

2138

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ İNŞAAT FAKÜLTESİ

**AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖRDE
BİYOLOJİK DENİTRİFİKASYON SÜRECİNİN İNCELENMESİ**

İ.T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜNCE

"DOKTOR"

İnvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Yük. Müh. M.Gürkan DURLU

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih : 18 . 7 . 1983

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 . 11 . 1983

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Doç.Dr. Derin ORHON

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Halit GÖKNİL

Doç. Dr. Mehmet KARPUZCU

KASIM 1983

İ Ç İ N D E K İ L E R

NOTASYON	I
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
BÖLÜM I - GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	10
BÖLÜM II -BİYOLOJİK DENİTRİFİKASYON KONUSUNDA DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ	11
2.1 Denitrifikasyon Mikrobiyolojisi	11
2.2 Denitrifikasyon reaksiyonunun Stokiyometrisi	12
2.3 Denitrifikasyon Reaksiyonu Kinetiği	13
2.4 Denitrifikasyon Reaksiyonuna Sıcaklık ve PH. etkisi	27
BÖLÜM III-SÜREKLİ SİSTEMLERDE DENİTRİFİKASYON SÜRECİ	29
3.1 Askıda Çoğalan Sistemler	29
3.2 Biyofilm Çoğalma Sistemlerinde Denitrifikasyon	32
3.3 Biyolojik Denitrifikasyon Uygulamasının Genel Değerlendirmesi	35
BÖLÜM IV- DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER	37
4.1 Giriş	37
4.2 Kullanılan yöntemler	37
4.3 Deney Düzenekleri	39
4.3.1 Kesikli Reaktör	39
4.3.2 Sürekli(Akışkan Yataklı) Reaktör	41
4.3.3 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri	43
4.3.3.1 Akışkan yataklı reaktörün Hidrolik Özellikleri	43
4.3.3.2 Biyofilm Özelliklerinin Belirlenmesi	46
4.3.3.3 Deneysel Düzenlerde Kullanılan Ölçüm Yöntemleri	52

BÖLÜM V - BULGULAR VE TARTIŞMA	53
5.1 Biyolojik Denitrifikasyon Kinetik Parametreleri	53
5.2 Biyolojik Denitrifikasyon Reaksiyonuna Çevre Faktörlerinin Etkisi	55
5.2.1 pH etkisi	55
5.2.2 Sıcaklık Etkisi	61
5.2.3 Nitrit Etkisi	63
5.2.4 Askıda Çoğalma Sistemlerinde Denitrifikasyon Reaksiyonuna Genel Bakış	68
5.3 Akışkan Yataklı Reaktörde Biyolojik Denitrifikasyon	70
5.3.1 Akışkan Yataklı Reaktörde Temel Parametrelerin Tanım ve Açıklanması	71
5.3.1.1 Biyofilm Kalınlığının Yukarı Akış Hızı ile Değişiminin Matematiksel Olarak Tanımı	71
5.3.1.2 Biyofilm Kalınlığı Artış Hızının Matematiksel olarak Tanımlanması	73
5.3.1.3 Biyofilm Kuru Yoğunluğunun Biyofilm Kalınlığına bağlı olarak değişiminin incelenmesi	76
5.3.2 Akışkan Yataklı Reaktörde Denitrifikasyon Sürecinin Özgün Kinetik Esaslarının İncelenmesi	78
5.3.2.1 Diffüzyon Etkisi	78
5.3.2.2.1 Biyolojik Denitrifikasyon Sürecinde, fosfor f _i giderilmesinin Monod Kinetiğine uygunluğunun incelenmesi	81
5.3.3 Biyolojik Denitrifikasyonun Akışkan Yataklı Reaktörde uygulanmasına ilişkin model önerisi	86
BÖLÜM VI - SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	97
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

NOTASYON

Sembol	İndeks	A Ç I K L A M A	Birim
A		Arrhenius denkleminde frekans	mgNO ₃ ⁻ -N/grUAK.saat
		faktörü	
C	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ O ₂ , CH ₃ OH	Konsantrasyon	mg/l
	M	Metanol konsantrasyonu	mg/l
	N	Nitrat konsantrasyonu	mg/l
	A	1. ↔ 0. dereceler geçiş sırasında boyutsuz konsantrasyon	Birimsiz
	B	1/2 . ↔ 0. dereceler geçiş sırasında boyutsuz konsantrasyonu	Birimsiz
	E	1. ↔ 1/2 . dereceler geçiş sırasında boyutsuz konsantrasyonu	Birimsiz
c	f	Biyofilm içindeki boyutsuz konsantrasyon	Birimsiz
D	M,A,N,B	Çeşitli sübstratlar için diffüzyon katsayısı	Alan/zaman
d	k	Taşıyıcı ortam olan kum tanecığının çapı	mm.
E		Arrhenius denkleminde akti- vasyon enerjisi	Joule/mol
E		Akışkan yatak genişleşmesi	Birimsiz
H		Akışkan yatak yüksekliği	cm.
K	NO ₃ ⁻ -N t _{max} , 20°C	Denitrifikasyon hızı	mgNO ₃ ⁻ -N/grUAK.saat
	CH ₃ OH	Metanol tüketim hızı	mgCH ₃ OH/ grUAK.saat
K _s	N,M,A,B,P	Herhangi bir sübstrat için MONOD sabiti	mg/l
k		Hız sabiti	
	1	Hız sabiti, 1. derecede	
	0	Hız sabiti, 0. derecede	
	1/2	Hız sabiti, 1/2. derecede	
	a	Hız sabiti, biyofilmin birim alanı başına	
	v	Hız sabiti, Filtre yatağının birim hacmi başına	

f		Hız sabiti, biyofilm içinde	
M		Hız sabiti, Metanol giderimi	
N		Hız sabiti, nitrat giderimi	
O		Hız sabiti, oksijen giderimi	
2		Hız sabiti $(K_1/D)^{1/2}$	Uzunluk
3		Hız sabiti	Hacim/kütle
k_d		Endojen solunum katsayısı	$(\text{gün})^{-1}$
k_t	s	Sıcaklık sabiti	$(^{\circ}\text{C})^{-1}$
L		Biyofilm derinliği	Uzunluk
M	AB	Stokiyometrik katsayı, oluşan A başına giderilen B	kütle/kütle
	k	Birim hacimde kum kütlesi	kütle/hacim
N		Çözelti ve biyofilmde flaks	$\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ dak.}$
	k	Birim hacimde kum tanecik sayısı	tane/hacim
Q		Debi	Hacim/zaman
P	c	Uçucu asırlı katılar, içindeki karbon fraksiyonu	birimsiz
R		Gaz sabiti	joule $^{\circ}\text{K}/\text{mol}$
r	M	Metanol giderim hızı	$\text{mg}/\text{l.saat}$
	N	Nitrat giderim hızı	$\text{mg}/\text{l.saat}$
	v	Birim filtre hacmi başına sübstrat tüketim hızı	Kütle/Alan.zaman
	f	Biyofilmin birim hacmi başına sübstrat tüketim hızı	Kütle/Hacim.zaman
r'		Bir sübstratın sınırlayıcı olduğu ortamda giderim hızı	$\text{mg}/\text{l.saat}$
S		Sübstrat konsantrasyonu	kütle/hacim
t		Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$
X		Biyokütle (UAK) konsantras.	kütle/hacim
x		Biyofilm içine alan mesafe	uzunluk
x		Taşıyıcı ortamın biyofilmle kaplanabilme özelliği	$\text{mgUAK}/\text{gr.kum}$

x	M,N,O	Metanol,nitrat veya oksijenin biyofilm içine nüfuz mesafesi uzunluk	
V	d,a	Dissimilatif veya assimilatif amaçlarla sübstrat tüketimi	(mg/l)
V_s		Yukarı akış hızı	(m^3/m^2 saat) veya metre/saat
Y		Hücre üreme katsayısı	mg UAK/ mg sübstrat
μ		Spesifik hücre üreme hızı	(saat) ⁻¹
	max.	Maksimum hücre üreme hızı	(saat) ⁻¹
η		Kinematik viskozite	Alan/zaman
θ		Sıcaklık için düzeltme faktörü	Birimsiz
Σ		1. dereceden reaksiyon için etkinlik oranı	Birimsiz
δ, Σ		Biyofilm kalınlığı	mikron
	max.	Maksimum biyofilm kalınlığı	mikron
ρ	f	Biyofilm içinde boyutsuz konsantrasyon C_f/K_s	Birimsiz
	k	Kum yoğunluğu	gr/cm ³
	p	Biyopartikül yoğunluğu	gr/cm ³
	bk	Biyofilm kuru yoğunluğu	gr/ml
	bw	Biyofilm yaş yoğunluğu	gr/ml
α		Sübstrat biyofilm sabiti	*Birimsiz
β	M,N,O	Herhangi bir sübstratın nüfuz oranı	Birimsiz
γ	N,M	Nitrat veya metanolün stokiometrik katsayısı	Birimsiz
ξ		Biyofilm içinde boyutsuz mesafe, X/L	Birimsiz
ξ'		X=X' deki mesafe	Birimsiz
ϕ		Gözlemlenen boyutsuz tüketim hızı	Birimsiz

Ö Z E T

Evsel ve endüstriyel kökenli atıksuların, alıcı yüzeysel sulara sürekli ve kontrolsüz boşaltımı, çökelebilir katı maddelerin, biyokimyasal oksijen ihtiyacının ve mikrobiyolojik kökenli kirleticilerin yanında azot ve fosfor gibi mineral besin maddelerinin yarattığı kirliliği gündeme getirmiştir. Bunlardan azot çeşitli formlarıyla, oksijen ihtiyacı, ötrifikasyon sürecini hızlandırma, zehirlilik gibi sorunların kaynağıdır. Azotun arıtılmasında konvansiyonel yöntemlerin yüksek oranlarda verimlilik sağlayamaması, biyolojik denitrifikasyon sürecini, en önemli seçeneklerden biri olarak güncelleştirmiştir. Bu çalışma, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun kinetik parametrelerinin hesaplanmasını ve pH, sıcaklık nitrit gibi çevre faktörleri etkilerinin incelenmesini, biyolojik denitrifikasyon sürecinin, yeni bir reaktör tipi seçeneği olan akışkan yataklı reaktörlerde uygulanmasının, kinetik özellikleri ile mühendislik uygulamasında kullanılabilecek tasarım kriterlerinin açığa çıkarılmasını amaçlamaktadır.

Birinci bölümde, çalışmanın önemi, amacı ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu üzerinde literatürde daha önce yapılmış çalışmalar, mikrobiyoloji, kinetik ve stokiometri, pH, sıcaklık gibi çevre faktörlerinin etkileri kriterlerinden ayrıntılı olarak verilmiştir.

Üçüncü bölümde, biyolojik denitrifikasyon sürecinin, askıda çoğalma sistemlerinde, biyofilm çoğalma sistemlerinde çeşitli uygulamalarına yönelik, deneysel sonuçlar ve tasarım kriterleri, literatür verilerinden derlenmiştir.

Dördüncü bölümde, çalışmada kullanılan deney düzenekleri olarak tam karışmalı ve kesikli reaktörler, akışkan yataklı reaktör ve

deneysel yöntemler açıklanmıştır. Bu bölümde ayrıca, deneysel verilerin eldesinde kullanılmak üzere, akışkan yataklı reaktöre özgün olarak geliştirilen, biyofilm kalınlığı, biyofilm kuru madde yoğunluğu ve biyokütle konsantrasyonu gibi parametrelerin ölçüm yöntemleri açıklanmıştır.

Beşinci bölümde, deneysel bulgular verilmekte ve açıklanmaktadır. Tam karışmalı ve kesikli reaktörlerde, askıda çoğalma sistemlerinde, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun kinetik parametreleri ve optimum pH ortamı bulunmuştur. Reaksiyon üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi sonucu, akışkan yataklı reaktörün, askıda çoğalma sistemlerine nazaran sıcaklık değişikliklerine daha dayanıklı olduğu ortaya konmuş, denitrifikasyon hızının pH ve sıcaklığa bağlı değişimini tanımlayan bir model oluşturulmuştur. Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun nitratın nitrite indirgenmesi aşamasınca sınırlandığı ve nitritin tanımlanan bir aralık dışında inhibisyon etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Bu bölümde, akışkan yataklı reaktörde biyolojik denitrifikasyon sürecinin tasarımına yönelik, biyofilm kalınlığı, biyofilm kalınlığı artış hızı ve biyofilm kuru madde yoğunluğu parametreleri geliştirilmiş ve matematik olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon kinetiğinin sıfırdan bir mertebeden olduğu ancak biyofilm kalınlığı cinsinden tanımlanan bir sınır ötesinde $1/2$. mertebeye uygunluk gösterdiği ve bu olgunun nedeninin, nitratın biyofilm içine diffüzyonunun sınırlandırılması olduğu açıklanmıştır. Biyolojik denitrifikasyon sürecinde besi maddesi olarak kullanılan fosforun, MONOD kinetiği uyarınca giderildiği gösterilmiştir. Tüm bu bulguların birlikte ele alınması ile, pratik kullanım özelliklerine sahip, biyolojik denitrifikasyon sürecini akışkan yataklı reaktörde tanımlayan bir model oluşturulmuştur.

Altıncı bölümde sonuçlar sunulmaktadır.

S U M M A R Y

Until recently the historical approach to waste treatment was to ensure the removal of settleable solids, reduce the biochemical oxygen demand and eliminate bacterial contaminants. In recent years the advent of severe eutrophication problems has brought attention to nitrogen control. Furthermore, additional oxygen demand to biochemical degradation, toxicity, severe detrimental effects of drinking water containing nitrates to infants are among the environmental pollution problems caused by domestic and industrial nitrogen discharges to surface waters. Control of nitrogen in aquatic environment is required for a variety of reasons in addition to its role as an algal nutrient. In ground water recharge situations, the build-up of oxidized nitrogen can likewise pose a serious problem.

The increasing importance of controlling the discharge of nitrogenous material from wastewaters has prompted extensive research aimed at the development of nitrogen removal processes. Selective ion exchange for both ammonia and nitrate nitrogen removal, ammonia stripping by air at elevated pH, algae harvesting reverse osmosis, breakpoint chlorination and the biological process of nitrification and denitrification, are examples of such processes which have received much attention.

The principles of biological nitrification-denitrification have been recognized for nearly a century, nitrifying organisms having been isolated as early as 1890 by Winogradsky. The biological nitrification-denitrification process is perhaps the most common scheme for nitrogen removal from municipal wastewaters in use today. In the treatment plant, following the release of organically-bound nitrogen as ammonia by heterotrophic bacteria during the organic removal stage, ammonia is oxidized primarily to nitrate by autotrophic bacteria. Nitrate conversion may then take place through two mechanisms, assimilatory or dissimilatory denitrification. In assimilatory denitrification, nitrate is used in cell synthesis.

In dissimilatory denitrification, nitrate serves as the hydrogen acceptor in the oxidation-reduction reactions of the carbon substrate to provide energy for cell growth and is converted to gaseous and products principally N_2 by heterotrophic bacteria.

Almost all of the early studies on this subject only considered experimental assesment of a specific problem without further elaboration on the integration of the several aspects of biological denitrification. The results cited in these studies could only be considered within the framework of the experimental study and could not be extrapolated for the general treatment of the fluidized bed process. This study was basically motivated from the above considerations and was mainly geared to provide a rational approach to biological denitrification process in fluidized-bed reactors from the engineering point of view. In this study, a general survey of kinetic parameters, environmental factor effects such as pH, temperature and nitrite, on biological denitrification process is evaluated on kinetic aspects and engineering design criteria.

In the first chapter, the basic principles leading to the description of the subject of concern are out lined and the scope and objectives of this study are defined.

In the second chapter, emphasis is placed upon studies in the literature dealing with biological denitrification. Special attention was directed towards, the kinetics and stoichiometry of the reaction and pH, temperature effects on the removal rate. During the past a large part on the technological development in this world have been accomplished by "trial and error" methods, which fortunately has lead to a lot of suitable methods and processes. However, if an optimal strategy for the treatment is aimed at, this approach most often has to be accompanied by or followed by a theoretical development and reconsideration of all the basic elements of the process. Therefore, the work on the description of biological denitrification kinetics by biofilm theories is rewieved in detail.

In the third chapter, the conventional biological denitrification processes are reviewed. The main approaches in the literature were to use suspended or attached culture systems. The significance of the need to adopt fluidized bed technology for this process and the need to establish an experimental set-up for this purpose is clearly pointed out.

In the fourth chapter, the completely mixed batch reactors and fluidized bed reactor are described and experimental procedures are outlined. Meanwhile, the procedures for the prediction of biofilm thickness, biofilm build-up rate, and biofilm dry density are presented.

In the fifth chapter, the experimental data are presented and discussed. The general approach was to make a bridge between two former fields of research, the microbial level often treated from a scientist point of view and the technological level at which an empirically descriptive approach has been taken. The kinetic parameters of biological denitrification reaction with an external carbon source (methanol) are evaluated and optimum pH was found to be 8.

$$\mu_{\max} = 0,037 \text{ hour}^{-1}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ (methanol removal rate)} = 0,150 \text{ mgCH}_3\text{OH/mgVSS.h}$$

$$K_{\text{NO}_3^- - \text{N}} \text{ (Denitrification rate)} = 0,0585 \text{ mgNO}_3^- - \text{N/mgVSS.h}$$

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,25 \text{ mg VSS/mgCH}_3\text{OH}$$

$$Y_{\text{NO}_3^- - \text{N}} = 0,63 \text{ mg VSS/mg NO}_3^- - \text{N}$$

$$\text{Stoichiometric removal ratio} = 2,56 \text{ mgCH}_3\text{OH/ mg NO}_3^- - \text{N}$$

$$K_{\text{S, CH}_3\text{OH}} \text{ and } K_{\text{S, NO}_3^- - \text{N}} \ll 1,0 \text{ mg/l}$$

The removal of methanol and nitrate in suspended culture systems were found to be in zero-order intrinsic removal rate. The temperature coefficient, k_t , was predicted as $0,054 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ in

suspended-culture systems, $0,023^{\circ}\text{C}^{-1}$ in fluidized-bed systems. Meanwhile, Q_{10} values were 3,5 and 2,9 respectively. These results indicated, the relative stability of fluidized-bed reactor, in comparison with suspended-culture system, towards temperature fluctuations. A basic model predicting the pH and temperature effects in suspended culture systems is set forth.

$$K_{\text{NO}_3^- - \text{N}, t} = K_{\text{NO}_3^- - \text{N}, 25^{\circ}\text{C}} \frac{10^{0,054 (t-25)}}{[1 + 0,03 (10^{\pm (8-\text{pH})} - 1)]}$$

The mechanism of nitrite removal and nitrite inhibition on nitrate reduction is discussed. One of the 2 ATP molecules, produced for the energy demand in biological denitrification reaction is used during the reduction of nitrate to nitrite, while the other during the reduction of nitrite to nitrous oxide. The reaction rate is controlled by nitrate reduction step. Except a specific region no inhibitory effect of nitrite was found around reasonable concentrations. The region mentioned above can be described as;

$$\text{NO}_2^- \geq 50 \text{ mg/l} ; \quad \text{NO}_3^- \leq 5 \text{ mg/l}$$

Therefore, the definition "competitive-inhibition" can't be used in this circumstances. Two-phase, complementary reaction must be preferred.

In the fluidized-bed reactor, the mathematical relation between biofilm thickness and superficial upward flow velocity and definition of biofilm thickness build-up are presented as engineering design and operational control parameters.

$$\frac{\Delta \Sigma}{\Delta t} = 10^2 \cdot 1,8 \Sigma_{\text{max}}^{-\Sigma} \cdot K_{\text{NO}_3^- - \text{N}} \quad \Sigma = 0,156 \frac{K_{S, \Sigma} + v_s}{v_s} \Sigma_{\text{max}}$$

A zero order intrinsic removal rate when biofilm thickness is smaller than 500 microns, 1/2 order bulk reaction when biofilm thickness is greater than 500 microns is found to be the general characteristics of the biological denitrification kinetics in biofilm systems. The significance of the diffusion effect in dominating the removal kinetics is shown and the diffusion rate limiting property of nitrate is proposed. The biofilm dry density and biomass concentration versus biofilm thickness graph is performed and a maximum was found at 300 micron biofilm thickness. Phosphorus, which was used as a nutrient, was shown to be reaction rate limiting component, and removal rate in Monod kinetics was experimentally predicted. The ideal, methanol: nitrate: phosphate-phosphorus feed rate;

$$\text{Methanol/nitrate/phosphorus} = 100 / 40 / 1$$

With the integration of engineering and scientific work, a mathematic model predicting, denitrification rate for biological denitrification process in fluidized-bed reactor is presented. Along this frame-work, the scientific level and technological level were conducted in correlation with each other, in order to describe biological denitrification process in fluidized-bed reactor as a new alternative.

$$\Delta \text{NO}_3^- = 1/3 \frac{K_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{max} \cdot H_e \cdot X}{V_3}$$

$$H = 0,06 V_g + 0,0075x$$

$$\Delta \text{NO}_3^- = 0,5 K_{\text{NO}_3^-} \cdot X \left[\frac{H}{V_g} + 0,02 e^{+0,025x} \right]$$

The results are summarized in the sixth chapter.

I. G İ R İ Ő

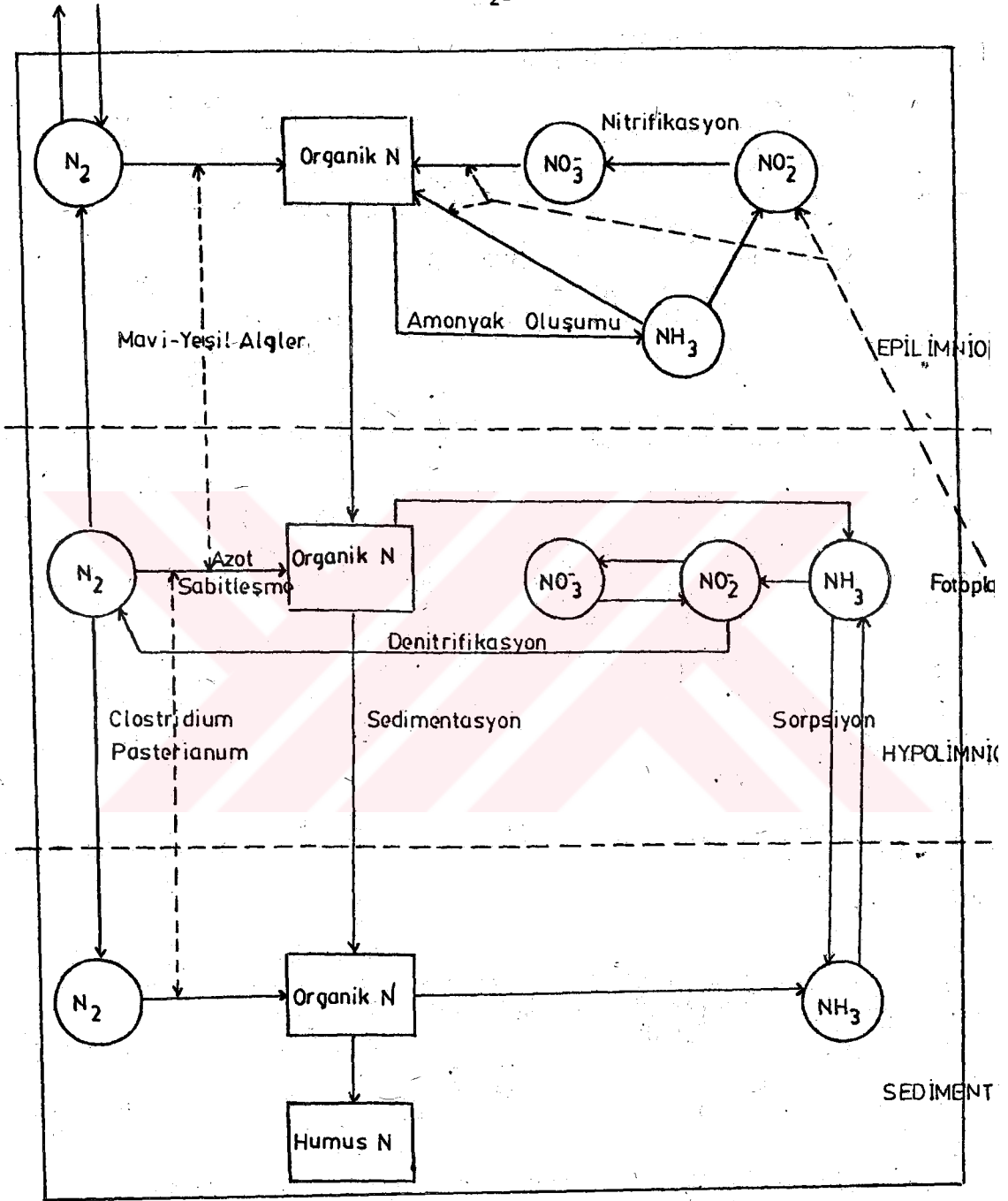
1.1 Çalışmanın Önemı

Yakın dönemlere değın, arıtma sistemlerine yönelik klâsik yaklaşım, çökelebilir katı maddelerin, biyokimyasal oksijen ihtiyacının ve mikrobiyolojik kökenli kirleticilerin giderilmesi anlamında tanımlanmıştır. Son yıllarda, kaynakları çok geniş olan ülkelerde bile, kulanma amaçlı temiz su gereksinmesinin, yadsınamaz bir sorun oluşturması, ve bu olgunun azot, fosfor gibi besi maddeleri yüklü atıkların yüzeysel sulara yoğun boşaltımına bağlı bulunması, çevre yönetimi kriterinden, bu kirleticilerin kontrolunu gündeme getirmiştir. Besi maddelerinin, ülkemiz bünyesinde oluşturduğu güncel sorunlara çarpıcı bir örnek olarak, İzmit Körfezi'nde İGSAŐ ve YARIMCA GÜBRE gibi gübre endüstrileri* ağırlıklı olmak üzere, yoğun azot ve fosfor içeren artık su boşaltımı sonucu, ötröfikasyon belirtisi olarak, "Dinoflagellat" türü mikroorganizmaların oluşturduğu kırmızı dalgalanmalar "Red-tide", olayı verilebilir. Bu sorunların, su kaynakları yönünden kendi kendine yeterli olmayan, dolayısıyla geri kullanımın bir yöntem olarak kaçınılmaz olduğu yörelerdeki hayatiyeti daha belirgindir. Nitekim, yoğun araştırmalar sonucu, fosfor giderimini amaçlayan, pratik ve ekonomik prosesler geliştirilmiş, azot transformasyonu veya giderimine yönelik araştırmalar, öncelikli ilgi alanı olma niteliği kazanmıştır. Özellikle, arıtım teknolojisi, noktasal kaynaktaki kontrolün daha kolay olması nedeniyle, evsel ve endüstriyel atık su boşaltımı kaynaklarına yönelmektedir.

Azot ve fosfor arasındaki en belirgin farklılaşma, element haldeki azotun inert bir gaz, fosforun ise reaktif bir katı oluşudur. Kimyasal reaksiyonları arasındaki benzerliğe karşın, oluşan son ürünler önemli değişimler gösterir. Örneğin, arıtım bakış açısından ilgilendirilen azot bileşikleri suda çözünürken, fosfor bileşikleri çözünmez özelliktedir (1). İnorganik azotu içeren temel mikrobiyolojik prosesler; amonyak, N_2 ve nitratın hücre sentezi için asimilasyonu, nitrat ve nitritin denitrifikasyon reaksiyonu ile disimilasyonu veya solunumu, amonyanın nitrifikasyon reaksiyonu ile hücre sentezi için enerji sağlamak üzere nitrit üzerinden nitrata yükseltgenmesidir (2). Bu esaslar dahilinde, yüzeysel sularda azot çevrimi, şekil 1.1'de verilmiştir (3).

Birleşik Amerika'da yüzeysel sulara boşaltılan azotun, % 46-79'unun kentsel ve tarımsal kullanımdan oluştuğu belirlenmiştir. Bu değerin, % 33'ü evsel nitelikli kanalizasyondan, % 51'i tarımsal sulama ve hayvan yetiştiriciliği yapılan çiftliklerden, % 5'i de kentsel drenaj sularından oluşmaktadır (4). Başka bir incelemede, evsel atıklarda kişi başına, 4-6 kg. azot/yıl kapsandığı öne sürülmüştür (5). Evsel atıklarda, azotun fosfora oranının, 15:1 dolaylarında oluşu, azotun fosfora nazaran önemini vurgulamaktadır (6). Endüstriyel atık su kaynaklarındaki azot içeriğinin, İsveç ölçeğindeki bir taraması ise Tablo 1.1'de sunulmuştur (7,8);

* İzmit Körfezinde kirlenmenin önlenmesi ve giderilmesi projesi, Teknolojik esasların belirlenmesi, TÜBİTAK-MAE Yayını, 1982.



Şekil 1.1 : Yüzeysel sularda azot çevrimi (3)

K A Y N A K	Azot Ton/yıl	%
Orman ürünleri işleme endüstrisi	4.000	39
Gübre endüstrisi	800	8
Diğer kimya endüstrisi	1.700	16
Madencilik, demir çelik endüstrisi	2.400	23
Tekstil ve deri endüstrisi	500	5
Gıda endüstrisi	1.000	9

Tablo 1.1) İsveç'te yıllık endüstriyel kaynaklı azot boşaltımının dökümü.

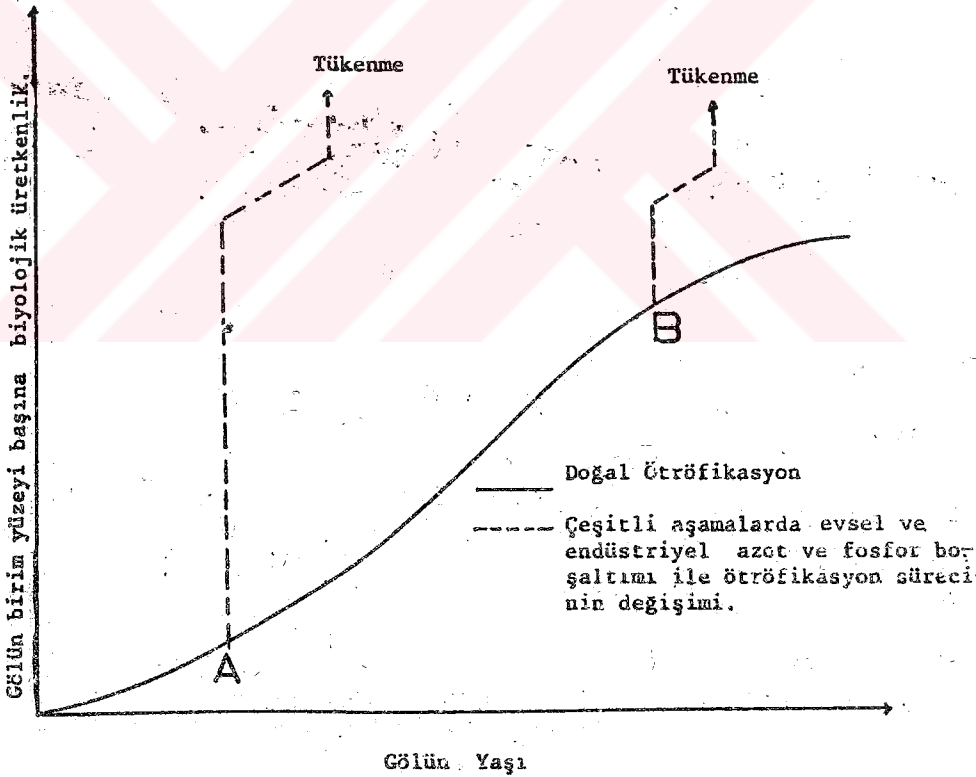
İsveç'te ve B. Amerika'da, global olarak yapılan incelemelerde, yüzeysel sulara azot boşaltımının kaynaklara göre dağılımı, Tablo 1.2'de verilmiştir (9,10).

K A Y N A K (İSVEÇ)	Azot Ton/yıl	%
Doğal kaynaklar	58.000	44
Ormansal Drenaj	2.000	1
Tarımsal sulama	45.000	34
Evsel atıklar	17.000	13
Endüstriyel atıklar	10.000	8
T O P L A M	132.000	100
İnsan aktivitesi sonucu	74.000	56

KAYNAK (B. AMERİKA)	Azot Milyon kg/yıl	Ortağan Konsantrasyon mg/l
Evsel atıklar	500 - 730	18 - 20
Endüstriyel atıklar	> 450	0 - 10000
Kırsal Drenaj;		
Tarımsal alan	680 - 6800	1 - 70
Tarım dışı alan	180 - 860	0,1 - 0,5
Hayvancılık atıkları	> 450	-
Kentsel Drenaj	50 - 500	1 - 10
Yağmur	10 - 270	0,1 - 2,0

Tablo 1.2) İsveç ve B. Amerika'da değişik kaynaklardan azot taşınımı (9,10).

Azotun yüzeysel sularda oluşturduğu olumsuz etkiler konusundaki klasik yaklaşım, azotun kendi başına oluşturduğu ve ikinci kademe olarak da tanımlanan oksijen ihtiyacıdır. Günümüzde, bu klasik kriter önceliğini, azot ve fosfor gibi besin maddelerinin neden olduğu, ötrofikasyon olgusuna terketmiştir. Bilindiği gibi, yüzeysel su kaynaklarının (akarsu, göl, vb.) aşırı birincil üretkenlik artışı ile yaşanması- "Ötrofikasyon" olarak tanımlanır. Bu tür su kaynakları dünya coğrafyasının kalıcı parçaları değildirler ve büyük çökeltme havuzları gibi davranarak, organik ve inorganik kökenli çökeltilerle dolarak tükenirler. Azot ve fosfor içeren atıklar, bu süreci alg'lerin üremesini teşvik ederek hızlandırırlar. Nitekim bu prensibe bağlı olarak oluşan sorunlara, içme suyu eldesi proseslerinde sıkça rastlanmaktadır. (İzgaraların tıkanması, klorlama ve koagülan gereğinin artması gibi). Biyolojik üretkenliğe yönelik olarak, yapılan araştırmalarda, Wisconsin göllerinde 0,3 mg/l inorganik azotun bile, alg üremesi için yeterli olduğu saptanmıştır (11). Yüzeysel sularda, fosfor alg bünyesinde stoklanabildiğinden, azotun ötrofikasyonun gelişimini belirleyen etken olduğu öne sürülmüştür. (12). Ötrofikasyon, yani yüzeysel suların yaşanmasına, evsel ve endüstriyel kaynaklı azot ve fosfor boşaltımının etkisi, şematik olarak Şekil 1.2'de görülmektedir (13);



Şekil 1.2) Doğal ötrofikasyon sürecinin, azot ve fosfor atıkları ile hızlanması (13).

Amonyak azotunun yüzeysel sularda önemli olumsuz etkilerinden biri de zehirlilik oluşturmastır. Örneğin, 0,5 mg/l konsantrasyonda dahi balıklar üzerinde olumsuz etkiler gözlenmiştir (14). Bu konuda aşağıdaki bağıntı verilmektedir (15);

$$T_c = 0,74 + \frac{NH_3 - N, \text{ mg/l}}{46} + \frac{\text{Deterjan, mg/l}}{8}$$

Bu denklemde, 0,74 katsayısı metal vebenzeri zehirli maddeler gibi ölçülemeyen unsurlara bağlanmıştır. Bu denklemin yeniden düzenlenişi,

$$T_c = a + \frac{NH_3 - N}{b} + \frac{\text{Deterjan}}{c} \quad \text{şeklinde dir.}$$

Bu yönde yapılan çalışmalarda, Haliç sularında evsel sular nedeniyle oluşan zehirliliğin, % 60'ının NH_3-N konsantrasyonundan geldiği görülmüştür (16). Nitekim son yıllarda, amonyak içeren atıkların, birinci dereceden öncelikli atıklar grubunda değerlendirilmesi eğilimi ağırlık kazanmaktadır.

Amonyak azotu, biyolojik bir oksidasyon prosesi olan nitrifikasyon sonucu, Nitrosomonas ve Nitrobacter türü mikroorganizmalar tarafından nitrat azotuna dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında, bir kısım amonyak azotu başına, 4,56 kısım oksijen tüketilir. Bu konuya pratik uygulama açısından da bir açıklık getirmek üzere, karbon kökenli maddelerin oksidasyonu ve amonyak oksidasyonu arasındaki ilişki, karbon kökenli kirleticilerinin % 90 oranında arıtımı öncesi ve sonrasında, Tablo 1.3'te verilmiştir; (17)

	Aritım Öncesi (mg/l)	Aritım Sonrası (mg/l)
Organik Madde	250	25
Organik Kökenli Oksijen İhtiyacı	375	37
NH_3	25	20
NH_3 Kökenli Oksijen İhtiyacı	112	30
Toplam Oksijen İhtiyacı	487	127
NH_3 Kökenli Oksijen İhtiyacı Yüzdesi	% 22	% 71

Tablo 1.3) Karbon ve amonyak oksidasyonu ilişkisi (17)

Nitrifikasyon reaksiyonu son ürünü olan nitratın, içme sularında, 45 mg/l konsantrasyonundan yüksek oranlarda bulunması, özellikle 6 ayağa kadar olan çocuklarda, "methemoglobinemia"ya yol açmaktadır. Ayrıca yüksek nitrat konsantrasyonlarının çeşitli kanser türlerinin nedeni olduğuna yönelik bulgular saptanmıştır. Benzer sorunlar, hayvanların kalp damarlarında ve davranışlarında bozukluklar biçiminde gözlenmiştir. Özellikle, nitratların sularda oluşturma-

dugu, nitrözamin bileşiklerinin kanser yapıcı niteliği kanıtlanmıştır (18). Bu nedenle, A.B.D.'de 1962, Kanada'da 1969'da konulan içme suyu standartlarında, nitratin üst limiti 10 mg/l olarak belirlenmiştir. Ülkemizde de, TS 266 değeri olarak, Dünya Sağlık Teşkilâtı tarafından önerilen, 45 mg/l değeri geçerlidir.

Bu bulguların irdelenmesi, azotun çeşitli türlerinin, yüzeysel sulara boşaltımı sonucu, önemi yadsınamaz olumsuz etkilerin oluştuğunu ve ekolojik dengesizliklerin görüldüğünü vurgulamaktadır. Bu nedenle, azotlu bileşiklerin, özellikle noktasal kaynak bazında, yüzeysel sulara boşaltım öncesi kesinlikle arıtılması gerekmektedir.

Klasik teknoloji çerçevesinde, konvansiyonel arıtma tekniklerine baktığımızda, ön arıtma ve klorlama ile azot yükünde ancak % 15-20 bir giderilme sağlandığını (19), aktif çamur sistemlerinde ise arıtma veriminin % 20-50 dolaylarında kaldığını görürüz (20). Bu nedenle, atıklarda azot giderimi, tümüyle başlıbaşına bir kirletici olarak yorumlanmalı ve kendine özgü bir teknolojiler demeti gözönüne alınmalıdır. Bu yaklaşımla geliştirilen yeni arıtım tekniklerine aşağıda kısaca değinilmiştir. Bu arıtım yöntemleri Tablo 1.4'te avantajları, dezavantajları ile birlikte kısaca özetlenmiştir.

Tablonun incelenmesinden de görüleceği gibi, özellikle ülkemiz açısından, uygulanabilir en pratik ve ekonomik yöntem olarak, biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesi gözükmektedir. Bu yöntemin değişik uyarlamaları, askıda çoğalma sistemi, sabit ve akışkan yataklı sistemlerdir. Özellikle, insan sağlığı açısından büyük önemi haiz nitratin giderilmesi, yani biyolojik denitrifikasyon sistemi önemli bir araştırma ve geliştirme konusu olma potansiyelindedir. Heterotrofik bakteriler tarafından organik olarak bağlanan amonyak nitrat azotuna dönüştürülür. Denitrifikasyon reaksiyonunda ise, nitrat elektron alıcı olarak davranarak, iki aşamalı bir reaksiyonla nitrit üzerinden azot gazına indirgenir. Çevresel etkileri ve ülkemiz açısından kritik bir güncellik taşıması yakın olasılığı nedeniyle, azotun tümüyle arıtılması sürecinde, en büyük araştırma gereğini içeren, nitratin biyolojik denitrifikasyonla arıtılması, bu çalışmaya konu olarak seçilmiştir. Bu prosesin teknolojik uygulanmasında, askıda çoğalma ve sabit yataklı sistemler gelişme sürecindeki yöntemlerdir. Yeni bir uygulama olarak da, akışkan yataklı yöntem gündeme gelmektedir. Bu üç yöntemin ekonomik irdelenmesi Şekil 1.3'te verilmiştir.

Bu ekonomik kıyaslama tümüyle şematik ve göreceli nitelik taşımakta olup, kantitatif bir irdelene niteliğinde değildir. Bir fikir oluşturmaya amaçlamaktadır.

Y Ö N T E M

A V A N T A J L A R I

Aerobik Nitritifikasyon + Anaerobik Denitrifikasyon

Oldukça ekonomik.
Nihai uzaklaştırma sonucu yok. Geniş bir sıcaklık aralığında uygulanabilir.

Alg hasatı

Fosfor ve Azot giderimi birlikte sağlanır.

Aerobik Proses Uyarlaması

Oldukça ekonomik.

Amonyak Sıyırılması

Yüksek verim. Uzaklaştırılması gereken sıvı ve katı artık yok.

Kırılma noktasında klorlama

Yüksek arıtma verimi.

İyon Değiştirici

Yüksek arıtma verimi.

Elektrodializ ve Ters Ozmos

İçme suyu eldesi.

D E Z A V A N T A J L A R I

K A Y N A K

% 100 arıtma verimi sağlanamaz. Toksik bileşikler sistemin dayanıklılığını olumsuz yönde etkiler.

21

Alg çamuru uzaklaştırma işlemleri nedeniyle ekonomik değil. Uygun iklim gereği zorunlu. Çıkış akımında asılı katı içeriği yüksek.

19

Çamur miktarı artar. Arıtma verimi güvenilirdir değil. Sıcaklık değişimlerine ve toksik bileşiklere karşı hassas.

22

Yalnız amonyak azotuna yönelik. Uzaklaştırılan amonyak yeniden yüzeyel sulara döner. Sıcaklığa karşı hassas. Önemli boyutlarda işletme sorunları.

23

Diğer organikler içinde klor gereği. Klorlama sonucu nitrat oluşur. Toplam çözünmüş katılarda artış.

24

Evsel atıklar için ekonomik değil. Amonyak ve nitrat için ön arıtma zorunlu.

25

Evsel atık için ekonomik değil. Ön arıtım zorunlu. Karbonatların çökmesi, membran tıkanması gibi işletme sorunları. Sılamura uzaklaştırma gereği.

26

Evsel suyk için ekonomik değil. Sıvı atık azaltılma sorunu. Uygun iklim gereği

Arazi iktisacı. Kullanma suyu kaynak- larında nitratt artışı.

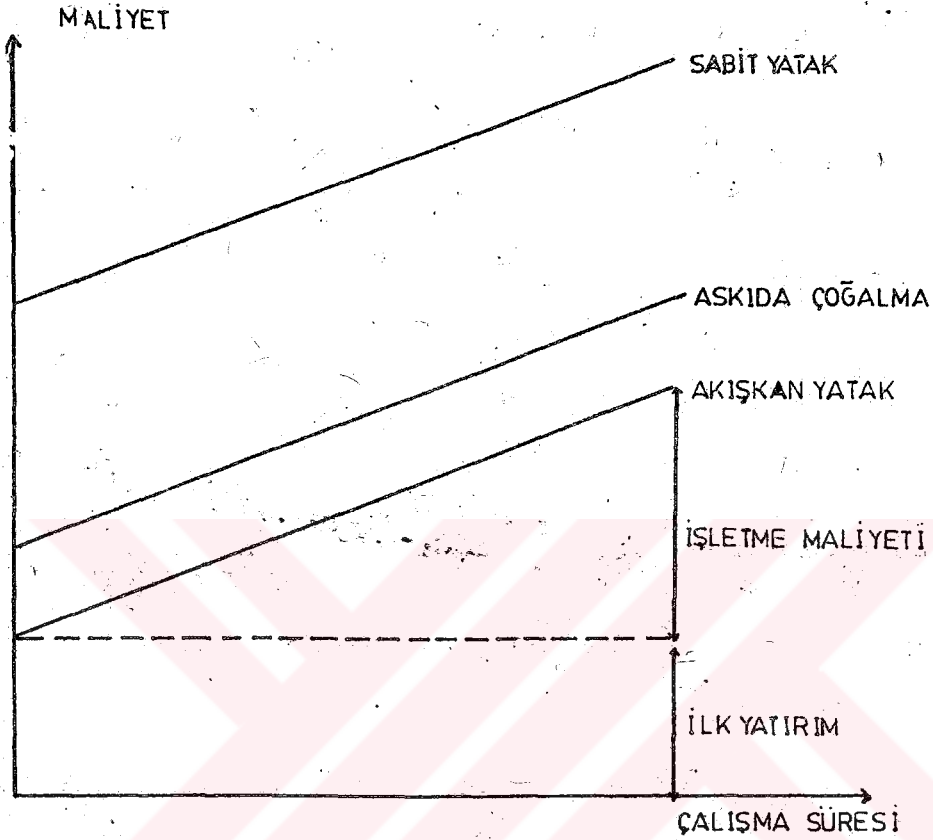
Destilasyon

İçme suyu eldesi.

Arazide arıtım

Uygun mevsimde yüksek giderilme.

Tablo 1.4) Azot Arıtım Yöntemleri.



Şekil 1.3) Biyolojik denitrifikasyon prosesinin, değişik uygulama seçeneklerinin ekonomik irdelenmesi (28)

Nitratın biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu uyarınca arıtılması ve ekonomik değerlendirmeler kriterinden, ülkemiz için etkin bir teknoloji olacağı varsayımıyla, akışkan yataklı reaktörler konusunda kuramsal ve uygulamalı bir araştırma, konu olarak seçilmiştir. Böylelikle hem kuramsal bazı konulara açıklık getirilmesi, hem de arıtma teknolojisi bilgi birikimine katkıda bulunulması amaçlanmaktadır. Son dönemlerde, önemli bir kirletici olarak özel bir dikkat kazanan, azotun, tümüyle arıtılması sürecinde, bu aşama belirleyici bir fonksiyona sahiptir. Böylelikle, çevre sorunlarına karşı genel bir önlem, yeni gelişen özel bir teknolojiyle bütünleştirilmeye çalışılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın temel amacı, akışkan yataklı sistemlerde, denitrifikasyon reaksiyonunun incelenip, değerlendirilmesidir. Bu değerlendirmenin yapılması sürecinde, denitrifikasyon olayının stokiometri ve kinetiği bir model anlayışı içinde ele alınmıştır. pH, sıcaklık gibi çevresel faktörlerin ve nitritin denitrifikasyon hızına etkileri, bu çerçevede inceleme konusu yapılmıştır. Çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında elde edilen verilerin, uygulama bazına indirgenip, sistemle ilgili temel nicelik olarak büyüklüklerinin belirlenmesine özen gösterilmiştir. Bu yolla, bilimsel düzeyde araştırma gereksinmesi duyulup incelenen konular ile uygulama gereksinmesi duyulan pratik sorunlar arasında gerekli ilişki, çalışma sonuçları ile kurulmaya çalışılmıştır. Bu temel amaç çerçevesinde çalışmanın kapsamı aşağıdaki gibi düzenlenmiştir;

- 1) Kesikli (batch) düzendeki, askıda çoğalma deney sisteminde, denitrifikasyon kinetiğinin incelenmesi,
- 2) Aynı deney düzenğinde, denitrifikasyon hızı üzerindeki pH ve sıcaklık etkisinin incelenmesi,
- 3) Aynı deney düzenğinde, reaksiyon üzerindeki nitrit etkisinin incelenmesi ve açıklanması,
- 4) Sürekli düzende kurulum çalıştırılan akışkan yataklı bir kolonda denitrifikasyon sürecinin incelenmesi, bu anlamda, biyofilm oluşma hızı ve yukarı akış hızı ilgisinin modellenmesi, diffüzyonun belirleyici olduğu biyofilm büyüklüğü sınırının nicelik olarak saptanması ve deneysel sonuçlara dayalı bir model oluşturularak, akışkan yatak sistematiği içinde, denitrifikasyon sürecinin açıklanması.

Kinetik parametreler, seyreltik askıda çoğalan kültürlerde, inceleme zorunluluğu nedeniyle kesikli ve tam karışmalı sistemlerde saptanmıştır. Aynı yaklaşım, oluşacak metabolik yan ürünlerin, sistem içi kontrolü öngörmesi nedeniyle pH etkisi içinde geçerlidir. Değişik türbülans koşullarına rağmen, kinetik bulguların, akışkan yataklı sistemlere özgü olmayıp, sabit yataklı filtrelerde de geçerli olacağı bu çalışmanın görüşüdür. Akışkan yataklı reaktörlerde, denitrifikasyon sürecinin incelenmesinde, mühendislik uygulamalarında kullanılacak özgün parametrelerin geliştirilmesi, bu yeni reaktör seçeneğinin özel kinetik esaslarının açıklığa kavuşturulması, kuramsal ve uygulamalı bulguların, deneysel verilere dayanan bir model bütününde birleştirilmesi amaçlanmıştır. Böylelikle kinetik ve çevresel faktör etkileri gibi salt reaksiyon düzeyindeki incelemelerle birlikte, yeni bir reaktör türü seçeneğinde mühendislik uygulamasına yönelik araştırmalar bir dizin halinde ele alınmıştır.

II. BİYOLOJİK DENİTRİFİKASYON KONUSUNDA DAHA ÖNCEKİ ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ

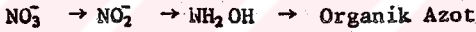
2.1 Denitrifikasyon Mikrobiyolojisi

Mikroorganizmalar nitratı ya hücre elemanları için azot kaynağı olarak (Asimilasyon), ya da enerji reaksiyonlarında (Disimilasyon) kullanırlar. Azot kaynağı olarak, çoğunluk mikroorganizmalar amonyak azotunu, nitrat azotuna tercih ederler. Nitrat dissimilasyonunda ise, nitrat terminal hidrojen alıcı görevini üstlenir ve dolayısıyla oluşan son ürün, N_2 , bir hücrede kullanılamaz. İşte, nitratın terminal elektron alıcı, bir karbon kaynağının elektron verici olarak bulunduğu, havasız ortamda gerçekleşen bu olguya denitrifikasyon adı verilir. Birleşik nitrifikasyon/denitrifikasyon uygulaması pratikte gerçekleştirildiğinden, denitrifikasyon bakterileri fakültatif ve heterotrofik olarak tanımlanırlar. Kullanılan değişik karbon kaynaklarına bağlı olarak, değişik tür bakterilerin etkin olacağı doğaldır. Tüm denitrifikasyonu sağlayan bakteriler arasında, *Achromobacter* (29), *Alcaligenes* (30), *Bacillus* (31), *Micrococcus* (32), *Pseudomonas* (33), yalnız nitratın nitrite indirgenmesi aşamasını sağlayan bakteriler arasında, *Aerobacter* (29), *Flavobacterium* ve *Proteus* (30) sayılabilir. Son belirlemelere göre, aerobik solunumda oksijen kullanımı ile, denitrifikasyonda geçerli olan elektron transferi sistemi aynıdır, hatta aktif nitrat indirgeyici enzimlerin varlığında, terminal hidrojen alıcı olarak oksijen tercih edilmektedir (34). Nitrat indirgenmesinde oluşan metabolik proseslerin incelenmesinde aşağıdaki süreç saptanmıştır (35,36,37,38)

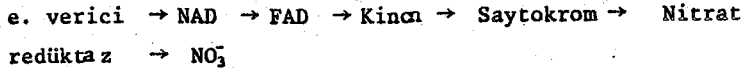
a. Dissimilatif nitrat indirgenmesi,



b. Assimilatif nitrat indirgenmesi,



c. Denitrifikasyonun ilk aşaması için muhtemel elektron transport sistemi,

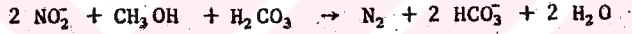
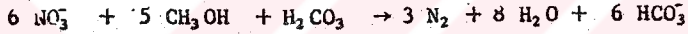


Asimilatif indirgenmede nitritin hidroksilamine dönüşümü kesinlikle açıklanmamakla beraber, nitroksil (NOH) veya dimeri ($N_2O_2H_2$) nitramid ve hiponitrit önerilmektedir (39). Dissimilatif nitrat indirgenmesinde ise düşük pH'in (< 7.3) nitrozoksit oluşumunu teşvik ettiği öne sürülmüştür (40). Nitrat indirgeyici birçok bakteri hem asimilatif, hem dissimilatif eğilimler göstermektedir. Bu oran, pratik amaçlı çalışmalarda, azot gazına dönüşüm, mikroorganizmalarda bağlı organik azota tercih edildiğinden, mühendislik bakış açısından önemlidir. Denitrifikasyonda yaklaşık hücre üreme katsayısı, 0,4 mg. uçucu asılı katı/mg. $NO_3^- -N$ 'tur.(41) Organik maddenin azot içeriği % 10 ise, her mg. $NO_3^- -N$ 'u başına, 0,04 mg. azotun asimile olduğu görülmüştür. Böylelikle belirleyici mekanizmanın denitrifikasyon, son ürünün ise azot gazı olduğu sonucuna varılmıştır.

Gerek yüzeysel sularda, gerek arıtma sistemlerinde, havasız ortamda denitrifikasyon gerçekleşmektedir. Örneğin, çökeltme tanklarında "yükselen çamur" oluşmasında, nehir çamurlarında gaz habbecikleri çıkışında, denitrifikasyon bakterilerinden, *Pseudomonas Stutzeri* varlığı saptanmıştır (42). Aktif çamurda, havasız denitrifikasyon hızı, 20°C'te 1-3 mg.N/gram çamur.saat olarak bulunmuştur. (43,44). Bir karbon kaynağının ortamda bulunması halinde hız 1-7 mg/gr. saat'e, 20°C'te glikoz kullanımında 3-12 mg/gr.saat'e (44), evselsel atıkta 9 mg/gr.saat'e yükselmektedir (43). Nitrat indirgenmesinin, nitratın 2 mg/l'den küçük değerlerine kadar lineerlik gösterdiği saptanmıştır (45,46). Son araştırmalarda, karbon kaynağı olarak metanol kullanıldığında, stokiometrik oranlarda N₂ ve CO₂ çıkışı ile birlikte, *Hypomicrobium* türü bakterilerin çoğunlukla varlığı gözlenmiştir. (63)

2.2 Denitrifikasyon Reaksiyonunun Stokiometrisi

Elektron alıcı olarak O₂, NO₃⁻ ve NO₂⁻ in bulunduğu ortamlardaki kimyasal reaksiyonlar şöyledir;



Karbon kaynağı yani elektron verici olarak kullanılan 1 mol metanolun (32 gr) oksidasyonuna karşılık;

6/5 mol NO ₃ ⁻	veya	16.8 gram	NO ₃ ⁻ - N
2 mol NO ₂ ⁻	veya	28 gram	NO ₂ ⁻ - N
3/2 mol O ₂	veya	48 gram	O ₂

kullanılmaktadır. Bu durumda, her üç bileşiminde bulunduğu ortamda, teorik metanol ihtiyacı;

$$\Delta CH_3OH (mg/l) = \frac{32}{16.8} (\Delta NO_3^- - N) + \frac{32}{28} (\Delta NO_2^- - N) + \frac{32}{48} (\Delta O_2)$$

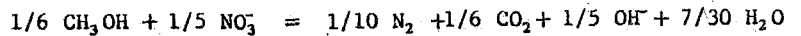
$$= 1.9 (\Delta NO_3^- - N) + 1.14 (\Delta NO_2^- - N) + 0.67 (\Delta O_2)$$

Dissimilasyon yani, hücre üremesi için gerekli enerjiyi sağlamak üzere oluşan kuramsal ihtiyaca ilaveten assimilasyon yani hücre sentezi içinde;

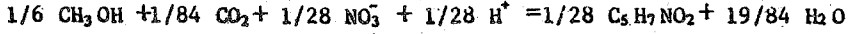


Karbon kaynağı olarak metanol kullanılarak, denitrifikasyon stokiometrisinin ayrıntılı olarak incelenmesi sonucu, aşağıdaki değerler bulunmuştur (47);

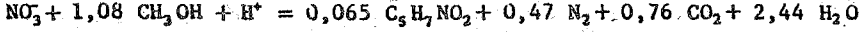
Nitrat tüketimi



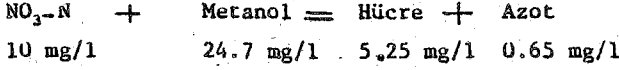
Hücre sentezi;



Toplam Nitrat Tüketimi;

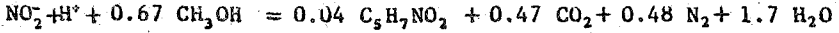


veya



Böylelikle denitrifikasyonun stokiometrisi sonuç denklemi ile açıklanmıştır. Nitrit tüketimi ve deoksijenasyonda aynı esaslar dahilinde incelenmiştir (47).

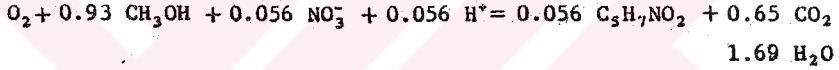
Nitrit tüketimi;



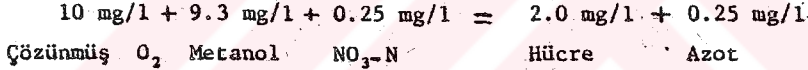
veya



Toplam Deoksijenasyon;



veya



Bu değerlerin sonucunda, kuramsal olarak gerekenin 1.3 misli metanol tüketildiğini gözleyen McCARTY, tüketilen metanol ve üreyen biyokütle için aşağıdaki modelleri önermiştir:

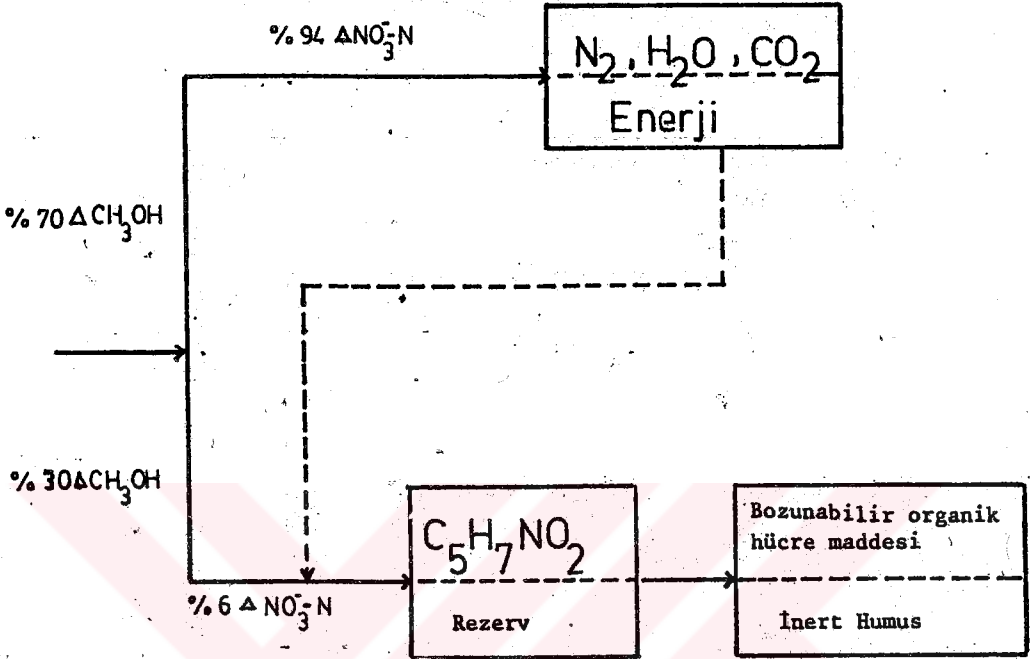
$$\Delta \text{CH}_3\text{OH (mg/l)} = 2.47 (\Delta \text{NO}_3\text{-N}) + 1.53 (\Delta \text{NO}_2\text{-N}) + 0.87 (\Delta \text{O}_2)$$

$$\Delta \text{X (mg/l)} = 0.53 (\Delta \text{NO}_3\text{-N}) + 0.32 (\Delta \text{NO}_2\text{-N}) + 0.19 (\Delta \text{O}_2)$$

Bu stokiometrik temeller üzerine denitrifikasyon reaksiyonu, Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

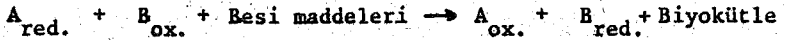
2.3 Denitrifikasyon Reaksiyonu Kinetiği

Yapılan çalışmanın ve deneysel planlamanın, getirdiği yeniliklere yönelik düzenlenmesinin açıklanmasında, temel varsayılan kuramsal esasların ve bu kuramsal esaslara yönelik yorumlar doğrultusunda oluşan katkıların ayrıntılı bir biçimde açıklanması gerekli görülmüştür. Çalışmanın, kritik sözcüğü olan biyofilm kinetiği, çok yeni ve tartışmalı bir konumda olması nedeniyle, değişik görüş açılarının birlikte verilmesi kaçınılmazdır. Bu anlamda, kabul edilen model ve bu alanda görülen eksikliklerin, bu çalışmada getirilen yeniliklere temel oluşturması da sunulacaktır.



Şekil 2.1) Denitrifikasyon reaksiyonunun şematik gösterimi (47).

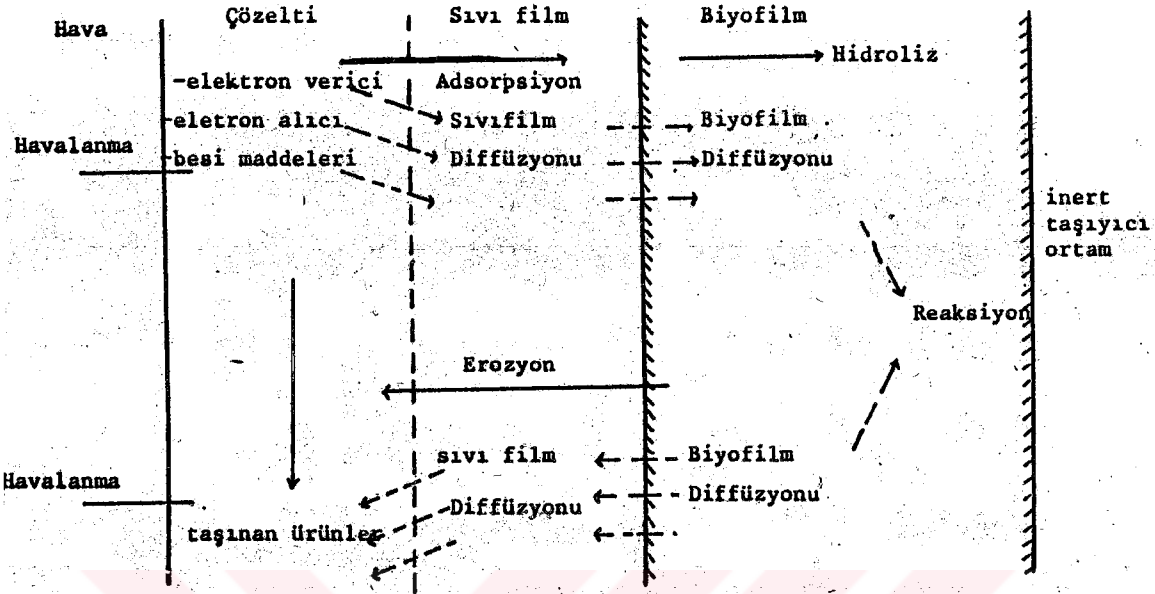
Biyolojik bir proses, genel hatlarıyla aşağıdaki denkleme uyar;



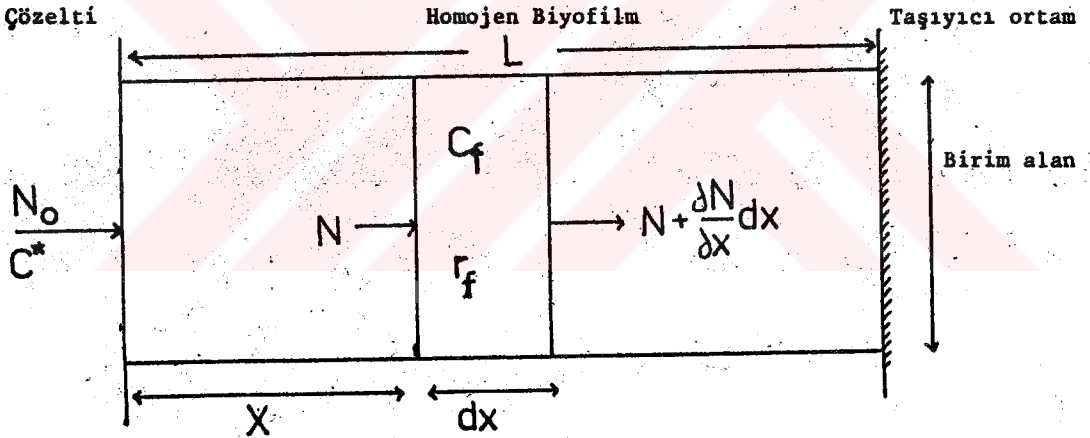
Bu esas dahilinde, prosesi etki altında tutan değişik dönüşümler, Şekil 22'de görülmektedir (45,48,49,50).

Biyofilm kinetiğinin matematik incelenmesinde Şekil 2.3'de görülen geometrik şekil kullanılır. Biyokütlenin L uzunluğu boyunca, inert taşıyıcı ortam üzerinde, homojen bir dağılımı ve yalnızca bir tek substratın sınırlayıcı olduğu varsayılır. Çözelti fazında bulunan sübstrat konsantrasyonu C^* (mg/l) dir.

Birim alanda, bir dx kalınlığı için, sübstratın $N(x)$ gibi akı ile moleküle diffüzyonla taşındığı ortamda, kütle dengesi kurulursa;



Şekil 2.2) Biyofilm reaksiyonlarında, potansiyel sınır-layıcıların şematik gösterimi (45,48,49,50).



Şekil 2.3) İdealleştirilmiş bir biyofilmin geometrisi.

$$N - r_f \cdot dx = N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \quad \text{veya} \quad \frac{\partial N}{\partial x} = - r_f$$

Böylelikle moleküler difüzyon esas alınarak;

$$N = - D \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad \text{yazılarak, biyofilm difüzyonunu yöneten}$$

aşağıdaki diferansiyel denklem yazılabilir.

$$D \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} = r_f \quad \text{veya boyutsuz olarak,}$$

$$\frac{\partial^2 C_f}{\partial \xi^2} = \frac{L^2}{D \cdot C^\infty} \cdot r_f \quad \left\{ \begin{array}{l} C_f = \frac{C_f}{C^\infty} \\ \xi = \frac{x}{L} \end{array} \right.$$

Prensip olarak, bu denklem, tüketim kinetiğini ilgilendiren herhangi bir örgörümle, uygun sınır koşulları ile desteklenen, r_f tüketim hızı için bir matematik tanım oluşturarak çözülebilir. Bu çözüm için çevre mühendisliği açısından geçerli çeşitli yaklaşımlar, mevcuttur; 1. dereceden kinetik gösteren proses, 0. dereceden kinetik proses (49,50,52,53,51), Monod kinetiği (50,54,55) ve 1/2. dereceden kinetik yaklaşım (56) ele alınmıştır.

1. dereceden reaksiyon kabulünde,

$$r_f = k_{1f} \cdot C_f \quad \text{diferansiyel denklem aşağıdaki şekli alır.}$$

$$\frac{\partial^2 C_f}{\partial \xi^2} = \frac{k_{1f} L^2}{D} C_f = \alpha^2 C_f; \quad \alpha = \sqrt{\frac{k_{1f} L^2}{D}}$$

Buradaki "biyofilm sabiti" olarak görülen α "Thiele Modülü" ile özdeşdir. (LEVENSPIEL, 1972) Burada sınır koşulları;

$$B 1 : \quad x = 0 \text{'da devamlılık ; } C_f = 1 \text{ için } \xi = 0$$

$$B 2 : \quad x = L \text{'de akı yokken; } \frac{\partial C_f}{\partial \xi} = 0 \text{ için } \xi = 1$$

Bu denklemin çözümü LEVENSPIEL tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir (51):

$$C_f(x) = \frac{\cosh \sqrt{\frac{k_{1f} (L-x)^2}{D}}}{\cosh \alpha}$$

Burada biyokütle için konsantrasyon profilinden daha ilginç olan, birim yüzey başına toplam sübstrat giderimi, r_a 'dır.

$$r_a = N(x=0) = -D \left(\frac{\partial C_f}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{1f} \cdot L \cdot C^\infty \cdot \xi$$

$$\xi = \frac{\tanh \alpha}{\alpha}$$

Böylelikle, LEVENSPIEL tarafından, sübstrat gideriminde 1. dereceden kinetik geçerli kabul edilmiş, reaksiyon hızının diffüzyon etkisi ile sınırlanması, verim faktörü (ξ) ile ifade edilmiştir. Sıfırıncı dereceden kinetik kabulünde ise; ($r_f = k_{of}$)

$$\frac{\partial^2 C_f}{\partial \xi^2} = \frac{k_{of} L^2}{D \cdot C^\infty} = \frac{2}{\beta^2}, \quad \beta = \sqrt{\frac{2 D \cdot C^\infty}{k_{of} \cdot L^2}}$$

Burada ise yenilik olarak, β "nüfuz oranı" tanımlanmış olup, sınır koşulları;

B 1 : $x = 0$ 'da devamlılık : $\xi = 0$ için $C_f = 1$

B 2 : $x = L$ 'de akı yok iken : $\xi = 1$ için $\frac{\partial C_f}{\partial \xi} = 0$ ve çözüm,

$$C_f = \frac{\xi^2}{\beta^2} - 2 \frac{\xi}{\beta^2} + 1 \quad \text{ve birim yüzey alanı başına tüketim;}$$

$$r_a = -D \left(\frac{\partial C_f}{\partial x} \right)_{x=0} = -D \frac{C_f^\infty}{L} \left(\frac{\partial C_f}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = +D \frac{C^\infty}{L} \cdot \frac{2}{\beta^2} = k_{of} \cdot L$$

Sonuçta, tümüyle aktif biyofilmde sıfırdan kinetik kabulü, çözümlerde de sıfırdan kinetigi sağlamakta, tüketim hızı birim yüzey başına biyokütle hacmi fonksiyonu ile biyokütle hacmi başına tüketim hızı fonksiyonunun çarpımına eşit olmaktadır.

Bu kinetik yaklaşımın, biyofilm'de kısmî nüfuzun daha geçerli olduğu saptamasıyla eleştirisi sonucu yeni denge ve sınır koşulları önerilmiştir:

B 1 : $x = 0$ 'da devamlılık : $\xi = 0$ için $C_f = 1$

B 2 : $x = \xi$ 'da akı yokken : $\xi = \xi'$ için $\left(\frac{\partial C_f}{\partial \xi} \right) = 0$

B 3 : Tüm sübstratın kullanıldığı $x = \xi' \cdot L$ 'de ; $\xi = \xi'$ için $C_f = 0$ ve çözüm

$$C_f = \frac{\xi^2}{\beta^2} - 2 \frac{\xi}{\beta} + 1 \quad \text{ve} \quad \xi' = \beta$$

Bu yeni yaklaşımda, giderim etkinliği yani, görünen tüketim hızının, maksimum hız oranı, boyutsuz ϕ değerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

$$\phi = \frac{L}{D} \cdot \frac{r_a}{C^\infty} = \frac{L}{D} \cdot \frac{\sqrt{2 D k_{of} C^\infty}}{C^\infty} = \frac{2}{\beta} \quad (\beta < 1)$$

Böylelikle kısmî nüfuz esasına göre, tüketim hızı;

$$r_a = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = -D \cdot \frac{C^\infty}{L} \left(\frac{\partial C_f}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = +D \cdot \frac{C^\infty}{L} \cdot \frac{2}{\beta} = \sqrt{2 D \cdot k_{of}} \cdot C^{\infty 1/2} \quad \text{olur ki,}$$

hız sabitine göre bu denklem $1/2$. dereceden yorumlanabilir.

$$k_{1/2} \propto \sqrt{2 \cdot D \cdot k_{of}}$$

Böylelikle, biyofilm kinetiğinin diffüzyon etkisi altında modellenmesinin en gelişmiş örneği olan, $1/2$. dereceden kinetik ilk kez gündeme gelmiştir (36).

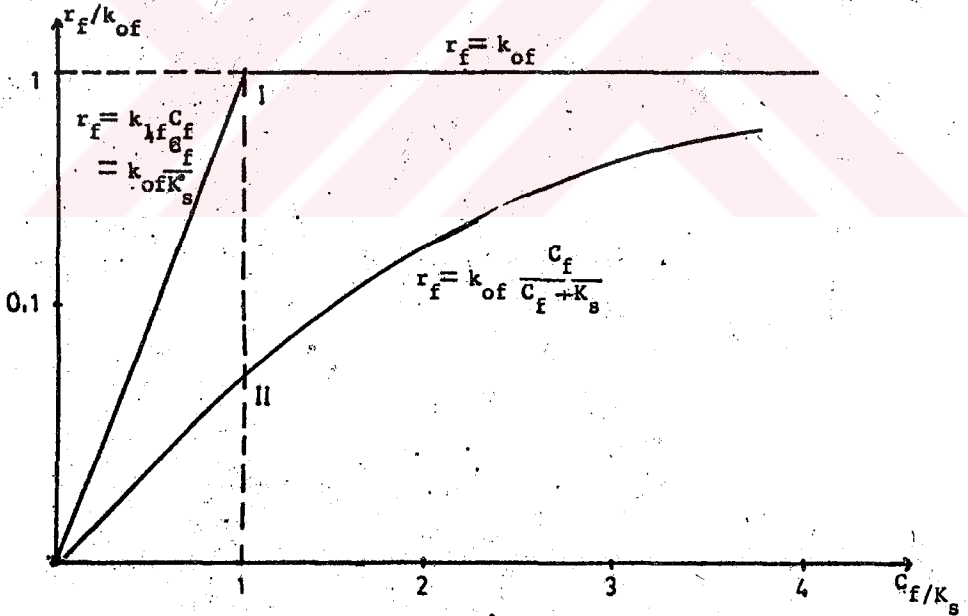
Bu aşamadan sonra bu iki kinetik yaklaşımın bir arada oluşumu ve geçiş mekanizmasının incelenmesi önem kazanmıştır. Burada genel kabul, süstratın çok düşük konsantrasyonlarında 1. dereceden, yüksek konsantrasyonlarında 0. dereceden kinetik geçerliliğidir. Bu yaklaşım, bağlı kültürlerde, bakterilerin bireysel davranışı için doğrudur. Bu davranışın modellenmesinde 3 tür yaklaşım kullanılabilir;

1. Bakterilerin tümünün ya birinci ya da sıfırıncı dereceden kinetik davranış gösterdiği kabul edilebilir.

2. Her iki kinetik davranış arasında bir geçiş varlığı kabul edilebilir ki, bu her iki diferansiyel denklemin birleştirilip, çözümü getirir.

3. Biyofilmin herhangi bir noktasında, Monod kinetiğinin geçerliliği kabul edilebilir.

Bu geçiş olayına ilişkin ilk 2 yaklaşım Şekil 2.4'te gösterilmiştir;



Şekil 2.4) Birinci ve sıfırıncı derece kinetik reaksiyonlar arasındaki geçiş için 2 yaklaşım; I) $C_f = K_s$ için ani geçiş, II) Michaelis-Menten kinetiği

Genel görünüm odur ki, sıfıncı, 1/2 . ve birinci dereceden reaksiyonların hepsi oluşabilir. Bu geçişleri irdeleyebilmek için 3 boyutsuz konsantrasyon tanımı getirilmiştir.

$$C_A = \frac{k_{1a} \cdot C^x}{k_{oa}} \quad , \quad C_B = \frac{k_{1/2 a}^2 \cdot C^x}{k_{oa}^2} \quad , \quad C_E = \frac{k_{1a}^2 \cdot C^x}{k_{1/2 a}^2}$$

Bunların kendi aralarındaki ilgisi;

$$C_A^2 = C_E \cdot C_B$$

Burada biyofilmin reaksiyon hızı;

$$k = \frac{r_a}{\phi_a} = \frac{r_a}{k_{of} \cdot L} \quad \text{ve konsantrasyona bağılı olarak,}$$

$$C_A = \frac{k_{1a}}{k_{oa}} \cdot C^x = \frac{k_{1f} \cdot C^x}{k_{of}} \cdot \frac{\tan h \alpha}{\alpha}$$

Biyofilmin, sıvı faz konsantrasyonundan bağımsız bir özelliği olan C_A/C_B 'ye göre;

$$C_A/C_B = \frac{k_{1a} \cdot k_{oa}}{k_{1/2 a}^2} = \frac{\alpha}{2} \tan h \alpha$$

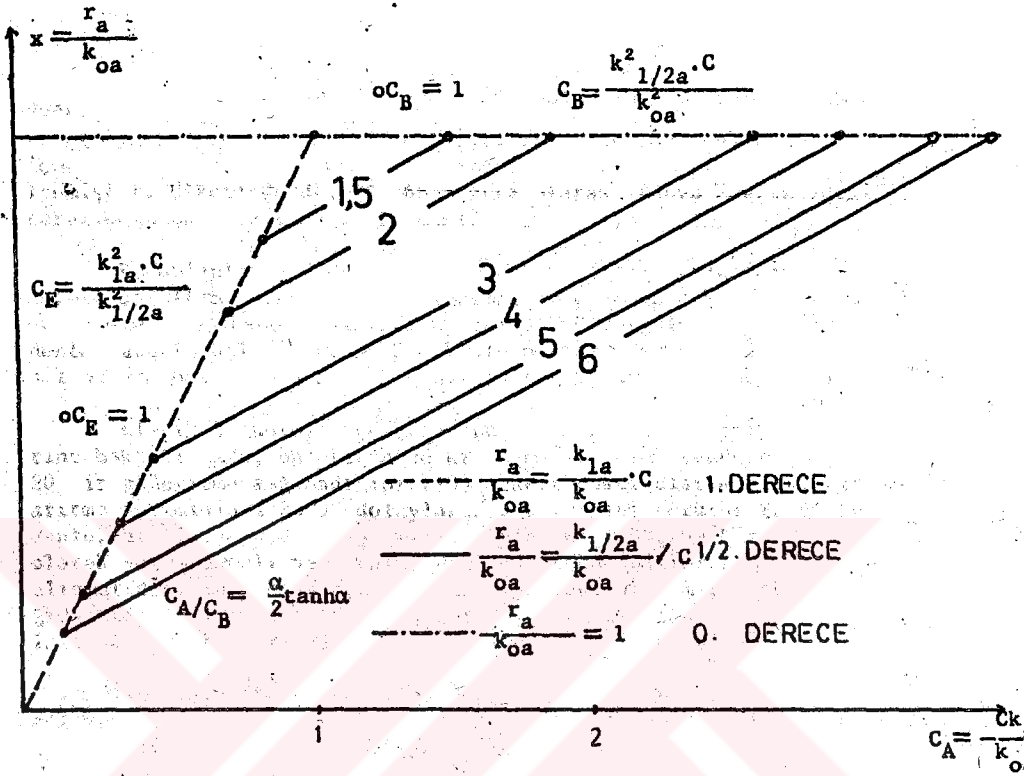
Bu sonuç Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Burada 1/2 . derece reaksiyonun MONOD kinetiğinin doygunluk etkisine benzer şekilde kullanılabileceği görülmektedir.

Burada birinci dereceden, 1/2 . dereceye geçiş $C_E = 1$ için oluşur:

$$C_E = \frac{k_{1a}^2 \cdot C^x}{k_{1/2 a}^2} = \frac{\tan h^2 \alpha}{2} \cdot \frac{k_{1f} \cdot C^x}{k_{of}} \quad , \quad C_B = \frac{k_{1/2 a}^2 \cdot C^x}{k_{oa}^2} = \beta^2$$

1/2 . dereceden, sıfıncı dereceye geçiş $C_B = 1$ için oluşur.

$C_A/C_B = \alpha/2 \tan h \alpha \leq \log \alpha \leq 2$ 'de ise 1/2 . derece reaksiyon mümkün olmayıp, $C_A = 1$ için birinci dereceden, sıfıncı dereceye geçiş oluşur.



Şekil 2.5 Reaksiyon hızının, konsantrasyona göre boyutsuz çizimi (56).

Üçüncü yaklaşım olan MONOD kinetiğinin, biyofilm kinetiğine uyarlanması; sübstrat olarak, K_s 'nin dolaylarında konsantrasyonlarında çalışılması yönünden eleştirilmektedir. Böylelikle geliştirilen modelde kullanılan esaslar aşağıda verilmiştir (54,55).

$$k_1 = \frac{Q \cdot \alpha_b}{K_b} = k_{1f}$$

k_1 = Düşük konsantrasyonlar için birinci dereceden hız sabiti.

Q = Bakterilerin spesifik yüzeyi, (uzunluk⁻¹)

α_b = Birey bakteri için hız sabiti, (kütle/uzunluk² . zaman)

$$k_2 = \left(\frac{Q \cdot \alpha_b}{K_b \cdot D} \right)^{1/2} = \left(\frac{k_1}{D} \right)^{1/2} = \left(\frac{k_{of}}{K_s \cdot D} \right)^{1/2}$$

Nüfuz derinliğinin tersi olarak yorumlanan k_2 ($C^* = 1/2 K_s$ olduğu halde) uzunluk⁻¹ boyutundadır.

$$k_3 = 1/K_s$$

k_3 = Ters doygunluk sabiti (uzunluk³/kütlev)

Bu temeller üzerine geliştirilen model denklemler, Tablo 2.1'de verilmiştir.

Denklem	Geçerlilik sınırı	Reaksiyon türü
$r_e = \frac{\tan h \phi_R}{\phi_R} \cdot \frac{k_1 \cdot L \cdot C^x}{1 + k_3 \cdot C^x}$	$k_2 L < 1$ de tüm $k_3 \cdot C^x$ için veya $k_3 \cdot C^x < 0,1$ 'de tüm $k_2 L$ için	1. dereceden
$r_e = \frac{k_1 \cdot L \cdot C^x}{1 + k_3 \cdot C^x}$	$\phi_R \leq 1$ (tam nüfuz) $k_2 L > 20$ 'de tüm $k_3 C^x$ için	Belirsiz 1. dereceden
$\phi_R = \frac{k_2 L}{(1 + 2k_3 C^x)^{1/2}}$	$\phi_R \geq 1$ (kısmî nüfuz) $k_3 C^x > 100$ 'de tüm $k_2 L$ için	Sıfırıncı dereceden

Tablo 2.1) Biyofilm kinetiğinin, MONOD kinetiği ile yorumu.

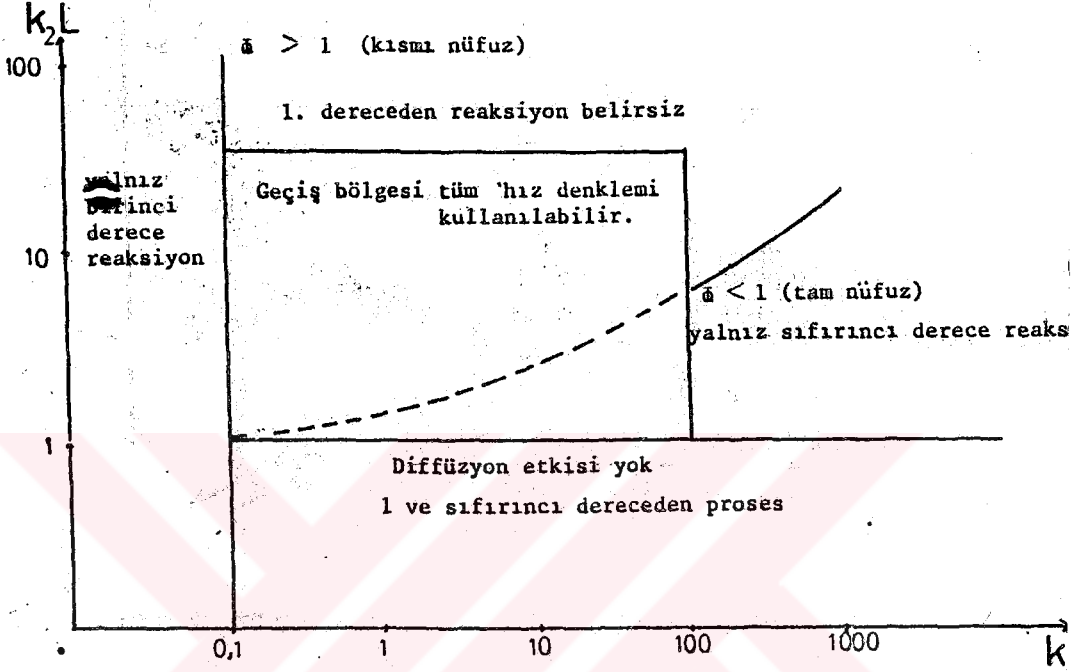
Bu yoruma dayalı, değişik kinetiklerin uygulanabilirlik sınırı, Şekil 2.6'da verilmiştir (55).

Tüm bu öne sürülen yorumlar, birlikte yeni bir model kuruluşu için incelenmiştir (50). Bu uygulamada;

Monod kinetiğini ifade eden denklem,

$$r_f = k_{of} \frac{C_f}{C_f + K_s} \quad \text{biyofilm sabiti,}$$

$$\alpha = \frac{k_{if} \cdot L^2}{D} = \frac{k_{of} \cdot L^2}{K_s \cdot D} \quad \text{konsantrasyon oranı,}$$



Şekil 2.6) İndirgenmiş hız denklemlerinin, MONOD kinetiğine göre gösterilişi (55).

$$\alpha_f = \frac{C_f}{K_s} \quad \text{ve boyutsuz biyofilm kalınlığı,}$$

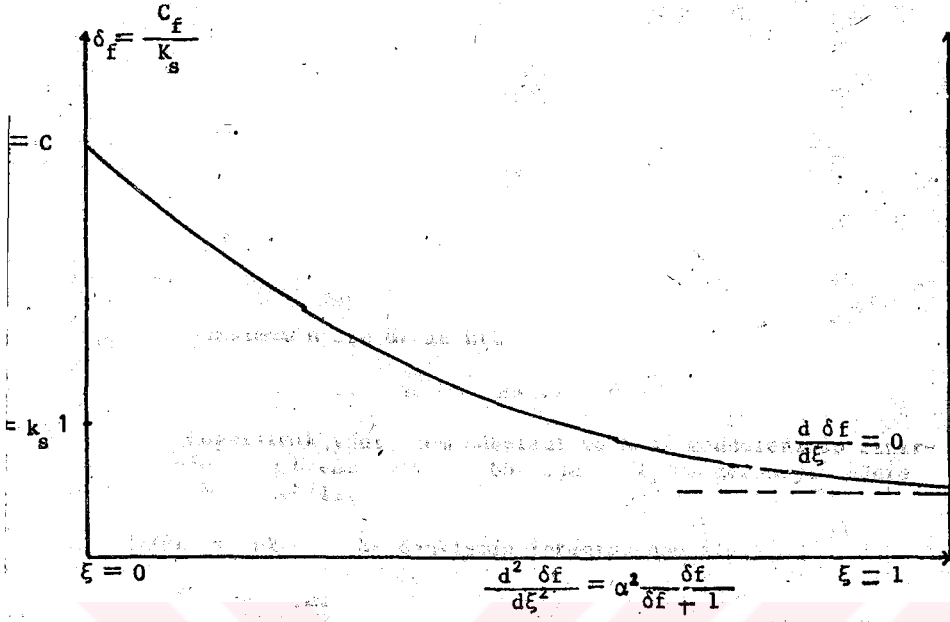
$$\xi = \frac{x}{L} \quad \text{kullanılarak boyutsuzlandırılmıştır.}$$

$$\frac{\partial^2 \rho_f}{\partial \xi^2} = \alpha^2 \frac{\partial f}{\partial \xi} \quad 1$$

Bu denklem Şekil 2.7'de verilen aralıkta çözülmüştür.

Bu çözüm sonucu birinci ve 1/2 . dereceden modeller arasındaki basit geçiş için;

$$C_E = \frac{\tan h^2 \alpha}{2} \cdot \frac{k_{1f} \cdot C^*}{k_{of}} = 1 \quad (1 \rightarrow 1/2 \text{ derece})$$



Şekil 2.7) MONOD kinetiğine tekabül eden diferansiyel denklemin sınır koşulları (50).

$$f^x = 2 \cdot (\tanh \alpha)^{-2} \approx 2 \quad (\alpha > 1 \text{ için})$$

Basit 1/2. model ile 1/2. derece kinetik yaklaşımı için,

$$C_B = \beta^2 = 1$$

$$f^x = \frac{k_{of} \cdot L^2}{2 D \cdot K_s} = \frac{k_{1f} \cdot L^2}{2 D} = 1/2 \alpha^2$$

Tüm bu modellerin irdelenmesi, öncekileri yeniden değerlendiren yaklaşım sonucu, tüm reaksiyon derecelerini kontrollu biçimde içeren, 1/2. dereceden kinetiğin, en anlamlı ve geçerli yaklaşım olduğu sonucunu doğurmaktadır. Pratik amaçları içinde geçerliliğini vurgulamak için, 1/2. derece kinetiğin, iki sübstratlı sistemlerdeki sınırlamalar dahilinde gözden geçirilmesi yararlı görülmüştür.

Biyolojik prosesler için geçerli olabilecek sınırlamalar 2 türlü düşünülebilir.

1. Stokiyometrik sınırlama: Sübstratlardan birinin tükenmesi sonucu reaksiyonun durması.

2. Hız sınırlaması:

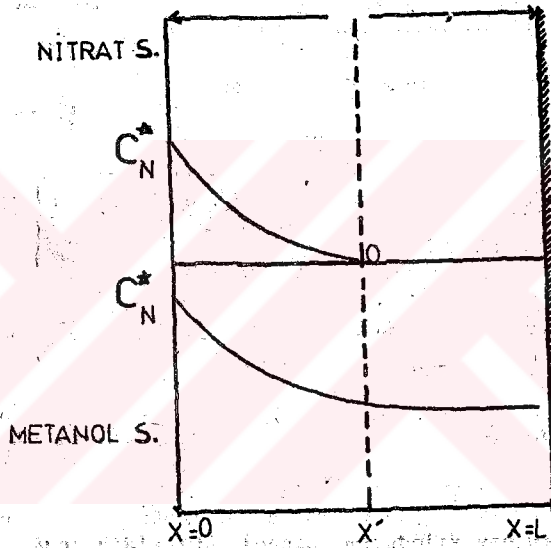
2a. Sübstratlardan birinin biyofilme tam olarak nüfuz edemeyişiyle oluşan diffüzyon hızı sınırlaması,

2b. Biyofilm içine sübstratların nüfuzuna rağmen, birinin kısmî konsantrasyonunun, hızı sınırlaması yani sübstrat sınırlaması.

Diffüzyon hızı sınırlaması, denitrifikasyon reaksiyonunda, metanol ve nitrat açısından irdelenebilir. Reaksiyon;



Burada γ_M mol metanol, γ_N mol nitrat ile reaksiyona girecektir. Her iki sübstratında, biyokütle içine diffüzyonu ile, her ikisi de var olduğu sürece, sıfırcı dereceden tüketim hızı görülecektir. Bu durumda, nüfuz hızı daha az olan, yani daha az diffüze olabilen sübstrat, reaksiyon hızını sınırlayacaktır. Bu olgu şematik olarak, Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8) 2 sübstratın, biyofilm içinde dağılımı (Örneğin, metanol ve nitrat)

Bilindiği gibi biyolojik reaksiyonlar MONOD kinetiğine göre aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilirler.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

Yarı reaksiyon sabiti K_s 'nin ($\ll S$ değerleri için, bu denk

$$\mu = \mu_{\max} \quad \text{halini alır.}$$

Nitekim denitrifikasyon reaksiyonu da bu biçimde sıfırıncı dereceden kinetiğe uygunluk göstermektedir. Assimilasyon reaksiyonu göz önüne alınırsa.

$$dx/dt = \mu X - k_d X$$

μ = Spesifik hücre üreme hızı (saat⁻¹)

X = Biyokütle (mg/l)

k_d = Bünyesel solunum hızı (saat⁻¹)

μ_{max} = Maksimum hücre üreme hızı

S = Dengedeki sübstrat konsantrasyonu

Logaritmik, yani tüm sübstrat ve besin maddelerinin sınırsız halde bulunduğu üreme fazında, bünyesel solunum nedeniyle hücre ölümleri ihmal edilebilir.

$$dx/dt = \mu X \quad \text{bu denklemin integrasyonu ile;}$$

$$\ln x/x_0 = \mu \cdot \Delta t$$

Bu denkleme göre, logaritmik fazda yapılan deney sonuçları, $\ln x/x_0$ ile Δt arasında çizilen eğrinin eğiminden μ bulunur ki, önceki yaklaşım uyarınca, bu değer μ_{max} 'a eşit olur. Hücre üremesi yani assimilasyon reaksiyonu birinci dereceden kinetiğe uygundur.

Sübstrat tüketimi, metanol ve nitrat yönünden ele alınırsa;

$$ds/dt = - \frac{1}{Y_{CH_3OH}} \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{\mu(s)}{Y_{CH_3OH}} \cdot X$$

Y_{CH_3OH} = Hücre üreme katsayısı, $\Delta X / \Delta S$ veya

$$ds/dt = - \frac{\mu_{max}}{Y_{CH_3OH}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

$K_s \ll S$ olduğundan;

$$ds/dt = - \frac{\mu_{max}}{Y_{CH_3OH}} \cdot X = - \text{Sabit} \cdot X$$

Metanol tüketimi sıfırıncı dereceden kinetik gösterdiği için, metanol tüketim hızı;

$$K_{CH_3OH} = \frac{\Delta S}{X \cdot \Delta t} = \frac{\mu_{max}}{Y_{CH_3OH}}$$

Aynı analogi nitrat için kullanılırsa;

$$\frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = - \frac{1}{Y_{NO_3^-}} \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{\mu(C_{NO_3^-})}{Y_{NO_3^-}} \cdot X$$

$$= \frac{\mu_{max}}{Y_{NO_3^-}} \cdot \frac{C_{NO_3^-}}{K_{S,NO_3^-} + C_{NO_3^-}} \cdot X$$

$K_{S,NO_3^-} \ll C_{NO_3^-}$ kabulüyle,

$$\frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = - \frac{\mu_{max}}{Y_{NO_3^-}}$$

Nitrat tüketimi sıfırinci derece-
den kinetik gösterdiği için, nitr-
tüketim hızı;

$$K_{NO_3^-} = \frac{\Delta C_{NO_3^-}}{X \cdot \Delta t} = \frac{\mu_{max}}{Y_{NO_3^-}}$$

Literatürde, denitrifikasyon için bulunan, kinetik sabitlerin çeşitli özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. K_{S,NO_3^-} değerleri 0,1-2 mg. NO_3^- -N/l, K_{S,CH_3OH} değerleri 0-1 mg CH_3OH /l olarak genellikle bulunduğundan, denitrifikasyon reaksiyonunu MONOD kinetigi veya sıfırinci dereceden kinetiğe göre değerlendirmenin belirgin bir farkı kalmaz. Yalnız, seyreltik biyokütle konsantrasyonları ve yüksek türbülanslı ortamda bulunan değerlerin daha güvenli olacağı vurgulanmalıdır.

Süstrat	K_s (mg/l)	Tüketim hızı mg/gr UAK.đak	Temp. C°	Açıklama	Kaynak
NO ₃ - N	0,16-0,08	0,22	20	20 mgUAK/l	57
	<2	0,22 - 0,24	27	100-200 mgUAK/l	58
	<1	-	20	Ayrı çamur	59
	0,05-0,06	0,05	25	Sabit yatak	60
	<2	0,22	17	Ayrı çamur	61
	<1	0,4 - 0,7	19-23	Asılı kültür (denit.biyofilm)	56
CH ₃ OH	3 - 12	2,7 - 4,6	10-20	KOI temelinden	59
	0,1	-	20	Seyreltik kültür	62
	< 4	1,3 - 1,8	19-23	Denitrifikasyon biyofilminin asılı kültürü	56

Tablo 2.2) Metanolün karbon kaynağı olarak kullanıldığı denitri-
fikasyon reaksiyonunda kinetik sabitler.

2.4 Denitrifikasyon Reaksiyonuna Sıcaklık ve pH Etkisi

Biyolojik denitrifikasyon, konvansiyonel biyolojik oksidasyona oranla, sıcaklıktan daha çok etkilendir. Yalnız, ani sıcaklık değişikliği ile, uzun süreli sıcaklık değişikliği birbirinden ayrılmalıdır. Uzun süreli sıcaklık değişikliği, mikroorganizmaların adaptasyonu ve kinetik parametrelerin değişimi açısından çok önemlidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak değişen denitrifikasyon hızı incelenirse, 0°C'ta minimum, 40°C'ta optimum ve 50 °C dolaylarında da maksimum görülür. Minimum ile optimum dereceleri arasındaki sıcaklık bağımlılığı Arrhenius denklemi ile açıklanabilir:

$$K_{NO_3, t} = A \cdot e^{-E/R(273+t)}$$

K_{NO_3} = Denitrifikasyon hızı sabiti

A = Frekans faktörü

E = Aktivasyon enerjisi

R = İdeal gaz sabiti

t = Sıcaklık (°C)

Bu denkleme getirilen yeni bir yaklaşımla, (64)

$$K_{NO_3, t} = K_{NO_3, 20^\circ C} \cdot 10^{k_t(t-20)}$$

$K_{NO_3, t}$ = 20°C'deki maksimum denitrifikasyon hızı,

k_t = Sıcaklık sabiti,

Denitrifikasyonun toprakta, 4 - 8 °C gibi derecelerde bile gerçekleştiği görülmüştür (65) 5 °C'ta ise Pseudomonas denitrificans türü bakterilerin sağladığı denitrifikasyon hızının 27 °C'e oranla 10 kat azaldığı saptanmıştır. (46)

Çeşitli araştırmalarda bulunan sıcaklık sabiti, k_t 'nin değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir;

Çalışılan Sıcaklık Aralığı	k_t (°C) ⁻¹	Kültür Tipi	Kaynak
11 - 21	0,06	Askıda	67
10 - 20	0,05	Askıda	66
18 - 29	0,03	Biyofilm	72
10 - 20	0,05	Askıda	21
5 - 27	0,05	Askıda	46
10 - 40	0,05	Askıda	73
6 - 25	0,03	Biyofilm	68
5 - 25	0,04	Askıda	69
7 - 22	0,06	Askıda	41
15 - 24	0,07	Askıda	70
6 - 19	0,02	Biyofilm	53
18 - 24	0,04	Askıda	71
	0,08	(evsel atık)	
		(endojen solunum)	

Tablo 2.3) Denitrifikasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisi

Bazı çalışmalarda daha değişik sıcaklık ifadeleri kullanılması tercih edilmiştir.

$$\mu_{m, t} = \mu_{m, 20} \cdot \theta^{(t-20)} \quad \text{veya}$$

$$\mu_{m, t} / \mu_{m, t+10} = \theta_{10}$$

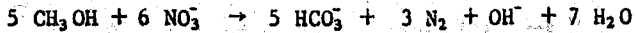
Tablo 2.4'te k_t , θ ve θ_{10} arasındaki ilişki sunulmuştur;

$k_t (^{\circ}\text{C})^{-1}$	θ	θ_{10}
0,02	1,05	1,6
0,03	1,07	2,0
0,04	1,10	2,5
0,05	1,12	3,1
0,06	1,15	4,0
0,07	1,17	5,0
0,08	1,20	6,2

Tablo 2.4) K_t , θ ve θ_{10} kavramları arasındaki ilişki.

Denitrifikasyon reaksiyonunun pH'e bağımlılığı da sıcaklık bağımlılığına benzer. Yalnız bu noktada, daha genel olması dolayısıyla ani pH etkisi önemlidir. Literatürde yapılan değişik pH aralıklı çalışmalarda optimum pH'ın 7-9 arası olduğu öne sürülmüştür (44,73,74).

Bu çalışmalarda pH'ın 7.3'ten küçük değerlerinde son ürün olarak nitroz oksit olduğu görülmüştür (40). Denitrifikasyon reaksiyonu sonucu aşağıdaki reaksiyon uyarınca, alkalinite oluşmaktadır;



Bu denklem uyarınca bir pH yükselmesi beklenir. Bu nedenle, bir tampon çözelti kullanılmadığı ortamlarda, alkalinitenin, nitrat giderimi ile lineerlik gösterdiği ve bir kontrol parametresi olarak kullanılabilmesi öne sürülmüştür (75).

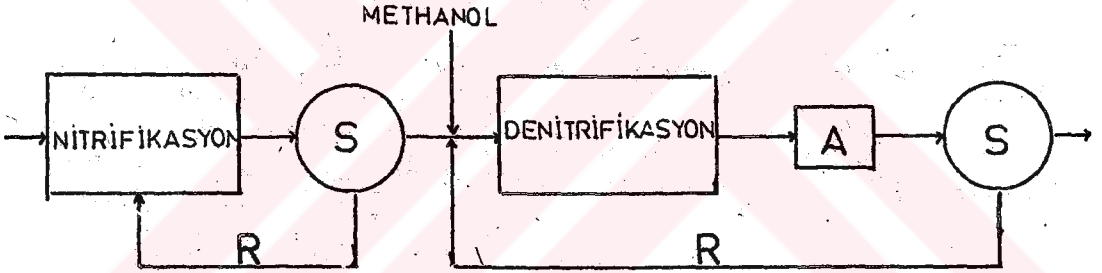
Bu incelenen sıcaklık, pH etkisi dışında, çok az sayıda inhibisyon çalışması yapılmış, nitritin 30 mg $\text{NO}_2^-/\text{N/l}$ 'nin üzerindeki konsantrasyonlarda toksik olabileceğinden bahsedilmiştir (76). Ayrıca, % 0,63'ün altındaki tuzluluğun denitrifikasyon reaksiyonunu etkilemeyeceği belirtilmiştir (77).

III. SÜREKLİ SİSTEMLERDE DENİTRİFİKASYON SÜRECİ

Denitrifikasyon uygulaması 3 ayrı kriterden karakterize edilebilir. Birinci olarak, bakterilerin çökelerek ayrılması ve geri dönüşüne dayalı asılı kültürler, ve bakterilerin katı bir ortam üzerinde adhezyonla tutulu olduğu bağlı kültürler ayarımı göz önüne alınabilir. İkinci olarak, nitrifikasyon-denitrifikasyon işleminin aynı ortamda gerçekleştiği kombine sistem ve karşısı olarak yalnız denitrifikasyonun olduğu sistemden söz edilebilir. Üçüncü ve son karakterizasyon ise karbon ve enerji kaynağının türüne göre yapılan sınıflandırmadır. Çalışma konusunun gereği olarak, burada literatürde yapılan çalışmalardan, ilk tür karakterizasyon ele alınarak bahsedilecektir.

3.1 Askıda Çoğalan Sistemler

Askıda çoğalan sistemlere yönelik, nitrifikasyon/denitrifikasyon akım şeması Şekil 3.1'de verilmiştir;



Şekil 3.1) Karbon kaynağının dıştan verildiği, asılı kültürle denitrifikasyon

Bu yöntem, evsel atıkların denitrifikasyonu konusunda yapılmış ilk çalışmadır. İlk olarak McCARTY, SEIDEL ve MOORE tarafından yapılan çalışmalarda, çamur geri dönüşünün söz konusu olmadığı, anaerobik havuzlar kullanılmıştır. Tüm bu çalışmalarda debiler 0.1 litre/saat'in altındadır. Bu arada biyolojik oksidasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon aşamalarının 3 kademeli olarak düşünüldüğü sistemlerde gerçekleştirilmiştir (78,79). Mulbager'in ve Horskotte'nin (1972)'de ilk kez yaptıkları, tam ölçekli çalışmalarda, denitrifikasyon farkı ile son çökeltme tankı arasına 50 dakika kalış süreli bir havalandırma ünitesi ilave edilmiştir. Tüm çalışmaların özellikleri ve bulunan denitrifikasyon hızları Tablo 3.1'de verilmektedir.

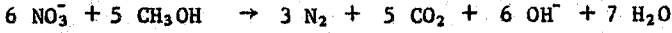
Debi (m ³ /saat)	Hidrolik kalış Süresi (saat)	UAK(gr/l)	Toplam azot (giriş)(mg/l)	(mg/l) Çıkış	mgNO ₃ ⁻ N/l	Çıkış	mgNO ₃ ⁻ -N/ gr/UAK.saat) De- nitrifikasyon hızı	Atık	Kaynak
-	8-15	0,6-2,1	250	0	0	0	15 - 25	Sentetik	80
3.10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	240-720	0,02-0,04	25.4	1,5	0,4	0,4	1,1 - 3,2	Drenaj	80
0,03	3	2,0	12.8*	1,9	0,9	0,9	2,5	Evsel	79
2.10 ⁻⁵ -8.10 ⁻⁵	48-240	-	20.0	0,8-10	0,2-7	-	-	Sentetik	81
0,0013	3-3,5	0,2-2,0	5-20	0,8-12	0,2-11	0,9**	0,9**	Evsel	82
36	1,5	2,0	20,9	9,3	3,5	3,5	3,8	Evsel	66
2.10 ⁻⁵ -2.10 ⁻⁴	240-720	-	100 - 10000	20-6000	20	-	-	Endüstriyel	83
10 ⁻⁴ -5.10 ⁻⁴	48-288	0,01	21	1 - 10	1	1	20	Sentetik	84
10 ⁻³	3-8	0,3-2,0	15 - 25	2 - 3	0,1-0,3	0,1-0,3	1 - 12	Sentetik	85
10 ⁻⁴	46-168	0,002-0,07	25 - 30	2	2	2	10 - 200	Sentetik	86
10 ⁻⁴	145	0,020	10 - 60	0-13,3	0-13,3	0-13,3	275	Sentetik	57
70	0,85	2,5-3,1	33	2	0,5	0,5	5,5 - 9,5	Evsel	87
30	1,9	4,3	18	2	0,8	0,8	2	Evsel	88
0,25 x 10 ⁻³	40	0,25	180	30	0	0	15,5	Evsel	89
0,015 - 0,050	0,4-1,3	5 - 12	25 - 60	-	1 - 5	1 - 5	5,8 - 9,6	Evsel	90
0,50	2,5	2 - 3,5	20	5	3	3	1 - 10	Evsel	68
70	0,85	2,5 - 3,1	-	-	-	-	4 - 16	Evsel	70

Tablo 3.1) Askıda çöğalma sistemlerinde karbon kaynağı olarak metanolun kullanıldığı çalışmaları.

* Ortalama değer

** Metanol veya nitrat sınırlayıcı

Reaksiyonun kinetigi ilk kez CHRISTENSEN tarafından ortaya konmuştur. Denitrifikasyon hızı metanol ve nitrat konsantrasyonlarının bir fonksiyonudur. Prosesin dissimilatif kısmı;



Bu reaksiyonda, azot gazına dönüşen nitrat azotunun mg.'i başına 1,91 mg CH_3OH tüketilmektedir. Nitrit ve oksijen de gözönüne alınırsa, dissimilatif amaçla metanol kullanımı;

$$V_d = 1,91 \cdot C_{\text{NO}_3^-} + 1,14 C_{\text{NO}_2^-} + 0,67 C_{\text{O}_2}$$

Metanolün assimilatif gayeyle kullanımında ise;

$$V_e = Y_{\text{NO}_3^-} \cdot C_{\text{NO}_3^-} \cdot P_c \cdot 2,57$$

Burada;

$$Y_{\text{NO}_3^-} = \text{Hücre üreme katsayısı mgUAK/ mgNO}_3^- \text{ - N}$$

$$C_{\text{NO}_3^-} = \text{Nitrat konsantrasyonu (Atıktaki)}$$

$$P_c = \text{Uçucu asılı katılar içindeki karbon fraksiyonu}$$

$$2,57 = \text{Metanol içindeki karbon fonksiyonunun tersi}$$

Böylelikle toplam metanol kullanımı;

$$V = 1,91 C_{\text{NO}_3^-} + 1,14 C_{\text{NO}_2^-} + 0,67 C_{\text{O}_2} + 2,57 \cdot Y_{\text{NO}_3^-} \cdot P_c \cdot C_{\text{NO}_3^-}$$

Eğer aşağıdaki varsayımlar yapılırsa, CM ($\text{mgCH}_3\text{OH/ mg NO}_3^- \text{ - N}$) şöyle bulunur;

$$C_{\text{NO}_2^-} = 0 \quad C_{\text{O}_2} = 0 \quad Y_{\text{NO}_3^-} = 0,4 \quad P_c = 0,50$$

$$\text{CM} = 1,91 + 2,57 \cdot 0,4 \cdot 0,5 = 2,42 \text{ mgCH}_3\text{OH/ mg NO}_3^- \text{ - N}$$

görüldüğü gibi bu değer McCARTY tarafından bulunan 2,48 değeri ile büyük uyum içindedir.

Denitrifikasyon hızı $K_{\text{NO}_3^-}$ aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$K_{\text{NO}_3^-} = K_{\text{NO}_3^-, \text{max}} \frac{C_{\text{KOI}}}{C_{\text{KOI}} + K_{\text{S, KOI}}} \cdot \frac{C_{\text{NO}_3^-}}{C_{\text{NO}_3^-} + K_{\text{SN}}} \cdot 10^{k_t(t-20)}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{max}} = \text{Maksimum denitrifikasyon hızı, } 20^\circ\text{C'de (mgNO}_3^- \text{ - N/grUAK.Saat)}$$

$C_{KOI} \cdot C_{NO_3^-}$ = Arıtılmış su veya dengedeki KOI ve NO_3^- konsantrasyonu.

$K_{S,KOI} \cdot K_{SN}$ = KOI ve NO_3^- için Michaelis sabiti.

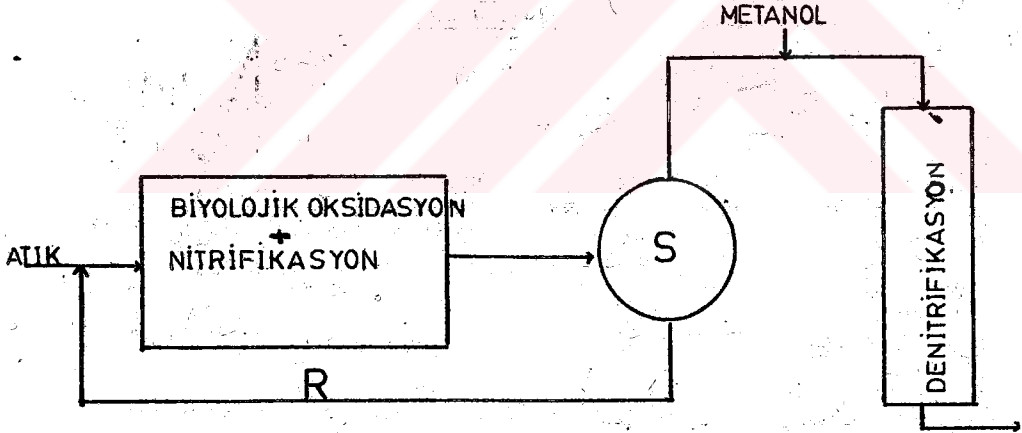
k_t = Temperatur sabiti ($^{\circ}C$)⁻¹

t = Temperatur ($^{\circ}C$)

Maksimum denitrifikasyon hızında, diffüzyon ve türbülansa, aktif biyokütle oranına bağlı olarak değişimler görülebilir. Eğer istenen denge konsantrasyonu 1 mg/l NO_3^- -N ise, sıfırıncı dereceden kinetik geçerli kabul edilir (70,91,92,93).

3.2 Biyofilm Çoğalma Sistemlerinde Denitrifikasyon

Biyofilm çoğalma sistemlerinde denitrifikasyon, temel olarak, biyofilmitaşıyan ortamın, atık suyla temasa gelme durumuyla sınıflandırılabilirler. Filtrelerde, taşıyıcı ortam sabit olup, araştırmaların büyük çoğunluğu, bu konuda yoğunlaşmıştır. Filtreler akım yönüne göre, yukarı akışlı veya aşağı akışlı olarak ikiye ayrılabilir. Filtrelerde, kritik akış hızına bağlı olarak, taşıyıcı ortamın hareketlendiği, akışkan yataklı reaktörler ve dönen diskler konusunda ise çok az sayıda araştırma yapılmıştır. Bağlı kültürlerde denitrifikasyon, şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2) Biyofilm çoğalma sistemlerinde denitrifikasyon

Filtrelerle yapılan denitrifikasyon çalışmalarında bulunan "nitrat tüketimi/metanolün azota ağırlıkça oranı" değerlerinin, 3'ün üzerindeki kullanım oranları için % 90'ın üzerinde nitrat giderimi sağlandığı görülmektedir. 3'ün altındaki kullanım oranları ile yapılan çalışmalarda ise değişik sonuçlar alınmıştır. Denitrifikasyon

reaksiyonu üzerinde, temperaturün ve ilk çözünmüş oksijen konsantrasyonunun önemli bir etki yapmadığı öne sürülmüştür (82). Buna karşılık çözünmüş oksijen konsantrasyonunun, kullanım oranında hissedilir değişikliklere neden olduğu (Metanol/Azot = 2,5 , çözünmüş oksijen = 2,5 mg/l'de, Metanol/Azot = 2,75 çözünmüş oksijen = 6,2 mg/l'de) gösterilmiştir (94). % 90'ın üzerindeki nitrat giderimi için 3'ün üzerindeki kullanım oranı gerekliliği, tümüyle ampirik bir değerlendirmeye olup, açıklanmamıştır. Artırılmış suda kalacak metanol için herhangi bir yorum getirilmemiş olup, bu konudaki kontrol güçlükleri vurgulanmıştır (95).

En çok rastlanan data, aşağı akışlı filtreler için mevcut olup, tam ölçekli uygulamalar da mevcuttur. Filtre ortamı olarak, 0,9 mm. çapında aktif karbondan (96), 20-30 mm. çapında taşlara kadar değişik malzeme kullanılabilir. Optimum ortam çapı için 2-15 mm. uygun görülmektedir. Geri yıkama işlemi ise, CINCINNATI'de 1,5-3 günde bir artırılmış suyun % 2-2,5'u kullanılacak, INDIAN LAKE'de filtre içinde azot akümülyasyonunu önlemek için daha sık, ELLAGO'da hava ve suyla, KOPENHAG'da ise hidrolik yük kaybı 4-7 m.'ye ulaştığında hava ve suyla yapılmaktadır. Aşağı akışlı filtrelerle ait yapılan çalışmalarda bulunan değerler Tablo 3.2'de sunulmuştur.

Yukarı akışlı filtrelerde yapılan çalışmalarda ise, değişik taşıyıcı ortamlar denenmiş, bunların arasından sabitliğini yitirdiği için 2-4 mm. çapındaki aktif karbon, bozunduğu için volkanik karakterli taşlar, yeterli üremeyi desteklemedikleri için plastik parçalarından vazgeçilmiştir. Sonuçta, optimum şartlar olarak, 25 mm. çapında yuvarlak taşlarla, 1,8 metre yükseklikte, 2 saatlik hidrolik kalış sürelerinde çalışılması ve yılda bir kez geri yıkama yapılması uygun görülmüştür (56). Gerek 9-12 mm.'lik seramik parçalarla, 1,5 m. uzunluğunda ve 12,5 cm. çapında filtrelerde, boş yatak kalış süresi 24 dakika olarak yapılan çalışmalarda (68), gerekse de 25-50 mm. çapında taşlarla, 1 saatlik hidrolik kalış süresinde yapılan çalışmalarda (90) % 90 nitrat giderimi sağlanmışsa da, işlem ekonomik görülmemiştir. 4,2 m/saat hidrolik yükleme ve 6 dakikalık hidrolik kalış süresinde yapılan deneylerde, 1,5 m. yüksekliğinde, 0,6 m. çapında filtrelerde, taşıyıcı ortam olarak 0,6 - 1,4 mm.'lik tuncikler kullanılmış ve % 90 denitrifikasyon sağlanmıştır (97). Bu hidrolik yükleme ve düşük kalış süresinde, bu kadar küçük taneciklerle çalışılabilmesi ilgi çekicidir. Tam ölçekli bir çalışmada, EL LAGO'da % 92 porozitede, boş yatak kalış süresi 60 dakika iken, plastik taşıyıcı ortam ile, nitrat azotu konsantrasyonunda, 13,6 mg/l'den 0,9 mg/l'ye iniş sağlanmıştır. Bu tür filtrelerde, genel olarak daha büyük taşıyıcı ortam ve daha uzun hidrolik kalış süreleri önerilmektedir (56).

Çok daha düşük hidrolik kalış süreleri ve kullanılan küçük taşıyıcı ortam nedeniyle çok daha büyük aktif yüzey alan sağlanması nedeniyle, akışkan yataklı filtreler ilgi çekici olma yolundadır. 16-24 °C temperatur aralığında, taşıyıcı ortam olarak kum kullanılarak yapılan çalışmada, 20-58 m/saat akış hızı veya 3,5-10,5 dakika hidrolik kalış süresinde yapılan deneylerde, filtre m³'ü başına günde 4-6,7 kg azot giderimi sağlanmıştır (75). Yatak genleşmesi

K A Y N A K	(96)	Aktif karbon	(94)	CINCINNATI	INDIAN LAKE	(98)	EL LAGO	KOPENHAG	KOPENHAG
Taşıyıcı ortam türü	Kum	0.88	3.4	Taş	14.5	2-3	Kum	Çakıl	Çakıl
Taşıyıcı ortam çapı (mm)	0.97	0.88	3.4	5.9	14.5	2-3	3-4	2-5	3-5
Porozite	-	-	28	34	37	-	40	45	39
Filtre yüksekliği (m)	0.9	2.8	3.1	6.2	6.2	1.8	2.0	3.0	3.0
Filtre çapı (m)	0.05	1.8	0.1	0.1	0.1	0.15	1.8	0.18	0.18
Boş yatakta hidrolik kalış süresi	9	10	10.7	21.4	21.4	45	15-36	15	13
% NO ₃ -N Giderimi	83	92	90	90	90	98-100	80-98	88	97-100
Hidrolik Yük (m/saat)	6	17	17	17	17	2.5	1.1-2.7	18-30	14.5
Geri yıkama periyodu (gün)	1	0.5	2	1.5	3	5	7	1	0.78
Hava sağlama hızı (m/saat)	-	-	-	-	-	-	-	180	-
Su sağlama hızı (m/saat)	36	18	13 $\frac{m^3}{2}$	16 $\frac{m^3}{2}$	25 $\frac{m^3}{2}$	15	-	99	75
Su sağlama zamanı (dakika)	20	60	13 $\frac{m^3}{2}$	16 $\frac{m^3}{2}$	25 $\frac{m^3}{2}$	15	-	3.0	3.0
Toplam akışın içindeki geri yıkama yüzdesi	9	6	21	2.5	2.0	-	-	1.8	1.6

Tablo 3.2) Aşağı akışlı filtrelerde denitrifikasyon çalışmalarına ait literatür verileri.

% 50 dolaylarında görülmüş, fakat biyokütle akümülayonu ile ilgili sorunlar oluşmuştur. Bir diğer çalışmada 1 mm.'lik kum tanecikleri ile, 12-14 °C'ta 20 dakika hidrolik kalış süresi ile % 35 arıtıma ulaşılmıştır.(90) Akışkan yataklı reaktörler, önemli bir denitrifikasyon teknolojisi seçeneği olarak, geniş araştırmalara konu olma yolundadırlar.

Denitrifikasyon kinetiginin bağlı kültürlerle yapılan filtre çalışmalarına uygulanması oldukça yenidir. Biyokütle dağılımının düzensiz olduğu varsayımı ile yapılan bir çalışmada, 2 mgN/l'ye kadar olan değerlerde sıfıncı dereceden kinetigin geçerli olduğu ve denitrifikasyon hızının, 0,074 mgNO₃-N/mg. asılı katılar.gün olarak gerçekleştiği öne sürülmüştür (99). Başka bir çalışmada, bulunan datalar birim filtre yüzeyi başına sıfıncı dereceden reaksiyon olarak düzenlenmiş ve hidrolik kalış süresi ile süstrat tüketim hızı lineer olarak verilmiştir (68). Akışkan yataktan, düzensiz biyokütle dağılımı ve dolayısıyla düzensiz hidrolik kalış süresi varsayımı ile sıfıncı dereceden kinetik olarak JERIS'de bahsetmektedir. (75)

3.3 Biyolojik Denitrifikasyon Uygulamasının Genel Değerlendirilmesi

Oldukça yeni bir konu olan biyolojik denitrifikasyon konusundaki literatür çalışmalarının sonucu olarak, genel bir değerlendirme, aşağıda maddeler halinde sunulmuştur;

1. Nitrat kapsayan atıkların, tam ölçekli biyolojik denitrifikasyonu konusunda, geniş bir teorik ve teknolojik bilgi birikimi oluşmuştur.
2. Dissimilatif nitrat indirgenmesinin biyokimyasal esasları açıklanmıştır. Denitrifikasyon bakterileri fakültatif özellikler taşımaktadır.
3. Denitrifikasyon için çeşitli karbon ve enerji kaynakları incelenmiştir. Asılı kültürlerde yapılan çalışmalarda evsel atıklar veya zengin karbonlu endüstriyel atıklarda kullanılabilmekteyse de, özellikle filtrelerde en önemli karbon kaynağı olarak metanol düşünülmektedir.
4. Asılı kültürlerde, nitrat konsantrasyonunun reaksiyon üzerindeki ihmal edilebilir etkisi nedeniyle sıfıncı dereceden kinetik kabul edilebilir. Bağlı kültürlerde ise evsel atıktaki nitrat konsantrasyonları sınırında, 1/2. dereceden kinetik HARREMOES tarafından önerilmiştir.
5. Hücre içi oksijen geriliminin denitrifikasyonu inhibe ettiği saptanmıştır. Yalnız makro çevredeki çözünmüş oksijenin bu türlü bir etki gösterdiğinde kesinlik yoktur.
6. Denitrifikasyon reaksiyonu 5 °C'ta bile gerçekleşmekteyse de, sıcaklığa bağlıdır. Filtrelerde daha dayanıklılık olduğu sanılmaktadır.
7. Denitrifikasyon reaksiyonu için optimum pH aralığı 8.0-8.5 olarak tanımlanmıştır.

3. Denitrifikasyon reaksiyonu üzerine nitritin toksik etkisi konusunda önemli bir veri yoktur.

9. Biyolojik denitrifikasyon askıda çoğalma ve biyofilm sistemlerinde gerçekleştirilebilir.

10. Asılı kültürlerde, karbon kaynağı olarak metanol kullanıldığında, denitrifikasyon hızı 5-10 mg N/mg UAK.saat (20°C) evsel atık kullanıldığında 0,3-3 mgN/mg UAK.saat (20°C) gözlenmektedir.

11. Filtre ile denitrifikasyonda geri yıkama önemli bir problem olarak dikkati çekmektedir.

12. Beslenen fazla karbon kaynağı, işlem sonrası giderilmelidir. Ya metanol oranının kontrolü ya da ek havalandırma önerilebilir.

13. Biyolojik oksidasyonda görülen çamur üremesi (0,7 mgUAK/mg.BOI) ile karşılaştırıldığında, denitrifikasyonda çamur üremesi (0,4 mgUAK/ mg.NO₃-N) ihmal edilebilecek oranda küçüktür.

14. Teknolojik olarak yeni bir tip olan akışkan yataklı reaktörlerde denitrifikasyon süreci, biyofilm özellikleri esas alınmak üzere, geniş bir araştırma konusu olarak görülmektedir.

IV. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI, KULLANILAN YÖNTEM VE DÜZENEKLER

4.1 G i r i ş

Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun incelenmesinde, deneysel çalışmalar iki esas bölümde yapılmıştır. Denitrifikasyon kinetiğinin incelenmesi ve çevresel faktörlerin etkilerinin araştırılması, seyreltik kültürlerle askıda çoğalma sistemlerinde çalışılan tam karışmalı ve kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Biyofilm kinetiğine ve mühendislik uygulamasına yönelik, biyolojik denitrifikasyon sürecinin akışkan yataklı reaktörde uygulaması ise deneysel çalışmanın ikinci aşamasını oluşturmuştur. Kinetik parametrelerin bulunuşunda ve çevre faktörlerinin etkilerinin incelenmesinde kesikli reaktörlerin kullanılmasının nedeni, deneysel kontrol ve ölçüm kolaylığı ile hassasiyet gerekliliğinin bu tür çalışmayı zorunlu kılmasıdır. Akışkan yataklı reaktör ise, denitrifikasyon süreci uygulamasına yeni bir reaktör modeli seçeneği sunulması amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmanın deneysel bölümü, Belçika'da, "Katholic Universiteit Leuven"de, "Instituut voor Industriële Scheikunde" bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

4.2 Kullanılan Yöntemler

Sıcaklık etkisinin incelenmesinde, Arrhenius klasik denkleminin yararlanılmıştır. Bu denkleme göre tanımlanan denitrifikasyon hızı;

$$K_{NO_3-N} = A \cdot e^{\frac{-E}{R(273+T)}} \quad \text{veya}$$

$$\ln K_{NO_3-N} = \ln A + \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{(273+T)} \quad \text{dir. Burada,}$$

K_{NO_3-N} = Denitrifikasyon hızı, (10^{-6} Kg. NO_3^- -N/gr.UAK.saat)

A =Sabit frekans faktörü, (Kg. NO_3^- -N/gr.UAK.saat)

E =Aktivasyon enerjisi, (joule/mol)

T =Sıcaklık , ($^{\circ}C$)

R =ideal Gaz Sabitidir.

Bu denklem deneysel şartlara göre modifiye edilirse (64),

$$K_{NO_3-N} (t^{\circ}C) = K_{NO_3-N} (25^{\circ}C) \cdot 10^{k_t(t-25)} \quad \text{veya}$$

$$\log K_{NO_3-N} (t^{\circ}C) = \log K_{NO_3-N} (25^{\circ}C) + k_t (t-25) \quad \text{bulunur.}$$

Bu denklem uyarınca, $\log K_{NO_3^- - N}$ ile $(t-25)$ arasında çizilen eğrinin eğimi, sıcaklık sabiti, k_t 'yi ($^{\circ}C^{-1}$) verir. Ayrıca sıcaklık etkisi konusunda bir diğer parametre,

$$Q_{10} = \frac{K_{NO_3^- - N} (t + 10^{\circ}C)}{K_{NO_3^- - N} (t^{\circ}C)} \quad \text{da kullanılmıştır.}$$

Sıcaklık etkisinin incelenmesi deneylerinde, yukarıda verilen kuramsal esaslar uyarınca, değişik sıcaklıklarda, denitrifikasyon hızı değişimleri incelenmiş ve sıcaklık sabiti, k_t ile Q_{10} değerinin, kesikli reaktörlerde (tam karışmalı) ve akışkan yataklı reaktörlerde bulunarak, karşılaştırılması amaçlanmıştır.

pH etkisinin incelenmesi deneylerinde, değişik pH ortamlarında denitrifikasyon hızı ve kullanım oranı (metanol/nitrat) değişimleri gözlenmiş, denitrifikasyon reaksiyonu için optimum pH'ın bulunması amaçlanmıştır. Bu çalışmada, reaksiyon sonucu oluşan ürünler (OH^- iyonları) ortamın alkalinitesini ve pH'ını değiştirdiği için reaktör içi kontrol zorunlu görülmüş ve bu tür kontrolün ancak askıda çoğalma sistemlerinin kullanıldığı tam karışmalı ve kesikli reaktörlerde mümkün olması nedeniyle, akışkan yataklı reaktörde deney yapılmamıştır.

Nitrit etkisinin araştırılması deneylerinde ise, değişik nitrit ve nitrat konsantrasyonları kombinezonlarında çalışılarak, denitrifikasyon hızı ve hücre çoğalma hızı ölçülmüş, nitritin denitrifikasyon reaksiyonu sürecine inhibe edici bir etkisi olup olmadığının, varsa sınırının saptanması amaçlanmıştır.

Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu kinetik parametrelerinin bulunmasında sıfırıncı dereceden kinetik geçerli sayılmıştır. Monod kinetiği uyarılansa dahi, $K_s \ll S$ olacağı için, bir fark olmayacaktır. Assimilasyon reaksiyonu gözönüne alınırsa,

$$dx/dt = \mu X - k_d X$$

μ = Spesifik hücre çoğalma hızı, ($saat^{-1}$)

X = Biyokütle konsantrasyonu, (mg/l)

k_d = Bünyesel solunum hızı, ($saat^{-1}$)

μ_{max} = Maksimum hücre çoğalma hızı, ($saat^{-1}$)

S = Dengedeki sübstrat konsantrasyonu, (mg/l)

K_s = Michaelis-Menten yarı doymuluk sabiti, (mg/l)

Y = Hücre üreme katsayısı, $\Delta X / \Delta S$ (mg.sübstrat/mg.UAK)

Eğer logaritmik yani, tüm sübstrat ve besi maddelerinin sınırsız halde bulunduğu fazda çalışılırsa, bünyesel solunum nedeniyle hücre ölümleri ihmal edilebileceğinden;

$dx/dt = \mu X$ ve integrasyonla

$$\ln X/X_0 = \mu \cdot \Delta t \quad \text{ve} \quad \mu = \mu_{\max}$$

Böylelikle, $\ln X/X_0$ ve Δt arasında çizilen eğrinin eğiminden hesaplanır. Sübstrat giderilmesi yani metanol ve nitrat giderimi $\mu_{\max}$ gözönüne alınırsa,

$$ds/dt = - \frac{1}{Y_{CH_3 OH}} \cdot \frac{dx}{dt} = - \frac{\mu(S)}{Y_{CH_3 OH}} \cdot X \quad \text{veya}$$

$$ds/dt = - \frac{\mu_{\max}}{Y_{CH_3 OH}} \cdot \frac{S}{(K_s + s)} \cdot X \quad K_s \ll S \text{ olduğundan,}$$

$$ds/dt = - \frac{\mu_{\max}}{Y_{CH_3 OH}} \cdot X = - \text{Sabit} \cdot X$$

Sıfırıncı dereceden kinetik uyarınca metanol tüketim hızı;

$$K_{CH_3 OH} = \frac{\Delta C_{CH_3 OH}}{X \cdot \Delta t} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{CH_3 OH}}$$

Aynı şekilde anoloji ile nitrat içinde denitrifikasyon hızı;

$$K_{NO_3 - N} = \frac{\Delta C_{NO_3 - N}}{X \cdot \Delta t} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{NO_3 - N}} \quad \text{bulunur.}$$

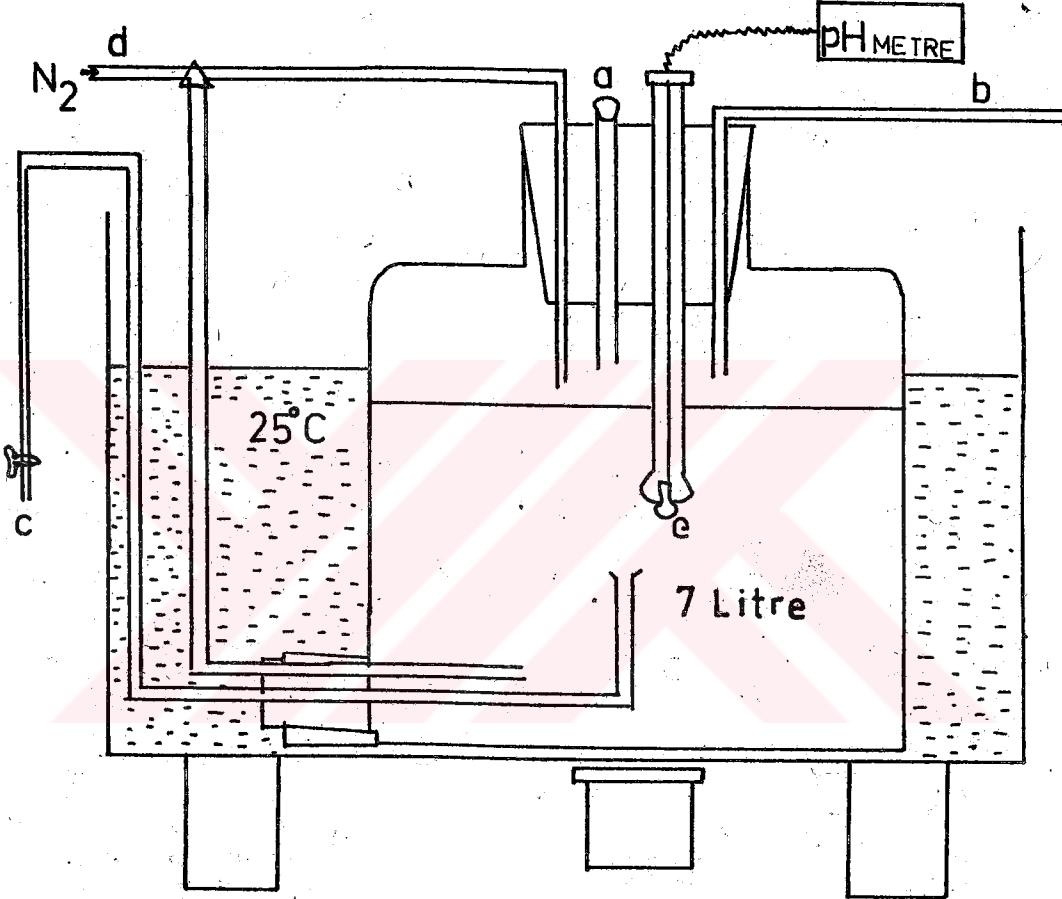
4.3 Deney Düzenekleri

Denitrifikasyon konusunda, literatürdeki çalışmaların incelendiği bölümde, kullanılan çeşitli deney düzeneklerinden bahsedilmiştir. Bu çalışmada, planlanan amaca uygun olarak 2 değişik düzenek kullanılmaktadır.

4.3.1 Kesikli reaktör

Askıda çoğalma sistemlerinde kullanılan, kesikli reaktörün şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Deneysel program çerçevesinde, sübstratlar olarak, belli zaman aralıklarında, nitrat ve metanol, mikroorganizma kütlesini tanımlamak üzere de uçucu asılı katılar ölçümleri yapılmıştır. Ortamda pH kontrolü seyreltik NaOH ve fosforik asit çözeltileri katkısıyla ve pH elektrodu ile sürekli olarak izlenerek yapılmaktadır. Değişik sıcaklıklar ortamları ise su banyosu ile sağlanmaktadır. Analizler, 250 ml. lik numune alınarak sürdürülmekte, uçucu asılı katı deneyinden kalan filtrat, metanol ve nitrat tayini sonrası reaktöre geri beslenmektedir. Her işlem sonrası kısa süreli azot gazı ile yıkama, havasız şartların sağlanması amacıyla tekrarlanmaktadır. Değişik çalışma amaçlarına bağlı olarak uyarılan deneysel programlar sonuçlar bölümünde sunulacaktır. Deneylerin en önemli elemanları kullanılan çamur ve sübstratlardır.

Çamur, yani mikroorganizma kütlesi olarak, bir evsel atık su arıtım tesisinin, havasız bozunma bölümünden alınan çamurun, (ANT-WERPEN) havasız ortamda artan oranlarda, metanol, nitrat ve besi maddeleri katkısı ile, denitrifikasyon reaksiyonuna alıştırılmış kültüründen yararlanılmıştır.



- a = Örnek besleme borusu
- b = Gaz çıkışı
- c = Numune alma borusu
- d = Deney hazırlanışı ve seyreltme sırasında ortamda bulunabilecek oksijen, azot gazı geçirilerek giderilmektedir.
- e = pH elektrodu

Şekil 4.1) Kesikli reaktörün şematik görünüşü

Denitrifikasyon bakterileri olarak, çeşitli araştırma amaçlarına yönelik olarak saklanan ve sürekli beslenen, 30 litrelik bir stok reaktörden alınan mikroorganizma kütlesi üzerinde yapılan gözlemlerde (mikroskop ve elektron tarayıcı mikroskop), *Hypomicrobium* türünün çoğunlukta olduğu, heterojen bir popülasyonun varlığı belirlenmiştir.

Sübatrat olarak ise karbon kaynağı olarak metanol (MERCK), elektron alıcısı yani nitrat kaynağı olarak, NaNO_3 (UCB) kullanılmıştır. Nitrit kaynağı olarak da, sodyum bileşigi kullanılmıştır. Ayrıca;

Mineral besi maddeleri olarak,

I. çözelti ----->	10 g/l	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	10 g/l	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
	10 g/l	$\text{CeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
II. çözelti ----->	25 g/l	KH_2PO_4
	25 g/l	Na_2SO_4

Besi maddeleri kültürü,

Eser elementler katkısı olarak,

61,5 mg/l	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
33,75 mg/l	H_2MoO_4
8,35 mg/l	0,05 N NaOH
49,36 mg/l	ZnSO_4
52,60 mg/l	CoSO_4
81,70 mg/l	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Kesikli reaktör deneylerinde, uçucu asılı katılar olarak, 60-80 mg/l mikroorganizma ortamına, 100 mg/l $\text{NO}_3^- \text{N}$ (0,607 g/l NaNO_3) olacak düzeyde nitrat çözeltisi ve değişik konsantrasyonlarda CH_3OH beslenmiştir. Diğer bileşenlerden ise,

I. çözeltiden 0,4 ml.

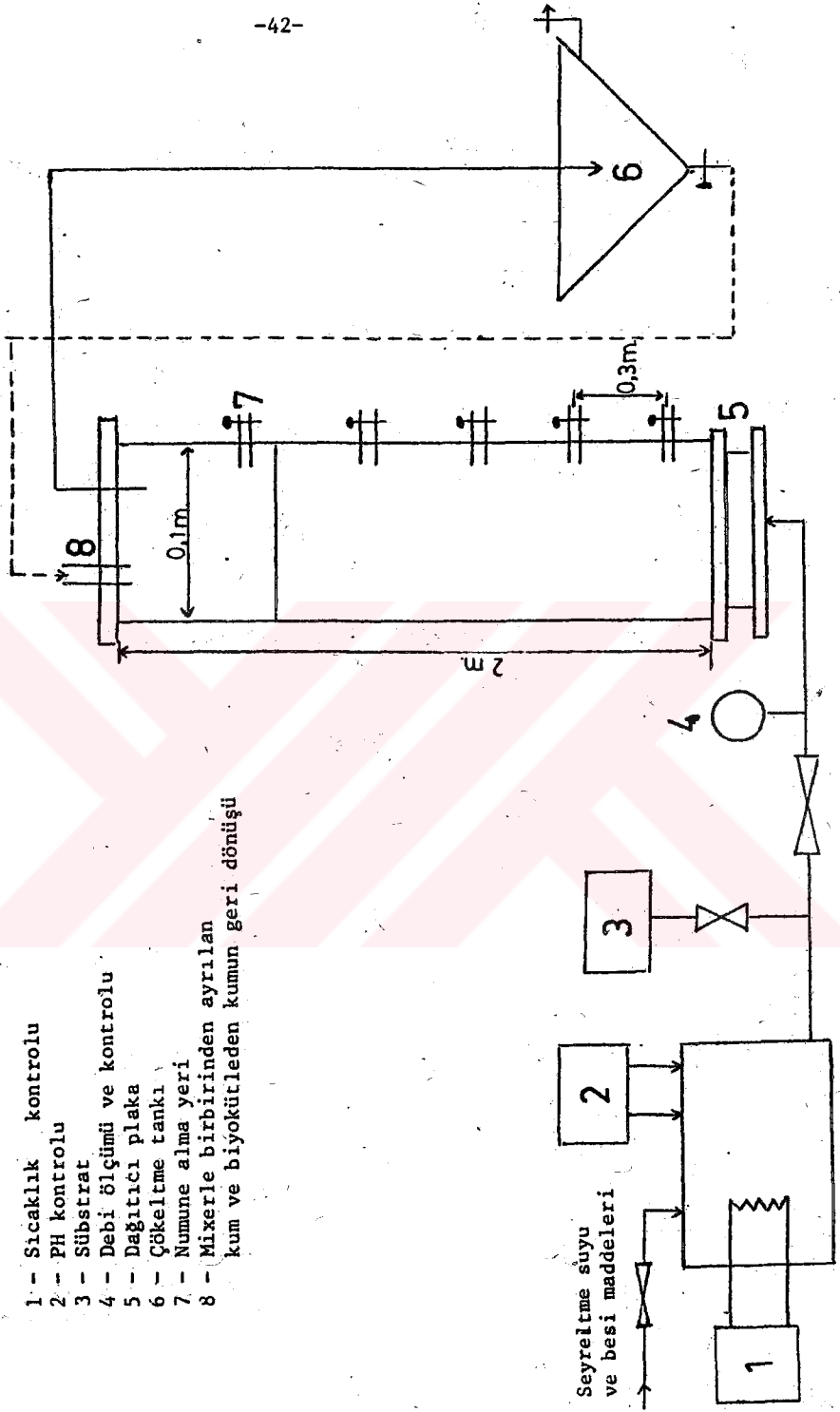
II. çözeltiden 0,2 ml.

10 mg. besi maddeleri kültürü.

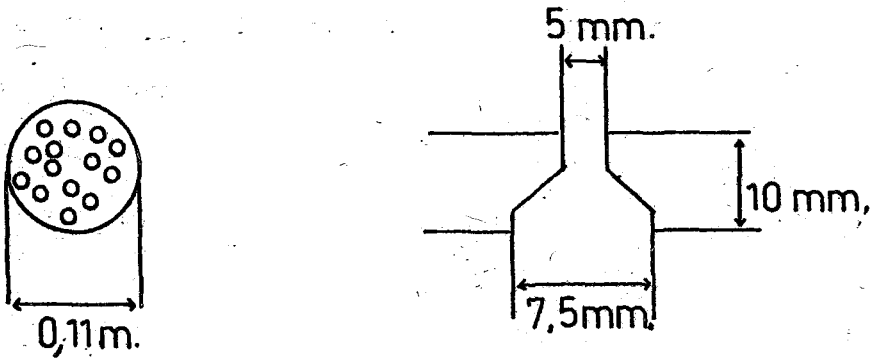
1 damla eser elementler çözeltisi ilave edilmiştir.

4.3.2 Sürekli (Akışkan yataklı) reaktör

Sürekli deneylerin sürdürüldüğü, akışkan yataklı kolon, Şekil 4.2'de verilmiştir. Bazı ayrıntı parçalar ise Şekil 4.3'te görülmektedir. Kesikli reaktörde kullanılan çamur, ilk aşamada aşılanmış, sübatrat olarak değişik konsantrasyonlarda NaNO_3 ve CH_3OH kullanılmış, ayrıca besi maddesi olarak KH_2PO_4 , Na_2SO_4 kullanılmıştır. Akışkan yataklı reaktörde taşıyıcı ortam olarak kum tanecikleri kullanılmaktadır.



Şekil 4.2 : Laboratuvar ölçeğinde akışkan yataklı reaktörün şematik görünüşü.



Şekil 4.3) Dağıtıcı plaka ve numune alma yerinin görünüşü

4.3.3 Ölçüm ve analiz yöntemleri

4.3.3.1 Akışkan yataklı reaktörün hidrolik özellikleri

Akışkan yataklı reaktörün karışma sistematığının, reaktör tekniği kuramlarına göre "tam karışmalı" veya "piston akışlı" tipe uygunluk göstermesi beklenir. Bu yapıyı araştırmak üzere, giriş akımına NaCl çözeltisi ilavesi ile, çıkış akımında iletkenlik ölçülmüştür. Bu konuda kullanılan model grafik Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu egride;

Tam karışmalı reaktör hacminin, piston akışlı reaktör hacmine oranı;

$$V = \frac{V_T}{V_P} = \frac{BC}{AB}$$

Akışkan yataklı reaktörün toplam hacmi;

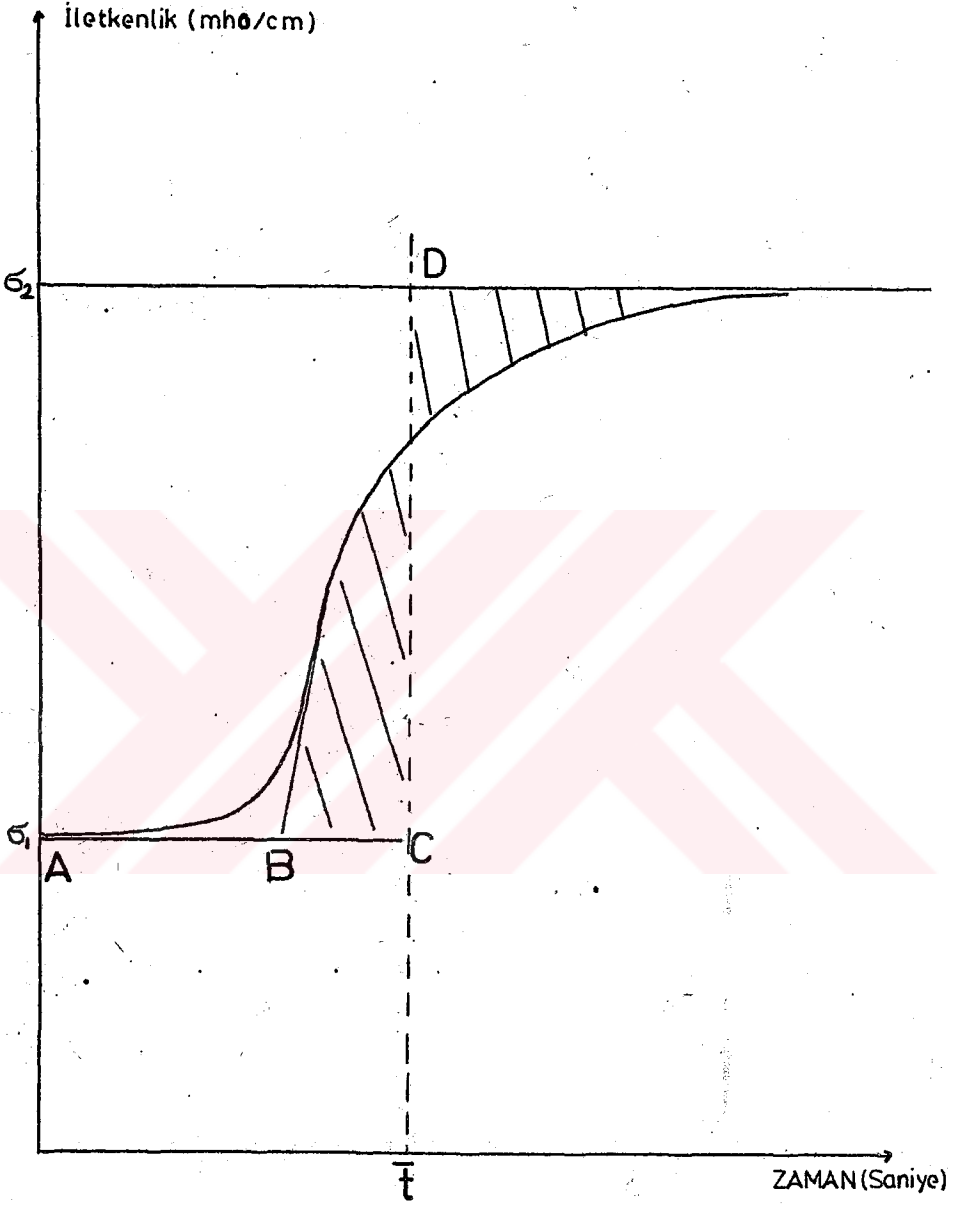
$$V_A = V_T + V_P \quad \text{dir.}$$

Her iki karışma sistematığının toplam hacime olan oranları ise,

$$\frac{\text{Piston akışlı}}{\text{Toplam hacim}} = \frac{V_P}{V_A} = \frac{1}{V+1} \quad \text{veya} \quad \frac{V_P}{V_A} = \frac{AB}{AC}$$

$$\frac{\text{Tam karışmalı}}{\text{Toplam hacim}} = \frac{V_T}{V_A} = \frac{V}{V+1} \quad \text{veya} \quad \frac{V_T}{V_A} = \frac{BC}{AC}$$

Bu esasa göre değerlendirilen deneysel veriler Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Akışkan yataklı reaktörün karışma sistematığının iletkenlik ölçümü ile araştırılmasında kullanılan yöntemle ilişkin model eğri.

Q (l/saat)	$\bar{t}$ (saniye)	$v(\frac{BC}{AB})$	$\frac{V_P}{V_A} (\frac{AB}{AC})$	$\frac{V_T}{V_A} (\frac{BC}{AC})$
125	534	0,18	0,85	0,15
160	444	0,32	0,76	0,24
185	396	0,18	0,85	0,15
225	370	0,24	0,81	0,19
235	315	0,25	0,80	0,20

* Ortalama kalış süresi, $\bar{t}$, DC dikmesinin x-eksenini kestigi noktadır.

Tablo 4.1) Akışkan yataklı reaktörün karışma sistematığının, iletkenlik ölçümü yöntemiyle araştırılması.

Bu tablonun incelenmesiyle görüleceği gibi, akışkan yataklı reaktörün karışma sistematığı, % 80 oranında piston akışlı tipe uymaktadır. Bu karışma, daha uygun bir şekilde, "dispersed plug-flow", yayılmış piston akışlı olarak tanımlanabilir.

Akışkan yataklı sistemlerde porozite fonksiyonu Sutton tarafından aşağıdaki formül uyarınca verilmiştir (69).

$$f(\varepsilon) = \frac{N_{GA}}{18 \cdot N_{Re} + 2,7 \cdot N_{Re}^{1,587}} \quad \text{Burada,}$$

$$\text{Galileo sayısı, } N_{GA} = \frac{d^3 \cdot \rho_f \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g}{\mu^2}$$

$$\text{Reynolds sayısı, } N_{Re} = \frac{d_s \cdot \rho_f \cdot V_s}{\mu}$$

ρ_f = Sübstrat olarak kullanılan sıvının yoğunluğu (gr/ l)

μ = Viskozite (centipoise)

Bu formül uyarınca Sutton tarafından porozite şöyle hesaplanmaktadır (69);

$$\varepsilon = \left(\frac{18 \cdot N_{Re} + 2,7 \cdot N_{Re}^{1,587}}{N_{GA}} \right)^{1/4,7}$$

Bu formülün kullanılabilirlik sınırları ise;

Sıvı yoğunluğu $\rightarrow 818 \text{ kg/m}^3 < \rho_f < 1135 \text{ kg/m}^3$

Biyopartikül yoğunluğu $\rightarrow 1060 \text{ kg/m}^3 < \rho_p < 11250 \text{ kg/m}^3$

Viskozite $\rightarrow 1,0 \text{ centipoise} < \mu < 15,01 \text{ cp}$

Biyopartikül çapı $\rightarrow 15 \text{ } \mu\text{m} < d_s < 6350 \text{ } \mu\text{m'}$ dir.

Akışkan niteliğin oluşması için LEVA tarafından önerilen minimum kütle debisi (100);

$$G_m = \frac{C \cdot d_p^2 \cdot g \cdot \rho_f \cdot (\rho_p - \rho_f)}{\mu}$$

Burada G , lb/saat.ft² cinsinden tanımlanmış olup, Reynolds sayısının 5'ten küçük değerleri için;

$$C = 0,0007 \cdot N_{RE}^{0,063} \text{ 'tür.}$$

Akışkan yataklı sistemlerde, hidrolik özellikler bakımından literatürde tanımlanmış bir başka önemli parametre de, terminal akış hızı olup, ortalama çaptaki biyopartiküllerin sürüklenmediği eşik hızdır. Bu konuda iki ayrı bağıntı önerilmiştir. BEEK'e göre (101);

$$\pi/6 \cdot d_p^3 (\rho_p - \rho_f) = C_w \cdot \pi/4 \cdot d_p^2 (1/2 \cdot \rho_f \cdot V_t^2)$$

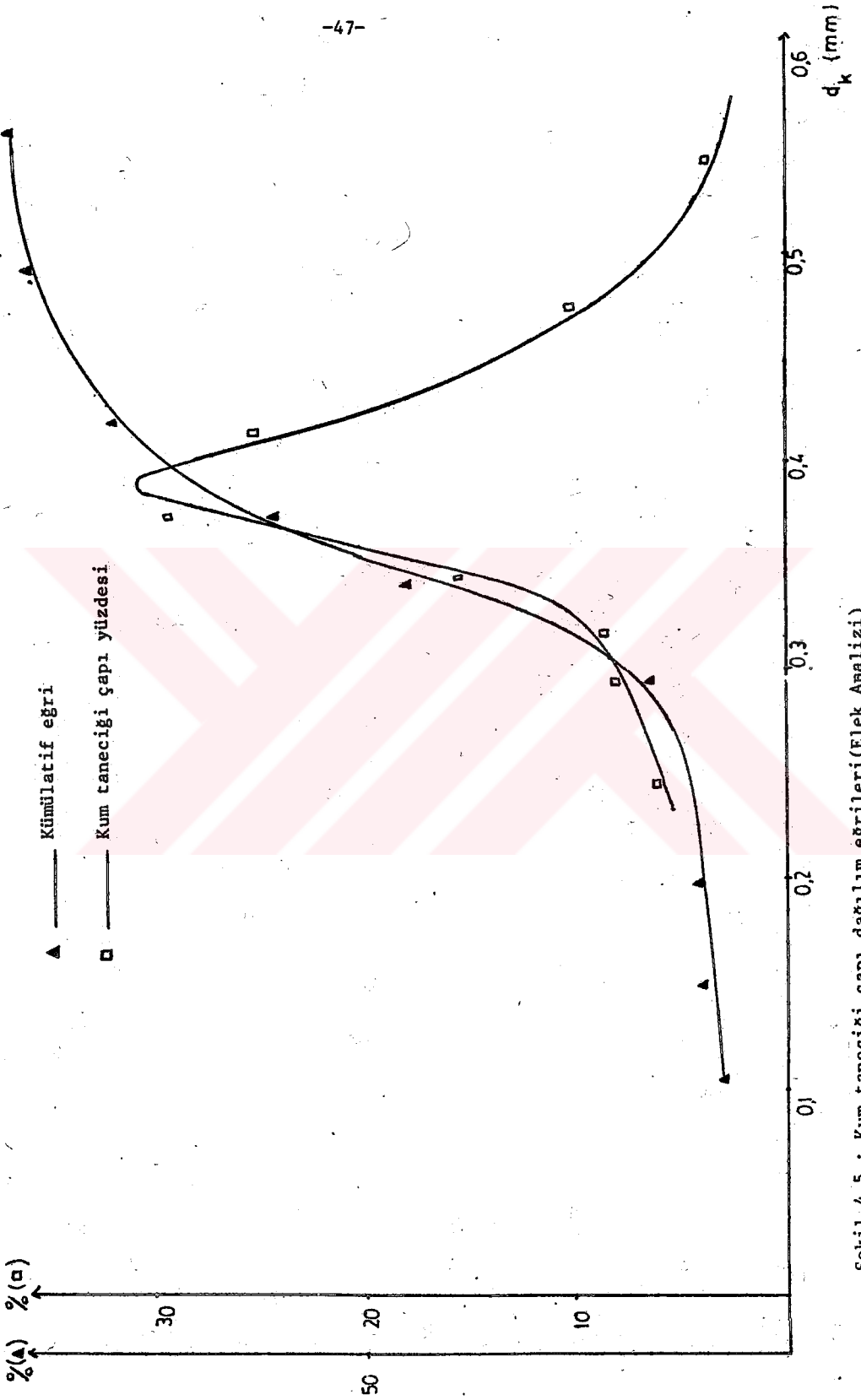
V_t = Terminal yukarı akış hızı

Burada, laminer akışta ($Re < 1$) $C_w = 24/N_{Re}$, türbülanslı akışa geçiş koşullarında ($Re > 1000$) $C_w = 0,43$ kullanılmaktadır. Bir başka tanıma göre, BIRD, STEWART ve LIGHTFOOT (102), $2 < N_{Re} < 500$ için aşağıdaki denklemi önermişlerdir;

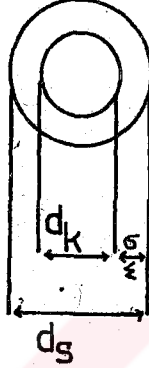
$$V_t = 0,153 \frac{d_p^{1,6} (\rho_p - \rho_f)^{1,0} g^{1,0}}{\mu^{0,4} \rho_f^{0,4}}$$

4.3.3.2 Biyofilm özelliklerinin belirlenmesi

Akışkan yataklı reaktörde, taşıyıcı ortam olarak, 2,65 gr/ml özgül ağırlığında kum tanecikleri kullanılmıştır. Bu taneciklerin ortalama çapının belirlenmesi için yapılan elek analizinin sonucu Şekil 4.5'te verilmiştir. Bu grafiğin incelenmesi ile, kum taneciklerinin çaplarının büyük bir çoğunlukla, $d_k = 0,36$ mm. olduğu görülmüş ve bu değer tüm çalışmalarda sabit olarak kabul edilmiştir. Akışkan yataklı reaktördeki bir biyopartikülün şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.5 : Kum tanecigi çapı dağılım eğrileri(Elek Analizi)



d_k = Taşıyıcı ortam olan kum tanecığının çapı

d_s = Biyopartikülün çapı

$\sigma(z)$ = Biyofilm kalınlığı

Bu biyopartikülün yoğunluğu;

$$\rho_p (4/3 \pi r_s^3) = \rho_{kum} (4/3 \pi r_{kum}^3) + \rho_s (4/3 \pi r_s^3 - 4/3 \pi r_{kum}^3) \text{ ve}$$

$$\rho_p = \frac{\rho_{kum} \cdot r_{kum}^3 + \rho_s (r_s^3 - r_{kum}^3)}{r_s^3} \quad \text{Burada,}$$

ρ_{kum} = Kumun yoğunluğu,

ρ_s = Çamurun yoğunluğu,

ρ_p = Biyopartikülün yoğunluğudur.

Bir kum partikülünün hacmi;

$$V_k = 4/3 \pi (d_k/2)^3 = 2,443 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$$

Birim hacimde kum kütlesi ise;

$$M_k = \text{Asılı katılar} - \text{Uçucu Asılı Katılar}$$

Bu kütleye eşdeğer kum kütlesi hacmi;

$$V_{\text{toplam kum}} = \frac{M_k}{\rho_k}$$

Birim hacimde kum tanecik sayısı;

$$N_k = \frac{V_{\text{toplam kum}}}{V_k}$$

Bir biyopartikülün kapsadığı mikrobiyolojik kütle uçucu asıllı katılar cinsinden tanımlandığından, birim hacim başına yaklaşımla çamur kütlesi;

$$V_s = \frac{M_{S(UAK)}}{\rho_s}$$

Değerlendirmelerde, çamur özgül ağırlığı olarak 0,950 gr/cm³ alınmıştır (91). Böylelikle biyopartikülün çapı matematiksel olarak aşağıdaki gibi belirlenir.

$$d_s = 2 \left[\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{V_s}{N_k} + r_k^3 \right]^{1/3}$$

Biyofilm kalınlığı ise;

$$\Sigma = \sigma = \frac{d_s - d_k}{2} \quad \text{olarak hesaplanır.}$$

Akışkan yataklı kolon içindeki biyokütle konsantrasyonunun ölçümü Şekil 4.6' uyarınca aşağıdaki yöntemle belirlenmektedir.

$$C_a = (C_1 + C_2)/2$$

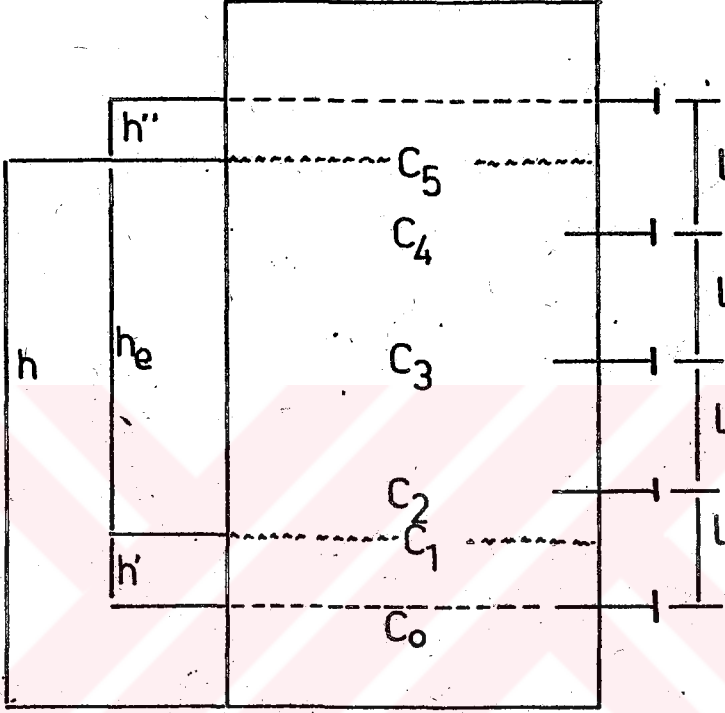
$$C_b = (C_2 + C_3)/2$$

$$C_c = (C_3 + C_4)/2$$

$$C_d = (C_4 + C_5)/2$$

Bu tanımlamayla, kolondaki yaklaşık ortalama biyokütle konsantrasyonu, uçucu asıllı katılar cinsinden aşağıdaki formül uyarınca hesaplanır.

$$X = \frac{C_a (1-h') + C_b \cdot 1 + C_c \cdot 1 + C_d (1-h'')}{h_e}$$



h = Çamur yatağı yüksekliği.

h_e = Etkin biyolojik çamur yüksekliği (Kapsanan ilk oksijen miktarı nedeniyle, kolonun belirgin bir alt bölümünde denitrifikatif mikroorganizmalar etkin olamamaktadır).

C_1 = Anaerobik zon başlangıcındaki çamur konsantrasyonu.

C_5 = Yatak tepesindeki çamur konsantrasyonu.

C_2, C_3, C_4 = Numune alınan eşit aralıklı bölümlerde çamur konsantrasyonu.

Şekil 4.6) Akışkan yataklı kolonda biyokütle konsantrasyonunun bulunması.

Deneyisel çalışmada en önemli parametrelerden birini oluşturan, biyofilm kuru yoğunluğu ise aşağıdaki esaslar çerçevesinde hesaplanmıştır.

Akışkan yatağın birim hacmi başına kum tanesi sayısı;

$$n = \frac{[\text{Kum konsantrasyonu, g/l}] \times 10^{12}}{[\text{Kumun özgül ağırlığı, 2.65 g/ml}] \times \pi/6 d_k^3 \left(\frac{\text{tane}}{\mu\text{m}} \right) \text{ litre}}$$

Akışkan yatağın birim hacmi başına, toplam biyofilm hacmi;

$$V_b = n \cdot \pi/6 (d_p^3 - d_k^3) \times 10^{-15} \quad (\text{litre/litre})$$

Biyofilm kuru yoğunluğunun, birim biyofilm hacmi başına kuru ağırlık olarak tanımı;

$$\rho_{bk} = \frac{[\text{UAK cinsinden biyokütle kons., mg/l}]}{[V_b, \text{ l/l}]} \times 10^{-6} \quad (\text{g/ml})$$

Biyokütle konsantrasyonunun, birim akışkan yatak hacmi başına, kuru ağırlık olarak tanımı ise;

$$X = \rho_{bk} (1 - \varepsilon) \left[1 - \left(\frac{d_k}{d_p} \right)^3 \right]$$

Bir diğer parametre olan biyofilmin yaş yoğunluğunun hesabında ise, akışkan yatağın birim hacmi başına, toplam atık su hacmi;

$$V_1 = 1 - (n \times \pi/6 \times d_p^3 \times 10^{-15}) \quad (\text{litre/litre})$$

Akışkan yatağın birim hacmi başına, biyofilmin ıslak ağırlığı cinsinden,

$$\omega_b = \omega_{\text{örnek}} - \rho_f \times V_1 \times 10^3 - 2,65 \times n \times \pi/6 \times d_k^3 \times 10^{-12} \quad \text{ve,}$$

$$\rho_{bw} = \frac{\omega_b}{V_b} \times 10^{-3} \quad (\text{g/ml}) \quad \text{olarak bulunur. Biyopartikül yoğunlu-}$$

ğuna ise, bu esaslar dahilinde aşağıdaki gibi yaklaşılr.

$$\rho_p = \rho_k \left(\frac{d_k}{d_p} \right)^3 + \rho_{bw} \left[1 - \left(\frac{d_k}{d_p} \right)^3 \right]$$

4.3.3.3 Deneyisel Düzenlerde Kullanılan Ölçüm Yöntemleri

Nitrat ve nitrit prensip olarak Griess-Ilsovey reaksiyonu gereğince, hidrazin sülfat tarafından indirgenerek (nitrat) kantitatif olarak tayin edilebilir. Bu reaksiyon temperatur, pH (optimum 12-12,2) hidrazin sülfat konsantrasyonu, Cu^{2+} katalizörü konsantrasyonu ve reaksiyon zamanının bir fonksiyonudur. Nitrit, N-(1-naftil) etilendiamin varlığında, sulfanilamid tarafından indirgenir. (Optimum pH =1.7) oluşan kırmızı renk, 530 nm filtreli fotometrede kantitatif olarak saptanabilir. Otomatik analiz cihazında yapılan analiz ile ilgili ayrıntılar aşağıdadır;

Reaktör sıcaklığı	: 40 °C
Fotometre	: 530 nm , 1 cm. hücreli
Yazıcı	: 2,5 mm/dak. hızında.
Reaktifler;	
NaOH	: 0,1 N
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	: 4,82 mg. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 1 litre destile suda çözülür.
Hidrazin sülfat	: 0,7 gr/litre
50 ml. H_3PO_4 (% 85)	
20 gr. sulfanilamid	500 ml.'de çözülür.
1 gr. N-(1-naftil)etilendiamin	

Metanol tayini FID detektörle mücehhez, Hewlett-Packard 5830 A tipi gaz kromatografı yapılmıştır. 50-80 mesh 'lik Porapak Q ile doldurulmuş, paslanmaz çelik (160 cm.- ϕ 0,63 cm) kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz, N_2 (A 38) olup, injeksiyon Unimetrics 5010 RM enjektörle, 4 μ l olarak yapılmaktadır. Çalışma şartları;

Temperatür 1	: 140 °C
Zaman 1	: 4 dakika
Isınma hızı	: 30°C/dak.
Temperatür 2	: 200 °C
Zaman 2	: 2 dakika
İnjeskiyon ısısı	: 250 °C
Taşıyıcı gaz debisi	: 90,9 ml/dak. (4 bar.)
Hava debisi	: 261,2 ml/dak. (2 bar.)
H_2 basıncı	: 1,4 bar.

Uçucu asılı katı tayini, Whatman, 7 cm 6F/C'lik filtre kâğıdı kullanılarak, "Standart Methods of Water and Wastewater Analysis"e göre yapılmıştır.

Gerek taşıyıcı ortam olan kum tanecikleri, gerekse de biyopartikül çapı, biyopartiküllerin bir elipse simüle edilmesiyle, Zeta potansiyeli ölçer aletin skalasında, mikroskopla gözlenmiş ve çok sayıda gözlemin ortalaması alınarak saptanmıştır.

Mikroskopik incelemeler için, alınan küçük bir örnekte, hücreler % 4 formaldehit kapsayan fosfat tamponu çözeltisi (pH =7,0 , 0,02 M ile yıkanmakta ve artan oranlarda, soğukta, sırasıyla 20, 40, 60, 90, 100 % etanol ile dehidrasyon uygulanmaktadır. Küçük bir cam parçası üzerindeki örnek, vakum altında altınla kaplanmakta ve Stereoscan 60 Cambridge elektron tarayıcı mikroskopta incelenmektedir.

V. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Biyolojik Denitrifikasyon, Kinetik Parametreleri

Biyolojik reaksiyonların kinetik parametrelerinin saptanmasında, flok içi diffüzyon sorunlarını önlemek üzere, seyreltik askıda çöğalmasistemlerinde çalışılması ve yüksek türbülans koşullarının varlığı öngörülmüştür (42). Bu nedenle, bu ön koşul deneysel şartlarla özdeşleştirilerek, kesikli ve tam karışmalı reaktörlerde, seyreltik biyokütle konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Denitrifikasyon reaksiyonunda, karbon kaynağı olarak evsel nitelikli atık sular veya metanol kullanıldığında, yarı doygunluk sabiti, (Michaelis-Menten Sabiti) K_s , 0,1 mg $\text{NO}_3^- \text{-N/l}$ olarak bulunmuştur (43,44,46,57,59). Bu nedenle, askıda çöğalma sistemlerinde biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu, sıfırıncı dereceden sübstrat giderilme kinetiğine uyar. Bu temel uyarınca spesifik hücre üreme hızı, μ , metanol ve nitrat giderilme (kullanılma) hızları, $K_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ve $K_{\text{NO}_3^- \text{-N}}$ aşağıdaki denklemler uyarınca hesaplanır;

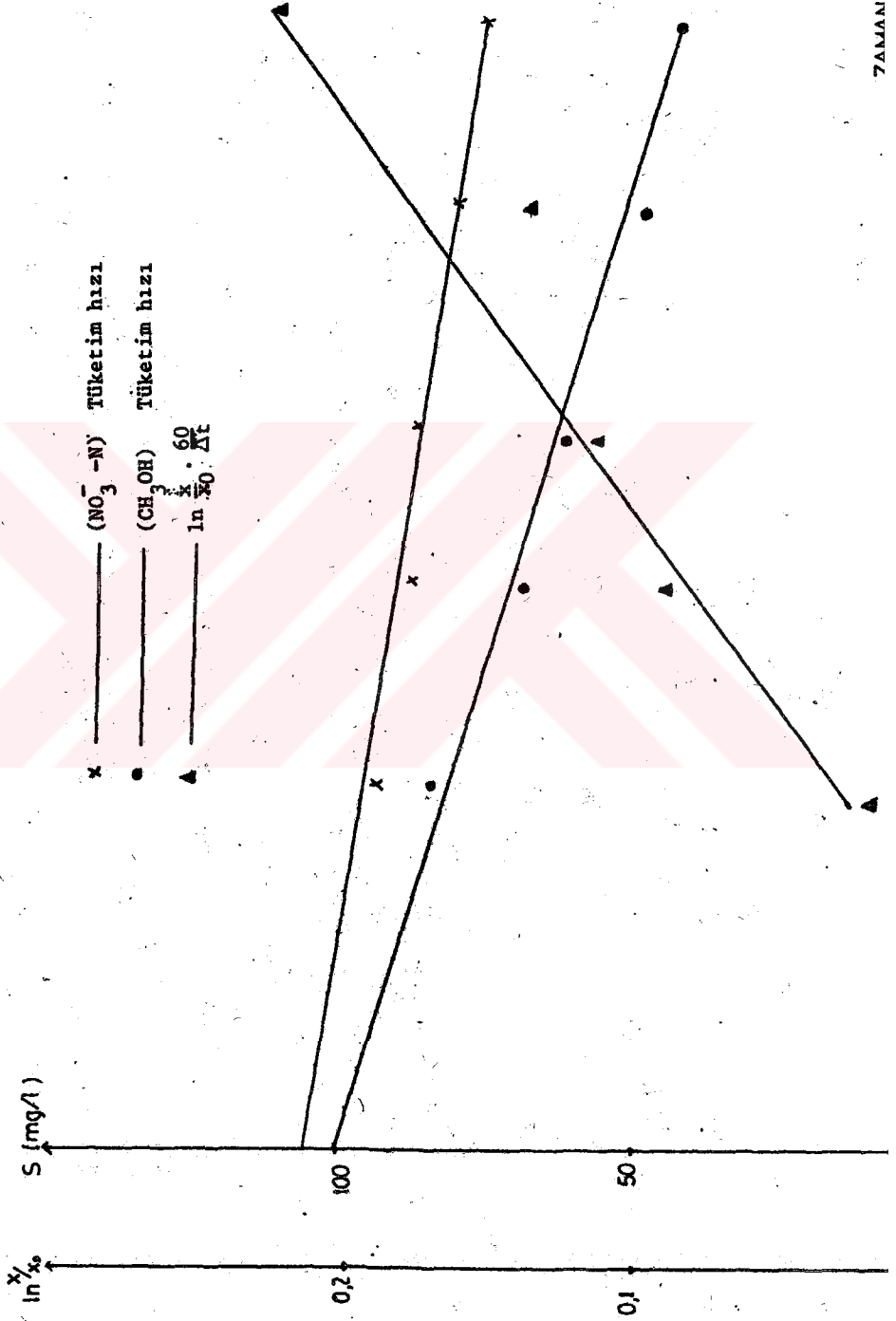
$$\mu = \frac{60}{\Delta t} \cdot \ln \frac{X}{X_0} \quad (\text{saat}^{-1})$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\Delta \text{CH}_3\text{OH} \cdot 60}{X \cdot \Delta t} \quad (\text{mgCH}_3\text{OH/mgUAK} \cdot \text{saat})$$

$$K_{\text{NO}_3^- \text{-N}} = \frac{\Delta \text{NO}_3^- \text{-N} \cdot 60}{X \cdot \Delta t} \quad (\text{mgNO}_3^- \text{-N/mgUAK} \cdot \text{saat})$$

Sübstrat giderilme hızı, sıfırıncı dereceden kinetik gösterdiği için, metanol veya nitratın, çok küçük değerlerinde bile sınırlayıcı olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle, hiçbir sübstratın sınırlayıcı olmadığı süreç olarak tanımlanan, logaritmik büyüme fazında alınan deneysel datalar kullanıldığında, gerek spesifik hücre üreme hızının, gerekse de sübstrat giderilme hızının maksimum değerlerine ulaşılır. Bu düşünce biçimiyle, 60 - 80 mg/l olacak düzeyde, alıştı-
rılmış denitrifikasyon bakterilerini içeren deneysel ortama yani kesikli ve tam karışmalı reaktörlere, 100 mg/l $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ve değişik miktarlarda metanol beslenerek, belirli zaman aralıklarında, bakteri üremesi ve sübstrat giderimi gözlenmiştir. Deneysel verilerin, kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmasına örnek olarak, 6. sete ait datalar, Tablo 5.1'de, grafik yöntemle değerlendirme Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Kinetik parametrelerin grafik yöntemle bulunmasında, en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır.

Burada, mikroorganizma yani bakteri konsantrasyonunun göreceli bir ölçüsü olarak, uçucu asılı katılar kullanılmakta ve bünyesel solunum ihmal edilmektedir. Bu 6 no'lu set için bulunan kinetik parametreler aşağıda verilmiştir;



ATA	Uçucu Asılı Katılar	CH ₃ OH (mg/l)	NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	Zaman (Dakika)	ln X/X ₀
1	74.2	100.0	106.0	0	-
2	75.6	86.0	95.0	120	0,019
3	80.8	71.0	90.7	180	0,085
4	82.8	60.0	86.7	240	0,110
5	85.8	52.5	82.5	300	0,145
6	87.7	47.5	78.5	360	0,167

Tablo 5.1) 6. sete ait deneysel datalar.

$$\mu = \frac{60}{\Delta t} \cdot \ln \frac{X}{X_0} = 0,028 \text{ saat}^{-1}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,1 \text{ mg CH}_3\text{OH/mg UAK} \cdot \text{saat}$$

$$K_{\text{NO}_3\text{-N}} = 0,052 \text{ mg NO}_3\text{-N/ mg UAK} \cdot \text{saat}$$

Bu esaslar dahilinde deneyler, değişik metanol başlangıç konsantrasyonları için tekrarlanmış, deneysel veriler Tablo 5.2'de, kinetik parametrelerin grafik yöntemle, en küçük kareler metoduna göre bulunuşu Şekil 5.2'de kinetik parametrelerin sübstrat konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 5.3'te sunulmuştur.

Deneysel sonuçların grafik incelenmesinden de görüleceği gibi, metanol giderilme hızı ve denitrifikasyon hızı (birim mikroorganizma başına nitrat kullanım hızı) sübstratın çok küçük değerlerinde bile, sıfırıncı dereceden kinetiğe uymakta, daha önce literatürde bulunmuş olan $K \ll S$ yaklaşımı sağlanmaktadır. Böylelikle 25°C'ta, pH = 7 gibi belirli çevresel şartlarda, askıda çoğalma sistemlerinde, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu kinetiğinin, sıfırıncı dereceden kinetiğe benzerliği görülmüş ve bu şartlara özgü kinetik parametreler aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{max}} = 0,12 \text{ mg CH}_3\text{OH/mgUAK} \cdot \text{saat}$$

$$K_{\text{NO}_3\text{-N}, \text{max}} = 0,046 \text{ mgNO}_3\text{-N/mgUAK} \cdot \text{saat}$$

$$\mu \approx \mu_{\text{max}} = 0,029 \text{ saat}^{-1}$$

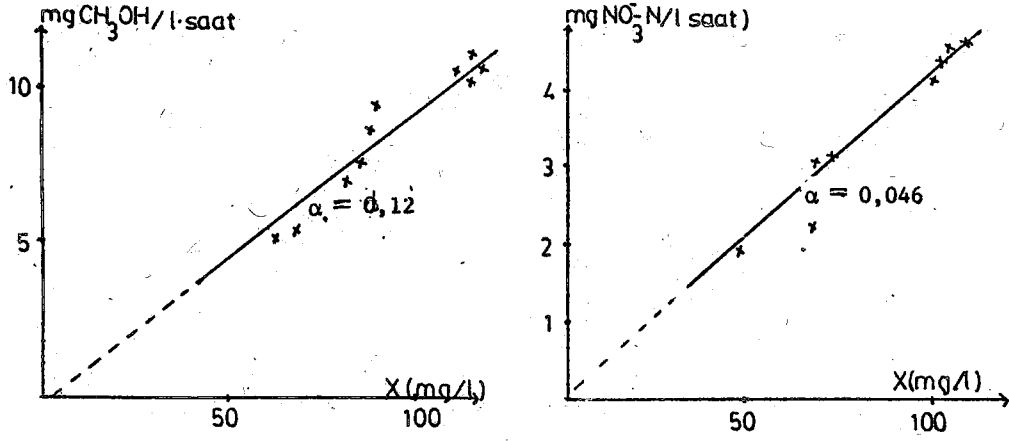
5.2 Biyolojik Denitrifikasyon Reaksiyonuna Çevre Faktörlerinin Etkisi

5.2.1 pH Etkisi

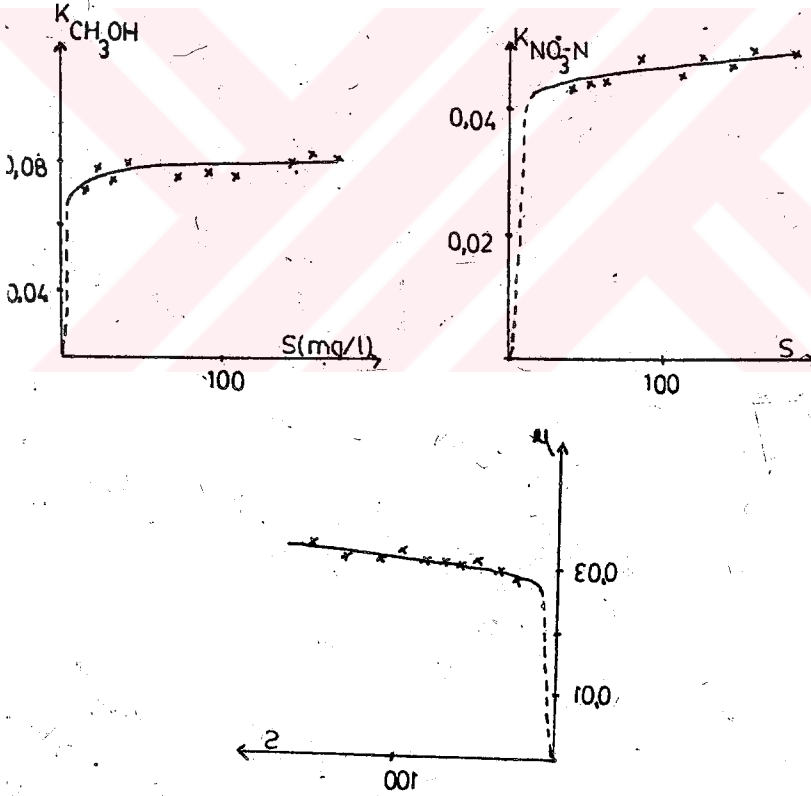
Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu için, literatürde yapılan çalışmalarda, en uygun pH ortamının 7-9 olduğu bulunmuştur (42,44).

SET NO	S CH ₃ OH (mg/l)	Uçucu Asılı Katılar, X (mg/l)	Metanol Kullanım Hızı (mgCH ₃ OH/ l. saat)	K CH ₃ OH/ (mgCH ₃ OH/ mgUAK. h)	Nitrat Kullanım Hızı (mgNO ₃ ⁻ -N/ l. saat)	K NO ₃ ⁻ -N (mgNO ₃ ⁻ -N/ mgUAK. h)	AÇIKLAMALAR	μ (saat ⁻¹)
1	20	66,8	6,20	0,093	-	-	Nitrat kullanım hızının düşüklüğü data alınmasını engelledi	0,0288
2	35	71,6	6,45	0,090	-	-		0,0285
3	50	83,0	8,02	0,097	2,75	0,0430 →	Pompa tıkanıklığı nedeniyle UAK değerleri	0,0283
4	65	84,7	9,40	0,111	3,60	0,0425	saglıklı değil	0,0290
5	80	86,3	10,20	0,118	3,70	0,0428	-	0,0290
6	100	87,7	8,75	0,100	4,58	0,0520 →	Başlangıçta bakterilerin aktif itesinde düşüklük görüldü	0,0280
7	125	108,2	11,60	0,107	4,40	0,0410		0,0295
8	150	112,3	11,50	0,102	4,90	0,0436	-	0,0296
9	200	108,3	11,80	0,110	4,75	0,0438	-	0,0293
10	250	112,7	11,70	0,104	4,85	0,0430	-	0,0286

Tablo 5.2) Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu kinetik parametrelerinin bulunmasında kullanılan deneysel sonuçlar.



Şekil 5.2 : Kinetik parametrelerin grafik yöntemle bulunuşu.



Şekil 5.3 : Kinetik parametrelerin sübstrat konsantrasyonu ile değişimi.

Reaksiyon son ürünlerinin (OH^- iyonları) ortamın alkali özelliğini artırdığı bilindiğine göre, deneysel çalışmaların, reaktör içi pH kontrolü olanağı sağlaması nedeniyle, kesikli ve tam karışmalı reaktörlerde, askıda çoğalma sistemlerinde yapılması zorunlu görülmüştür. 25°C 'te logaritmik büyüme fazında, sıfırıncı dereceden kinetik uyarınca hiçbir sübstratın sınırlayıcı olmadığı ortamda yapılan deneylerin sonuçlarının matematiksel değerlendirilmesinde, kinetik parametrelerin hesaplanması konusunda kullanılan yöntem kullanılmıştır. Optimum pH ortamının belirlenmesine yönelik olarak yapılan bu deneylerde, reaksiyon sürecindeki pH değişiminin, kontrol açısından doğuracağı sakıncaları önlemek üzere, giriş akımında pH kontrolü yerine, reaktör içi pH kontrolü uygulanmıştır. $\text{pH} = 6$ 'da mikroorganizmaların metabolik aktivite gösterememesi, $\text{pH} = 10$ 'da ise iki aşamalı bir reaksiyon olan denitrifikasyonda nitrit indirgenmesinin inhibisyonu ve dolayısıyla nitrit birikimi nedeniyle, $\text{pH} = 6-10$ aralığında çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar Tablo 5.3'te, verilerin grafik yöntemle değerlendirilmesi ise Şekil 5.4-7'de sunulmuştur. Optimum pH'ın göstergesi olarak, en yüksek sübstrat giderilme ve hücre çoğalma hızları ile en düşük kullanım oranı kavramları kullanılmaktadır. En düşük kullanım oranı, dolayısıyla da en az metanol kullanımı, ayrıca biyolojik denitrifikasyonun büyük ölçekte de uygulanmasında, büyük ekonomik önemi haizdir.

Deney sonuçlarının incelenmesiyle, denitrifikasyon hızının ve hücre çoğalmasının sıkı bir şekilde pH'a bağlı olduğu ve biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu için en uygun pH ortamının, 8.0 olduğu bulunmuştur. Optimum şartlar altında, kinetik parametreler aşağıdaki değerlere ulaşmaktadır;

$$\mu_{\max} = 0,037 \quad \text{saat}^{-1}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH},\max} = 0,150 \text{ mg CH}_3\text{OH}/\text{mgUAK}.\text{saat}$$

$$K_{\text{NO}_3^- - \text{N},\max} = 0,0585 \text{ mgNO}_3^- - \text{N}/\text{mgUAK}.\text{saat}$$

Bu değerler kullanılarak, aynı ortamda hücre üreme katsayısı yani, kullanılan sübstrata karşılık üreyen biyokütle, Y, bulunabilir.

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\mu_{\max}}{K_{\text{CH}_3\text{OH},\max}} = 0,25 \text{ mgUAK}/\text{mgCH}_3\text{OH} \quad (\text{pH} = 8,25^\circ\text{C})$$

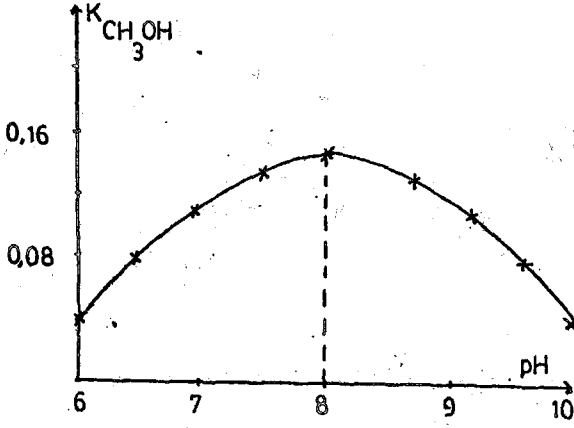
$$Y_{\text{NO}_3^- - \text{N}} = \frac{\mu_{\max}}{K_{\text{NO}_3^- - \text{N},\max}} = 0,63 \text{ mgUAK}/\text{mgNO}_3^- - \text{N} \quad (\text{pH} = 8,25^\circ\text{C})$$

Giderilen metanolün, giderilen nitrat azotuna oranı olarak tanımlanan, kullanım oranının, en düşük değerini, pH optimum'da aldığı bulunmuştur.

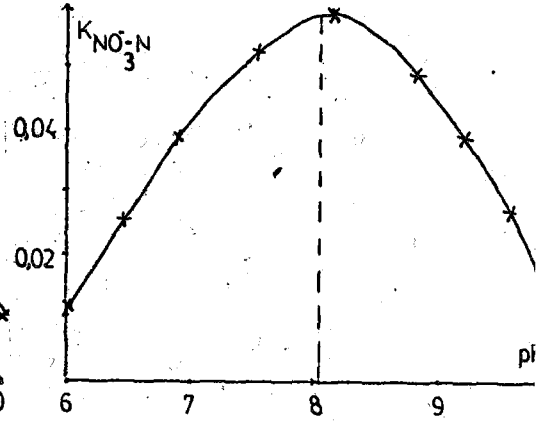
pH	$\frac{1}{n} - 1$ (saat)	X (mg/l)	$\Delta \text{CH}_3\text{OH}$ (mgCH ₃ OH/ l. saat)	K _{CH₃OH, max} (mgCH ₃ OH/ mgUAK. saat)	$\Delta \text{NO}_3^- - \text{N}$ (mgNO ₃ ⁻ -N/ l. saat)	K _{NO₃⁻-N, max} (mgNO ₃ ⁻ -N/ mgUAK. saat)	Kullanım Oranı K _{CH₃OH} / K _{NO₃⁻-N}
6,0	0,009	79,8	3,35	0,042	0,960	0,0120	3,500
6,5	0,018	90,1	7,65	0,085	2,250	0,0250	3,400
7,0	0,030	88,6	11,10	0,125	3,540	0,0400	3,125
7,5	0,034	92,5	13,10	0,142	5,000	0,0540	2,630
8,0	0,037	93,6	14,00	0,150	5,475	0,0585	2,560
8,5	0,035	91,2	12,67	0,139	4,900	0,0535	2,600
9,0	0,029	86,3	10,20	0,120	3,700	0,0430	2,800
9,5	0,019	78,4	6,12	0,078	2,200	0,0280	2,800
10,0	0,010	78,9	3,00	0,038	1,025	0,0130	2,900

Tablo 5.3) Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu için en uygun pH ortamının bulunmasına

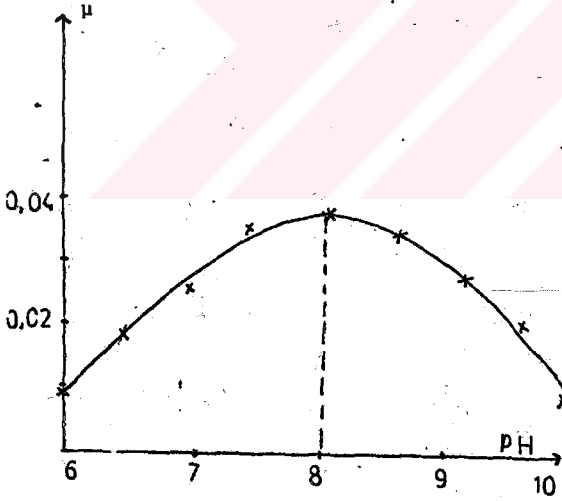
yönelik deneylerin sonuçları



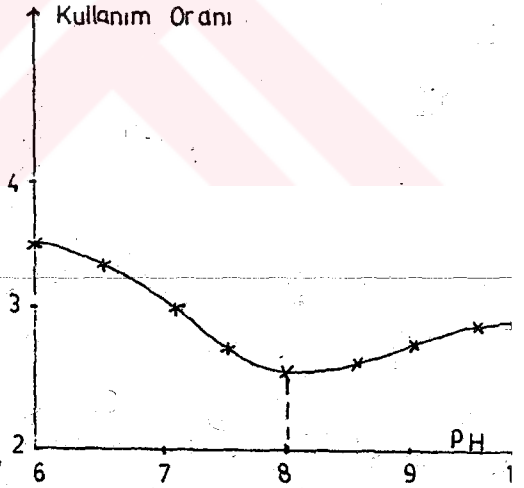
Şekil 5.4 : Metanol kullanımının PH'la değişimi.



Şekil 5.5 : Denitrifikasyon hızının PH'la değişimi.



Şekil 5.6 : Hücre üreme hızının PH'la değişimi



Şekil 5.7 : Kullanma oranının PH'la değişimi.

$$\frac{K_{CH_3OH, max}}{K_{NO_3^- - N, max}} = \frac{0,15}{0,0585} = 2,56 \text{ mgCH}_3\text{OH/mgNO}_3^- - \text{N} \quad (\text{pH} = 8,25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Bu kullanım oranı değeri, literatürde McCARTY tarafından genel kaydıyla bulunan (47) 2,48 değeri ve CHRISTENSEN tarafından önerilen (77) 2,42 değerine çok yakındır. Bu deneysel sonuçlara göre, substrat giderilme hızları ve hücre çoğalmasının, pH'a bağımlılığı aşağıdaki matematik ifadelerle tanımlanmış, matematik modelle bulunan sonuçlar ile deneysel sonuçlar, Tablo 5.4'te karşılaştırılmıştır.

$$\mu = \frac{\mu_{max}}{[1 + 0,03 (10^{\pm (8-pH)} - 1)]}$$

$$K_{CH_3OH} = \frac{K_{CH_3OH, max}}{[1 + 0,03 (10^{\pm (8-pH)} - 1)]}$$

$$K_{NO_3^- - N} = \frac{K_{NO_3^- - N, max}}{[1 + 0,03 (10^{\pm (8-pH)} - 1)]}$$

Bu tanımlarda $\pm (8-pH)$ olarak verilen terim, en uygun pH olan 8'den küçük ortamlarda ($pH < 8$), $(8 - pH)$ olmakta, $pH > 8$ olduğunda ise, $(pH - 8)$ değerini almaktadır.

pH	Deneysel Sonuçlar			Modelden hesaplanan		
		K_{CH_3OH}	$K_{NO_3^- - N}$		K_{CH_3OH}	$K_{NO_3^- - N}$
6	0,009	0,042	0,0120	0,0093	0,038	0,0147
7	0,030	0,125	0,0400	0,0291	0,118	0,0460
8	0,037	0,150	0,0585	0,0370	0,150	0,0585
9	0,029	0,120	0,0430	0,0291	0,118	0,0460
10	0,010	0,038	0,0130	0,0093	0,038	0,0147

Tablo 5.4) pH bağımlılığını tanımlayan matematik model kullanılarak elde edilen değerlerin, deney sonuçları ile karşılaştırılması

5.2.2 Sıcaklık Etkisi

Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonuna sıcaklığa etkisi uygulama açısından son derece önemlidir. Bu bölümde, tam karışmalı reaktörlerle, akışkan yataklı reaktörlerde denitrifikasyon üzerindeki sıcaklık etkisinin göreceli olarak karşılaştırılması amaçlanmıştır. Deneylerde, en uygun pH olan 8'de, 5-30 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, denitrifikasyon hızı üzerindeki sıcaklık etkisi, kinetik parametrelerin bulunması ve pH etkisinin incelenmesi konularındaki aynı kuram-

sal ve uygulamalı yaklaşım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı, modifiye edilmiş Arrhenius denklemi ile şöyle tanımlanmıştır (64);

$$K_{NO_3-N}(t^{\circ}C) = K_{NO_3-N}(25^{\circ}C) \cdot 10^{k_t(t-25)} \quad \text{veya}$$

$$\log K_{NO_3-N}(t^{\circ}C) = \log K_{NO_3-N}(25^{\circ}C) + k_t(t-25)$$

Bu denklem yardımıyla, en küçük kareler metodu kullanılarak, sıcaklık sabiti k_t 'nin bulunuşu, Şekil 5.8'de, askıda çoğalma sistemlerinde, denitrifikasyon hızının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Bu grafik yönteme esas oluşturan deneysel veriler Tablo 5.5'te verilmiştir.

$t^{\circ}C$	K_{NO_3-N} ($mgNO_3-N/$ $mgUAK.saat$)	$\log K_{NO_3-N}$
5	0,0050	- 2.300
10	0,0090	- 2.045
15	0,0165	- 1.780
20	0,0310	- 1.510
25	0,0585	- 1.233
30	0,1100	- 0.958

Tablo 5.5) Askıda çoğalma sistemlerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi deneyleri sonuçları

Literatürde, askıda çoğalma sistemleri için bulunan k_t değerleri, 0,02 ile 0,08 arasında olup, ortalama 0,055 önerilmiştir (41). Bu nedenle bu çalışmada bulunan, $0,054^{\circ}C^{-1}$ değeri çok uyumlu bir yaklaşımdır. Sıcaklık etkisi konusunda geliştirilen bir diğer parametre olan Q_{10} değerine bakılırsa;

$$Q_{10} = \frac{K_{NO_3-N}(t+10)}{K_{NO_3-N}(t)} \approx 3,3 - 3,5 \text{ bulunur.}$$

Bu değerin, nitrifikasyon-denitrifikasyon çamurunda, Lewandowski tarafından bulunan, $Q_{10} = 1,97$ değerinden yüksek olması, karbon kaynağı olarak metanolun kullanıldığı ortamda gelişen bakteri türlerinin, sıcaklık değişikliklerine karşı daha hassas olduğu sonucunu verir. Bu bulgu, bu türlerin HALMO tarafından düşük sıcaklıklardan $2^{\circ}C$ ziyade, yüksek sıcaklıklardaki $22^{\circ}C$ çamurlarda gözlenmesi ile açıklanabilir. Temperatur etkisinin de belirlenmesinden sonra, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu üzerindeki pH ve sıcaklık etkisi, askıda çoğalma sistemleri için, aynı matematik model içinde, birlikte tanımlanabilir.

$$K_{NO_3-N}(t) = \frac{K_{NO_3-N}(25^\circ C) \cdot 10^{0,054(t-25)}}{[1 + 0,03(10^{\frac{t}{10}} (8-pH) - 1)]}$$

Aynı araştırma yöntemi, Arrhenius denklemi gözönüne alınarak, akışkan yataklı reaktöre uygulanırsa;

$$K_{NO_3-N} = A \cdot e^{\frac{-E}{R(273+T)}} \quad \text{ve}$$

$$\ln K_{NO_3-N} = \ln A + \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{273+T} \quad \text{olur.}$$

Arrhenius denklemi kullanılarak, A sabiti ve E, aktivasyon enerjisi, modifiye edilmiş. Arrhenius denklemi kullanılarak, k_t , sıcaklık sabiti, en küçük kareler yöntemi ile, akışkan yataklı reaktör için bulunmuştur. Hesaplamalarda kullanılan deneysel veriler, Tablo 5.6 ve 5.7'de, denitrifikasyon hızının ve metanol giderilme hızının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.10 ve 5.11'de sunulmuştur. Bulunan değerler;

$$A = 43,7 \text{ kg. NO}_3\text{-N/gr UAK.saat}$$

$$E = 36700 \text{ joule/mol}$$

$$k_t = 0,023 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q_{10} = \frac{K_{NO_3-N,(t+10)}}{K_{NO_3-N,(t)}} = 2,9$$

Bu parametreler akışkan yataklı reaktörlerde denitrifikasyon için daha önce bulunmamıştır. Yalnız askıda çoğalma sistemlerinde k_t için 0,2-0,8 aralığı ve ortalama değer olarak $0,055 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, sabit yataklı filtrelerde k_t için 0,2-0,5 aralığı ve ortalama değer olarak $0,035 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ önerilmiştir (41). Böylelikle, uygulanabilir reaktör tipleri arasında, sıcaklık değişimlerinden en az etkileneni olarak akışkan yataklı reaktörler görülmektedir.

5.2.3 Nitrit Etkisi

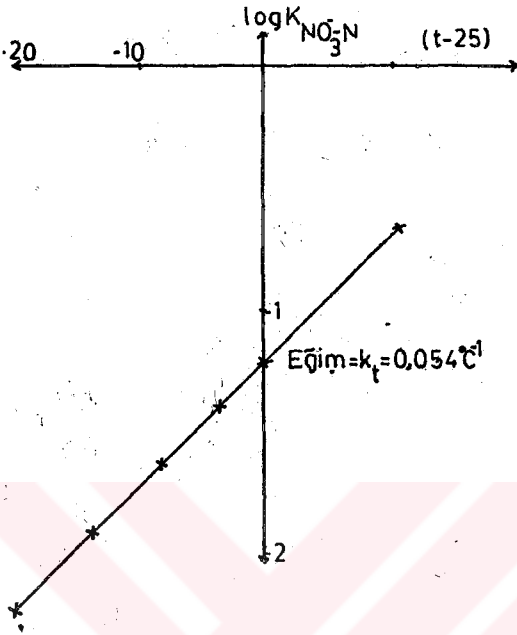
Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunda, nitrit kullanarak hücrelerin çoğalması ve nitrit birikiminin reaksiyon hızına etkisi, üzerinde hiç çalışılmamış bir konudur. Bilindiği gibi, denitrifikasyon nitratin nitrit üzerinden azot gazına indirgendiği iki aşamalı bir reaksiyondur. Bu işlem sırasında, nitrat elektron alıcısı olarak kullanılırken, hücre üremesini sağlayacak enerji olarak da ATP oluşur. Karbon kaynağı olarak metanol kullanan bakteri türlerinin incelenmesinde, en fazla iki fosforilasyonun mümkün olduğu, dolayısıyla da yalnız 2 mol ATP oluşacağı NURSE tarafından kanıtlanmıştır. Buna göre, bir mol ATP nitratin nitrite indirgenmesinde, diğeri ise nitritin nitroz okside dönüşümünde oluşmaktadır. Fakat ortamda yalnız nitritin bulunması halinde ne olacağı incelenmemiştir. Bu amaçla

T (°C)	K_{NO_2-N} (10^{-6} kg. NO_2-N / gr. UAK.h)	K_{CH_3OH} (10^{-6} kg CH_3OH / gr. UAK.h)	$\frac{1}{T+273}$ (10^{-3})	T-20 °C
4,5	3,5	0,63	3,60	- 15,5
5,0	5,2	2,88	3,60	- 15,0
5,5	15,6	4,04	3,39	- 14,5
6,0	2,0	0,69	3,58	- 14,0
7,0	4,8	1,25	3,57	- 13,0
8,0	11,0	3,01	3,56	- 12,0
8,0	5,6	1,03	3,56	- 12,0
9,0	5,4	1,10	3,54	- 11,0
10,0	5,2	1,58	3,53	- 10,0
14,0	10,7	4,65	3,48	- 6,0
15,0	5,0	1,79	3,47	- 5,0
16,5	48,2	12,66	3,45	- 3,5
16,5	17,8	3,64	3,45	- 3,5
19,5	8,4	4,55	3,42	- 0,5
20,0	12,2	2,76	3,41	0,0
21,5	20,2	4,42	3,40	1,5
22,0	18,8	5,01	3,39	2,0
23,0	14,1	3,30	3,38	3,0
25,0	12,8	5,99	3,36	5,0
25,0	19,1	5,96	3,36	5,0
29,0	19,4	3,40	3,31	9,0
30,5	8,5	3,53	3,29	10,5

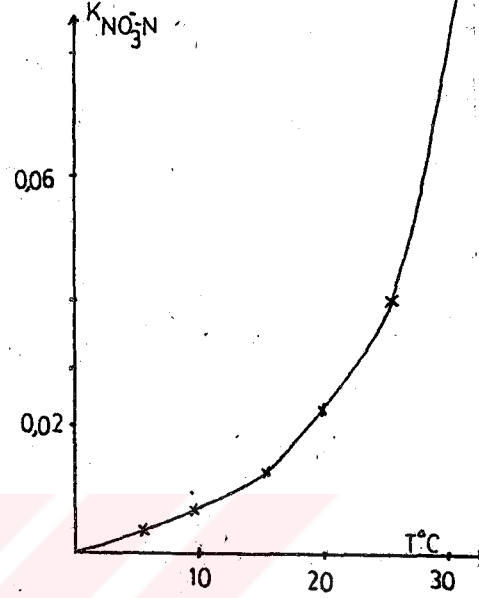
Tablo 5.6) Akışkan yataklı reaktörler için Arrhenius Sabiti, A'nın, ve aktivasyon enerjisi, E'nin bulunması.

K_{NO_3-N} (10^{-6} kg NO_3-N / gr. UAK.saät)	$\log K_{NO_3}$	$\ln K_{NO_3}$
3,5	- 5,45	- 12,55
5,2	- 5,28	- 12,15
15,6	- 4,81	- 11,07
2,0	- 5,68	- 13,08
4,8	- 5,31	- 12,23
11,0	- 4,96	- 11,41
5,6	- 5,25	- 12,08
5,4	- 5,26	- 12,12
4,2	- 5,37	- 12,36
10,7	- 4,97	- 11,44
5,0	- 5,30	- 12,20
48,3	- 4,32	- 9,54
17,8	- 4,75	- 10,94
8,4	- 5,08	- 11,69
12,2	- 4,92	- 11,32
20,1	- 4,70	- 10,81
18,7	- 4,73	- 10,88
14,1	- 4,85	- 11,17
12,7	- 4,89	- 11,27
19,1	- 4,72	- 10,87
19,4	- 4,71	- 10,85
8,5	- 5,07	- 11,67

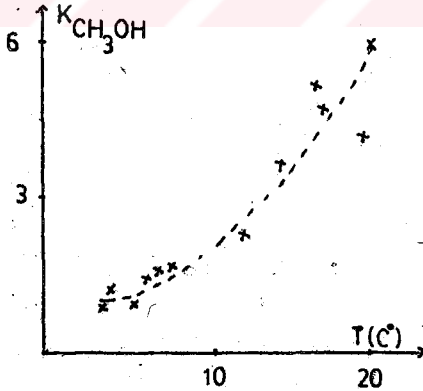
Tablo 5.7) Akışkan yataklı reaktörde, temperatur sabiti,
 k_t 'nin bulunması deneyleri sonuçları



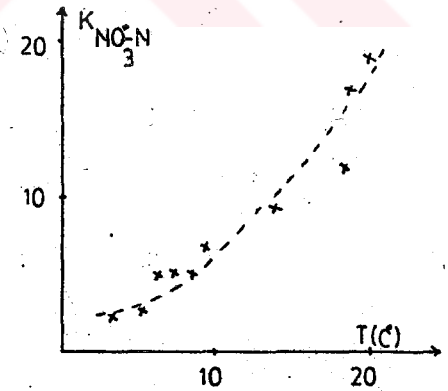
Şekil 5.8 : Sıcaklık sabitinin bulunması.



Şekil 5.9 : Denitrifikasyon hızının sıcaklığa bağlı değeri (Askıda)



Şekil 5.7 : Metanol kullanımının değişimi (Akışkan)



Şekil 5.6 : Denitrifikasyon hızının değişimi (Akışkan)

yapılan deneylerde, karbon kaynağı olarak metanol kullanılarak, yalnız nitritin bulunduğu ortamlarda nitrit giderilme hızı ve spesifik hücre çoğalma hızı ölçülmüş, Tablo 5.8'de daha önceki deneylerde aynı yöntemle nitrat için bulunanlarla karşılaştırılmıştır.

DeneySEL sonuçların değerlendirilmesinden görüleceği gibi, gerek nitratın, gerekse de nitritin elektron alıcı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda yaklaşık olarak aynı hücre çoğalma hızı ve metanol kullanım hızı görülmektedir. Fakat hücre çoğalması için gerekli enerjiyi oluşturmak üzere, iki kat fazla nitrit tüketilmektedir. Dolayısıyla, toplam denitrifikasyon hızı, sübstrat olarak yalnız nitritin söz konusu olduğu ortamdakinin yalnızca yarısıdır. Bunun sonucu olarak da, toplam denitrifikasyon için 0,63 olan hücre üreme katsayısı, yalnız nitritin sübstrat olarak kullanıldığı reaksiyondakinin 2 mislidir.

Kinetik Parametre	Nitrit $\text{NO}_2^- - \text{N}$	Nitrit $\text{NO}_3^- - \text{N}$
Hücre çoğalma hızı, μ , (saat ⁻¹)	0,0355	0,0370
$K_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ (mg $\text{NO}_2^- - \text{N}$ /mgUAK.saat)	0,1165	
$K_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$ (mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /mgUAK.saat)		0,0585
$K_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (mg CH_3OH /mgUAK.saat)	0,1600	0,1500
Y_N (mgUAK/mg N)	0,3050	0,6300

Tablo 5.8) Nitrit kullanarak hücrelerin çoğalmasında bulunan kinetik parametrelerin, nitrat halindekiyle karşılaştırılması

Bu sonuçlara göre, nitrit indirgenmesi sınırlayıcı bir özellik taşımamakta, denitrifikasyon reaksiyonu hızı nitratın nitrite indirgenmesi aşaması tarafından kontrol edilmektedir. Uygulamada karşılaştırılması beklenen durum, nitrat ve nitritin birlikte bulunabileceğidir. Nitrit indirgenmesi reaksiyonunun kinetik parametreleri ilk kez bu çalışmada belirlendiğinden, reaksiyon mekanizması ve verimi bu bulgular kullanılarak belirlenebilir. Üzerinde durulması gerekli nokta inhibisyon olasılığıdır. Bu konuda literatürde yapılan çok az sayıda incelemede, *Pseudomonas stutzeri* türü bakteriler halinde nitrat ile nitrit arasında kompetitif bir inhibisyon ilişkisinden bahsedilmiş, 30 mg/l $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 'in nitrat yanında tüm reaksiyonu inhibe ettiği öne sürülmüştür (76). Bu ilişkiyi açıklığa kavuşturmak üzere, değişik nitrat ve nitrit konsantrasyonları kombinasyonunda çalışılmış ve sübstrat giderilme hızları saptanmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.9'da sunulmuştur.

DeneySEL bulgulara göre, nitritin geniş bir konsantrasyon aralığında, giderilme hızı sabittir. Ortamda nitrat bulunduğu zaman KLÖTTER'ın öngördüğü (76) bir inhibisyona rastlanmamıştır. Bir reaksiyon hızı azalmasından yani inhibisyon'dan, ancak çok sınırlı bir

NO_2^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	$K_{\text{NO}_2^--\text{N}}$ (mg NO_2^- -N/ mg UAK.saar)	$K_{\text{NO}_3^--\text{N}}$ (mg NO_3^- -N/ mg UAK.saar)	$K_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (mg CH_3OH / mgUAK.saar)
94,2	0,0	0,115	-	0,140
70,4	0,0	0,109	-	0,155
93,6	1,6	0,114	0,0200	0,135
97,0	3,4	0,109	0,0438	0,140
96,1	6,8	0,106	0,0565	0,142
50,4	1,2	0,116	0,0360	0,138
50,1	4,8	0,108	0,0540	0,155
56,3	9,6	0,110	0,0570	0,146
50,2	30,4	0,112	0,0580	0,150
60,6	60,2	0,116	0,0570	0,146
30,2	3,6	0,110	0,0575	0,145
12,4	100,1	0,108	0,0575	0,150
16,8	106,8	0,114	0,0560	0,162
10,1	93,8	0,110	0,0570	0,145

Tablo 5.9) Nitrat-Nitrit inhibisyon ilişkisinin deneysel incelenmesi

koşulda, $\text{NO}_2^- \geq 50$ mg/l; $\text{NO}_3^- \leq 5$ mg/l ortamında söz edilebilir. Bu sınır koşullarının dışında hiçbir inhibisyon olayı görülmektedir. Her iki sübstrat arasında, elektron alıcı olarak bir rekabet varsayımı ele alırsa bile, denitrifikasyon reaksiyonu için sınırlayıcı aşamanın nitratın nitrite indirgenmesi olduğu gösterildiğinden, hiçbir zaman nitrit birikimi olmamakta ve reaksiyon eş zamanlı olarak sürmektedir. Bu sonuçlara göre, kompetitif inhibisyon terimini kullanmak yerine, iki aşamalı denitrifikasyon reaksiyonunun birbirini tamamlayıcı ve eş zamanlı oluşumu öngörümü kullanılmalıdır. Bu deneyler ve yorum, nitrit inhibisyonu ve giderilme mekanizmasına ilk görüş getirmeyi amaçlamaktadır ve bir başlangıç noktası olmak durumundadır. Mikrobiyolojik araştırmaların bu noktalara yoğunlaştırılması gereği vurgulanmalıdır.

5.2.4 Askıda çoğalma sistemlerinde denitrifikasyon reaksiyonuna genel bakış

Biyolojik reaksiyonlar için kullanılan iki kinetik denklem;

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad \text{ve} \quad \mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad \text{birlikte incelenirse,}$$

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_0^t \mu dt = \int_0^t \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} dt \text{ elde edilir.}$$

Süstrat giderilme hızı, sıfırcı dereceden kinetige uygunluk gösterdiğinden;

$$\frac{\Delta S}{\Delta t \cdot X} = \text{Sabit} = K$$

Bu sabit değeri belli bir zaman aralığında süstrat konsantrasyonu değişimine göre tanımlanırsa,

$$S_t = S_0 - K \cdot X \cdot T \text{ bu sonucun ilk denkleme uygulanmasıyla,}$$

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_0^t \mu_{\max} \frac{S_0 - K \cdot X \cdot t}{K_s + S_0 - K \cdot X \cdot t} dt$$

Bu denklemin açılımı ile;

$$\ln x/x_0 = \frac{\mu_{\max}}{K \cdot X} (K_s) \ln \frac{(K_s + S_0 - K \cdot X \cdot t)}{K_s + S_0} + \mu_{\max} \cdot \Delta t$$

Deneysel sonuçlara göre; $K_s \ll S_0$ ve $K_s \ll S_t$ gözönüne alınırsa,

$$\ln x/x_0 = \frac{\mu_{\max}}{K_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot X} (K_s) \ln \frac{S_t}{S_0} + \mu_{\max} \cdot \Delta t \text{ veya,}$$

$$K_{S, \text{CH}_3\text{OH}} = \frac{(\ln x/x_0 - \mu_{\max} \cdot \Delta t) K_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot X}{\mu_{\max} \cdot \ln S_t/S_0}$$

pH = 8 için, 25 °C'te metanol için değerler yerine yerleştirilirse,

$$\mu_{\max} = 0,037 \text{ saat}^{-1}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,15 \text{ mgCH}_3\text{OH/mgUAK.saat}$$

$$\Delta t = 6 \text{ saat}$$

$$S_0 = 80 \text{ mg/l CH}_3\text{OH}$$

$$S_t = 3,5 \text{ mg/l CH}_3\text{OH}$$

$$X_0 = 68,2 \text{ mg/l UAK}$$

$$X = 85,1 \text{ mg/l UAK}$$

$$K_{S, \text{CH}_3\text{OH}} \ll 1 \text{ mg/l olarak bulunur.}$$

Anoloji ile nitrat için,

$$S_o = 100 \text{ mg/l NO}_3^- \text{-N}$$

$$S_t = 70,1 \text{ mg/l NO}_3^- \text{-N}$$

$$K_{\text{NO}_3^- \text{-N}} = 0,0585 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/mg UAK.saat}$$

$$K_{S, \text{NO}_3^- \text{-N}} \ll 1 \text{ mg/l olarak bulunur.}$$

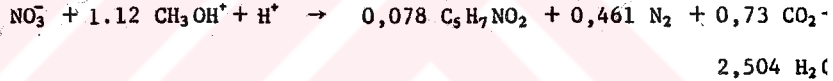
Böylelikle; kinetik parametrelerin bulunuşunda yapılmış bulunan sıfırncı dereceden kinetik varsayımı sağlanmış, $K_s \ll S$ gösterilmiş olmaktadır. Hücre yapısı olarak, $C_5H_7NO_2$ ele alınırsa, Y_{CH_3OH} bilindiğinden, 1 mg. metanol veya 0,375 mg (12/32) karbon başına, 0,25 mg. uçucu asılı katı oluştuğu hesaplanabilir. Hücre formülü içinde karbon oranı 60/113 olduğundan;

$$0,25 \frac{60/113}{0,375} = \% 35,4 \quad \text{oranında metanolün hücre sentezine}$$

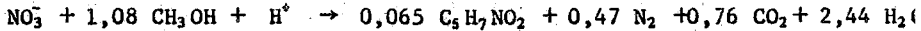
harcandığı bulunur. Aynı düşünce tarzı ile nitrat için;

$$0,63 \frac{14/113}{1 \text{ mgNO}_3^- \text{-N}} = \% 7,8 \text{ oranında hücre sentezinde kullanılır.}$$

Bu şartlarda kullanım oranının 2,56 olduğu yani, 1 mol $\text{NO}_3^- \text{-N}$ için, $(2,56 \times 14/32)$ 1,12 mol metanol giderileceği düşünülürse, askıda çoğalma sistemleri için biyolojik denitrifikasyon denklemi şöyle ifade edilebilir;



Bu denklem doğaldır ki, bir stokiometrik model iddiasında olmayıp; yalnızca deneysel verilerin ve değerlendirme sonuçlarının bir kontrolünü amaçlamaktadır. Nitekim, bu denklem, termodinamik kuramlar çerçevesinde McCARTY tarafından bulunan stokiometrik denklemle karşılaştırılırsa (47);



Her iki denklemin de büyük bir yaklaşım içinde olduğu görülür.

5.3 Akışkan Yataklı Reaktörde Biyolojik Denitrifikasyon

Biyolojik denitrifikasyon sürecinin, akışkan yataklı reaktörde incelenmesi, bazı temel parametrelerin önerilmesi ve tartışılması, öncelikle gündeme getirmektedir. Bu çalışmada temel parametreler olarak görülen biyofilm kalınlığı ve biyofilm kuru madde yoğunluğu birbirlerine ve sisteme verilen hidrolik yüke bağlı olarak değerlendirilmişlerdir. Bu değerlendirme, mühendislik uygulamalarında kullanılabilir pratik modeller oluşturulmasına yöneliktir. Seçilen parametreler, akışkan yataklı reaktör uygulamasını karakterize ettiğinin

den, bu parametrelerin değişim sürecini tanımlayan matematik bağıntı ve ifadeler, kuramsal ve uygulamalı alanda, esas kabul edilmek üzere sunulmuştur. Uygulama ağırlıklı bu ilk bölümden sonra, akışkan yataklı reaktörde, denitrifikasyon hızı üzerinde diffüzyonun belirleyici etkisi, buna bağlı olarak sıfırıncı dereceden kinetikten, $1/2$ 'nci derece kinetiğe geçiş sürecinin biyofilm kalınlığının bir ölçüsü olarak kantitatif tanımı araştırılmıştır. Kuramsal ağırlıklı bu bölümde ayrıca, besi maddesi olarak fosfatın Monod kinetiği uyarınca giderildiği belirlenmiş, böylelikle konuya kuramsal yaklaşım, çeşitli ve çok yönlü kriterlerden, tümüyle kantitatif ölçüm ve değerlendirilmelere bağlı olarak ele alınmıştır. Son bölümde ise, uygulamalı ve kuramsal çalışmaların birikimi sonucu, deneysel bulgulara dayalı olarak, akışkan yataklı reaktörde denitrifikasyon sürecini tanımlayan matematik bir model geliştirilmiştir. Bu aşamalı araştırma dizisinde, biyolojik denitrifikasyon sürecinin, yeni bir reaktör seçeneği olan akışkan yataklı kolonlarda oluşumuna, kuramsal ve uygulamalı bakış açılarından açıklık getirilmesi ve bu bulguların bütünleştirilmesi ile bir paket oluşturulması amaçlanmıştır. Sonuçların kullanılması veya eleştirisi ile, yeni bir reaktör seçeneğinde biyolojik denitrifikasyon uygulamasının yaygın bir yöntem olarak benimsenmesine çıkış noktası oluşturmak, bu çalışmalar bütünüdür.

5.3.1 Akışkan Yataklı Reaktörde Temel Parametrelerin Tanımı ve Açıklanması

5.3.1.1 Biyofilm kalınlığının yukarı akış hızı ile değişiminin matematiksel olarak tanımı

Akışkan yataklı reaktörde yapılan deneylerde, her bir yukarı akış hızına karşılık, belirli bir biyopartikül büyüklüğü, dolayısıyla belirli bir biyofilm kalınlığı olduğu gözlenmiştir. Kritik büyüklük olarak tanımlanan bu büyüklüğü aşan partiküller "wash-out" olarak, reaktörden uzaklaşmaktadır. Biyofilm kalınlığı artışının kolon boyunca dağılımı ise ardışık bir düzen içermektedir. Biyofilm oluşumu öncelikle, büyük partiküllerin azalan yoğunluğu nedeniyle, en üst kısımlarda gözlenmekte ve aşağıya doğru zamanla gelişmektedir. Deneysel olarak, değişik yukarı akış hızlarında denge durumunda oluşan kritik biyofilm kalınlığı izlenmiş ve veriler Tablo 5.10'da sunulmuştur.

Deneysel sonuçların Şekil 5.8'de grafiğe dökülmesiyle, MONOD eğrisine benzer bir şekil elde edilmiştir. Bu benzerlikten yola çıkılarak, ve belirli bir yukarı akış hızından sabit bir kritik biyofilm kalınlığı eldesi gözönüne alınarak, belirli bir taşıyıcı ortam için maksimum bir biyofilm kalınlığı kavramı geliştirilmiştir. Deneysel olarak da sağlanan bu kavram üzerine, biyofilm kalınlığını, yukarı akış hızına göre tanımlayan bir matematik model oluşturulmuştur. Maksimum olarak tanımlanan veya yukarı akış hızları için belirlenen olan biyofilm kalınlıklarında, flokların yapışması sonucu oluşan deformasyonlar gözönüne alınmaksızın bu model;

Q (l/saat)	V _S (m/saat)	1/V _S (m/saat) ⁻¹	Σ Biyofilm Kalınlığı (mikron)	d Biyopartikül Çapı (mikron)
40,0	5,0	0,2000	1020	2400
60,0	7,5	0,1330	900	2160
78,5	10,0	0,1000	600	1560
94,0	12,0	0,0830	525	1410
118,0	15,0	0,0670	450	1260
135,0	17,2	0,0580	410	1180
157,0	20,0	0,0500	375	1110
180,0	23,0	0,0435	345	1050
196,0	25,0	0,0400	330	1020
215,0	27,4	0,0365	315	990
235,0	30,0	0,0330	300	960

Tablo 5.10) Biyofilm kalınlığının, yukarı akış hızıyla değişiminin incelenmesi

$$\Sigma = A \cdot \Sigma_{\max} \frac{K_{S,\Sigma} + V_S}{V_S} \text{ şeklindedir. Burada;}$$

Σ = Biyofilm kalınlığı, mikron

Σ_{max} = Belli bir taşıyıcı ortam için maksimum biyofilm kalınlığı, mikron.

V_S = Yukarı akış hızı, m/saat

K_{S,Σ} = Yarı akış hızı sabiti, m/saat

A = Boyutsuz bir katsayı

Bu denklem uyarınca, Σ_{max} deneysel olarak gözlemlendiğine ve A boyutsuz bir katsayı olduğuna göre, Σ ile 1/V_S arasında çizilen bir grafikten modeldeki tüm sabitler hesaplanabilir. Şekil 5.9'da çizilen grafikten;

$$\Sigma_{\max} = 1020 \text{ mikron}$$

$$A = 0,156$$

K_{S,Σ} = 27,2 m/saat olarak bulunmuştur. Böylelik sonuç modeli;

$$\Sigma = 0,156 \frac{K_{S,\Sigma} + V_S}{V_S} \cdot \Sigma_{\max} \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

Bu modelde, deneylerde kullanılan 360 mikron $\varnothing$ ındaki taşıyıcı ortam olan kum tanecikleri için, maksimum biyofilm kalınlığı: Σ_{max} , 1020 mikrondur. Deneysel sonuçlar ile, modelden hesaplanan sonuçlar Tablo 5.11'de irdelenmiştir.

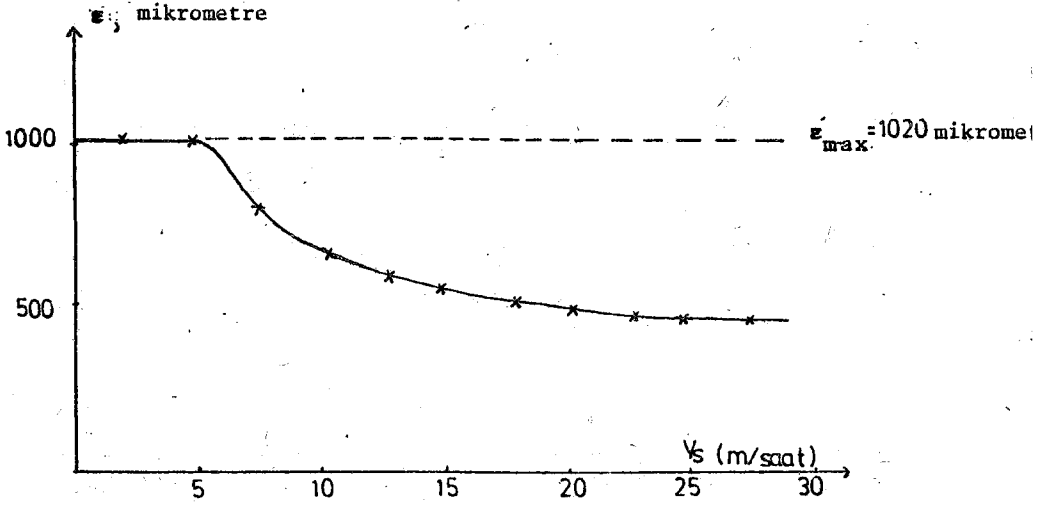
V_s (m/saat)	Σ deneysel (mikron)	Σ modelden hesaplanan (mikron)
5,0	1020	1024,70
7,5	900	736,00
10,0	600	592,00
12,0	525	520,00
15,0	450	448,00
17,2	410	410,75
20,0	375	375,30
23,0	345	347,30
25,0	330	332,20
27,4	315	317,00
30,0	300	303,40

Tablo 5.11) Matematik model kullanılarak hesaplanan biyofilm kalınlıklarının, deneysel değerlerle karşılaştırılması.

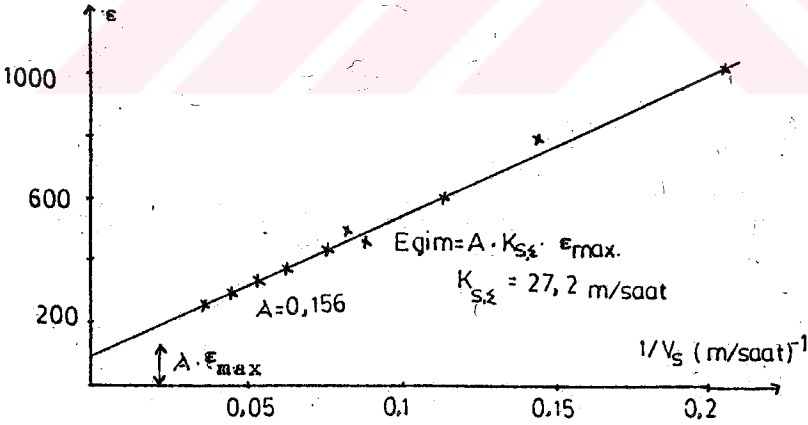
Matematik modelden hesaplanan değerlerle, deneysel verilerin çok yakın olması ile, biyofilm kalınlığı, yukarı akış hızının, dolayısıyla da sübstrat debisinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Ayrıca, çok düşük akış hızlarında, belirli bir taşıyıcı ortam için, biyofilm kalınlığının sabit bir maksimuma ulaştığı da ortaya konmuş olmaktadır.

5.3.1.2 Biyofilm kalınlığı artış hızının matematiksel olarak tanımlanması

Akışkan yataklı reaktörlerde, kritik biyofilm kalınlığı yani denge durumu (maksimum ve stabil denitrifikasyon hızı) oluşana değin biyopartikül $\varnothing$ aplarında biyofilm oluşumu nedeniyle bir artış olmaktadır. Bu kavram reaktörün devreye alınış süresi ve kontrolü açısından çok önemlidir. Reaktör dengeye geldikten sonra ise bu durumun körüne bilmesi için her gün bir miktar biyofilmin yani çamurun sıyrılarak atılması gereklidir. Biyolojik sistemlerde yararlanılan, konvansiyonel kavram ve parametreler akışkan yataklı reaktöre uygulanamadığından, her gün uzaklaştırılacak çamuru tayin etmenin ve uzaklaştırma yöntemini tasarlayanın tek seçeneği, biyofilm kalınlığı artış hızını tanımlamaktır. Böyle bir temel model, biyokütle miktarı ve konsantrasyonunu



Şekil 5.8 : Biyofilm kalınlığının yukarı akış hızı ile değişimi.



Şekil 5.9 : Matematik modelde kullanılan sabitlerin bulunuşu.

(taşıyıcı ortam bilindiğine göre) hesaplamada, atılacak çamur miktarını tayinde ve reaktör içinde devreye alma sürecinde biyopartikül dağılımını izlemede esas oluşturma niteliğine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle de, biyofilmin konu olduğu tüm sistemlerde, denitrifikasyon süreci için temel denklemlerden biri olarak kabul edilebilir. Deneysel olarak ölçülen biyofilm kalınlıkları ve denitrifikasyon hızları, biyofilm kalınlığı artış hızını tanımlayan aşağıdaki ampirik modelin oluşturulmasında girdi olarak kullanılmıştır. Bu model kavramında, diffüzyon etkisiyle biyofilmin tümüyle kullanılamaması, bünyesel sorunum nedeniyle aktivite azalması, bazı metabolik ürünlerin biyofilm içinde saklanması gibi, biyofilm sistemlerine özgü olgular, deneysel değerler esas kabul edildiğinden, model içerisinde yer almaktadırlar.

$$\frac{\Delta \Sigma}{\Delta t} = 10^2 \cdot K (\Sigma_{\max} - \Sigma) 10^{-3} \cdot K_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$$

$$\frac{\Delta \Sigma}{\Delta t} = \text{Biyofilm kalınlığı artışı (büyüme hızı), mikron/gün}$$

$$K_{\text{NO}_3^- - \text{N}} = \text{Denitrifikasyon hızı (gr NO}_3^- - \text{N/gr UAK.gün)}$$

$$K = \text{Sabit} = 1,8$$

$$\frac{\Delta \Sigma}{\Delta t} = 10^2 \cdot 1,8 (\Sigma_{\max} - \Sigma) 10^{-3} \cdot K_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$$

Bu model yardımıyla bulunan değerler ile deneysel olarak gözlenenler, Tablo 5.12'de karşılaştırılmış ve büyük yaklaşım içinde oldukları görülmüştür. Bu matematiksel tanımın, az sayıda ve kolayca ölçülebilir parametrelere bağlı olması, çok amaçlı ve pratik kullanımını da sağlar niteliktedir.

Q (l/saat)	V _S (m/saat)	Σ (mm)	K _{NO₃⁻-N} (gr.NO ₃ ⁻ -N/ grUAK.gün)	ΔΣ/Δ t Deneysel (mikron/gün)	ΔΣ /Δ t Hesaplanan (mikron/gün)
40,0	5,0	1,020	0,3216	35,0	32,0
78,5	10,0	0,600	0,3624	45,0	46,4
94,0	12,0	0,525	0,3888	52,5	52,0
118,0	15,0	0,450	0,4632	63,0	65,0
135,0	17,2	0,410	0,4704	66,5	67,0
157,0	20,0	0,375	0,4824	70,0	69,0
180,0	23,0	0,345	0,4752	70,0	70,0
196,0	25,0	0,330	0,4464	70,0	67,0
215,0	27,4	0,315	0,4416	65,0	67,0
235,0	30,0	0,300	0,4368	65,0	67,0

Tablo 5.12) Biyofilm kalınlığı artışının, önerilen matematik model yardımıyla hesaplanan değerlerinin, deneysel olarak bulunanlarla karşılaştırılması

5.3.1.3 Biyofilm kuru yoğunluğunun biyofilm kalınlığına bağlı olarak değişiminin incelenmesi

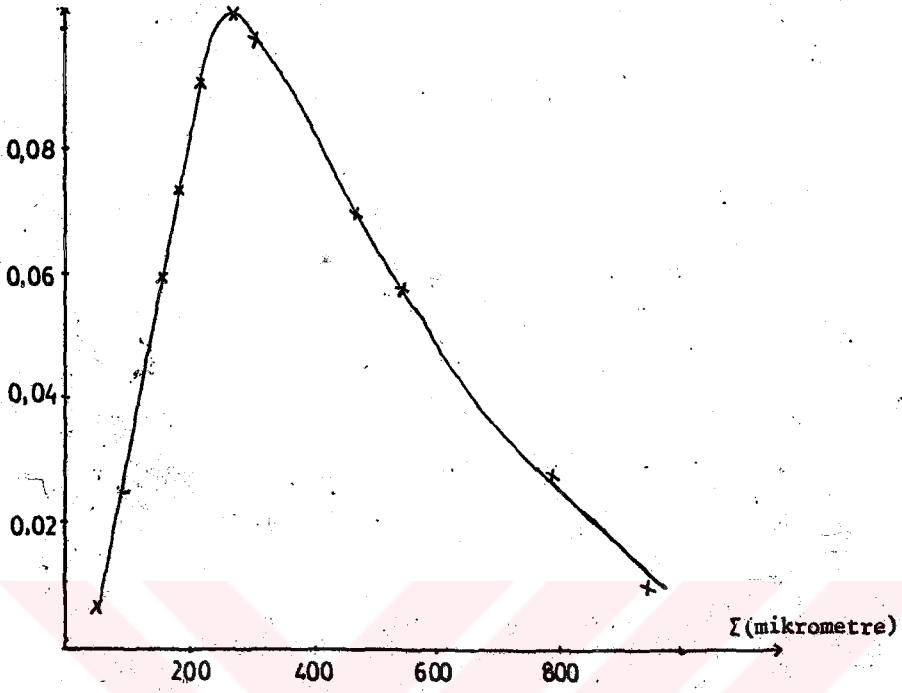
Akışkan yataklı reaktörlerde, biyolojik denitrifikasyon sürecinde verimliliği belirleyen en önemli parametrenin, biyofilmin kuru madde olarak yoğunluğu olduğu görülmüştür. Biyofilm kuru yoğunluğu, biyofilm kalınlığına bağlı olarak, karakteristik bir değişim göstermekte ve en büyük biyofilm kuru yoğunluğunda, reaktör içinde en yüksek aktif biyokütle konsantrasyonuna ulaşılmaktadır. Nitekim diffüzyon etkisinin belirleyici hale geldiği, yüksek biyofilm kalınlıklarında, metabolik aktivitenin sınırlı bir alanda kalması ve değişik tür aktivitelere sahip kültürlerin üremesi sonucu, biyofilm kuru yoğunluğunda önemli düşüşler oluşmaktadır. Şekil 5.10'da verilen, biyofilm kalınlığına karşılık, biyofilm kuru yoğunluğunun değişimi eğrisi, uygulamada en verimli biyofilm kalınlığı aralığının saptanması, dolayısıyla da, reaktör hacminin minimum düzeyde tutulmasını belirleyen bir kriter niteliği taşır. Biyofilm kuru madde yoğunluğu parametresinin diğer biyofilm sistemlerine de uygulanabilirliğinin araştırılmasının önemi vurgulanmalıdır. Geliştirilen deneysel ölçüm yöntemiyle elde edilen bulgular, Tablo 5.13'te verilmiş, sonuçta Şekil 5.10 ve 5.11'de irdelenmiştir.

Biyofilm kalınlığı, (mikron)	Biyofilm kuru yoğunluğu, ρ_{bk} (g/cm ³)	Biyokütle konsantrasyonu, X (g/l)
50	0,010	5,3
150	0,060	18,2
200	0,076	22,4
240	0,090	28,4
310	0,110	35,3
360	0,095	34,6
460	0,070	34,2
600	0,047	31,6
810	0,030	28,1
910	0,015	26,0

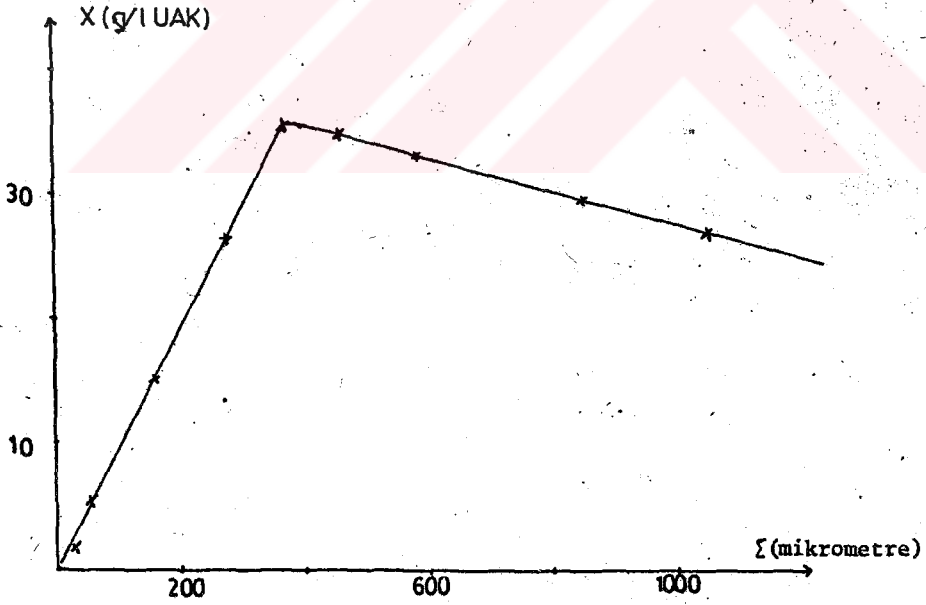
Tablo 5.13) Biyofilm kuru madde yoğunluğunun, biyofilm kalınlığı ile değişiminin incelenmesi deney sonuçları.

$\rho_{bk} \text{ (gr/cm}^3\text{)}$

-77-



Şekil 5.10 : Biyofilm kuru yoğunluğunun,biyofilm kalınlığı ile değişimi.



Şekil 5.11 : Biyokütle konsantrasyonunun biyofilm kalınlığı ile değişimi.

5.3.2 Akışkan Yataklı Reaktörde Biyolojik Denitrifikasyon Sürecinin Özgün Kinetik Esaslarının İncelenmesi

5.3.2.1 Diffüzyon etkisi

Diffüzyon etkisini belirlemek üzere yapılan deneysel çalışmalarda, öncelikle değişik yukarı akış hızlarında, yani değişik sübstrat debilerinde, denitrifikasyon hızı ölçülmüştür. Denge durumunda, her yukarı akış hızına karşılık, reaktörde homojen olarak dağılmış bir tek kritik biyofilm kalınlığı oluşmaktadır. Sübstrat kullanım hızı ise aşağıdaki denklem uyarınca hesaplanmıştır.

$$K_{NO_3^- - N} = \text{veya } K_{CH_3OH} = \frac{\Delta S_{NO_3^- - N} \text{ veya } \Delta S}{X} \cdot \frac{V_S}{h}$$

$K_{NO_3^- - N}$ ve K_{CH_3OH} = Denitrifikasyon ve metanol giderilme hızı (sübstrat/gr. UAK. saat)

$\Delta S_{NO_3^- - N}$ ve ΔS_{CH_3OH} = Volumetrik sübstrat giderimi, gr. sübstrat/l.

X = Biyokütle konsantrasyonu, gr.UAK/l

V_S = Yukarı akış hızı, m/saat.

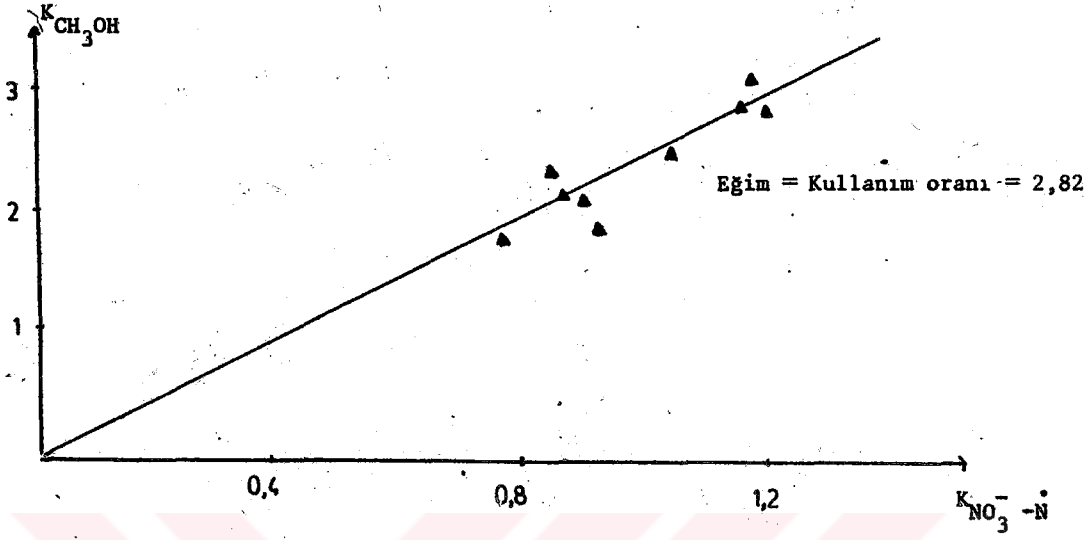
h = Akışkan yataklı kolonda biyopartiküllerin yüksekliği, metre.

Deneysel veriler, Tablo 5.14'te verilmiş, grafik olarak değerlendirilmeler Şekil 5.12 ve 5.13'te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, debinin yüksek olduğu, ($Q > 200$ l/saat) yani hidrolik kalış süresinin az olduğu durumlarda, denitrifikasyon hızında görülen azalmalar, yüksek türbülans ve stabil olmayan kolon konjonktürü nedeniyle, sübstratların biyofilmle temasında oluşabilecek kısıtlamalar nedeniyle olağandır. Fakat belli bir yukarı akış hızının (yani debinin) altında, oldukça büyük biyofilm kalınlıkları söz konusu olduğunda, denitrifikasyon hızında oluşan azalma, diffüzyon etkisinin belirleyiciliğini gündeme getirmektedir. Diffüzyon etkisinin, reaksiyon kinetiğine yön vermesi sınırından itibaren, reaksiyon süreci yeni bir aralığa girmektedir. Bu amaçla, bu sınırın varlığı deneysel olarak gözlemlendiği için, biyofilm kalınlığı cinsinden kantitatif bir tanım yapılması amaçlanmıştır.

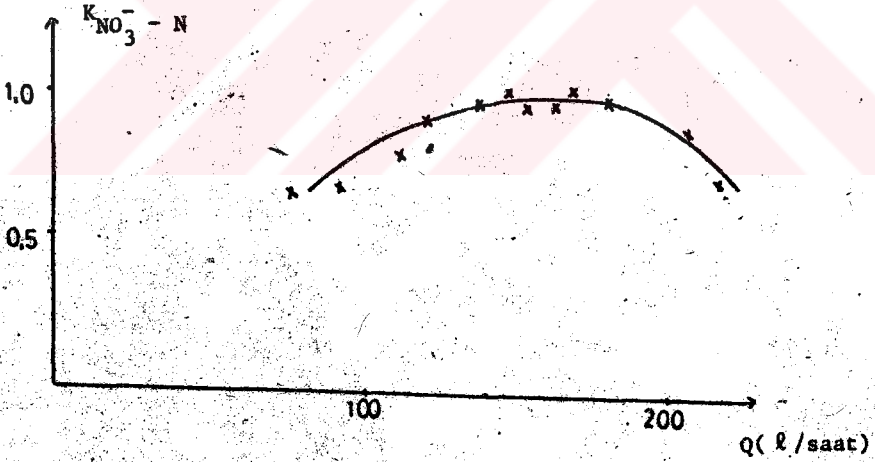
Denitrifikasyon reaksiyonu üzerinde diffüzyon etkisinin, belirli bir yukarı akış hızından aşağı değerlerde, yani koşt olarak belirli bir biyofilm kalınlığından sonra, denitrifikasyon hızını belirleyici bir etki gösterdiği, deneysel değerlerde gözlenmiştir. Daha doğrusu, debi değişimi, denitrifikasyon hızını etkilemeyeceğinden, bu değer biyofilm kalınlığının bir fonksiyonu, dolayısıyla da diffüzyon etkisinde belirlendiği görülmüştür. Nitekim, hiçbir sübstratın giderilme kinetiğini sınırlamadığı durumda, sıfırcı dereceden kinetik, lineer sübstrat giderimi ile gözlenmektedir. Fakat,

Debi (l/saat)	$\Delta \text{NO}_3^- - \text{N}$ (mg/l)	$\Delta \text{NO}_2^- - \text{N}$ (mg/l)	$\Delta \text{CH}_3\text{OH}$ (mg/l)	$\text{KNO}_3^- - \text{N}$ (10^{-3} kg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ gr.UAK.saat)	KCH_3OH (10^{-3} kg CH_3OH gr.UAK. saat)	Kullanım oranı $\frac{\text{KCH}_3\text{OH}}{\text{KNO}_3^- - \text{N}}$
65	80,4	- 0,6	225,0	0,71	2,00	2,86
93	56,4	- 0,6	155,0	0,80	2,25	2,80
105	37,3	- 0,1	100,7	0,82	2,25	2,75
113	28,3	- 0,2	76,5	0,98	2,70	2,70
133	20,8	- 0,2	66,8	1,01	3,11	3,20
140	44,4	- 0,4	114,0	1,09	2,81	2,60
155	22,1	- 0,2	100,3	1,37	6,00	4,50
170	25,1	- 0,2	89,0	1,01	3,43	3,40
175	20,9	- 0,2	66,0	1,06	3,16	3,10
185	18,9	- 0,2	59,0	1,03	3,02	3,10
215	16,6	- 0,1	39,0	0,87	2,07	2,35
225	14,8	- 0,1	50,5	0,75	2,48	3,40

Tablo 5.14) Debiye bağlı olarak denitrifikasyon hızı değişimi.



Şekil 5.12 : Akışkan yataklı reaktörde kullanım oranının saptanması.



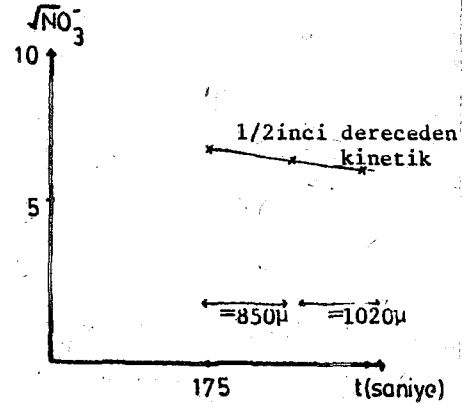
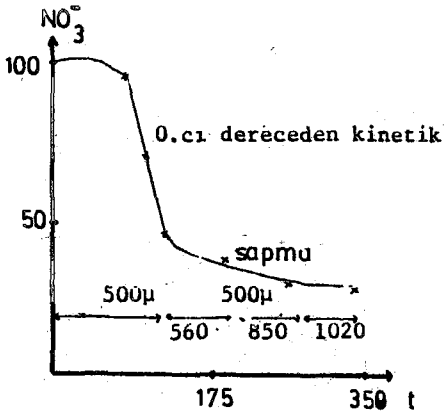
Şekil 5.13 : Debiye bağlı olarak denitrifikasyon hızının değişimi.

diffüzyon etkisi başladığında, lineerlik bozulmakta, ve HARREMOES (41) tarafından önerilen $1/2$. dereceden kinetik geçerlilik kazanmaktadır. Bu teorik esasın, deneysel olarak da kanıtlanması için, çeşitli setlerde, denge değerine ulaşılmadan, biyofilm büyümesi artışı olarak sürerken, nitrat profilleri çizimi ile, değişik biyofilm kalınlıklarında, denitrifikasyon hızı izlenmiştir. Diffüzyon etkisinde, sıfırinci dereceden kinetikten sapmalara, $1/2$. derece kinetik uyarlanmıştır. Çalışmada, kinetik yaklaşımların geçerlilik bölgelerinin ve geçiş biyofilm kalınlığı değerinin spesifik olarak, akışkan yataklı reaktör için saptanması amaçlanmaktadır. Deneysel sonuçlar Şekil 5.14-17'de gösterilmektedir.

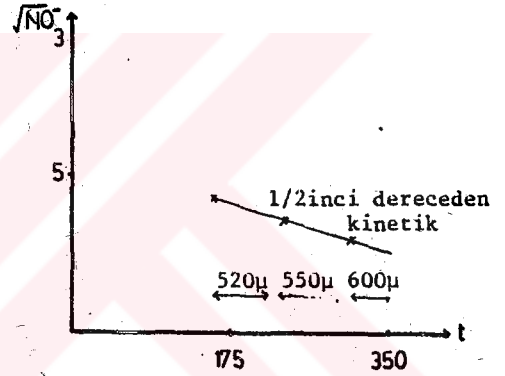
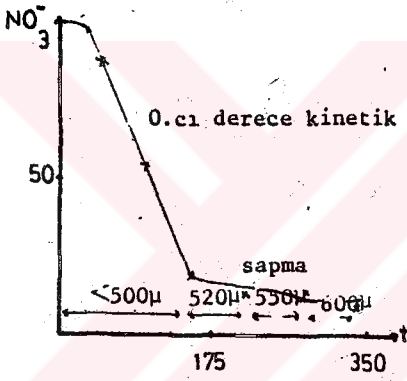
Bu sonuçların kesinlikle gösterdiği gibi, biyofilm kalınlığının $500 \mu\text{m}$ 'den küçük değerlerinde, her iki sübstratında (metanol ve nitrat) sınırlayıcı olmadığı ortamda, sıfırinci dereceden kinetik geçerli olmakta, biyofilm kalınlığının $500 \mu\text{m}$ 'den büyük değerlerinde ise, her iki sübstratında sınırlayıcı olmadığı ortamda, denitrifikasyon hızı diffüzyon etkisiyle kontrol edilmekte, HARREMOES'un önerdiği $1/2$. dereceden kinetik geçerli olmaktadır. Yani nitratın biyofilmediffüzyonu reaksiyonu sınırlandırmaktadır. Nitekim diffüzyonu sınırlı olmayan metanolün tüketim hızı değişmemektedir. Bu aşamada, metanolün muhtemelen biyofilm derinliğinde modifiye olan başka anaerobik mikroorganizmalarca tüketildiği öne sürülebilir. Bu görüş, biyofilm kuru yoğunluğunun, biyofilm kalınlığına göre değişiminin incelenmesindeki bulgularla desteklenebilir. Bu çalışmanın sonuçları ile, değişik kinetik yaklaşımların geçerli olduğu alanlar ve kantitatif, biyofilm kalınlığı cinsinden sınır tanımlanırken, diffüzyon etkisinde reaksiyon sürecinin $1/2$. dereceden kinetiğe uyduğu gösterilmektedir. Uygulama açısından, verimlilik gözönüne alınarak, çalışmanın üst sınırı biyofilm kalınlığı olarak $500 \mu\text{m}$ önerilebilir.

5.3.2.2 Biyolojik denitrifikasyon sürecinde, fosfor giderilmesinin Monod Kinetiğine uygunluğunun incelenmesi

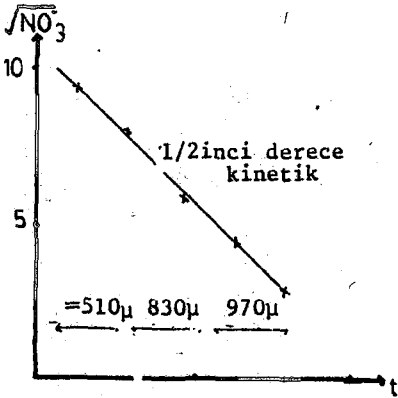
Diffüzyon etkisinin, biyolojik denitrifikasyon sürecinin akışkan yataklı reaktörde uygulanması sırasında kinetik esaslarda oluşturduğu yeni yaklaşım deneysel olarak sağlandıktan sonra, besin maddesi olarak kullanılan fosforun denitrifikasyon hızı üzerindeki önemli etkisi görülmüş ve incelenmesi reaksiyon kinetiğini tamamlar nitelikte olduğundan, özel bir set deneyle gözden geçirilmiştir. Bu deneyler, fosfor giderilmesinin, biyolojik denitrifikasyonu sürecinde Monod kinetiğine uyduğu sonucunu vermiştir. Genelde bu reaksiyon sıfırinci dereceden kinetik olarak yorumlanmakta, diffüzyon etkisi belirleyici hale geçince $1/2$. dereceden kinetiğe uymaktadır. Nitrat ve metanol, $S \gg K_s$ uyarınca sıfırinci dereceden kinetiğe göre giderilmektedirler. Ortamda sınırlı sübstrat olarak yorumlanan fosforun ise, çok sayıda sübstrat içerilen ortamlarda en az birinin konsantrasyonunun reaksiyon hızını sınırlayacağı kabulüyle, Monod kinetiğine göre irdelenmesi gerekmektedir. Böylelikle;



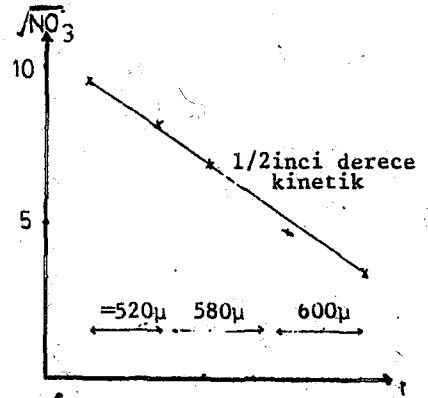
Şekil 5.14 : $V_s = 5\text{m/saat}$



Şekil 5.15 : $V_s = 10\text{m/saat}$



Şekil 5.16: $V_s = 5\text{m/saat}$



Şekil 5.17 : $V_s = 10\text{m/saat}$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{P}{K_p + P} \quad \text{veya}$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu X, \quad \frac{-dNO_3^-}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dx}{dt} \quad \text{yaklaşımıyla}$$

$$K_{NO_3^-} = K_{NO_3^-, \max} \frac{P}{K_p + P} \quad \text{veya lineerize edilmiş şekliyle,}$$

$$\frac{1}{K_{NO_3^-}} = \frac{1}{K_{NO_3^-, \max}} \cdot \frac{K_p}{P} + \frac{1}{K_{NO_3^-, \max}} \quad \text{olur.}$$

$$\frac{1}{K_{NO_3^-}} \quad \text{ile} \quad \frac{1}{P} \quad \text{arasında çizilen eğriden, } K_p \text{ ve } K_{NO_3^-, \max}$$

bulunabilir. Bu esas dahilinde, değişik fosfat konsantrasyonlarında, denitrifikasyon hızları ölçülmüş ve Tablo 5.15'te verilmiştir. Fosfat konsantrasyonunun denitrifikasyon hızına etkisi Şekil 5.18'de, K_p ve $K_{NO_3^-, \max}$ 'un bulunması Şekil 5.19'da, metanol/fosfat oranının denitrifikasyon reaksiyonuna etkisi ise Şekil 5.20'de gösterilmiştir.

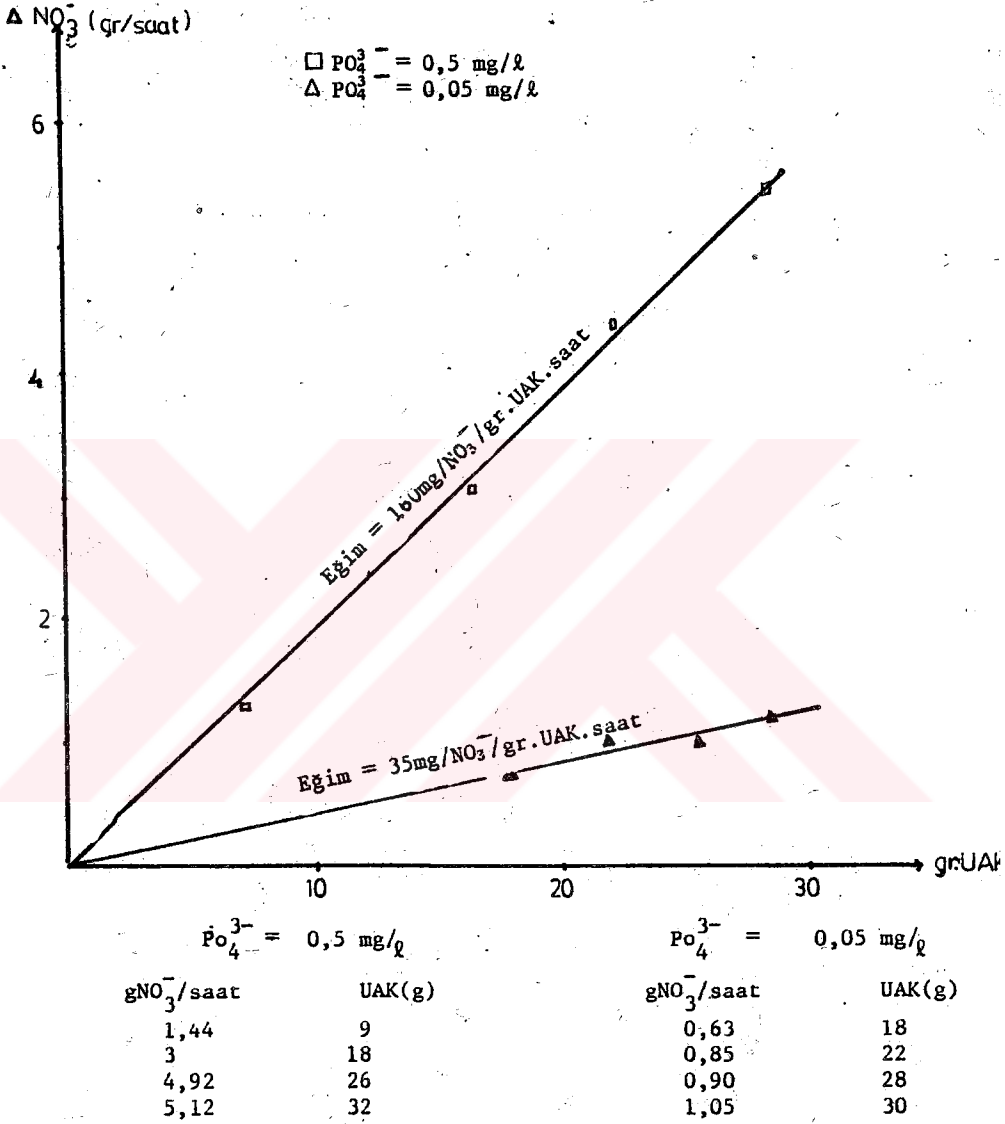
$C_{PO_4^{3-}}$ (mg/l)	$K_{NO_3^-}$ (mg/ NO_3^- / gr.UAK.saate)	$1/K_{NO_3^-}$	$1/C_{PO_4^{3-}}$
0,05	35	0,02570	20,0
0,10	68	0,01460	10,0
0,25	100	0,01000	4,0
0,50	160	0,00625	2,0
1,00	204	0,00480	1,0
2,50	225	0,00440	0,4

Tablo 5.15) Denitrifikasyon reaksiyonu üzerinde değişik fosfat konsantrasyonlarının etkisi

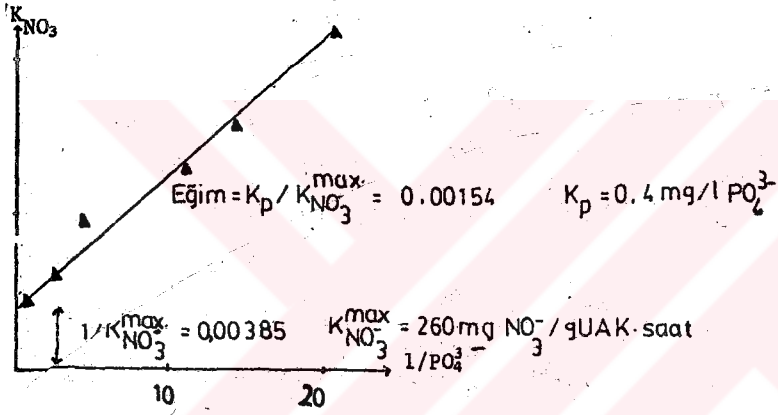
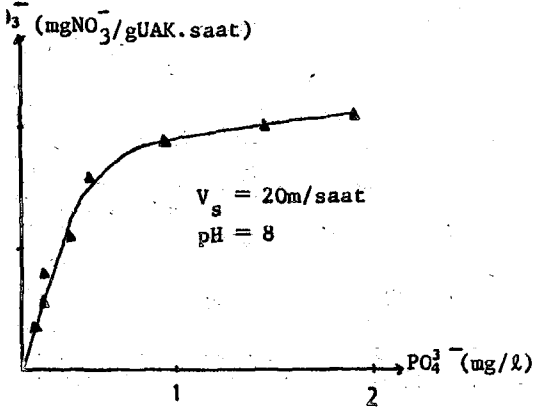
Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi, akışkan yataklı reaktörde, 0,5 mg/l PO_4^{3-} bulunan ortamda, maksimum denitrifikasyon hızının ancak % 60'ına ulaşılırken, 2,5 mg/l PO_4^{3-} ile % 85 değeri sağlanmaktadır. Böylece denitrifikasyon reaksiyonu için,

Metanol/Nitrat/Fosfat = 100/40/1 oranı iyi bir yaklaşımla önerilebilir. Grafikten bulunan değerler ise,

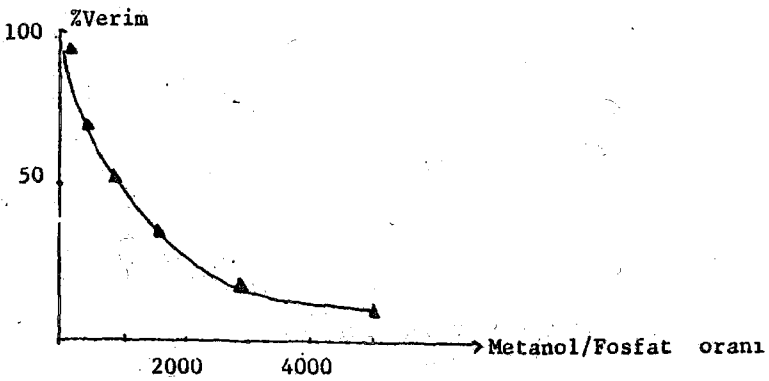
$$K_p = 0,4 \text{ mg/l } PO_4^{3-} \quad K_{NO_3^-, \max} = 260 \text{ mg } NO_3^-/\text{g UAK.saate}$$



Şekil 5.18 ; Fosfat konsantrasyonunun denitrifikasyon reaksiyonuna etkisi.



Şekil 5.19 : K_p ve $K_{\text{NO}_3}^{\text{max}}$ 'ın bulunması.



Şekil 5.20 : Metanol/Fosfat oranına göre Denitrifikasyon hızı değişimi .

Asılı kültürlerde bulunan değer ise;

$58,5 \text{ mgNO}_3\text{-N/grUAK.saat} = 259 \text{ mgNO}_3\text{ /gUAK.saat}$ olup her iki değer mükemmel bir yaklaşım içerisinde. Böylelikle, denitrifikasyon reaksiyonunun, fosfat sübstratının sınırlayıcı olduğu bir reaksiyon olduğu önerilmiş ve deneysel olarak kanıtlanmıştır.

5.3.3 Biyolojik denitrifikasyonun akışkan yataklı reaktörde uygulanmasına ilişkin model önerisi

Öncelikle, değişik debilerin, yukarı akış hızı olarak, m^3/m^2 . saat veya m/saat olarak tanımlanmasıyla, akışkan yatak yüksekliğinin değişimi gözlemlenmiştir. Başlangıçta kum taneciklerinin akışkan nitelik kazanması için, 16 m/saat dolayında bir minimum yukarı akış hızı gerekirken, biyopartiküllerin büyümesi ile bu değer 1 m/saat dolaylarında hız düşmekte ve genişlemiş yatak özelliğine yaklaşılmaktadır. Biyofilmin artmasına bağlı olarak değişen, gram kum başına, mg. cin- sinden uçucu asılı katıların değişik değerleri için, yukarı akış hızı ve yatak yüksekliği arasında çizilen grafik, Şekil 5.21'de verilmiştir. Bu şekilde görüleceği gibi, eğrilerin ekstrapolasyonu ile bulunan bir H_0' başlangıcıyla başlayan, akışkan yatak yüksekliği evrimi, bir maksimum yükseklik, H_m' de sonuçlanmaktadır. Dinamik şartlar altında, akışkanlık oluşması için gerekli bir minimum hızın, V_{min} 'un üstünde bir hız V' de, yatak yüksekliğinin hızla bağlı değişimi, $H(V)$ lineer görünmektedir. Biyopartiküllerin büyümesi ve dolayısıyla yatak genişlemesi, $E (H_v - H_0')/H_0'$ artan biyokütle konsantrasyonu ile birlikte artar. Bu özellik Şekil 22'de gösterilmiştir.

Biyopartiküller, kolonun en üst kısmından başlayarak, en büyük bir kritik biyopartikül çapına doğru gelişim göstermekte ve akışkan yatak için denge hali diye tanımlayacağımız, uniform dağılıma ulaşmaktadır. Böylelikle akışkan yatak sistematiği, biyokütle dağılımının azalan bir üstel fonksiyonla tanımlandığı "sabit yatak"lardan farklılaşarak, biyokütle ve kumun homojen dağılımı ile "piston akımlı" reaktör tipine simüle edilebilir (Şekil 5.23).

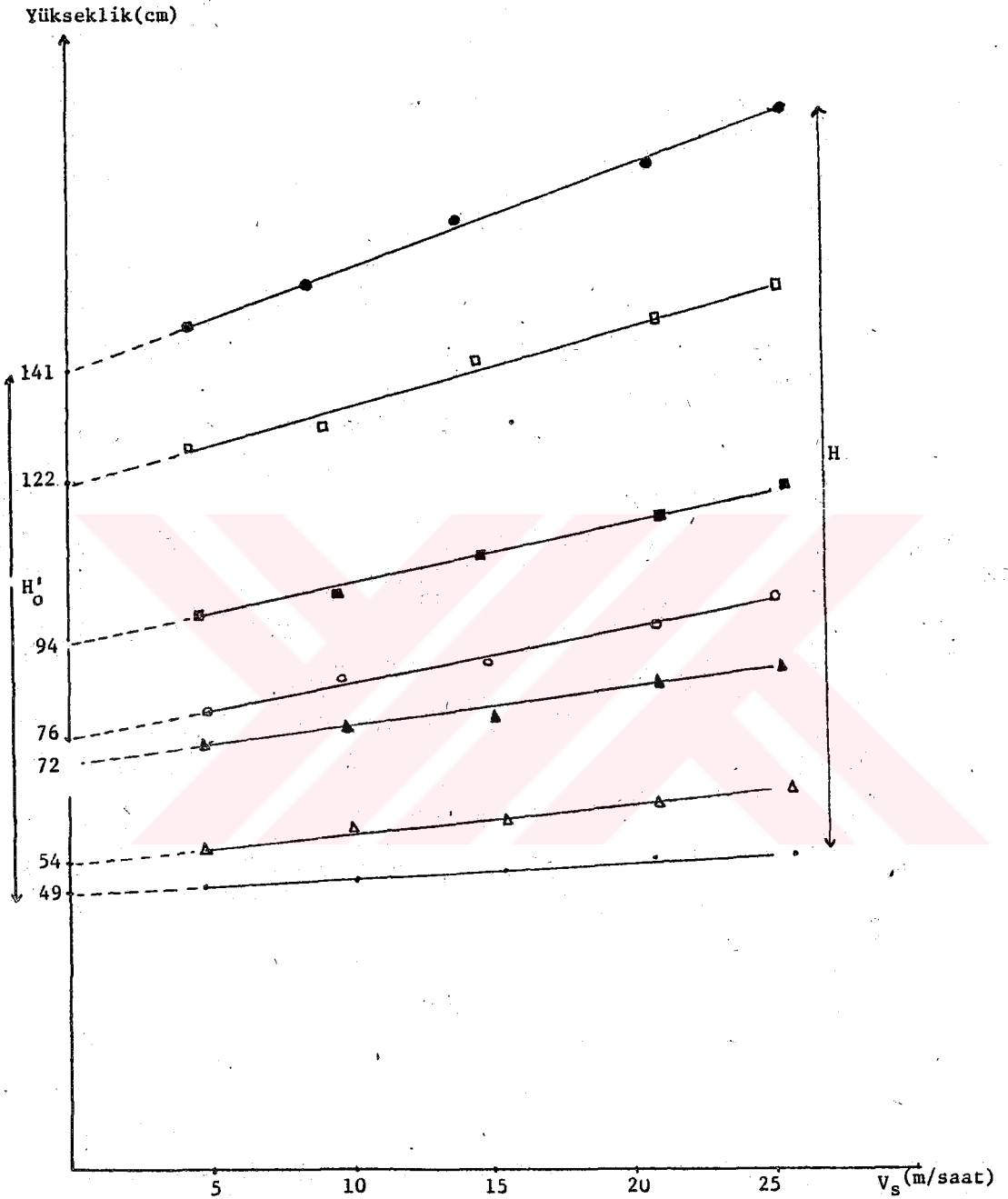
Akışkan yataklı reaktörde, denitrifikasyon reaksiyonunun modellenmesi çalışmalarında, aşağıdaki hipotezler temel kabul edilmiştir:

- Akışkan yataklı reaktör, "Piston akışlı" reaktör tipine uymaktadır.

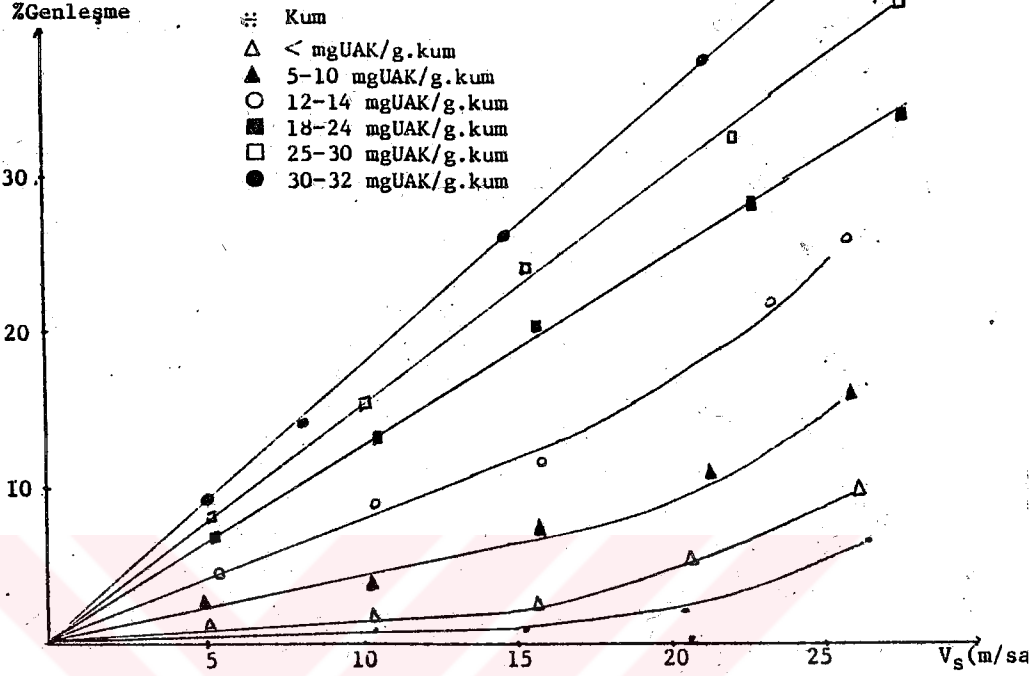
- Akışkan yatak yüksekliği, artan yukarı akış hızı ve artan aktif biyolojik kütle (UAK) konsantrasyonu ile yükselir.

- Denitrifikasyon reaksiyonunda, metanol ve nitrat sübstrat sınırlayıcı bir etki göstermeyip, sıfırıncı dereceden giderilme kinetiğine uyarlar. Ancak biyofilmin 500 mikronun üzerindeki kalınlıkları için, nitratin diffüzyon özelliği sınırlayıcı bir etki gösterir ve reaksiyon 1/2 . dereceden kinetiğe uyar. Fosfat konsantrasyonu (M) ise MONOD kinetiği uyarınca, sübstrat sınırlayıcı bir etki yapar.

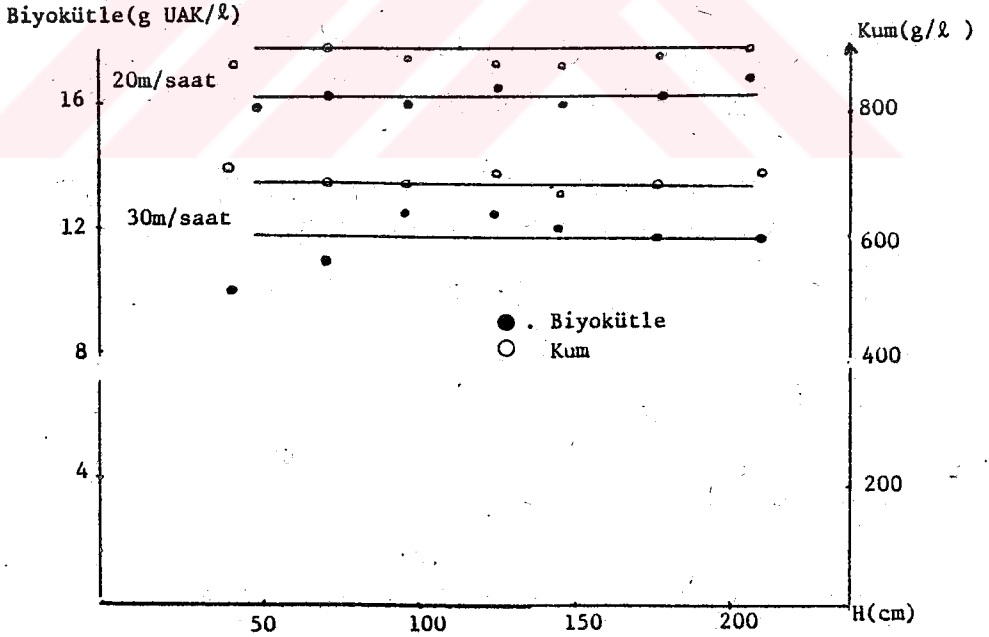
(M) Deneylerde mineral besi maddesi olarak kullanılan fosfat 0,20 mg/l olup, maksimum denitrifikasyon hızının 1/3'üne ulaşılmaktadır.



Şekil 5.21 : Yukarı akış hızı değişimi ile yatak yüksekliği artışı.



Şekil 5.22 : Yukarı akış hızı değişimi ile birlikte yatak genişliği



Şekil 5.23 : Akışkan yataklı reaktör içinde biyokütle dağılımı.

- Denitrifikasyon, dolayısıyla nitrat profili, kolon boyunca, çamur miktarına bağlı bir lineerlik gösterir, yani çamurla doğru orantılıdır.

- Akışkan yatak, her bir yukarı akış hızı için, maksimum biyopartikül büyüklüğüne, yani kritik büyüklüğe (çapa) ulaşıldığında, denge durumunda addedilir.

- Deneyssel sonuçların irdelenmesinde, olabilecek ilk oksijen nedeniyle, akışkan yatak başlangıcında biyolojik daha doğrusu denitrifikatif olarak aktif olmayan bir kısım varlığı göz önüne alınmıştır.

- Deneyssel çalışmalarda, metanol, ideal kullanım oranının, fazlasıyla kullanılmış, pH = 8 dolaylarında, temperatur 10-20 °C aralığında seyretmiştir.

Akışkan yatak yüksekliğinin belli bir fraksiyonu dH için, "piston-akımlı" reaktör kabulüyle, tipik denklem şöyle yazılabilir.

$$V_s \cdot dNO_3^- = -K_{NO_3^-} \cdot dH$$

Yukarı akış hızı, V_s , ve denitrifikasyon hızı, yükseklik veya nitrat konsantrasyonuna bağlı olmadığından (sıfırdan itibaren kinetik);

$$\frac{dNO_3^-}{dH} = -\frac{K_{NO_3^-}}{V_s} \quad \text{İntegrasyonla,}$$

$$\Delta NO_3^- = -\frac{K_{NO_3^-}}{V_s} \cdot H \quad \text{ulaşılır.}$$

Denitrifikasyon hızının aktif biyokütle konsantrasyonu ve etkili yükseklikle doğru orantılı olduğu gözönüne alınarak ve Tablo 5.16'daki deneyssel değerler incelenerek,

$$\Delta NO_3^- = 1/3 \approx \frac{K_{NO_3^-, \max} \cdot H_e \cdot X}{V_s} \quad \text{olarak,}$$

nitrat giderilme modeli oluşturulur. Bu modelin sonuçları ile deneyssel sonuçlar, birim yatak yüksekliği başına, nitrat giderilmesi kriterinden Tablo 5.16'da karşılaştırılmaktadır.

Akışkan yatak yüksekliği, yukarı akış hızına ve ayrıca biyopartikül büyüklüğüne bağlıdır. Yalnız değişik boyutlu taşıyıcı partiküllerle çalışılması halinde, biyopartikül büyüklüğü anlamını yitirecektir. Bu nedenle, "mgUAK/gr.kum" şeklinde tanımlanabilecek, taşıyıcı ortamın biyofilmle kaplanabilme ölçüsünün modelde kullanılması daha gerçekçi bulunmuştur. Deneyssel verilere en iyi uyum sağlayan, yüksekliği tayin eden matematik model aşağıdaki gibi bulunmuştur.

* Bu değer, sınırlayıcı olan fosfat konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 5.20'de tanımlanmış olan metanol/fosfat oranına göre sağlanan % denitrifikasyon etkinliğine eşittir. 1/3'ü değeri bu deneylerle özgüdür.

V_s (m/saat)	h_e effektif/yükseklik (metre)	$\Delta NO_3^- / H$ deneysel (mg/l NO_3^- .metre)	$\Delta NO_3^- / H$ modelden hesaplanan (mg/l NO_3^- .metre)
5	0,23	177,4	176,0
10	0,50	100,0	112,0
15	1,00	147,0	154,0
20	1,63	135,0	135,5
25	1,54	94,0	97,0
30	1,51	36,0	38,0

Tablo 5.16) Nitrat giderilme modelinin, deneysel verilerle tutarlılığı

$$H = 0,06 \cdot V_s + 0,0075 \cdot x$$

Bu modele göre bulunan değerler ile deneysel olarak gözlenen değerler aşağıda Tablo 5.17'de karşılaştırılmış ve modelin geçerliliği kanıtlanmıştır.

V_s (m/saat)	X (mgUAK/gr. kum)	Deneysel H (metre)	Modelden hesaplanan H (metre)
5	11,0	0,42	0,380
10	16,0	0,72	0,720
15	38,0	1,20	1,185
20	57,5	1,65	1,630
25	40,0	1,80	1,800
30	21,0	1,95	1,960

Tablo 5.17) Akışkan yatak yüksekliği modelinin deneysel verilerle tutarlılığı

Bu iki yardımcı matematik tanımın geliştirilmesinden sonra, önceden belirlenen hipotezlere uygun, tüm uygulamada kullanılabilir değişkenleri bir arada toplayan, akışkan yataklı reaktörde, biyolojik denitrifikasyon sürecini tanımlayan aşağıdaki model önerilmiştir. Modelin oluşturulmasında kullanılan deneysel veriler ve modelden hesaplanan değerlerin, deneysel değerlere uygunluğu Tablo 5.18'de irdelenmiştir.

$$\Delta NO_3^- = 0,5 \cdot K_{NO_3^-} \cdot x \left[\frac{H}{V_s} + 0,02 \cdot e^{0,025x} \right]$$

ΔNO_3^- = Giderilen hacimsel nitrat miktarı, (mg/l)

$K_{NO_3^-}$ = Denitrifikasyon hızı (mgNO₃⁻/gr.UAK.saat)

x = Biyokütle konsantrasyonu, (gr.UAK/l)

H = Akışkan yatak yüksekliği, (metre)

V_s = Yukarı akış hızı, (metre/saat)

x = mgUAK/gr.kum

3 ayrı denklem demeti şeklinde önerilen matematik modelin kullanımına ilişkin son yorum ve öneriler aşağıda sunulmuştur.

- Bu çalışma, 0,36 mm. ortalama çapındaki kum taneciklerinin taşıyıcı ortam olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Model, kum taneciklerinin biyofilmle kaplanma özelliği, x, terimini içerdiğinden, diğer büyüklüklerdeki taşıyıcı ortamlara uygulanmasında bir sorun yoktur.

- Model, denitrifikasyon hızını nitratın hacimsel giderilmesi şeklinde tanımlayan teriminde, başındaki katsayı itibariyle fosfatın Monod kinetiğine göre tüketilmesi bulgusuna bağlıdır. Şekil 5.20 kullanılarak, denklem kullanılan fosfat miktarına göre, yeni şekline uyarlanır.

- Model denklemleri, öncelikle uygulamaya yöneliktir. Diffüzyon etkisi konusunda yapılan önceki araştırmada, sıfırıncı dereceden kinetik bölgenin çizilen sınırları içerisinde, verimlilik mülahazasıyla yapılan çalışmalara uygulanabilir.

V_s (m/saat)	Q (l/saat)	H (metre)	x (mgUAK/gr.kum)	X (mg/l) UAK	Deneysel K_{NO_3} (mg NO_3 /gr.UAK.saat)	Modelden hesaplanan K_{NO_3} (mg NO_3 /gr.UAK.saat)
5	40	0,42	11,0	10,2	72,00 ($\Delta NO_3 = 40,8$ mg/l)	72,5
10	80	0,72	16,0	13,1	73,80 ($\Delta NO_3 = 49,8$ mg/l)	74,6
15	118	1,20	38,0	26,8	82,40 ($\Delta NO_3 = 147$ mg/l)	82,6
20	160	1,65	57,5	31,2	87,06 ($\Delta NO_3 = 220$ mg/l)	84,6
25	195	1,80	34,3	28,1	79,60 ($\Delta NO_3 = 145$ mg/l)	82,1
30	235	1,95	21,0	13,2	81,60 ($\Delta NO_3 = 54,5$ mg/l)	83,2

Tablo 5.18) Akışkan yataklı reaktörde biyolojik denitrifikasyon süreci modelinin, deneyel verilerle tutarlılığının irdelenmesi

VI. SONUÇLAR

Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunun kinetik parametrelerinin gözden geçirilmesi ve çevre faktörleri etkilerinin incelenmesi, bu sürecin akışkan yataklı reaktörde uygulanması ile kuramsal ve uygulamalı esaslarının belirlenmesine yönelik deneysel çalışmaların ve değerlendirmelerin sonuçları aşağıda sunulmuştur.

Metanolün karbon kaynağı olarak kullanıldığı, askıda çoğalma sistemlerinde biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu sıfırıncı dereceden kinetikle tanımlanmaktadır. Kinetik parametrelerin bulunmasına yönelik olarak yapılan çalışmada, *Hypomicrobium* türünün çoğunlukta olduğu heterojen bir popülasyon gözlenmiştir. Bu ortamda, en uygun pH olarak belirlenen 8'de ve 25 °C'ta, tam karışmalı ve kesikli reaktörlerde, maksimum hücre çoğalma hızının varolduğu logaritmik üreme fazında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonu kinetik parametreleri aşağıdaki gibi bulunmuştur;

$$\mu_{\max} = 0,037 \text{ saat}^{-1}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{OH},\max} = 0,150 \text{ mgCH}_3\text{OH/mg UAK.saat}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \max} = 0,0585 \text{ mgNO}_3^-\text{-N/mg UAK.saat}$$

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,25 \text{ mg UAK/mgCH}_3\text{OH}$$

$$Y_{\text{NO}_3^-\text{-N}} = 0,63 \text{ mg UAK/mgNO}_3^-\text{-N}$$

$$\text{kullanma oranı } \frac{\text{mgCH}_3\text{OH}}{\text{mgNO}_3^-\text{-N}} = 2,56 \text{ mgCH}_3\text{OH/mgNO}_3^-\text{-N}$$

$$K_{\text{S},\text{CH}_3\text{OH}} \text{ ve } K_{\text{S},\text{NO}_3^-\text{-N}} \ll 1,0 \text{ mg/l}$$

Askıda çoğalma sistemlerinde, en yüksek denitrifikasyon hızına ulaşılan ve en düşük kullanma oranını (2,56) sağlayan optimum pH değeri 8 olarak bulunmuştur. pH = 8 ortamında çalışılması, en az metanol kullanımını gerektirdiğinden, mühendislik uygulamalarında en ekonomik çözümdür. Denitrifikasyon reaksiyonu üzerine temperatur etkisinin incelenmesi sonucunda;

$$\text{Askıda çoğalma sistemlerinde, } k_t = 0,054 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$Q_{10} = 3,3 - 3,5$$

$$\text{Akışkan yataklı reaktörde, } k_t = 0,023 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$Q_{10} = 2,9$$

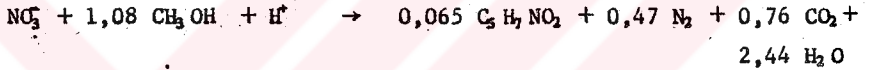
olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, akışkan yataklı reaktörlerde çalışılması, temperatur değişimlerine karşı daha büyük dayanıklılık

göstermekte ve reaksiyon hızı sıcaklık faktöründen daha az etkilenmektedir. Bu sonuçların birlikte irdelenmesi ile, askıda çoğalma sistemleri için, biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunda pH ve sıcaklık etkisi, aşağıda verilen matematik ifade ile birlikte tanımlanmıştır.

$$K_{\text{NO}_3-\text{N}, t} = K_{\text{NO}_3-\text{N}, 25^\circ\text{C}} \frac{10^{0,054 (t-25)}}{[1 + 0,03 (10^{+(8-\text{pH})} - 1)]}$$

Bu modelde, $\text{pH} > 8$ değerleri için $(\text{pH} - 8)$, $\text{pH} < 8$ değerleri için $(8 - \text{pH})$ değeri kullanılmaktadır.

Bulunan kinetik parametrelerin değerlendirilmesi sonucu oluşturulan ve yalnızca bir yaklaşım olarak sunulan stokiometrik denklemin, literatürde termodinamik yöntemlerle bulunan klasik stokiometrik denklemle çok büyük uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bulunan kinetik parametreler de, literatürde önerilen çeşitli değerlere çok yakındır.



Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunda, nitrit etkisi üzerinde yapılan deneyler sonucunda, reaksiyonun ikinci aşaması olan nitritin indirgenmesinin sınırlayıcı bir aşama olmadığı, denitrifikasyon hızının nitratın nitrite indirgenmesi aşaması tarafından kontrol edildiği görülmüştür. Biyolojik denitrifikasyon reaksiyonunda, enerji gereksinmesi için oluşan 2 ATP molekülünden biri, nitratın nitrite değeri ise nitritin nitroz okside indirgenmesinde kullanılmaktadır. Reaksiyon sürecinde nitrat ve nitritin bir arada olması halinde, $\text{NO}_2^- \geq 50 \text{ mg/l}$; $\text{NO}_3^- \leq 5 \text{ mg/l}$ şartları dışında, nitritin hiçbir inhibisyon etkisi yoktur. Nitrit birikimi oluşmadığında, reaksiyonun eş zamanlı ve ardışık bir reaksiyon olarak tanımlanması, kompetitif inhibisyon yaklaşımından daha tutarlı olacaktır.

Biyolojik denitrifikasyon sürecinin uygulanmasında, yeni bir reaktör tipi seçeneği olarak akışkan yataklı reaktör kullanılmıştır. Akışkan yataklı reaktörlerde, mühendislik uygulamaları için yeni tasarım parametreleri geliştirilmiş ve bunlar aşağıdaki matematik ifadelerle tanımlanmıştır. Akışkan yataklı reaktörde, taşıyıcı ortam olarak 0,36 mm. ortalama çapında ve 2,65 gr/ml yoğunluğunda kum tanelikleri kullanılmaktadır.

Biyofilm kalınlığının, yukarı akış hızı olarak tanımlanan substrat debisi ile, belli bir kritik büyüklüğe ulaştığı görülmüş ve bu kalınlığı aşan partiküllerin hidrolik olarak "wash-out" olacağı saptanmıştır. Biyofilm kalınlığı temel parametresinin, yukarı akış hızı ile olan ilgisi şu modelle tanımlanmaktadır;

$$\Sigma = 0,156 \frac{K_{S,\Sigma} + V_S}{V_S} \cdot \Sigma_{\max}$$

Bu çalışmada kullanılan taşıyıcı ortam için, $\Sigma_{\max} = 1020$ mikrometre, $K_{S,\Sigma} = 27,2$ m/saat olarak bulunmuştur.

Akışkan yataklı reaktörlerde, bir diğer önemli parametre de, her gün fazla üreyen çamurun uzaklaştırılmasının tasarımıyla kullanılacak, biyofilm kalınlığı artış hızıdır. Biyofilm kalınlığı artış hızı aşağıdaki matematik ifade ile tanımlanmıştır.

$$\frac{\Delta \Sigma}{\Delta t} = 10^2 \cdot 1,8 \frac{\Sigma_{\max} - \Sigma}{K_{NO_3^- - N}}$$

Bu parametrelerin deneysel sonuçlara bağlı olarak geliştirilmesinde, biyofilm kalınlığı, biyofilm yoğunluğu ve biyokütle konsantrasyonu ölçüm yöntemleri bu çalışma içinde akışkan yataklı reaktöre özgün olarak geliştirilmiştir.

Akışkan yataklı reaktörü karakterize eden biyofilm kinetiğinin en önemli yönü olan difüzyon etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, biyofilm kalınlığının 500 μ m'den küçük değerlerinde, her iki substratın da (metanol ve nitrat) sınırlayıcı olmadığı ortamda, sıfırıncı dereceden kinetik geçerli olmakta, biyofilm kalınlığının 500 μ m'den büyük değerlerinde ise, denitrifikasyon hızı difüzyon etkisi ile kontrol edilmekte ve 1/2 . dereceden kinetik geçerli olmaktadır. Nitratın biyofilme difüzyonu reaksiyonu sınırlandırmaktadır. Böylelikle her iki reaksiyon mertebesinin, uygulama alanındaki geçiş sınırı, biyofilm kalınlığı cinsinden nicelik olarak belirlenmiştir. Difüzyonu sınırlı olmayan metanolün giderilme hızı değişmemektedir. Bu aşamada, metanolün biyofilm derinliğinde modifiye olan başka anaerobik mikroorganizmalarca tüketildiği sonucuna varılmıştır. Nitekim, biyofilm kuru yoğunluğunun, biyofilm kalınlığına göre değişiminin incelenmesinde bulunan karakteristik eğride, en büyük yoğunluk ve dolayısıyla en yüksek biyokütle konsantrasyonu 300 μ m saptanmış, 500 μ m'den büyük biyofilm kalınlığında sürekli yoğunluk ve konsantrasyon azalması gözlenmiştir. Bu eğri, akışkan yataklı reaktörde, biyofilm kinetiği açısından son derece ilginç ve önemlidir. Mühendislik uygulaması açısından verimlilik gözönüne alınarak, çalışmanın üst sınırı biyofilm kalınlığı olarak 500 μ m değeri önerilmiştir.

Biyolojik denitrifikasyon sürecinde, metanol ve nitratın çok küçük konsantrasyonlarında dahi substrat sınırlayıcı nitelik görülmemekte, ($K \ll S$) ancak difüzyon etkisinde, 1/2 . dereceden kinetik geçerli olmaktadır. Ancak, besi maddesi olarak kullanılan fosfor, tüketim kinetiği itibarıyla MONOD kinetiğine uygunluk göstermektedir. Bu oluşum aşağıdaki denklem ve parametreler ile ifade edilmiştir.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{P}{K_p + P} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{K_{NO_3-N}} = \frac{1}{K_{NO_3-N, \max}} \cdot \frac{K_p}{P} + \frac{1}{K_{NO_3-N, \max}}$$

$$K_p = 0,4 \text{ mg/l } PO_4^{3-}$$

$$K_{NO_3-N, \max} = 260 \text{ mgNO}_3^-/\text{gr UAK saat} = 58,5 \text{ mg NO}_3^-/\text{gr. UAK} \cdot \text{saat}$$

Akışkan yataklı reaktörde, biyolojik denitrifikasyon süreci, gerek mühendislik açısından önemli uygulama parametrelerinin geliştirilmesi, gerek kinetik özelliklerinin incelenmesi sonucu, matematik bir model olarak tanımlanmıştır. Modelin oluşturulmasında, pratik amaçlı kullanım ön planda tutulmuştur.

$$\text{Metanol/Nitrat/Fosfat} = 100/40/1$$

$$\Delta NO_3^- = 1/3 \frac{K_{NO_3^-, \max} \cdot H_e \cdot X}{V_s}$$

$$H = 0,06 V_s + 0,0075 x$$

$$\Delta NO_3^- = 0,5 K_{NO_3^-} \cdot X \left[\frac{H}{V_s} + 0,02 e^{0,025x} \right]$$

Bu çalışma ile, biyolojik denitrifikasyon sürecinin, yeni bir reaktör tipi olan akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilebileceği ortaya konmuş ve tasarıma yönelik parametreler ile temel kinetik özellikler ortaya konmuştur. Bu çalışma ayrıca, çok sayıda araştırma konusu içinde, bir çıkış noktası özelliğini içermektedir.

K A Y N A K L A R

1. BARTH, Edwin, F., "Measurement and Forms of nitrogen and phosphorus." Nitrogen removal. Advanced Waste Treatment Seminar, Session I, San Francisco, October 28-29, 1970.
2. PAINTER, Henry. A., "Microbial Transformations of Inorganic Nitrogen," Proceedings of Conference on nitrogen as a water pollutant, Vol. 1, IAWPR, Copenhagen-Denmark, 18-20th August, 1975.
3. KUTZNETSOV, "Die Rolle von Mikroorganismen im Stoffkreislauf der Seen," Berlin, 1959.
4. FERGUSON, F.A., "A Nonmyopic approach to the problem excess algae growths," Environmental Science and Technology 2, 188, 1968.
5. McCARTY, P.L., et al. "Sources of nitrogen and phosphorus in Water Supplies," Journal of the American Water Works Association, 59, 344, 1967.
6. FRUH, E.G., "Biological responses to nutrients - eutrophication: Problems in Freshwater." Advances in Water Quality Improvement, Vol. 1, edited by Gloyna E.F., and Eckenfelder, W.W., University of Texas, 1969.
7. HANSSON, A., Kullveföroreningar i vatten. Industrin. Presenterat vid Sammensträde på Statens Naturvårdsverk den, 24/1, 1975.
8. SÄRKKA, M. Översikt av olika källor till närsaltutsläpp. Eutrofiering, Tionde Nordiska Symp. om Vattenforskning, Nordforsk, 20-22 maj, 1974.
9. THORELL, L. och CARLSSON, A. Utsläpp av total kväve från Svenska tätorter. Presenterat vid sammensträde på Statens Naturvårdsverk den 24/1, 1975.
10. "Sources of nitrogen and phosphorus in Water Supplies," American Water Works Association, Task Group 2610-P, Nutrients in Water, 1966.
11. SAWYER, C.N. "Fertilization of Lakes by Agricultural and Urban Drainage." New England Water Works Association 61, 109, 1947.
12. MACKENTHUM, K.M., "A review of algae Lake weeds and Nutrients," Journal WPCF 34, 10, 1077, 1962.
13. HASLER, A.D., "Eutrophication of Lakes by domestic drainage," Ecology 28. 383, 1947.
14. SAWYER, C.N. "Sources of nitrogen in the water resource and its role in eutrophication," Proceedings Correspondence Conference on Denitrification of Municipal Wastes. University of Massachusetts Water Resources Research Center, March, 1973.

15. ESVELT, L.A., et al., "Toxicity Removal from Municipal Wastewaters" SERL Report, No: 71-7, Sanit. Eng. Res. Lab., Berkeley, 1971.
16. ORHON, Derin, "Haliç sularında zehirlilik korelasyonları" TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No: MAG-360, Aralık 1975.
17. BARTH, E., SMITH, J., "Control of Nitrogen in Wastewater Effluents," Technology Transfer Design Seminar, Atlanta, Georgia, May, 1973.
18. SHUVAL, H.I. and GRUENER, N., "Infant Methemoglobinemia and other health effects of nitrates in drinking water," Proceedings of Conference on nitrogen as a water pollutant, Vol. 1, LAWPR, Copenhagen-Denmark, 18-20th August, 1975.
19. JOHNSON, W.K. "Removal of Nitrogen by biological treatment", Advances in Water Quality Improvement. Vol. 11, edited by Gloyna, E.F., and Eckenfelder, W.W., University of Texas, 178, 1969.
20. WUHRMANN, K. "Microbial Aspects of Water Pollution Control," Advances in Applied Microbiology 6, 119-151, Academic Press, 1964.
21. STENSEL, H.D., "Biological kinetics of the suspended growth denitrification process, Ph.D. Thesis, Cornell University, 1971.
22. SAWYER, C.N. "An Evaluation of Nutrient Control Methods," Journal of Eng. Inst. of Canada, 37-40, 1969.
23. CULP, R.L. "Denitrification by Ammonia Stripping," Correspondence Conference on Denitrification of Municipal Wastes, University of Massachusetts, 1973.
24. WEBER, W.S., "Denitrification by break-point Chlorination," Correspondence Conference on Denitrification of Municipal Wastes, University of Massachusetts, 1973.
25. MERCER, B.W. et al. "Ammonia Removal from Secondary effluents by selective Ion Exchange," Journal WPCF 42, 2, Part 2R, 95, 1970.
26. ELIASSON, R., TCHOBANOGUOS, G., "Chemical Processing of Wastewater for Nutrient Removal," Journal WPCF 40, 5, Part 2 R. 171, 1968.
27. BOUWER, H., "Nitrification-Denitrification in the Soil," Correspondence Conference on Denitrification of Municipal wastes. University of Massachusetts, 1973.
28. "Continuous biological Denitrification of Wastewater" Environment Canada, Report EPS 4-WP-74-6, August 1974.

29. DOELLE, "Bacterial Metabolism," Academic Press, New York, 1969.
30. PAYNE, "Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms," Bact. Rev. 37, 409-452, 1973.
31. SMITH, MASSE, FEIGE, KAMPHAKE, "Nitrogen removal from municipal waste water by columnar denitrification," U.S. Dep. Interior, FWQA, Cincinnati, July, 1970.
32. PORRA and LASCELLES, "Haemoproteins and haem synthesis in facultative photo synthetic and denitrifying bacteria," Biochem. J. 94, 120, 1965.
33. BEST and PAYNE, "Preliminary enzymatic events in asparagine-dependent denitrification by *Pseudomonas perfectomarinus*," J. Bact. 89, 1051-4, 1965.
34. NASON, "Enzymatic pathways of nitrate, nitrite and hydroxylamine metabolism," Microbiol. Rev. 26, 16-41, 1962.
35. DOWNEY, "Nitrate reductase and respiratory adaption in *Bacillus Steomothermophilus*," J. Bact. 91, 634, 1966.
36. KLUVYER and VERHOEVEN, "Studies on dissimilatory nitrate reduction. II. The Mechanism of Denitrification," *Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. Serol.* 20, 241, 1954.
37. IWASAKI and MORI, "Studies on denitrification. III. Enzymatic gas production by the reaction of nitrate with hydroxylamine," J. Biochem., Tokyo 45, 133-40, 1958.
38. NASON and TAKAHASHI, "Inorganic nitrogen metabolism," Ann. Rev. Microbiol. 12, 205-246, 1958.
39. PAINTER, "A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms," Wat. Res. 4, 393-450, 1970.
40. DELWICHE, "Denitrification," A Symposium of Inorganic Nitrogen Metabolism, (Ed. McElroy, Glass) Johns Hopkins Press, 1956.
41. CHRISTENSEN, HARREMOES and ROED-JENSEN, "Combined sludge denitrification of sewage utilizing internal carbon sources," Presented: Cont. on Nitrogen as a water pollutant, Copenhagen, 1975.
42. CHRISTENSEN and HARREMOES, "Biological Denitrification of Sewage: A literature review," Prog. Wat. Tech., Vol. 8, pp 509-555, Pergamon Press, 1977.
43. JOHNSON and SCHROEPFER, "Nitrogen removal by nitrification and denitrification," JWPCF 36, 1015-36, 1964.
44. CLAYFIELD, "Respiration and denitrification studies on laboratory and works activated sludge," Wat. Poll. Contr. 73, 51-76, 1974.

45. WUHRMANN, "Nitrogen removal in sewage treatment processes," Verh. Int. Ver. Limnol. 15, 580-96, 1964.
46. DAWSON and MURPHY, "The temperature dependency of biological denitrification," Wat. Res. 6, 71-83, 1972.
47. McCARTY, BECK and AMANT, "Biological denitrification of waste-waters by addition of organic materials," 24. Ind. Waste Conf., Purdue Univ. 24, 1271-1285, 1969.
48. HARREMOES, P. GÖNENÇ, E., "The applicability of biofilm kinetics to rotating biological contactors," EWPCA/ IAWPR International Seminar on Rotating Biological Discs, Stuttgart, Oct. 6-8, 1983.
49. LA MOTTA, E., "Evaluation of Diffusional Resistances in Substrate Utilization by Biological Films," Ph.D-thesis Univ. North Carol., Chapel Hill, 1974.
50. HARREMOES, P., "Half-order reactions in Biofilm and Filter Kinetics," Dept. of San. Eng., Tech. Univ. Denmark, 1976.
51. LEVENSPIEL, O., "Chemical Reaction Engineering," Wiley and Sons, New York, 2nd ed., 1972.
52. WUHRMANN, K., "Microbial Aspects of Water Pollution Control," Advances in Applied Microbiology, 6, 119-151, 1964.
53. HARREMOES, P. and RIEMER, M., "Report on Pilot-scale experiments on Down-flow filter denitrification," Rep 75-1, Dept. Sanit. Eng., Tec. Univ. Denmark, 1976.
54. WILLIAMSON, K. and P.L. McCARTY, "Verification Studies of the biofilm model for bacterial substrate utilization," JWPCF, Vol. 48, 2, 281-296, 1976.
55. ATKINSON, B. and H.W. FOWLER, "The Significance of Microbial Film in Fermenters," Advances in Biochemical Engineering, 3, Chapter 6, Springer. Verlag, New York, 1974.
56. RIEMER, M., "Kinetics of Denitrification in Submerged Filters," Ph.D. Thesis, Dept. of Sanit. Eng., Tech. Uni. of Denmark, 1977.
57. MOORE, S.F. and SCHROEDER, "The effect of nitrate feed rate on Denitrification," Water Research 5, pp. 445-452, 1971.
58. MURPHY, K.L. and R.N. DAWSON, "The temperature dependency of biological denitrification," Water Research, 6, pp. 71-83, 1972.
59. STENSEL, H.D. et al., "Biological kinetics of suspended-growth denitrification," JWPCF, Vol. 45, No. 2, 249-261, 1973.

60. REQUA and SCHROEDER, "Kinetics of packed-bed denitrification," JWPCF, 45, 1696-1707, 1973.
61. ERICHSON, B., "Nitrogen removal in a pilot plant," JWPCF, 47, 4, p. 727, 1975.
62. KAUFMAN, G., "Process Design Manual for Nitrogen Control," U.S. EPA, 1975.
63. SPERL and HOARE, "Denitrification with methanol: a selective enrichment for Hypomicrobium species," J. Bact. 108, 733-736, 1971.
64. HULTMAN, "Studies of biological nitrogen reduction, "Presented at KEM-TEK-2, Copenhagen, 1971.
65. LUNDBERG, "Kvave reduktion vid avlopss reningsverk," Vatten, 27, 449-456, 1971.
66. MULBARGER, "Modifications of the activated sludge process for nitrification and denitrification," FWGA, U.S. Dep. of the Interior, Adv. Waste Treatm. Res. Lab., August, 1970.
67. HUNERBERG and SARFERT, "Versuche zur Stickstoff elimination aus dem Berliner Abwasser," Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser, 108, 966-69 and 1197-1205, 1967.
68. MURPHY and SUTTON, "Pilot scale studies on biological denitrification," Presented, 7th IAWPR Conf., Paris, 1974.
69. SUTTON, Murphy and DAWSON, "Low temperature biological denitrification of wastewater," JWPCF, 47, 1975.
70. PARKER, Aberley and CALDWELL, "Development and implementation of biological denitrification for two large plants," Presented at: Conference on nitrogen as a water pollutant, Copenhagen, 1975.
71. BARNARD, "Biological denitrification," JWPCF 72, 705-20, 1973.
72. MECHALAS, ALLEN and MATYSKIELA, "A Study of nitrification and denitrification," Water Poll. Control Res. Ser., 70, U.S. Dept. Interior, FWOA, 1970.
73. IDE, TOHYA, SUZUKI, MATSUO and OSONAI, "Removal of nitrogen and phosphorus in wastewater treatment," Pachec 72, Session 16-3, 1972.
74. EDHOLM, HULTMANN, LOWEN and SVEN-NILSSON, "Narsalreduktion, Fortsatta forsok over denitrifikationens kinetik," KTH Publ, 70:1, Stockholm, 1970.
75. JERIS and OWENS, "Pilot scale high-rate biological denitrification using a granular fluidized bed," JWPCF 46, 2118-2128, 1974.

76. KLOTTER, "Möglichkeiten zur Denitrification u. Grundwassern," Vom Wasser 36, 93-140, 1969.
77. MEIRING and STANDER. "Extended aeration in mining sanitation," Civ. Engr. Sth. Afr. 6, 19-27, 1964.
78. MULBARGER, "Nitrification and Denitrification in activated sludge," JWPCF 43, 2059-2070, 1971.
79. BARTH, BRENNER and LEWIS, "Chemical-biological control of nitrogen and phosphorus in waste-water effluent," JWPCF, 40, 2040-54, 1968.
80. McCARTY, "Feasibility of the denitrification process for removal of nitrate nitrogen from agricultural drainage water," Rep. San Joaquin District, Calif. Dept. Wet. Res., Fresno, Calif., 1966.
81. SEIDEL and CRITES, "Evaluation of anaerobic denitrification processes," Journ. ASCE, J. San. Engng. Div. 96, 267-77, 1970.
82. DHOLAKIA, STONE and BURCHFELD, "Methanol requirement and temperature effects in wastewater denitrification," Water Poll. Contr. Res. Ser., ORD-17010 DH T09/70, FWQA, Cincinnati, 1970.
83. AMANT and McCARTY, "Treatment of high nitrate waters," J.AWWA G 1, 659-62, 1969.
84. MOORE and SCHROEDER, "An investigation on the effects of residence time on anaerobic bacterial denitrification," Wat. Res. 4 685-94, 1970.
85. JOHNSON and VANIA, "Nitrification and denitrification of wastewater," San. Engng. Report No. 1755. Inst. of Techn., Univ. of Minnesota, 1971.
86. STENSEL, "Biological kinetics of the suspended growth denitrification process," Ph.D. Thesis, Cornell University, 1971.
87. HORSKOTTE, NILES, PARKER, CALDWELL, "Full-scale testing of a water reclamation system," Presented: 45th Ann. Conf. WPCF, Atlanta, 1972.
88. MULBARGER, "The three-sludge system for nitrogen and phosphorus removal," Adv. Waste Research Lab., Office of research and monitoring, EPA, 1972.
89. TOIT and DAVIES, "Denitrification Studies with lab. scale continous flow-units. Wat. Res. 7, 489-500, 1973.
90. BAILEY and THOMAS, "Nitrogen removal by biological denitrification," Presented: 7th IAWPR Conference, Paris, 1974.
91. BROWN, "Removal of nitrogen from tile drainage," Wat. Poll. Contr. Res. Ser. 13030 ELY 5171-6 EPA, Cincinnati, 1971.

92. SCHWINN, "Design features of the district of Columbia's Water Pollution Control Plant," Presented; San Engng. Speciality Conf., San. Engng. Div., ASCE, Rochester Inst. of Techn. Rochester, N.Y., 1972.
93. WILD, SAWYER and McMAHON, "Nitrification and denitrification facilities," Design seminar for wastewater treatment facilities, Dallas, Texas, 1971.
94. SMITH, MASSE, FEIGE, KAMPHAKE, "Nitrogen removal from municipal waste water by columnar denitrification," U.S. Dep. Interior, FWQA Cincinnati, 1970.
95. PITMAN, "Control of denitrification process at wastewater treatment plants," Presented: IAWPR - Workshop on Instrumentation, control and automation for waste-water treatment systems, London, 1973.
96. ENGLISH, PITKIN, CARRY and MASSE, "Wastewater denitrification; Combined with carbon adsorption or conducted in sand media," Presented: 43 Ann. Wat. Poll. Cont. Fedn., Conf. Boston, Mass. 1970.
97. COLLINSON, "Pilot-plant study of denitrification using a submerged sand filter at Rye Meads Sewage Works," Wat. Poll. Confr. 73, 685-692, 1974.
98. RIPLEY, "Processes for removal of both phosphorus and nitrogen," Presented at the Ann. Meeting Texas A and M Univ., College Station, Texas, 1971.
99. REQUA, "Kinetics of packed bed denitrification," MSc. Thesis, Univ. of California, 1970.
100. LEVA, M. "Fluidization", McGraw-Hill Book Company.
101. BEEK, W.J., MUTZALL, K.M.K., "Transport Phenomena". John Wiley and Sons Ltd., 1977.
102. BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., "Transport Phenomena," John Wiley and Sons, Inc.

T E Ş E K K Ü R

Her doktora tezi, en az kendini oluşturan kişi kadar, onu yönlendiren ve destekleyen kişilerin de bir eseridir. Tüm akademik çalışmalar, sonsuz bilgi birikimi dağarcığında belirsiz bir nokta olmanın ötesine ancak bir bütünleşme ve somut hedefleri amaçlama süreci sağlandığında geçerler. İşte bu tezin oluşumu ve etkin bir sürekliliğe kavuşması evresinde, yazıyla tanınlanması güç büyük katkısı nedeniyle, tez yöneticisi Sayın Hocam Doç. Dr. Derin ORHON'a teşekkür ederim. Ayrıca, çağdaş ve yapıcı bilim anlayışı, yönetim yaklaşımı ile benzeri değerli bilim adamlarının, yaygınlaşmasına öncülük edeceği inancımı da vurgulamak isterim.

Bu tezin oluşumu düzeyinde, yadsınamayacak yardım ve katkıları, özverili ve itinalı uğraşı nedeniyle Yar. Doç. Dr. Ethem GÖNENÇ'e, tartışmaları daima büyük bir zevkle izlenen Yar. Doç. Dr. Olcay TUNAY'a teşekkür ederim.

Bu tezin oluşumu sırasında, gerekli ve akılcı anlayışı, büyük bir iyi niyetle gösteren, TÜBİTAK - Marmara Araştırma Enstitüsü Kimya Araştırma Bölümü Başkanı, Sayın Prof. Dr. Turgut BALKAŞ'a ve desteklerinden dolayı tüm Çevre Grubu çalışanlarına teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmanın gerçekleştirildiği, Belçika'nın Leuven Üniversitesi, "Instituut voor Industriële Scheikunde" bölümü başkanı Prof. A. VAN HAUTE ve başta Paul TIMMERMANS olmak üzere tüm çalışanlar teşekkürle anılırlar.

Her akademik uğraşın koşulu olan sabırlı ve uzun uğraşlar sırasındaki iyi niyeti ve özverisi nedeniyle, bu teze görünmez katkısı için eşime özellikle sonsuz teşekkür ederim.

Ö Z G E Ç M İ Ş

14 Ocak 1954 tarihinde Bursa'da doğdum ve ilk öğrenimimi bu kentte tamamladım. Orta öğrenimimi, İstanbul'da Kadıköy Maarif Koleji'nde yaptım. 1971 yılında girdiğim, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi'nden Kimya Yüksek Mühendisliği ünvanıyla 1976 yılında mezun oldum. 1977-1979 döneminde, askerlik görevimi Deniz yedeksubayı olarak tamamladım. 1979 yılında, TÜBİTAK - Marmara Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü Çevre Grubu'nda çalışmaya başladım. Halen bu grupta araştırma uzman yardımcısı olarak çalışmaktayım. Bu dönemde, Belçika hükümetince verilen burstan yararlanarak, Leuven Üniversitesi'nde bu tezin deneysel çalışmalarını sürdürdüm ve arıtmatesisleri üzerinde incelemeler yaptım. TÜBİTAK'taki çalışmalarım sırasında, çeşitli fabrikaların arıtma tesisi tasarımı projelerinde, NATO tarafından desteklenen "Atıksu arıtımı ve boşaltımı çalışmaları", Çevre Müsteşarlığı'na desteklenen "İzmit Körfezi'nde Kirliliğin Önlenmesi ve Giderilmesi", İller Bankası'na desteklenen "Van Gölü Kirlilik ve Önlemleri Çalışması" projelerinde görev aldım.

Y. C.
Yükseköğretim Kuruluna
Belirli Mantasyon Merkez.