T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YERALTI SULARINDA BULUNABİLEN NİTRAT VE SÜLFATIN DENİTRİFİKASYON MEMBRAN-SÜLFİDOJENİK YUKARI AKIŞLI KOLON SIRALI REAKTÖR SİSTEMİNDE GİDERİMİ

Amine YÜCEL

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET ..... İ
ABSTRACT ..... İİ
TEŞEKKÜR ..... İİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... İV
ÇİZELGELER DİZİNİ V
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... Vİ
1. GİRİŞ 1
1.1. Azot Döngüsü ve Nitrat 1
1.2. Nitratın Kaynağı ve Mevcut Kirlilik 3
1.3. Sağlık Etkileri 7
1.4. Nitrat ile ilgili Yasal Düzenlemeler 10
1.5. Giderim Yöntemleri 13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 17
2.1. Ayrım Metotları 17
2.1.1. Adsorpsiyon 17
2.1.2. İyon değişimi 21
2.1.3. Ters ozmoz 25
2.2. Giderim Metotları 27
2.2.1. Kimyasal indirgeme 27
2.2.2. Biyolojik indirgeme 29
3. MATERYAL ve YÖNTEM 39
3.1. Materyal 39
3.1.1. Nitrat indirgeyen membran ve yukarı akışlı anaerobik sülfidojenik reaktör sıralı sistemi 39
3.1.2. Denitrifikasyon membran biyoreaktör 40
3.1.3. Yukarı akış anaerobik sülfidojenik sıralı sistem 41
3.2. Yöntem 41
3.2.1. Çalışma koşulları 41
3.2.2. Analitik metotlar 42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 44
4.1. Nitrat Giderimi 44
4.2. KOİ 47
4.3. Sülfat ve Sülfür 48
4.4. Alkalinite 51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 54
ÖZGEÇMİŞ 68

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YERALTI SULARINDA BULUNABİLEN NİTRAT VE SÜLFATIN DENİTRİFİKASYON MEMBRAN-SÜLFİDOJENİK YUKARI AKIŞLI KOLON SIRALI REAKTÖR SİSTEMİNDE GİDERİMİ

Amine YÜCEL

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Deniz UÇAR
Yıl:2020, Sayfa: 68

Yeraltı sularında bulunabilen nitrat başta mavi bebek hastalığı olmak üzere bir dizi sağlık sorununa sebep olmaktadır. Kükürt ya da tiyosülfat bazlı denitrifikasyon süreçleri ile nitrat giderimi sağlansa da bu sürecin sülfat üreten bir proses olması sistemin kullanımını sınırlamaktadır. Yeraltı sularında sülfat ayrıca, nitrat ile birlikte bulunabilmektedir. Bu tez çalışmasında yeraltı sularında bulunan sülfat ve nitratı uzaklaştırmak için sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon ve etanol bazlı sülfat indirgeme sıralı sistemi kullanıldı. Sülfidojenik reaktörde üretilen sülfür, denitrifikasyon sürecinde elektron kaynağı olarak kullanıldı. Sistem iki periyotta çalıştırılmış olup giriş nitrat konsantrasyonları 25 ile 100 mg/L arasında değiştirildi. Giriş sülfat ise çalışma boyunca 500 mg/L'de tutulmuş olup sülfat indirgeme süreci ile konsantrasyonu 385±166 mg/L seviyelerine kadar düşürüldü. Bu indirgeme süreci ile ortalama 34.4±30 mg/L sülfür ve 1032±139.4 mg/L alkalinite üretilmiştir. Tüm çalışma boyunca HRT 1 gün olup maksimum nitrat giderim oranı %75 olarak hesaplandı. Bu sayede geliştirilen konfigürasyon ile yeraltı sularında bulunabilen sülfatın sülfüre, üretilen sülfür ile de yine yeraltı sularında bulunabilen nitratın indirgenmesinin mümkün olduğu gösterildi.

ANAHTAR KELİMELER: Sülfür bazlı denitrifikasyon, Sülfat giderimi, Sıralı sistem, Membran biyoreaktör,

ABSTRACT

MSc Thesis

REDUCTION OF NITRATE BY BIOGENIC SULFIDE IN DENITRIFYING MEMBRANE – SULFIDOGENIC UP FLOW COLUMN REACTOR SYSTEM

Amine YÜCEL

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz UÇAR
Year: 2020, Page: 68

Nitrate, which can be found in groundwater, causes a number of health problems, especially blue baby disease. Although nitrate removal is provided by sulfur or thiosulfate-based denitrification processes, the fact that this process is a sulfate producing process which limits the use of these system. Also, sulfate can be found together with nitrate in groundwater. In this thesis study, sulfur based autotrophic denitrification and ethanol-based sulfate reduction sequential system was used to remove sulfate and nitrate in groundwater. The sulfur produced in the sulfidogenic reactor was used as an electron mediator in the denitrification process. The system was operated for two periods and the influent nitrate concentrations varied from 25 to 100 mg/L. The influent sulfate was kept at 500 mg/L throughout the study and the concentration was reduced to 385±166 mg/L by the sulfate reduction process. This reduction process produced an average of 34.4±30 mg/L sulfide and 1032±139.4 mg/L alkalinity. During the whole study, HRT was 1 day and the maximum nitrate removal rate was calculated as %75. Thus, it was shown that with the developed configuration, it is possible to reduce sulfate, which can be found in groundwater, to sulfur, and with the produced sulfur, nitrate, which can also be found in groundwater, to be reduced.

KEY WORDS: Sulfide based denitrification, Sulfate reduction, Sequential system, Membrane bioreactor

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden aydınlanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsün hakkıyla yerine getiren Doç. Dr. Deniz UÇAR 'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Teşekkürlerin az kalacağı lise hocalarımın, bana 6 yıllık üniversite hayatım boyunca kazandırdıkları maddi, manevi her şey için ve verdiğim her kararda hep destek oldukları için Nalan ve Bilgehan KEHA 'ya teker teker teşekkürlerimi sunuyorum.

Ve son olarak lise yıllarından beri her zaman desteğini ve güvenini esirgemeyen Eylül AYTEKİN ’e ve üniversite yıllarımdan beri her zaman bana olan güvenleri ile Ezgi AYTEKİN ATAN 'a, Mirari Xunav GEÇİT 'e, Seda KARA ’ya, Derya MEYVACI ’ya, Ahmet YILMAZ 'a, Perihan GÜNDOĞDU ’ya ve farklı bölümlerde olmamıza rağmen tüm bilgilerini benimle paylaşan Tuba AVCI ’ya hep yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan annem Sebiha, babam Enver YÜCEL ’e ve ablam Bahar ÜÇDAĞ ’a sonsuz teşekkürler.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Azot döngüsü 2
Şekil 1.2. Piyasada satılan nitrat konsantrasyonuna sahip gübre..... 3
Şekil 1.3. Avrupa'daki bazı ülkelerin nitrat konsantrasyonları ((EEA) 2002) 6
Şekil 1.4. Methemoglobin oluşum reaksiyonu (Cortazzo ve Lichtman, 2014) 9
Şekil 2.1. Demir bazlı nitrat indirgeme elektron akışı..... 35
Şekil 3.1. Nitrat indirgeyen membran ve yukarı akışlı anaerobik sülfidojenik reaktör sıralı sistemi... 40
Şekil 4.1. Zamana karşı nitrat değerleri 46
Şekil 4.2. Zamana karşı KOİ grafiği 48
Şekil 4.3. Zaman karşı sülfür grafiği..... 50
Şekil 4.4. Zamana karşı alkalinite grafiği..... 52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Nitrat ve nitrit standart değerleri 12
Çizelge 1.2. Nitrat, nitrit ve sülfat standartları ile karşılaştırılmalı 12
Çizelge 2.1. Literatürde adsorpsiyon ile yapılmış birkaç çalışma (Bhatnagar ve Sillanpää, 2011)..... 19
Çizelge 2.2. Literatürde iyon değişimi ile yapılmış birkaç çalışma..... 24
Çizelge 2.3. Literatürde ters ozmoz teknolojisi ile yapılmış birkaç çalışma 26
Çizelge 2.4. Literatürde kimyasal indirgeme ile yapılmış bazı çalışmalar..... 28
Çizelge 2.5. Literatürde miksotrofik bazlı denitrifikasyon ile yapılmış birkaç çalışma..... 31
Çizelge 2.6. Literatürde metanol bazlı denitrifikasyon ile yapılmış çalışmalar 32
Çizelge 2.7. Literatürde etanol bazlı denitrifikasyon örnekleri 33
Çizelge 2.8. Literatürde yapılmış ototrofik denitrifikasyon çalışmalar (Di Capua ve ark., 2019)..... 34
Çizelge 2.9. Literatürde çalışılmış tiyosülfat bazlı denitrifikasyon örnekleri..... 36
Çizelge 2.10. Literatürde çalışılmış kükürt bazlı denitrifikasyon örnekleri 38
Çizelge 3.1. İşletme koşulları tablosu 42

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AC	Aktif Karbon
As^{3+}	Arsenik
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
ClO_4^-	Perklorat
Cp	Doğal İran Zeolit Klinoptilolit
Fe^0	Sıfır Değerlikli Demir
$FeCl_3$	Demir klorür
FeS_2	Pirit
HCl	Hidroklorik Asit
HDTMA	Hegzadesiltirmetilamonyum
HNO_2	Azot Asidi
HS^-	Hidrojen Sülfür
IEMB	İyon Değişim Membranı Biyoreaktörü
N_2	Azot Gazı
N_2O_3	Dinitrojen Trioksit
NaCl	Sodyum Klorür
$NaHCO_3$	Sodyum Bikarbonat
NH_3	Amonyak
NH_4	Amonyum
NO	Nitrik Asit
NO_2	Azot dioksit
NO_2^-	Nitrit
NO_3^-	Nitrat%10 Etanol + %15 Benzin
S^0	Kükürt
S^{2-}	Sülfür
$S_2O_3^{2-}$	Tiyosülfat
SMZ	Modifiye Edilmiş Zeolit Klinoptilolit
SO_4^{2-}	Sülfat
$ZnCl_2$	Çinko Klorür
ZVI	Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir

1. GİRİŞ

Nitrat, bir azot ve üç oksijen molekülünden oluşan inorganik bir bileşiktir. Atmosferdeki reaksiyonlar sonucunda azot gazını (N_2) azot dioksit formuna (NO_2) dönüşür. Yıldırım çarpmasından doğal bir azot dioksit kaynağı oluşur. Bir yıldırımın çevresindeki çok yüksek sıcaklık, havadaki oksijen ve azot gazlarının nitrik oksit oluşturan bir reaksiyona girmesine neden olur. Azot dioksitin ise su buharı ile reaksiyonu sonucunda nitrik asit oluşur (Reaksiyon 1.1-1.3). Nitrat, nitrik asidin tuzu olup yüksek çözünürlüğe sahiptir (25 °C'de 100 g suda 91.2 g çözünür) (Haynes, 2012).

$N_2+O_2 \longrightarrow NO$ (1.1)

$NO+O_2 \longrightarrow NO_2$ (1.2)

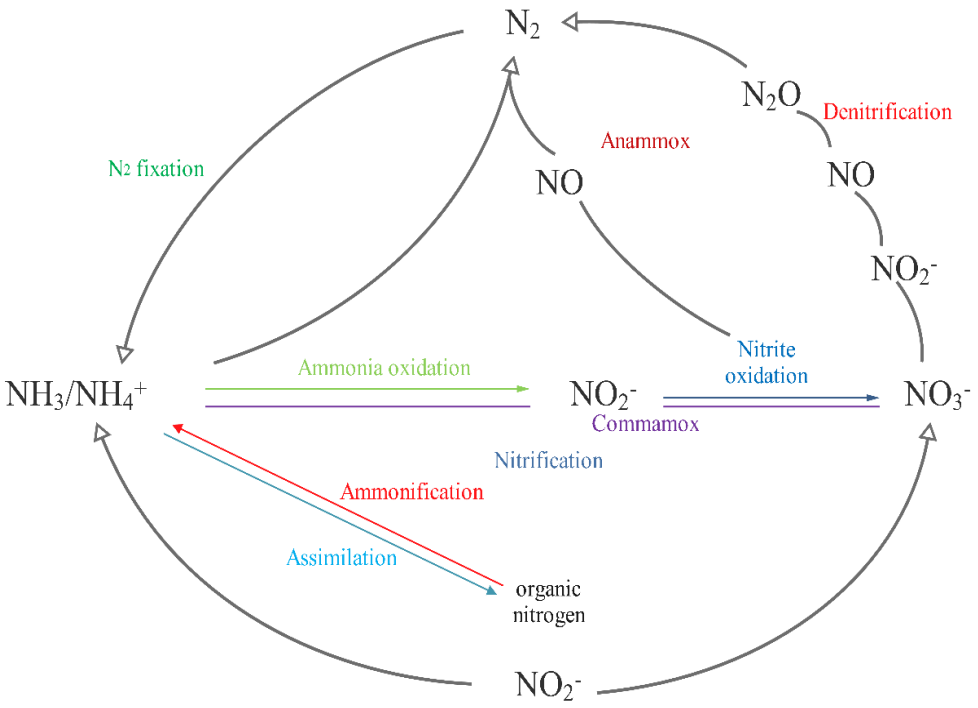
$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3$ (1.3)

Potasyum nitrat, bir inorganik nitrik tuzu örneğidir. Amonyum, nitrat ve nitrit inorganik azot bileşikleri örneğidir. Nitrat birleştiği maddelere göre; amonyum nitrat, potasyum nitrat, gümüş nitrat, sodyum nitrat, üre nitrat ve nitrat asidi gibi çeşitleri bulunur.

1.1. Azot döngüsü ve nitrat

Azotun başlıca kaynağı olan atmosfer, yaklaşık %78 oranında azot gazı (N_2) içerir. Toprak, göl, nehir, okyanuslar, yeraltı suları ve canlılar diğer azot kaynaklarıdır. Atmosferdeki serbest azot gazı, kara ve su ekosistemindeki birçok canlı için kullanılmaya uygun formda değildir. Sadece azot fiksasyonu yapabilen mikroorganizmalar tarafından atmosferik azot kullanılabilir diğer formlara dönüştürülür. Buna azot fiksasyonu denir (Mylona, 1995). Azotun fikse edilmesi azot gazının amonyak (NH_3) veya amonyum iyonuna (NH_4) dönüştürülmesidir.

Amonyak ve amonyum iyonları önce nitrit bakterileri tarafından nitrite (NO_2^-), oluşan nitrit ise nitrat bakterileri sayesinde de nitrata (NO_3^-) dönüştürülür. Bu olaya nitrifikasyon denir. Bazı bakteriler nitratı direk olarak azot gazına (N_2) dönüştürür (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Azot döngüsü

Nitrat canlılar için azot kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük ve biyolojik bozunabilirlik nedeniyle, ağırlıklı olarak tarımda gübre olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.2). Amonyum, potasyum, kalsiyum ve sodyum tuzları ana nitrat gübreleridir. Sadece gübre amacıyla yılda birkaç milyon kilogram nitrat, Batı ve Orta Asya ve Kuzey Afrika'da çok sayıda gelişmekte olan ülkede üretilmektedir (Sekhon, 1995).



Şekil 1.2. Piyasada satılan nitrat konsantrasyonuna sahip gübre

Nitratın bir diğer kullanım alanı patlayıcılarda, oksitleyici eleman olarak kullanılmasıdır. Ayrıca masa tenisi toplarında, erimiş camlarda ve bazı seramiklerden hava kabarcıklarını gidermek için sodyum nitrat kullanılır. Nitrat, yiyecek koruma amacıyla da tercih edilmektedir. Örneğin, et ürünlerinde demir ve oksijen bağlayıcı bir protein olan miyoglobinle birleşir ve kırmızı rengini korumasını sağlar. Gıda sektörü dışında barut, patlayıcılar, gübreler ve cam emayeler gibi diğer endüstriyel kullanımları vardır (Ward ve ark., 2005).

1.2. Nitratın Kaynağı ve Mevcut Kirlilik

İklim değişikliği ve arazi kullanımı, küresel olarak yeraltı suyu kaynaklarına yönelik çeşitli tehditler oluşturmakta ve böylece suyun hem miktarını hem de kalitesini etkilemektedir (Uhlman ve Artiola, 2015). 1950'den bu yana doğal kaynaklardan üretilen endüstriyel azot miktarı %30 oranında artmıştır. Aşırı tarımsal gübre kullanımı (ekin arazileri, çimler, golf sahaları vb.), nütrient giderimi yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel atık sular yeraltı suyunda azotun en önemli kaynağıdır.

Yeraltı sularındaki nitrat, esas olarak zirai işlemlerden ve septik sistemlerden kaynaklanmaktadır. Bitkiler tarafından alınan azot, çeşitli süreçler sonunda (örneğin yüzeysel akış yoluyla) nitrat formuna dönüşür. Bu durum yeraltı su

konsantrasyonunu, içme suyu kalitesi için kabul edilebilir seviyelerin üzerine çıkarabilir.

Düşük adsorpsiyon özellikleri nedeni ile kullanımının olduğu kaynaklardan yeraltı sularına karışması son derece kolaydır. Bu nedenle yoğun gübreleme yapılan zirai alanların yeraltı sularında nitrat sıklıkla gözlenmektedir (Ucar ve ark., 2017a). Örnek olarak Sing ve arkadaşlarının yaptığı, çalışmada Asya'nın sulu topraklarında veya Afrika'nın nemli tropik bölgelerinde verimsiz azot yönetimi bölgelerinde yeraltı suyunda nitrat gözlendiği bildirilmiştir (Bijay-Singh ve ark., 1995). Louw ve ark.'ının yaptığı çalışmada ise, Namibya, Botsvana ve Güney Afrika yeraltı sularındaki nitrat seviyeleri araştırılmış ve her üç ülke için iç kesimlerde 500 mg NO_3^--N/L olarak bulunmuştur (Louw ve ark., 2009). 1995-2008 yılları arasında Yeni Zelanda'daki 914 kuyuda yapılan araştırmada araştırılan bölgenin %80'inde yaklaşık 6 mg ve aşağısında nitrat gözlenirken %5'lik bir kısımda (44 kuyu), 11.3 mg/L olan yerel içme suyu standardının üzerinde nitrat gözlenmiştir ((MfE) 2010).

Nitrat gerek ülkemizde gerekse dünyada çeşitli ortamlarda gözlenmektedir. ABD'de yeraltı suyunun NO_3^- konsantrasyonları genellikle 43.4–87 mg/L'dir (Nolan ve ark., 1997). ABD'de yeraltı su kuyularının yaklaşık %20'si ve tarımdan etkilenen bölgelerdeki dere alanlarının yaklaşık %10'u 10 mg NO_3^--N/L içme suyu standardını aşan konsantrasyonlara sahiptir (Brindhave ark., 2017). ABD'de en yüksek nitrat konsantrasyonu 87 mg/L ile West Salt River Valley'de yeraltı sularında bildirilmiştir (Cordy ve ark., 2000).

Amerika için yapılan başka bir çalışmada, örnekleme noktalarının çoğu, batı ve orta kesimlerinde 30 mg/L'den büyük nitrat konsantrasyonlarına sahip olduğu ve konsantrasyon varyasyon aralığı ise 10-20 mg/L arasında olduğu gözlenmiştir (Townsend ve ark., 2003).

Zhang ve ark.'ının yaptığı bir çalışmada Kuzey Çin'de 14 şehir baz alınıp izleme noktasının yarısından fazlasında (69 izleme noktası 140000 km^2'lik alan) 50

mg NO_3^--N/L'nin üzerinde olduğu ve bazı bölgelerde 300 mg NO_3^--N/L seviyelerinde nitrat ölçülmüştür (Zhang ve ark., 1996).

Çin'de yapılan bir çalışmada incelenen 628 farklı yeraltı lokasyona göre; Çin'in doğu bölgelerinde 20-30 mg/L'lik nitrat konsantrasyonları gözlenirken yıllık azot girdisi 250 kg/ha'dır. Nitrat, Çin'de kıyı boyunca ise 2-5 mg NO_3^--N/L'dir (Ersoy ve ark., 2013).

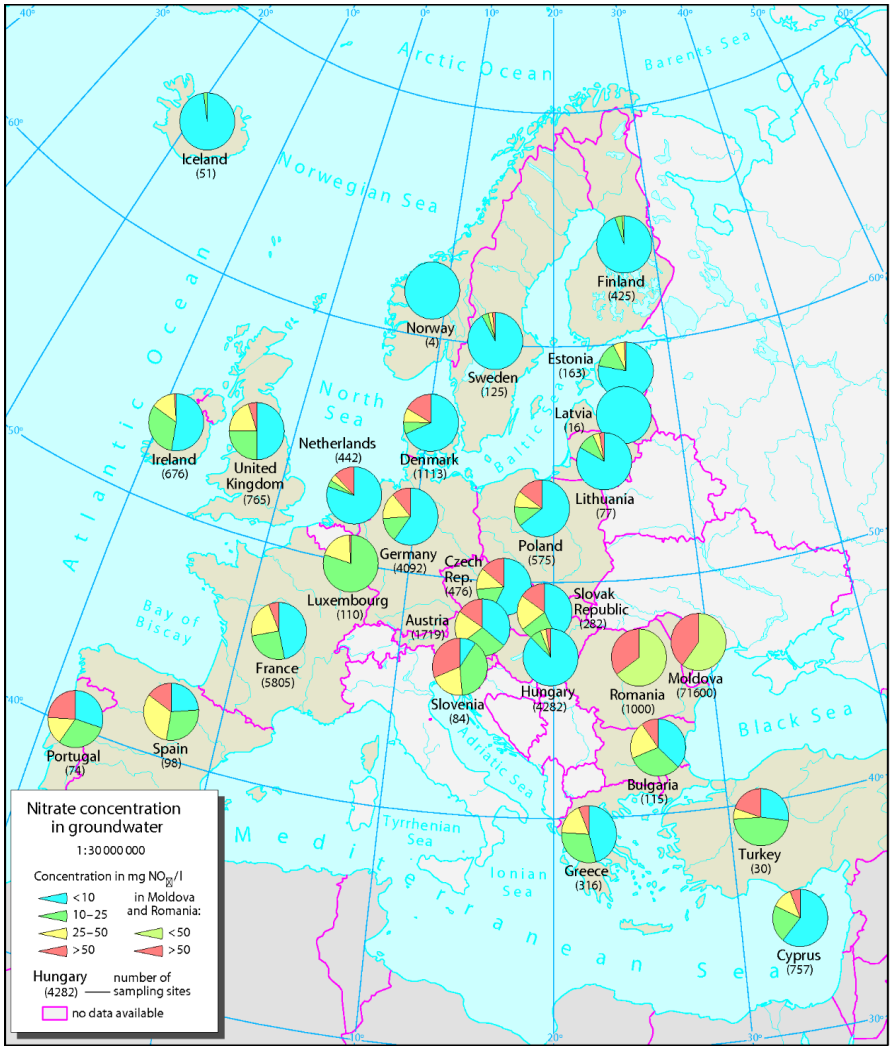
Yüksek nitrat seviyeleri Doğu Avrupa ülkelerinde de gözlenen bir sorundur. Örneğin Romanya'da 2000 kuyunun %20'si 23 mg NO_3^--N/L seviyelerinde nitrat içermektedir (Jedrychowski ve ark., 1993). Çin, Botsvana, Türkiye, Senegal ve Meksika da dahil olmak üzere yapılan kuyu suyu çalışmalarında bazı durumlarda 68 mg NO_3^--N/L seviyelerinde nitrat belirlenmiştir (Lennon ve ark., 2004).

Avustralya'da merkez, batı ve güneydoğu bölgelerinde yeraltı suyunun 10 mg NO_3^--N/L nitrattan büyük olduğu tespit edilmiştir. Birçok alanda nitrat konsantrasyonunun 50 mg NO_3^--N/L Avustralya İçme Suyu Yönergeleri seviyesinden daha büyük olup bazı kirlenmiş alanlarında 100 mg NO_3^--N/L'nin üzerindedir (Calver, 2001).

1990-2013 arasında Federal Almanya Enstitüsü tarafından Asya, Hindistan ve özellikle Afganistan olmak üzere yaklaşık 700 kuyu noktasından veri alınmıştır. Afganistan'da yeraltı sularında 100 mg NO_3^--N/L'nin üzerinde nitrat konsantrasyonları gözlenmiştir. Amerika ve Asya'da ise 25 mg NO_3^--N/L seviyelerinin altında olduğu göstermektedir (Zhou ve ark., 2015).

Birleşik Devletler, Hindistan, Avustralya ve Yeni Zelanda gibi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yüksek nitrat konsantrasyonu olduğu tespit edilmiştir. Nitrat konsantrasyonu, en fazla 50 ile 100 mg NO_3^--N/L arasında hatta Hindistan'da 100 mg NO_3^--N/L'den yüksek olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık, Yeni Zelanda ve Avustralya'daki çoğu nitrat seviyesi 50 mg NO_3^--N/L'nin altındadır (Zhou ve ark., 2015).

Başka bir çalışmada, Batı Avrupa'nın nemli arazilerinde nitrat varlığı araştırılmış ve Avrupa Birliği içme suyu limit değeri olan 11.3 mg NO_3^--N/L'nin üzerinde konsantrasyonlar gözlenmiştir (Strebel ve ark., 1989). Literatür araştırmaları birçok ülkedeki yeraltı sularında nitrat konsantrasyonu hızında artış olduğunu göstermektedir. EPA 1992'de 43.500 küçük çocuğun da bulunduğu yaklaşık olarak 3 milyon insanın kabul edilebilir seviye olan 10 mg/L NO_3^-'' den fazla nitrat içeren yeraltı suyunu içtiğini göstermiştir. Danimarka ve Hollanda'da yeraltı sularındaki nitrat konsantrasyonunun yılda 0.2–1.3 mg NO_3^--N/L gibi yüksek bir hızda artmakta olduğu rapor edilmiştir (WHO, 1996; Kiliç ve ark., 2013). Avrupa'daki bazı ülkelerin nitrat konsantrasyonu şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Avrupa'daki bazı ülkelerin nitrat konsantrasyonları ((EEA) 2002)

Ülkemizde de benzer nitrat konsantrasyonları hemen her bölgede gözlenmektedir. Eskişehir ovasındaki yapılan bir çalışmada, Porsuk Nehri üzerinde Temmuz 1986 ile Ağustos 1988 dönemde dokuz örnekleme noktasındaki nitrat konsantrasyonları araştırılmış ve 1.5 ve 63.3 mg NO_3^--N/L arasında belirlenmiştir. Aynı dönemde, kuyulardaki nitrat konsantrasyonu 2.2-257.0 mg NO_3^--N/L arasında değiştiği görülmüştür. Alınan yeraltı su örneklerinin nitrat içeriği %34.2, içme suyu standartları nitrat için üst sınır olan 45 mg NO_3^--N/L'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Kentin orta ve doğu kısımlarındaki kuyu suyu nitrat seviyelerinin yüksek olduğu gözlenmiştir (Kaçaroğlu and Günay, 1997).

Nas ve Berktay'ın Konya ovasında şehrin su ihtiyacını karşılayan 198 Kuyudan 1998 yılında 139 tanesi, 2001 yılında ise 156'sında nitrat tespit edildiği bildirilmiştir (Nas and Berktay, 2006).

Şanlıurfa'da 2008 yılında yapılmış bir çalışmada Harran ovasında bazı kuyularda 180 mg NO_3^--N/L' e kadar yüksek konsantrasyonlarda nitrata rastlanmış ve tüm ova için ortalama değer 35 mg NO_3^--N/L olarak bildirilmiştir (Yesilnacar and Gulluoglu, 2008). Aynı bölgede 2015 yılında yapılan bir başka çalışmada ise maksimum değer yaklaşık 60 mg NO_3^--N/L olarak ölçülmüştür (Kahraman ve ark., 2016).

Benzer bir şekilde Şanlıurfa Ceylanpınar bölgesinde yapılan çalışmalarda DSİ raporlarına göre 200 mg/L nitrat olduğu bildirilmiş ve 2017 yılında aynı bölgede Selek ve Yetiş tarafından yapılan çalışmada 60 mg NO_3^--N/L ölçülmüştür (Selek and Yetis, 2017).

1.3. Sağlık Etkileri

Nitrat su ortamında renk, koku, ya da tada sebep olmaz ve bu sayede maruz kalan insanlar tarafından fark edilmesi zordur. Su ortamında nitrat birikmesi azot döngüsündeki değişimden kaynaklanmaktadır.

İçme sularında nitrat bulunmasının sağlığa iki ana etkisi vardır. Bunlar kanser riski ve halk arasında mavi bebek olarak bilinen Methemoglobinemia'dır.

İçme sularında yüksek oranda nitrat konsantrasyonları, halk sağlığı açısından önemli bir etkiye (akut ve kronik zehirlenmenin yanı sıra reaksiyonlar sonucu oluşan nitrozaminler gibi) sahip olabilir (Uhlman ve ark., 2015). Uzun süre yüksek nitrat düzeylerine maruz kalmanın mide, kolorektal, mesane, ürotelyal ve beyin tümörü dahil olmak üzere çeşitli kanser türleri için bir risk faktörü olduğu bulunmuştur (Kahl, 2015).

İnert bir bileşik olan nitrat, insan vücudundaki enzimler tarafından metabolize edilemez ve yutulduktan sonra ağız, yemek borusu, mide ve ince bağırsaklarda kolayca emilir. Nitrat, tükürük ile %25'e kadar aktif salgılanır ve ağızdaki bakteriler tarafından %20'si nitrite dönüştürülür (Spiegelhalder ve ark., 1976). Kommensal (sığıntı) bakteriler, insanlarda ince bağırsak ve kolon da dahil olmak üzere diğer bölgelerde nitratı nitrite, fizyolojik süreçlere ve insan sağlığını etkileyen biyo aktif azot bileşiklerine dönüştürürler.

Midedeki asidik koşullar altında nitrit, azot asidine (HNO_2) protanlanır ve bu da dinitrojen trioksit (N_2O_3), nitrik oksit (NO) ve azot dioksite (NO_2) dönüşür. Dinitrojen trioksit (N_2O_3), ikincil ve üçüncül aminlere NO^+ verebilen güçlü bir nitrozanlaştırıcı ve potansiyel olarak kanserojen N-nitrozaminler oluşturan bir maddedir (Leaf ve ark., 1989).

Örneğin bilharzi hastalarında (yassı solucanların neden olduğu paraziter bir hastalık), büyük olasılıkla iltihap kaynaklı NO'nun (nitrit oksit) idrarda bulunan aminler ile reaksiyonu sonucu oluşan artan idrar nitrit ve uçucu nitrozaminlerle ilişkili artan mesane kanseri riski vardır (Tricker ve ark., 1989).

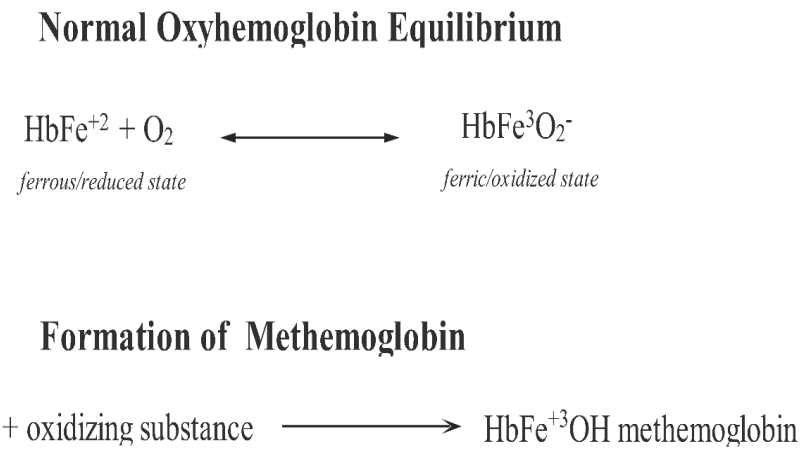
Inflamatuar bağırsak hastalığı (iltihapla sonuçlanan ve bazen bağırsakların yapısında hasara neden olan kronik bir hastalık), artmış nitrozasyon (organik

bileşikleri R-NO işlevlerini içeren bileşiklere dönüştürme işlemi) ve kanser riski ile ilişkilidir (Lashner ve ark., 1988).

N-nitrozamin bileşiklerinin test hayvanlarında kansere neden olduğu gösterilmiştir (Self ve Waskom, 1992). Suların 10 mg/L'den fazla nitrat içermesi süt çocuklarında siyanoz hastalığına yol açar (Muslu, 1998). Ayrıca, nitrat, nitrite indirgenmedikçe normal koşullarda sağlık sorunlarına neden olmaz (McCasland, 1985).

Methemoglonemia

İçme sularında methemoglobinemi nitrat ile ilişkili en önemli sağlık sorunudur. Yüksek MetHb seviyeleri (yaklaşık %10'u aşan), insanda akciğerden vücudun geri kalanına oksijen taşıyamayan kırmızı kan hücrelerine neden olur. Bu durum, özellikle altı aylıktan küçük bebeklerde nefes darlığına ve cildin mavi rengine bürünmesine neden olur. Bu duruma "mavi bebek sendromu" veya "methemoglobinemi" denir (Şekil 1.4). Bu durum bebeğin ağzındaki ve midesindeki bakteriler, nitratı yüksek derecede toksik nitrite dönüştürdüğünde ortaya çıkar (Zhou ve ark., 2015). Bebeklerde, nitratı nitrite dönüştürme kapasitesinin artması ve MetHb'yi tekrar hemoglobine dönüştüren düşük enzim sitokrom b5 redüktaz seviyeleri dahil olmak üzere çeşitli nedenlerle methemoglobinemi geliştirmeye özellikle duyarlıdır.



Şekil 1.4. Methemoglobin oluşum reaksiyonu (Cortazzo ve Lichtman, 2014)

Methemoglobinemi genellikle daha büyük çocuklarda veya sağlıklı yetişkinlerde görülme olasılığı daha düşüktür. İnsanlar günlük olarak, özellikle çiğ veya pişmiş sebzelerden nitrat tüketirler. Bu tüketilen nitrat kolayca emilir ve idrar ile atılır. Bununla birlikte, yüksek seviyelerde nitrat alımı, nitrozaminlerin oluşumu nedeniyle gastrit problemlere neden olur (Zhou ve ark., 2015).

Bebeklerde nitrat zehirlenmesi, ilk olarak 1945'te bildirilmesinden bu yana bir endişe olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, bazı bilgiler erken gebelikte nitratla kirlenmiş içme suyunun alınmasının bazı doğum kusurları riskini artırabileceğini düşündürmektedir (Bundy ve ark., 1994).

Yapılan birkaç çalışmada içme sularında düşük nitrat seviyeleri değerlendirilmiş ve mavi bebek riskinin düşük olduğu gözlenmiştir. İshal ve solunum yolu hastalıkları gibi kofaktörlerin MetHb seviyelerini artırdıkları bildirilmektedir (Shearer ve ark., 1972; Shuval ve Gruener, 1972).

Yapılan bir çalışmada, C vitamini alımının MetHb üzerinde koruyucu etkisinin olduğu gözlenmiştir (Super ve ark., 1981).

Başka bir çalışmada Romanya'da eskiye dönük içme suyunda nitratın varlığı ile klinik methemoglobinemi arasında bir ilişki olduğu bulunmuş ve ishal hastalığı ile bazı kanıtlar bulunmuştur (Zeman ve ark., 2002).

1.4. Nitrat ile ilgili Yasal Düzenlemeler

Avrupa Birliği (AB) sınırları içerisinde içme suyu kaynağının büyük bir kısmı (%65'i) yeraltı suyundan gelmektedir (Yeniyurt ve ark., 2011). Almanya'da içme suyunun %70'i yeraltı suyundan ve %30'u yerüstü su kaynaklarından temin edilmektedir (Ritter ve Vance, 2011). Kaliforniya'da ise toplam içme suyu ihtiyacının yaklaşık %70'i yerüstü su kaynaklarından ve %30'u ise yeraltı su kaynaklarından temin edilmektedir (Amlinger ve ark., 2001).

Bazı Doğu Avrupa ülkelerinde, büyük miktarda kuyuda yüksek düzeyde nitrat kontaminasyonu bildirmiştir. Örneğin, Romanya'da gözlem yapılan 2000 kuyudan %20'sinde NO_3^--N >23 mg/L seviyesinin üzerinde tespit edilmiştir (Jedrychowski ve ark., 1997).

Çin, Botsvana, Türkiye, Senegal ve Meksika gibi diğer ülkelerden yapılan çalışmalar, bazı durumlarda >68 mg NO_3^--N/L nitrat seviyeleri bildirilmiştir. Bu seviye Dünya sağlık Örgütü tarafından belirtilen seviyenin üzerindedir (Ward ve ark., 2005).

Tarımdan kaynaklanan nitratın sebep olduğu yerüstü ve yeraltı su kaynaklarının kirlenmesini önlemek ve su kalitesini korumak için Avrupa Birliği Nitrat Direktifi (91/676/EC) oluşturulmuştur. Bu direktifte, 50 mg/L'den daha fazla nitrat konsantrasyonu içeren içme amaçlı kullanılan veya kullanılması planlanan yerüstü tatlı suları, kirlenme riski altında veya kirlenmiş alan olarak tanımlamaktadır (EC, 2000).

İçme ve yeraltı sularındaki nitrat varlığının mavi bebek ve kanserojenik etkileri keşfedildiğinden, birçok gelişmiş ülke bu toksik etkilerin oluşumunu engellemek amacıyla yasal düzenlemeler getirmiştir. ABD'de Güvenli İçme Suyu Kanununda (Safe Drinking Water Act) 1996 yılında yapılan değişikliklerle eyaletlere; eyalet çapında kamu içme suyunun kalitesine mevcut ve potansiyel tehditlerin analizi için kaynak suyu değerlendirme programlarını geliştirmeleri ve uygulamaları zorunluluğu getirilmiştir. Bu programları kullanarak çoğu eyalet büyük şehirlerden en küçük kasabalara kadar kamu kullanımına ait tüm içme suyu kaynakları için kaynak suyu değerlendirmelerini tamamlamışlardır. Okullar, lokantalar ve diğer kamu tesisleri bile yerüstü su kaynaklarını veya kuyularını değerlendirmektedir. Türkiye'de referans olarak alınan TS256 İçme-Kullanma suları yönetmeliğine göre Nitrit ve Nitrat için limit değerleri sırasıyla 0.50 ve 50 mg/L olarak belirlenmiştir (Enstitüsü, 1997; Ucar ve ark., 2016b).

Dünya'da bazı ülkelere ve organizasyonlara ait yönetmeliklerde içme sularında bulunabilecek nitrat ve nitrit limit değerleri çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nitrat ve nitrit standart değerleri (Della Rocca ve ark., 2007)

Ülke/Örgüt	Nitrit (mg/L)	Nitrat (mg/L)
USA	3.28	44.43
	3.28	44.43
EEC (1998)	0.5	50
	0.1	-
WHO (2003)	3	50
Pakistan	-	45
Avustralya	0.01	45
Fas	0.1	50
Arjantin	0.1	45
Kore	-	44.43
Malezya	0.005	45
Kanada	3.2	45
Kondo	-	-
Etiyopya	3	50
IBWA	1	10

Ülkemizde içme suyu standartları Türk Standartları Enstitüsü tarafından çıkarılmaktadır. İlk olarak Nisan 1965' de çıkarılan Türk İçme Suyu Standartları (TS 266), 1997 yılında revize edilerek daha kapsamlı hale getirilmiştir. Çizelge 1.2'de Türk İçme Suyu Standartları ile ABD'de EPA (Environmental Protection Agency) tarafından çıkarılmış standartlar, Avrupa Topluluğu standartları ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) standartları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.2. Nitrat, nitrit ve sülfat standartları ile karşılaştırılmalı

		TSE 1997		ALMANYA		ABD	
Kirletici	**Birim**	**GL**	**MAC**	**GL**	**MAC**	**GL**	**MAC**
NO_3^-N	mg/L	25	50	2	50	44	44
NO_2^-N	mg/L	-	0.1	0.02	0.1	3.3	3.3
SO_4^{2-}	mg/L	25	250	-	250		

* GL (Guide Level) : Tavsiye edilen değer

** MAC (Maximum Admissible Concentration) : İzin verilen maksimum konsantrasyon (Tokg ve ark., no date)

1.5. Giderim Yöntemleri

Nitrat giderim teknolojileri genel olarak nitratın sudan ayrıldığı sistemler ve nitratın nihai olarak parçalandığı ve azot gazına dönüştüğü sistemler olarak iki grupta incelenebilir. Ayrım sistemleri ters ozmoz, distilasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ya da membran uygulamaları olarak sıralanabilirken (Moon ve ark., 2008), giderim sistemleri kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik indirgeme olarak sıralanmaktadır. Ayrım sistemleri ilgilenilmesi gereken konsantre halde atıksu üretimi ve yüksek işletim maliyetleri gibi dezavantajlara sahipken, indirgeme yöntemlerinde yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması, teknolojisinin iyi bilinmesi ve nitrat nihai olarak azot gazına (N_2) dönüştürmesi gibi nedenlerle oldukça avantajlıdır.

Bu nedenle, nitratla kirlenmiş içme suyunun biyolojik giderimi son on yılda popülerlik kazanmıştır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007). Organik (Liu, 2009; Ucar ve ark., 2016b) veya inorganik (Uçar ve ark., 2015) elektron donörleri ile başarılı nitrat azalması literatürde bildirilmiştir. Bilinen bir tam ölçekli uygulama Fransa'dadır (Rıchard, 1989). Biyolojik indirgeme süreçlerinde kullanılan karbon kaynağına göre sistem ototrofik ya da hetetrofik olarak ikiye ayrılır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007).

Yüksek verimde denitrifikasyon için hetetrofik süreç, etanol, laktat, asetat ve metanol gibi organik maddeleri karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılır. Ayrıca, bu alkalinite üreten bir sistemdir. Fakat nitrat ve organik maddenin 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 gözlenebilir. Bu durum su dağıtım şebekesinde mikroorganik büyümeye ve klor ile dezenfeksiyon yapılıyor ise dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumuna sebep olabilir.

Bu riski azaltmak için ototrofik denitrifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu süreçte indirgenmiş kükürt bileşikleri demir ya da hidrojen bir elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Ototrofik denitrifikasyon, heteretrofik denitrifikasyona kıyasla (1) klorlu organiklerin oluşma ihtimalinin azalması, (2) düşük maliyetleri ve (3) düşük mikroorganik büyüme gibi avantajlara sahiptir. Ek olarak, inorganik elektron donörleri genellikle organik elektron donörlerinden daha ucuzdur. Bazı inorganik elektron donörleri H_2, Fe^0, S^0, H_2S, $S_2O_3^{2-}$ vs.'dir (Cetin ve ark., 2015).

Son yıllarda kükürt (S^o) ve tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Granüler S^0 suda çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir (20 °C'de 5 µg/L) (Boulegue, 1978). Yavaş bir elektron transferi sağlar ve böylece uzun süreli işletimlerde elektron mevcudiyeti sağlanmış olur. Ayrıca S^0 oldukça ucuz bir malzeme olup, temini kolaydır (Ju ve ark., 2008). Granüler kükürt ile kolon reaktörler kurularak başarılı nitrat giderimi çalışmaları mevcuttur (Uçar ve ark., 2015; Ucar ve ark., 2016). Ancak kullanılan kükürtün partikül boyutu, yüzey alanını ve dolayısı ile denitrifikasyon oranını doğrudan etkilemektedir (Koenig ve Liu, 2001). İndirgenmiş kükürt bileşikleri içerisinde ideal elektron kaynağı yüksek çözünürlüğü ve toksik olmamasından dolayı tiyosülfattır ($S_2O_3^{2-}$) (Cardoso ve ark., 2006; Campos ve ark., 2008). Denitrifikasyon biyoreaktörlerinde indirgenmiş kükürt bileşikleri ile yapılan bir çalışmada ($S_2O_3^{2-}$) diğer kükürt bileşiklerinden 10 kat daha hızlı indirgeme oranı sağlamıştır (Zou ve ark., 2015; Di Capua, 2016). Ayrıca tiyosülfat birçok kimyasal proses sonucu bir atık ürün olarak deşarj edilmektedir.

Fakat kükürt ya da tiyosülfat ile yapılan nitrat indirgeme reaksiyonları sonucunda sülfat ve asidite üretilir ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde nitrat ile birlikte sülfatın da giderilmesi gerekmektedir. Ayrıca, yeraltı sularında sülfat nitrat ile birlikte bulunabilmektedir. Bu durumda nitrat ve sülfatın birlikte gideriminin hedeflenmesi gerekmektedir.

S^{2-} nin SO_4^{2-}'a tam oksidasyonu, kükürt (S) atomu başına sekiz elektron transfer eden ve enerjik açıdan cazip bir reaksiyondur (Sorokin ve ark., 2008). Sülfür bakımından zengin anoksik sedimentlerde denitrifikasyon süreci uygulandığında ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin tüm prosesi domine ettiği görülmüştür (Shao ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009). Ayrıca sülfür bazlı denitrifikasyonda ihmal edilebilir derecede ara ürün oluşumu gözlenmiştir (Cardoso ve ark., 2006; Tallec ve ark., 2006; Seder-colomina, 2014).

Sülfür atık suda üç farklı biçimde bulunur: hidrojen sülfür gazı (H_2S), uçucu olmayan iyonik türler hidrojen sülfür (HS^-) ve sülfür (S^{2-}). S^{2-} ila SO_4^{2-} sülfürün atomu başına sekiz elektron transferinin tam oksidasyonu, kemoototroflar için en enerjik açıdan çekici süreçler arasındadır (Kodama ve Watanabe, 2004; Sorokin ve ark., 2008). Ayrıca literatürde kükürtle kirlenmiş ortamlarda yüksek denitrifikasyon aktivitesi ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Reaksiyonun basit şekli aşağıda reaksiyon 1.4'te sunulmaktadır (Cardoso ve ark., 2006).

$$5S^{2-} + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O \quad (1.4)$$

Süreçte gerekli olan sülfür ise suda halihazırda bulunan sülfatın indirgeme süreci sonunda üretile bilinir. Sülfatın etanol ile indirgenmesi reaksiyon 1.5'te sunulmuştur.

$$2C_2H_5OH + 3SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2 + 4HCO_3 + 3H_2S \quad (1.5)$$

Sülfür bazlı denitrifikasyon yeraltı sularındaki sülfat ve nitratın gideriminde rol alabileceği gibi literatürde sülfür zengin dip çamurlarının arıtımı üzerine de çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalar ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin heterotrofik bakterilere göre nitrat varlığında daha da dominant hale gelebileceğine işaret etmektedir. En yaygın olarak bildirilen iki denitrifikasyon bakterisi türü ise Thio-bacillus denitrificans ve Thiomicrospira denitrificans olarak bildirilmektedir (Shao ve ark., 2009).

İndirgenmiş sülfür bileşikleri, sülfat ve asidite üretimi gibi dezavantajlara sahiptir. Teorik olarak 1 mg NO_3^-- N indirimi, element kükürt ve tiyosülfat bazlı

denitrifikasyonda sırasıyla 7.54 ve 11.06 mg sülfat üretir. Teorik olarak suda hiç sülfat olmadığı kabul edilirse, kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde 33 ve tiyosülfat bazlı denitrifikasyon sürecinde ise 22 mg NO_3^--N içme suyu sülfat standardı olan 250 mg/L'yi aşmadan indirgenebilir. Sülfat, denitrifikasyon süreci sonunda oluşabileceği gibi, yeraltı sularında halihazırda bulunabilmektedir. Yapılan bir çalışmada Şanlıurfa/Harran Ovası'nda 425.7±36.1'e kadar sülfat ölçülmüştür. Bütün ovadaki ortalama sülfat ise 82±103.1 mg/L olarak bildirilmiştir. Aynı çalışmada nitrat ise 4.07±0.3 ile 83.23±5.4 mg NO_3^--N/L arasındaki konsantrasyonlarda ölçülmüştür (Ortalama nitrat 19±20.8 mg/L'idi) (Ucar ve ark., 2017a). Bu gibi durumlar, indirgenmiş sülfür bileşikleri bazlı denitrifikasyon işleminin tek başına uygulanmasını zorlaştırır. Herhangi bir indirgenmiş sülfür bazlı denitrifikasyon sürecinde çıkış suyu sülfat konsantrasyonunun 250 mg/L'yi aşması durumda sistem sülfat indirgeme ile birleştirilmelidir. Sülfat indirgeme sürecinde sülfür oluşması ve oluşan sülfürün de denitrifikasyon sürecinde kullanılabilmesi yeni bir sıralı sistemin uygulanabileceği anlamına gelmektedir.

Bu nedenle, bu çalışmanın amacı, yeraltı suyunda bulunabilen nitrat ve sülfatın birlikte uzaklaştırılması için kombine etanol bazlı sülfat indirgeme ve sülfür bazlı denitrifikasyon sistemi oluşturulmuştur. Yapılmış tez çalışmasında yeraltı sularında bulunabilen sülfat etanol bazlı bir süreçle sülfür ve alkaliniteye dönüştürülmüştür. Oluşan sülfür ile de ototrofik sülfür bazlı denitrifikasyon yapılmıştır. Sistem çıkışında kalan sülfür ise kısmi oksidasyon ile kükürte yükseltgenmiş olup sistem çıkışında kontrol altına alınmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde nitratın su ortamından giderilmesinde nitratın sudan ayrıldığı, ayırım prosesleri ve nitratın nihai olarak azot gazına indirgendiği giderim metotları mevcuttur. Literatür taraması bu iki ana metot baz alınarak aşağıda sıralanmıştır.

2.1. Ayrım Metotları

2.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atomların, iyonların veya moleküllerin bir gaz, sıvı veya çözünmüş katı maddeden bir yüzeye tutunma işlemidir. Bu işlem, adsorbanın yüzeyinde adsorbat filmi oluşturur. Bu işlem, bir sıvının (emici) sırasıyla bir sıvı veya katı (emici) tarafından çözüldüğü veya nüfuz ettiği emilimden farklıdır. Adsorpsiyon bir yüzey fenomenidir (Giles ve ark., 1960). Suda bulunabilen birçok kirletici adsorpsiyon yolu ile sudan giderilebilir. Adsorpsiyon, fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle oluşabilir (Mulia, 2020).

Adsorpsiyon ayrıca adsorbant (üzerine kimyasalların bağlandığı substrat) ve adsorbe edilmiş moleküller (adsorbat) arasındaki etkileşimin gücüne dayanarak tanımlanabilir.

Literatürde bu amaçla çok sayıda çalışma olup, organik kirleticiler, boyar maddeler ve diğer mikro kirleticiler çeşitli malzemelerle su ortamından uzaklaştırılmaktadır (Babel ve Kurniawan, 2003; Aksu, 2005; Crini, 2006; San Miguel ve ark., 2006; Ahluwalia ve Goyal, 2007; Ahmaruzzaman, 2008). Aktif karbon bu amaçla kullanılan en yaygın adsorbantlardandır (Weber, 1972; Clark ve ark., 1989; Noll ve ark., 1992; Bektas, 2000). Ayrıca aktif karbon (AC) yüzeyinin modifikasyonu, spesifik tiplerdeki kirleticilerin giderilmesinde tercih edilebilir.

Adsorpsiyon işleminin basit, kolay kullanımlı ve düşük maliyetli olması diğer atıksu arıtma teknolojilerine nazaran bazı avantajlarıdır (Mizuta ve ark., 2004; Mishra ve Patel, 2009; Bhatnagar ve Sillanpää, 2011).

Nitratın sulardan adsorpsiyon yolu ile giderimine yönelik literatürde çeşitli çalışmalar vardır. Örneğin, Bhatnagar ve ark.'nın yaptığı çalışmada, ticari olarak aktifleştirilmiş karbon (hindistancevizi kabuklarından buhar aktivasyonu ile üretilen), $ZnCl_2$ ile kimyasal olarak aktifleştirilmiştir. Nitrat'ın en verimli şekilde sudan uzaklaştırılması için optimum kimyasal oranı (aktive edici/öncü) %200 ve 500 °C' olduğu bulunmuştur. Aktive edilmemiş ve $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş hindistancevizi granüler aktif karbonların (GAC) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.7 ve 10.2 mg/g bulunmuştur (Bhatnagar ve ark., 2008).

Yapılan başka bir çalışmada, nitratın Mg-Al tabakalı çift hidroksit üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı, toprak çözeltisinde iki yaygın anyon olarak fosfat ve sülfatla karşılaştırma yapılmıştır. Adsorpsiyon işleminin nitrat için ekzotermik ve fosfat ve sülfat için endotermik olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri en iyi nitrat için Freundlich modeli ve fosfat ve sülfat için Langmuir modeli ile tanımlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri nitrat, fosfat ve sülfat için sırasıyla 1.90, 0.28 ve 0.13 mmol/g olduğu bulunmuştur (Halajnia ve ark., 2013).

Başka bir çalışmada, nitratı sudan uzaklaştırmak için kimyasal aktivasyon ile şeker pancarı küspesinden aktif karbonlar hazırlanmış ve kimyasal aktivasyonda, kimyasal etken olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Hazırlanan aktif karbonlar yüksek gözenek hacimlerine ve geniş bir BET yüzey alanına sahip olup 700 °C' de özgül yüzey alanını 3:1 emdirme oranında yaklaşık 1826 m^2/g ve toplam gözenek hacmi 0.966 cm^3/g olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 2'den 45 °C'ye yükseldikçe maksimum nitrat adsorpsiyon kapasitesinin 9.14'ten 27.55 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. Nitratın aktif karbona adsorpsiyonu için RL değerleri 0.014 ile 0.258 arasında değişmiş ve aktif karbonun adsorpsiyon davranışının nitrat için uygun olduğunu göstermiştir (Demiral ve Gündüzoğlu, 2010).

Seploit en hafif ve en gözenekli maddelerden olup doğal bir filtredir. Adsorpsiyonda, absorbant'ın yüzey alanının geniş olunmalıdır. Aktivasyon ile absorbant'ın yüzey alanı genişletilebilir (Altundoğan ve ark., 2000). Öztürk ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, HCl ile aktif edilen sepiyolit kullanılmış ve sulu çözeltilerde nitratın giderimi incelenmiştir. Adsorbant olarak sepolit, HC1 ile aktifleştirilen sepiyolit, cüruf ve toz aktif karbon kullanılmıştır. Gaz adsorpsiyon ekipmanı kullanılarak Langmuir yöntemi ile saptanan sepiyolit, HC1 ile aktifleştirilen sepiyolit, cüruf ve toz aktif karbonun yüzey alanları sırasıyla 516.3, 519.06, 18.13, 866.25 m^2/g olarak bulunmuş ve buna göre, HC1 tarafından aktive edilen sepiyolitin nitrat giderimi için etkili olduğunu göstermektedir (Öztürk ve Bektaş, 2004). Literatürde yapılmış adsorpsiyon kapasiteleri ve nitratın farklı adsorbentler tarafından giderilmesi üzerine çok fazla çalışma olup bu çalışmalardan bazıları aşağıda çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürde adsorpsiyon ile yapılmış birkaç çalışma (Bhatnagar ve Sillanpää, 2011)

Adsorbant	Adsorbe edilen miktar	Konsant-rasyon	Temas süresi	Sıcaklık	pH	Referans
Toz aktif karbon	10 mmol/g	–	60 dak	25 °C	<5.0	(Fisch ve Sher, 2006)
Karbon nanotüpleri	25 mmol/g	–	60 dak	25 °C	<5.0	(Fisch ve Sher, 2006)
İşlenmemiş hindistancevizi taneli aktif karbon	1.7 mg/g	5–200 mg/L	2 sa.	25 °C	5.5	(Bhatnagar ve ark., 2008)
$ZnCl_2$ ile işlenmiş hindistancevizi taneli aktif karbon	10.2 mg/g	5–200 mg/L	2 sa.	25 °C	5.5	(Bhatnagar ve ark., 2008)
Hindistan cevizi kabuğu aktif karbon	2.66×10^{-1} m mol/g	–	–	303 K	2–4	(Ohe ve ark., 2003)

Çizelge 2.1 **(Devam)**

Kitosan hidro boncuklar	92.1 mg/g	1–1000 mg/L	1440 dak.	30 °C	5.0	(Chatterjee ve ark., 2009)
Kitosan boncuklar	90.7 mg/g	25–1000 mg/L	24 sa.	30 °C	5.0	(Chatterjee ve ark., 2009)
Koşullandırılmış çapraz bağlı kitosan boncuklar	104.0 mg/g	25–1000 mg/L	24 sa.	30 °C	5.0	(Orlando ve ark., 2002)
Saf alkalin lignin	1.8 mmol/g	1–30 mg/L	48 sa.	30 °C	–	(Orlando ve ark., 2002)
Şeker kamışı küveti	1.41 mmol/g	1–30 mg/L	48 sa.	30 °C	–	(Orlando ve ark., 2002)
Pirinç kabuğu	1.32 mmol/g	1–30 mg/L	48 sa.	30 °C	–	(Wang ve ark., 2007)
Ham buğday kalıntısı	0.02 mmol/g	50–500 mg/L	150 dak.	23 ± 2 °C	6.8	(Wang ve ark., 2007)
Modifiye buğday kalıntısı	2.08 mmol/g	50–500 mg/L	150 dak.	23 ± 2 °C	6.8	(Wang ve ark., 2007)
Buğday saman kömür	1.10 mg/g	0–25 mg/L	10 dak.	15 °C	–	(Mishra ve Patel, 2009)
Hardal saman kömür	1.30 mg/g	0–25 mg/L	10 dak.	15 °C	–	(Mishra ve Patel, 2009)
Bambu tozu kömür	1.25 mg/g	0–10 mg/L	120 sa.	10 °C	–	(Mizut ve ark., 2004)
Bambu kömür	1.04×10^{-1} mmol/g	–	–	303 K	2–4	(Ohe ve ark., 2003)

2.1.2. İyon değişimi

İyon değişimi, atıksuda bulunan ve giderilmesi hedeflenen iyonların elektrostatik kuvvetler yardımıyla reçineye (katı yüzey) bağlı halde bulunan iyonların yer değiştirmesi işlemine denir (Soylu ve Gökkuş, 2017). Genellikle katı polimerik iyon değişim reçinesi kullanılarak sulu çözeltilerde bulunan çözünmüş safsızlıkların giderilmesi işlemlerini tarif eder (De Dardel ve Arden, 2000). Bu değişimle birlikte standartları aşan kirletici paramatreleri ve hedeflenen diğer kirleticiler giderilmiş olur. İyon değişiminde reçine üzerine tutulan safsızlıklar buradaki aktif bölgelerin zamanla azalmasına sebep olur. Bu aktif bölgelerin arttırılması için ise rejenerasyon uygulanarak reçine üzerine adsorbe olmuş katıların buradan uzaklaştırılmaları sağlanır.

Bu ayırma yönteminin avantajı, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir iyonların etkin şekilde giderilmesi iken en önemli dezavantajı, yüksek maliyetli olması ve rejenerasyon sonrası iyon değişim kapasitesinin azalmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Suda bulunan spesifik bir kirleticinin gideriminin amaçlandığı durumlarda sudaki diğer kirleticiler hedef kirletici ile aktif alanlar için rekabet edilmektedir.

Zeolitler, montmorillonit, kil ve toprak humusu ve iyon değiştirici reçineler tipik iyon değiştiriciler olup ya pozitif yüklü iyonları (katyonlar) değiştiren katyon değiştiriciler ya da negatif yüklü iyonları (anyonlar) değiştiren anyon değiştiricilerdir. Katyon ve anyonların eş zamanlı değişimi, anyon ve katyon değiştirme reçinelerinin bir karışımını içeren veya işlenmiş çözeltiyi birkaç farklı iyon değiştirme malzemesinden geçiren karışık yataklarda daha verimli şekilde gerçekleştirebilir. İyon değiştiricilere bağlanan tipik iyonlar;

- H^+ ve OH^-
- Na^+, K^+ ve Cl^- gibi tek monatomik iyonlar
- Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi çift yüklü monatomik iyonlar

- SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi çok atomlu inorganik iyonlar
- Organik bazlar, amin fonksiyonel grubu NR_2H^+ içeren moleküller
- Organik asitler, -COO- (karboksilik asit) fonksiyonel grupları
- İyonize olabilen biyomoleküller: aminoasitler, peptitler, proteinler vb.

Örneğin sudaki sertliği gidermek için Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının Na^+ veya H^+ katyonlarına karşı değiştirilmesiyle iyon değişimi yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Nitrat doğal maddenin uzaklaştırılması iyon değişimi için başka bir uygulamadır (Shkolnikov ve ark., 2012). Nitrat'ın iyon değiştirme işlemi ile giderilmesi, nitrat yüklü suyun, kuvvetli baz anyon değişim reçineleri içeren bir reçine yatağından geçirilmesini içerir. Bazı nitrat seçici reçineleri aşağıda verilmiştir (Marija Nujić1 ve Dragana Milinković, 2017).

$NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$

Bu nitrat iyonları, reçine tükenene kadar klorür ile değiştirilir (Samatya ve ark., 2006).

Sulardan iyon değişimi yoluyla nitratın giderimine yönelik literatürde çeşitli çalışmalar vardır (Kim ve Benjamin, 2004; Søiland, 2018).

Örneğin, Marija ve ark.'nın yaptığı çalışmada, nitratı sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için, ticari iyon değiştirme reçinesi olan Duolite A7 ve Relite A490'ı sırasıyla kullanarak farklı nitrat konsantrasyonlarında (10, 50 ve 100 mg/L) ve temas sürelerinde (15-1440 dakika) etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, reçine dozu artırıldığında, giderme verimliliğinin de arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek nitrat giderme verimi 360 dakika sonra elde edilmiş ve Duolite A7 ve Relite A490 reçineleri için maksimum sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6.51 ve 13.02 mg/g arasında değiştiğini bulmuşlardır (Marija Nujić1 ve Dragana Milinković, 2017).

Samatya ve ark.'nın yaptığı çalışmada ise, bir kolon reaktör kullanılarak, iyon değişim reçinesi olarak Purolite A 520E ile nitrat sorpsiyon kapasitesini

incelemişlerdir. Ortamda sülfat ve klorür varlığı nitrat tutma kapasitesinin etkilediği gözlenmiştir. Optimum reçine miktarının 3 g reçine/L olduğu ve reçine üzerinde bulunan nitratı, sulu ortamdan gidermek için 0.6 M NaCl ile yıkamışlar. Sonuç olarak, sorpsiyon kapasitesinin 44.7 mg NO_3^-/ml reçine olduğu bulunmuştur (Samatya ve ark., 2006).

Yapılan başka bir çalışmada ise, bir kağıt üretimi atığı çamurlarından elde edilen nanofiber selülozdan bir kağıt üretip suda bulunan nitratın uzaklaştırılması için iyon değiştirici olarak kullanılmıştır. Selüloz nanofibrilleri, kuaterner trimetilamonyum gruplarıyla modifiye edilmiş. Çalışmada bu nano parçacıklı kağıt iyon değiştiricinin geçirgenliği değerlendirilmiştir. Modifiye edilmiş nano parçacıklı kağıtların geçirgenliği, gramaja ve kağıdın kalınlığına bağlı olup; daha kalın nano parçacıklı kağıtlar daha yüksek gramaja sahip ve daha az su geçirgen oldukları gözlemlemişlerdir. Dinamik koşullar altında nitratı adsorbe ettiği ve filtrasyon alanı başına 390 mg/m^2 nitrat adsorbe edebildiğini bulmuşlardır (Mautner ve ark., 2016).

Malekian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yüzeysel ve yeraltı sularındaki NH_4^+ ve NO_3^-'ün, doğal İran zeolit klinoptilolit (Cp) ve yüzey aktif cismi modifiye edilmiş zeolit klinoptilolitin (SMZ) ile sulu çözeltilerden çıkarma kabiliyeti belirlemektir. Elde edilen sonuçlara göre, İran zeolit klinoptilolitinin 11 mg/g amonyumu değiştirebildiği ve hegzadesiltirmetilamonyum (HDTMA) kullanılarak zeolit klinoptilolitin modifiye edilmesi ile nitrat'ın 80 mmol/kg'a kadar değiş tokuş etme kabiliyetine sahip olduğu ispatlanmıştır. NH_4^+ başlangıç konsantrasyonları 90 ile 3620 mg/L olup zeolit'in, NH_4^+ değişim kapasitesi 11.31 mg/g olduğu ve %10.23 ile %88.42 aralığında uzaklaştırdığını; nitrat başlangıç konsantrasyonlarının ise 124 ile 1240 mg/L olup zeolit klinoptilolit tarafından NO_3^- değişim kapasitesi 71.91 mmol/kg ve giderimi verimliliği ise %32.26 ile %82.26 aralığında olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak topraktan nitrat sızıntısının azaltılması için İran zeolit klinoptilolit ve zeolit klinoptilolitinin 60 gr/kg oranında uygulanması, azot sızıntısının zeolit klinoptilolit veya zeolit klinoptilolitin uygulamasından etkilendiğini ve her iki değişikliğin de N sızıntısını azaltabildiğini göstermiştir. Ve doğal zeolitin uygun bir katyon değiştirici ve sürfaktan iki tabakalı konfigürasyonu

altında uygun bir anyon değiştirici olabileceği sonucuna varmışlardır (Malekian ve ark., 2011).

Başka bir çalışmada, bir mikro-kirletici olan perklorat'ın (100 ppb aralığında) ve daha yüksek konsantrasyonlarda nitrat (60 ppm aralığında) içeren kontamine sudan uzaklaştırılması için iyon değişim membranı biyoreaktörü (IEMB) konseptinin kullanılıp fizibilitesini değerlendirmeyi amaçlanmıştır. İlk başta nitrat ve perkloratın biyolojik indirgeme olmadan çalışan sistemle taşınması (Donnan diyalizi) incelenmiş ve sonra, ortam içinde aynı anda mevcut olan perklorat ve nitratın biyolojik olarak indirgenmesi bir kesikli reaktörde incelenmiştir. Son olarak, entegre iyon değişim membranı biyoreaktörü işleminin performansı, su bölmesindeki farklı HRT'ler altında, biyo-bölmede karbon kaynağı sınırlaması olan ve olmayan bir dizi deneyde değerlenmiştir. Sonuç olarak, 1.4 ila 8.3 saat arasında değişen hidrolik tutma süreleri ile çalıştırıldığında, perklorat ve nitratı giderdiği ve böylece arıtılmış suyun ikincil kirlenmesini önlediğini kanıtlanmışlar ve her iki iyon için önerilen konsantrasyonlar (ClO_4 için 4 ve NO_3^- için 25 ppm) seviyelerinin altında tutulup ClO_4^- ve NO_3^- için sırasıyla %96.5 ve % 99.6 verimleri elde edilmiştir (Matos ve ark., 2006). İyon değişimi ile yapılmış çalışmalar çizelge 2.2'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Literatürde iyon değişimi ile yapılmış birkaç çalışma

Referanslar	**Kullanılan iyon değiştirici**	**Tutma kapasitesi**
Primo ve ark. (Primo ve ark., 2009)	Purolite A 520E reçinesi Purolite A 300 reçinesi	83.3 mg NO_3^-/g 183 mg NO_3^-/g
Boumediene ve ark (Boumediene ve Achour, 2004)	Purolite A 520 E	0.73 mol eq/L
Heredia ve ark. (de Heredia ve ark., 2006)	IRN-78	105 mg/g
Bae ve ark. (Bae ve ark., 2002)	Granül aktif karbon (GAC)	5.4 g NO_3^--N /L.d

2.1.3. Ters ozmoz

Ters Ozmoz, anyon, katyon veya çözünmüş halde istenmeyen molekülleri kısmen geçirgen bir membran kullanarak su ortamından gidermek için kullanılan bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemle giderilmek istenen maddenin geçemediği bir membrandan suyun geçirilmesi için yüksek basınç uygulanır. Amaç, çözünen maddenin ters ozmoz membranının basınçlı tarafında tutulması ve saf çözücünün (çoğunlukla su) diğer tarafa geçmesine izin verilmesidir.

Ters ozmoz, çeşitli çözünmüş ve askıda kimyasal türün yanı sıra biyolojik maddeleri (esas olarak bakteriler) sudan arıtabilir ve en çok deniz suyundan içme suyu arıtmasında, tuz ve diğer atık maddelerin su moleküllerinden uzaklaştırılmasıyla hem endüstriyel işlemlerde hem de içme suyu üretiminde kullanılabilir.

Ters ozmoz teknolojisi, atıksu geri kazanımında önemli bir potansiyele sahiptir. Ters ozmoz teknolojisi aşağıdaki işlemleri içerir (Marinas, 1991):

1-Besleme suyu mikrofiltrasyonu ve kimyasal şartlandırma
2-Membran muamelesi
3-Permeat havalandırması
4-Sıvı kalıntı arıtma ve imha

Literatürde ters ozmoz ile yapılan bir çok çalışma mevcuttur (Bohdziewicz ve ark., 1999; Richards ve ark., 2010; Pradhan ve ark., 2015). Ters osmoz ile yapılmış çalışmalar çizelge 2.3'te sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Literatürde ters ozmoz teknolojisi ile yapılmış birkaç çalışma

REF	Kullanılan Kaynak	Kullanılan iyonlar (mg/L)	Kullanılan Teknoloji	Giderim oranı
(Epsztein ve ark., 2015)	İsrail'in kıyı akiferlerinde bulunan Zur Moshe kuyusundan alınan gerçek yeraltı suyundaki nitrat, klorür ve sodyum iyonlarının giderilmesi	Na^+, Cl^-, Ca^{2+} ve Mg^{2+} 20.3 mg NO_3^--N/L	Nanofiltrasyon Ters ozmoz	13.5 (mg/L)
(Katri Haayrynen,ve ark., 2009)	Maden suyundaki azotlu bileşiklerinin giderilmesi	15.6 mg NO_3^--N/L	Nanofiltrasyon membranı	11.5 mg/L
(Schoeman ve Steyn, 2003)	Güney Afrika'nın kırsal bölgelerindeki sondaj kuyu sularının	Tuzluluk oranının (1292 mg TDS/L) ve nitrat konsantrasyonunun (42.5 mg/L)	Ters ozmoz	24 mg TDS/L 0.9 mg NO3--N/L
(Pirsaheb ve ark., 2016)	İçme sularından nitratı uzaklaştırmak için	127 mg NO3--N/L 138.8 mg NO3--N/L	Elektrodiyaliz Ters ozmoz	67.6 ±20.1 12.7 ± 5.1
(Kim ve ark., 2007)	Paslanmaz çelik endüstrisinden yüksek konsantrasyonlarda çıkan nitratlı atık suyun arıtılmasında	200-1000 mg NO3--N/L	Nano membran (NTR 729HF) CPA2 LFC1 ESPA1	120-180 mg/L
(Ahn ve ark., 2008)	Karışık asitle yakılmış atıksulardan nitratın uzaklaştırılması	90.980 mg NO3--N/L	Ters ozmoz	1.285 mg NO3--N/L
(Kim ve ark., 2018)	Nitrat azotunu uzaklaştırılması	55 mg NO3--N/L	Ters ozmoz	0.164 mg NO3--N/L
(Schoeman, 2009)	Küçük ölçekli tesislerde denitrifikasyon giderimi	İlk koşulda 35-45 İkinci koşulda 54-72 mg/L	Ters ozmoz	1.4 ile 5.5 12 ile 17 mg/L

2.2. Giderim Metotları

2.2.1. Kimyasal indirgeme

Oksidasyon, bir atomun, iyonun veya molekülün belirli atomların oksidasyon seviyesindeki artış veya elektron kaybıyken; İndirgeme ise oksidasyon seviyesindeki azalma yani elektron kazanımıdır. Redoks reaksiyonları, kimyasal türler arasındaki elektronların transferi ile karakterize edilen bir reaksiyon grubudur. Çoğunlukla bir tür oksidasyona uğrayıp elektron kaybederken (indirgeyici) diğer bir tür elektron kazanır (oksitleyici). Elektronun çıkarıldığı kimyasal türlerin oksitlendiği söylenirken, elektronların eklendiği kimyasal türlerin ise indirgendiği söylenir.

Nitratın bir kimyasal indirgeme ile sulardan uzaklaştırılması, basit bir kimyasal işlem değildir. Oda sıcaklığından nitrat çözeltisi ile düşük bir oksidasyon halini hızla üretecek bir indirgeyici madde yoktur. Bu nedenle, bir miktar ısı veya enerji kaynağı veya bir katalizör gereklidir. Geçmişte yapılan çalışmalarda kimyasal indirgemenin karışık olduğu ve su temini için pratik veya ekonomik bir yöntem olarak düşünülemeyeceği bildirilmiştir (Thomas J. ve ark., 1978).

Nitrat, düşük konsantrasyonlarda yüksek kimyasal stabiliteye sahip bir iyondur. Ancak azot gazı oluşturmak için uygun indirgeyici elektron dönürü ile reaksiyona girmesi için, katalizör, yüksek sıcaklık ve basınç gibi özel koşullar gereklidir. Sulu sistemlerde nitratın kimyasal olarak indirgenmesi için en çok tercih edilen indirgeyici elektron donörleri, asidik çözelti açısından; formik asit, demir, metanol ve amonyumdur. Bazik çözelti açısından ise alüminyum, çinko ve sıfır değerlikli demir, demir (II), amonyak, hidrazin, glikoz ve hidrojendir (Fanning, 2000).

Bununla birlikte, endüstriyel atıklar genellikle asit veya alkalin pH'da işlenir ve nitratın kimyasal olarak indirgenmesi, maliyette az bir artış ile diğer arıtma adımlarıyla birleştirilebilir (Young ve ark., 1964). Örneğin, pH 9-10.5 aralığında alüminyum tozunun ilavesi ile nitratı, nitrit ve azota indirgendiğinin ve pH 9.1-9.3 aralığında ise %2'lik bir indirgeyici kayba neden olabileceği kanıtlanmıştır (Andrew P. Murphy 1991). Son yıllarda yeraltı sularının arıtımında demir metal ve sıfır

değerlikli demirin kimyasal indirgeyici olarak kullanılması büyük bir ilgi uyandırdı (Della Rocca ve ark., 2007). Fe^0 ile nitrat indirgemesin bir su ortamındaki proton konsantrasyonuna bağlı olduğu (Cheng ve ark., 1997; Zawaideh ve Zhang, 1998; Alowitz ve Scherer, 2002) ve nitratın hızlı bir şekilde azalmasının ise pH 4 veya 5'in altında gerçekleştiği kanıtlanmıştır (Huang ve ark., 1998; Huang ve Zhang, 2004). Kimyasal indirgeme ile yapılmış çalışmalar çizelge 2.4'te sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Literatürde kimyasal indirgeme ile yapılmış bazı çalışmalar

Referans	**Ana hatları ile Sonuçlar**
(Yang ve Lee, 2005)	• Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (ZVI) (50–80 nm aralığında bir boyuta ve 37.83 m2/g'lik bir BET yüzey alanına sahip) kullanılmış • Nitrat giriş kons. 50, 100 ve 300 mg/L iken çıkış kons. sırasıyla 0.80, 0.25 ve 0.30 mg/L'ye indirgenmiştir. • Sonuç olarak, sıfır değerlikli demir (ZVI) dozu arttıkça nitratın azalma hızının arttığını göstermiş.
(Westerhoff ve James, 2003)	• Laboratuvar ve sahada Fe^0 kullanılarak paketlenmiş kolon reaktörlerde nitrat giderimi değerlendirilmiştir. • İki hipotez değerlendirilmiştir. İlk hipotezde kısa süreli kolon testleri (2-20) ve ikinci hipotez uzun süreli saha testleri (500-1000 BV'lerde) test edilmiştir. • Giriş kons. 25 mg/L iken ilk hipotez sonucunda 2-5 mg/L olup %95'lik giderim verimi gözlenmiş • İkinci hipotezde ise değişen akışların nitrat besleme pompasının hızını zorlaştırdığı ve nüfuz nitrat seviyeleri 5-16 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir.
(Huang ve ark., 1998)	• Metalik demir (FeO) kullanılarak 50 ila 500 mg/L konsantrasyonundaki nitrat giderimi hedeflenmiştir. • 25±1 °C ve farklı pH'lar test edilmiştir. • Demir tozu ile hızlı nitrat azalması sadece pH≤4'te olup çıkış nitrat kons. 3 ila 113 mg/L arasında olduğu bulunmuştur. • Demir metal kullanarak kimyasal indirgemenin büyük bir dezavantajının olduğu; asidik koşullar gerektirdiği ve önemli düzeylerde Fe^{2+} ve amonyak ürettiğidir. Üretilen amonyak ve Fe^{2+}, örneğin havalandırma ve ardından çökeltme ile sudan kolayca ayrılabilir ve bu yöntemin uygun maliyetli olduğu gözlenmiştir. • Bu işlem, nitratı tamamen uzaklaştırmanın hızlı, basit, güvenilir ve nispeten ucuz bir yoludur.
(Buresh ve Moraghan, 1976)	• 6-10 pH aralığında, Cu^{2+} varlığında ve yokluğunda, yaklaşık 25 ppm konsantrasyondan nitratın Fe^{2+} ile giderimi hedeflenmiştir. • Cu2+ yokluğunda NO_3^--N azalması ihmal edilebileceği, ancak yaklaşık 5 ppm • Fe^{2+}/ NO_3^--N oranının 12, Cu^{2+} seviyesinin yaklaşık 10 ppm değerlerinde olduğunda NO_3^--N giderim veriminin %93 olduğu gözlenmiştir.
(Luk ve Au-Yeung, 2002)	• İnce alüminyum tozu (300 mg/L alüminyum dozu, 25 ° C su sıcaklığı) kullanılarak 10.7 pH'ta ve 20 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu giderilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.4. **(Devam)**

	• %62'lik verim ile çıkış nitrat kons. 9.4-9.8 mg/L'ye indirgenmiştir. • Alüminyum tozu ile kimyasal nitrat indirgenmesinin hem etkili hem de güvenli olduğunu ve bu yöntem ile maliyet işlemlerinin en aza indirgenebileceğini göstermiştir.
(Rodrıguez-Maroto ve ark., 2009)	• Metalik demir ve sulu nitrat arasında bir kinetik çalışma yapılmıştır. • Farklı pH değerlerinde ve farklı Fe^0 konsantrasyonu/dozu ve sabit sıcaklıkta nitrat giderim kinetiği takip edilmiş. • Nitrat giderimi için 1.5 ve 4.0 arasındaki pH değerlerinde ve 6 g/L demir dozajının uygun olduğu gözlemlenmiştir.

2.2.2. Biyolojik indirgeme

Canlı mikroorganizmalar, hayatta kalabilmek için enerjiye ihtiyaç duyar ve bunu elektron transferinin gerçekleştiği yükseltgenme indirgenme reaksiyonları ile sağlarlar. Nitrat gideriminde, mikroorganizmaların elektron alıcısı olarak işlev gören maddeleri seçmesi elektro-biyokimyasal sistemlerin kullanılmasına yol açmıştır (van Rijn ve ark., 2006; Rajmohan ve ark., 2016).

Fiziksel/kimyasal yöntemlerinin, yüksek işletme maliyeti, düşük seçicilik ve yerinde uygulama zorluğu gibi dezavantajlarından dolayı biyolojik denitrifikasyon bir avantaj olarak düşünülmektedir. Biyolojik denitrifikasyon, nitratla kirlenmiş yeraltı sularının arıtımında, nitratın zararsız nitrojen gazına (Prosnansky ve ark., 2002) oksijen yokluğunda fakültatif anaerobik denitrifikasyon bakteriler tarafından indirgendiği en uygun yöntemdir (Foglar ve ark., 2005; Ghafari ve ark., 2008). Mikroorganizmalar, anoksik koşullar altında elektron alıcısı olarak nitratı kullanırlar (Drysdale ve ark., 1999; Prosnansky ve ark., 2002). Bu süreç için oksijensiz ortamlar gerekmesine rağmen literatürde 5 mg O_2/L çözünmüş oksijen konsantrasyonunda da nitrat indirgemesi olabileceği bildirilmiştir (Patureau ve ark., 1997; Martienssen ve Schöps, 1999; Huang veve ark., Tseng, 2001). Biyolojik denitrifikasyon, nitratça zengin endüstriyel ve atıksuların arıtımında en çok tercih edilen yöntemdir (Delanghe ve ark., 1994; Dong ve Tollner, 2003; Cyplik ve ark., 2012; Wang ve Chu, 2016).

Denitrifikasyon yapan mikroorganizmaların enerji ve karbon kaynakları için organik ve inorganik bileşikler gereklidir (Cast ve Flora, 1998). Bu denitrifikasyon bakterilerinin kullandığı elektron ve karbon kaynağına göre ototrof ve heterotrof olarak iki gruba ayrılırlar. Heterotrof bakteriler için karbon kaynağı olarak basit organik substrat gerekli ve ihtiyacı olan karbonu ve enerjiyi bu organik maddeden sağlarlar. Ototrof bakteriler ise karbon kaynağı olarak inorganik karbon kaynaklarını kullanırlar. Bu iki denitrifikasyon çeşidinin de hem avantajları hem de dezavantajları vardır.

Heterotrofik denitrifikasyon, hızlı ve etkin ve alkalinite üreten bir süreç iken, fazla miktarda eklenen organik madde (organik maddenin eksikliğin de nitrat biriktiğinden) sonucunda arıtılmış suda ikincil bir organik kirlilik oluşması ihtimali vardır (Sierra-Alvarez ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009). Ototrofik denitrifikasyon ise, daha az çamur üretimi ve düşük biyokütle oluşumu sağlar ve çıkış sularının organik kirleticiler ile kontamine olma riski heterotrofik denitrifikasyona göre daha düşüktür (Shrimali ve Singh, 2001). Yavaş proses kinetiği ototrofik süreçlerin genel dezavantajıdır. Enerji kaynağı olarak kükürt kullanılması durumunda sülfat ve asit üretimi ise dezavantajıdır.

Son yıllarda birçok çalışma sülfat ve asit oluşumunun ve alkalinite ihtiyacı gibi dezavantajların giderilmesi için miksotrofik denitrifikasyon çalışılmıştır (E.-W. Kim ve Bae, 2000; Lee ve ark., 2001; Kim ve ark., 2002; Sahinkaya ve ark., 2011). Aşağıdaki 1 mg N başına, denklem 2.1 de heterotrofik süreçte 3.57 mg alkalinite üretilirken denklem 2.2 ototrofik süreçte 4.57 mg alkalinite tüketildiği hesaplanabilir. Literatürde yapılmış bazı çalışmalar çizelge 2.5'te sunulmuştur.

$NO_3^- + 1.08CH_3OH + 0.24H_2CO_3 \rightarrow 0.056C_5H_7NO_2 + 0.47N_2 + 1.68H_2O + HCO_3^-$ 3,57 mg $CaCO_3$/mg (2.1)

$55S^0 + 50NO_3^- + 38H_2O + 20CO_2 + 4NH_4^+ \rightarrow 4C_5H_7O_2N + 55SO_4^{2-} + 25N_2 + 64H^+$ 4,57 mg $CaCO_3$/mg (2.2)

Çizelge 2.5. Literatürde miksotrofik bazlı denitrifikasyon ile yapılmış birkaç çalışma

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Liu ve ark., 2009)	• Kükürt bazlı ototrofik ve metanol bazlı hetetrofik denitrifikasyon işlemi birlikte kullanılıp giriş konsantrasyonunun 30 mg NO_3^--N/L olduğu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. • Çalışma koşulları, HRT 20 ile 40 dakika arasında ve C: N oranı 2.0'dir. • Atık su pH'nın yaklaşık 7.5 ve sülfat konsantrasyonu 130 mg/L'den düşükmüş. • Çalışma sonucunda, nitrit birikimi olmadan %90'dan daha yüksek ve hatta%100'e kadar çıktığı gözlemlenmiştir. • Reaktörün maksimum hacim yükleme oranın 2.16 kg NO_3^--N/m^3.gün olduğu gözlemlenmiştir.
(Sahinkaya ve ark., 2011)	• Çalışma, sülfat oluşumunu ve sülfür oksitleyici denitrifikasyon işleminin alkalinite ihtiyacını azaltmak için içme suyu arıtımı için bir reaktörde eşzamanlı ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon işlemlerini (miksotrofik) teşvik etmeyi amaçlamaktadır. • Farklı HRT ve nitrat konsantrasyon (50-75 mg/L) koşullarında denenmiştir. • Metanol/ NO_3^--N oranı 1.67 g/g iken, 2.47 g/g heterotrofik teorik değerinden çok daha düşük olduğunda, 75 mg NO_3^--N/L'nin atık sülfat konsantrasyonu ile yaklaşık 225 mg/L arasında tam denitrifikasyonu elde edildiği gözlemlenmiştir. • Miksotrofik denitrifikasyonun uyarılması, heterotrofik işlemin alkalinite üretimine bağlı olarak SLAD işleminin Ca^{+2} salınımını ve alkalinite ihtiyacını, sülfat ve sertlik üretimini azalttığı gözlemlenmiştir.
(Lee ve ark., 2001)	• Alkalinite gereksinimi ortadan kaldırmak için nitrifiye edilmiş sızıntı suyu ile beslenen ototrofik elektron kaynağı olan kükürt dolu yataklı yukarı akış reaktörler kurulup heterotrofik karbon ve elektro kaynağı olarak metanol ve sodyum asetat kullanılmıştır. • Nitrat konsantrasyonu 700-900 mg NO_3^--N /L olup sonuçta metanol ve sodyum asetat ilave edildiğinde sırasıyla giderim verimleri %60 ve %44 ve alkalinite ilavesi olmadığında ise %100'lük bir giderim elde edilmiştir. • Kükürt dolu yataklı reaktörde eşzamanlı heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon sırasında%100 denitrifikasyon için maksimum HRT ve yükleme oranı sırasıyla 6.76 saat ve 2.84 kg NO_3^--N/m^3 hesaplanmıştır.

Heterotrofik denitrifikasyon metanol (Wąsik ve ark., 2001; Jianping ve ark., 2003; Ergas ve Rheinheimer, 2004) etanol (Nuhoglu ve ark., 2002; Buttiglieri ve ark., 2005), asetik asit ve sükroz organik bileşikler kullanılır. Atık su arıtım çalışmalarında heterotrofik denitrifikasyon organik karbon kaynağı olarak metanolün en etkili ve en ucuz (Purtschert ve Gujer, 1999) olduğu kabul edilmektedir (Feleke ve Sakakibara, 2002). Fakat metanolün toksik olması ve çıkışta yan ürün olan bir kirlilik oluşturduğundan ve bu ikincil bir arıtıma ihtiyaç duyulduğundan pek tercih

edilmemektedir (Francis ve Mankin, 1977; Napier ve Bustamante, 1988; Glass ve ark., 1997).

Foglar ve ark.'nın yaptığı çalışmada, 1 mg NO_3^--N başına 2.5 mg CH_3OH gerekli olduğunu ve kurdukları kesikli çalışmada farklı oranlarda metanol vererek denitrifikasyon verimlerini araştırmışlardır. Buna göre giderilen her mg nitrat azotu için 1.5, 2, 3.5 ve 4.5 mg metanol eklenerek giderim kinetikleri izlenmiştir. Sonuçta 3.5 mg metanol/mg N'e kadar giderim veriminin arttığı, bu değerden sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Buna göre araştırmacılar 3.5 mg metanolün denitrifikasyon için yeterli olduğu kanısına varmışlardır (Foglar ve ark., 2005). Metanol ile yapılmış birkaç çalışma aşağıdaki çizelge 2.6'da sunulmuştur.

Çizelge 2.6. Literatürde metanol bazlı denitrifikasyon ile yapılmış çalışmalar

Reaktör	Giriş NO_3^-–N (mg/L)	Giderim verimi (%)	Referans
Membran biyoreaktör	20	88.8	(Wąsik ve ark., 2001)
Gaz-sıvı-katı akışkan yataklı biyoreaktör	104.6	96	(Jianping ve ark., 2003)
Kükürt dolu yataklı reaktör	750	98	(E. W. Kim ve Bae, 2000)
Kükürt dolu yataklı reaktör	700-900	100	(Lee ve ark., 2001)
Kükürt dolu yataklı reaktör	400	98	(Kim ve ark., 2002)
Akışkan reaktör ve kükürt dolu yataklı reaktör	30	90-100	(Liu ve ark., 2009)
Paket yataklı reaktör	22	> 95	(Abeysinghe ve ark., 1996)
Paket yataklı reaktör	151	~90	(Suzuki ve ark., 2003)

Çekici bir elektron kaynağı olan etanol (Yilmaz ve ark., 2019), metanol 'den 2-3 kat daha yüksek spesifik denitrifikasyon oranına sahip olduğunu ve yeterli denitrifikasyon kinetiğini ve performansını sürdürmek için uygun karbon ve elektron kaynağı olduğu kanıtlanmıştır (Mokhayeri ve ark., 2008). Etanol ile yapılmış birkaç çalışma aşağıdaki çizelge 2.7'de sunulmuştur.

Çizelge 2.7. Literatürde etanol bazlı denitrifikasyon örnekleri

Reaktör	Giriş NO_3^-–N (mg/L)	Giderim verimi (%)	Referans
Membran biyoreaktör	30	100	(Buttiglieri ve ark., 2005)
Paket yataklı reaktör	240	%88 ± 92	(Shrimali ve Singh, 2001)
Paket yataklı reaktör	117	~100	(Dalmacija ve ark., 1991)
Paket yataklı reaktör	400	>80	(Nuri Mezzanotte, 1992)
Paket yataklı reaktör	100	>90	(Sauthier ve ark., 1998)

Lee ve ark.'nın yaptığı çalışma doğrultusunda, nitrat giderimi için kullanılan heterotrof denitrifikasyon elektron kaynaklarından glikoz ve melasın %70'lik giderim verimine sahip olduğu fakat 2.84 kg NO_3^--N/m^3 ve 6.76 saatlik koşullar altında %100'lük bir giderim gösterdiği söylenmektedir (Lee ve ark., 2001). Metanol, etanol ve asetik asit, denitrifikasyon için kolayca bozunabilir organik substratlardır (Mohseni-Bandpi ve ark., 2013; Zou ve ark., 2014).

Nitrat ile kirlenmiş suların arıtımında en etkili, kullanışlı ve çevre dostu biyolojik süreç olan ototrofik denitrifikasyon, istenmeyen yan ürün oluşum riskini azaltır (Di Capua ve ark., 2015). Bu süreçte sık kullanılan inorganik elektron kaynakları hidrojen, demir (Fe^0) (Nielsen ve Nielsen, 1998), indirgenmiş sülfür bileşikleri (S^{2-}, H_2S), elementel kükürt (S^0) ve tiyosülfat (S_2O_3) (Cetin ve ark., 2015) olup, pirit (FeS_2) (Jørgensen ve ark., ve2009), tiyosiyanat (Broman, 2017) ve As^{3+} (Sun ve ark., 2008) ile denitrifikasyon çalışmaları yapılmıştır (Di Capua ve ark., 2015). İndirgenmiş inorganik sülfür bileşikleri (sülfür ve kükürt) daha uygun maliyetli elektron kaynaklarıdır. Karbon kaynağı olarak ise karbondioksit ve bikarbonat kullanırlar (Biswas ve Bose, 2005). Literatürde ototrofik denitrifikasyon ile yapılan birkaç çalışmalar çizelge 2.8'de sunulmuştur.

Çizelge 2.8. Literatürde yapılmış ototrofik denitrifikasyon çalışmalar (Di Capua ve ark., 2019)

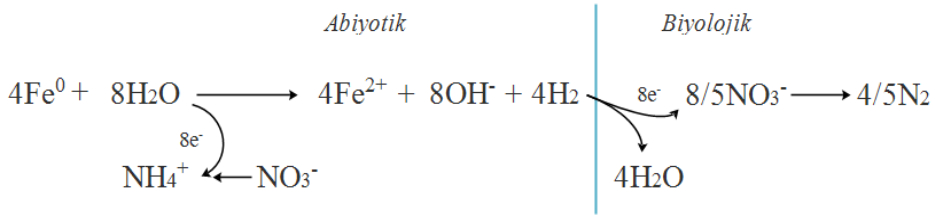
Giriş suyu tipi	Reaktör Tipi	Elektron Kaynağı	Nitrat konsantrasyonu (g NO_3^--N /L.gün)	Denitrifikasyon verimi (%)	Referans
Sentetik yeraltı suyu	Membran biyofilm reaktörü	H_2	0.96–1.2	93 (ortalama)	(Zhang ve ark., 2019)
Kirli içme suyu	Biyofiltre serileri	H_2	1.97-6.2	> 97.5	(Vasiliadou ve ark., 2009)
Sentetik atıksu	Akışkan yataklı reaktör	$S_2O_3^-$	0.28–3.25	100	(Zou ve ark., 2015)
Düzenli depolama sahası sızıntı suyu	Paketli reaktör	FeS	0.13	>95	(Huang ve ark., 2011)
Sentetik atıksu	Yukarı akışlı anaerobik çamur reaktör	Fe^{2+}	0.041–0.117	>99	(Zhang ve ark., 2015)
Sentetik atıksu	Tamamen karışık aktif çamur reaktör	S^{2-}	0.09–0.74	>98	(Ming-Ju ve ark., 1996)
Düzenli depolama sahası sızıntı suyu	Akışkan yataklı reaktör	S^0	2.68	>98	(Kim ve ark., 2004)
Simüle nitrifiye edilmiş yerli kanalizasyon	Paketli reaktör	S^{2-}	0.05	98.5 ortalama	(Moraes ve ark., 2012)
Sentetik atıksu	Paketli reaktör	S^0	1.64–2.46	>95	(Park ve ark., 2002)

Elektron kaynağı olan H_2, termodinamik açısından ototrofik denitrifikasyon için en uygun (Kurt ve ark., 1987; Dries, 1988; Rittmann ve ark., v 2004) olmasına

rağmen yüksek maliyet, düşük çözünürlük ve tehlikeli kullanım ve depolama gibi dezavantajları vardır (Di Capua ve ark., 2019). Hidrojen bazlı denitrifikasyon reaksiyonu, reaksiyon 2.3'te sunulmuştur.

$2NO_3^- + 5H_2^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 2OH^-$ (2.3)

Demir, bir çok kimyasal ve biyokimyasal işlemlerde serbest oksijen ile elektron alıcısı olarak görev alır (Straub ve ark., 2001). Yapılan bir çalışmaya göre, $FeCl_3$ ile kimyasal fosfor giderimi yapan bir atık su arıtma tesisinde Fe^{2+} oksidasyonu ile eş zamanlı olarak NO_3^- indirgenmiştir (Nielsen ve Nielsen, 1998). Devlin ve ark.'nın yaptığı çalışmada asetat, Fe^{2+}, H_2 ve S^0 nitrat giderim karşılaştırılması yapılmış ve sonuç olarak Fe^{2+} 'nin nitrat giderimi üzerindeki etkisinin daha düşük olduğu gözlenmiştir (Devlin ve ark., 2000). Demir bazlı nitrat indirgeme elektron akışı şekil 2.1'de sunulmuştur.



Şekil 2.1. Demir bazlı nitrat indirgeme elektron akışı

Tiyosülfat, endüstriyel atık sularda sülfür oksidasyonunun bir ürünü olarak birçok kimyasal endüstrisi tarafından ortaya çıkar ve ayrıca madencilik endüstrisinde altın liçi için siyanüre alternatif bir karışım maddesi olarak karıştırılır ve maden atık sularında nitrat ile birlikte görülebilir (Aylmore ve Muir, 2001). Açık deniz tesislerinde doğal gaz işletim endüstrisinde 3 g $S_2O_3^{2-}$/L gibi konsantrasyonlarda, doğal gazda bulunan H_2S'nin kostik oksidasyon işlemi ile oksidasyonu sonucunda ortaya çıkar (Ahmad ve ark., 2015). Ayrıca tiyosülfatın yüksek çözünürlüğünden dolayı fotoğraf işleme laboratuvarlarında (Millano ve Sorber, 1986), deri ürünleri üretiminde ve tekstil ürünlerinde boya ayarlanması, petrokimya, ilaç, pigment ve gibi endüstrilerde kullanılır (Ahmad ve ark., 2015). Atık sularda tiyosülfat arıtılmadan

deşarj edildiğinde, kanalizasyon borularında aşınmaya, ötrofikasyona ve siltli hidrojen sülfür oluşumu gibi ciddi sorunlara neden olur (Nielsen ve ark., 2003). Tiyosülfat'ın atık sularda izin verilen maksimum konsantrasyonu 100 ppm (Ivanov ve ark., 1989) olup uygun giderim yöntemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ototrofik denitrifikasyonda tiyosülfat konsantrasyonunun 2.2 g $S_2O_3^{2-}$/L üzerinde herhangi bir inhibe edecek etkisi olmadığı söylenmiştir (Di Capua ve ark., 2016). Ayrıca $S_2O_3^{2-}$, ototrofik denitrifikatörler üzerinde esneklik, sağlamlık ve iyi performans göstermiş olup güçlü bir nitrifikasyon inhibitörü olduğu kanıtlanmıştır (Janzen ve Bettany, 1986). Literatürde yapılmış birkaç çalışma aşağıdaki çizelge 2. 9'da sunulmuştur.

Çizelge 2.9. Literatürde çalışılmış tiyosülfat bazlı denitrifikasyon örnekleri

Referans	**Ana hatları ile Sonuçlar**
(Zou ve ark., 2016)	• Akışkan yataklı biyofilm reaktörde, farklı sıcaklık koşullarında ve farklı dakikalarda elektron kaynağı olarak tiyosülfat kullanılıp nitrat ve nitrit üzerindeki etkisi araştırılmıştır. • 20±2 ve 30±0.2 ° C'lerde ve nitrat yükleme konsantrasyonları 228 ve 600 mg/L.h olup 5 ve 10 dakikalık sürelerdeki etkileri incelenmiştir. • Sonuçta HRT 5 dakika olduğunda %50 ve HRT 10 dakika olduğunda %100'lük bir giderimin olduğu gözlemlenmiştir. • Atık su pH'nın denitrifikasyon sırasında 5.8 ve belirlenen sıcaklık (20-30 ºC) aralığının nitrat giderimi için uygun olduğu kanıtlanmıştır.
(Broman ve ark., 2017)	• Boreal iklimler için tipik olarak düşük sıcaklıklarda ve nötr ile asidik pH altında azotlu bileşiklerin uzaklaştırılması tiyosülfat ve tiyosiyanat kullanılarak aerobik ve anaerobik sürekli kültürleri kullanılmıştır. • 10-15 ° C'lerde, 8 ve 3.5 pH 'ta, nitrat giriş konsantrasyonu 2010 mg NO_3^--N/L ve siyanürden üretilen toksik tiyosiyanat/nitrat (SCN/ NO_3^--N) oranı 0.2 gibi koşullarda denenmiştir. • Sonuçta, 10 °C'de %77'lik ve 15 °C de ise %79'luk nitrat giderim verimleri elde edilmiştir.
(Di Capua ve ark., 2017)	• Granül aktif karbon üzerinde büyüyen bir Tiyobillus baskın biyofilm (FBR) kullanılarak psikofilik koşullar altında, sıcaklığı yavaş yavaş 20'den 3 ° C'ye düşürülerek, tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) kullanılarak ototrofik denitrifikasyon çalışılmıştır. • Sıcaklık 3 ° C'de iken farklı HRT'lerde (5.4, 3 ve 1 saat) ve farklı NO_3 konsantrasyonlarında (200,600 ve 1078 mg NO_3^--N /L) çalışılmıştır. • HRT 1 saatte ve azot yükleme oranının 3.3 kg NO_3^--N/m^3.gün olduğunda bile %100'lük bir giderim olduğu gözlemlenmiştir.

Ototrofik denitrifikasyonda çekici bir enerji kaynağı (Moon ve ark., 2008) olan kükürt, toksik olmaması, normal şartlar altında stabil olması, suda çözünmemesi ve kolay elde edildiğinden (Soares, 2002), nitrat ile kirlenmiş sularda elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Petrol endüstrisinin yan ürünü olan elementel kükürt, metanol gibi yaygın olarak kullanılan organik karbon kaynaklarından daha ucuz (Lee ve ark., 2001) ve iyi karakterize edilmiştir. Kükürt birçok yönden avantajlı olmasına rağmen sülfat ve asit üretimi ana dezavantajıdır (Park ve ark., 2002). Alkalinite ihtiyacını karşılamak için en yaygın olarak kireç taşı kullanılır (Liu ve Koenig, 2002). Birkaç çalışmada, ototrofik denitrifikasyonun alkalinite ihtiyacını karşılamak için kükürt ve kireçtaşı birlikte kullanılmıştır (Flere ve Zhang, 1998; Zhang ve Lampe, 1999). Fakat kireç taşının dezavantajı ise Ca^{2+} çözünmesi nedeniyle suda sertliğe sebep olmasıdır.

Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon işleminde 1 mg NO_3^--N gideriminde 7.54 mg SO_4^{2-} oluşmakta ve EPA tarafından belirlenen 250 mg SO_4^{2-}/L limitini aşılmadan teorik olarak 33 mg NO_3^--N arıtılabilir. Düşük COD/ N oranlarında sisteme kükürt sağlanarak ototrofik ve heterotrofik türler arasında kurulabilecek simbiyotik ilişki ile nitrat efektif olarak giderilebilir (Kim ve Son, 2000). Geçmiş yıllarda düzenli depolama sahalarındaki sızıntı sularının arıtımı için kükürt yataklı reaktörler (SPBR) kullanılmıştır (Koenig ve Liu, 1996; E. W. Kim ve Bae, 2000).

Di capua ve ark.'nın yaptığı bir çalışmada, biyojenik S^0 ve kimyasal S^0 kullanılmış olup biyojenik kükürt'ün kimyasal olarak sentezlenmiş kükürtten, daha biyolojik olarak temin edilebileceği ve NO_3^--N giderimini arttırmak için potansiyel avantaja sahip olduğu kanıtlanmıştır. 200 mA akımda maksimum nitrat gideriminin %98 olduğu gözlemlenmiştir (Di Capua ve ark., 2016). Kükürt bazlı denitrifikasyon örnekleri çizelge 2.10'da sunulmuştur.

Çizelge 2.10. Literatürde çalışılmış kükürt bazlı denitrifikasyon örnekleri

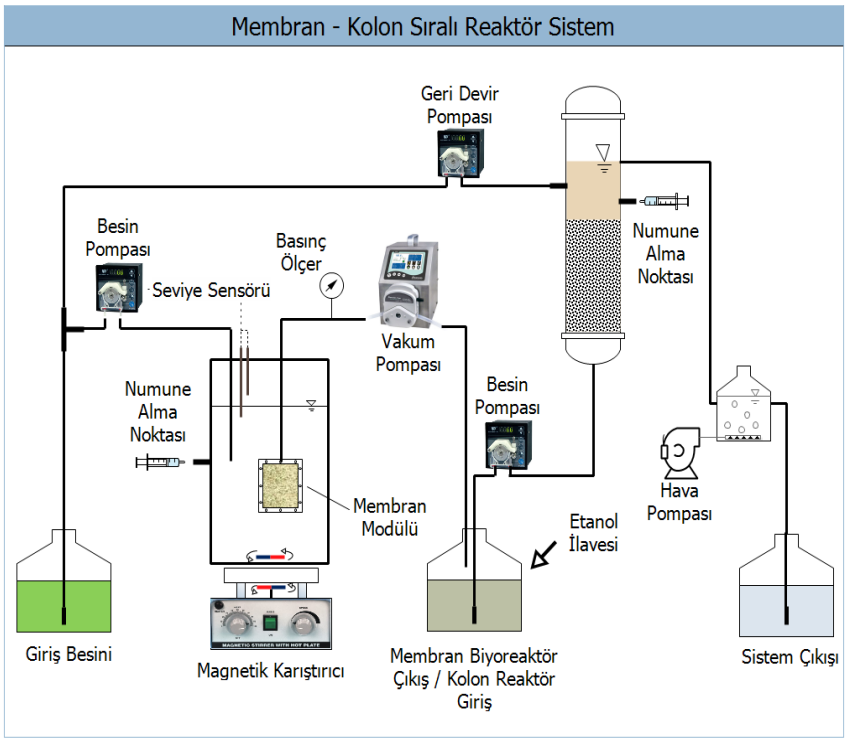
Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Park ve ark., 2002)	• Kükürt dolgulu yatak reaktörde (SPBR), farklı nitrat konsantrasyonlarında denitrifikasyon etkisi incelenmiştir. • Nitrat giriş konsantrasyonu 175'ten 700 mg/L konsantrasyonlarındadır • Nitrat giderim verimliliğinin %95'in üzerinde olduğu gözlemlenmiştir.
(Kim ve ark., 2004)	• Sıvılaştırılmış kükürt yataklı reaktör (SFBR) ve kükürt dolgulu yatay reaktör (SPBR) kullanılarak nitrat giderim performansı karşılaştırılmıştır. • SFBR reaktörüne ilk giriş nitrat konsantrasyonu 20 mg/L olup HRT 0.19 saatte günlük nitrat yükleme 2.53 kg/m^3 oranına kadar %91 'den fazla verim elde edildiği gözlemlenmiştir. • Nitrat konsantrasyonu 700 mg/L' ye çıkarıldığında ise günlük yükleme oranının 2.68 kg/m^3 ve %98'den fazla bir giderime sahip olduğu gözlemlenmiştir. • SFBR'lerin azot giderme oranları, SPBR'lerden 2 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir.
(Ucar ve ark., 2019)	• Membran biyoreaktör kullanılarak elektron kaynağı toz kükürt olup eş zamanlı nitrat ve perklorat giderimi incelenmiştir. • Giriş nitrat konsantrasyonları 25-100 mg/L arasında değiştirilmiştir. • Sülfat, kükürt bazlı denitrifikasyon sonucunda üretilmiş olup konsantrasyonu 187±68 mg/L'dir • Sonuçta, element kükürt bazlı membran biyoreaktörün eşzamanlı nitrat ve perklorat indirgemesi için kullanılabileceğini gözlemlenmiştir. • 6 saate kadar düşük HRT'lerde 400 mg NO_3^--N/L.gün konsantrasyonda denitrifikasyon sağlanabileceği gözlemlenmiştir.
(Sahinkaya ve ark., 2015)	• İçme sularından nitratı uzaklaştırmak için membran biyoreaktörde (MBR) kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon çalışılmıştır. • Giriş nirtat konsantrasyonu 25-50 mg/L arasındadır • 5 saate kadar düşük HRT'de çıkış nitrat konsantrasyonu 0.24 g/L.gün'dür. Kükürt bazlı MBR'de nitrat giderimini etkili olduğu kanıtlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Nitrat indirgeyen membran ve yukarı akışlı anaerobik sülfidojenik reaktör sıralı sistemi

Çalışmada, tam karışımlı denitrifikasyon membran biyoreaktörü ve yukarı akışlı sülfidojenik kolon reaktörü şekil 3.l'de gösterildiği gibi seri halde bağlanmıştır. Besin ilk önce geri devredilmiş sülfidojenik reaktör çıkışı ile karıştırılmış ve membran biyoreaktörüne girmiştir. Dört peristaltik pompa (Ismatec Reglo-Z/1-3290) kullanılmıştır. İki pompa membran ve yukarı akışlı sülfidojenik reaktörleri beslemek için, bir pompa membran biyoreaktöründen vakum (ya da su çekişi) ve bir pompa da Şekil 3.1'de gösterildiği gibi sülfidojenik reaktörden membran biyoreaktör girişine geri devir için kullanılmıştır. Membran biyoreaktör çıkış suyu etanol ile beslendi ve yukarı akışlı sülfidojenik kolon reaktörüne pompalanmıştır. Sülfidojenik çıkış suyunun yarısı yukarıda tarif edildiği gibi geri devredildi ve diğer yarısı ise sistemden atılmıştır.



Şekil 3.1. Nitrat indirgeyen membran ve yukarı akışlı anaerobik sülfidojenik reaktör sıralı sistemi

3.1.2. Denitrifikasyon membran biyoreaktör

Denitrifikasyon membranı biyoreaktörü pleksiglas malzeme ile yapılmıştır. Boyutlar, toplam 6.75 L hacmine karşılık gelen 15 cm x 15 cm x 30 cm idi. Reaktörün aktif hacmi 3 L idi ve fototrofik büyümeyi önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktörde, tam karışımın sağlanması için manyetik bir karıştırıcıda 150 RPM'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Reaktöre çift taraflı membran modülü (10 cm x 10 cm ve toplam alan 0.02 m^2) yerleştirilmiştir ve 0.04 µm gözenek boyutlu düz tabaka polieter sülfon (PES) ultrafiltrasyon membranı kullanılmıştır. Membran kirlenmesi, emme hattındaki bir basınç göstergesi ile izlenmiş olup membran kirlenmesini azaltmak için fasılalı filtrasyon uygulanmıştır (5 dakika emiş ve 1 dakika rahatlama). Besleme, sıvı seviyesini belirleyen krom problar ve bu problara bağlı sıvı seviyesi rölesi (Tense SSR05) ile sağlanmıştır.

3.1.3. Yukarı akış anaerobik sülfidojenik sıralı sistem

Laboratuvar ölçekli anaerobik yukarı akışlı cam kolon reaktörü kullanılmıştır. Kolon biyoreaktörü 500 ml çalışma hacmine ve 7 cm iç çapa ve 40 cm yüksekliğe sahiptir. Dolgu malzemesi olarak 1-2 mm çapında akvaryum kumu kullanıldı ve membran biyoreaktöre benzer şekilde olası bir fototrofik büyümeyi engellemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Sülfidojenik reaktörde üretilen sülfür ve alkaliniteyi denitrifikasyon reaktörüne geri dönüştürmek için bir geri devir borusu ve pompası bağlandı. Sülfidojenik reaktörden sonra bir sülfür giderme ünitesi (havalandırma) kurulmuştur.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çalışma koşulları

Sistem, sıcaklık kontrollü bir odada 127 gün boyunca 35 °C'de çalıştırılmıştır. Anaerobik çürütücü arıtma çamuru ve kâğıt endüstrisinden alınan çamur, aşı olarak kullanıldı ve SRT sonsuz tutulmuştur. HRT çalışma boyunca 1 günde sabit tutuldu. Çalışmanın ilk periyodunda (1-154. Günler), giriş nitrat 25 mg NO_3^--N/L iken, ikinci periyotta (155-227 günler), nitrat 100 mg NO_3^--N/L'ye çıkarıldı. İşletim koşulları çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Giriş suyundaki sülfat yaklaşık 500 mg/L'de sabit tutuldu ve etanol ile COD/SO_4^{2-} oranı 0.67'de sabitlenmiştir. Sentetik yeraltı suyu, gerekli miktarlarda KH_2P0_4, NH_4Cl, askorbik asit, KNO_3, $NaSO_4$ ve Na_2CO_3 musluk suyuna ilave edilerek hazırlanmıştır. Sülfat konsantrasyonuna göre sülfidojenik reaktör içeriğine gerekli miktarda etanol eklenmiştir. Sülfatı atık sudan uzaklaştırmak için, sistem atık suyuna bir havalandırma ünitesi yerleştirilmiştir. Atık su sülfürünü kontrol etmek için atık su tankına havalandırma ünitesi ilave edilmiştir. Havalandırma ünitesinin hacmi 1 L idi ve 187.5±3.12 ml/dakika akış hızında bir hava pompası ile havalandırılmıştır. Membranların temizlenmesi, basınç 200 mBar'a yükseldiğinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Fiziksel temizlik, membran yüzeyinin bir süngerle temizlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal

temizleme, membranların 1 saat boyunca %3 sodyum hipoklorit çözeltisi içinde ve daha sonra 1 saat boyunca H_2S0_4 ile pH 3'e ayarlanmış asidik çözelti içinde tutulmasıyla yapılmıştır. Kütle dengeleri, bölüm 4.1 ve 4.2 de verilen reaksiyonlara göre yapılmıştır. Sülfür-bazlı denitrifikasyonda giderilen her mg NO_3^--N için, 4.28 mg SO_4^{2-}, 3.57 mg $CaCO_3$ alkalinitesi üretir; indirgenen her mg NO_3^--N için 1.43 mg S^{2-} tüketir. Sonuçlar, ilgili her bölümde bu stokiyometriye göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.1. İşletme koşulları tablosu

	1. Periyot	**2. Periyot**
Günler	0-154	155-227
SO_4^{2-}(mg/L)	500	500
KOİ (mg/L)*	335	335
KOİ/SO_4^{2-}	0.67	0.67
pH	10.06±0.22	9.56±0.45
NO_3 (mg/L)	25	100

* KOİ, sulfidojenik reaktörden dönen koi'dir.

3.2.2. Analitik metotlar

Her iki reaktör de sülfat, alkalinite, KOİ, sülfür ve anyon (NO_3^-, NO_2^-) analizleri haftada üç kez yapılmıştır. Tüm analizlerden önce numuneler 3000 RPM'de santrifüjlenmiştir. Ölçümler, numunelerin 0.45 um'lik bir enjektör filtresinden süzülmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Alkalinite ve KOİ sırasıyla Standart Yöntemler'e göre metot no 2320-B ve 5220-A'ya (Kapalı Refluks, Titrimetrik Yöntem) göre ölçülmüştür (APHA, 2005). KOİ ölçümlerinden önce, H_2S0_4 ile pH 2'ye düşürüldü ve daha sonra örnekler sülfürü uzaklaştırmak için 10 dakika boyunca havalandırılmıştır. pH ve alkalinite ölçümleri için Hanna Instruments pH 211 tezgâh ölçekli pH metre kullanılmıştır. Toplam sülfür, Cord-Ruwisch (1985) (Cord-ruwisch, 1985) tarafından tarif edilen yöntemle 480 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Sülfat hem türbidimetrik yöntem kullanılarak 420 nm'de

spektrofotometre (Merck, Spectroquant Pharo 100) hem de iyon kromatografisi ile ölçülmüştür. Nitrat ve nitrit de iyon kromatografisiyle ölçülmüştür. Kromatografik anyon analizi için, bastırılmış iletkenlik detektörü ve DIONEX AS9 kolonu (0.1 mg/L standart sapma limiti ile 4 mm x 250 mm) ile donatılmış Shimadzu, Prominence HIC-NS sistemi kullanılmıştır. Kromatografik koşullar, 1 ml/dakika akış hızı, 25 µL enjeksiyon hacmi, 35 °C kolon sıcaklığı idi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Nitrat Giderimi

Nitrat iki farklı periyotta işletildi. İlk periyotta giriş 25±2.29 mg NO_3^--N/L iken ikinci periyotta giriş 101.1±3.45 mg NO_3^--N/L idi. Şekil 3.1'de sunulan reaktör şeklinden anlaşılacağı üzere besin, kolon reaktörden yapılan geri devir ile birleşerek membran biyoreaktör girişini oluşturmaktadır. Çalışma boyunca kolon reaktör çıkış nitrat konsantrasyonu ölçülebilir seviyenin altında idi. Bu nedenle besin nitrat konsantrasyonu yaklaşık %50 oranında seyrelerek membran biyoreaktöre giriş yapmıştır. Membran girişi ilk periyot için 13.8±4.45 ve ikinci periyot için de 40.3±10.26 mg NO_3^--N/L değerlerine ulaşmıştır. Membran biyoreaktörde ise sülfür bazlı denitrifikasyon sonucunda çıkış değerleri ilk ve ikinci periyot çıkış için ortalama 0.8±2.32 ve 28.8±29.02 mg NO_3^--N/L değerlerine gerilemiştir. Bu durum birinci periyot için %94.2 ve İkinci periyot için giderim verimi %72.5 oranında giderim verimine işaret etmektedir. Sülfür bazlı denitrifikasyon aşağıda reaksiyon 4.1'de sunulmuştur.

$$5S^{2-} + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O \qquad (4.1) \qquad \Delta G^o = -743{,}9 \text{ kJ/ reaction}$$

Membran biyoreaktör çıkışı materyal ve metotta anlatıldığı üzere etanol ilave edilerek kolon reaktöre pompalanmış ve burada gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar (etanol bazlı heterotrofik ya da sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon) içeriğindeki nitrat tamamen giderilmiş olup çıkışta 175. gün haricinde gözlenmemiştir.

Literatürde bulunan en yaygın kükürt türevi elektron kaynakları elementel kükürt ve tiyosülfattır. Granüler S^0 suda çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir (20 °C'de 5 µg/L) (Boulegue, 1978). Yavaş bir elektron transferi sağlar ve böylece uzun süreli işletimlerde elektron mevcudiyeti sağlanmış olur. Ayrıca S^0 oldukça ucuz bir malzeme olup, temini kolaydır (Ju ve ark., 2008). Granüler kükürt ile kolon

reaktörler kurularak başarılı nitrat giderimi çalışmaları mevcuttur (Uçar ve ark., 2015; Ucar ve ark., 2016b; Ucar ve ark., 2017a). Ancak kullanılan kükürtün partikül boyutu, yüzey alanını ve dolayısı ile denitrifikasyon oranını doğrudan etkilemektedir (Koenig ve Liu, 2001).

Fakat küçük dane çaplı kükürt daneleriyle kolon reaktör kurulamamakta ve kükürt su ile veya oluşan gaz ile reaktörden atılmakta veya kolayca bakteri büyümesiyle tıkanabilmektedir. Bu nedenle son dönemde yapılan çalışmalarda granüler kükürt kullanılan paket yataklı reaktörlerden ziyade toz kükürt kullanılan tam karışımlı membran biyoreaktörler tercih edilmektedir (Sahinkaya ve ark., 2015; Sahinkaya ve ark., 2016).

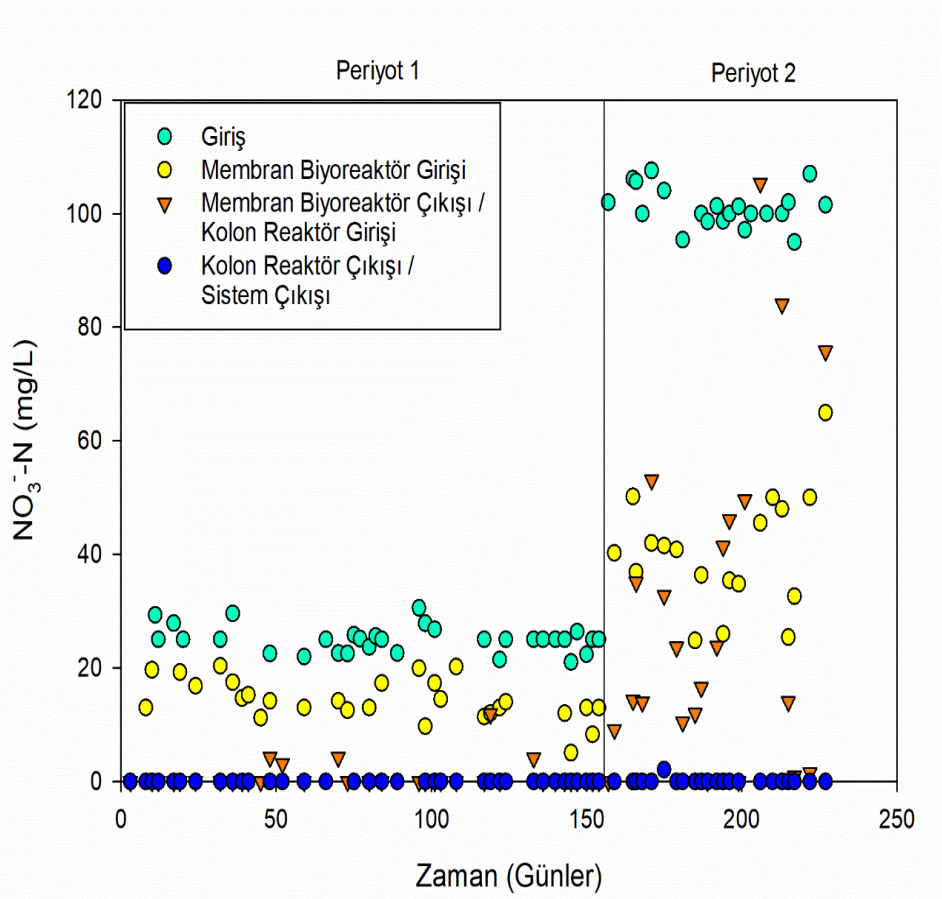
İndirgenmiş kükürt bileşikleri içerisinde ideal elektron kaynağı yüksek çözünürlüğü ve toksik olmamasından dolayı tiyosülfattır ($S_2O_3^{2-}$) (Cardoso ve ark., 2006; Campos ve ark., 2008). Denitrifikasyon biyoreaktörlerinde indirgenmiş kükürt bileşikleri ile yapılan bir çalışmada $S_2O_3^{2-}$ diğer kükürt bileşiklerinden 10 kat daha hızlı indirgeme oranı sağlamıştır (Zou ve ark., 2015; Di Capua, 2016). Ayrıca tiyosülfat birçok kimyasal proses sonucu bir atık ürün olarak deşarj edilmektedir.

S^{2-} nin SO_4^{2-} a tam oksidasyonu, kükürt (S) atomu başına sekiz elektron transfer eden ve enerjik açıdan cazip bir reaksiyondur (Sorokin ve ark., 2008). Sülfür bakımından zengin anoksik sedimentlerde denitrifikasyon süreci uygulandığında ototrofik denitrifikasyon bakterileri tüm prosesi domine ettiği görülmüştür (Shao ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009). Ayrıca sülfür bazı denitrifikasyonda ihmal edilebilir derecede ara ürün oluşumu gözlenmiştir (Cardoso ve ark., 2006; Tallec ve ark., 2006; Seder-colomina, 2014).

Çalışmamızda bir ara ürün olan nitrit düzenli olarak izlenmiş ve konsantrasyonu membran biyoreaktör çıkışında işletmeden kaynaklı sorunlar nedeni ile iki dönemde (179-181 ve 203-215 günler arasında) ortalama olarak 4.6±0.89 ve 7.42±6.14 mg/L konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Membran biyoreaktörde diğer

günlerde ise nitrit gözlenmemiştir. Kolon reaktörde ise tüm çalışma boyunca çıkış nitrit seviyesi ölçülebilir seviyenin altındadır.

Sülfür bazlı denitrifikasyon yeraltı sularındaki sülfat ve nitratın gideriminde rol alabileceği gibi literatürde sülfür zengin dip çamurlarının arıtımı üzerine de çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalar ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin heterotrofik bakterilere göre nitrat varlığında daha da dominant hale gelebileceğine işaret etmektedir. En yaygın olarak bildirilen iki denitrifikasyon bakterisi türü ise Thio-bacillus denitrificanlar ve Thiomicrospira denitrificanlar olarak bildirilmektedir (Shao ve ark., 2009).



Şekil 4.1. Zamana karşı nitrat değerleri

4.2. KOİ

Sistem girişinde KOİ olmamasına rağmen bu akış kolon reaktörden gelen sülfür hattı ile birleştiği için kolon biyoreaktörde oksitlenmeyen KOİ burada membran biyoreaktöre taşınmıştır. Çalışma boyunca kolon biyoreaktör çıkışında 33 ve 396 mg/L arasında KOİ ölçülmüş olup ortalama değer 173.5±91.57 mg/L'dir. Membran biyoreaktörde oluşan denitrifikasyon sülfür bazlı olarak planlanmasına rağmen kolon reaktör çıkışından gelen KOİ ile birlikte miksotrofik bir hal almış olabilir. Buna göre giriş nitrat konsantrasyonunun bir kısmının reaksiyon 4.2 uyarınca sülfür bazlı olarak gerçekleştiği düşünülürken, bir diğer kısmının ise kolon reaktörden gelen KOİ ile gerçekleşmiş olması muhtemeldir.

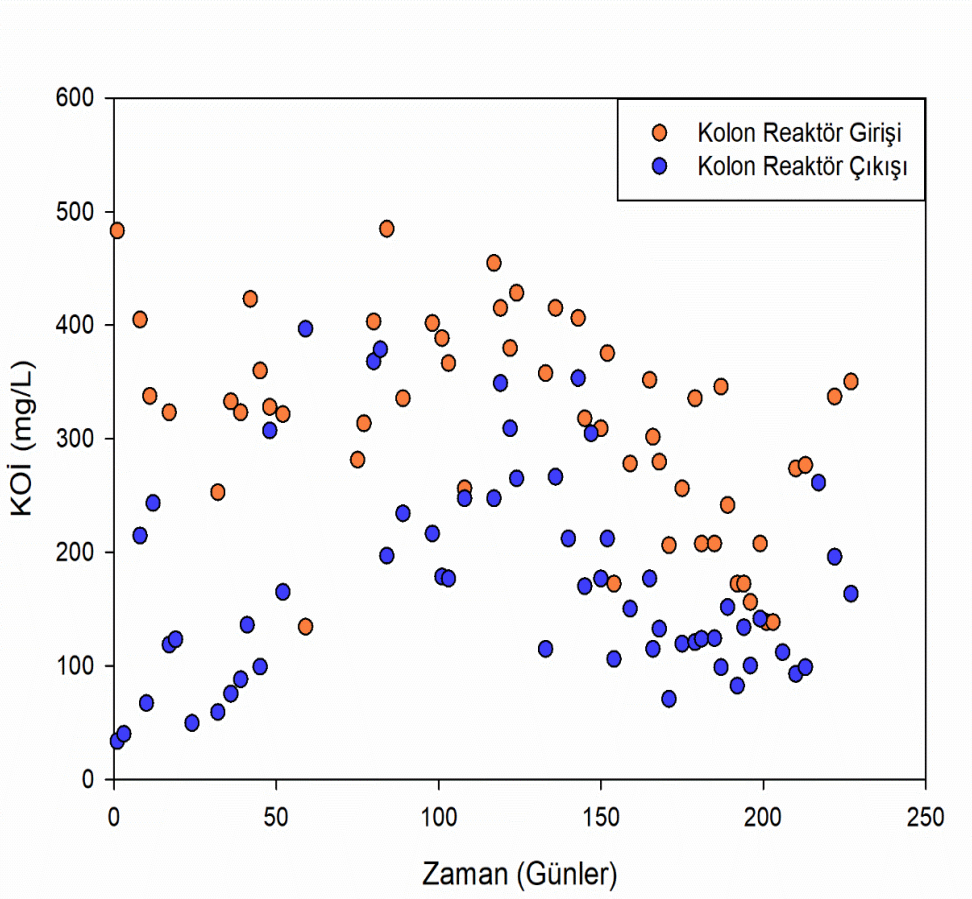
Membran reaktör çıkışında ölçülen KOİ ise ilk periyot boyunca ortalama 28±25.79 mg/L iken periyot iki için 22±19 mg/L'dir. Buna göre periyot bir için ortalama 72.6±32.84 mg/L ve periyot iki için ortalama 53.95±10.8 mg/L KOİ membran biyoreaktörde gerçekleşen biyoreaksiyonda kullanılmıştır.

Uçar ve ark. 2015'te yaptıkları çalışmada heterotrofik nitrat giderimi çalışmışlardır. Buna göre metanol bazlı bir denitrifikasyonun beklenen stokiyometrisi aşağıda 4.2'de sunulmuştur (Ucar ve ark., 2016a).

$$NO_3^- + 1.08CH_3OH + 0.24H_2CO_3 \rightarrow 0.056C_5H_7N_2O + 0.47N_2 + 1.68H_2O + HCO_3^- \quad (4.2)$$

Buna göre 1 mg nitrat azotunun indirgenebilmesi içi 3.71 mg KOİ gerekmekte olup çalışmamızdaki KOİ gidişine göre periyot 1 için ortalama 7.22 mg/L nitratın; periyot iki için ise ortalama 16.28 mg/L nitratın kolon reaktörden gelen KOİ ile giderilmiş olabileceği sonucuna varılabilir.

Membran biyoreaktör çıkışındaki sülfatın indirgenebilmesi için ise reaksiyon 4.1 uyarınca sülfat konsantrasyonunun 0.67'si oranında KOİ etanol formunda çıkış suyuna karıştırılmış ve kolon reaktöre pompalamıştır. Kolon reaktöründe ise çalışma boyunca ortalama giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları 311.75±90.86 mg/L ve 173.5±91.56 mg/L olup %44 'lük giderime işaret etmektedir.



Şekil 4.2. Zamana karşı KOİ grafiği

4.3. Sülfat ve Sülfür

Çalışmada ise sülfür ve sülfat konsantrasyonları düzenli izlenmiştir. Kurulan sistemde sülfat, sülfür ve giderilen nitrat arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Reaksiyon 4.1'e göre giderilen her gram nitrat azotu için 1.43 mg sülfür kullanılırken 4.28 mg sülfat oluşması teorik olarak beklenmektedir.

Sülfat giriş suyunda 500 mg/L (tipik bir yeraltı suyunu temsil etmesi açısından) olarak uygulanmış olup membran biyoreaktörde konsantrasyonunun reaksiyon 9 uyarınca artması beklenmektedir. Ancak membran biyoreaktördeki sınırsız çamur yaşı nedeni ile içsel solunum ve dead regeneration modeli uyarınca ortama salınan

organik substrat ile sülfat indirgemesi gerçekleşmesi de ihtimaller dahilindedir (Orhon, 1997). Bu da sülfat konsantrasyonunun azalması ile sonuçlanabilir.

Çalışmada membran biyoreaktör çıkışında ölçülen sülfat değerleri birinci ve ikinci periyot için ortalama olarak 433.4±77.33 ve 458.3±81.5 mg/L olarak ölçülmüştür.

Membran biyoreaktör çıkışında ölçülen sülfatın takip eden kolon reaktörde indirgenmesi hedeflenmiştir. Buna göre reaksiyon 4.3 uyarınca KOİ/SO_4^{2-} oranı 0.67 olacak şekilde KOİ eklenmesi yapılmış ve kolon reaktörde sülfür bazlı denitrifikasyon için sülfat indirgemesi sağlanmıştır. Buna göre kolon reaktör çıkışında sülfat konsantrasyonları birinci periyot boyunca ortalama 325.8±150.71 olup %30 giderime işaret etmektedir.

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- \qquad (4.3)$$

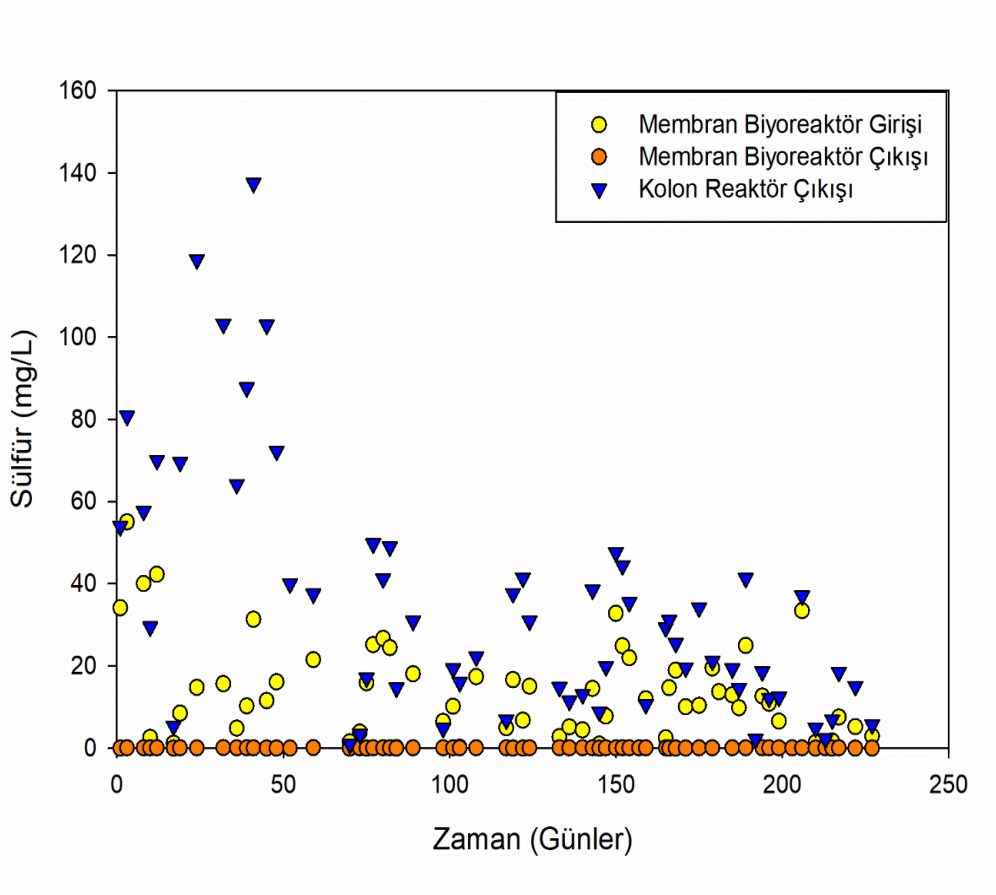
Sülfür ise yukarıda bahsedildiği şekilde kolon reaktör çıkışından membran biyoreaktöre taşınmıştır. Kolon reaktör çıkışında çalışma boyunca ölçülen ortalama sülfür değeri birinci ve ikinci periyot için sırası ile 42.7±33.27 ve 18.2±11.45 mg/L olup sülfür bazlı denitrifikasyon için kullanılmıştır. Çalışmanın birinci periyodunda membran biyoreaktörde tüketilen sülfür miktarı 10.5±9.14 iken ikinci periyotta bu miktar 7.4±5.85 mg/L olarak ölçülmüştür.

Yeraltı sularında nitrat sülfat ile birlikte bulunabilir. Örneğin 2015 yılında Harran Ovası'nda yapılan bir çalışmada tüm ovada nitrat 4.07±0.3 ile 83.23±5.4 değerleri arasında değişirken ortalama değer 19±20.8 mg/L'dir. Aynı çalışmada sülfat değerleri de takip edilmiş olup ortalama olarak 82±103.1 mg/L sülfat ölçülmüştür (Ucar ve ark., 2017a). Bu gibi durumlarda kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde nitrat ile birlikte sülfatın da giderilmesi gerekmektedir. Çalışmada önerilen proses ile yeraltı sularında bulunan sülfat organik bir elektron kaynağı ile sülfüre dönüştürülerek, sülfür bazlı denitrifikasyon ile sudaki nitratın giderilmesi sağlanmıştır. Oluşan sülfürün bir kısmı denitrifikasyon sürecinde giderilirken, kalan kısmı ise kısmi oksidasyon süreci ile çıkış suyundan uzaklaştırılabilir. Çalışmada bu

amaçla sistem çıkışında bir havalandırma ünitesi yerleştirilmiş olup bu üniteye giren ve çıkan sülfür konsantrasyonları sırası ile 32±7.5 ve 1.86±2.16 mg/L olup %94 giderim verimine işaret etmektedir (Şekil 4.3).

Bekmezci ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise kısmi sülfür oksidasyonu sağlayarak sülfürden tekrar kükürt üretimi amaçlamışlardır. Bu amaçla 7 ml/dk debide hava ve 600 mg/L sülfür içeren suya verilmiş ve sülfürün oksidasyonu amaçlanmıştır. Bu süreçte maksimum element kükürt üretim oranı yaklaşık olarak 36 mmol S/(L.gün) veya 1.15g S/(L.gün) olarak bildirilmiştir (Bekmezci ve ark., 2011).

Benzer bir sistemin uygulanması ile kükürt, etanol ile nitrat arasında bir elektron mediatorü görevi görerek başarılı bir şekilde nitrat ve sülfat giderimi sağlanabilir (Fazla kükürt çıktısı ile birlikte).



Şekil 4.3. Zaman karşı sülfür grafiği

4.4. Alkalinite

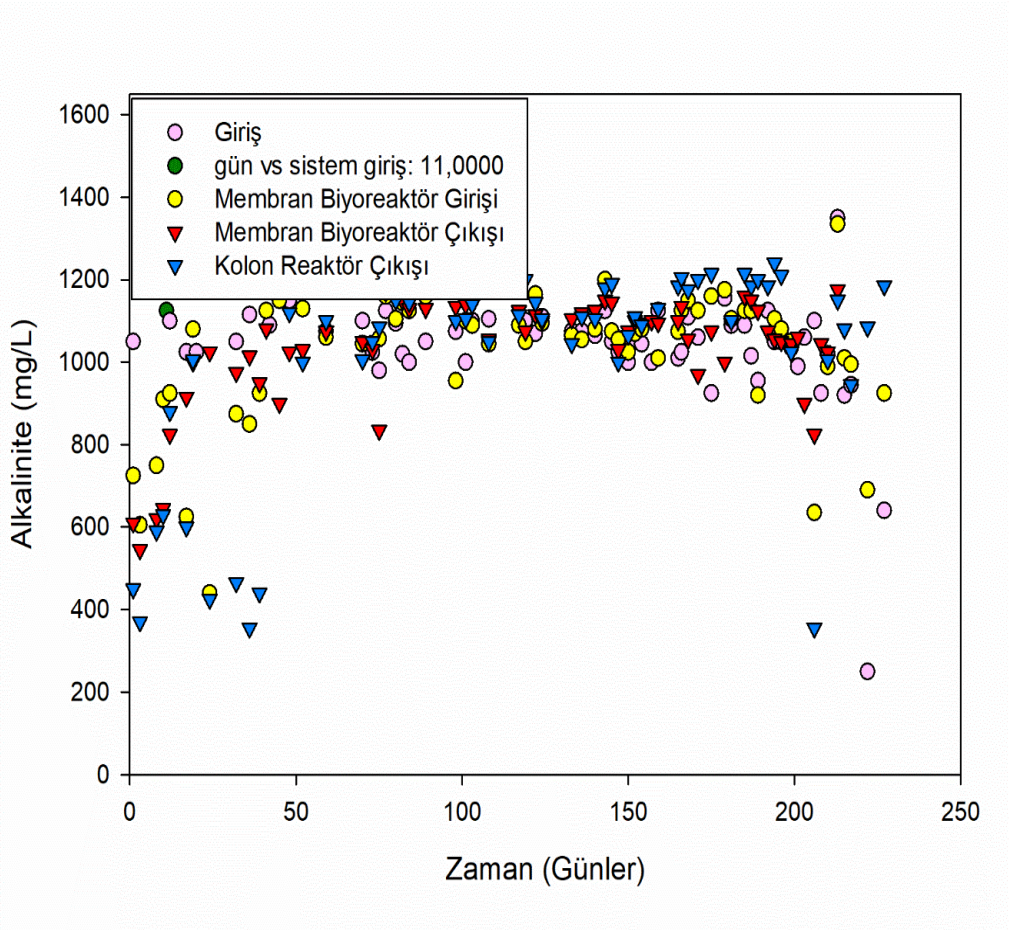
Reaksiyon 4.1 uyarınca sülfür bazlı denitrifikasyonda giderilen gram nitrat azotu için 3.56 mg $CaCO_3$ alkalinitesi üretilmektedir. Reaksiyon 4.3'te de indirgenen gram sülfat için 1.041 mg $CaCO_3$ alkalinitesi üretilmektedir. Buna göre gerek membran gerekse kolon reaktörlere ait alkalinite değişimleri Şekil 4.4'te sunulmuştur.

Alkalinite membran biyoreaktörde sülfür bazlı denitrifikasyon sonucunda artma eğilimindedir. Bu bölmeye giren ortalama alkalinite ilk periyot için ortalama 1012±169.2 mg/L iken çıkışta 1017±161 mg/L seviyelerine yükselmiştir. İkinci periyotta ise nitratın arttırılmasına rağmen denitrifikasyon performansının sınırlı olmasından dolayı alkalinite de çok yüksek bir artış gözlenmemiştir. İkinci periyot boyunca giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları ortalama olarak 1043±157 mg/L ve 1060±82 mg/L olarak ölçülmüştür.

Kolon reaktörde ise sülfat indirgemesi sırasında sülfür ile birlikte alkalinite üretilmektedir. Bu reaktöre çalışma boyunca giriş alkalinite konsantrasyonu 982.54±251.8 mg/L iken çıkışta bu değer 1016 ± 256 mg/L seviyesine yükselmiştir.

Normal şartlarda sülfür bazlı denitrifikasyon ile 1. Periyot ve 2. Periyot için ortalama olarak 3632 ve 3692 mg/L alkalinite üretilmesi gerekmektedir (giderilen nitrat başına 3.57 mg $CaCO_3$ oluşmaktadır). Ancak çalışmada alkalinite değerleri şekil 4.4'te görülebileceği üzere ciddi değişiklikler göstermemiştir. Kolon reaktörden gelen kalıntı organik karbonun membran biyoreaktörde heterotrofik denitrifikasyona sebep olması, sülfürün oksidasyonu sonucunda oluşan elementel kükürt'ün, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyona sebep olması alkaliniteye etki edebilecek reaksiyonlar arasındadır. Kükürt bazlı denitrifikasyonda giderilen nitrat azotu başına 4.57 mg $CaCO_3$ oluşmaktadır (Sahinkaya ve Dursun, 2012; Uçar ve ark., 2015).

Sülfür bazlı ototrofik denitrifikasyon süreci, organik elektron kaynaklarının kullanıldığı heterotrofik indirgeme süreçlerine göre çıkışta organik kalıntı riskinin az olması avantajına sahiptir (Ju ve ark., 2008). Ancak diğer kükürt türevlerindeki ortak dezavantaj- sülfat üretimi bir dezavantajıdır. Sülfür bazlı denitrifikasyon süreci ile giriş suyunda hiç sülfat olmaması durumunda bile US-EPA ve TS266 (Türk insani tüketim amaçlı sular yönetmeliği)'ya göre 58 mg nitrat teorik olarak giderilebilir. Ancak sülfürün diğer kükürt türevlerinden farklı olarak alkalinite üreten bir süreç olması onu diğer kükürt bazlı denitrifikasyon (elementel kükürt – tiyosülfat) süreçlerinden ayırmaktadır. Elementel kükürt ya da tiyosülfat kullanımında reaktör içinde kireç taşı eklenmesi (Ucar ve ark., 2016) ya da çözünmüş formda $NaHCO_3$ eklenmesi (Uçar ve ark., 2015) literatürdeki mevcut uygulamalar arasındadır.



Şekil 4.4. Zamana karşı alkalinite grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, yeraltı sularında oluşan yüksek sülfata elektron kaynağı olan etanol verip indirgenmesini sağladıktan sonra oluşan sülfürü ototrofik denitrifikasyon da elektron kaynağı olarak kullanıp nitrat giderimi sağlanmıştır. Çalışma sonucunda HRT 1 gün iken 25 mg/L nitrat üretilen 42.7±33.26 mg/L sülfür ile %94.2 oranında giderilmiştir. Sülfat indirgeme sürecinin optimizasyonu ve sistemden çıkan sülfürün kısmi oksidasyonu ile kükürt eldesi ile sistemin çok daha verimli çalıştırılması mümkündür.

KAYNAKLAR

(EEA), European Environment Agency., 2002. Nitrate Concentration in Groundwater.

(MfE), Ministry for the Environment., 2010. New Zealand's Greenhouse Gas Inventory 1990–2008. MfE Wellington.

ABEYSİNGHE, D. H., SHANABLEH, A., ve RİGDEN, B., 1996. Biofilters for Water Reuse in Aquaculture. Water Science and Technology, 34(11):253–260.

AHLUWALİA, S. S., ve GOYAL, D., 2007. Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater. Bioresource Technology, 98(12):2243–2257.

AHMAD, N., AHMAD, F., KHAN, I., ve KHAN, A. D., 2015. Studies on the Oxidative Removal of Sodium Thiosulfate from Aqueous Solution. Arabian Journal for Science and Engineering, 40(2):289–293.

AHMARUZZAMAN, Md., 2008. Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review. Advances in Colloid and Interface Science, 143(1–2):48–67.

AHN, J-h., CHOO, K-h., ve PARK, H-s., 2008. Reverse Osmosis Membrane Treatment of Acidic Etchant Wastewater: Effect of Neutralization and Polyelectrolyte Coating on Nitrate Removal. Journal of Membrane Science, 310:296–302.

AKSU, Z., 2005. Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review. Process Biochemistry, 40(3–4):997–1026.

ALOWİTZ, M. J., ve SCHERER, M. M., 2002. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(vi) Reduction by Iron Metal. Environmental Science and Technology, 36(3):299–306.

ALTUNDOĞAN, H. S., ALTUNDOĞAN, S., TÜMEN, F., ve BİLDİK, M., 2000. Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Red Mud. Waste Management, 20(8):761–767.

AMLİNGER, F., NORTCLİFF, S., WEİNFURTNER, K., ve DREHER, P., 2001. Applying Compost – Benefits and Needs. Applying Compost – Benefits and Needs.

ANDREW P. M., 1991. Chemical Removal of Nitrate from Water. Nature, 350:223–225.

APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA.

AYLMORE, M. G., ve MUİR, D. M., 2001. Thiosulfate Leaching of Gold - a Review. Minerals Engineering, 14(2):135–174.

BABEL, S., ve KURNİAWAN, T. A., 2003. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. Journal of Hazardous Materials, 97(1–3):219–243.

BAE, B. U., JUNG, Y. H., HAN, W. W., ve SHİN, H. S., 2002. Improved Brine

Recycling during Nitrate Removal Using Ion Exchange. Water Research, 36(13):3330–3340.
BEKMEZCİ, O. K., UCAR, D., KAKSONEN, A.H., ve SAHİNKAYA, E., 2011. Sulfidogenic Biotreatment of Synthetic Acid Mine Drainage and Sulfide Oxidation in Anaerobic Baffled Reactor. Journal of Hazardous Materials, 189(3):670–676.
BEKTAS, T E., 2000. Master of Science Thesis, Investigation of Efficiency of Sepiolite and Other Adsorbents for Dyestuff and Some Anions Removal. Chemical Engineering Department, Osmangazi University, Turkey.
BHATNAGAR, A., MİNKYU, J., YANG, H. C., WOOSİK, J., SANG, H. L., SUN, J. K., GİEHYEON, L., 2008. Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon. Separation Science and Technology, 43(4):886–907.
BHATNAGAR, A., ve SİLLANPÄÄ, M., 2011. A Review of Emerging Adsorbents for Nitrate Removal from Water. Chemical Engineering Journal, 168(2):493–504.
SİNGH, B., SİNGH, Y., ve SEKHON, G. S., 1995. Fertilizer-N Use Efficiency and Nitrate Pollution of Groundwater in Developing Countries. Journal of Contaminant Hydrology, 20(3–4):167–184.
BİSWAS, S., ve BOSE, P., 2005. Zero-Valent Iron-Assisted Autotrophic Denitrification. Journal of Environmental Engineering, 131(8):1212–1220.
BOHDZİEWİCZ, J., BODZEK, M., ve WQSİK, E., 1999. The Application of Reverse Osmosis and Nanofiltration to the Removal of Nitrates from Groundwater. Desalination, 121:139–147.
BOULEGUE, J., 1978. Solubility of Elemental Sulfur in Water at 298 K. Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 5(1):127–128.
BOUMEDİENE, M., ve ACHOUR, D., 2004. Denitrification of the Underground Waters by Specific Resin Exchange of Ion. Desalination, 168(1–3):187–194.
BRİNDHA, K., RENGANAYAKİ, S. P., ve ELANGO, L., 2017. Sources, Toxicological Effects and Removal Techniques of Nitrates in Groundwater: An Overview. Indian Journal of Environmental Protection, 37(8):667–700.
BROMAN, E., JAWAD, A., WU, X., CHRİSTEL, S., Nİ, G., LOPEZ-FERNANDEZ, M., SUNDKVİST, J. E., ve DOPSON, M., 2017. Low Temperature, Autotrophic Microbial Denitrification Using Thiosulfate or Thiocyanate as Electron Donor. Biodegradation, 28(4):287–301.
BUNDY, L. G., KNOBELOCH, L., WEBENDORFER, B., JACKSON, G. W., ve SHAW, B. H., 1994. Nitrate in Wisconsin Groundwater: Sources and Concerns. University of Wisconsin, Madison, 3054s.
BURESH, R. J., ve MORAGHAN, J. T., 1976. Chemical Reduction of Nitrate by Ferrous Iron. Journal of Environmental Quality, 5(3):320–325.
BUTTİGLİERİ, G., MALPEİ, F., DAVERİO, E., MELCHİORİ, M., NİEMAN, H., ve LİGTHART, J., 2005. Denitrification of Drinking Water Sources by Advanced Biological Treatment Using a Membrane Bioreactor. Desalination, 178(1-3):211–218.
CALVER, A., 2001. Riverbed Permeabilities: Information from Pooled Data. Groundwater, 39(4):546–553.
CAMPOS, J. L., CARVALHO, S., PORTELA, R., MOSQUERA-CORRAL, A., ve MÉNDEZ, R., 2008. Kineti cs of Denitrification Using Sulphur Compounds:

Effects of S/N Ratio, Endogenous and Exogenous Compounds. Bioresource Technology, 99(5):1293–1299.
CAPUA, F. D., MİLONE, I., LAKANİEMİ, A. M., LENS, P. N. L., ve ESPOSİTO, G., 2017. High-Rate Autotrophic Denitrification in a Fluidized-Bed Reactor at Psychrophilic Temperatures. Chemical Engineering Journal, 313:591–598.
CAPUA, F. D., 2016. Sulfur-Based Denitrification of Organic-Deficient, Acidic, Low Temperature and Heavy Metal Contaminated Waters in Fluidized-Bed Reactors. Universite Paris-Est, UNESCO-IHE, PhD Tesis, Paris.
CAPUA, F. D., AHORANTA, S. H., PAPİRİO, S., LENS, P. N. L., ve ESPOSİTO, G., 2016. Impacts of Sulfur Source and Temperature on Sulfur-Driven Denitrification by Pure and Mixed Cultures of Thiobacillus. Process Biochemistry, 51(10):1576–1584.
CAPUA, F. D., PAPİRİO, S., LENS, P. N. L., ve ESPOSİTO, G., 2015. Chemolithotrophic Denitrification in Biofilm Reactors. Chemical Engineering Journal, 280:643–657.
CAPUA, F. D., PİROZZİ, F., LENS, P. N. L., ve ESPOSİTO, G., 2019. Electron Donors for Autotrophic Denitrification. Chemical Engineering Journal, 362(3):922–937.
CARDOSO, R. B., SİERRA-ALVAREZ, R., ROWLETTE, P., FLORES, E. R., GÓMEZ, J., ve FİELD, J. A., 2006. Sulfide Oxidation under Chemolithoautotrophic Denitrifying Conditions. Biotechnology and Bioengineering, 95(6):1148–1157.
CAST, K. L., ve FLORA, J. R.V., 1998. An Evaluation of Two Cathode Materials and the Impact of Copper on Bioelectrochemical Denitrification. Water Research, 32(1):63–70.
CETİN, U., GONCU, B., ve UCAR, D., 2015. Perchlorate Removal with Inorganic Electron Donors. Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 33(2):286–296.
CHATTERJEE, S., LEE, D. S., LEE, M. W., ve WOO, S. H., 2009. Nitrate Removal from Aqueous Solutions by Cross-Linked Chitosan Beads Conditioned with Sodium Bisulfate. Journal of Hazardous Materials, 166(1):508–513.
CHENG, I. F., MUFTİKİAN, R., FERNANDO, Q., ve KORTE, N.,, 1997. Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron. Chemosphere, 35(11):2689–2695.
CLARK, B. J., ECKENFELDER, W. W., ve MORRİSS, J. M., 1989. Industrial Water Pollution Control. Química Nova, Brazil, 628s.
CORD-RUWİSCH, R., 1985. A Quick Method for the Determination of Dissolved and Precipitated Sulfides in Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria. Journal of Microbiological Methods, 4:33–36.
CORDY, G. E., GELLENBECK, D. J., GEBLER, J. B., ANNİNG, D. W., COES, A. L., EDMONDS, R. J., REES, J. A. H., ve SANGER, H. W., 2000. Water Quality in the Central Arizona Basins, Arizona, 1995-1998. Geological Survey, US, 1213s.
CORTAZZO, J. A., ve LİCHTMAN, A. D. 2014. Methemoglobinemia: A Review and Recommendations for Management. Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia, 28(4):1043–1047.
CRİNİ, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. Bioresource Technology, 97(9):1061–1085.

CYPLİK, P., MARECİK, R., PİOTROWSKA-CYPLİK, A., OLEJNİK, A., DROZDZYŃSKA, A., ve CHRZANOWSKİ, L., 2012. Biological Denitrification of High Nitrate Processing Wastewaters from Explosives Production Plant. Water, Air, and Soil Pollution, 223(4):1791–1800.

DALMACİJA, B., HAİN, Z., MİŠKOVİĆ, D., ve KUKUČKA, M., 1991. Nitrates Removal from Surface River Water by Means of a Biosorption System. In Chemistry for the Protection of the Environment, Boston, 515–521s.

DARDEL, F. D., ve ARDEN, T. V., 2000. Ion Exchangers. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

DELANGHE, B., NAKAMURA, F. MYOGA, H., MAGARA, Y., ve GUİBAL, E., 1994. Drinking Water Denitrification in a Membrane Bioreactor. Water Science and Technology, 30(6):157.

DEMİRAL, H., ve GÜNDÜZOĞLU, G., 2010. Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Sugar Beet Bagasse. Bioresource Technology, 101(6):1675–1680.

DEVLİN, J. F., EEDY, R., ve BUTLER, B. J., 2000. The Effects of Electron Donor and Granular Iron on Nitrate Transformation Rates in Sediments from a Municipal Water Supply Aquifer. Journal of Contaminant Hydrology, 46(1–2):81–97.

DONG, X., ve TOLLNER, W. E., 2003. Evaluation of Anammox and Denitrification during Anaerobic Digestion of Poultry Manure. Bioresource Technology, 86(2):139–145.

DRİES, D., 1988. Nitrate Removal from Drinking Water by Means of Hydrogenotrophic Denitrifiers in a Polyurethane Carrier Reactor. Water Supply, 6:181–192.

DRYSDALE, G. D., KASAN, H. C., ve BUX, F.., 1999. Denitrification by Heterotrophic Bacteria during Activated Sludge Treatment. Water Sa-Pretorıa, 25:357–362.

EC. 2000. Protection of Water against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources. Official Journal of the European Communities, 269(September 2000):1–15.

Enstitüsü, Türk Standartları. 1997. Sular-İçme ve Kullanma Suları, TS 266. TSE Yayınları.

EPSZTEİN, R., NİR, O., LAHAV, O., ve GREEN, M., 2015. Selective Nitrate Removal from Groundwater Using a Hybrid Nanofiltration – Reverse Osmosis Filtration Scheme. Chemıcal Engıneerıng Journal, 279:372–378.

ERGAS, S. J., ve RHEİNHEİMER, D. E., 2004. Drinking Water Denitrification Using a Membrane Bioreactor. Water Research, 38(14–15):3225–3232.

ERSOY FİRAT, A., ve GÜLTEKİN, F., 2013. DRASTIC-Based Methodology for Assessing Groundwater Vulnerability in the Gümüshaciköy and Merzifon Basin (Amasya, Turkey). Earth Sciences Research Journal, 17(1):33–40.

FANNİNG, J. C., 2000. The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution. Coordination Chemistry Reviews, 199(1):159–179.

FELEKE, Z., ve SAKAKİBARA, Y., 2002. A Bio-Electrochemical Reactor Coupled with Adsorber for the Removal of Nitrate and Inhibitory Pesticide. Water Research, 36:3092–3102.

FİSCH, J. D., ve SHER, G., 2006. Comparatıve Study of Nıtrate Removal from Aqueous Solutıon Usıng Powder Actıvated Carbon and Carbon Nanotubes.

Fertility and Sterility, 86(3):134.
FLERE, J. M., ve ZHANG, T. C., 1998. Sulfur-Based Autotrophic Denitrification Pond Systems for in-Situ Remediation of Nitrate-Contaminated Surface Water. Water Science and Technology, 38(1):15–22.
FOGLAR, L., BRİŠKİ, F., SİPOS, L., ve VUKOVİĆ, M., 2005. High Nitrate Removal from Synthetic Wastewater with the Mixed Bacterial Culture. Bioresource Technology, 96(8):879–888.
FRANCİS, C. W., ve MANKİN, J. B., 1977. High Nitrate Denitrification in Continuous Flow-Stirred Reactors. Water Research, 11(3):289–294.
Ghafari, S., HASAN, M., ve AROUA, M. K., 2008. Bio-Electrochemical Removal of Nitrate from Water and Wastewater-A Review. Bioresource Technology, 99(10):3965–3974.
GİLES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., ve SMİTH, D., 1960. 786. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), 3973–3993.
GLASS, C., SİLVERSTEİN, J., ve OH, J., 1997. Inhibition of Denitrification in Activated Sludge by Nitrite. Water Environment Research, 69(6):1086–1093.
HALAJNİA, A., Oustan, S., NAJAFİ, N., KHATAEE, A. R., ve LAKZİAN, A., 2013. Adsorption-Desorption Characteristics of Nitrate, Phosphate and Sulfate on Mg-Al Layered Double Hydroxide. Applied Clay Science, 80–81:305–312.
HAYNES, W M., 2012. Physical Constants of Inorganic Compounds. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97:4–43.
HEREDİA, J. B. D., DOMÍNGUEZ, J. R., CANO, Y., ve JİMÉNEZ, I., 2006. Nitrate Removal from Groundwater Using Amberlite IRN-78: Modelling the System. Applied Surface Science, 252(17):6031–6035.
HUANG, B., CHİ, G., CHEN, X., ve SHİ, Y., 2011. Removal of Highly Elevated Nitrate from Drinking Water by PH-Heterogenized Heterotrophic Denitrification Facilitated with Ferrous Sulfide-Based Autotrophic Denitrification. Bioresource Technology, 102(21):10154–10157.
HUANG, C. P., WANG, H. W., ve CHİU, P. C., 1998. Nitrate Reduction by Metallic Iron. Water Research, 32(8):2257–2264.
HUANG, H. K., ve TSENG, S. K., 2001. Nitrate Reduction by Citrobacter Diversus under Aerobic Environment. Applied Microbiology and Biotechnology, 55(1):90–94.
HUANG, Y. H., ve ZHANG, T. C., 2004. Effects of Low PH on Nitrate Reduction by Iron Powder. Water Research, 38(11):2631–2642.
IVANOV, Y. G., RUDAKOVA, E. V., CHAMAEV, V. N., ve MATUSKOV, Y. E., 1989. Effect of Thiosulfate and of Sulfide on Biochemical Oxidation of Surface-Active Substances. Fibre Chemistry, 20(5):306–309.
JANZEN, H. H., ve BETTANY, J. R., 1986. Influence of Thiosulfate on Nitrification of Ammonium in Soil 1. Soil Science Society of America Journal, 50(3):803–806.
JEDRYCHOWSKİ, W., BOEİNG, H., WAHRENDORF, J., POPİELA, T., TOBİASZ-ADAMCZYK, B., ve KULİG, J., 1993. Vodka Consumption, Tobacco Smoking and Risk of Gastric Cancer in Poland. International Journal of Epidemiology, 22(4):606–613.

JEDRYCHOWSKİ, W., MAUGERİ, U., ve BİANCHİ, I., 1997. Environmental Pollution in Central and Eastern European Countries: A Basis for Cancer Epidemiology. Reviews on Environmental Health, 12(1):1–24.

JİANPİNG, W., LEİ, P., LİPİNG, D., ve GUOZHU, M., 2003. The Denitrification Treatment of Low C/N Ratio Nitrate-Nitrogen Wastewater in a Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed Bioreactor. Chemical Engineering Journal, 94(2):155–159.

JØRGENSEN, C. J., STİG JACOBSEN, O. L. E., ELBERLİNG, B. O., ve AAMAND, J., 2009. Microbial Oxidation of Pyrite Coupled to Nitrate Reduction in Anoxic Groundwater Sediment. Environmental science & technology, 43(13):4851–4857.

JU, X., SİERRA-ALVAREZ, R., FİELD, J., BYRNES, D. J., BENTLEY, H., ve BENTLEY, R., 2008. Microbial Perchlorate Reduction with Elemental Sulfur and Other Inorganic Electron Donors. Chemosphere 71(1):114–122.

KAÇAROĞLU, F., ve GÜNAY, G., 1997. Groundwater Nitrate Pollution in an Alluvium Aquifer, Eskisehir Urban Area and Its Vicinity, Turkey. Environmental Geology, 31(3–4):178–184.

KAHL, G., 2015. Conditional Regulatory Program (CRP). The Dictionary of Genomics, Transcriptomics and Proteomics, New Jersey, (3):1s.

KAHRAMAN, N., KARABULUT, B. Y., ATASOY, A. D., ve YEŞİLNACAR, M. İ., 2016. Harran Ovası Serbest Akiferinde Yaz ve Kış Dönemleri Nitrat Kirliliğinin Araştırılması. Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 1(2):1–8.

KATRİ H., PONGRAACZ, E., VAAİSAANEN, V., PAP, N., MANTTARİ, M., LANGWALDT, J., ve KEİSKİ, R. L., 2009. Concentration of Ammonium and Nitrate from Mine Water by Reverse Osmosis and Nanofiltratio. Desalination, 240(1):280–289.

KİLİÇ, A., ÖZGÜN, D., BAŞAK, S., CUCİ, Y., ve ÇİNAR, Ö., 2013. Pestisit Kaynaklı Endosülfanın Yeraltısularının Arıtımında Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyona Etkisi. KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi, 16(3):48–55.

KİM, E-W., ve 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., ve BAE, J. H., 2004. Performance of a Sulphur-Utilizing Fluidized Bed Reactor for Post-Denitrification. Process Biochemistry, 39(11):1591–1597.

KİM, H. G., KİM, S. S., KİM, S. C., ve JOO, H. J., 2018. Effects of Ca^{2+} on Biological Nitrogen Removal in Reverse Osmosis Concentrate and Adsorption Treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 57:216–225.

KİM, I., OH, S., BUM, M., LEE, J., ve LEE, S., 2002. Monitoring the Denitrification of Wastewater Containing High Concentrations of Nitrate with Methanol in a Sulfur-Packed Reactor. Applied Microbiology and Biotechnology, 59(1):91–96.

KİM, I. S., ve SON, J-H., 2000. Impact of COD/N/S Ratio on Dentrification by the Mixed Cultures of Sulfate Reducing Bacteria and Sulfur Denitrifying Bacteria. Water Science and Technology, 42(3–4):69–76.

KİM, J., ve BENJAMİN, M. M., 2004. Modeling a Novel Ion Exchange Process for Arsenic and Nitrate Removal. Water Research, 38(8):2053–2062.

KİM, Y. H., HWANG, E. D., SHİN, W. S., CHOİ, J. H., HA, T. W., ve CHOİ, S. J., 2007. Treatments of Stainless Steel Wastewater Containing a High Concentration of Nitrate Using Reverse Osmosis and Nanomembranes.

Desalination, 202(1–3):286–292.
KOCAER, F. O., ve ALKAN, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atiksularinin Aritim Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1):47–55.
KODAMA, Y., ve WATANABE, K., 2004. Thiohalorhabdus Denitrificans Gen. Nov., Sp. Nov., an Extremely Halophilic, Sulfur-Oxidizing, Deep-Lineage Gammaproteobacterium from Hypersaline Habitats. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 54(6):2297–2300.
KOENİG, A., ve LİU, L. H., 2001. Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulphur Packed-Bed Reactors. Water Research, 35(8):1969–1978.
KOENİG, A., ve LİU, L H, 1996. Autotrophic Denitrification of Landfill Leachate Using Elemental Sulphur. Water Science and Technology, 34(5–6):469–476.
KURT, M., DUNN, I. J., ve BOURNE, J. R., 1987. Biological Denitrification of Drinking Water Using Autotrophic Organisms with H_2 in a Fluidized-bed Biofilm Reactor. Biotechnology and Bioengineering, 29(4):493–501.
LASHNER, B. A., HANAUER, S. B., ve SİLVERSTEİN, M. D., 1988. Optimal Timing of Colonoscopy to Screen for Cancer in Ulcerative Colitis. Annals of Internal Medicine, 108(2):274–278.
LEAF, C. D., WİSHNOK, J. S., ve TANNENBAUM, S. R., 1989. L-Arginine Is a Precursor for Nitrate Biosynthesis in Humans. Biochemical and Biophysical Research Communications, 163(2):1032–1037.
LEE, D. U., LEE, I. S., CHOİ, Y. D., ve BAE, J. H., 2001. Effects of External Carbon Source and Empty Bed Contact Time on Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification. Process Biochemistry, 36(12):1215–1224.
LENNON, M. A., WHELTON, H., O'MULLANE, D., ve EKSTRAND, J., 2004. Rolling Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Draft for Review and Comments. World Health Organization. Switzerland.
LİU, H., JİANG, W., WAN, D., ve QU, J., 2009. Study of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. Journal of Hazardous Materials, 169(1–3):23–28.
LİU, L. H., ve KOENİG, A., 2002. Use of Limestone for PH Control in Autotrophic Denitrification: Batch Experiments. Process Biochemistry, 37(8):885–893.
LOUW, L., ROUX, K., TREDOUX, A., TOMİC, O., NAES, T., NİEUWOUDT, H. H., ve RENSBURG, R. V., 2009. Characterization of Selected South African Young Cultivar Wines Using FTMIR Spectroscopy, Gas Chromatography, and Multivariate Data Analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57(7):2623–2632.
LUK, G. K., ve AU-YEUNG, W. C., 2002. Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater. Advances in Environmental Research, 6(4):441–453.
MALEKİAN, R., ABEDİ-KOUPAİ, J. ve ESLAMİAN, S. S., 2011. Use of Zeolite and Surfactant Modified Zeolite as Ion Exchangers to Control Nitrate Leaching. World Academy of Science Engineering and Technology, 76(4):715–719.
MARİJA N., MİLİNKOVİĆ, D., ve Habuda-Stanić, M., 2017. Nitrate Removal from Water by Ion Exchange. Croatian Journal of Food Science and Technology, 9(2):182–186.
MARİNAS, B. J., 1991. Reverse Osmosıs Technology for Wastewater Reuse. Water

Science and Technology, 24(9):215–227.
MARTİENSSEN, M., ve SCHÖPS, R., 1999. Population Dynamics of Denitrifying Bacteria in a Model Biocommunity. Water Research, 33(3):639–646.
MATOS, C. T., VELİZAROV, S., CRESPO, J. G., ve REİS, M. A.M., 2006. Simultaneous Removal of Perchlorate and Nitrate from Drinking Water Using the Ion Exchange Membrane Bioreactor Concept. Water Research, 40(2):231–240.
MAUTNER, A., MAPLES, H. A., SEHAQUİ, H., ZİMMERMANN, T., LARRAYA, U. P., MATHEW, A. P., LAİ, C. Y., Li, K., ve BİSMARCK., A., 2016. Nitrate Removal from Water Using a Nanopaper Ion-Exchanger. Environmental Science: Water Research & Technology, 2(1):117–124.
MCCASLAND, M., (Cornell University). 1985. Nitrate: Health Effects in Drinking Water. Cornell Cooperative Extension.
MİLLANO, E. F., ve SORBER, C. A., 1986. Treatment of thiosulfate-containing wastewater in activated sludge systems. Journal (Water Pollution Control Federation), 58(9):917–923.
MİNG-Ju C., Yİ-TZU KUO, K. J., 1996. Nanoparticles and Microparticles for Drug and Vaccine Delivery. Journal of Anatomy, 189(3):503–505.
MİSHRA, P. C., ve PATEL., R. K.,2009. Use of Agricultural Waste for the Removal of Nitrate-Nitrogen from Aqueous Medium. Journal of Environmental Management, 90(1):519–522.
MİZUTA, K., MATSUMOTO, T., HATATE, Y., NİSHİHARA, K., ve NAKANİSHİ, T., 2004. Removal of Nitrate-Nitrogen from Drinking Water Using Bamboo Powder Charcoal. Bioresource Technology, 95(3):255–257.
MOHSENİ-BANDPİ, A., ELLİOTT, D. J., ve ZAZOULİ, M. A., 2013. Biological Nitrate Removal Processes from Drinking Water Supply - A Review. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 11(1):1–11.
MOKHAYERİ, Y., RİFFAT, R., TAKACS, I., DOLD, P., BOTT, C., HİNOJOSA, J., BAİLEY, W., ve MURTHY, S., 2008. Characterizing Denitrification Kinetics at Cold Temperature Using Various Carbon Sources in Lab-Scale Sequencing Batch Reactors. Water Science and Technology, 58(1):233–238.
MOON, H. S., SHİN, D. Y., NAM, K., ve KİM, J. Y., 2008. A Long-Term Performance Test on an Autotrophic Denitrification Column for Application as a Permeable Reactive Barrier. Chemosphere, 73(5):723–728.
MORAES, B. S., SOUZA, T. S. O., ve FORESTİ, E., 2012. Effect of Sulfide Concentration on Autotrophic Denitrification from Nitrate and Nitrite in Vertical Fixed-Bed Reactors. Process Biochemistry, 47(9):1395–1401.
MULİA, S. D., 2020. Kınerja Kolom Adsorpsı Konfıgurası Serı Dengan Adsorben Batu Apung Untuk Penyısıhan Logam Kadmıum (cd) Dan Seng (zn) Darı Larutan Aır Tanah Sımulası. Universitas Andalas. PhD Tesis, Indonesian.
MUSLU, Y., 1998. Çevre Mühendisliğinin Esasları. İTÜ, İstanbul,
MYLONA, P., PAWLOWSKİ, K., ve BİSSELİNG, T., 1995. Symbiotic Nitrogen Fixation. The Plant Cell, 7(7):869.
NAPİER, J. M., ve BUSTAMANTE, R. B., 1988. In-situ Biodenitrification of the S-3 Ponds. Environmental Progress, 7(1):13–16.
NAS, B., ve BERKTAY, A., 2006. Groundwater Contamination by Nitrates in the City of Konya,(Turkey): A GIS Perspective. Journal of Environmental Management, 79(1):30–37.

NİELSEN, A. H., VOLLERTSEN, J., ve HVİTVED-JACOBSEN, T., 2003. Determination of Kinetics and Stoichiometry of Chemical Sulfide Oxidation in Wastewater of Sewer Networks. Environmental Science & Technology, 37(17):3853–3858.

NİELSEN, J. L., ve NİELSEN, P. H., 1998. Microbial Nitrate-Dependent Oxidation of Ferrous Iron in Activated Sludge. Environmental Science and Technology, 32(22):3556–3561.

NOLAN, B. T., RUDDY, B. C., HİTT, K. J., ve HELSEL, R. D., 1997. Risk of Nitrate in Groundwaters of the United States - A National Perspective. Environmental Science and Technology, 31(8):2229–2236.

NOLL, K. E., GOUNARİS, V., ve HOU, W. S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control‖ Lewis. Chelsea, MI, 21–22.

NUHOGLU, A., PEKDEMİR, T., YİLDİZ, E., KESKİNLER, B., ve AKAY, G., 2002. Drinking Water Denitrification by a Membrane Bio-Reactor. Water Research, 36(5):1155–1166.

NURİZZO, C., ve MEZZANOTTE, V., 1992. Groundwater Biodenitrification on Sand Fixed Film Reactor Using Sugars as Organic Carbon Source. Water Science and Technology, 26(3–4):827–834.

OHE, K., NAGAE, Y., NAKAMURA, S., ve BABA, Y., 2003. Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36(4):511–515.

ORHON, Derin. 1997. Modeling of Activated Sludge Systems.USA.

ORLANDO, U. S., BAES, A. U., NİSHİJİMA, W., ve OKADA, M., 2002. A New Procedure to Produce Lignocellulosic Anion Exchangers from Agricultural Waste Materials. Bioresource Technology, 83(3):195–198.

ÖZTÜRK, N., ve BEKTAŞ, T. E., 2004. Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials. Journal of Hazardous Materials, 112(1–2):155–162.

PARK, J. H., SHİN, H. S., LEE, I. S. ve BAE, J. H., 2002. Denitrification of High NO_3−-N Containing Wastewater Using Elemental Sulfur; Nitrogen Loading Rate and N_2O Production. Environmental Technology, 23(1):53–65.

PATUREAU, D., BERNET, N., ve MOLETTA, R., 1997. Combined Nitrification and Denitrification in a Single Aerated Reactor Using the Aerobic Denitrifier Commonas Sp. Strain SGLY2. Water Research, 31(6):1363–1370.

PİRSAHEB, M., KHOSRAVİ, T., SHARAFİ, K., ve MORADİ, M., 2016. Comparing Operational Cost and Performance Evaluation of Electrodialysis and Reverse Osmosis Systems in Nitrate Removal from Drinking Water in Golshahr, Mashhad. Desalination and Water Treatment, 57(12):5391–5397.

PRADHAN, S., FAN, L., ve RODDİCK, A. F., 2015. Removing Organic and Nitrogen Content from a Highly Saline Municipal Wastewater Reverse Osmosis Concentrate by UV/H_2O_2-BAC Treatment. Chemosphere, 136:198-203.

PRİMO, O., RİVERO, M. J., URTİAGA, A. M., ve ORTİZ, I., 2009. Nitrate Removal from Electro-Oxidized Landfill Leachate by Ion Exchange. Journal of Hazardous Materials, 164(1):389–393.

PROSNANSKY, M., SAKAKİBARA, Y., ve KURODA, M., 2002. High-Rate Denitrification and SS Rejection by Biofilm-Electrode Reactor (BER) Combined with Microfiltration. Water Research, 36(19):4801–4810.

PURTSCHERT, I., ve GUJER, W., 1999. Population Dynamics by Methanol

Addition in Denitrifying Wastewater Treatment Plants. Water Science and Technology, 39(1):43.
RAJMOHAN, K. S., GOPİNATH, M., ve CHETTY, R., 2016. Review on Challenges and Opportunities in the Removal of Nitrate from Wastewater Using Electrochemical Method. Journal of Environmental Biology, 37(6)1519-1528.
RICHARD, Y. R., 1989. Operating Experiences of Full-Scale Biological and Ion-Exchange Denitrification Plants in France. Water and Environment Journal, 3(2):154–167.
RİCHARDS, L. A., VUACHÈRE, M., ve SCHÄFER, A. I., 2010. Impact of PH on the Removal of Fl Uoride , Nitrate and Boron by Nano Fi Ultration / Reverse Osmosis. Desalination, 261(3):331–337.
RİJN, J. V., TAL, Y., ve SCHREİER, H. J., 2006. Denitrification in Recirculating Systems: Theory and Applications. Aquacultural Engineering, 34(3):364–376.
RİTTER, N., ve VANCE, C., 2011. The Determinants of Bicycle Helmet Use: Evidence from Germany. Accident Analysis & Prevention, 43(1):95–100.
RİTTMANN, B. E., NERENBERG, R., LEE, K-C., NAJM, I., GİLLOGLY, T. E., LEHMAN, G. E., ve ADHAM. S. S., 2004. Hydrogen-Based Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor (MBfR) for Removing Oxidized Contaminants. Water Science and Technology: Water Supply, 4(1):127–133.
ROCCA, C. D., BELGİORNO, V., ve MERİÇ, S., 2007. Overview of In-Situ Applicable Nitrate Removal Processes. Desalination, 204(1–3):46–62.
RODRIGUEZ-MAROTO, J. M., GARCIA-HERRUZO, F., GARCIA-RUBİO, A., GOMEZ-LAHOZ, C., ve VEREDA-ALONSO, C., 2009. Kinetics of the Chemical Reduction of Nitrate by Zero-Valent Iron. Chemosphere, 74(6):804–809.
SAHİNKAYA, E., ve DURSUN, N., 2012. Sulfur-Oxidizing Autotrophic and Mixotrophic Denitrification Processes for Drinking Water Treatment: Elimination of Excess Sulfate Production and Alkalinity Requirement. Chemosphere, 89(2):144–149.
SAHİNKAYA, E., DURSUN, N., KİLİC, A., DEMİREL, S., UYANİK, S., ve CİNAR, Ö., 2011. Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Oxidizing Autotrophic Denitrification Process for Drinking Water Treatment: Control of Sulfate Production. Water Research, 45(20):6661–6667.
SAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., AKTAŞ, Ö., UCAR, D., ve WANG, Z., 2015. Sulfur-Based Autotrophic Denitrification of Drinking Water Using a Membrane Bioreactor. Chemical Engineering Journal, 268:180–186.
SAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., ve UCAR, D., 2016. A Novel Elemental Sulfur-Based Mixotrophic Denitrifying Membrane Bioreactor for Simultaneous Cr(VI) and Nitrate Reduction. Journal of Hazardous Materials, 324:15–21.
SAMATYA, S., KABAY, N., YÜKSEL, Ü., ARDA, M., ve YÜKSEL, M., 2006. Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Nitrate Selective Ion Exchange Resins. Reactive and Functional Polymers, 66(11):1206–1214.
SAN MİGUEL, G., LAMBERT, S. D., ve GRAHAM, N. J. D., 2006. A Practical Review of the Performance of Organic and Inorganic Adsorbents for the Treatment of Contaminated Waters. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 81(10):1685–1696.
SAUTHİER, N., GRASMİCK, A., ve BLANCHETON, J. P., 1998. Biological

Denitrification Applied to a Marine Closed Aquaculture System. Water Research, 32(6):1932–1938.
SCHOEMAN, J. J., 2009. Nitrate-Nitrogen Removal with Small-Scale Reverse Osmosis, Electrodialysis and Ion-Exchange Units in Rural Areas. Water SA, 35(5):721–728.
SCHOEMAN, J. J., ve STEYN, A., 2003. Nitrate Removal with Reverse Osmosis in a Rural Area in South Africa. Desalination, 155:15–26.
SEDER-COLOMİNA, M., 2014. Sulfur-Based Denitrification of Organic-Deficient, Acidic, Low Temperature and Heavy Metal Contaminated Waters in Fluidized-Bed Reactors. PhD Tesis, 252s.
SEKHON, G. S., 1995. Fertilizer-N Use Efficiency and Nitrate Pollution of Groundwater in Developing Countries. Journal of Contaminant Hydrology, 20(3–4):167–184.
SELEK, Z., ve YETİS, D. A., 2017. Assessment of Nitrate Contamination in a Transnational Groundwater Basin: A Case Study in the Ceylanpinar Plain, Turkey. Environmental Earth Sciences, 76(20):1–11.
SELF, J. R., ve WASKOM, R. M., 1992. Nitrates in Drinking Water.
SHAO, M., ZHANG, T., ve FANG, H. H. P., 2009. Autotrophic Denitrification and Its Effect on Metal Speciation during Marine Sediment Remediation. Water Research, 43(12):2961–2968.
SHEARER, L. A., GOLDSMİTH, J. R., YOUNG, C., KEARNS, O.A., ve TAMPLİN, B. R., 1972. Methemoglobin Levels in Infants in an Area with High Nitrate Water Supply. American Journal of Public Health, 62(9):1174–1180.
SHKOLNİKOV, V., BAHGA, S. S., ve SANTİAGO, J. G., 2012. Desalination and Hydrogen, Chlorine, and Sodium Hydroxide Production via Electrophoretic Ion Exchange and Precipitation. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(32):11534–11545.
SHRİMALİ, M., ve SİNGH, K. P., 2001. New Methods of Nitrate Removal from Water. Environmental Pollution, 112(3):351–359.
SHUVAL, H. I., ve GRUENER, N., 1972. Epidemiological and Toxicological Aspects of Nitrates and Nitrites in the Environment. American Journal of Public Health, 62(8):1045–1052.
SİERRA-ALVAREZ, R., BERİSTAİN-CARDOSO, R., SALAZAR, M., GÓMEZ, J., RAZO-FLORES, E., ve Field, J. A., 2007. Chemolithotrophic Denitrification with Elemental Sulfur for Groundwater Treatment. Water Research, 41(6):1253–1262.
SOARES, M. I. M., 2002. Denitrification of Groundwater with Elemental Sulfur. Water Research, 36(5):1392–1395.
SØİLAND, K., 2018. Analysis of Ammonium and Nitrate with Ion Selective Electrodes (ISE) in Recirculating Aquaculture Systems (RAS) and a Test of Ag - TiO_2 Nanotube Composite Material as Antifouling Sensor Protection. Chemical Engineering and Biotechnology, Master Tesis.
SOROKİN, D. Y., TOUROVA, T. P., GALİNSKİ, E. A., MUYZER, G., ve KUENEN, J. G., 2008. Thiohalorhabdus Denitrificans Gen. Nov., Sp. Nov., an Extremely Halophilic, Sulfur-Oxidizing, Deep-Lineage Gammaproteobacterium from Hypersaline Habitats. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 58(12):2890–2897.
SOYLU, M., ve GÖKKUŞ, Ö., 2017. Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi

Uygulamalari. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6(1):11–20.
SPİEGELHALDER, B., EİSENBRAND, G., ve PREUSSMANN, R., 1976. Influence of Dietary Nitrate on Nitrite Content of Human Saliva: Possible Relevance to in Vivo Formation of N-Nitroso Compounds. Food and Cosmetics Toxicology, 14(6):545–548.
STRAUB, K. L., BENZ, M., ve SCHİNK, B., 2001. Iron Metabolism in Anoxic Environments at near Neutral PH. FEMS Microbiology Ecology, 34(3):181–186.
STREBEL, O., DUYNİSVELD, H. M. W., ve BÖTTCHER, J., 1989. Nitrate Pollution of Groundwater in Western Europe. Agriculture, Ecosystems and Environment, 26(3–4):189–214.
SUN, W., SİERRA, R., ve FİELD, A. J., 2008. Anoxic Oxidation of Arsenite Linked to Denitrification in Sludges and Sediments. Water Research, 42(17):4569–4577.
SUPER, M, H., HEESE, D. V., MACKENZİE, D., DEMPSTER, W. S., PLESSİS, J. D., ve FERREİRA, J. J., 1981. An Epidemiological Study of Well-Water Nitrates in a Group of South West African/Namibian Infants. Water Research, 15(11):1265–1270.
SUZUKİ, Y., MARUYAMA, T., NUMATA, H., SATO, H., ve ASAKAWA, M., 2003. Performance of a Closed Recirculating System with Foam Separation, Nitrification and Denitrification Units for Intensive Culture of Eel: Towards Zero Emission. Aquacultural Engineering, 29(3–4):165–182.
TALLEC, G., GARNİER, J., BİLLEN, G., ve GOUSAİLLES, M., 2006. Nitrous Oxide Emissions from Secondary Activated Sludge in Nitrifying Conditions of Urban Wastewater Treatment Plants: Effect of Oxygenation Level. Water Research, 40(15):2972–2980.
THOMAS J., GARY. S., ve LOGSDON, S., 1978. Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics. American Water Works Association, 70(2):105–112.
TOKG, S., HASAN S., no date. Dokuz Eyl, Z E T Temiz, and Suyu Standartlar.İçme Suyu Standartlari ve Güvenilir İçme Suyu. 3. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, no. Ts 266.
TOWNSEND, J. H., KRYSKO, K. L., ve ENGE, K. M., 2003. Introduced Iguanas in Southern Florida: A History of More than 35 Years., Iguana, 10(4):111–118.
TRİCKER, A. R., MOSTAFA, M. H., SPİEGELHALDER, B., ve PREUSSMANN, R., 1989. Urinary Excretion of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds in Schistosomiasis and Bilharzia Bladder Cancer Patients. Carcinogenesis, 10(3):547–552.
UCAR, D., COKGOR, E. U., ve SAHİNKAYA, E., 2016a. Heterotrophic-Autotrophic Sequential System for Reductive Nitrate and Perchlorate Removal. Environmental Technology (United Kingdom), 37(2):183–191.
UCAR, D., COKGOR, E. U., ve ŞAHİNKAYA, E., 2016. Simultaneous Nitrate and Perchlorate Reduction Using Sulfur-Based Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Processes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 91(5):1471–1477.
UÇAR, D., COKGOR, E. U., ve ŞAHİNKAYA, E., 2015. Evaluation of Nitrate and Perchlorate Reduction Using Sulfur-Based Autotrophic and Mixotrophic

Denitrifying Processes. Water Science & Technology: Water Supply, 16(1):208-218.
UCAR, D., COKGOR, E. U., SAHİNKAYA, E., CETİN, U., BEREKETOGLU, C., CALİMLİOGLU, B., GONCU, B., ve YURTSEVER, A., 2017a. Simultaneous Nitrate and Perchlorate Removal from Groundwater by Heterotrophic-Autotrophic Sequential System. International Biodeterioration and Biodegradation, 116:83–90.
UCAR, D., SAHİNKAYA, E., YİLMAZ, T., ve CAKMAK, Y., 2019. Simultaneous Nitrate and Perchlorate Reduction in an Elemental Sulfur-Based Denitrifying Membrane Bioreactor. International Biodeterioration and Biodegradation, 144:104741.
UHLMAN, K., ve ARTİOLA, J., 2015. Nitrate Contamination Potential in Arizona Groundwater: Implications for Drinking Water Wells. International Groundwater Resources Assessment Centre, January:1–27.
VASİLİADOU, I. A., KARANASİOS, K. A., PAVLOU, S., ve VAYENAS, D. V., 2009. Experimental and Modelling Study of Drinking Water Hydrogenotrophic Denitrification in Packed-Bed Reactors. Journal of Hazardous Materials, 165(1–3):812–824.
WANG, J., ve CHU, L., 2016. Biological Nitrate Removal from Water and Wastewater by Solid-Phase Denitrification Process. Biotechnology Advances, 34(6):1103–1112.
WANG, Y., GAO, B. Y., YUE, W. W., ve YAN, Q. Y., 2007. Adsorption Kinetics of Nitrate from Aqueous Solutions onto Modified Wheat Residue. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 308(1–3):1–5.
WARD, M. H., THEO, M., LEVALLOİS, P., BRENDER, J., GULİS, G., NOLAN, B. T. ve VANDERSLİCE, J., 2005. Workgroup Report : Drinking-Water Nitrate and Health Recent Findings and Research Needs. Environmental Health Perspectives, 113(11):1607–1614.
WĄSİK, E., BOHDZİEWİCZ, J., ve BLASZCZYK, M., 2001. Removal of Nitrate Ions from Natural Water Using a Membrane Bioreactor. Separation and Purification Technology, 22–23:383–392.
WEBER, W. J., 1972. Physiochemical Processes for Water Quality Control.
WESTERHOFF, P., ve JAMES, J., 2003. Nitrate Removal in Zero-Valent Iron Packed Columns. Water Research, 37(8):1818–1830.
WHO., 1996. Guidelines for Drinking-Water Quality - Second Edition - Volume 2 - Health Criteria and Other Supporting Information. World Health Organisation (WHO) 1996.
YANG, G. C.C., ve LEE, H. L., 2005. Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways. Water Research, 39(5):884–894.
YENİYURT, C., HEMMAMİ, M., CAGİRANKAYA, S., ve KOOPMANSCHAP, E., 2011. Türkiye'nin Ramsar Alanlarında Sulak Alan Yönetim Planları Degerlendirme Raporu. Doga Derneği, Ankara, 34.
YESİLNACAR, M. I., ve GULLUOGLU, M. S., 2008. Hydrochemical Characteristics and the Effects of Irrigation on Groundwater Quality in Harran Plain, GAP Project, Turkey. Environmental Geology, 54(1):183–196.
YİLMAZ, T., YUCEL, A., CAKMAK, Y., UYANİK, S., YURTSEVER, A., ve UCAR, D., 2019. Treatment of Acidic Mine Drainage in Up-Flow Sulfidogenic Reactor: Metal Recovery and the PH Neutralization. Journal of Water Process

Engineering, 32:5–11.
YOUNG, G K., BUNGAY, H. R., BROWN, L. M., ve PARSONS, W. A., 1964. Chemical Reduction of Nitrate in Water. Journal of the Water Pollution Control Federation, 36(3):395–398.
ZAWAİDEH, L. L., ve ZHANG, C. T., 1998. The Effects of PH and Addition of an Organic Buffer (HEPES) on Nitrate Transformation in Fe0-Water Systems. Water Science and Technology, 38(7;6):107–115.
ZEMAN, C. L., KROSS, B., ve VLAD, M., 2002. A Nested Case-Control Study of Methemoglobinemia Risk Factors in Children of Transylvania, Romania. Environmental Health Perspectives, 110(8):817–822.
ZHANG, M., ZHANG, T., SHAO, M. F., ve FANG, H. H.P., 2009. Autotrophic Denitrification in Nitrate-Induced Marine Sediment Remediation and Sulfurimonas Denitrificans-like Bacteria. Chemosphere, 76(5):677–682.
ZHANG, M., PİNG, Z., WEİ, L., RU, W., SHUANG, D., ve GHULAM, A., 2015. Performance of Nitrate-Dependent Anaerobic Ferrous Oxidizing (NAFO) Process: A Novel Prospective Technology for Autotrophic Denitrification. Bioresource Technology, 179:543–548.
ZHANG, T, C., ve LAMPE, G. D., 1999. Sulfur: Limestone Autotrophic Denitrification Processes for Treatment of Nitrate-Contaminated Water: Batch Experiments. Water Research, 33(3):599–608.
ZHANG, W. L., TİAN, Z. X., ZHANG, N., ve X. Q. Li. 1996. Nitrate Pollution of Groundwater in Northern China. Agriculture Ecosystems and Environment, 59 (3):223–231.
ZHANG, Y., Lİ, C., WU, Y., ZHANG, Y., ZHOU, Z., ve CAO, B., 2019. A Microfluidic Gradient Mixer-Flow Chamber as a New Tool to Study Biofilm Development under Defined Solute Gradients. Biotechnology and Bioengineering, 116(1):54–64.
ZHOU, Z., ANSEMS, N., TORFS, P., 2015. A Global Assessment of Nitrate Contamination in Groundwater. International Groundwater Resources Assessment Centre.
ZOU, G., PAPİRİO, S., LAKANİEMİ, A M., AHORANTA, S, H., ve PUHAKKA, J A., 2016. High Rate Autotrophic Denitrification in Fluidized-Bed Biofilm Reactors. Chemical Engineering Journal, 284:1287–1294.
ZOU, G., PAPİRİO, S., YLİNEN, A., Dİ CAPUA, F., LAKANİEMİ, A M., ve PUHAKKA, J A., 2014. Fluidized-Bed Denitrification for Mine Waters. Part II: Effects of Ni and Co. Biodegradation, 25(3):417–423.
ZOU, G., PAPİRİO, S., LAKANİEMİ, A M., AHORANTA, S H., PUHAKKA, J A., 2015. High Rate Autotrophic Denitrification in Fluidized-Bed Biofilm Reactors. Chemical Engineering Journal, 284:1287–1294.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı **:** Amine YÜCEL

Uyruğu **:** T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Diyarbakır, 13.04.1996

Telefon **:** 0534 839 5806

e-mail **:** amineycll@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cem Sultan Lisesi, Bursa	2014
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2018
Yüksek Lisans: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Şanlıurfa		2020

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLANMIŞ YAYIN

Amine YÜCEL, Deniz UÇAR, Özlem DEMİR, Yeraltı Sularından Biyolojik Nitrat Giderimde Kullanılan Reaktör Tipleri, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,8(3),77-83,2019.

SEMPOZYUM

Amine YÜCEL, Deniz UÇAR, Özlem DEMİR, Reactor types used in biological nitrate removal from groundwater, 4th international engineering and natural sciences, 06-08, 2019, Diyarbakır.