir. Metan gazı konsantrasyonunun %10'a düşürüldüğü ve akış hızının 70mLhava/Lçözelti.dk'ya çözünmüş oksijen konsantrasyonunun da 0,8-1 mg/L'ye çıkartıldığı işletim koşulunda ise nitrat giderim verimi hızlı bir düşüş göstererek 10 mgNO₃⁻-N./gUAKM.gün olarak elde edilmiştir. Fakat, Sun ve ark. (2013) MBfR'lerde biyofilm çamurunun daha yüksek çözünmüş oksijen seviyelerine dirençli olduğunu ve

denitrifikasyonun 3mg/L çözülmüş oksijen seviyesinde dahi gerçekleştiğini gözlemlemiştir.

Şekil 4.6’da farklı $O_2:CH_4$ oranlarında ve tek-çift membranlı MBfR dizaynında reaktörde değişen pH, çözülmüş oksijen ve ORP profili verilmektedir. MBfR’da gerçekleşen reaksiyonların gözlemlenmesi açısından ORP değerlerinin kontrolü de önemli olmaktadır. ORP biyokimyasal süreçlerde elektron alma (indirgenme) eğilimini göstermektedir. Tüm kimyasal süreçlerde yer alan bileşenlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklıdır. ORP değerlerinin artı değerlere çıkması oksitlenme eğiliminin çok yüksek olduğunu yani elektron alıcısının çok güçlü olduğunu göstermektedir. Çok genel olarak ifade edilirse pozitif ORP değerleri aerobik, negatif değerler ise daha çok anoksik ve anaerobik çevre koşullarını simgelemektedir. Çalışmada kullanılan reaktörde, elektron verici kaynağı metandır ve elektron verme eğiliminin yüksek olduğunu gösteren bu süreçte, metan oksitlenerek elektronlarını vermektedir. Açığa çıkan elektronlar ortamda bulunan oksijenin indirgenmesinde kullanılmaktadır. Oksijen sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle ($O_2/H_2O: +820mV$) elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısıdır ve metanın yükseltgenme potansiyeli arasındaki büyük fark ($CO_2/CH_4: -244mV$) neticesinde reaksiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir.

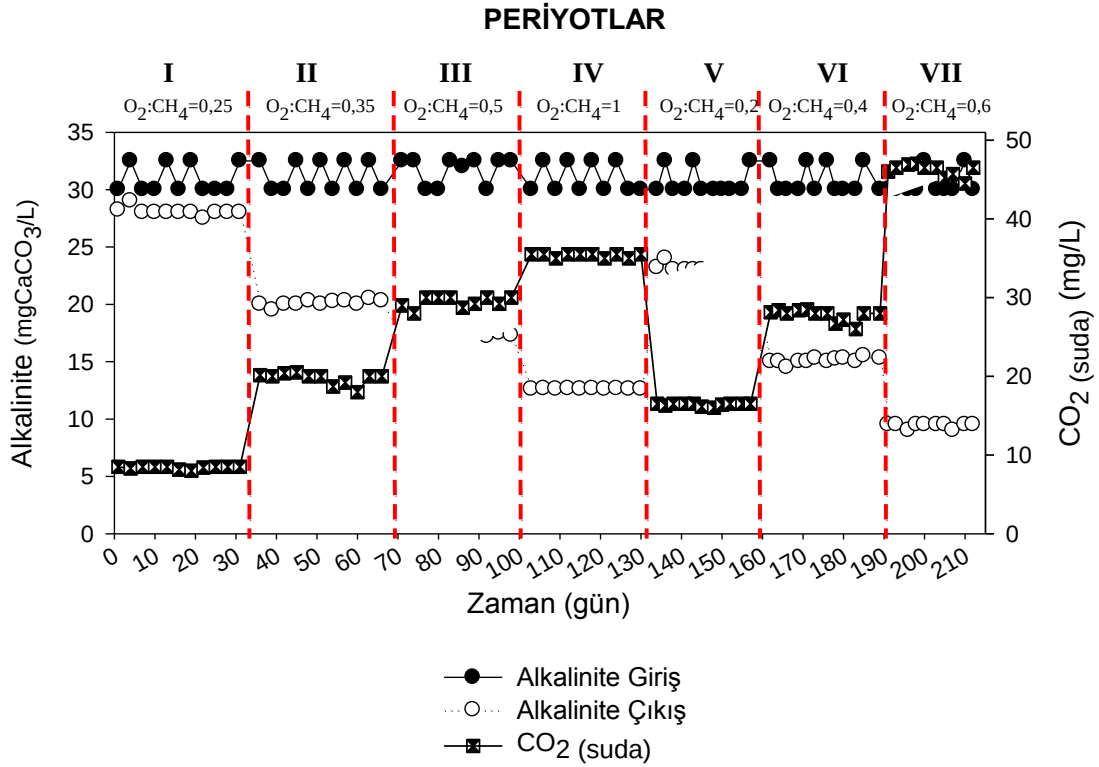


Şekil 4.6. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının pH, çözülmüş oksijen ve ORP profiline etkisi

Biyofilm tabakası tek veya çift membranlı MBfR dizaynında artan oksijen miktarlarına maruz kalmıştır ve membran iç yüzeyine uygulanan oksijen miktarındaki artışla eş zamanlı olarak ORP verilerinde de artış gözlemlenmiştir. Tek membranlı MBfR'ün I. ve II. periyotlarında -220 ve -150mV ORP değerleri elde edilirken sistemde kullanılmadan kalan oksijen miktarları ile orantılı olarak III. ve IV. periyotlarda daha yüksek ORP verileri elde edilmiştir (+230mV/+240mV). Bu durumda I. ve II işletme koşulları limitli oksijen varlığını yansıtmaktadır. Bu durum çözünmüş oksijen verileri değerlendirilerek de yorumlanabilir. ORP verileri ile uyumlu olarak I. ve II. periyotlarda çözünmüş oksijen değerleri 1mg/L'nin altında gözlemlenirken III. ve IV. periyotlarda ise oldukça yüksek çözünmüş oksijen değerleri (>11mg/L) gözlemlenmiştir.

Çift membranlı sistemde ise V. ve VI. periyotlarda AME prosesi için mevcut oksijen miktarlarının yetersiz kaldığı ve sınırlandığı durumlarda -227mV ve -198mV ORP değerleri elde edilirken sistemde çok az da olsa kullanılmadan kalan oksijen miktarı ile orantılı olarak VII. periyotta daha yüksek ORP verileri elde edilmiştir (-140 mV). Fakat her üç işletme koşulunda denitrifikasyon prosesinin gerçekleşebilmesi için uygun anoksik ortam koşullarını temsil etmektedirler. Bu durum çözünmüş oksijen verileri değerlendirilerek de yorumlanabilir. ORP verileri ile uyumlu olarak her üç periyotta da çözünmüş oksijen değerleri 1mg/L'nin altında gözlemlenmiştir. Tek membranlı MBfR'de 0,35 optimum O₂:CH₄ oranında ORP seviyesi -150 mV iken çift membranlı MBfR'de 0,6 optimum O₂:CH₄ oranında -140 mV ORP değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.6). Farklı reaktör konfigürasyonlarında optimum O₂:CH₄ oranlarında elde edilen ORP verileri oldukça yakın bulunmuştur.

Atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak giriş atıksuyu pH'ı yaklaşık olarak 7,2'dir. pH düşüşünün en büyük kaynağı metan oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksittir. Karbondioksit gazı suda çözündüğünde zayıf bir asit olan karbonik asit oluşmakta (H₂CO₃) ve pH'yı düşürmektedir. Tek membranlı sistemde (Periyot I-IV) karbondioksit oluşumu III. ve IV. periyotta daha yüksek olduğu için (Bknz. Şekil 4.4) pH'da daha belirgin düşüşler gözlemlenmiştir (pH 6,2-5,8) (Şekil 4.6). Ayrıca artan oksijen miktarları ile karbondioksit oluşumunun ve dolayısıyla suda çözünmüş karbondioksit konsantrasyonlarının artması ile çift membranlı sisteminde son periyotunda daha belirgin pH düşüşleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.6). MBfR çıkış pH değerleri V. periyotta 6,55, VI. periyotta 6,24, VII periyotta ise 5,80 seviyelerine ulaşmıştır.



Şekil 4.7. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının alkalinite ve çözünmüş karbondioksit profiline etkisi

Reaktör içerisinde çözünmüş karbondioksit ve alkalinite ölçümleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). pH ile alkalinite profili benzerlik göstermektedir ve birbiriyle uyumludur. Metan oksidasyonu alkalinite tüketen bir reaksiyondur. Suda çözünmüş karbondioksit konsantrasyonlarının artan oksijen miktarları ile arttığı ve bu artışların da Şekil 4.6'da gösterildiği şekilde pH'ta azalmalara neden olduğu gözlemlenmiştir.

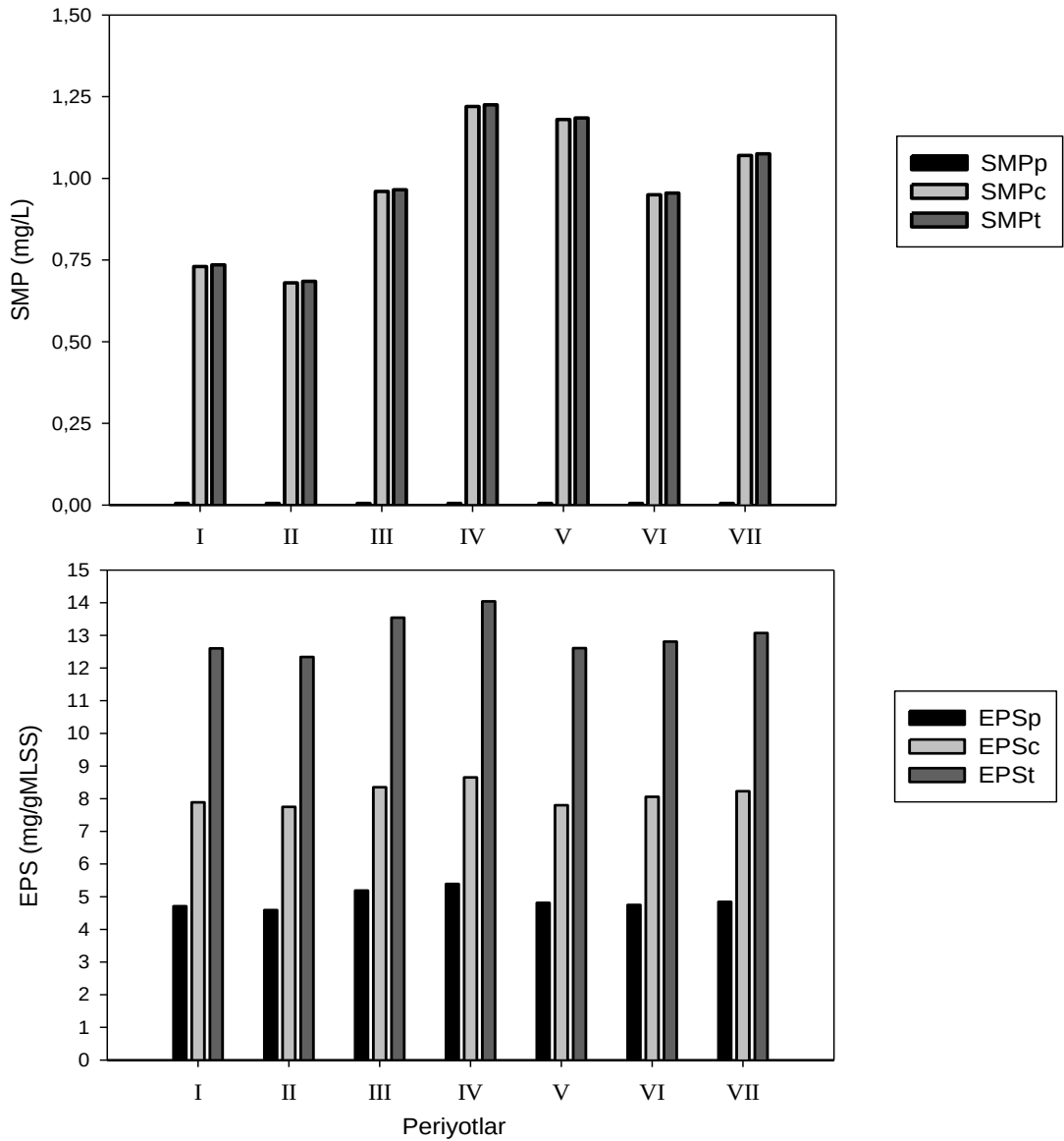
4.2.4. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Membrana dayalı proseslerde biyolojik kirleticiler biyokütle, hücre dışı polimerik ürünler, çözünmüş mikrobiyal ürünler gibi biyopolimerleri kapsamaktadır (Kang ve ark., 2002; Liao ve ark., 2006; Huang ve ark., 2010). Bu polimerlerin partikül boyutları küçük olduğundan membran yüzeylerine kolayca tutunabilmektedir (Meng ve ark., 2009). Bu tutunma zamanla membranın tıkanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bu bileşenlerin varlığı bu tez çalışmasında da tespit edilmiştir. Literatürdeki birçok çalışma bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı polimerik madde (EPS) ve çözünmüş mikrobiyal ürünün

(SMP) membran tıkanmasında önemli bileşenler olduğunu rapor etmişlerdir (Ramesh ve ark., 2007; Wu ve ark., 2007; Meng ve ark., 2009; Drews, 2010; Ni ve ark., 2011; Wang ve ark., 2013).

Tek ve çift membranlı MBfR'de SMP ve EPS profili Şekil 4.8'de verilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerde SMP, bakteriyel hücrelerin ortama salgıladıkları çözünmüş ürünler oldukları için bakteri konsantrasyonundan bağımsız olarak mg/L birimi ile verilmiştir ve alınan numunelerin süpernatantında direk olarak belirlenmiştir. EPS konsantrasyonu da mg/L olarak ölçülmüş, fakat bakteri hücresine bağlı olarak bulunduğu için, bakteri kütlelerine oranlanarak mgprotein veya mgkarbonhidrat/gMLSS olarak verilmiştir.

SMP'nin önemli bir kısmı karbonhidrat (SMPc) olup protein kısmı (SMPp) sistemde belirlenememiştir ($<0,05\text{mg/L}$). Karbonhidratların hidrofilik, proteinlerin hidrofobik yapısından dolayı SMPc fraksiyonu SMPp'ye göre daha yüksek oranda membran tıkanmasına sebep olur (Drews ve ark., 2006). SMP üretimi birçok işletim koşuluna bağlı olarak değişmekle birlikte artan toksisite ile SMP üretimi artabilmektedir. Ayrıca reaktörde SMP değerlerinin artması membran yüzeylerinde ya bakterilerin aşırı büyümesi ya da parçalanması anlamına gelmektedir. Tek membranlı MBfR'de artan oksijen miktarı ile SMP konsantrasyonunun reaktör işletimi süresince kademeli olarak arttığı belirlenmiş olup bunun nedeninin sınırlı metan varlığında artan oksijen konsantrasyonu ile mikroorganizmaların endojen faz geçmesi ve MLSS konsantrasyonunun azalması olduğu düşünülmüştür (Liu, 2003; Rosenberger ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2006). Tek membranlı MBfR çalışmasında değişen oksijen miktarları ile elde edilen SMPc değerleri I. II. III. ve IV. periyotta sırasıyla 0,73 mg/L, 0,68 mg/L, 0,96 mg/L ve 1,22 mg/L olarak bulunmuştur. Çift membranlı MBfR'de ise membran yüzey alanının artmasıyla artan mikroorganizma konsantrasyonundan dolayı tek membranlı MBfR sisteminden daha yüksek SMPc değerleri elde edilmiştir. V. ve VI periyotlarda mevcut oksijen miktarı metan oksidasyonu için yetersiz kalmakta ve mikroorganizmalar için stres koşulları oluşmaktadır. VII. periyotta ise artan oksijen konsantrasyonu ile mevcut metanın tamamı okside olmakta ve MLSS konsantrasyonu artış göstermektedir. Bu çalışmada SMP üretiminin mikroorganizma konsantrasyonu ve stres koşullarına bağlı olduğu vurgulanmış olup, V., VI. ve VII. periyotlarda gözlemlenen SMP üretimi 1,18 mg/L, 0,95 mg/L, 1,07 mg/L'dir.



Şekil 4.8. Farklı $O_2:CH_4$ oranlarının ve tek-çift membranlı MBfR dizaynının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Biyofilmdeki EPS miktarı ve karakteristikleri substrat kompozisyonu, yükleme hızı, havalandırma ve en önemlisi de SRT gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Hernandez ve ark., 2005; Le Clech ve ark., 2006). Ayrıca EPS konsantrasyonunun biyokütle içerisinde artmasının nedeni %100 metan oksidasyonunun gerçekleşmesiyle artan oksijen miktarında sistemde oksijen birikiminin artması ve mikroorganizmaların stres koşullarında kalması, içsel solunumun başlaması ve yeni mikroorganizma üremesinin azalmasıdır. SMP profiline benzer şekilde MBfR'deki EPS konsantrasyonları reaktörde artan oksijenle artmakta, fakat membran sayısının artmasıyla etkilenmemektedir.

Çalışmada değişen işletim koşullarında elde edilen EPSt (toplam EPS) değerleri I. II. III. IV. V. VI. ve VII. periyotlarda sırasıyla 12,6 mg/gMLSS; 12,34 mg/gMLSS; 13,54 mg/gMLSS; 14,04 mg/gMLSS; 12,61 mg/gMLSS; 12,81 mg/gMLSS ve 13,07 mg/gMLSS olarak bulunmuştur. Reaktör çıkış TOC değerlerinin 3mg/L'den daha düşük olmasından dolayı gözlemlenen SMP ve EPS değerleri literatürde yer alan membrana dayalı sistemlerde edilen değerlerden daha düşüktür.

Wang ve ark. (2009) pilot ölçekli batık membran biyoreaktör sisteminde gerçek kentsel atıksu arıtılabilirliğinde EPS özelliğini araştırmıştır ve gözlemlenen EPS konsantrasyonunun 100-150 mg/gMLSS seviyelerinde olduğunu belirtmişlerdir. Rosenberger ve ark.(2002) ile Kornboonraksa ve Lee (2009) yüksek dayanımlı atıksuların arıtımında membran biyoreaktör sistemi kullanarak bağlı EPS konsantrasyonunun oldukça yüksek seviyeler ulaştığını (100-200 mg/gVSS) vurgulamışlardır. Lousada-Ferreira ve ark. (2010) da gerçek ölçekli membran bazlı biyoreaktörde SMP konsantrasyonunu protein ve polisakkarit miktarının toplamı olarak ifade etmektedirler ve sistemde 11-60 mg/L SMP konsantrasyonu gözlemlenmiştir.

Tek membranlı ve çift membranlı MBfR çalışma bulguları genel olarak değerlendirildiğinde çalışmanın sonraki periyotlarında 0,6 O₂:CH₄ oranını içeren çift membranlı MBfR kullanılmasına karar verilmiştir. Elde edilecek avantajlar aşağıda sıralanmıştır.

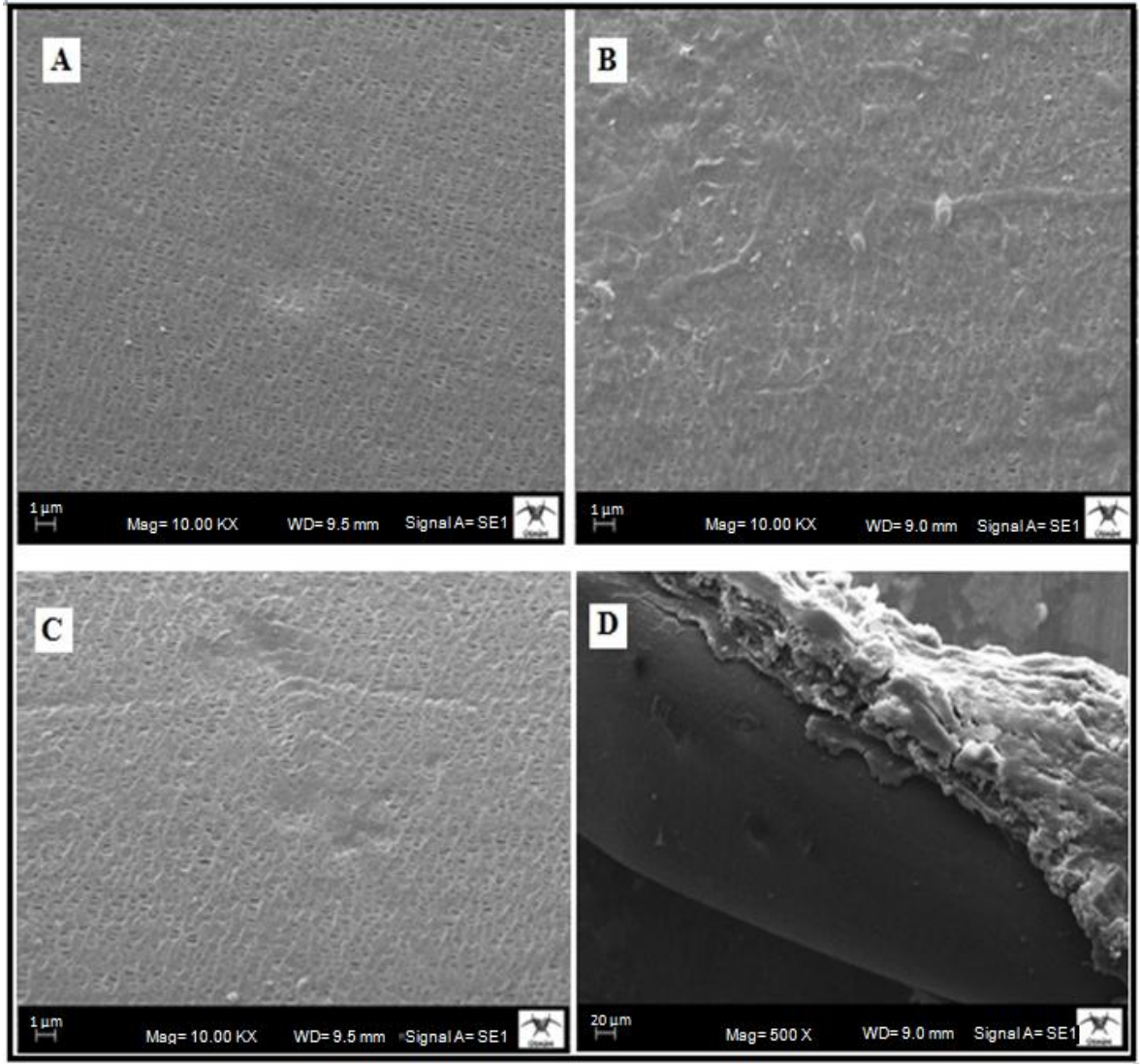
- Yeterli biofilm oluşumu sağlanmış olacaktır.
- Çıkış portunda oluşan gaz miktarı artacaktır böylece ölçüm hassasiyeti artmış olacaktır.
- Gaz debilerinin ayarlanmasında kolaylık sağlayacaktır.

4.2.5. SEM Görüntüleri

Membran lifi üzerindeki çamur kek tabakasının ve biyolojik kirlenmenin karakteristiği taramalı elektron mikroskobu tarafından araştırılmıştır. Hollow fiber membranın yüzey morfolojisi Şekil 4.9'da SEM görüntüleri olarak sunulmaktadır.

Farklı işletim koşulları biyofilm kalınlığı ve yapısında önemli farklılıklara yol açmaktadır ve böylece membran tıkanıklığında değişkenlik göstermektedir (Yu ve ark., 2014).

İlk iş paketinde optimum işletim koşulu olarak belirlenen $O_2:CH_4$ oranının 0,6, membran yüzeyinin ise $0,14 \text{ m}^2$ olduğu VII. periyotta 60 günlük işletimden sonra membran gözenekliliğindeki değişim Şekil 4.9’da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. 60 günlük işletmeden sonra hollow fiber membranın yüzey morfolojisi. Kullanılmamış membranın (A), kimyasal yıkamadan önceki (B) ve sonraki membranın (C), membran lifi üzerinde oluşan biyofilm tabakasının (D) SEM görüntüleri

Her çalışma periyotunun sonunda membranlar HCl, NaOH ve NaClO içeren kimyasal prosedüre göre yıkanmıştır (Bknz. 3.1. Materyal ve Metot). 60 günlük işletimden

sonra kirlemiş membranın (Şekil 4.9B) kimyasal yıkamadan sonraki porozitesi kullanılmamış membranın porozitesine neredeyse eşittir (Şekil 4.9A ve 4.9C). Bu SEM görüntüleri kimyasal yıkamanın tatmin edici düzeyde olduğu ve HCl, NaOH ve NaClO kimyasallarının kullanılan kombinasyonu geri dönüşümsüz tıkanma dayanımının gideriminde iyi bir strateji olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.9'da da gözlemlendiği gibi düz ve plaka halinde kümeleşmiş biyofilm tabakası fiberler arasına sıkışmış yada fiber ver üzerine tutunmuştur. Membran yüzeyinde gözlemlenen biyofilm kalınlığı Sun ve ark. (2013) tarafından gözlemlenen biyofilm kalınlığına benzer şekilde 0,4 mm'dir.

4.3. Farklı Hidrolik Bekleme Sürelerinde (HRT) AME-D Prosesinin Optimizasyonu

Tez çalışmasında öngörülen İş paketi 2.1 “Farklı HRT değerlerinde AME-D prosesinin optimizasyonu” çalışmalarını kapsamaktadır. Sürekli akışlı MBfR, İş paketi 2.1 çalışması kapsamında da kullanılmış ve çalışma toplam 107 gün sürüp dört farklı periyottan oluşmaktadır. Her bir periyot arasında mikroorganizmaların membrana tutunabilmesi ve adaptasyon sağlayabilmesi için yaklaşık 5 gün beklenmiştir. Bu kapsamda gerçekleşen iş paketine ait işletme koşulları Çizelge 4.2’de detaylı olarak verilmiştir.

Membran iç yüzeyine gazlar deneysel planda yer alan sabit 0,6 O₂:CH₄ gaz karışım oranı sağlanarak verilmiştir. Membran biyofilm reaktör sentetik atıksu ile sürekli olarak beslenmiştir. MBfR’de denitrifikasyon verimini incelemek amacıyla sentetik atıksuya ilk iş paketinden farklı olarak amonyum klorür (NH₄Cl) yerine 50 mg NO₃⁻/L eşdeğerinde sodyum nitrat (NaNO₃) ilave edilmiştir. Mevcut nitrat hem elektron alıcısı hemde mikroorganizmalar için azot kaynağı olarak kullanmıştır.

Çizelge 4.2. Farklı hidrolik bekleme sürelerinde reaktör işletme koşulları

Parametreler	Periyotlar			
	I	II	III	IV
İşletme süresi (gün)	0-24	29-52	56-81	86-107
Toplam gaz giriş debisi (ml/dk)	6	6	6	6
Membran yüzey alanı (m ²)	0,14	0,14	0,14	0,14
Hacimsel O ₂ :CH ₄ oranı	0,6	0,6	0,6	0,6
Giriş O ₂ yükü (g KOİ/gün)	-2,97±0,04	-2,97±0,04	-2,97±0,04	-2,97±0,04
Giriş CH ₄ yükü (g KOİ/gün)	7,02±0,04	7,02±0,04	7,02±0,04	7,02±0,04
Giriş O ₂ yükü (g O ₂ /gün)	2,97±0,04	2,97±0,04	2,97±0,04	2,97±0,04
Giriş CH ₄ yükü (g CH ₄ /gün)	1,76±0,04	1,76±0,04	1,76±0,04	1,76±0,04
Giriş NO ₃ ⁻ konsantrasyonu (mg/L)	50±2	50±2	50±2	50±2
CH ₄ -C/NO ₃ ⁻ -N oranı	15±0,5	15±0,5	15±0,5	15±0,5
Giriş NO ₃ ⁻ yükü (mg/gün)	40	50	66,6	100
HRT (gün)	2,5	2	1,5	1

Sürekli akışlı MBfR’de deneysel plan çerçevesinde öngörülen HRT değerleri 2,5-2-1,5 ve 1 gün olarak sentetik atıksuyun değişen akış hızlarında peristaltik pompa (Masterflex, Cole-Parmerconsole drive, ABD) ile verilmesiyle sağlanmıştır. Azalan HRT değerlerinde hetetrofik denitrifikasyon performansı olumsuz etkilendiği (<%42) için tez çalışmasının bu aşamasında en düşük HRT değeri 1 gün olarak belirlenmiştir.

4.3.1. Farklı HRT değerlerinin AME-D verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi

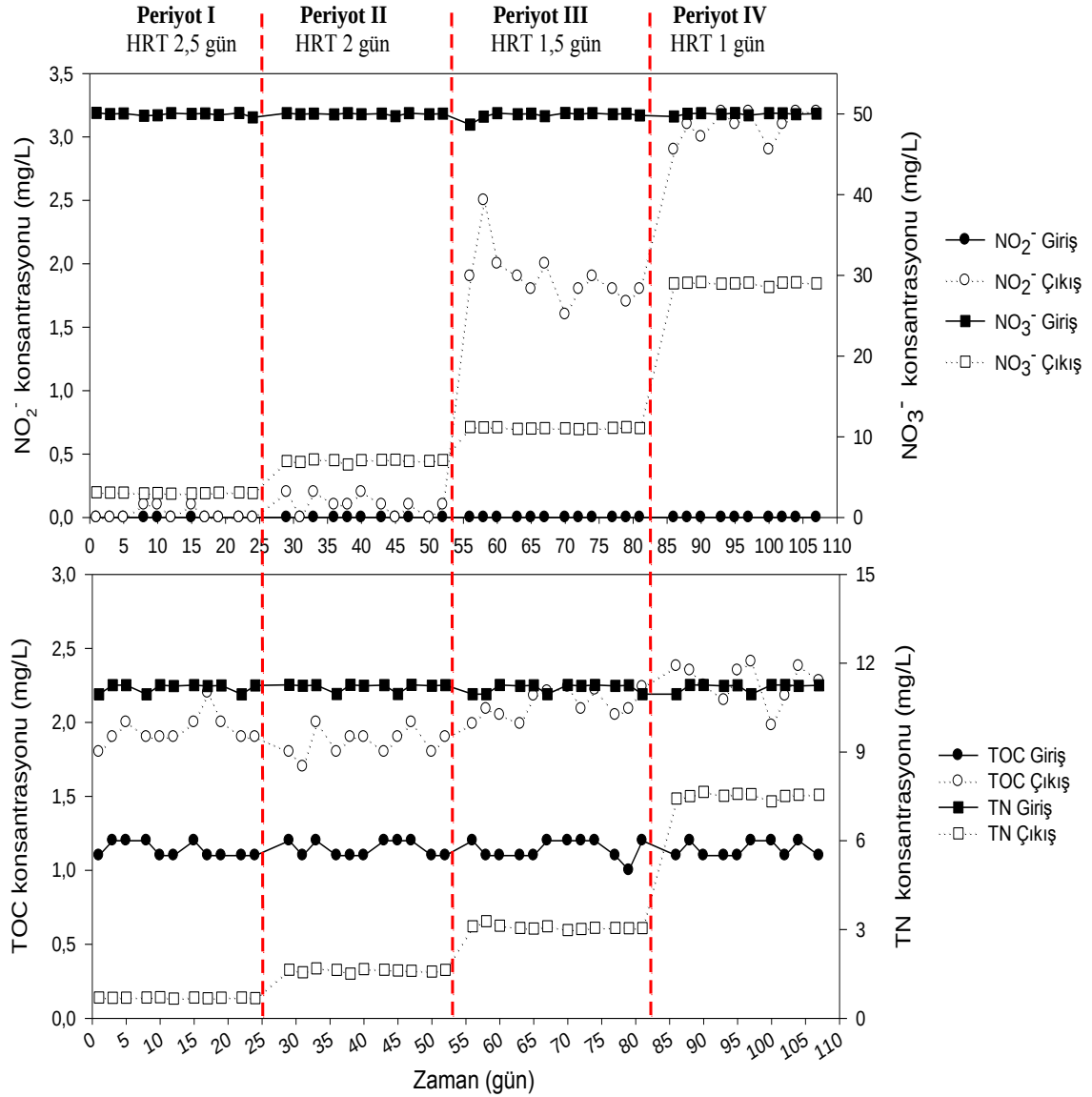
Metan gazının potansiyel olarak ucuz olması, toksik olmaması, sera gazı emisyonunu azaltması ve arıtma tesislerinde yerinde üretilebiliyor olmasından dolayı konvansiyonel denitrifikasyon proseslerinde harici karbon ve elektron verici kaynağı olarak kullanılabilir. Metan gazının mikroorganizmalar tarafından karbon ve elektron verici kaynağı olarak kullanılmasında metan oksidasyon basamağı en önemli

biyokimyasal süreci oluşturmaktadır. Anaerobik metan oksidasyonunu gerçekleştiren mikroorganizmaların düşük büyüme hızları ve istenilen mikrobiyal topluluğun sağlanmasında yaşanan problemler, bu prosesin gerçek ölçekli uygulamalardaki dezavantajlarını oluşturmaktadır (Raghoebarsing ve ark., 2006; Ettwig ve ark., 2008). Bu nedenle metan gazının oksidasyonu için genellikle aerobik koşullar tercih edilmektedir (Costa ve ark., 2000; Lee ve ark., 2001; Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2010a;b; Wei ve ark., 2012; Haroon ve ark., 2013). Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinde (AME-D), metan oksitleyen metanotroflar ile karbon kaynağı olarak metanotroflar tarafından açığa çıkan organik metabolitleri kullanan denitrifikasyon bakterileri aynı sistemde bulunmaktadır. Aerobik koşullarda metanotroflar metan gazını karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Metan gazı moleküler oksijen varlığında metanotrofik mikroorganizmalar tarafından oksitlendiğinde denitrifikasyon bakterileri tarafından kolaylıkla kullanılabilir olan çözünmüş organikler ortama salınır. Açığa çıkan organik metabolitler denitrifikasyon bakterileri için karbon ve enerji kaynağını oluşturmaktadır ve denitrifikasyon prosesiyle nitrat elementer azota indirgenir ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) (Kraemer ve ark., 1990; Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2008b; Sun ve ark., 2013).

Karışım gazın reaktör girişindeki toplam basıncı 0,25 bardır. Membran iç yüzeyinde metanı karbon ve enerji kaynağı (elektron verici), oksijeni elektron alıcısı olarak kullanabilen aerobik metanotrof bakterilerin zenginleştirilmesi sağlanırken membranın dış yüzeyinde hetetrofik denitrifikasyon yapan mikroorganizmalar zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 5 gün sonrasında membran yüzeyindeki biyofilm tabakası gözle görülebilir duruma gelmiştir. Sürekli akışlı MBfR 50 mg/L sabit nitrat konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu ile 107 gün beslenmiştir. Şekil 4.10'da azalan HRT değerlerinin denitrifikasyon verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi sunulmuştur.

I. periyotta metan gazının denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği MBfR'de HRT'nin 2,5 gün olduğu işletim koşullarında araştırılmıştır. Giriş nitrat konsantrasyonunun yaklaşık %94'ü biyofilm tabakası tarafından enerji (elektron alıcısı) ve sentez (biyokütle büyümesi, azot kaynağı) için kullanılmıştır. Çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama 3 mgNO₃⁻/L'dir. Reaktör çıkışından alınan numunelerde nitrat indirgenmesi sonucunda nitrit birikimi gözlemlenmemiş (<0,1 mgNO₂⁻/L) ve nitrat mevcut işletim koşulunda hetetrofik mikroorganizmalar ile hızlı bir şekilde azot gazına

indirgenmiştir. Birinci periyotta elde edilen veriler aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinin yüksek verimlilikte gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen bulgular, membran üzerinde tutunarak büyüyen biyofilm tabakasının farklı redoks potansiyeline sahip çevre koşullarını sağlayarak aerobik metan oksitleyen ve nitrat indirgeyen mikroorganizmaların aynı reaktörde metabolik faaliyetlerini gerçekleştirdiğini göstermiştir.



Şekil 4.10. Farklı HRT değerlerinin denitrifikasyon verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi

II. periyotta HRT 2 güne düşürülerek giriş nitrat yükü 40 $\text{mgNO}_3^-/\text{gün}$ 'den, 50 $\text{mgNO}_3^-/\text{gün}$ 'e çıkarılmıştır. Giriş nitrat konsantrasyonunun yaklaşık %86'sı biyofilm

tabakası tarafından elektron alıcısı ve azot kaynağı olarak kullanılmıştır.Çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama $7\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ 'dir. Reaktör çıkışından alınan numunelerde nitrat indirgenmesi sonucunda nitrit birikimi gözlemlenmemiş ($<0,2\text{mgNO}_3^-/\text{L}$) ve nitrat mevcut işletim koşulunda heterotrofik mikroorganizmalar ile hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir. Bu periyotta elde edilen veriler aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinin yüksek verimlilikte gerçekleştiğini göstermektedir.

III. periyotta MBfR HRT'nin 1,5 gün olduğu işletim koşullarında işletilmiş ve nitrat yükleme hızı yaklaşık $66,6\text{ mgNO}_3^-/\text{gün}$ 'e çıkarılmıştır. Giriş nitrat konsantrasyonunun yaklaşık %78'si biyofilm tabakası tarafından kullanılmıştır ve çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama $11\text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ 'dir. Anoksik ortam koşullarında denitrifikasyon yapan mikroorganizmaların aktiviteleri sonucu yaklaşık $2\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Bu aşamada HRT'nin düşürülmesi ve nitrat yükleme hızının artması ile mikroorganizmalar birim zamanda daha çok nitrat konsantrasyonuna maruz kaldıklarından denitrifikasyon veriminde ciddi bir azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca azalan HRT değeriyle biyolojik arıtım için gerekli sürenin sınırlanması nitrat giderimini az da olsa sınırlamıştır. Sun ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada MBfR'de değişen HRT değerlerinin AME-D performansına etkisi incelenmiştir. HRT'nin 50 saatten 64 saate artmasıyla nitrat giderim veriminin iyileştiği ve çıkış nitrat konsantrasyonunun $5,1\text{ mg/L}$ 'den $2,2\text{ mg/L}$ 'ye düştüğünü rapor etmiştir. Maksimum nitrat giderim verimi %97,9 olarak gözlenmiştir.

Çalışmanın son periyodunda HRT değeri 1gün olup giriş nitrat yükleme hızı $100\text{ mg NO}_3^-/\text{gün}$ 'dür. Bu işletim koşulunda yaklaşık %38 nitrat giderme verimi elde edilmiştir ve azalan HRT değeri AME-D performansını olumsuz etkilemiştir. Reaktör çıkışından alınan numunelerde nitrat indirgenmesi sonucunda yaklaşık $3,2\text{ mgNO}_2^-/\text{L}$ nitrit birikimi gözlemlenmiştir. III. periyotta olduğu gibi gözlemlenen düşük denitrifikasyon verimleri azalan HRT değeri ile mikroorganizmaların birim zamanda yüksek nitrat yüklemelerine maruz kalması ve arıtım gerçekleştirebilmesi için gerekli reaksiyon süresinin sınırlanması olarak yorumlanabilir.

Modin ve ark. (2008b), askıda büyüyen sistemlerde daha düşük nitrat giderim hızları elde edildiğini göstermek için metan ve oksijen gazlarını silikon membran biyofilm reaktörünün merkezinden uygulamışlardır. Metan oksidasyonu ile nitrat giderim verimi MBfR sistemlerinde $0,45\text{mol NO}_3^-/\text{molCH}_4$ iken, askıda büyüyen sistemlerde $0,11\text{ NO}_3^-/\text{molCH}_4$ olarak elde etmişlerdir. Fakat bu tez çalışması kapsamında elde edilen maksimum

nitrat giderim veriminden (%94) daha düşük nitrat giderim verimi (%17) elde etmişlerdir. Ayrıca yaklaşık 12 günlük reaksiyon süresinin sonunda 6,2 mgNO₂⁻-N/L nitrit birikimi gözlemlenmişlerdir. Modin ve ark. (2010b), yapmış oldukları diğer bir bilimsel çalışmada ise 0,25mm duvar kalınlığına ve 1 mm dış çapına sahip silikon membranın kullanıldığı sistemde metan ve oksijen gazlarının değişen uygulama rejimiyle 3 farklı MBfR konfigürasyonunda nitrat giderimi araştırılmıştır. (1) Oksijen ve metan gazlarının membran içerisinden verildiği ve reaktör içeriğinin anoksik olduğu ortam, (2) metan ve oksijen gazlarının iç içe farklı membranlardan verildiği reaktör içeriğinin anoksik olduğu ortam ve (3) sadece metanın membrandan verildiği ve reaktör içeriğinin aerobik olduğu ortamlarda çalışmalar yürütülmüştür. İlk iki işletim koşulunda uygulanan gaz rejiminin nitrat giderim verimini (0,3-0,4 mol toplam inorganik azot/molCH₄) etkilemediği gözlenirken oksijenin reaktör içerisinde homojen olarak yayıldığı işletim koşulunda ise azot giderim veriminin (0,067-0,11 mol toplam inorganik azot/molCH₄) daha düşük olduğu belirtilmiştir. Gözlemlenen maksimum nitrat giderimi %35'dir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen verilere benzer şekilde tüm işletim koşullarında nitrit birikimi ihmal edilir düzeyde gözlemlenmiştir.

MBfR'de substrat kaynağı olarak kullanılan metan gazının biyolojik oksidasyonunda oluşacak ara ürünlerin türü elektron alıcı miktarına ve biyofilmdeki bakteri popülasyon dinamiğine bağlıdır. Aerobik metan oksidasyonunda sistemde oksijen limitli değilse, metan karbondioksit kadar yükseltgenecektir. Ortamda metanı ara ürünlere dönüştürebilecek oksijen varlığında ise, metan oksidasyonu sonucu çözünmüş organik metabolitler oluşacaktır. Oluşan bu metabolitler ise denitrifikasyon prosesinde elektron verici kaynağını oluşturacaktır. Bu maddelerin birçok araştırmacı tarafından metanol olduğu varsayılmaktadır ve bu varsayım metanol tüketen denitrifierler ile metanotrofların gerçekte aynı yerde yaşadığının bir göstergesidir. Fakat bazı araştırmacılar da bu organik bileşiklerin sitrat, asetat, proteinler, lysis ürünleri veya nükleik asitlere de olabileceğini önermişlerdir (Costa ve ark., 2000; Eisentraeger ve ark., 2001). Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada metanotroflar tarafından üretilen ve denitrifierler tarafından kullanılacak olan organik metabolitlerin dominant tür ve işletim koşullarına bağlı olarak saf olmadığı ve birkaç karbonlu bileşiğin kompozisyonundan meydana geldiği belirtilmiştir.

Tez çalışmasında sıvı fazda alınan numunelerde organik asit ve metanol tayini için çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir, fakat herhangi bir organik metabolite rastlanmamıştır.

Sıvı fazda alınan numunelerde TOC değerlerinin $<2,5\text{mg/L}$ olması bu durumu doğrulamaktadır (Şekil 4.10). Elde edilen bulgular metan oksidasyonu sonucu oluşan ara organik metabolitlerin denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmalar tarafından kullanıldığı ve kullanılmadan kalan organik metabolitlerin oksijen varlığında okside olduğu gerekçeleriyle açıklanabilmektedir. Sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle en güçlü elektron alıcısı olan oksijen ile metanın yükseltgenme potansiyeli arasındaki büyük fark (yaklaşık -244mV) reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır. Modin ve ark. (2008a) tarafından oksijene dayalı MBfR’de değişen metan ve oksijen kısmi basınçlarının nitrat giderim verimine etkisinin incelendiği çalışmada artan gaz basınçlarıyla nitrat giderim performansının arttığı ve metan oksidasyonu sonucu sistemde oksijenin sınırlanmasıyla nitrat giderim performansının maksimum seviyelere ulaştığı belirtilmiştir ve tüm işletim koşullarında gözlemlenen maksimum çözünmüş organik madde miktarı $3,5\text{ mg/L}$ ’yi geçmemektedir. Literatürde farklı analitik yöntemler (GC-MS, HPLC-MS ve NMR) kullanılarak metanolün tespitine yönelik araştırmalar yapılmış fakat herhangi bir sonuç alınamamıştır. Ara ürün tespitinde yaşanan zorluklar metan ve oluşan ara ürünlerin oksijen varlığında oksidasyon basamaklarının çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle yaşanmaktadır (Harrison 1973; Wilkinson ve Harrison 1973).

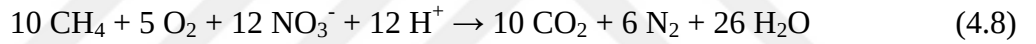
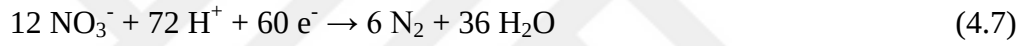
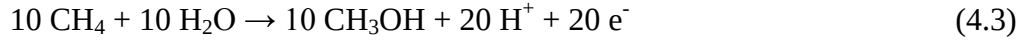
4.3.2. Farklı HRT değerlerinin giriş-çıkış gaz profiline etkisi

Gaz ölçümünün hassasiyeti ve bu çalışmada gaz ölçümünün anahtar rol oynaması nedeniyle reaktörün gaz giriş ve çıkış portları GC cihazına bağlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında otomatik enjeksiyon yapılarak oksijen, metan, karbondioksit ve azot gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bir önceki iş paketinde metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle metabolitler gözlemlenememiş olsa da minimum gaz sarfiyatı ile denitrifikasyon prosesi için uygun çevre koşulları göz önünde bulundurulduğunda ($\text{CO} < 1\text{ mg/L}$) $0,6$ hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı çift membranlı MBfR’de optimum olarak belirlenmiş ve MBfR “HRT’nin AME-D performansına etkisi” çalışmaları boyunca bu işletme koşulunda işletilmiştir. Elde edilen veriler aşağıda tartışılmıştır.

Periyot I-IV’de azalan HRT değerlerine maruz kalan biyofilm tabakasının metan yükseltgenme ve nitrat indirgenme profilleri kütle bazda giriş ve çıkış gaz değerleri ile değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm gazlar yüksek saflıktadır ($\%99,9999$) ve

Şekil 4.11’de 107 gün boyunca farklı işletme koşullarından elde edilen giriş-çıkış gaz profili verilmiştir. Tüm işletme koşullarında GC cihazı ile ölçülen giriş gaz karışımındaki oksijen-metan oranları, debimetreler ile ayarlanan oksijen-metan oranları ile uyumlu sonuç vermiştir ve ayarlanan gaz miktarları bu şekilde doğrulanmıştır.

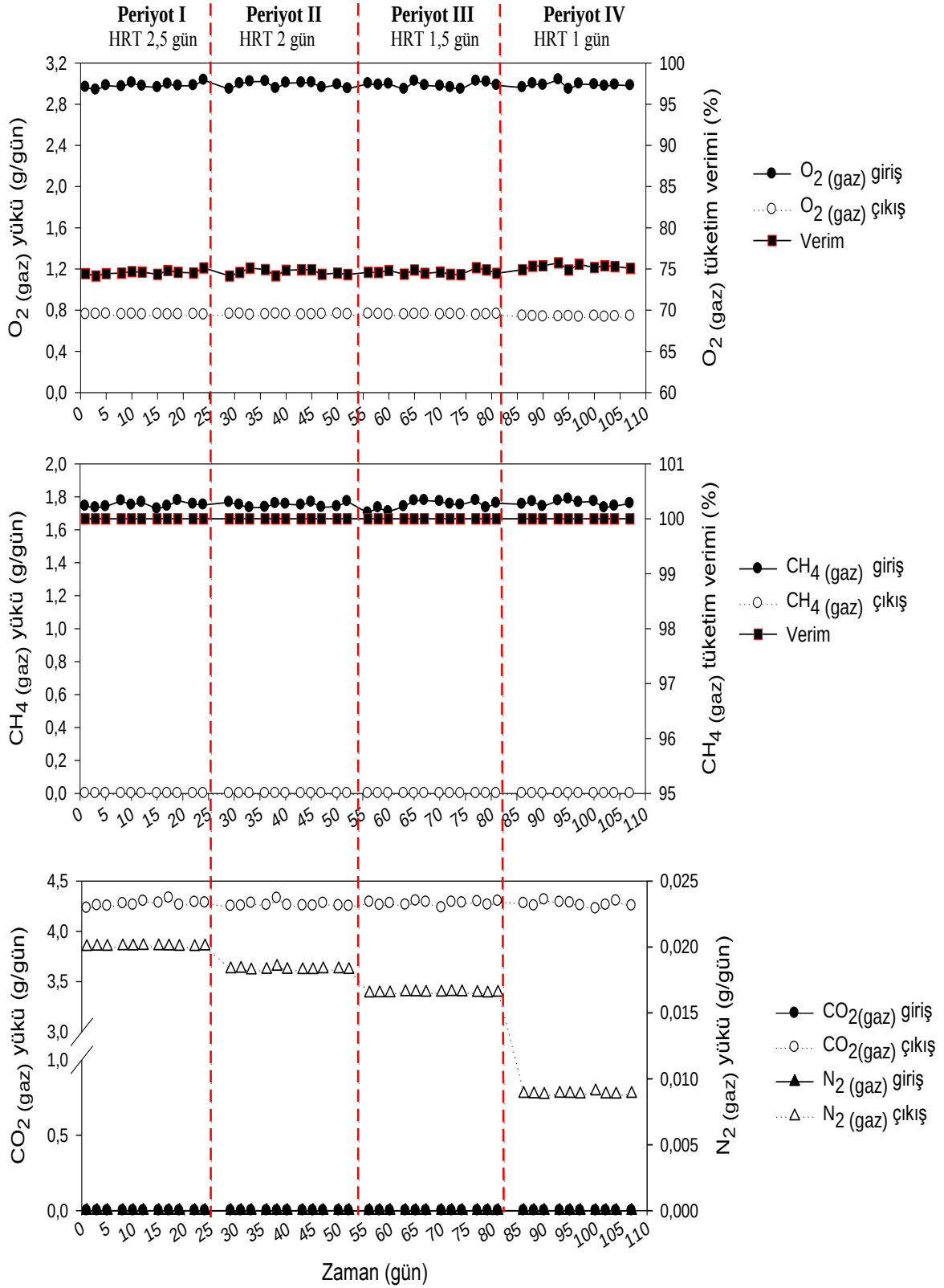
AME-D prosesinde metan gazını karbon kaynağı olarak kullanan metanotroflar ile üretilen organik metabolitleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan denitrifikasyon teorik senaryosu stokiyometrik olarak Denklem 4.3-4.8’deki gibidir.



Denklem 4.3-4.4 metanın metanole oksidasyon basamaklarını (half-reactions) ve Denklem 4.5 birleştirilmiş metanın metanole oksidasyonunu vermektedir. Denklem 4.6 metanol oksidasyonu, Denklem 4.7 nitrat indirgenmesi, Denklem 4.8 ise metan gazının uygulanması ile metanol ve nitratın birarada gerçekleştirildiği denitrifikasyon basamağını vermektedir. Aslında metanın direk olarak karbondioksit'e yükseltgenmesi için stokiyometrik $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 2 mol iken, 1 mol metanın metanole yükseltgenmesi için hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 0,5’dir. Elektron alıcı kaynağının bir kısmı elektron vericiye (metan gazı veya oluşan ara metabolitler) giderken bir kısmı hücre sentezi için kullanılacağından çalışmada bu orandan daha yüksek olan 0,6 $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranında optimum giderim sağlanmıştır. Denklem 4.8’de görüldüğü gibi metan:nitrat molar oranı 0,83 $\text{CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ ’dir. Fakat literatürde çalışılan C/N oranları genellikle bu değerden daha yüksektir ve 12 $\text{CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ değerine ulaşmaktadır (Werner ve Kayser, 1991). Çalışmanın bu aşamasında MBfR 50mg NO_3^-/L giriş nitrat konsantrasyonu ile stokiyometrik orandan daha yüksek olan 15 $\text{CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ oranı ile işletilmiştir.

Şekil 4.11’de farklı HRT değerlerinde değişen giriş-çıkış kütleli gaz profili gösterilmiştir. Tüm işletme koşullarında giriş metan ve oksijen yükleri sabit tutularak hacimsel $O_2:CH_4$ oranı 0,6’a ayarlanmıştır. Sisteme giren oksijen gazı yüzdesi %26,4, metan gazı yüzdesi ise %44 oranında tutulmuştur. Giriş oksijen, metan, azot ve karbondioksit gazları ölçülmüştür fakat karbondioksit ve azot reaksiyon sonucu oluşan gazlar olduğu için reaktör giriş portunda gözlemlenmemiştir (Şekil 4.11).

I. periyotta MBfR HRT’nin 2,5 gün olduğu işletim koşullarında işletilmiş ve nitrat yükleme hızı yaklaşık $40 \text{ mgNO}_3^-/\text{gün}$ ’dür. Tüm iş paketlerinde olduğu gibi bu iş paketinde de giriş metan yükü yaklaşık $1,76 \text{ gCH}_4/\text{gün}$ ($7 \text{ gKOİ}/\text{gün}$) giriş oksijen yükü ise $2,97 \text{ gO}_2/\text{gün}$ ($-2,97 \text{ g KOİ}/\text{gün}$)’dür. Bu periyotta reaktör gaz çıkış portundan alınan numunede metan gazı gözlemlenmemiştir. Sadece oksijen, karbondioksit ve azot gazları saptanmıştır. MBfR’de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak $4,26 \text{ gCO}_2/\text{gün}$ ’lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Stokiyometrik olarak beklenen karbondioksit oranı ise 4,81 olup ölçülen değer bu değere oldukça yakın bulunmuştur. Tüketilen oksijen miktarı yaklaşık $2,03 \text{ gO}_2/\text{gün}$ ’dür. MBfR’da elektron alıcısı olarak hem nitrat hem de oksijen yer almaktadır. Sadece oksijenin yer aldığı işletme koşullarında çalıştırılan MBfR’da oksijen tüketimi $2,2 \text{ gO}_2/\text{gün}$ olarak bulunmuştur (Bknz Şekil 4.4, İş paketi 1, Periyot VII). Nitratın etkisi ile tüketilen oksijen miktarı düşmüştür. Sadece oksijenin elektron alıcısı olarak kullanıldığı önceki iş paketinde metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle oluşan metabolitler mevcut oksijenle okside olmuşlardır ve tüketilen oksijen miktarı daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Nitrat varlığında metan oksidasyonu ile oluşan ara metabolitlerin bir kısmı nitratı elektron alıcısı olarak kullanabilen denitrifikasyon yapan mikroorganizmalar tarafından okside edilmiştir. MBfR’de biyofilm tabakası %94 oranında nitrat giderimi sağlamıştır (Şekil 4.10) ve denitrifikasyon sonucu $0,02 \text{ gN}_2/\text{gün}$ ’lük azot gazı çıkışı gözlemlenmiştir. Stokiyometrik olarak $8,49 \text{ gN}_2/\text{gün}$ azot gazı oluşması beklenirken bulunan değer oldukça düşüktür. Bunun temel nedenleri, mikroorganizmaların nitratın bir kısmını azot kaynağı olarak kullanmış olması (sistemde azot kaynağı sadece nitrattır) ve nitratın anoksik koşullarda diğer ara ürünlere (NO , N_2O) de dönüş olabileceği şeklinde verilebilir. Gaz numunlerinde sadece azot gazı ölçümü yapılmış olup diğer gaz ürünlerin varlığı tespit edilmemiştir.



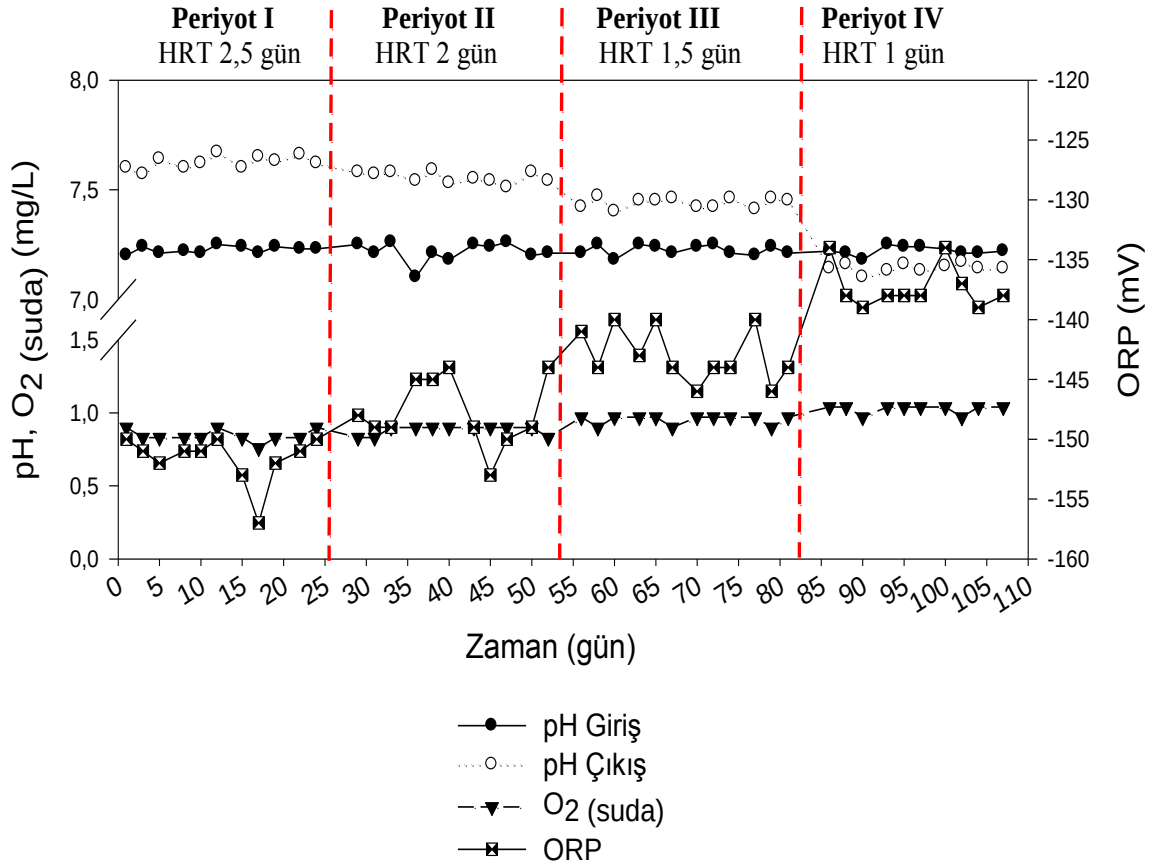
Şekil 4.11. Farklı HRT değerlerinde değişen giriş-çıkış kütleli gaz profili

Son üç periyotta HRT değerleri ise 2,5 günden 2 gün (Periyot II), 1,5 gün (Periyot III) ve 1 güne (Periyot IV) düşürülüp azot yükleme hızları arttırılmıştır (50-66-100 mgNO₃⁻/gün). I. periyotta gözlemlendiği gibi bu periyotlarda da reaktör gaz çıkış portundan alınan numunede metan gazı gözlemlenmemiştir. Sadece oksijen, karbondioksit ve azot gazları saptanmıştır.

MBfR'de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak ortalama 4,26 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Tüketilen oksijen miktarı yaklaşık 2,03 grO₂/gün'dür. HRT değerlerinin düşürülmesiyle mikroorganizmalar artan nitrat yükleme hızlarına maruz kalmış ve denitrifikasyon performansı olumsuz etkilenmiştir (Şekil 4.10). Düşük denitrifikasyon verimlerinin neticesi olarak azot gazı çıkış yükleri 0,02 gN₂/gün'den 0,018, 0,017 ve 0,009 gN₂/gün olarak azalmıştır.

4.3.3. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO₂ profiline etkisi

ORP ve çözünmüş oksijen profili farklı işletme koşullarında oluşan biyokimyasal çevre ile ilgili çok önemli bilgiler vermektedir. Tez çalışmasının bir önceki iş paketinde aerobik metan oksidasyon prosesi ile eş zamanlı denitrifikasyon prosesi aynı reaktör içerisinde gerçekleşeceği düşünülerek denitrifikasyon prosesi için elverişli koşulları oluşturan 0,6 O₂:CH₄ oranı optimum olarak belirlenmişti. Denitrifikasyon prosesi için çözünmüş oksijen değerinin 1mg/L'nin altında olması gerektiği bilinmektedir. Hatta denitrifikasyonun 0,5 mg/L'nin üzerindeki oksijen seviyelerinde inhibe olduğu gözlemlendiğinden ÇO parametresi proses performansında anahtar rol oynamaktadır. Şekil 4.12'de farklı HRT değerlerinde reaktörde değişen pH, çözünmüş oksijen ve ORP profili verilmektedir.



Şekil 4.12. Farklı HRT değerlerinin pH, çözünmüş oksijen ve ORP profiline etkisi

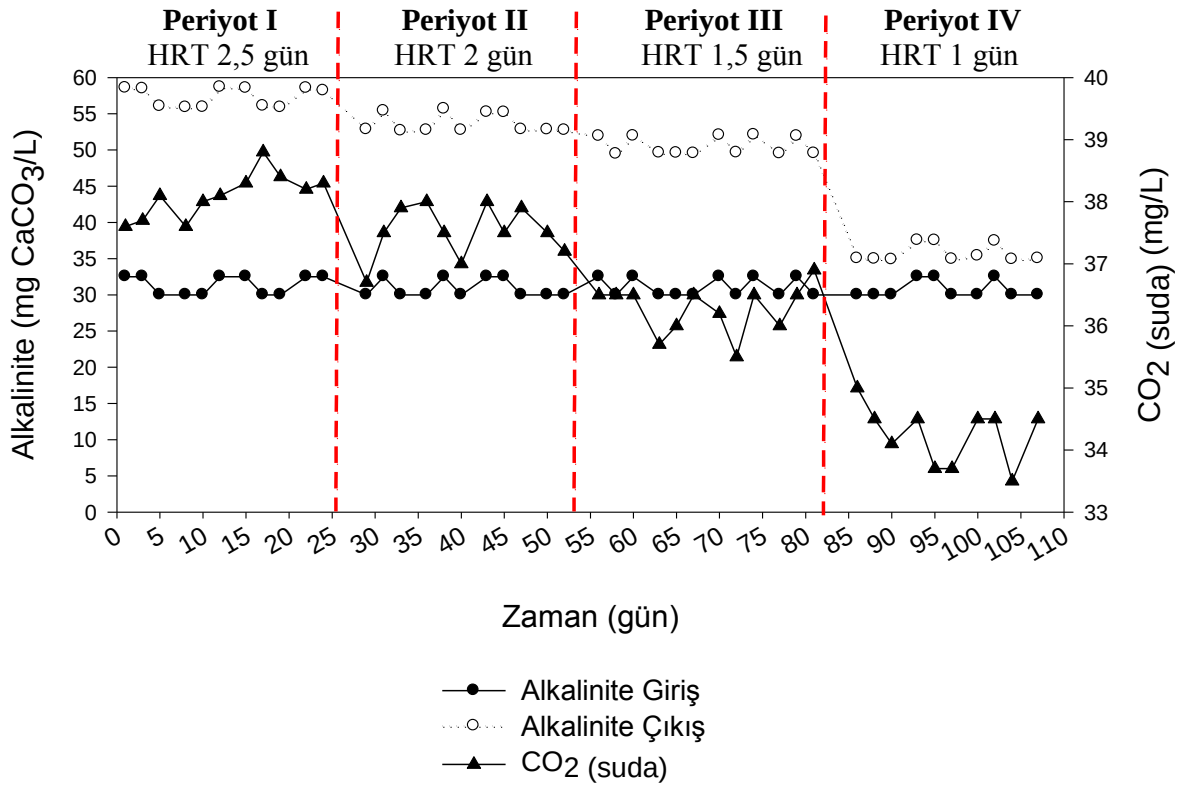
MBfR’de mikroorganizmalar azalan HRT değerlerine maruz kalmıştır. MBfR minimum oksijen sarfiyatıyla maksimum metan oksidasyon veriminin elde edildiği işletim koşullarında çalıştırıldığından sistemde gözlemlenen maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu 1,1 mg/L’dir ve HRT değişimlerinden belirgin bir şekilde etkilenmemiştir.

Çalışmada kullanılan reaktörde, elektron verici kaynakları metan ve metan oksidasyonu sonucu oluşan ara organik metabolitlerdir ve bu bileşikler oksitlenerek elektronlarını vermektedir. Açığa çıkan elektronlar ortamda bulunan oksijen ve nitratın indirgenmesinde kullanılmaktadır. AME-D prosesi farklı redoks potansiyeline sahip biyolojik çevrelerin (aerobik ve anoksik) kombinasyonunu gerektirdiğinden, sistemdeki aerobik ve anoksik koşullarda gerçekleşen reaksiyonların gözlemlenmesi açısından indirgenme yükseltgenme potansiyeli (ORP) değerlerinin kontrolü önemli olmaktadır. ORP biyokimyasal süreçlerde elektron alma (indirgenme) eğilimini göstermektedir. Oksijen sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle (+820 mV) elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısıdır ve metanın yükseltgenme potansiyeli arasındaki

büyük fark (-244mV) neticesinde reaksiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Nitrat da sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle (NO_3^-/N_2 :+750mV) elektron taşıma zincirindeki oksijenden sonra en güçlü elektron alıcısıdır.

Sınırlı oksijenle işletilen MBfR’de HRT değerleri azaldığında elde edilen ORP verilerinde artış gözlemlenmiştir. I. II. ve III. periyotlarda ortalama -150, -148 ve -143mV ORP değerleri elde edilirken sistemde nitrat giderim hızının azalmasıyla orantılı olarak IV. periyotta daha yüksek ORP verileri elde edilmiştir (-136mV). Gözlemlenen ORP değerlerindeki artışlar ile nitrat giderim profili uyumludur (Bknz. Şekil 4.10). HRT’nin düşük olduğu işletme koşullarında nitrat giderimleri ORP değerlerini arttırmıştır ve bu koşullarda oksijen indirgenme reaksiyonları daha baskındır. Nitratin indirgenmesi için uygulanan reaksiyon süreleri yetersiz kalmıştır. Ayrıca aerobik metan oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksit ortam pH’sını düşürmektedir (Bknz Şekil 4,6, iş paketi 1, periyot VII, nitratin yer almadığı aerobik metan oksidasyonu). İş paketi 1 kapsamında yapılan çalışmalarda sıvı fazda ölçülen pH değeri 5,8 olarak bulunmuştur. Denitrifikasyon prosesi ise alkalinite üreterek ortam pH’sının yükselmesine neden olmaktadır. Ortamın pH dengesi aslında alkaline üreten ve alkalinite tüketen bu iki reaksiyona bağlıdır. Bu bilgiler ışığında düşük HRT’lerde denitrifikasyon verimi düştüğü için yani alkalinite üreten reaksiyon sınırlandığı için ortam pH’sında düşüşler gözlemlenmiştir. pH’nın düşmesiyle beraber ORP verilerinde artış gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2004; Mohan ve ark., 2007)

Reaktör giriş atıksuyunun pH’ı yaklaşık 7,2’dir. pH düşüşünün en büyük kaynağı metan oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksitdir. Karbondioksit gazı suda çözündüğünde zayıf bir asit olan karbonik asit oluşmakta (H_2CO_3) ve pH’ı düşürmektedir (Thomas ve ark., 2014; Abdil ve ark., 2015). AME-D reaksiyonu (Bknz. Denklem 4.8) ile H^+ iyonları tüketilmekte ve dolayısıyla pH değerlerinde artış beklenmektedir. HRT değerlerinin düşmesi ile atıksuyun reaktörde kalma süresi kısaltılmış ve mevcut CO_2 gazının suda çözünürlüğü sınırlandırılmıştır. Ayrıca düşük HRT değerlerinde birim zamanda mikroorganizmaların maruz kaldığı nitrat yükü arttığından denitrifikasyon verimlerinde düşüş göstermiştir. Bu sebepten dolayı yüksek denitrifikasyon veriminin elde edildiği I. periyotta pH seviyesi maksimum seviyelere ulaşmıştır ve çıkış pH değeri yaklaşık 7,63’dür.



Şekil 4.13. Farklı HRT değerlerinin alkalinite ve çözünmüş karbondioksit profiline etkisi

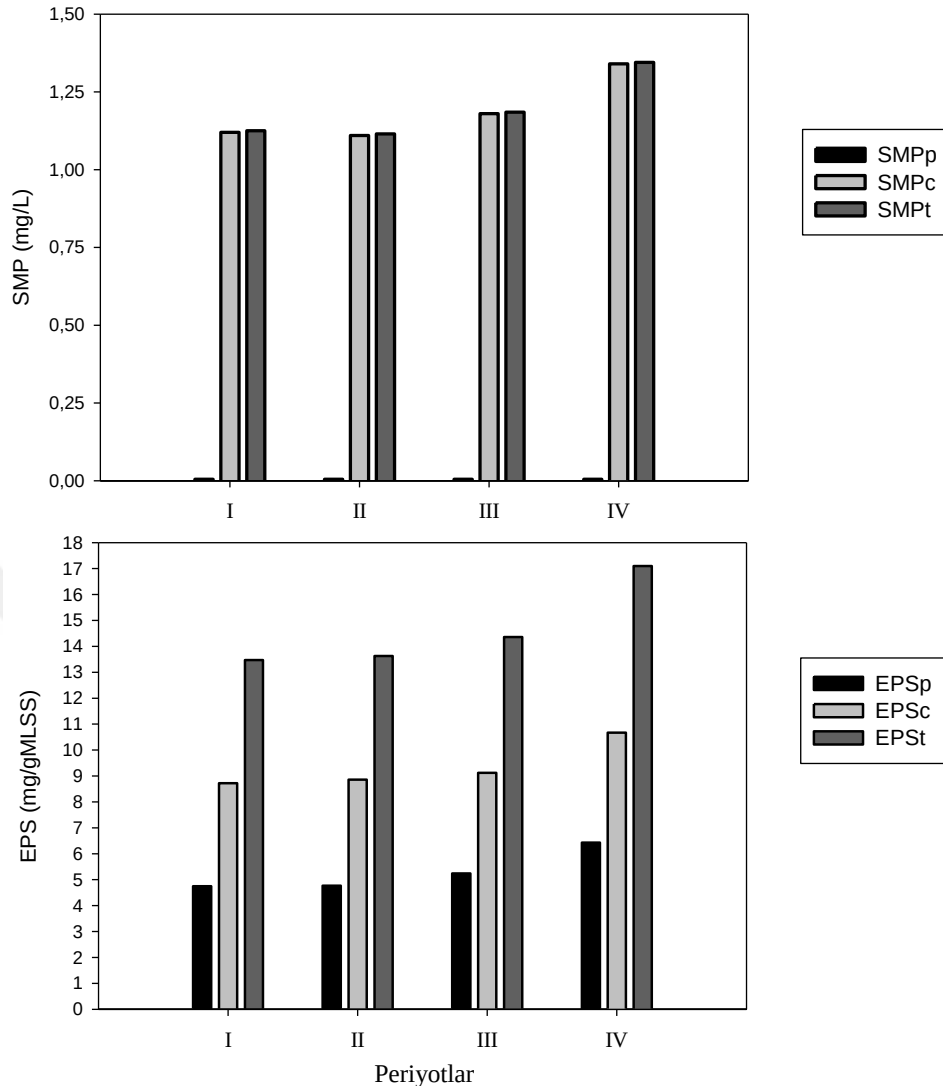
HRT'nin azalması ile çözünmüş karbondioksit miktarı ve denitrifikasyon verimi düşerek çıkış pH değerlerini azaltmıştır. pH ile alkalinite profilleri benzerlik göstermektedir ve birbiriyle uyumludur (Şekil 4.12 ve 4.13). Denklem 4.8'e göre reaksiyona göre alkalinite de üretilmektedir (Jiang ve ark., 2013). 1g nitrat azotunun giderimi ile 3,57g CaCO₃ alkalinitesi üretilmektedir (Kim ve Bae, 2000). I. periyotta (%94 nitrat giderimi) 26 mg CaCO₃/L, II. periyotta 22 mgCaCO₃/L (%86 nitrat giderimi), III. periyotta 19 mgCaCO₃/L (%78 nitrat giderimi) ve IV. periyotta 5 mgCaCO₃/L (%38 nitrat giderimi) alkalinite üretimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.13). Bu periyotlar için stokiyometrik veriler ise I. periyot için 38 mg CaCO₃/L, II. III. ve IV. periyotlar için ise sırasıyla 35 mg CaCO₃/L, 31 mg CaCO₃/L ve 15 mg CaCO₃/L'dir. Elektron alıcısı olarak sadece oksijenin yer aldığı önceki işletme koşullarında (Bknz Şekil 4.7), alkalinite üretimi gözlenmeyip, alkalinite tüketimi ile giriş pH'sı 7,2'den 5,8'e düşmüştür. Çalışmada yukarıda verilen stokiyometrik verilerden daha düşük olarak gözlemlenen alkalinite değerlerinin nedeni olarak karbon oksidasyonu sonucu alkalinitenin bir kısmının tüketilmesi olarak verilebilir.

4.3.4. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Membrana dayalı proseslerde en önemli biyolojik kirleticiler biyokütlenin hücre kalıntıları, mikrobiyal hücrelerin oluşturduğu kompleks ağlar, EPS ve SMP biyopolimerlerini kapsamaktadır (Ng ve ark., 2006; Remy ve ark., 2010). EPS ve SMP polimerlerinin boyutları küçük olduğundan membran yüzeylerine kolayca yapışabilirler (Meng ve ark., 2009).

AME-D prosesinin gerçekleştirildiği MBfR'de gözlemlenen SMP ve EPS profilleri Şekil 4.14'de verilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerde SMP, bakteriyel hücrelerin ortama salgıladıkları çözünmüş ürünler oldukları için bakteri konsantrasyonundan bağımsız olarak mg/L birimi ile verilmiştir. EPS konsantrasyonu da mg/L olarak ölçülmüş, fakat bakteri hücresine bağlı olarak bulunduğu için, bakteri kütesine oranlanarak mg protein veya mg karbonhidrat/g MLSS olarak verilmiştir.

Aerobik metan oksidasyonu ve denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların ürettiği toplam EPS ve SMP miktarları Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Azalan HRT değerlerinde (2,5-2-1,5-1 gün) SMP ve EPS değerleri kademeli olarak artış göstermiştir. Elde edilen sonuçların azalan HRT ile mikroorganizmaların birim zamanda daha fazla nitrat miktarına (artan nitrat yükü: 40mgNO₃⁻/gün'den 100 mgNO₃⁻/gün') maruz kalması neticesinde oluşan stres koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Farklı HRT değerlerinin reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Çalışmada değişen HRT değerlerinde elde edilen SMPt değerleri I. II. III. ve IV. periyotlarda sırasıyla 1,12 mg/L, 1,11 mg/L, 1,18 mg/L ve 1,34 mg/L iken EPSt değerleri 13,47 mg/gMLSS; 13,63 mg/g MLSS 14,36 mg/g MLSS ve 17,10 mg/g MLSS'dir.

4.4. Farklı Nitrat Konsantrasyonlarında AME-D Prosesinin Optimizasyonu

Çift membranlı MBfR, 2. iş paketinin devamı olarak İş paketi 2.2'de "Farklı nitrat konsantrasyonlarında AME-D prosesinin optimizasyonu" çalışması kapsamında işletilerek 5 farklı periyotta (Periyot V-IX) çalıştırılmıştır. Besleme çözeltisi, bir önceki iş paketinde (İP. 2.1) kullanılan sentetik atıksu ile aynı içeriğe sahip olup farklı olarak değişen konsantrasyonlarda nitrat içermektedir. MBfR'de denitrifikasyon verimini incelemek amacıyla sentetik atıksuya nitrat kaynağı olarak 50 ile 800 mg NO_3^-/L konsantrasyonları

aralığında NaNO_3 ilave edilmiştir. MBfR maksimum $800 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ giriş nitrat konsantrasyonu ile işletilmiştir. Çünkü $200 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ 'nin üzerinde artan nitrat yüklemelerinde dahi heterotrofik denitrifikasyon performansı olumsuz etkilendiği (<%62) gözlemlenmiştir. Mevcut nitrat hem elektron alıcısı hem de mikroorganizmalar için azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Sürekli akışlı MBfR'da HRT bir önceki iş paketinde (İP. 2.1) elde edilen optimum değer baz alınarak 2,5 günde sabit tutulmuştur. Stokiyometrik metan:nitrat molar oranı $0,83 \text{ CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ (Denklem 4.8) olmasına rağmen literatürde çalışılan C/N oranları genellikle bu değerden daha yüksektir ve $12 \text{ CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ değerine kadar ulaşmaktadır (Werner ve Kayser, 1991; Modin ve ark., 2007). Bu rapor döneminde MBfR değişen nitrat konsantrasyonları ile stokiyometrik orandan daha yüksek olan 15-1,25 $\text{CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ oranlarında çalışılmıştır. Bu kapsamda gerçekleşen iş paketine ait detaylı bilgiler Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Farklı nitrat konsantrasyonlarında reaktör işletme koşulları

Parametreler	Periyot V	Periyot VI	Periyot VII	Periyot VIII	Periyot IX
İşletme süresi (gün)	0-24	25-52	53-80	81-108	109-135
Hacimsel $\text{O}_2\text{:CH}_4$ oranı (v:v)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HRT (gün)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Giriş O_2 yükü (g O_2 /gün)	$2,97\pm0,02$	$2,97\pm0,02$	$2,97\pm0,02$	$2,97\pm0,02$	$2,97\pm0,02$
Giriş CH_4 yükü (g CH_4 /gün)	$1,75\pm0,01$	$1,75\pm0,01$	$1,75\pm0,01$	$1,75\pm0,01$	$1,75\pm0,01$
Giriş NO_3^- konsnt. (mg/L)	50 ± 2	100 ± 5	200 ± 8	400 ± 10	800 ± 15
Giriş NO_3^- yükleme hızı (mg/gün)	40	80	160	320	640
$\text{CH}_4\text{-C}/\text{NO}_3^-\text{-N}$ (g/g)	$15\pm0,5$	$7,5\pm0,3$	$5\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	$1,25\pm0,1$

4.4.1. Farklı nitrat konsantrasyonlarının AME-D verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi

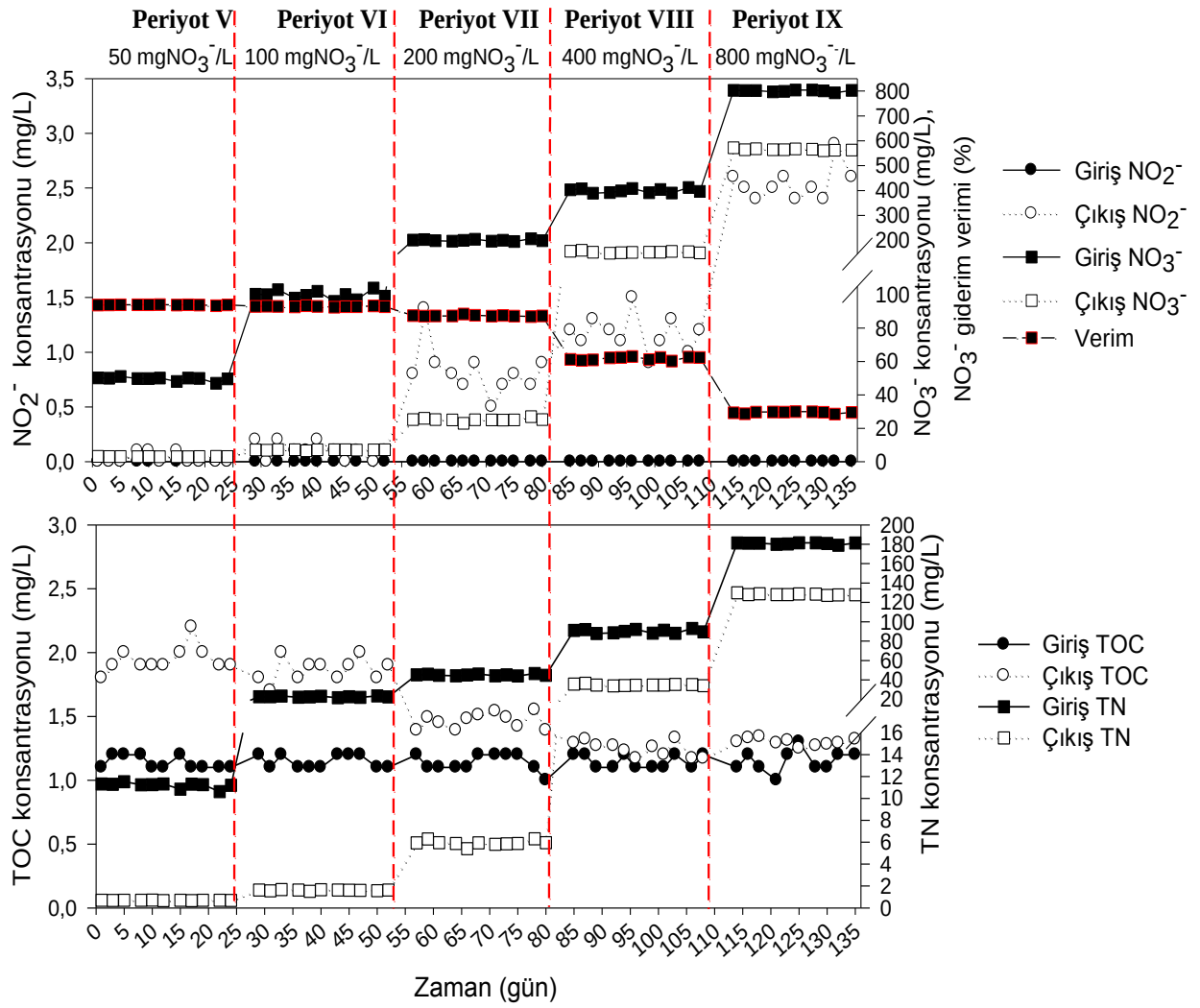
Günümüzde atıksuların arıtılması genellikle deşarj edilen alıcı ortamın kalitesi açısından oldukça önem kazanmaktadır. Atıksulardan özellikle azot giderimi alıcı ortamda ötrofikasyona neden olması açısından büyük öneme sahiptir ve azotun atıksulardan gideriminde genellikle biyolojik arıtma proseslerine başvurulmaktadır. Konvensiyonel mikrobiyal azot giderimi ototrofik nitrifikasyon ve hetetrofik denitrifikasyona dayanmaktadır. Nitrifikasyon işleminde azot sadece form değiştirerek nitrata dönüşür ve potansiyel içme suyu kaynaklarının ve alıcı ortamların nitrat kontaminasyonu ciddi ve hala artan bir problemdir. Yüksek nitrat içeren atıksular arıtılmadan alıcı ortama verildiğinde önemli sorunları beraberinde getirmektedir. İçme suları nitrat ile kontamine olduğunda insan sağlığını olumsuz yönde etkilediği, özellikle 500 mg/L'den daha yüksek nitrat içerikli suların bebeklerde 'mavi bebek' sendromuna yol açtığı bilinmektedir. Denitrifikasyon prosesinde ise mevcut nitrat organik karbon ihtiyacına gereksinim duyan heterotrofik mikroorganizmalar ile azot gazına kadar indirgenmektedir. Fakat C/N oranı düşük atıksuların arıtımında bu konvansiyonel denitrifikasyon prosesinin organik karbon gereksinimi prosesin dezavantajını oluşturmaktadır. Bu nedenle prosesin işletme maliyetini azaltmak ve azot giderim verimini arttırmak için mevcut konvansiyonel azot giderim prosesleri için yenilikçi çözümler üretilmeye çalışılmaktadır.

Metan gazı tesislerde ve doğada yerinde üretilebilmesi ve dolayısıyla uygulama kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti sağlamasından dolayı denitrifikasyon proseslerinde harici karbon kaynağı olarak kullanılmasında kritik bir öneme sahiptir. Özellikle metan gazının canlı yaşamını tehdit edici toksik etkiye sahip olmaması da kullanım alanını genişletmektedir. Tez çalışmasının bu iş paketinde atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak üretilebilen metan gazı sistemde elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanılarak denitrifikasyon prosesinin başarılı bir şekilde yürütülmesinde anahtar rol oynayacak giriş nitrat konsantrasyonlarının etkisi belirlenecektir. Sonuçta acil çözüm gerektiren denitrifikasyonun yüksek elektron verici gereksinimi ve yüksek işletme maliyeti problemine gerçekçi bir yaklaşım sunulacaktır ve tez çalışmasının başarıya ulaşması halinde tesislerde ve doğada yerinde üretilen metan gazının kontrol altına alınması ile küresel ısınmaya neden olan sera etkiside azaltılacaktır. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinde (AME-D), metan oksitleyen metanotroflar ile karbon kaynağı

olarak metanotroflar tarafından açığa çıkan organik metabolitleri kullanan denitrifikasyon bakterileri aynı sistemde bulunmaktadır. Aerobik koşullarda metanotroflar metan gazını karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır ve metan gazı sınırlı moleküler oksijen varlığında metanotrofik mikroorganizmalar tarafından oksitlendiğinde denitrifikasyon bakterileri tarafından kolaylıkla kullanılabilir olan çözünmüş organik metabolitler oluşmaktadır. Açığa çıkan organik metabolitler denitrifikasyon bakterileri için karbon ve enerji kaynağını oluşturmaktadır ve denitrifikasyon prosesiyle nitrat elementer azota kadar indirgenir (Kraemer ve ark., 1990; Eisentraeger ve ark., 2001; Modin ve ark., 2008b; Sun ve ark., 2013).

Metan, oksijen ve helyum içeren gaz karışımı membran iç yüzeyine uygulanmıştır ve membran iç yüzeyinde metanı karbon ve enerji kaynağı, oksijeni elektron alıcısı olarak kullanabilen aerobik metanotrof bakterilerin zenginleştirilmesi sağlanırken membranın en dış yüzeyinde heterotrofik denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 5 gün sonrasında membran yüzeyindeki biyofilm tabakası gözle görülebilir duruma gelmiştir. Sürekli akışlı MBfR İş Paketi 2.1 kapsamında HRT'nin 2,5 gün olduğu işletme koşullarında 108 gün işletilmiştir. Şekil 4.15'de artan giriş nitrat yüklerinin denitrifikasyon verimine etkisi sunulmuştur.

İlk iki periyotta (Periyot V ve VI) metan gazının denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği MBfR'de giriş nitrat konsantrasyonun 50 ve 100 mgNO₃⁻/L olduğu işletim koşullarında araştırılmıştır. Her iki işletme koşulunda da giriş nitrat konsantrasyonunun yaklaşık %93'ü biyofilm tabakası tarafından elektron alıcısı ve azot kaynağı için kullanılmıştır. Çıkış nitrat konsantrasyonu V. periyotta ortalama 3,04 mgNO₃⁻/L, VI periyotta 7,02 mgNO₃⁻/L'dir (Şekil 4.15). Reaktör çıkışından alınan numunelerde her iki işletme koşulunda da nitrit birikimi gözlemlenmemiştir (<0,2 mgNO₂⁻/L) ve nitrat mevcut işletim koşullarında heterotrofik mikroorganizmalar tarafından hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir. Çalışmanın bu periyotlarında elde edilen veriler aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesinin yüksek verimlilikte gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, membran üzerinde oluşan biyofilm tabakasının farklı redoks potansiyeline sahip çevre koşullarını sağlayarak metan oksitleyen (aerobik çevre koşulları) ve nitrat indirgeyen (anoksik çevre koşulları) mikroorganizmaların aynı reaktörde metabolik faaliyetlerini gerçekleştirebildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.15. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun denitrifikasyon verimine ve organik metabolit oluşumuna etkisi

VI. periyotta ise giriş nitrat konsantrasyonu 200 mgNO₃⁻/L'ye artırılarak giriş CH₄-C/NO₃⁻-N oranı 7,5'dan 5'e düşürülmüştür. Giriş nitrat konsantrasyonunun yaklaşık %87'si biyofilm tabakası tarafından kullanılmıştır. Çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama 25 mgNO₃⁻/L'dir. Anoksik ortam koşullarında denitrifikasyon yapan mikroorganizmaların aktiviteleri sonucu yaklaşık 0,8 mgNO₂⁻/L nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Çalışmanın bu periyotunda yüksek denitrifikasyon performansı elde edilmesine rağmen (>%87) giriş nitrat konsantrasyonunun artmasıyla sabit giriş metan konsantrasyonunda mikroorganizmalar azalan CH₄-C/NO₃⁻-N oranlarına maruz kalmıştır ve denitrifikasyon performansı bir önceki periyotlara göre olumsuz etkilenmiştir (Şekil 4.15). Çalışmanın son iki periyodunda ise (Periyot VIII ve IX) giriş nitrat konsantrasyonu 400 ve 800 mgNO₃⁻/L olup giriş CH₄-

C/NO₃⁻-N oranı 2,5 ve 1,25'dir. Bu periyotlarda giriş nitrat konsantrasyonunun ve nitrat yükleme hızının artması ile mikroorganizmalar birim zamanda daha çok nitrat konsantrasyonuna maruz kaldıklarından denitrifikasyon veriminde ciddi bir azalma gözlemlenmiştir ve AME-D performansını olumsuz etkilenmiştir. Periyot VIII ve IX'da sırasıyla %61,7 ve %32,4 nitrat giderim verimi elde edilmiştir. Reaktör çıkışından alınan numunelerde nitrat indirgenmesi sonucunda yaklaşık 1,17 ve 2,54 mgNO₂⁻/L nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Sabit giriş metan konsantrasyonunda artan nitrat konsantrasyonu ile düşük denitrifikasyon verimlerinin gözlemlenmesi aerobik metan oksidasyonu sonucu oluşan organik metabolitlerin sınırlayıcı faktör olabilmesi ile yorumlanabilir.

Çalışma bulgularını KOİ dengesi bazında yorumlamak gerekirse; giriş metan konsantrasyonu 200 mg/L olup giriş metan yükü 760 mg/gün'dür. Aerobik metan oksidasyonu sonucu oluşan metabolitlerin denitrifikasyon prosesinde elektron verici ve karbon kaynağını oluşturacağı bilinmektedir. Ara ürün olarak metanolün oluştuğu varsayıldığında MBfR'da metan oksidasyonu sonucu oluşan metanolün denitrifikasyon prosesi için giriş yükü 1520 mg/gün'dür (Bknz. Denklem 4.5). metanolün giriş KOİ eşdeğeri ise 2280 mgKOİ/gün'dür (1,5 gKOİ/ gCH₃OH). 2,5 günlük HRT'de giriş nitrat yüklerini KOİ eşdeğerinde yazmak gerekirse (-0,64 g KOİ/gNO₃⁻) 50, 100, 200, 400 ve 800 mgNO₃⁻/L nitratın KOİ eşdeğerleri sırasıyla -25,6; -57,2; -102,4; -204,8 ve -409,6 mgKOİ/gün'dür. Bu durumda en yüksek nitrat konsantrasyonunun kullanıldığı işletme koşullarında dahi KOİ kaynağının nitrat indirgenmesi için yeterli olduğu söylenebilir. Fakat çalışmada 400 ve 800 mg/L nitrat konsantrasyonlarında gözlemlenen düşük nitrat giderme verimi (<%62) oluşan organik metabolitin nitrat yerine elektron alıcısı olarak oksijen tarafından kullanılması ve mevcut elektronların bir kısmının da biyokütle sentezi için kullanıldığını göstermektedir.

Literatür değerlendirildiğinde, Sun ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada MBfR'de değişen HRT ve nitrat konsantrasyonlarının AME-D performansına etkisi incelenmiştir. 30 mgNO₃⁻-N/L giriş nitrat konsantrasyonunda HRT'nin 50 saatten 64 saate artmasıyla nitrat giderim veriminin iyileştiği ve çıkış nitrat konsantrasyonunun 5,1 mg/L'den 2,2 mg/L'ye düştüğünü rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirdiğimiz bu çalışmadan 1,7 katı daha yüksek bir HRT seviyesinde maksimum nitrat giderim verimini %97,9 olarak gözlenmişlerdir. Ayrıca bu çalışmadan elde ettiğimiz bulgulara benzer şekilde artan giriş nitrat konsantrasyonlarında AME-D proses

performansı olumsuz etkilenmiştir. Giriş nitrat konsantrasyonu iki katına çıkartıldığında ($60 \text{ mgNO}_3^- \text{-N/L}$) çıkışta gözlemlenen nitrat konsantrasyonu 2,2'den $7,6 \text{ mgNO}_3^- \text{-N/L}$ 'ye yükselmiştir. Bir diğer çalışmada ise Modin ve ark. (2008b), askıda büyüyen sistemlerde daha düşük nitrat giderim hızları elde edildiğini göstermek için metan ve oksijen gazlarını silikon membran biyofilm reaktörünün merkezinden uygulamışlardır. Metan oksidasyonu ile nitrat giderim verimi MBfR sistemlerinde $0,45 \text{ mol NO}_3^-/\text{molCH}_4$ iken, askıda büyüyen sistemlerde $0,11 \text{ NO}_3^-/\text{molCH}_4$ olarak elde etmişlerdir. Fakat çalışmamızın bu iş paketinde elde edilen minimum nitrat giderim veriminden (%32,4) dahi daha düşük nitrat giderim verimi ($166 \text{ mgNO}_3^- \text{-N/L}$ 'den $136 \text{ mgNO}_3^- \text{-N/L}$ 'e %17 denitrifikasyon verimi) elde etmişlerdir. Ayrıca yaklaşık 12 günlük reaksiyon süresinin sonunda $6,2 \text{ mgNO}_2^- \text{-N/L}$ nitrit birikimi gözlemlenmişlerdir. Modin ve ark. (2010b), yapmış oldukları diğer bir bilimsel çalışmada ise silikon membranın kullanıldığı MBfR konfigürasyonunda AME-D proses performansını incelemişlerdir ve gözlemledikleri maksimum nitrat giderimi bu tez çalışması kapsamında 800 mg/L giriş nitrat konsantrasyonu içeren işletme koşullarında elde ettiğimiz proses performansına benzer şekilde %35 seviyelerindedir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen verilere benzer şekilde tüm işletim koşullarında nitrit birikimi ihmal edilir düzeyde gözlemlenmiştir.

Elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanılan metan gazının biyolojik oksidasyonunda oluşacak ara ürünlerin türü elektron alıcı miktarına, biyofilmdeki bakteri popülasyon dinamiğine ve işletim koşullarına bağlıdır. Aerobik metan oksidasyonunda sistemde oksijen limitli değilse metan karbondioksit kadar yükseltgenecektir. Metanı ara ürünlere dönüştürebilecek oksijen varlığında ise metan oksidasyonu sonucu çözünmüş organik metabolitler oluşacaktır. Sürekli akışlı MBfR'nin çıkış sıvı fazından alınan numunelerde organik asit taraması ve metanol analizi gerçekleştirilmiştir. Fakat bu iş paketinde de organik metabolite rastlanmamıştır. Sıvı fazda alınan numunelerde TOC değerlerinin $<3 \text{ mg/L}$ olması bu durumu doğrulamaktadır (Şekil 4.15). Elde edilen bulgular metan oksidasyonu sonucu oluşan ara organik metabolitlerin denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmalar tarafından kullanıldığı ve kullanılmadan kalan organik metabolitlerin oksijen varlığında okside olduğu gerekçeleriyle açıklanabilmektedir. Çünkü oksijen sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle ($+820 \text{ mV}$) elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısıdır ve oksidasyon basamağı çok hızlı gerçekleşmektedir. Modin ve ark. (2008a) tarafından oksijene dayalı MBfR'de nitrat giderim veriminin etkisinin incelendiği çalışmada sistemdeki oksijenin sınırlanmasıyla nitrat giderim performansının

maksimum seviyelere ulaştığı ve tüm işletim koşullarında gözlemlenen maksimum çözünmüş organik madde miktarı 3,5 mg/L'yi geçmediğini belirtmişlerdir. Modin ve ark. (2010a)'nin AME-D proses performansı üzerine yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise TOC değerini 5 mg/L'nin altında bulmuşlardır. Dolayısıyla ara ürün tespitinde yaşanan zorluklar oksijen varlığında metan oksidasyonu basamağının çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle yaşanmaktadır (Wilkinson ve Harrison 1973).

4.4.2. Farklı nitrat konsantrasyonlarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi

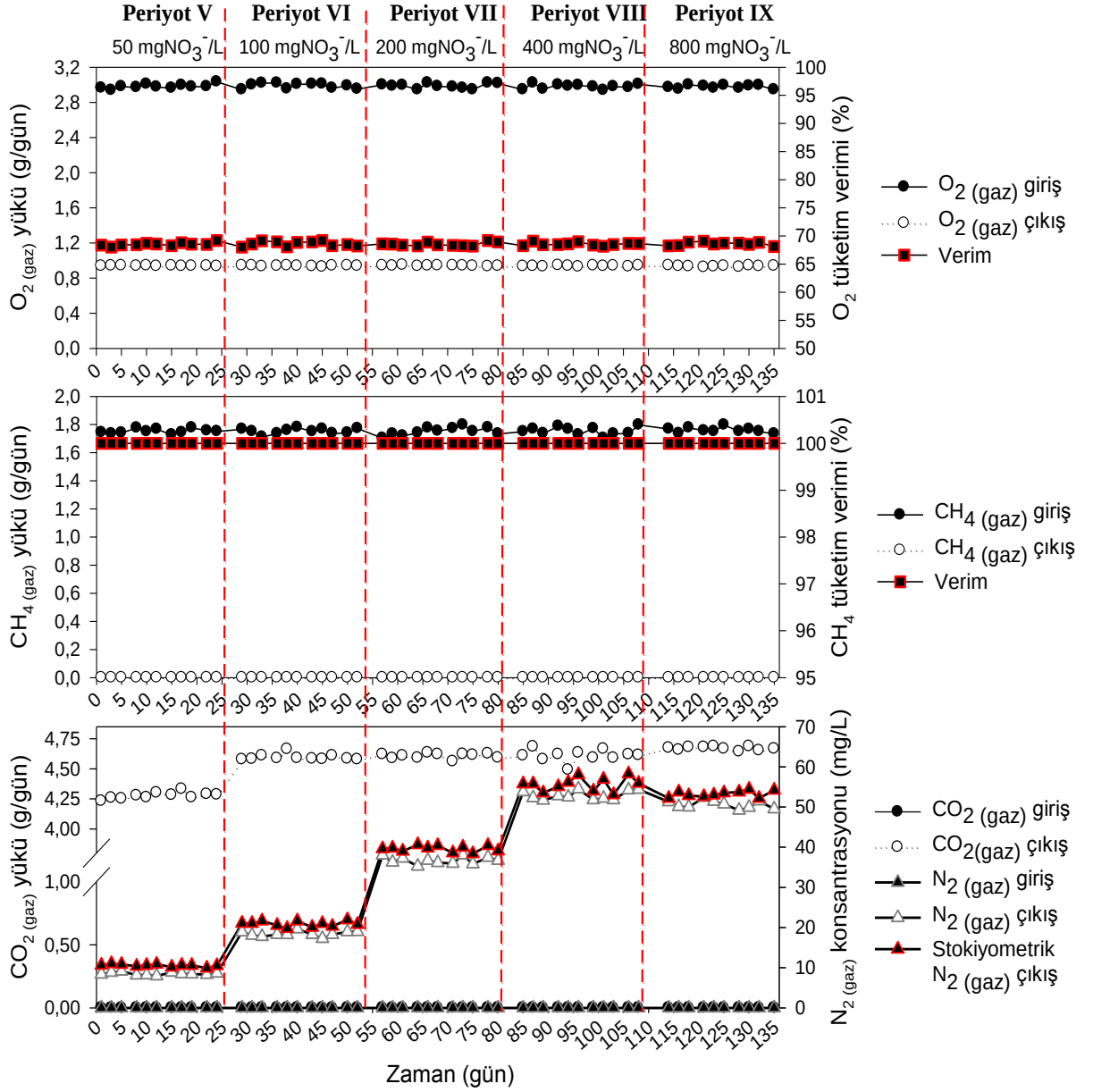
Çalışmada reaktör gaz giriş (CH_4 ve O_2) ve çıkış portları (CH_4 , O_2 , CO_2 ve N_2 gaz karışımı) direk GC cihazına bağlanarak gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında otomatik enjeksiyon yapılarak oksijen, metan, karbondioksit ve azot gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bir önceki iş paketlerinde (İş paketi 1 ve İş paketi 2.1) metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle metabolitler gözlemlenememiş olsa da minimum gaz sarfiyatı ile denitrifikasyon prosesi için uygun çevre koşulları göz önünde bulundurulduğunda ($\text{CO} < 1 \text{ mg/L}$) 0,6 hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı ve 2,5 günlük HRT çift membranlı MBfR'de optimum olarak belirlenmiş ve MBfR 'Nitrat konsantrasyonunun AME-D performansına etkisi' çalışmaları boyunca bu işletme koşullarında işletilmiştir. Elde edilen veriler aşağıda tartışılmıştır.

Artan nitrat yüklerine maruz kalan biyofilm tabakasının metan yükseltgenme ve nitrat indirgenme profilleri kütesel bazda giriş ve çıkış gaz değerleri ile değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm gazlar yüksek saflıktadır (%99,9999). Şekil 4.16'da 108 gün boyunca farklı işletme koşullarından elde edilen giriş-çıkış gaz profili verilmiştir. Tüm işletme koşullarında GC cihazı ile ölçülen giriş gaz karışımındaki oksijen-metan oranları, debimetreler ile ayarlanan oksijen-metan oranları ile uyumlu sonuç vermiştir ve bu şekilde oranlar doğrulanmıştır. Tüm işletme koşullarında giriş metan ve oksijen yükleri sabit tutularak hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 0,6'a ayarlanmıştır. Sisteme giren oksijen gazı %26,4, metan gazı ise %44 oranında tutulmuştur. GC cihazında oksijen, metan, azot ve karbondioksit gazları ölçülmüştür. Karbondioksit ve azot reaksiyon sonucu oluşan gazlar olduğu için reaktör giriş portunda gözlemlenmemiştir (Şekil 4.16).

V. periyotta MBfR $\text{CH}_4\text{-C/NO}_3^-\text{-N}$ oranının 15 olduğu koşullarda işletilmiş ve giriş nitrat konsantrasyonu yaklaşık $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ 'dir. Tüm iş paketlerinde olduğu gibi bu iş paketinde de giriş metan yükü yaklaşık $1,75 \text{ gCH}_4/\text{gün}$ (7 gKOİ/gün), giriş oksijen yükü

ise 2,97 gO₂/gün (-2,97 gKOİ/gün)'dür. Bu periyotta reaktör gaz çıkış portundan alınan numunelerde metan gazı gözlemlenmemiştir. Sadece oksijen, karbondioksit ve azot gazları saptanmıştır. MBfR'de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu sonucu 4,26 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Stokiyometrik olarak beklenen karbondioksit miktarı 4,81 gCO₂/gün olup ölçülen değer bu değere oldukça yakın bulunmuştur. Tüketilen oksijen miktarı yaklaşık 2,03 grO₂/gün'dür. MBfR'da elektron alıcısı olarak hem nitrat hem de oksijen yer almaktadır. Sadece oksijenin yer aldığı işletme koşullarında (İş paketi 1) çalıştırılan MBfR'da oksijen tüketimi 2,2 grO₂/gün olarak bulunmuştur (Bknz. Şekil 4.4). Nitratın etkisi ile tüketilen oksijen miktarı düşmüştür. Sadece oksijenin elektron alıcısı olarak kullanıldığı önceki iş paketinde (İP. 1) metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle oluşan metabolitler mevcut oksijenle okside olmuşlardır ve tüketilen oksijen miktarı daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bu iş paketinde metan oksidasyonu ile oluşan ara metabolitler nitratı elektron alıcısı olarak kullanabilen denitrifikasyon bakterileri tarafından okside olmuştur. MBfR'de biyofilm tabakası %94 oranında nitrat giderimi sağlamıştır (Şekil 4.15) ve denitrifikasyon sonucu ortalama 8,8 mgN₂/L azot gazı çıkışı gözlemlenmiştir (Şekil 4.16). Giderilen nitrat azotu sonucunda stokiyometrik olarak 10,5 mgN₂/L azot gazı oluşması beklenirken gözlemlenen azot gazı konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bunun temel nedenleri, mikroorganizmaların nitratın bir kısmını azot kaynağı olarak kullanmış olması (sistemde azot kaynağı sadece nitrattır) ve nitratın anoksik koşullarda diğer ara ürünlere de (NO, N₂O) dönüşmüş olabilmesi şeklinde verilebilir. Gaz numunelerinde sadece azot gazı ölçümü yapılmış olup diğer gaz ürünlerin varlığı tespit edilmemiştir.

Son dört periyotta ise giriş nitrat konsantrasyonları 50 mgNO₃⁻/L'den 100 mgNO₃⁻/L (Periyot VI), 200 mgNO₃⁻/L (periyot VII), 400 mgNO₃⁻/L (Periyot VIII) ve 800 mgNO₃⁻/L'ye (Periyot IX) arttırılıp CH₄-C/NO₃⁻-N oranları kademesel olarak düşürülmüştür (7,5-5-2,5-1,25 CH₄-C/NO₃⁻-N). İlk periyotta gözlemlendiği gibi bu periyotlarda da reaktör gaz çıkış portundan alınan numunelerde metan gazı gözlemlenmemiştir. Sadece oksijen, karbondioksit ve azot gazları saptanmıştır.

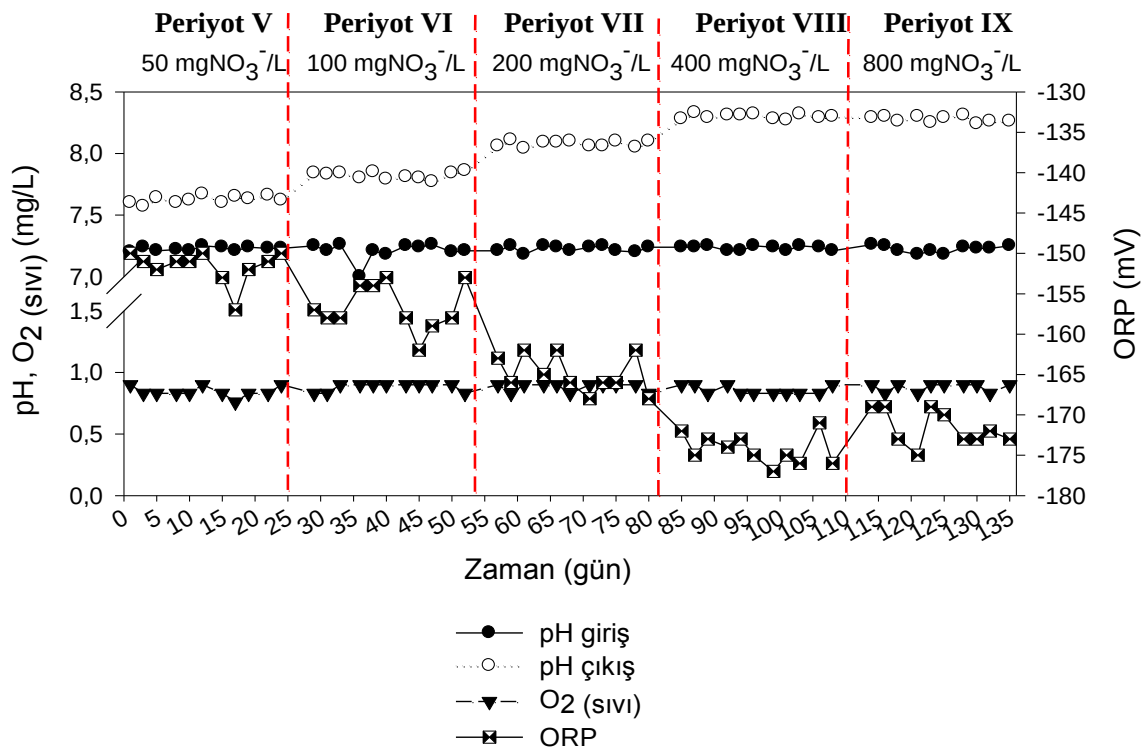


Şekil 4.16. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun giriş-çıkış gaz profiline etkisi

MBfR'de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlamıştır ve metan oksidasyonu neticesi olarak ortalama 4,6 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Tüketilen oksijen miktarı yaklaşık 2,04 grO₂/gün'dür. Artan nitrat konsantrasyonları ile mikroorganizmalar tarafından birim zamanda giderilen nitrat miktarlarının artmasının neticesi olarak azot gazı çıkış konsantrasyonları 8,8 mgN₂/L'den 18,9; 37,2; 52,7 ve 50,6 mgN₂/L'ye artmıştır (Şekil 4.15 ve 4.16).

4.4.3. Farklı nitrat konsantrasyonlarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO₂ profiline etkisi

ORP ve ÇO profilleri farklı işletme koşullarında oluşan biyokimyasal çevre ile ilgili çok önemli bilgiler vermektedir. Tez çalışmasının bir önceki iş paketinde aerobik metan oksidasyon prosesi ile eş zamanlı denitrifikasyon prosesi aynı reaktör içerisinde gerçekleştiğinde denitrifikasyon prosesi için elverişli koşulları oluşturan 0,6 O₂:CH₄ oranı ve 2,5 günlük HRT seviyesi optimum olarak belirlenmişti (İş paketi 1 ve 2.1). Denitrifikasyon prosesi için çözünmüş oksijen değerinin 1mg/L'nin altında ve ORP değerinin -200 ile -100 mV değerleri arasında olması gerektiği bilinmektedir (Dabkowski, 2008; Modin ve ark., 2010a). Hatta denitrifikasyon prosesinin 0,5 mg/L'nin üzerindeki oksijen seviyelerinde inhibe olabildiği yapılan çalışmalarda belirtildiğinden (Lee ve ark., 2001), ÇO parametresi proses performansında anahtar rol oynamaktadır. Şekil 4.17'de farklı nitrat konsantrasyonlarında reaktörde değişen çözünmüş oksijen, ORP ve pH profili verilmektedir.



Şekil 4.17. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun çözünmüş oksijen, ORP ve pH profiline etkisi

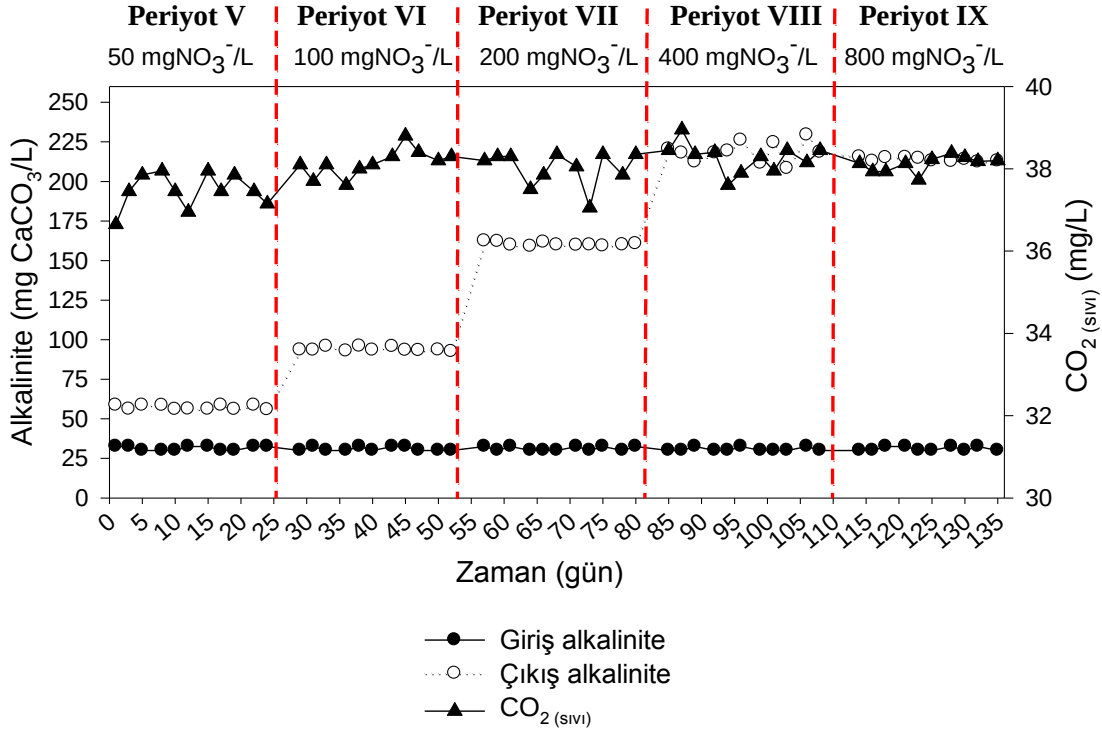
Sürekli akışlı MBfR’de değişen periyotlarda mikroorganizmalar artan giriş nitrat konsantrasyonuna maruz kalmıştır. MBfR minimum oksijen sarfiyatıyla maksimum metan oksidasyon veriminin elde edildiği işletim koşullarında (hacimsel $O_2:CH_4$ oranı 0,6) çalıştırıldığından sistemde gözlemlenen maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu ortalama 0,88 mg/L’dir ve değişen nitrat konsantrasyonlarından belirgin bir şekilde etkilenmemiştir. Gözlemlenen bu ÇO konsantrasyonu denitrifikasyon prosesi için uygun ortam koşullarını temsil etmektedir. Fakat Modin ve ark. (2010a), kesikli ve sürekli sistemlerde çözünmüş oksijenin AME-D verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Gaz karışımında %18-%33 oranında metan bulunduğu ve akış hızının 15-35 mLhava/Lçözelti.dk olduğu işletme koşullarında çözünmüş oksijen konsantrasyonunu 0,01 mg/L’den daha düşük ve nitrat giderim verimini 56,7 mgNO₃⁻-N/gUAKM.gün olarak gözlemlemişlerdir. Metan gazı konsantrasyonunun %10’a düşürüldüğü ve akış hızının 70 mLhava/Lçözelti.dk’ya, ÇO konsantrasyonunun bizim çalışmamızdakine benzer seviyelerine (0,8-1 mg/L) çıkartıldığı işletim koşulunda ise nitrat giderim verimi hızlı bir düşüş göstererek 10 mgNO₃⁻-N/gUAKM.gün seviyelerinde kalmıştır.

Bu çalışmamızda mikroorganizmalar tarafından kullanılan elektron verici kaynakları metan gazı ve aerobik metan oksidasyonu sonucu oluşan ara organik metabolitlerdir. Bu metabolitler mikroorganizmalar tarafından oksitlenerek elektronlarını vermekte ve açığa çıkan elektronlar ortamda bulunan oksijen ve nitratın indirgenmesinde kullanılmaktadır. AME-D prosesi farklı redoks potansiyeline sahip biyolojik çevre koşullarının (aerobik ve anoksik) kombinasyonuna dayandığından sistemdeki aerobik ve anoksik koşullarda gerçekleşen reaksiyonların gözlemlenmesi açısından ORP değerlerinin kontrolü önemli olmaktadır. Oksijen sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle (+820mV) elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısıdır. Nitrat ise sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle (NO₃⁻/N₂=+750mV) elektron taşıma zincirindeki oksijenden sonraki en güçlü elektron alıcısıdır ve reaksiyon hızlı gerçekleşir.

MBfR’de sınırlı oksijen varlığında ($O_2:CH_4$ oranı 0,6) nitrat konsantrasyonu arttıkça elde edilen ORP verilerinde azalış gözlemlenmiştir. V. VI. ve VII. periyotlarda ortalama -151, -156 ve -165mV ORP değerleri elde edilirken sistemde birim zamanda giderilen nitrat miktarının artmasıyla orantılı olarak VIII. ve IX. Periyotlarda daha düşük ORP verileri elde edilmiştir (-174mV ve -171mV). Gözlemlenen ORP değerlerindeki düşüşler ile nitrat giderim profili uyumludur (Bknz. Şekil 4.15 ve Şekil 4.17). Birim

zamanda giderilen nitrat miktarı azaldıkça ORP verileri artış göstermiştir ve bu periyotlardaki (Periyot V ve VI) oksijen indirgenme reaksiyonu yani oluşan organik metabolitlerin bir kısmının oksijen tarafından kullanıldığı reaksiyon diğer periyotlara göre daha baskındır. Bu periyotlarda elektron alıcı olarak kullanılan nitrat, organik metabolitlerin yükseltgenmesinde yetersiz kalarak oksijenle rekabet edebilirliği sınırlanmıştır.

Sentetik atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak reaktör giriş atıksuyunun pH'ı yaklaşık 7,2'dir. pH düşüşünün en büyük kaynağı metan oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksittir. Reaktör içinde ölçülen çözünmüş karbondioksit değerleri 37-39 mg/L aralığında olup çıkış gaz portunda ölçülen karbondioksit gazı profili ile uyumludur (Bknz Şekil 4.16). Farklı işletme koşullarında ölçülen çözünmüş karbondioksit değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Şekil 4.18). Karbondioksit gazı suda çözündüğünde zayıf bir asit olan karbonik asit oluşmakta (H_2CO_3) ve pH'yı düşürmektedir (Thomas ve ark., 2014; Abdil ve ark., 2015). Bir önceki iş paketinde (İP.1) sisteme nitratın eklenmediği işletme koşullarında reaktörde pH düşüşleri gözlemlenmiştir (Bknz. Şekil 4.6). AME-D reaksiyonu ile ise H^+ iyonları tüketilmekte ve dolayısıyla pH değerlerinde artış beklenmektedir (Bknz. Denklem 4.8). Sonuç olarak reaksiyona göre alkalinite üretilmektedir (Jiang ve ark., 2013). 1g nitrat azotunun giderimi ile 3,57g $CaCO_3$ alkalinitesi üretilmektedir (Kim ve Bae, 2000). İlk periyotta 25,7 mg $CaCO_3/L$ (%93,8 nitrat giderimi), VI. periyotta 62,9 $CaCO_3/L$ (%92,9 nitrat giderimi), VII. periyotta 129,1 $CaCO_3/L$ (%87,4 nitrat giderimi), VIII. periyotta 187,9 $CaCO_3/L$ (%61,7 nitrat giderimi) ve IX. periyotta 182,6 $CaCO_3/L$ (%32,4 nitrat giderimi) alkalinite üretimi gözlemlenmiştir. Bu periyotlar için üretilmesi gereken stokiyometrik alkalinite verileri ise V. periyot için 37,4 mg $CaCO_3/L$, VI. VII., VIII ve IX. periyotlar için ise sırasıyla 74,6 mg $CaCO_3/L$, 140,6 mg $CaCO_3/L$, 198,4 mg $CaCO_3/L$ ve 208,1 mg $CaCO_3/L$ 'dir.



Şekil 4.18. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun alkalinite ve çözünmüş karbondioksit profiline etkisi

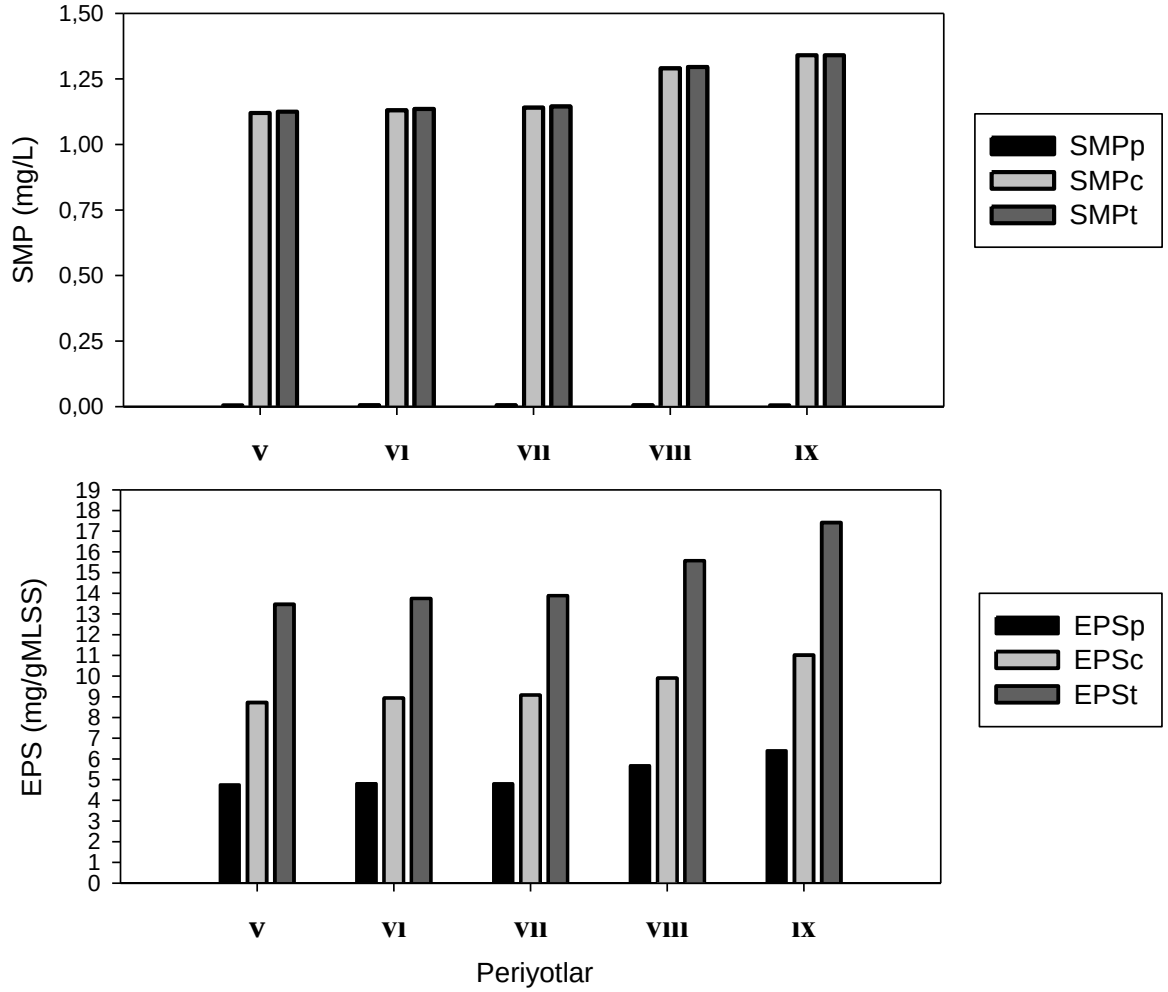
Çalışmada stokiyometrik verilerden daha düşük gözlemlenen alkalinite değerleri karbon oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksit gazının suda çözünmesiyle oluşan karbonik asitle alkalinitenin bir kısmının tüketilmesi olarak açıklanabilir. Elektron alıcısı olarak sadece oksijenin yer aldığı 1. İş paketinde alkalinite üretimi gözlenmeyip alkalinite tüketimi ile giriş pH'ı 7,2'den 5,8'e düşmüştür (Bknz. Şekil 4.6). Artan nitrat konsantrasyonlarında mikroorganizmalar tarafından giderilen nitrat konsantrasyonu artmıştır. Maksimum nitrat gideriminin gözlemlendiği son periyotta pH seviyesi maksimum seviyelere ulaşmıştır ve çıkış pH değeri yaklaşık 8,27'dir. pH ile alkalinite profilleri benzerlik göstermektedir ve birbiriyle uyumludur (Şekil 4.17 ve 4.18).

4.4.4. Farklı nitrat konsantrasyonlarının reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Membrana dayalı proseslerde en önemli biyolojik kirleticiler biyokütlenin hücre kalıntıları, mikrobiyal hücrelerin oluşturduğu kompleks ağlar, EPS ve SMP biyopolimerlerini kapsamaktadır (Ng ve ark., 2006; Remy ve ark., 2010). EPS ve SMP polimerlerinin boyutları küçük olduğundan membran yüzeylerine kolayca yapışabilir ve membran tıkanıklığa sebep olabilirler (Meng ve ark., 2009; Ni ve ark., 2011; Wang ve ark.,

2013). Çalışmada kullanılan membranlar her bir işletme periyodunda değiştirildiği için olası bir tıkanmanın neden olacağı işletme problemleri minimize edilmiştir. Çalışmalarımızda bu anlamda herhangi bir problem yaşanmasa da işletme sırasında reaktör içerisindeki EPS ve SMP profilleri incelenerek detaylandırılmıştır.

AME-D prosesinin gerçekleştirildiği MBfR’de gözlemlenen SMP ve EPS profilleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Çalışmada elde edilen verilerde SMP, bakteriyel hücrelerin ortama salgıladıkları çözünmüş ürünler oldukları için bakteri konsantrasyonundan bağımsız olarak mg/L birimi ile verilmiştir. EPS konsantrasyonu ise mg/L olarak ölçülmüş, fakat bakteri hücresine bağlı olarak bulunduğu için bakteri kütlesine oranlanarak mg protein veya mg karbonhidrat/g MLSS olarak verilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı giriş nitrat konsantrasyonunun reaktördeki SMP ve EPS profiline etkisi

Aerobik metan oksidasyonu ve denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların ürettiği toplam EPS ve SMP miktarları Şekil 4.19’da gösterilmektedir. SMP’nin önemli bir kısmı karbonhidrat (SMPc) olup protein kısmı (SMPp) oldukça minimaldir (<0,05mg/L). Artan nitrat konsantrasyonlarında (50-800 mgNO₃⁻/L) SMP ve EPS değerleri kademeli olarak artış göstermiştir. Elde edilen sonuçların artan nitrat konsantrasyonu ile mikroorganizmaların birim zamanda daha fazla nitrat miktarına (artan nitrat yükü) maruz kalması neticesinde oluşan stresten kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada değişen nitrat konsantrasyonlarında elde edilen SMPt değerleri V. VI. VII., VIII ve IX. periyotlarda sırasıyla 1,12 mg/L, 1,13 mg/L, 1,14 mg/L, 1,29 mg/L ve 1,34 mg/L iken EPSt değerleri 13,47 mg/gMLSS; 13,74 mg/g MLSS 13,88 mg/g MLSS, 15,57 mg/g MLSS ve 17,42 mg/g MLSS’dir. Reaktör çıkış TOC değerlerinin 3 mg/L’den daha düşük olmasından dolayı gözlemlenen toplam SMP ve EPS değerleri literatürde yer alan membrana dayalı sistemlerde elde edilen değerlerden daha düşüktür. Lousada-Ferreira ve ark. (2010) de tam ölçekli membran biyoreaktörde polisakkarit ve proteinden oluşan toplam SMP konsantrasyonunun 60 mg/L ile 11 mg/L arasında değiştiğini vurgulanmıştır. Wang ve ark. (2009) pilot ölçekli batık membran biyoreaktörde gerçek kentsel atıksu arıtımında EPS özellikleri araştırmış ve gözlemlenen EPSt konsantrasyonları 100-150 mg/gMLSS arasında değişiklik göstermiştir.

4.5. Eş Zamanlı Amonyum ve Nitrat İçeren İşletme Koşullarında AME-D Prosesinin İncelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında metanotrof ve amonyum oksitleyen mikroorganizmaların rekabetinin AME-D prosesine olan etkileri farklı HRT ve giriş amonyum konsantrasyonları içeren işletme koşullarında incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çift membranlı MBfR İş paketi 3’de “Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarında AME-D prosesinin incelenmesi” çalışması kapsamında 144 gün işletilerek 7 farklı periyotta çalıştırılmıştır. Besleme çözeltisi bir önceki iş paketinde (İP. 2.2, Periyot III) kullanılan sentetik atıksu ile aynı içeriğe sahip olup farklı olarak değişen konsantrasyonlarda amonyum içermektedir. MBfR’de amonyum oksitleyen mikroorganizmaların aktivitelerini incelemek amacıyla sentetik atıksuya amonyum kaynağı olarak 25 ile 200 mg NH₄/L konsantrasyonları aralığında NH₄Cl ilave edilmiştir. MBfR maksimum 200 mgNH₄/L giriş amonyum konsantrasyonu ile işletilmiştir. Çünkü 100 mgNH₄/L’nin üzerinde artan amonyum yüklemelerinde amonyum giderim

performansının olumsuz etkilendiği (<%45) gözlemlenmiştir. Mevcut amonyum sistemde ototrof mikroorganizmalar için elektron verici, tüm mikroorganizmalar için ise de azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Sürekli akışlı MBfR’da giriş nitrat konsantrasyonu bir önceki iş paketinde (İP. 2.2) elde edilen optimum seviye baz alınarak 200 mgNO₃⁻/L’de sabit tutulmuştur. Bu kapsamda gerçekleşen iş paketine ait detaylı bilgiler Çizelge 4.4’de sunulmuştur.



Çizelge 4.4. MBfR’de eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşulları

Parametreler	Birim	Periyotlar						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
İşletme süresi	gün	0-17	18-38	39-54	55-75	76-97	98-123	124-144
O ₂ :CH ₄ oranı	v:v	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Giriş O ₂ yükü	g O ₂ /gün	2,97±0,02	2,97±0,02	2,97±0,02	2,97±0,02	2,97±0,02	2,97±0,02	2,97±0,02
Giriş NO ₃ ⁻ konsantrasyonu	mg/L	200±10	200±10	200±10	200±10	200±10	200±10	200±10
HRT	gün	2,5	3	3,5	4	3,5	3,5	3,5
Giriş NH ₄ ⁺ konsantrasyonu.	mg/L	25	25	25	25	50	100	200
NH ₄ ⁺ yükleme hızı	mg/gün	20	16,6	14,2	12,5	28,5	57,1	114,2

4.5.1. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının AME-D proses performansına olan etkileri

Günümüzde atıksuların arıtılması deşarj edilen alıcı ortamın kalitesi açısından oldukça önem kazanmaktadır. Atıksulardan özellikle azot giderimi alıcı ortamda ötrofikasyona neden olması açısından büyük öneme sahiptir ve doğal sularda, göllerde oluşan ötrofikasyonu engellemek için atıksu arıtma tesislerinde nütrient deşarj sınırları oldukça sıkı tutulmaktadır. Biyolojik azot giderimi fiziksel-kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha etkili ve ucuz bir yöntem olduğu için genellikle tercih edilen proseslerdir. Atıksularda azot genellikle amonyum formunda bulunmaktadır. Atıksulardan azot giderimi ancak amonyum formundaki azotun gaz formuna dönüştürülmesiyle gerçekleşmektedir. Bu biyokimyasal süreçlerde birbirini takip eden bir seri reaksiyondan oluşan nitrifikasyon ve denitrifikasyon gibi farklı proses basamakları gerekmektedir. Nitrifikasyon prosesi aerobik koşullarda gerçekleşen ve yüksek oksijen ihtiyacına gereksinim duyan ototrofik mikroorganizmalar ile gerçekleşmektedir. Denitrifikasyon ise anoksik koşullarda organik karbon ihtiyacına gereksinim duyan heterotrofik mikroorganizmalar ile gerçekleşmektedir. Konvansiyonel azot giderim proseslerinde $KOİ/N$ oranı düşük atıksuların arıtımında aerobik koşullarda yüksek oksijen gereksinimi anoksik koşullarda ise organik karbon gereksinimi maliyeti arttıran unsurlardandır. Metan gazı ise tesislerde ve doğada yerinde üretilebilmesi ve dolayısıyla uygulama kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti sağlamasından dolayı denitrifikasyon proseslerinde harici karbon kaynağı olarak kullanılmasında kritik bir öneme sahiptir. Böylece yüksek azot içeriğine sahip atıksuların konvansiyonel nitrifikasyon–denitrifikasyon prosesleri ile giderimi sırasında kullanılan ticari karbon kaynaklarının ekonomik yükü ve beraberinde getirdiği yeni sorunlar dikkate alınacak olursa tez çalışmamız kapsamında kullandığımız metan bazlı MBfR azot giderimine uygulanabilir bir yaklaşım sunacaktır. Fakat çalışmanın bu aşamasında da (İP. 3) olduğu gibi prosesde nitrat giderimi ile eş zamanlı amonyum giderimide amaçlanıyorsa metan oksitleyen mikroorganizmalarla amonyum oksitleyen mikroorganizmaların oksijen için rekabete girmesi veya oluşan yan ürünlerin (örneğin nitrit) denitrifikasyon verimini etkilemesi üzerinde durulması gereken önemli bir konudur.

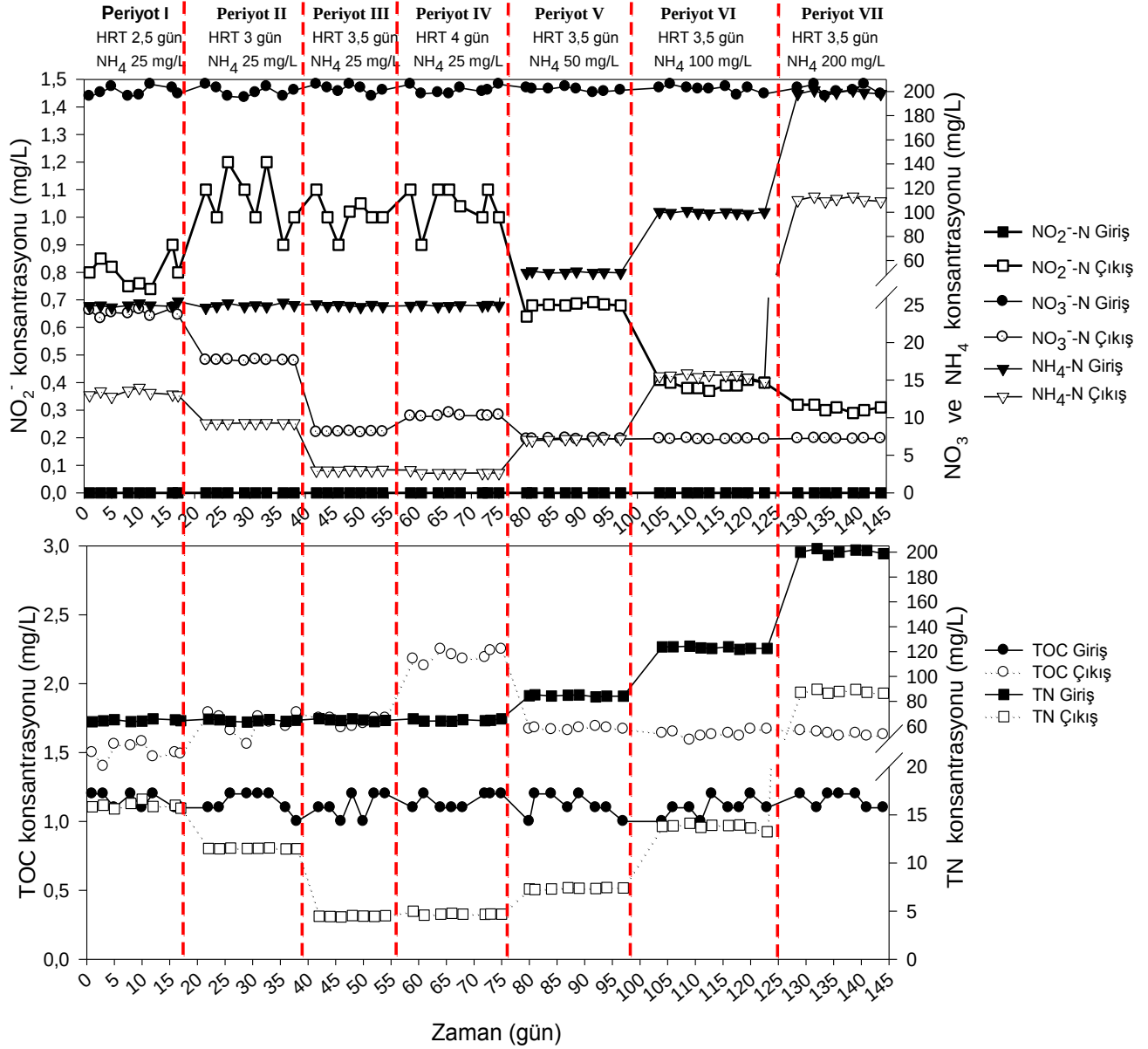
Bu çalışmada önemli olan metan gazının karbon kaynağı olarak kullanılabildiği ve denitrifikasyon prosesinin gerçek ölçekli arıtma tesislerinde başarıya ulaşılmasında etkili olan faktörlerin ortaya konulması ile uygulama stratejilerinin belirlenmesidir. Bu amaç

doğrultusunda metan gazının denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği MBfR'de uygulanan farklı işletim koşulları altında araştırılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında ise farklı HRT ve giriş amonyum konsantrasyonlarını içeren işletme koşullarının AME-D proses verimine olan etkisi incelenmiştir. Çünkü düşük KOİ içeriğine sahip atıksular amonyum içeriyorsa amonyum oksitleyen mikroorganizmalar (nitrifikatörler) ile metan oksitleyen mikroorganizmalar (metanotroflar) moleküler oksijen için rekabet edebilirler veya amonyum nitrifikasyon ya da yenilikçi azot giderim prosesleri ile giderilip toplam azot giderimini destekleyici etki gösterebilir.

Çalışmanın bu aşamasında sürekli akışlı MBfR amonyum ve nitrat içeren atıksu ile işletilmiştir. Metan, oksijen ve helyum içeren gaz karışımı ise membran iç yüzeyine uygulanmıştır ve membran iç yüzeyinde metanı karbon ve enerji kaynağı, oksijeni elektron alıcısı olarak kullanabilen aerobik metanotrof bakterilerin zenginleştirilmesi sağlanırken bir üst katmanında amonyumu oksitleyen mikroorganizmaların, membranın en dış yüzeyinde ise heterotrofik denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 5 gün sonrasında membran yüzeyindeki biyofilm tabakası gözle görülebilir duruma gelmiştir. Sürekli akışlı MBfR İş Paketi 3 kapsamında giriş nitrat konsantrasyonunun 200 NO₃⁻/L olduğu işletme koşullarında 144 gün işletilmiştir. Şekil 4.20'de artan HRT seviyesi ile artan giriş amonyum yüklerinin toplam azot giderim verimine olan etkisi sunulmuştur.

Çalışmanın ilk iki periyotunda (Periyot I ve II) amonyumun AME-D proses verimine olan etkisi MBfR'de HRT'nin 2,5 ve 3 gün olduğu işletim koşullarında araştırılmıştır. 2,5 günden 3 güne artan HRT seviyesi amonyumun elektron verici ve azot kaynağı olarak kullanımını %47,8'den %62,8'e arttırmıştır. Giriş nitrat konsantrasyonunun ise yaklaşık %89'u ile %91'i biyofilm tabakası tarafından kullanılırken çıkış nitrat konsantrasyonu I. ve II. periyotlarda sırasıyla ortalama 22 ve 18 mgNO₃⁻/L'dir. Sisteme amonyumun ilave edilmesi Waki ve ark. (2002) ile Veillette ve ark. (2011) tarafından da belirtildiği gibi denitrifikasyon verimini yaklaşık %2 arttırmıştır (Bknz. Şekil 4.15, Periyot III ve Şekil 4.20). Reaktör çıkışından alınan numunelerde az da olsa 0,8 ve 1,06 mgNO₂⁻/L nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Nitrit oluşumunun heterotrofik mikroorganizmalar tarafından nitrat indirgenmesi basamağından veya ototrofik mikroorganizmalar tarafından amonyum oksidasyonu basamağından oluştuğu düşünülmektedir. Heterotrofik mikroorganizmalar tarafından oluşan nitritin tamamının tüketilememesi (birikimi) metan

oksidasyonu sonucu oluşan organik metabolitlerin yetersiz kalması, ototrofik mikroorganizmalar tarafından biriken nitritin ise sistemdeki oksijenin ($<0,97$ mg/L ÇO) nitritin nitrata kadar oksidasyonu için yetersiz kalması ile açıklanabilir. Sistemde giderilen toplam azot miktarı artan HRT ile 48,5 mg/L'den 53 mg/L'ye artış göstermiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Farklı HRT seviyeleri ve amonyum konsantrasyonlarını içeren işletme koşullarının AME-D proses performansına olan etkileri

III. periyotta HRT 3,5 güne arttırılarak giriş amonyum yükü 16,6 mg NH_4 /gün'den, 14,2 mg NH_4 /gün'e düşürülmüştür. Giriş amonyum konsantrasyonunun yaklaşık %87,9'u

biyofilm tabakası tarafından elektron alıcısı ve azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama $8 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ 'dir ve denitrifikasyon verimi %96 seviyelerine ulaşmıştır. Sistemde $1,01 \text{ mgNO}_2^-/\text{L}$ nitrit birikimi gözlemlenmiştir ve biyofilm tabakası tarafından giderilen azot miktarı $60,5 \text{ mg/L}$ 'ye ulaşmıştır. HRT'nin arttırılması ve nitrat yükleme hızının azalması ile mikroorganizmalar birim zamanda daha az amonyum konsantrasyonuna maruz kaldıklarından tüm biyokimyasal süreçlerde (amonyum tüketimi ve denitrifikasyon) artan verimler gözlemlenmiştir. Ayrıca artan HRT seviyeleriyle biyolojik arıtımın gerçekleştirilebilmesi için gerekli reaksiyon süresi sınırlandırılmamıştır. Bu periyotta elde edilen veriler aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon ve amonyum giderim proseslerinin MBfR'de yüksek verimlilikte gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen bulgular, membran üzerinde tutunarak büyüyen biyofilm tabakasının farklı redoks potansiyeline sahip çevre koşullarını sağlayarak metanotrof, amonyum oksitleyen ve nitrat indirgeyen mikroorganizmaların aynı reaktörde metabolik faaliyetlerini gerçekleştirdiğini göstermiştir. Lee ve ark. (2001) metanotrofları içeren karışık kültür kullanarak nitrifikasyon ve eşzamanlı denitrifikasyon prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Kesikli reaktörler $1,5\text{-}2 \text{ mg/L}$ çözünmüş oksijen, 20 mg/L KOİ, $107,6 \text{ mgNO}_3^-/\text{N/L}$ nitrat ve $58,8 \text{ mgNH}_3/\text{L}$ amonyum içeren işletme koşullarında işletilmiştir. 6 saatlik reaksiyon süresinin sonunda %78, 10 saatlik reaksiyon süresinin sonunda ise %95'in üzerinde denitrifikasyon verimi elde edilmiştir. 18 saatlik reaksiyon süresinin sonunda ise amonyumun %95'i mikrobiyal popülasyon tarafından tüketildiği rapor edilmiştir.

Çalışmanın IV. periyodunda ise HRT seviyesi 4 gün olup sabit giriş amonyum konsantrasyonunda amonyum yükleme hızı $12,5 \text{ mgNH}_4/\text{gün}$ 'e düşürülmüştür. Bu işletim koşulunda yaklaşık %94,8 nitrat ve %89,2 amonyum giderme verimi elde edilmiştir ve 3,5 günün üzerindeki HRT seviyelerinde toplam azot giderim profilinde belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir ve giderilen azot miktarı $60,1 \text{ mg/L}$ 'dir (Şekil 4.20). Reaktör çıkışından alınan numunelerde yaklaşık $1,04 \text{ mgNO}_2^-/\text{L}$ nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Çalışma yüksek amonyum yükleme hızı ile elde edilen maksimum çıkış su kalitesi bakımından değerlendirildiğinde optimum HRT seviyesi 3,5 gün olarak belirlenmiştir ve çalışmanın ikinci partında (İP. 3.2; Periyot V, VI ve VII) optimum HRT seviyesinde değişen giriş amonyum konsantrasyonlarının ($50\text{-}200 \text{ mg/L}$) AME-D ve toplam azot giderim performansı üzerinde etkisi araştırılmıştır. Veillette ve ark. (2011) tarafından yukarı akışlı biyofiltre reaktörde giriş metan miktarının %0,3, amonyum konsantrasyonun

ise 0,25 gr $\text{NH}_4\text{-N/L}$ olduğu işletme koşullarında denitrifikasyondan ve nitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların tek bir reaktörde aktif rol aldıkları vurgulanmıştır ve 0,25 gr $\text{NH}_4\text{-N/L}$ giriş amonyum konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir.

V. ve VI. periyotlarda giriş amonyum konsantrasyonu 50 ve 100 $\text{mgNH}_4\text{/L}$ olup giriş amonyum yükü 28,5 ve 57,1 $\text{mgNH}_4\text{/gün}$ 'dür. Artan amonyum konsantrasyonu ile denitrifikasyon veriminde belirgin bir değişiklik gözlemlenmezken (%96,4), amonyum tüketim veriminde %85,8'den %84,4'e ihmal edilebilir bir azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.20). Fakat artan amonyum yükü ile sistemde giderilen toplam azot miktarı 77,1 mg/L 'den 109 mg/L 'ye artış göstermiştir. Waki ve ark. (2002) 0,21atm CH_4 ve 0,20atm O_2 içeren kesikli testlerde farklı konsantrasyonlarda ve içeriklerde inorganik azot (nitrit, nitrat veya amonyum azotu) içeren işletme koşullarında metan gazına bağlı denitrifikasyon prosesinin uygulabilirliğini incelemiştir. 200 $\text{mgNO}_3^-\text{-N/L}$ nitrat ile toplam giriş azot miktarı değişmeyecek şekilde 100 $\text{mgNH}_4\text{-N/L}$ ve 100 $\text{mgNO}_3^-\text{-N/L}$ içeren işletme koşullarında denitrifikasyon verimini araştırmıştır. Mikroorganizmaların hücre büyümesi için genellikle nitrate göre amonyumu tercih etmelerinden dolayı amonyum ilavesinin metanotrof ve denitriferlerin büyümesine katkı sağladığı ve böylece amonyumun azot giderim prosesini destekler nitelik taşıdığını vurgulamışlardır. Tez çalışmamızın V. ve VI. periyotlarında artan amonyum konsantrasyonu ile sırasıyla 0,67 ve 0,4 $\text{mgNO}_2^-\text{/L}$ nitrit birikimi gözlemlenmiştir. Artan amonyum konsantrasyonuna karşın sistemde biriken nitrit miktarındaki azalma sistemdeki ototrofik mikroorganizmalarla mevcut amonyumun nitrit üzerinden yükseltgendiği fikrini uyandırmıştır. Çünkü çalışma boyunca kullanılan sabit giriş metan konsantrasyonunda açığa çıkacak organik metabolit miktarı bu iş paketinde de değişmeyeceğinden ve çıkış TOC miktarının 2,2 mg/L 'den düşük olmasından dolayı nitritin hetetrofik mikroorganizmalarla indirgenme ihtimali düşük görülmektedir.

Çalışmanın son periyodunda ise giriş amonyum konsantrasyonu maksimum seviyeye ulaşmıştır ve MBfR 200 $\text{mgNH}_4\text{/L}$ giriş amonyum konsantrasyonu ile işletilmiştir. Bu periyotlarda giriş amonyum konsantrasyonunun ve amonyum yükleme hızının maksimum seviyeye ulaşmasıyla mikroorganizmalar birim zamanda daha çok amonyum konsantrasyonuna maruz kaldıklarından amonyum tüketim veriminde %45'e ciddi bir azalma gözlemlenmiştir ve sistem performansı olumsuz etkilenmiştir. Reaktör çıkışından alınan numunelerde nitrit birikimi gözlemlenmemiştir ($<0,3 \text{ mgNO}_2^-\text{/L}$) ve

azotlu bileşikler mevcut işletim koşullarında mikroorganizmalar tarafından hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir.

Şekil 4.15’de artan HRT ve giriş amonyum yüklerinde değişen TOC profili verilmiştir. 2,5 günden 4 güne artan HRT seviyesi ile çıkışta gözlemlenen TOC seviyesinde 1,5 mg/L’den 2,2 mg/L’ye artış gözlemlenmiştir. TOC konsantrasyonundaki artış artan HRT seviyesinde substrat ve nütrient miktarlarının yetersiz kaldığı ve sınırlandığı durumlarda mikroorganizmaların endojen faza geçme olasılıkları ile yorumlanabilir. 25 mg/L’den 50, 100 ve 200 mg/L seviyelerine artan giriş amonyum konsantrasyonu ile çıkış TOC miktarı 1,65 mg/L seviyelerine düşüş göstermiştir ve 50 mg/L’nin üzerindeki amonyum konsantrasyonlarından TOC giderim verimi belirgin bir şekilde etkilenmemiştir.

4.5.2. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi

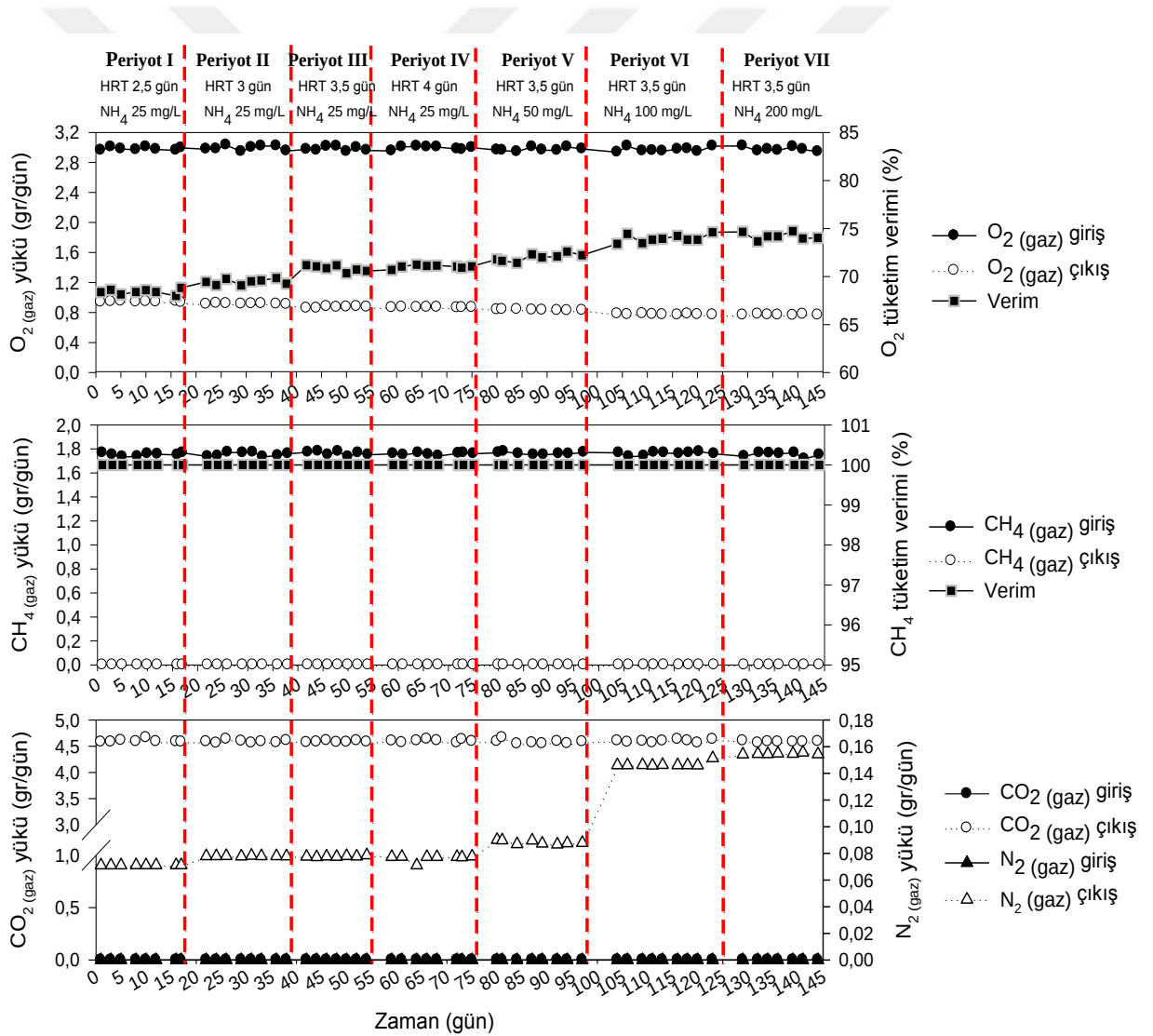
Bu çalışmada reaktörün gaz giriş ve çıkış portları GC cihazına bağlanarak belirli zaman aralıklarında GC cihazına otomatik enjeksiyon yapılarak oksijen, metan, karbondioksit ve azot gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İş paketi 1’de metanın ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle metabolitler gözlemlenememiş olsa da minimum gaz sarfiyatı göz önünde bulundurulduğunda denitrifikasyon prosesi için en uygun çevre koşullarının elde edildiği 0,6 hacimsel $O_2:CH_4$ oranı ve çift membranlı MBfR sistemi optimum olarak belirlenmiştir ve MBfR “eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarında AME-D prosesinin incelenmesi” çalışmaları boyunca bu işletme koşullarında işletilmiştir. Sisteme giren oksijen gazı yüzdesi %26,4, metan gazı yüzdesi ise %44 oranında sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler aşağıda tartışılmıştır.

Periyot I-IV’de artan HRT seviyelerine, periyot V-VII’de ise artan giriş amonyum konsantrasyonuna maruz kalan biyofilm tabakasının metan/amonyum yükseltgenme ve oksijen/nitrat/nitrit indirgenme profilleri kütle bazda giriş ve çıkış gaz değerleri ile değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm gazlar yüksek saflıktadır (%99,9999) ve Şekil 4.21’de 144 gün boyunca farklı işletme koşullarından elde edilen giriş-çıkış gaz profilleri verilmiştir. Giriş portundan oksijen, metan, azot ve karbondioksit gazları

ölçülmüştür fakat karbondioksit ve azot gazları reaksiyon sonucu oluşan gazlar olduğu için reaktör giriş portunda gözlemlenmemiştir (Şekil 4.21).

Bu iş paketinin tüm periyotlarında giriş metan yükü yaklaşık 1,75 gCH₄/gün (7 gKOİ/gün), giriş oksijen yükü ise 2,97 gO₂/gün (-2,97 gKOİ/gün)'dür. Tüm periyotlarda reaktör gaz çıkış portundan alınan numunelerde metan gazı gözlemlenmemiştir. Sadece oksijen, karbondioksit ve azot gazları saptanmıştır. Tüm işletme koşullarında (Periyot I-VII) MBfR'de biyofilm tabakası %100 oranında metan giderimi sağlanmıştır ve amonyum oksitleyen mikroorganizmalar ile metanotroflar arasındaki metabolik benzerliğe rağmen artan amonyum konsantrasyonlarında dahi bu iki farklı tür mikroorganizmanın sistemdeki mevcut çözünmüş oksijen için rekabeti metan oksidasyon basamağını olumsuz etkilememiştir. Elde edilen bu verilerin aksine Veillette ve ark. (2011) hacimsel olarak %0,3 metan içeren işletme koşullarında inorganik paket yatak biyofiltre reaktör performansında amonyum konsantrasyonunun (0,05-0,5 gr NH₄-N/L) etkisini incelemiştir. 0,1'den 0,5 gr NH₄-N/L artan amonyum konsantrasyonu metan oksidasyon verimini olumsuz etkilemiştir ve metan oksidasyon verimi %70'den %13'e düşüş göstermiştir. Bunun sebebini de sabit giriş metan yükünde metan tüketiminin azalmasıyla biyofilme uygulanan gaz formunun artması olarak belirtmişlerdir. Ayrıca King ve Schnell (1994) tarafından da artan amonyum konsantrasyonu ile ilişkili benzer azalma gözlemlenmiştir ve amonyum oksidasyonu sonucu oluşan nitritin metanojenlere inhibe edici özellik gösterdiği olarak yorumlamışlardır. Fakat bizim çalışmamızda çıkış nitrit konsantrasyonun ihmal edilebilir seviyede olması (<1 mg/L) bu inhibisyon ihtimalini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca tez çalışmasında kullanılan MBfR'de organik karbon ihtivasından dolayı (metan oksidasyonu sonucu oluşan metabolitler) sistemde hetetrofik mikroorganizmalar baskın karakter göstermektedir. Metan oksidasyonu sonucu ortalama 4,5 gCO₂/gün'lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Stokiyometrik olarak beklenen karbondioksit miktarı 4,81 gCO₂/gün olup ölçülen değer bu değere oldukça yakın bulunmuştur. Tüketilen oksijen miktarı HRT seviyesinin 2,5 günden 4 güne artmasıyla artış eğilimi göstermiştir ve tüketilen oksijen miktarı yaklaşık 2,04 grO₂/gün'den 2,12 grO₂/gün'e yükselmiştir. Oksijen tüketimindeki artış artan HRT seviyesi ile amonyumun oksidasyon veriminin artması (Şekil 4.20) veya artan HRT ile nütrient miktarının mikroorganizmalar için sınırlı ortam koşullarını temsil etmeleri ile endojen fazın oluşması ile açıklanabilir. Elektron verici kaynağı olarak metanın elektron alıcı kaynağı olarak sadece oksijenin kullanıldığı ilk iş paketinde tüketilen oksijen miktarı bu iş paketinde

tüketilen oksijen miktarından daha fazladır (Bknz. Şekil 4.4, periyot VII). Çünkü metanın ara ürünlere veya karbondioksite dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle oluşan metabolitler mevcut oksijenle okside olmuşlardır ve tüketilen oksijen miktarı daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bu iş paketinde ise metan oksidasyonu ile oluşan ara metabolitler nitrat veya nitrat giderimi sonucu oluşan nitriti elektron alıcısı olarak kullanabilen denitrifikasyon bakterileri tarafından okside olmuştur ve böylece oksijen tüketimi azalmıştır. Son üç periyotta ise (Periyot V-VII) artan giriş amonyum konsantrasyonu ile tüketilen oksijen miktarında sınırlı bir artış gözlemlenmiştir. Bu elde edilen veriler amonyum oksidasyonundan sorumlu mikroorganizma popülasyonunun artan amonyum konsantrasyonu ile zenginleştiği ve aktivitesinin artmasıyla mevcut oksijen tüketimini arttırdıkları ile açıklanabilir.



Şekil 4.21. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının giriş-çıkış gaz profiline etkisi

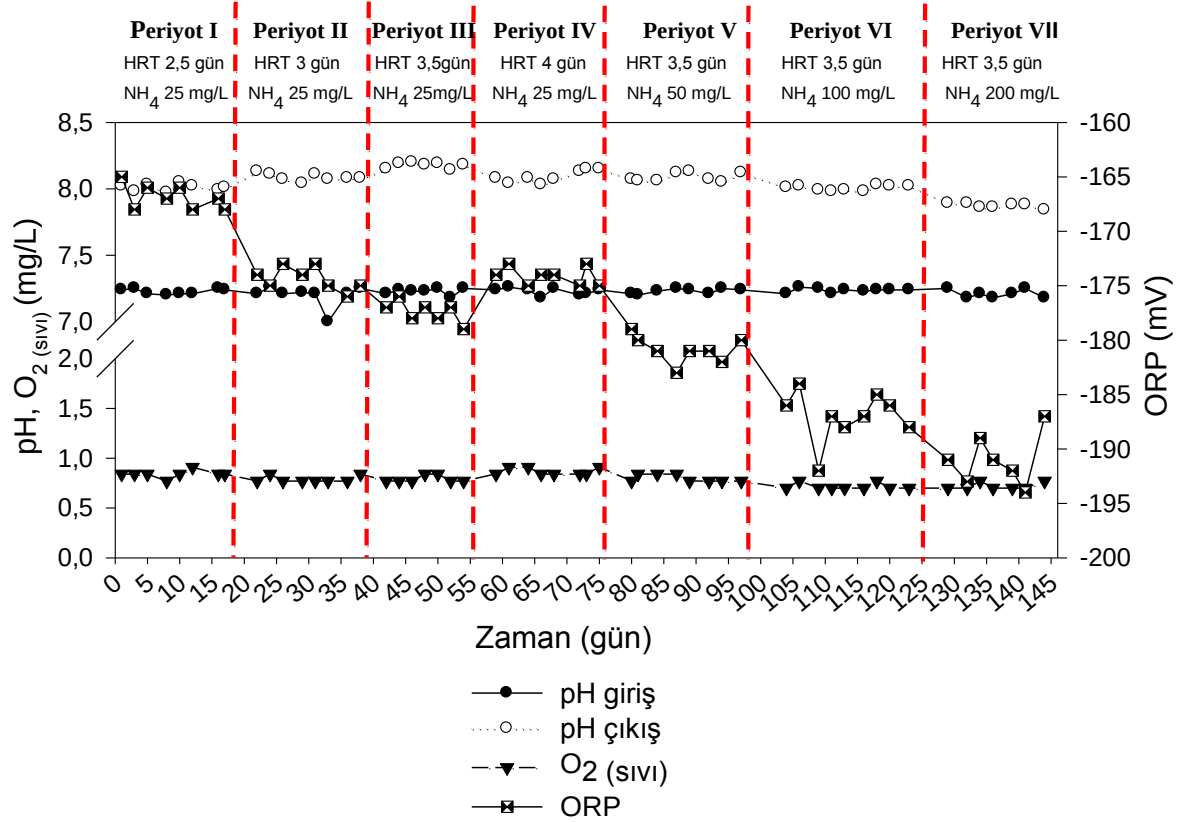
MBfR’de biyofilm tabakası tarafından giderilen toplam azot miktarı arttıkça (Şekil 4.20) reaksiyon sonucu oluşan azot gazında da artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.21). MBfR çıkış portunda gözlemlenen azot gazı konsantrasyonları I. periyotta 0,071 grN₂/gün, II. periyotta 0,077 grN₂/gün, III periyotta 0,077 grN₂/gün, IV periyotta 0,076 grN₂/gün, V periyotta 0,088 grN₂/gün, VI periyotta 0,146 grN₂/gün ve VII periyotta 0,154 grN₂/gün seviyelerine ulaşmıştır.

4.5.3. Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen, ORP, alkalinite ve çözünmüş CO₂ profiline etkisi

Çalışmanın bu aşamasında (İP. 3) sürekli akışlı MBfR’de elektron verici kaynağı metan, metan oksidasyonu sonucu oluşan ara metabolitler ve amonyumdur. Elektron alıcı kaynakları ise oksijen, nitrat ve reaksiyon sonucu oluşan nitrittir. Elektron verici ve elektron alıcı kaynakları sisteme eklendiğinde biyokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmekte ve artan amonyum konsantrasyonu ile artan HRT seviyesinde ortamdaki yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri değişkenlik göstermektedir (Şekil 4.22). Artan HRT seviyeleri mikroorganizmaların kirleticilerle olan temas süresinin uzamasına ve amonyum yükleme hızının düşmesine olanak sağladığından sistemde azot giderimi artmış ve gerçekleşen reaksiyonlar ORP verilerine yansımıştır. Dolayısıyla sistemdeki azot giderim veriminin artmasıyla ORP verileri düşüş göstermiştir (Şekil 4.20 ve 4.22). 2,5 günlük HRT seviyesinde ORP verileri ortalama -167mV iken HRT seviyesinin 4 güne artmasıyla ORP verisi -174mV’a azalış göstermiştir. Benzer şekilde son dört periyotta da artan giriş amonyum konsantrasyonu ile birim zamanda giderilen azot miktarı artmış ve ORP verileri -181mV’dan -191mV’a azalış göstermiştir. Gözlemlenen ORP değerlerindeki düşüşler ile toplam azot giderim profili uyumludur (Bknz. Şekil 4.20 ve Şekil 4.22).

Tez çalışmasının bu aşamasında aerobik metan oksidasyonu, denitrifikasyon ve amonyum oksidasyon prosesleri aynı reaktör içerisinde eşzamanlı gerçekleştiğinden farklı çevre koşullarında sahip bu reaksiyon basamaklarının gerçekleşmesinde ORP ve ÇO parametreleri önemli rol oynamaktadır. Denitrifikasyon prosesi için çözünmüş oksijen değerinin 1 mg/L’nin altında ve ORP değerinin -200 ile -100 mV değerleri arasında olması gerektiği bilinmektedir (Dabkowski, 2008; Modin ve ark., 2010a). Konvansiyonel nitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların ise ÇO değerinin 2 mg/L nin üzerinde aktif rol oynadığı bilinmektedir (Bouis, 2000; Arceivala, 2002). Son zamanlarda yapılan araştırmalar ışığında ise sınırlı oksijen içeren işletme koşullarında (<2 mg/L) dahi

konvansiyonel nitrifikasyon/denitrifikasyon proseslerinin aksine oksijen ve organik karbon tasarrufu sağlayan yenilikçi teknolojiler (örneğin kısmi nitrifikasyon, SHARON, CANON, ANAMMOX) ile biyolojik amonyum giderimi sağlanabilmektedir (Sönmez, 2011; Shalini ve Joseph, 2012; Mihaylyan, 2015).



Şekil 4.22. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının reaktördeki pH, çözünmüş oksijen ve ORP profiline etkisi

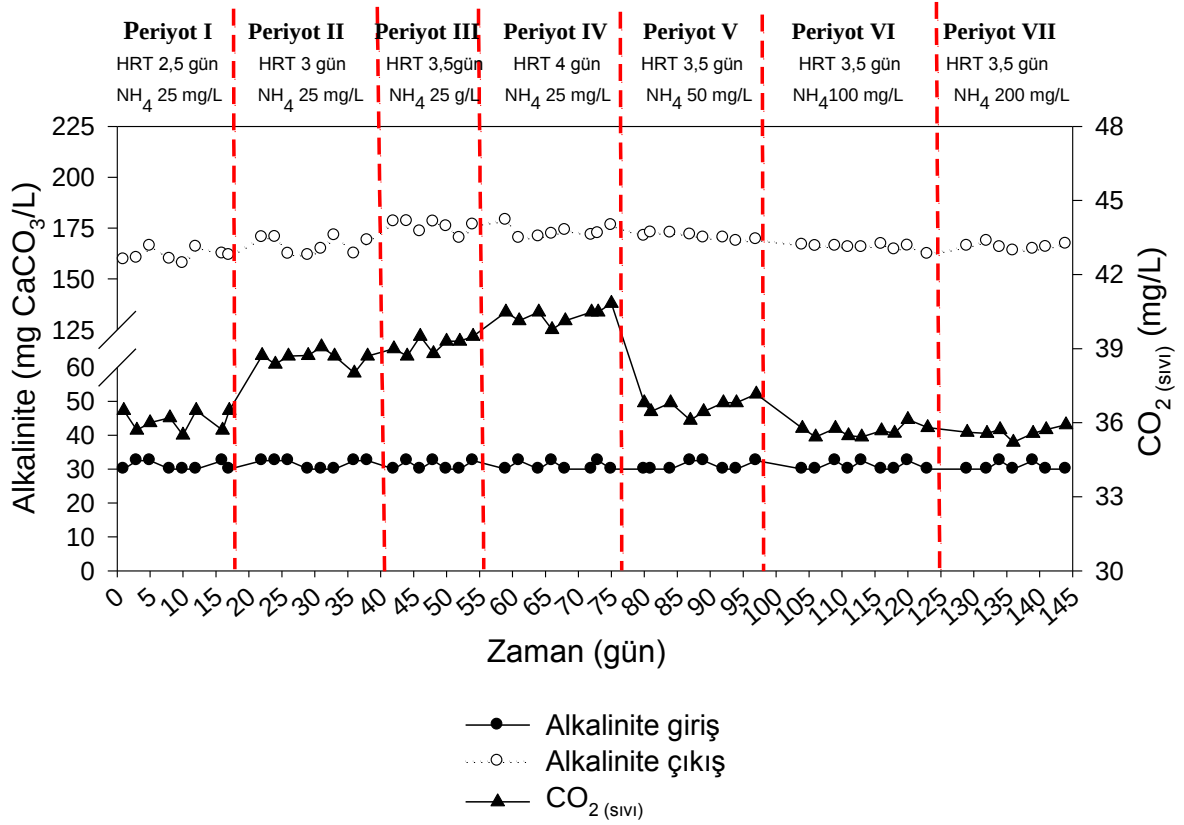
Sürekli akışlı MBfR’de değişen işletme koşullarında mikroorganizmalar artan HRT seviyelerine (Periyot I-IV) ve amonyum konsantrasyonuna (Periyot V-VII) maruz kalmıştır. Sistem minimum oksijen sarfiyatıyla maksimum metan oksidasyon veriminin elde edildiği işletim koşullarında ($O_2:CH_4$ oranı, 0,6) çalıştırıldığından sistemde gözlemlenen maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu ortalama 0,91 mg/L’dir ve değişen işletme koşullarından belirgin bir şekilde etkilenmemiştir. Gözlemlenen bu ÇO konsantrasyonu denitrifikasyon prosesi için uygun ortam koşullarını temsil etmekle birlikte aerobik ortamda gerçekleşen konvansiyonel nitrifikasyon prosesi için elverişli çevre koşullarını sergilememektedir (<1 mg/L ÇO). Fakat bu iş paketinde yüksek amonyum giderimlerinin gözlemlenmesi sistemde konvansiyonel nitrifikasyon prosesi yerine

yenilikçi biyolojik azot giderim proseslerinin gerçekleştiğini (özellikle VI. ve VII. Periyotta daha belirgin gözlemlenmiştir) düşündürmektedir.

Reaktör giriş atıksuyunun pH'ı atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak yaklaşık 7,2 seviyelerindedir. pH artışının en büyük kaynağı denitrifikasyon prosesi sonucu H^+ iyonlarının tüketimidir (Bknz. Denklem 4.8). Metan oksidasyonu sonucu oluşan karbondioksit ise suda çözündüğünde pH düşüşüne neden olmaktadır (Thomas ve ark., 2014; Abdil ve ark., 2015). İlk 3 periyotta HRT artışıyla orantılı olarak artan denitrifikasyon verimi 8,0'den 8,17'ye pH artışına neden olurken IV. periyotta HRT seviyesinin maksimum seviyeye ulaşmasıyla karbondioksitin suda çözünürlüğü artmış ve denitrifikasyon prosesine göre daha baskın duruma geçerek pH'ın 8,09'a düşüşüne neden olmuştur. Artan amonyum konsantrasyonunda (Periyot V-VII) ise denitrifikasyon veriminin çok değişmemesine karşın muhtemelen amonyum oksitleyen mikroorganizmaların aktiviteleri sonucu pH seviyesinde 8,08'den 7,87'ye azalma gözlemlenmiştir. Bir önceki iş paketi 2.2'de sisteme amonyumun eklenmediği işletme koşullarında reaktördeki pH seviyesi 8,1 iken (Bknz. Şekil 4.17, periyot III) amonyum eklenmesiyle pH'ın 7,87'ye düşmesi amonyum oksidasyonundan sorumlu mikroorganizmaların aktivitesi sonucu olduğunu ispatlamaktadır. Benzer çalışma bulguları Lee ve ark., tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamalarında denitrifikasyon prosesinden üretilen alkalinite ile pH seviyesinde artış gözlemlenirken nitratın sistemde tüketilmesinden sonra aktif hale gelen nitrifikasyon prosesinden dolayı pH tekrar başlangıç seviyesine gelmiştir. Böylece nitrifikasyon ve eş zamanlı denitrifikasyon sisteminde açığa çıkan protonların üretimi (nitrifikasyon) ve tüketiminden (denitrifikasyon) dolayı yoğun bir pH kontrolüne gerek duyulmadığı vurgulanmıştır (Lee ve ark., 2001).

Alkalinite verileri de pH verilerine benzer profil göstermektedir ve birbiriyle uyumludur (Şekil 4.22 ve 4.23). Reaksiyon sonucu ilk periyotta 130,6 mg $CaCO_3/L$, II. periyotta 134,9 mg $CaCO_3/L$, III. periyotta 144,6 mg $CaCO_3/L$, IV. periyotta 142,2 mg $CaCO_3/L$, V. periyotta 139,8 mg $CaCO_3/L$, VI. periyotta 134,9 mg $CaCO_3/L$ ve VII. periyotta 135,7 mg $CaCO_3/L$ alkalinite üretimi gözlemlenmiştir. HRT değerlerinin düşmesi ile atıksuyun reaktörde kalma süresi kısaltılmış ve mevcut CO_2 gazının suda çözünürlüğü sınırlandırılmıştır. HRT'nin 2,5 gün olduğu işletme koşullarında çözünmüş karbondioksit miktarı 36 mg/L iken HRT'nin 4 güne artmasıyla çözünmüş karbondioksit miktarında 40

mg/L'ye artış gözlemlenmiştir. Fakat 3,5 günlük sabit HRT seviyesinde artan amonyum konsantrasyonu ile çözünmüş karbondioksit miktarında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir ve ototrofik mikroorganizmaların aktivitesi sonucu sistemdeki çözünmüş karbondioksitin karbon kaynağı olarak kullanıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.23. Farklı HRT seviyelerinin ve amonyum konsantrasyonlarının reaktördeki alkalinite ve çözünmüş karbondioksit profiline etkisi

MBfR sabit nitrat konsantrasyonunda (200mg/L) işletildiği için gaz çıkış portunda artan amonyum konsantrasyonlarında gözlemlenen azot gazı üretimindeki artış (Bknz. Şekil 4.21) amonyumun azot gazına kadar dönüştüğünün bir göstergesidir. Amonyumun azot gazına dönüşme mekanizması ise farklı bakış açılarıyla değerlendirilebilir. Kısmi nitrifikasyon prosesi microbacter bakterisinin büyümesinin ve aktivitesinin inhibisyonunu içermektedir ve nitrifikasyon basamağında oluşan nitritin nitrata indirgenmesi engellenmektedir. Amonyum, nitrat yerine nitrite dönüşmekle nitrit üzerinden azot giderimi gerçekleşmektedir. Bizim çalışmamızda kısmi nitrifikasyon gerçekleşmiş olabilir çünkü ÇO seviyesi sınırlı olup <1mg/L'dir ve çıkışta nitrat konsantrasyonunda artış gözlemlenmemiştir.

SHARON (Single reactor system for High Ammonia Removal Over Nitrite) prosesinde oksijen sınırlı koşullarda amonyumun öncelikle nitrite kısmi nitrifikasyonunun gerçekleşmesi daha sonra ise nitrit üzerinden yüksek miktarda heterotrofik denitrifikasyon hedeflemektedir. Bu prosesin çalışmamızda gerçekleşme ihtimali düşük olduğu düşünülmektedir. Çünkü kısmi nitrifikasyon gerçekleşse bile nitritin azot gazına dönüşebilmesi için organik karbona ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat MBfR'da mevcut $O_2:CH_4=0,6$ oranında sistemin nitrat giderme kapasitesi 200mg/L 'dir (Bknz. Şekl 4.15). Yani oluşan metabolitlerin tamamı mevcut nitratı giderebilmektedir. Bu nedenle amonyumun kısmi nitrifikasyonu sonucu oluşan nitritin azot gazına dönüştürülmesi için sistemde organik karbon bulunmadığı düşünülmektedir.

ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation) prosesinde ise anaerobik ortamda karbon kaynağı olarak inorganik karbonun, elektron verici kaynağı olarak amonyumun ve elektron alıcısı olarak nitritin kullanıldığı koşullarda amonyum azot gazına dönüştürülmektedir (Sönmez 2011; Shalini ve Joseph, 2012; Mihaylyan, 2015). Çalışmamızda reaktör içerisinde gözlemlenen düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonunun yanında artan nitrit giderme verimi ve inorganik karbon tüketimi (ototrofik mekanizma) bu prosesin gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu nedenle yukarıda anlatılan kısmi nitrifikasyon prosesine ilaveten ANAMMOX prosesinin kombinasyonu ile tanımlanan CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite) prosesinin çalışmamızda hakim olduğu düşünülmektedir. Benzer bulgular Waki ve ark. (2002) tarafından da elde edilmiştir ve metanın elektron verici olarak kullanıldığı denitrifikasyon prosesinde floklar arasında çözünmüş oksijen konsantrasyonunun $1-0,8\text{ mg/L}$ seviyesinde olmasından dolayı giriş amonyum konsantrasyonunun nitrit içeren işletme koşullarında CANON prosesi ile giderildiğini vurgulamışlardır.

4.5.4. Sadece amonyum içeren işletme koşullarında AME-D proses performansının belirlenmesi

Tez çalışmasının bu iş paketine (İP. 3) ek olarak çift membranlı MBfR'de konvansiyonel nitrifikasyon prosesini test etmek amacıyla sentetik atıksuya azot kaynağı olarak sadece $100\text{ mgNH}_4^+/\text{L}$ konsantrasyonunda NH_4Cl ilave edilmiştir. Besleme çözeltisi bir önceki iş paketinde (İP. 3., periyot VI) kullanılan sentetik atıksu ile hemen hemen aynı içeriğe sahip olup farklı olarak nitrat içermemektedir. Mevcut amonyumun hem ototrof mikroorganizmalar için elektron verici hem de mikroorganizmalar için azot kaynağı olarak

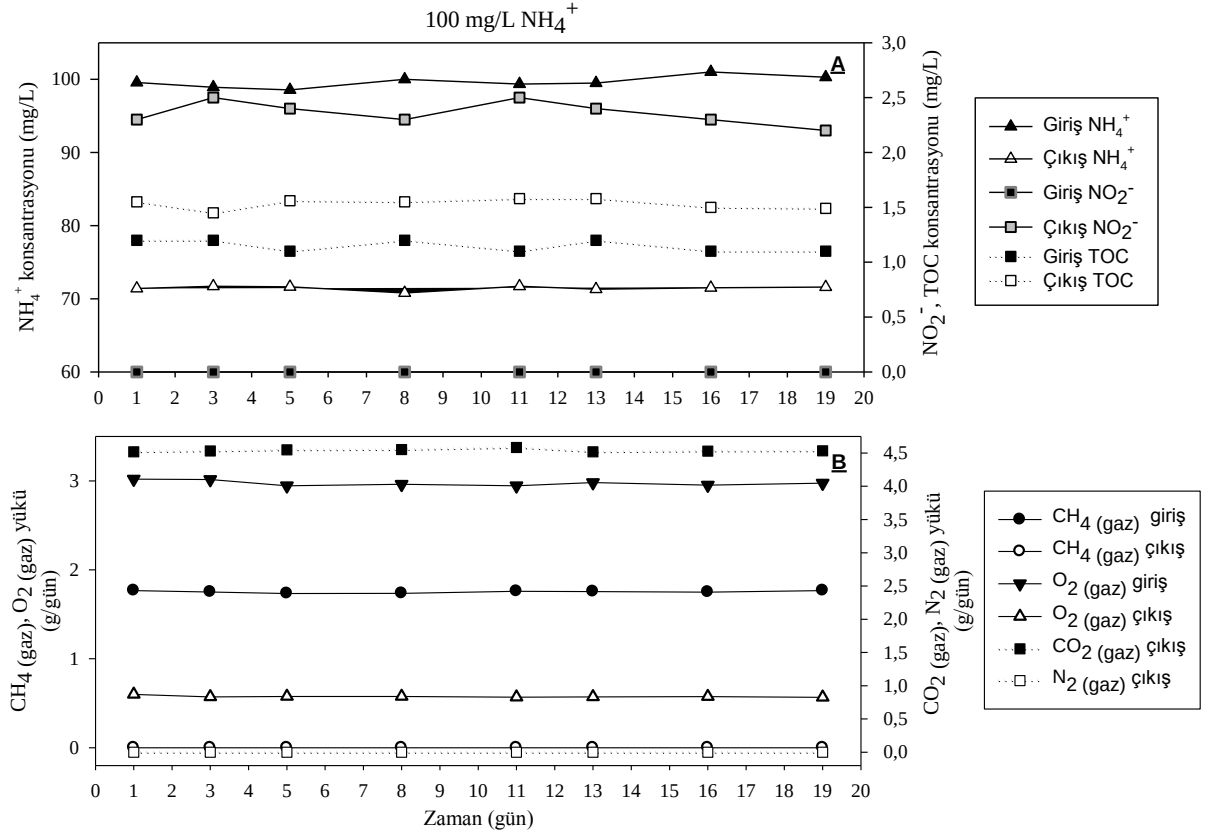
kullanılmıştır. Sürekli akışlı MBfR’de HRT bir önceki iş paketinde (İP. 3.1) elde edilen optimum değer baz alınarak 3,5 günde sabit tutulmuştur. Bu kapsamda gerçekleşen iş paketine ait detaylı bilgiler Çizelge 4.5’de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. MBfR’de sadece amonyum içeren işletme koşulları

Parametreler	Birim	100 mgNH ₄ ⁺ /L
İşletme süresi	gün	0-19
O ₂ :CH ₄ oranı	v:v	0,6
Giriş O ₂ yükü	g O ₂ /gün	2,97±0,02
Giriş CH ₄ yükü	g CH ₄ /gün	1,75±0,01
HRT	gün	3,5
Giriş NH ₄ ⁺ konsantrasyonu	mg/L	100
NH ₄ ⁺ yükleme hızı	mg/gün	57,1

Şekil 4.24.A’da 100 mgNH₄⁺/L giriş amonyum konsantrasyonunda reaktörde değişen amonyum, nitrit ve toplam çözülmüş organik karbon profilleri gösterilirken Şekil 4.24.B’de giriş ve çıkış gaz (B) profilleri verilmektedir. Giriş amonyum konsantrasyonunun yaklaşık %28’i biyofilm tabakası tarafından kullanılırken çıkışta gözlemlenen düşük nitrit birikimi (<2,4 mgNO₂⁻/L) ile çıkışta nitrat bulunmaması amonyumun nitrifikasyon prosesinde değil de sadece mikrobiyal büyüme için kullanıldığını ispatlamıştır (Şekil 4.24.A). Çıkışta GC cihazı tarafından azot gazının belirlenememesi denitrifikasyon prosesinin meydana gelmediğini de doğrulamıştır (Şekil 4.24.B). Bu test koşullarında giderilen amonyum miktarının neredeyse tamamı mikroorganizmalar tarafından sentez (biyokütle büyümesi) reaksiyonu için kullanılmıştır. Bu koşullarda sistemde nitrat olmadığı için metan oksidasyonu sonucu oluşan metabolitler oksijen varlığında karbondioksit kadar dönüşmüştür. Sonuç olarak heterotrofların varlığı

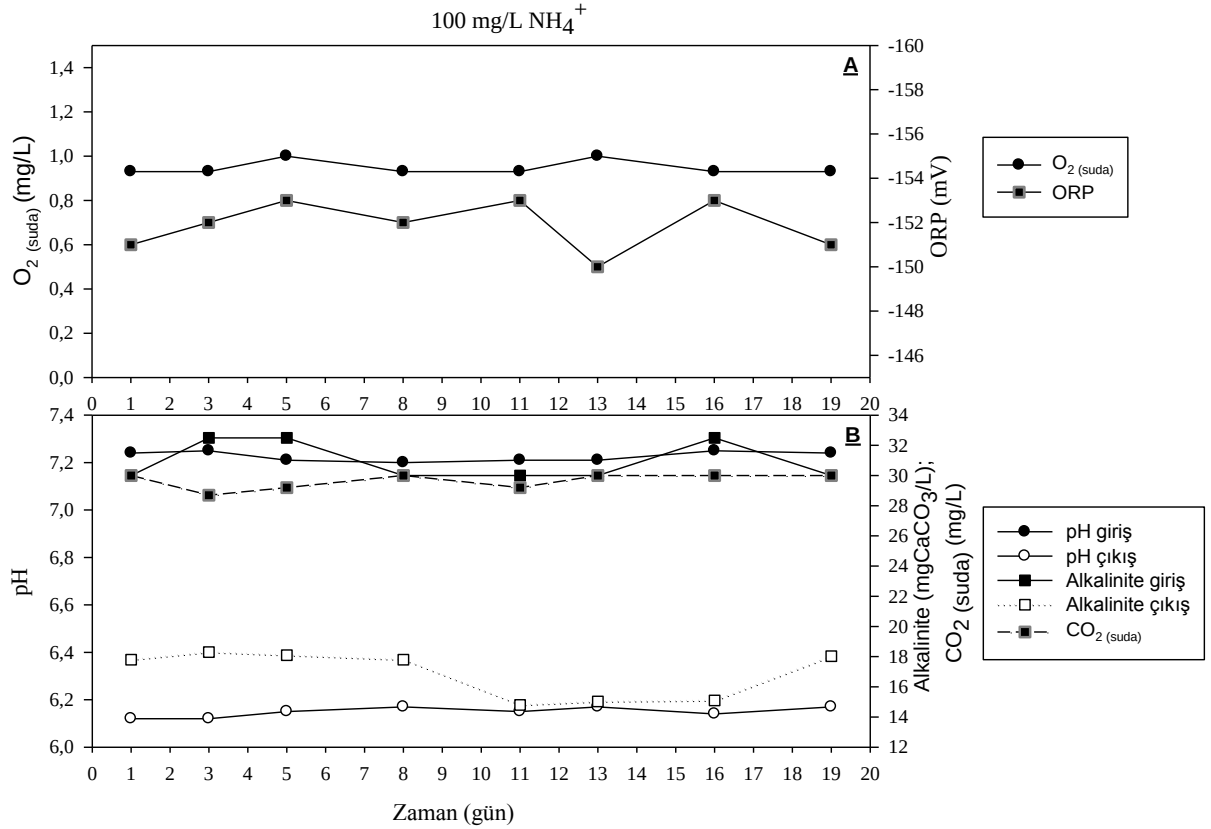
ototrofik mikroorganizma aktivitesini baskılamıştır. Böylece 3. iş paketinde gerçekleşen yüksek amonyum oksidasyonunun konvansiyonel nitrifikasyon prosesi ile gerçekleşmediğini göstermektedir.



Şekil 4.24. Sadece amonyum içeren işletme koşullarında amonyum (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), TOC (A), ve giriş-çıkış gaz (B) profilleri

Tez çalışmasının II. iş paketinde minimum gaz sarfıyatı ile maksimum gaz oksidasyonunun gerçekleştiği 0,6 $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı bu iş paketinde de kullanıldığından sistemdeki mevcut oksijen hemen hemen sadece metanı okside edecek seviyededir. MBfR’de metan gazının tamamı biyofilm tabakası tarafından okside olmuştur ve oksidasyon basamağı için mevcut oksijenin %81’i kullanılmıştır. Metan oksidasyonu neticesi olarak yaklaşık 4,5 $\text{gCO}_2/\text{gün}$ ’lük karbondioksit gaz çıkışı gözlemlenmiştir (Şekil 4.24.B). Bu reaksiyonların neticesi olarak yaklaşık -151 mV ORP değerleri elde edilirken ORP verileri ile uyumlu olarak sistemdeki çözünmüş oksijen değerleri 1mg/L’nin altında gözlemlenmiştir (Şekil 4.25.A). Bu durumda işletme koşulları sınırlı oksijen varlığını yansıtmaktadır ve bu işletme koşulları konvansiyonel nitrifikasyon prosesi için uygun

ortam koşullarını (<2 mg ÇO/L) temsil etmemektedir (Arceivala, 2002; Mihaylyan, 2015). Ayrıca çalışmadan elde edilen düşük azot giderim profili organik karbon ihtivasında heterotrofik mikroorganizmaların ototrofik mikroorganizmalara göre daha baskın karakterde olması ile açıklanabilir. Böylece aerobik metan oksidasyon basamağı amonyum varlığından olumsuz etkilenmemiştir ve mevcut oksijen için ototrofik mikroorganizmaların rekabet edilebilirliği söz konusu bile değildir.



Şekil 4.25. Sadece amonyum içeren işletme koşullarında çözünmüş oksijen, ORP (A), pH, alkalinite ve çözünmüş karbondioksit (B) profili

4.6. Denitrifikasyon Kinetiği Çalışması

Bu çalışmada organik metabolit olarak metanolün kullanıldığı kesikli reaktörlerde denitrifikasyon kinetiği araştırılmıştır. Kinetik çalışmalar 1000 mL hacimlerdeki kesikli reaktörlerde farklı nitrat konsantrasyonları ($50\text{-}800 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$) ile gerçekleştirilmiştir ve çalışma 5 farklı periyottan oluşmaktadır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Kinetik çalışmaların deneysel planı

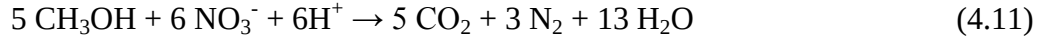
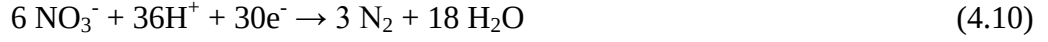
Parametreler	Periyotlar				
	I	II	III	IV	V
Metanol konsantrasyonu (mg/L)	400±10	400±10	400±10	400±10	400±10
Metanol konsantrasyonu (mgKOl/L)	600±15	600±15	600±15	600±15	600±15
Nitrat konsantrasyonu (mgNO ₃ ⁻ /L)	50±2	100±5	200±8	400±10	800±10
CH ₃ OH-C/NO ₃ ⁻ -N (g/g)	13,3±0,03	6,6±0,02	3,3±0,02	1,6±0,02	0,8±0,02

Metanol içeren kesikli testlerde elde edilen bulgular aşağıda verilmektedir.

4.6.1. Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarının organik madde giderime ve denitrifikasyon kinetiğine etkisi

Denitrifikasyon prosesi heterotrofik mikroorganizmalar ile nitrat formundaki azotun moleküler azot formuna (N₂) mikrobiyal redüksiyonudur. Proseste elektron verici kaynağı organik karbondur. Düşük C/N oranlarına sahip atıksuların (karbonun atıksuda yetersiz olması) arıtımında konvansiyonel biyolojik arıtma prosesleri kullanıldığında atıksuyun düşük organik karbon içeriği nedeniyle düşük azot giderim verimleri elde edilmektedir ve verimi arttırmak için eklenen harici karbon kaynakları tam ölçekli uygulamalarda işletme maliyetini arttırmaktadır (Peng ve ark., 2007; Sun ve ark., 2013). Bu doğrultuda metan gazı, mikroorganizmalara toksik etki göstermemesi, ucuz olması ve anaerobik proseslerde üretilebiliyor olması gibi avantajlarından dolayı denitrifikasyon prosesinde alternatif karbon kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Metan gazı biyokimyasal süreçlerde ilk aşamada okside olarak mikroorganizmaların kolayca tüketebildiği metanol, asetik asit gibi çözülmüş organik metabolitlere dönüşmektedir. Bu maddelerin birçok araştırmacı tarafından metanol olduğu varsayılmaktadır (Bitton, 2005; Modin ve ark., 2008a) ve tez çalışmasının bu aşamasında metanolü organik metabolit olarak tüketen denitrifierlerin kesikli testlerde azot giderme kinetikleri araştırılmıştır.

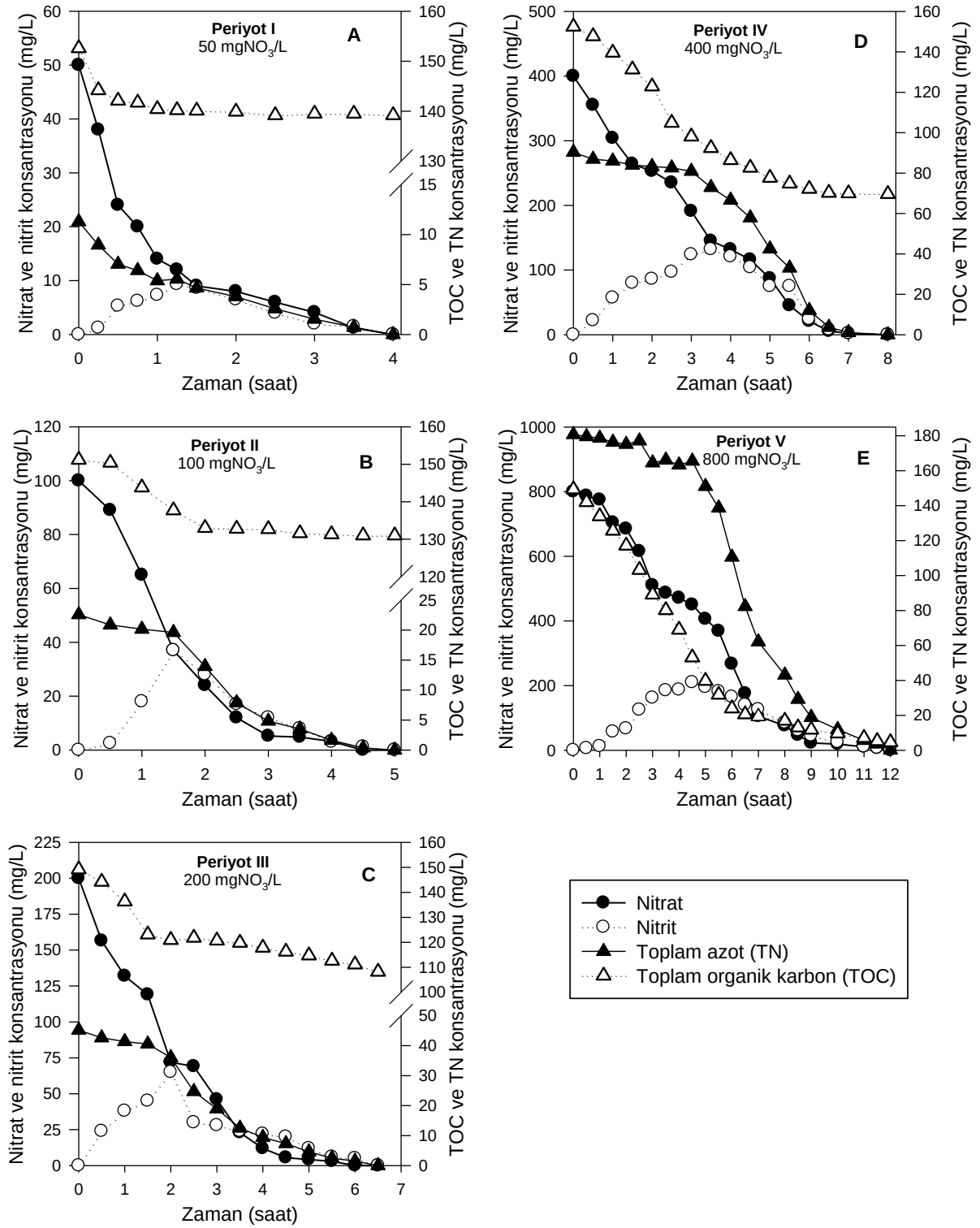
Heterotrofik denitrifikasyon prosesinde metanolü karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan denitrifierlerin teorik senaryosu stokiyometrik olarak Denklem 4.9-4.11'deki gibidir.



Denklem 4.9 metanolün karbondioksite oksidasyonu, Denklem 4.10 ise nitratın anoksik ortamda azot gazına indirgenme basamağını göstermektedir. Denklem 4.11 ise birleştirilmiş metanol üzerinden heterotrofik denitrifikasyon prosesini vermektedir. Denklem 4.11'de gözlemlendiği gibi stokiyometrik olarak 1 gr nitratın indirgenmesi için gerekli metanol miktarı 0,43 gr'dır (0,16 grCH₃OH-C/grNO₃⁻ veya 1,9 grCH₃OH/grNO₃⁻-N). Çalışmada giriş metanol konsantrasyonu 400mg/L olup TOC eşdeğeri 150 mg-C/L, KOİ eşdeğeri ise 600 mgKOİ/L'dir. Bu çalışmada kullanılan nitrat konsantrasyonlarının metanol eşdeğerlerini yazmak gerekirse 50, 100, 200, 400 ve 800 mgNO₃⁻/L nitratın indirgenmesi için gereken metanol miktarları stokiyometrik olarak sırasıyla 21,5, 43, 86, 172 ve 344 mgCH₃OH/L'dir (-0,64 gKOİ/gNO₃ ve 1,5 gKOİ/gCH₃OH). Bu durumda stokiyometrik olarak en yüksek nitrat konsantrasyonunun kullanıldığı işletme koşullarında dahi metanol kaynağının nitrat indirgenmesi için yeterli olduğu ve sınırlayıcı faktör olmadığı söylenebilir. Ayrıca elektron verici kaynağındaki elektronların bir kısmı elektron alıcısına giderken bir kısmı hücre sentezi için kullanılacağından çalışmada stokiyometrik olarak ihtiyaç duyulan karbon kaynağından daha yüksek konsantrasyonunda (400 mgCH₃OH/L) çalışılmıştır.

Kesikli kinetik testler 5 farklı periyotta gerçekleştirilmiş olup 2. iş paketinde AME-D proses performansında çalışılan nitrat konsantrasyonlarında (50-800 mgNO₃⁻/L) gerçekleştirilmiştir. Kesikli testlere çamur aşılandıktan sonra bakterilerin adaptasyon süresi için ortalama 10 gün beklenmiştir. Nitrat reaktördeki tek azot kaynağı olup denitrifikasyonun yer aldığı çalışma koşullarında azot içeren farklı bir kimyasal kullanılmamıştır ve sistemde toplam azotun tamamı tükenene kadar kesikli reaktörlerden numune alınmıştır. Şekil 4.26'da artan nitrat konsantrasyonlarının denitrifikasyon verimine ve organik madde giderimine etkisi sunulmuştur.

İlk iki periyotta metanolün denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği giriş nitrat konsantrasyonunun 50 ve 100 mgNO₃⁻/L olduğu işletme koşullarında araştırılmıştır. 50 mgNO₃⁻/L nitrat konsantrasyonu 4 saat, 100 mgNO₃⁻/L giriş nitrat konsantrasyonu için ise 5 saatlik reaksiyon süresinin sonunda giriş nitrat konsantrasyonunun tamamı mikroorganizmalar tarafından elektron alıcısı ve azot kaynağı olarak kullanılmıştır (Şekil 4.26A ve 4.26B). Denitrifikasyon prosesinde genel olarak nitrat (N⁺⁵) anoksik koşullarda indirgenerek nitrite (N⁺³), nitrit ise azot gazına (N⁰) dönüşmektedir. Reaktöre verilen nitratın büyük bir kısmı anoksik reaksiyon süresinin ilk saatinde nitrite indirgenmektedir ve nitrit birikimi gözlemlenmektedir. Fakat 1,5 saatlik reaksiyon süresinden sonra sistemde kalan nitrat ve nitrit mevcut işletim koşulunda heterotrofik mikroorganizmalar ile hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir. Bu periyotlarda mikroorganizmalar tarafından kullanılan organik madde miktarı artan nitrat konsantrasyonu ile artış gösterilmiştir. I. periyotta organik karbon tüketimi 14,4 mg-C/L (%8,7) iken giriş nitrat konsantrasyonunun 100 mgNO₃⁻/L'ye artmasıyla (II. periyot) kullanılan organik karbon miktarı 20,2 mg-C/L'ye (%13,3) artmıştır. Fakat sistemdeki mevcut karbon kaynağının bir bölümü hücre sentezi ve devamlılık enerjisi için kullanıldığından tüketilen karbon miktarı stokiometrik miktarlardan (>8 mg-C/L ve 16,1 mg-C/L) daha yüksektir. Sabit giriş organik karbon (metanol) konsantrasyonu ile artan nitrat konsantrasyonunda (>17,7 CH₃OH/NO₃⁻-N oranı) düşük TOC giderim verimlerinin gözlemlenmesi sistemdeki elektron alıcı miktarının (nitrat) sınırlayıcı faktör olabilmesi ile yorumlanabilir ve çıkışta yüksek organik kirlilik yükünün oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 4.26. Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarının denitrifikasyon verimine ve organik karbon giderime etkisi

III. periyotta ise reaktör giriş nitrat konsantrasyonun 200 mgNO₃⁻/L olduğu işletim koşullarında işletilmiş ve giriş nitrat konsantrasyonu iki katına çıkartılmıştır. Sistemde ki

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N oranı 8,8'dir ve 6,5 saatlik anoksik reaksiyon süresinde mevcut azot kaynağının tamamı (nitrat ve nitrit azotu) mikroorganizmalar tarafından büyüme ve elektron alıcı kaynağı olarak kullanılmıştır (Şekil 4.26C). Şekilde görüldüğü gibi, artan giriş nitrat konsantrasyonuna maruz kalan mikroorganizmaların nitrit akümüülasyonun maksimuma ulaştığı zaman aralığı kaymış (2 saat) ve nitrat indirgenmesi sonucu oluşan nitrit konsantrasyonu maksimum 65 mgNO_2^-/L seviyelerine ulaşmıştır. 6,5 saatlik reaksiyon süresinin sonunda mevcut karbonun %27,4'ü mikroorganizmalar tarafından büyüme ve enerji kaynağı olarak kullanılmıştır ve kullanılan organik karbon miktarı 41 $\text{mg-C}/\text{L}$ 'dir.

IV. periyotta ise giriş nitrat konsantrasyonu 400 mgNO_3^-/L 'ye arttırılarak giriş $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N oranı 8,8'den 4,4'e düşürülmüştür. Bu periyotta reaksiyonun 8. saatinde alınan çıkış numunelerinde nitrat ve nitrit azotu gözlemlenmiş ve 8 saatlik reaksiyon süresi 400 mgNO_3^-/L nitratın (N^{+5}) anoksik koşullarda heterotrofik mikroorganizmalar tarafından azot gazına (N^0) dönüştürülebilmesi için yeterli olmuştur (Şekil 4.26D). Denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların aktiviteleri sonucu reaksiyonun ilk 3,5 saatinde maksimum 132 mgNO_2^-/L nitrit birikimi gözlemlenmiş ve 8 saatlik reaksiyon süresi sonrasında oluşan nitritin tamamı azot gazına indirgenmiştir. Dold ve ark. (2007) gerçek ölçekli Blue Plains Atıksu Arıtma Tesisinin denitrifikasyon tankında harici alternatif substrat kaynaklarının etkisini incelemiş ve bizim çalışmamızda kullanılan atıksu içeriğine benzer kirlilik yükünde (600 mg/L KOİ ve ortalama 442 mg/L nitrat konsantrasyonu) sistemdeki toplam azotun bizim çalışmamızdaki süreye kıyasla 1,3 kat daha uzun sürede (10,5 saat) tamamen tükendiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu işletim koşulunda ortalama %83 KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Bizim çalışmamızda ise heterotrofik mikroorganizmalar tarafından kullanılan organik madde miktarı ise artan giriş nitrat konsantrasyonu (artan elektron alıcı miktarı) ile orantılı olarak %27,4'den %54,3'e artış göstermiştir. Heterotrofik denitrifikasyon prosesinin en önemli dezavantajı harici karbon kaynağına duyulan ihtiyaçtır ve gerekli karbon kaynağı ihtiyacının fazla olması çıkış suyunda organik madde kirliliği riskine yol açmaktadır. Bu periyotta mevcut $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N oranı stokiyometrik değerin çok üstünde olup ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N: 4,4>1,9) çıkış suyunda organik madde kirliliğine sebep olmuştur. Bu sebeple çalışmanın son periyodunda (Periyot V) giriş nitrat konsantrasyonu 800 mgNO_3^-/L olup giriş $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N oranı 2,2'e azalmıştır. Bu işletim koşulunda mevcut azot konsantrasyonunun (nitrat ve nitrit azotu) tamamı 12 saatlik reaksiyon süresinde giderilebilmiştir (Şekil 4.26E). Bu

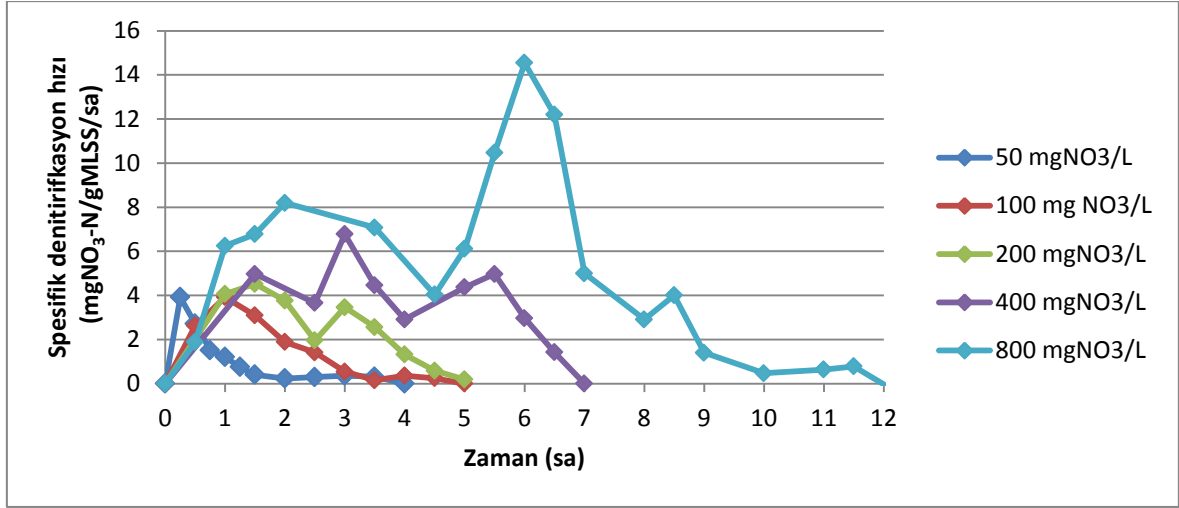
aşamada giriş nitrat konsantrasyonunun artışı ile mikroorganizmalar birim zamanda daha çok nitrat konsantrasyonuna maruz kaldıklarından (yüksek nitrat yükü) denitrifikasyon performansının gerçekleşmesi için gerekli reaksiyon süresinde artış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada azalan $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranı (artan nitrat konsantrasyonu) ile denitrifikasyon prosesinin tamamlanması için gerekli süresinin azalmasına benzer bulgular Foglar ve Briski (2003) tarafından da desteklenmiştir. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranının 2,5 olduğu işletme koşullarında nitrat giderimi reaksiyonun ilk 6 saatinde tamamlanırken oranın 3,5'a artmasıyla nitratin giderimi için gerekli reaksiyon süresi 4,5 saate indirgenmiştir. Ayrıca $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranının 1,5'a indirildiği işletme koşullarında ise reaksiyonun ilk 4 saatinde mevcut nitratin yarısı tüketilirken devam eden anoksik reaksiyon boyunca nitrat giderim profilinde belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir, biyolojik denitrifikasyon prosesi için organik madde miktarı yetersiz kalmıştır (Foglar ve Briski, 2003).

V. periyotta giderilen nitrat miktarındaki artışla orantılı olarak anoksik reaksiyon süresi boyunca oluşan nitrit konsantrasyonu da (maksimum $210 \text{ mgNO}_2^-/\text{L}$) artış göstermiştir ve maksimum nitrit birikiminin artış gösterdiği reaksiyon aralığı 3,5 saatten 4,5 saate artmıştır. Anoksik reaksiyon süresinin ilk 10 saati içerisinde TOC'nin neredeyse tamamı mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmış (%97 TOC giderimi) ve 12 saatlik reaksiyon süresi sonunda çıkış TOC konsantrasyonu 4 mg-C/L 'nin altındadır. Artan nitrat konsantrasyonu anoksik süreçteki TOC giderimini hızlandırmıştır. Artan nitrat konsantrasyonu ile sistemdeki elektron alıcı kaynağının sınırlayıcı faktörü azalmakta ve böylece açığa çıkan elektronlar ortamda yeterli miktarda bulunan elektron alıcı kaynağı ile buluşarak TOC giderimini arttırmıştır. Her 1 gram nitrat azotunun heterotrofik denitrifikasyonda ihtiyaç duyduğu metanol miktarı $0,43\text{gr}$ ($1,9 \text{ grCH}_3\text{OH}/\text{grNO}_3^- \text{-N}$) olarak hesaplanmıştır (Denklem 4.11). Çalışmanın bu periyotunda reaktör $2,20 \text{ CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranının ile işletilmiştir ve bu oran stokiyometrik değerden yüksektir. Fakat mevcut karbon kaynağının bir kısmı mikrobiyal büyüme için de kullanıldığından reaksiyon sonunda belirgin bir TOC ve nitrit birikimi gözlemlenmemiştir ve çalışmada su çıkış kalitesi bakımından değerlendirildiğinde optimum $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranı 2,2 olarak belirlenmiştir. Liu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada da denitrifikasyon prosesi stokiyometrik $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ oranından daha yüksek değerlerde ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^- \text{-N}$: 3) işletildiğinde yüksek denitrifikasyon verimi gözlemlenirken çıkışta organik maddenin kaldığı gözlenmiştir. Stokiyometrik orandan daha az organik madde ilave edildiğinde ise çıkışta organik metabolit kalmadığı fakat denitrifikasyon veriminin

%80'e düştüğü ve çıkışta nitrit gözlemlendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla çıkışta organik madde konsantrasyonunu düşük tutmak için organik maddenin sınırlı olarak verildiği heterotrofik denitrifikasyon proseslerinde genellikle çıkış nitrit konsantrasyonu sınır değerin üzerinde kalmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001). Foglar ve Briski (2003), Bitton (2005) ve Dholam ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda da optimum $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NO}_3^-$ -N oranının stokiometrik değerin üzerinde 2,5; 2,5 ve 4,12±2 olduğu belirtilmiştir.

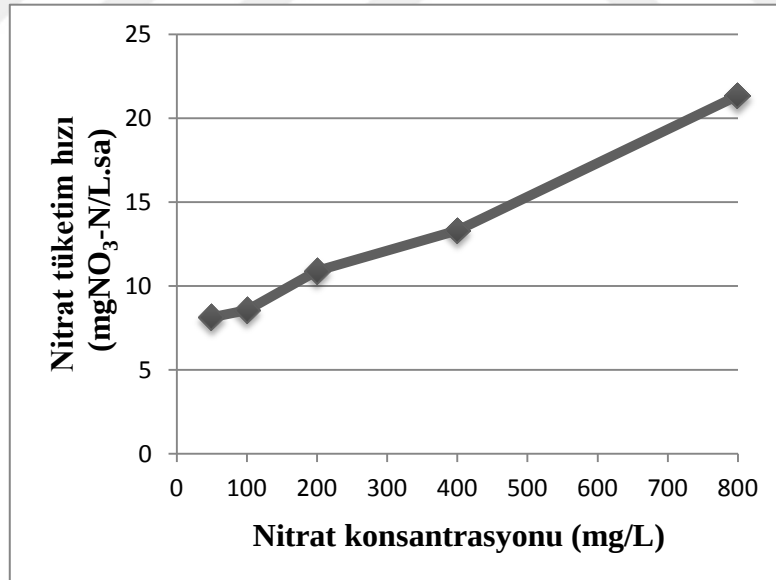
Kinetik testlerde denitrifikasyon performansının değerlendirilmesinde bir diğer önemli parametre de denitrifikasyon hızıdır. Spesifik denitrifikasyon hızı birim mikroorganizmanın birim zamanda giderdiği toplam nitrat azotu olarak hesaplanmıştır (mgNO_3^- -N/gMLSS/sa) ve Şekil 4.27'de artan nitrat konsantrasyonuna maruz kalan mikroorganizmaların denitrifikasyon hızlarındaki değişim gösterilmektedir. Maksimum denitrifikasyon hızı giriş nitrat konsantrasyonun artmasıyla orantılı olarak artış göstermiştir. Reaksiyon boyunca gözlemlenen maksimum spesifik denitrifikasyon hızları 50, 100, 200, 400 ve 800 mgNO_3^- /L giriş nitrat konsantrasyonlarında sırasıyla 3,9; 3,9; 4,5; 6,7 ve 14,5 mgNO_3^- -N/gMLSS/sa olarak elde edilmiştir. Giriş nitrat konsantrasyonlarındaki artış denitrifikasyon hızının maksimuma ulaştığı zaman aralıklarını da değiştirmiştir. Denitrifikasyon hızının maksimuma ulaştığı noktaların aslında sistemde nitrit birikiminin tükenmeye başladığı ve karbon kaynağının büyük bir kısmının tüketildiği zaman aralıkları ile benzer olduğu görülmektedir (Bknz. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27).

Bu çalışmada artan nitrat konsantrasyonu ile mikroorganizmalar tarafından kullanılan elektron alıcı miktarındaki artış mevcut elektron verici kaynağının tüketimini hızlandırmıştır (Bknz. Şekil 4.26) ve bu nedenle bakterilerin enzim aktivitelerindeki artışa bağlı sistemde maksimum spesifik denitrifikasyon hızının arttığı düşünülmektedir. Ayrıca denitrifikasyon hızındaki artış stres koşullarında yaşanan savunma mekanizması olarak da değerlendirilebilir. Artan nitrat konsantrasyonu ile bakteriler şok yüklemelere maruz kalmıştır ve mikrobiyal savunma mekanizmasından dolayı sentezledikleri nitrat/nitrit redüktaz enzim aktivitesi artmış olabilir.



Şekil 4.27. Spesifik denitrifikasyon hızının reaksiyon süresince değişimi

Nitrat tüketim hızı ile nitrat konsantrasyonu arasındaki ilişki Şekil 4.28’de verilmiştir. Artan nitrat konsantrasyonu ile substrat tüketim hızı kademeli olarak artış göstermiştir. Çalışmada değişen nitrat konsantrasyonlarında elde edilen nitrat azotu tüketim hızları 50, 100, 200 ve 400 mgNO₃⁻/L nitrat içeren işletme koşullarında sırasıyla 8,12; 8,55; 10,94; 13,36 ve 21,33 mgNO₃⁻-N/L.sa olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.28. Substrat kullanım hızı ile substrat konsantrasyonunun değişimi

4.6.2. Denitrifikasyon ve mikroorganizma büyüme kinetik parametrelerin belirlenmesi

Kinetik çalışmalarının genel amacı incelenen değişkenlerin proses üzerindeki etkilerini anlamak ve çeşitli işletme senaryoları altında gelecekteki şartları öngörmek, kontrol etmektir. Ayrıca, kinetik testlerde elde edilen parametreler prosesin verimliliği, tasarımı ve işletimi için faydalı bilgiler sağlayabilir. Bu çalışmada AME-D prosesinde metan oksidasyonu ile ara ürün olarak metanol olduğu varsayıp simülasyon denitrifikasyon prosesinin kinetik parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmada metanol bazlı heterotrofik denitrifikasyon prosesi için basit bir kinetik modelin oluşturulması, kinetik sabitlerin belirlenmesi ve çamurun denitrifikasyon kapasitesinin belirlenmesi önemlidir. Sistemde mevcut toplam azotun (nitrat ve nitrit azotu) mikroorganizmalar tarafından tamamen tüketilene kadar yarım saat ara ile alınan örneklerde biyokütle, nitrat, nitrit, toplam azot ve toplam karbon tayini yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarından kinetik parametreler hesaplanmıştır. Bu amaç doğrultusunda değişen giriş nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak heterotrofik denitrifikasyon prosesinde substrat tüketimi, mikrobiyal büyüme ve ürün oluşumunu karakterize etmek ve proses değişkeninin (nitrat konsantrasyonu) etkisini değerlendirebilmek için Monod modeli kullanılmıştır. Substrat tüketimi ve mikrobiyal büyüme üzerine substrat derişiminin etkisini tanımlamak için kullanılan en klasik yöntem Monod modelidir (Metcalf ve Eddy, 2003; Kim ve ark., 2003; Marangeni, 2003; Sainz ve ark.,2003; Schiraldi ve ark. 2003).

Denitrifikasyon prosesinin yüksek verimlilikte uygulanabilmesi için prosesin işletim prensibinin iyi anlaşılması ve sistem kinetikleri ile ilgili değişkenlerin nicel olarak tanımlanması gerekmektedir. Bu bilgiler prosesin gerçek ölçekte işletilebilirliği ve geliştirilebilirliği için temel unsurları oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda kinetik çalışmalarda mikrobiyal büyüme kinetiği ve denitrifikasyon kinetiği büyük önem taşır. Mikrobiyal büyüme kinetiği Monod denklemi ile hesaplanır (Denklem 4.12 ve 4.13).

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (4.12)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S} \quad (4.13)$$

Denklemden;

t: Zaman

X: Biyokütle miktarı (mg/L)

μ = Spesifik büyüme hızı, (zaman⁻¹)

$\mu_{\max}$ = Maksimum spesifik büyüme hızı (zaman⁻¹)

K_S = Yarı doygunluk hız sabiti (mg/L)

S= Substrat (nitrat) konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Denklem 4.12’de görüldüğü gibi, substrat artışı ile spesifik büyüme hızı artar ve son olarak asimptotik değere ($\mu_{\max}$) ulaşır (Waites ve ark., 2001). Ayrıca bu monod denklemi substrata bağlı hücre verimi (Y: Denklem 4.14) ve spesifik substrat alım hızı (q; Denklem 4.15) ile de ilişkilidir.

$$Y = \frac{d_x}{d_s} \quad (4.14)$$

$$\mu = \frac{Y}{X} \cdot \frac{d_s}{d_t} = Y * q \quad (4.15)$$

Substratın sınırlı olmadığı koşullarda Monod denklemi biyodegradasyon prosesinde genellikle kullanılır (Denklem 4.16)

$$q = \frac{q_{\max} S}{K_S + S} \quad (4.16)$$

q = Spesifik substrat alım/giderim hızı (zaman⁻¹),

S = Substrat konsantrasyonu (mg/L),

K_S = yarı doygunluk sabiti (mgNO₃⁻-N/L)dir.

Hiperbolik Monod denklemi (Denklem 4.16) sistemdeki mevcut substratın belirlenen mikrobiyal popülasyonu (X) ile giderildiği hızda (-dS/dt) substrat konsantrasyonun (S) etkisini araştırmak için Lawrence ve McCarty (1970) tarafından modifiye edilmiştir (Denklem 4.17, 4.18).

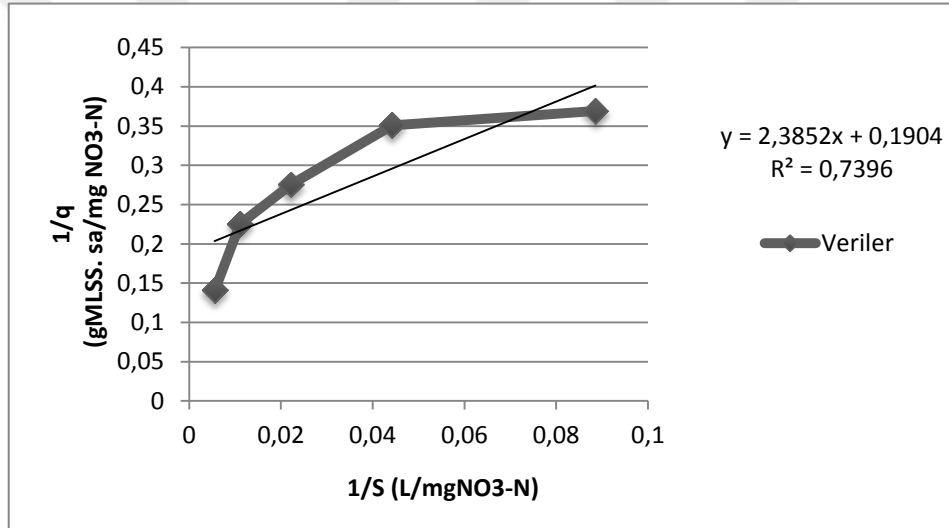
$$\frac{d_s}{d_t} = - \frac{q_{\max} S X}{K_S + S} \quad (4.17)$$

$$\frac{d_x}{d_t} = -Y \frac{d_s}{d_t} = \frac{q_{max} S X}{K_s + S} \quad (4.18)$$

Spesifik substrat alım/giderim hızı eğrisi doğrusallaştırıldığında q_{max} ve K_s gibi bazı kinetik parametreler hesaplanmıştır (Denklem 4.19).

$$\frac{X.t}{(S_0 - S)} = \frac{K_s}{q_{max}} * \frac{1}{S} + \frac{1}{q_{max}} \quad (4.19)$$

$1/q$ 'a karşı $1/S$ verileri ile çizilen grafikten q_{max} ve K_s değerleri hesaplanır (Bailey ve Ollis, 1986; Altıok, 2004; Pala ve Bölükbas, 2005). q_{max} ve K_s kinetik parametrelerinin sayısal değerlerini belirleyebilmek amacıyla oluşturulan grafik Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29. q_{max} ve K_s 'nin belirlenmesinde kullanılan eğri

Değişen nitrat konsantrasyonlarında denitrifikasyon kinetiği çalışmasında elde edilen verilerin lineer eğim çizgisi baz alınarak doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/q_{max}$, eğimi ise K_s/q_{max} değerlerini vermiştir. Çalışma bulgularından elde edilen veriler ışığında q_{max} 5,26 $\text{mgNO}_3^- \text{-N/gMLSS/sa}$ olarak hesaplanmıştır. Metanolü karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan denitrifikasyon sistemlerinde spesifik denitrifikasyon hızının 3,3-21 mgN/gVSS/sa arasında değiştiği belirtilmiştir (Dholam ve ark., 2014). Peng ve ark. (2007) farklı karbon kaynaklarının denitrifikasyon performansına etkisini araştırdıkları çalışmada metanolün etanol ve asetat göre spesifik denitrifikasyon hızının daha yüksek olduğunu ve 20°C sıcaklıkta 3,2 $\text{mgNO}_3^- \text{-N/gVSS.sa'}$ e ulaştığını belirtmişlerdir. Dholam ve ark. (2014)

laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörde farklı metanol konsantrasyonlarında (0-300 mgKOİ/L) denitrifikasyon kinetiğini incelemiştir ve çalışmalarında $q_{\max}$ değerini 6,5 mgN/gVSS.sa olarak bulmuşlardır.

Çalışmadan elde edilen veriler ışığında K_s ise 12,5 mgNO₃⁻-N/L olarak hesaplanmıştır. Dholam ve ark. (2014) laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörde farklı metanol konsantrasyonlarında (0-300 mg KOİ/L) denitrifikasyon kinetiğini incelemiştir ve çalışmadan elde edilen K_s değeri (38,5±18,1 mg-N/L) bizim çalışmalarımızda elde ettiğimiz değerden daha yüksektir ve bu durum bizim çalışmamızda denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizma popülasyonunun yüksek nitrat yüklemelerine dayanıklı olduğu ve yüksek nitrat afinitesine sahip olduğunu göstermektedir (Bill, 2009). Foglar ve Briski (2003) ise karışık kültür ile gerçekleştirdikleri metanol bazlı denitrifikasyon prosesinde oldukça düşük K_s değeri (0,001 mgNO₃⁻-N/L) elde etmişlerdir.

Değişen nitrat konsantrasyonlarında denitrifikasyon kinetiği çalışmasında bir diğer önemli parametre ise sistem verimidir (substrata bağlı hücre verimi, Y). Y değeri denitrifikasyondan sorumlu mikroorganizmaların logaritmik gelişme evresinde alınan tam karışım sıvı numunelerindeki mikroorganizma konsantrasyonu ve nitrat miktarı ile ilişkilidir (Denklem 4.20). Mikroorganizmalar tarafından giderilen 1 gram nitrat azotuna karşı oluşan biyokütle miktarıdır.

$$Y = \frac{\text{Sentezlenen biyokütle miktarı}}{\text{Tüketilen substrat miktarı}}$$

$$Y = -\frac{dX}{dS} = \frac{(X_t - X_o)}{(S_o - S_t)} \quad (4.20)$$

Çalışmada artan nitrat konsantrasyonlarına bağlı olarak oluşan biyokütle veriminde belirgin bir ilişki gözlemlenmemiştir ve verim ortalama 0,37-0,32 mgMLSS/mgNO₃⁻-N aralığında bulunmuştur. Dold ve ark. (2007) gerçek ölçekli Blue Plains Atıksu Arıtma Tesisinin denitrifikasyon tankında harici alternatif substrat kaynaklarının etkisini incelemiş ve bizim çalışmamızda kullanılan benzer giriş KOİ ve nitrat konsantrasyonlarında (600 mgKOİ/L metanol ve 442 mgNO₃⁻/L nitrat konsantrasyonu) heterotrofik mikroorganizmalar için verimi bizim çalışmamızda elde edilen verilere benzer şekilde 0,4 mgVSS/mgN olarak bulmuştur. Peng ve ark. (2007)'de metanol ile gerçekleştirdikleri denitrifikasyon prosesinde biyokütle oluşum veriminin 0,4 olduğunu belirtmişlerdir.

Her bir çalışma periyodu için mikrobiyal büyüme kinetiği ise $Y=\mu_{\max}/q_{\max}$ ifadesinden hesaplanmıştır ve çalışma bulgularından elde edilen veriler ışığında $\mu_{\max}$ değeri 1,68-1,94 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır. Foglar ve Briski (2003) nitrat içeren sentetik atıksuların arıtımında $\mu_{\max}$ değerini 0.01095 sa^{-1} bulurken, Dholam ve ark. (2014) laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörde farklı metanol konsantrasyonlarında (0-300 mg KOİ/L) denitrifikasyon kinetiğini incelemiş ve $\mu_{\max}$ 'ı bizim elde ettiğimiz değerden daha düşük (1,1 sa^{-1}) gözlemlemiştir. Dold ve ark. (2007) ise denitrifikasyon prosesinde harici karbon kaynağı olarak metanol kullanıldığında $\mu_{\max}$ parametresini 0,26 sa^{-1} olarak bulmuşlardır. Bu literatür çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile bizim çalışmamızda elde edilen veriler kıyaslandığında bizim çalışmamızda kullanılan yüksek $\mu_{\max}$ değerinden dolayı metanol bazlı nitrat indirgeyen mikroorganizmaların sistemde alıkonulabilmesi için daha düşük SRT ve daha küçük reaktör hacmi gerekmektedir (Bill, 2009). Denitrifikasyon kinetiğine ait parametreler Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.7. Denitrifikasyon kinetiğine ait parametre değerleri

Parametreler	Periyot I 50 mgNO ₃ /L	Periyot II 100 mgNO ₃ /L	Periyot III 200 mgNO ₃ /L	Periyot IV 400 mgNO ₃ /L	Periyot V 800 mgNO ₃ /L
Nitrat tüketim hızı (mg NO ₃ ⁻ -N/L.sa)	8,12	8,55	10,94	13,36	21,33
Maksimum nitrat tüketim hızı (mg NO ₃ ⁻ -N/L.sa)	11,73	11,73	13,53	20,31	43,62
Spesifik nitrat tüketim hızı (q: mg NO ₃ ⁻ - N/gMLSS.sa)	2,7	2,85	3,63	4,43	7,11
Biyokütle oluşum verimi (Y: mgMLSS/mgNO ₃ ⁻ -N)	0,35	0,35	0,37	0,34	0,32
Maksimum spesifik büyüme hızı ($\mu_{\max}$: sa^{-1})	1,83	1,83	1,94	1,78	1,68

4.7. Maliyet Karşılaştırması

Çalışmanın bu aşamasında aerobik metan oksidasyonu ile metanol üzerinden gerçekleşen denitrifikasyon prosesleri maliyet göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır. Fiyat karşılaştırmasında doğalgaz için Armadaş firmasının 2013 yılı ortalama fiyatı, metanol için ise Methanex firması referans alınarak fiyatlar belirlenmiştir. Sanayi için ticari metanolün ortalama fiyatı 0.75 \$/gal (yaklaşık 591 TL/m³) (Methanex, 2016) iken doğalgazın fiyatı 0,74 TL/m³ (Armadaş, 2013) olarak kabul edilmiştir.

Aerobik metan oksidasyonundan dolayı veya direk harici elektron verici ve karbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı denitrifikasyon proseslerinde stokiyometrik olarak 1 mol azotun giderilmesi için gerekli karbon miktarı 0,83 mol'dür (Bknz. Denklem 4.8 ve Denklem 4.11). Kütlesel bazda ise reaksiyonun gerçekleşmesi için stokiyometrik olarak 1,904 gr CH₃OH/gr NO₃⁻-N ve 0,952 gr CH₄/gr NO₃⁻-N gereklidir ve karşılaştırma hesaplarında bu oranlar baz alınmıştır.

10.000 m³/gün giriş atıksu debisine ve 100 gr/m³ nitrat azotu konsantrasyonuna sahip (1000 kg NO₃⁻-N/gün kirlilik yükü) bir endüstriyide %100 oranında harici karbon kullanılacağı düşünüldüğünde:

Metan için maliyet hesabı:

- Stokiyometrik olarak kullanılacak metan miktarı 0,952 gr CH₄/gr NO₃⁻-N'dir.
- MBfR sayesinde metanın tamamının mikrobiyal popülasyon tarafından kullanıldığı varsayılırsa yoğunluğu 0,717 kg/m³ olan metan gazından günde 1000 kg NO₃⁻-N'i gidermek için kullanılacak metan miktarı ise 1327,7 m³/gün'dür.
- Doğalgazın hacimce yaklaşık %80'inin metan gazı olduğu düşünülürse doğalgaz sarfiyatı 1659,6 m³/gün'dür.
- Doğalgazın sanayi için kullanılan birim fiyatı 0,74 TL/m³ olduğundan günde 1000 kg NO₃⁻-N'i gidermek için gerekli doğalgaz maliyeti 1228,1 TL/gün'dür.

Metanol için maliyet hesabı:

- Stokiyometrik olarak 1gr nitrat azotunu gidermek için kullanılacak metanol miktarı 1,904 gr CH₃OH/gr NO₃⁻-N'dir.

- Yoğunluğu 792 kg/m^3 olan yüksek saflıktaki (>99) metanolün günde 1000 kg NO_3^- -N'i gidermek için kullanılması gereken miktarı $2,4 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'dür.
- Metanolün ticari fiyatı 591 TL/m^3 olduğundan nitrata gidermek için gerekli metanol maliyeti $1418,4 \text{ TL}$ 'dür.

Sonuç olarak 1000 kg NO_3^- -N/gün kirlilik yükünü gidermek için metanolün kullanıldığı işletme koşullarında yıllık işletme maliyeti 69459 TL daha yüksektir. Benzer sonuçlar Modin ve ark. (2007) yapmış olduğu sonuçlarda da elde edilmiştir ve 1 kg nitrata gidermek için gerekli harici karbon kaynağı maliyetlerini yaklaşık $0,8 \$ \text{ CH}_3\text{OH/kg NO}_3^-$ -N ve $0,5 \$ \text{ CH}_4/\text{kg NO}_3^-$ -N olarak bulmuşlardır.



5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının amacı AME-D proses performansını etkileyen faktörlerin sürekli akışlı MBfR’de araştırılmasıdır. Tez çalışmasından elde edilen veriler önemli bilgiler içermektedir ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Farklı $O_2:CH_4$ Oranı İle Membran Yüzey Alanının AME Proses Performansına Etkisi:

Tez çalışmasının bu aşamasında elde edilen veriler önemli bilgiler içermektedir. Membran yüzey alanının MBfR performansına etkisini araştırmak amacıyla daha önce kullanılan MBfR’daki membran sayısı iki katına çıkarılmıştır. Reaktöre giren metan akışını sabit tutmak için toplam gaz akış debisi 3 ml/dk’dan (tek membranlı MBfR) 6 ml/dk’a (çift membranlı MBfR) arttırılmıştır. Ayrıca hacimsel farklı $O_2:CH_4$ oranları ile MBfR’de oluşan biyofilmde metan oksidasyon profili ve mevcut gazların (tüketim/üretim) durumu ortaya koyulmuştur. Tez çalışmasının sonraki aşamalarında denitrifikasyon ve nitrifikasyon prosesleri aerobik metan oksidasyonu prosesi ile birlikte aynı reaktörde gerçekleştirileceğinden özellikle sistemdeki oksijen profili oldukça önemlidir. Bundan sonraki aşamalarda atıksu içeriğine nitrat eklenerek denitrifikasyon prosesi araştırılmıştır ve denitrifikasyon prosesi çalışmalarında kullanılacak $O_2:CH_4$ oranına aşağıdaki noktalar göz önüne alınarak karar verilmiştir.

- Hangi $O_2:CH_4$ oranında metan oksidasyonu tam anlamıyla gerçekleşmiştir? Metan gazının atmosfere salınımı gerçekleşmeden uygulanabiliyor olması gerekmektedir. Yani çıkış gaz portunda kesinlikle metan gazının gözlemlenmemesi gerekmektedir. Bu gaz hem sera gazı etkisine sahiptir hem de tez çalışması kapsamında metan gazının biyofilm tarafından elektron verici ve karbon kaynağı olarak kullanılması ve okside edilmesi (ara ürünlere) hedeflenmektedir.
- Hangi $O_2:CH_4$ oranında minimum oksijen miktarı ile maksimum metan oksidasyonunu gerçekleştirilmiştir? Burada metan ve oksijen sarfiyatını minimize etmek aynı zamanda oksijenin sadece metanoloksidasyonu gerçekleştirilmesine yetecek kadar yani sınırlı oranda verilmesi önem arz etmektedir.
- Hangi $O_2:CH_4$ oranında sıvı fazda çözünmüş oksijen ve ORP seviyeleri denitrifikasyon prosesi için elverişlidir? Metan oksidasyonu ve denitrifikasyon prosesi aynı reaktör içerisinde gerçekleşiyorsa ortamdaki oksijen konsantrasyonu oldukça önemlidir. Moleküler oksijen metan gazının oksitlenerek organik

bileşiklere dönüşmesi için gereklidir, fakat yüksek oksijen konsantrasyonlarında denitrifikasyonlar inhibe olabilir (MBfR için $\text{CO} < 1 \text{ mg/L}$ olmalı).

Metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle metabolitler gözlemlenememiş olsa da çalışma bulguları bir sonraki aşama için en uygun çevre koşullarının seçilmesinde anahtar rol oynamıştır. Yukarıda sıralanan önemli noktalar göz önüne alındığında bir sonraki aşama için tek membranlı MBfR'da optimum $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı 0,35 iken çift membranlı MBfR'de optimum oran 0,6 olarak bulunmuştur. Her iki oranda hesaplanan spesifik giriş oksijen yükleri eşit olup $-0,92 \text{ gKOİ/gMLSS.gün}$ olarak bulunmuştur. Her iki oranda da çıkış gaz portunda metan gözlenmemiş, metanın tamamı okside olmuştur. Her iki MBfR dizaynında da metanın metanol vb. ara ürünlere dönüşme basamağının çok hızlı gerçekleşiyor olması nedeniyle metabolitler gözlemlenememiş olsa da çalışma bulguları denitrifikasyon optimizasyon çalışmaları için en uygun çevre koşullarının seçilmesinde anahtar rol oynamıştır. Fakat çift membranlı MBfR'da artan gaz akış hızları gaz debilerinin ayarlanmasında yaşanan zorluklara çözüm bulmakta ve gaz ölçüm hatalarını minimize etmekte iyi bir strateji olmuştur. Ayrıca artan yüzey alanı ile metan oksidasyonundan sorumlu mikroorganizma konsantrasyonunun artmasına da olanak sağlanmıştır. Bu nedenle çalışmanın diğer aşamalarında çift membranlı MBfR kullanılmıştır. Bu nedenle çalışmanın diğer aşamalarında çift membranlı MBfR ve hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranının 0,6 olduğu işletme koşulları kullanılacaktır.

Çift membranlı MBfR'da oksijen transfer katsayılarının hesaplanması: Çalışmada çift membranlı MBfR'da abiyotik ortam koşullarında farklı oksijen akış hızlarında oksijen transfer katsayısı belirlenmiştir. Oksijenin membrana tek başına ve gaz karışımı içerisinde verildiği koşullarda reaktör içerisindeki çözünmüş oksijen değişim profili incelenmiştir. Karşılaştırmalar yapılırken her iki koşulda da giriş oksijen yükleri aynı tutulmuştur. 6 farklı giriş oksijen yükü uygulanmıştır. Bu değerler I. II. III. IV. V. ve VI. periyotlarda sırasıyla $0,49 \text{ gO}_2/\text{gün}$; $0,99 \text{ gO}_2/\text{gün}$, $1,48 \text{ gO}_2/\text{gün}$, $1,98 \text{ gO}_2/\text{gün}$, $2,47 \text{ gO}_2/\text{gün}$ ve $4,95 \text{ gO}_2/\text{gün}$ 'dür. Oksijenin gaz karışımı ile verildiği uygulamalarda K_L değerleri sırasıyla $0,24 \text{ sa}^{-1}$; $0,35 \text{ sa}^{-1}$; $0,61 \text{ sa}^{-1}$; $0,83 \text{ sa}^{-1}$; $0,97 \text{ sa}^{-1}$ ve $2,43 \text{ sa}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Oksijenin tek başına verildiği işletme koşulları ile kıyaslandığında ise oksijen transfer hız katsayısı I. II. III. IV. V. ve VI. periyotlarda sırasıyla ortalama %34,5; %27,5; %23,5; %12,2; %11,5 ve %9,1 oranında sınırlanmıştır. En yüksek sınırlanma helyum oranının en

yüksek (%51,6) oksijen oranının en düşük olduğu (%4,4) işletme koşulunda gerçekleşmiştir.

HRT'nin çift membranlı MBfR'da AME-D performansına etkisi: Çift membranlı MBfR'da $O_2:CH_4$ oranı 0,6 ve denitrifikasyon prosesi için metan/nitrat oranı 15 CH_4-C/NO_3^-N olarak sabit tutularak farklı HRT değerlerinde işletilmiştir. Çalışmada kullanılan HRT değerleri 2,5 gün (I. periyot), 2 gün (II. periyot), 1,5 gün (III. periyot) ve 1 gün (IV. periyot)'dür. HRT'nin 1,5 gün (%78 nitrat giderimi) ve 1 gün (%38 nitrat giderimi) olduğu işletme koşullarında denitrifikasyon verimi düşmüştür. En yüksek nitrat giderme verimi HRT 2,5 günde %94 olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda ORP verisi -150mV, ÇO seviyesi 0,83 mg/L olarak gözlenmiştir. Nitrit birikimi gözlemlenmemiş olup aerobik metan oksidasyonu ve nitrat indirgenmesi MBfR'de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıvı fazda alınan numunelerde TOC değerleri <2,5mg/L olarak bulunmuş olup organik metabolitlere rastlanmamıştır. Azalan HRT'lerde artan nitrat yükleme hızları ile SMP ve EPS değerlerinde kademeli olarak artış gözlenmiştir. Çalışmada değişen HRT değerlerinde elde edilen SMPt değerleri I. II. III. ve IV. periyotlarda sırasıyla 1,12 mg/L, 1,11 mg/L, 1,18 mg/L ve 1,34 mg/L iken EPSt değerleri 13,47 mg/gMLSS; 13,63 mg/gMLSS 14,36 mg/gMLSS ve 17,10 mg/gMLSS'dir.

Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarında AME-D prosesinin optimizasyonu: Metan gazının denitrifikasyon prosesinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği çift membranlı MBfR'de farklı giriş nitrat konsantrasyonlarını içeren işletme koşullarında araştırılmıştır. Bu iş paketinde MBfR daha önceki çalışmalardan elde edilen optimum 0,6 $O_2:CH_4$ oranı ile HRT 2,5 günde işletilmiştir. Çalışmada kullanılan giriş nitrat konsantrasyonları 50 $mgNO_3^-/L$ (Periyot V), 100 $mgNO_3^-/L$ (Periyot VI), 200 $mgNO_3^-/L$ (Periyot VII), 400 $mgNO_3^-/L$ (Periyot VIII) ve 800 $mgNO_3^-/L$ 'dir (Periyot IX). Ayrıca çalışmada kullanılan CH_4-C/NO_3^-N oranları 15'den kademeli olarak 7,5, 5, 2,5 ve 1,25'e düşürülmüştür. Giriş nitrat konsantrasyonunun 50 $mgNO_3^-/L$ ve 100 $mgNO_3^-/L$ olduğu işletme koşullarında yaklaşık %93 denitrifikasyon verimi gözlemlenirken, nitrat konsantrasyonunun 200 $mgNO_3^-/L$ 'ye arttığında nitrat giderme verimi %87,4'e düşmüştür. Reaktör çıkışından alınan numunelerde her üç işletme koşulunda da belirgin bir nitrit birikimi gözlemlenmemiş (<0,8 $mgNO_2^-/L$) ve nitrat mevcut işletim koşullarında heterotrofik mikroorganizmalar tarafından hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir. Bu koşullarda ORP verisi -165mV, ÇO seviyesi 0,85 mg/L olarak gözlenmiştir. Yüksek nitrat

konsantrasyonlarında ($200 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$) aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon prosesi MBfR’de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat $200 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ ’nin üzerindeki nitrat yüklemelerinde heterotrofik denitrifikasyon performansı olumsuz etkilendiği ($<62\%$) gözlemlenmiştir. Tüm işletme koşullarında çıkış gaz portunda metan gazı gözlenmemiş metanın tamamı okside olmuştur. Artan nitrat konsantrasyonları ile mikroorganizmalar tarafından birim zamanda giderilen nitrat miktarlarının artmasının neticesi olarak azot gazı çıkış konsantrasyonları $8,8 \text{ mgN}_2/\text{L}$ ’den $18,9$; $37,2$; $52,7$ ve $50,6 \text{ mgN}_2/\text{L}$ ’ye artmıştır. Sıvı fazda alınan numunelerde TOC değerleri $<3 \text{ mg/L}$ olarak bulunmuş olup organik metabolitlere rastlanmamıştır. Artan nitrat konsantrasyonları ile mikroorganizmaların birim zamanda daha fazla nitrat miktarına (artan nitrat yükü) maruz kalması neticesinde oluşan stresten dolayı SMP ve EPS değerlerinde kademeli olarak artış gözlenmiştir. Çalışmada değişen nitrat konsantrasyonlarında elde edilen SMPt değerleri V. VI. VII. VIII. ve IX. periyotlarda sırasıyla $1,12 \text{ mg/L}$, $1,13 \text{ mg/L}$, $1,14 \text{ mg/L}$, $1,29 \text{ mg/L}$ ve $1,34 \text{ mg/L}$ iken EPSt değerleri $13,47 \text{ mg/gMLSS}$; $13,74 \text{ mg/g MLSS}$ $13,88 \text{ mg/g MLSS}$, $15,57 \text{ mg/g MLSS}$ ve $17,42 \text{ mg/g MLSS}$ ’dir.

Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarında AME-D prosesinin incelenmesi. Tez çalışmasının 1. ve 2.2. iş paketlerinde elde edilen veriler doğrultusunda minimum oksijen sarfıyatıyla maksimum AME-D veriminin elde edildiği $0,6$ hacimsel $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı ile $200 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ nitrat konsantrasyonunda iş paketi 3 “Eş zamanlı amonyum ve nitrat içeren işletme koşullarında AME-D prosesinin incelenmesi” çalışmaları yürütülmüştür. Sabit giriş $\text{O}_2:\text{CH}_4$ oranı ($0,6$) ile nitrat konsantrasyonunda ($200 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$) değişen HRT seviyelerinin ve farklı giriş amonyum konsantrasyonlarının AME-D performansına etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan HRT seviyeleri $2,5-4$ gün arasında değişkenlik gösterirken giriş amonyum konsantrasyonları 25 , 50 , 100 ve $200 \text{ mgNH}_4/\text{L}$ ’dir. HRT’nin $2,5$ gün, 3 gün ve $3,5$ gün olduğu işletme koşullarında denitrifikasyon ve amonyum oksidasyon veriminde kademeli olarak artış gözlemlenirken giderilen en yüksek azot miktarı HRT $3,5$ günde $60,6 \text{ mg/L}$ olarak elde edilmiştir. Artan HRT seviyelerinde azalan nitrat ve amonyum yükleme hızları sistem performansını artırıcı etki göstermiştir. Bu koşullarda nitrit birikimi $1,01 \text{ mgNO}_2^-/\text{L}$, ORP ve ÇO seviyesi sırasıyla -177 mV ve $0,79 \text{ mg/L}$ olarak gözlenmiştir. Nitrit birikimi ihmal edilebilir düzeyde olup aerobik metan oksidasyonu, amonyum oksidasyonu ve nitrat indirgenmesi MBfR’de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışında alınan numunelerde TOC değerleri $<2 \text{ mg/L}$ olarak bulunmuş olup organik metabolitlere rastlanmamıştır. Artan

amonyum konsantrasyonu denitrifikasyon verimini etkileyici rol oynamazken giriş amonyum konsantrasyonunun 25, 50 ve 100 mgNH₄/L olduğu işletme koşullarında yaklaşık %85 amonyum oksidasyon verimi gözlemlenirken 200 mgNO₃⁻/L amonyum konsantrasyonunda amonyum giderimi olumsuz etkilenmiştir (%45). Artan giriş amonyum konsantrasyonu ile reaktör çıkışından alınan numunelerde belirgin bir nitrit birikimi gözlemlenmemiş (<0,7 mgNO₂⁻/L) ve nitrit mevcut işletim koşullarında heterotrofik denitrifierler veya ototrofik nitrit üzerinden amonyum oksidasyonundan sorumlu mikroorganizmalar tarafından hızlı bir şekilde azot gazına indirgenmiştir. 100 mgNH₄/L amonyum içeren işletme koşullarında tek bir MBfR'de aerobik metan oksidasyonu, amonyum oksidasyonu ve denitrifikasyon prosesleri yüksek arıtım verimliliğinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. 3,5 günlük HRT ve 100 mgNH₄/L giriş amonyum konsantrasyonunda MBfR sisteminin amonyum giderim kapasitesi 85 mgNH₄/L (346 mg NH₄/gün/m²), nitrat giderim kapasitesi ise 193 mgNO₃⁻/L (785 mg NO₃⁻/gün/m²) olarak gözlemlenmiştir. Fakat bu işletme koşulunda gözlemlenen düşük ÇO konsantrasyonu denitrifikasyon prosesi için uygun ortam koşullarını temsil etmekle birlikte aerobik ortamda gerçekleşen konvansiyonel nitrifikasyon prosesi için elverişli çevre koşullarını sergilememektedir (<1 mg/L ÇO). Bu iş paketinde yüksek amonyum giderimlerinin gözlemlenmesi sistemde konvansiyonel nitrifikasyon prosesi yerine kısmi nitrifikasyon, SHARON, CANON gibi yenilikçi biyolojik azot giderim proseslerinin gerçekleştiğini belirtmektedir. Tüm işletme koşullarında çıkış gaz portunda metan gazı gözlemlenmemiş metanın tamamı biyofilm tabakası tarafından okside olmuştur. Artan amonyum konsantrasyonlarında dahi amonyum oksitleyen bakterilerin moleküler oksijen için rekabeti metan oksidasyon basamağı olumsuz etkilenmemiştir. Mikroorganizmalar tarafından birim zamanda giderilen azot miktarının artmasının sonucu olarak azot gazı çıkış yükleri 50 mgNH₄/L amonyum içeren işletme koşullarında 0,088 grN₂/gün iken 100 mgNH₄/L giriş amonyum konsantrasyonunda 0,154 grN₂/gün seviyelerine yükselmiştir. Fakat tez çalışmasın bu aşamasında azot kaynağı olarak nitrat ve amonyumun sisteme eş zamanlı ilave edilmesinden dolayı amonyum giderim mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Bu sebeple bu iş paketine ek olarak azot kaynağı olarak sadece 100 mgNH₄/L amonyum içeren işletme koşullarında AME-D prosesi test edilmiştir. Giriş amonyum konsantrasyonunun yaklaşık %28'i biyofilm tabakası tarafından kullanılırken çıkışta gözlemlenen düşük nitrit birikimi (<2,4 mgNO₂⁻/L) ve çıkışta nitrat bulunmaması amonyumun nitrifikasyon prosesinde değil de sadece mikrobiyal büyüme için kullanıldığını ispatlamıştır. Ayrıca çıkış gaz portunda azot gazının bulunmaması

denitrifikasyon prosesinin meydana gelmediğini de ispatlamıştır. Böylece 3. iş paketinde gerçekleşen yüksek amonyum oksidasyonunun yenilikçi azot giderim prosesleri ile gerçekleştiği doğrulanmıştır.

Denitrifikasyon kinetiği: Çalışmada organik metabolit olarak metanolün kullanıldığı kesikli reaktörlerde denitrifikasyon kinetiği araştırılmıştır. Farklı giriş nitrat konsantrasyonlarında (50-800 mgNO₃⁻/L) sistem performansını değerlendirebilmek amacıyla reaktör içerisinde nitrat, nitrit, TOC, TN, MLSS değişim profilleri incelenmiş ve elde edilen verilerle denitrifikasyon kinetiği parametreleri belirlenmiştir. Reaktör bir önceki iş paketinde kullanılan giriş metan gazının (ortalama 200 mgCH₄/L) aerobik ortam koşullarında metanotrof mikroorganizmalarla metanole yükseltgenmesi ile stokiyometrik olarak oluşması gereken 400 mg/L metanol konsantrasyonu ile işletilmiştir. Sistemdeki mevcut toplam azot (nitrat ve nitrit azotu) konsantrasyonu mikrobiyal olarak tükenene kadar reaksiyon boyunca sayısal veriler toplanmıştır ve artan nitrat konsantrasyonu (azalan CH₃OH/NO₃⁻-N oranı) sistemdeki nitratın (N⁺⁵) ve nitrit indirgenmesi sonucu oluşan nitritin (N⁺³) anoksik koşullarda azot gazına (N⁰) dönüştürülebilmesi için gerekli reaksiyon süresini arttırmıştır. 50, 100, 200, 400 ve 800 mgNO₃⁻/L içeren işletme koşullarında sırasıyla 4, 5, 6,5, 8 ve 12 saatlik anoksik reaksiyon süresince mevcut azot kaynağının tamamı (nitrat ve nitrit azotu) mikroorganizmalar tarafından büyüme ve elektron alıcı kaynağı olarak kullanılmıştır. Heterotrofik mikroorganizmalar tarafından kullanılan organik madde miktarı ise artan giriş nitrat konsantrasyonu (artan elektron alıcı miktarı) ile orantılı olarak %8,7'den (50 mgNO₃⁻/L) %13,3 (100 mgNO₃⁻/L), %27,4 (200 mgNO₃⁻/L) ve %54,3'e (400 mgNO₃⁻/L) artış göstermiştir. Fakat işletim koşullarındaki CH₃OH/NO₃⁻-N oranı (CH₃OH/NO₃⁻-N: 35,7-4,4) stokiyometrik değer (CH₃OH/NO₃⁻-N: 1,9) çok üstünde olduğundan çıkış suyunda organik madde kirliliğine yol açmıştır. Bu sebeple çalışmanın son periyodunda (Periyot V) giriş nitrat konsantrasyonu 800 mgNO₃⁻/L olup giriş CH₃OH/NO₃⁻-N oranı 2,2'ye düşürülmüştür. Bu işletim koşulunda mevcut azot konsantrasyonun (nitrat ve nitrit azotu) tamamı 12 saatlik reaksiyon süresi boyunca giderilebilmiştir ve giriş organik madde miktarının neredeyse tamamı mikroorganizmalar tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Çıkış TOC konsantrasyonu 4 mg-C/L'nin altındadır ve çalışmada su çıkış kalitesi bakımından değerlendirildiğinde optimum CH₃OH/NO₃⁻-N oranı 2,2 olarak belirlenmiştir. Çalışmada nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak heterotrofik denitrifikasyon prosesinde substrat tüketimi, mikrobiyal büyüme ve ürün oluşumunu karakterize etmek ve proses değişkeninin (nitrat konsantrasyonu) etkisini

değerlendirebilmek için Monod modeli kullanılmıştır. Çalışmada değişen nitrat konsantrasyonlarında gözlemlenen nitrat azotu tüketim hızları I. II. III., IV ve V. periyotlarda sırasıyla 8,12; 8,55; 10,94; 13,36 ve 21,33 mgNO₃⁻-N/L.sa'dır. Çalışmadan elde edilen veriler ışığında q_{max} 5,26 mgNO₃⁻-N/gMLSS/sa, K_s 12,5 mgNO₃⁻-N/L olarak hesaplanmıştır. Çalışmada artan nitrat konsantrasyonlarında biyokütle veriminde 0,37-0,32 mgMLSS/mgNO₃⁻-N , μ_{max} değeri ise 1,68-1,94 sa⁻¹ aralığında değişiklik göstermiştir.



KAYNAKLAR

- Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C.R., Marwick, T.R., Tammooh, F., Omengo, F.O., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polsenaere, P. 2015. Technical Note: Large Overestimation of pCO_2 Calculated from pH and Alkalinity in Acidic, Organic-rich Freshwaters. *Biogeosciences*, 12 (1): 67-78.
- Allar, A.D. 2006. Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyum Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altıok, D. 2004. Kinetic Modelling of Lactic Acid Production from Whey. Izmir Institute of Technology. Yüksek Lisans Tezi.
- Angelidaki, I., Chen, X., Cui, J., Kaparaju, P., Ellagaard, L. 2006. Thermophilic Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Fraction of Household Municipal Solid Waste: Start-up Procedure for Continuously Stirred Tank Reactor. *Water Research*, 40: 2621-2628.
- APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 20. Baskı, New York.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, *Water Environmental Federation*. 21. baskı, Washington DC, ABD.
- Arceivala S.J. 2002. Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı. Tata McGraw –Hill Publishing company limited.
- Armadaş, 2013. Doğalgaz fiyatı, <http://www.armadas.com.tr/Satis-Tarifeleri/41>, 07/2013.
- Bailey, J.E., Ollis, D.F. 1986. Biochemical Engineering Fundamentals. McGraw-Hill Book Company, Japonya, 984s.
- Barnes, D., Bliss, P.J. 1983. School of Civil Engineering the University of New South Wales. Australia. 126.
- Barut, F. 2015. Pamuk ve Polyester Boyama-Baskı Yapan Bir Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Azot Giderimi. Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, 113s.
- Bernet, N., Sanchez, O., Cesbron, D., Steyer, J.P., Delgenes, J.P. 2005. Modelling and Control of Nitrite Accumulation in a Nitrifying Biofilm Reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 24: 173-183.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. 2011. A Review of Emerging Adsorbents for Nitrate Removal from Water. *Chemical Engineering Journal*. 168: 493-504.
- Bill, K.A. 2009. Evaluation of Alternative Electron Donors for Denitrifying Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs). *Master of Science in Environmental Engineering*. Blacksburg, Virginia.
- Bitton, G. 2005. Wastewater Microbiology. *John Wiley & Sons, Inc.* Hoboken. New Jersey.
- Bouis, P.A. 2000. Wastewater Treatment, Liu, D. H. F., Liptak, B. G., Lewis Publishers 2000 by CRC Press LLC, 302-315.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J.B., Dlugokencky, E.J., Hauglustaine, D.A., Prigent, C., Van der Werf, G.R., Peylin, P., Brunke, E.G., Carouge, C., Langenfelds, R.L.,

- Lathiere, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L.P., Tyler, S.C., White, J. 2006. Contribution of Anthropogenic and Natural Sources to Atmospheric Methane Variability. *Nature*, 443 (7110): 439-443.
- Bradford, M.M. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing The Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- Cabral, A.R., Capanema, M.A., Gebert, J., Moreira, J.F., Jugnia, L.B. 2010. Quantifying Microbial Methane Oxidation Efficiencies in Two Experimental Landfill Biocovers Using Stable Isotopes. *Water Air Soil Pollut.* 209:157-72.
- Çelebioglu, İ. 1980. Toprak Mikrobiyolojisi Ders Notları. Atatürk Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Yayınları. Erzurum.
- Chae, S.R., Shin, H.S. 2007. Characteristics of Simultaneous Organic and Nutrient Removal in a Pilot-Scale Vertical Submerged Membrane Bioreactor (VSMBR) Treating Municipal Wastewater at Various Temperatures. *Process Biochemistry*. 42: 193-198.
- Chiemchaisri, W., Visvanathan, C., Wu, J.S. 2001. Biological Activities of Methane Oxidation in Tropical Landfill Cover Soils. *J. Solid Waste Technol. Manag.* 27: 129-136.
- Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E. 2006. Bio-reduction of Soluble Chromate Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor. *Water Research*. 40 (8): 1634-1642.
- Clapp, L.W., Regan, J.M., Ali, F., Newman, J.D., Park, J.K., Noguera, D.R. 1999. Activity, Structure, and Stratification of Membrane-Attached Methanotrophic Biofilms Cometabolically Degrading Trichloroethylene. *Water Sci. Technol.* 39 (7):153-161.
- Conrad, R. 2009. The global Methane Cycle: Recent Advances in Understanding the Microbial Processes Involved. *Environ. Microbiol.* 1 (5): 285-292.
- Coşkun, G. 2004. Yerinde Floresanlı Hibridizasyon Yöntemi ile Aktif Çamur Sistemlerinde Amonyak Oksitleyen Bakterilerin Sayımı. 1. Ulusal Çevre Kongresi. Sivas. 295-300.
- Costa, C., Dijkema, C., Freidrich, M., Garcia-Encina, P., Fernandez- Polanco, F., Stams, A.J.M. 2000. Denitrification with Methane as Electron Donor in Oxygen-Limited Bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 53: 754-762.
- Cuba, R.M.F., Duarte, I.C., Saavedra, N.K., Varesche, M.B.A., Foresti, E. 2011. Denitrification Coupled with Methane Anoxic Oxidation and Microbial Community Involved Identification. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(1): 173-182.
- Dabkowski, B. 2008. Applying Oxidation Reduction Potential Sensors in Biological Nutrient Removal Systems. Hach Company.
- Daelman, M.R., Van Eynde, T., van Loosdrecht, M.C., Volcke, E.I. 2014. Effect of Process Design and Operating Parameters on Aerobic Methane Oxidation in Municipal WWTPs. *Water research*. 66: 308-319.
- Dedysh, S.N., Belova, S.E., Bodelier, P.L.E., Smirnova, K.V., Khmelenina, V.N., Chidthaisong, A., Trotsenko, Y.A., Liesack, W., Dunfield, P.F. 2007. *Methylocystis Heyeri* sp nov., a Novel Type II Methanotrophic Bacterium

- Possessing 'Signature' Fatty Acids of Type I Methanotrophs. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 57: 472-479.
- Dholam, S.S., Attarde, S.B., Wagh, N.D., Ingale, S.T. 2014. Denitrification of Wastewater Using Sludge and Methanol as a Carbon Source. *Universal Journal of Environmental Research and Technology.* 4 (3): 172-177.
- Doğan, E., Kırılı, L. 2008. Anammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyon) Prosesi. Kocaeli Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. Kocaeli.
- Dold, P., Takács I., Mokhayeri Y., Nichols A., Hinojosa J., Riffat R., Bailey W., MurthyS. 2007. Denitrification with Carbon Addition –Kinetic Considerations. *Proceedings of the Water Environment Federation.* Nutrient Removal, 21, 218-238.
- Dosta, J., Fernandez, I., Azquez-Padin, J.R., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Mata-Alvarez, J., Mendez, Short, R. 2008. Long-Term Effects of Temperature on the Anammox Process. *Journal of Hazardous Materials.* 154: 688-693.
- Drews, A. 2010. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors-Characterisation, Contradictions, Cause and Cures. *Journal of Membrane Science*, 363(1-2): 1-28.
- Drews, A., Lee C.H., Kraume, M. 2006. Membrane Fouling - A Review on the Role of EPS. *Desalination.* 200: 186-188.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F. 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Analytical. Chemistry.*, 28: 350-356.
- Dursun N., 2012. Elementel Kükürt Bazlı Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Prosesleriyle İçme Sularından Nitrat Gideriminin Sabit Ve Akışkan Yataklı Reaktörlerde İrdelenmesi.Yüksek Lisans Tezi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dursun, Ş., Güçlü, D., Özdemir, C., Nas, B., Özdemir, M. 2001. Konya Evsel Atıksularında Azotlu Bileşiklerin Giderimi. Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi. Mersin Üniversitesi, 25-27 Nisan 2001. Mersin, 131-138.
- Eisentraeger, A., Klag, P., Vansbostter, B., Heymann, E., Dott, W. 2001. Denitrification of Groundwater with Methane as Sole Hydrogen Donor.*Water Research.* 35 (9): 2261-2267.
- Elefsiniotis, P., Wareham, D.G., Smith, M.O. 2004. Use of Volatile Fatty Acids from an Acid-Phase Digester for Denitrification. *Journal of Biotechnology.*114 (3): 289-297.
- El-Fadel, M., Massoud, M. 2001. Methane Emissions from Wastewater Management. *Environ. Pollut.* 114 (2): 177-185.
- Eroğlu, V. 2002. Atıksuların Tasfiyesi. Su Vakfı Yayınları. İstanbul. 112-117.
- Ettwig, K.F., Shima, S., Vande Pas-Shoonen, K.P., Kahnt, J., Medema, M.H. 2008. Denitrifying Bacteria Anaerobically Oxidize Methane in the Absence of Archaea. *Environ. Microbiol.*, 10 (11): 3164-3173.
- Fane, A., Chang, S. 2002. Membrane Bioreactors: Design and Operational Options. *Filtr. Sep.*, 39: 26-29.
- Filibeli, A.1988. Nitrifikasyon Sistemine Hibe Eden Faktörler. *Çevre 88, Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi.* 48-56.

- Foglar, L., Briski, F. 2003. Wastewater Denitrification Process- the Influence of Methanol and Kinetic Analysis. *Process Biochemistry*. 39 (1): 95-103.
- Fries, M.R., Zhou, J., Chee-Sanford, J., Tiedje, J.M. 1994. Isolation , Characterization and Distribution of Denitrifying Toluene Degradars from A Variety of Habitats. *Appl. Environ . Microbial.*, 60 (8): 2802-2810.
- Garchow, H.L. 1990. Nitrifying Bacteria Used to Determine Water Quality of Marinas. Yüksek lisans tezi. Michigan Universitesi. Michigan.
- Gilmore, K.R., Little, J.C., Smets, B.F., Love, N.G. 2009. Oxygen Transfer Model for a Flow-Through Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor. *Journal of Environmental Engineering*, 135 (9): 806-814.
- Gulledge, J., Doyle, A.P., Schimel, J.P. 1997. Different NH_4^+ - Inhibition Patterns of Soil Methane Consumption: A Result of Distinct Methane-Oxidizer Populations Across Sites. *Soil Biol. Biochem*, 29: 13–21.
- Haroon, M.F., Hu, S., Shi, Y., Imelfort, M., Keller, J., Hugenholtz, P., Yuan, Z., Tyson, G.W. 2013. Anaerobic Oxidation of Methane Coupled to Nitrate Reduction in A Novel Archaeal Lineage. *Nature*. 500: 567-570.
- Harrison, D.E.F. 1973. Studies on the Affinity on Methanol and Methane-Utilizing Bacteria for Their Carbon Substrates. *J Appl Bacteriol*. 36: 301-308.
- Hasar, H. 2009. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by combining a membrane bioreactor and a membrane biofilm reactor. *Bioresource technology*, 100 (10): 2699-2705.
- Hasar, H., Xia, S., Ahn, C.H., Rittmann, B.E. 2008. Total Nitrogen Removal of Organic Matter and Nitrogen Compounds by an Aerobic\Anoxic Membrane Biofilm Reactor. *Water Res*. 42: 409-411.
- He, S.B., Xue, G., Wang, B.Z. 2007. Activated Sludge Ozonation to Reduce Sludge Production in Membrane Bioreactor (MBR). *Journal of Hazardous Materials*. 135: 406-411.
- Hekimoğlu, A. 2007. Terapötik Gazlar: Oksijen, Karbondioksit, Nitrik Okside Helyum, Dicle Tıp Dergisi, 34 (1): 61-69.
- Helness, H. 2007. Biological Phosphorus Removal in A Moving Bed Biofilm Reactor, Norwegian University of Science and Technology. Faculty of Engineering Science and Technology. Trondheim.
- Hernandez, M.E.R., Van Kaam, R., Schetrite, S., Albasi, C. 2005. Role and Variations of Supernatant Compounds in Submerged Membrane Bioreactor fouling. *Desalination*, 179: 95-107.
- Hilger, H.A., Wollum, A.G., Barlaz, M.A. 2000. Landfill Methane Oxidation Response to Vegetation. Fertilization and Liming, *J. Environ. Qual*. 29: 324-334.
- Hirayama, H., Suzuki, Y., Abe, M., Miyazaki, M., Makita, H., Inagaki, F., Uematsu, K., Takai, K. 2011. *Methylothermus Subterraneus* sp nov., a Moderately Thermophilic Methanotroph Isolated from a Terrestrial Subsurface Hot Aquifer. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol*. 61: 2646-2653.
- Houbron, E., Torrijos, M., Capdeville, B. 1999. An Alternative Use of Biogas applied at the Water Denitrification. *Water Sci. Technol*. 40 (8): 115-122.

- Huang, X., Xiao, K., Shen, Y. 2010. Recent Advances in Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment In China. *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 4 (3): 245-271.
- Jia, Z.J., Cai, Z.C. 2003. Methane Consumption in Relation to Ammonia Oxidation in Paddy Soils. *Rural Eco-environ.* 19 (4): 40-44.
- Jiang, F., Liang, Z., Peng, G., Qian, J., Chen, G. 2013. Nitrogen Removal Capacity of Simultaneously Autotrophic and Heterotrophic Denitrification in A Sewer Receiving Nitrified Source-Separated Urine. *Water Practice and Technology*, 8 (1): 33-40.
- Jin, R., Ma, C., Yu, J. 2013. Performance of an Anammox UASB Reactor at High Load and Low Ambient Temperature. *Chemical Engineering Journal*. 232: 17-25.
- Jones, R.D., Morita, R.Y. 1983. Methane Oxidation by Nitrosococcus and Nitrosomonas Europaea. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45: 401-410.
- Judd, S.J. 2001. A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment. School of Water Sciences. Cranfield University. UK.
- Judd, S.J. 2002. Submerged Membrane Bioreactors: Flat Plate or Hollow Fibre?. *Filtration and Separation*, 39(5): 30-31.
- Judd, S.J. 2006. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. Elsevier. Oxford. UK.
- Kalyuzhnaya, M.G., Martens-Habben, W., Wang, T.S., Hackett, M., Stolyar, S.M., Stahl, D.A., Lidstrom, M.E., Chistoserdova, L. 2009. Methylophilaceae link methanol oxidation to denitrification in freshwater lake sediment as suggested by stable isotope probing and pure culture analysis. *Environ. Microbiol. Rep.* 1 (5): 385-392.
- Kang, S.T. 2002. Characteristics and effects of extracellular polymeric substances and soluble microbial products in membrane bioreactor. KAIST Open Access Self-Archiving System KAIST Open Access Self-Archiving System.
- Karagözoğlu, B. 2000. Sabit Kolon Reaktörlerinde Atıksuların Denitrifikasyonu. Doktora Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Sivas.
- Karanasios, K.A., Vasiliadou, I.A., Pavlou, S. Vayenas, D.V. 2010. Hydrogenotrophic Denitrification of Potable Water: a Review. *J. Hazard. Mater.* 180: 20-37.
- Khin, T., Annachhatre, A.P. 2004. Novel Microbial Nitrogen Removal Processes. *Biotechnology Advances*. 22: 519-532.
- Kightley, D., Nedwell, D.B., Cooper, M. 1995. Capacity for Methane Oxidation in Landfill Cover Soils Measured in Laboratory-Scale Soil Microcosms, *Appl. Environ. Microbiol.* 61: 592-601.
- Kim, E., Bae, J. 2000. Alkalinity requirements and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur utilizing autotrophic denitrification. *Water Science & Technology*. 42: 233-238.
- Kim, S.W., Hwang, H.J., Xu, C.P., Choi, J.W., Yun, J.W. 2003. Effect of Aeration and Agitation on the Production of Mycelial biomass and Exopolysaccharides in an Entomopathogenic Fungus *Paecilomyces sinclairii*. 36 (5): 321-326.

- Kim, Y.M., Kim, S.J., Kim, Y.S., Lee, S., Kim, I.S., Kim, J.H. 2009. Overview of Systems Engineering Approaches For a Large-Scale Seawater Desalination Plant With a Reverse Osmosis Network. *Desalination*. 238: 312-332.
- King, G.M., Schnell, S. 1994. Effect of Increasing Atmospheric Methane Concentration On Ammonium inhibition Of Soil Methane Consumption. *Nature*, 370 (6487): 282-284.
- Kits, K.D., Klotz, M.G., Stein, L.Y. 2015. Methane Oxidation Coupled To Nitrate Reduction Under Hypoxia By The Gamma Proteobacterium *Methylomonas denitrificans*, sp. nov. Type strain FJG1. *Environ. Microbiol.* 17 (9): 3219-3232.
- Kornboonraksa, T., Lee, S.H. 2009. Factors Affecting the Performance of Membrane Bioreactor for Piggery Wastewater Treatment. *Bioresour. Technol.* 100 (12): 2926-2932.
- Kraemer, W.J, Marchitelli, L., Gordon, S.E., Harman, E., Dziados, J.E., Mello, R., Frykman, P., McCurry, D., Fleck, S.J. 1990. Hormonal and Growth Factor Responses to Heavy-Resistance Exercise Protocols. *Journal of Applied Physiology*. 69: 1442-1450.
- Kravchenko, I.K. 2002. Methane Oxidation in Boreal Peat Soils Treated with Various Nitrogen Compounds. *Plant Soil*. 242: 157-162.
- Kuai, L., Verstraete, W. 1998. Ammonium Removal By The Oxygenlimited Autotrophic Nitrification-Denitrification System. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64: 4500-4506.
- Kumar, A., Hille-Reichel, A., Horn, H., Dewulf, J., Lens, P., Van Langenhove, H. 2012. Oxygen Transport with in the Biofilm Matrix of a Membrane Biofilm Reactor Treating Gaseous Toluene. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 87 (6): 751-757.
- Lawrence, A., McCarty, P.L. 1970. Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation. *J. Sanit. Engrs. Div., ASCE*, 96: 757-778.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G. 2006. Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment. *Journal of Membrane Science*, 284, 17-53.
- Lee, H.J., Bae, J.H., Cho, K.M. 2001. Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Mixed Methanotrophic Culture. *Biotechnology Letters*. 23 (12): 935-941.
- Lee, K.C., Rittmann, B.E. 2000. A Novel Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor for Autohydrogenotrophic Denitrification of Drinking Water. *Water Sci. Technol.* 41 (4-5): 219-226.
- Lee, K.C., Rittmann, B.E. 2002. Applying a Novel autohydrogenotrophic Hollow Fiber Membrane Biofilm Reactor for Denitrification of Drinking Water. *Water Research*. 36: 2040-2052
- Li, B., Irvin, S. 2007. The Comparison of Alkalinity and ORP as Indicators for Nitrification and Denitrification in a Sequencing Batch Reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*, 34(3): 248-255.
- Li, J., Meng, J., Li, J., Wang, C., Deng, K., Sun, K., Buelna, G. 2016. The Effect and Biological Mechanism of COD/TN Ratio on Nitrogen Removal in a Novel Upflow Microaerobic Sludge Reactor Treating Manure-Free Piggery Wastewater. *Bioresour. Technol.* 209: 360-368.

- Li, T., Liu, J., Ba, R. 2008. Membrane Aerated Biofilm Reactors: A Brief Current Review. *Recent Patents on Biotechnology*, 2 (2): 88-93.
- Liao, B.Q., Kraemer, J.T., Bagley, D.M. 2006. Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications and Research Directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(6), 489-530.
- Lieberman, R.L., Rosenzweig, A.C. 2004. Biological Methane Oxidation: Regulation, Biochemistry, and Active Site Structure of Particulate Methane Monooxygenase. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 39 (3): 147-164.
- Linton, J.D., Buckee, J.C. 1977. Interactions in a Methane-Utilizing Mixed Bacterial Culture in a Chemostat. *J. Gen. Microbiol.*, 101: 219-225.
- Liu Y., Fang H.H.P. 2003. Influences of Extracellular Polymeric Substances (EPS) on Flocculation, Settling, and Dewatering of Activated Sludge, Critics Review. *Environmental Science Technology*, 33, 237-273.
- Liu, H., Jiang, W., Wan, D., Qu, J. 2009. Study of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. *J. Haz. Mat.* 169: 23-28.
- Liu, J.J., Sun, F.Q., Wang, L., Ju, X., Wu, W.X., Chen, Y.X. 2014. Molecular Characterization of A Microbial Consortium Involved in Methane Oxidation Coupled to Denitrification Under micro-Aerobic Conditions. *Microb. Biotechnol.* 7 (1): 64-76.
- Lousada-Ferreira, M., Geilvoet, S., Moreau, A., Atasoy, E., Krzeminski, P., Van Nieuwenhuijzen, A., Van Der Graaf, J. 2010. MLSS Concentration: Still a Poorly Understood Parameter in MBR Filterability. *Desalination*, 250: 618-622.
- Mahoney, K., Arenius, D., Curry, D., Hutton, A., Robertson, H. 2001. Helium Sensitivity in Oxygen Deficiency Measurement Equipment, IEEE Particle Accelerator Conference, 1, 636-638.
- Mandernack, K.W., Kinney, C.A., Coleman, D., Huang, Y.S., Freeman, K.H., Bogner, J. 2000. The Biogeochemical Controls of N₂O Production and Emission in Landfill Cover Soils: The Role of Methanotrophs in The Nitrogen Cycle. *Environ Microbiol.*, 2 (3): 298-309.
- Marangeni, A.G. 2003. Enzyme Kinetics: A Modern Approach. Department of Food Science University of Guelph. 216 s.
- Meng, F., Chae, S. R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H. S., Yang, F. 2009. Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*. 43 (6): 1489-1512.
- Meschner, K.L., Hamer, G. 1985. Denitrification by Methanotrophic/Methylotrophic Bacterial Associations in Aquatic Environments. In: Golterman, H.L. (Ed.), Denitrification in the Nitrogen Cycle. Plenum Press. New York. 257-271.
- Metcalf, Eddy. 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Bask1. The McGraw-Hill Companies. Inc.: New York.
- Methanex, 2016. Methanol FIYATI, <https://www.methanex.com/our-business/pricing>, accessed 2016-05-05.

- Mihaylyan, E. 2015. Anaerobik Çürütücü Suyundan Pilot Ölçekli AKR Sistemi İle Biyolojik Azot Gideriminin Optimize Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalını
- Modin, O., Fukushi K., Nakajima, F., Yamamoto, K. 2008a. Performance of a Membrane Biofilm Reactor For Denitrification With Methane. *Bioresource Technology*. 99: 8054-8060.
- Modin, O., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K. 2008b. A Membrane Biofilm Reactor Achieves Aerobic Methane Oxidation Coupled to Denitrification (AME-D) With High Efficiency. *Water Science and Technology*, 58 (1): 83-87.
- Modin, O., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K. 2010a. Aerobic Methane Oxidation Coupled to Denitrification: Kinetics and Effect of Oxygen Supply. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*., 136 (2): 211-219.
- Modin, O., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K. 2010b. Nitrate Removal and Biofilm Characteristics in Methanotrophic Membrane Biofilm Reactors with Various Gas Supply Regimes. *Water Research*., 44 (1): 85-96.
- Modin, O., Fukushi, K., Yamamoto K. 2007. Denitrification with Methane as External Carbon Source. *Water Res.*, 41: 2726-2738.
- Mohan, S. V., Babu, V. L., Sarma, P. N. 2007. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): effect of organic loading rate. *Enzyme and Microbial Technology*, 41 (4): 506-515.
- Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. 2011. Activated Carbons from Sewage Sludge: Application to Aqueous-Phase Adsorption of 4-Chlorophenol. *Desalination* 277: 377-382.
- Mook, W.T., Chakrabarti, M.H., Aroua, M.K., Khan, G.M.A., Ali, B.S., Islam M.S., Abu Hassan, M.A. 2012. Removal of Total Ammonia Nitrogen (TAN), Nitrate and Total Organic Carbon (TOC) from Aquaculture Wastewater Using Electrochemical Technology: A Review. *Desalination*. 285: 1-13.
- Naidoo, V. 1999. Municipal Wastewater Characterization Application of Denitrification Batch Tests, Doctor of Philosophy in The Department of Chemical Engineering University of Natal. Durban.
- Nerenberg, R. 2005. Membrane Biofilm Reactors for Water and Wastewater Treatment. Borchardt Conference: A Seminar on Advances in Water and Wastewater Treatment Şubat, 23-25.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E. 2004. Hydrogen-Based, Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor for Reduction of Perchlorate and Other Oxidized Contaminants. *Water Sci. Technol.* 49 (11-12): 223-230.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E., Najm, I. 2002. Perchlorate reduction in a Hydrogen Based Membrane-Biofilm Reactor. *J. Am. Water Works Assoc.* 94 (11): 103-114.
- Nesterov, A.I., Ivanova, T.I., Il'chenko, V.Y., Gayazov, R.R., Mschenshii, Y.N. 1988. Protein and Polysaccharide Composition During Growth Of *Methylobacillus Methanica* Under Chemostat Conditions. *Sov. Biotechnol.*, 5: 18-22.
- Ng, C.A., Sun, D., Fane, A.G. 2006. Operation of Membrane Bioreactor with Powdered Activated Carbon Addition. *Sep. Sci. Technol.* 41: 1447-1466.

- Ni, B.J., Rittmann, B.E., Yu, H.Q. 2011. Soluble Microbial Products and Their Implications in Mixed Culture Biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 29 (9): 454-463.
- Okur, N., Kayıkçıoğlu, H. 2008. Toprak Mikroorganizmaları Tarafından Üretilen Küresel Gazlar. *Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi*, 45 (1): 49-55.
- Öztürk, M. 2006. Magnezyum Amonyum Fosfat (Map) Çöktürmesi İle Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 73s.
- Pala, A., Bölükbas, Ö. 2005. Evaluation of Kinetic Parameters for Biological CNP Removal from a Municipal Wastewater Through Batch Tests. *Process Biochemistry*, 40, 629-635.
- Pala, M. 2012. Oksijene Dayalı Membran Biyofilm Reaktöründe Gaz Basıncının ve Amonyum Yükünün Nitrifikasyona Etkisi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Park, H., Hung, Y. C., Chung, D. 2004. Effects of chlorine and pH on efficacy of electrolyzed water for inactivating Escherichia coli O157: H7 and Listeria monocytogenes. *International Journal of Food Microbiology*, 91 (1): 13-18.
- Peng, Y., Yong, M.A., Wang, S. 2007. Denitrification Potential Enhancement by Addition of External Carbon Sources in a pre-Denitrification Process. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 284-289.
- Poth, M. 1986. Dinitrogen Production from Nitrite by a Nitrosomonas Isolate, *Appl. Environ. Microbiol*, 52, 957-959.
- Qian, J., Lu, H., Cui, Y., Wei, L., Liu, R., Chen, G.H. 2015. Investigation on Thiosulfate-Involved Organics and Nitrogen Removal by a Sulfur Cycle-Based Biological Wastewater Treatment Process. *Water research*, 69, 295-306.
- Raghoebarsing, A.A., Pol, A., van de Pas-Schoonen, K.T., Smolders, A.J.P., Ettwig, K.F., Rijpstra, I.C., Schouten, S., Sinninghe Damste, J.S., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Strous M. 2006. A Microbial Consortium Couples Anaerobic Methane Oxidation to Denitrification. *Nature*, 440, 918-921.
- Rajapakse, J.P., Scutt, J.E. 1999. Denitrification with Natural Gas and Various New Growth Media. *Water Research*, 33(18); 3723-3734.
- Ramesh, A., Lee, D.J., Lai, Y.J. 2007. Membrane Biofouling by Extracellular Polymeric Substances or Soluble Microbial Products from Membrane Bioreactor Sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74(3): 699-707.
- Randall, C.W., Barnard, J.L., Stensel, H.D. 1992. Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal. Water Quality Management Library, 5. Cilt. Technomic Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania.
- Remde, A., Conrad, R. 1990. Production of Nitrite Oxide in Nitrosomonas Europaea by Reduction of Nitrite. *Arch. Microbiol.*, 154, 187-191.
- Remy, M., Potier, V., Temmink, H., Rulkens, W. 2010. Why Low Powdered Activated Carbon Addition Reduces Membrane Fouling in MBRs. *Water Res.*, 44, 861-867.
- Rhee, G., Fuhs, G. 1978. Wastewater Denitrification with One Carbon Compounds as Energy Source, *Journal of W.P.C.F.* 50, 2111-2119.

- Rishell, S., Casey, E., Glennor, B., Hamer, G. 2004. Characteristics of a Methanotrophic Culture in a Membrane-Aerated Biofilm Reactor. *Biotechnol. Progr.* 20, 1082-1090.
- Rittman, B.E. 2006. The Membrane Biofilm Reactor: The Natural Partnership of Membranes and Biofilm. *Water Science and Technology*, 53 (3): 219-225.
- Rittmann, B., McCarty, P. 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. The McGraw-Hill Companies, Inc.: New York.
- Rittmann, B.E., Nerenberg, R., Lee, K.C., Najm, I., Gillogy, T.E., Lehman, G.E., Adham, S.S. 2004. Hydrogen-Based Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor (MBfR) for Removing Oxidized Contaminants. *Water Supply*, 4, 127-133
- Rocca, C.D., Belgiorno, V., Meriç, S. 2007. Heterotrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) of Drinking Water: Prospective use for Permeable Reactive Barrier. *Desalination*, 210, 194-204.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., Poele, S.T., Wintgens, T., Laab, C. 2005. The Importance of Liquid Phase Analyses to Understand Fouling in Membrane Assisted Activated Sludge Processes - Six Case Studies of Different European Research Groups. *Journal of Membrane Science*, 263 (1-2): 113-126.
- Rosenberger, S., Kubin, K., Kraume, M. 2002. Rheology of Activated Sludge in Membrane Bioreactors. *Eng. Life Sci.*, 2 (9): 269-275.
- Rosenkranz, P., Brüggeman, N., Papen, H., Xu, Z., Seufert, G., Butterbach-Bahl, K. 2006. N₂O, NO and CH₄ Exchange and Microbial N Turnover Over A Mediterranean Pine Forest Soil. *Biogeosciens*, 3, 121-133.
- Sainz, J., Pizarro, F., Perez-Correa, R., Agosin, E. 2003. Modeling of Yeast Metabolism and Process Dynamics in Batch Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 81 (7): 818-828.
- Schiraldi, C., Aducci, V., Valli, V., Maresca, C., Giuliano, M., Lamberti, M., Carteni, M., Rosa, M. 2003. High Cell Density Cultivation of Probiotics and Lactic Acid Production. *Biotechnology and Bioengineering*, 82 (2), 213-222.
- Schmel, J., Holland, E.A. 1998. Global Gases. 498-516s. In D.M. Sylvia, J.J. Fuhrmann, P.G. Hartel and D.A. Zuberer (eds.), Principles and Applications of Soil Microbiology. Prentice Hall, Inc. Simon&Schuster/ A Viacom Company, New Jersey.
- Schmid, M., Twachtman, U., Klein, M., Strous, M., Juretschko, S., Jetten, M.S.M., Metzger, W., Schleifer, K., Wagner, M. 2000. Molecular Evidence for Genus Level Diversity of Bacteria Capable of Catalyzing Anaerobic Ammonia Oxidation. *Syst Appl Microbiol*, 23, 93-106.
- Semmens, M.J., Dahm, K., Shanahan, J., Christianson, A. 2003. COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes. *Water Res.* 37, 4343-4350.
- Sener, A. 2005. Emir Üzümünün Şaraba İşlenmesinde Sıcaklığın ve Maya Suşunun Etil Alkol Fermantasyonu Kinetiğine Etkisi. Yüksek Lisans tezi. Çukurova Üniversitesi, Gıda mühendisliği, Adana, 87s.

- Shalini, S. S., Joseph, K. 2012. Nitrogen management in landfill leachate: application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process. *Waste Management*, 32(12): 2385-2400.
- Siles, J.A., Brekelmans, J., Martín, M.A., Chica, A.F., Martín, A. 2010. Impact of Ammonia and Sulphate Concentration on Thermophilic Anaerobic Digestion. *Bioresource Technology*, 101, 9040-9048.
- Song, T., Xu, Y., Ye, Y., Chen, Y., Shen, S. 2009. Electricity generation from terephthalic acid using a microbial fuel cell. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 84 (3): 356-360.
- Sönmez, A. 2011. Farklı Azot Yüklemelerinin Anammox Reaktör Başlangıcı Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Strathmann, H. 2010. Electrodialysis, a Mature Technology with a Multitude of New Applications. *Desalination*, 264, 268-288.
- Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1998. These Quenching Batch Reactor as a Powerful Tool for the Study of Slowly Growing Anaerobic Ammonium-oxidizing Microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50: 589-596.
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1999. Key physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 3248-3250.
- Sun, F., Dong, W., Shao, M., Lv, X., Li, J., Peng, L., Wang, H. 2013. Aerobic Methane Oxidation Coupled to Denitrification in a Membrane Biofilm Reactor: Treatment performance and the effect of oxygen ventilation. *Bioresource Technology*. 145: 2-9.
- Sun, F.Y., Yang, Y.J., Dong, W.Y., Li, J. 2012. Granulation of Nitrifying Bacteria in a Sequencing Batch Reactor for Biological Stabilisation of Source-Separated Urine. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 166: 2114-2126.
- Tang, C., Zheng, P., Ding, S., Lu, H. 2014. Enhanced Nitrogen Removal from Ammonium-Rich Wastewater Containing High Organic Contents by Coupling with Novel High-Rate ANAMMOX Granules Addition. *Chemical Engineering Journal*. 240: 454-461.
- Thalasso, F., Vallecillo, A., Garcia-Encina, P., Fdz-Polanco, F. 1997. The use of Methane as a Sole Carbon Source for Wastewater Denitrification. *Water Res.* 31 (1): 55-60.
- Theilacker, J.C., White, M.J. 2006. Diffusion of gases in air and its affect on oxygen deficiency hazard abatement, *AIP Conference Proceedings*, 823 (1): 305-312.
- Thomas, D.B., Michael, T.M. 1988. *Biology of Microorganisms*. Prentice Hall. s707–711.
- Thomas, W.S., Mark, E.W., Brad, G., Mike, H. 2014. Internal Active Thermal Control System (IATCS) Sodium Bicarbonate/Carbonate Buffer in an Open Aqueous Carbon Dioxide System and Corollary Electrochemical/Chemical Reactions Relative to System pH Changes. 44th International Conference on Environmental Systems ICES 17 July 2014. Tucson. Arizona.
- Tsubota, J., Eshinimaev, B.T., Khmelenina, V.N., Trotsenko, Y.A. 2005. *Methylothermus Thermalis* gen. nov., sp nov., a Novel Moderately Thermophilic Obligate Methanotroph from a Hot Spring in Japan. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 55: 1877-1884.

- Van Ginkel, S.W., Zhou, C., Lien, M., Rittmann, B.E. 2010. Hydrogen-based Nitrate and Selenate Bioreductions in Flue-Gas Desulfurization Brine. *J. Environ. Eng.* 137 (1): 63-68.
- Veillette, M., Viens, P., Ramirez, A.A., Brzezinski, R., Heitz, M. 2011. Effect of Ammonium Concentration on Microbial Population and Performance of a Biofilter Treating Air Polluted with Methane. *Chemical engineering journal*, 171 (3): 1114-1123.
- Vestrate, W., van Vaerenbergh, E. 1986. Aerobic Activated Sludge, In *Biotechnology* (Edited by Schönborn, W.) VCH. Weinheim.
- Waites, M.J., Morgan, N.L., Rockey, J.S., Highton, G. 2001. *Industrial Microbiology: An Introduction*, Marston Book Services Ltd. London. 288 s.
- Waki, M., Suzuki, K., Osada, T., Tanaka, Y. 2005. Methane-dependent Denitrification by a Semi-partitioned Reactor Supplied Separately with Methane and Oxygen. *Bioresour. Technol.* 96 (8): 921-927.
- Waki, M., Tanaka, Y., Osada, T., Suzuki, K. 2002. Effects of Nitrite and Ammonium on Methane-dependent Denitrification. *Applied microbiology and biotechnology*, 59 (2-3): 338-343.
- Wang, J., Xia, F.F., Bai, Y., Fang, C.R., Shen, D.S., He, R. 2011. Methane Oxidation in Landfill Waste Biocover Soil: Kinetics and Sensitivity to Ambient Conditions. *Waste Manag.* 31: 864-870.
- Wang, Z., Wu, Z., Tang, S. 2009. Extracellular Polymeric Substances (EPS) Properties and their Effects on Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor. *Water Research*. 43: 2504-2512.
- Wang, Z., Xia, S., Xu, X., Wang, C. 2015. Utilizing a one-dimensional multispecies model to simulate the nutrient reduction and biomass structure in two types of H₂-based membrane-aeration biofilm reactors (H₂-MBfR): model development and parametric analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.
- Wang, Z., Yu, H., Ma, J., Zheng, X., Wu, Z. 2013. Recent Advances in Membrane Biotechnologies for Sludge Reduction and Treatment. *Biotechnology Advances*. 31: 1187-1199.
- Wang, Z.P., Ineson, P. 2003. Methane Oxidation in a Temperate Coniferous Forest Soil: Effects of Inorganic N. *Soil Biol. Biochem.* 35: 427-433.
- WEF (2005) Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants. McGraw Hill Publication, Seoul, 35-87.
- Wei, X., Li, B., Zhao, S., Qiang, C., Zhang, H., Wang, S. 2012. COD and Nitrogen Removal in Facilitated Transfer Membrane-aerated Biofilm Reactor (FT-MABR). *Journal of Membrane Science*. 389: 257-264.
- Werner, M., Kayser, R. 1991. Denitrification with Biogas as External Carbon Source. *Water Sci. Technol.* 23: 701-708.
- Wilkinson, T.G., Harrison, D.E.F. 1973. The Affinity for Methane and Methanol of Mixed Cultures Grown on Methane in Continuous Culture. *J Appl Bacteriol.* 36: 309-313.

- Wu, Z., Wang, Z., Zhou, Z., Yu, G., Gu, G. 2007. Sludge Rheological and Physiological Characteristics in a Pilot-Scale Submerged Membrane Bioreactor. *Desalination*, 212, 152-164.
- Xu, J.H., Gao, N.Y., Deng, Y., Sui, M.H., Tang, Y.L. 2011. Perchlorate Removal by Granular Activated Carbon Coated with Cetyltrimethyl Ammonium Chloride. *Desalination* 275: 87-92.
- Yu, W., Xu, L., Graham, N., Qu, J. 2014. Pre-treatment for Ultrafiltration: Effect of Pre-chlorination on Membrane Fouling. *Scientific reports*. 4: 6513.
- Zhang, H.H., He, P.J., Shao, L.M. 2009. N₂O Emissions at Municipal Solid Waste Landfill Sites: Effects of CH₄ Emissions and Cover Soil. *Atmos. Environ.*, 43(16): 2623-31.
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G. 2006. Factors Affecting the Membrane Performance in Submerged Membrane Bioreactors. *Journal of Membrane Science*. 284: 54-66.
- Zhao, Y., Haddad, M., Cimpoea, R., Liu, Z., Guiot, S. R. 2013. Performance of a Carboxydotherrnus hydrogenofomans-immobilizing membrane reactor for syngas upgrading into hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 38(5): 2167-2175.
- Zhu, J., Wang, Q., Yuan, M., Tan, G.Y.A., Sun, F., Wang, C., Wu, W., Lee, P.H. 2016. Microbiology and Potential Applications of Aerobic Methane Oxidation Coupled to Denitrification (AME-D) process: A Review. *Water research*, 90: 203-215.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Dilek AKMAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 17.01.1986, Malatya
Medeni hali : Evli
Telefon : 0505 819 3946
e-posta : aydogmus86@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Biyomühendislik ve Bilimleri	2009-2012
Lisans	KSÜ/ Tekstil Mühendisliği Bölümü	2005-2009
Lise	Malatya Turgut Özel Anadolu Lisesi	2001-2005

Yabancı Dil

İngilizce

Ödüller

- 2005-2009** Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölüm Birinciliği
2005-2009 Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakülte Birinciliği
2005-2009 Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Lisans Programı, Yüksek Onur Öğrenciliği

Yayınlar

A. SCI, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makale

- A1. Akman, D., Özdemir, Ş., Cırık, K., Özkaya, B., Çınar, Ö.** (2014). Effect of some operational parameters in fed-batch microbial fuel cells for electricity generation. Research Journal of Chemistry and Environment, 18 (3), 87-93.
- A2. Ozbebek H., Ozdemir S., Akman D., Cırık K., Cinar O.** (2014). Investigation of color removal from real textile wastewaters in ABR followed by ozonation as post treatment. Research Journal of Chemistry and Environment, 18 (5), 45-51.

- A3.** Ozdemir S., **Akman D.**, Cirik K., Cinar O. (2014). Effect of cycle time on polyhydroxybutyrate (PHB) production in aerobic mixed cultures, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172, 2390-2399.
- A4.** **Akman D.**, Cirik K., Ozdemir S., Ozkaya B., Cinar O. (2013). Bioelectricity generation in continuously-fed microbial fuel cell: Effects of anode electrode material and hydraulic retention time, *Bioresource Technology* 149, 459-464.
- A5.** Ozdemir S., Cirik K., **Akman D.**, Sahinkaya E., Cinar O. (2013). Treatment of azo dye-containing synthetic textile dye effluent using sulfidogenic anaerobic baffled reactor, *Bioresource Technology*, 146, 135-143.

B. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- B1.** Yazar E., Cırık K., Ozdemir S., **Akman D.**, Cuci Y., Cinar O. (2016). Optimization of Two-Stage and Single-Stage Anaerobic Reactors Treating Cheese Whey. *KSU. Journal of Engineering Sciences*, 19(1), 25-36.
- B2.** **Akman D.**, Ozdemir S., Başak S., Cirik K., Sahinkaya E. (2015). Effects of some operational conditions on textile wastewater treatment: Full scale studies, *International Refereed Journal of Engineering and Sciences*, 5, 53-66, Doi: 10.17366/UHMFD.2015514489.
- B3.** Uzun C., **Akman D.**, Ozdemir S., Cırık K. (2015). Effects of some operational conditions on azo dye containing wastewater treatment, *International Refereed Journal of Engineering and Sciences*, 5, 79-91, Doi: 10.17366/UHMFD.2015514490.

C. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- C1.** Özgün D., Başak S., Cırık K., Kılıç A., **Akman D.**, Özdemir Ş., Çınar Ö. (2012). Anammox bakterilerinin zenginleştirilmesinde farklı dolgu malzemelerinin etkisi. *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi (Tüketim Toplumu ve Çevre Özel Sayısı)* 1(4), 458-467.
- C2.** Özdemir Ş., **Akman D.**, Cırık K., Başak S., Kılıç A., Özgün D., Çınar Ö. (2012). Farklı hidrolik bekletme sürelerinin anaerobik perdeli reaktörde sülfat indirgenmesi üzerine etkisi. *Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi (Tüketim Toplumu ve Çevre Özel Sayısı)* 1(4), 487-496.
- C3.** Kılıç A., Başak S., Cırık K., Özgün D., **Akman D.**, Özdemir Ş., Sahinkaya E., Çınar Ö. (2012). İçme sularından nitrat gideriminde ikincil kirleticilerin

denitrifikasyona etkisi. Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi (T k tim Toplumu ve  evre  zel Sayısı) 1(4), 475-486.

D. Uluslararası toplantıda sunularak tam metin olarak yayımlanan bildiri

- D1.** Gocer S., Kizilirmak R., Babatekin Y., Ozdemir S., **Akman D.**, Cirik K. (2015). Combined anaerobic-adsorption process for treatment of real textile wastewater: COD and color removal, 2nd International Conference on Sustainable Agriculture and Environment (2nd ICSAE), 1, 561-568, September 30-3, Konya, Turkey.
- D2.** Kertel S., Gunes M., **Akman D.**, Ozdemir S., Cirik K. (2015). Treatment of real textile wastewater using adsorption as post-treatment followed by anaerobic biodegradation, 2nd International Conference on Sustainable Agriculture and Environment (2nd ICSAE), 1, 569-576, September 30-3, Konya, Turkey.
- D3.** Kizilet A., **Akman D.**, Akg l V., Cirik K., Cinar O. (2015). Biocathode application in microbial fuel cells: Organic matter removal and denitrification, IEEE 15th International Conference on Environment and Electrical Engineering, 677-682, June 10-13, Roma, Italy.
- D4.** **Akman D.**, Cirik K., Cinar O., Akman I. (2015). Various oxygen loadings for oxidation of methane as electron donor source in membrane biofilm reactor for wastewater treatment. IEEE 15th International Conference on Environment and Electrical Engineering, 2241-2246, June 10-13, Roma, Italy.
- D5.** Cırık K., **Aydogmus D.**,  zdemir ř., Gezginci M.,  ınar  . (2010). Parameters affecting polyhydroxyalkanoate synthesis from wastewaters. International Symposium on Sustainable Development, 579-587, June 8-9, Sarejova, Bosnia and Herzegovina.
- D6.** Cırık K.,  zdemir ř., **Aydogmus D.**,  ınar  . (2010). Literature review of PHA production processes. International Sustainable Water and Wastewater Management Symposium, 724-734, October 26-28, Konya, Turkey.
- D7.** Cırık K.,  zdemir ř., **Aydogmus D.**,  ınar  . (2010). Decolorization studies of Remazol Brilliant Violet-5R under anaerobic-aerobic cyclic conditions. International Sustainable Water and Wastewater Management Symposium, 977-984, October 26-28, Konya, Turkey.

E. Uluslararası toplantıda sunulan özet olarak yayımlanan bildiriler

E1. Akman D., Ozdemir S., Cırık K., Cinar O. (2015). Effect of carbon and nitrogen concentrations on PHB production by mixed culture submitted to aerobic dynamic feeding regime. 1st International Conference on Engineering and Natural Sciences. 187, Mayıs 15-19, Skopje, Macedonia.

F. Uluslararası toplantıda tam metin olarak yayımlanan posterler

F1. Cırık K., Başak S., Kılıç A., Özgün D., **Akman D.,** Özdemir Ş., Çınar Ö. (2013). The decoloration methods of textile wastewater. Second International Conference on Water, Energy and the Environment, 295,1-10, September 21-24, Kusadasi, Turkey.

G. Uluslararası toplantıda özetı yayımlanan posterler

G1. Duyar A., Ozdemir S., **Akman D.,** Cırık K., Cinar O. (2013). Effect of temperature on sulfidogenic anaerobic baffled reactor performance. 6th International Conference on Chemistry and Environment (ICCE), 28, July 08-10, Antwerp, Belgium.

G2. **Akman D.,** Ozdemir S., Cırık K., Cinar O. (2013). PHB production under aerobic dynamic feeding regime. 6th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE), 59, July 08-10, Antwerp, Belgium.

H. Ulusal toplantıda sunularak tam metin olarak yayımlanan bildiriler

H1. Özdemir Ş., **Akman D.,** Duyar A., Akgöl V., Cırık K., Çınar Ö. (2015). Aerobik dinamik beslemeli sistemlerde PHB depolama yeteneğinin değerlendirilmesi: Döngü süresi ve C/N oranı, 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 2, 505-527, Ekim 15-17, Bursa, Türkiye.

H2. **Akman D.,** Özdemir Ş., Zülkadiroğlu V., Duyar A., Cırık K. (2015). Farklı döngü sürelerinin nitrifikasyon prosesine etkisi, 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 2, 528-537, Ekim 15-17, Bursa, Türkiye.

H3. Duyar A., Akgöl V., Yardımcıel D., Taşdemir K., Onar S., Özdemir Ş., **Akman D.,** Cırık K. (2015). Döngü süresi ve organik karbon içeriğinin amonyum oksitleyen bakteriler üzerine etkisi, 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 2, 18-29, Ekim 15-17, Bursa, Türkiye.

H4. Akgöl V., Duyar A., Efe G., Baltacı N., Albayrak E., **Akman D.,** Özdemir Ş., Cırık K. (2015). Farklı işletim koşulları altında tiyosülfat bazlı ototrofik

denitrifikasyon performansının değerlendirilmesi, 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 2, 296-312, Ekim 15-17, Bursa, Türkiye.

H5. Kızılet A., Zülkadiroğlu V., **Akman D.**, Cırık K., Çınar Ö. (2015). Mikrobiyal yakıt hücrelerinde substrat kaynağının renk giderme verimi üzerine etkisi, 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 1, 45-63, Ekim 15-17, Bursa, Türkiye.

H6. Özdemir Ş., **Akman D.**, Cırık K., Başak S., Çınar Ö. (2013). Kısmi nitrifikasyon prosesinde farklı çözünmüş oksijen konsantrasyonlarının sistem performansına etkisi. 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. 259-264, Eylül 12-14, Ankara, Türkiye.

Yurtiçi Kaynaklı Projelerdeki Görevler

1. Boyarmadde içeren atıksular için deşarj renk standardının belirlenmesi ve arıtım teknolojilerinin araştırılması, 109G083 TÜBİTAK-KAMAG Projesi, Yüksek lisans bursiyer, Ekim 2010 - Ekim 2013.
2. Aerobik dinamik beslemeli aktif çamurun farklı karbon/azot oranlarında PHB depolama yeteneğinin değerlendirilmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lisansüstü bilimsel araştırma projesi (2011/4-9YLS), Yüksek lisans bursiyer, Nisan 2011- Ocak 2012.
3. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon (AME-D) performansını etkileyen faktörlerin membran biyofilm reaktörde (MBfR) araştırılması, 113Y190 TÜBİTAK-Ulusal Genç Araştırmacı Kariyer Geliştirme Programı, Doktora bursiyer, Aralık 2013- devam ediyor.
4. Aerobik metan oksidasyonu ile denitrifikasyon (AME-D) performansını etkileyen faktörlerin membran biyofilm reaktörde (MBfR) araştırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lisansüstü bilimsel araştırma projesi (2013/7-10D), Doktora bursiyer, Şubat 2013- devam ediyor.

Hobiler

Voleybol ve tenis oynamak, bisiklet sürmek, yemek yapmak ve müzik dinlemek