



MAKÜ FEBED  
ISSN Online: 1309-2243  
<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 8(2): 135-141 (2017)  
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 8(2): 135-141 (2017)

Araştırma Makalesi / Research Paper

## Anoksik-aerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Azot Giderme Performansına Farklı Asetik Asit/Propiyonik Asit Oranlarının Etkisi

Engin GÜRTEKİN\*

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elazığ

Geliş Tarihi (Received): 10.12.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 29.05.2017

✉ Sorumlu Yazar (Corresponding author)\*: [egurtekin@firat.edu.tr](mailto:egurtekin@firat.edu.tr)

☎ +90 424 2370000 📠 +90 424 2375624

### ÖZ

Bu çalışmada, anoksik-aerobik ardışık kesikli reaktörde azot giderme performansına farklı asetik asit/propiyonik asit oranlarının etkisi araştırılmıştır.  $KO_2$  ve  $NH_4^+-N$  giderimi tüm asetik asit/propiyonik asit oranlarında hemen hemen tamamlanmış olup, asetik asit/propiyonik asit oranından etkilenmemiştir. Ancak,  $NO_3^-N$  giderimi asetik asit/propiyonik asit oranı azaldıkça azalmıştır. Buna bağlı olarak; R1, R2, R3, R4 ve R5'te toplam inorganik azot (TIN) giderme verimleri sırasıyla %55, %52, %49, %45 ve %43 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, asetik asit ile daha yüksek azot giderme verimi elde edildiğini ve karbon kaynağında propiyonik asit oranı arttıkça azot giderme veriminin azaldığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ardışık kesikli reaktör, azot giderimi, asetik asit, propiyonik asit, denitrifikasyon

## Effect of Different Ratios of Acetic Acid to Propionic Acid on Nitrogen Removal Performance in Anoxic-Aerobic Sequencing Batch Reactor

### ABSTRACT

In this study, the effect of different ratios acetic acid to propionic acid on nitrogen removal performance in anoxic-aerobic sequencing batch reactor was investigated. COD and  $NH_4^+-N$  removal were almost complete at all acetic acid/propionic acid ratios and were not affected by the acetic acid / propionic acid ratio. However,  $NO_3^-N$  removal decreased with decrease in acetic acid/propionic acid ratios. Consequently; the total inorganic nitrogen (TIN) removal efficiencies in R1, R2, R3, R4 and R5 were 55%, 52%, 49%, 45% and 43%, respectively. Experimental results show that higher nitrogen removal efficiency is obtained with acetic acid and that the nitrogen removal efficiency decreases as the propionic acid ratio increases in the carbon source.

**Keywords:** Sequencing batch reactor, nitrogen removal, acetic acid, propionic acid, denitrification

### GİRİŞ

Atıksudan azot giderimi, yüzeysel suların korumasını sağlamada önemlidir. Çevreye deşarj edilen yüksek konsantrasyonda azotlu bileşikler, su kaynaklarının bozulması ve göllerin, nehirlerin ötrofikasyonu gibi ciddi problemlere neden olmaktadır (Zhang vd., 2016). Kla-

sik biyolojik azot giderimi, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesiyle gerçekleştirilmektedir. Ardışık kesikli reaktörde biyolojik azot giderimi, ototrofik bakteriler tarafından aerobik kademedede tamamlanan nitrifikasyon prosesi ve sonrasında fakültatif heterotrofik bakteriler tarafından anoksik kademedede tamamlanan

denitrifikasyon prosesinin ardışıklığıyla gerçekleşmektedir (Ge vd., 2012). Nitrifikasyon prosesinde, oksijen ve inorganik karbon mevcudiyetinde amonyum öncelikle nitrite sonrasında ise nitrate okside olmaktadır. Denitrifikasyon prosesinde ise, oksijen yokluğunda ve organik karbon varlığında nitrat azot gazına indirgenmektedir (Rodriguez vd., 2011). Heterotrofik denitrifikasyon için bir organik karbon kaynağı gereklidir (Fernandez-Nava vd., 2010). Karbon kaynağının karakteristikleri; denitrifikasyon hızı, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokütle ürünü ve biyokütle konsantrasyonu gibi denitrifikasyon proseslerinin önemli parametrelerini büyük ölçüde etkilemektedir (Lee and Welander, 1996; Schuch vd., 2000; Obaja vd., 2005). Bir karbon kaynağı seçiminde; maliyet, çamur üretimi, denitrifikasyon hızı, kinetikler, tüketim derecesi, işleme ve depolama güvenliği, toksik ve istenmeyen bileşiklerin muhtevası ve mikrofloranın adaptasyonuna ihtiyaç duyulmadan tam denitrifikasyonun sağlanması gibi çeşitli faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Lee ve Welander, 1996; Schuch vd., 2000; Obaja vd., 2005). Maliyet dikkate alındığında; karbon kaynağı ve atık yönetim maliyeti arıtılan atıksuyun toplam maliyetinin % 50'den daha fazlasına karşılık gelmektedir (McDonalds, 1990). Örnek olarak; metanolün denitrifikasyon için karbon kaynağı olarak kullanılmasının maliyeti, bir şehir atıksu arıtma tesisinin toplam işletme ve bakım maliyetinin % 70'ne tekabül etmektedir (McDonalds, 1990). Bu nedenle, ekonomik bir karbon kaynağı seçimi oldukça önemlidir. Son yıllarda alternatif karbon kaynakları popülerite kazanmıştır (Elefsiniotis ve Li, 2006). Uçucu yağ asitleri, anaerobik arıtmanın asidifikasyon fazında veya çamurun termal hidrolizi sırasında üretildiğinden alternatif bir karbon kaynağı olarak görülmektedir. Bu şekilde, kimyasal maliyete ilaveten işleme ve depolama problemleri minimize edilebilir (Elefsiniotis ve Li, 2006).

Biyolojik azot giderme proseslerinin performansı, atıksulardaki mevcut karbon kaynağına doğrudan bağlıdır (Osaka vd., 2008). Biyolojik azot giderme prosesleri için en uygun karbon kaynağının ise kısa zincirli uçucu yağ asitleri olduğu genel olarak kabul edilir (Osaka vd., 2008). Asetik asit ve propiyonik asit gerçek atıksularda

mevcut en yaygın uçucu yağ asitleridir (Elefsiniotis vd., 2004). Çeşitli çalışmalarda, denitrifikasyon için karbon kaynağı olarak bu uçucu yağ asitlerinin kullanıldığı rapor edilmiştir (Elefsiniotis vd., 2004; Li vd., 2015). Bununla beraber, asetik asit ve propiyonik asitin farklı oranları deneyerek yapılan sistematik bir çalışma hala eksiktir. Bu çalışmanın amacı, asetik asitin propiyonik asite farklı oranlarını kullanarak anoksik-aerobik ardışık kesikli reaktörün azot giderme performansına etkisini araştırmaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Reaktörler ve İşleme Stratejisi

Deneysel çalışmalar, çalışma hacimleri 5 L olan beş laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktörde (R1, R2, R3, R4 ve R5) yapılmıştır. Reaktörlerin havalandırılması, hava pompası ve reaktörün alt kısmına yerleştirilen difüzörler vasıtasıyla yapılmıştır. Reaktörlerin karıştırılması için ise manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Ardışık kesikli reaktörler, 8 saatlik devirde işletilmişlerdir. Her bir devir, 15 dakika doldurma, 120 dakika anoksik, 240 dakika aerobik, 75 dakika çökeltme, 15 dakika boşaltma ve 15 dakika dinlendirme fazlarından oluşmaktadır. Reaktörlerde pH kontrolü yapılmamıştır. Her bir reaktör, 20 günlük çamur yaşında ve 25°C sıcaklıkta işletilmişlerdir. Deneysel çalışma süresince reaktörlerdeki toplam askıda katı madde (TAKM) konsantrasyonu 2500±100 mg/l'dir.

### Sentetik atıksu ve çamur

Deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik atıksuyun KOİ konsantrasyonu 300 mg/l, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N konsantrasyonu 50 mg/l ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P konsantrasyonu 15 mg/l'dir. Çalışmada, karbon kaynağı olarak asetik asit ve propiyonik asit ile bunların mol cinsinden farklı oranları yüzde olarak Tablo 1'de verilmiştir. Sentetik atıksuda kullanılan diğer besi elementleri 0.01 g/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.005 g/l CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ve 0.5 ml/l iz element çözeltisidir (Zheng vd., 2011).

**Tablo 1.** Sentetik atıksuyun karbon kaynağındaki asetik asit/propiyonik asit oranları

Reaktör	R1	R2	R3	R4	R5
Asetik asit/Propiyonik asit, %	100:0	67:33	50:50	33:67	0:100

### Analitik yöntemler

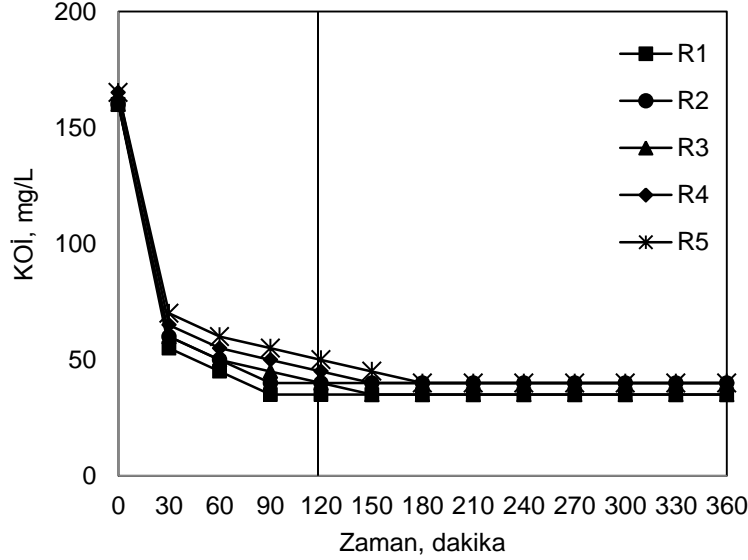
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam askıda katı madde (TAKM) analizleri Standart Metotlara (APHA, AWWA, WCPF, 1998) göre yapılmıştır. TAKM konsantrasyonu, Whatman filtre kağıdı kullanılarak tayin edilmiştir. Amonyum, nitrit ve nitrat analizi ise Standart Kit (Merck Specquorant, Nova 60) kullanılarak yapılmıştır.

Toplam inorganik azot (TIN) değeri ise, amonyum, nitrit ve nitrat konsantrasyonlarının toplamından elde edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

R1, R2, R3, R4 ve R5'de KOİ konsantrasyonunun zamansal değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Organik karbon, heterotrofik denitrifikasyonda nitratin parçalanmasını etkileyen önemli bir faktördür (Zhao vd., 2015). Anoksik fazda organik madde tüketimi tüm reaktörlerde gözlenmiştir. Ancak, R1'de spesifik organik madde tüketim hızı nispeten daha yüksektir. Asetik asitin daha hızlı tüketimi, spesifik metabolik yollarla ilgilidir. Asetik asit,

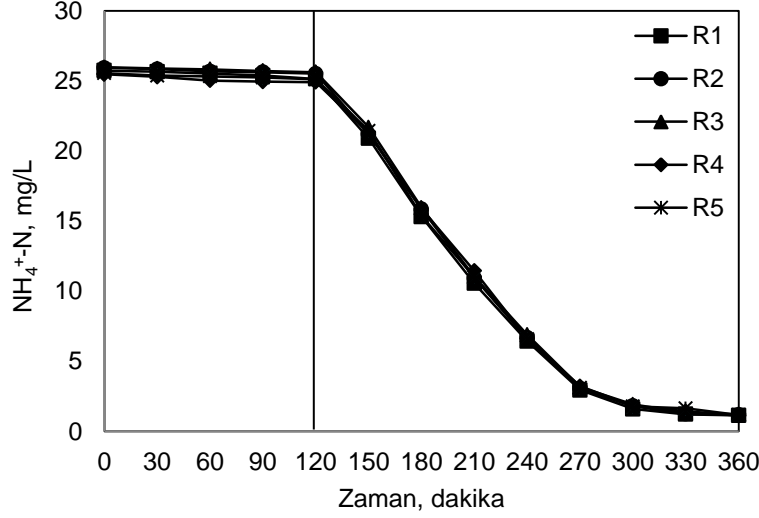
asetil-CoA'nın oluştuğu  $\beta$ -oksidasyon prosesiyle doğrudan parçalanabilmektedir. Propiyonik asit gibi 3 veya daha fazla karbona sahip uçucu yağ asitleri ise asetil-CoA'dan önce birçok kez  $\beta$ -oksidasyon prosesine girmekte veya daha karmaşık yollarla kullanılabilir (Sawyer vd., 1994; Xu, 1996; Pereira vd., 2004). Tüm reaktörlerde çıkış KOİ konsantrasyonu ise yaklaşık olarak aynıdır. Buna karşılık olarak, tüm reaktörlerde KOİ giderme verimleri, % 90'ın üzerinde bulunmuştur.



Şekil 1. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde KOİ konsantrasyonunun zamansal değişimi.

Anoksik fazda,  $\text{NH}_4^+$ -N konsantrasyonundaki çok küçük azalma hücre asimilasyonundan kaynaklanmaktadır (Şekil 2). Bu azalma, R1, R2, R3, R4 ve R5'de sırasıyla %2.33, %1.58, %1.38, %2.2 ve %1.72'dir. Bu sonuçlar, daha önceden literatürde belirtilen % 1.07-3.00 (Gupta and Sharma, 1996) aralığındadır. Aerobik fazda gerçekleşen nitrifikasyon prosesi neticesinde  $\text{NH}_4^+$ -N konsantrasyonu hızla azalmıştır. Tüm reaktörlerin çıkış  $\text{NH}_4^+$ -N konsantrasyonu 1,1-1,2 mg/L aralığında olup,

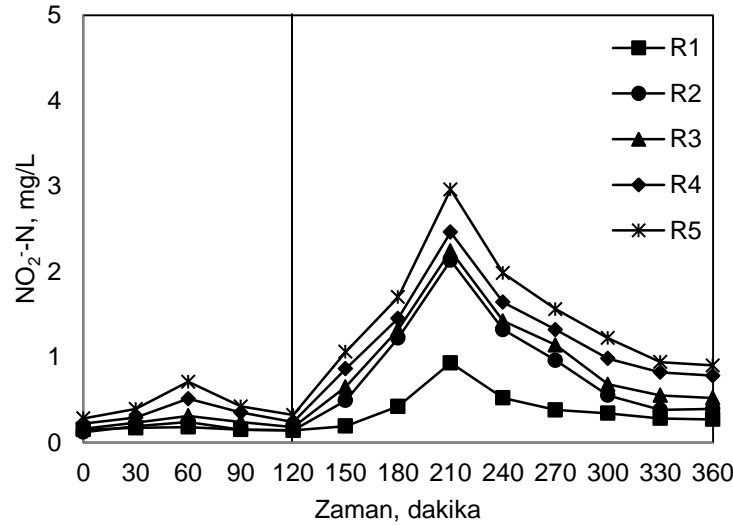
$\text{NH}_4^+$ -N giderme verimleri yaklaşık olarak % 98 bulunmuştur. Bu sonuçlar, nitrifikasyonun hemen hemen tamamlandığını göstermektedir. Buradan, karbon kaynağı olarak kullanılan farklı asetik asit/propiyonik asit oranlarının nitrifikasyon prosesi üzerinde etkisinin olmadığı ve aynı zamanda karbon kaynağının spesifik nitrifikasyon hızını da etkilemediği Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N konsantrasyonunun zamansal değişimi.

Anoksik fazda nitrit birikimi oldukça azdır (Şekil 3). Ancak, karbon kaynağında propiyonik asit oranının artmasıyla nitrit birikimindeki artış nispeten daha fazladır. Bu, nitrat ve nitrit indirgenme hızları arasındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Literatürde, karbon kaynaklarının oksidasyonu sırasında nitrat ve nitrit redüktaza elektron akışındaki farklılığın nitrat ve nitrit indirgenme hızlarını değiştirdiği belirtilmektedir (van Rijn

vd., 1996). Aerobik fazda nitrit birikimi anoksik fazdaki nitrit birikimine kıyasla daha fazladır. R5'de nitrit konsantrasyonu yaklaşık olarak 3 mg/L'ye kadar artmıştır. Nitrit konsantrasyonundaki bu artış, amonyum ve nitrit oksidasyon hızlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Aerobik fazda nitrit birikiminin de anoksik fazdakine benzer biçimde karbon kaynağından etkilendiği görülmektedir.



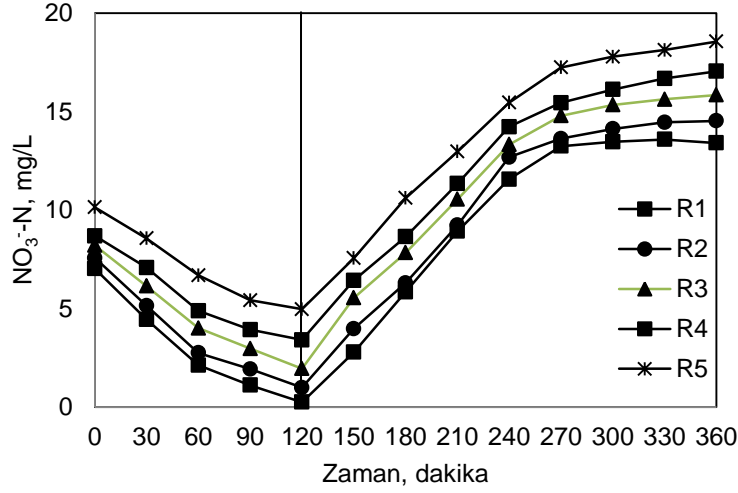
Şekil 3. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonunun zamansal değişimi.

Anoksik ortamda nitrat giderimi, denitrifikasyon yolu ile azot gazına dönüşüm veya nitratın amonyuma indirgenmesi şeklinde iki yolla gerçekleşmektedir. Ancak, nitrat sınırlı şartlarda nitratı amonyuma dönüştüren mikroorganizmalar seleksiyona uğramaktadır (Srinandan vd., 2012). Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinde

nitrat gideriminde temel mekanizma denitrifikasyondur (Elefsiniotis and Li, 2006). Anoksik fazda gerçekleşen denitrifikasyon neticesinde NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu azalmış, aerobik fazda gerçekleşen nitrifikasyon neticesinde ise NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N konsantrasyonu artmıştır (Şekil 4). Farklı asetik asit/propiyonik asit oranlarında denitrifi-

kasyon verimleri ve spesifik denitrifikasyon hızlarının farklı olduğu bulunmuştur. Karbon kaynağı olarak ase-

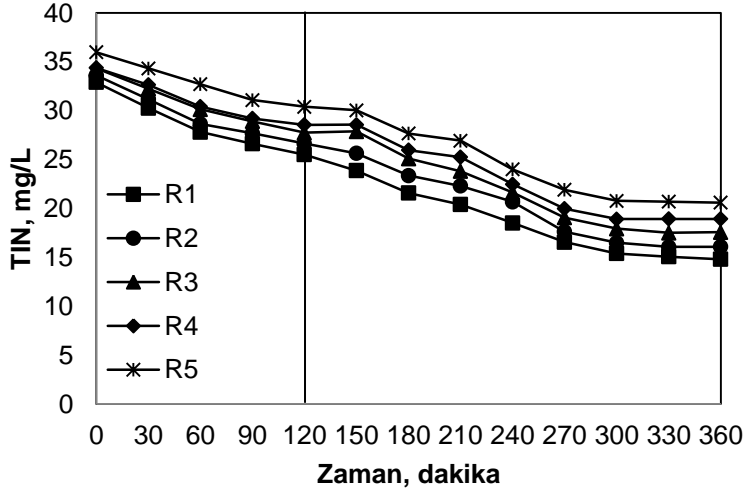
tik asitin kullanıldığı reaktörde (R1), daha yüksek  $\text{NO}_3^-$ -N giderme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonunun zamansal değişimi.

R1, R2, R3, R4 ve R5'te TIN konsantrasyonunun zamansal değişimi Şekil 5'de verilmiştir. R1, R2, R3, R4 ve R5'te TIN giderme verimleri sırasıyla % 55, %52, % 49, % 45 ve % 43 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, farklı asetik asit/propiyonik asit oranlarında farklı TIN

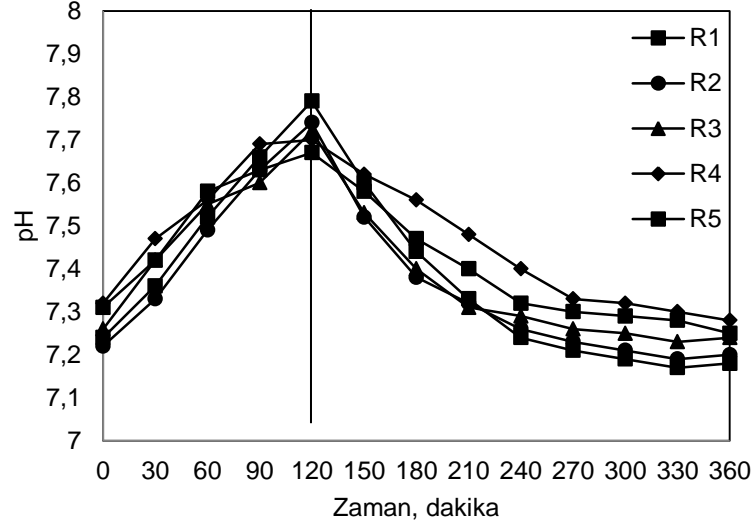
giderme verimleri elde edildiğini göstermektedir. Karbon kaynağı olarak asetik asit kullanıldığı çalışmada daha yüksek TIN giderme verimi elde edilmiştir. Karbon kaynağında propiyonik asit oranının artmasıyla TIN giderme verimi azalmıştır.



Şekil 5. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde TIN konsantrasyonunun zamansal değişimi.

Tüm reaktörlerde pH'nın anoksik ve aerobik fazlardaki değişimi arasındaki farklılık önemsizdir (Şekil 6). Anoksik fazda gerçekleşen denitrifikasyon prosesi neticesinde pH'ta yükselme, aerobik fazda gerçekleşen nitrifikasyon neticesinde ise pH değerinde azalma gözlenmiştir. Tüm reaktörlerde pH değeri, 7.2 ile 7.8 aralığında değişim göstermiştir. Bu aralıktaki pH değerleri hem

nitrifikasyon hem de denitrifikasyon için optimum olarak sayılabilir. Literatürde, denitrifikasyon bakterileri için nötral pH değerinin mikrobiyal aktivite için optimum olduğu ve pH değeri 6.0 ile 8.0 aralığında ise etkili bir şekilde fonksiyonlarını gerçekleştirdikleri belirtilmektedir (Beaubien vd., 1995).



Şekil 6. R1, R2, R3, R4 ve R5'in tipik bir devrinde pH'ın zamansal değişimi.

## SONUÇLAR

Farklı asetik asit/propiyonik asit oranlarının kullanıldığı bu çalışmada, KOİ giderimi ve  $\text{NH}_4^+$ -N giderimi hemen hemen tamamlanmış olup; tüm reaktörlerde karbon giderimi ve nitrifikasyon için yaklaşık olarak aynı verimde sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, anoksik fazda gerçekleşen denitrifikasyon prosesinde farklı sonuçlar bulunmuştur. Buna bağlı olarak; azot giderme verimi asetik asit/propiyonik asit oranından etkilenmiş olup, asetik asitin karbon kaynağı olarak kullanıldığı reaktörde daha yüksek azot giderimi elde edilmiştir. Karbon kaynağında propiyonik asit oranının artmasıyla azot giderme verimi azalmıştır.

## KAYNAKLAR

- APHA, AWWA, WCPF. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C.
- Beaubien, A., Hu, U., Bellahcen, D., Urbain, V., Chang, J. (1995). Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements, *Water Research*, 29 (10): 2269-2274.
- Elefsiniotis, P., Li, D. (2006). The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids, *Biochemical Engineering Journal*, 28, 148-155.
- Elefsiniotis, P., Warehamb, D.G., Smith, M.O. (2004). Use of volatile fatty acids from anacid-phase digester for denitrification, *Journal Biotechnology*, 114: 289-297.
- Fernandez-Nava, Y., Maranon, E., Castrillon, L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources, *Journal of Hazardous Materials*, 173: 682-688.
- Ge, S., Peng, Y., Wang, S., Lu, C., Zhu, Y. (2012). Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/ $\text{NO}_3$ -N, *Bioresource Technology*, 114: 137-143.
- Gupta, S., Sharma, R. (1996). Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater, *Water Research*, 30 (3): 593-600.
- Lee, N.M., Welander, T. (1996). The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment, *Journal of Fermentation. Bioengineering*, 82: 277-285.
- Li, C., Cao, J., Ren, H., Tang, S. (2015). Comparison on kinetics and microbial community among denitrification process fed by different kinds of volatile fatty acids, *Process Biochemistry*, 50: 447-455.
- McDonald, D.V. (1990). Denitrification by fluidized biofilm reactor, *Water Science and Technology*, 22: 451-461.
- Obaja, D. Mace, S., Mata-Alvarez, J. (2005). Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater, *Bioresource Technology*, 96: 7-14.
- Osaka, T., Shirotani, K., Yoshie, S., Tsuned, a S. (2008). Effects of carbon source on denitrification efficiency and microbial community structure in a saline, *Water Research*, 42: 3709-3718.
- Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M., Alves, M.M. (2004). Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity, and effect of VFA, *Biotechnology and Bioengineering*, 88 (4): 502-511.
- Rodriguez, D.C., Pino, N., Periuela, G. (2011). Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification-denitrification process in a Sequencing Batch Reactor (SBR), *Bioresource Technology*, 102 (3): 2316-2321.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F. (1994). Chemistry for environmental engineering. 4th ed. New York: McGraw-Hill.
- Schuch, R., Gensicke, R., Merkel, K., Winter, J. (2000). Nitrogen and DOC removal from wastewater streams of the metal-working industry, *Water Research*, 34: 295-303.
- Srinandan, C.S., Dsouza, G., Srivastava, N., Nayak, B.B., Nerurkar, A.S. (2012). Carbon sources influence the nitra-

- te removal activity, community structure and biofilm architecture, *Bioresource Technology*, 117: 292-299.
- van Rijn, J., Tal, Y., Barak, Y. (1996). Influence of volatile fatty acids on nitrite accumulation by a *Pseudomonas stutzeri* strain isolated from a denitrifying fluidized bed reactor, *Applied and Environmental Microbiology*, 62 (7): 2615-2620.
- Xu, Y.T. (1996). Volatile fatty acids carbon source for biological denitrification, *Journal of Environmental Sciences*, 8 (3): 257–268.
- Zhang, H., Jiang, J., Li, M., Yan, F., Gong, C., Wang, Q. (2016). Biological nitrate removal using a food waste-derived carbon source in synthetic wastewater and real sewage, *Journal of Environmental Management*, 166: 407-413.
- Zhao, L., Guo, J., Lian, J., Guo, Y., Yue, L., Gou, C., Zhang, C., Liu, X. (2015). Study of the dynamics and material transformation characteristics of nitrite denitrification in UASB, *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 29 (5): 907–914.
- Zheng, X., Wu, R., Chen, Y.G. (2011). Effect of ZnO nanoparticles on wastewater biological nutrient and phosphorus removal, *Environmental Science and Technology*, 45 (7): 2826-2830.
-