

Pilot ölçekli membran biyoreaktörde uzun dönemli eşzamanlı nitrifikasyon-denitrifikasyon performansının modellenmesi

Murat SARIOĞLU*, **Derin ORHON**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Membran biyoreaktörlerin nütrient giderim kapasitesi son yıllarda bu sistemlerdeki karbon gideriminden daha çok dikkat çekmiştir. Membran biyoreaktörlerde toplam azot giderimi için konvansiyonel olarak bilinen proseslerin yanında eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon (SNdN) gelecekte en çok araştırma gerektiren prosestir. SNdN'in tüm etkisini ve esaslarını tanımlamak amacıyla pilot bir membran biyoreaktör teşkil edilmiştir. Bu çalışma, membran biyoreaktör sistemlerinin azot gideriminde etkili olan ana mekanizmalarının ve özellikle SNdN'in etkisinin değerlendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu kapsamda yeni bir matematik model geliştirilerek model sonuçlarının ölçülen değerlerle uyumluluğu üzerinden kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Önerilen bu matematik modelde ilk olarak membran biyoreaktörler esas olarak biyokütlenin tamamının sistem içinde tutulduğu ve geri devrettirildiği ve bu sayede yüksek biyokütle konsantrasyonlarının sağlandığı askıda çalışan bir aktif çamur prosesi olarak tanımlanmıştır. Bu kapsamda, AÇMI (Aktif Çamur Modeli 1) baz olmak üzere içsel solunum fazı yaklaşımına dönüştürülmüş yeni bir aktif çamur modeli geliştirilerek ölçüm sonuçlarının dinamik olarak modellenmesi ve kalibrasyonu yapılmıştır. Yüksek biyokütle konsantrasyonlarında difüzyonun sistem performansı ve denitrifikasyon üzerine olan önemli etkisi ortamdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyonu kontrol eden anahtar fonksiyonları sayesinde başarı ile açıklanabilmiştir. Geliştirilen model sonuçları, ölçülen sonuçlar ile oldukça yüksek bir uyumluluk göstermiştir. Bu uyum da modelin güvenilirliğini teyit etmiştir. Membran tank içinde oksijenin flok içine olan difüzyon limitasyonu, anahtar fonksiyonlarında yer alan yarı doygunluk sabitlerine spesifik değerlerin verilmesiyle açıklanabilmiştir. Söz konusu yarı doygunluk sabitleri $K_{OH}=1$ mg/L, $K_{OA}=1.25$ mg/L, $K_{NH}=2$ mg/L ve $K_{NO}=2$ mg/L olmak üzere önceki aktif çamur modellerine göre oldukça yüksek değerler olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon, difüzyon limitasyonu, azot giderimi, çözünmüş oksijen, oksijen yarı doygunluk sabiti, membran biyoreaktör.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Murat SARIOĞLU. murats@massaritma.com; Tel: (262) 751 22 10.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında membran biyoreaktör ile karbon ve nütrient giderimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 30.11.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Modelling of longterm simultaneous nitrification and denitrification performance of a pilot scale membrane bioreactor

Extended abstract

Membrane bioreactors (MBR) are simply described as a membrane filtration process where the activated sludge flocs are filtered through a porous medium with a cutoff size of 0.1-0.4 μm . Complete retention of sludge is maintained within the system whereas suspended solids are usually not detectable on the permeate side. Membranes are either submerged within the activated sludge reactor or configured externally in a separate tank. Membrane bioreactors provide superb treatment efficiency in terms of organic and nutrient removal. Although the organic removal efficiency of membrane bioreactors is very well known; nitrogen removal and especially simultaneous nitrification and denitrification capacity of membrane bioreactors still remains to be explored. Simultaneous nitrification and denitrification (SNdN) brings the advantage of high nitrogen removal efficiencies due to increased denitrification potential. A better understanding of the biological reactions occurring in a membrane bioreactor will provide an optimized design and energy consumption which in turn will promote the faster commercialization of the membrane bioreactors. This study focuses on two initiatives and objectives: i. to identify the true potential of membrane bioreactors for nitrogen removal with simultaneous nitrification and denitrification thereby deriving the denitrification potential of the system with respect to available carbon and dissolved oxygen (for longterm conditions) ii. to minimize and to avoid irreversible fouling to a maximum time extent by implementing a different operational mode from the ones conducted in previous studies. For the above mentioned objectives, a pilot scale membrane bioreactor based on microfiltration technology was setup at a domestic sewage treatment plant. The plant was fed with municipal wastewater. Flatsheet membranes with a cutoff size of 0.4 μm were used. Total membrane area was 8 m² and the operating flux was constant at 0.5 m³/m²-day. The membrane module was supplied from Kubota Inc., Japan. The system setup for nitrogen removal was based on predenitrification. Coarse bubble aeration was used to supply oxygen for the microorganisms to carry out the biological reactions where it also simultaneously provided the necessary

scouring effect on the membrane surface. System was biologically modelled for all runs using BioWin 2.2 software from Envirosim Associates Ltd. whilst physical modelling was done by GPS-X from Hydromantis Inc. Physical-chemical methods were used to determine the influent readily biodegradable COD(S_s) and the influent inert COD(S_i). The modified model characterized the measured effluent COD efficiently. The effluent total COD only consisted of inert soluble fraction (S_i) and inert soluble microbial products (S_{SMP}). Under low dissolved oxygen (DO), the system yielded high and stable nitrogen removal performance in spite of oscillating COD/TKN ratio in the influent. Considering that the average influent TKN and ammonia concentrations were 45-60 mgN/L and 30-45 mgN/L respectively, the level of denitrification in the MBR tank which is oxic was observed to be approximately 20-30 mg/L. The level of denitrification is related to the denitrification potential, N_{DP} within the MBR reactor which is solely dependant on available COD. However in membrane bioreactors, it can be stated that the level of dissolved oxygen inside the MBR also plays an important role in defining denitrification potential.

The level of SNdN occurring in the membrane bioreactor suggests that this level of diffusion limitation is so high that it is even causing the anoxic fraction of biomass inside the floc to be dominant during high DO levels. It can be concluded that during high DO levels, this fraction of biomass shifts from being anoxic to aerobic decreasing the level of SNdN. The oxygen diffusion limitation from the bulk liquid into the flocs can be explained by assigning specific values to half saturation constants in the corresponding switching functions namely $K_{OH}=1$ mg/L, $K_{OA}=1.25$ mg/L, $K_{NH}=2$ mg/L and $K_{NO}=2$ mg/L which are much higher than the values adopted to previous models. It can be concluded that the factors and parameters triggering SNdN in MBR can be listed as i.dissolved oxygen concentration, ii. floc size, iii. MLSS concentration of the bulk liquid which the latter two severely affects diffusion limitation of oxygen from the bulk liquid into the floc. The SNdN was also very sensitive to the η_D factor which governed the degree of denitrification occurring during anoxic decay.

Keywords: simultaneous nitrification and denitrification, diffusion limitation, nitrogen removal, dissolved oxygen, oxygen half saturation constant, membrane bioreactor.

Giriş

Evsel atıksu arıtımında kullanılan membran biyoreaktör içindeki mekanizmaların daha iyi anlaşılabilmesi için çok çeşitli modeller önerilmiştir. Önerilen biyolojik modeller, membran biyoreaktördeki yüksek biyokütle konsantrasyonunda gerçekleşen nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bunun ötesinde, membran biyoreaktörlerin eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon kapasitesi de henüz tam açıklanabilmiş değildir. Dinamik modelleme ile kalibre edilmiş modellerin membran biyoreaktörler için adapte edilip uygulanması ileride önem verilmesi gereken bir husustur.

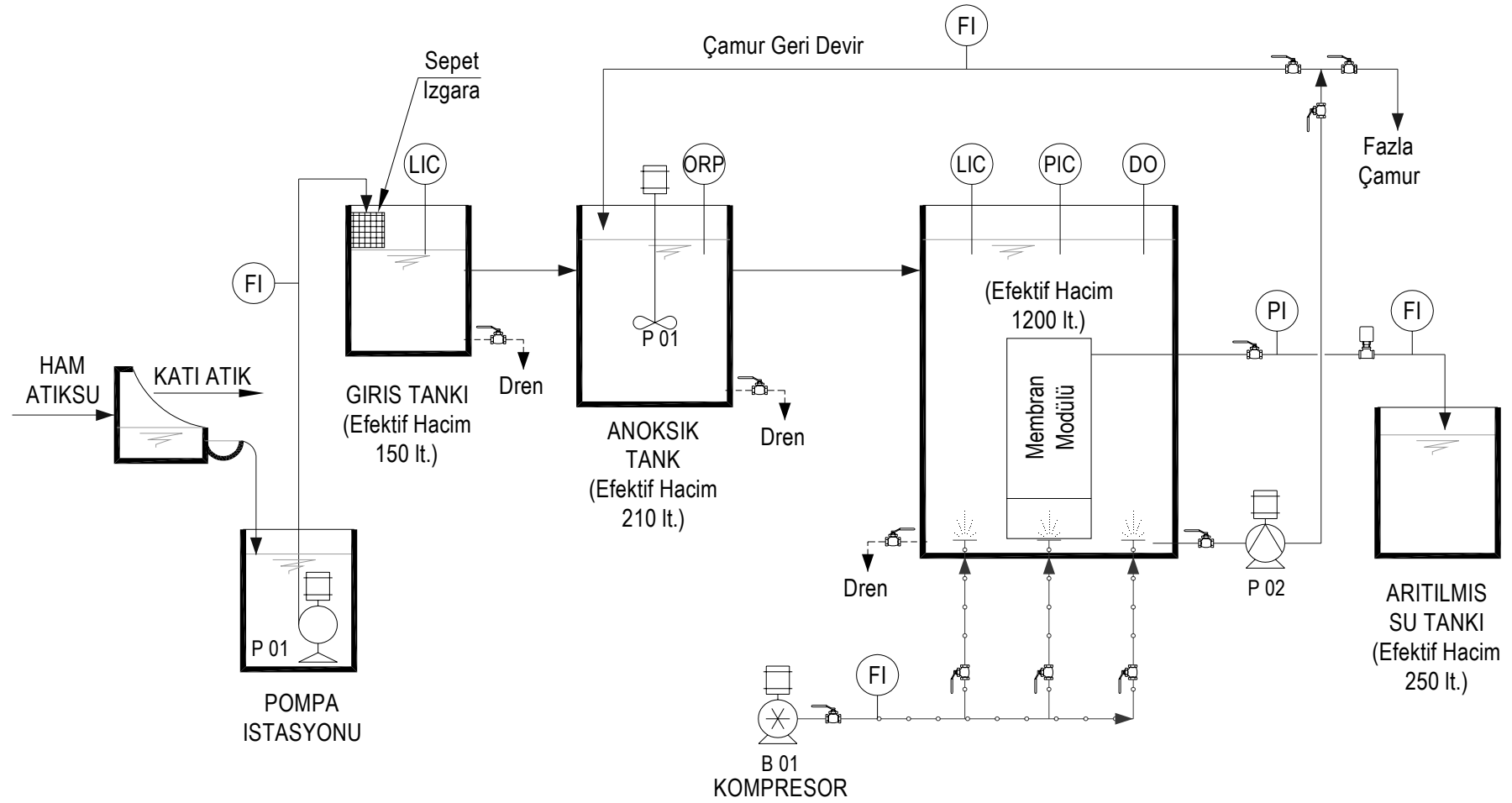
Lu vd. (2000) çözünmüş mikrobiyel ürün formasyon (SMP) kavramını aktif çamur modeli No.1' e (Henze vd., 1987) adapte ederek; aralıklı olarak havalandırılan membran biyoreaktör için bir model geliştirmiştir. Bu model çözünmüş mikrobiyel ürün formasyonu açısından model sonuçları ve ölçülen değerler için iyi bir uyum gösterse de sistemde oluşan eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonu açıklamakta yetersiz kalmıştır. Model sıvı ortamdaki çözünmüş oksijenin değişimine karşı bir hassasiyet veya bağlılık göstermemiştir. Lu vd. (2003) ise yine çözünmüş mikrobiyel ürün formasyon sürecini Aktif Çamur Modeli No.3'e (Gujer vd., 1999) adapte edip yeni bir model geliştirmiştir. Bu modellerden, çözünmüş mikrobiyel ürünlerin (SMP) ihmal edilemeyeceği; 12 saat bekleme süresi ve 10 gün çamur yaşına sahip bir sistemde SMP'nin çıkıştaki toplam KOİ'nin %15'ini oluşturduğu saptanmıştır. Cho vd. (2003) çözünmüş mikrobiyel ürün formasyonunun membran tıkanması üzerine olan etkisini, Aktif Çamur Modeli No.1 ve membran rezistans modelini birleştirerek incelemiştir. Aktif Çamur Model No.1, SMP'nin tıkanma üzerine olan etkisini göstermek amacıyla modifiye edilmiştir. SMP oluşumu biyolojik kinetik parametreler ile yakından ilişkilendirilmiş ve membran biyoreaktörlerdeki tıkanmanın toplam askıda katı madde, çamur yaşı ve F/M oranı dışındaki başka biyolojik parametreler ile kontrol edilmemesi vurgulanmıştır. Wintgens vd. (2003),

Aktif Çamur Modeli No.3'ü kullanarak iplikli mikrofiltasyon ünitesinin kullanıldığı membran biyoreaktör için entegre bir model geliştirmiştir.

Semmens ve Shanahan (2005), membran biyoreaktörler için aerobik heterotroflar, nitrifikasyon ve denitrifikasyon bakterileri ile asetik metanojenlerin yer aldığı çok bakteriyel kültürlü bir biyofilm modeli geliştirmiştir. Modelin en çarpıcı özelliği, sıvı ortamda hiçbir biyokütle büyümesi ve sübstrat giderimini dikkate alınarak tüm biyolojik reaksiyonların biyofilm üzerinde olduğunu kabul etmesidir. Membran yüzeyi üzerinde her ne kadar kalın bir film/kek tabakası oluşsa da tüm reaksiyonların burada olduğunu kabul ederek sıvı ortamdaki tüm reaksiyon ve giderimleri ihmal etmek rasyonel bir yaklaşım değildir. Bu biyofilm modelinin en önemli özelliği difüzyon katsayılarına karşı oldukça duyarlı olmasıdır.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada mikrofiltasyona dayalı çalışan, 0.4µm gözenek açıklığına sahip, düz membran plakaların kullanıldığı pilot ölçekli membran biyoreaktör sistemi bir evsel atıksu arıtma tesisi girişinde kurulmuştur. Membran modülleri Japonya, Kubota firmasından temin edilmiştir. Sistem kurulumu önde denitrifikasyonlu azot giderimine yönelik olarak tasarlanmış ve bu konfigürasyon membran tankı muhteviyatının giriş debisinin maksimum 6 katı oranında anoksik tanka geri devrettirilmesine imkan vermektedir (Şekil 1). Tesisin kapasitesi maksimum 6m³/gün olmasına rağmen çalışmada giriş debisi günlük ortalama ve sabit 4m³/gün olarak tespit edilmiştir. Toplam membran alanı 8m² ve işletme akışı sabit 0.5m³/m²-gün (20.8 L/m²-h) olarak belirlenmiştir. Oksijen ve redoks potansiyeli hem anoksik hem de membran tankında sürekli olarak izlenmiştir. Biyolojik reaksiyonlar için ihtiyaç olan oksijen, kaba habbecikli havalandırma sistemi ile sağlanmıştır. Söz konusu havalandırma sistemi aynı zamanda membran yüzeyindeki kek film tabakasının temizlenmesi için gerekli olan havanın temininde de kullanılmıştır.



Şekil 1. Pilot membran biyoreaktör proses akım şeması

Katı maddelerin pilot tesise gidişini engellemek amacıyla 1 mm gözenek açıklıklı ince ızgaralar kullanılmıştır. Araştırma süresince geçerli olan işletme parametreler Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışma işletme parametreleri

Parametre	Birim	Değeri
Giriş Debisi	m ³ /gün	4
Geri Devir Debisi	m ³ /gün	12
Hidrolik Bekletme Süresi	saat	8.4
Çamur Yaşı	gün	38
Akı	L/m ² -s	20.8
Hidrolik Geçirgenlik	L/m ² -s-bar	182-410
Fazla Çamur Debisi	L/gün	36
AKM	mg/L	13000-16000
UAKM	mg/L	9100-12200
Sıcaklık	°C	2-28
Fazla Çamur	kg/gün	0.528

Deneysel çalışmada KOİ dışındaki tüm giriş ve çıkış numuneleri 0.45µm membran filtre kağıdından süzülmüştür. KOİ ölçümleri ise hem 0.45µm membran, hem de 1.2µm cam elyafı filtre kağıtlarından süzülmüş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. KOİ, NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N ölçümleri Merck marka SQ Nova 60 model geniş bantlı spektrofotometre kullanılarak yürütülmüştür. KOİ karakterizasyonu için gerekli olan BOİ analizleri, WTW marka Oxitop model ölçüm kitleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan tüm analizler Standart Metotlara (APHA, AWWA ve WEF, 1998) uygun olarak yürütülmüştür. Oksijen ölçümleri Endress+Hauser marka COM223 model oksijenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran biyoreaktör sistemler için Aktif Çamur Modeli No.1 üzerinden revize edilerek önerilen ve biyolojik reaksiyonlar için geçerli olan kinetik model, BioWin 2.2 (Envirosim Associates, 2003) yazılımı kullanılarak çalıştırılıp kalibrasyonu yapılmıştır.

jenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran biyoreaktör sistemler için Aktif Çamur Modeli No.1 üzerinden revize edilerek önerilen ve biyolojik reaksiyonlar için geçerli olan kinetik model, BioWin 2.2 (Envirosim Associates, 2003) yazılımı kullanılarak çalıştırılıp kalibrasyonu yapılmıştır.

Atıksu karakterizasyonu

Ham atıksudaki kolay ayrışabilir KOİ (S_S) ve inert KOİ (S_I) bileşenlerinin belirlenmesinde fiziko-kimyasal yöntemler uygulanmıştır (Tablo 2). Bu yöntemin uygulanabilmesi için ham atıksudaki toplam KOİ’nin biyolojik ayrışabilir kısmı (S_S+X_S), BOİ₅ analiz sonuçları sayesinde tespit edilmiş ve atıksu karakterizasyonu yapılabilmıştır. (Roeleveld ve van Loosdrecht, 2002). Giriş atıksuyuna ait karakterizasyon Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 2. Fiziko-kimyasal yöntemler ile KOİ karakterizasyonu için kullanılan formüller

$$S_I = KOI_{\text{çıkış, çözünmüş}} (0.45\mu\text{m})$$

$$S_S = KOI_{\text{giriş, çözünmüş}} - S_I$$

$$X_S = BOI - S_S$$

$$X_I = KOI_{\text{giriş, toplam}} - S_I - S_S - X_S$$

$$X_H = 0, X_A = 0 \text{ (Kabul)}$$

Modelin geliştirilmesi

Bu çalışmada geliştirilen yeni model için Aktif Çamur Modeli No.1 (AÇM1) (Henze vd, 1987) baz alınmıştır. Ölüm-yenilenme mekanizması esasına dayalı AÇM1, UAKM konsantrasyonundaki toplam azalmanın bir içsel ölüm

Tablo 3. Giriş atıksu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Minimum	Maksimum	Ortalama	%70 Persentil	%90 Persentil
KOİ	mg/L	101	1204	392	459	564
AKM	mg/L	53	780	176	192	263
UAKM	mg/L	40	639	145	158	210
TKN	mg/L	15	173	55	55	77
NH ₄ -N	mg/L	12	138	44	44	65

katsayısı (b_H) ile tarif edildiği içsel solunum modeline göre yeniden düzenlenmiştir (Orhon ve Artan, 1994). İçsel solunum yaklaşımında azalan UAKM, f_{EX} fraksiyonu ile tanımlı partiküler inert organik maddeye (X_P) dönüşmektedir. Membran biyoreaktörlerde bakterilerin, ölüm prosesi sırasında nitrati elektron alıcısı olarak normalden çok daha fazla tükettiği ve bu tüketimin reaktör içinde azalan çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile arttığı savı mekanistik olarak söylenebilmektedir. Bu mekanizmanın proses açısından tarifi, AÇM1 modeline bir elektron alıcısına (S_{NO}) bağlı olarak çalışan heterotrofların ve ototrofların anoksik ölümü diye tanımlanan iki yeni proses eklenmesi ile yapılmıştır. Çözünmüş inert madde (S_{SMP}) oluşumu da AÇM1 proses matrisine ayrıca eklenmiştir (Orhon vd., 1992). Membran biyoreaktör için geliştirilen ve önerilen proses matrisi Tablo 4’de verilmiştir.

Deneysel ve modelleme çalışma sonuçları

Genel sistem performansı

Katı madde kütle dengesi

Partiküler bileşenler dinamik olarak değişken giriş koşulları için kararlı dengeye ulaşmış ve geliştirilen model de bu değişken giriş koşullarına hassas bir şekilde cevap vermiştir. Sistemdeki değişken giriş koşullarından dolayı çalışma süresince belli aralıklarla değişik kararlı denge seviyeleri oluşmuştur. Sistemin ilk işletmeye alınmasından sonraki 40 gün boyunca fazla çamur atılmış ve daha sonra 84. güne kadar çamur uzaklaştırması yapılmamıştır. 84. günden sonra ise sistemin 38 gün çamur yaşı ile çalışmasını sağlayacak şekilde tesisden düzenli ve sürekli olarak çamur atılmış ve bu sayede kararlı dengede AKM konsantrasyonu 13000-16000 mg/L aralığında oluşmuştur. Sistem kararlı dengeye 118. günde ulaşmıştır. Membran biyoreaktör için adapte edilen dinamik model sonuçları analiz sonuçları ile yüksek bir uyumluluk göstermiştir (Şekil 2).

Organik madde giderimi

Geliştirilen yeni model, ölçülen çıkış KOİ’sini verimli bir şekilde karakterize edebilmiştir. KOİ

açısından ortalama organik madde giderim verimi % 95 olup maksimum % 99 seviyesine ulaşılmıştır. Çıkış BOİ₅’i çalışma boyunca ölçülemeyecek kadar düşük seviyelere düşmüştür. Çıkışta KOİ, çözünmüş inert fraksiyon (S_I) ve çözünmüş inert mikrobiyel ürün fraksiyonlarından (S_{SMP}) oluşmuştur. S_{SMP} fraksiyonu çıkışta 10 mg/L’nin altında kalırken kolay ayrışabilir KOİ’nin (S_S) tamamı sistem içinde tüketilmiştir (Şekil 3). Sistemin çalıştırılmaya başlandığı ilk zamanlarda ölçülen ve hesaplanan çıkış KOİ değerlerindeki uyumsuzluk o dönemde çamur atılmaması ve buna bağlı olarak biyokütle konsantrasyonu ve S_{SMP} ’nin artması ile izah edilebilmektedir.

Oksijen tüketimi

Reaktör içindeki çözünmüş oksijen (ÇO) konsantrasyonu, sisteme beslenen havanın ayarlanması ile set edilmiştir. Ancak membran yüzeyindeki kek tabakasının hava ile sürekli temizlenmesini sağlamak amacıyla minimum 8m³/saat hava beslemesi yapılmıştır. Pilot tesisin SNdN performansını ölçmek amacıyla çözünmüş oksijen konsantrasyonu 50. ile 100. günler arasında özellikle 0.3 – 0.5 mg/L gibi düşük bir konsantrasyon aralığında tutulmuştur.

Membran biyoreaktör içindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu sisteme beslenen hava ile reaktördeki oksijen tüketim hızı’nın (OTH) farkıdır. Hem dinamik model içinde hem de yazılım içinde yer alan oksijen transfer modeli ile beslenen havaya karşı hesaplanan oksijen değerlerinin ölçülen değerler ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Bu da reaktör içindeki OTH’nin de aynı zamanda doğruluğunu göstermektedir. İlk dönemlerde ölçülen ve hesaplanan ÇO arasındaki uyumsuzluk ilk işletmeye alma dönemindeki dengesizlikler ile ilişkilendirilmiştir.

Azot giderimi

Çalışma süresince ham atıksudaki KOİ/TKN oranı 5-20 aralığında değişmiştir. Düşük ÇO konsantrasyonlarında (50.-100. gün arası) sistem, yine düşük KOİ/TKN oranlarına rağmen oldukça yüksek ve kararlı bir azot giderim performansı sergilemiştir. Tesis düşük ÇO set

Tablo 4. Membran biyoreaktör için adapte edilmiş yeni proses matrisi

j	Değişken	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
	Proses	S _I	S _S	X _I	X _S	X _H	X _A	X _P	S _O	S _{NO}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	S _{SMP}	S _{ALK}	
1	Heterotrofların aerobik büyümesi		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$							$-\frac{i_{XB}}{14}$
2	Heterotrofların anoksik büyümesi		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$							$\frac{1-Y_H}{14.2,86Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$
3	Ototrofların aerobik büyümesi							1	$-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$						$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{Y_A}$
4	Heterotrofların aerobik ölümü					-1		f _{EX}	$-(1-f_{EX}-f_{ES})$				i _{XB} -f _{EX} i _{XP}	f _{ES}		
5	Ototrofların aerobik ölümü							-1	f _{EX}	$-(1-f_{EX}-f_{ES})$			i _{XB} -f _{EX} i _{XP}	f _{ES}		
6	Heterotrofların anoksik ölümü					-1		f _{EX}	$-\frac{1-f_{EX}-f_{ES}}{2.86}$					f _{ES}		
7	Ototrofların anoksik ölümü							-1	f _{EX}	$-\frac{1-f_{EX}-f_{ES}}{2.86}$				f _{ES}		
8	Çözünmüş organik azotun amonifikasyonu										1	-1				$\frac{1}{14}$
9	Tutulmuş organiklerin hidrolizi		1		-1											
10	Tutulmuş organik azotun hidrolizi											1	-1			

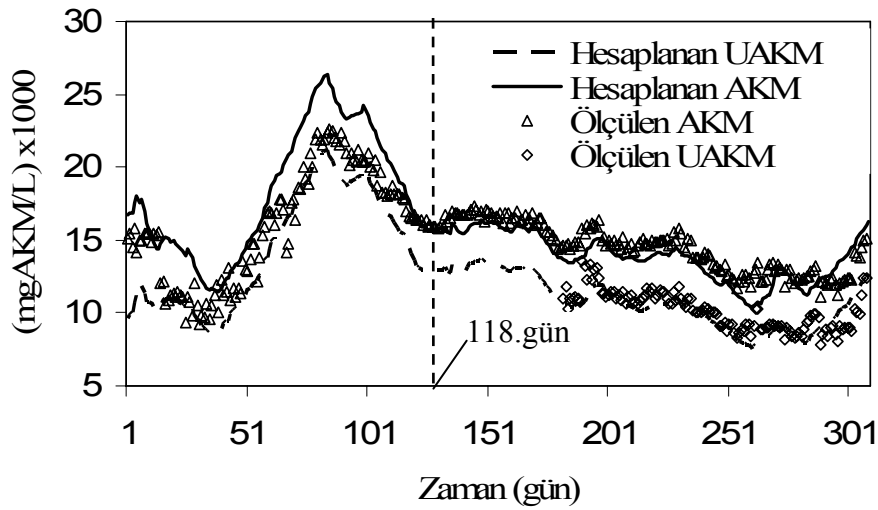
Kinetik Parametreler : m_H, K_S, b_H, m_A, K_{NH}, b_A, K_{NO}, k_h, k_X, K_{NH}, K_{ALK}, K_{OA}, K_{OH}, k_a

Stokiyometrik Parametreler : Y_H, Y_A, h_g, h_D, h_h, i_{XB}, i_{XP}, f_{EX}, f_{ES}

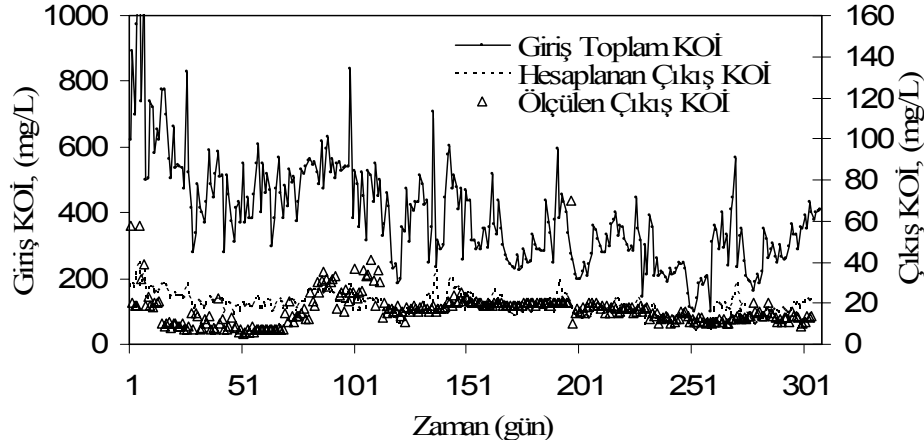
Tablo 4 .Membran biyoreaktör için adapte edilmiş yeni proses matrisi-devam

j	Değişken Proses	Proses Hızı, ρ_j , $ML^{-3}T^{-1}$
1	Heterotrofların aerobik büyümesi	$\hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_H$
2	Heterotrofların anoksik büyümesi	$\eta_g \hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_H$
3	Ototrofların aerobik büyümesi	$\hat{\mu}_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$
4	Heterotrofların aerobik ölümü	$b_H \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_H$
5	Ototrofların aerobik ölümü	$b_A \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_A$
6	Heterotrofların anoksik ölümü	$\eta_D b_H \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_H$
7	Ototrofların anoksik ölümü	$\eta_D b_A \left(\frac{K_{OA}}{K_{OA} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_A$
8	Çözünmüş organik azotun amonifikasyonu	$k_a S_{ND} X_H$
9	Tutulmuş organiklerin hidrolizi	$k_h \frac{X_S}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_H$
10	Tutulmuş organik azotun hidrolizi	$\rho_T \left(\frac{X_{ND}}{X_S} \right)$

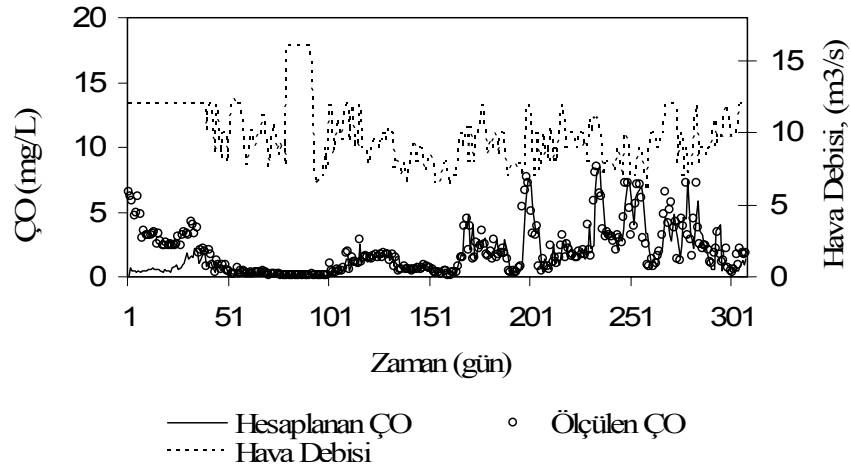
Kinetik Parametreler : $m_H, K_S, b_H, m_A, K_{NH}, b_A, K_{NO}, k_h, k_X, K_{NH}, K_{ALK}, K_{OA}, K_{OH}, k_a$
 Stokiyometrik Parametreler : $Y_H, Y_A, h_g, h_D, h_h, i_{XB}, i_{XP}, f_{EX}, f_{ES}$



Şekil 2. Membran biyoreaktörde ölçülen ve modellenen AKM ve UAKM konsantrasyonları



Şekil 3. Giriş KOİ ve ölçülen/hesaplanan çıkış KOİ konsantrasyon profilleri



Şekil 4. Hava Debisi, Ölçülen ve Hesaplanan ÇO konsantrasyon profilleri

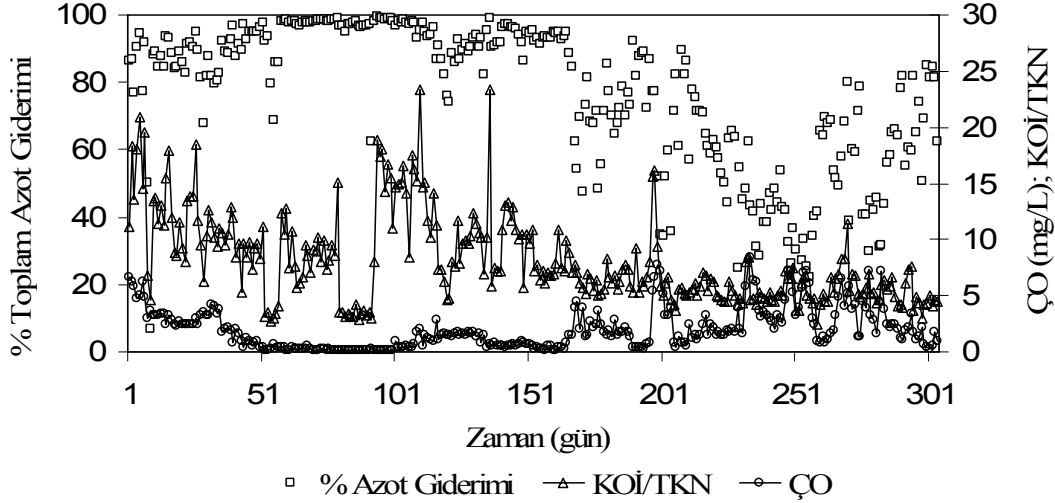
değerlerinde azot giderimini tam olarak yapabildiği. Çözünmüş oksijen konsantrasyonundaki artışın sistem performansı üzerinde toplam azot giderimi açısından olumsuz bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. ÇO'nun 0.3 mg/L'den 1.8 mg/L'ye yükselmesi toplam azot gideriminin % 99'dan % 60-70 seviyelerine inmesine neden olmuştur. Şekil 5'den de görüldüğü gibi KOİ/TKN oranının toplam azot giderimi üzerindeki etkisi yüksek ÇO seviyelerinde daha net görülebilmektedir.

Giriş TKN ve S_{NH} değerlerinin 45-60 mgN/L aralığında olduğu düşünülürse aerobik olan membran tankında indirgenen nitrat konsantrasyonu yaklaşık 20-30 mgN/L civarında olmaktadır ki bu da MBR tankı içinde yaklaşık %50-60 nitrat giderim verimine tekabül etmektedir.

Konvansiyonel sistemlerde, nitrat giderim verimini direkt olarak anoksik hacim fraksiyonu (V_D/V_T) ve kullanılabilir karbon miktarı ile belirlenen denitrifikasyon potansiyeli (N_{DP}) belirlemektedir. Ancak membran biyoreaktör sistemlerinde sıvı ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun denitrifikasyon potansiyeli üzerinde oldukça belirgin bir etkisi olduğu söylenebilmektedir.

MBR performansının modellenmesi

MBR sistemlerinde, sıvı ortamdaki yüksek biyokütle konsantrasyonunun ve çok değişik popülasyon dinamiğinin, flokların büyüklük dağılımında etkili olduğu ve MBR'da özellikle 50-110 μ m aralığında büyük flokların olduğu bilinmekte ve buna bağlı olarak flokların içindeki belirgin bir anoksik kütle fraksiyonu sıvı



Şekil 5. ÇO ve KOİ/TKN oranına bağlı Toplam Azot Giderim Verimi

ortamdan flokların içine oksijen difüzyonunu kısıtlamaktadır (Pochana ve Keller, 1999). Çalışma süresince gözlemlenen SNdN'in boyutu bu anoksik kütle fraksiyonun yüksek ÇO değerlerinde bile baskın olduğunu göstermektedir. Uzun süreli yüksek ÇO konstrasyonlarında flok içindeki bu anoksik kütle fraksiyonun aerobik kütleye dönüşerek SNdN performansını düşürdüğü söylenebilmektedir. Sıvı ortamdan flok içine olan oksijen difüzyon kısıtlaması, anahtar fonksiyonlarındaki ototrof ve heterotrofların oksijen yarı doyumluk sabitlerine modelleme sonucu kalibre edilen yeni değerlerin; $K_{OH}=1$ mg/lt, $K_{OA}=1.25$ mg/lt, $K_{NH}=2$ mg/lt ve $K_{NO}=2$ mg/lt atanmasıyla açıklanabilmektedir. Kalibre edilen bu değerler konvansiyonel sistemler için kullanılan değerlerden (Henze vd., 1987; Henze vd., 1995) oldukça yüksektir. Sistem 0.5 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlarda tam nitrifikasyon gerçekleştirmiş; 0.3 mg/L'ye kadar olan değerlerde ise kısmi nitrifikasyon gözlemlenmiştir. Tablo 5'de bu çalışmada MBR için kalibre edilmiş yarı doyumluk sabitleri klasik aktif çamur modelleri ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

MBR sistemlerinde SNdN'i etkileyen faktörler; i.) çözülmüş oksijen konsantrasyonu, ii.) MLSS konsantrasyonu, iii.) flok büyüklüğü olarak sıralanabilmektedir. Bu son iki faktör oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine difüzyonunda çok etkilidir. Reaktör içindeki yüksek biyokütle konsantrasyonu çamur yaşı ile doğrudan ilişkilidir

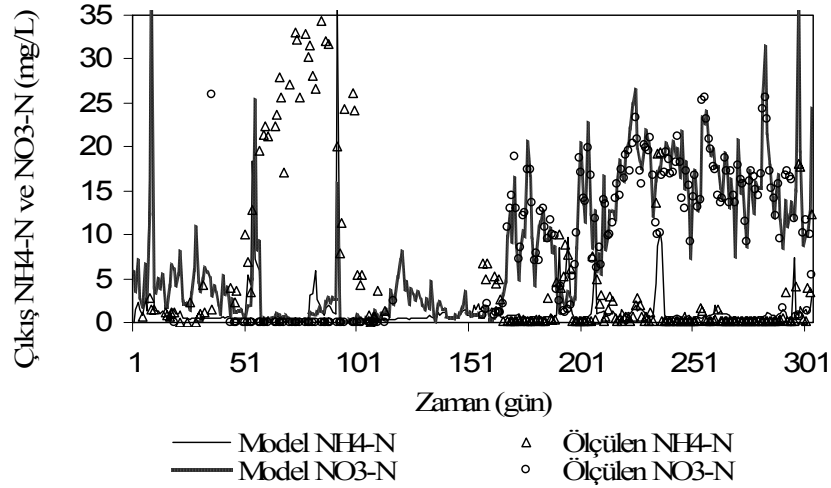
ki, flok morfolojisi ve kültürünün konvansiyonel sistemlerden farklılık arz etmesinde ve dolayısıyla simültane nitrifikasyon ve denitrifikasyonun beklenenden çok fazla olmasında çamur yaşının önemli bir etkisi vardır. Şekil 6'da modellenen ve ölçülen amonyum azotu ve nitrat azotu değerleri birlikte verilmektedir. Tablo 5'den de görüldüğü gibi MBR için bu çalışmada bulunmuş yarı doyumluk sabitleri daha önce klasik aktif çamur sistemleri için konvansiyonel modellerde kullanılanlardan oldukça büyüktür ki bu MBR'daki kütle transfer limitasyonunu göstermektedir. MBR sistemleri için bu çalışmada adapte edilen yeni model ile ilgili kalibre edilen tüm kinetik ve stokiyometrik katsayılar Tablo 6'da verilmiştir.

Sonuçlar

Bu çalışmada AÇM1 modeli baz alınarak evsel atıksu arıtımı için çalıştırılan bir pilot membran bioreaktör sistemindeki biyolojik proseslerin ve mekanizmaların tümüyle anlaşılabilmesi için yeni bir model başarı ile adapte edilmiştir. Model uzun dönemli dinamik olarak kalibre edilmiş ve ölçüm sonuçları ile model sonuçları başarılı bir şekilde örtüşmüştür. Simülasyon ve analiz sonuçları, incelendiğinde membran bioreaktör sistemlerindeki proseslerin daha iyi anlaşılabilmesinde; substrat ve oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine olan difüzyon kısıtlamasının bir anahtar olduğunu vurgulamakta fayda vardır. Membran bioreaktörlerde küçük ve orta büyüklükteki

Tablo 5.MBR için kalibre edilmiş oksijen yarı doyunluk sabitleri

Yarı Doyunluk Sabiti	Birim	MBR	ASM		
			ASM1	ASM2(d)	ASM3
K_{OH}	mgO ₂ /L	1.0	0.2	0.2	0.2
K_{OA}	mgO ₂ /L	1.25	0.4	0.5	0.5
K_{NH}	mgN/ L	2.0	1.0	1.0	1.0
K_{NO}	mgN/ L	2.0	0.5	0.5	0.5



Şekil 6. Modellenen ve Ölçülen amonyum azotu (S_{NH}) ve nitrat azotu (S_{NO}) konsantrasyon profilleri

flok yapısına sahip yüksek biyokütle konsantrasyonu, oksijenin sıvı ortamdan flok içerisine difüzyonunu azaltmakta ve böylece flok içerisindeki anoksik kütle fraksiyonunu artırarak eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonu baskın bir proses olarak ortaya çıkarmaktadır. Membran biyoreaktörde olan eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonun derecesi sıvı ortamdaki oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Şöyle ki, 0.3-0.6 mg/L aralığındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonları, $SNdN$ 'i kayda değer bir şekilde artırarak membran tankı içinde 30 mg/L'ye varan konsantrasyonlarda nitrat indirgenmesini sağlayabilirken, 1.5-3.5 mg/L aralığındaki çözülmüş oksijen değerlerinde yine $SNdN$ gözlemlenmekte ancak nitrat indirgenmesi 10-20 mg/L düzeylerinde kalmaktadır. Membran biyoreaktörlerde 1.5-2.5 mg/L sıvı ortam $\dot{C}O$ konsantrasyonlarında 10-15 mg/L nitrat azotunun oksik olan membran tankı içinde eşzamanlı olarak indirge-

neceği sonuç olarak söylenebilmektedir. Denitrifikasyon stokiyometrisi ışığı altında mekanistik olarak AÇM1 matrisine eklenen heterotrof ve ototrofların anoksik ölüm süreçleri, eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyonda çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu da yine MBR sistemlerinin ağırlıklı olarak ölüm süreçli bir proses olduğunu doğrulamaktadır. Sıvı ortamdaki çözülmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşen nitrifikasyon ve denitrifikasyon arasında bir denge söz konusudur. Bu denge kontrol edildiği takdirde 0.3-0.8 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyon aralığında ve V_D/V_T (anoksik hacim fraksiyonu) oranı 0.10 gibi düşük değerli MBR sistemlerinde 15 mg/L çıkış toplam azot limitinin sağlanabileceği sonucu net bir şekilde söylenebilmektedir. MBR sistemleri çıkışta istenen azot limitine bağlı olarak çok düşük azot hacim fraksiyonlu ve hatta hiç anoksik hacim teşkil edilmeden dizayn edilip çalıştırılabilmektedir. Bu şekilde dizayn

Tablo 6 .Membran biyoreaktör prosesi için geliştirilen modelde kalibre edilen parametreler ve değerleri

Model Parametresi	Birim	AÇMI (Henze vd., 1987)		Bu Çalışma	
		Parametre (20°C)	Arrenhius θ	Parametre (20°C)	Arrenhius θ
Stokiyometrik					
Heterotrofik Dönüşüm Oranı, Y_H	ghücreKOİ gKOİ ⁻¹	0.67	-	0.66	-
Ototrofik Dönüşüm Oranı, Y_A	ghücreKOİ gN ⁻¹	0.24	-	0.24	-
Biyokütlenin inert katı madde oluşturma fraksiyonu, f_p (f_{EX})	-	0.08	-	0.20	-
Biyokütlenin inert çözünmüş mikrobiyel madde oluşturma fraksiyonu, f_{ES}	-	-	-	0.05	-
Biyokütlerdeki birim KOİ kütlesi içindeki birim azot kütlesi, i_{XB}	gN gKOİ ⁻¹ biyokütle	0.086	-	0.086	-
İçsel solunum fazındaki biyokütlerdeki birim KOİ kütlesi içindeki birim azot kütlesi, i_{XE}	gN gKOİ ⁻¹ içsel solunum biyokütlesinde	0.06	-	0.06	-
Kinetik					
Heterotrofik biyokütlenin maksimum büyüme hızı, μ_{Hmax}	gün ⁻¹	6	1.029	6	1.103
Heterotrofik biyokütle için yarı doyunluk sabiti, K_S	g m ⁻³	20	-	20	
Heterotrofik biyokütle için ölüm hızı, b_H	gün ⁻¹	0.62	1.029	0.24	1.119
Ototrofik biyokütlenin maksimum büyüme hızı, μ_{Amax}	gün ⁻¹	0.80	1.072	1	1.123
Ototrofik biyokütle için ölüm hızı, b_A	gün ⁻¹	0.05-0.15	1.029	0.06	1.119
Heterotroflar için anoksik düzeltme faktörü, η_g	boyutsuz	0.80	-	0.80	
Anoksik ortamda hidroliz için düzeltme faktörü, η_h	boyutsuz	0.40	-	0.6	
Anoksik ortamda ölüm için düzeltme faktörü, η_D	boyutsuz	-	-	0.90	
Maksimum spesifik hidroliz hızı, K_h	gX _S (ghücre KOİ-gün) ⁻¹	3	1.050	3	1.116
Yavaş ayrışabilir substratın hidrolizi için yarı doyunluk sabiti, K_X	gX _S ghücre KOİ ⁻¹	0.03	1.029	0.03	1.116
Amonifikasyon hızı, k_a	m ³ KOİ (g .gün) ⁻¹	0.08	1.050	0.08	1.071

edilecek membran biyoreaktör sistemlerinde bazı tank, enstrüman ve ekipmanların kullanılmasına gerek kalmayacağı için, bu sistemler ekonomik açıdan daha avantajlı olacak ve konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile daha iyi rekabet edebilir hale gelebilecektir. Anoksik tank olmadan tasarlanacak ve işletilecek membran biyoreaktör sistemlerinde çıkış toplam azot limitlerinin sağlanabilmesi için tavsiye edilen biyokütle konsantrasyon aralığı 15000 ile 20000 mg/L arasındadır. Bu aralığın tanımlanmasında iki önemli faktör, i.) biyokütle konsantrasyonunun ve dolayısıyla çamur yaşının nitrifikasyonu kütle transfer kısıtlaması sonucu inhibe etmeyeceği ve yeterli amonyak oksidasyonu sağlayabileceği değerler, ii.) biyokütle konsantrasyonunun ve dolayısıyla çamur yaşının kütle transfer kısıtlaması ile ve denitrifikasyon için bir anoksik tank olmadan gelişmiş simültane nitrifikasyon ve denitrifikasyonu tetikleyeceği değerler olarak ön plana çıkmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel & Teknik Araştırma Kurumu – TEYDEB’in yardımıyla ve İstanbul Teknik Üniversitesinin teknik katkılarıyla, MASS Arıtma Sistemleri A.Ş.’nin yürüttüğü geniş kapsamlı AR-GE projesinin (Proje No: TEYDEB:3030146) bir parçasıdır.

Kaynaklar

Abw, V., (1999). Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer Bundesgesetzblatt.
APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed., Washington D.C.
Cho, J., Ahn, K.-H., Seo, Y., Lee, Y., (2003). Modification of ASM No.1 for a submerged membrane bioreactor system: including the effects of soluble microbial products on membrane fouling, *Water Science and Technology*, **47**, 12, 177-181.

Gujer, W., Henze, M., Mino, M., Loosdrecht, M., (1999). Activated Sludge Model No.3, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 183-193.
Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C. ve Marais, G.v.R., (1995). Activated Sludge Model No.2, *IAWQ Scientific and Technical Report No.3*, London, UK.
Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.v.R. ve Matsuo, T., (1987). A general model for single sludge wastewater treatment systems, *Water Research*, **21**, 5, 505-515.
Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T., Fukagawa, M., (2000). A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products, *Water Research*, **35**, 8, 2038-2048.
Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi., (2002). Model prediction of membrane bioreactor process with the concept of soluble microbial product, *Water Science and Technology*, **46**, 11-12, 63-70.
Orhon, D., Artan, N., Buyukmurat, S. and Gorgun, E., (1992). The effect of residual COD on the biological treatability of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **26**, 3-4, 815-825.
Orhon, D. ve Artan, N., (1994). *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publ. Co.Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA.
Pochana, K. ve Keller, J., (1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND), *Water Science and Technology*, **39**, 6, 61-68.
Roeleveld, P.J. ve Van Loosdrecht, M.C.M., (2002). Experience with guidelines for wastewater characterization in The Netherlands, *Water Science and Technology*, **45**, 6, 77-87.
Semmens, M.J. ve Shanahan, J., (2005). *Membrane Technology: Pilot Studies of Membrane Aerated Bioreactors, Final Report*, Water Environment Research Foundation, Virginia, USA.
Wintgens, t., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K., Engelhardt, N., (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, **216**, 55.