

Biyolojik azot giderimi için yenilikçi teknolojiler; ANAMMOX ve SHARON prosesleri

Didem GÜVEN^{*1}, Seval SÖZEN²

¹ FÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34500, Büyükçekmece, İstanbul

² İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada ANAMMOX ve SHARON reaktörlerinde azot giderim performansı incelenmiştir. Her iki sistemin performansları farklı amonyak yükleri ve farklı hidrolik bekletme süresi gibi dinamik koşullar altında incelenmiştir. SHARON reaktörünün başlangıç periyodunu oluşturan süreçte nitrifikasyon bakterilerinin kültür zenginleştirme çalışmalarında en yüksek spesifik amonyum oksidasyon hızı 0.1 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat olarak elde edilmiştir. Kemostat reaktörde çamur yaşı 1.15 gün ve reaktör sıcaklığı 35±2°C olarak gerçekleştirilen işletme koşullarında kısmi nitrifikasyona ulaşılmış ve işletme boyunca ortalama %90 amonyum azotu giderim verimi ile 2.8 mg NH₄⁺-N/mg UAKM.saat spesifik amonyum oksidasyon hızı elde edilmiştir. Sistem metanol ilavesi ile döngüsel anoksik-aerobik fazlarla çamur yaşı 1.5 gün olan işletme koşullarında çalıştırıldığında oluşan nitritin ortalama %25'i denitrifiye edilebilmiştir. ANAMMOX reaktörü ise tam karışımli sürekli akımlı bir reaktörde sistemden biyokütle atılmaksızın işletilmiş ve işletme boyunca sisteme verilen amonyum azotunun %90'nun ve nitrit azotunun %99'unun giderildiği görülmüştür. Çalışmada ayrıca ANAMMOX prosesini gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun FISH analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Prosesi oluşturan biyokütle topluluğunun Planktomisit türünde ANAMMOX bakterilerinin Dokhaven-2 alt türünden oluştuğu görülmüştür. Deneysel bulgular yüksek amonyum içeren atıksuların arıtımında ANAMMOX ve SHARON proseslerinin yüksek verimlerle ve düşük çamur üretimiyle alternatif teknolojiler olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik amonyum oksidasyonu(ANAMMOX), kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon (SHARON), floresan yerinde hibritleşme (FISH), kemostat.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Didem GÜVEN. dguven@fatih.edu.tr; Tel: (212) 866 33 00 dahili: 5613. Makale metni 04.08.2010 tarihinde dergiye ulaşılmış, 11.10.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Innovative technologies for biological nitrogen removal; ANAMMOX and SHARON processes

Extended abstract

It is widely acknowledged that nitrogen in wastewater has become one of the major pollutants to the water resources. Nitrate, nitrite and ammonium are important pollutants in municipal and industrial wastewaters. Conventional methods for the biological removal of these compounds involve two discrete steps namely nitrification and denitrification. Firstly, nitrification is an energy demanding process for aeration and due to low growth rate of nitrifiers, large nitrification volumes are required. Secondly, denitrification requires organic carbon as electron donor. If the carbon content in the wastewater is not sufficient, an extra carbon source has to be supplied which causes an increase of overall treatment costs.

Stringent standards on disposal of treatment sludges require aerobic or anaerobic biological sludge treatment. The effluents from anaerobic sludge digesters contain high ammonium and low organic matter and they have relatively low flow rates. In wastewater treatment plants with anaerobic sludge digestion, 15-20% of the inlet nitrogen load is recycled with the return liquors from sludge dewatering. Separate treatment of this digester supernatant would significantly reduce the nitrogen load of the main stream and improve nitrogen elimination. Chemical elimination of ammonium with magnesium–ammonium–phosphate (MAP) precipitation or with air stripping is feasible but it seems to be more expensive than classical biological processes.

Anaerobic ammonium oxidation process (Anammox) is a new low-cost alternative to conventional denitrification systems especially for sludge digestion effluents. Anaerobic ammonium oxidation is the oxidation of ammonium to dinitrogen gas with nitrite as the electron acceptor. The process is mediated by autotrophic bacteria that use CO₂ as the only carbon source. Another promising process is SHARON process that is suitable for the treatment of high strength wastewaters (high in ammonia, low in organic matter concentration). The SHARON process makes use of the growth rates of ammonia and nitrite oxidizers at sufficiently high temperatures (more than 26±C). It works at a hydraulic retention time higher than the growth rate of nitrite oxidizers but lower than ammonia oxidizers (about 1 day).

This process has no sludge retention thus nitrite oxidizers are not able to remain in the reactor and they are washed out. Process is operated alternating oxic and anoxic conditions with instantaneous methanol addition. If the Anammox process is combined with a preceding nitrification step, only part of the ammonium needs to be nitrified to nitrite while the Anammox process combines the remaining ammonium with the nitrite to yield dinitrogen gas and a small amount of nitrate. Consequently, complete nitrogen removal would be achieved without addition of methanol. Partial nitrification will reduce oxygen demand in the nitrification reactor and leads to a second reduction in costs. The biomass yield of the Anammox process is very low; consequently little sludge is produced. The low sludge production is the third factor that contributes to the substantially lower operation costs compared to conventional biological nitrogen removal systems.

In this study, results obtained from Anammox and SHARON reactors are presented comparatively. An enriched culture of Anammox reactor was run for 262 days where high ammonium removal efficiency was observed. Reactor was fed with increasing nitrogen loads without biomass wastage. 90% of ammonia and 99% of nitrite were converted into dinitrogen gas. Due to complete biomass retention and increased nitrogen loadings, ammonia and nitrite conversion rates were increased. Molecular examination of Anammox culture with FISH analysis showed that culture was dominated by Dokhaven-2 subclass. Ammonium oxidizers were formerly enriched in fill and draw reactors for SHARON reactor with increasing ammonium loadings. Once reliable ammonium oxidation was obtained, the culture was transferred into a chemostat and fed with higher ammonia loads. Reactor was operated with a hydraulic retention time of 0.98-1.15 days and temperature was kept about 35±2°C which is suitable for selective enrichment of ammonia oxidizers. The observed high specific ammonia oxidation rate and formation of nitrite indicated that highly active ammonia oxidizing culture was enriched. The SHARON process was established with alternating oxic and anoxic conditions with subsequent addition of methanol. In SHARON reactor only 25% of nitrite was denitrified principally due to insufficient methanol addition.

Keywords: ANAMMOX, SHARON, ammonium oxidation, denitrification, Fluorescent in situ hybridization (FISH).

Giriş

Biyolojik azot giderimi yaygın olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerden ilk adım olan nitrifikasyon havalandırma ihtiyacına bağlı olarak enerji gerektiren, nitrifikasyon bakterilerinin düşük çoğalma hızı sebebiyle daha büyük hacimler gerektiren bir prostestir. Nitrifikasyonu takip eden etkili bir denitrifikasyon prosesi için ortama organik karbon sağlanması gerekmektedir. Atıksudaki organik madde yeterli olmadığına özellikle sonda denitrifikasyon için tasarlanmış tesislerde dışarıdan karbon ilavesi gerekmektedir ve bu da arıtma maliyetine ek yük getirmektedir. Yüksek amonyak azotu, düşük organik madde içeren atıksuların arıtımında konvansiyonel azot giderim prosesi yerine kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon sistemi yenilikçi bir teknoloji olarak uygulama alanı bulmuştur (Abeling ve Seyfried, 1992; Cuidad vd., 2005; Hellinga vd., 1998). Kısmi nitrifikasyon prosesi yüksek sıcaklıklarda ($T > 26^{\circ}\text{C}$) amonyak oksitleyicilerin nitrit oksitleyicilerden daha yüksek çoğalma hızına sahip olması avantajının kullanıldığı bir prostestir. Nitrit oksitleyicilerin çoğalmasına olanak vermeyen hidrolik bekletme süresi ile çalıştırılacak bir kemostatta sadece amonyum oksitleyici bakteriler tutulabilecektir (Güven vd., 2009). Kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon yapan sistemlerde gerekli oksijen miktarı teorik olarak %25, nitrit üzerinden denitrifikasyon ile gerekli karbon ihtiyacı %40, oluşan çamur miktarı teorik olarak %30, karbondioksit salınımı ise yaklaşık %20 azalacaktır (Hellinga vd., 1998). Bu şekilde pratikte nitrit üzerinden metanol ilavesi ile denitrifikasyonun gerçekleştirildiği bir sistem Delft Teknoloji Üniversitesi tarafından geliştirilmiş ve SHARON (Single Reactor System for High Ammonium Removal Over Nitrite) prosesi olarak patentlenmiştir. Bu prosteste sıcaklık, hidrolik bekletme süresi, çözülmüş oksijen konsantrasyonu ve pH temel proses parametreleridir. ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidation) prosesi ise konvansiyonel denitrifikasyon sistemlerine göre daha düşük maliyetli bir diğer alternatiftir. Anaerobik amonyum oksidasyonu nitritin elektron alıcısı olarak kullanıldığı ortamda amonyum azotunun azot gazına oksidasyonu sürecidir. Bu proses

sonucunda bir miktar da nitrat oluşmaktadır. Ardışık kesikli reaktörlerde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre NH_4^+ (giderilen): NO_2^- (giderilen): NO_3^- (üretilen) oranları 1:1.32:0.26 ve maksimum çoğalma hızı 0.0027 h^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu prosesi oluşturan mikroorganizma topluluğu Planktomisit türünün ototrofik grubunun üyesi olarak tanımlanmıştır (Strous vd., 1999).

Bu iki yeni teknolojinin arıtma sistemlerinde ayrı veya birlikte kullanıldığı uygulamalar son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu prosesler yüksek protein ve amino asit içeren endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı aşamasında oluşan yüksek amonyak içeren akımların arıtılmasında etkili bir proses olarak uygulama alanı bulmaya adaydır. Ayrıca, günümüzde Çevre Bakanlığı tarafından yürürlüğe konulan gerek evsel gerekse endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde oluşan kimyasal ve biyolojik çamurlarının arıtımı ve uzaklaştırmasını güvenli bir şekilde yapma yükümlülüğü getiren daha sıkı yönetmelikler, çamur arıtımının önemini giderek artırmakta ve özellikle biyolojik arıtma çamurlarının susuzlaştırılmasını ve aerobik ya da anaerobik çamur arıtma sistemlerinin kurulmasını gerektirmektedir. Bu durum, biyolojik çamurların susuzlaştırılması ve arıtımı işlemlerinden sonra oluşan yüksek amonyak içeren filtrat ya da santrifüj sularının arıtımını gündeme getirmektedir.

SHARON ve ANAMMOX prosesleri yüksek amonyak içeren atıksuların arıtımında yeni, efektif ve düşük maliyetli bir arıtım alternatifi olabilecektir. Bu iki prosesin birlikte kullanımı dışarıdan karbon ilave edilmeksizin düşük oksijen ve enerji gereksinimi ve düşük atık çamur oluşumu özellikleriyle yüksek amonyak içeren endüstriyel atıksuların arıtımında da büyük bir potansiyel oluşturması beklenmektedir. Halihazırda bu iki sistem Hollanda Rotterdam'da Dokhaven-Sluisjesdijk arıtma tesisi çamur arıtma filtratlarının arıtımı için birlikte kullanılmaktadır (van der Star, 2007).

Bu çalışmada SHARON ve ANAMMOX reaktörlerinde azot giderim performansları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı ola-

rak ortaya konmuştur. Her iki sistemin performansları ayrıca dinamik koşullar altında; farklı hidrolik bekletme süresi, farklı amonyak yükleri ve havalandırma gibi muhtemel işletim aksaklıkları dikkate alınmak suretiyle incelenmiştir. Ayrıca ANAMMOX reaktörünü oluşturan biyokütle topluluğu FISH analizi ile belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

SHARON reaktörü işletimi

Kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada nitrifikasyon yapan laboratuvar ölçekli bir aktif çamur biyoreaktöründen alınan biyokütle aşı olarak kullanılarak artan amonyak azotu yüklemeleri ile nitrifikasyon bakterilerinin geliştirilmesi sağlanmıştır. Aklimasyon çalışmaları doldur-boşalt modunda çalışan 3 L'lik bir cam reaktörde toplam karışım hacmi 2 L, hidrolik bekletme süresi 1 gün olmak kaydı ile amonyak ve bikarbonat içeren tamponlanmış mineral besleme ortamı ile beslenmek suretiyle gerçekleştirilmiştir (Kutlu, 2005). Biyoreaktör inkübatör içine konarak sabit sıcaklıkta ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) tutulmuş, manyetik karıştırıcı ile tüm biyokütlenin askıda kalması sağlanmıştır. Besleme çözeltisindeki amonyak konsantrasyonu $45 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ 'den $800 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ 'ye kademeli olarak artırılarak biyokütle yüksek amonyak konsantrasyonlarına aklime edilmiştir.

İkinci aşamada kararlı işletme performansına ulaşıldıktan sonra kısmi nitrifikasyonu gerçekleştirmek üzere kemostat reaktör kurulmuştur. Kesikli reaktörde zenginleştirilen kültür aynı reaktörde 1.15 gün hidrolik bekletme süresi ile tam karışimli sürekli akımlı bir kemostat (hidrolik bekletme süresi=çamur yaşı) olarak çalıştırılmıştır. Biyoreaktör aynı besleme çözeltisi ile beslenmiş ve pH 7.2-7.4 arasında tutulmuştur. Sıcaklık $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 'den $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 'ye artırılarak nitrit oksitleyicilerin sistemden yıkanması sağlanmıştır. Reaktör konfigürasyonu Şekil 1a'da sunulmuştur. Üçüncü aşamada kararlı hal koşullarına ulaşan nitritasyon işletmesini takip eden dönüşümlü denitrifikasyon fazları çalıştırılmıştır. Reaktör hacmi 2.6 L'ye çıkarılarak aynı besleme

debisiyle reaktörde hidrolik bekletme süresi 1 gün aerobik, 0.5 gün anoksik olacak şekilde 1.5 güne çıkarılmıştır. Kısmi nitrifikasyon için 80 dk'lık aerobik periyodu takiben denitrifikasyon için 40 dk.'lık anoksik fazda metanol ilavesi yapılarak reaktör günde 12 döngü ile çalıştırılmıştır. Sistemdeki aerobik koşullar ve metanol ilavesi, timer ile kontrol edilen bir kompresör ve dozaj pompası ile sağlanmıştır. Metanol sisteme C/N oranı 1.2 olacak şekilde anoksik fazlarda verilmiştir.

ANAMMOX reaktörü işletimi

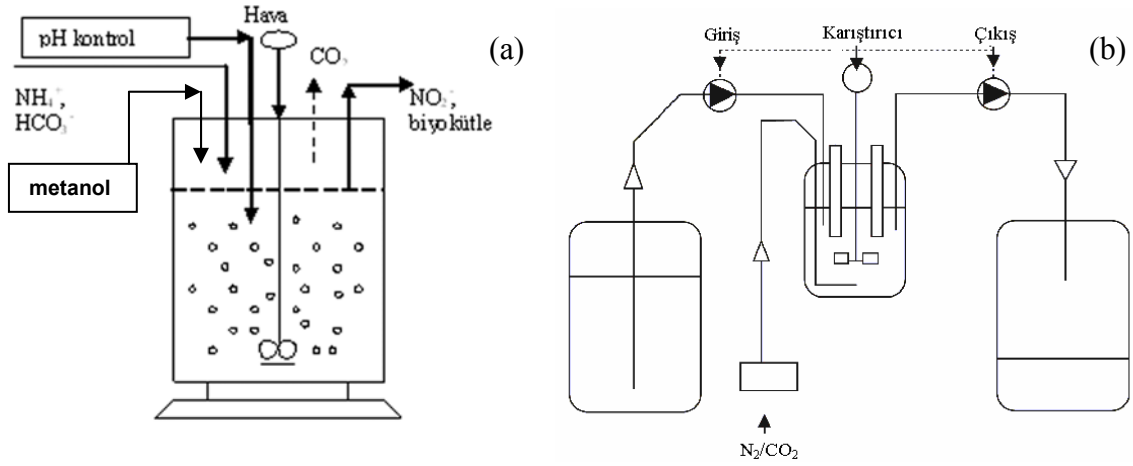
Bu çalışmada 15 lt'lik bir tam karışimli sürekli akımlı reaktör kullanılmış (Şekil 1b) ve reaktörün aşılınması için %74 oranında zenginleştirilmiş ANAMMOX biyokütlesi (University of Radboud, Nijmegen-Hollanda) kullanılmıştır. Reaktöre N_2/CO_2 gaz karışımı sürekli olarak verilmek suretiyle reaktör içinde anaerobik koşulların sürekliliği sağlanmıştır. Reaktör, hidrolik bekletme süresi 5 gün olacak şekilde çalıştırılmış, deney boyunca reaktörden biyokütle atılmamış, çoğalan biyokütle reaktörde tutulmuştur. Reaktörde ısıtma yapılmak suretiyle sıcaklık $30 \pm 1^\circ\text{C}$ olarak sabit tutulmuştur. Reaktör, artan konsantrasyonlarda nitrit ve amonyum azotu içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir (Güven, 2003).

Analiz yöntemleri

Tüm analizler $0.45 \mu\text{m}$ gözenek çaplı membran filtreden süzölmüş numunelerde ve Standart Metodlar (APHA, 1989)'a göre yapılmıştır. Alkalinite 2320 B'ye göre titrimetrik olarak, amonyak ölçümü 4500-NH₃.B ve E'ye göre distilasyonu takiben titrimetrik olarak, nitrit ve nitrat 4500-NO₂.C ve NO₃.C'ye göre Dionex marka iyon kromotografda ölçülmüştür. Askıda ve uçucu askıda katılar 2540 B. ve 2540 E'ye göre ölçülmüştür. FISH analizleri Neef ve diğerleri (1998) tarafından verilen protokol uyarınca gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan problemler Tablo 1'de sunulmuştur.

Deneysel çalışma sonuçları

SHARON reaktöründen elde edilen bulgular
Aklimasyon periyodunda doldur-boşalt modunda, hidrolik bekletme süresi 1 gün olacak şekilde



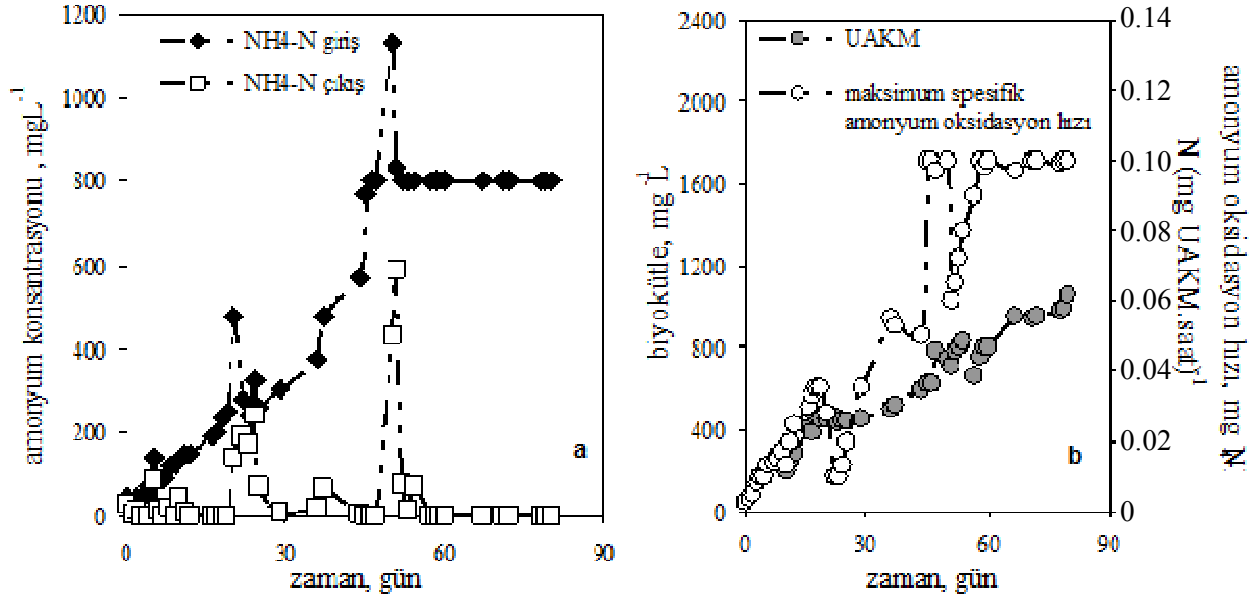
Şekil 1. SHARON (a) ve ANAMMOX (b) reaktörlerinin şematik gösterimi

Tablo 1. FISH analizinde kullanılan probalar ve uygulanan formamid konsantrasyonlar

Prob ismi	Prob dizisi	Hedef organizmalar	Formamid %
EUB338 [S-D-Bact-0338-a-A-18]	5'-GCT GCC TCC CGT AGG AGT-3'	Tüm öbakteriler	20
PLA46 [S-P-Planc-0046-a-A-18]	5'-GAC TTG CAT GCC TAA TCC-3'	Planktomisitler	20
DH2-432	5'-CCT AAC TCC CGA CAG CGG-3'	Dokhaven-2	20

ve sistemden çamur atımı yapılmadan işletilen biyoreaktör, 100 gün boyunca artan konsantrasyonlarda beslenerek amonyum azotu 800 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ 'ye kadar yükseltilmiştir (Şekil 2a). Bu sistemde artan amonyum azotu giderim hızları (0.003-0.1 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/mg UAKM.saat}$) biyoreaktörde aktif amonyak oksitleyici biyokütlenin zenginleştirildiğini göstermektedir (Şekil 2b). Nitrifikasyon yapan aktif çamur sistemlerinde nitrifikasyon hızı için gözlenen değerlerin 0.001–0.003 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/mg UAKM.saat}$ aralığında kaldığı (Barnes ve Bliss, 1983) göz önüne alındığında elde edilen değerlerin dikkat çekici olduğu görülmektedir. Artan amonyak yüklemelerinin substrat inhibisyonuna neden olduğu ve spesifik amonyum oksidasyon hızının düştüğü (19-23. ve 51-60. günler arası) görülmektedir (Şekil 2b). Ancak, sisteme beslenen amonyak yükünün azaltılması ile amonyum oksidasyon aktivitesinin tekrar geri kazanıldığı görülmüştür. Bu şekilde reaktör artan amonyak yüklerinde çalıştırılarak spesifik amonyak oksidasyon hızı 0.1 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/mg UAKM.saat}$ değerine kadar yükseltilmiştir ve sistemde

amonyum azotu giderim veriminin %95'e ulaşması sağlanmıştır. İkinci adımda reaktördeki sıcaklık 30-35°C arasında tutularak, bu sıcaklıkta nitrit oksitleyiciler için 1 gün olarak bildirilen (Hellings vd., 1998) minimum çamur yaşı ile kısmi nitrifikasyona ulaşılmıştır. Sistemin optimum işletme aralığını belirlemek için hidrolik bekletme süresi 1.15 gün ve 0.94 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır. İşletme boyunca besleme çözeltisindeki amonyum konsantrasyonu 500-640 mg N/L arasında tutulmuş ve sistem hacimsel yükleme oranı 0.47 kg $\text{NH}_4^+\text{-N/m}^3\text{.gün}$ olacak şekilde beslenmiştir (Şekil 3). Sistem performansı kısmi nitrifikasyon için 80 gün boyunca izlenmiştir. İlk 4 hafta artan miktarlarda nitrit birikimi, çok az miktarda nitrat oluşumu gözlenmiştir. Bu şekilde giderek artan amonyum oksidasyonu ve nitrit oluşumu %90 verimle gerçekleşirken, maksimum spesifik amonyum oksidasyon hızının 0.280 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/mg UAKM.saat}$ değerine ulaştığı görülmüştür. Bu değer doldur-boşalt aklımasyon reaktöründe elde edilen değerlerin 2.8 katıdır. Bu sonuçlar yüksek aktivitede aerobik amonyum oksitleyicilerin



Şekil 2. Aklımasyon periyodunda besleme rejimi (a) ve spesifik amonyum oksidasyon hızları (b)

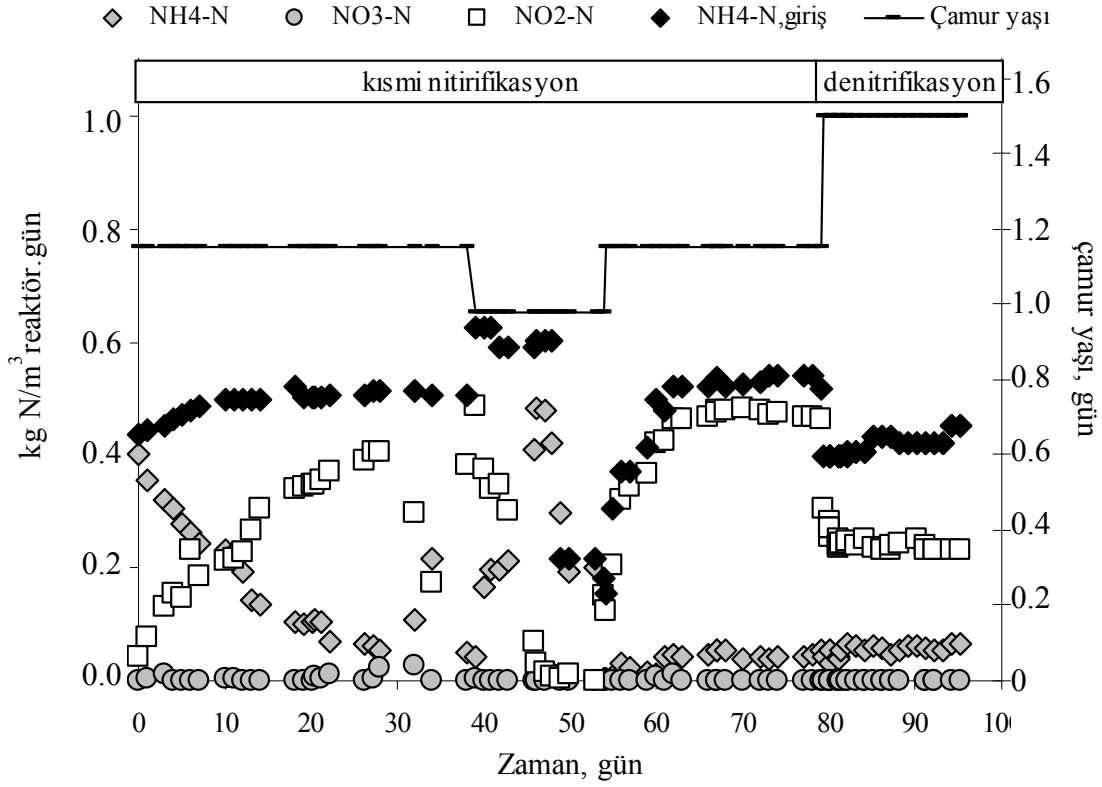
reaktörde zenginleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen spesifik amonyum oksidasyon hızı van Dongen vd. (2001) tarafından SHARON reaktörü için bildirilen $0.260 \text{ mg NH}_4^+-\text{N} / \text{mg UAKM.saat}$ ($6.3 \text{ kg N/kg UAKM.gün}$) değeriyle oldukça uyumludur. Kısmi nitrifikasyon dönemi boyunca mevcut sistemin kritik hidrolik bekletme süresini tespit etmek üzere çamur yaşı 1.15 gün değerinden 0.94 gün değerine düşürülmüştür. 39 ve 48. günler arasında amonyum oksidasyonu ve nitrit üretim hızının çok hızlı bir şekilde düştüğü ve beraberinde gerçekleşen biyokütle kaybı ile sistemden amonyum oksitleyicilerinin yıkandığını görülmüştür (Şekil 3). Amonyum azotu yüklemesi adım adım düşürülerek amonyum azotu giderim veriminin yeniden artırılması hedeflenmiştir. Bu çerçevede reaktör yeniden aşılansak hidrolik bekletme süresi 1.15 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır.

Bu dönemde amonyum yükleme hızı tekrar adım adım artırılarak, 10 gün sonunda sisteme sağlanan amonyum azotunun %90 verimle giderildiği ve kullanılan amonyağın %95'inin nitrite dönüştüğü görülmüştür. Bu dönemden sonra yaklaşık 18 gün kararlı hal koşullarında işletilen sistem, kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyona ulaşmak için aralıklı havalandırma ve metanol ilave-

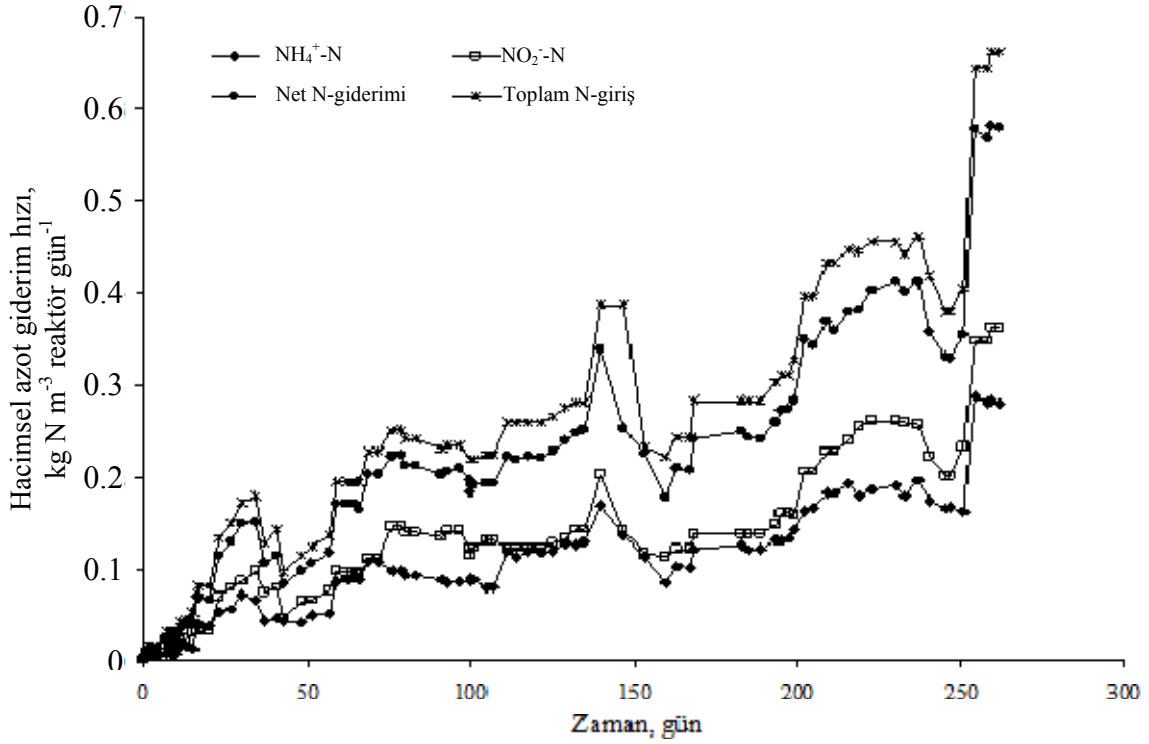
si ile çalışacak şekilde modifiye edilmiştir. Sisteme beslenen amonyumun yaklaşık %87'sinin okside olduğu, bunun yaklaşık %62'sinin nitrit olarak ortamda kaldığı gözlenmiştir. Bu da sisteme sağlanan azotun yaklaşık %25'inin metanol ilavesiyle anoksik koşullar altında denitrifiye olduğunu göstermektedir. Metanol sisteme teorik olarak gerekli olan miktarın yaklaşık üçte biri ($C/N= 1.2$) oranında beslendiğinden reaktörde tam denitrifikasyona ulaşamamıştır. Ancak söz konusu kontrollü koşullar altında tek reaktörde yüksek amonyak içeren atıksularda kısmi nitrifikasyonu takiben denitrifikasyon prosesinin sağlanabileceği görülmüştür.

ANAMMOX reaktöründen elde edilen bulgular

Tam karışım ve sürekli olarak çalıştırılan ANAMMOX reaktörü, artan konsantrasyonlarda amonyum ve nitrit içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. İlk 147 gün boyunca sistemin azot yükü kademeli olarak artırılmıştır. 147. günde oluşan bir pompa arızası nedeniyle sistemde giriş akımı yükselmiştir. Bu şekilde artan nitrit yükü sistemdeki biyokütle nitrit tüketim aktivitesinin üzerinde olduğundan çıkış akımında nitrit konsantrasyonunun arttığı görülmüştür (Şekil 4).



Şekil 3. SHARON reaktöründe çamur yaşına bağlı azot bileşenleri



Şekil 4. Amonyum ve nitrit giderim hızları ve nitrat üretim hızı

Sistemde biriken bu fazla amonyum ve nitritin ortamdan uzaklaştırılması için reaktör 24 saat süreyle nitrit ve amonyum içermeyen sentetik atıksu ile beslenmiştir. Daha sonra ANAMMOX aktivitesinin geri kazanılabilmesi için azot yükü düşürülerek takip eden 5 gün boyunca bu değerlerde tutulmuştur. Bu periyodu takiben azot yükünün tekrar kademeli olarak artırılmasıyla ANAMMOX aktivitesi geri kazanılmıştır. İşletme boyunca sisteme verilen amonyumun %90'ının ve nitritin %99'unun giderildiği görülmüştür.

Reaktörde üretilen biyokütlenin hemen hemen tamamı reaktörde tutulabildiğinden sistemin azot yükü kademeli olarak artırılabilmiştir. Bu da hacimsel amonyum ve nitrit giderim hızları ile nitrat üretim hızının artması ile sonuçlanmıştır. İşletme boyunca amonyum giderim hızının $0.002 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3.\text{gün}$ 'den $0.28 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3.\text{gün}$ değerine ulaştığı görülmüştür (Şekil 4). Bu periyot içinde amonyum (giderilen)/nitrit (giderilen)/nitrat (üretilen) oranının ortalama değeri 1:1.31:0.18 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Strous ve diğerleri (1998) tarafından ortaya konan stokiyometrik ilişkiler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

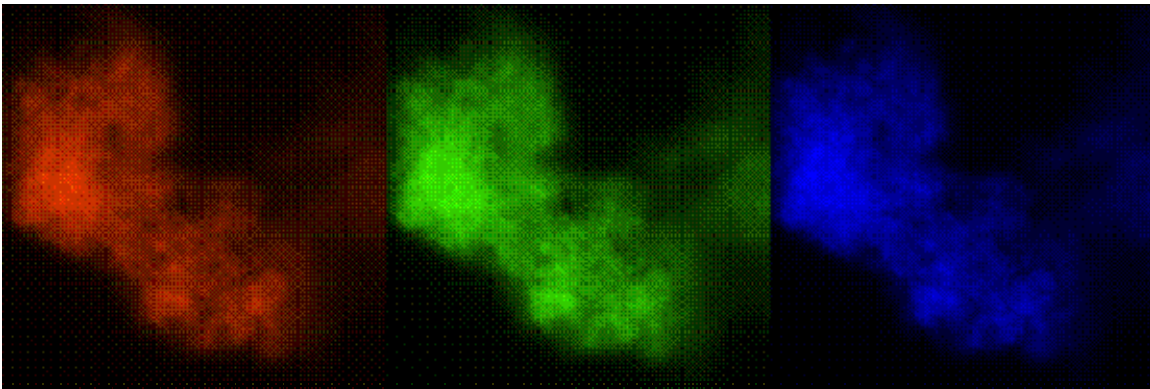
ANAMMOX reaktöründeki biyokütleyi oluşturan mikrobiyal popülasyonun karakterizasyonu için reaktörden alınan biyokütle örneğine ait FISH mikrografi Şekil 5'te sunulmuştur. Resimlerden görüldüğü gibi her üç mikroskopik bölge de her üç proba aynı sinyali vermektedir. Bu da reaktördeki organizma topluluğunun önemli bir

bölümünün planktomisit türüne ait olduğunu ve bu türün hemen hepsinin Dokhaven-2 alt türünden oluştuğunu göstermektedir.

Sonuçlar

Anaerobik amonyum oksidasyonu ve kısmi nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri yüksek amonyak içeren atıksuların arıtımında tercih edilir yeni teknolojiler olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada yüksek amonyak içeren sentetik atıksu kullanılarak SHARON ve ANAMMOX proseslerinin performansları değerlendirilmiştir. Buna göre aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır:

1. Kemostat reaktörde kısmi nitrifikasyon nitrit oksitleyicilerin sistemden yıkanarak, yüksek amonyum oksidasyon hızına sahip amonyum oksitleyicilerin zenginleştirilmesiyle %90 amonyum oksidasyonu, %95 nitrit oluşumu ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde tüm işletme boyunca hemen hemen hiç nitrat görülmemiştir.
2. SHARON prosesinin kritik hidrolik bekletme süresinin 1.0 gün olduğu görülmüştür. Bu değer çok az altındaki hidrolik bekletme sürelerinde bile sistemden biyokütlenin yıkanaacağı ve sistemin bozulacağı saptanmıştır.
3. ANAMMOX prosesi ile %90 amonyum, %99 nitrit giderimi sağlanmıştır. İşletme boyunca amonyum ve nitrit giderim hızlarının zamanla önemli ölçüde artması reaktörde oluşan biyokütlenin hemen tamamının reaktörde tutulmasının bir sonucu olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Reaktördeki Anammox bakterilerinin flüoresan işaretli 16S rRNA probları ile belirlenmesi (a) cy-3 işaretli DH2-432 probu ile hibridizasyon, (b) Fluos işaretli EUB338 probu ile hibridizasyon, (c) cy-5 işaretli PLA46 probu ile hibridizasyon

4. Gerek anaerobik gerekse aerobik amonyum oksitleyicilerin olası bir sistem arızasından sonra dikkatli işletme koşulları uygulanmak sureti ile kısa sürede eski performanslarına ulaşabileceklerinin mümkün olduğu gözlenmiştir.

Kaynaklar

- Abeling, U. ve Seyfried, C.F., (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite, *Water Science and Technology*, **26**, 1007-1015.
- APHA-AWWA-WPCF, (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, American Public Health Association, Washington DC.
- Barnes, D. ve Bliss, P.J., (1983). Biological control of nitrogen in wastewater treatment, E & F N SPON, New York.
- Ciudad, G., Rubilara, O., Muñoz, P., Ruizb, G., Chamyb, R., Vergaraa, C. ve Jeisona, D., (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process, *Process Biochemistry*, **40**, 5, 1715-1719.
- Güven, D., (2003). Experimental assesment of ANAMMOX process responce to different carbon compounds, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Güven, D., Kutlu, Ö., Insel, G. ve Sözen, S., (2009). Model-based process analysis of partial nitrification efficiency under dynamic nitrogen loading, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **32**, 655-661.
- Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M. ve Heijnen, J.J., (1998). The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater, *Water Science and Technology*, **37**, 9, 135-142.
- Kutlu, Ö., (2005). Ammonium removal from astewaters containing high ammonium concentrations using partial nitrification-denitrification process, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Neef, A., Amann, R.I., Schlesner, H. ve Schleifer, K.H., (1998). Monitoring a Widespread bacterial group: in situ detection of planctomycetes with 16S Rrna-targeted probes, *Microbiology*, **144**, 3257-3266.
- Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G. ve Jetten, M.S.M., (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool to study very slowly growing micro-organisms, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50**, 589-596.
- Strous, M., Kuenen, J.G. ve Jetten, M.S.M., (1999). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **65**, 3248-3250.
- van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J-W., Tokutomi, T., Strouse, M., Piciorreanu, C. ve van Loosdrecht, M.C.M., (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam, *Water Research*, **41**, 4149-4163.
- van Dongen, L.G.J.M., Jetten, M.S.M. ve van Loosdrecht, M.C.M., (2001). The combined Sharon/Anammox process: a sustainable method for N-removal from sludge water, Water and wastewater practitioner series: STOWA report. IWA, London.