

APPLICATION OF PARTIAL NITRIFICATION-ANAMMOX PROCESSES FOR NITROGEN REMOVAL FROM WASTEWATER

Ayben POLAT*¹

Mustafa ÖZTÜRK²

Şükrü ASLAN¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

²Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas MYO, Organik Tarım Programı, 58140, Sivas, Türkiye

*Sorumlu yazar: E-mail: aybenpolat@cumhuriyet.edu.tr; Tel +90 3462191010/2459, Fax+90 3462191177

Abstract

The removal of nitrogen compounds is an important problem in the wastewater treatment plants. Biological nitrogen removal is carried out under aerobic and anoxic conditions by autotrophic and heterotrophic organism, respectively. Because of the high cost of classical biological nitrogen removal processes, novel methods such as partial nitrification and anaerobic autotrophic ammonium oxidation (Anammox) are investigated. Anammox microorganisms was discovered about two decades ago. Anammox bacteria obviously grow very slowly and have a low biomass yield. The anammox process involves anoxic oxidation of ammonia with nitrite as the preferred electron acceptor. Compared to classical processes, anammox consumes 50% less oxygen, 100% less organic carbon and saves 90% of operational costs in sludge disposal. In this study, optimal operational conditions of partial nitrification and anammox process and its effects on the nitrogen removal are evaluated.

Key Words: Anammox, partial nitrification, wastewater

ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİNDE KİSİMİ NİTRİFİKASYON-ANAMMOX SÜREÇLERİNİN UYGULANMASI

Ayben POLAT^a

Mustafa ÖZTÜRK^b

Şükrü ASLAN^a

^aCumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

^bCumhuriyet Üniversitesi, Sivas MYO, Organik Tarım Programı, 58140, Sivas, Türkiye

*Sorumlu yazar: E-mail: aybenpolat@cumhuriyet.edu.tr; Tel +90 3462191010/2359, Fax+90 3462191177

Özet

Azot bileşiklerinin giderimi atıksu arıtma tesislerinde önemli bir problemdir. Biyolojik azot giderimi aerobik ve anoksik koşullar altında ototrofik ve heterotrofik organizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Klasik biyolojik azot giderme süreçlerinin yüksek maliyetleri nedeniyle, kısmi nitrifikasyon ve anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) gibi yeni yöntemler araştırılmaktadır. Anammox mikroorganizmaları yaklaşık 20 yıl önce belirlenmiştir. Anammox bakterileri çok yavaş büyüme hızına ve düşük biyokütle verimlerine sahiptirler. Anammox süreci, elektron alıcısı olarak tercih edilen nitrit ile amonyağın anoksik oksidasyonudur. Klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında Anammox süreci %50 daha az oksijen tüketmekte, organik karbon gerektirmemekte ve çamur uzaklaştırılmasında %90 tasarruf sağlamaktadır. Bu çalışmada, kısmi nitrifikasyon ve Anammox (Anaerobik amonyum oksidasyonu) süreçleri, süreçleri etkileyen çevresel ve işletim koşulları incelenerek, değerlendirilmesi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anammox, kısmi nitrifikasyon, atıksu

*Sorumlu yazar: Adres: Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas TÜRKİYE. E-posta adresi: aybenpolat@cumhuriyet.edu.tr, Telefon: +903462191010/2459 Faks: +903462191177

1. Giriş

Sulardaki azot bileşiklerinin asidifikasyon ve ötrofikasyon gibi olumsuz çevresel etkilere sebep olduğu bilinmektedir, ayrıca sucul organizmalar üzerinde toksik etkiler oluşturmakta ve amonyumu nitrata oksitleyen bakteriler, ortamın çözülmüş oksijenini tüketmektedir [1,2]. Oluşan nitrat, topraklardan yüzeysel akış ve yıkanma ile yeraltısuyu gibi içme suyu kaynaklarına ulaştığında, bebeklerde methemoglobinemi (mavi bebek hastalığı) gibi hastalıklara yol açmakta ve kanserojen nitrozaminlerin oluşumunu desteklemektedir [3]. Amonyum ile amonyak arasındaki kimyasal dengeden dolayı sıcaklık ve pH artarsa, amonyak derişimi artmakta ve bunun sonucunda balıklar, mikroorganizmalar ve diğer canlılar için toksik etki göstermektedir. Aynı zamanda tam gerçekleşmeyen denitrifikasyon süreci, küresel ısınmaya büyük katkı sağlayan nitroz oksit (N_2O) gazını oluşturabilir [3]. Bu nedenlerden dolayı atıksulardan azot bileşiklerinin giderimi oldukça önem arz etmektedir.

Yüksek derişimlerde amonyum içeren atıksular doğal su kütlelerine ve atıksu toplama sistemlerine deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır [4]. Atıksulardan azot gidermek için biyolojik ve fizikokimyasal, farklı metotlar geliştirilmiştir. Bunların içinde iyon değişimi hem NH_4-N hem de NO_3-N giderimi için uygundur, yüksek pH' ta hava ile amonyak sıyırma, NO_3-N giderimi için ise ters osmoz ve elektrodializ ve biyolojik nitrifikasyon denitrifikasyon süreçleri kullanılabilir [5]. Daha ekonomik ve daha az kimyasal/enerji ihtiyacından dolayı genellikle biyolojik arıtma süreçleri diğer metotlara tercih edilmektedir [6].

Kentsel ve endüstriyel atıksulardan azotun biyolojik giderimi için genellikle aerobik nitrifikasyon ve anoksik denitrifikasyonun bir kombinasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Bu süreçler uzun zamandır bilinmektedir ve birçok atıksu arıtma tesisinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [7]. Ancak, nitrifikasyon için büyük miktarda oksijen ve denitrifikasyon için ise harici karbon kaynağı (metanol, etanol ve diğ.) gerekmektedir ve önemli miktarda çamur üretilmektedir. Ekonomik nedenlerle alternatif biyolojik süreçler üzerinde çalışmalar sürdürölmektedir. Bu süreçlerden biri klasik azot giderme süreçleri ile kıyaslandığında birçok avantaja sahip olan "kısmi nitrifikasyon-Anammox" sürecidir [8].

2. Kısmi Nitrifikasyon

Kısmi nitrifikasyon, atıksu arıtımının sürdürülebilirliğini iyileştirmek için çok umut verici bir süreç olarak kabul edilmektedir. Bu süreç, oksijen gereksiniminde azalma, daha düşük işletme maliyeti, enerji tasarrufu, heterotrofik denitrifikasyon için daha az organik substrat gereksinimi, daha az biyokütle üretimi, reaktör hacminde küçölme ve bu nedenle de yatırım maliyetinde azalma gibi avantajlar sunmaktadır [9,10].

Kısmi nitrifikasyonu gerçekleştirmek ve sürdürmek için amonyum oksitleyen bakterilerin (AOB) aktivitesi devam ettirilirken, nitrit oksitleyen bakterilerin (NOB) aktivitesi yavaşlatılmaktadır. Serbest amonyak derişimi (SA), pH, sıcaklık, katı alıkonma süresi (KAS) ve çözülmüş oksijen derişimi gibi işletme koşullarının ve çevresel koşulların AOB'ler için uygun duruma getirilmesi ile kısmi nitrifikasyon süreci amonyum oksitleyen bakterilerin büyümesi ve nitrit birikimi için uygun bir çevre sağlanarak gerçekleştirilebilir [10,9].

Askıda büyüme sistemlerinde, yüksek amonyum ya da sınırlı çözülmüş oksijen derişimlerinde NOB' ler AOB' lerden daha hassas oldukları için NOB aktivitesi durdurulmakta ve reaktörde nitrit birikmektedir [11]. NOB' lerin 1 g NH_2OH/m^3 de tam inhibisyonunun gerçekleştiğı bilinmektedir. AOB' leri 10-150 g NH_3/m^3 arasındaki serbest amonyak derişimi inhibe ederken, NOB' lerin aktivitesini 0,1-10 g NH_3/m^3 serbest amonyağın

önemli ölçüde azalttığı belirtilmektedir [12]. Kısmi nitrifikasyon süreci, yüksek sıcaklıklarda ($T > 26$ °C) amonyak oksitleyicilerin nitrit oksitleyicilerden daha yüksek çoğalma hızına sahip olması avantajının kullanıldığı bir süreçtir. Nitrit oksitleyicilerin çoğalmasına olanak vermeyen hidrolik alıkonma süresi (HAS) ile çalıştırılacak bir kemostatta sadece amonyum oksitleyici bakteriler tutulabilmektedir [13]. 30 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda AOB'lerin büyüme hızı, NOB'lerin büyüme hızından daha yüksek olduğu için dikkatlice kontrol edilen HAS ile nitrit oksidasyonu engellenebilir [12].

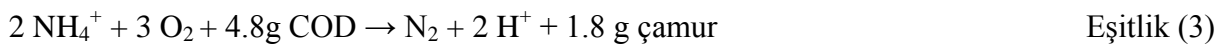
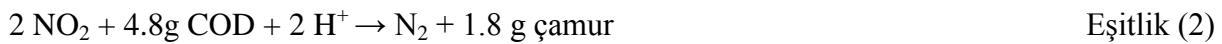
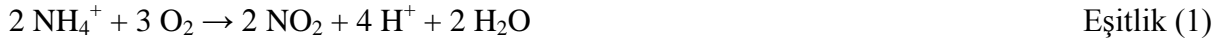
Kısmi nitrifikasyon/denitrifikasyon gerçekleştirilen süreçlerde gerekli oksijen miktarı teorik olarak %25, nitrit üzerinden denitrifikasyon ile gerekli karbon ihtiyacı %40, oluşan çamur miktarı teorik olarak %30, karbon dioksit salınımı ise yaklaşık %20 azalmaktadır [13] ve reaksiyon 1.5-2 kat daha hızlıdır [14,15].

2.1. Kısmi Nitrifikasyon Süreçleri

SHARON Süreci

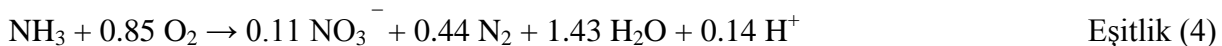
Delft Üniversitesi'nde 1990 yılında geliştirilen SHARON (**S**ingle reactor system for **H**igh **A**ctivity **A**mmونيا **R**emoval **O**ver **N**itrite) süreci giriş amonyumunun yarısını nitrite oksitleyen bir kısmi nitrifikasyon sistemidir [16]. Bu süreç, tek bir reaktörde, nispeten yüksek sıcaklık (35 °C) ve pH' ta (>7,0) biyokütle alıkonması olmadan işletilmektedir [17]. Bu süreçte, hem ototrofik nitrifikasyon hem de heterotrofik denitrifikasyon, kesikli havalandırma ile tek bir SHARON reaktöründe gerçekleştirilmektedir.

SHARON süreci, Anammox süreci ile birleştirildiği zaman işletme modu Anammox reaksiyonu için yeterli akım sağlayan heterotrofik denitrifikasyon olmadan, kısmi nitrifikasyon ile değiştirilir [18]. SHARON reaksiyonunun stokiometrisi Eşitlik (1), (2) ve (3)' te gösterilmektedir [18].



CANON Süreci

CANON (**C**ompletely **A**utotrophic **N**itrogen **R**emoval **O**ver **N**itrite) süreci, maliyeti ve enerji gereksinimini büyük ölçüde azaltarak, tek reaktörde çok düşük havalandırma ile aerobik ve anaerobik amonyum oksitleyen bakterilerin etkileşimi ile gerçekleştirilebilir [19]. Bu süreç tek bir havalandırılmalı reaktörde ardışık iki reaksiyon ile gerçekleşir. Tüm süreç boyunca iki grup bakteri birlikte faaliyet gösterir. Amonyum oksitleyenler amonyumu nitrite oksitler ve oksijeni tüketir. Böylece Anammox sürecinin ihtiyacı olan anoksik ortam sağlanmış olur [18]. Ardından amonyağı ve nitriti azot gazına dönüştürür [20]. CANON sürecinin stokiometrisi Eşitlik (4)' de gösterildiği gibidir [20,18].



3. Anammox

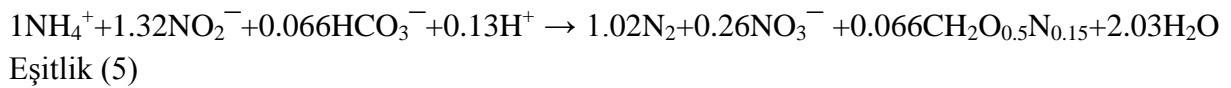
Anaerobik amonyum oksitleyen ototrofik mikroorganizmaların keşfi, azot giderimi için yeni bir uygulama alanı oluşturmuştur. Süreç, Anammox süreci olarak bilinmektedir [21].

Anammox süreci, anoksik koşullar altında elektron alıcısı olarak nitriti kullanarak amonyumu azot gazına oksitleyebilen ekonomik ve çevre dostu bir azot giderme teknolojisi olarak bilinmektedir [22].

Anammox organizmaları büyümek için tek karbon kaynağı olarak CO₂' i kullanırlar [18]. Anammox, düşük karbon/azot (C/N) oranına sahip atıksuları arıtmak için *Planctomycetes* bakterilerinin bir grubu tarafından gerçekleştirilen, klasik süreçlere alternatif, yeni ve ekonomik bir litoototrofik biyolojik dönüşüm sürecidir [23,24]. Bu bakteriler, oksijen yokluğunda amonyumu tüketerek yaşamaları ile oldukça sıradışı bir fizyolojiye sahiplerdir [18]. Bu süreçte anaerobik koşullar altında elektron alıcısı olarak nitrit kullanılırken amonyum, ototrofik olarak azot gazına oksitlenir. Böylelikle havalandırma ve harici karbon kaynağı ihtiyacı ortadan kalkar [21]. Anammox sürecinin başlıca ürünü azot gazıdır ancak % 10' luk bir nitrat dönüşümü de görülmektedir [18]. Hidroksilamin ve hidrazin ise oluşan ara ürünlerdir [25]. Hidrazin mikrobiyal azot dönüşümünde nadir bulunan bir ara üründür. Özellikle nitritin hidroksilamine dönüşümünde önemli bir elektron verici olarak rol oynayan hidrazin, Anammox sürecinde önemlidir [18]. Eşitlik (5)' de görüldüğü gibi azot dengesine göre amonyumun sırasıyla nitrite ve nitrate dönüşüm oranları 1:1,31±0.06 ve 1:0,22±0.02' dir [18]. Nitrit/amonyum oranı giriş suyu alkalinite/amonyum oranına bağlıdır. Amonyumun nitrite oksidasyonu için, dönüştürülen amonyumun molü başına iki proton eşdeğeri üretilmektedir. Üst sıvı (süpernatant) molar bazda amonyumdan yaklaşık 1,2 kat daha fazla bikarbonat içermekte ve böylece amonyumun yaklaşık % 60' ı nitrite oksitlenirken, nitrit/amonyum oranı yaklaşık 1,5 civarındadır [12].

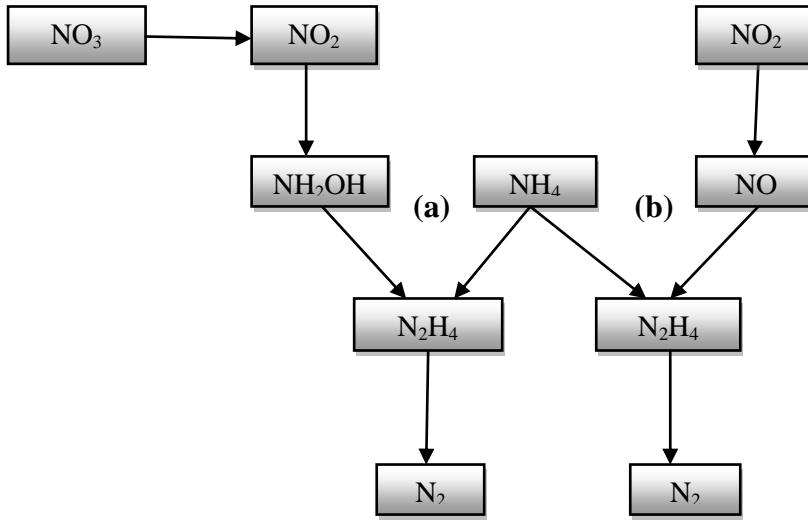
Anammox süreci, klasik nitrifikasyon-denitrifikasyon süreçleri ile kıyaslandığında harici karbon ilavesi gerektirmemesi, daha düşük çamur üretimi, daha yüksek azot giderim hızı, daha az alan gereksinimi, düşük enerji tüketimi ve düşük işletme maliyeti gibi avantajlara sahiptir [26,27,28]. Anammox bakterilerinin düşük büyüme hızı (30-40 °C' deki ikilenme süresi yaklaşık 10-14 gün) ve düşük hücre verimi (0.11 gVSS/g NH₄-N) ile olumsuz çevre koşullarına hassas oluşları ise sürecin dezavantajıdır [26,28].

Anammox sürecinin stokiyometrisi aşağıdaki gibidir [29].



Anammox süreci için aşağıda ifade edildiği gibi izlenebilir iki yol vardır [16].

- Amonyum, hidrazin oluşturmak için hidroksilamin tarafından oksitlenir. Hidroksilamine indirgenen nitrit, hidrazin oluşturmak için amonyuma bağlanır. Şekil 1 (a)' da gösterildiği gibi daha fazla hidroksilamin ve N₂ oluşturmak için nitrit azaldıktan sonra azalan miktarın eş değeri kadar hidroksilamin tüketilir.
- Diğer bir yol ise Şekil 1 (b)' de gösterildiği gibi nitritin hidrazin oluşturan bir enzim tarafından hidrazin üretmek için amonyumla birleşen nitrik okside indirgenmesidir. Ardından hidrazin oksitleyen bir enzim tarafından, hidrazin azot gazına oksitlenir.



Şekil 1. (a) Hidroksilamin yolu ile Anammox süreci, (b) Nitrit oksit yolu ile Anammox süreci [16].

3.1. Anammox Sürecini Etkileyen Parametreler

Anammox bakterileri; düşük sıcaklık, uç pH değerleri, yüksek tuzluluk ve organik maddeler ile diğer inhibitör maddelerin varlığına karşı hassastır [30].

3.1.1. Sıcaklık

Mevsimsel ve yerel olarak atıksuların sıcaklıkları değişiklik göstermektedir. Çoğunlukla 25 °C' den düşük sıcaklıkların, atıksulardan azot giderimi için Anammox sürecinin mühendislik uygulamalarını kısıtladığı bilinmektedir [30]. Anammox süreci için optimum sıcaklığın 30-40 °C aralığında olduğu belirtilmektedir [28,31,32].

Jin ve diğ. [30], düşük sıcaklığın kısa süreli etkisini 15-35 °C arasındaki sıcaklıklarda kesikli deneylerle incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada 6,12 mg TN g⁻¹ VSS h⁻¹ lik bir değer ile maksimum spesifik Anammox aktivitesinin 35 °C' de sağlandığını ve sıcaklıkla birlikte spesifik Anammox aktivitesinin de kademeli olarak azaldığını belirtmişlerdir. Sıcaklık 30 °C' den 25 °C' ye düştüğünde aktivite oranının da % 73,7' den % 50,7' ye, 15 °C sıcaklıkta ise keskin bir şekilde % 33,5' e düştüğünü belirlemiştir.

Egli ve diğ. [7] en yüksek Anammox aktivitesini 37 °C' de gözlemlemişlerdir ve 45 °C' de ise aktivite gözlemleyememişlerdir. 11 °C' deki Anammox aktivitesinin 37 °C' deki Anammox aktivitesinin yaklaşık % 24' ü kadar olduğunu ifade etmişlerdir.

Yang ve diğ. [33] yukarı akışlı kolon reaktörde Anammox sürecine sıcaklığın etkisini 33±1 ve 23±2 °C' de incelemiştir. Yapmış oldukları çalışmada 33±1 ve 23±2 °C sıcaklıklarda azot giderme oranının sırasıyla 16,3 ve 17,5 kg-N.m⁻³.gün⁻¹ olduğunu ve Anammox sürecinin ortam sıcaklığında gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

3.1.2. Organik Madde

Organik madde varlığının Anammox reaktöründeki ototrofik azot giderme performansını olumsuz etkileyen temel faktör olduğu bilinmektedir [34]. Anammox süreci, sızıntı suları gibi

düşük C/N oranına sahip atıksular için uygundur [16]. C/N oranı 1' in üzerinde olduğunda, Anammox bakterileri heteretrofik denitrifikasyon bakterileri ile rekabet edemez [16,23].

Molinuevo ve diğ. [35] Anammox süreci üzerine organik madde etkisini araştırdıkları deneysel çalışmada, yarı sürekli yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir ve üç farklı substrat, sentetik atıksu ve sentetik atıksu ile seyreltilen iki farklı domuz gübresi arıtma suyudur (UASB sonrası çürütücü çıkışı ve kısmi oksidasyon çıkışı). UASB sonrası çürütücü çıkışı için $112 \text{ mg KOI} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{gün}^{-1}$ ve kısmi oksidasyon çıkışı için $136 \text{ mg KOI} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{gün}^{-1}$ ün üzerindeki organik madde yüklemelerinde, denitrifikasyon organizmaları ile rekabetten dolayı amonyum gideriminin inhibe olduğunu ve Anammox bakteriyel kütesinin azaldığını ifade etmişlerdir.

Chen ve diğ [23] kaplumbağa üretim atıksularının ($194,0-577,8 \text{ mg KOI/L}$) Anammox süreci ile arıtımını inceledikleri çalışmada, toplam azot giderimini %85' in üzerinde, KOI giderme verimini ise $56,5 \pm 7.9$ olarak belirlemişlerdir.

Li ve diğ. [36] Anammox sürecine organik madde etkisini belirlemek için toplam organik karbon (TOC) etkisini 3 aşamada inceledikleri çalışmada düşük TOC derişiminin ($\text{TOC}=11-15.9 \text{ mg/L}$) Anammox reaksiyonuna önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. TOC derişimini $35,2-46 \text{ mg/L}$ aralığında ise reaktör performansının belirgin olarak inhibe olduğunu ifade etmişlerdir. Azot tüketim hızı' nın $2,9'$ dan $1,6 \text{ kg/m}^3/\text{gün}' e$, toplam azot (TN) giderme veriminin ise % 86' dan % 45' e düştüğünü belirtmişlerdir. Üçüncü aşamada TOC derişimini $20 \text{ mg/L}' nin$ altında tuttuklarında reaktör performansının zamanla iyileştiğini açıklamışlardır.

3.1.3. pH ve Serbest Amonyak (FA)

Anammox süreci için optimum pH' ın $6,7-8,3$ aralığında olduğu belirtilmektedir [28]. Düşük pH' ta SA derişimi azalır ancak serbest nitroz asit (SNA) derişimi artar, yüksek pH' ta ise SA derişimi artar ancak SNA derişimi azalır. SA yada SNA inhibisyonu genellikle giriş pH' ı nötral pH' a ayarlanarak engellenir [28]. Serbest amonyak (SA) yada iyonize olmamış amonyağın (NH_3) Anammox sistemleri üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu bilinmektedir [37].

Egli ve diğ. [7] Anammox aktivitesine pH' ın etkisini belirlemek için yürütükleri çalışmada pH $6,0$ ve $6,5'$ ta hiçbir Anammox aktivitesi olmadığını, amonyum ve nitrit derişimlerinin sabit kaldığını ve N_2 ve NO_3' in ise üretilmediğini ifade etmişlerdir. En yüksek aktiviteyi pH $7,5$ ve $8,0'$ de sırasıyla 24 ve $26 \text{ mmol N}_2 \text{ dak}^{-1} (\text{mg protein})^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

Jaroszynski ve diğ. [38] hareketli yatak biyofilm reaktörde pH' ın Anammox süreci üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada iki reaktörü farklı pH' larda işletmişlerdir. Birinci reaktörün pH değerini $6,5'$ ta sabit tutmuşlardır, ikinci reaktörün pH değerini ise $7,5-8,1$ (doğal pH) aralığında tutmuşlardır. $7,5-8,1$ aralığındaki pH' ta işletilen reaktörün NRR değerinin, pH $6,5'$ ta işletilen reaktörün NRR değerinden %61 daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Jaroszynski ve diğ. [37] hareketli yatak biyofilm reaktörde SA' nın Anammox süreci üzerine olan etkisini inceledikleri çalışmada, SA derişimi $2 \text{ mg N /L}' yi$ aştığında pH' a beğimli değişen SA' nın NRR üzerinde önemli bir inhibitör etkiye sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

3.1.4. Tuzluluk

Amonyumca zengin birçok endüstriyel atıksu (sızıntı suyu, deri sanayi, vb.) yüksek tuz derişimleri içerdiği için atıksu arıtımında tuzluluk önemli bir parametredir [39].

Depana-Mora ve diğ. [40] ardışık kesikli reaktörde yüksek tuz derişiminin Anammox sürecine etkisini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada 3 ve 15 g NaCl/L tuz derişimlerinin hem adapte edilmiş hem de adapte edilmemiş biyokütlenin spesifik Anammox aktivitesini artırdığını ve 15 g NaCl/L tuz derişimine kadar spesifik Anammox aktivitesinin olumsuz etkilenmediğini ifade etmişlerdir. Ma ve diğ. [41] ve Yang ve diğ.[42] ise Anammox stabilitesinin eşik değerinin 30 g NaCl/L olduğunu belirtmiş ve uzun süreli işletimlerin Anammox' un tuz derişimlerine adapte olmasına yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Ma ve diğ. [41], 60 g NaCl/L tuz derişimlerinde bile Anammox' un aktiviteye sahip olduğunu açıklamıştır. Yang ve diğ.[42] 30 g NaCl/L tuz ilavesi ile $4.5 \pm 0.1 \text{ kg.N.m}^{-3}\text{.gün}^{-1}$ lük sabit azot tüketim hızının devam ettiğini belirlemiştir.

4. Kısmi Nitrifikasyon-Anammox Süreci

Ototrofik bir süreç boyunca toplam azot giderimini sağlamak için ilk aerobik reaktördeki kısmi nitrifikasyon ile ikinci tanktaki anaerobik amonyum oksidasyonu birleştirilebilir [12]. Anammox sürecinin mühendislik uygulaması, amonyumun nitrite aerobik kısmi dönüşümünü gerçekleştiren kısmi nitrifikasyonla birlikte uygulanmasını gerektirir [43]. Tipik atıksularda nitrit nadiren bulunduğu için, Anammox süreci ile atıksulardan amonyak gideriminde Anammox bakterileri için elektron alıcısı olan nitrit, yeterli miktarda sağlanmalıdır [44].

Gübre sanayii, patlayıcı madde endüstrisi ve bazı ilaç süreçlerinden gelen atıksular, düşük C/N ve yüksek azot derişimleri ile karakterize edilmektedir [31]. Kısmi nitrifikasyon ve Anammox sürecinin kombinasyonu yüksek azot ve düşük organik madde içeren atıksulardan azot bileşiklerinin giderimi için etkin bir alternatiftir [40]. Kısmi nitrifikasyon-Anammox sürecinin uygulaması özellikle Anammox bakterilerinin düşük büyüme hızından dolayı yeterli biyokütle alıkonmasını gerektirir [43]. Kısmi nitrifikasyon ile Anammox sürecinin kombinasyonu, klasik nitrifikasyon-denitrifikasyon süreçleri ile kıyaslandığında biyolojik parçalanabilir organik karbon gerektirmemesi, en az % 50 daha az oksijen tüketmesi ile işletme maliyetini % 90 azaltmaktadır [23].

Kısmi nitrifikasyon ve Anammox' un bileşimi daha sürdürülebilir amonyum giderim süreçleri için yüksek bir potansiyele sahiptir [45]. Kısmi nitrifikasyonda amonyumun yaklaşık yarısı oksijen ile nitrite oksitlenir ve ardından Anammox organizmaları, oluşan nitrit ile kalan amonyağı azot gazına oksitler ve az miktarda da nitrat oluşur. Kısmi nitrifikasyon – Anammox, tek reaktörde ya da ardışık iki reaktörde gerçekleşebilir [46]. Kısmi nitrifikasyon aşamasında iki durum söz konusudur. İlk olarak nitrit oksitleyenlerin aktivitesi sürekli olarak bastırılmalıdır, ikinci olarak ise nitrit/amonyum oranı yaklaşık 1.3 civarında olmalıdır [12]. $100 \text{ g NO}_2\text{-N/m}^3$ ten daha yüksek derişimlerde nitrit anammox sürecini tamamen inhibe ettiğinden, kısmi nitrifikasyon sürecinde çok fazla nitrit üretilirse, stokiyometriyi (eşitlik 5) sağlamak için Anammox reaktörüne doğrudan üst sıvı eklenebilir. [12].

Kısmi nitrifikasyon süreci, Anammox sürecinin ihtiyacı olan amonyumu sağlamak için amonyumun sadece % 50' sini nitrite dönüştürmede kullanılır [27].

Kısmi nitrifikasyon-Anammox sürecinin kombinasyonu SHARON-Anammox süreci gibi iki ayrı reaktörde ya da CANON süreci gibi tek reaktörde gerçekleştirilebilir [44].

Sonuçlar

Biyolojik azot giderimi detaylı olarak literatürde tanımlanmış olmasına rağmen, daha ekonomik ve uygulanabilir yöntemler hakkında çalışmalar sürdürülmektedir. Bu süreçlerin içerisinde yer alan Anammox süreci çözünmüş oksijen ve harici karbon kaynağı ihtiyacını ortadan kaldırarak daha ekonomik bir azot giderimi sağlamaktadır. Ayrıca Anammox bakterilerinin ikilenme sürelerinin uzun olması ve hücre verimlerinin düşük olması sebebiyle daha az çamur üretilmekte ve sonuçta çamur için daha az alan gerektirmektedir. Anammox süreci tüm bu avantajlarından dolayı son yıllarda atıksulardan azot gideriminde cazip bir süreç olarak değerlendirilmesine rağmen hücre verimlerinin düşük olmasının bir sonucu olan uzun başlama periyodu ise sürecin dezavantajıdır.

Kaynaklar

- [1] Seifi, M., Fazaelpoor, M. H. Modeling Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND) in A Fluidized Bed Biofilm Reactor. *Applied Mathematical Modelling*, 2012; 1-11.
- [2] Lan, C. J., Kumar, M., Wang, C. C. Lin, J. G. Development of Simultaneous Partial Nitrification Anammox and Denitrification (SNAD) Process in A Sequential Batch Reactor. *Bioresource Techonology* 2011; 102: 5514-5519.
- [3] Rodriguez, D. C., Pino, N., Penuela, G. Monitoring the Removal of Nitrogen by Applying A Nitrification-Denitrification Process in A Sequencing Batch Reactor (SBR). *Bioresource Techonology* 2011;102: 2316-2321.
- [4] Zhang, L., Yang, J., Furukawa, K. Stable and High-Rate Nitrogen Removal from Reject Water by Partial Nitrification and Subsequent Anammox. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2010; 110: 441-448.
- [5] Chu, L., Wang, J. Nitrogen Removal Using Biodegradable Polymers As Carbon Source And Biofilm Carriers in A Moving Bed Biofilm Reactor. *Chemical Engineering Journal* 2011; 170: 220-225.
- [6] Viridis, B., Rabaey, K., Rozendal, R. A., Yuan, Z., Keller, J. Simultaneous Nitrification, Denitrification and Carbon Removal in Microbial Fuel Cells. *Water Research*, 2010; 44: 2970-2980.
- [7] Egli, K., Fanger, U., Alvarez, P. J. J., Siegrist, H., van der Meer, J. R., Zehnder, A. J. B. Enrichment and Characterization of an Anammox Bacterium from a Rotating Biological Contactor Treating Ammonium-Rich Leachate. *Archives of Microbiology* 2001; 178: 198-207.
- [8] Liu, C., Yamamoto, T., Nishiyama, T., Fujii, T., Furukawa, K. Effect of Salt Concentration in Anammox Treatment Using non Woven Biomass Carrier. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009; 107: 519-523.
- [9] Sinha, B., Annachhatre, A. P. Assesment Of Partial Nitrification Reactor Performance Through Microbial Population Shift Using Quinone Profile, FISH and SEM. *Bioresource Techonology* 2007;98: 3602-3610.
- [10] Peng, Y., Gao, S., Wang, S., Bai, L. Partial Nitrification From Domestic Wastewater by Aeration Control At Ambient Temperature. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007; 15 (1): 115- 121.
- [11] Rongsayamanont, C., Limpiyakorn, T., Law, B., Khan, E. Relationship Between Repsirometric Activity And Community Of Entrapped Nitrifying Bacteria: Implications For Partial Nirification. *Enzyme and Microbial Techonology*. 2010; 46: 229-236.
- [12] Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., Siegrist, H. Biological Treatment of Ammonium-Rich Wastewater by Partial Nitritation and Subsequent Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) in a Pilot Plant. *Journal of Biotechnology* 2002; 99: 295 -/306.

- [13] Güven, D., Sözen, S. Biyolojik Azot Giderimi İçin Yenilikçi Teknolojiler; ANAMMOX ve SHARON Süreçleri. İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü, 2010; 20: 2: 48-56.
- [14] Abeling, U., Seyfried C.F. Anaerobic-Aerobic Treatment Of High Strength Ammonium Wastewater Nitrogen Removal Via Nitrite. Water Science Technology 1992; 26: 1007-1015.
- [15] Gürbüz, B., Babacan, B., Aslan, Ş. Atıksulardan Kısmi Nitrifikasyonla Azot Giderimi. Çevre Sorunları Sempozyumu 2007; 727-734.
- [16] Shalini, S. S., Joseph, K. Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and Combined SHARON–ANAMMOX Process. Waste Management 2012;32: 2385–2400.
- [17] Khin, T. ve Annachkatre, A. P. Novel microbial nitrogen removal processes. Biotechnology Advances 2004; 22: 519–532.
- [18] Ahn., Y. Sustainable Nitrogen Elimination Biotechnologies: A review. Process Biochemistry 2006; 41: 1709–1721.
- [19] Chen, H., Liu, S., Yang, F., Xue, Y., Wang, T. The Development of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX and Denitrification (SNAD) Process in a Single Reactor for Nitrogen Removal. Bioresource Technology 2009; 100: 1548–1554.
- [20] Daverey, A., Su, S., Huang, Y., Chen, S., Sung, S., Lin, J. Partial Nitrification and Anammox Process: A Method for High Strength Optoelectronic Industrial Wastewater Treatment. Water Research 2013; 47: 2929-2937.
- [21] Chamchoi, N., Nitorisavut, S., Schmidt, J. E. Inactivation of ANAMMOX Communities Under Concurrent Operation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) and Denitrification. Bioresource Technology 2008; 99: 3331–3336.
- [22] Gao, F., Zhang, H., Yang, F., Quiang, H., Li, H. Zhang, R.. Study of an Innovative Anaerobic (A)/Oxic (O)/Anaerobic (A) Bioreactor Based on Denitrification–Anammox Technology Treating Low C/N Municipal Sewage. Chemical Engineering Journal 2013;232: 65–73.
- [23] Chen, C., Huang, X., Lei, C., Zhang, T. C., Wu, W. Effect of Organic Matter Strength on Anammox for Modified Greenhouse Turtle Breeding Wastewater Treatment. Bioresource Technology 2013; 148: 172–179.
- [24] Ni, S., Ni, J., Hu, D., Sung, S. Effect of organic matter on the performance of granular anammox process. Bioresource Technology 2012; 110: 701–705.
- [25] Jetten, M. S. M., Wagner, M., Fuerst, J., Loosdrecht, M., Kuenen G., Strous M. Microbiology and Application of the Anaerobic Ammonium Oxidation ('Anammox') Process. Environmental Biotechnology 2001; 283-288.
- [26] Xing, B., Qin, T., Chen, S., Zhang, J., Guo, L., Jin, R. Performance of the ANAMMOX Process Using Multi- and Single-Fed Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. Bioresource Technology 2013;149:310–317.
- [27] Wei, D., Xue, X., Yan, L., Sun, M., Zhang, G., Shi, L., Du, B. Effect of Influent Ammonium Concentration on the Shift of Full Nitritation to Partial Nitrification in a Sequencing Batch Reactor at Ambient Temperature. Chemical Engineering Journal 2014;235:19–26.
- [28] Jin, R., Yang, G., Yu, J., Zheng, P. The Inhibition of the Anammox Process: A Review. Chemical Engineering Journal 2012; 197: 67–79.
- [29] Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. The Sequencing Batch Reactor as a Powerful Tool for the Study of Slowly Growing Anaerobic Ammonium-Oxidizing Microorganisms. Appl Microbiol Biotechnol 1998; 50: 589-596.
- [30] Jin, R., Ma, C., Yu, J. Performance of an Anammox UASB Reactor at High Load and Low Ambient Temperature. Chemical Engineering Journal 2013; 232: 17–25.

- [31] Dosta, J., Fernández, I., Vázquez-Padín, J.R., Mosquera-Corral, A., Campos, J. L., Mata-Álvarez, J., Méndez, R. Short- and Long-Term Effects of Temperature on the Anammox Process. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 688–693.
- [32] Huang, X., Wei, Q., Urata, K., Tomoshige, Y., Zhang, X., Kawagoshi, Y. Kinetic Study on Nitrogen Removal Performance in Marine Anammox Bacterial Culture. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2013; 1-7.
- [33] Yang, J., Zhang, L., Hira, D., Fukuzaki, Y., Furukawa, K. High-Rate Nitrogen Removal by the Anammox Process at Ambient Temperature. *Bioresource Technology* 2011;102: 672–676.
- [34] Tang, C., Zheng, P., Ding, S., Lu, H. Enhanced Nitrogen Removal from Ammonium-Rich Wastewater Containing High Organic Contents by Coupling with Novel High-Rate ANAMMOX Granules Addition. *Chemical Engineering Journal* 2014;240: 454–461.
- [35] Molinuevo, B., García, M. C., Karakashev, D., Angelidaki, I. Anammox for Ammonia Removal from Pig Manure Effluents: Effect of Organic Matter Content on Process Performance. *Bioresource Technology* 2009; 100: 2171–2175.
- [36] Li, Z., Ma, Y., Hira, D., Fujii, T., Furukawa, K. Factors Affecting the Treatment of Reject Water by the Anammox Process. *Bioresource Technology* 2011; 102: 5702–5708.
- [37] Jaroszynski, L. W., Cicek, N., Sparling, R., Oleszkiewicz, J. A. Impact of Free Ammonia on Anammox Rates (Anoxic Ammonium Oxidation) in a Moving Bed Biofilm Reactor. *Chemosphere* 2012; 88: 188–195.
- [38] Jaroszynski, L. W., Cicek, N., Sparling, R., Oleszkiewicz, J. A. Importance of the Operating pH in Maintaining the Stability of Anoxic Ammonium Oxidation (Anammox) Activity in Moving Bed Biofilm Reactors. *Bioresource Technology* 2011; 102: 7051–7056.
- [39] Kartal, B., Koleva, M., Arsov, R., van der Star, W., Jetten, M. S. M., Strous, M., (2006). Adaptation of a Freshwater Anammox Population to High Salinity Wastewater. *Journal of Biotechnology* 126 (2006) 546–553.
- [40] Depana-Mora, Vázquez-Padín, J. R., Campos, J. L., Mosquera-Corral, A., Jetten, M. S. M., Méndez, R. Monitoring the Stability of an Anammox Reactor Under High Salinity Conditions. *Biochemical Engineering Journal*, 2010; 51: 167–171.
- [41] Ma, C., Jin, R., Yang, G., Yu, J., Xing, B., Zhang, Q. Impacts of Transient Salinity Shock Loads on Anammox Process Performance. *Bioresource Technology*, 2012; 112: 124–130.
- [42] Yang, J., Zhang, L., Hira, D., Fukuzaki, Y., Furukawa, K. Anammox Treatment of High-Salinity Wastewater at Ambient Temperature. *Bioresource Technology* 2011;102:2367–2372.
- [43] Lackner, S., Horn, H. Evaluating Operation Strategies and Process Stability of a Single Stage Nitritation–Anammox SBR by Use of the Oxidation–Reduction Potential (ORP). *Bioresource Technology* 2012; 107: 70–77.
- [44] Cho, S., Fujii, N., Lee, T., Okabe, S. Development of a Simultaneous Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Process in a Single Reactor. *Bioresource Technology* 2011; 102: 652–659.
- [45] Hao, X., Heijnen, J. J. ve C. M. Van Loosdrecht. Model-Based Evaluation of Temperature and Inflow Variations on a Partial Nitrification–ANAMMOX Biofilm Process. *Water Research* 2002;36: 4839–4849.
- [46] Desloover, J., Clippeleir, H., Boeckx, P., Laing, G., Colsen, J., Verstraete, W., Vilaeminck, S. E. Floc-Based Sequential Partial Nitritation and Anammox at Full Scale with Contrasting N₂O Emissions. *Water Research* 2011; 45: 2811 - 2821.