

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK VE MİKSOTROFİK
DENİTRİFİKASYON PROSELERİYLE
İÇME SULARINDAN NİTRAT GİDERİMİNİN
SABİT VE AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖRLERDE İRDELENMESİ**

Nesrin DURSUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2012**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK VE MİKSOTROFİK
DENİTRİFİKASYON PROSESLERİYLE
İÇME SULARINDAN NİTRAT GİDERİMİNİN
SABİT VE AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖRLERDE İRDELENMESİ**

Nesrin DURSUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2012**

Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA danışmanlığında, Nesrin DURSUN'un hazırladığı "Elementel Kükürt Bazlı Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Prosesleriyle İçme Sularından Nitrat Gideriminin Sabit ve Akışkan Yataklı Reaktörlerde İrdelenmesi" konulu bu çalışma 27 / 06 / 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA




Üye: Doç. Dr. M.İrfan YEŞİLNACAR



Üye: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ



Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.



Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 110Y256) ve HÜBAK (Proje No: 1192) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|--|----------|
| ÖZ..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | v |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Azot Türleri..... | 1 |
| 1.2. Nitrat Kirliliği..... | 2 |
| 1.3. Nitratın Sağlığa Etkileri..... | 3 |
| 1.4. Nitrit ve Nitrat Giderim Yöntemleri..... | 4 |
| 1.5. Biyolojik Süreçlerde Azot Döngüsü..... | 7 |
| 1.5.1. Azot Fiksasyonu (Azot Bağlanması)..... | 8 |
| 1.5.2. Azot Asimilasyonu (Hücre içine alınması)..... | 8 |
| 1.5.3. Amonifikasyon (Azot Mineralizasyonu)..... | 8 |
| 1.5.4. Nitrifikasyon..... | 9 |
| 1.5.5. Denitrifikasyon..... | 10 |
| 1.6. Sulardan Nitrat Giderimi Amacıyla Kullanılan Biyolojik Denitrifikasyon Sistemleri..... | 15 |
| 1.6.1. Heterotrofik Denitrifikasyon..... | 15 |
| 1.6.2. Ototrofik Denitrifikasyon..... | 16 |
| 1.6.3. Miksotrofik Denitrifikasyon (Kükürt Bazlı Ototrofik ve Heterotrofik Denitrifikasyon Proseslerinin Birleştirilmesi)..... | 19 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 21 |
| 2.1. Ototrofik Denitrifikasyon..... | 21 |
| 2.2. Miksotrofik Denitrifikasyon..... | 24 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 28 |
| 3.1. Sabit Yataklı Kolon-1..... | 31 |
| 3.1.1. Aktivite Testleri..... | 34 |
| 3.1.2. Kinetik Testler..... | 35 |
| 3.2. Sabit Yataklı Kolon-2..... | 35 |
| 3.2.1. Aktivite Testleri..... | 37 |
| 3.2.2. Kinetik Testler..... | 37 |
| 3.3. Sabit Yataklı Kolon-3..... | 39 |
| 3.4. Akışkan Yataklı Reaktör (AYR-1)..... | 42 |
| 3.5. Analitik yöntemler..... | 44 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 45 |
| 4.1. Sabit Yataklı Kolon-1..... | 45 |
| 4.1.1. Denitrifikasyon ve Sülfat Üretimi..... | 45 |
| 4.1.2. pH, Alkalinite ve Sertlik..... | 50 |
| 4.1.3. Aktivite ve Kinetik Testleri..... | 52 |
| 4.2. Sabit Yataklı Kolon-2..... | 54 |
| 4.2.1. Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Performansı..... | 54 |
| 4.2.2. Heterotrofik ve Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyonun Birlikte Kullanılması ile Sülfat Üretiminin Kontrolü..... | 58 |
| 4.2.3. Miksotrofik Proseste Alkalinite İhtiyacının Ortadan Kaldırılması..... | 59 |
| 4.2.4. Kesikli Testler..... | 61 |
| 4.3. Sabit Yataklı Kolon-3..... | 63 |
| 4.3.1. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Nitrat ve Nitrit İndirgeme Performansı..... | 64 |
| 4.3.2. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Reaktörde Sülfat ve Alkalinite Konsantrasyonlarının Değişimi..... | 67 |
| 4.4. Akışkan Yataklı Reaktör (AYR-1)..... | 68 |
| 4.4.1. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Denitrifikasyon Performansı..... | 68 |
| 4.4.2. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Reaktörde Sülfat ve Alkalinite Konsantrasyonlarının Değişimi..... | 71 |

| | |
|------------------------------|----|
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 72 |
| KAYNAKLAR..... | 74 |
| ÖZGEÇMİŞ | 77 |
| ÖZET | 78 |
| SUMMARY | 81 |

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK VE MİKSOTROFİK DENİTRİFİKASYON PROSESLERİYLE İÇME SULARINDAN NİTRAT GİDERİMİNİN SABİT VE AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖRLERDE İRDELENMESİ

Nesrin DURSUN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
2012, Sayfa: 83

Azot içeriği yüksek gübrelerin zirai amaçlarla kullanımı, evsel ve endüstriyel atıksuların yetersiz artımı yüzeysel ve yer altı sularında nitrit ve nitrat konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı içme sularında maksimum nitrat ve nitrit konsantrasyonlarını sırasıyla 10 mg/L NO_3^- -N ve 1,0 mg/L NO_2^- -N olarak belirlemiştir. Ülkemizde ise İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'ne göre bu değerler sırasıyla 11,3 mg/L NO_3^- -N ve 0,15 mg/L NO_2^- -N olarak belirlemiştir. Birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de yer altı sularında nitrat ve nitrit konsantrasyonları izin verilen maksimum sınırı aşmış durumdadır. Şanlıurfa Harran Ovası'nda bazı kuyularda nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO_3^- -N değerine kadar yükseldiği ve tüm ovada ortalama nitrat konsantrasyonunun 35 mg/L NO_3^- -N olduğu tespit edilmiştir (Yesilnacar ve ark., 2008).

Bu çalışmada, içme sularından nitrat giderimi için elementel-kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik (heterotrof+ototrof) denitrifikasyon prosesleri kesikli ve sürekli akışlı reaktörlerde denenmiştir. Elementel kükürt oldukça etkili bir elektron kaynağı olup aynı zamanda toksik olmaması, suda az çözünmesi, normal koşullarda stabil olması ve kolay bulunabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin en önemli dezavantajı asit ve sülfat oluşumudur.

Bu çalışmada; ototrofik denitrifikasyonda oluşan asidin nötralizasyonu için kesikli ve sürekli reaktörlerde kireç-taşı ve bikarbonat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kireç taşının ucuz bir alkalinite kaynağı olarak başarılı bir şekilde kullanılabilmesi sonucuna ulaşılmıştır. Fakat kireç taşının düşük çözünürlüğü nedeniyle sürekli akışlı kolon tipi reaktörlerde maksimum nitrat indirgeme hızı 0,20 mg NO_3^- -N / (L.gün) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kireç taşının çözünmesi nedeniyle suda Ca^{2+} konsantrasyonu ve sertlik artmıştır. Kireç taşı yerine NaHCO_3 kullanılması durumunda ise sürekli akışlı sabit yataklı biyofilm reaktörde maksimum denitrifikasyon hızı 0,30 mg NO_3^- -N / (L.gün) olarak tespit edilmiştir. Ototrofik denitrifikasyonda diğer bir problem ise yüksek sülfat konsantrasyonudur. Ototrofik şartlarda işletilen reaktörlerin girişine metanol ilave edilmesiyle mikсотrofik koşullar oluşturulmuş ve reaktör çıkış sülfat konsantrasyonları standartlarda verilen 250 mg/L değerinin altına düşürülebilmektedir. Ayrıca heterotrofik denitrifikasyonda üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyonda üretilen asiditeyi nötralize etmek için kullanılmış olup, mikсотrofik şartlarda reaktöre alkalinite ekmeden 0,45 mg NO_3^- -N / (L.gün) denitrifikasyon hızına ulaşılabilmiştir.

Reaktörde kütle transferini arttırmak amacıyla akışkan yataklı reaktörlerde de proses denenmiş olup sabit yataklı reaktörlere kıyasla daha iyi performans gözlenmiştir.

Sonuç olarak, içme sularından nitrat giderimi için elementel-kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesinin başarıyla kullanılabilmesi sonucuna varılmış olup, çalışmada gerçek ölçekli sistemlerin tasarlanmasına yönelik veriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ototrofik denitrifikasyon, mikсотrofik denitrifikasyon, nitrat, içme suyu, kükürt

ABSTRACT

MSc Thesis

EVALUATION OF ELEMENTAL-SULFUR BASED AUTOTROPHIC AND MIXOTROPHIC DENITRIFICATION PROCESSES FOR NITRATE REMOVAL FROM DRINKING WATER IN FIXED-BED AND FLUIDIZED-BED REACTORS

Nesrin DURSUN

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erkan SAHINKAYA
2012, Page: 83

Excessive use of nitrogenous fertilizers in agricultural industry and inappropriate treatment of industrial and domestic wastewaters may lead to increase of nitrate and nitrite concentrations in surface and ground waters. The United States Environmental Protection Agency set maximum contaminant levels of 10 mg/L NO_3^- -N and 1.0 mg NO_2^- -N for drinking water. In our country, these values have been set as 11.3 mg/L NO_3^- -N and 0,15 mg/L NO_2^- -N in the regulation of “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik”. As in many countries, nitrate and nitrite concentrations in groundwater resources have exceeded the allowed limits. According to a study, some wells in the Harran Plain contain nitrate as high as 180 mg/L NO_3^- -N and the average concentration for whole plain is 35 mg/L NO_3^- -N (Yesilnacar et al., 2008).

In this study, elemental sulfur-based autotrophic and mixotrophic (heterotrophic + autotrophic) denitrification processes have been evaluated for nitrate removal from drinking water in continuously-fed and batch reactors. Elemental-sulfur, an effective electron source, has advantages of being non-toxic, water insoluble, stable under normal conditions, and readily available. The most important drawbacks of autotrophic denitrification process are acid and sulfate generation.

In this study, lime-stone and bicarbonate have been used for the neutralization of generated acidity. Study illustrated that lime-stone can be used as an effective and cheap alkalinity source. However, the maximum denitrification rate in the continuous flow column reactors was only 0.2 mg NO_3^- -N/(L.d) due to limited dissolution of lime-stone. Additionally, Ca^{+2} ion concentration and hardness of treated water increased in the treated effluent during the lime-stone dissolution. When NaHCO_3 was used, instead of lime-stone, as an alkalinity source the maximum denitrification rate was observed as 0.3 mg NO_3^- -N /(L.d) in continuous flow fixed bed biofilm reactor. Mixotrophic conditions have been developed with methanol supplementation to the feed of autotrophic denitrification reactors and the effluent sulfate concentrations could be decreased to below the regulation value of 250 mg/L. Also, alkalinity generated in heterotrophic denitrification process has been used in autotrophic process to neutralize the generated acidity. By this way, a denitrification rate of 0.45 mg NO_3^- -N /(L.d) has been achieved without alkalinity supplementation.

In order to increase the mass transfer, fluidized-bed reactors has been evaluated and much higher denitrification rates have been attained compared to fixed bed-reactors.

As a conclusion, it was observed that sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrification processes can be used for the removal of nitrate from drinking water and data that can be used in full-scale design has been obtained in the present study.

Keywords: Autotrophic denitrification, mixotrophic denitrification, nitrate, drinking water, sulfur

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam sürecinde bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışmanım Sayın Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya; dostluklarıyla yanımda olan meslektaşlarım arkadaşlarım Çevre Mühendisi Adem KILIÇ, Hale URUŞ, Çevre Yüksek Mühendisi Ayşegül DEMİR, Arş. Gör. İbrahim UYANIK'a ve Matematik Öğretmeni Ayşe URAL'a; eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir yardımını esirgemeyen annem Zeliha DURSUN, babam Eyüp DURSUN, kardeşlerim Metin DURSUN ve Mikail DURSUN olmak üzere kıymetli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca, yapılan çalışmaya maddi destek verdiği için TÜBİTAK'a (Proje No: 110Y256) ve HÜBAK'a (Proje No: 1192) teşekkür ederim.

Nesrin DURSUN, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Bazı nitrat giderim teknolojilerinin karşılaştırılması | 6 |
| Şekil 1.2. Biyolojik Arıtma Proseslerinde Azotun Dönüşümü | 7 |
| Şekil 1.3. Nitrat giderimine metanol/nitrat oranının etkisi | 14 |
| Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan sabit yataklı kolon reaktörlerin şematik gösterimi..... | 29 |
| Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan akışkan yataklı reaktörün şematik gösterimi..... | 29 |
| Şekil 3.3. Reaktörlerin işletildiği sıcaklık kontrollü oda | 30 |
| Şekil 3.4. 4 °C’de çalıştırılan buzdolabındaki besin tankları | 30 |
| Şekil 3.5. Elementel kükürt, kireç taşı ve aktif karbon ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-1 reaktörüne ait fotoğraf..... | 31 |
| Şekil 3.6. Aktivite testlerinde kullanılan 150 mL hacminde kesikli serum şişeleri..... | 34 |
| Şekil 3.7. 2/3 ve 1/3 hacim oranlarında kükürt (0.5-1mm) ve aktif karbon (1-1.5 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-2 reaktörüne ait fotoğraf | 36 |
| Şekil 3.8. Elementel kükürt (3,0-5,0 mm), kireç taşı (1,0-3,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-3 reaktörüne ait fotoğraf..... | 39 |
| Şekil 3.9. Sadece elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ile doldurulmuş akışkan yataklı kolon (AYR-1) reaktöre ait fotoğraf | 42 |
| Şekil 4.1. Kolon-1 giriş ve çıkış NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri | 48 |
| Şekil 4.2. Kolon-1 giriş ve çıkıştaki ÇOK (DOC) konsantrasyonları değişimi (A), üretilen ve teorik olarak hesaplanan gaz üretim hızları (B)..... | 49 |
| Şekil 4.3. Kolon-1 giriş ve çıkıştaki Ca ²⁺ konsantrasyonları değişimi | 51 |
| Şekil 4.4 Aktivite testlerindeki NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N ve sülfat konsantrasyonları değişimleri | 53 |
| Şekil 4.5. Farklı başlangıç NO ₃ ⁻ -N konsantrasyonlarında kinetik testlerdeki NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N ve sülfat konsantrasyonları değişimleri..... | 53 |
| Şekil 4.6. Kolon-2 giriş ve çıkış NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N, sülfat, pH ve alkalinite değişimleri | 56 |
| Şekil 4.7. Kolon-2 reaktörü giriş ve çıkışında çözünmüş organik madde konsantrasyonunun değişimi | 58 |
| Şekil 4.8. Aktivite testinde nitrat, nitrit ve sülfat konsantrasyonlarının değişimi | 62 |
| Şekil 4.9. Farklı başlangıç nitrat konsantrasyonları içeren kinetik testlerde NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N ve sülfat konsantrasyonlarının zamanla değişimi | 63 |
| Şekil 4.10. Kolon-3 giriş ve çıkış NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri | 65 |
| Şekil 4.11. Kolon-3 biyoreaktöründe üretilen ve teorik olarak hesaplanan gaz üretim hızları | 66 |
| Şekil 4.12. AYR-1 için giriş ve çıkış NO ₃ ⁻ -N, NO ₂ ⁻ -N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri | 69 |
| Şekil 4.13. AYR-1’de teorik ve ölçülen gaz üretim hızlarının kıyaslanması..... | 71 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

| | |
|---|----|
| Çizelge 1.1. Çeşitli azot türleri için tanımlama ve kısaltmalar | 2 |
| Çizelge 3.1. Önerilen çalışmada kurulması planlanan sürekli akışlı reaktörlerin özellikleri | 28 |
| Çizelge 3.2. Elementel kükürt (1-1.5 mm), kireç taşı (0,5-1 mm) ve aktif karbon ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-1) ait işletme koşulları | 33 |
| Çizelge 3.3. 2/3 ve 1/3 hacim oranlarında kükürt (0.5-1mm) ve aktif karbon (1-1.5 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-2) ait işletme koşulları | 38 |
| Çizelge 3.4. Elementel kükürt (3,0-5,0 mm), kireç taşı (1,0-3,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-3) ait işletme koşulları | 41 |
| Çizelge 3.5. Sadece elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ile doldurulmuş akışkan yataklı kolon reaktöre (AYR-1) ait işletme koşulları | 43 |
| Çizelge 4.1. Farklı reaktör alternatiflerinde gözlenen en yüksek ototrofik denitrifikasyon hızları | 70 |

1. GİRİŞ

Azot, atom numarası 7 olan ve periyodik cetvelde N simgesiyle gösterilen bir elementtir. Azot gazı; tatsız, kokusuz, renksiz bir gaz olup havanın yaklaşık olarak %78'ini oluşturmakta ve tüm canlı dokularında bulunmaktadır. Ayrıca N; siyanür, nitrik asit, amonyak, amino asit gibi önemli bileşikleri de oluşturmaktadır (Web 1).

1.1. Azot Türleri

Oksijen ve karbonda olduğu gibi azot, canlıların yaşamı için gerekli temel elementlerdendir. Azot, canlı yapı taşı oluşturulan protein ve aminoasitlerin yapısında bulunmakta olup; ayrıca vitaminlerin, nükleik asitlerin ve hormonlarında yapısına girmektedir. Azot gazı, atmosferde yaklaşık %79 oranında bulunmakta ve bu azot gazından sadece bazı mikroorganizmalar yararlanabilmektedir. Azot, bitkiler tarafından amonyum (NH_4^+) tuzları ve nitrat (NO_3^-) halinde kullanılabilir. Hayvanlar, azotu aminoasit olarak almak zorundadır. Başka deyişle, azot ihtiyaçlarını diğer canlıları ve bitkileri yiyerek sağlamaktadırlar. Ortamda azotun eksik olması demek protein eksikliği demektir. Bu ise beraberinde açlık ve beslenme sorununu getirmektedir (Kocataş, 1996).

Azotlu bileşiklerin genel formları; (i) bitkisel ve hayvansal kökenli azotlu bileşikler, (ii) amonyum, nitrit, nitrat ve (iii) atmosferik azot olarak sıralanabilir.

Azot formlarının yükseltgenme basamakları ise aşağıdaki şekilde belirtilebilir:

| | | | | | | |
|---------------|--------------|----------------------|-------------|------------------------|---------------|------------------------|
| -III | 0 | I | II | III | IV | V |
| NH_3 | N_2 | N_2O | NO | N_2O_3 | NO_2 | N_2O_5 |

Toprak ve su ortamlarında ise azotlu bileşikler genellikle amonyak (NH_3), amonyum iyonu (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), azot gazı (N_2) ve nitrat (NO_3^-) formlarında bulunur. Çizelge 1.1'de çeşitli azot türleri verilmiştir (Metcalf & Eddy, 2001).

Çizelge 1.1. Çeşitli azot türleri için tanımlama ve kısaltmalar(Metcalf & Eddy, 2001)

| Azot Formu | Kısaltma | Tanım |
|-----------------------|------------------------------|--|
| Amonyak Gazı | NH ₃ | NH ₃ |
| Amonyum İyonu | NH ₄ ⁺ | NH ₄ ⁺ |
| Toplam Amonyak Azotu | TAN | NH ₃ + NH ₄ ⁺ |
| Nitrit | NO ₂ ⁻ | NO ₂ ⁻ |
| Nitrat | NO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ |
| Toplam İnorganik Azot | TIN | NH ₃ + NH ₄ ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ |
| Toplam Kjeldahl Azotu | TKN | Organik N + NH ₃ + NH ₄ ⁺ |
| Organik Azot | Organik N | TKN - (NH ₃ + NH ₄ ⁺) |
| Toplam Azot | TN | Organik N + NH ₃ + NH ₄ ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ |

1.2. Nitrat Kirliliği

Nitrat, yüzeysel sulara ve yer altı sularında en çok karşılaşılan kirleticilerden biri olup, en önemli nitrat kaynakları tarımsal gübre kullanımı ve nütrient giderimi yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardır. İçme sularının nitrat ile kirlenmesi, halk sağlığı açısından önemli bir unsurdur. Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü'ne göre içme suyunda maksimum nitrat konsantrasyonu 11,3 mg/L NO₃⁻-N olarak belirlenmiş olmakla beraber, nitrit için sınır değeri sırasıyla 0,03 ve 0,91 mg/L NO₂⁻-N olarak belirlenmiştir. ABD'de içme suyunda maksimum nitrat ve nitrit konsantrasyonu 10 mg/L NO₃⁻-N ve 1 mg/L NO₂⁻-N'dir. Ülkemiz için kullanılan TS 266 (insani tüketim amaçlı sular yönetmeliği) ya göre içme suyunda nitrat ve nitrit için sınır değerleri sırasıyla 11,3 mg/L NO₃⁻-N ve 0,15 mg/L NO₂⁻-N'dir. Özellikle azotlu gübrelerin kullanıldığı tarım alanlarında bulunan yer altı sularında nitrat kirliliğine oldukça sık rastlanmaktadır. Avrupa'da zirai amaçlı kullanılan alanlarda yer altı sularının %22'sinde nitrat konsantrasyonunun sınır değerlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir (Karanasios ve ark., 2010). ABD'de su kaynağı olarak kullanılan kuyuların %10 ile 25'inde maksimum sınır olan 10 mg/L NO₃⁻-N aşılmış durumdadır. Çin'de ise durum daha kötü olup, bazı bölgelerde yer altı suyunda nitrat konsantrasyonu 130 mg/L NO₃⁻-N'den daha fazladır (Liu ve ark., 2009). Şanlıurfa, Harran ovasında yapılan bir çalışmada ise (Yesilnacar ve ark.,

2008); 24 kuyudan bir yıl boyunca alınan su numunelerinde nitrat takip edilmiş olup, konsantrasyonların oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bazı kuyularda nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO₃⁻-N'a kadar yükseldiği ve tüm ovada ortalama 35 mg/L NO₃⁻-N olduğu belirtilmiştir.

Nitrat kirliliğinin potansiyel kaynakları; doğal kaynaklar (83 çeşit azot içeren mineral), kanalizasyon sızıntısı, septik tanklar, azot bazlı kimyasallar, gübre, nehir veya kanal infiltrasyonu, pek çok endüstriyel süreçlerde bir yan ürün olarak oluşan amonyumun nitrifikasyonu sıralanabilir (Web 2; Mattern ve ark., 2009).

1.3. Nitratın Sağlığa Etkileri

İnsanlarda nitratın bilinen en yaygın toksik etkisi yeni doğanlarda meydana getirdiği methemoglobinemi ve buna bağlı olarak mavi bebek hastalığıdır. Çocuklarda methemoglobinemiye neden olan birçok madde arasında nitrat ve bizmut subnitrat sıklık bakımından ilk iki sırayı almaktadır. Yetişkinlerde nitrat alımına bağlı methemoglobin gelişimine rastlanmamıştır. Yaşamın ilk üç ayında gastrik asit salgısı yetersiz olduğundan mide pH'sı alkalidir ve bakteriler burada üreyebilir. Üst gastrointestinal bölümde üreme olanağı bulan bu bakteriler nitratı indirgeyerek nitrit oluşumuna neden olup, daha sonra kana geçen nitrit hemoglobinle birleşerek methemoglobin oluşturur. Bu hemoglobin tipinde demir oksitlenerek ferroz (Fe⁺²) halden ferrik (Fe⁺³) hale dönüşür. Methemoglobin oksijen taşıma kapasitesine sahip değildir. Methemoglobin oranı %5-10 arasında iken dudaklarda ve tırnak yataklarında siyanoz meydana gelir ve %44 methemoglobin düzeyinde ölüm meydana gelir. Yenidoğan döneminde meydana gelen methemoglobinemilerde ölüm oranının %8-10 olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, nitrosaminler ve nitratın metabolitleri kanserojen olabilmektedir. Yenidoğan dönemindeki methemoglobiden sonra nitrat ve nitrit alımının meydana getirebileceği en önemli etki şüphesiz kanser oluşumudur (Liu ve ark., 2009; Moon ve ark., 2006; Web 1).

Nitritin balık, bentik fauna, bitki ve fitoplanktonlara toksik etki yaptığı bilinmektedir. Nitrat direk olarak insan ve hayvan sağlığı açısından tehdit oluşturmamakla beraber gastrointestinal bölümde nitrat, nitrite dönüştürülebilir. Nitrit kandaki hemoglobin ile reaksiyona girerek, hücrelere oksijen transferini engeller (methemoglobinemi) (Karanasios ve ark., 2010). Bu sebeple süt

çocuklarındaki mide-bağırsak hastalıklarını engellemek için NO_3^- -N içeriği 10 mg/L'den az olan suların kullanılması gerekir (Alçıçek ve Başlar, 1995; Hunault ve ark., 2007; Sadeq ve ark., 2008; Prasad ve ark., 2008).

Hayvanlarda, mikrobiyal olayların olduğu şartlarda nitrat amonyağa kadar parçalandığından olumsuz bir etki olmaz, ancak nitratın nitrite dönüştürüldüğü periyotta herhangi bir nedenle parçalanmanın devamı olmaz ise ortamda bulunan nitrit kana geçer ve karaciğer metabolizmasında bozukluklar, zehirlenme belirtileri, süt veriminde ve canlı ağırlığında azalma belirtileri gözlenir (Alçıçek ve Başlar, 1995).

Denitrifikasyon sırasında oluşan azot oksitler hava kirliliğine neden olmaktadır. Atmosferdeki N_2O (nitroz oksit), hidrokarbonlar ile zenginleşerek stratosfere yayılıp foto ayrışmaya uğramaktadır ve böylece NO (nitrik oksit)'i oluşturmaktadır. NO (Nitrik oksit), ozon tabakasının incelmelerini katalize etmektedir. Canlılar, ozon tabakasındaki incelme ile güneşten gelen ultraviyole ışınlarına maruz kalmaktadır. Bu durum, hayvanlarda ve insanlarda hızlı seyir gösteren melanoma gibi deri kanserine neden olmaktadır (Kızıloğlu, 1999).

1.4. Nitrit ve Nitrat Giderim Yöntemleri

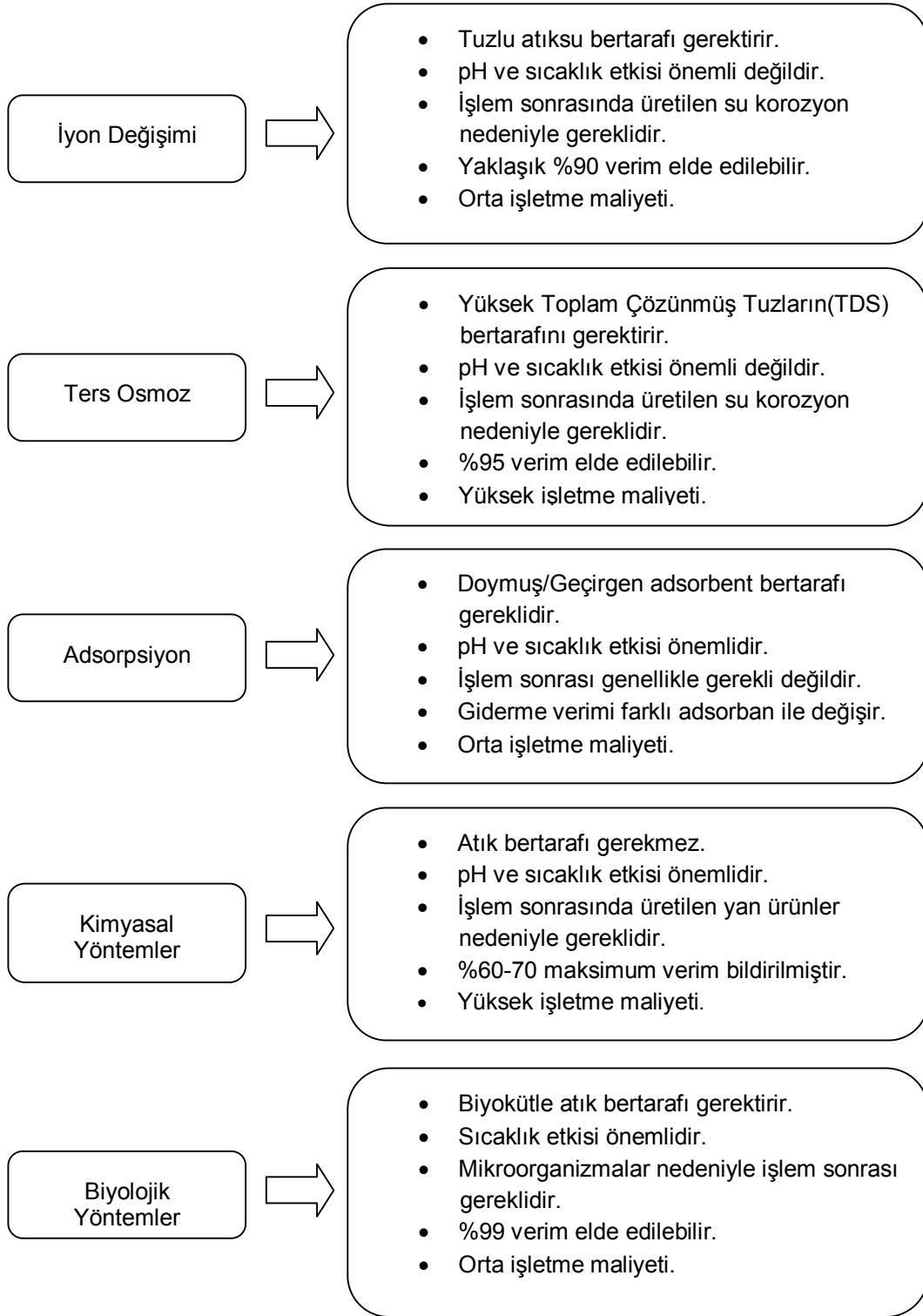
Su kaynaklarından nitrat giderimi için kullanılan teknolojiler iki gruba ayrılabilir:

- 1) Fiziko-kimyasal metotlar: İyon değişimi, ters osmoz, elektrodiyaliz ve membran filtrasyonu.
- 2) Ototrofik veya heterotrofik bakterilerin kullanılmasıyla biyolojik denitrifikasyon.

Bilindiği üzere, fiziko-kimyasal metotlar, içme sularından nitratı ayırarak, ikincil bir sıvıda konsantre hale getirir. Dolayısıyla ilave arıtım gerektiren, daha konsantre bir su oluşturmaktadır. Fiziko-kimyasal arıtım sırasında oluşan ve daha konsantre nitrat içeren suyun arıtımı oldukça pahalı ve problemlili olabilmektedir. Diğer önemli bir nokta ise, sözü edilen fiziko-kimyasal metotlar in-situ uygulama için uygun olmayıp, alternatif metotların geliştirilmesi gerekmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon; sistemde organik madde olduğu sürece oldukça etkili ve hızlı bir yöntemdir. Fakat yer altı suyu ve yüzeysel sularda biyolojik denitrifikasyonu

destekleyecek miktarda organik madde bulunmayıp, dışarıdan organik madde eklenmedikçe heterotrofik denitrifikasyon yeterli düzeyde gerçekleşmeyecektir (Zhang, 2004).

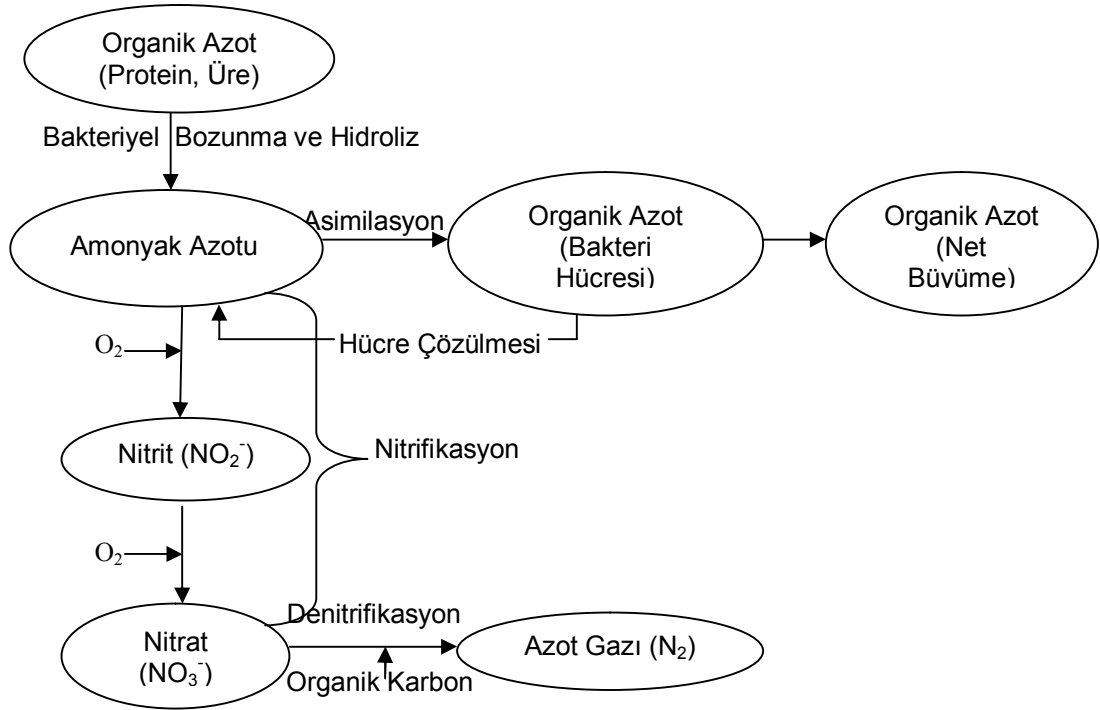
Nitrat giderimi için kullanılan fiziko-kimyasal yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca bu teknolojiler, hem pahalı hem de yerinde arıtım için uygun yöntemler değildir. Bu nedenle, ototrofik ya da heterotrofik bakteriyel denitrifikasyon alternatif arıtma yöntemi olarak düşünülebilir (Sierra-Alvarez ve ark., 2007; Rocca ve ark., 2007). Bazı nitrat giderim teknolojilerinin karşılaştırılması Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Bazı nitrat giderim teknolojilerinin karşılaştırılması (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2011)

1.5. Biyolojik Süreçlerde Azot Döngüsü

Azot, yüksek oksidasyon basamağına sahip olması sebebiyle birçok formda bulunmaktadır. Bitkilerce ve hayvanlarca önemli olan amonyak ve organik azot bileşiklerinin oksidasyon basamağı -3'tür. Nitrat formunda bulunan azot için oksidasyon basamağı ise +5'tir. Canlı organizmalarca bir oksidasyon basamağından diğerine geçiş biyolojik olarak gerçekleştirilmektedir. Farklı azot formlarının, atıksuda bulunması olasıdır; bu formlar organik azot, amonyum ve nitrat azotu formlarındadır ve arıtılması gerekmektedir (Samsunlu, 2006). Şekil 1.2'de biyolojik arıtma proseslerinde azotun dönüşümü verilmiştir (Sedlak, 1991).



Şekil 1.2. Biyolojik Arıtma Proseslerinde Azotun Dönüşümü (Sedlak, 1991)

Azot döngüsü beş aşamadan oluşmaktadır: (Bitton, 2005)

- Azot Fiksasyonu (Azot Bağlanması)
- Azot Asimilasyonu (Hücre içine alınması)
- Amonifikasyon (Azot Mineralizasyonu)
- Nitrifikasyon
- Denitrifikasyon

1.5.1. Azot Fiksasyonu (Azot Bağlanması)

Siyanobakter ve birkaç çeşit bakteri azot gazını bağlama amonyuma dönüştürebilme yeteneğine sahiptir. Azot bağlayabilen bakteriler, simbiyotik ve simbiyotik olmayanlar olarak sınıflandırılabilir. Simbiyotik olmayan bakteriler serbest yaşamaktadır. Simbiyotik olmayan gruptan en önemlileri gram negatif ve hem toprakta hem de suda azotu bağlayan *Azotobacter* (*A. Chroococcum*, *A. Agilis*, *A. Vinlandi*)'dir. Diğer önemli azot bağlayan bakteriler; *Clostridium* (anaerobik, spor oluşturan bakteri), *Klebsiella*, *Siyanobakter* olup, bunlar içinde *Siyanobakter*, diğer simbiyotik olmayan bakterilere göre 10 kat daha hızlı azot bağlayabilmektedir. Simbiyotik azot bağlayan bakteriler genel olarak bitkilerle birlikte bulunmaktadır. Azot bağlamak için Nitrogenase enzimi kullanılır. Nitrogenase enzimi oksijene karşı hassas olup ve demir sülfür içermektedir. Bakteriler bu enzimi oksijenden korumaktadır. Örnek olarak; *Azotobakter* polisakarit üreterek oksijenin difüze etmesini azaltmaktadır. Azot bağlanması için ATP formunda enerji (15-20 ATP/N₂) ve Mg⁺² gerekmektedir. Nitrogenase enziminin üretimi nif genlerince kontrol edilmektedir (Bitton, 2005).

1.5.2. Azot Asimilasyonu (Hücre içine alınması)

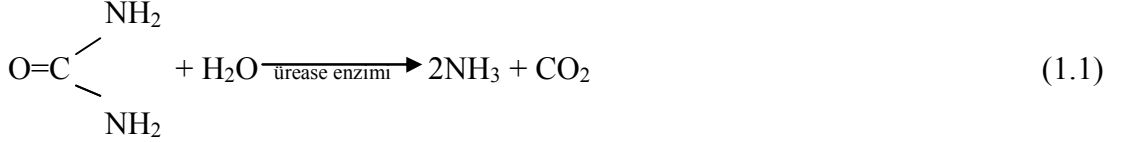
Ototrofik ve heterotrofik organizmalar NO₃⁻ ve NH₄⁺'u alarak hücre sentezinde (asimilasyon) kullanır. Asimilasyon için mikroorganizmalar tarafından her ne kadar NO₃⁻ kullanımı olsa da nitrat önce amonyuma dönüştürülmekte sonra hücre sentezinde kullanılmaktadır. Alg ve bitki hücreleri azotu amonyum olarak tercih eder. Bu sebeple NH₄⁺ bazlı gübreler, NO₃⁻ bazlı gübrelere tercih edilmektedir (Bitton, 2005).

1.5.3 Amonifikasyon (Azot Mineralizasyonu)

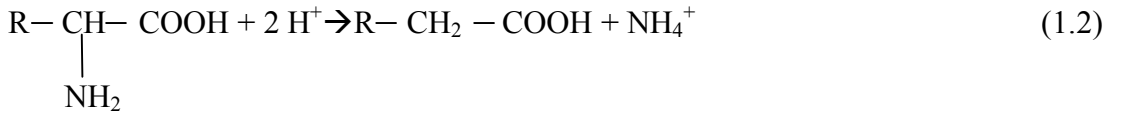
Organik azotun, inorganik azota (amonyak, amonyuma) dönüşümüne amonifikasyon (Azot Mineralizasyonu) denir. Bu işlem mantar, aktinomiset, bakteri gibi birçok mikroorganizmaca gerçekleştirilmektedir (Bitton, 2005). Evsel içerikli atıksulardaki organik azot genel olarak üre ve proteinden kaynaklanır ve üre yapısında %44,6 N bulunmaktadır (Samsunlu, 2006). Proteinlerin amonyuma

dönüşümü denklem 1.1 aşağıdaki gibidir. Bu dönüşümden ürease enzimi sorumludur. Hücre dışı proteolitik enzimlerle proteinler amino asit ve peptitlere dönüştürülmektedir. Amino asitlerden deaminasyonla amonyum üretilmektedir. Deaminasyon denklem 1.2'deki gibi reductive ya da denklem 1.3'teki gibi oksidatif olabilmektedir (Bitton, 2005).

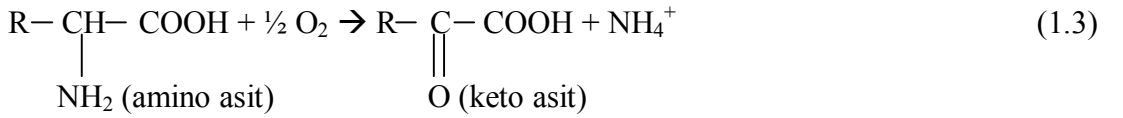
protein → amino asit → amonyum



Reductive deaminasyon



Oksidatif deaminasyon

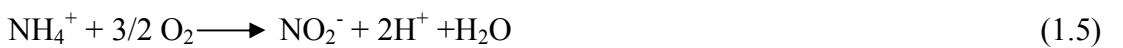


Nötral ve asidik ortamlarda bulunan NH_4^+ , 9'dan yüksek pH'larda ise, denklem 1.4'te görüldüğü üzere, amonyak hakim olur. Amonyak uçucu olduğundan atmosfere karışır (Bitton, 2005).



1.5.4. Nitrifikasyon

Amonyumun nitrata dönüştürülmesidir. Denklem 1.5'te amonyumun nitrite dönüşmesi ve denklem 1.6'da ise nitritin nitrata dönüşmesi olmak üzere iki aşama halinde gerçekleşir. Amonyumun nitrite dönüştürülmesinde *Nitrosomonas* bakterisi türleri görevlidir. Ayrıca, *Nitrosolobus* ve *Nitrosococcus* diğer amonyum oksitleyen bakteri türleridir (Bitton, 2005).



Nitritin nitrata oksidasyonu, nitrit oksitleyen bakterilerce gerçekleştirilir ve bu bakterilerden en önemlisi α -protobakteri grubuna ait olan zorunlu ototroftur. Fakat *Nitrobacter* asetat ve purivat var olduğunda heterotrof olarak büyüebilmektedir. *Nitrobacter* nitriti aşağıdaki gibi oksitlemektedir (Bitton, 2005).



Kemolitotrofik nitrit oksitleyen diğer bakteriler ise *Nitrospira*, *Nitrospina* ve *Nitrococcus*'tur. Atıksu arıtma tesislerinde en çok çalışılan nitrit oksitleyen bakteri *Nitrobakter* olmasına karşın, *Nitrospira* nitrit oksitleyen biyofilm ve aktif çamur tesislerinde en sık rastlanan bakteri türüdür. Amonyumun nitrit ve nitrata oksidasyonu enerji üretimi üreten bir reaksiyon olup, üretilen enerji ile CO₂ alınarak hücre teşkilinde kullanılmaktadır. Nitrifikasyonda görevli bakteriler, karbon ihtiyaçlarını inorganik karbondan karşılayıp bu amaçla karbondioksit, bikarbonat ve karbonatı kullanır. Nitrifikasyon işlemi yeterli bikarbonat ve oksijen olduğunda gerçekleşir. Nitrifikasyon sırasında asit üretilerek, oluşan asitin nötralizasyonu gerekir. Nitrifikasyon için gerekli olan oksijen (amonyumun, nitrata oksidasyonu) 4,6 mg O₂/mg amonyak'tır. *Nitrobakter* için optimum pH değerleri 7,2-7,8 arasındır (Bitton, 2005).

Nitrifikasyonun etkilendiği koşullar ise;

- Amonyak Konsantrasyonu
- pH – Alkalinite İlişkisi ve Etkisi
- Oksijen İhtiyacı
- F/M Oranı
- İnhibitör Maddeler
- Sıcaklık

şeklinde sıralanabilir (Samsunlu, 2006).

1.5.5. Denitrifikasyon

Azotun, alıcı ortamlarda oksijeni tüketmesi nedeniyle deşarjdan önce giderilmesi gerekir. Nitrifikasyon işleminde azot sadece form değiştirip, nitrata dönüşmektedir. Azot, ancak denitrifikasyon yoluyla giderilebilir (Bitton, 2005).

Denitrifikasyon, oksijensiz ortamda nitratin (NO_3^-) ve/veya nitritin (NO_2^-), azot gazına (N_2) dönüştürülmesidir. Burada, nitrat elektron alıcıdır. Bazı aerobik ototrofik ve heterotrofik organizmalar, oksijensiz ortamda nitrati elektron alıcı olarak kullanıp denitrifikasyon işlemini gerçekleştirirler. Denitrifikasyon hem heterotrofik hem de ototrofik bakteriler arasında yaygın olup, bazıları hem aerobik hem de anoksik şartlarda çalışabilmektedir (Bitton, 2005).

Denitrifikasyon iki kademedeyi kapsamaktadır. Denklem 1.7’de birinci kademedeyi nitrat (NO_3^-), nitrite (NO_2^-); denklem 1.8’de ise ikinci kademedeyi nitrit (NO_2^-) azot gazına (N_2) indirgenmektedir (İleri, 2000).



Toplam reaksiyon:



Denklem 1.9’daki gibi denitrifikasyona dissimilatif denitrifikasyon denilmektedir. Denklem 1.10’da assimilatif denitrifikasyon ile nitrat amonyuma, amonyum ise hücre proteinine dönüştürülebilir (İleri, 2000).



Denitrifikasyon, aşağıdaki aşamalarla gerçekleşmektedir (Bitton, 2005).



İçme sularında biyolojik arıtım proseslerinin kullanılması Avrupa’da birçok ülkede yaygın iken özellikle kuzey Amerika’da son yıllarda artmaya başlamıştır (Rittmann ve McCarty, 2001). İçme suyunda denitrifikasyonda önemli noktalar aşağıda sunulmuştur;

- 1- Nitrati indirgeyebilmek ve çözülmüş oksijeni giderebilmek için dışarıdan elektron kaynağı eklenmesi gerekmektedir.

- 2- Denitrifikasyon prosesinde atmosfer ile temas engellenerek, çözülmüş oksijen konsantrasyonu 0,2 mg/L'nin altında tutulur.
- 3- İçme suyu arıtımında genellikle biyofilm prosesler kullanılmakta olup, sabit yatak veya akışkan yataklı reaktörler bu amaç için kullanılabilir.

İçme suyunda denitrifikasyon prosesini üçüncül atıksu arıtım prosesinden ayıran özellik ise; içme sularında nitrat için maksimum sınır değerin 10 mg/L NO_3^- -N olması dolayısıyla, tüm nitratın giderilmesinin gerekmemesidir. İkinci bir önemli özellik ise; çıkış suyunda elektron verici madde konsantrasyonu, atıksu arıtımına göre çok daha önemli olup çıkışta elektron vericinin kalmaması istenir. Dolayısıyla, genellikle içme suyu arıtımında elektron verici düşük konsantrasyonlarda eklenir. Fakat bu durum denitrifikasyon kinetiğini olumsuz yönde etkilemekte ve çıkışta nitrit gözlenmesine neden olmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001).

Azotun deşarjı, alıcı ortamdaki oksijenin tüketimine ve ötrofikasyona (alg patlamasına) neden olmaktadır. Bu durum, balık ve diğer su canlılarının yaşamını olumsuz etkilemektedir. Alıcı ortamlarda sınırlı besinlerden olan azot ve fosfor, giderilerek ötrofikasyon engellenebilir (Bitton, 2005).

Denitrifikasyonu etkileyen koşullar ise;

- Anoksik Şartlar (oksijen gibi başka elektron alıcıların mevcudiyeti)
- Nitrat Konsantrasyonu
- Organik madde varlığı
- Toksik kimyasallar
- İz elementlerin etkisi
- Sıcaklık
- pH

şeklinde sıralanabilir (Bitton, 2005; Metcalf & Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

Anoksik Şartlar

Oksijen varlığında, bakteriler elektron alıcı olarak oksijeni tercih ederek daha fazla enerji üretebilir. Örneğin, aerobik koşullarda glikoz oksidasyonunda 686

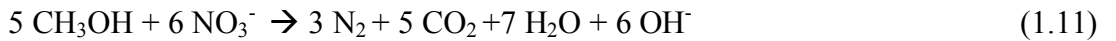
kcal/mol glikoz enerji üretilirken, anoksik koşullarda bu değer 570 kcal/mol glikozdur. Bu sebeple, denitrifikasyon esnasında oksijenin mevcut olması verimi düşürmektedir. Fakat yüksek oksijen konsantrasyonlarına sahip olan aktif çamur ünitelerinde, biyo-yumaklar içindeki derin noktalarda oksijen konsantrasyonu düşük olduğu için bu noktalarda nitrat elektron alıcı olarak kullanılarak denitrifikasyon gözlenebilir (Bitton, 2005).

Nitrat Konsantrasyonu

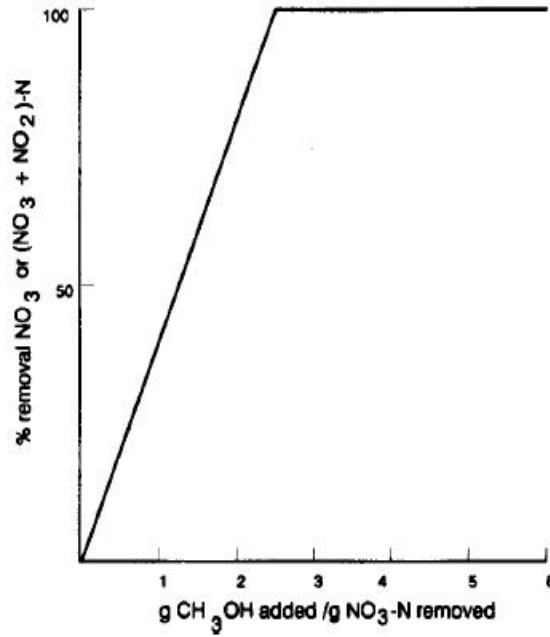
Denitrifikasyon için nitrat elektron alıcı olarak kullanılıp nitrat konsantrasyonu arttıkça denitrifikasyonun hızı artmaktadır (Bitton, 2005).

Organik Madde Varlığı

Denitrifikasyon prosesinde heterotrofik bakteriler, organik maddeyi elektron verici olarak kullandığından organik madde gereklidir. Elektron kaynağı olarak birçok madde metanol, sitrik asit, asetat kullanılabilir. Ayrıca, endüstriyel ve evsel nitelikli atıksular bünyesinde bulunan organikler de bu amaçla kullanılabilir. Çoğunlukla tercih edilen substrat metanol olup (denklem 1.11), birçok arıtma tesisinin denitrifikasyon basamağında metanol bu amaç için kullanılır. Ayrıca, organik madde kaynağı olarak biyogaz içindeki metan da kullanılabilir. Metanotrofik bakteriler, metanı metanole oksitlemektedir. Metanol ise denitrifikasyon bakterileri için karbon kaynağı olarak kullanılır (Bitton, 2005).



Denklem 1.11'e göre, bir mol nitratın giderilmesi için 5/6 mol metanole ihtiyaç olmaktadır. Fakat metanolün bir kısmı bakteri büyümesinde kullanılacağı için denklemde gösterilenden daha fazla metanol gerekmektedir. Yapılan çalışmalarla optimum metanol/nitrat oranının 2,5 olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.3) (Bitton, 2005).



Şekil 1.3. Nitrat giderimine metanol/nitrat oranının etkisi (Bitton, 2005)

Toksik Kimyasallar

Toksik kimyasallara karşı denitrifikasyon bakterilerinin hassasiyeti fazladır (Bitton, 2005).

İz Elementlerin Etkisi

İz elementlerden bazıları denitrifikasyon bakterileri için gereklidir. Nitrat redüktaz enziminin sentezi için ise molibden gerekir (Bitton, 2005).

Sıcaklık

Denitrifikasyon prosesine sıcaklığın etkisi olabildiğince büyüktür ve belli bir sıcaklığa kadar sıcaklıktaki artış denitrifikasyon hızını olumlu yönde etkilemektedir (Metcalf & Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

pH

Yapılan çalışmalar denitrifikasyon için optimum pH aralığının 6,5-7,5 değerleri arasında olduğunu göstermektedir (Metcalf & Eddy, 1991; Samsunlu, 2006).

1.6. Sulardan Nitrat Giderimi Amacıyla Kullanılan Biyolojik Denitrifikasyon Sistemleri

Denitrifikasyon; organik maddenin sistemde mevcudiyetine göre ototrofik ve heterotrofik olarak sınıflandırılabilir. Son yıllarda mikсотrofik denitrifikasyon denilen, hem heterotrofik hem de ototrofik denitrifikasyonun birlikte uygulandığı sistemler de geliştirilmiştir.

- ✓ Heterotrofik Denitrifikasyon
- ✓ Ototrofik Denitrifikasyon
 - ❖ Hidrojen gazının elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon.
 - ❖ Elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon.
- ✓ Mikсотrofik Denitrifikasyon (Ototrofik ve Heterotrofik Denitrifikasyon Proseslerinin Birleştirilmesi)

1.6.1. Heterotrofik Denitrifikasyon

Heterotrofik denitrifikasyonda etanol veya metanol gibi organik maddeler karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılır. Fakat nitrat ve organik maddelerin tamamen giderilebilmesi için gerekli organik madde miktarını belirlemek son derece zordur. Gerekli organik madde miktarı nitrat konsantrasyonuna ve bakteri dönüşüm katsayısına (yield coefficient) bağlı olup, ortam şartlarıyla ve reaktör işletim parametreleriyle değişmektedir. Organik madde stokiyometrik olarak gerekli değerden daha az eklenirse, çıkış suyunda nitrit birikimi gözlenebilir. Organik maddenin fazla eklenmesi durumunda ise, çıkış suyunda organik madde gözlenmekte olup dezenfeksiyondan önce giderilmesi gereklidir (Liu ve ark., 2009).

Çıkış suyunda, organik madde kalmaması için organik madde sınırlı verilmelidir. Yukarıda açıklandığı gibi, bu durum denitrifikasyon kinetiğini düşürdüğü gibi, nitrit konsantrasyonunun artmasına da neden olabilir. Avrupa Birliği'ne göre nitrit konsantrasyonu için maksimum sınır değeri 0,1 mg/L NO_2^- -N olup, bu değeri maksimum nitrat konsantrasyonundan 100 kat daha düşüktür.

ABD’de ise, nitrit için maksimum sınır değeri daha yüksek olup 1 mg/L NO_2^- -N’dir. Dolayısıyla, çıkışta organik madde konsantrasyonunu düşük tutmak için organik maddenin sınırlı olarak verildiği heterotrofik denitrifikasyon proseslerinde genellikle çıkış nitrit konsantrasyonu sınır değerin üzerinde kalmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001). Bu nedenle, ototrofik denitrifikasyon veya heterotrofik+ototrofik (mikсотrofik) denitrifikasyon daha avantajlı olabilmektedir (Liu ve ark., 2009).

1.6.2. Ototrofik Denitrifikasyon

Heterotrofik denitrifikasyon yeterli miktarda organik karbon sağlanabilirse oldukça etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte yer altı sularında organik karbon miktarı yetersizdir. Bu da dışarıdan karbon kaynağı eklenmediği sürece heterotrofik denitrifikasyonun kullanımını sınırlar. Heterotrofik denitrifikasyonda harici organik madde ilavesine (metanol gibi pahalı kimyasallar) ihtiyaç duyulması, ototrofik denitrifikasyonun hedeflendiği çalışmaların artmasına neden olmuştur. Ototrofik denitrifikasyon, heterotrofik denitrifikasyona kıyasla şu avantajlara sahiptir:

- Heterotrofik denitrifikasyon prosesinde çıkış suyunda kalan organik madde, içme suyu arıtımının son basamağı olan dezenfeksiyon prosesinde klorla reaksiyona girerek kanserojen klorlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olabilmektedir. Elektron kaynağı olarak inorganik madde kullanımı, kalıcı organiklerden kaynaklanan sorunları ortadan kaldırmaktadır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).
- Ototrofik denitrifikasyonda organik madde ilavesi gerekmez. Dolayısıyla, heterotrofik denitrifikasyon sonrası içme suyunun klorla dezenfeksiyonunda gözlemlenen kanserojen klorlu organik maddelerin oluşumu ve bu maddelerin arıtımı için ihtiyaç duyulan maliyet ototrofik denitrifikasyon prosesi için söz konusu değildir (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).
- Ototrofik bakteriler düşük büyüme hızı ve düşük dönüşüm katsayısı (yield coefficient) sebebiyle çok daha az bakteri oluşumuna neden olmaktadır. Dolayısıyla, çıkış suyunun bakteriyolojik olarak kirlenmesi gibi riskler azaltılmakta ve arıtım maliyeti düşmektedir. Bu nedenle, ototrofik

denitrifikasyon içme suyu arıtımında heterotrofik denitrifikasyona kıyasla çok daha avantajlıdır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).

İçme suyu arıtımı amacıyla kullanılan ototrofik denitrifikasyon prosesleri kullanılan elektron kaynağına göre ikiye ayrılabilir;

- 1) Hidrojen gazının elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon.
- 2) Elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon.

❖ **Hidrojen Gazının Elektron Kaynağı Olarak Kullanıldığı Ototrofik Denitrifikasyon**

Hidrojenin elektron verici olarak kullanıldığı denitrifikasyon çalışmaları genellikle sabit-yataklı (fixed-bed) veya akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, genellikle hidrojen gazı sisteme direk olarak basınç ile kabarcıklı şekilde verilmektedir. Fakat bu sistemlerde, ihtiyaçtan daha fazla hidrojen gazı sisteme verilmekte olduğundan, yanıcı bir atmosfer oluşturabilmektedir. Bu nedenle; son zamanlarda, kabarcık oluşturmadan suya hidrojen gazını verebilen membran biyofilm reaktörler kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistemlerde, gaz bir membran ile sisteme verilir. Membran bir difüzör gibi davranarak kabarcık oluşturmadan hidrojeni sisteme verir. Bakteriler membran yüzeyinde gelişerek sisteme gelen gazı kullanır ve yanıcı bir atmosfer oluşumu engellenir. Ayrıca, elektron verici ihtiyaç miktarına göre verildiğinden bu sistemler daha ekonomik olabilmektedir (Rittmann ve McCarty, 2001). Lee ve Rittmann (2002), tarafından yapılan bir çalışmada, membran biyofilm reaktör kullanılarak denitrifikasyon çalışılmıştır. Bu çalışmada, yüksek denitrifikasyon performansları gözlenmiş olup, ABD standardı olan 10 mg/L NO_3^- -N ve 1 mg/L NO_2^- -N limitleri sağlanabilmektedir. Reaktörde 42 dakika gibi düşük hidrolik bekleme sürelerinde dahi yüksek denitrifikasyon verimleri gözlenmiştir. Dolayısıyla, membran biyofilm reaktörün, içme suyunda denitrifikasyon amacıyla kullanımının uygun olduğu gösterilmiştir.

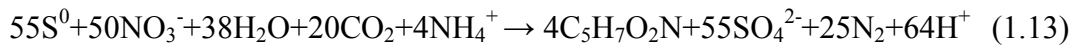
❖ Kükürt Oksitleyen Bakterilerle Ototrofik Denitrifikasyon

Ucuz olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle, nitrat-içeren suların denitrifikasyonu için kükürt oldukça iyi bir alternatiftir. Ayrıca, elementel kükürtün toksik olmaması, suda sınırlı çözünmemesi, normal şartlarda stabil olması ve bazı endüstrilerde yan ürün olarak oluşabilmesi, kolay taşınabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması gibi nedenlerden dolayı hidrojenin elektron kaynağı olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesine kıyasla daha avantajlıdır. Hidrojen kullanarak ototrofik denitrifikasyon sadece ex-situ (dışarıda) arıtım proseslerinde kullanılabilirken, elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi reaktif biyobariyerlerde in-situ ve sabit yataklı veya akışkan yataklı reaktörlerde ex-situ olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi yer altı sularından nitrat giderimi için daha iyi bir alternatiftir.

Denitrifikasyon yapan mikroorganizmalar içinde sadece birkaç çeşit ototrofik bakteri kükürt oksitleyerek denitrifikasyon yapabilmektedir. Bu mikroorganizmalardan en çok bilineni *Thiobacillus denitrificans* olup, kükürt-bazlı denitrifikasyon aşağıdaki reaksiyonla özetlenebilir:



Yukarıdaki reaksiyon 1.12'de bakteri büyümesi ihmal edilmekte olup, bakteri büyümesinin de göz önüne alındığı reaksiyon 1.13 aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Soares, 2002):

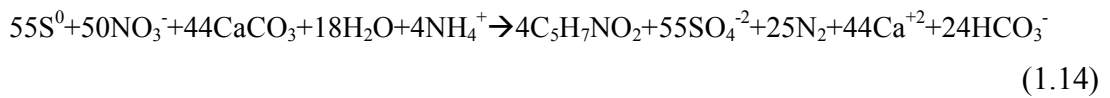


Kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyonda nitrat giderim hızını sınırlayan etken kükürtün çözünürlüğüdür (Soares, 2002).

Heterotrofik denitrifikasyona alternatif olan kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun birçok avantajına rağmen sülfat üretmesi ve alkalinite ihtiyacı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Proseste, elementel kükürt sülfata oksitlenmekte ve

giderilen her mg NO₃⁻-N sonucunda 7,54 mg sülfat üretilmektedir (denklem 1.13). İçme suyu için sülfat konsantrasyonunun genellikle 400 mg/L'den düşük olması istenmektedir (Soares, 2002). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği (TSE 266)'ne göre içme suyunda maksimum sülfat konsantrasyonu 250 mg/L olup, nitrata kıyasla oldukça yüksek bir sınır değerdir. Ayrıca, nitrat ve nitrit ile kıyaslandığında sülfatın insan sağlığı üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı bilinmektedir. Teorik olarak, standartlarda belirtilen maksimum sülfat konsantrasyonu aşılmadan, yaklaşık 33 mg/L NO₃⁻-N (veya yaklaşık 150 mg/L NO₃⁻) kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonla giderilebilir. Kükürt-bazlı denitrifikasyon prosesinin diğer önemli bir dezavantajı ise, denklem 1.12 ve 1.13'den görüldüğü üzere asit üretimidir. Alkalinite tüketimini azaltmak için kükürt ve kireç taşının kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon (SLAD) sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerde kullanılan kireç taşı işletim maliyetini düşüren ve etkili bir alkalinite kaynağıdır (Oh ve ark., 2001). Kireç taşı kullanımı en fazla 100 mg/L NO₃⁻-N için uygulanabilir. Bu değerden fazla nitrat yüklemelerinde nitrat giderim verimi önemli ölçüde düşmektedir. Ayrıca, bu sistemin dezavantajları da vardır. Kireç taşının kullanılması çıkış suyunda sertliğin ve toplam çözünmüş katı maddenin artmasına neden olmaktadır (Lee ve ark., 2002).

Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde (SLAD) *Thiobacillus denitrificans* ve *Thiomicrospira denitrificans* gibi türler görev alarak, kükürtü elektron verici olarak, nitrat ve nitriti de elektron alıcı olarak kullanır. Proses sonunda kükürt sülfata, nitrat ise azot gazına dönüştürülür. Reaksiyon 1.14'de bu durum basit olarak aşağıda gösterilmiş olup, karbon kaynağı olarak CO₂ kullanılmaktadır (Zhang, 2004).



1.6.3. Miksotrofik Denitrifikasyon (Kükürt Bazlı Ototrofik ve Heterotrofik Denitrifikasyon Proseslerinin Birleştirilmesi)

Ototrofik denitrifikasyon sonucu asit üretilirken, heterotrofik denitrifikasyon sonucunda alkalinite üretilmektedir. Ayrıca, heterotrofik denitrifikasyon prosesi

oldukça hızlı ve ototrofik denitrifikasyon prosesindeki gibi sülfat üretimi söz konusu değildir. Fakat heterotrofik denitrifikasyonun en önemli dezavantajı, organik madde ilavesi gerektirmesi ve hem nitratın hem de eklenen organik maddenin tam olarak giderilmesi için C/N değerinin tam olarak ayarlanamamasıdır. Bu nedenle, hem ototrofik hem de heterotrofik denitrifikasyon proseslerinin avantajlarını birleştirmek oldukça etkileyici görünmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon ile üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyon sırasında üretilen asiditenin nötralizasyonu için kullanılabilir. Ayrıca, heterotrofik yolla giderilmek istenen nitrat konsantrasyonu C/N oranının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir ve bu yolla çıkış sülfat konsantrasyonu da sınır değerlerin altında tutulabilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Ototrofik Denitrifikasyon

Sierra-Alvarez ve ark. (2007) değişen nitrat ve kükürt konsantrasyonlarında denitrifikasyon kinetiğini ve kirletilmiş yer altı sularında bulunan nitratın ototrofik denitrifikasyonla gideriminin uygulanabilir olup olmadığını araştırmıştır. Yapılan çalışmada, nitrat yükleme hızının 21,6 mmol/(L.gün) ve nitrat giriş konsantrasyonunun 7,3 mM olması durumunda nitratın hemen hemen tamamı giderilmiştir. Daha düşük giriş konsantrasyonlarında (1,3 mM nitrat) ise (18,1 mmol/L.gün yükleme hızlarında) ortalama %96 nitrat giderim verimi bulunmuştur. Nitrat konsantrasyonu arttıkça denitrifikasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Maksimum nitrat giderim hızı 5,5 mmol NO₃/(g UAKM.gün) olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada elementel kükürt dane çapının, mikrobiyal kullanım hızına etkisi de incelenmiştir. Sülfür (HS⁻) genellikle ölçüm limitinin altında çıkmış (1,5 µM), ancak birkaç ölçümde çok düşük de olsa (6,6 µM) sülfür üretimi gözlenmiştir. Sülfür; toksik, korozif, kötü kokulu ve oksijen tüketim özelliğinden dolayı istenmemektedir. Eğer aşırı sülfür oluşumu gözlenirse, filtrasyonu takiben kaskat havalandırma gibi ilave arıtma adımları gerekebilir.

Moon ve ark. (2004) elementel kükürtün dolgu malzemesi olarak kullanıldığı geçirgen reaktif bariyer (PRB) sistemi ile ototrofik denitrifikasyon çalışmıştır. PRB kirlenmiş yer altı suyunun taşındığı yola yerleştirilir ve bariyer içindeki reaktif maddeler, kirlenmiş yer altı suyunda kirleticilerinin arıtımı veya gideriminde biyolojik ve jeokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Deneyleerde, elementel kükürt kullanılarak ototrofik denitrifikasyonun fizibilitesi, farklı nitrat konsantrasyonlarında çalışılmış ve nitrat, nitrit ve sülfat konsantrasyonlarının kolon boyunca dağılımı incelenmiştir. Kolon, 2 mm çapında kükürt granülleri ve hacim oranı 3:1 olacak şekilde 2-5 mm çapında kireç taşı ile doldurulmuştur. Kolon, akış hızı 1 mL/dk ve yukarı akışlı olacak şekilde 20°C'de işletilmiştir. Nitrat konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi için hidrolik bekleme süresi (HBS) 12 saatte sabit tutularak giriş nitrat konsantrasyonu 30 ve 60 mg NO₃⁻-N/L arasında değiştirilmiştir. Deneysel çalışmaların ilk 4 gününde 30 mg NO₃⁻-N/L nitratın tamamına yakını nitrite dönüşmüştür. 12 günün sonunda nitrit

konsantrasyonu 2 mg-N/L'den daha düşük seviyelere düşmüştür. Giriş nitrat konsantrasyonu 30, 40 ve 60 mg-N/L ve kolon kükürt içeriği %75 olduğunda ototrofik denitrifikasyon reaksiyon hız sabitleri sırasıyla $31,73 \times 10^{-3}$, $33,3 \times 10^{-3}$ ve $36,4 \times 10^{-3}$ $\text{mg}^{1/2}/\text{l}^{1/2}$ dakika olarak elde edilmiştir.

Başka bir çalışmada, Moon ve ark. (2006) nitrat ile kirlenmiş yer altı sularının biyolojik PRB'de ototrofik denitrifikasyon ile arıtımına reaktif medya bileşimi ve çeşitli kirleticilerin etkilerini araştırmıştır. Proseste *Thiobacillus denitrificans* ve *Thiomicrospira denitrificans* gibi kükürt oksitleyen bakteriler kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak granül kükürt ve kireç taşı farklı oranlarda (1:1, 2:1, 3:1, 4:1) denenmiştir. Giriş nitrat konsantrasyonu 30 ve 60 mg-N/L olacak şekilde ayarlanmıştır. TCE (10-80 mg/L), Zn, Cr (VI) ve Cu (0,1-1 mg/L) gibi yeraltı suyu kirleticilerinin ve kükürt partikül büyüklüğünün (dane çapı) denitrifikasyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçları kükürt partikül büyüklüğü azaldıkça denitrifikasyon hızının arttığını ve en yüksek nitrat veriminin 1:1 kükürt/CaCO₃ oranında elde edildiğini göstermiştir. Zn ve Cu gibi ağır metaller aktiviteyi büyük ölçüde inhibe ederken, TCE ve Cr (VI)'un varlığı denitrifikasyon aktivitesini önemli derecede etkilememiştir.

En uygun S:L (S: kükürt, L: kireç taşı) oranının belirlenmesi için Zhang ve Lampe (1999)'nin yaptığı çalışmaya göre, S:L oranının 0,5:1'den 10:1'e çıkarılmasıyla nitrat giderim verimi %90'dan daha fazla düşmüştür. Düşük S:L oranları reaksiyon alanını yani kükürt yüzeyini azalttığı için biyofilm oluşumu kısıtlanmıştır. Aynı çalışmaya göre 3:1'den yüksek oranların sistemde yetersiz alkalinite kalmasına sebep olduğu bulunmuştur (kireç taşının yavaş çözünmesi yüzünden). Sonuç olarak 3:1'lik kükürt:kireçtaşı oranı en uygun oran olarak bulunmuştur.

Soares (2002) tarafından yapılan çalışmada kükürt ile doldurulan kolonda ototrofik denitrifikasyon çalışılmıştır. İnorganik karbon ve alkalinite kaynağı olarak sisteme sodyum bikarbonat verilmiştir. Hidrolik bekletme süresi 1 saat ve nitrat yükleme hızı $0.24 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ 'nde en yüksek denitrifikasyon hızı olan $0.20 \text{ kg N}/(\text{m}^3 \cdot \text{gün})$ gözlenmiştir.

Moon ve ark. (2008) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; kükürt içeren reaktif bariyer sisteminin uzun dönemli performansı büyük bir kolonda test

edilmiştir. Giriş suyu 60 mg/L NO_3^- -N'de tutulmuştur. Kolon 5-10 mm çapında kükürt ve kireçtaşı ile 3:1 hacim oranında doldurulmuştur. Fosfat ilave edilmediği durumda, nitrat arıtımı gözlenmemiş olup, fosfat ilavesiyle beraber, nitrat giderimi gerçekleşmiştir. Bekleme zamanının 24 saatten 12 saate düşürülmesi sistem performansını etkilememiş ve %95'in üzerinde denitrifikasyon verimi gözlenmiştir.

Kükürt oksitleyen bakteriler kullanılarak ototrofik denitrifikasyon kinetiği üzerine sınırlı çalışma mevcuttur. Zeng ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada granül kükürt ile doldurulan kolon reaktörler kullanılmış ve kükürt/kireçtaşı oranı 2:1 de çalışılmıştır. Kolonlar 30 mg NO_3^- -N/L ile beslenmiş ve HRT 3,56 saat olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda SLAD biofilm prosesinde monod kinetiğine ait K_s , k , K_d ve Y değerleri belirlenmiş ve diğer denitrifikasyon prosesleri ile SLAD prosesinin kinetik parametreleri kıyaslanmıştır. Başka bir çalışmada ise giriş nitrat konsantrasyonunun 30 mg/L'den 60 mg/L'ye artırılmasıyla, nitrat giderim hızı kısmen artarak $31,73 \times 10^{-3}$ 'den $36,4 \times 10^{-3}$ mg $^{1/2}/l^{1/2}$ dakika'ya yükselmiştir (Moon ve ark., 2004). Fakat bu çalışmada Monod denklem sabitleri hesaplanmamıştır.

Koenig ve Liu (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, yukarı akışlı kükürt yataklı reaktörlerde, ototrofik denitrifikasyon için basit bir kinetik modelin oluşturulması, üç farklı kükürt dane çapında kinetik sabitlerin belirlenmesi ve heterotrofik ile ototrofik denitrifikasyon kinetiklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Düşük debilerde nitratın, tamamen giderildiği, debi arttırıldığında ise denitrifikasyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Küçük çaplı partiküllerin, nitrat konsantrasyonunu daha hızlı düşürdüğü tespit edilmiş olup, maksimum spesifik denitrifikasyon hızı yaklaşık 0,15 g NO_3^- -N/g UAKM.gün olarak bulunmuştur. *Thiobacillus denitrificans* bakterileri renksiz bakteriler olduğundan kükürt partikülleri üzerinde oluşan biyofilm çıplak gözle görülememiştir. Yaklaşık 1 yıl gibi uzun bir süre sonra biyofilm kırmızısı bir renge sahip olmuş ve görünür bir form kazanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri biyofilm kalınlığının 10-40 mikrometre aralığında değiştiğini göstermiştir.

Literatürde kükürt-bazlı denitrifikasyon çalışmaları genellikle kolon tipi reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup kolonun tıkanması, kolonda gazın hapsolmesi, kütle transfer hızının düşük olması gibi işletme problemleri sık sık rapor edilmiştir.

Yüksek kütle transfer hızıyla verimi arttırabilecek akışkan yataklı reaktörler ile ototrofik denitrifikasyon üzerine yapılmış sadece bir adet çalışma mevcuttur (Kim ve ark., 2004). Yapılan bu çalışmada, evsel atıksu ve çöp sızıntı suyundan nitrat giderimi çalışılmış olup, akışkan yataklı reaktörlerin, kolon tipi reaktörlere göre daha etkili ve daha yüksek giderim hızlarının olduğu belirtilmiştir. Akışkan yataklı reaktörlerle yapılan bu çalışmada atıksu arıtımı çalışılmış olup, içme sularından nitrat giderimi amacıyla akışkan yataklı reaktörler ile kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon üzerine yapılmış bir çalışma mevcut değildir.

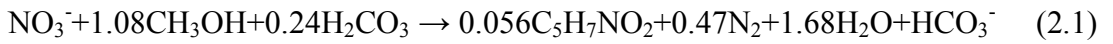
Literatürde, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesiyle ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcut olup, proses kinetiği, bakterilerin sistemde dağılımı, çıkış suyunda toplam organik karbon (TOC) ve bakteri, optimum işletme koşulları ve proses yan ürünlerinin (sülfat, hidrojen sülfür ve sertlik gibi) kontrolüne ilişkin yeterli çalışma mevcut değildir.

2.2. Mikсотrofik Denitrifikasyon

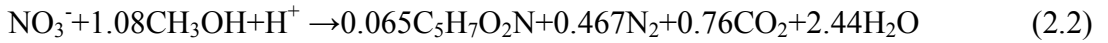
Kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesinin bütün bu avantajlarına rağmen, içme sularından ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesiyle nitrat giderimi üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır (Liu ve ark., 2009; Oh ve ark., 2001; Lee ve ark., 2002).

Bu bağlamda Oh ve ark. (2001) kükürt kullanılan ototrofik denitrifikasyonda organik madde (metanol ve sızıntı suyu) etkisini araştırmak amacıyla ototrofik, heterotrofik ve mikсотrofik koşullarda yaklaşık 1 yıl süren bir çalışma yapmışlardır. Proseste hidrolik bekleme süresinin düşürülmesi ile birlikte sülfat oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Metanol dozunun teorik seviyenin altında olduğu koşullarda dahi denitrifikasyon %80-90 oranında gerçekleşmiş ve çıkışta çözünmüş organik karbona (ÇOK) rastlanmamıştır. Organik madde ilavesi ile ototrofik+heterotrofik (mikсотrofik) denitrifikasyon aynı anda gözlenmiş olup heterotrofik denitrifikasyonda üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyon sırasında üretilen asiditeyi nötralize etmiştir. Ayrıca organik madde ilavesi ile mikсотrofik şartlarda ototrofik şartlara kıyasla sülfat üretimi azalmış fakat çıkış suyunda ilave arıtım gerektirebilen çözünmüş organik madde konsantrasyonu artmıştır.

Yüksek nitrat konsantrasyonuna sahip sularda sülfat konsantrasyonunu da kontrol altına almak için heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon işlemleri birleştirilebilir (Miksotrofik işlem). Heterotrofik denitrifikasyon sırasında 1 g NO₃⁻-N'in indirgenmesiyle 3,57 g CaCO₃ alkalinite üretilir (Reaksiyon 2.1) (Oh ve ark., 2001). Miksotrofik proste ototroflar için gereken alkalinite heterotroflar tarafından üretilebilir. Böylece miksotrofik proste ototrofik prosese kıyasla daha az alkaliniteye ihtiyaç duyulur. Endüstriyel bir atıksuyun ototrofik denitrifikasyonunda ihtiyaç duyulan alkaliniteyi düşürmek için yapılan bir çalışmada; nitrifikasyon sonrası atıksu miksotrofik şartlarda arıtmaya çalışılmıştır (Kim ve Bae, 2000; Lee ve ark., 2002).



Başka bir çalışmada Liu ve ark. (2009) hem heterotrofik hem de ototrofik denitrifikasyon proseslerinin avantajlarından yararlanmak amacıyla, iki kademeli denitrifikasyon prosesi kurmuştur. Bu sistemde ilk proses heterotrofik olup, nitratın bir kısmı bu aşamada giderilerek reaksiyon 2.2 uyarınca alkalinite üretilmektedir:



Reaksiyon 2.2'e göre, stokiometrik C:N (mg CH₃OH: NO₃⁻-N) oranı 2,47'dir. Fakat suda oksijen mevcudiyetinden dolayı gerekli oran 2,47'den daha büyük olmaktadır. Liu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada organik maddenin stokiometrik oranda veya daha fazla ilave edildiğinde çıkışta organik maddenin kaldığı gözlenmiştir. Stokiometrik orandan daha az (C:N=2,0) organik madde ilave edildiğinde ise, çıkışta metanol kalmamakta fakat denitrifikasyon verimi %80'e düşmektedir. C:N oranının düşmesiyle, çıkışta nitritin belirdiği gözlenmiştir. Çıkışta organik maddenin kalmaması için heterotrofik denitrifikasyon basamağı C:N oranı stokiometrik oranın altında işletilmiştir. Bu durumda, çıkış suyunda kalan düşük konsantrasyonda nitrat ve nitrit, kükürt oksitleyen ototrofik denitrifikasyon kolonda giderilmiştir. Her iki prosesin birleştirilmesiyle, hem organik madde hem de nitrat tamamen giderilmiş ve ototrofik denitrifikasyon için alkalinite ilavesi gerekmemiştir.

Ayrıca, nitratın önemli bir kısmı heterotrofik proseste giderildiği için, ototrofik denitrifikasyon sonucu oluşan sülfat azalmış ve sülfat konsantrasyonu standart değerlerin altında kalmıştır.

Denitrifikasyon, diğer biyolojik işlemlerde olduğu gibi pH'dan etkilenmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon bakterileri için en uygun pH 7-8 arasında, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon bakterileri için ise en uygun pH 6-9 arasındadır.

En uygun pH koşullarını sağlamak, elde edilen verimin artmasında önem teşkil eder. Ototrofik denitrifikasyonda nitrat azotunun indirgenmesiyle üretilen alkalinite mg NO₃⁻-N başına 4,57 mg CaCO₃'tür. Heterotrofik denitrifikasyonda ise bikarbonat alkalinitesi üretilmektedir. Teorik bikarbonat alkalinite üretimi mg NO₃⁻-N başına 3,57 mg CaCO₃'tür. Miksotrofik koşullarda nitratın bir kısmı heterotroflar tarafından giderildiği için çıkış sülfat konsantrasyonu da 250 mg/L'nin (US EPA Standardı) altına indirilebilir.

Yukarıda bahsedilen literatür çalışmaları esas alınarak çalışmanın amaçları aşağıda sunulmuştur;

1. Sabit yataklı kolon tipi reaktörlerde farklı alkalinite kaynaklarının (kireç taşı veya bikarbonat) kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon performansına etkisinin incelenmesi.
2. Sabit yataklı kolon tipi biyoreaktörlerde elementel-kükürt çapının ototrofik denitrifikasyon performansına etkisinin araştırılması.
3. Akışkan yataklı reaktörlerde ototrofik denitrifikasyon performansının belirlenerek, sabit yataklı biyofilm reaktörlerle kıyaslanması.
4. Reaktör girişine metanol ilave ederek, miksotrofik koşulların oluşturulması ve reaktör performansının miksotrofik ve ototrofik koşullarda karşılaştırılması.

5. Miksotrofik koşulların oluşturularak sistemin alkalinite ihtiyacının azaltılması veya alkalinite ihtiyacının tamamen elimine edilmesi.
6. Miksotrofik koşullar oluşturularak oluşacak sülfat konsantrasyonunun kontrol altına alınması.
7. Sürekli rejimde işletilen reaktörlerden alınan biyofilm numuneleriyle kesikli reaktörler kurmak ve proses kinetiğine dair veriler elde etmek.
8. Ototrofik ve miksotrofik koşullarda işletilen sabit yataklı ve akışkan yataklı biyoreaktör performanslarının farklı hidrolik bekleme süresi ve nitrat yüklemelerinde incelenerek gerçek ölçekli sistemlerin tasarımına yönelik verilerin elde edilmesi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bahsedilen amaçlara ulaşabilmek için 4 adet sürekli akışlı biyoreaktör kurularak uzun süreli olarak işletilmiştir. Bu amaçla kurulan reaktörlerin özellikleri ve kurulum amaçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Önerilen çalışmada kurulması planlanan sürekli akışlı reaktörlerin özellikleri

| Reaktör | Kükürt ve Kireç taşı Malzeme çapı (mm) | Hacimsel kükürt/kireçtaşı/aktif karbon oranı | Alkalinite kaynağı |
|-----------------------------------|---|--|--------------------|
| Kolon-1 | Kükürt, kireçtaşı: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,0-1,5 mm | 1/1/1 | Kireçtaşı |
| Kolon-2 | Kükürt: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,0-1,5 mm | 2/0/1 | Bikarbonat |
| Kolon-3 | Kükürt: 3-5 mm Kireçtaşı: 1-3 mm Aktif karbon: 1,5-2,0 mm | 1/1/1 | Kireçtaşı |
| Akışkan yataklı reaktör 1 (AYR-1) | Kükürt: 3-5 | 1/0/0 | Bikarbonat |

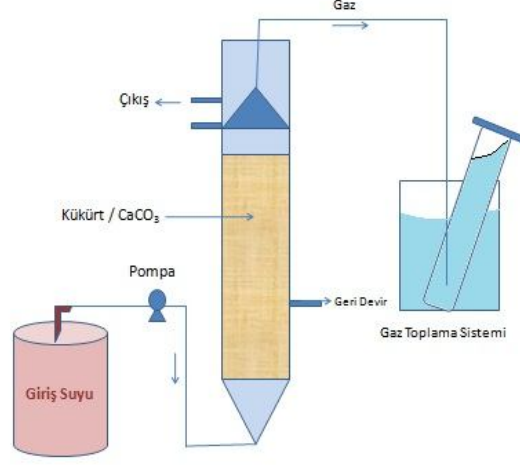
Kolonlara 1,0-1,5 mm çapında aktif karbon granülleri de ilave edilerek biyofilm oluşumunun kolaylaştırılması amaçlanmıştır.

Kolon-1 ve kolon-2 aynı kükürt dane boyutuna sahip olup tek fark kolon-1’de alkalinite kaynağı olarak kireç taşı, kolon-2’de ise bikarbonatın kullanılmış olmasıdır. Böylece kolon-1 ve 2’nin performansları kıyaslanarak farklı alkalinite kaynaklarının sistem performansına etkileri belirlenmiştir.

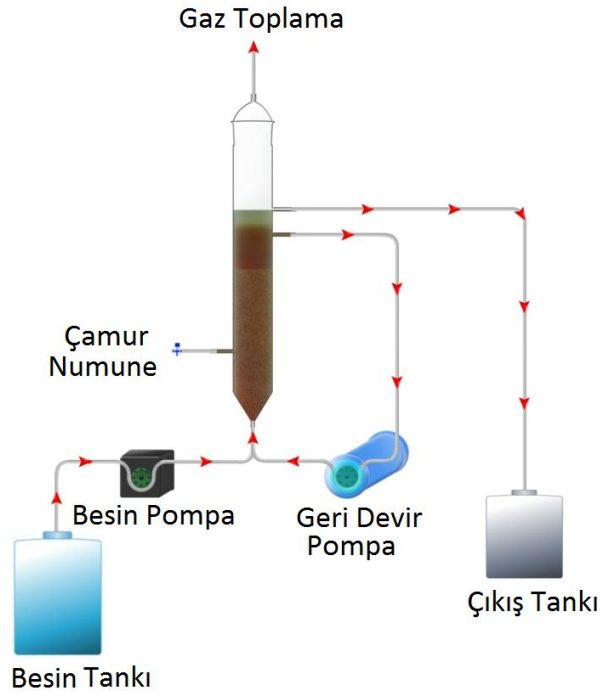
Kolon-1 ve 3 arasındaki tek fark ise kullanılan malzeme çapıdır. Böylece kolon-1 ve 3’ün verimleri kıyaslanarak, malzeme çapının sistem performansına etkisi belirlenmiştir.

Kolon-2 ve AYR-1’de alkalinite kaynağı olarak bikarbonat kullanılmış olup, akışkan yataklı reaktör ile sabit-yataklı reaktör performanslarını kıyaslayabilmek amacıyla kurulmuştur.

Çalışmada kullanılan sabit yataklı kolon reaktörlerin (Şekil 3.1) ve akışkan yataklı kolon reaktörün (Şekil 3.2) şematik gösterimi aşağıda sunulmuştur.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan sabit yataklı kolon reaktörlerin şematik gösterimi



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan akışkan yataklı reaktörün şematik gösterimi

Reaktörlerin işletildiği ve sıcaklığın sabit tutulduğu reaktör odası Şekil 3.3'te ve 4 °C'de çalıştırılan buzdolabında bulunan reaktörlerin besin tankları Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Reaktörlerin işletildiği sıcaklık kontrollü oda



Şekil 3.4. 4 °C'de çalıştırılan buzdolabındaki besin tankları

Çizelge 3.1’de verilen her bir reaktör ayrıntılı olarak aşağıda tanıtılmış olup işletme koşulları detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. Sabit Yataklı Kolon-1

Boş yatak hacmi 350 mL olan laboratuvar ölçekli cam kolon reaktör kullanılmıştır. Kolon reaktör; eşdeğer hacimlerde elementel kükürt (0,5-1,0 mm), kireç taşı (0,5-1,0 mm) ve aktif karbon ile doldurulmuştur. Aktif karbon granülleri biyofilm oluşumunu artırmak için kullanılmış olup reaktöre ait bir fotoğraf Şekil 3.5’de ayrıca verilmiştir. Denitrifikasyon prosesinin yüksek hızlarda olması için küçük partikül boyutuna sahip kükürt ve kireç taşı kullanılmıştır. Çünkü kükürt partiküllerinin çözünmesi yüzey alanına bağlı olup, küçük çaplı partiküllerin kolay çözünmesi nedeniyle proses verimi önemli ölçüde artırılabilir. Fototrofik bakterilerin gelişimini önlemek adına reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Harran Üniversitesi Osmanbey Kampüsü’ndeki atık su arıtma tesisinin 5 aşamalı Bardenfo prosesinin anoksik bölmesinden alınan çamur ile aşılama (denitrifikasyon yapan aktif çamur) yapılarak, reaktör 3 gün boyunca kesikli olarak işletilmiş ve sonrasında yukarı akışlı olarak 28-30 °C’de (sıcaklığın sabit tutulduğu bir odada) sürekli şekilde işletilmiştir (Şekil 3.3). Biyolojik aktiviteyi engellemek için besin tankı 4 °C’de çalıştırılan buzdolabında muhafaza edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.5. Elementel kükürt, kireç taşı ve aktif karbon ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-1 reaktörüne ait fotoğraf

Musluk suyu kullanılarak hazırlanan arıtılmamış suya, fosfor kaynağı olarak 50 mg/L K_2HPO_4 ve önceden belirlenen değerlerde NO_3^- -N kaynağı olarak KNO_3 verilerek beslenmiştir. Miksotrofik proses çalışması sırasında (5. Dönemden sonra) karbon kaynağı olarak değişen konsantrasyonlarda (çözünmüş organik karbon (ÇOK) 15-50 mg/L olacak şekilde) metanol eklenmiştir (Çizelge 3.2). Reaksiyon 2.1'e göre, her bir gram NO_3^- -N'in heterotrofik indirgenmesi için 2,47 g metanole ihtiyaç vardır. Böylece, miksotrofik şartlarda heterotrofik bakteriler tarafından denitrifiye olan teorik NO_3^- -N miktarı 6, 7 ve 8. dönemler için sırasıyla % 20, 40 ve 68'dir (Çizelge 3.2).

139. günde reaktör yatağının %20'lik kısmı (70 mL) proses verimini artırmak için yeni elementel kükürt partikülleriyle değiştirilmiştir.

Sıvı yer değiştirme yöntemiyle ölçülen gaz miktarı, aşağıdaki denkleme göre hesaplanan teorik olarak üretilen gaz miktarı ile karşılaştırılmıştır (Moon ve ark., 2008).

Teorik N_2 gaz üretim hızı (ml/gün) =

$$\text{giderilen } NO_3^- \text{ - N kons. (mg/L)} \times \frac{22.4 \text{ mL}}{28 \text{ mg}} \times \frac{\text{Temp (}^\circ\text{K)}}{273.15 \text{ (}^\circ\text{K)}} \times \text{debi (L/gün)}$$

Reaktör çıkışından haftada en az 3 defa numune alınmış ve NO_3^- -N, NO_2^- -N, sülfat, thiosülfat, ÇOK, sülfür, pH ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Besleme çözeltisinden ise haftada bir kez örnek alınarak NO_3^- -N, NO_2^- -N, sülfat, ÇOK, pH ve alkalinite analizleri yapılmıştır. Ayrıca, kolonun orta kısmından haftada bir kez su numuneleri alınarak NO_3^- -N ve NO_2^- -N ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Elementel kükürt (0,5-1,0 mm), kireç taşı (0,5-1,0 mm) ve aktif karbon ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-1) ait işletme koşulları

| Periyotlar | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Günler | 0-35 | 35-52 | 52-68 | 68-80 | 80-122 | 122-132 | 132-157 | 157-190 |
| NO₃⁻-N (mg/L) | 50 | 50 | 50 | 50 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| HRT (saat) | 15 | 8.4 | 5.6 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| Yükleme (gNO₃⁻-N/(L.gün)) | 0.080 | 0.143 | 0.214 | 0.109 | 0.164 | 0.164 | 0.164 | 0.164 |
| Metanol (mg/L)* | - | - | - | - | - | 37.0(14) | 75(28) | 125(47) |

*Parantez içindeki değerler ÇOK cinsinden metanol konsantrasyonlarıdır.

3.1.1. Aktivite Testleri

Ototrofik denitrifikasyon aktivite testleri 140. günde 30 °C'de 50 mg/L NO₃⁻-N ile beslenen 150 mL hacminde serum şişelerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Serum şişeleri 3'er g elementel kükürt ve kireç taşı içermektedir. Kükürt ve kireç taşı ekledikten sonra çözülmüş oksijenin giderildiğinden emin olmak için reaktörden 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra, serum şişeleri 5 mL kolon yatağı ile aşılacaktır. NO₃⁻-N, NO₂⁻-N ve sülfat ölçümü için serum şişelerinden düzenli aralıklarla numune alınmıştır. Çalışma sonunda biyokütle asidik şartlarda parçalanarak organik azot içeriği TOC analiz cihazında belirlenmiş ve ortalama hücre formülünün C₅H₇O₂N olduğu varsayılarak biyokütle konsantrasyonu mg VSS/L olarak hesaplanmıştır (Ritmann ve McCarty, 2001).



Şekil 3.6. Aktivite testlerinde kullanılan 150 mL hacminde kesikli serum şişeleri

3.1.2. Kinetik Testler

Ototrofik denitrifikasyon hızları aktivite testinde olduğu gibi 30 °C'de 150 mL'lik paralel kesikli serum şişelerde test edilmiştir (Şekil 3.6). Şişelere yine 3'er g elementel kükürt ve kireç taşı partikülleri eklenmiştir. Daha sonra değişen konsantrasyonlarda (30 mg/L, 80 mg/L ve 100 mg/L) nitrat azotu (NO₃⁻-N) içeren sentetik su şişelere eklenmiş ve test şişelerinden oksijeni sıyırmak amacıyla, besin çözeltisi içerisinde 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra, Bölüm 3.1.1'de anlatılan aktivite şişelerinden alınan 5 mL'lik süspansiyon (127±18 mg VSS) ile aşılacaktır.

Elementel kükürt suda çözünmeyen ve apolar bir mineral olması sebebiyle kütle transferi önemli bir hız sınırlayıcı etmendir (Sierra-Alvarez ve ark., 2007). Reaksiyon 1.13'e göre nitrat indirgenmesi için gereken stokiometrik kükürt ihtiyacından çok daha fazla miktarlarda (3 g) kükürt eklenerek kütle transferi (yavaş çözünme) limitasyonu aşmaya çalışılmıştır. Kinetik testlerde kullanılan serum şişelerindeki ölçümler Bölüm 3.1.1'de anlatılan aktivite testleriyle aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Sabit Yataklı Kolon-2

Laboratuvar ölçekli, 400 mL boş yatak hacmine sahip cam kolon reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.7). Kolon reaktör, 2/3 ve 1/3 hacim oranlarında kükürt (0,5-1mm) ve aktif karbon (1,0-1,5 mm) partikülleri ile doldurulmuştur. Aktif karbon danecikleri, biyofilm oluşumunu artırmak için kullanılmıştır. Fototrofik bakterilerin gelişimini önlemek için reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Kolon-2, kolon-1'e benzer şekilde aşılacaktır. Kolon-2'nin kolon-1'den farkı; alkalinite kaynağı olarak bikarbonatın kullanılmasıdır. Metanol ilavesi ile eş zamanlı heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon sürecinin gerçekleşmesiyle birlikte, reaktör girişine eklenen NaHCO₃ konsantrasyonu kademeli olarak azaltılmış ve son aşamada besinden tamamen çıkartılmıştır. Miksotrofik proses sırasında reaktöre 28 mg/L veya 56 mg/L çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu elde edecek şekilde metanol eklenmiştir (Çizelge 3.3).



Şekil 3.7. 2/3 ve 1/3 hacim oranlarında kükürt (0.5-1mm) ve aktif karbon (1-1.5 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-2 reaktörüne ait fotoğraf

Reaktör ototrofik şartlarda çalıştırıldığında (periyot 1-5), besleme çözeltisine 750 mg/L NaHCO_3 (446 mg/L CaCO_3 eşdeğeri) eklenmiştir. Periyot 1 ile 4 arasında, boş yatak hacmi dikkate alınarak hesaplanan hidrolik bekleme süresinin (HRT) reaktör performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaktörün hidrolik bekleme süresi periyot 1'de 10.5 ± 2.2 saatten, periyot 4'te 4.0 ± 0.2 saate kademeli olarak düşürülmüştür (Çizelge 3.3). 5. periyotta, hidrolik bekleme süresi 4 saatte tutulup NO_3^- -N konsantrasyonu 75 mg/L'ye yükseltilmiştir. 5. periyottan sonra reaktör mikсотrofik şartlarda çalıştırılmış olup 6. ve 7. periyotlarda reaktör girişine sırasıyla 28 mg/L ve 56 mg/L çözünmüş organik karbon (ÇOK) sağlayacak şekilde metanol eklenmiştir. Reaksiyon 2.1'e göre, mikсотrofik koşullarda heterotrofik bakteriler tarafından denitrifiye edilen NO_3^- -N oranı, 6. periyot için %40 ve sonraki işletme periyotlarında ise bu oran %80'dir. Giriş akımındaki NaHCO_3 , kademeli olarak periyot 7'den sonra azaltılmış ve 10. periyotta besinden tamamen elimine edilmiştir. Harici olarak eklenen alkalinite besinden tamamen çıkarıldıktan sonra kalan alkalinite ise çeşme suyundan gelen ve fosfor kaynağı olarak eklenen K_2HPO_4 den gelen alkalitedir. Reaktör çıkışından haftada en az 3 defa numune alınmış ve NO_3^- -N, NO_2^- -N, sülfat, thiosülfat, ÇOK, sülfür, pH ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Besleme çözeltisinden ise haftada bir kez örnek alınarak NO_3^- -N, NO_2^- -N, sülfat,

ÇOK, pH ve alkalinite analizleri yapılmıştır. Ayrıca, kolonun orta kısmından haftada bir kez su numuneleri alınarak NO_3^- -N ve NO_2^- -N ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Aktivite Testleri

Kolon reaktördeki ototrofik denitrifikasyon aktivitesi, işletmenin 110. gününde kolon reaktörden alınan çamur numuneleriyle test edilmiştir. Bu amaçla; toplam hacmi 150 mL olan paralel kesikli reaktörlere 50 mg/L NO_3^- -N içeren 100 mL besin ilave edilmiştir. Ayrıca kesikli reaktörlere, 3 gr kükürt ve 2 g/L NaHCO_3 (1200 mg/L CaCO_3 eşdeğeri) ilave edilmiştir. Kükürt ve NaHCO_3 eklendikten sonra 5 dakika boyunca azot gazı geçirilerek çözünmüş oksijenin uzaklaştırıldığına emin olunmuş ve alınan kolon numuneleriyle reaktörler aşılarak 30 °C'de işletilmiştir. Çalışmanın sonunda, biyokütle ortalama hücre formülü $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ kabul edilerek, biyokütle konsantrasyonunun hesaplaması için organik azot analizi gerçekleştirilmiştir (Rittmann ve McCarty, 2001).

3.2.2. Kinetik Testler

Ototrofik denitrifikasyon hızları, sıcaklık kontrollü odada (30°C) paralel işletilen 150 mL'lik kesikli reaktörlerde test edilmiştir. Aktivite testlerine benzer olarak, 3 gr kükürt ve 2000 mg/L NaHCO_3 içeren paralel reaktörlere farklı konsantrasyonlarda NO_3^- -N (25 mg/L, 50 mg/L, ve 100 mg/L) içeren besin çözeltisi eklenmiştir. Aktivite testlerinden alınan 10 mL (246 ± 35 mgVSS/L) bakteri süspansiyonu (Bölüm 3.2.1), N_2 gazı geçirildikten sonra reaktörlere eklenerek 30 °C'de işletilmeye başlanmıştır.

Reaksiyon hızını sınırlandırmaması için teorik ihtiyacından daha yüksek miktarda kükürt (3 g) ve ototrofik denitrifikasyona bağlı pH düşüşünden kaçınmak için (reaksiyon 1.13) yine teorik ihtiyaçtan daha yüksek miktarda NaHCO_3 (1200 mg/L CaCO_3) reaktörlere ilave edilmiştir. Reaktörlerden alınan numuneler, aktivite testlerine benzer olarak analiz edilmiştir.

Çizelge 3.3. 2/3 ve 1/3 hacim oranlarında kükürt (0.5-1mm) ve aktif karbon (1-1.5 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-2) ait işletme koşulları

| Periyotlar | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Günler | 0-35 | 35-53 | 53-65 | 65-75 | 75-91 | 91-111 | 111-138 | 138-157 | 157-178 | 178-200 |
| NO ₃ ⁻ -N (mg/L) | 50 | 50 | 50 | 50 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| HRT (saat) | 10.5 | 7.27 | 6.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| Yükleme (mgNO ₃ ⁻ -N/(L.gün)) | 110 | 170 | 200 | 300 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| Giriş alkalinite (mg/L CaCO ₃) | 575 | 575 | 575 | 575 | 575 | 575 | 575 | 337 | 237 | 140 |
| Metanol (mg/L)* | - | - | - | - | - | 75(28) | 150(56) | 150(56) | 150(56) | 150(56) |

*Parantez içindeki değerler metanol konsantrasyonunu mg/L çözülmüş organik madde olarak göstermektedir.

3.3. Sabit Yataklı Kolon-3

Bu çalışmada boş yatak hacmi 550 mL olan laboratuvar ölçekli cam kolon reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.8). Kolon reaktör; eşit hacimlerde elementel kükürt (3,0-5,0 mm), kireç taşı (1,0-3,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Aktif karbon granülleri biyofilm oluşumunu artırmak için kullanılmıştır. Fototrofik bakterilerin gelişimini önlemek için reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktör diğer kolon reaktörlere benzer olarak aşılınmış ve işletilmiştir.



Şekil 3.8. Elementel kükürt (3,0-5,0 mm), kireç taşı (1,0-3,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon-3 reaktörüne ait fotoğraf

Biyoreaktörün işletim koşulları Çizelge 3.4’de ayrıca sunulmuştur. Reaktör yaklaşık olarak 250 gün boyunca işletilmiştir. İlk periyotta giriş NO_3^- -N konsantrasyonu ve HRT değeri, sırasıyla, 50 mg/L ve 12 saat olarak ayarlanmıştır. İkinci periyottan sonra ise giriş NO_3^- -N konsantrasyonu 75 mg/L’ye yükseltilmiştir. Reaktör performansına etkisini belirlemek amacıyla, 3. periyotta girişe dışarıdan alkalinite ilave edilerek giriş alkalinite değeri yaklaşık 400 mg CaCO_3 /L değerine yükseltilmiştir. 4. periyotta mikсотrofik denitrifikasyon koşullarının oluşması için

girişе yaklaşık 80 mg/L metanol ilave edilmiştir. 5. periyotta dışarıdan eklenen alkalinite ilavesine son verilip, 6. ve 7. periyotlarda ise artan metanol konsantrasyonunun sistem performansına etkisi irdelenmiştir. 8. ve 9. periyotlarda ise; HRT'nin 12 saatten kademeli olarak 2,5 saate kadar indirilmesinin sistem performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 3.4. Elementel kükürt (3,0-5,0 mm), kireç taşı (1,0-3,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuş sabit yataklı kolon reaktöre (kolon-3) ait işletme koşulları

| Periyotlar | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Günler | 0-56 | 57-65 | 66-88 | 89-105 | 106-140 | 140-175 | 176-211 | 212-225 | 226-241 |
| NO ₃ ⁻ -N (mg/L) | 50 | 75 | 75 | 50-75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| HRT (saat) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 9 | 2.5 |
| Yükleme | | | | | | | | | |
| (gNO ₃ ⁻ -N/(L.gün)) | 0.1 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.2 | 0.72 |
| Giriş Alkalinite (mg CaCO ₃ /L) | 125-150 | 125-150 | 385-410 | 405-410 | 130-140 | 130-140 | 130-140 | 130-140 | 130-140 |
| Metanol (mg/L)* | - | - | - | 79 (30) | 79 (30) | 158 (60) | 198 (74) | 198 (74) | 198 (74) |

*Parantez içindeki değerler metanol konsantrasyonunu çözünmüş organik karbon cinsinden göstermektedir.

3.4. Akışkan Yataklı Reaktör (AYR-1)

Akışkan yataklı reaktör (AYR); sadece elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ile doldurulmuş ve yatağın akışkan hale getirilebilmesi için reaktör çıkışı geri devrettirilmiştir. Reaktör olarak, boş yatak hacmi 550 mL olan laboratuvar ölçekli cam kolon reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.9). Fototrofik bakterilerin gelişimini önlemek için reaktör alüminyum folyo ile kaplanmış ve daha önce bahsedilen kolon reaktörlere benzer olarak işletilmiştir. Reaktör geri devri giriş su debisinin 150-200 katı kadardır.

Reaktör ototrofik ve miksotrofik şartlar altında farklı nitrat ve metanol yüklemelerinde Çizelge 3.5'deki koşullar altında işletilmiştir.



Şekil 3.9. Sadece elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ile doldurulmuş akışkan yataklı kolon (AYR-1) reaktöre ait fotoğraf

Çizelge 3.5. Sadece elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ile doldurulmuş akışkan yataklı kolon reaktöre (AYR-1) ait işletme koşulları

| Periyotlar | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----------|----------|----------|-----------|------------|------------|
| Günler | 0-45 | 45-65 | 65-88 | 88-140 | 140-209 | 209-227 |
| NO₃⁻-N (mg/L) | 25 | 50 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| HRT (saat) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 4,3 | 4,2 | 3,3 |
| Yükleme (gNO₃⁻-N/(L.gün)) | 0.12 | 0.24 | 0.36 | 0.42 | 0.43 | 0.55 |
| Metanol (mg/L)* | - | - | - | 79 (29,6) | 158 (59,3) | 178 (66,7) |

*Parantez içindeki değerler ÇOK cinsinden metanol konsantrasyonlarıdır.

3.5. Analitik yöntemler

NO_3^- -N, NO_2^- -N, sülfat, çözünmüş organik karbon, alkalinite ve sertlik analizleri 0.45 μm selüloz asetat şırınga filtrelerden geçirilerek +4 $^\circ\text{C}$ de muhafaza edilen çıkış suyu numunelerinde yapılmıştır. Sülfür analizi için ise çıkış suyu numuneleri santrifüj edilmiştir. NO_3^- -N, NO_2^- -N ve sülfat, iyon kromatografi (Schimadzu, Prominence HIC-NS) ile ölçülmüştür. Sülfür iyonu ise yine Shimadzu marka UV-1800 spektrofotometre ile Cord-Ruwisch (1985)'in belirttiği yöntemle ölçülmüştür. Alkalinite, standart metotlara göre indikatör yöntemiyle ölçülmüştür (APHA, 2005). DOC ise TOC analizörü (Schimadzu marka) ile ölçülmüştür. Sertlik ise Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu iyonlar Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında bulunan Inductively Coupled Plasma (ICP) ile hizmet alımı yapılarak ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sabit Yataklı Kolon-1

Çizelge 3.1’de belirtildiği üzere Kolon-1 ince malzemeli kükürt ve kireç taşı (dane çapı: 0,5-1,0 mm) ve granül aktif karbon (dane çapı: 1,0-1,5 mm) ile doldurulmuştur. Kolon-1 klasik SLAD (sulfur-limestone autotrophic denitrification) prosesi amacıyla kurulmuş olup kükürt, kireç taşı ve aktif karbon reaktöre eşit hacimlerde doldurulmuştur.

Kolon-1’e ait işletim koşulları Çizelge 3.2’de ayrıca sunulmuştur. Aşağıda kolon-1’in farklı işletim koşulları altındaki performansı ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.1.1. Denitrifikasyon ve Sülfat Üretimi

Laboratuvar ölçekli cam kolon reaktör ototrofik (1-5 periyotlar arasında) ve mikсотrofik (6-8 periyotlar arasında) koşullarda yaklaşık 200 gün boyunca işletilmiştir. İlk üç safhada(periyot) giriş nitrat azotu (NO_3^- -N) konsantrasyonu 50 mg/L’de tutulmuş ve HRT 15 saatten 5,6 saate azaltılarak reaktör performansı incelenmiştir (Çizelge 3.2 ve Şekil 4.1 A). İlk iki periyotta tüm nitrat denitrifeye olmuşken, 3. Periyotta 10 mg/L NO_2^- -N birikimi gözlenmiş olup, denitrifikasyon verimi %80 civarına düşmüştür. (Şekil 4.1 A). Sierra-Alvarez ve ark. (2007)’e göre kükürt bazlı denitrifikasyonda nitrit birikimi yüksek yüklemeye yapıldığının bir göstergesidir. Birinci periyottan 3. Periyoda kadar nitrat azotu yüklemesi sırasıyla 0,080 g NO_3^- -N/(L.gün)’den 0,214 g NO_3^- -N/(L.gün)’e çıkmıştır. En yüksek denitrifikasyon hızı ise 3. Safhada elde edilen 0,20 g N/(L.gün)’lük değerdir. Benzer şekilde Soares (2002) de 1 saatlik bekleme süresi ve 0,24 g NO_3^- -N/(L.gün)’lük yüklemeye oranında 0,20 g N/(L.gün) denitrifikasyon verimi elde etmiştir. Lee ve ark. (2002) ise 700 ila 900 mg/L NO_3^- -N içeren sızıntı suyu için kükürt bazlı mikсотrofik denitrifikasyon prosesinde yaklaşık 5.0 g N/(L.gün) denitrifikasyon hızı elde etmiştir. İleride tartışılacağı üzere kükürtün ve/veya kireç taşının sınırlı çözünmesi denitrifikasyon proses performansını sınırlayabilmektedir.

Dördüncü periyotta ise, proses performansını iyileştirmek için (nitrit birikimini önlemek); HRT tekrar 11 saate çıkarılmıştır. Beşinci periyotta ise; giriş nitrat azotu konsantrasyonu 75 mg/L’ye çıkarılmıştır. Bu aşamada, çıkış nitrat ve

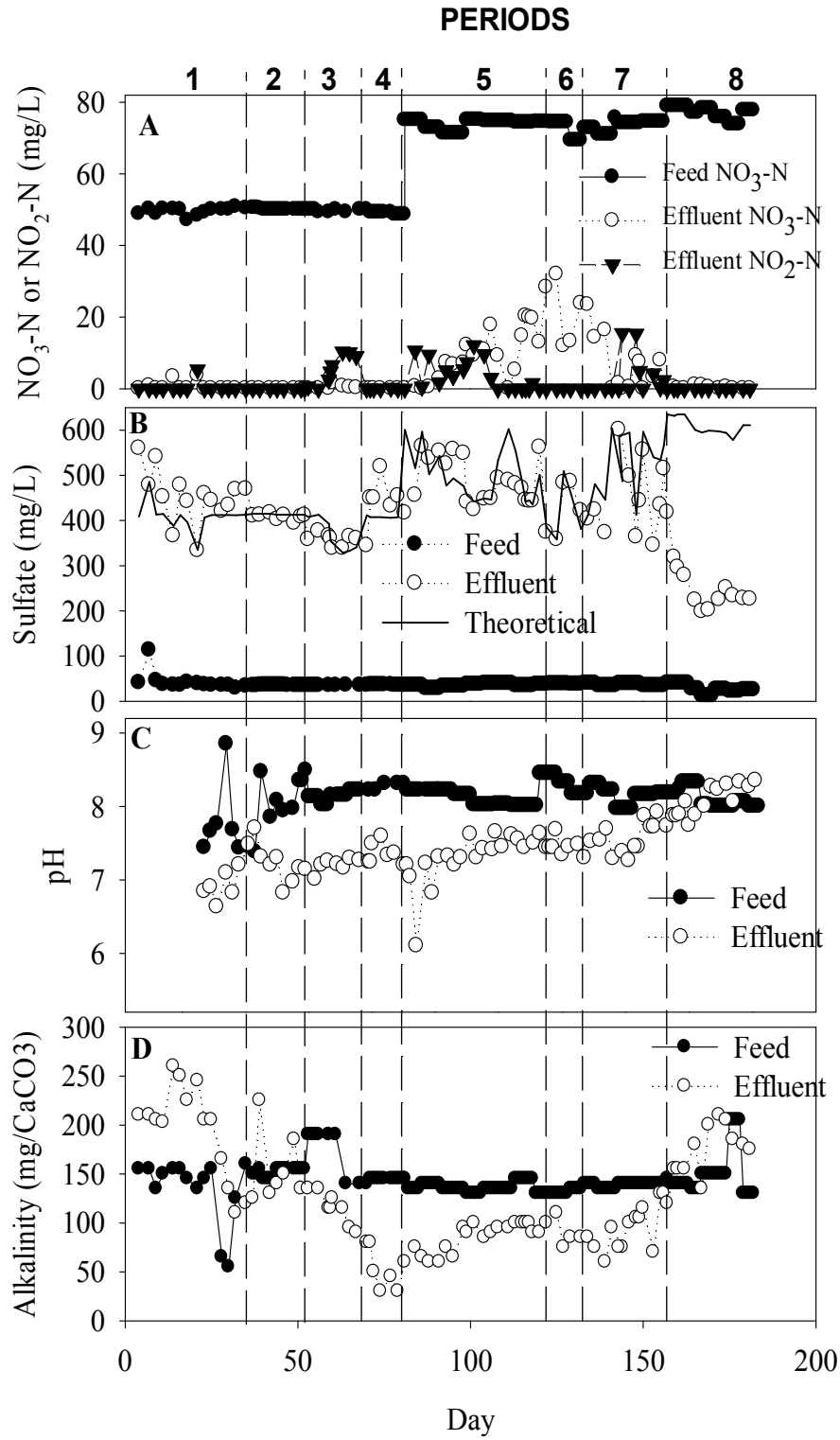
nitrit azotları 15 mg/L'nin üzerine çıkmış olup, ortalama denitrifikasyon verimi %75 seviyesinde kalmıştır (Şekil 4.1 A). Ototrofik koşullar altında (1. ve 5. safhalar arası) ölçülen sülfat konsantrasyonunun teorik olarak üretilmesi gereken sülfat konsantrasyonuyla (Reaksiyon 1.13'e göre hesaplanan), uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1 B). Beşinci periyottan sonra, reaktör mikсотrofik koşullarda çalıştırılmış olup ve heterotrofik denitrifikasyon şartları reaktör girişine farklı konsantrasyonlarda metanol eklenmesiyle oluşturulmuştur (Çizelge 3.2). Heterotroflar tarafından denitrifiye edilen nitrat miktarı oluşan sülfattan yola çıkarak belirlenebilir (Oh ve ark., 2001). 37 mg/L metanol (ÇOK olarak 14 mg/L) eklenmesinin heterotrofik denitrifikasyon şartlarını oluşturmadığı ve Reaksiyon 1.13'e (Şekil 4.1 B) göre hesaplanan teorik ototrofik sülfat üretiminin ölçülen sülfat konsantrasyonuyla aynı olduğu gözlenmiştir. Metanolün tamamının okside olmasına rağmen (Şekil 4.2) heterotrofik denitrifikasyon aktivitesinin olmaması şaşırtıcı bir durumdur. Heterotrofik bakterilerin kolon içinde büyümesi kükürt oksitleyici ototroflar tarafından üretilen sülfat miktarını azaltabilmektedir. Heterotrofik aktivite gözlenmemesinin nedeni; fakültatif kemolitoototroflar olan *Thiobacillus versutus*, *Thiobacillus thyasiris*, *Thiosphaera pantotropha* ve *Paracoccus denitrificans* gibi türlerin varlığı olabilir çünkü bu türler hem ototrofik hem de heterotrofik olarak büyüebilirler. Bu türler indirgenen sülfür bileşiklerini enerji kaynağı olarak kullanmakla kalmaz aynı zamanda heterotrofik olarak büyüebilirler. Böylece; fakültatif kemolitoototroflar ototrofik, heterotrofik ve mikсотrofik gibi farklı ortamlara ayak uydurabilirler (Oh ve ark., 2001).

Yedinci periyotta; girişteki metanol konsantrasyonu ÇOK cinsinden 28 mg/L'ye yükseltilmiştir. Metanol konsantrasyonunun artırılması ne heterotrofik denitrifikasyonu başlatmış, ne de proses performansını iyileştirmiştir. 139. günde, kükürdün çözünürlüğünün reaktör performansını sınırladığı düşünülerek reaktör içeriğinin yaklaşık %20'lik kısmı yeni elementel kükürt partikülleriyle değiştirilmiştir. Bu da, çıkışta nitratın artmasına sebebiyet vermiştir. Bundan sonra, reaktör performansı birdenbire artmış, heterotrofik denitrifikasyon olmamasına rağmen denitrifikasyon verimi % 100'e yaklaşmıştır. Sekizinci periyotta ise; metanol konsantrasyonunun 47 mg/L ÇOK'ye çıkarılmasıyla çıkıştaki sülfat konsantrasyonu Amerikan EPA (Çevre Koruma Ajansı)'nın belirlediği sınır değeri olan 250 mg/L'nin

altına inmiştir. Böylece, heterotroflar tarafından denitrifiye edilen nitrat azotu oranı sekizinci safhada %60'a ulaşmıştır. Reaksiyon 2.1'e göre, eklenen 47 mg/L ÇOK varlığında giderilmesi gereken nitrat azotu miktarı 50 mg/L'dir. Bu da teorik olarak denitrifikasyonun %67'sinden heterotrofik bakterilerin sorumlu olması gerektiği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, heterotrofik denitrifikasyon için gereken organik madde miktarının teorik miktardan biraz daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun sebebi ise; bakterilerin dönüşüm katsayısının Reaksiyon 2.1'de verileden daha yüksek olması olabilir.

141 ila 162. günler arasında, reaktörün orta kısmından alınan numunelerde nitrit ve nitrat azotu ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyonlar NO_3^- -N ve NO_2^- -N için sırasıyla 2 ± 2 mg/L ve 13 ± 3 mg/L'dir. Sonuçlar, daha sonra tartışılacak olan kesikli reaktörlerde de belirlendiği üzere nitratın nitrite dönüşmesinin nitritin azot gazına dönüşmesinden daha hızlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2 B'de görüldüğü gibi toplanan (%103) ve teorik olarak üretilmesi gereken azot gazı miktarı birbirine oldukça yakındır. Azot gazı miktarında çok salınımlı sonuçların elde edilmesi, dolgu malzemesi olarak çok küçük partikül boyutuna sahip kükürt ve kireç taşı seçilmesinin bir sonucu olarak üretilen gazın yatakta tutulması ve bir gün sonra birdenbire salınması olabilir. Benzer şekilde, denitrifikasyon prosesi sırasında üretilen azot (N_2) gazının bir kısmının özellikle yukarı akışlı reaktörlerde kolonun destek malzemesinde tutulduğu Moon ve ark. (2008) tarafından da belirtilmiştir. Gazın bu şekilde reaktörde hapsedilmesi kütle transferini ve dolayısıyla performansı sınırlamaktadır.

Tam (%100) denitrifikasyon durumunda, dışarıdan organik besin verilmediği durumlarda bile (1-5 periyotlar) kolon çıkışında çok düşük konsantrasyonda da olsa sülfür (0.02-0.1 mg/L) ölçülmüştür (veriler gösterilmemiştir). Bunun nedeni ototrofik denitrifikasyon sonucu üretilen sülfatı, sülfat indirgeyen bakterilerin indirgeyerek sülfür üretmesidir. Sülfatın indirgenmesi için gerekli organik madde biyokütle bozunumundan sağlanmış olabilir (Şahinkaya, 2009).

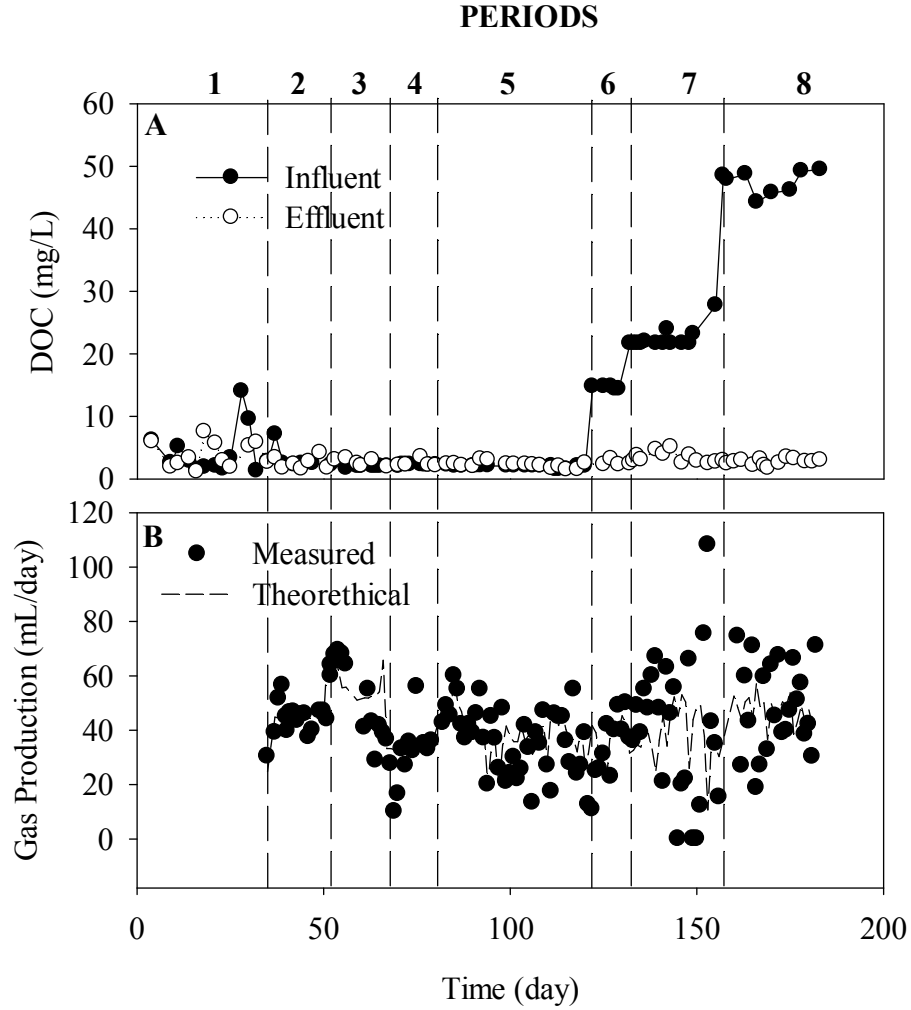


Şekil 4.1. Kolon-1 giriş ve çıkış NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri.

Teorik sülfat konsantrasyonu NO₃⁻-N ve NO₂⁻-N'in ototrofik olarak giderildiği varsayılarak reaksiyon 1.13'e göre hesaplanmıştır.



Reaksiyon 4.1'e göre kükürtün parçalanması sülfürün ortaya çıkmasına sebep olmuş olabilir. Kükürtün parçalanması anaerobik şartlarda tüm elektron alıcıların (NO_3^- ve NO_2^-) tükenmesi sonucu meydana gelebilir ki bu durum düşük yükleme koşullarında çalışıldığının bir göstergesidir (Luna-Velasco ve ark., 2010).



Şekil 4.2. Kolon-1 giriş ve çıkıştaki ÇOK (DOC) konsantrasyonları değişimi (A), üretilen ve teorik olarak hesaplanan gaz üretim hızları (B)

Reaktörün orta kısmında nitrit varlığı yüzünden, sadece çıkışta sülfüre rastlanmıştır. Nitratın elektron alıcısı olarak davranması neticesinde üretilen sülfür okside olabilir. Benzer şekilde, Moon ve ark. (2008)'nin yaptığı çalışmaya göre, kolonun alt kısmında bulunan *Thiobacillus denitrificans*, kükürt oksitleyen bir

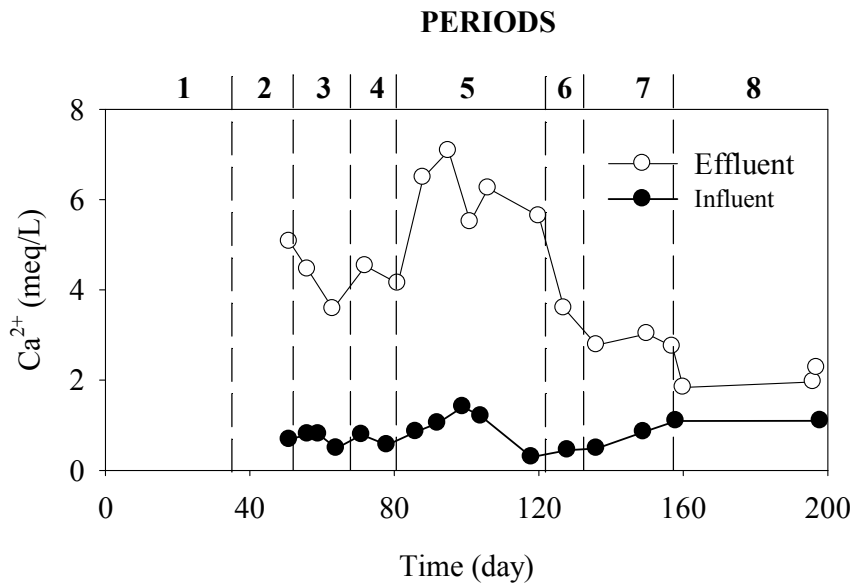
bakteri, daha baskındır. Hâlbuki reaktörün üst kısımlarında *T. denitrificans* kaybolur ve *Chlorobium limicola* baskın hale gelir. Bu veri sülfat indirgenmesinin, nitrit ve nitratın tüketildiği kısım olan, reaktörün üst kısımlarında meydana geldiğini göstermektedir.

4.1.2. pH, Alkalinite ve Sertlik

Çalışma boyunca giriş pH'sı 8,0 civarlarında kalmıştır. Sekizinci periyota kadar kükürt oksitleyen ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin reaksiyon 1.13'e göre asit üretmesi nedeniyle, reaktör çıkış pH'sı (6,2-7,7) giriş pH değerine kıyasla kısmen düşüktür. Kükürt oksitleyen denitrifikasyon bakterileri için en uygun pH 6 ile 9 arasındadır (Holt ve ark., 1994). Reaksiyon 1.13'e göre, ototrofik şartlarda 1 mol nitrat giderimi 1,28 mol hidrojen iyonunun üretimine yani 1 g NO_3^- -N'in ototrofik şartlarda indirgenmesi 4.57 g CaCO_3 tüketimine neden olmaktadır. Birinci periyotta çıkış alkalinitesi kireç taşının hızla çözünmesi yüzünden giriş alkalinitesinden yüksektir. İkinci periyotta ise; artan debiyle beraber kireç taşının çözünmesinin yavaşlaması yüzünden çıkış alkalinitesi düşmüştür. Artan debi ve azalan HRT (5,6 saat) ile kireç taşının çözünmesiyle üretilen alkalinite, ototrofik denitrifikasyonda üretilen asiti dengeleyememiş ve çıkış alkalinite değeri düşmüştür. Artan debi nedeniyle hem kükürt hem de kireç taşının çözünmesinin sınırlanması 3. periyottaki verim düşüşünün muhtemel nedenidir. Alkalinite sağlanması için en ekonomik yol kireç taşı olarak gözükmeye rağmen sınırlı çözünme hızı, yüksek nitrat yüklemelerinde gerekli alkaliniteyi sağlayamamasını da beraberinde getirmektedir (Oh ve ark., 2001).

Sekizinci periyotta; çıkış pH ve alkalinite değerlerinde artış olmuş ve giriş değerlerinden daha yüksek değerler ölçülmüştür. Reaksiyon 2.1'e göre, heterotrofik olarak 1 gram NO_3^- -N'nun denitrifiye olmasıyla 3,57 g alkalinite üretilmektedir. Böylece, 8. periyotta pH ve alkalinitenin artması yukarıda da bahsedildiği gibi heterotrofik denitrifikasyonun başladığının göstergesidir. Her 1 gram nitrat azotunun heterotrofik denitrifikasyonda ihtiyaç duyduğu metanol 2,72 g olarak hesaplanmıştır. Bizim bulgumuza benzer şekilde Liu ve ark. (2009) ise metanol/ NO_3^- -N oranının 2,47 olduğunda denitrifikasyonun tamamlanamadığını ve oran 3,0 olduğunda çıkışta metanol kaldığını bildirmiştir.

Alkalinite tüketimi ve sülfat üretiminin yanında kireç taşının çözünmesi sonrası sertliğin artması da “kükürt-kireçtaşı ototrofik denitrifikasyon” işleminin diğer önemli bir dezavantajıdır. Giriş ve çıkıştaki Fe, Mn, Mg ve Na konsantrasyonları artmamasına rağmen, çıkıştaki ortalama Ca^{2+} konsantrasyonu kireç taşının çözünmesi ile ototrofik denitrifikasyon esnasında artmıştır (Şekil 4.3). Giriş NO_3^- -N konsantrasyonunun 50 mg/L’den 75 mg/L’ye artırılmasıyla çıkıştaki Ca^{2+} iyonu konsantrasyonu 7,15 meq/L (ya da 358 mg/L $CaCO_3$)’ye kadar yükselmiştir. Bu da reaksiyon 1.13’de verilen asit üretimi nedeniyle reaktördeki kireç taşının çözünmesinin bir sonucudur. Metanol beslenmesinden sonra ise, çıkıştaki Ca^{2+} iyonu konsantrasyonunun azalmaya başlaması heterotrofik denitrifikasyon aktivitesi nedeniyle alkalinite üretilmesi ve azalan kireç taşı çözünmesi nedeniyledir. Sekizinci periyotta; heterotrofik denitrifikasyonun en yüksek seviyede olduğu ve sülfat konsantrasyonunun 250 mg/L’den düşük olduğu durumda, çıkış Ca^{2+} konsantrasyonu yaklaşık 2 meq/L’ye (100 mg/L $CaCO_3$) kadar düşmüştür (Şekil 4.3). Bunun nedeni, mikсотrofik koşullarda azalan asit üretimi sonucu azalan kireç taşı çözünmesidir. Böylece, mikсотrofik denitrifikasyonun dört önemli avantajının olduğu ortaya çıkmaktadır: artan proses verimi, azalan çıkış sülfat konsantrasyonu, azalan alkalinite ihtiyacı ve çıkıştaki sertliğin azalması.

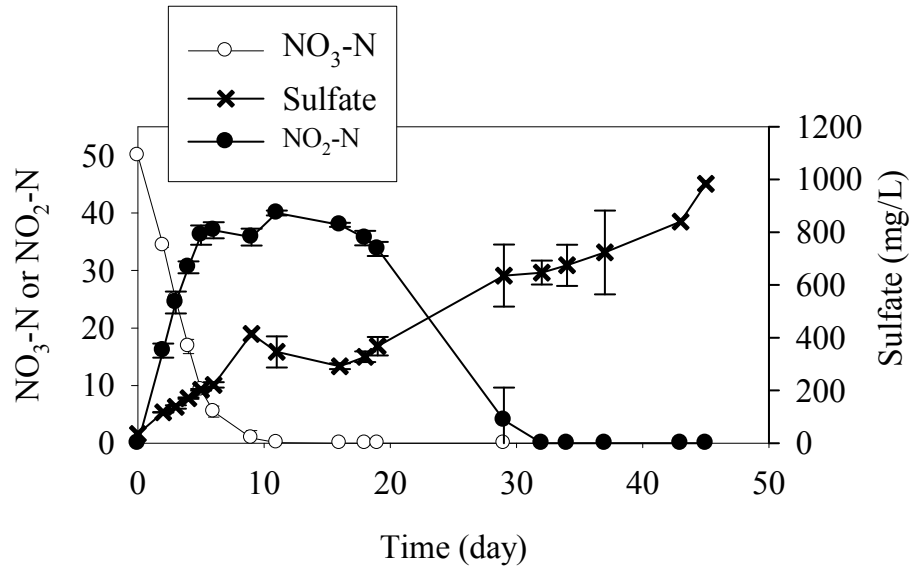


Şekil 4.3. Kolon-1 giriş ve çıkıştaki Ca^{2+} konsantrasyonları değişimi

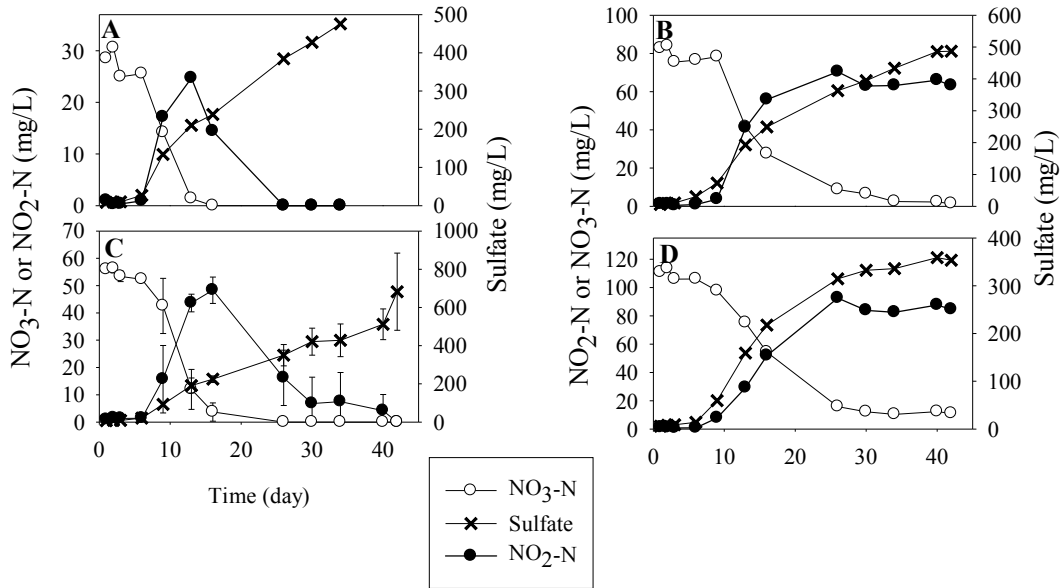
4.1.3. Aktivite ve Kinetik Testleri

140. günde biyokütlerdeki ototrofik denitrifikasyon aktivitesi test edilmiştir. Bu amaçla, 50 mg/L NO_3^- -N içeren paralel 2 serum şişesi kolon malzemesine aşılmalı ve başlangıç biyokütle konsantrasyonu 128 ± 18 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Kesikli çalışmalarda, kükürt oksitleyen denitrifikasyon bakterileri NO_2^- -N ve NO_3^- -N harcandıkça sülfat üretmiştir (Şekil 4.4). NO_3^- -N'in dönüşümü esnasında nitrit ara ürün olarak gözlenmiştir. Sierra-Alvarez ve ark. (2007)'in yaptığı çalışmaya göre de NO_3^- -N tamamen tükendiğinde en yüksek NO_2^- -N konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Kolon reaktörde elde edilen sonuçlara benzer olarak, ototrofik denitrifikasyon aktivite testlerinde NO_2^- -N indirgenmesi sınırlayıcı basamaktır. NO_3^- -N'nin 10 gün içinde giderilmesine rağmen, NO_2^- -N konsantrasyonu takip eden 10 gün içinde önemli oranda değişmemiş ve sonrasında NO_2^- -N hızlıca tüketilmiştir (Şekil 4.4). Spesifik NO_3^- -N ve NO_2^- -N giderim hızları sırasıyla 65 mg NO_3^- -N/(g VSS.gün) ve 21 mg NO_2^- -N/(g VSS.gün) olarak belirlenmiştir. Böylece, NO_3^- -N giderim hızının NO_2^- -N giderim hızından 3 kat daha yüksek olduğu ve bu durumun kolon reaktörlerde yüksek yüklemelerdeki nitrit birikiminin sebebi olduğu belirlenmiştir. Sierra-Alvarez ve ark. (2007)'in çalışmasında, NO_3^- -N ve NO_2^- -N indirgenmesinin başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonu ile artmakta olduğu ve maksimum spesifik indirgenme hızlarının, sırasıyla, 77 mg NO_3^- -N/(gVSS.gün) ve 60,2 mg NO_2^- -N/(gVSS.gün) olduğu bulunmuştur.

Farklı başlangıç NO_3^- -N ve NO_2^- -N konsantrasyonlarındaki indirgenme hızları; aktivite testlerinde kullanılan serum şişelerinden alınan 5 mL'lik karışımla aşılmalı serum şişelerinde çalışılmıştır. Bu serum şişelerinden elde edilen sonuçlar kinetik analizler için kullanılmış olup sonuçlar Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.4 Aktivite testlerindeki NO_3^- -N, NO_2^- -N ve sülfat konsantrasyonları değişimleri



Şekil 4.5. Farklı başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonlarında kinetik testlerdeki NO_3^- -N, NO_2^- -N ve sülfat konsantrasyonları değişimleri

Biyokütle konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle başlangıç nitrat konsantrasyonlarına bağlı olarak alışma dönemi 6-10 gün arasında değişmiştir. Aktivite testlerine benzer olarak, nitrat indirgenmesiyle nitrit oluşmuştur. Başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonu 83 ve 110 mg/L olduğunda, NO_2^- -N konsantrasyonu

sabitlenmiş ve 16 gün boyunca değişmemiştir. Testlerde, NO_3^- -N indirgenme hızı farklı başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonlarında önemli derecede değişmemiş ve ortalama indirgenme hızı 4.0 ± 1.0 mg NO_3^- -N/L.gün olarak belirlenmiştir. Başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonları 30 ve 56 mg/L olan testler için NO_2^- -N indirgenme hızlarının benzer olduğu ve ortalama değer $1,74 \pm 0.06$ mg NO_2^- -N/(L.gün) olduğu belirlenmiştir. Buradan, nitrat azotu indirgenme hızının nitrit azotu indirgenme hızından 2,3 kat hızlı olduğu görülmektedir. Farklı başlangıç NO_3^- -N konsantrasyonlarında benzer indirgenme hızlarının elde edilmesinin nedeni sülfür oksitleyici denitrifikasyon bakterileri için yarı doygunluk katsayısı (Ks)'nin 0,4 mg/L NO_3^- -N gibi düşük bir değer olması olabilir (Zeng ve Zhang, 2005). Elde edilen sonuçlar Sierra-Alvarez ve ark. (2007)'nin yaptığı çalışmayla uyuşmamaktadır. Çünkü Sierra-Alvarez ve ark. (2007) başlangıç nitrat konsantrasyonunun artırılmasıyla NO_3^- -N indirgenme hızının doğrusal olarak arttığını belirtmişlerdir. Sierra-Alvarez ve ark. (2007)'nin çalışmasındaki bu artışın sebebi granüler yapıda (0,5-3 mm) reaktör malzemesi kullanması nedeniyle difüzyonun sınırlayıcı bir etmen olması ve yüksek Ks değerlerini beraberinde getirmesidir.

4.2. Sabit Yataklı Kolon-2

Elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon proses performansına alkalinite kaynağının etkisini görmek için ikinci kolon reaktörde (kolon-2) alkalinite kaynağı olarak bikarbonat kullanılmış olup kolon dolgu malzemesinde kireç taşı kullanılmamıştır. Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere Kolon-2 ince daneli kükürt (dane çapı: 0,5-1,0 mm) ve granül aktif karbon (dane çapı: 1,0-1,5 mm) ile doldurulmuştur. Reaktörde kükürt/aktif karbon oranı hacimsel olarak 2/1'dir.

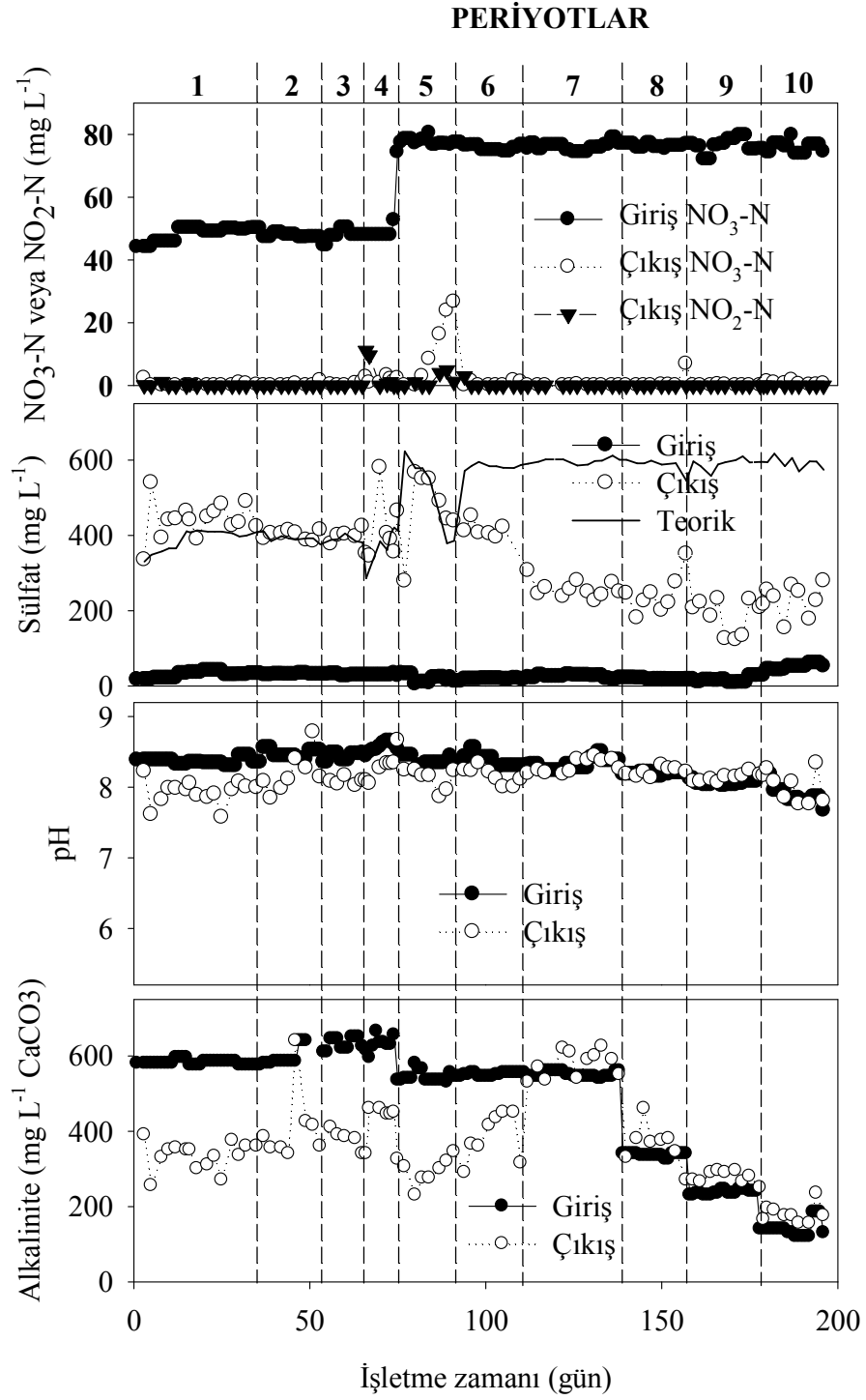
Kolon-2'ye ait işletim koşulları Çizelge 3.3'de ayrıca sunulmuştur. Aşağıda kolon-2'nin farklı işletim koşulları altındaki performansı ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.2.1. Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Performansı

Ototrofik koşullar altında 50 mg/L NO_3^- -N ile beslenen kolon reaktörde HRT'nin 10,5 saatten 4 saat'e düşürülmesi proses performansını olumsuz etkilememiştir (Çizelge 3.3 ve Şekil 4.6). İlk 4 periyotta, çıkış suyundaki nitrit konsantrasyonunun 10 mg/L NO_2^- -N'ye kadar arttığı 66. ve 67. günler dışında, çıkış

suyundaki nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının ortalaması $0,49 \pm 0,81$ mg/L NO_3^- -N ve $0,11 \pm 0,3$ mg/L NO_2^- -N şeklindedir (Şekil 4.6). Ayrıca, düzenli olarak kolon reaktörün orta kısmından da numuneler toplanarak analiz edilmiştir.

Hidrolik bekleme süresinin 6 saat ya da daha yüksek olduğu durumlarda (periyot 1-3), reaktörün orta kısmındaki NO_3^- -N ve NO_2^- -N konsantrasyonu 1 mg/L' den düşük olmasına rağmen, HRT'nin 4 saat olması durumunda (periyot 4, Çizelge 3.3) ortalama NO_3^- -N ve NO_2^- -N konsantrasyonları sırasıyla 1 ± 1 mg/L ve 9 ± 4 mg/L olarak gözlenmiştir. Periyot 1-4 arası, giriş ve çıkış suyundaki sülfat konsantrasyonu sırasıyla 30 ± 6 ve 420 ± 50 mg/L olarak ölçülmüş olup 390 mg/L sülfat üretimi söz konusudur. Reaksiyon 1.13'e göre, 1 mg/L NO_3^- -N'nin kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonu ile 7.54 mg/L sülfat üretmektedir. Dolayısıyla, 50 mg/L NO_3^- -N'nin tamamının denitrifikasyonu sonucunda teorik değere (377 mg/L) oldukça yakın sülfat (390 mg/L) üretimi söz konusudur. Teorik olarak üretilen sülfat ve ölçülen değerler Şekil 4.6'da ayrıca karşılaştırılmıştır. Giriş nitrat konsantrasyonunun 5. Periyotta 75 mg/L NO_3^- -N (75-91. günler)'e arttırılması, biyoreaktör performansını olumsuz etkilemiş olup, çıkıştaki NO_3^- -N konsantrasyonu artarak 91. günde 27 mg/L NO_3^- -N değerine ve nitrit konsantrasyonu da ölçülebilir değerlere ulaşmıştır (Şekil 4.6). Reaktör girişinde ve çıkışında alkalinite konsantrasyonları Şekil 4.6'da verilmiştir. Ototrofik denitrifikasyon boyunca, giriş akımındaki nitrat konsantrasyonu 50 mg/L NO_3^- -N (periyot 1-4) olduğunda, alkalinite tüketimi ortalama 223 mg/L CaCO_3 olmuştur. Reaksiyon 1.13'e göre, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon işleminde 1 mg NO_3^- -N, 4,57 mg CaCO_3 tüketecektir. Bu stokiyometriye dayanarak, teorik olarak 50 mg/L NO_3^- -N'nin denitrifikasyonu, 229 mg/L CaCO_3 tüketir ki bu da ölçülen değere (223 mg/L CaCO_3) oldukça yakındır. Beklendiği gibi alkalinite tüketimi reaktörde pH'nın düşmesine sebep olmuştur (Şekil 4.6).



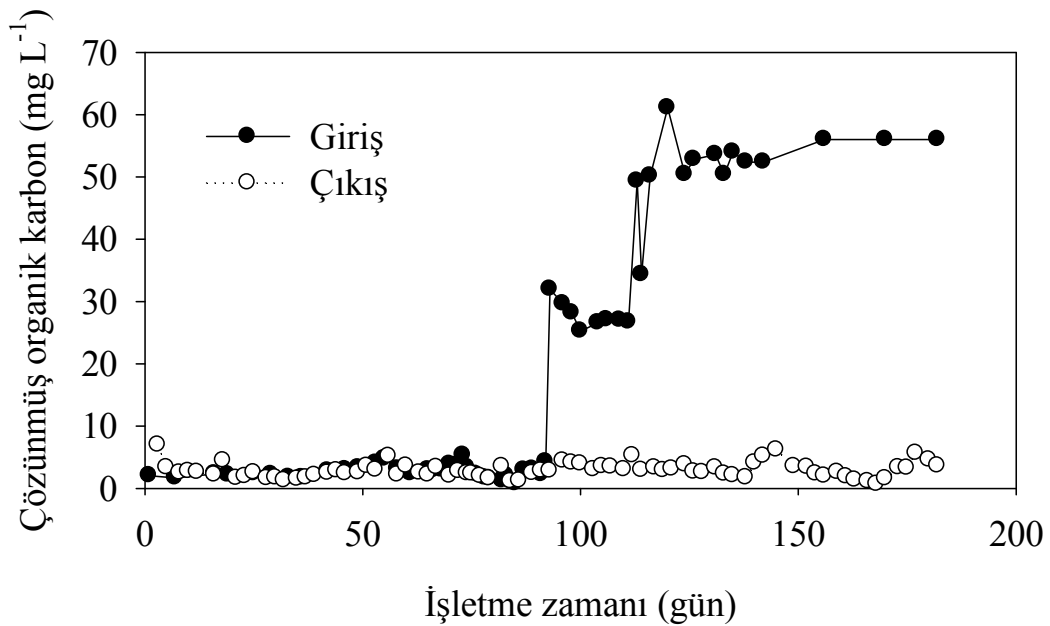
Şekil 4.6. Kolon-2 giriş ve çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, sülfat, pH ve alkalinite değişimleri. Teorik sülfat konsantrasyonu tüm nitrat ve nitritin ototrofik olarak denitrifiye edildiği kabul edilerek reaksiyon 1.13'e göre hesaplanmıştır.

İşletmenin 6. periyodunda (91-111. günler), reaktör girişine 28 mg/L ÇOK konsantrasyonuna eşdeğer miktarda metanol eklenmiştir. Reaktör, 75 mg/L NO_3^- -N ile beslendiğinde, çıkış nitrat konsantrasyonu ortalama $0,45 \pm 0,7$ mg/L NO_3^- -N olarak ölçülmüş, nitrit gözlenmemiştir ($<0,1$ mg/L NO_2^- -N). Reaktör 5. periyotta ototrofik şartlarda 75 mg/L NO_3^- -N ile beslendiğinde kısmi bir denitrifikasyon (91. günde çıkış NO_3^- -N konsantrasyonu 27 mg/L NO_3^- -N) görülmesine rağmen, mikсотrofik koşullarda tam denitrifikasyon sağlanmıştır (Periyot 6, Şekil 4.6). 6. periyotta, çıkış sülfat konsantrasyonu ototrofik denitrifikasyona dayalı teorik değerden daha düşük olup (Şekil 4.6), bir kısım nitratin heterotrofik olarak denitrifiye edildiğinin en önemli göstergesidir. Dolayısıyla, 5. periyota kıyasla 6. periyotta daha yüksek performans gözlenmesinin en önemli sebebi mikсотrofik koşulların (ototrof+heterotrof) reaktörlerde oluşturulmasıdır. İşletmenin 7. periyodunda, reaktör çıkışındaki sülfat konsantrasyonunu 250 mg/L altına düşürmek amacıyla, eklenen metanol konsantrasyonu iki kat artırılmıştır (56 mg/L ÇOK). Bu değişimle birlikte çıkış sülfat konsantrasyonu 252 ± 16 mg/L değerlerine düşmüştür. Dolayısıyla, reaktörde mikсотrofik prosesin başlamasıyla birlikte nitratin bir kısmının heterotrofik bakteriler tarafından kullanılması nedeniyle, sistemde üretilen sülfat konsantrasyonu limit değerlerin altında kalmıştır.

İçme suyunda daima çok düşük konsantrasyonlarda elektron vericisi (organik madde) olduğundan, nitrat ve nitritin indirgenmesi için dışarıdan organik veya inorganik elektron vericisi ilavesi gerekmektedir (Lee ve Rittmann, 2002). Literatürde, kükürt-kireç taşı ototrofik denitrifikasyon (SLAD) prosesi farklı çalışmalarda incelenmiştir (Liu ve Koenig, 2002; Park ve ark., 2002; Moon ve ark., 2008; Luna-Velasco ve ark., 2010). Bu proseste, kireç taşı reaksiyon 1.13'de gösterildiği gibi oluşan asiditeyi tamponlamak için kullanılır. Ucuz bir tampon alternatifi olmasına rağmen yavaş çözünmesi ve reaktör içerisinde yer kaplaması nedeniyle denitrifikasyon hızını düşürebilmektedir. Ayrıca, kireç taşı çözündüğünde, suyun sertliğini arttıran Ca^{+2} iyonu salınmaktadır (Kolon-1 sonuçları). Bu çalışmada, NaHCO_3 tampon olarak kullanılmış olup, hidrolik bekleme süresinin 4 saate kadar düşürülmesine rağmen 50 mg/L NO_3^- -N'nin ototrofik olarak tamamen denitrifiye edildiği tespit edilmiş olup ototrofik denitrifikasyon hızı $0,3$ g NO_3^- -N/(L.gün) olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6). Bir önceki bölümde açıklanan kolon-1'de yapılan

çalışmalarda ise; kireç taşı alkalinite kaynağı olarak kullanılmış ve maksimum ototrofik denitrifikasyon hızı 0,20 g NO₃⁻-N/(L.gün) olarak belirlenmiştir. Benzer olarak; Soares (2002) HRT 1,0 saat ve nitrat yükleme hızı 0,24 g NO₃⁻-N/(L.gün) olması durumunda ototrofik denitrifikasyon hızının 0,20 g NO₃⁻-N/(L.gün) olduğunu rapor etmiştir. Mevcut çalışmada (kolon-2) çok daha yüksek ototrofik denitrifikasyon hızının gözlenmesinin sebebi; yavaş çözünen kireç taşı yerine çözünebilir alkanite kaynağı (NaHCO₃) kullanılmasıdır.

Reaktöre eklenen metanolün tamamen tüketildiği (şekil 4.7) belirlenmiştir.



şekil 4.7. Kolon-2 reaktörü giriş ve ıkışında çözünmüş organik madde konsantrasyonunun değişimi

4.2.2. Heterotrofik ve Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyonun Birlikte Kullanılması ile Sülfat Üretiminin Kontrolü

Reaktör işletiminin 5. periyodunda giriş nitrat 75 mg/L konsantrasyonuna ve yükleme hızı da 0,45 g NO₃⁻-N/(L.gün) değerine yükseltilmiştir. Ototrofik koşullarda reaktörde hem nitrat hem de nitrit birikimi gözlenmiştir. 6. periyotta ise reaktöre metanol beslenmesi yapılarak miksotrofik koşulların gelişmesi sağlanmıştır (şekil 4.6). Bu durumda; reaktör performansı artarak tam bir denitrifikasyon gözlenmiştir.

Reaksiyon 2.1'e göre, 28 mg ÇOK ilavesiyle giriş nitrat konsantrasyonunun (75 mg/L NO_3^- -N) %40'ının (30 mg/L NO_3^- -N) heterotrofik bakteriler tarafından denitrifiye edileceği hesaplanmıştır. Ancak, çıkış sülfat konsantrasyonuna göre yapılan hesaplamalar sonucunda nitratın sadece %25'lik kısmının heterotroflar tarafından denitrifiye edildiği gözlenmiştir. Bu gözlemin iki sebebi olabilir. İlk olarak, heterotrofik ortamda bakteri üretimi reaksiyon 2.1'den yüksek olabilir. İkinci sebep ise; *Thiobacillus versutus*, *Thiobacillus thyasiris*, *Thiosphaera pantotropha* ve *Paracoccus denitrificans* gibi bakterilerin sadece kükürtü enerji kaynağı olarak kullanarak heterotrof büyüyebilmelerinden kaynaklanabilir (Oh ve ark., 2001). Periyot 7'de, biyoreaktöre beslenen metanol konsantrasyonunun iki katına (56 mg/L ÇOK) çıkarılmasıyla birlikte, çıkış sülfat konsantrasyonu 250 mg/L değerinin altına inmiştir. Periyot 7'den sonraki sülfat oluşumu düşünüldüğünde, 30 mg/L NO_3^- -N civarında azotun ototrofik olarak denitrifiye edildiği ve %60 civarında nitratın da heterotrofik olarak denitrifiye edildiği hesaplanmıştır. Çalışmanın sonuçları göstermiştir ki reaktör çıkışında sülfat konsantrasyonu dışarıdan doğru konsantrasyonda eklenen karbon ile kontrol edilebilmektedir. Çalışma süresince, çıkışta tiyosülfat gözlenmemiş yani kükürt, tamamen sülfata okside olmuştur.

6. ve 7. Periyotlarda heterotrofik denitrifikasyon için gereken metanol miktarı, sırasıyla, 4,00 mg metanol/(mg NO_3^- -N) ve 3,33 mg metanol/(mg NO_3^- -N) olarak hesaplanmıştır.

4.2.3. Miksotrofik Proseste Alkalinite İhtiyacının Ortadan Kaldırılması

Miksotrofik denitrifikasyon işleminin stimülasyonu ile birlikte heterotrofik proseste oluşan alkalinite, sistemin alkalinite ihtiyacının düşmesine neden olmuştur. 6. periyotta, girişte metanol konsantrasyonu 28 mg/L ÇOK olduğunda, alkalinite tüketimi 161 mg/L seviyesinde iken 7. periyotta metanol konsantrasyonunun 56 mg/L ÇOK'a yükseltilmesiyle birlikte reaktör çıkışındaki alkalinite konsantrasyonu (583 ± 97 mg/L CaCO_3), girişteki alkalinite konsantrasyonunun (575 mg/L CaCO_3) üzerinde kalmıştır.

Reaktör girişindeki alkalinite zamanla düşürülmüş, 10. periyotta ise tamamen elimine edilmiştir. Reaktör girişinde alkalinitenin azaltılması ve daha sonra elimine edilmesi reaktör performansını olumsuz etkilememiş ve çıkıştaki alkalinite

konsantrasyonunun girişten daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.3 ve Şekil 4.6). Alkalinite değerlerine benzer olarak, çıkış pH değerleri de giriş pH değerlerine eşit veya daha yüksek olmuştur. Girişteki alkalinite konsantrasyonunun zamanla azaltılması ve son periyotta (periyot 10), besinden tamamen elimine edilmesi reaktör çıkışındaki sülfat üretimini etkilememiş ve çıkış sülfat konsantrasyonu 7. Periyottan sonra limit değer (250 mg/L) altında ve ortalama 220 ± 50 mg/L değerinde kalmıştır.

Reaksiyon 1.13'e göre 1 mg NO_3^- -N'in ototrofik denitrifikasyonunda 4,57 mg/L CaCO_3 tüketilecektir. Bu alkalinite heterotrofik denitrifikasyon tarafından sağlanmaktadır. Reaksiyon 2.1'de görüldüğü üzere heterotrofik denitrifikasyonda 3,57 mg/L CaCO_3 üretilmektedir. Bu nedenle, ototrofik proseste üretilen asit miktarını dengelemek için, nitratın %56 oranında heterotrofik olarak denitrifikasyona uğraması gerekmektedir. Ototrofik denitrifikasyonla ortaya çıkan alkalinite tüketimini dengelemek için mikсотrofik proseste ihtiyaç duyulan organik madde miktarı kullanılacak organik maddeye göre değişiklik göstermektedir. Lee ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada metanol ve asetat karbon kaynağı olarak kullanılmış ve dışarıdan alkali ilavesinin gerekmemesi için girişteki nitratın, sırasıyla, %60 ve %44'ünün heterotrofik olarak denitrifiye edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Fakat glikozun karbon kaynağı olarak kullanılması durumunda alkali ihtiyacının tamamen elimine edilmesi için nitratın %70'inin heterotroflar tarafından kullanılması gerekmektedir.

Literatürde, içme suyu arıtımında heterotrofik ve kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonu birleştiren ilk çalışma 2009 yılında Liu ve ark. tarafından yapılmıştır. İçme suyunda nitrat giderimi için ilk olarak akışkan yataklı reaktörde heterotrofik denitrifikasyon gerçekleştirilmiş ve reaktör çıkış suyu kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun gerçekleştirildiği reaktöre beslenmiştir. İki aşamalı bu sistemde; stokiyometrik C:N oranı (mg CH_3OH : mg NO_3^- -N) olan 2,47'den daha düşük (C:N= 2,0) oranda tam denitrifikasyona ulaşılmıştır. İki aşamalı işlemde alkali eklemesine ihtiyaç duyulmamış ve sistem çıkışındaki sülfatın reaktörlerin işletim koşullarının ayarlanmasıyla kontrol edilebileceği belirtilmiştir. Çalışmamızda, içme suyunda nitrat giderimi için heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon prosesleri eş zamanlı olarak tek bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma; mikсотrofik

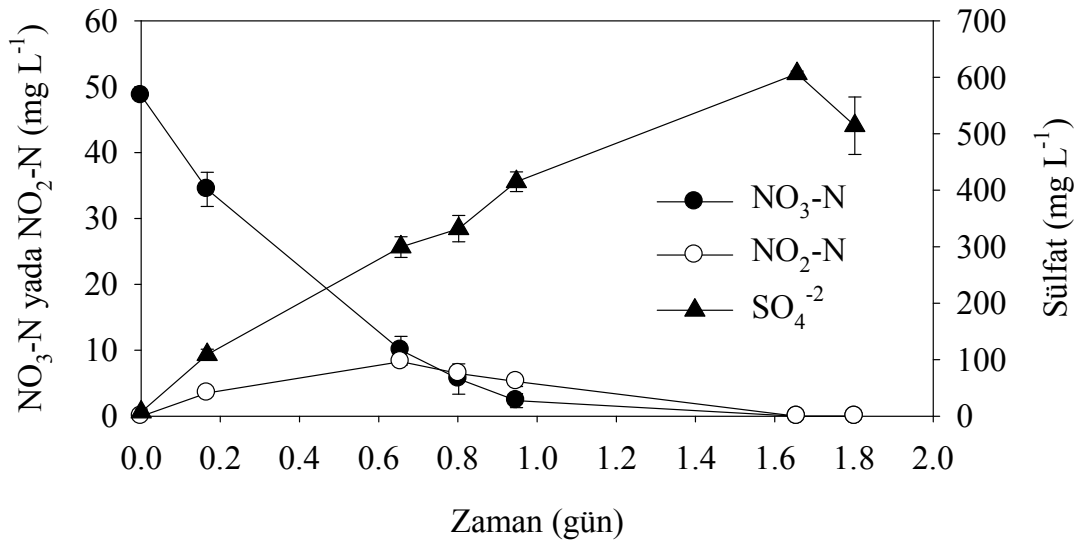
denitrifikasyon koşulları altında alkali eklemesi yapmadan 75 mg/L NO_3^- -N'in C:N=2,0 oranında ve 250 mg/L sülfat konsantrasyonu aşılmadan tamamen denitrifiye edilebildiğini göstermiştir (Şekil 4.6). Birleştirilmiş ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon işlemi endüstriyel atık suların arıtımında da kullanılabilir. Lee ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada 700-900 mg/L NO_3^- -N içeren sızıntı suyunun mikсотrofik koşullar altında arıtılabileceği vurgulanmıştır.

4.2.4. Kesikli Testler

Aktivite testlerinde, nitrat konsantrasyonu reaktörlerin inokulasyonundan (başlangıç bakteri konsantrasyonu 246 ± 35 mgVSS/L) itibaren hızlı bir şekilde düşmüş ve bir gün içinde nitratın tamamen denitrifiye edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.8). Hacimsel ve spesifik denitrifikasyon hızları sırasıyla 57 ± 2 mg NO_3^- -N/(L.gün) ve 231 ± 8 mg NO_3^- -N/(gVSS.gün) olarak belirlenmiştir. Kesikli sistemlerde, nitrat giderimi sırasında nitrit konsantrasyonunun arttığı ve 10 mg/L NO_2^- -N'e kadar ulaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Sülfat konsantrasyonu denitrifikasyon sonrasında sürekli olarak yükselmiştir. Nitrat giderimi sırasında geçici nitrit birikimi gözlenmesi kolon sonuçlarını da desteklemektedir. Hidrolik bekleme zamanı 4 saatin altına düşürüldüğünde kolonun orta kısmında 9 ± 4 mg/L NO_2^- -N birikimi gözlenmiştir. Aktivite testlerinde spesifik nitrat giderim hızı 231 mg NO_3^- -N/(g VSS.gün) olarak saptanmıştır ki bu değer bir önceki bölümde sonuçları verilen kolon-1 için 65 mg NO_3^- -N/(g VSS.gün) olarak tespit edilmiştir. Kolon-1'de kireç taşı alkalinite kaynağı olarak kullanılmış olup düşük denitrifikasyon hızları gözleme nedeninin kireç taşının düşük çözünürlüğü nedeniyle yeterli alkalinite sağlayamaması ve ortam pH değerinin düşmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla çeşitli alkalinite kaynaklarının kullanımı kolonda farklı denitrifikasyon popülasyonlarının gelişmesine neden olmuş olabilir.

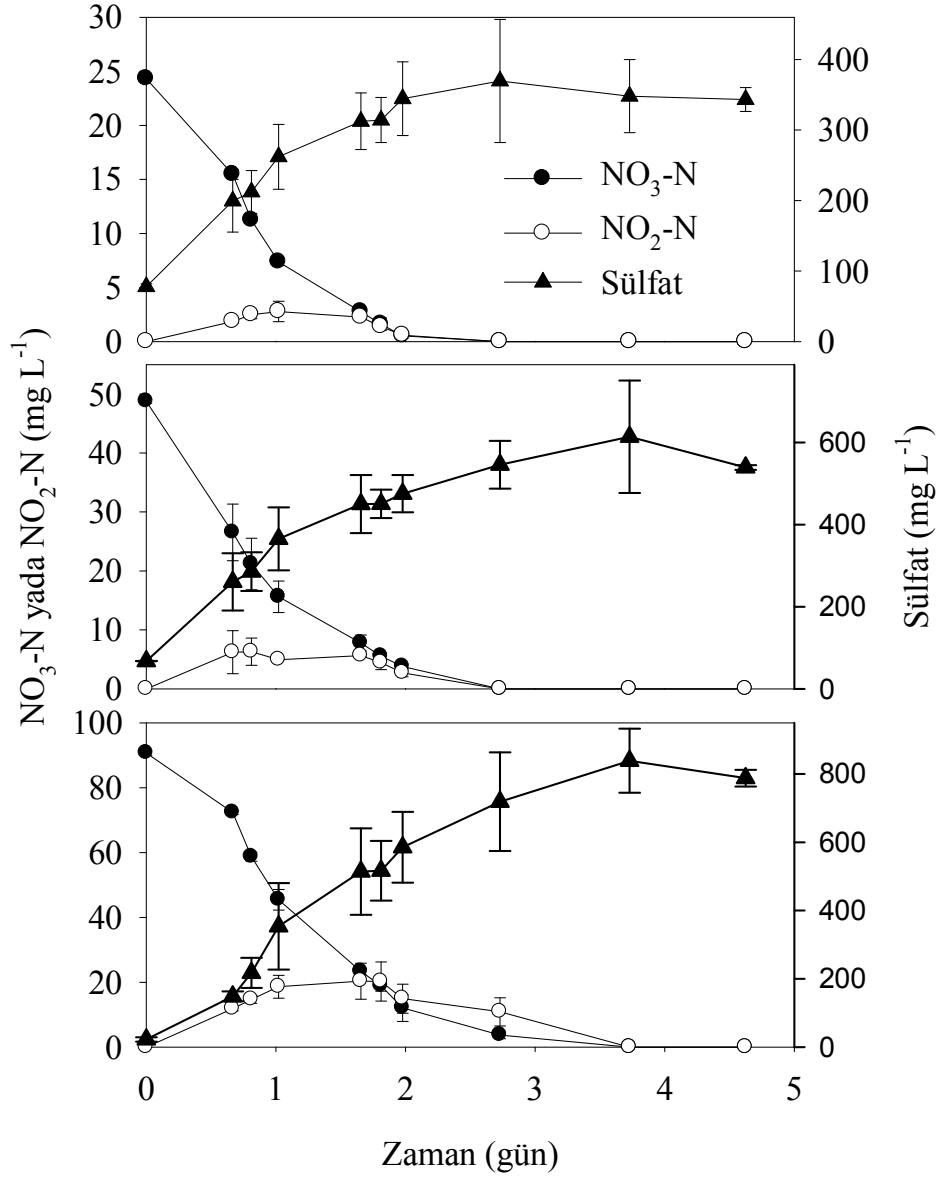
Kinetik testlerin sonuçları toplu olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Başlangıç nitrat konsantrasyonları 25, 50 ve 100 mg/L NO_3^- -N olan kesikli sistemler için nitrat giderim hızları sırasıyla $13,4 \pm 0,1$, $33,0 \pm 3,2$ ve $42,2 \pm 0,7$ mg NO_3^- -N/(L.gün) olarak bulunmuştur. Başlangıç nitrat konsantrasyonları arttıkça denitrifikasyon hızlarının arttığı görülmüştür. 25, 50 ve 100 mg/L NO_3^- -N içeren kinetik testlerde ölçülen maksimum nitrit konsantrasyonları, sırasıyla, $2,8 \pm 0,9$, $6,3 \pm 2,3$ ve $20,32 \pm 5,0$ mg/L

NO_2^- -N, benzer şekilde üretilen sülfat ise; 265, 472 ve 765 mg/L olarak tespit edilmiştir. Denitrifikasyonun tam olduğu (tüm nitrat ve nitritin denitrifiye edildiği) varsayıldığında reaksiyon 1.13'e göre teorik sülfat üretimi, sırasıyla 189, 377 ve 754 mg/L olarak hesaplanmıştır. 25 ve 50 mg/L NO_3^- -N içeren kesikli reaktörlerde, sülfat üretimlerinin teorik olarak hesaplanan verilerden daha yüksek olmasının nedeni; örnekleme sırasında oksijenin ortama sızması olabilir.



Şekil 4.8. Aktivite testinde nitrat, nitrit ve sülfat konsantrasyonlarının değişimi

Kinetik testlerde, artan başlangıç nitrat konsantrasyonlarıyla nitrat giderim hızının arttığı ve nitrit birikiminin geçici olmakla birlikte lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar da Sierra-Alvarez ve ark. (2007) tarafından rapor edilmiştir. Bununla beraber, kireç taşının alkalinite kaynağı olarak kullanıldığı kolon-1'de, NO_3^- -N giderim hızı, başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmadan, yaklaşık olarak 4,0 mg NO_3^- -N/(L.gün) değerinde kalmıştır. Ayrıca, kireç taşının alkalinite kaynağı olarak kullanıldığı kolon-1'de nitrit birikimi gözlenerek 80 mg/L NO_3^- -N ve daha yüksek konsantrasyonlarda, biriken nitritin kalıcı olduğu ve uzun bekleme sürelerine rağmen nitritin giderilemediği belirlenmiştir (Şahinkaya ve ark., 2011). Bu çalışmada ise; nitrat giderim hızı, başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla lineer olarak artarken nitritin geçici olarak biriktiği ve reaksiyon sonunda hem nitrat hem de nitritin tamamen giderildiği gözlenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Farklı başlangıç nitrat konsantrasyonları içeren kinetik testlerde NO₃⁻-N, NO₂⁻-N ve sülfat konsantrasyonlarının zamanla değişimi

4.3. Sabit Yataklı Kolon-3

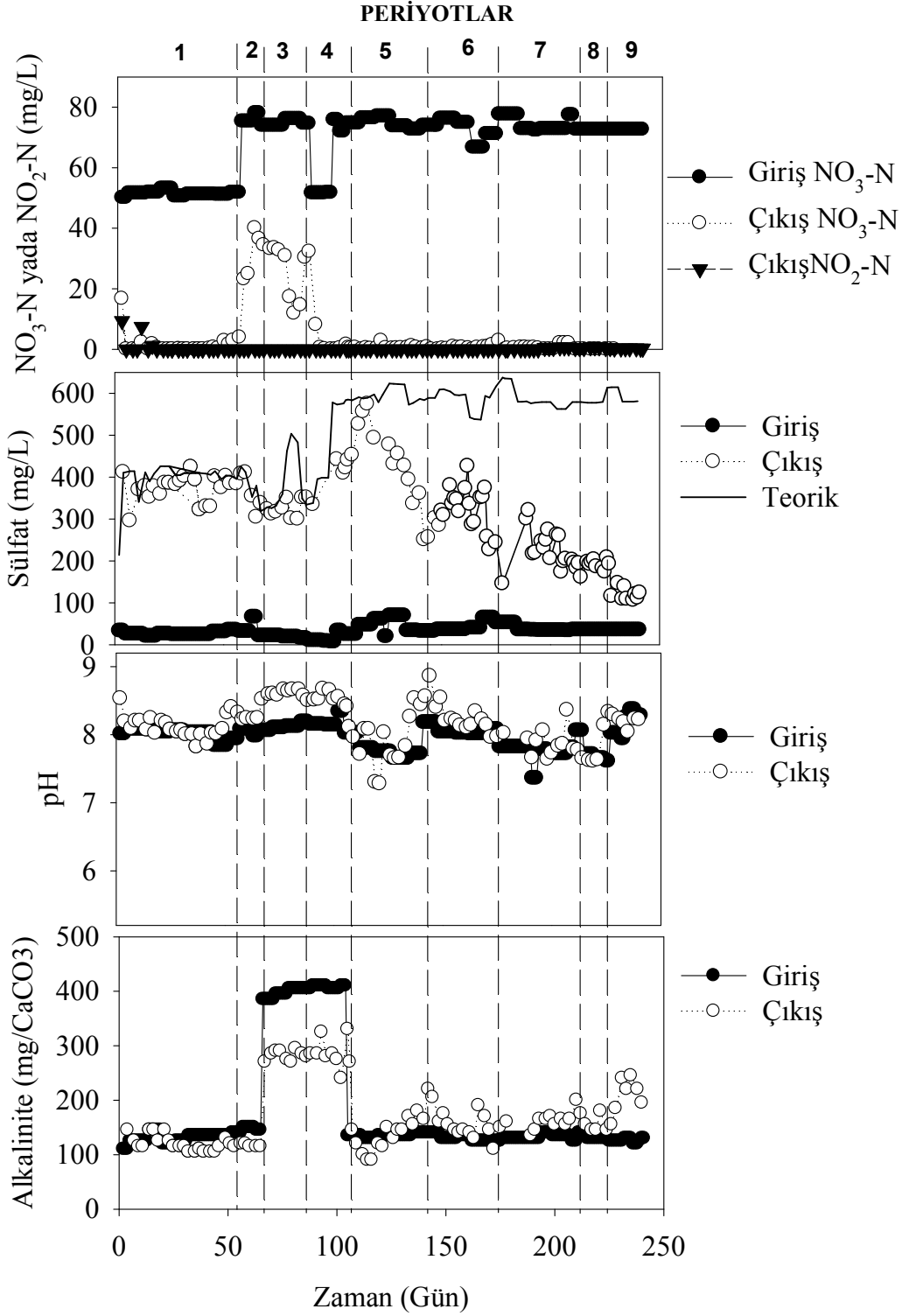
Elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon proses performansına elementel kükürt ve kireç taşı dane çapının etkisini belirlemek amacıyla kolon-3'te kolon-1'e kıyasla daha büyük daneli dolgu malzemesi kullanılarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere Kolon-3 kalın daneli kükürt (3-5

mm), kalın daneli kireç taşı (1-3 mm) ve granül aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Reaktörde her bir dolgu malzemesinin hacimsel oranları eşittir.

Kolon-3'e ait işletim koşulları Çizelge 3.4'de ayrıca sunulmuştur. Aşağıda kolon-3'ün farklı işletim koşulları altındaki performansı ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.3.1. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Nitrat ve Nitrit İndirgeme Performansı

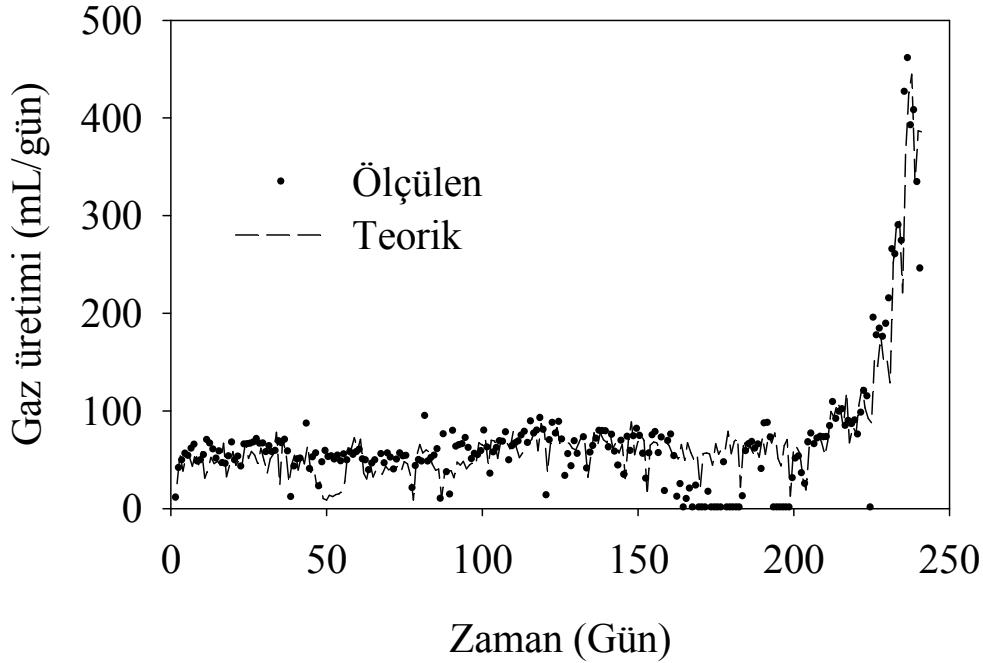
Çizelge 3.4'te verildiği üzere reaktör ilk 90 gün boyunca ototrof olarak işletilmiş daha sonra ise artan metanol konsantrasyonlarında ve farklı HRT değerlerinde miksotrof olarak işletilmiştir. Reaktörün performansına ait sonuçlar Şekil 4.10'da sunulmuştur. Reaktör ilk olarak 50 mg/L NO_3^- -N ile beslenmiştir. İlk bir hafta çıkışta ölçülebilecek nitrit birikimi gözlenmesine rağmen, daha sonra tam denitrifikasyon gözlenmiş olup hem NO_3^- -N hem de NO_2^- -N konsantrasyonları ölçüm sınırının (0,15 mg N/L) altında kalmıştır. İkinci periyotta giriş nitrat konsantrasyonunun 75 mg/L NO_3^- -N değerine yükseltilmesiyle birlikte reaktör çıkışında nitrat konsantrasyonu 30 mg/L NO_3^- -N seviyelerine kadar yükselmiş olup, 3. periyotta reaktör girişine dışarıdan alkalinite ilavesinin reaktör performansını arttırmadığı tespit edilmiştir. Maksimum denitrifikasyon hızı yaklaşık olarak 0,1 gNO_3^- -N/(L.gün) olarak hesaplanmıştır. İnce malzemeli (0,5-1,0 mm) elementel kükürt ve kireç taşı ile kurulan reaktörde (kolon-1) ise maksimum ototrofik denitrifikasyon hızı 0,2 gNO_3^- -N/(L.gün) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki küçük çaplı malzeme ile kurulan biyoreaktörde çok daha yüksek ototrofik denitrifikasyon hızlarına ulaşılabilir. Bunun nedeni ise; ince daneli elementel kükürdün yüksek yüzey alanı sebebiyle daha kolay çözünmesidir.



Şekil 4.10. Kolon-3 giriş ve çıkış NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri. Teorik sülfat konsantrasyonu NO₃⁻-N ve NO₂⁻-N'in ototrofik olarak giderildiği varsayılarak reaksiyon 1.13'e göre hesaplanmıştır

Reaktör girişine 89. günden sonra (periyot 4) metanol ilave edilerek mikсотrofik koşulların oluşturulması sağlanmıştır. Şekil 4.10'dan da görüleceği üzere, mikсотrofik koşulların gelişmesiyle birlikte reaktör performansı artarak çıkışta nitrat ve nitrite rastlanmamıştır. İlerleyen periyotlarda ilk olarak çıkış sülfat konsantrasyonunun istenen değerlere düşürülmesi için besin çözeltilisine ilave edilen metanol konsantrasyonu arttırılmış ve son olarak da HRT değeri kademeli olarak 2,5 saate kadar düşürülmüştür. İşletim süresince reaktör çıkışında nitrat ve nitrit konsantrasyonları büyük çoğunlukla ölçüm sınırının altında kalmış olup, gözlenen maksimum nitrat giderim hızı $0,72 \text{ gNO}_3^- \text{-N}/(\text{L.gün})$ olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, reaktörde mikсотrofik işletim koşullarının oluşturulmasıyla birlikte reaktör performansında önemli ölçüde artış görülmüştür.

Biyoreaktörde oluşan gaz miktarı ile teorik olarak oluşması gereken gaz miktarı kıyaslamalı olarak Şekil 4.11'de sunulmuştur. Görüldüğü üzere teorik olarak hesaplanan değerler ile ölçülen değerler birbirine oldukça yakındır.



Şekil 4.11. Kolon-3 biyoreaktöründe üretilen ve teorik olarak hesaplanan gaz üretim hızları

4.3.2. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Reaktörde Sülfat ve Alkalinite Konsantrasyonlarının Değişimi

İlk üç periyotta reaktör ototrofik koşullar altında işletilmiş olup, reaktör çıkışında gözlenen sülfat konsantrasyonlarıyla, reaksiyon 1.13'e göre hesaplanan sülfat konsantrasyonlarının birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.10).

Reaksiyon 1.13'de indirgenen her mg NO_3^- -N için 7,54 mg sülfat üretilmektedir. Bu durumda 50 mg/L NO_3^- -N ve 75 mg/L NO_3^- -N indirgenmesi sonucunda 377 mg/L ve 566 mg/L sülfat üretilmektedir. Giriş sülfat konsantrasyonu yaklaşık 30 mg/L olup, 50 mg/L NO_3^- -N indirgenmesi nedeniyle çıkış sülfat konsantrasyonu teorik olarak 407 mg/L olarak hesaplanmıştır. Birinci periyotta çıkış sülfat konsantrasyonu 380 ± 28 mg/L olup teorik değere oldukça yakındır. İşletmenin 4. periyodundan itibaren reaktör besinine metanol ilave edilerek miksotrofik koşulların oluşması sağlanmıştır. Miksotrofik koşulların oluşmasıyla birlikte reaktörde üretilen sülfat konsantrasyonları düşmüş ve 5. periyotta sülfat konsantrasyonu doğrusal olarak düşerek 6. periyotta metanol konsantrasyonunun 158 mg/L'ye çıkarılmasıyla sülfat konsantrasyonu 300 mg/L civarında kalmıştır. Bütün nitratın ototrofik olarak indirgenmesi durumunda teorik olarak hesaplanan çıkış sülfat konsantrasyonu 600 mg/L civarındadır. Dolayısıyla miksotrofik koşulların oluşturulmasıyla sülfat üretiminde önemli bir düşüşün olduğu gözlenmiştir. 7. periyotta metanol konsantrasyonunun 198 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte sülfat konsantrasyonu düşmüş ve 224 ± 30 mg/L değerinde sabitlenmiştir. Reaktör girişinde ortalama sülfat konsantrasyonu 33 mg/L olup Reaksiyon 1.13'e göre nitratın yaklaşık %34'ü ototroflar, %66'sı da heterotroflar tarafından kullanılmıştır. Yapılan çalışmada 1 mg/L NO_3^- -N'nin heterotrofik mikroorganizmalar tarafından giderilmesi için yaklaşık 4,0 mg metanol kullanıldığı hesaplanmıştır. Reaksiyon 2.1'e göre ise 1 mg/L NO_3^- -N'nin heterotrofik mikroorganizmalar tarafından giderilmesi için yaklaşık 2,47 mg metanol'e ihtiyaç vardır.

Teorik değerden daha fazla miktarda metanol gereksiniminin muhtemel nedeni ise; reaksiyon 2.1'de verilenden daha fazla miktarda bakteri üretimidir.

İşletmenin 8. ve 9. periyotlarında HRT değeri sırasıyla 9 ve 2,5 saate düşürülmüştür. 8. periyotta ortalama sülfat konsantrasyonu 190 ± 13 mg/L, 9. periyotta ise 119 ± 15 mg/L dir. Metanol konsantrasyonunun 7. periyottan sonra sabit

tutulmasına rağmen HRT'nin düşürülmesiyle birlikte çıkış sülfat konsantrasyonunun da düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca 8. periyotta nitratın %73,3'ünün, 9. periyotta ise yaklaşık %85'inin heterotrofik bakteriler tarafından indirildiği hesaplanmıştır. 1 mg/L NO_3^- -N'yi indirmek için heterotrofik bakterilerin ihtiyaç duyduğu metanol miktarı; 8. periyotta 3,65 mg metanol/mg NO_3^- -N, 9. periyotta ise 3,11 mg metanol/mg NO_3^- -N'dir. Dolayısıyla, HRT değerinin 12 saatten 2,5 saate düşürülmesiyle birlikte heterotroflar için gereken metanol miktarı da 4,00 mg metanol/mg NO_3^- -N'den 3,11 mg metanol/mg NO_3^- -N'e gerilediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, HRT değerinin düşmesiyle birlikte heterotrofların nitrat giderimindeki etkisi artmış ve çıkış sülfat konsantrasyonu düşmüştür.

Reaksiyon 1.13'te görüldüğü üzere, nitratın ototrofik olarak giderilmesi sonucunda asit üretilmektedir. Bu asit üretimini nötralize etmek için reaktöre kireç taşı eklenmiştir. Şekil 4.10'dan görüleceği üzere ototrofik koşulların hakim olduğu işletme süresince çıkış alkalinite değerleri giriş değerlerinden daha düşük seviyede kalmıştır. Miksotrofik koşulların hakim olduğu 5. periyottan sonra ise genel olarak çıkış alkalinite konsantrasyonlarının giriş alkalinite konsantrasyonlarından yüksek olduğu gözlenmiştir. Özellikle, heterotrofik denitrifikasyonun baskın olduğu son periyotta çıkış alkalinite konsantrasyonlarının giriş değerlerinden çok yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

4.4. Akışkan Yataklı Reaktör (AYR-1)

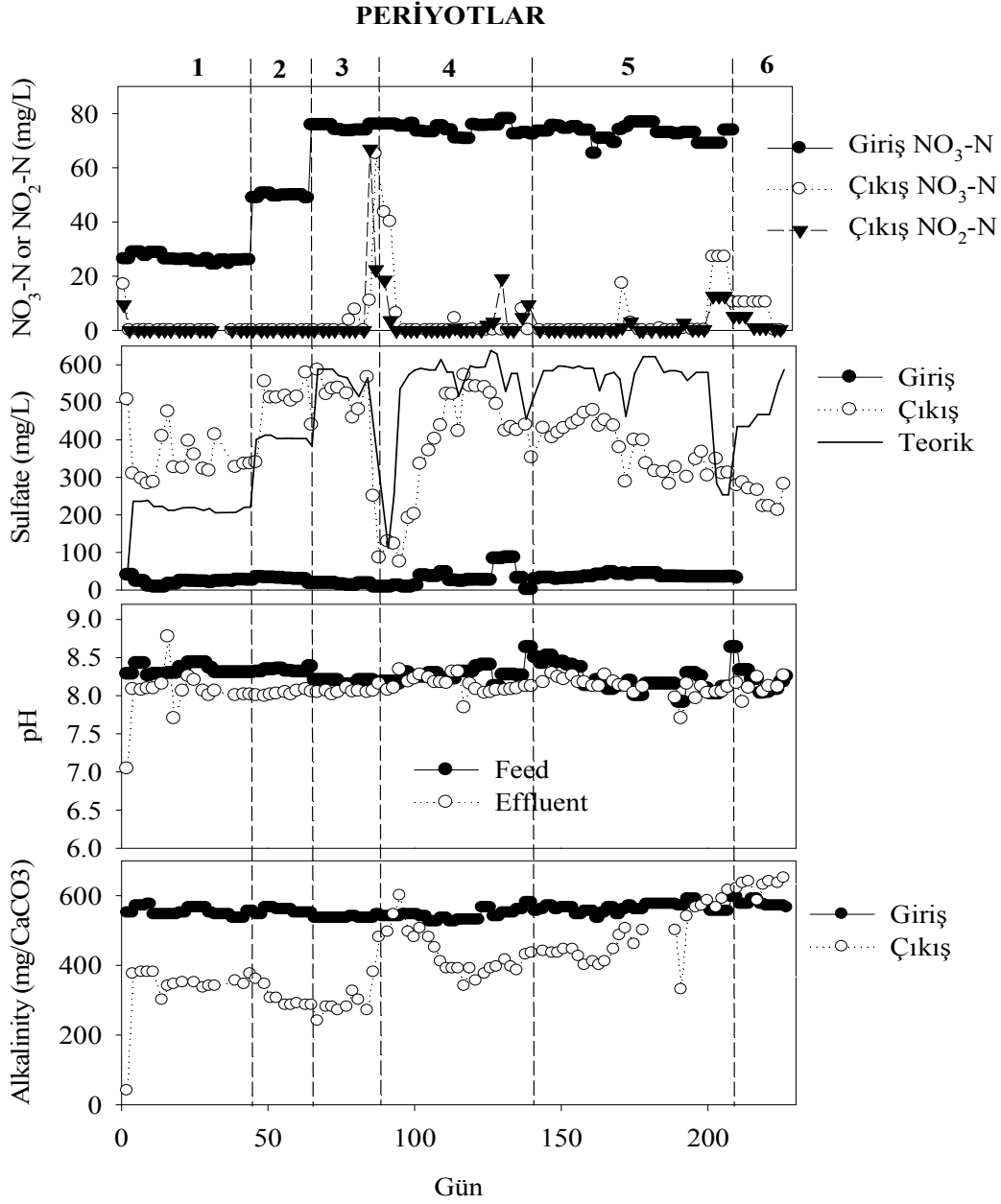
Sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerde elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon proses performansını kıyaslayabilmek amacıyla iri daneli elementel-kükürt (3-5 mm) ile doldurulmuş reaktör akışkan yataklı olarak işletilmiş ve sonuçlar sabit yataklı reaktörler ile kıyaslanmıştır.

AYR-1'e ait işletim koşulları Çizelge 3.5'te ayrıca sunulmuş olup AYR-1'in farklı işletim koşulları altındaki performansı ayrıntılı olarak aşağıda tartışılmıştır.

4.4.1. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Denitrifikasyon Performansı

Çizelge 3.5'te görüldüğü üzere 4. periyoda kadar reaktör ototrof olarak işletilmiş olup sonraki periyotlarda artan konsantrasyonlarında metanol ile

beslenerek mikotrofik koşullar altında denitrifikasyon performansı irdelenmiştir. Reaktöre ait sonuçlar Şekil 4.12’de özetlenmiştir.



Şekil 4.12. AYR-1 giriş ve çıkış NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, sülfat, alkalinite ve pH değişimleri. Teorik sülfat konsantrasyonu NO₃⁻-N ve NO₂⁻-N’in ototrofik olarak giderildiği varsayılarak reaksiyon 1.13’e göre hesaplanmıştır.

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi 3. Periyodun sonuna kadar reaktörde nitrat ve nitrit indirgenmesi tam olarak gerçekleşmiş olup, 3. Periyodun sonunda reaktör performansında önemli bir düşüş yaşanmıştır. Ototrofik koşullarda gözlenen en

yüksek denitrifikasyon hızı 0,36 g NO₃⁻-N/(L.gün) olup bu değer diğer reaktörlere ait verilerle kıyaslaması Çizelge 4.1’de ayrıca sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı reaktör alternatiflerinde gözlenen en yüksek ototrofik denitrifikasyon hızları

| Reaktör | Kükürt/ kireçtaşı/ aktifk. oranı | Alkalinite kaynağı | Dolgu malzemesi çapı | Maksimum ototrofik denitrifikasyon hızı (g NO ₃ ⁻ - N/(L.gün)) |
|---------|---|-----------------------|--|--|
| Kolon-1 | 1/1/1 | Kireçtaşı | Kükürt, kireçtaşı:0,5-1,0 mm Aktifkarbon: 1,0-1,5 mm | 0,20 |
| Kolon-2 | 2/0/1 | Bikarbonat | Kükürt: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,0-1,5 mm | 0,30 |
| Kolon-3 | 1/1/1 | Kireçtaşı | Kükürt: 3-5 mm Kireçtaşı: 1-3 mm Aktifkarbon: 1,5-2,0 mm | 0,10 |
| AYR-1 | 1/0/0 | Bikarbonat | Kükürt: 3-5 | 0,36 |

Görüldüğü üzere en yüksek denitrifikasyon hızı akışkan yataklı reaktörde elde edilmiştir. Aynı malzeme çapına sahip kolon-3’te gözlenen en yüksek denitrifikasyon hızının 0,1 g NO₃⁻-N/(L.gün) olmasına rağmen aynı kükürt çapına sahip AYR’de maksimum denitrifikasyon hızı 0,36 g NO₃⁻-N/(L.gün) olarak bulunmuştur.

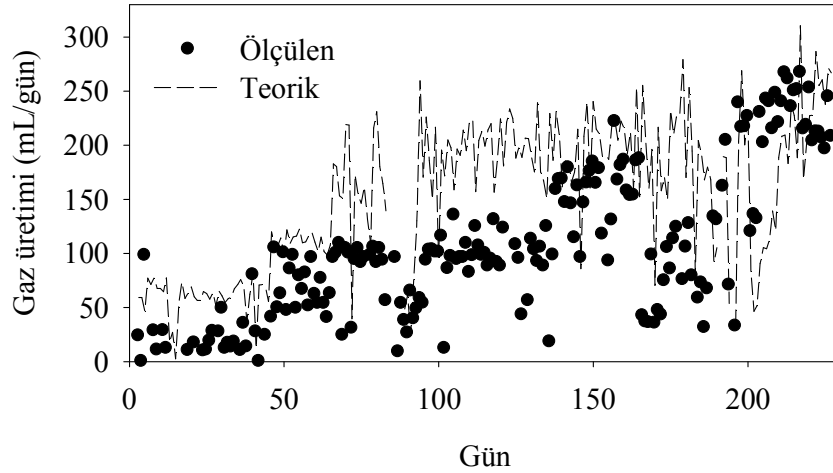
İnce malzemeli olmasına rağmen kolon-2’de maksimum denitrifikasyon hızı 0,30 g NO₃⁻-N/(L.gün) iken kalın malzemeli AYR’de maksimum denitrifikasyon hızı bu değerden %20 daha fazladır.

Sonuç olarak çıkış suyunun yüksek oranda geri devrettirilmesiyle birlikte elementel kükürt çözünürlüğü artırılmış ve denitrifikasyon hızı artmıştır.

Dördüncü periyottan sonra ise reaktör girişine artan konsantrasyonlarda metanol eklenerek mikсотrofik koşullar altında reaktördeki denitrifikasyon performansı irdelenmiştir. 75 mg/L NO₃⁻-N varlığında ve 0,36 g NO₃⁻-N/(L.gün) yüklemesinde ototrofik denitrifikasyon performansı bir süre sonra düşmüş iken reaktöre metanol ilave edilmesiyle birlikte (4. Periyottan sonra) reaktör performansı artmış ve tam denitrifikasyon gözlenmiştir.

Reaktör çıkışında ÇOK oldukça düşük olup 1-2 mg/L bütün metanolün tüketildiği sonucuna varılmıştır.

Reaktör işletimi süresince hesaplanan teorik gaz üretimi ve ölçülen gaz üretimi de kıyaslamalı olarak Şekil 4.13’de sunulmuş olup üretilen değerler teorik değerden kısmen düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise yüksek geri devir hızı nedeniyle üretilen gazın bir kısmının toplanamayıp reaktör çıkışından kaçması olabilir.



Şekil 4.13. AYR-1’de teorik ve ölçülen gaz üretim hızlarının kıyaslanması

4.4.2. Ototrofik ve Miksotrofik Koşullarda Reaktörde Sülfat ve Alkalinite Konsantrasyonlarının Değişimi

Ototrofik koşullar altında üretilen sülfat konsantrasyonu teorik olarak üretilmesi gereken sülfat konsantrasyonuna oldukça yakın olup, Şekil 4.12’de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Reaktör girişindeki metanol konsantrasyonunun artmasıyla birlikte üretilen sülfat konsantrasyonu da beklendiği şekilde düşmüştür. Metanol konsantrasyonunun 178 mg/L’ye kadar çıkarılmasıyla birlikte çıkıştaki sülfat konsantrasyonu 254 ± 30 mg/L’ye düşmüştür. Üretilen sülfattan yola çıkarak nitratin yaklaşık %60’ının heterotroflar ve %40’nın da ototroflar tarafından giderildiği hesaplanmıştır. Kolon reaktörlere benzer olarak heterotrofik denitrifikasyonda metanol kullanım miktarı 3,87 mg metanol/(mg NO_3^- -N) olarak hesaplanmıştır. NO_3^- -N miktarının, 50 mg/L’den 75 mg/L’e çıkarılması ve HRT’nin 5 saatten 4,3 saate düşürülmesiyle çıkış alkalinitesi yükselmiştir. 6. periyotta heterotrofik denitrifikasyon baskındır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ayrıntılı olarak ele alınmış olup; alkalinite kaynağı, kükürt dane çapı, reaktörün sabit veya akışkan yataklı olup olmaması, dışarıdan organik madde eklenip eklenmemesi gibi faktörlerin proses performansına etkileri detaylı olarak irdelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1. Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon içme sularının denitrifikasyonunda başarılı bir şekilde kullanılabilir.
2. Nitritin azot gazına indirgenmesi prosesi sınırlamakta olup, yüksek nitrat yüklemelerinde sistemde nitrit birikimi gözlenebilir.
3. İnce malzemeli kükürt ile yüksek denitrifikasyon hızları elde edilmesine rağmen, bakteri üretimi nedeniyle ve kolonda gaz sıkışması nedeniyle tıkanmalar olabilmektedir.
4. Kalın malzemeli reaktörde tıkanma problemleri olmamakta fakat kükürtün sınırlı çözünmesi nedeniyle proses performansı düşebilmektedir.
5. Kireç taşı alkalinite kaynağı olarak kullanılabilmeyle birlikte sınırlı çözünmesi nedeniyle yüksek yüklemelerde proses hızını sınırlamaktadır. Ayrıca, arıtılmış suda Ca^{+2} konsantrasyonu artarak suyun sertliğini artırabilmektedir.
6. Bikarbonatın alkalinite kaynağı olarak kullanılması durumunda ototrofik denitrifikasyon hızı artmıştır. Dolayısıyla, elementel kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyonda alkalinitenin sınırlı çözülmesi proses hızını etkileyebilmektedir.
7. Reaktör girişine metanol eklenmesiyle eş zamanlı ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon proseslerinin (miksotrofik denitrifikasyon) aynı anda gerçekleştirilmesi mümkündür.
8. Miksotrofik denitrifikasyon prosesinin ototrofik denitrifikasyona kıyasla dört önemli avantajı olup bunlar;
 - a. Proses hızı daha fazladır.

- b. Çıkıştaki sülfat konsantrasyonu kontrol altına alınabilir ve standartlarca izin verilen limit değerin altına çekilebilir.
- c. Ototrofik denitrifikasyonda dışarıdan alkalinite ilavesi zorunlu iken, mikсотrofik denitrifikasyonda dışarıdan alkalinite ilavesi gerekmeyebilir. Heterotrofik denitrifikasyonla üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyonla üretilen asitin nötralizasyonu amacıyla kullanılabilir.
- d. Kireç taşının alkalinite kaynağı olarak kullanıldığı klasik SLAD prosesinde çıkışta Ca^{2+} konsantrasyonu artması nedeniyle arıtılmış suyun sertliği artarken, mikсотrofik denitrifikasyonda daha az veya hiç alkalinite gerekmemesinden dolayı bu problem ortadan kaldırılmış olur.

Yapılan çalışma sonucunda kükürt-bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesinin içme sularından nitrat ve nitrit giderimi amacıyla başarılı bir şekilde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Çalışma sonucunda bu konudaki açığı kapatmak amacıyla yapılabilecek çalışmalara ait bazı öneriler ise aşağıda verilmiştir;

1. Pilot ölçekli çalışmalar yapılarak arazi şartlarında prosesler test edilebilir.
2. Bu prosesler atıksuların arıtımı amacıyla da test edilerek mevcut teknolojilerle kıyaslanabilir.
3. Yer altı suları sıcaklığı genellikle 4-10 °C arasında olduğundan daha düşük sıcaklıklarda proses performansı irdelenebilir.

KAYNAKLAR

- ALÇİÇEK, A., ve BAŞLAR, S., 1995. Bitki ve Sularda Aşırı Nitrat Birikiminin Sonuçları. *Ekoloji Çevre Dergisi*, Sayı:14, 15-18.
- APHA AWWA WEF, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21st Edition, Washington DC, USA.
- BHATNAGAR, A., SİLLANPAA, M., 2011. A Review of Emerging Adsorbents for Nitrate Removal from Water. *Chemical Engineering Journal*, 168, 493–504.
- BİTTON, G., 2005. *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- CORD-RUWİSH, R., 1985. A Quick Method for the Determination of Dissolved and Precipitated Sulfides in Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria, *J Microbiol Methods*, 4, 33–36.
- HOLT, J.G., KRİEG, N.R., SNEATH, P.H.A., STALEY, J.T. and WILLİAMS, S.T., 1994. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, Williams and Wilkins, Baltimore, MD .
- HUNAUT, C.C., LAMBERS, A.C., MENSİNGA, T.T., VAN ISSELT, J.V., KOPPECHAAR, H.P.F., MEULENBELT, J., 2007. Effects of Sub-Chronic Nitrate Exposure on the Thyroidal Function in Humans. *Toxicology Letters*, 175, 64–70.
- İLERİ, R., 2000. "Çevre Biyoteknolojisi". Değişim Yayınları, Adapazarı.
- KARANASİOS, K.A., VASİLİADOU, I.A., PAVLOU, S., VAYENAS, D.V., 2010. Hydrogenotrophic Denitrification of Potable Water: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 20-37.
- KIZILOĞLU, F. T., 1999. Toprak Organizmalarının Azot Formları Arasındaki Dönüşümlere ve Çevreye Etkileri, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Cilt 8, Sayı 30, Sy 27-30.
- KİM, E.W. and BAE, J.H., 2000. Alkalinity Requirements and the Possibility of Simultaneous Heterotrophic Denitrification During Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification, *Water Science and Technology*, 42(3-4), 233-238.
- KİM, H.R., LEE, I.S., BAE, J.H., 2004. Performance of A Sulfur-Utilizing Fluidized Bed Reactor for Post-Denitrification. *Process Biochemistry*, 39, 1591-1597.
- KOCATAŞ, A., 1996. *Ekoloji ve Çevre Biyolojisi*, Ege Üni. Su Ürünleri Fak. Yayınları, No:51, Bornova-İzmir, s.327-330.
- KOENİNG, A., LİU, L.H., 2002. Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulphur Packed-Bed Reactors. *Water Research* 35, 1969–1978.
- LEE, D.U., LEE, I.S., CHAI, Y.D., BAE, J.H., 2002. Effects of External Carbon Source and Empty Bed Contact Time on Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification. *Process Biochemistry* 36, 1215-1224.
- LEE, K.C., RİTTMANN, B.E., 2002. Applying A Novel Autohydrogenotrophic Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor for Denitrification of Drinking water. *Water Research*, 36, 2040-2052.
- LİU, L.H., KOENİG, A., 2002. Use of Limestone for pH Control in Autotrophic Denitrification: Batch Experiments. *Process Biochem.* 37, 885-893.

- LİU, H., JİANG, W., WAN, D., Qu, J., 2009. Study of A Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. *Journal of Haz. Mat.* 169, 23-28.
- LUNA-VELASCO, A., SIERRA-ALVAREZ, R., CASTRO, B., FIELD, J.A., 2010. Removal of Nitrate and Hexavalent Uranium from Groundwater by Sequential Treatment in Bioreactors Packed with Elemental Sulfur and Zero-Valent Iron. *Biotechnol. Bioeng.* 107, 933-942.
- MATTERN, S., FASBENDER, D., VANCLOOSTER, M., 2009. Discriminating Sources of Nitrate Pollution in An Unconfined Sandy Aquifer. *Journal of Hydrology*, 376, 275–284.
- METCALF & EDDY, 1991 ve 2001. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse.*
- MOON, H.S., AHN, K.H., LEEB, S., NAM, K., KİM, J.Y., 2004. Use of Autotrophic Sulfur-Oxidizers to Remove Nitrate from Bank Filtrate in a Permeable Reactive Barrier System. *Environmental Pollution* 129, 499–507.
- MOON, H.S., CHANG, S.W., NAM, K., CHOE, J., KİM, J.Y., 2006. Effect of Reactive Media Composition and Co-Contaminants on Sulfur-Based Autotrophic Denitrification, *Environmental Pollution* 144, 802-807.
- MOON, H.S., SHİN, D.Y., NAM, K., KİM, J.Y., 2008. A Long-Term Performance Test on An Autotrophic Denitrification Column For Application As A Permeable Reactive Barrier. *Chemosphere* 73, 723–728.
- OH, S.E., YOO, Y.B., YOUNG, J.C., KİM, I.S., 2001. Effect of Organics on Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification under Mixotrophic Conditions. *Journal of Biotechnology* 92, 1–8.
- PARK, J.H., SHİN, H.S., LEE, I.S. and BAE, J.H., 2002. Denitrification of High NO₃-N Containing Wastewater using Elemental Sulfur; Nitrogen Loading Rate and N₂O Production, *Environ. Technol.*, 23 (1), 53–65.
- PRASAD, S., CHETTY, A.A., 2008. Nitrate-N Determination in Leafy Vegetables: Study of the Effects of Cooking and Freezing. *Food Chemistry* 106, 772–780.
- RİTTMANN, BE., MCCARTY, PL., 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications.* New York: McGraw-Hill Book Co., 2001.
- ROCCA, C.D., BELGIORNO, V., MERİÇ, S., 2007. Heterotrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) of Drinking Water: Prospective use for Permeable Reactive Barrier. *Desalination* 210, 194-204.
- SADEQ, M., MOE, C.L., ATTARASSİ, B., CHERKAOUİ, I., EIAOUAD, R., IDRİSSİ, L., 2008. Drinking Water Nitrate and Prevalence of Methemoglobinemia Among Infants and Children Aged 1–7 Years in Moroccan Areas. *International Journal Hygiene Environmental Health* 211, 546–554.
- SAHİNKAYA, E., 2009. Microbial Sulfate Reduction at Low (8°C) Temperature using Waste Sludge as a Carbon and Seed Source. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 245-251.
- SAHİNKAYA, E., DURSUN, N., KİLİC, A., DEMİREL, S., UYANİK, S., CİNAR, O., 2011. Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification Process for Drinking Water Treatment: Control of Sulfate Production. *Water Res.* 45, 6661-6667.
- SAMSUNLU, A., 2006. *Atık Suların Arıtılması.* Birsen Yayınevi, İstanbul.
- SEDLAK, R., 1991. *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater Principles and Practice.* Second Edition.

- SIERRA-ALVAREZ, R., BERİSTAN-CARDOSO, R., SALAZAR, M., GOMEZ, J., RAZO-FLORES, E. and FIELD, J.A., 2007. Chemolithotrophic Denitrification with Elemental Sulfur for Groundwater Treatment. *Water Research*, 41, 1253–1262.
- SOARES, M.I.M., 2002. Denitrification of Groundwater With Elemental Sulfur. *Water Research* 36, 1392–1395.
- Web 1: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Azot>
- Web 2: <http://webmineral.com/chem/Chem-N.shtml>
- YESİLNACAR, M.I., SAHİNKAYA, E., NAZ, M., OZKAYA, B., 2008. Neural Network Prediction of Nitrate in Groundwater of Harran Plain, Turkey. *Environ. Geol.* 56, 19-25.
- ZENG, H., ZHANG, T.C., 2005. Evaluation of Kinetic Parameters of A Sulfur–Limestone Autotrophic Denitrification Biofilm Process. *Water Research* 39, 4941–4952.
- ZHANG, T.C., LAMPE, D.G., 1999. Sulfur:Limestone Autotrophic Denitrification Processes For Treatment of Nitrate-Contaminated Water: Batch Experiments. *Water Research* 33, 599-608.
- ZHANG, 2004. Development of Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Groundwater in Small Communities. Proje Raporu.

ÖZGEÇMİŞ

Nesrin DURSUN, 1986 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Malatya’da tamamlayarak 2006 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2010 yılında bu bölümden mezun oldu. 2010 yılı Güz Döneminde Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

ÖZET

İçme sularından nitrat giderimi amacıyla elementel-kükürt bazlı ototrofik ve miksotrofik denitrifikasyon prosesi 4 farklı reaktörde gerçekleştirilerek sonuçlar birbiriyle kıyaslanmıştır. Aşağıda her bir reaktör için elde edilen veriler ayrı ayrı özetlenmiştir.

Kolon-1

Bu çalışmada, kükürt ve kireç taşı içeren sabit-yataklı dolgulu biyoreaktörün uzun vadedeki verimi incelenmiştir. Reaktör 50 veya 75 mg/L NO_3^- -N içeren içme suyu ile beslenmiştir. En yüksek denitrifikasyon hızı 0,20 g N/Lgün olarak ölçülmüştür. Denitrifikasyon hızını kükürt ve kireç taşının yavaş çözünmesi sınırlamaktadır. Alkalinite gereksinimi için kireç taşının çözünmesi Ca^{2+} iyonunun artmasına ve dolayısıyla çıkış suyundaki sertliğin artmasına sebep olmuştur. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun en önemli dezavantajı sülfat üretimidir. Çıkış suyundaki sülfat konsantrasyonu EPA (çevre koruma ajansı, ABD)'nin belirlediği sınır değer olan 250 mg/L'yi fazlasıyla aşmıştır. Bu ikilemi aşmak için tek reaktörde aynı anda hem ototrofik hem de heterotrofik denitrifikasyonun oluşması için giriş suyuna metanol eklenmiş ve çıkış sülfat konsantrasyonu sınır değerlerin altına indirilmiştir. 75 mg/L NO_3^- -N içeren içme suyu çıkış sülfat konsantrasyonu sınır değerinin altında tutularak (225 mg/L), nitrat tamamen azot gazına kadar indirgenmiştir. Heterotrofik denitrifikasyon için metanol/ NO_3^- -N oranını teorik olarak 2,47 iken miksotrofik koşullarda nitrat tamamen giderilmiş ve metanol/ NO_3^- -N oranı 1,67'ye indirilmiştir. Böylece hem ototrofik hem de heterotrofik denitrifikasyon aynı reaktörde gerçekleştirilebilmiştir. Kesikli reaktör çalışmalarında ise kükürt bazlı ototrofik koşullarda nitratin indirgenme hızının, nitritin indirgenme hızından üç kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuca dayanarak yüksek nitrat yüklemelerinde reaktörde nitrit birikimi gözlenebileceği sonucuna varılmıştır. Kükürt bazlı ototrofik nitrat ve nitrit giderimi sıfırıncı derece kinetiğine uymuştur.

Kolon-2

Bu çalışmada; kolon biyoreaktör kullanılarak kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin alkalinite ihtiyacını ve aşırı sülfat üretimini elimine etmek amacıyla metanol ilavesi ile ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyonun birlikte kullanımı (miksotrofik denitrifikasyon) araştırılmıştır. Ayrıca, kükürt bazlı ototrofik ve miksotrofik proseslerin denitrifikasyon performansı karşılaştırılmıştır. Ototrofik proseste; kükürt okside eden bakterilerin denitrifikasyonu ile oluşan asidite, NaHCO_3 ilavesi ile nötralize edilmiştir. Kolon reaktöre ilave edilen metanol ile birlikte, miksotrofik denitrifikasyon prosesi gerçekleştiikten sonra, ototrofik prosesin alkalinite ihtiyacı, heterotrofik denitrifikasyon bakterileri tarafından karşılanmıştır. Dışarıdan NaHCO_3 ilavesinin azaltılması ve son olarak kesilmesi, proses performansında herhangi bir olumsuz etkiye sebep olmamıştır. Miksotrofik işletme şartlarında; 4 saat hidroluk bekleme süresinde 75 mg/L NO_3^- -N dışarıdan baz ilavesi olmadan tamamen denitrifiye edilmiş ve içme suyu standartlarında izin verilen maksimum sülfat konsantrasyonundan (250 mg/L) daha düşük bir sülfat üretimi gözlenmiştir. Miksotrofik prosesin (0,45 g NO_3^- -N/(L.gün) denitrifikasyon hızının ototrofik prosesin denitrifikasyon hızından (0,3 g NO_3^- -N/(L.gün) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kesikli reaktör çalışmalarında artan başlangıç nitrat konsantrasyonuyla birlikte geçici olarak nitrit birikimi gözlenmiş ve başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla denitrifikasyon hızının arttığı tespit edilmiştir.

Kolon-3

Ototrofik/miksotrofik denitrifikasyonda kullanılan elementel kükürt ve kireç taşı partikül büyüklüğünün denitrifikasyon performansına etkisini araştırmak amacıyla bu bölümde kalın malzemeli elementel kükürt (3,0-5,0 mm) ve kireç taşı (1,0-3,0 mm) ile kurulan reaktörün performansı incelenmiştir. Kurulan reaktör performansı, ince taneli malzeme ile kurulan Kolon-1 reaktörü ile kıyaslanmıştır. İnce taneli malzemenin kullanılması durumunda artan yüzey alanı kükürdün ve kireç taşının daha kolay çözünmesine neden olarak performansın artmasına neden olabilir. Fakat ince taneli malzemedeki bakteri büyümesi sonucunda porozite daha da azalarak

tıkanmalara neden olabilir. İnce taneli malzeme bazı durumlarda oturma yaparak bir kütle halinde hareket edebilmekte ve reaktörden malzeme atımına da sebebiyet verebilmektedir. Ayrıca, ince taneli malzemede denitrifikasyon sırasında oluşan gaz bazen atılamamakta ve yatağa sıkışan gaz kütle transferini de olumsuz etkileyebilmektedir. Reaktörde maksimum ototrofik denitrifikasyon hızı yaklaşık olarak 0,1 g NO₃⁻-N/(L.gün) olarak hesaplanmıştır. İnce malzemeli (0,5-1,0 mm) elementel kükürt ve kireç taşı ile kurulan reaktörde ise maksimum ototrofik denitrifikasyon hızı 0,2 mg/L NO₃⁻-N olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki küçük çaplı malzeme ile kurulan biyoreaktörde çok daha yüksek ototrofik denitrifikasyon hızlarına ulaşılabilmektedir. Reaktöre metanol ilavesiyle birlikte mikсотrofik denitrifikasyon prosesi başlamış olup, denitrifikasyon hızı artarak 0,72 g NO₃⁻-N/(L.gün) değerine ulaşmıştır.

AYR-1

Kalın daneli kükürt ve kireç taşının kullanıldığı kolon-3'te tıkanma problemleri aşılmış olmasına rağmen ince malzemeli kolon 2'ye kıyasla ototrofik denitrifikasyon hızı 2 kat daha düşüktür. Bunun nedeni ise; kalın daneli kükürtün yüzey alanının düşük olması ve dolayısıyla çözünürlüğünün sınırlı olmasıdır. Bu nedenle, kalın malzemeli reaktörde denitrifikasyon performansını arttırmak amacıyla, yukarı akışlı akışkan yataklı reaktör (AYR) kurularak diğer reaktörlerle kıyaslanmıştır. Yapılan çalışmada AYR'de denitrifikasyon hızının (0,36 g NO₃⁻-N/(L.gün)), gerek ince malzemeli ve gerekse kalın malzemeli kolon reaktörden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise yüksek geri devir nedeniyle elementel-kükürtün çözünürlüğünün artmasıdır.

SUMMARY

Four different reactor configurations have been set up and operated to compare the results under varying operational conditions. Below the results of the studies have been summarized for each reactor separately.

Column 1

In this study, long-term performance of a packed bed bioreactor containing sulfur and limestone was evaluated for the denitrification of drinking water containing 50 or 75 mg/L NO_3^- -N. The maximum denitrification rate was around 0.20 g N/(L.d), which was limited by the slow dissolution rate of sulfur and limestone. Dissolution of limestone for alkalinity supplementation caused release of Ca^{2+} and increased hardness in the treated effluent. Sulfate production is the main disadvantage of the sulfur autotrophic denitrification process and the effluent sulfate concentration under autotrophic conditions was much higher than the limit value of 250 mg/L, set by US EPA. The effluent sulfate concentration was reduced to values below the drinking water guidelines by stimulating the simultaneous heterotrophic and autotrophic denitrification in a single reactor with methanol supplementation. Complete removal of 75 mg/L NO_3^- -N with effluent sulfate concentration of around 225 mg/L was achieved when methanol was supplemented at methanol/ NO_3^- -N ratio of 1.67 (mg/mg), which was much lower than the theoretical value of 2.47 for heterotrophic denitrification. Batch studies showed that sulfur based autotrophic NO_2^- -N reduction rate was around three times lower than the reduction rate of NO_3^- -N, which led to NO_2^- -N accumulation at high loadings. The sulfur based autotrophic NO_3^- -N and NO_2^- -N reduction followed zero-order kinetics.

Column 2

In this study, mixotrophic denitrification performance was investigated when methanol is added to the sulfur based autotrophic denitrification system to eliminate alkalinity requirement and to reduce sulfate production. Also, sulfur based autotrophic and mixotrophic denitrification performances were compared. In

autotrophic process, acidity that is produced by the oxidation of sulfur is neutralized with the addition of NaHCO_3 . Methanol addition to the column reactor was resulted with alkalinity balance that the alkalinity produced in heterotrophic denitrification was consumed with autotrophic bacteria. External NaHCO_3 addition is reduced and finally stopped but the reactor performance was not affected. In mixotrophic operation conditions, when HRT was 4 hours, 75 mg/L NO_3^- -N was completely denitrified without alkalinity addition and sulfate is observed below than permissible drinking water standards (250 mg/L). Mixotrophic process had also higher reactor performance (0.45 g NO_3^- -N/(L.d) than autotrophic conditions (0.3 g NO_3^- -N/(L.d). Batch reactor studies showed that denitrification rate increased with increasing initial nitrate concentration. Also, nitrite accumulation is observed temporarily.

Column 3

In this part, in order to evaluate the impact of the particle size on the autotrophic and mixotrophic denitrification performance, a column reactor with a particle size of 3.0 to 5.0 mm of elemental sulfur and limestone (1.0-3.0 mm) has been set up and operated. Reactor performances were compared with the column 1 which contained smaller sized elemental sulfur and lime-stone. Small sized sulfur has more solubility due to increased surface area and this may increase the reactor performance. However, the porosity increases when small opening in reactor is clogged due to bacterial growth. Also, in the reactor which includes small sized particles, the gas produced during the reactor operation may stack in the bed, which decreases the mass-transfer. The maximum autotrophic denitrification rate in Column 3 (bigger size media, 3.0-5.0 mm) was 0.1 g NO_3^- -N/(L.day). In the column containing smaller sized media (Column 1), the denitrification rate was 0.2 g NO_3^- -N/(L.d). These results have shown that higher denitrification rates can be achieved in the reactor set-up with smaller sulfur and lime-stone granules. The denitrification rate in the column increased to 0.72 g NO_3^- -N/(L.d) after methanol supplementation.

FBR-1

Although the clogging problem has been overcome with the use of bigger sized media in the column 3, the denitrification rate was around two times smaller than the column 2 in which smaller particles have been used. The reason of this observation is the higher solubility of small-sized particles due to increased surface area. In order to increase the denitrification performance with the bigger media, an up-flow fluidized bed reactor (FBR) has been used. In the FBR, the denitrification rate (0.36 g NO₃⁻-N/(L.d)) has exceeded the rates observed both with small (column 1) and big (column 2) sized media. The reason of this observation should be due to the increased solubility of the sulfur granules with the high recirculation ratio.