



**ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİNDE
SON 15 YIL VE YENİ EĞİLİMLER**

Şule ÇINAR

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı
Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN
2019
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİNDE SON 15 YIL VE YENİ
EĞİLİMLER**

Şule ÇINAR

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİNDE SON 15 YIL VE YENİ EĞİLİMLER

Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN danışmanlığında, Şule ÇINAR tarafından hazırlanan bu çalışma 18/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı-Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (+3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Fatma EKMEKYAPAR TORUN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **08/08/2019** tarih ve **32/61** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN Y.
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIKSULARDAN AZOT GİDERİMİNDE SON 15 YIL ve YENİ EĞİLİMLER

Şule ÇINAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

Günümüzde giderek artan çevre kirliliğine bağlı olarak artan su kirliliği gelecekte canlılar için içme ve kullanma suyu erişimini kısıtlayacak boyutlara gelmektedir. Su kirliliğine neden olan en yaygın ve etkili maddeler grubundan birisi de azotlu maddelerdir. Bu çalışmada, son 15 yılda literatürde yayınlanmış olan azotlu madde giderimiyle ilgili makaleler incelenmiş olup, bu çalışmalar atıksu arıtımında kullanılan azotlu madde giderim proseslerine göre sınıflandırılmış ve değerlendirilmiştir. Çalışma süresince göze çarpan en önemli nokta son 10 yılda bu konu üzerine yapılan çalışmaların sayısındaki büyük artış ve daha çok, az çamur üreten, ekonomik ve işletme stabilitesine sahip çalışmalar üzerinde durulduğudur.

2019, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Atıksu arıtımı, azotlu madde, nitrat.

ABSTRACT

MS Thesis

LAST 15 YEARS and NEW TRENDS in NITROGEN REMOVAL from WASTEWATER

Şule ÇINAR

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN

Nowadays, due to the increasing environmental pollution, increasing water pollution is reaching to the extent that will restrict access to drinking and potable water for living things in the future. Nitrogenous substances are one of the most common and effective substances that cause water pollution. In this study, articles related to nitrogenous removal have been examined in the last 15 years and these studies have been classified and evaluated according to nitrogenous removal processes used in wastewater treatment. The most important point during the study is the increase in the number of studies on this subject in the last 10 years and rather the studies that produce less sludge and which have economic and operational stability.

2019, 98 pages

Keywords: Wastewater treatment, nitrogenous substance, nitrate.

TEŞEKKÜR

Eğitimim süresince bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN'a en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İhtiyaç duyduğum zamanlarda her daim yardımına koşan, kuzenlerim Onur VURAL ve Mert VURAL'a böylesi uzun ve yorucu bir eğitim döneminde yanımda oldukları için minnettarım.

Başarılı olmamın yolunun çalışmaktan geçtiğini bana öğreten, daha başarılı işler yapmam için beni destekleyen, sevgilerini, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen hayatımdaki en değerli insanlara, sevgili babam Kenan ÇINAR'a, sevgili annem Nevver ÇINAR'a ve kardeşlerim Salih ÇINAR ve Cüneyt ÇINAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Şule ÇINAR

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Nitrat Kaynakları	3
2.1.1. Doğal nitrat kaynakları	4
2.1.2. Yapay nitrat kaynakları	5
2.2. Nitratın Zararları.....	6
2.3. Atıksulardan Nitrat Giderme Metotları	9
2.3.1. Fizikokimyasal yöntemler	9
2.3.1.a. Hava sıyırma	9
2.3.1.b. İyon değişimi	10
2.3.1.c. Kırılma noktası klorlaması	10
2.3.1.d. Elektrodializ yöntemi	12
2.3.1.e. Ters osmoz.....	12
2.3.1.f. Adsorpsiyon	13
2.3.1.g. Membran biyofilm reaktör	18
2.3.2. Biyolojik yöntemler.....	19
2.3.2.a. Nitrifikasyon.....	19
2.3.2.b. Denitrifikasyon.....	21
2.3.3. Yenilikçi azot giderim yöntemleri.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.2. Yöntem	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	27

4.1. Atıksulardan Nitrat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalara Ait İstatistiki Bilgiler.....	27
4.2. Atıksulardan Nitrat Giderimi Üzerine Çalışmaların Değerlendirilmesi.....	28
4.2.1. Biyolojik yöntemlerle yapılan çalışmalar.....	28
4.2.1.a. Konvansiyonel nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri	29
4.2.1.b. Nitritasyon-denitritasyon prosesleri	29
4.2.1.c. Endojen denitritasyon prosesleri	30
4.2.1.d. Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) prosesleri	30
4.2.2. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalar.....	70
4.2.2.a. Adsorpsiyon ile azot giderimi.....	70
4.2.2.b. Elektrokimyasal yöntemlerle azot giderimi	74
5. SONUÇ	80
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nitrat birikiminin kaynakları ve canlılarla olan ilişkisi.....	4
Şekil 2.2. Doğal alanlarda azot kaynakları ve azot akıntıları	5
Şekil 2.3. Kırılma noktası klorlaması eğrisi.....	11
Şekil 2.4. Adsorplanan ve adsorplayan katı	13
Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması.....	14
Şekil 2.6. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu.....	15
Şekil 4.1. Atıksulardan nitrat giderimi konusunda yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı.....	27
Şekil 4.2. Atıksulardan nitrat giderimi konusunda yapılan çalışmaların yıllara ve arıtma türüne göre dağılımı	28
Şekil 4.3. SOD kolonuna ait şematik diyagram.....	33
Şekil 4.4. Rabah ve ark ait yukarı akışlı akışkan yatak reaktör	34
Şekil 4.5. Liao ve ark ait genişletilmiş çamur yatak reaktör.....	36
Şekil 4.6. Nagadomi ve ark tarafından kullanılan reaktör	37
Şekil 4.7. Ruan ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi	39
Şekil 4.8. Zhu ve ark tarafından kullanılan deney sistemi	42
Şekil 4.9. Pelaz ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi	43
Şekil 4.10. Huynh ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.....	44
Şekil 4.11. Zhang ve ark tarafından kullanılan reaktör.....	46
Şekil 4.12. Martinez ve ark tarafından kullanılan yukarı akışlı reaktör.....	46
Şekil 4.13. Du ve ark tarafından kullanılan yukarı akışlı reaktör	47
Şekil 4.14. Mirghorayshi ve ark tarafından kullanılan reaktör	48
Şekil 4.15. Ji ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.....	49
Şekil 4.16. Pahlavanzadeh ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.....	50
Şekil 4.17. Cao ve ark tarafından tasarlanan entegre sistem.....	51
Şekil 4.18. Jin ve ark tarafından tasarlanan entegre sistem	52
Şekil 4.19. Hossain ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.....	55
Şekil 4.20. Pan ve ark tarafından kullanılan reaktör	57

Şekil 4.21. Shen ve ark tarafından kullanılan anoksik/oksik- membran biyoreaktör sistemi.	62
Şekil 4.22. Modin ve ark tarafından kullanılan üç farklı gaz geçiş yolu	63
Şekil 4.23. Comerton ve ark tarafından tasarlanan MBR-RO sistemi.....	64
Şekil 4.24. Madaeni ve Koochehi tarafından tasarlanan ters osmos sistemi	65
Şekil 4.25. Matos ve ark tarafından kullanılan membran sistemi.	66
Şekil 4.26. Izadi ve ark tarafından kullanılan membran biyoreaktör sistemi	67
Şekil 4.27. Hoseinzadeh ve ark tarafından tasarlanan Mikrobiyal elektrokimyasal sistem.....	76
Şekil 4.28. San-Martin ve ark. tarafından kullanılan biyo-elektrokimyasal reaktör.....	77
Şekil 4.29. Xie ve ark tarafından tasarlanan iyon değiştiricili biyo-elektrokimyasal reaktör	78
Şekil 4.30. Ghazaouani ve ark tarafından kullanılan elektrokimyasal hücre.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Gabaldon ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler.	31
Çizelge 4.2. Dhamole ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu değerleri.	32
Çizelge 4.3. Fernandez ve ark tarafından kullanılan karbon kaynaklarına ait içerikler.....	36
Çizelge 4.4. Nagadomi ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu içeriği	38
Çizelge 4.5. Park ve ark tarafından kullanılan atıksu içeriği	38
Çizelge 4.6. Ezechi ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu değerleri	40
Çizelge 4.7. Katı faz denitrifikasyonu ile ilgili literatürdeki bazı çalışma değerleri	41
Çizelge 4.8. Mohan ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler	42
Çizelge 4.9. Raper ve ark tarafından kullanılan Kok kömürü imalatı endüstrisi atıksuyu içeriği	45
Çizelge 4.10. Mirghorayshi ve ark tarafından kullanılan atıksu değerleri.....	48
Çizelge 4.11. Pahlavanzadeh ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler.....	50
Çizelge 4.12. Jin ve ark tarafından kullanılan atıksu değerleri.....	52
Çizelge 4.13. Park ve ark tarafından yapı lan çalışmada kullanılan atıksu içeriği	54
Çizelge 4.14. Xu ve ark tarafından kullanılan atıksu ve reaktör işletme parametreleri.....	56
Çizelge 4.15. Literatürde rastlanan Anammox türleri	59
Çizelge 4.16. Azot giderimi için kullanılan ve farklı malzemelerden imal edilmiş membranlara ait bilgiler.	61
Çizelge 4.17. Shen ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler.....	62
Çizelge 4.18. Yapay sulak alanlarda yapay havalandırma uygulanmış bazı çalışmalara ait bilgiler	68
Çizelge 4.19. Farklı bazı adsorbanlara ait literatürde verilen nitrat giderme kapasiteleri.....	73
Çizelge 4.20. Literatürde rastlanan elektrokimyasal denitrifikasyon gerçekleştirilen bazı çalışmalara ait veriler	75

1. GİRİŞ

Su yaşamsal faaliyetlerin en önemli öğelerinden biri olup, çoğunlukla insan faaliyetleri sonucunda kirlenmekte ve özellikle sanayi devriminin başladığı 18. Yüzyılın ikinci yarısından sonra artan yoğun endüstriyel faaliyetler sonucunda giderek kirlenmektedir. Günümüzde gelinen noktada temiz su kaynaklarına ulaşım giderek daha zor ve maliyetli olmaya başlamıştır.

Yapısı gereği çok iyi bir çözücü olan su aynı zamanda iyi bir taşıyıcıdır. Bu özelliği nedeniyle içerisine çeşitli yollarla karışan kirleticiler onu insanlar için doğrudan kullanılamaz hale getirmektedir.

Suyun doğal çevrimi esnasındaki kirlenmesinin nedeni; kentsel ve endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan birçok kirletici maddenin çevrime bir yolla girmesidir. Bu esnada suya karışan maddeler, suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğini oluştururlar. Bunun sonucunda da sucul ekosistemler etkilenmekte ve dengeler bozulmaktadır.

Özellikle kentsel ve endüstriyel atıksuların içerdiği zararlı maddeler alıcı ortamların özümseme kapasitesinin üzerindeki miktarlarda deşarj edildiğinde, sucul ortamlardaki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak ekolojik dengeyi olumsuz etkilemekte ve yüzeysel suların kalitesi düşmektedir. Bu nedenle atıksuların uygun bir arıtma yöntemi ile temizlenerek deşarj edilmesi bir zorunluluktur.

Kentsel ve endüstriyel atıksularda bulunan sayısız kirletici içerisinde önemli bir oranı organik maddeler ve nütrient denilen besi maddeleri kapsamaktadır. Bu maddeler içerisinde özellikle azot ve fosfor bileşikleri doğal sularda alg çoğalmasına, oksijenin hızla tüketilmesine canlı ortamın böylece azalarak yok olmasına ve daha ilerisinde su kaynağının tamamen yok olmasına kadar gidebilmektedir.

Doğal sular için oldukça zararlı olduğu bilinen nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{-N}$) kirliliği kentsel ve endüstriyel deşarjlar sonucunda oluşan önemli bir su kirliliği problemidir.

Büyük çapta tarımsal gübre kullanımı, entegre hayvan besleme tesisleri ve kısmen arıtılmış atıksu deşarjlarındaki yüksek konsantrasyondaki nitratlar, yeraltı suyu kaynaklarına karışarak dünyanın en yaygın kirleticilerinden biri haline gelmiştir. ABD’de 10.000 den fazla, Doğu Avrupa ve Asya’da ise binlerce içme suyu kuyusunda nitrat konsantrasyonlarının standartların birkaç kat üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Reinsel 2014).

Bu çalışmada; doğal sulara yüksek konsantrasyonlarda karıştığında yıkıcı etki yapan Nitratin arıtma yöntemleri incelenmiş ve literatürde son 15 yılda bu konuda yapılan çalışmalar detaylı olarak incelenerek derlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın amacı gelecekte nitrat giderimi üzerine yapılacak olan çalışmalar için yol gösterici bir kaynak oluşturmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nitrat Kaynakları

Nitrat, bir azot ile üç oksijen atomundan oluşan ve kimyasal sembolü NO_3^- olan bir bileşiktir (WHO 2011).

Nitrat iyonları: atmosferde, toprakta, yiyeceklerde ve daha çok su kaynaklarında önemli miktarda bulunmaktadır. Nitrat, yeterli miktarda oksijen varlığında su ve toprakta bulunan bakteriler aracılığıyla organik azotun oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir (Anonymus 1985).

Nitrat kirliliği; nitratın yer altı sularına doğal kaynaklardan çok kentsel, endüstriyel ve insanlardan kaynaklanan yapay kökenli kirleticilerin alıcı ortamlara verilmesi sebebiyle oluşur (WHO 2011).

Nitrat bileşiklerinin kaynakları; doğal kaynaklar ve yapay kaynaklar olarak sınıflandırılabilir (Uslu ve Türkmen 1987).

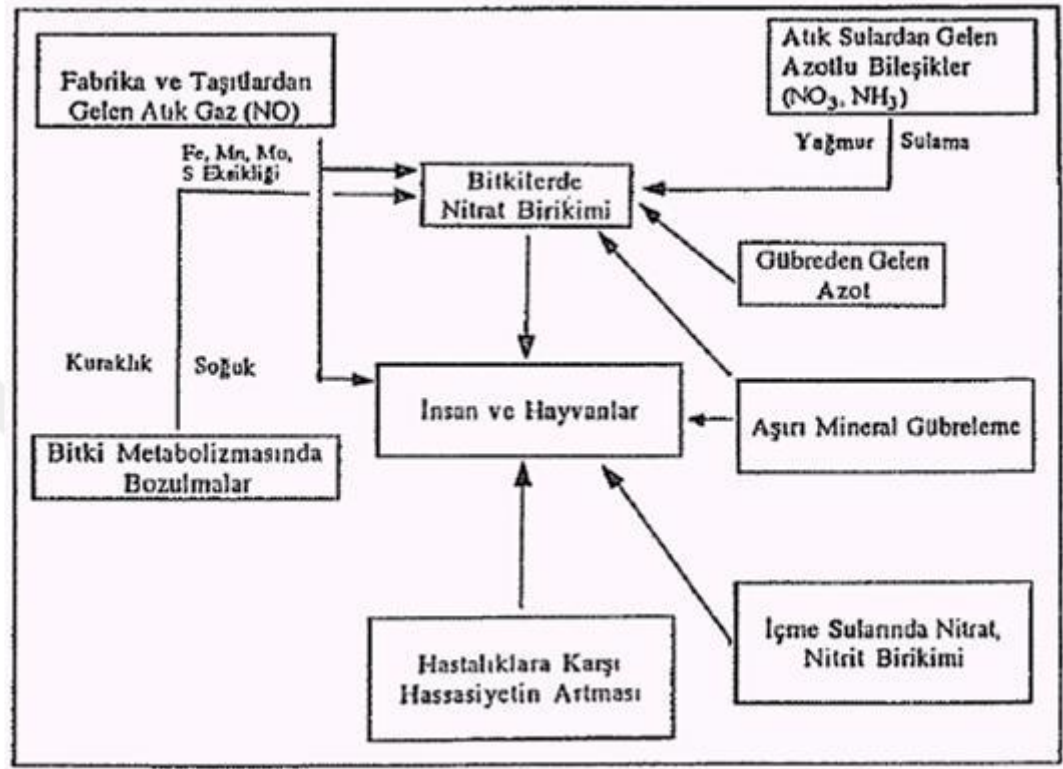
1. Doğal Kaynaklı Nitrat Bileşikleri:

- Atmosferik azot fiksasyonu
- İnsan etkilerinden uzak bölgelerdeki yağmur suları
- Toprakta bitki ve hayvan atıkları gibi organik bileşiklerin bakteriyel ayrışması
- Ana kayalar, tortul kayalar ve okyanus

2. Yapay Kaynaklı Nitrat Bileşikleri

- Tarımsal amaçlı gübre kullanılması
- Kentsel atıksular
- Endüstriyel atıksular
- Çöp deponi alanları

- Maden ocakları (Anonymus 1985)



Şekil 2.1. Nitrat birikiminin kaynakları ve canlılarla olan ilişkisi (Alçıçek ve Başlar 1995)

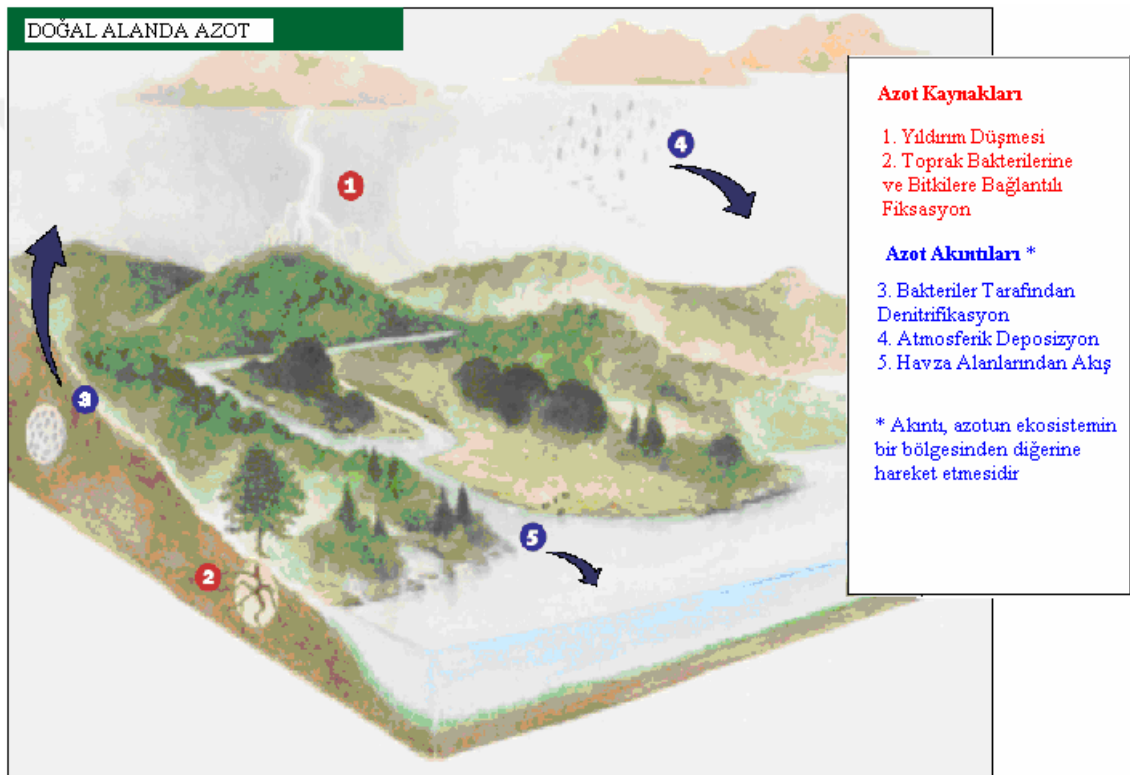
2.1.1. Doğal nitrat kaynakları

Atmosferdeki azotun kullanılabilmesi için organizmaların N_2 'yi amonyuma dönüştürdüğü prosese Azot fiksasyonu denir. Atmosferi oluşturan gazların yaklaşık %78'i azottur. Azotun moleküler halindeki formu çok zor reaksiyona girdiğinden birçok bitki tarafından direkt kullanılması mümkün olmaz (Haririson 2003).

Atmosferdeki azotu bazı bakteriler (Rhizobium, clostridium, azotobacter, klebsella, bacillus, amylabakter), mavi yeşil algler ve mantarlar biyolojik olarak tespit ederler (Şişli 1996; Boşgelmez vd 1997).

Tespit edilen biyolojik azotun besin ağı kapsamında boşaltım, ölüm, bozulma ayrışma sonucunda çıkan maddeler yıkıma uğrar (Boşgelmez vd 1997).

Azotun bakteriler ve çürükçül mantarlar tarafından aminoasit ve diğer organik maddelere dönüştürülüp, organik maddelerin bakteriler yardımıyla amonyağa çevrilmesi işlemine amonifikasyon denilmektedir (Boşgelmez vd 1997).



Şekil 2.2. Doğal alanlarda azot kaynakları ve azot akıntıları (Driscoll *et al.* 2003).

2.1.2. Yapay nitrat kaynakları

Bitkilerde nitrat birikimine sebep olan en önemli faktör tarımda verimi artırmak için azotlu gübre ve doğal gübrelerin gereğinden fazla kullanılmasıdır. Gereğinden fazla kullanılan nitrat, su kaynakları ile yeraltı suları ve yüzeysel sulara karışarak nitrat miktarını artırmaktadır. Özellikle insanlar tarafından doğrudan tüketilen sebzelerde ve hayvancılıkta kullanılan yem bitkilerinde, nitrat birikimi önem arz etmektedir (Cantilife

1973). Alınan fazla nitratin çeşitli nedenlerle parçalanamaması sonucu bitkilerde birikimi artırıcı etki etmektedir. İklimsel etkenlerin bitkilerin azot içeriği üzerinde de etkisi önemlidir. Bitkilerde ışık yoğunluğu ve gün uzunluğu önemlidir. Yapılan araştırmalarda ışık yoğunluğu ile nitrat miktarının ters orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 30°C sıcaklığa kadar nitrat birikimi arttığı, fakat 30°C sıcaklığın üstünde nitrat birikimi yavaşladığı tespit edilmiştir (Boşgelmez vd 1997).

Çeşitli hayvansal atıklar azot ihtiyacını karşılamak için uzun bir zaman gübre olarak kullanılmıştır. Mikroorganizmalar gübreleri ayrıştırılarak nitrata dönüştürmektedir (Anonymus 1985). Nitrat, hızlı çözünme özelliğiyle, yağışlarla kolay bir şekilde suya karışmaktadır (Bhumbla 2001). Sonuç olarak bitkilerin kullanmadığı fazla nitrat topraktan yeraltı sularına sızmaktadır (Eroğlu 2004). Yeraltısularının nitrat tarafından kirletilmesinde çeşitli faktörler etkili olmaktadır (Aslan 2001).

2.2. Nitratin Zararları

İçme sularındaki nitrat oranının yüksekliği çeşitli sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Çocuklarda ve hamile kadınlarda nitrat iyonları sağlık sorunları oluşturmaktadır. Altı aydan küçük bebeklerde nitrat iyonu hemoglobinle birleşerek methemoglobin (mavi bebek sendromu) hastalığına neden olur (Serin 2014).

İlk kez 1945'te mavi bebek sendromuna rastlanmış olup, bu ilk vakada yüksek yoğunluklu nitrat içeren içme sularından içen iki bebekte mavi bebek sendromunun bulunduğu tespit edilmiştir (Comly 1945; Beyhun ve Güler 2002).

Bebeklerde mide asidi düşük seviyededir. Bebeklerde mide asidinin düşük seviyede olması nitrati indirgeme etkisine sahip olan bakterilerin çoğalma hızını artırmaktadır. Bu nedenle toksik etkisi daha fazla olan nitrit oluşmaktadır. Bebeklerin vücuduna nüfuz eden nitrit ise mavi bebek sendromuna neden olmaktadır. Mavi bebek sendromu da kandaki oksijen taşıma kapasitesini düşürerek, yaşamsal organlara ulaşan oksijen miktarını azaltır (Serin 2014).

Yüksek düzeydeki mavi bebek sendromu beyin hasarına ve ölüme neden olduğundan, 10 mg NO₃-N/L'nin üstünde nitrat barındıran sular bebeklere içirilmemelidir (Serin 2014).

Enzim aktivitesinde bozukluk olanlar, mide asit oranı düşük olanlar ve hamileler nitratlara bağlı mavi bebek sendromuna yakalanma olasılığı yüksektir. Mavi bebek sendromunda ağız ve göz çevresindeki derinin mavi bir renk alması bu hastalığın en tipik belirtisidir. Belirtileri arasında; baş ağrısı, baş dönmesi, halsizlik ve solunum güçlüğü de bulunmaktadır. Bebeklerde daha riskli bir hastalık olup, tedavisinde metilen mavisi kullanılmaktadır (Serin 2014).

Guatr hastalığı ile nitrat yoğunluğu arasındaki ilişki incelenerek sulardaki inorganik nitratın, guatr hastalığına neden olduğu görülmüştür (Uçar 2012).

Nitrit ve nitratın vitaminler ile iyot metabolizmasına olumsuz etkileri de bulunmaktadır. Nitratın tiroit bezine iyot girişini engellediği, bu durumda tiroit bezinde büyümenin olduğu, hayvanlarda ise A vitamininin oluşumunu engellediği, sindirim kanalında A vitamininin parçalanmasına neden olduğu görülmüştür (Bruning-Fann and Kaneene 1993).

Sağlıklı kişiler sağlık problemleri olmaksızın bir hayli fazla ölçüde nitratı sindirebilirler. Çiğ veya pişmiş sebzelerle vücudumuza alınan nitrat, kolaylıkla emilir ve idrarla atılır. Fakat yüksek oranda ve uzun süre boyunca nitrat alınması durumunda mide hastalıklarına neden olmaktadır (Beyhun ve Güler 2002).

Sudaki nitrat seviyesi yüksekliği ile methemoglobinemi dışında birçok sağlık sorunu ile arasında olası bir ilişkinin varlığı araştırılmıştır. Hindistan'da içme suyundaki yüksek nitrat seviyesi tespit edilen bölgelerde yüksek ishal oranlarının belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada sekiz ve daha küçük yastaki çocuklarda görülen tekrarlayan diyare olgularıyla nitrat konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki saptanmıştır (Beyhun ve

Güler 2002). Bu olasılıkları ortadan kaldırmak için içme suyundan nitrat ve nitritin giderilmesi konusunda gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir (Liu *et al.* 2009).

Hayvanlarda, nitrat amonyağa kadar parçalandığından olumsuz bir etki olmaz, ancak nitratın nitrite dönüştürüldüğü aşamada herhangi bir nedenle parçalanmanın devamı olmaz ise ortamda bulunan nitrit kana karışarak, karaciğer metabolizmasında bozukluklar, zehirlenme, süt veriminde ve canlı ağırlığında azalma gözlenir (Alçiçek ve Başlar 1995).

Denitrifikasyon aşamasında meydana gelen azot oksitler hava kirliliğine sebep olmaktadır. Atmosferdeki nitroz oksit (N_2O), hidrokarbonlar ile stratosfere yayılarak foto ayrışmaya uğrayıp, nitrik oksit (NO)'i oluşturmaktadır. NO (Nitrik oksit), ozon tabakasının incelmeye neden olmaktadır. Ozon tabakasındaki incelme canlıları güneşten gelen ultraviyole ışınlarına maruz bırakmakta, hayvanlarda ve insanlarda melanoma gibi deri kanserine yakalanma riskini artırmaktadır (Kızıloğlu 1999).

Nitrat kaynaklı kirlenme genel olarak dört şekilde gerçekleşir. Birincisi, tarımda kullanılan azot içerikli gübreler, ikincisi azot bağlanması, üçüncüsü topraktaki organik maddelerin nitrat yokluğunda bozulması ve dördüncüsü olarak insan kaynaklı ve hayvansal atıklar sonucunda meydana gelen bozulmalardır (Smith *et al.* 1999). Kirleticiler içerisinde; geniş alanlara yayılabilen nitrat, çevrenin kirlenmesinde önemli faktördür (Tesoriero and Voss 1997; Fytianos and Christophoridis 2004). Birçok çalışma, tarımsal faaliyetler sonucunda nitrat kirlenmelerinin ilişkili olduğunu kanıtlamıştır (Liu *et al.* 2005; Almasri 2007).

Yeraltı sularının kirlenmesinde ise ilk olarak nitrat kirlenmeleri gelmektedir. Toprağın ve yüzeydeki suların kirlenmesinin yanında yeraltı sularının nitrattan dolayı kirlenmesi de ciddi çevresel bir kirlenmeye yol açmaktadır (Yadav *et al.* 1997). Tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan en büyük kirlenme de birçok yüzey ve yeraltı sularında sık sık görülen, çözünabilirlik özelliğinden dolayı kolayca yer değiştirebilen ve kalıcı özellikte olan nitrat kirlenmeleridir (Böhlke 2002).

Yeraltı sularına sızan nitratin miktarı öncelikle nitratlı gübrenin uygulama zamanına ve miktarına, azotun tipine (hayvansal atıklardan kaynaklı nitrat ya da kimyasal gübrelerden kaynaklı nitrat), toprak tipine, yeraltı derinliğine ve iklime (Groeneveld *et al.* 2001), fazla miktarda yağın yağmura, toprağın kumlu olmasına ve toprağın düşük organik maddeye sahip olmasına (Stone *et al.* 1998) bağlıdır. Ne yazık ki, azot bakımından zengin olan gübrelerin bitkinin ihtiyacından fazla kullanılması durumunda azot yeraltı sularına genellikle nitrat formunda karışabilmektedir (Almasri and Kaluarachchi 2007).

2.3. Atıksulardan Nitrat Giderme Metotları

Atıksulardan azot giderme yöntemleri; fizikokimyasal ve biyolojik giderim yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Fizikokimyasal olarak; amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi yöntemleri ile azot giderimi sağlanırken, biyolojik giderim olarak, nitrifikasyon veya denitrifikasyon yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Atıksularda azot gideriminde, ekonomiklik ve arıtma veriminin yüksekliği nedeniyle çoğunlukla biyolojik yöntemler kullanılmakta, atıksularda azot konsantrasyonu, türleri ve atıksuyun diğer özellikleri dikkate alındığında fizikokimyasal arıtma teknikleri de kullanılmaktadır (Öztürk 2006).

Adsorbsiyon (Monsalvo *et al.* 2011), elektrodializ (Strathmann 2010) veya ters osmoz (Kim *et al.* 2009; Mook *et al.* 2012) gibi fizikokimyasal yollar ile de atıksulardan azot giderimi gerçekleştirilebilir (Rocca *et al.* 2007; Qian *et al.* 2015; Li *et al.* 2016).

2.3.1. Fizikokimyasal yöntemler

2.3.1.a. Hava sıyırma

Hava sıyırma yöntemiyle pH'ın yüksek değerlerinde (pH 10 ve pH 11) amonyumun (NH_4^+), amonyağa (NH_3^+) dönüştürülmesi gerçekleştirilmektedir. Amonyak sıyırma yöntemi; veriminin yüksek olması, işletiminin basitliği ve toksik maddelere karşı

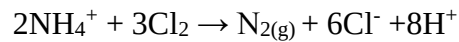
duyarsızlığının fazla olması nedeniyle çoğunlukla tercih edilmektedir. Bunların yanında sıcaklık kontrolü, nitrit-nitrat gideriminin imkânsızlığı, debisi yüksek çıkış sularında özellikle pH değerlerini düzenlemenin zor olması gibi işletme sorunlarıyla karşılaşmaktadır (Barut 2015).

2.3.1.b. İyon değişimi

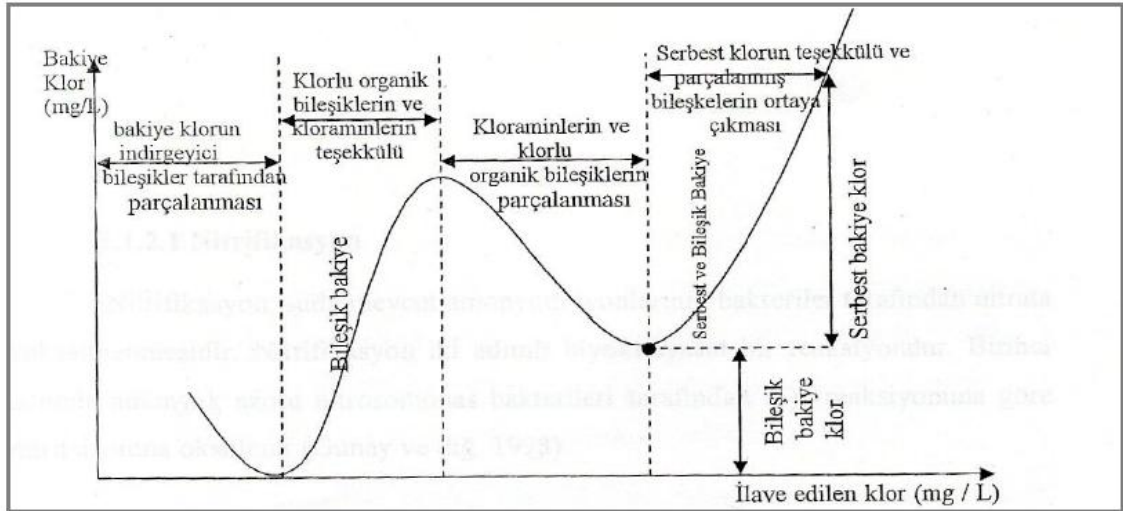
İyon değişimi; atıksulardaki kirletici iyonlar ile atıksu içerisindeki elektrostatik güçlerle bağlı iyonların yer değişimidir. İyon değişimi toprak, selüloz, aktif karbon ve kömür gibi doğal maddelerle gerçekleşebildiği gibi yapay iyon değiştiricilerle de gerçekleşebilmektedir. Bir denge reaksiyonu olarak iyon değişimi; kesikli veya sürekli sistemlerde gerçekleştirilebilir. Kesikli sistemlerde iyon değiştiriciler arıtılması istenen suyla birlikte reaktör içerisinde reaksiyon dengeye ulaşıncaya dek karıştırılır. Kullanılan reçine karışım sonucunda çöktürülme işlemi sonucunda sistemden ayrılarak, rejenere edilir. Sürekli sistemlerde ise, yatak içine veya kolon içine yerleşik durumda bulunan reçine (dolgu malzemesi) ile atıksu arıtılır. Atıksularda amonyak gideriminde atıksudan arıtılan amonyumdur. Amonyum reçinenin içerisindeki pozitif yüklü iyonla yer değiştirir (Allar 2006; Karanasios *et al.* 2010; Xu *et al.* 2011).

2.3.1.c. Kırılma noktası klorlaması

Kırılma noktası klorlamasında amonyum iyonu azot gazına oksitlenir. Amonyanın klorla reaksiyonu sonucu NH_2Cl (Monokloramin), NHCl_2 (Dikloramin) ve Amonyumtriklorür (NCl_3)'in olduğu zincirleme kompleks reaksiyonlar oluşur. Azot gazına ilaveten nitrat ve diğer azot oksidasyon türleri de oluşur. Bu tür reaksiyonların doğal mekanizması oldukça karmaşık olmasına karşın kırılma noktası reaksiyonlarının stokiyometrisi basittir (Reddy *et al.* 1998).



Yukarıda verilen denkleme göre 1 mg NH_4^+N (Amonyum azotu)'i azot gazına oksitlemek için 7,6 mg klora gereksinim vardır. Bir miktar amonyak diğer oksitlenmiş azot türlerine dönüştüğünden pratik klor miktarı yaklaşık 10 mg $\text{Cl}_2/\text{mg NH}_4^+\text{N}$ 'dir. 14,28 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NH}_4^+\text{N}$ eşitliğine göre; Kırılma noktası prosesinin alkali tüketen belirgin miktarda asit (HCl) ürettiği de önemsenmelidir. Klor; kendisiyle ilişkili diğer ara ürünleri oluşturduğu gibi, oldukça reaktif oksitleyicidir. Kırılma noktası sırasında zehirli gazların ortama aktarılmasıyla amonyumtriklorür oluşur. Sudaki organik bileşenlerle birincil trihalometanları ve bir takım halojenli organik maddeleri oluşturur. Klorlu organik maddeler kanserojen riski taşımaktadırlar (Reddy *et al.* 1998).



Şekil 2.3. Kırılma noktası klorlaması eğrisi (Karşlıoğlu 2004)

Azot; seçici iyon değişimi, filtrasyon, diyaliz veya ters osmoz ile de giderilebilir (Bitton 1999). Izgaradan geçirme ve çökeltme askıda katılara bağlı olan organik azotu giderecek fiziksel yollardır. Atıksudan azot giderimini doğrudan içeren üç temel biyolojik proses amonifikasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Fakat büyümeden dolayı azot asimilasyonu ve partiküler madde olarak azot giderimi de toplam azot giderimine katkıda bulunan mekanizmalardır (Helness 2007). Azot gideriminde biyolojik proses seçilmesinin temel sebebi daha düşük maliyettir. Azot kontrolü, çıkış atıksuyunda bulunan mevcut azot kaynaklarının istenilen derişimlerde olması için amaçlanmalıdır. Bununla beraber azot gideriminin gerekliliğinin yanı sıra arıtım

süreçleri için kabul edilebilir azot derişiminin sağlanması gereklidir. Atıksulardan azot gideren en uygun yöntemler biyokimyasal süreçlere dayanmaktadır (Barut 2015).

2.3.1.d. Elektrodiyaliz yöntemi

Elektrokimyasal arıtmada; koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (Ihara *et al.* 2004). Elektrokimyasal arıtım prosesinin çevreye uyumlu bir arıtım prosesi olması nedeniyle atıksu arıtımında gittikçe dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en belirgin özellikleri prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Elektrot tipi sistemin neyi tetikleyeceğini (elektrokoagülasyon veya elektrooksidasyon) belirleyen en önemli unsurdur. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri basit ve verimli şekli nedeniyle atıksu arıtımında genellikle tercih edilmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri hayatın bir çok alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (İçme suyu arıtımı, evsel atıksu, tekstil atıksuları, restaurant atıksuları, boyalı atıksular, mezbaha atıksuları, süt endüstrisi atık suları, sızıntı suları, kağıt endüstrisi atık suları, deterjan atık suları ve maden atık suları, deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin giderimi gibi) (Mollah and Schennach 2001; Chen 2004).

2.3.1.e. Ters osmoz

Ters Osmoz; buhar kazanları besi suyu hazırlanması, kaplamacılık, eczacılık, gıda-meşrubat sanayi, içme suyu üretimi, hemodiyaliz tedavisi laboratuvarları, son dönemlerde atık sularda ve arsenik gideriminde kullanılması kullanım alanları olarak sayılabilir (Yaşa 2011).

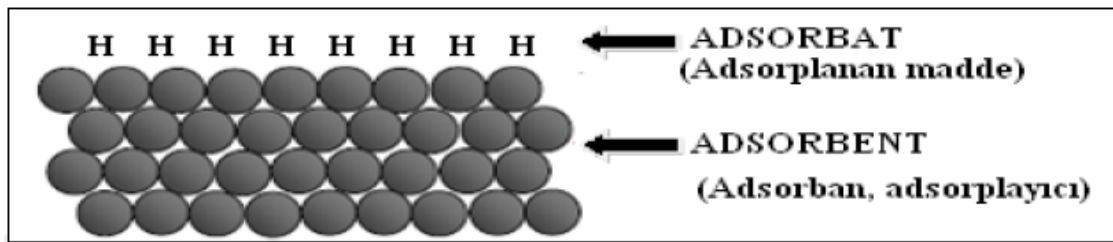
Ters Osmoz'da, yoğunluğu fazla sıvı tarafından bir basınç (osmotik basınçtan daha büyük) uygulanarak, oluşacak ters akış ile, yoğunluğu fazla olan sıvı içinde bulunan mineraller, tuzlar ve organik maddeler, membran bir tarafında bırakılarak diğer tarafa,

yoğunluğu az olan, tuzlar ve minerallerden arındırılmış sıvı olarak geçirilmesi sağlanır. Basılan suyun, bir miktarının bu membrandan geçmesi istenir. İçerisinde mineraller, tuzlar ve organik maddelerin bulunduğu konsantrasyonu yüksek olan sıvı da alıcı ortamlara verilir (Serin 2019).

Ters Osmoz yöntemiyle tamamen tuzdan arındırılmayan ve içme suyu olarak kullanılmayan su, tarım suyu ve şebeke suyu kullanımına uygun halde gelebilmektedir (Serin 2019).

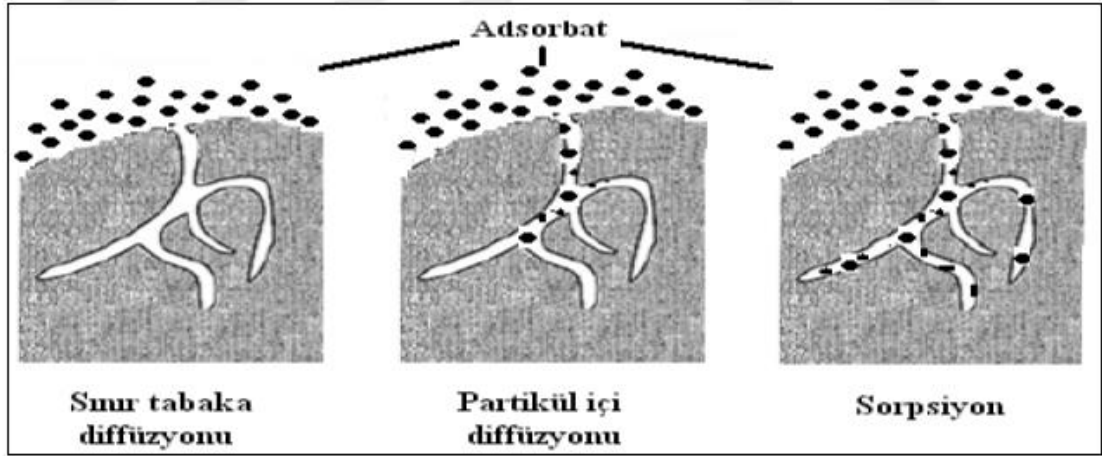
2.3.1.f. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon (yüzeye tutunma); Herhangi bir çözeltide çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutulması olaydır. Adsorpsiyon olayında, katı maddeler adsorbent veya adsorplayıcı, tutunan maddelere ise adsorplanan denmektedir. Desorpsiyon olayı da tutunan maddelerin yüzeyden ayrılmasıdır (Pekin, 1986; Gazigil, 2014). Absorpsiyon (soğurma) ise bir gaz veya buharın katı madde ile etkileşime girmesiyle gaz moleküllerinin katı maddenin içerisine girmesidir. Şekil 2.1’de adsorplanan ve adsorplayan katı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Adsorplanan ve adsorplayan katı (Karakuş 2011)

Sorpsiyon olayı; adsorpsiyon ve absorpsiyon olayının birlikte gerçekleşmesiyle oluşmaktadır. Şekil 2.5’de adsorpsiyon mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Karakuş 2011).

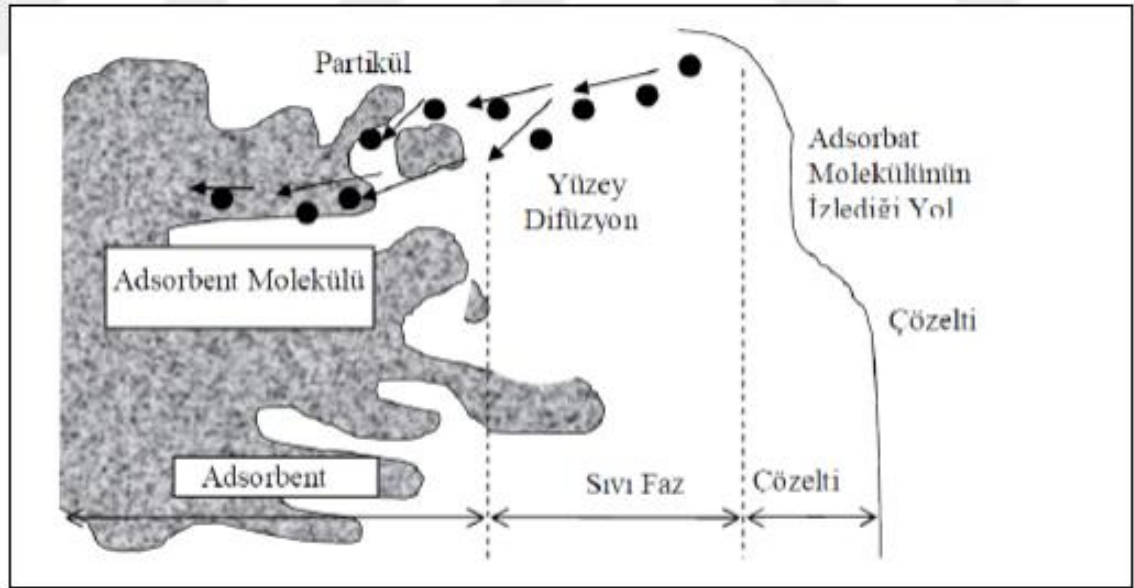


Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması (Karakuş 2011)

Adsorpsiyon olayında; adsorbanın yalnız yüzey alanıyla ilgili olmayıp bunun yanında kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınla vb.) bağlı olup kısaca ana mekanizma adsorbe olan maddenin katı maddeye olan ilgisine bağlıdır. Ayrıca yüzeyin tanecikli ve gözenekli olması da maddenin adsorplayıcı özellikleğini artırmaktadır (Berkem *et al.* 1994; Tasmakıran 2010).

Adsorpsiyon veriminde; çözeltideki katı ve sıvı haldeki maddelerin karışımındaki denge durumunda, maddenin sıvı ve katı hallerdeki derişimleri arasındaki orantı önemlidir. Adsorpsiyon olayı; maddelerin sıvı-sıvı, sıvı-katı, sıvı-gaz ve gaz-katı gibi arasında oluşur ve bu iki fazı ayıran yüzey, ara yüzeydir. İçme suyu ve atık su arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonu önemlidir. Adsorpsiyon adsorbat ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetidir. Şayet gaz veya katı polar yapıya sahipse, elektrostatik kuvvetler de oluşabilir (Gazigil 2014).

Adsorpsiyon, atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında genellikle kullanılan ayırma prosesi olmasının yanında, düşük maliyetli, tasarımı ve uygulaması kolay, toksik kirleticilere karşı duyarlı olmaması ve zararlı maddelerin oluşumuna sebep olmaması nedeniyle diğer arıtım tekniklerinden üstün bir konumdadır (Crini 2006). Adsorpsiyon prosesinin oluşması için aşağıdaki Şekil 2.6'da verilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir (Gazigil 2014).



Şekil 2.6. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu (Gazigil 2014)

1. Film difüzyonu: Adsorbentin yüzeyine tutunacak çözünmüş maddelerin ilk olarak adsorbentin etrafındaki çözücü sıvı filmi içinden geçmesidir.
2. Partikül difüzyonu: Adsorbentin yüzeyine tutunan maddelerin, gözeneklerin içerisine doğru ilerleyebilmesidir.
3. Yukarıda belirtilen iki aşamayı geçen çözünenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetle bağlanmasıyla adsorpsiyonun ön şartları gerçekleşmiş olur (Gazigil 2014).

a. Adsorpsiyon türleri

1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; Gaz moleküllerinin moleküller arası Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyine tutunması olayıdır. Katı yüzeyinde gaz moleküllerinin yoğunlaşması için aralarındaki çekim kuvvetinin, gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyük olmalıdır. Adsorplanan madde yalnız katının yüzeyinde tutunmasıyla oluşan tabaka düzgün bir yüzeyde birkaç molekül kalınlığındadır. Fakat, yüzey pürüzlü ise; kapiler yoğunlaşma nedeniyle düz yüzeye

oranla adsorplanan yüzey miktarı artmış olur. Tersinir ve ekzotermik bir şekilde süreç işlemektedir. (2-20 kJ/mol). Kazanım için; adsorbent katının veya adsorbant gazın tersinirliğinden faydalanılır. Tekrar ayrılma (desorpsiyon); sıcaklık artışı veya basınç düşürülerek uygulanır. Tersinir özellikleri sebebiyle adsorbentler yeniden kullanılabilir (Dönmez 2006).

2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorbent yüzey arasında kimyasal etkileşim ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorbent arasında oluşan kimyasal reaksiyon sonucu enerji açığa çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı enerjisi fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat daha fazla seviyededir (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona uğrayan molekülün aktivitesi, açığa çıkan ısı nedeniyle artması, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinin de elde edilmesiyle reaksiyon gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun sıcaklıkla değişmesine "aktif kemisorpsiyon" adı verilir. Katı adsorbent üzerine gaz halinden gelen adsorbant arasında kimyasal adsorpsiyon oluşmasıyla, katı adsorbent üzerinde molekül tabakası meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun genelde tersinmez bir şekilde gerçekleşmesi nedeniyle, katalitik etkinin önemli olduğu süreçlerde kullanılmaktadır (Dönmez 2006).

3. İyonik adsorpsiyon

İyonlar yüzeydeki bölgelere elektrostatik çekim kuvvetiyle tutunduğundan, bu olayda önemli olan adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleridir. Şayet iyonlar eş yüklü ise daha küçük yüzeylere tutunurlar. Çoğu adsorpsiyonda aşağıda belirtilen adsorpsiyonlar beraber veya ard arda görülürler. Biyolojik adsorpsiyonda (biyosorpsiyon) bu şekilde bir adsorpsiyondur. Sulu çözeltiden metal iyonlarının biyomas tarafından uzaklaştırılması biyosorpsiyondur. Biyosorpsiyon kinetiği iki aşamada incelenir: birinci aşama fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) yani, mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede denge mekanizmasının olduğu veya iyon değişiminin olduğu

aşamadır. İkinci aşama ise; kimyasal adsorpsiyondur, yani metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan aşamadır. Metal iyonları biyosorpsiyonu ise; kompleks oluşturma, adsorpsiyon ve iyon değiştirme şeklindedir (Dönmez 2006).

İmmobilizasyon; mikroorganizmaların gözenekli cam ve silika jel gibi katı bir destek tarafından tutulması olayıdır. Kullanım süresi dikkate alındığında immobilizesiz serbest hücrelerelerin, immobilize mikroorganizmalara nazaran daha kısa olduğu görülür. Ayrıca, immobilize mikroorganizmaların serbest hücrelere göre aktivitesi ve spesifikliği daha fazladır. Bu nedenle günümüzde yapılan eser element tayini çalışmaları için immobilize mikroorganizmalardan faydalanılmaktadır (Dönmez 2006).

Bazı mikroorganizmaların da metal iyonlarını sulu çözeltiden adsorpladığı görülmektedir. Ayrıca suda yaşayan bazı mikroorganizmaların (alg, bakteri ve maya türü vb) ağır metalleri biriktirdiğine rastlanılmıştır (Hıdıroğlu 2003).

4. Biyolojik adsorpsiyon

Bakterilerin atık sulardan metal iyonları gibi kirleticileri uzaklaştırma yöntemi eskiden beri kullanılmaktadır. Günümüzde önem kazanansa da biyolojik adsorpsiyon mekanizması tamamiyle ifade edilememektedir. Biyolojik adsorpsiyonda, mikroorganizmanın taşınmasında bir inert madde üzerinden hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon gerçekleşmektedir. Mikroorganizmaların inert madde üzerinde taşınması adsorpsiyon işleminin sürekliliğini sağlamakta ve süreci hızlandırmaktadır. İnert maddeler, mikroorganizmayı adsorplama esnasında toksik maddelerin etkisinden korurken, toksik maddenin biyodegradasyonu için önemli olan şartları sağlamaktadırlar (Dönmez 2006).

Biyolojik adsorpsiyonu; Mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorplanan, adsorbent ve çözünmüş maddeler oluştururken, mikroorganizmayı etkileyen kısımlar ise sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısıdır. Biyolojik adsorpsiyonda olaylar mikroorganizma cinsine göre değişmekle birlikte, genellikle düşük aktivasyon enerjili olduğu bilinmekte ve

biyolojik adsorpsiyonun geri dönüşümü ile gerçekleştiği tabaka sayısı konusunda yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır (Şengül ve Müezzinoğlu 1995; Canbazoğlu 1996).

Azot giderimi için kullanılan fiziko-kimyasal yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca bu teknolojiler, pahalı ve yerinde arıtım için uygun yöntemler değildirler. Bu sebeple ototrofik veya heterotrofik bakteriyel azot giderimi alternatif arıtma yöntemleri olarak düşünülmektedirler (Rocca *et al.* 2007; Qian *et al.* 2015; Li *et al.* 2016).

2.3.1.g. Membran biyofilm reaktör

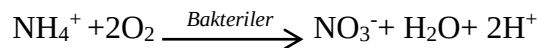
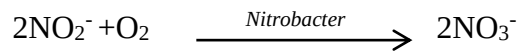
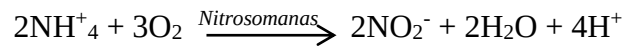
Membran biyofilm reaktör; biyofilm ile gaz difüze eden bir membrandan meydana gelmektedir (Rittmann 2006). Gaz geçirimli bir membran; dış yüzeyinde biyofilm, iç yüzeyinde gaz fazlı substrata sahiptir. Substrat, membranın duvarları arasından difüze olur ve biyofilmdeki bakteri tarafından tüketilir. Bir gaz varlığında substrat elektron vericisi veya alıcısı konumundadır. Membran biyofilm reaktörde, H_2 bakterilerce oksitlenmiş kirleticileri indirgeyen elektron vericisi olarak kullanılması sistemin en önemli üstünlüğüdür (Lee and Rittmann 2002; Nerenberg *et al.* 2002; Rittmann *et al.* 2004; Rittmann 2006; Hasar vd 2008). Membran ile çözünmüş substratlar sıvı kütlesinden taşınırken, gaz halindeki substrat biyofilmin alt kısmına kadar iletilebilmektedir. Atıksu arıtımında, gaz fazlı substratlardan oksijen (O_2), organik maddeyi ya da amonyum azotunu oksitlemek üzere elektron alıcı olarak, diğer bir gazlı substrat olan hidrojen (H_2) ise, nitrat (NO_3^-) ya da nitrit (NO_2^-) azotunun denitrifikasyonla azot (N_2) gazına dönüşümü için elektron verici olarak kullanılmaktadır (Nerenberg *et al.* 2002; Chung *et al.* 2006, 2007a,b; Chung and Rittmann 2007; Rittmann 2007).

2.3.2. Biyolojik yöntemler

2.3.2.a. Nitrifikasyon

Atıksularda nitrifikasyon gerçekleştirilmesinin en önemli nedeni, amonyağın da tüketimi için oksijene duyduğu ihtiyaçtır. Alıcı sularda balıklar için toksik etkiye sahip amonyağın, ötrofikasyona da neden olmasıdır. Bu problemlerin çözümü için çoğu atıksu arıtma tesisinde azot giderimi gerçekleştirilmektedir. Nitrifikasyon, mikroorganizmalarla amonyağın sırasıyla nitrit ve nitrata dönüştürüldüğü iki aşamalı prosestir. Biyolojik nitrifikasyon çoğunlukla karbon giderimi ile birlikte gerçekleştirilir. Böyle sistemlerde bir havalandırma ve bir çöktürme tankı bulunmaktadır. Çöktürme tankından alınan çamur tekrar havalandırma tankına gönderilmekte ve böylece sistemin sürekliliği sağlanmaktadır. Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızları yavaş olduğundan, bu tip sistemlerde çamur yaşı daha uzun tutularak, nitrifikasyon bakterilerinin gelişmesi sağlanır. Amonyağın nitrite dönüştüren bakteri cinsi *Nitrosomonas* iken nitriti nitrata dönüştüren bakteriler de *Nitrobacter* dir. Bu bakteri türleri farklı yapıdadırlar. *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* ve *Nitrosorobrio* türleri nitrifikasyon prosesinde rol almaktadırlar (Metcalf and Eddy 2003).

Amonyağın, bakteriler tarafından enerji elde etmek amacıyla nitrata dönüştürülmesi sırasıyla aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir (Manav 2006).



Amonyağın nitrata dönüştürülmesini temsil eden toplam oksidasyon reaksiyonu

Bu reaksiyonlara göre; 1 g amonyum azotunun nitrifikasyonla nitrata dönüşmesinde 4,57 g oksijene ihtiyaç vardır. Şayet reaksiyon denklemlerinde bütün azotun oksitlendiği ön görülerek, hücreye katılan azota dikkat edilmemiştir. Pratikte, atıksuda bulunan azotun bir kısmı hücre yapısına katılacağı için gerekli oksijen miktarı hesaplanandan daha az olacaktır. Toplam oksidasyon reaksiyonuna bakıldığında açıkça görülecek ki nitrifikasyon işlemi sonunda hidrojen iyonu açığa çıkacak ve atıksuyun pH değeri düşecektir. Böylece, sistemde pH düşüşünü tamponlamaya yetecek kadar alkalinite bulunmaz ise, nitrifikasyon sebebiyle, atıksuyun pH değeri düşecek ve bir süre sonra pH çok küçük değerlere ineceğinden asit inhibisyonu oluşacaktır. Nitrifikasyon sisteminde amonyağın nitrite dönüşmesi nitritin nitrata dönüşmesinden, yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple, sistemde nitrit birikimi bulunmamakla birlikte, oluşan nitritin tamamı nitrata dönüşmektedir. Amonyağın nitrite oksitlenmesi reaksiyonunda ayrıca, atıksudaki ÇO konsantrasyonu da büyük rol oynamaktadır. Oksidasyon sırasında ÇO konsantrasyonu 3-4 mg/L'ye ulaşınca kadar, artan ÇO konsantrasyonu ile birlikte nitrifikasyon hızı artarken, bu noktadan sonra ÇO konsantrasyonunun hız üzerinde bir etkisi olmamaktadır. Nitrifikasyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, toksisite, metaller ve serbest amonyaktır. Nitrifikasyon bakterileri pH'a karşı hassas olup, pH 6,8'in altında aktiviteleri önemli oranda düşüş gösterir. Optimum nitrifikasyon hızları pH 7,0-8,0 aralığında gözlemlenmekte olup, atıksu arıtma tesislerinde pH değeri genellikle 7,0-7,2 arasında tutulmaktadır (Manav 2006).

Nitrifikasyon bakterileri, toksisiteye karşı heterotrofik bakterilerden daha duyarlıdır. Nitrifikasyon bakterileri heterotrofik bakterilerin tolere edebildiği toksisite konsantrasyonlarında bile inhibe olabilmektedirler. Bu nedenle atıksu arıtma tesislerinde nitrifikasyon bakterilerinin varlığı ve aktivitesi, atıksuda toksik bileşiklerin varlığı (aminler, proteinler, taninler, fenollü bileşikler, alkoller, siyanatlar, eterler ve benzen vb.) ile ilgili bilgi vermektedir. Bunların haricinde, serbest amonyak (NH_3) ve serbest nitrit asiti de (HNO_2) nitrifikasyon bakterilerini inhibe etmektedir (Manav 2006).

2.3.2.b. Denitrifikasyon

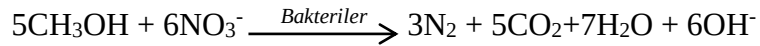
Atıksu arıtımında denitrifikasyon, nitrat ve nitritin, serbest oksijen yerine elektron alıcısı olarak kullanıldığı ve azot gazına indirgendiği çok basamaklı bir prosestir. Meydana gelen azot gazı, suyu terk eder. Denitrifikasyon, atıksu arıtımında önemli bir basamaktır. Denitrifikasyon azot gideriminde düşük maliyetli olması sebebiyle; amonyak sıyırma, kırılma noktası klorlaması ve iyon değişimi gibi bazı yöntemlere göre üstünlük sağlar. Denitrifikasyon prosesi sırasında nitrit ve nitratlar hücre sentezinde kullanılmaktadır. Ortamda amonyum azotu bulunmazsa, bakteriler nitratı amonyağa dönüştürerek yeni hücrelerin yapısına dahil ederler (asimilasyon prosesi). Ortamda serbest oksijen bulunmadığı durumlarda, bakteriler nitratı bir elektron alıcısı olarak kullanır ve azot gazına indirgerler (disimilasyon prosesi). Denitrifikasyon prosesi iki şekilde gerçekleşebilir. Son-anoksik (post- anoxic) prosesler; denitrifikasyon tankının, havalandırma tankından sonra yerleştirildiği sistemlerdir. Bu sistemde, nitrifikasyonun gerçekleştiği havalandırma tankından denitrifikasyon tankına doğru yüksek miktarda nitrit ve nitrat ile az miktarda organik madde de geçiş yapar. Diğer bir şekilde denitrifikasyon prosesi ise ön-anoksik (pre-anoxic) proseslerdir. Ön-anoksik proseslerde, giriş suyu ilk olarak bir anoksik tankına alınıp, havalandırma işlemi anoksik tankından sonra gerçekleşir (Manav 2006).

Son-anoksik proste nitrifikasyon, havalandırma tankında gerçekleşir. Nitrifikasyon prosesi sonucunda oluşan nitrit ve nitrat ise havalandırma tankını müteakip oksijensiz tankta denitrifikasyon prosesi ile giderilmektedir. Böylece organik maddenin tamamına yakını aerobik tankta oksitlendiğinden, denitrifikasyon tankında ihtiyaç duyulan organik madde dışarıdan verilmesi gerekmektedir. Dışarıdan verilen karbon, metil alkol veya etil alkol formundadır. Bu işlemde tesisin işletme maliyetini büyük oranda etkilediği için, anoksik tankta denitrifikasyon prosenin iç solunumla gerçekleştirilecektir. Fakat bu yöntem ile son-anoksik proseslerde elde edilen denitrifikasyon hızı, ön-anoksik proseslere göre yavaş olmaktadır. Ön-anoksik proses, Modifiye Ludzak-Ettinger prosesi olarak da tanımlanmaktadır. Ön-anoksik proste denitrifikasyon sırasında kullanılan elektron verici atıksuda bulunan organik maddelerdir. Atıksuda nitrat bulunmadığı için,

ortamda bir elektron alıcısı olmadığından, havalandırma tankı çıkışından oksijensiz tankın girişine nitrat devri yapılması gerekmektedir (Manav 2006).

Denitrifikasyon işlemini sağlayan mikroorganizmalar genelde fakültatif aeroblardır. Fakültatif aeroblar oksijen varlığında aerobik oksidasyon yaparken, ortamda yalnız bağlı oksijenin (nitrit ve nitrat) bulunmasında, nitrit ve nitratı da elektron alıcı olarak kullanılmaktadırlar. Ototrofik bakteriler de heterotrofik bakteriler de (*Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* ve *Vibrio* vb.) denitrifikasyon yapabilmektedir (Metcalf and Eddy 2003). *Pseudomonas* türleri atıksu arıtma tesislerinde en çok karşılaşılan türdür (Manav 2006).

Denitrifikasyon prosesi, serbest oksijenin bulunmadığı veya sınırlı yoğunlukta bulunduğu durumlarda gerçekleşir. Denitrifikasyon işleminde azot sırasıyla: NO₃, NO₂, NO, N₂O, N₂ formlarında olur. Elektron alıcı olarak kullanılan bu azot formlarının sonuçta azot gazına dönüştürüldüğü denitrifikasyon prosesinde elektron kaynağı olarak da prosese göre değişkenlik göstermekle birlikte atıksuda bulunan oksijen ihtiyacı, iç solunumla ortaya çıkan oksijen ihtiyacı, metanol veya asetat gibi karbon kullanılmaktadır. Elektron kaynağı olarak metanol kullanılan bir denitrifikasyon işlemi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

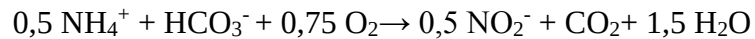


Denitrifikasyon bakterileri fakültatif aeroblar oldukları için, serbest oksijen bulunduğu zaman onu kullanarak enerji ihtiyaçlarını karşılarlar. Yani denitrifikasyonun gerçekleşmesi için, serbest oksijenin bulunmaması veya çok düşük yoğunlukta olması gerekmektedir. Serbest oksijenin bulunması durumunda nitrat redüktaz enzimi (denitrifikasyonda nitratın nitrite indirgenmesinde rol alan enzim) inhibe edilmektedir (Manav 2006).

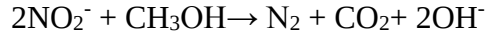
2.3.3. Yenilikçi azot giderim yöntemleri

Nitrifikasyon/denitrifikasyon proseslerine alternatif olarak nitrifikasyon prosesinde yüksek oksijen ihtiyacı, denitrifikasyon prosesinde organik karbon ilavesi maliyeti artırmaktadır ve maliyeti azaltabilmek için başka prosesler üzerine çalışılmaktadır. Geliştirilen yeni prosesler ile yüksek yoğunlukta amonyum içeren atıksulardan azotun arıtılması amaçlanmaktadır. Bu prosesler tek reaktör sisteminde nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimini hedefleyen SHARON (Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite), elektron verici olarak amonyum elektron alıcı olarak nitritin kullanıldığı anaerobik amonyum oksidasyon prosesi olan ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation) ve kompakt bir biofilm reaktörde veya tek bir reaktör sisteminde kısmi nitrifikasyon ve Anammox prosenin birleşimi olan nitrit üzerinden tamamıyla ototrofik yöntemlerle azot giderimi gerçekleştiren CANON (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) prosesleridir.

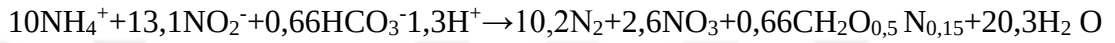
SHARON; yüksek yoğunluklarda amonyum (>500 mg/L) içeren atıksularda uygundur. SHARON prosesinde aerobik ortam koşullarında amonyumun yaklaşık %50'si nitrite oksitlenmektedir. Amonyumun nitrite oksidasyonu pH'ı düşürdüğünden, atıksuyun alkalinite içeriğinin yüksek olması gerekmektedir.



Nitrifikasyona uğrayan atıksu sistemdeki organik madde anoksik ortamda nitrit ile tepkimeye girerek azot gazı (N₂), CO₂ ve OH iyonları oluşur (Dursun 2001; Barut 2015). Aşağıdaki denklemde sistemdeki organik maddenin metanol olduğu öngörülerek oluşturulan nitrit üzerinden denitrifikasyon prosesini ifade etmektedir. Oksidasyon nitrit aşamasında gerçekleştiğinden oksijene fazla gereksinim bulunmaz. Enerji ihtiyacı da bu durumda azalmış olur. Nitrifikasyon/denitrifikasyon nitrat açısından, SHARON prosesinin %25 daha az havalandırmaya ve %40 daha az karbona ihtiyacı vardır (Dursun 2001; Barut 2015).

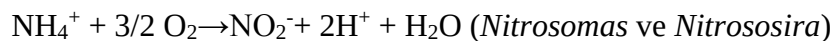


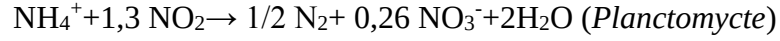
ANAMMOX; anaerobik koşullar altında elektron vericisi olarak NH_4^+ , elektron alıcı olarak NO_2^- , karbon kaynağı olarak inorganik metabolitlerin kullanıldığı bu proses azot giderimi için yenilikçi ve umut verici bir procestir (Tang *et al.* 2014). Strous ve ark. 1998'de yaptıkları çalışmada denklemde gösterildiği şekliyle kütle dengesini açıklamışlardır.



Anammox reaksiyonunu gerçekleştiren iki tür mikroorganizma (*Brocadia Anammoxidans* (Strous *et al.* 1999) ve *Kuenenia stuttgartien* (Schmid *et al.* 2000)) bulunmaktadır. Her iki tür içinde optimum sıcaklık 20-40°C ve pH ise 6,4- 8,3 aralığındadır (Dosta *et al.* 2008; Jin *et al.* 2013). Organik karbon gereksiniminin olmaması, oksijen ihtiyacının %60 daha az olması, biyokütle üretiminin %40 azalması ve dolayısıyla çamur bertarafının düşük maliyet gereksinimi ile N_2O gazı emisyonun bulunmaması Anammox prosesinin avantajları arasında yer alırken, prostesten sorumlu mikrobiyal kültürün düşük büyüme hızına sahip olması, prosesin yüksek çamur yaşına ihtiyaç duyması, zorunlu anaerobik koşullar gereksinimi ve yüksek sıcaklığa gereksinim duyması prosesin dezavantajları arasındadır (Shalini and Joseph 2012).

CANON; nitrit üzerinden tamamen ototrofik yollarla düşük organik madde içeren atıksulardan azot giderim prosesidir. Proses kısmi nitrifikasyon ve amonyumun anaerobik ortamda oksidasyonu proseslerine dayanmaktadır. CANON prosesi tek bir reaktör içerisinde ve sınırlı oksijen miktarı işletme koşullarında ototrofik kominite tarafından gerçekleşmektedir. Prosteste ototrofik kültürler ile ilk olarak amonyum nitrite kadar oksitlenir sonra nitrit elektron alıcı olarak kullanılarak sistemdeki mevcut amonyum ile azot gazına kadar indirgenir. CANON prosesinin reaksiyonları aşağıda denklemlerde gösterilmektedir.





Yapılan araştırmalarda kısmi nitrifikasyon ve denitrifikasyon, anaerobik amonyum oksidasyonu (ANAMMOX), tamamen ototrofik nitrit üzerinden azot giderimi (CANON), tek reaktör sisteminde nitrit üzerinden yüksek amonyum giderimi (SHARON) prosesleri gibi birçok yenilikçi azot giderim prosesleri geliştirilmiştir. Ancak bu proseslerin en önemli dezavantajları sorumlu mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olması ve bu nedenle azot giderim hızlarının da yavaş olmasıdır. Bu olumsuzluklar gerçek hayatta arıtmada uygulanabilirliği güçleştirmektedir (Doğın ve Kırılı 2008). Bu nedenle yüksek azot yoğunluğu ve düşük karbon içeriğine sahip atıksu arıtma tesislerinde mevcut konvansiyonel azot giderim proseslerinin verimliliğinin artırılması için arıtım tesislerin iyileştirilmesi gerektiğinden, mevcut arıtma tesisinin istenilen seviyeye ulaşması için gerekli faktörlerin ortaya konulması ve uygulama stratejilerinin belirlenmesi şarttır (Akman 2016).

Geleneksel nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri atıksudaki azotun giderimini sağlamak için tercih edilen bir yöntemdir, fakat maliyetinin özellikle düşük biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)/N içeriğine sahip atıksularda (katı atık sızıntı suları, kentsel atıksular, tarımsal atıksularda vs.) havalandırma ve harici karbon kaynağı gereksinimi nedeniyle oldukça yüksektir. Maliyetin en önemli kısmı, nitrifikasyon prosesinde havalandırmayı sağlamak amacıyla gereksinim duyulan yüksek enerji ihtiyacıdır (Akman 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada geniş bir literatür taraması yapılarak atıksularda nitrat giderme metotları incelenmiştir. Çalışmanın materyali nitrat kirliliği ile ilgili literatürdür.

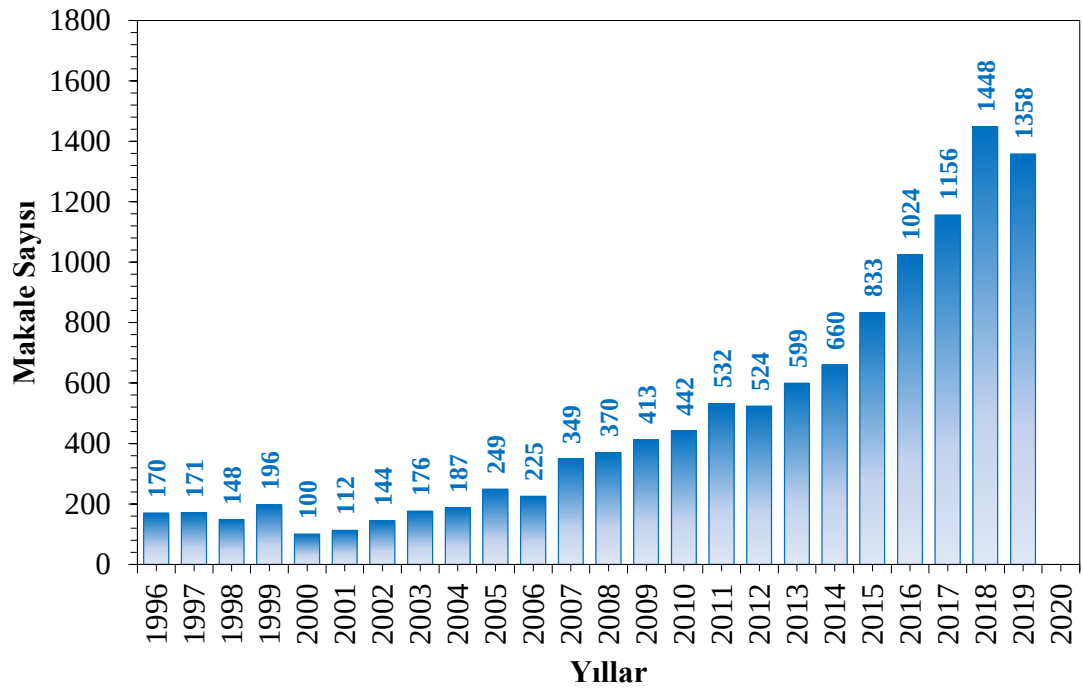
3.2. Yöntem

Çalışmada incelenen literatürden elde edilen makaleler konularına göre derlenmiş ve atıksularda nitrat arıtımı yöntemlerine göre sınıflandırılmıştır. Seçilen makaleler son 15 yıla ait olup, nitrat arıtımında geline nokta ve gelişen teknoloji ortaya konulmaya çalışılmıştır. Amaç ileride yapılacak çalışmalarda araştırmacılar için kapsamlı bir kaynak oluşturmaktır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Atıksulardan Nitrat Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalara Ait İstatistikî Bilgiler

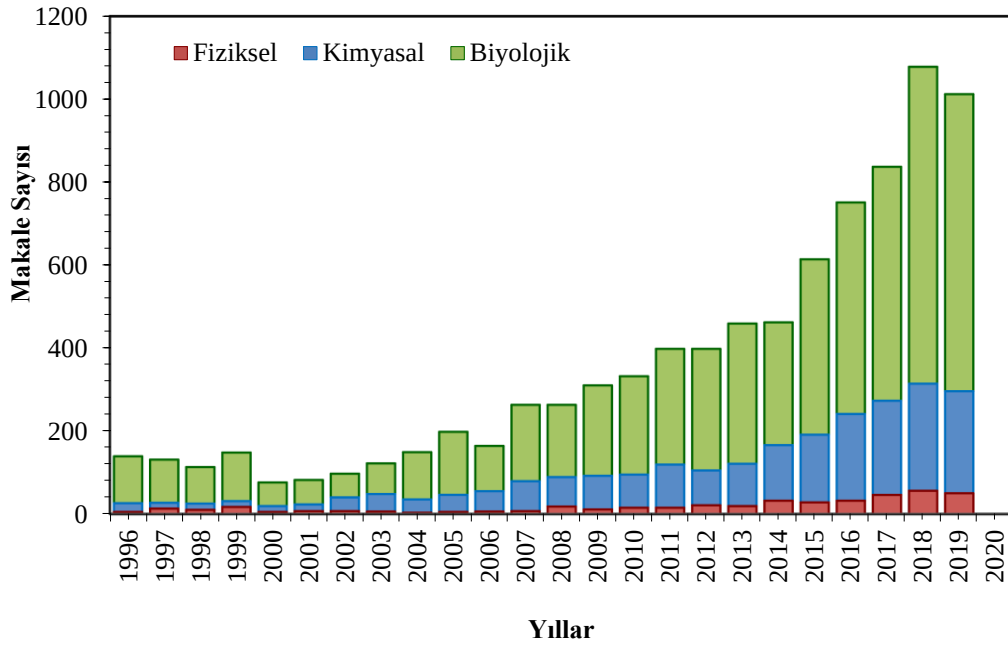
Literatürde yapılan incelemeye göre 1996 yılından günümüze kadar atıksulardan nitratin giderilmesi üzerine 11.586 adet araştırma makalesi yayınlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Atıksulardan nitrat giderimi konusunda yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı (ScienceDirect veri tabanı)

Şekil 4.1. incelendiğinde; 2005 yılından itibaren konu ile ilgili yapılan çalışma sayısının hızla arttığı görülmektedir. 1995 yılından 2005 yılına kadar yapılan araştırma sayısı 1404 iken (ortalama 156 adet), 2005 yılından günümüze kadar 10.182 adet (ortalama 679 adet) olarak gerçekleşmiştir. Bu artış dünya genelinde hızla artan su kirliliği problemiyle oldukça orantılıdır.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik atıksu arıtma yöntemlerine göre yapılan değerlendirmeye göre ise nitrat giderme üzerine yapılan çalışmaların büyük oranda biyolojik yöntemler üzerinde yoğunlaştığı görülebilmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Atıksulardan nitrat giderimi konusunda yapılan çalışmaların yıllara ve arıtma türüne göre dağılımı (ScienceDirect veri tabanı)

Şekil 4.2 incelendiğinde biyolojik yöntemler kullanılarak yapılan nitrat giderimi çalışmalarından sonra fiziko-kimyasal yöntemlerin bulunduğu görülmektedir. Burada da 2005 yılından sonra çalışma sayısında bir artışın görüldüğü ancak biyolojik yöntemlerle yapılan çalışmalara göre bu artışın sınırlı olduğu görülmektedir.

4.2. Atıksulardan Nitrat Giderimi Üzerine Çalışmaların Değerlendirilmesi

4.2.1. Biyolojik yöntemlerle yapılan çalışmalar

Daha düşük enerji ihtiyacına sahip Anammox gibi proseslerin yanında yüksek enerji ihtiyacına rağmen Nitratın biyolojik arıtımı ile ilgili literatürde karşılaşılan en yaygın

proses nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesinin uygulamalarıdır (Winkler and Straka 2019).

Genel olarak azotlu suları arıtmak üzere kullanılan iki temel metot vardır. Bunlardan birisi fiziko-kimyasal metotlar ve diğeri de biyolojik metotlardır. Genellikle biyolojik metotlarla gerçekleştirilen azot giderme metotlarını konvansiyonel nitrifikasyon-denitrifikasyon, nitritasyon-denitritasyon, endojen denitritasyon ve anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) şeklinde sınıflandırmak mümkündür (Miao *et al.* 2019). Bu metotlar içerisinde fiziko-kimyasal arıtma yöntemleri çoğu kirletici için daha stabil sonuçlara sahip olup, dirençli organikler için kısmen verimlidirler (Silva *et al.* 2017). Ancak, bu metotlar pahalı ve bazı yan ürünleri oluşturmaktadırlar (Renou *et al.* 2008). Biyolojik arıtım yöntemleri ise daha ekonomik olduklarından organiklerin ve azotlu maddelerin gideriminde daha fazla kullanılmaktadırlar (Miao *et al.* 2019).

4.2.1.a. Konvansiyonel nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri

Konvansiyonel nitrifikasyon-denitrifikasyon proseslerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ aerobik şartlarda $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ de anoksik şartlarda azot gazına (N_2) indirgenmektedir. Aerobik kademenin ilk basamağında 1 mol $\text{NH}_4\text{-N}$, 1.5 mol O_2 tüketerek Amonyak oksitleyen bakteriler tarafından nitrite indirgenir. İkinci basamakta ise nitrit 0.5 mol O_2 tüketilerek nitrata dönüştürülür. Daha sonra da anoksik kademeye geçilir ve burada nitrat son ürün olan N_2 gazına indirgenir.

4.2.1.b. Nitritasyon-denitritasyon prosesleri

Bu proseste nitritin nitrata ve nitratin azot gazına dönüşümü enerji tüketimini artırır ve ham atıksuda daha çok karbon kaynağına ihtiyaç duyulur. Eğer nitrifikasyon önceki kısımlarda kontrol edilirse yani, amonyak nitrata oksitlenmeden sadece nitrite oksitlenirse yeteri miktarda denitrifikasyon nitrat olmadan da gerçekleşebilir (Sun *et al.* 2015). Bu prosesin birçok avantajı vardır. Örneğin; havalandırma masrafı en az %25 azalır (Yang *et al.* 2017), %40 civarında daha az karbon kaynağına ihtiyaç

duyulduğundan işletme maliyeti azalır (Zhang *et al.* 2007) ve ayrıca daha aza çamur oluşumu söz konusudur (Ge *et al.* 2015).

4.2.1.c. Endojen denitritasyon prosesleri

Endojen denitritasyon prosesleri son yıllarda kullanılmaya başlayan hücre içine depolanmış polimerler ile gerçekleştirilen bir prosestir. Böylece ilave karbon kaynağına ihtiyaç duyulmadan süreç gerçekleşir (Wang *et al.* 2013). Özet olarak, bu proseste atıksudaki organikler tamamen kullanılır. Bu da geleneksel proseslere oranla daha kısa reaksiyon sürelerine neden olur (Miao *et al.* 2015).

4.2.1.d. Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) prosesleri

Anaerobik amonyum oksidasyonu (Anammox) prosesleri ilk olarak 1995 yılında Mulder tarafından kullanılmış ve oldukça etkileyici maliyet/verim ilişkisine sahiptir (Jin *et al.* 2008). Proseste amonyak anaerobik şartlarda nitrit tarafından (elektron alıcı olarak) N_2 gazına oksitlenir (Kuenen 2008).

Çalışmanın bundan sonraki kısmında biyolojik yöntemlerle nitrat gideriminin askıda ve biyofilm sistemleriyle yapıldığı literatürler detaylı olarak incelenmiş ve sonuçları değerlendirilmeye çalışılmıştır. İncelenen literatür çalışmaları kullanılan materyal ve ortaya konulan sonuçlar bakımından sınıflandırılmış olup, elde edilen bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Metal endüstrisi atıksuyundan nitrat giderimi üzerine yapılan bir çalışmada (Gabaldon *et al.* 2007) laboratuvar ölçekli yukarı akışlı dolgu yatak bir reaktör kullanılmış ve sistem 5 ay boyunca kesintisiz çalıştırılmıştır. Endüstriyel atıksu evsel atıksuyla karıştırılarak 5 kat seyreltilmiş ve $141-210 \text{ gNO}_3\text{-N/m}^3$ değerleriyle denemelere uygun hale getirilmiştir. Çalışmada denitrifikasyon için ihtiyaç duyulan karbon kaynağı olarak Metanol kullanılmıştır. Giriş atıksu debisi $9-40 \text{ L/gün}$ aralığında tutulmuştur. $250 \text{ gNO}_3\text{-N/m}^3\text{sa.}$ nitrat yükleme oranında en yüksek denitrifikasyon oranı olan $135 \text{ gNO}_3\text{-N/m}^3\text{sa.}$

N/m³sa. değerine ve %90'lık nitrat giderme verimine ulaşılmıştır. Tüketilen KOİ başına giderilen NO₃-N değeri 3,1 olmuştur. Çalışmada elde edilen önemli bir çıktı metal endüstrisi atıksuyundaki kimyasal içeriğin denitrifikasyonu olumsuz etkilediği ancak yine de yüksek giderme verimlerine ulaşılabildiği sonucudur. Çalışmada elde edilen veriler Monod kinetiğine oldukça uygun bir model ortaya koymuştur (Gabaldon *et al.* 2007). Çalışmada kullanılan atıksuya ait değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Gabaldon ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler.

Parametre	Değer
Ortalama debi : (m ³ /day)	2.8
pH	7.8–8.4
İletkenlik (mS/cm)	7.78–9.42
COD (g/m ³)	75–115
BOD ₅ (g/m ³)	10–30
NO ₃ -N (g/m ³)	700–1000
SO ₄ ²⁻ (g/m ³)	6500–7500
PO ₄ -P (g/m ³)	<0.02
Cd (g/m ³)	na
Cr ³⁺ (g/m ³)	<0.05
Cu (g/m ³)	2.53–6.97
Ni (g/m ³)	0.21–0.92
Pb (g/m ³)	na
Zn (g/m ³)	3.50–9.56
CN (g/m ³)	na

Ardışık kesikli reaktörde (AKR) denitrifikasyon yöntemiyle, paslanmaz çelik imalat endüstrisi durulama atık sularından kaynaklanan yüksek kalsiyum ve nitratın gideriminin incelendiği bir çalışmada (Fernandez-Nava *et al.* 2008) iki farklı aşılama metodu kullanılmıştır. Önce tam denitrifikasyona 6 saat içerisinde ulaşacak şekilde mikroorganizma kültürünün yüksek nitrat seviyesine alışması sağlanmıştır. Carbon kaynağı olarak metanolün kullanıldığı ve KOİ/N oranının 4 olduğu bu aşamada kalsiyum konsantrasyonu 150 mg/L iken denitrifikasyon oranı 22.8 mgNO₃-N/gUAKM.sa olmuştur. Daha yüksek kalsiyum konsantrasyonlarının biyokütle oluşum hızını ve dolayısıyla denitrifikasyon oranını küçülttüğü tespit edilmiştir. Çalışmada

optimum KOİ/N oranı 3,4 olarak tespit edilmiş olup, %98'lik nitrate giderme verimine ulaşılmıştır (Fernandez-Nava *et al.* 2008).

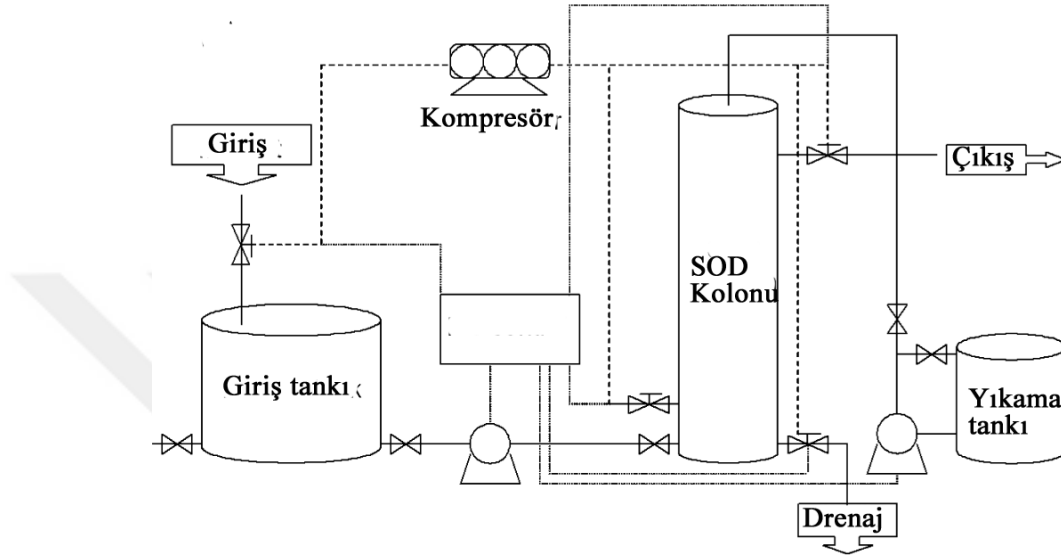
40.000 ppm lik (9032 NO₃-N) oldukça yüksek nitrat içeren bir atıksuyun arıtılması üzerine yine ardışık kesikli reaktörlerle yapılan çalışmada (Dhamole *et al.* 2007) gübre endüstrisi atıksu arıtma tesisinden alınan çamur her birinde 1694, 3388, 6774 ve 9032 NO₃-N olacak şekilde 4 litrelik reaktörlere alıştırma amaçlı yerleştirilmiştir. Çalışmada tam denitrifikasyona sadece 6 saatte ulaşılmıştır. Alıştırma periyodunda nitrat konsantrasyonu 1694 den 9032 NO₃-N değerine çıktığında sıfırdan pik değer olan 5907 NO₃-N değerine ulaştığı belirlenmiştir. Çalışmada alıştırma periyodunun yüksek konsantrasyonlara çıkılmasına rağmen nitratin giderilmesini kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır (Flores *et al.* 2006; Dhamole *et al.* 2007). Çalışmada kullanılan sentetik atıksuya ait değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Dhamole ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu değerleri.

Parametre	NO ₃ -N (mg/l)			
	1694	3388	6774	9032
NaNO ₃ (g/l)	10.28	20.56	41.12	54.8
CH ₃ COONa (g/l)	9.84	19.68	39.36	52.48
Na ₂ HPO ₄ (g/l)	7.0	7.0	7.0	7.0
K ₂ HPO ₄ (g/l)	1.5	1.5	1.5	1.5
MgSO ₄ (g/l)	0.1	0.1	0.1	0.1
NH ₄ Cl (g/l)	0.1	0.1	0.1	0.1
İz elementler (ml/l)	2	2	2	2
pH	7.2	7.2	7.2	7.2

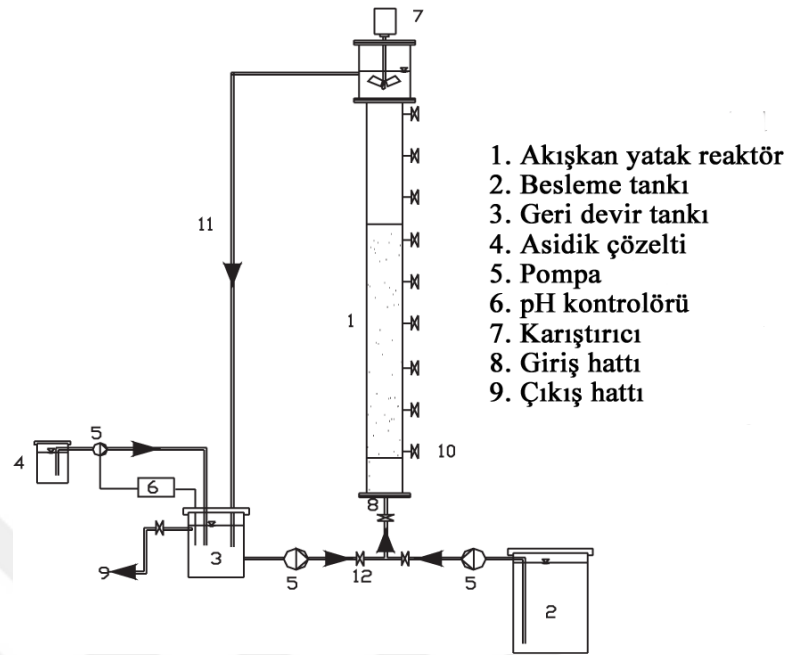
Metal endüstrisi atıksuları ile yapılan bir diğer çalışmada ise (Angel *et al.* 2006) bir tam ölçekli ve iki pilot ölçekli yukarı akışlı sülfür-oksitleyen denitrifikasyon (SOD) kolonu kullanılmıştır. Çalışmada ototrofik mikroorganizmalar ile zenginleştirilen çamur kullanılmıştır. Ayrıca aktif karbon ve havalandırma etkisi de dikkate alınmış ve askıda katı madde miktarı ile amonyak üzerinde etkili olduğu ortaya konmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre sistemin toplam azot, nitrat, nitrit, amonyak, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve ağır metal gibi bileşenler üzerinde oldukça etkili giderme

verimlerine sahip olduğu ortaya konmuştur (Flores *et al.* 2006). Çalışmada %95 ve üzerinde $\text{NO}_3\text{-N}$ ile %80 ve üzerinde KOİ giderme verimlerine ulaşılmıştır. Çalışmaya ait deney sisteminin şematik görüntüsü aşağıda verilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. SOD kolonuna ait şematik diyagram

Sentetik atıksu kullanılarak yapılan bir çalışmada yüksek nitrat konsantrasyonuna sahip atıksuların laboratuvar ölçekli yukarı akışlı akışkan yatak bir reaktörde arıtımı çalışılmıştır. Bu reaktörde akışkan yatak malzemesi olarak kum kullanılmış ve oldukça yüksek bir konsantrasyon olan 1000 mg-N/L 'lik değerde başarılı bir arıtım performansı ortaya konmuştur. $6,3 \text{ kg-N/m}^3\text{yatak.gün}$ lük azot yükünde 2 mgN/L çıkış değerine (%98,2) ulaşılmıştır. Yüksek giderme verimleri nispeten düşük yukarı akış hızlarında elde edilmiştir (Rabah and Dahab 2004). Deney sisteminin şematik görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Rabah ve ark ait yukarı akışlı akışkan yatak reaktör

Ezechi ve ark. tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada orta kuvvetteki bir kentsel atıksuyu temsil eden sentetik atıksu ile biyolojik nütrient giderimi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan sistem biyofilm sistemi ilave edilmiş aerobik-anaerobik biyolojik bir reaktördür. Sistemde tanklar içerisinde %40 lık bir kısım aerobik ve %25 lik bir kısım anoksik olarak ayarlanmıştır. Siteme entegre edilmiş olan biyofilm sisteminde KOI , NH_3 , NO_3 , TKM ve BOI_5 giderimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen giderme verimleri sırasıyla %97.8, 97.5, 87.5, 97 ve 97.1 olarak gerçekleşmiştir. Çalışmada kullanılan sentetik atıksuyun bileşimi 400 mg KOI/L , 208 mg BOI_5/L , 9 mg P/L , 40 mg NH_3/L (Amonyum klorür olarak) şeklinde olup, besi maddesi olarak da 1.2 mg/L $CaCl_2$, 0.8 mg/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.2 mg/L K , 0.9 mg/L Na ve 280 mg/L $NaHCO_3$ ilave edilmiştir. Çalışma pH aralığı 7-8 dir (Ezechi *et al.* 2014).

Denitrifiye mikroorganizma kültürü kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise (Bajaj *et al.* 2010) anoksik askıda çalışan geri devirli bir reaktör 8 ay boyunca işletilmiş ve giriş atıksuyu glikoz ve nitratla beslenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında NO_3-N ve KOI giderme verimleri sırasıyla %80 ve 93 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada ortalama

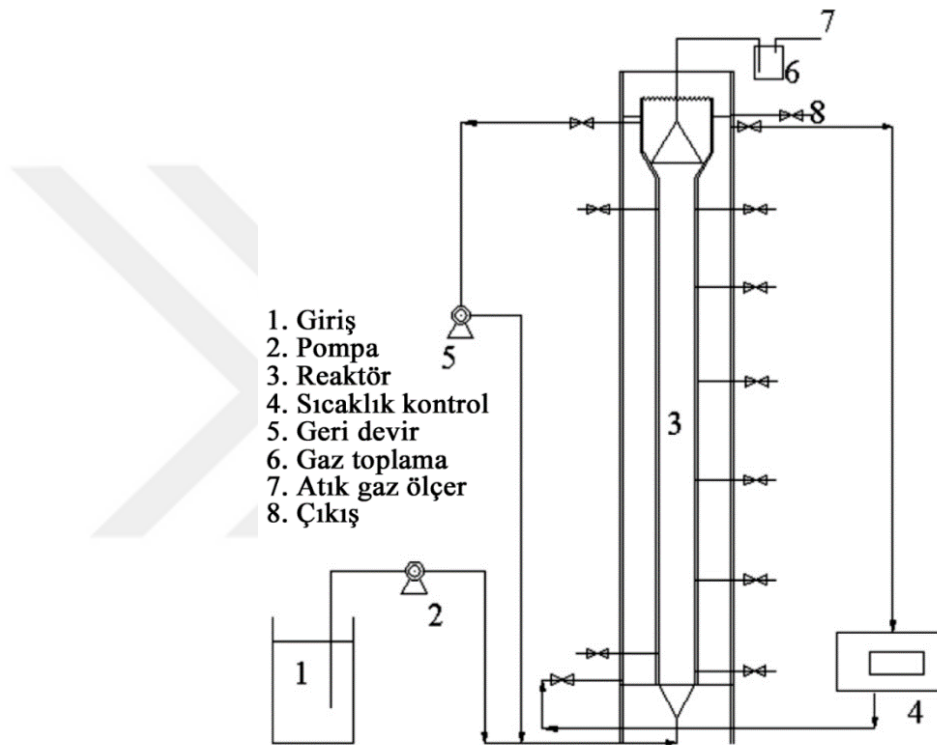
KOİ/N oranı 3,3 olmuştur. Reaktörde kullanılan organik yükleme oranı (OLR) 4,3 gKOİ/L.Gün ve hidrolik kalış süresi 1 gün olarak uygulanmıştır (Bajaj *et al.* 2010).

Foglar ve ark. 2004 yılında yaptıkları çalışmada iki kademeli aerobik-anaerobik reaktörün kullanıldığı bir maya endüstrisinin yüksek konsantrasyonda nitrat içerikli atıksuyunu arıtmak üzere karışık bakteri kültürü kullanmışlardır. Çalışmanın başlangıcında nitrata alışma safhası sonrası baskın bakterilerin *Pseudomonas* ve *paracoccus sp.* olduğu belirlenmiştir. 0,1 mg/L lik düşük nitrit birikiminde tam denitrifikasyon oluşumu tespit edilmiştir. Bu esnada reaksiyonların nitrata göre sıfırıncı ve biokütleyle göre birinci derece olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonra farklı bekletme süreleri için tam karışımli sürekli akımlı reaktörde denitrifikasyon prosesi 28 ile 62 saat aralığındaki hidrolik kalış süresinin optimal değerinin bulunması için izlenmiştir. 25°C sıcaklıkta 45 inci günde hidrolik kalış süresi 28 gün iken nitratin tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Bu esnada spesifik denitrifikasyon oranı 142 mgNO₃-N/g.UAKM olmuştur (Foglar *et al.* 2005).

Liao ve ark 2013 yılında yaptıkları araştırmada karbon kaynağı olarak sodyum asetatı kullanmış ve genişletilmiş yatak reaktörde yüksek konsantrasyondaki nitratin giderimi için denitrifikasyon prosesini incelemişlerdir. Çalışmada, C/N oranı 2, yukarı akış hızının 3 m/sa ve pH'ın 6,2-8,2 aralığında olduğu değerler optimum olarak belirlenmiştir. Nitratin 14.000 mg/L olduğu çok yüksek değerlerde bile tam denitrifikasyon oluşumu gözlenmiştir (Liao *et al.* 2013). Çalışmada kullanılan sisteme ait şematik görüntü Şekil 4.5'de verilmiştir.

Ardışık kesikli reaktörlerle yapılan bir başka çalışmada ise farklı organik karbon türlerinin nitrat giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Fernandez *et al.* 2009). Çalışmada 2500 mgNO₃ içeren reaktörlerde çalışılmıştır. Alternatif karbon kaynakları olarak şeker endüstrisi, içecek endüstrisi ve süt endüstrisi atıkları kullanılmıştır. İlk iki kaynak zengin şeker içeriğine sahip, üçüncüsü ise yüksek miktarda laktik asit içeren atıklar olarak tespit edilmiştir. Çalışmada maksimum spesifik denitrifikasyon hızı 48 mg NO₃-N/gUAKM.sa olarak tespit edilmiştir. Özellikle şeker içeriği yüksek olan

atıksularla yapılan çalışmalarda 4-6 saatlik süreler sonunda nitratsız ve çok düşük KOİ içeren çıkış suyu elde edilmiştir. Laktik asit içeren atıksuyla yapılan çalışmalarda verimin düştüğü tespit edilmiş olup, optimum KOİ/N oranları laktik asitli su için 4.6 iken şeker içerikli sularda 5.5 ile 6.5 aralığında tespit edilmiştir. Her üç karbon kaynağına ait değerler (Fernandez *et al.* 2010) Çizelge 4.3'te verilmiştir.

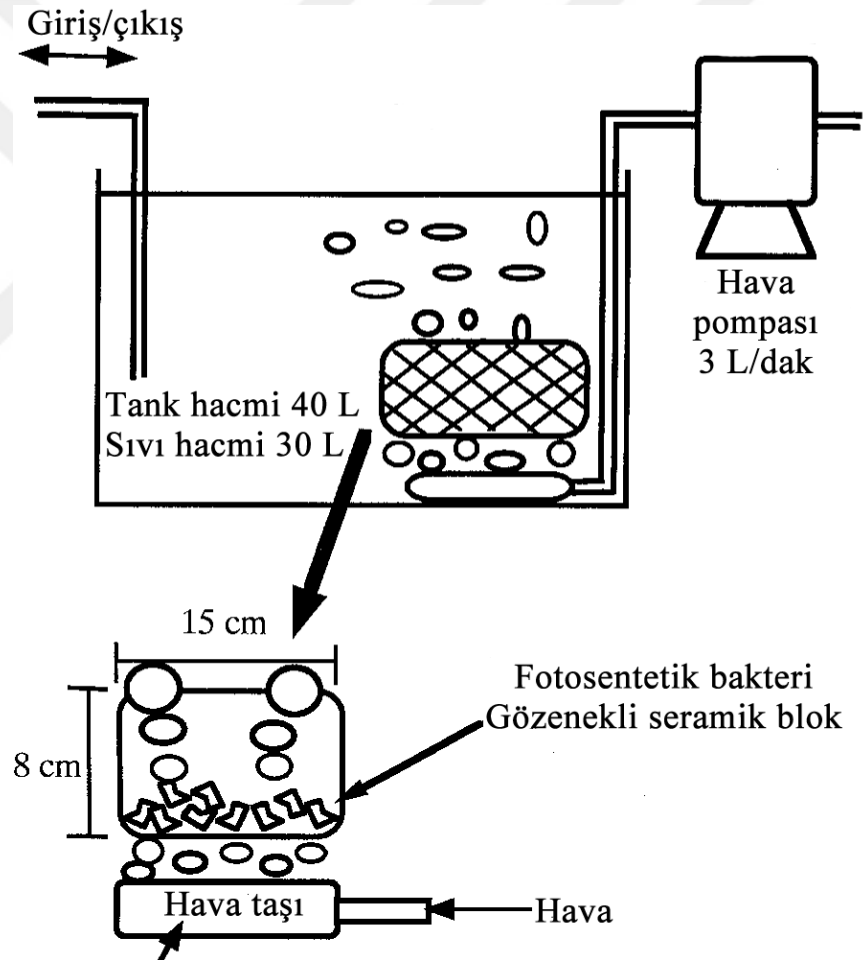


Şekil 4.5. Liao ve ark ait genişletilmiş çamur yatak reaktör

Çizelge 4.3. Fernandez ve ark tarafından kullanılan karbon kaynaklarına ait içerikler

Parametre	Birim	Şeker end.	İçecek end.	Süt end.
pH		3.3	6.8	4.2
TS	g/L	140	750	285
VS/TS	%	98	100	67
KOİ	g/L	155	850	370
TOK	g/L	77	-	198
TKN	mg/L	21	<0.05	254
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	8.0	<0.05	720
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L	4.2	<0.1	3350

C, N, P ve S arıtımının bir arada gerçekleştirildiği bir çalışmada ise sentetik olarak hazırlanan kanalizasyon suyu gözenekli seramik bir ortama yerleştirilen *Rhodobacter sphaeroides* S, *Rb. sphaeroides* NR-3 ve *Rhodopseudomonas palustris* bakterileri ile işleme tabi tutulmuştur. Kesikli çalışmada 48 saatlik süre sonunda %89 KOİ, %77 PO₄, %99 NO₃ ve %99.8 H₂S giderme verimine ulaşılmıştır. Çalışma yarı sürekli modda çalıştırıldığında ise yaklaşık aynı verimlere bir ay sonunda ulaşılmıştır. Kullanılan sentetik atıksu içeriği Çizelge 4.4'te, sisteme ait şematik görüntü Şekil 4.6'da verilmiştir (Nagadomi *et al.* 2000) .



Şekil 4.6. Nagadomi ve ark tarafından kullanılan reaktör

Çizelge 4.4. Nagadomi ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu içeriği

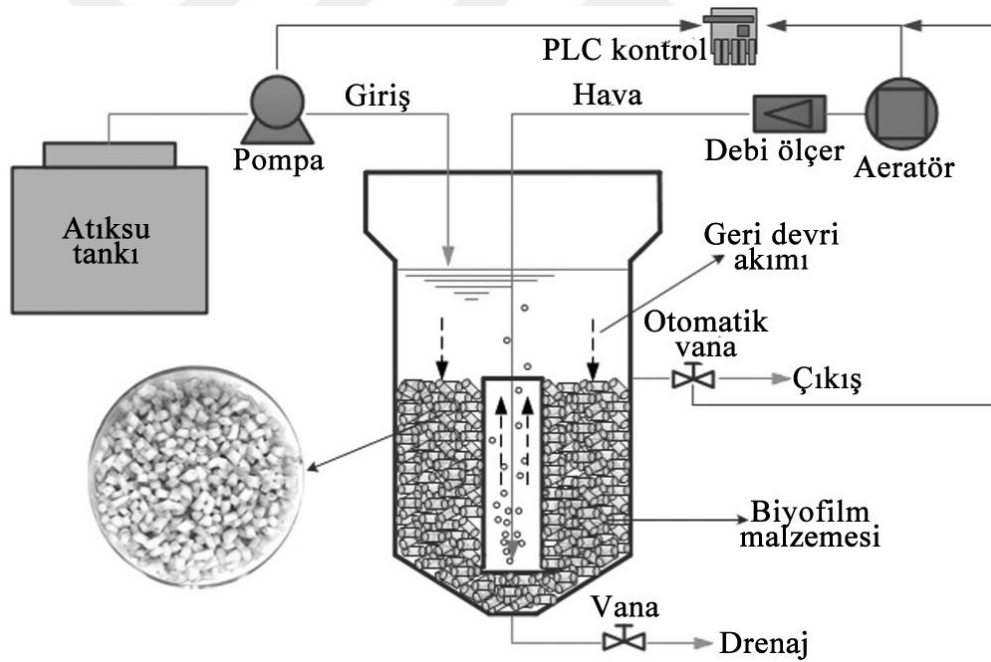
Parametre	Değer (g/L)
D-glucose	12.62
KH ₂ HPO ₄	0.015
K ₂ HPO ₄	0.010
Na ₂ HPO ₄ -12H ₂ O	0.030
NH ₄ Cl ₇	0.01
MgSO ₄ _ 7H ₂ O	0.056
CaCl ₂	0.010
Peptone	0.150
KNO ₃	5.00

2009 yılında park ve ark tarafından yapılan çalışmada ise laboratuvar ölçekli hibrid bir denitrifikasyon hücresi kullanılmıştır. Sistemde çürütücüye entegre edilen ve denitrifikasyon amaçlı bir filtre bulunmaktadır. C/N ve KOİ/BOİ₅ oranları sırasıyla 1.93/1 ve 1.2/1 olarak ayarlanmıştır. %100 geri devirde 2 günlük süre sonunda %95'in üzerinde NO₃-N giderme verimine ulaşılmıştır (Park *et al.* 2009). Çalışmada kullanılan atıksuya ait bileşenler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Park ve ark tarafından kullanılan atıksu içeriği

Parametre	Değer (mg/L)	Parametre	Değer (mg/L)
Nitrate-N	325	Bakır	0.07
T-P	38	Bor	0.71
Fosfat	29.4	Demir	1.5
Sodyum	108	Mangan	0.8
Potasyum	459	Kloride	80
Kalsiyum	295.5	Sülfür	192
Magnezyum	85	pH	5.45
Çinko	0.5	İletkenlik (lmho/cm)	37.5

Eş zamanlı olarak $\text{NH}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ giderimin yapıldığı bir çalışmada (Ruan *et al.* 2016) hava kaldırmalı içsel çevrimli *polybutylene succinate* biyofilm yatağına sahip ardışık kesikli bir reaktör kullanılmıştır. Toplam Amonyak azotu ve nitrat giderme verimleri sırasıyla $47.35 \pm 15.62 \text{ gNH}_4\text{-N /m}^3\text{.gün}$ ve $0.64 \pm 0.14 \text{ kgNO}_3\text{-N/ m}^3$. D olarak gerçekleşmiştir. Bu esnada belirgin bir nitrit birikimi de gözlenmemiştir. Ayrıca çıkıştaki çözünmüş organik karbon miktarı da $148.38 \pm 39.06 \text{ mg/L}$ civarında kalmıştır. Çalışma süresince yapılan mikrobiyal analizlere göre sistemdeki baskın türlerin *Azoarcus* ve *Simplicispira* olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçları aynı reaktör içerisinde biyofilm sitemi sayesinde nitrifikasyon ve denitrifikasyonun birlikte ve etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir (Ruan *et al.* 2016). Kullanılan sisteme ait şematik görüntü Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ruan ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi

Bir başka biyofilm sistemi entegre edilmiş aerobik/anoksik sitemde orta kuvvette bir kentsel atıksuyu temsil eden sentetik atıksuyla nitrat giderimi çalışılmıştır. Denemeler iki kademedey yürütülmüştür. İlk kademedey 16 mg/L, ikinci kademedey ise 26 mg/L amonyak konsantrasyonu uygulanmıştır. Ayrıca bekletme süreleri de 7.2 ve 12 gün olarak uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan aş çamuru kentsel atıksu arıtma tesisinden

alınmış ve sistemden iki günde bir numune alınarak aerobik, anoksik ve çıkış suyunda analizler yapılmıştır. Her iki kademede de amonyak giderim verimi %98'in üzerine çıkmıştır (Ezechi *et al.* 2016). Çalışmada kullanılan atıksuya ait değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ezechi ve ark tarafından kullanılan sentetik atıksu değerleri

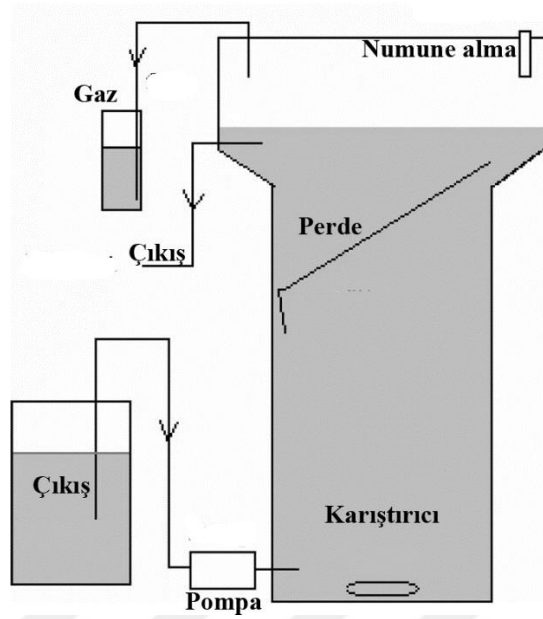
Parametre	Kademe 1	Kademe 2
pH	7.3	7.5
NH ₃ (mg/L)	16.0	26.0
NO ₃ (mg/L)	1.4	2.0
TSS (mg/L)	301.0	456.0
COD (mg/L)	250.0	500.0
BOD (mg/L)	104.0	255.0

Wang ve Chu 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada katı faz denitrifikasyon sistemiyle Atıksulardan nitrat giderimi çalışmalarını derlemiş ve bu çalışma sonunda katı faz denitrifikasyon sisteminin Atıksulardan nitrat giderimi için oldukça umut verici bir teknoloji olduğunu belirtmişlerdir (Wang and Chu 2016). Çizelge 4.7'de katı faz denitrifikasyonu çalışılan bazı makaleler özetlenmiştir.

Anaerobik bir bioreaktörde eş zamanlı olarak fenol ve nitratın giderildiği bir çalışmada (Zhu *et al.* 2006) anaerobik ortamda yetiştirilen çamur, 600 mg/L fenol ve 430 mg/L NO₃-N ihtiva eden sentetik atıksuyla karıştırılmıştır. Sistemde fenol tek elektron verici ve nitrat da tek elektron alıcı olmuştur. 110 günlük bir çalışmanın sonunda 20.25 saatlik bekletme süresi ile fenol ve nitrat azotu giderme verimleri sırasıyla %93.3 ve 98 olmuştur. Çalışmada kullanılan reaktör sistemine ait görüntü Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Katı faz denitrifikasyonu ile ilgili literatürdeki bazı çalışma değerleri

Karbon kaynağı	Su tipi	Giriş nitrat kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Nitrat giderme verimi (%)	Denitrifikasyon oranı (g N/L.d)	Kaynak
Meyan köktü	İçme suyu	100	20–4	40 –100	0.167	Ovez et al., 2006
Kamış			21–24	30–100	0.102	
Buğday sapı	İçme suyu	22.6		75–90	0.04–0.06	Soares and Abeliovich ,1998
Mısır koçanı	Çeşme suyu NO ₃	24.5–25.5	27–33	56–90	0.203–0.125	Xu et al., 2009
Alışap	Kuyu suyu	50		96–66	0.025–0.017	Gibert et al., 2008
Talaş	Drenaj suyu	20–25	10		0.008–0.034	Moorman et al., 2010
Talaş	Sentetik su	3.1–48.8	21–23.5	60–100	0.009–0.023	Robertson, 2010
Talaş	Kuyu suyu	19.5–32.5	10	87	0.002–0.003	Healy et al., 2012
Karton				95		
Çam iğnesi				95		
Arpa sapı				75		
Talaş	İçme suyu	141–159	23.5		0.005–0.011	Cameron and Schipper 2010
Buğday sapı					0.0058–0.023	
Mısır koçanı					0.015–0.043	
Talaş	Su ürünleri atıksuyu	203.6 ± 10.6		99.7 ± 0.2	1.365 ± 0.039	Saliling et al., 2007
Buğday sapı				99.9 ± 0.05	1.361 ± 0.080	
PCL (Polimer)	Biyolojik arıtım çıkışı	25–35	18	88–99	1.23–3.80	Li et al., 2016
			8	20 –31	1.23–1.67	
PCL	Sentetik su	55	25	70	0.64	Honda and Osawa, 2002
PCL		60–80	20–30	92–96	0.19–0.56	Chu and Wang, 2013
PCL	Kuyu suyu	26–16	25	94	0.59–0.66	Wu et al., 2013
PCL/Niştasta	Çeşme suyu NO ₃	50–15	25	90	0.54–0.64	Shen et al., 2013
PLA/Niştasta	Sentetik su	50	25	97	0.39	Wu et al., 2015
PLA/PHBV	Sentetik su	50	30	96.8	0.16	Xu et al., 2011
PBS	Sentetik su	15	25	95	1.71	Wu et al., 2013
	Sentetik su		15	70	1.26	
PBS		146	24	90	0.66	Zhu et al., 2015
PBS	Su ürünleri atıksuyu	50	25	98	0.60	Shen et al., 2016
PHB	Sentetik su	50			2.5	Gutierrez-Wing et al., 2012
	Su ürünleri atıksuyu	220			8.0	
PHBV	Synthetic water	560	25		1.0	Khan et al., 2007



Şekil 4.8. Zhu ve ark tarafından kullanılan deney sistemi

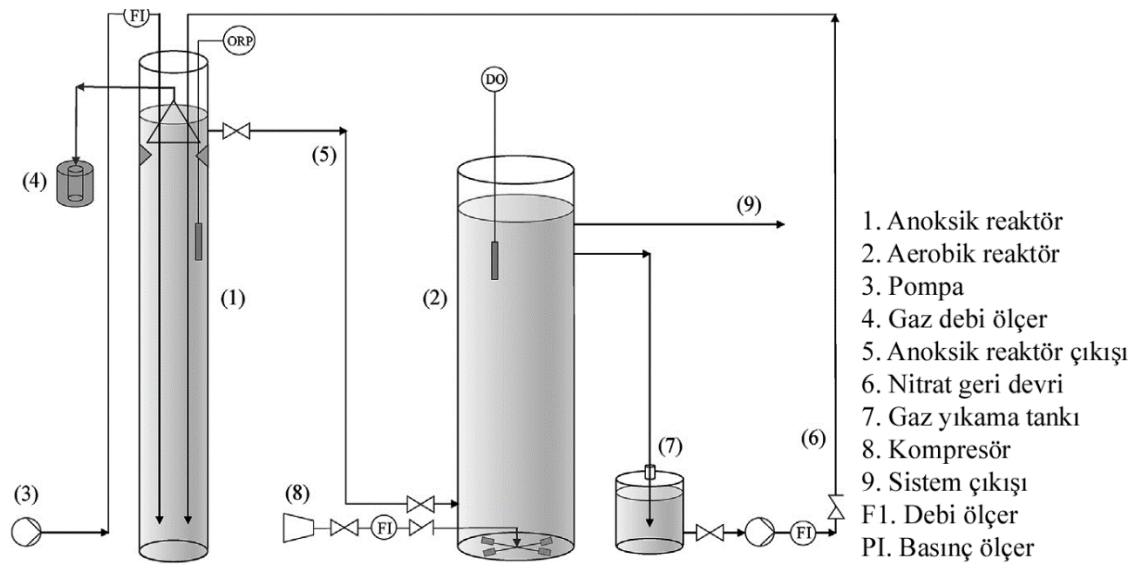
Anoksik granüler çamurlu ardışık kesikli reaktörlerle gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise yüksek konsantrasyondaki nitrat giderimi üzerine C/N oranının etkisi incelenmiştir (Mohan *et al.* 2016). Çalışmada 6 L çalışma hacmine sahip 3 adet reaktör kullanılmıştır. Paralel olarak işletilen bu reaktörlerde C/N oranları 1.5, 2 ve 3 olarak alınmıştır. Çalışmada her reaktörde 24 saatlik çevrim sonucunda 5420 mgNO₃-N/L'lik giriş ile tam ve stabil bir denitrifikasyon izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre C/N oranının artışıyla tam denitrifikasyona ulaşma süresinin arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle çalışma sonucunda optimum C/N oranının 1.5 olduğu ortaya konmuştur (Mohan *et al.* 2016). Kullanılan atıksuya ait değerler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Mohan ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler

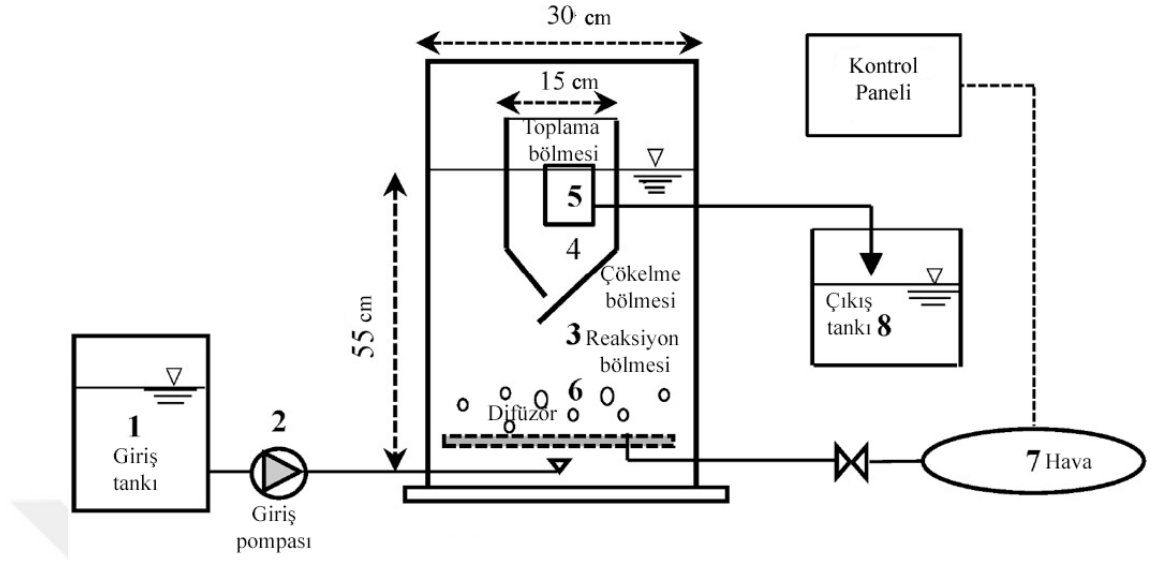
Bileşen	C/N oranı	NO ₃ -N (mg/L)			
		1355	2710	4064	5420
NaNO ₃ (g/L)	–	8.32	16.64	24.96	33.28
	1.5	7.08	14.16	21.24	28.32
CH ₃ COONa (g/L)	2.0	9.44	18.88	28.32	37.76
	3.0	14.16	28.32	42.48	56.64

Pelaz ve ark. Kentsel atıksuda nitrat giderimi üzerine 2018 yılında yaptıkları çalışmada pilot ölçekli bir denitrifikasyon/nitrifikasyon sistemi kullanmışlardır. Kullanılan sistem iki kademeli olup, ilk kademe anoksik ve ikinci kademe aerobik olarak işletilmiştir. Hidrolik kalış süreleri sırasıyla 1 ve 2 saattir. Çalışmada elde edilen maksimum azot ve organik giderme verimleri sırasıyla %87.1 ve 96 olarak tespit edilmiştir. Kullanılan reaktör sistemine ait görüntü Şekil 4.9’da verilmiştir (Pelaz *et al.* 2018).

CANON prosesinin kullanıldığı bir çalışmada anaerobik ön işleme tabi tutulmuş çiftlik atıksuyunda azot giderilmeye çalışılmıştır. Bilindiği üzere CANON prosesi nitrit üzerinden tam ototrofik azot giderimi gerçekleştirilen bir reaktör sistemidir. Çalışma hidrolik kalış süresi kademeli olarak 16, 8 ve 6 saate düşürülen ve azot yükleme oranları da buna bağlı olarak 0.47, 0.95 ve 1.16 kgN/m³.gün olan bir reaktör sisteminde yürütülmüş olup, en yüksek ve stabil azot giderimi 8 saatlik bekletme süresinde elde edilmiştir. Çıkış suyunda elde edilen azot konsantrasyonu 150 mg/L’nin altında kalmıştır (Huynh *et al.* 2019). Reaktöre ait görüntü Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Pelaz ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi



Şekil 4.10. Huynh ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi

Kok kömürü imalatı endüstrisi atıksuyunda ön denitrifikasyonla azot gideriminin yapıldığı bir çalışmada (Raper *et al.* 2019), 50 mg/L den düşük toplam azot konsantrasyonuna ulaşabilmek için gerekli optimum işletme parametrelerinin araştırılması amacıyla 1 m³ hacimli anoksik-aerobik bir tank kullanılmıştır. KOİ ve toplam azot giriş yükleri sırasıyla 0.198–0.418 kg KOİ/m³.gün ve 0.029–0.081 kg TN/m³.gün olarak ayarlanmış ve sisteme alkalinite ilave edildiğinde NH₄⁺-N giderme verimi %96 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre giriş atıksuyunda çözünmüş KOİ/TN oranının en az 5.7 olması gerektiği ortaya konmuştur (Raper *et al.* 2019). Çalışmada kullanılan atıksu içeriği çizelge 4.9’da verilmiştir.

Azotlu madde giderimiyle ilgili bir diğer çalışmada ise tetrasiklinin atıksu arıtma tesisindeki mikrobiyal topluluk ve azot giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada 1 ile 10 µg/L’lik doğal çevresel tetrasiklin konsantrasyonu ile 500 µg/L’lik yüksek sentetik değerler kullanılmıştır. Çalışmada tetrasiklinin düşük konsantrasyonlarda azot giderimi üzerinde pozitif bir etki yaptığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bir karbon kaynağı olarak görev yaptığından toplam kjeldahl azotu seviyelerinde de düşüşe neden olmuştur. Ancak yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında çıkıştaki

amonyak ve azot derişimlerinde bir değişiklik gözlenememiştir (Islam and Gilbride 2019).

Çizelge 4.9. Raper ve ark tarafından kullanılan Kok kömürü imalatı endüstrisi atıksuyu içeriği

Parametre	Ortalama değer (mg/L)
BOİ	390 ± 60
çKOİ	710 ± 110
NO ₂ -N	13 ± 6
NO ₃ -N	3 ± 1
NH ₄ -N	59 ± 9
TN	113 ± 15
SCN	154 ± 22
SCN ⁻ -N	37 ± 5
Fenol (mono)	99 ± 31
AKM	40 ± 20
pH ^a	9.4 ± 0.2
İz metaller (µg/L) ^b	149 ± 21

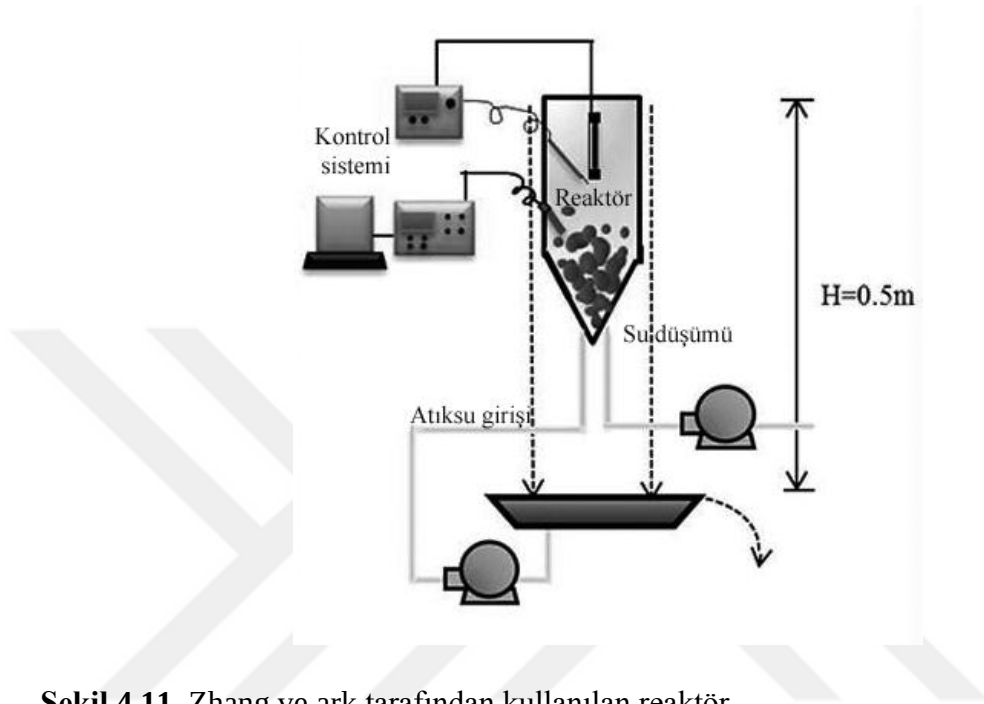
^a Alkalinite ilavesi sonrası (523 mg/L CaCO₃).

^b Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd ve Pb toplamı

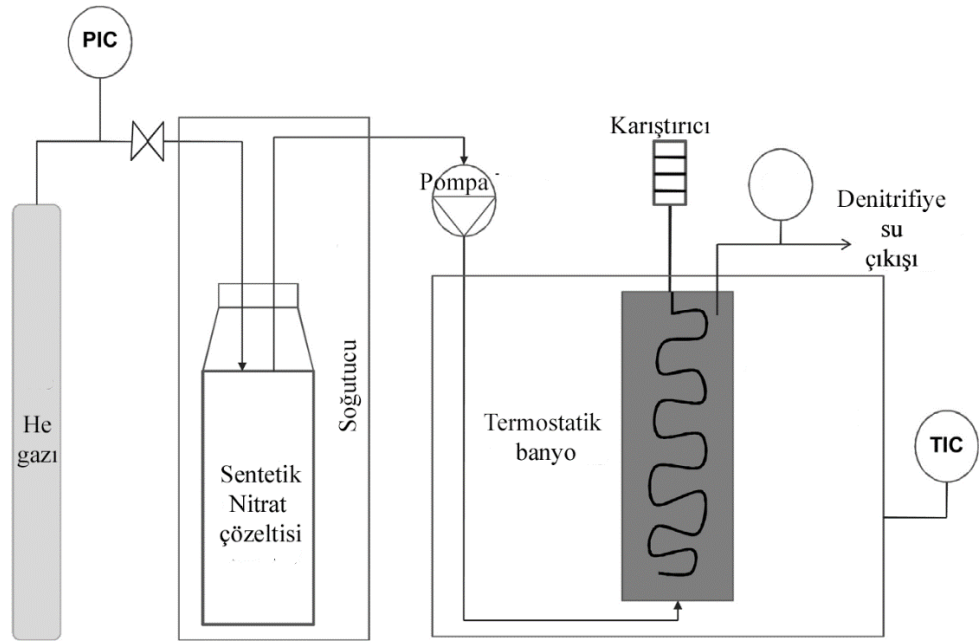
2019 yılında Zhang ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada düşük KOİ/TN oranına sahip bir atıksuda su akış yönteminin azot giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Reaktör üst kısmından ve kısa mesafeden düşürülerek havalandırılmakta olan suyun çözünmüş oksijen içeriğinin düşüm oranı ile ayarlanabildiği gösterilmiştir. 5/1 lik oranda amonyum azotu ve toplam azot giderme verimleri sırasıyla 90.53 ve 80.77 olarak hesaplanmıştır. Bu esnada KOİ/TN oranı da düşük bir değer olan 1.0 değerinde kalmıştır (Zhang *et al.* 2019). Sisteme ait şematik görünüm Şekil 4.11’de verilmiştir.

Benzer şekilde yukarı akışlı ve paket yatak bir reaktörde yapılan çalışmada ise biyofilm malzemesi olarak atık çamur kullanılmıştır. Çalışmada sentetik atıksu kullanılmış olup, elde edilen nitrate giderme verimi %99 gibi yüksek bir değerdir. Ayrıca sistem 0.00367 mmolNO₃/dak.gün’lük yüksek bir denitrifikasyon hızına da sahiptir. Çalışmada kinetik değerlendirme de yapılmış olup kurulan modelin Michaelis-Menten modeline oldukça iyi uyduğu ve $k_1 = 3.37$ mmol/L.min, $k_2 = 0.58$ mmol/L kinetik katsayı değerlerine sahip

olduğu belirtilmiştir (Martínez *et al.* 2017). Çalışmada kullanılan reaktör sistemine ait görüntü Şekil 4.12’de verilmiştir.

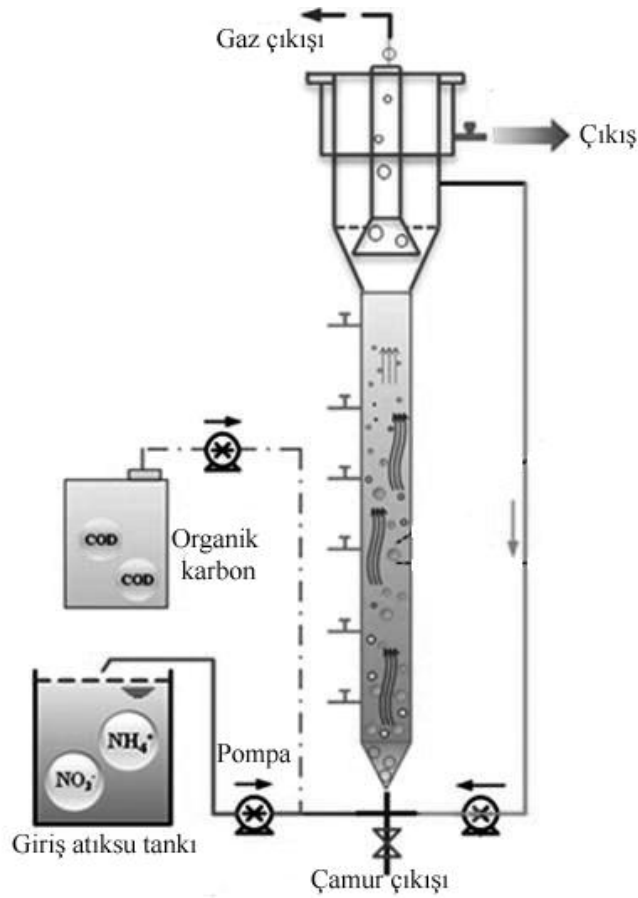


Şekil 4.11. Zhang ve ark tarafından kullanılan reaktör



Şekil 4.12. Martinez ve ark tarafından kullanılan yukarı akışlı reaktör.

Bir diğerk çalışmada ise çamur yatak reaktöründe eş zamanlı nitrat ve amonyak giderimi yapılmış ve bu arada denitrifikasyon ile anammox ilişkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı çamur örtülü reaktör 225 gün boyunca işletilmiştir. Bu süre sonunda reaktörün başarılı bir arıtım gerçekleştirdiği ve 6.56 mg/L TN çıkış konsantrasyonuna (%89.1 giderme verimi) sahip olduğu belirtilmiştir (Du *et al.* 2019) (Liu and Wang 2019). Reaktör sistemine ait görüntü Şekil 4.13’de verilmiştir.



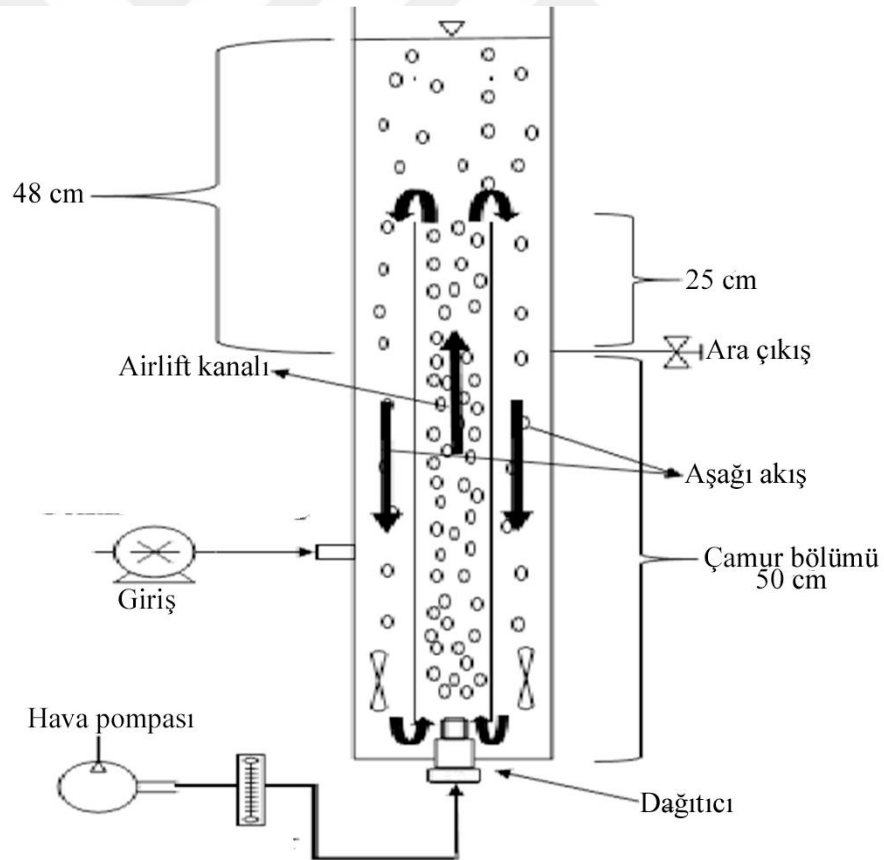
Şekil 4.13. Du ve ark tarafından kullanılan yukarı akışlı reaktör

Yüksek hızlı tek kademe hava kaldırmalı bir reaktörde yüksek azot konsantrasyonuna sahip atıksulardan karbon ve azotun birlikte gideriminin çalışıldığı bir araştırmada 10 ile 20 saat aralığındaki hidrolik kalış süresi ile 0.25 ile 0.75 aralığındaki $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$ oranları özellikle incelenmiştir. Aerobik kalış süresine göre yüksek anaerobik kalış süresinin amonyum, nitrat ve toplam azot giderimi üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi şartlarda %88’lik çKOİ ve %76’lık toplam azot giderme verimlerine

ulaşılmıştır (Mirghorayshi *et al.* 2018). Çalışmaya ait giriş atıksu değerleri Çizelge 4.10’da, reaktör sistemi ise Şekil 4.14’de verilmiştir.

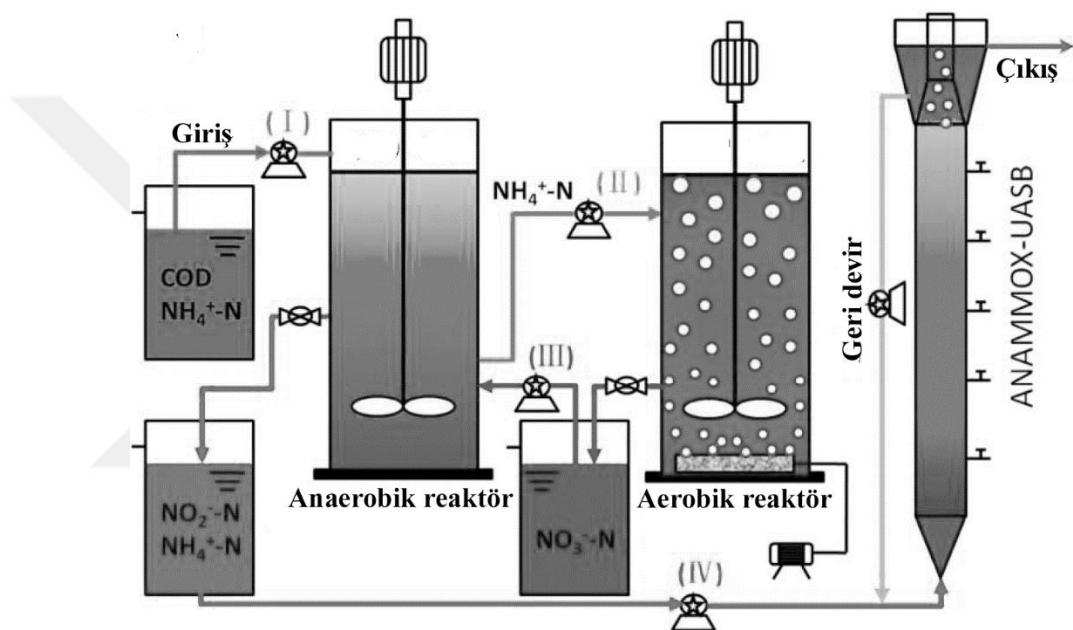
Çizelge 4.10. Mirghorayshi ve ark tarafından kullanılan atıksu değerleri

Parametre (mg/L)	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- = 0.25$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- = 0.5$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- = 0.75$
çKOl	700–807	700–807	700–807
BOİ5	756–960	756–960	756–960
Org-N	5–10	5–10	5–10
N- NH_4^+	67–70	136–140	210–217
N- NO_3^-	70–75	132–140	210–220
TP	7–9.5	7–9.5	7–9.5
pH	6.7–7.8	6.7–7.8	6.7–7.8



Şekil 4.14. Mirghorayshi ve ark tarafından kullanılan reaktör

Düşük karbon/azot oranında yapılan bir diğer çalışmada ise kısmi denitrifikasyon ve anammox prosesleri birarada kullanılmıştır (Ji *et al.* 2018). Çalışmada kanalizasyon atıksuyunda %80 lik bir nitrat-nitrit dönüşümü elde edilmiş olup, anaerobik kısımda oldukça uygun bir değer olan 1.2 lik nitrit-amonyum azotu oranı elde edilmiştir. Çalışmada elde edilmiş olan azot giderme verimi 5.8 mgN/L lik çıkış değeri ile %90 ve üzeridir (Ji *et al.* 2018). Çalışmada kullanılan reaktör sistemi Şekil 4.15’de verilmiştir.

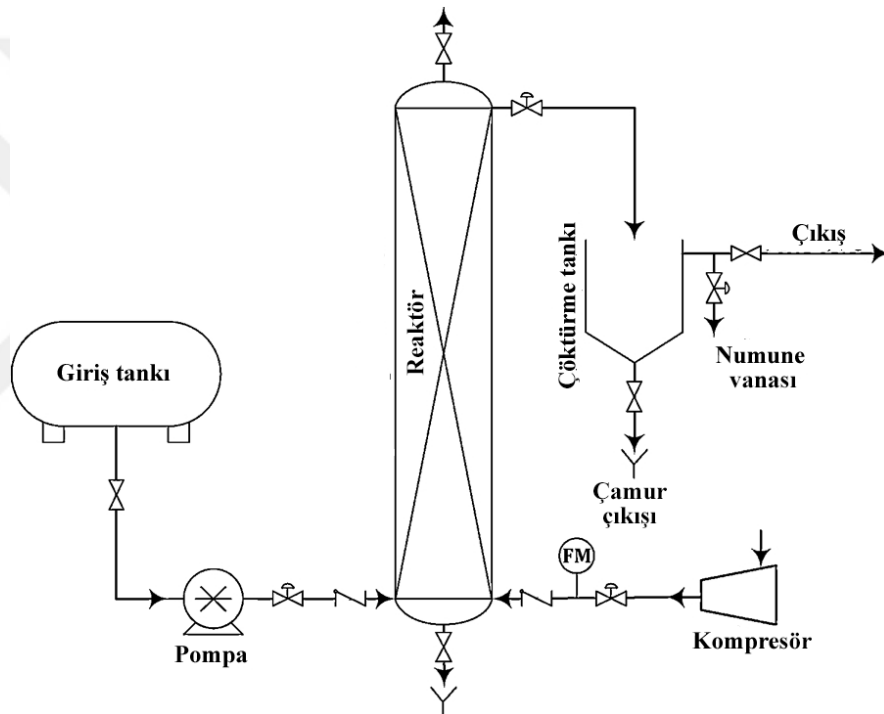


Şekil 4.15. Ji ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.

Yine düşük karbon/azot oranına sahip kentsel bir atıksu üzerinde BOİ ve azot gidermek için incelenen yukarı akışlı aerobik biyofilm sistemli bir reaktör de yapılan çalışmada 14.8 L hacimli bir reaktör propilen biyofilm destek malzemesi ile doldurulmuştur. Çalışmada birinci derece, Grau ikinci derece ve modifiye Stover-Kincannon modelleri denenmiş ve polinomal regresyon ile reaktördeki substrat giderimi incelenmiştir. Organik yükleme hızı 0.59 ile 2.06 kg BOİ₅/m³.g iken giderme verimleri %90-98 aralığında tespit edilmiştir. Amonyak azotu giderme verimi 8 saatlik bekletme süresinde %94 ve 2.5 saatlik bekletme süresinde %78.9 olarak ölçülmüştür (Pahlavanzadeh *et al.* 2018). Çalışmada kullanılan atıksuya ait değerler çizelge 11’de, kullanılan reaktör sistemine ait görüntü ise Şekil 4.16’da verilmiştir.

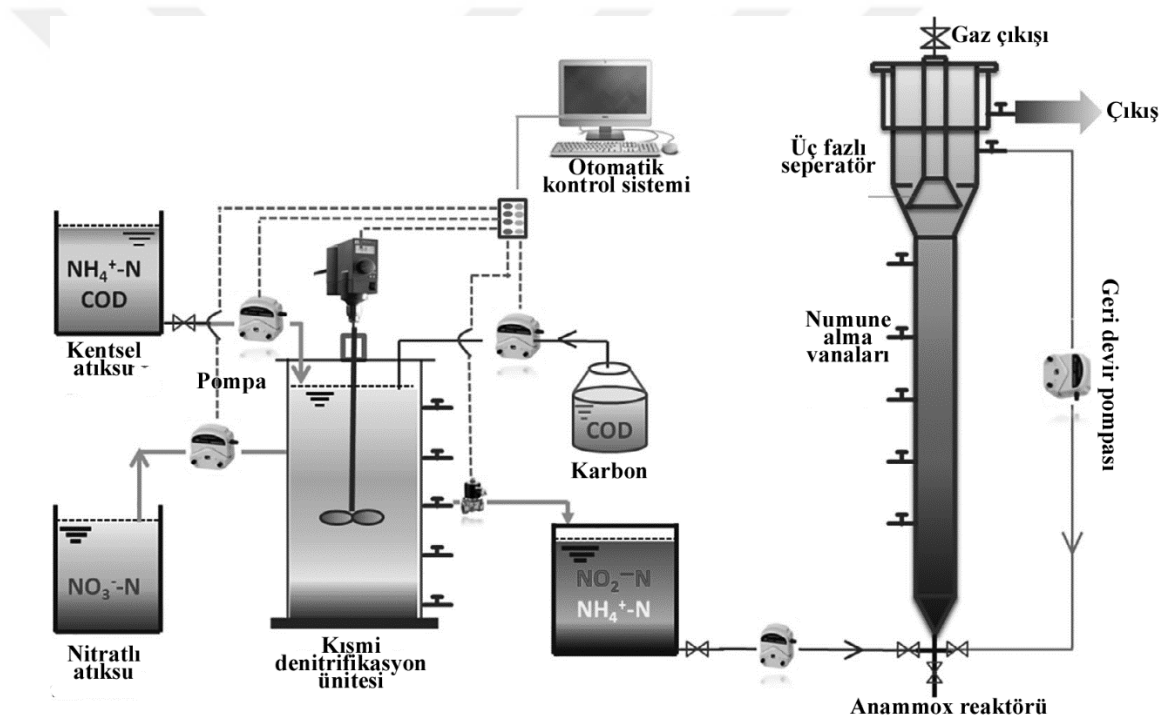
Çizelge 4.11. Pahlavanzadeh ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler

Giriş BOİ ₅ (mg/L)	Debi (L/sa)	Hava debisi (L/dak.)	OLR (kg BOİ/m ³ .g)	T (sa)
198 ± 15.0	1.85	3.0	0.59 ± 0.05	8.0
198 ± 12.5	2.96	3.2	0.95 ± 0.06	5.0
213 ± 16.0	4.23	3.6	1.46 ± 0.11	3.5
198 ± 15.0	5.92	4.2	2.06 ± 0.11	2.5

**Şekil 4.16.** Pahlavanzadeh ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.

Düşük C/N oranı içeren kentsel atıksuyla yapılan bir diğer azot giderim çalışmasında ileri azot giderim yöntemiyle kısmi denitrifikasyon-Anammox prosesi kullanılmıştır (Cao *et al.* 2019). Çalışmada kentsel atıksularda bulunan yüksek nitrat seviyelerinin klasik yöntemlerle gereği kadar arılamaması nedeniyle ileri arıtıma ihtiyaç olduğu vurgulanmış ve nitrat çıkış seviyesinin 20-40 mg/L seviyelerine düşürülmesinin amaçlandığı belirtilmiştir. Kullanılan reaktör sisteminde (Şekil 4.17) biyolojik arıtım çıkışından alınan nitratlı atıksu nitrit oluşumunu sağlamak üzere önce 10 L kapasiteli ardışık kesikli kısmi denitrifikasyon ünitesine gönderilmiş, buradan alınan çıkış suyu

3.2 L kapasiteli anaerobik çamur örtü reaktörüne pompalanmıştır. 224 gün boyunca işletilen bu entegre sistemde nitrat giderimi %97.9'luk yüksek bir değere, Amonyum azotu ve KOİ giderim verimleri de sırasıyla %95.2 ve %81.6 değerlerine ulaşmıştır. Çıkış atıksuyunda toplam azot ve KOİ değerleri 4.0 mgN/L ve 30.1 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışmada Anmmox prosesi %78.2 lik değerle temel azot giderim mekanizması olmuş, baskın tür ise *Candidatus_Brocadia* olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre kullanılan entegre sistemin oldukça ekonomik ve çevre dostu olduğu bildirilmiştir (Cao *et al.* 2019).



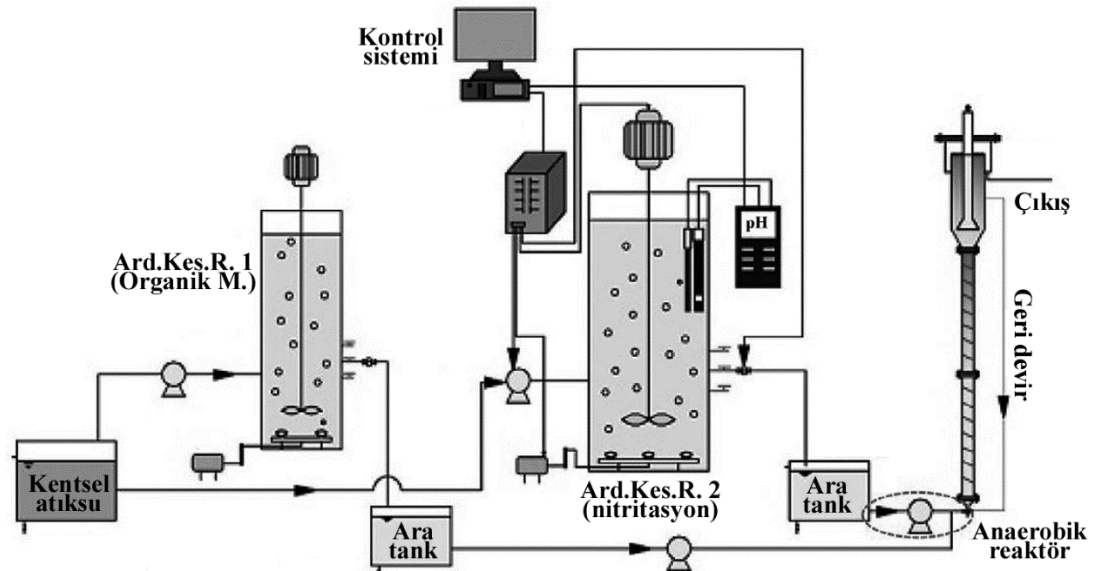
Şekil 4.17. Cao ve ark tarafından tasarlanan entegre sistem

Benzer bir atıksuyla yapılan iki kademeli nitritasyon-Anammox prosesiyle azot giderimi konulu çalışmada yine kentsel atıksu kullanılmış, reaktör sisteminde organik madde giderimi ve tam nitritasyona ulaşmak için işletilen iki adet paralel ardışık kesikli reaktör ve anammox prosesi için bir adet genişletilmiş çamur yataklı anaerobik bir reaktör bulunmaktadır. Kullanılan giriş kentsel atıksuyunda amonyum konsantrasyonu 32-79 mg/L aralığında ve sistemde ortalama hidrolik kalış süresi 3.39 saat civarındadır. Çıkış atıksuyunda ölçülen toplam azot konsantrasyonu 4.8-11.8 mg/L seviyelerine kadar

düşürülmüştür. Sistemde kısmi nitritasyon, anammox reaktöründe gerçekleşmekte, reaktör nitratı nitrite dönüştürürken anammox bakterileri bu nitriti kullanarak toplam azot konsantrasyonunu düşürmektedir. Çalışmada yürütülen mikrobiyal analizler *nitrosomanas* (AOB) bakterilerinin baskın nitrifiye grubu olduğu, *Candidatus_Brocadia* türünün ise anaerobik reaktörde tespit edilen en baskın tür olduğu ortaya konmuştur (Jin, Li *et al.* 2019). Sistemde kullanılan atıksuya ait değerler Çizelge 4.12’de, kullanılan reaktör sistemi ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Jin ve ark tarafından kullanılan atıksu değerleri

Faz	Süre (gün)	NH ₄ -N (mg/L)	KOİ (mg/L)	C/N
I	1-70	48.9 ± 4.1	121.9 ± 19.9	2.5
II	71-146	66.3 ± 7.5	166.8 ± 29.1	2.5
III	147-164	43.0 ± 10.7	134.6 ± 29.5	3.3
IV	165-221	66.1 ± 13.4	192.4 ± 42.6	2.9
V	222-260	45.7 ± 7.0	115.1 ± 27.8	2.6



Şekil 4.18. Jin ve ark tarafından tasarlanan entegre sistem

Kanalizasyon suyundan nitratın biyolojik olarak giderilmesi üzerine yapılan bir diğer çalışmada gıda endüstrisi atıksuyu alternatif karbon kaynağı olarak denenmiştir. Çalışmada C/N oranının 5-6 civarında olduğunda denitrifikasyonun gerçekleştiği ve asitogenik atıksu içeriğinin denitrifikasyon üzerinde herhangi bir negatif etki yapmadığı tespit edilmiş, denitrifikasyon hızı optimal şartlarda 25 mgNO₃-N/gMVSS.saat ve üzeri olarak elde edilmiştir. Çıkış suyundaki azot konsantrasyonu 7 mg/L ve altında ölçülmüştür. Ayrıca kışın yapılacak kanalizasyon suyu arıtımı için bu anlamda C/N oranının 6 dan büyük olması gerektiği de belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2016)

Anaerobik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş kentsel atıksu üzerinde yapılan bir başka çalışmada ise anammox reaktöründe azot giderme verimi ve mikrobial çeşitliliğin sıcaklık değişiminden nasıl etkilendiği incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada reaktör sistemi 148 gün boyunca işletilmiş ve sıcaklık 35°C den kademeli olarak 20°C'ye düşürülmüştür. 35 ve 25°C sıcaklıklarda ortalama azot giderme verimi %96 iken 20°C sıcaklığa inildiğinde verim bir miktar azalarak %90 seviyelerine inmiştir. Mikrobial analizler sıcaklık değişiminden mikrobial topluluğun türler açısından değişime uğradığını göstermiştir. Anammox bakterileri olan *Ca. Brocadia* ve *Ca. Anammoximicrobium* ile denitrifikasyon bakterileri olan *Burkholderiales*, *Myxococcales*, *Rhodocyclales*, *Xanthomonadales*, ve *Pseudomonadales* türleri 25°C'de pozitif yönde etkilenirken, *Anaerolineales* ve *Clostridiales* negatif yönde etkilenmişlerdir. Çalışma sonuçları ön arıtıma tabi tutulmuş kentsel atıksuyun anammox prosesi ile tipik tropikal sıcaklıklarda (20°C ve üzeri) kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Fernandes *et al.* 2018).

Atıksulardan nitrat giderimi üzerine yapılan bir diğer çalışmada 300 mg/L NH₄-N ve 600 mg/L KOİ içeren sentetik bir atıksuda tam nitrasyon-denitrasyon (FND) ile kısmi nitrasyon-denitrasyon-Anammox (PNDA) sistemleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda PNDA sisteminin FND sisteminden %40 daha fazla azot giderimine sahip olduğu tespit edilmiştir. FND sisteminde aerobik heterotrofik bakterilerin daha baskın, fakültatif ve hatta anaerobik bakterilerin (Anammox da dahil) ise PNDA sisteminde daha baskın olduğu belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre PNDA

prosesinin daha ekonomik ve daha kolay işletilebilir olduğu tespit edilmiştir (Zhou *et al.* 2018).

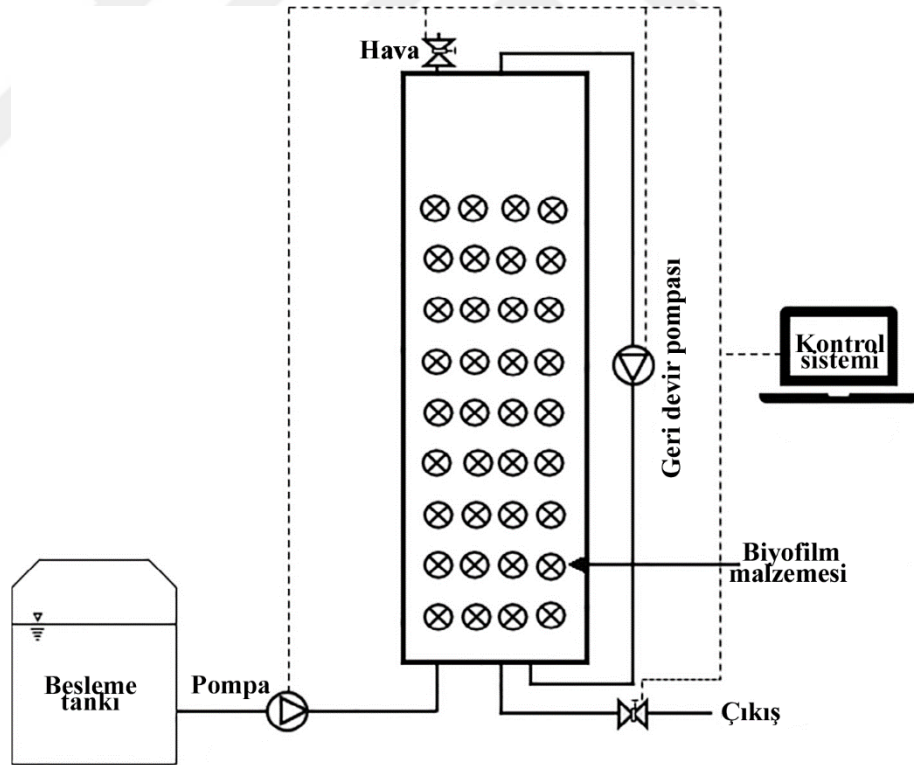
Tek reaktörlü hibrit bir denitrifikasyon filtre sistemiyle nitrat ve fosforun giderildiği çalışmada hidrofonik (topraksız) üretim yapılan bir sera atıksuyu kullanılmıştır. Çalışmada C/N oranı 1.93/1 ve KOİ/BOİ₅ oranı 1.2/1 olarak seçilmiştir. Çalışmada %95'in üzerinde nitrat giderme verimine ulaşılmıştır. Çıkış suyunda gözlemlenen fosfat konsantrasyonu ise 7.5 mg/L olup, giderme verimi %81 ve üzeri olarak gerçekleşmiştir (Park *et al.* 2009). Çalışmada kullanılan atıksu içeriği Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Park ve ark tarafından yapılan çalışmada kullanılan atıksu içeriği

Parametre (mg/L)	Değer	Parametre (mg/L)	Değer
Nitrat-N	325	Bakır	0.07
Toplam Fosfor	38	Bor	0.71
Fosfat	29.4	Demir	1.5
Sodyum	108	Mangan	0.8
Potasyum	459	Klorid	80
Kalsiyum	295.5	Sülfür	192
Magnesium	85	pH	5.45
Çinko	0.5	İletkenlik (lmho/cm)	37.5

Nitrifikasyon-denitrifikasyon yoluyla hastane atıksularındaki maddeleri sudan uzaklaştırmak üzere yapılan bir çalışmada hareketli yataklı biyofilm reaktörü kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar nitrifikasyon prosesinde azitromisin, claritromisin, diatrizoik asit, propranonol ve trimetopirim hariç denitrifikasyondan daha iyi giderme verimlerine ulaşıldığını göstermiştir. Kesikli denemelerde nitrifikasyon prosesinde analiz edilen çoğu farmakotiklerin 5.10^{-3} ile $2sa^{-1}$ hız sabiti aralığında giderildiği tespit edilmiştir. Çalışmada genel olarak nitrifikasyon prosesinde denitrifikasyon prosesine oranla daha hızlı parçalanma olduğu belirtilmiştir (Ooi *et al.* 2018).

Konvansiyel yöntemlerle kuvvetli atıksuların arıtımının havalandırma için ihtiyaç duyulan yüksek maliyetler nedeniyle ekonomik olmadığı gerekçesini ortaya koyarak daha pasif bir havalandırma yapılarak işletilen bir biyofilm sisteminde yapılan KOİ ve azotlu madde giderimi konulu çalışmada eş zamanlı olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyon yapılmıştır (Hossain *et al.* 2019). Kullanılan reaktör sistemi 5 aydan fazla süreyle değişken olarak anaerobik ve aerobik olarak işletilmiştir. 7 saatlik bekletme süresinde %80'in üzerinde KOİ, %60'ın üzerinde de azot giderim verimi elde edilmiştir. Aynı reaktör içerisinde iki tekrarlı uygulama ile (T=14 saat) KOİ giderme verimi %90'ı, azot giderme verimi ise %85'i bulmuştur. Mikrobial analizler sistemde baskın türleri *Candidatus competibacter*, *Nitrosomonas* ve *Nitrospira* olduğunu ortaya koymuştur (Hossain *et al.* 2019). Sentetik atıksu kullanılarak yapılan bu çalışmada tasarlanmış olan reaktör sistemi Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Hossain ve ark tarafından kullanılan reaktör sistemi.

Endüstriyel atıksulardan azot giderimi üzerine yapılan bir çalışmada ise sentetik boya atıksuyunda entegre mezofilik hidroliz/asidifikasyon ve anoksik/aerobik reaktör sistemi

kullanılmıştır. Kullanılan sistemle hem azotlu madde hem de boya giderimi amaçlanmış olup, sistem “quadrupole-time-of-flight” spektrometre ve metagenomik analizlerle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılan reaktör sistemi ile %89.4 renk, %54 azotlu madde giderimine ulaşıldığını göstermektedir. Mikrobial analizlerde azoreduktazlar olarak *Desulfovibrio aminophilus*, *Thermoanaerobacter*, *Lactococcus raffinolactis*, *Ruminiclostridium* ve *Rhodopirellula*, nitrifiye bakteri olarak *Nitrosomanas* ve denitrifiye tür olarak da *Thauera*, *Candidatus Accumulibacter* ile *Rhodothermus marinus* türleri tespit edilmiştir (Gu *et al.* 2018).

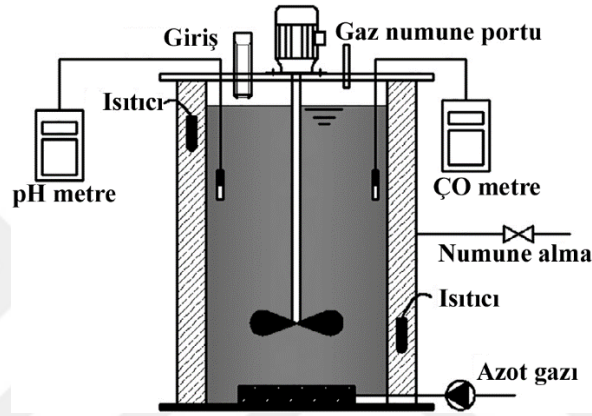
Yüksek nitrat konsantrasyonu sahip bir atıksuyla yapılan çalışmada ise PHBV polimer destekli denitrifikasyon sistemi kullanılmış ve yine detaylı mikrobial analizler yapılarak mikrobial topluluğun yapısı ortaya konmuş ve sistemin denitrifikasyon performansı incelenmiştir. Sistemde biyolojik parçalanabilen bir polimer malzeme olan poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Elde edilen ortalama nitrat giderme verimi 7.25 ssatlık bekletme süresinde oldukça yüksek olan %99 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Kütle dengesi hesaplamalarına göre polimer malzemenin yaklaşık %72’si denitrifiye bakteriler tarafından tüketilmiştir. Mikrobial analizler sistemde baskın denitrifiye türünün *Comamonas*, *Acidovorax* ve *Dechloromonas* türlerinin olduğunu göstermiş olup, sistem yüksek nitrat içeren atıksulardan nitrat giderimi üzerinde oldukça etkileyici ve yüksek verime sahip bir performans ortaya koymuştur (Xu *et al.* 2018). Kullanılan atıksuya ait değerler ile işletme parametreleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Xu ve ark tarafından kullanılan atıksu ve reaktör işletme parametreleri

Süre (gün)	Faz	HRT (saat)	Sıcaklık (°C)	Giriş pH	Giriş NO_3^- -N (mg/L)	Azot yükü (gN/L.gün)
1 ~ 7	I	2	25 ± 2	7.35 ± 0.12	16.55 ± 0.95	0.20 ± 0.01
8 ~ 27	II	2	25 ± 2	7.16 ± 0.15	48.34 ± 0.87	0.58 ± 0.01
28 ~ 40	III	2	25 ± 2	7.15 ± 0.19	97.91 ± 1.55	1.18 ± 0.02
41 ~ 60	IV	3.5	25 ± 2	7.34 ± 0.20	97.81 ± 1.29	0.67 ± 0.01
61 ~ 70	V	7.25	25 ± 2	7.17 ± 0.10	97.11 ± 0.53	0.32 ± 0.00

Ototrofik denitrifikasyon ile atıksulardan azot ile birlikte tehlikeli atık sınıfında olan tiyosiyanatın gideriminin yapıldığı çalışmada arıtma performansı üzerinde temel

çevresel faktörler üzerinde durulmuştur. Çalışma sonuçlarına göre azotun maksimum gideriminin tiyosiyanat ve nitritin tam olarak giderildiğine elde edildiğini, denitrifikasyon veriminin zayıf alkali şartlarda ve NaHCO_3 varlığından olumlu etkilendiğini göstermiştir. Tiyosiyanat tam olarak sülfata dönüştüğünde nitrit/tiyosiyanat oranı 2 olarak tespit edilmiştir (Pan *et al.* 2018). Çalışmada kullanılan reaktör Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Pan ve ark tarafından kullanılan reaktör

Azot giderim kinetiği ve giderilebilen azot miktar aralığı ile biokütle birikiminin incelendiği kinetik bir çalışmada fotosentetik bakteriler kullanılmıştır. Çalışmada 3 ile 8000 mg/L aralığında oldukça geniş bir azot konsantrasyonu giriş değer aralığı kullanılmış ve aralığın etkili bir şekilde artırılabilirdiği gösterilmiştir. Bu değer aralığı çoğu atıksuyu kapsamaktadır. Kullanılan biyokinetik modeller; Michaelis-Menten, Monod büyüme kinetiği modelleriyle Haldane-Edwards ve Aiba inhibisyon modelleridir. Verilerin en uygun olduğu modelin Aiba modeli olduğu ($R^2=0.97$), azot parçalanmasına ait V_{max} , K_m , ve K_i değerlerinin sırasıyla 0.065 gün^{-1} , 1344 mg/L, ve 6525 mg/L olduğu, ayrıca, biyokütle birikimine ait μ_{max} , K_s , ve K_i kinetik katsayılarının da 5.88 gün^{-1} , 883 mg/L ve 1521 mg/L olduğu ortaya konmuştur. Bu sonuçlar fotosentetik bakterilerin kullanıldığı bu sistemin konvansiyonel sistemlere göre daha etkili bir azot giderim yöntemi olduğunu göstermektedir (Meng *et al.* 2018).

Merkezi olmayan ve münferit küçük atıksu deşarjlarından kaynaklanan (septik tanklar, stabilizasyon havuzları vb.) azot deşarjlarının su kaynakları için önemli bir kirletici kaynak olması gerekçesiyle tasarlanmış bir çalışmada ileri azot giderimi amacıyla basit ve perdeli bir biyoreaktör tasarlanmıştır. Reaktörde aralıklı havalandırma yapılan bir bölüm mevcuttur. Tasarlanan reaktör sisteminde havalandırma bölgesini takip eden ve herhangi bir ayrı çamur geri devir mekanizması olmadan otomatik olarak 6 g/L civarında çamuru sistemde tutan aralıklı çöktürme işleminin yapıldığı bir çöktürme bölgesi mevcuttur. Çalışma sonuçlarına göre çıkış suyunda 20 mgKOİ/L, 3 mgN/L, 0.75 mgNH₃/L ve 0.61 mgNO₃/L değerlerine ulaşıldığı belirtilmiştir (Liu and Wang 2017).

Koklaştırma tesisi atıksu arıtma tesisi çamurundan izole edilen *Acinetobacter* sp. kullanılarak heterotrofik azot gideriminin çalışıldığı bir araştırmada oldukça etkili amonyum nitrit ve nitrat giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen maksimum NH₄-N giderim hızı 10.28 mgN/L.sa. olarak tespit edilmiştir. Piruvat, citrat ve asetat etkili karbon kaynakları olarak belirtilmiştir. Gaz ölçüm değerlerinden elde edilen sonuçlara göre azot kaynağı olarak 100 mg/l NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N tüketildiğinde N₂ gazı seviyeleri %53.74, %50.21 ve %55.13 azalmıştır (Kim *et al.* 2016).

Çöp sızıntı suları içerdikleri yüksek konsantrasyondaki azot ve organik bileşikler nedeniyle biyolojik arıtım metoduyla sızıntı sularından azot giderimi üzerine çokça çalışma yapılmıştır. Kompleks ve değişken yapısı nedeniyle sızıntı sularından azot gideriminin ekonomik ve etkili arıtımı oldukça zordur. Bu tip suların arıtımında son yıllarda yaygınlaşmaya başlayan Anammox prosesi oldukça etkili ve birçok avantajı olan bir prodestir. Anammox prosesinde görev alan anammox bakterileri de oldukça çok sayıda bulunmaktadır (Miao *et al.* 2019). Çizelge 4.15'te (Miao *et al.* 2019). literatürde rastlanan bazı anammox türleri verilmiştir.

Çizelge 4.15. Literatürde rastlanan Anammox türleri

Aile	Tür	Referans
Brocadia	<i>Ca. Brocadia anammoxidans</i>	(Kuenen and Jetten 2001)
	<i>Ca. Brocadia fulgida</i>	(Kartal et al. 2008)
	<i>Ca. Brocadia sinica</i>	(Hu et al. 2010)
	<i>Ca. Brocadia brasiliensis</i>	(Araujo et al. 2011)
	<i>Ca. Brocadia caroliniensis</i>	(Rothrock et al. 2011)
Kuenenia	<i>Ca. Kuenenia stuttgartiensis</i>	(Schmid et al. 2000)
Scalindua	<i>Ca. Scalindua brodae</i>	(Schmid et al. 2003)
	<i>Ca. Scalindua wagneri</i>	(Schmid et al. 2003)
	<i>Ca. Scalindua sinooifield</i>	(Li et al. 2010)
	<i>Ca. Scalindua zhenghei</i>	(Hong et al. 2011)
	<i>Ca. Scalindua richardsii</i>	(Fuchsman et al. 2012)
	<i>Ca. Scalindua sorokinii</i>	(Kuypers et al. 2003)
	<i>Ca. Scalindua arabica</i>	(Woebken et al. 2008)
	<i>Ca. Scalindua marina</i>	(Brandsma et al. 2011)
	<i>Ca. Scalindua profunda</i>	(Van De Vossenberg et al., 2013)
	<i>Ca. Brasilis concordiensis</i>	(Viancelli et al. 2011)
Brasilis	<i>Ca. Brasilis concordiensis</i>	(Viancelli et al. 2011)
Jettenia	<i>Ca. Jettenia asiatica</i>	(Quan et al. 2008)
	<i>Ca. Jettenia moscovienalis</i>	(Nikolaev et al. 2015)
	<i>Ca. Jettenia caeni</i>	(Ali et al. 2015)
Anammoxoglobus	<i>Ca. Anammoxoglobus propionicus</i>	(Kartal et al. 2007)
	<i>Ca. Anammoxoglobus sulfate</i>	(Liu et al. 2008)
Anammoximicrobium	<i>Ca. Anammoximicrobium moscowii</i>	(Khramenkov et al. 2013)

Membran ve biyolojik birimler içeren membran biyoreaktörler (MBR), birçok kirleticinin sudan etkili ve ekonomik bir şekilde giderilmesi için umut verici bir teknolojidir (Wu *et al.* 2018) ve birçok türü mevcuttur (Martin and Nerenberg 2012). Literatürde azot giderimi amacıyla kullanılan çeşitli tipteki atıksulara uygulanan ve farklı malzemelerden imal edilmiş membranlara ait detaylı bilgiler Çizelge 4.16’da toplu olarak verilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında atıksulardan azotlu madde gideriminin membran biyoreaktörlerle yapıldığı çalışmalara ait bilgiler yer almaktadır;

Modifiye edilmiş anoksik/oksik- membran biyoreaktörlerle yüksek konsantrasyonda nitrat içeren atıksuda denitrifikasyon ile azot giderme üzerine yapılan çalışmada 3600

mgNO₃/L nitrat konsantrasyonuna sahip patlayıcı üretim tesisi atıksuyu kullanılmıştır. Çalışmada karbon kaynağı tipi, C/N oranı pH ve bekletme süresi parametreleri incelenmiştir. Daha önce yapılan denemelerde sodyum asetat en iyi sonuçları veren karbon kaynağı olarak belirlenmiş olup, anoksik/oksik membran biyoreaktörde optimum pH, C/N oranı ve bekletme süresi değerleri sırasıyla 7.5-8.5, 1.56 ve 30 saat olup, bu değerlerde nitrat giderme verimi herhangi bir nitrit birikimi oluşmadan %99.9 gibi çok yüksek bir verime ulaşmıştır. Kullanılan sistemle ortalama spesifik denitrifikasyon hızı da yüksek bir değer olan 324 mgNO₃-N/g.MLSS.sa. değerine çıkmıştır. Bunlara ilaveten sistem çıkışında kalıntı KOİ, biyokütle ve çözünmüş mikrobial ürünler ölçülemeyecek değerlere kadar inmiştir (Shen, He *et al.* 2009). Çalışmada kullanılan atıksuya ait değerler çizelge 4.17’de, reaktör sistemi ise Şekil 4.21’de verilmiştir.

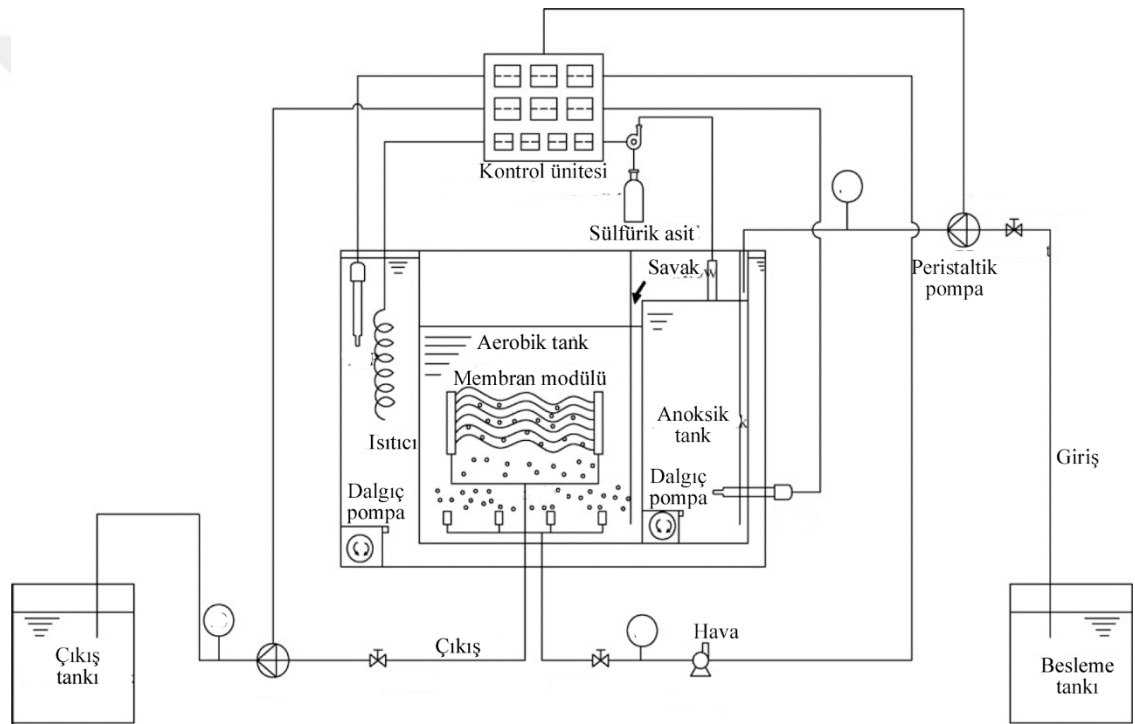
Çizelge 4.16. Azot giderimi için kullanılan ve farklı malzemelerden imal edilmiş membranlara ait bilgiler.

Su/Atıksu türü	CNO ₃ (mg-N/L)	Membran Türü	P (kPa)	HRT (sa)	Geri devir oranı	pH	T (°C)	Denitrifikasyon verimi		Kaynak
								JNO ₃ (gN/m ² .d)	(%)	
-	1-25	Polipropilen	202-303	1.5-5.9	150/1	-	25	0.02-1.08	-	Valencia <i>et al.</i> 2013)
Salamura atıksuyu	40-1500	Kompozit	34-207	4-29	-	7-7.5	-	0.2-0.6	8-99	Van Ginkel <i>et al.</i> 2012)
Yeraltı suyu	40-50	Perfluoro-polieter	17	-	-	9.0	-	5.88	93	Sahu <i>et al.</i> 2009)
-	3.5-48	Kompozit	20	0.42	-	-	-	0.26-3.44	90-98	Hasar <i>et al.</i> 2010)
-	5-20	Polivinil klorid	40	1.25	-	7.2	-	1.38	-	Zhang <i>et al.</i> 2009)
Sentetik atıksu	50	Kompozit	-	8.5	-	7-9	-	0.88	74-82	Sahu <i>et al.</i> 2009)
Sentetik atıksu	32-51	Poliviniliden florit	-	3/6/10	60/1-3	7.7	27	-	-	Lu <i>et al.</i> 2013)
Sentetik atıksu	30	-	16.7	7-18	-	7-8	21	0.32-0.54	-	Hwang <i>et al.</i> 2009)
Nitrifiye çıkış	5	-	-	3.7	-	-	20	1.77	-	Hwang <i>et al.</i> 2009b)
Sentetik atıksu	43-76	Kompozit	30	0.6	150/1	7	20	4-8	>99	Hasar <i>et al.</i> 2009)
Yeraltı suyu	20-25	Fiberglas	168-236	-	-	7.2	9-14	-	-	Chaplin <i>et al.</i> 2009)
Salamura atıksuyu	18-245	Kompozit	30	3.9	-	-	-	0.01-0.83	7-34	Ahn <i>et al.</i> 2009)
Zirai atıksu	50	Polietilen	>90	3-66	-	-	-	-	90-95	Visvanathan <i>et al.</i> 2008)
Salamura atıksuyu	4-538	Kompozit	14-100	4-29	150/1	-	-	5.4	-	Van Ginkel <i>et al.</i> 2008)
Biy. arıtım çıkışı	17-20	-	16	4	-	7	17-22	0.93	-	Celmer <i>et al.</i> 2008)
Sentetik yeraltı s.	330	-	-	22	-	8	12-13	-	100	Rezania <i>et al.</i> 2006)
Kentsel atıksu	15-25	-	-	-	Karışt.	7-8	-	0.59	-	Celmer <i>et al.</i> 2006)
Sentetik yeraltı s.	5-50	Polivinil klorid	40	0.4-3.8	80/1.2	7.2	-	1.0-1.5	90-100	Xia <i>et al.</i> 2009)
Sentetik yeraltı s.	2.5-10	Kompozit	20-50	0.5-4	150/1	7.5	-	0.17-0.34	97-100	Xia <i>et al.</i> 2010)
-	50	Polivinil klorid	20-50	8.5	Karışt.	7.2	-	1.2	95	Xia <i>et al.</i> 2009)

- Belirtilmemiş

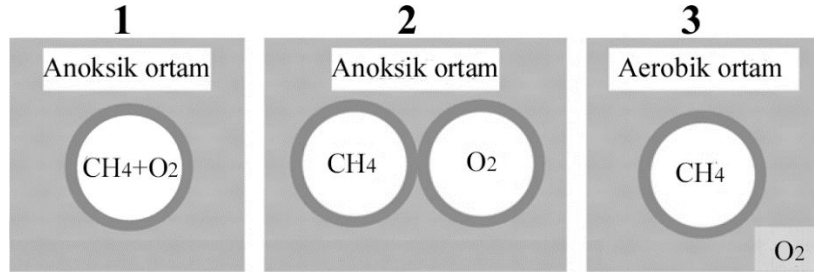
Çizelge 4.17. Shen ve ark tarafından kullanılan atıksuya ait değerler

Parametre	Aralık	Ortalama
pH	7.5–8.0	7.8
NO_3^- -N (mg/L)	3500–3700	3600
NO_2^- -N (mg/L)	2–5	3
KOI (mg/L)	60–80	70
2,4,6-trinitrophenol (mg/L)	1–5	3
Tuzluluk (%)	3.1–3.3	3.2

**Şekil 4.21.** Shen ve ark tarafından kullanılan anoksik/oksik- membran biyoreaktör sistemi

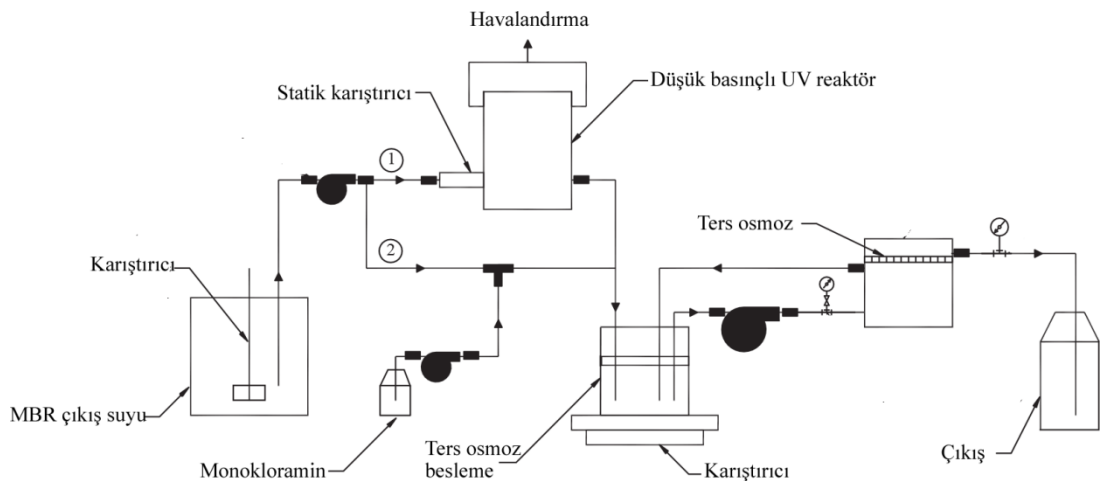
Metanojenik membran biyoreaktörlerle nitrat giderimi ve biyofilm karakteristiklerinin incelendiği bir diğer çalışmada üç farklı membran biyofilm reaktörü kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde metan ve oksijen anoksik sıvı içerisindeki tek membran tüpün içinden birlikte, ikincisinde her iki gaz ayrı ayrı olmak üzere anoksik sıvı içerisindeki iki membran tüpten, üçüncüsünde ise metan aerobik sıvı içerisindeki membran tüp içinden geçirilmiştir (Şekil 4.22). Üç reaktör tipinde de daha önceki askıda çalışan sistemlerde

elde edilen değerlere göre daha yüksek mol metan başına giderilen nitrat miktarları (0.25 - 0.36 molN/mol CH₄) tespit edilmiştir (Modin *et al.* 2010).



Şekil 4.22. Modin ve ark tarafından kullanılan üç farklı gaz geçiş yolu

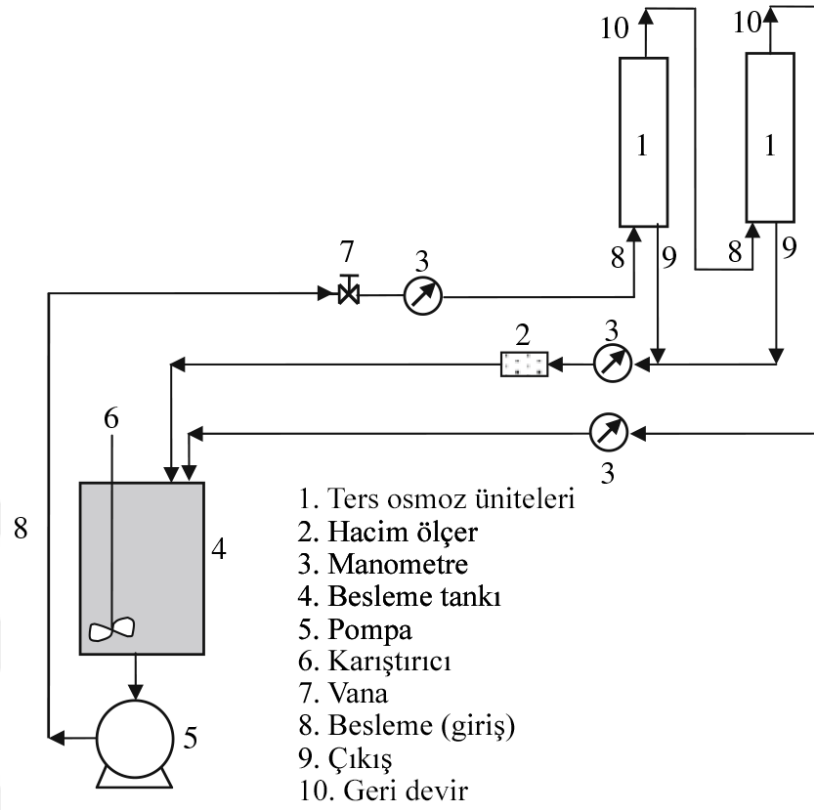
Membran biyoreaktörlerle yapılan bir diğer çalışmada ise membran (MBR) ve ters osmoz (RO) sistemleri birlikte kullanılmış olup, çalışmanın temel amacının kentsel atıksuyun tekrar kullanılması olduğu bildirilmiştir. Çalışmada elde edilecek suyun kalitesi patojen mikroorganizmalar, dezenfeksiyon yan ürünleri ve nitrat varlığı ile değerlendirilmiştir. Membran biyoreaktör çıkışında rastlanan bu maddelerin tam giderimi için ters osmoz kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen suyun trihalometanlar (THM), haloasetik asit (HAA), klorit, toplam koliform, virüsler, ve nitrat/nitrit açısından US EPA standartlarına uygun olduğu ortaya konmuştur. Ancak çalışmada THM açısından değerler standartların bir miktar üzerinde kalmıştır (Comerton *et al.* 2005). Kullanılan sisteme ait görüntü Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. Comerton ve ark tarafından tasarlanan MBR-RO sistemi

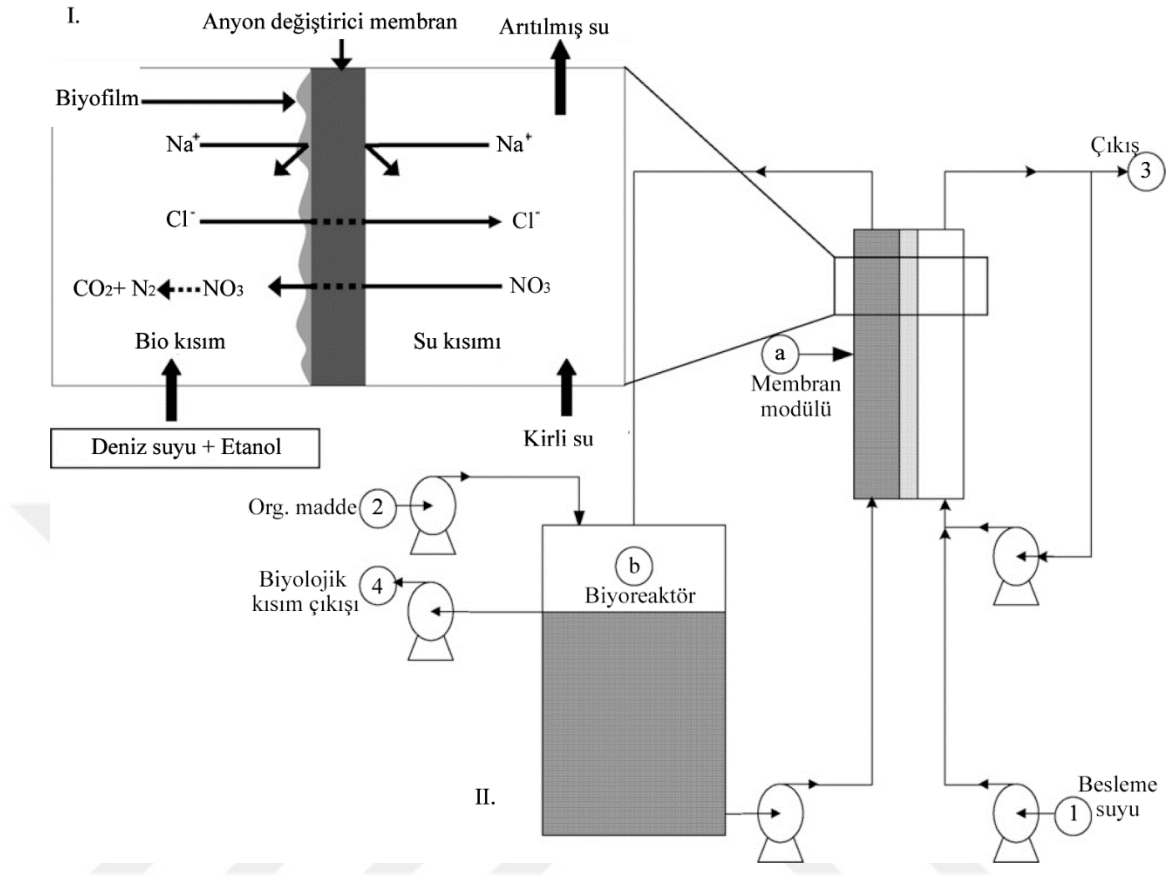
Oldukça asidik atıksuların ters osmoz membran reaktörlerde giderimi çalışılan bir araştırmada nitrat giderimi üzerinde nötralizasyon ve polielektrolit kaplama etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan asidik atıksu önce KOH ile nötralize edilmiş ardından da ters osmoz ünitesinden geçirilmiştir. Atıksudaki nitratın uzaklaştırılması için ünite polielektrolit ile kaplanmıştır. Çalışmada çapraz akış ve karıştırmalı hücre şeklinde iki farklı mod denenmiş olup, elde edilen sonuçlara göre pH 4 civarındaki asidik şartlarda gerçekleşen nitrat rejeksiyonunun nötral değerlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Polielektrik kaplama sonucunda daha yüksek nitrat gideriminin tespit edildiği ve bunun sebebinin de karboksil gruplarla kaplanan membran yüzeyi sayesinde nitratın elektrostatik itme gücünün artması olarak ifade edilmiştir (Ahn *et al.* 2008).

Poliamid ters osmoz membran ile nitrat ve nitrit giderimi üzerinde dihidrojen fosfat iyonunun etkisinin incelendiği bir çalışmada ise 14.38 m³/gün kapasiteli Filmtec TW30HP-4641 model bir ters osmoz ünitesi ilaç endüstrisi atıksuyunda kullanılmıştır. Çalışmada nitrit, nitrat ve sülfid iyon tutma verimleri sırasıyla %91, 93 ve 95 olarak gerçekleşmiştir. Potasyum iyonlarının membran yüzeylerine tutulmasıyla oluşan negatif yüklü yüzey nedeniyle sisteme KH₃PO₄ ilavesi sonrası nitrit ve nitrat tutulumu %99 seviyesine kadar çıkmıştır (Madaeni and Koocheki 2010; Madaeni and Koocheki 2009). Sisteme ait şematik diyagram Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24. Madaeni ve Koocheki tarafından tasarlanan ters osmos sistemi

Koy vs. gibi kapalı deniz sistemlerinde nitrat birikimi problemi üzerine odaklanılan bir çalışmada iyon değişimli membran biyoreaktörle nitratin giderilmesi araştırılmıştır. Fazla karbon kaynağı olarak metanolun kullanıldığı bu çalışmada etkili bir nitrat giderimi elde edilmiştir. Giriş değeri 251-280 mg/L aralığında olan nitrate konsantrasyonları reaktör çıkışında 27 mg/L'ye kadar düşürülmüştür (Matos *et al.* 2009). Çalışmada kullanılan sisteme ait şematik görünüm Şekil 4.25'de verilmiştir.

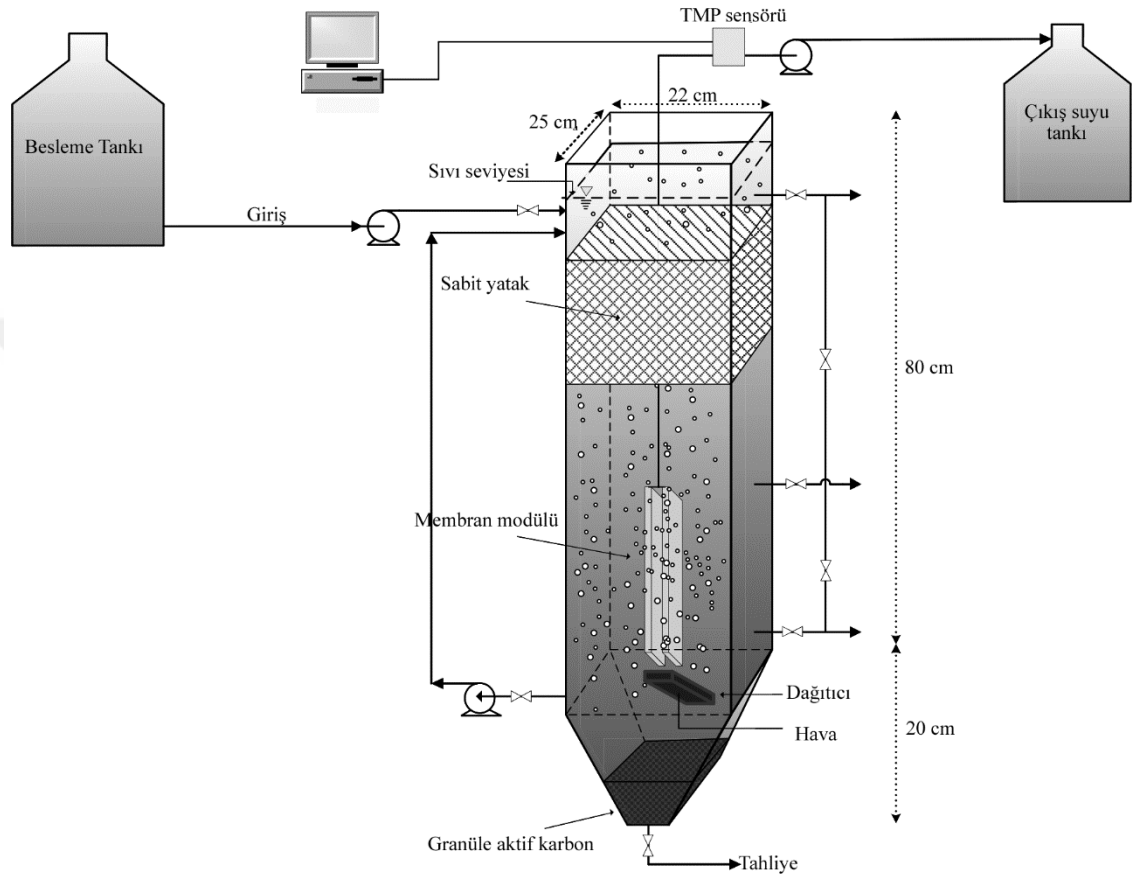


Şekil 4.25. Matos ve ark tarafından kullanılan membran sistemi.

Aerobik batık granüler çamur membran biyoreaktörde azot ve fosforun giderildiği bir çalışmada ise %96 KOİ, %97 $\text{NH}_3\text{-N}$, %50 TN ve %35 $\text{PO}_4\text{-P}$ giderim verimleri elde edilmiştir. Mikrobiyal analizlerde *Meganema* ve *Thauera* organik parçalanma, *Nitrosomonas* ve *Nitrospira* ise nitrifikasyon türleri olarak gözlemlenmiş olup, reaktör içeriğinde *Azoarcus* ve *Thauera* türlerinin görülmesi kısmi bir denitrifikasyon oluşumunun mevcut olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Iorhemen *et al.* 2019).

Benzer şekilde atıksudan azotlu madde giderimi amacıyla entegre sabit yatak membran biyoreaktörünün kullanıldığı bir diğer çalışmada ise kağıt geri kazanım tesisi atıksuyu kullanılmıştır. 36 saatlik hidrolik kalış süresine sahip bu sistemde KOİ, amonyum, nitrit, nitrat, ve toplam azot giderme verimleri sırasıyla %92-99, 59-97, 78-97, 59-98 ve 68-92 aralıklarında ölçülmüştür. Kullanılan membranın akı değeri ise $12 \text{ L/m}^2\text{.sa}$ olarak belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar adı geçen sistemin kağıt geri kazanım tesisi atıksuyu

için etkili bir arıtma tipi olabileceğini göstermektedir (Izadi *et al.* 2019). Bu çalışmada kullanılan sisteme ait şematize görünüm Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26. Izadi ve ark tarafından kullanılan membran biyoreaktör sistemi

Literatürde azotlu maddelerin su ve atıksulardan biyolojik yöntemlerle giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda yapay sulak alanlar da azımsanmayacak kadar yer bulmaktadır. Bu alanlarda; gelgit havalandırma, çıkış suyu geri devri ve yapay havalandırma gibi farklı havalandırma stratejileri, düşey ve yatay akımlı ya da hibrit sulak alanlarda azotlu madde gideriminde etkilidir. Yapay sulak alanlarda azot giderme verimi genellikle %80’in üzerinde olup, diğer havalandırma seçenekleri arasında yapay havalandırma kullanılan sistemlerde elde edilen nitrat giderme verimleri daha yüksektir. Literatürde rastlanan yapay havalandırma uygulanmış bazı çalışmalara ait bilgiler Çizelge 4.18’de verilmiştir (Ilyas and Masih 2017).

Çizelge 4.18. Yapay sulak alanlarda yapay havalandırma uygulanmış bazı çalışmalara ait bilgiler

HLR (m ³ /m ² ·gü(gKOİ/m ² ·gü n)	OLR n)	Hava Debisi (m ³ /sa)	Giderme verimleri (%)			Kaynak
			AKM	KOİ	NH ₄ -N	
0.03	16.2	0.12	95	90	98.5	Ouellet-Plamondon <i>et al.</i> (2006)
0.4	357	108	-	60	96	Nivala <i>et al.</i> (2007)
0.06	35.3	60	-	-	89	Zhang <i>et al.</i> (2010)
0.1	30.1	0.1	-	97	95	Fan <i>et al.</i> (2013a)
0.27	19.4	150	69	-	99	Butterworth <i>et al.</i> (2013)
0.06	11	-	-	90.1	99.7	Li <i>et al.</i> (2014)
0.07	19.7	0.5-0.7	95	79	99	Zapater-Pereyra <i>et al.</i> (2014)
0.10	11	0.24	-	82	49	Zhong <i>et al.</i> (2015)
0.07	8.5	12.1	-	64	99	Uggetti <i>et al.</i> (2016)
0.03	27	0.18	-	64	94	Wu <i>et al.</i> (2016)
3.2	102	-	89	85	83	Ye and Li (2009)
0.2	48	0.25	96	81	87	Tao <i>et al.</i> (2010)
0.19	12	-	-	81	87	Dong <i>et al.</i> (2012)
0.002	23	1.18	-	86	78	Liu <i>et al.</i> (2013)
0.21	73	0.09	-	97	99	Fan <i>et al.</i> (2013b)
0.16	64	3.5	86	88	66	Foladori <i>et al.</i> (2013)
0.095	54	2.2	-	-	98	Boog <i>et al.</i> (2014)
-	-	0.0004	-	81	83	Wang <i>et al.</i> (2015)

Çalışmanın bu bölümünde yapay sulak alanlarda nitrat giderimi üzerine literatürde rastlanan çalışmalar değerlendirilmiştir.

Su kamışı (*Typhaa* spp.) ve hasır otu (*Scirpus* spp.) kullanılan kesikli küçük bir yapay sulak alanda nitrat gideriminin incelendiği bir çalışmada nitrat kaybına ait hacimsel hız

katsayısı (k_v) diğer arıtma tesislerine göre oldukça farklı olarak su kamışı ve hasır otu için sırasıyla 0.3 gün^{-1} ve 0.21 gün^{-1} olarak tespit edilmiştir. Arazi şartlarında yapılan denemelerde nitrat seviyelerinin 15 mg/L 'den büyük olduğu ilk günler için maksimum nitrat giderim hızı $500 \text{ mgN/m}^2.\text{gün}$ olarak ortaya konmuştur (Gebremariam and Beutel 2008).

Sulak alan yatak malzeme karakteristiklerinin amonyak ve nitrat giderimi üzerindeki etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada ise sıg ve yatay yüzeysel akış özelliklerine sahip bir sulak alan incelenmiştir. İncelenen iki yatak malzemesi türü olan çakıl ve filtralit için elde edilen sonuçlara göre filtralitin oldukça iyi sonuçlar ortaya koyduğu %90 ile %100 aralığında nitrat giderim verimi ortaya koyduğu belirtilmiştir (Albuquerque *et al.* 2009).

Xu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada biyo-elektrokimyasal destekli yapay sulak alanda tam ototrofik denitrifikasyon incelemiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen en yüksek denitrifikasyon verimi sisteme verilen 15 mA 'lık akımla %78.92 olarak tespit edilmiştir. 16 sRNA tekniği ile yapılan analizlerde anot, katot ve lizosfer bölgesinde baskın olan denitrifikasyon türlerinin *Thiohalophilus* ve *Clostridium sensu stricto* türleri olduğunun tespit edildiği bildirilmiştir (Xu *et al.* 2016; Xu *et al.* 2017).

Bir diğer yapay sulak alan araştırmasında ise sera atıksularında bulunan nitrat ve sülfatın eşzamanlı giderimi çalışılmıştır. Sulak alan puzolan taşı ile doldurulmuş, bitki olarak da hasır otu (*Typha latifolia*) kullanılmıştır. Çalışmada; sukroz, kompost, kompost ile talaş karışımı ve kompost ile sukroz karışımı gibi çeşitli ilave organik maddeler ile sistem desteklenmiş olup, sisteme 500 mg/L sülfat ve 300 mg/l nitrat verilmiştir. Çalışmada maksimum nitrat giderme verimi %95-99 aralığında elde edilmiştir (Gruyer *et al.* 2014; Gruyer *et al.* 2013).

Anaerobik olarak çürütmeye maruz kalmış mezbaaha atıksuyunun pilot ölçekli bir sulak alanda azotlu madde gideriminin yapıldığı bir diğer çalışmada ise zeolitin yerinde biyolojik rejenere edilerek kullanılması söz konusudur. Uzun çalışma periyotları

sonucunda 0.079, 0.022 ve 0.024 kg/m².günlük yüzey yüklerinde sistem KOİ, NH₄-N ve TN giderme verimleri olarak sırasıyla %84.75, 74.13 ve 67.13'lük performans sergilemiştir. Çalışmada; giriş suyundaki KOİ, NH₄-N ve TN ile NH₄-N'in biyorejenerasyonu sonucunda oluşan nitratların ya da nitritlerin büyük oranda zeolit tabakasında, kalan nitratların ya da nitritlerin ise taban çökeltme tabakasında denitrifikasyona uğrayarak giderildiği belirtilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre proses dengeye ulaştığında zeolit üzerine adsorblanan NH₄-N hemen hemen stabil olmaktadır. Ayrıca çalışmada, ortam sıcaklığının 16°C'ye düştüğü durumda sulak alanda halen %73'lük NH₄-N giderme veriminin devam ettiği de belirtilmiştir (Han *et al.* 2019).

Yapay havalandırmalı sulak alanlarda azot gideriminin incelendiği diğer bir çalışmada ise biyotik temas oksidasyon bölmesi ilave edilmiş entegre bir sistem incelenmiştir. Sistemde temas oksidasyonunun yanında ilaveten bir dikey dip akışlı havalandırma bölümü ve yatay yüzey akışlı bir bölüm bulunmaktadır. Sistemde 1.67 m³/m².sa'lik hidrolik yükleme hızı ve 11.39 mg/L'lik TN giriş değerinde %64.97'lik toplam azot giderim verimi elde edilmiştir (Jizheng *et al.* 2019).

4.2.2. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalar

Çalışmanın bu bölümünde adsorpsiyon ve elektrokimyasal yöntemlerle yapılan azotlu madde giderimine ait literatürde bulunan araştırmalar değerlendirilmiştir.

4.2.2.a. Adsorpsiyon ile azot giderimi

Bu konu üzerine yapılan çalışmalar genel olarak incelendiğinde biyolojik giderim yöntemleri kadar olmasa da literatürde adsorpsiyon ile giderim yöntemlerinin kullanıldığı çokça çalışma mevcuttur.

Adsorpsiyon prosesi maliyeti, kolay tasarımı ve kolay işletilmesi nedeniyle çokça tercih edilen bir arıtma prosesidir. Ayrıca bu proses su ve atıksularda bulunan organik ve inorganik çoğu kirleticiyi arıtabilmektedir (Bhatnagar and Sillanpää 2011). Bu prosesin

bir diğerk avantajı da doğada bulunan birçok maddenin adsorbent olarak kullanılabilmesidir. Çizelge 4.19’da literatürde rastlanan farklı adsorbentler ve azot giderme kapasiteleri verilmiştir (Bhatnagar and Sillanpää 2011).

Çalışmanın bu bölümünde nitrat gideriminin adsorpsiyonla yapıldığı çalışmalar incelenmiş ve aşağıda sunulmuştur.

Kamış bazlı anyon değıştirici kullanılarak yapılan bir çalışmada kullanılan *Arundo donax L.*’nin fizikokimyasal özellikleri ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar büyük miktarda amin grubunun reçine üzerine bağlandığını göstermiştir. FTIR ve Raman spectrum analizleri nitrat adsorpsiyonu için iyon değıştirmenin gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca adsorpsiyonun egzotermik olduğu, ve 10 dakikada dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Bu çalışmada nitrat için elde edilen Qmax değeri 44.61 mg/L ve adsorpsiyon kapasitesi 38.9 mg/g olarak tespit edilmiştir (Xu *et al.* 2012).

Bor içeren atıklarla fosfat ve nitrat adsorpsiyonu yapılan bir çalışmada adsorpsiyon üzerinde pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi kesikli adsorpsiyon çalışmasında incelenmiş olup, Langmuir modelinin en uygun model olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca çalışmada kinetik inceleme de yapılmıştır. Çalışmada nitrat ve fosfat için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 63.2 ve 52.5 mg/L olarak tespit edilmiştir (Olgun *et al.* 2013).

Modifiye trialkilamin reçine ile seçici nitrat adsorpsiyonu çalışılan bir diğerk çalışmada ise çeşitli modifiye işlemleri uygulanan reçine yapısı elektron mikroskop ile incelenmiş, malzemelerin adsorptif kapasiteleri ise kesikli denemelerle ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışmalarda klorit, sülfat ve humik asidin bulunduğu ortamda nitratın seçici adsorpsiyona uğradığı tespit edilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu, kinetik çalışma sonucunda ise verilerin yalancı birinci ve ikinci derece kinetiklerin her ikisine de uygun olduğu tespit edilmiştir (Li *et al.* 2019).

Atıksulardan nitrat ve fosfatın etkili bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla yapılan bir araştırmada siyanobakteriyel biyokütleden sentezlenen amine aşılı manyetik bir adsorbent kullanılmıştır. Sentezlenen bu adsorbent ile %78 nitrat ve %93 fosfat giderme verimine ulaşılmıştır (Kim *et al.* 2016).

Nitrat ve fosfatın atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderildiği bir başka çalışmada adsorbent olarak çay atıkları kullanılmıştır. Oldukça ucuz ve bol bulunan bir atık olan çay atığı bu çalışmada amine grubuyla (quaternary ammonium chloride) apraz bağlanmış ve pH 3-10 aralığında oldukça iyi adsorpsiyon kapasitesi ortaya konmuştur. Çalışmada elde edilem maksimum adsorpsiyon kapasitesi nitrat için 136.43 mg/g olup, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirtilmiştir (Qiao *et al.* 2019). Amine grubuyla çapraz bağlama yöntemi farklı araştırmacılar tarafından da denenmiş olup, buğday sapı (Xu *et al.* 2010), pamuk sapı (Xu *et al.* 2011), mısır püskülü (Milmile *et al.* 2011) ve kitosan (Kumar *et al.* 2018) bu amaçla kullanılan bazı adsorbentlerdir.

Çizelge 4.19. Farklı bazı adsorbanlara ait literatürde verilen nitrat giderme kapasiteleri

Adsorbent	Adsorbent Miktarı	Kons. Aralığı (mg/L)	Temas S.	Sıcaklık	pH	Kaynak
H ₂ SO ₄ uygulanmış kumaş	2.03 mmol/g	115	60 dak	25°C	~7.0	(Afkhami <i>et al.</i> 2007)
Toz aktif karbon	10 mmol/g	–	60 dak	25°C	<5.0	(Khani <i>et al.</i> 2008)
Karbon nanotüp	25 mmol/g	–	60 dak	25°C	<5.0	(Khani <i>et al.</i> 2008)
Aktifl. hindistan cevizi kabuğu	1.7 mg/g	5–200	2 sa	25°C	5.5	(Bhatnagar <i>et al.</i> 2008)
ZnCl ₂ uyg. Hind.cevizi kabuğu	10.2 mg/g	5–200	2 sa	25°C	5.5	(Bhatnagar <i>et al.</i> 2008)
Halloysit kili	0.54 mg/g	100	17 sa	Oda sıc.	5.4	(Xi <i>et al.</i> 2010)
HDTMA /QLD-bentonit	12.83–14.76 mg/g	100	17 sa	Oda sıc.	5. 4	(Xi <i>et al.</i> 2010)
Kalcine hidrotalcit	61.7–147.0 g/kg	12.7–236	24 sa	25°C	–	(Socias <i>et al.</i> 2008)
Hyidroksitler	20–35 mg/g	0–1000	4 sa	21°C	~8.5	(Hosni <i>et al.</i> 2008)
Kitosan kaplı zeolit	0.6–0.74 mmol/g	10–3100	72 sa	4°C-20°C	–	(Arora <i>et al.</i> 2010)
Kitosan sulu kapsül	92.1 mg/g	1–1000	1440 dak	30°C	5.0	(Chatterjee <i>et al.</i> 2009)
Kitosan kapsül	90.7 mg/g	25–1000	24 sa	30°C	5.0	(Chatterjee <i>et al.</i> 2009)
Çapraz bağlı kitosan	104.0 mg/g	25–1000	24 sa	30°C	5.0	(Chatterjee <i>et al.</i> 2009)
Ham buğday kepeği	0.02 mmol/g	50–500	150 dak	23 ± 2°C	6.8	(Wang <i>et al.</i> 2007)
İşlenmiş buğday kepeği	2.08 mmol/g	50–500	150 dak	23 ± 2°C	6.8	(Wang <i>et al.</i> 2007)
Aktifl. Badem kabuğu	16–17 mg/g	10–50	120 dak	20°C	6.2	(Rezae <i>et al.</i> 2008)
Buğday sapı kömürü	1.10 mg/g	0–25	10 dak	15°C	–	(Mishra <i>et al.</i> 2009)
Hardal sapı kömürü	1.30 mg/g	0–25	10 dak	15°C	–	(Mishra <i>et al.</i> 2009)
Normal aktif karbon	1.22 mg/g	0–25	10 dak	15°C	–	(Mishra <i>et al.</i> 2009)
Zr(IV) yüklü şeker pan.küspesi	63 mg/g	–	24 sa	25°C	6.0	(Hassan <i>et al.</i> 2010)
Kim. işl görmüş şeker pan. küsp.	9.14–27.55 mg/g	10–200	–	25–45°C	6.58	(Demiral <i>et al.</i> 2010)
Normal ve aktifl. kırmızı çamur	1.859 - 5.858 mmol/g	5–250	60 dak	Oda sıc.	6.0	(Cengelloglu <i>et al.</i> 2006)
HCl uygulanmış sepiolit	38.16 mg/g	100	5 dak	–	–	(Oztürk <i>et al.</i> 2004)
Sepiolit	408 mmol/kg	–	–	–	–	(Ozcan <i>et al.</i> 2005)
Yüzey aktif uyg. sepiolit	453 mmol/kg	–	–	–	2.0	(Ozcan <i>et al.</i> 2005)
Çin pirinci	7.55 mg/g	10–40	10 dak	25°C	5.8	(Namasivayam <i>et al.</i> 2005)
Silika	46.0 mg/g	100–700	60 dak	5°C	<8.0	(Hamoudi <i>et al.</i> 2007)

Benzer şekilde nitrat ve fosfatın organik metotlarla modifiye edilmiş alüminyum mangan bimetal oksidi ile adsorbe edildiği çalışmada ise denemeler adsorpsiyonda dengeye nitrat için 2 dakikada ve fosfat için 8 saat gibi bir sürede ulaşıldığını göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon miktarları nitrat ve fosfat için sırasıyla 19.45 mg/g ve 33.16 mg/g olarak tespit edilen çalışmada nitrat adsorpsiyonunun artan pH ile azaldığı fosfat adsorpsiyonunun ise pH değişiminden fazlaca etkilenmediği belirtilmiştir (Wu *et al.* 2019).

4.2.2.b. Elektrokimyasal yöntemlerle azot giderimi

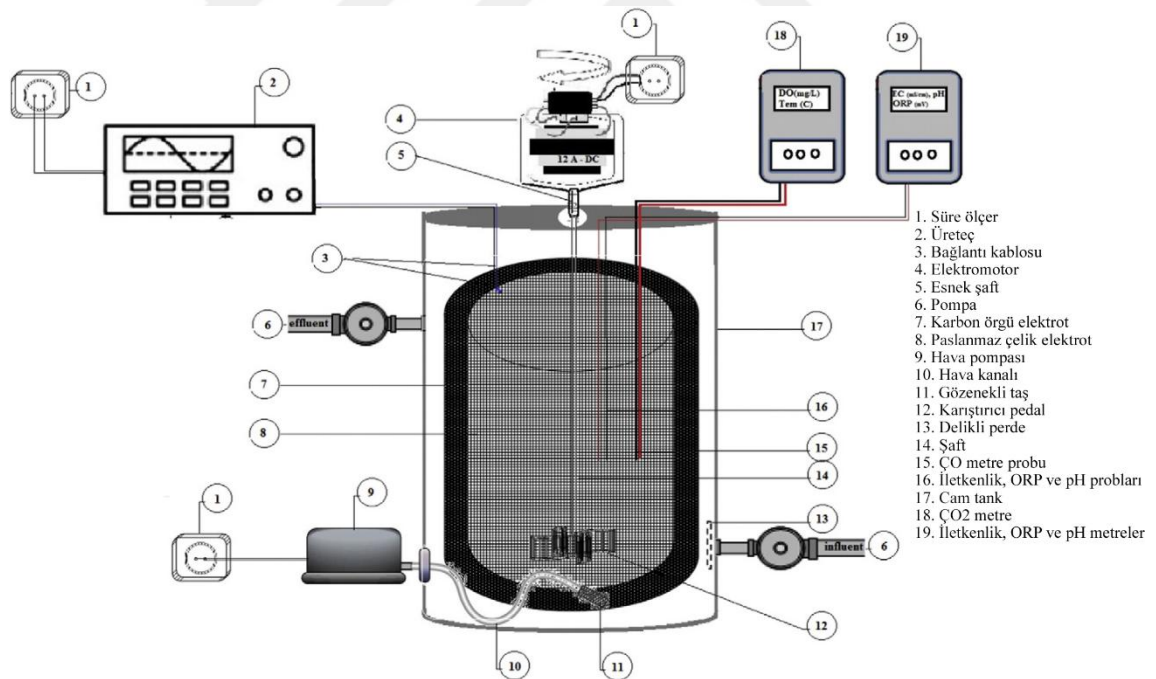
Konvansiyonel yöntemlerle nitrat ya da organik madde giderimine ait bir çok metot yaygın olarak kullanılıyor olsa da fazla çamur üretimi, yüksek enerji ihtiyacı, stabil olamayan performans ve sürekli bakım ihtiyacı bu proseslerin önemli dezavantajlarıdır (Qin *et al.* 2005). Son yıllarda daha az çamur üreten ve daha stabil ve verimli ve daha küçük hacimlere sahip çalışma imkanı veren elektrokimyasal yöntemlere olan ilgi artmıştır (Li *et al.* 2009). Bu yöntemle katotda nitrat iyonları nitrite ve sonunda da Azot gazına indirgenir. Elektrokimyasal proseslerde denitrifikasyonu etkileyen önemli parametreler; elektrot malzemesi, akım, pH, iletkenlik, NaCl ve başlangıç nitrat iyonu konsantrasyonudur (Mook *et al.* 2012). Çizelge 4.20’de literatürde rastlanan elektrokimyasal denitrifikasyon gerçekleştirilen çalışmalara ait veriler bulunmaktadır.

Çalışmanın bu kısmında literatürde elektrokimyasal yöntemlerle azotlu madde giderimi yapılmış olan bazı çalışmalar incelenmiş ve derlenmiştir.

Çizelge 4.20. Literatürde rastlanan elektrokimyasal denitrifikasyon gerçekleştirilen bazı çalışmalara ait veriler

Proses	Electrot		Elektrolit	Deneysel şartlar	Verim	Kaynak
	Anot	Katot				
Kesikli	Ti/Pt	Cu/Zn plaka	Nitrat ve 0.5 g/L Na ₂ SO ₄	NaCl: 0.75 g/L N/A	Nitrat giderimi: ~74% NH ₃ -N üretimi: ~1.5 mg/L Nitrat giderimi: ~86.7% NH ₃ -N üretimi: ~20 mg/L	(Li et al.,2009)
	Ti/IrO ₂ -Pt			NaCl: 0.5 g/L NaCl: 0.75 g/L N/A	Nitrat giderimi: 82.7% NH ₃ -N üretimi: 14.7 mg/L Nitrat giderimi: 77.4% Nitrat giderimi: ~66.7% NH ₃ -N üretimi: ~46.7 mg/L	
	Ti/RuO ₂ -Pt			N/A	Nitrat giderimi: 87.27% Amonyak oluşumu: ~60 mg NH ₃ -N/L	
Kesikli	Ti/IrO ₂ -Pt	Cu-Zn	Sentetik nitrat çözeltisi + 0.5 g/L Na ₂ SO ₄	Akım yoğunluğu: 40 mA/cm ² NaCl: 0.5 mg/L	Nitrat giderimi: 90.3%	(Li et al.,2009)
Kesikli	Graphite	TiO ₂	Synthetic atıksu (sodium nitrit ve amonyum klorid)	Başlangıç NO ₂ - N: 5 mg/L NaCl Kons.: 2000 mg/L Giriş akımı 1.5 A pH: 7 Süre: 30 min	Nitrit giderimi: ~99%	(Lin et al.,1996)
Kesikli	Ti/IrO ₂ -Pt plaka	Fe plaka	Nitrat + 0.5 g/L Na ₂ SO ₄	Akım yoğunluğu: 20 mA/cm ² Başl. pH: 7 NaCl: 0.5 g/L	Nitrat giderimi: 87.1%	(Li et al.,2010)
Kesikli, katyon ve anyon geçirimli membran	Ti	Ti	Atıksu	Akım yoğunluğu: 0.06 mA/cm ² Electroliz süresi: 48 sa. Fenton mikt.: 40 mM	Nitrat giderimi: 94.8%	(Virikutyte et al.,2009)

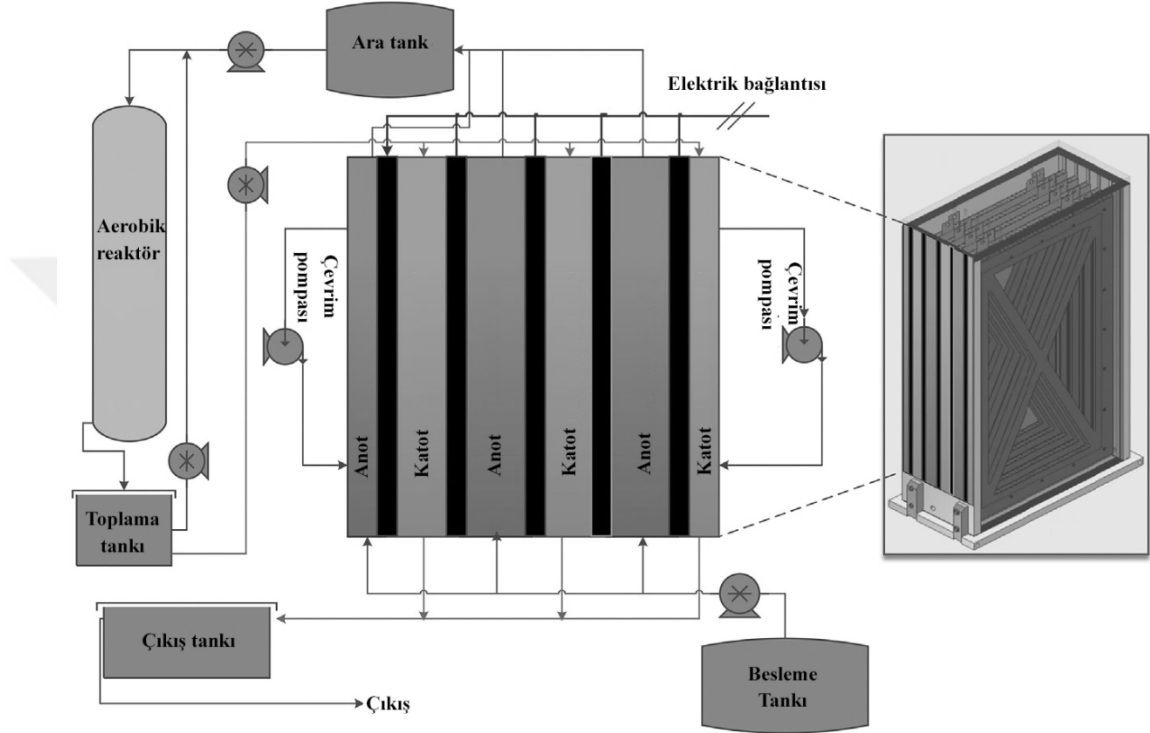
İlaç endüstrisi atıksuyu ile yapılan bir çalışmada nitratın organik karbon kaynağı olarak zayıf biyoparçalanabilen ibuprofen varlığında düşük frekans ve düşük voltajlı alternatif akım kullanan mikrobiyal elektrokimya sistemi ile giderimi araştırılmıştır. Çalışmada karbon örgü ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmış olup, laboratuvar ölçekli olarak tasarlanan sistemde heterotrofik ve ototrofik bakteri karışımı kullanılmıştır. 50-800 mg/L nitrat, 2.5-24 saat kalış süresi, 0.1-9.6 V_{p-p} dalga boyu büyüklüğü, 0.1-4.9 V akım ve 10-60 Hz alternatif akım frekans değerleri uygulanan çalışmada 6.5 saat civarında 800 mg/L lik nitrat konsantrasyonu %95 oranında azaltılmıştır. Elde edilen verilere göre 10 Hz sinüzoidal dalga frekansında 8 V_{p-p}'nin optimal olduğu tespit edilmiştir. Morfolojik analizlere göre alternatif akım uygulandığında bakteriyel morfolojinin değiştiği ortaya konmuştur (Hoseinzadeh *et al.* 2018). Çalışmada kullanılan sistem Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Hoseinzadeh ve ark tarafından tasarlanan Mikrobiyal elektrokimyasal sistem.

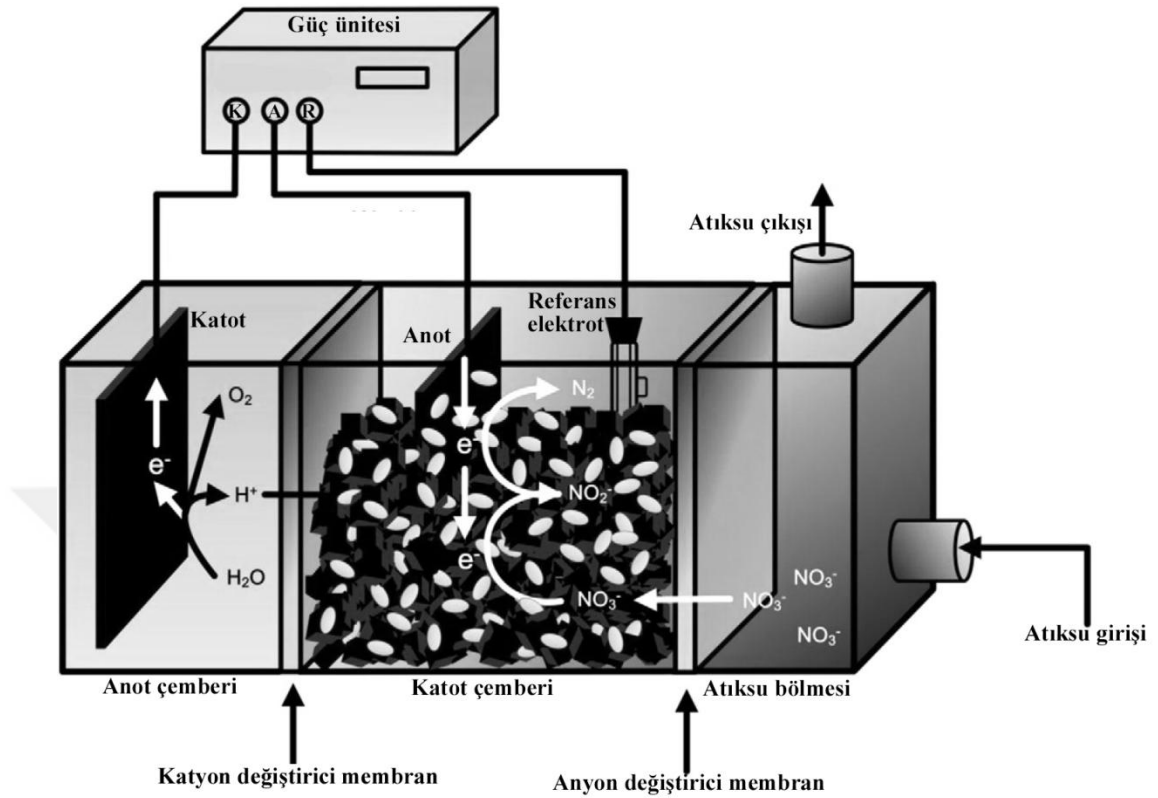
Azotlu ve karbonlu maddelerin eşzamanlı olarak giderilmesi amacıyla kullanılan pilot ölçekteki bir biyo-elektrokimyasal sistemde kentsel atıksu arıtma tesisi suyu kullanılmıştır. Sistem elektriksel ve hidrolik anlamda paralel işletilen 5 adet elektrot

çifti mevcuttur. Toplam azot ve karbon giderim verimleri sırasıyla %70 ve %80 olarak tespit edilmiştir. Bu esnada spesifik enerji tüketimi 0.18 kWsa/m^3 olarak ölçülmüştür (Isabel San-Martin *et al.* 2018). Kullanılan reaktör sistemi Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. San-Martin ve ark tarafından kullanılan biyo-elektrokimyasal reaktör

Benzer şekilde iyon değiştiricili biyo-elektrokimyasal reaktörde nitrat giderimi üzerine yapılan bir çalışmada farklı bir katot çemberinde biyo-elektrokimyasal indirgenmesinin sağlandığı nitratin atıksudan taşınımı için anyon değiştirici bir membran kullanılmıştır. Bu sistem ile katotta -0.5 V 'luk potansiyel değeri dengelendiğinde çalışmada kullanılmış olan koklaştırma tesisi atıksu arıtma tesisi çıkış suundaki nitratin oldukça etkili gideriminin yapıldığı ortaya konmuştur (Xie *et al.* 2014). Çalışmada kullanılmış olan biyo-elektrokimyasal sisteme ait şematik görünüm Şekil 4.29’da verilmiştir.



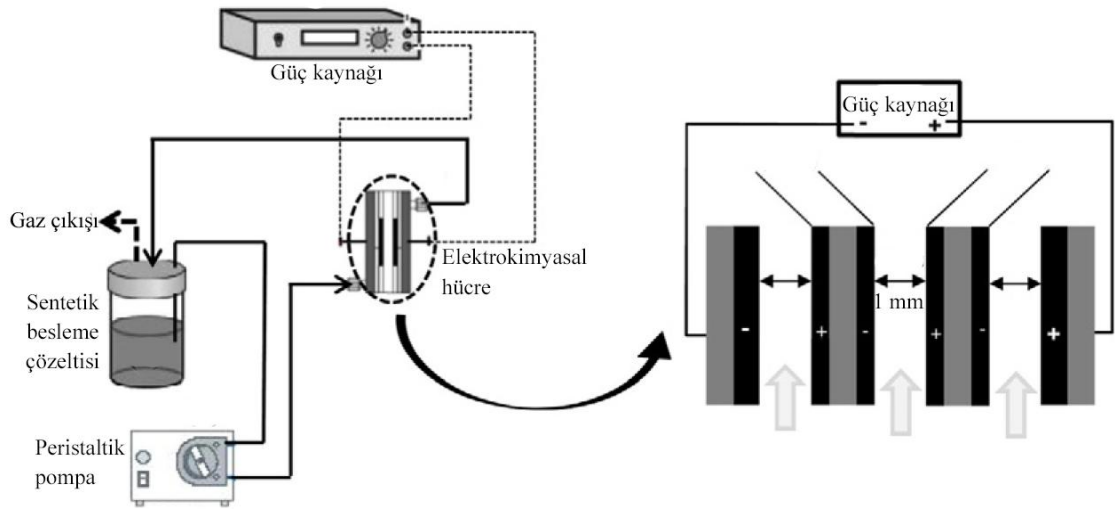
Şekil 4.29. Xie ve ark tarafından tasarlanan iyon değiştiricili biyo-elektrokimyasal reaktör

Grafit granülleriyle bölünmüş elektroliz hücresi ve Ag/AgCl referans elektrotu bağlı katyon değiştirici membran kullanılan bir diğer biyo-elektrokimyasal hücrede bio-anot ve katot mevcuttur. pH 7.2, Akım yoğunluğu 23.4 mA/cm^2 ve 0.35 L/sa debide %74 nitrat giderimi sağlanmıştır (Clauvaert *et al.* 2009).

Proton değiştirici membran ile bölünmüş elektroliz hücresi kullanılan ve anot olarak DSA (stabil boyutlu anot), katot olarak ise bakır kullanılan sistemde 50 mA akım, 7.05 - 7.2 Ph değeri ve $22.13 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$ giriş değeri şartlarında %98.5'lik yüksek bir nitrat giderim verimi elde edilmiştir (Wan *et al.* 2009).

Katyon seçici membranla bölünmüş kesikli biyo-elektroliz hücresi içerisinde yine DSA anot ve grafit katot kullanılan sistemde ise 30°C 'de 200 mA 'lık akımla %93'lük nitrat giderme verimi elde edilmiştir (Park *et al.* 2006).

Yüksek nitrat konsantrasyonuna sahip sentetik bir atıksuyla yapılan çalışmada çift kutuplu (bipolar) silikon üzerine bor katkılı elmas hücresi (Si/BDD) ile nitrat giderimi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar optimum akım yoğunluğunun 35.7 mA/cm^2 ve sürenin 120 dakika olduğunu ortaya koymuştur. Bu şartlarda ve $0.35 \times 10^{-3} \text{ kWh/gN}$ enerji tüketimi ile %59'luk akım veriminde %91'lik nitrat giderme verimi elde edilmiştir (Ghazouani *et al.* 2016). Kullanılan sisteme ait görüntü Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Ghazaouani ve ark tarafından kullanılan elektrokimyasal hücre

5. SONUÇ

Atıksulardan azotlu madde giderimi (özellikle nitrat) üzerine literatürde yapılmış olan çalışmaların son 15 yılda yayınlanmış olanlarının incelendiği bu çalışmada; incelenen makalelerden şu sonuçlar çıkarılmıştır;

- Dünya üzerindeki su kaynaklarının giderek kirlenmesine bağlı olarak sucul ortamda oldukça zararlı etkilere sahip olan ve sucul yaşamı tehdit eden azotlu maddelere olan ilgi de paralel olarak artmış ve bu konuda literatüre kazandırılan makale sayısı da hızla artmıştır.
- Konuyla ilgili olarak 2005 ve 2006 yıllarında ortalama 200-250 makale yayınlanırken, 2011 yılında 500'ün üzerinde 2016 yılında 1000'in üzerinde makale yayınlanmış, 2018 ve 2019 yıllarında ise 1500'e yakın makale yayınlandığı görülmüştür.
- Geleneksel arıtma yöntemleriyle arıtılabilen ancak enerji gideri, yatırım ve yüksek havalandırma ihtiyacı nedeniyle oluşan yüksek maliyetler gibi dezavantajlar nedeniyle azotlu madde giderimi için daha çevre dostu sistemler üzerinde daha fazla durulmaya başlanmıştır.
- Çoğunlukla çalışılan konular; yoğun olarak aerobik, anaerobik ve anoksik prosesler, askıda, biyofilm ve ardışık kesikli reaktörlerin yeni ve geliştirilmiş versiyonları, membran biyoreaktörler, yapay sulak alanlar gibi biyolojik yöntemler, daha seyrek olmak üzere de adsorpsiyon ya da elektrokimyasal yöntemlerdir. Bunun yanında son 10 yılda biyo-elektrokimyasal yöntemler ve anammox prosesleri üzerinde daha sık durulmaya da başlanmıştır.
- Yeni ve geliştirilmiş sistemler arasında oldukça yüksek nitrat giderme verimine sahip sistemler dikkat çekmekte olup, bunlardan bazıları; yukarı akışlı akışkan yatak reaktörler (%98 ve üstü), immobilize sistemler (%99), anammox prosesleri (%95 ve üstü), membran ve ters osmoz sistemleri (%90 ve üstü) olarak sayılabilir.

KAYNAKLAR

- A. Özcan, M. S. ahin, A.S. Özcan, Adsorption of nitrate ions onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite, *Adsor. Sci. Technol.* 23 (2005) 323–333.
- A. Rezaee, H. Godini, S. Dehestani, A. Khavanin, Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water, *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 5 (2008) 125–130.
- Afkhami, A., Madrakian, T., Karimi, Z., 2007, The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazard. Mater.* 144, 427–431.
- Ahn CH, Oh H, Ki D, Van Ginkel SW, Rittmann BE, Park J. Bacterial biofilm-community selection during autohydrogenotrophic reduction of nitrate and perchlorate in ion-exchange brine. *Appl Microbiol Biotechnol* 2009;81(6):1169–77.
- Ahn, J.-H., Ahn, J.-H., Choo, K.-H., 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(1-2): 296-302.
- Akman, D. 2016. Aerobik Metan Oksidasyonu İle Denitrifikasyon Performansını Etkileyen Faktörlerin Membran Biyofilm Reaktörde Araştırılması. Kahramanmaraş Sütçü İmama Üniversitesi, Doktora tezi, 22s.
- Albuquerque, A., Oliveira, J., Semitela, S., Amaral, L., (2009). "Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands." *Bioresour Technol* 100(24): 6269-6277.
- Alçıçek, A. ve Başlar, S., 1995, Bitki ve Sularda Aşırı Nitrat Birikiminin Sonuçları, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 14:15-18.
- Ali, M., Oshiki, M., Awata, T., Isobe, K., Kimura, Z., Yoshikawa, H., Hira, D., Kindaichi, T., Satoh, H., Fujii, T., 2015. Physiological characterization of anaerobic ammonium oxidizing bacterium ‘*Candidatus Jettenia caeni*’. *Environ. Microbiol.* 17, 2172–2189.
- Allar, A.D. 2006. Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyum Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Almasri, M. N. and Kaluarachchi, J. J., 2007. Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology*. 343: Issues: 3-4: p: 211-229.
- Almasri, M. N., 2007. Nitrate contamination of groundwater: a conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review*. 27, Issue3: p: 220-242.
- Anonymous, 1985, LISEDA, Health Effect Criteria Document for Nitrate/Nitrite USEPA Criteria and Standards Division, Office of Drinking Water, Washington DC
- Araujo, J.C., Campos, A.C., Correa, M.M., Silva, E.C., Matte, M.H., Matte, G.R., Von Sperling, M., Chernicharo, C.A.L., 2011. Anammox bacteria enrichment and characterization from municipal activated sludge. *Water Sci. Technol.* 64, 1428–1434.

- Arora, M., Eddy, N.K., Mumford, K.A., Baba, Y., Perera, J.M., Stevens, G.W., 2010, Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions, *Cold Regions Sci. Technol.* 62, 92–97.
- Aslan, Ş., 2001, İçme Sularından Biyolojik Denitrifikasyon Yöntemiyle Nitrat Giderimi, 3.Kentsel Altyapı Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.293-303, Eskişehir
- Bajaj, M., Gallert, C., Winter, J., (2010). "Effect of phenol addition on COD and nitrate removal in an anoxic suspension reactor." *Bioresour Technol* 101(14): 5159-5167.
- Barut, F. 2015. Pamuk ve Polyester Boyama-Baskı Yapan Bir Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Azot Giderimi. Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, 14-113s.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya, II. Cilt, İ.Ü. Yayınları.
- Beyhun, E. ve Güler, Ç., 2002. İçme Suyunda Nitrat Ve Sağlık, *Hacettepe Tıp Dergisi* 33(2): 99-101.
- Bhatnagar, A. and M. Sillanpää (2011). "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water." *Chemical Engineering Journal* 168(2): 493-504.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y.H., Jung, W., Lee, S.-H., Kim, S.-J., Lee, G., Suk, H., Kim, H.-S., Min, B., Kim, S.-H., Jeon, B.-H., Kang, J.-W., 2008, Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon, *Sep. Sci. Technol.* 43 , 886–907.
- Bhumbla, D. K., 2001, Agriculture Practices and Nitrate Pollution of Water, <http://www.Caf.wvu.edu/~farage/nitratpollution/nitrate.htm>
- Bitton G (1999). *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, New York, 578p.
- Böhlke, J. K., 2002. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal*. 10: 153–179.
- Boog, J., Nivala, J., Aubron, T., Wallace, S., van Afferden, M., Müller, R.A., 2014. Hydraulic characterization and optimization of total nitrogen removal in an aerated vertical subsurface flow treatment wetland. *Bioresour. Technol.* 162, 166-174.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ., Savaşçı, S., Paşlı, N. ve Kaynaş, S., 1997, “Ekoloji-I”, Başkent Klşe ve Matbaacılık, Yayın No. 6, Ankara, s. 106-145
- Brandsma, J., Van de Vossenberg, J., Risgaard-Petersen, N., Schmid, M.C., Engström, P., Eurenus, K., Hulth, S., Jaeschke, A., Abbas, B., Hopmans, E.C., Strous, M., Schouten, S., Jetten, M.S.M., Sinninghe Damsté, J.S., 2011. A multi-proxy study of anaerobic ammonium oxidation in marine sediments of the Gullmar Fjord, Sweden. *Environ. Microbiol. Rep.* 3, 360–366.
- Bruning-Fann CS, Kaneene JB. The effects of nitrate nitrite and N-nitroso compounds on human health: a review. *Veterinary and Human Toxicology* 1993;35: 521-538
- Butterworth, E., Dotro, G., Jones, M., Richards, A., Onunkwo, P., Narroway, Y., Jefferson, B., 2013. Effect of artificial aeration on tertiary nitrification in a fullscale subsurface horizontal flow constructed wetland. *Ecol. Eng.* 54, 236-244.
- C. Namasivayam, W.H. Höll, Quaternized biomass as an anion exchanger for the removal of nitrate and other anions from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 164–168.

- Cameron, S.G., Schipper, L.A., 2010. Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds. *Ecol. Eng.* 36 (11), 1588–1595.
- Canbazoglu, M., 1996. Dünya'da altın ve gümüş madenciliğinde kullanılan sıvı atık arıtma teknikleri, Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108.
- Cantilife, D. J., 1973, Nitrate Accumulation in Table Beets and spinach as Affected by Nitrogen, Sources and Potential Heath Effect, *Journal AWWA*, Vol.55 , No:3 , s.120 -135.
- Cao, S., Du, R., Peng, Y., Li, B., Wang, S., (2019). "Novel two stage partial denitrification (PD)-Anammox process for tertiary nitrogen removal from low carbon/nitrogen (C/N) municipal sewage." *Chemical Engineering Journal* 362: 107-115.
- Celmer D, Oleszkiewicz J, Cicek N, Husain H. Hydrogen limitation-a method for controlling the performance of membrane biofilm reactor for autotrophic denitrification of wastewater. *Water Sci Technol* 2006;54(9):165-72.
- Celmer D, Oleszkiewicz JA, Cicek N. Impact of shear force on the biofilm structure and performance of a membrane biofilm reactor for tertiary hydrogen-driven denitrification of municipal wastewater. *Water Res* 2008;42(12):3057-65.
- Chaplin BP, Schnobrich MR, Widdowson MA, Semmens MJ, Novak PJ. Stimulating in situ hydrogenotrophic denitrification with membrane-delivered hydrogen under passive and pumped groundwater conditions. *J Environ Eng* 2009;135(8):666-76.
- Chatterjee, S. and Woo, S. H., 2009, The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads, *J. Hazard. Mater.* 164, 1012–1018.
- Chatterjee, S., Lee, D.S., Lee, M.W., Woo, S.H., 2009, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, *J. Hazard. Mater.* 166, 508–513.
- Chen G., 2004. *Electrochemical Technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology.* 38: 11-41.
- Chu, L.B., Wang, J.L., 2013. Denitrification performance and biofilm characteristics using biodegradable polymers PCL as carriers and carbon source. *Chemosphere* 91 (9), 1310–1316.
- Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2006. Bio-reduction of selenate a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Environmental Science and Technology.* Volume 40, Pages 1664–1671.
- Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E., 2007a. Simultaneous biological reduction of nitrate and perchlorate in brine water using the hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Journal of Environmental Engineering.* Volume 133, Pages 157–164.
- Chung, J., Rittmann, B.E., 2007. Bio-reductive dechlorination of 1,1,1-trichloroethane and chloroform using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Biotechnology and Bioengineering.* Volume 97, Pages 52–60.
- Chung, J., Rittmann, B.E., Wright, W.F., Bowman, R.H., 2007b. Simultaneous bio-reduction of nitrate, perchlorate, selenate, chromate, arsenate, and dibromochloropropane using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Biodegradation.* Volume 18, Pages 199–209.

- Comerton, A. M., Andrews, R. C., Bagley, D. M., (2005). "Evaluation of an MBR-RO system to produce high quality reuse water: microbial control, DBP formation and nitrate." *Water Res* 39(16): 3982-3990.
- Comly H.H., 1945. Cyanosis in infants caused by nitrates in well-water. *JAMA* 129:112–116. Reprinted in 1987, *JAMA*. 1945;257(20):2788–2792.
- Crini, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- D.J. Wan, H.J. Liu, J.H. Qu, P.J. Lei, Bio-electrochemical denitrification by a novel proton-exchange membrane electrodialysis system— a batch mode study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1540–1546.
- de Almeida Fernandes, L., Duarte Pereira, A., Dutra Leal, C., Davenport, R., Werner, D., Rossas Mota Filho, C., Bressani- Ribeiro, T., de Lemos Chernicharo, C. A., de Araujo, J. C., (2018). "Effect of temperature on microbial diversity and nitrogen removal performance of an anammox reactor treating anaerobically pretreated municipal wastewater." *Bioresour Technol* 258: 208-219.
- Dhamole, P. B., Nair, R. R., D'souza, S. F., Lele, S. S., (2007). "Denitrification of high strength nitrate waste." *Bioresour Technol* 98(2): 247-252.
- Doğan, E., Kırılı, L. 2008. Anammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyon) Prosesi. Kocaeli Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. Kocaeli.
- Dong, H., Qiang, Z., Li, T., Jin, H., Chen, W., 2012. Effect of artificial aeration on the performance of vertical-flow constructed wetland treating heavily polluted river water. *J. Environ. Sci.* 24 (4), 596-601.
- Dönmez, R., 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. (Y.Lisans Tezi), Celal Bayar Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Dosta, J., Fernandez, I., Azquez-Padin, J.R., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Mata-Alvarez, J., Mendez, Short, R. 2008. Long-Term Effects of Temperature on the Anammox Process. *Journal of Hazardous Materials*. 154: 688-693.
- Driscoll, C.T , *et al.* 2003 Nitrogen Pollution : From the Sources to the Sea, Hubbard Brook Research Foundation. Science Links Publication .Vol.1,no.2
- Dursun, Ş., Güçlü, D., Özdemir, C., Nas, B., Özdemir, M. 2001. Konya Evsel Atıksularında Azotlu Bileşiklerin Giderimi. Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi. Mersin Üniversitesi, 25-27 Nisan 2001. Mersin, 131-138.
- Eroğlu, A., 2004, İçme Sularından Nitrat Giderim Yöntemleri, Cumhuriyet Üniversitesi, Bitirme Tezi, Sivas, s. 48-54, 85-105.
- Ezechi, E. H., Kutty, S. R. B. M., İsa, M. H., Abd Rahim, A. F., (2014). "Treatment of Wastewater Using an Integrated Submerged Attached Growth System." *Applied Mechanics and Materials* 567: 167-171.
- Ezechi, E. H., Kutty, S. R. B. M., İsa, M. H., Malakahmad, A., Ude, C. M., Menyechi, E. J., Olisa, E., (2016). "Nutrient Removal from Wastewater by Integrated Attached Growth Bioreactor." *Research Journal of Environmental Toxicology* 10(1): 28-38.
- Fan, J., Liang, S., Zhang, B., Zhang, J., 2013b. Enhanced organics and nitrogen removal in batch-operated vertical flow constructed wetlands by combination of intermittent aeration and step feeding strategy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2448-2455.

- Fan, J., Zhang, B., Zhang, J., Ngo, H.H., Guo, W., Liu, F., Guo, Y., Wu, H., 2013a. Intermittent aeration strategy to enhance organics and nitrogen removal in subsurface flow constructed wetlands. *Bioresour. Technol.* 141, 117-122.
- Fernandez-Nava, Y., Maranon, E., Soons, J., Castrillon, L., (2008). "Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations." *Bioresour Technol* 99(17): 7976-7981.
- Fernandez-Nava, Y., Maranon, E., Soons, J., Castrillon, L., (2010). "Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources." *J Hazard Mater* 173(1-3): 682-688.
- Flores, A. S., 3rd, Gwon, E. M., Slm, D. M., Nlsola, G., Galera, M. M., Chon, S. S., Chung, W. J., Pak, D. W., Ahn, Z. S., (2006). "Performance evaluation of pilot scale sulfur-oxidizing denitrification for treatment of metal plating wastewater." *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 41(1): 101-116.
- Foglar, L., Briski, F., Sipos, L., Vukovic, M., (2005). "High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture." *Bioresour Technol* 96(8): 879-888.
- Foladori, P., Ruaben, J., Ortigara, A.R.C., 2013. Recirculation or artificial aeration in vertical flow constructed wetlands: a comparative study for treating high load wastewater. *Bioresour. Technol.* 149, 398-405.
- Fuchsman, C.A., Staley, J.T., Oakley, B.B., Kirkpatrick, J.B., Murray, J.W., 2012. Freelifing and aggregate-associated planctomycetes in the black sea. *FEMS Microbiol. Ecol.* 80, 402– 416.
- Fytianos, K. and Christophoridis, C., 2004. Nitrate, arsenic and chloride pollution of drinking water in Northern Greece. Elaboration by applying GIS, *Environmental Monitoring and Assessment*, 93: 55-67, 2004.
- G. Qin, C.C.K. Liu, N.H. Richman, J.E.T. Moncur, Aquaculture wastewater treatment and reuse by wind-driven reverse osmosis membrane technology: a pilot study on Coconut Island, Hawaii, *Aquac. Eng.* 32 (2005) 365–378.
- Gabaldon, C., Izquierdo, M., Soria, V. M., Marzal, P., Penya Roja, J. M., Alvarez Hornos, F. J., (2007). "Biological nitrate removal from wastewater of a metal-finishing industry." *J Hazard Mater* 148(1-2): 485-490.
- García-Martínez, Y., Chirinos, J., Bengoa, C., Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., (2017). "Nitrate removal in an innovative up-flow stirred packed-bed bioreactor." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 121: 57-64.
- Gazigil, L., 2014. Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Erzurum.
- Ge, S.J., Wang, S.Y., Yang, X., Qiu, S., Li, B.K., Peng, Y.Z., 2015. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: a review. *Chemosphere* 140, 85–98.
- Gebremariam, S. Y. and M. W. Beutel (2008). "Nitrate removal and DO levels in batch wetland mesocosms: Cattail (*Typha* spp.) versus bulrush (*Scirpus* spp.)." *Ecological Engineering* 34(1): 1-6.
- Ghazouani, M., Akrou, H., Jomaa, S., Jellali, S., Bousselmi, L., (2016). "Enhancing removal of nitrates from highly concentrated synthetic wastewaters using bipolar

- Si/BDD cell: Optimization and mechanism study." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 783: 28-40.
- Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I., Kalin, R.M., 2008. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresour. Technol.* 99 (16), 7587–7596.
- Groeneveld, R., Bouwman, L., Kruitwagen, S. and Ierland, E., 2001. Land cover changes as a result of environmental restrictions on nitrate leaching in dairy farming. *Environmental Modeling and Assessment*. 6: 101- 109.
- Gruyer, N., Dorais, M., Alsanus, B. W., Zagury, G. J., (2013). "Simultaneous removal of nitrate and sulfate from greenhouse wastewater by constructed wetlands." *J Environ Qual* 42(4): 1256-1266.
- Gu, M., Yin, Q., Wang, Z., He, K., Wu, G., (2018). "Color and nitrogen removal from synthetic dye wastewater in an integrated mesophilic hydrolysis/acidification and multiple anoxic/aerobic process." *Chemosphere* 212: 881-889.
- Gutierrez-Wing, M.T., Malone, R.F., Rusch, K.A., 2012. Evaluation of polyhydroxybutyrate as a carbon source for recirculating aquaculture water denitrification. *Aquac. Eng.* 51, 36–43.
- H. Demiral, G. Gunduzoglu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1675–1680.
- H.I. Park, J.S. Kim, D.K. Kim, Y.J. Choi, D. Pak, Nitrate- reducing bacterial community in a biofilm- electrode reactor, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 453–458.
- Han, Z., Dong, J., Shen, Z., Mou, R., Zhou, Y., Chen, X., Fu, X., Yang, C., (2019). "Nitrogen removal of anaerobically digested swine wastewater by pilot-scale tidal flow constructed wetland based on in-situ biological regeneration of zeolite." *Chemosphere* 217: 364-373.
- Harrison, 2003; Terence H. Cooper Regents of the University of Minnesota, 2005
- Hasar H, Ipek U. Gas Permeable-membrane for hydrogenotrophic denitrification. *Clean-Soil Air Water* 2010;38(1):23-36.
- Hasar H. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by combining a membrane bioreactor and a membrane biofilm reactor. *Bioresour Technol* 2009;100(10):2699e705. 168(2e3):1581-9.
- Hasar, H., 2009. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by combining a membrane bioreactor and a membrane biofilm reactor, *Bioresource Technology*. Volume 100, Pages 2699-2705.
- Healy, M.G., Ibrahim, T.G., Lanigan, G.J., Serrenho, A.J., Fenton, O., 2012. Nitrate removal rate, efficiency and pollution swapping potential of different organic carbon media in laboratory denitrification bioreactors. *Ecol. Eng.* 40, 198–209.
- Helness H (2007). Biological Phosphorus Removal In A Moving Bed Biofilm Reactor, Norwegian University Of Science And Technology, Faculty Of Engineering Science And Technology, Department Of Hydraulic And Environmental Engineering, Trondheim
- Hıdıroğlu, B.N., 2003. Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Honda, Y., Osawa, Z., 2002. Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone. *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2), 321–327.

- Hong, Y.G., Li, M., Cao, H.L., Gu, J.D., 2011. Residence of habitat-specific Anammox bacteria in the deep-sea subsurface sediments of the South China Sea: analyses of marker gene abundance with physical chemical parameters. *Microb. Ecol.* 62, 36–47.
- Hoseinzadeh, E., Rezaee, A., Farzadkia, M., (2018). "Nitrate removal from pharmaceutical wastewater using microbial electrochemical system supplied through low frequency-low voltage alternating electric current." *Bioelectrochemistry* 120: 49-56.
- Hosni, K. and Srasra, E., 2008, Nitrate adsorption from aqueous solution by MII–Al–CO₃ layered double hydroxide, *Inorg. Mater.* 44, 742–749.
- Hossain, M. I., Cheng, L., Cord Ruwisch, R., (2019). "Energy efficient COD and N-removal from high-strength wastewater by a passively aerated GAO dominated biofilm." *Bioresour Technol* 283: 148-158.
- Hu, B.L., Zheng, P., Tang, C.J., Chen, J.W., 2010. Identification and quantification of anammox bacteria in eight nitrogen removal reactors. *Water Res.* 44, 5014–5020.
- Huynh, T. V., Nguyen, P. D., Phan, T. N., Luong, D. H., Van Truong, T. T., Huynh, K. A., Furukawa, K., (2019). "Application of CANON process for nitrogen removal from anaerobically pretreated husbandry wastewater." *International Biodeterioration & Biodegradation* 136: 15-23.
- Hwang JH, Cicek N, Oleszkiewicz JA. Inorganic precipitation during autotrophic denitrification under various operating conditions. *Environ Technol* 2009;30(13):1475-85.
- Hwang JH, Cicek N, Oleszkiewicz JA. Long-term operation of membrane biofilm reactors for nitrogen removal with autotrophic bacteria. *Water Sci Technol* 2009b;60(9):2405-12.
- I.A. Kumar, N. Viswanathan, Development and Reuse of Amine-Grafted Chitosan Hybrid Beads in the Retention of Nitrate and Phosphate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63 (2018) acs.jced.7b00751.
- Ihara I., Kanamura K., Shimada E., et.al., 2004. High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate”, *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2: 1558-1560.
- Ilyas, H. and I. Masih (2017). "The performance of the intensified constructed wetlands for organic matter and nitrogen removal: A review." *J Environ Manage* 198(Pt 1): 372-383.
- Iorhemen, O. T., Hamza R. A., Sheng, Z., Tay, J. H., (2019). "Submerged aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Organics and nutrients (nitrogen and phosphorus) removal." *Bioresource Technology Reports* 6: 260-267.
- Isabel San-Martin, M., Mateos, R., Carracedo, B., Escapa, A., Moran, A., (2018). "Pilot-scale bioelectrochemical system for simultaneous nitrogen and carbon removal in urban wastewater treatment plants." *J Biosci Bioeng* 126(6): 758-763.
- Islam, G. M. and K. A. Gilbride (2019). "The effect of tetracycline on the structure of the bacterial community in a wastewater treatment system and its effects on nitrogen removal." *J Hazard Mater* 371: 130-137.

- Izadi, A., Hosseini, M., Darzi, G. N., Bidhendi, G. N., Shariati, F. P., (2019). "Performance of an integrated fixed bed membrane bioreactor (FBMBR) applied to pollutant removal from paper-recycling wastewater." *Water Resources and Industry* 21.
- J. Virkutyte, V. Jegatheesan, Electro- Fenton, hydrogenotrophic and Fe_2^+ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2189–2197.
- Ji, J., Peng, Y., Mai, W., He, J., Wang, B., Li, X., Zhang, Q., (2018). "Achieving advanced nitrogen removal from low C/N wastewater by combining endogenous partial denitrification with anammox in mainstream treatment." *Bioresour Technol* 270: 570-579.
- Jin, P., Li, B., Mu, D., Li, X., Peng, Y., (2019). "High-efficient nitrogen removal from municipal wastewater via two-stage nitrification/anammox process: Long-term stability assessment and mechanism analysis." *Bioresour Technol* 271: 150-158.
- Jin, R., Ma, C., Yu, J. 2013. Performance of an Anammox UASB Reactor at High Load and Low Ambient Temperature. *Chemical Engineering Journal*. 232: 17-25.
- Jizheng, P., Houhu, Z., Xuejun, L., Yong, L., Min, Z., Hongling, X., (2019). "Enhanced nitrogen removal by the integrated constructed wetlands with artificial aeration." *Environmental Technology & Innovation* 14.
- Karakuş, S., 2011. Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 181s, İstanbul.
- Karanasios, K.A., Vasiliadou, I.A., Pavlou, S. Vayenas, D.V. 2010. Hydrogenotrophic Denitrification of Potable Water: a Review. *J. Hazard. Mater.* 180: 20-37.
- Karshoğlu, H., 2004. Evsel ve Endüstriyel Atıksularda Azot ve Fosfor Giderim Yöntemleri. Cumhuriyet Üniversitesi, Bitirme Tezi, 85s, Sivas.
- Kartal, B., Rattray, J., van Niftrik, L.A., van de Vossenberg, J.L.C.M., Schmid, M.C., Webb, R.I., Schouten, S., Fuerst, J.A., Damsté, J.S., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2007. Candidatus "Anammoxoglobus propionicus" a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 30, 39–49.
- Kartal, B., van Niftrik, L., Rattray, J., van de Vossenberg, J.L.C.M., Schmid, M.C., Damsté, J.S.S., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2008. Candidatus "Brocadia fulgida": an autofluorescent anaerobic ammonium oxidizing bacterium. *FEMS Microbiol. Ecol.* 63, 46–55.
- Khani. A. and Mirzaei, M., 2008, Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes, in: 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Russia, pp. 14–19.
- Khramenkov, S.V., Kozlov, M.N., Kevbrina, M.V., Dorofeev, A.G., Kazakova, E.A., Grachev, V.A., Kuznetsov, B.B., Polyakov, D.Y., Nikolaev, Y.A., 2013. A novel bacterium carrying out anaerobic ammonium oxidation in a reactor for biological treatment of the filtrate of wastewater fermented sludge. *Microbiology* 82, 628–636.
- Kim, J., Hwang, M. J., Lee, S. J., Noh, W., Kwon, J. M., Choi, J. S., Kang, C. M., (2016). "Efficient recovery of nitrate and phosphate from wastewater by an amine-grafted adsorbent for cyanobacterial biomass production." *Bioresour Technol* 205: 269-273

- Kim, Y.M., Kim, S.J., Kim, Y.S., Lee, S., Kim, I.S., Kim, J.H. 2009. Overview of Systems Engineering Approaches For a Large-Scale Seawater Desalination Plant With a Reverse Osmosis Network. *Desalination*. 238: 312-332.
- Kızıloğlu, F.T., 1999, Toprak Organizmalarının Azot Formları Arasındaki Dönüşümlere ve Çevreye Etkileri, *Ekoloji Dergisi*. 30, 27-30
- Krishna Mohan, T. V., Nanchaiah, Y. V., Venugopalan, V.P., Satya Sai, P. M., (2016). "Effect of C/N ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors." *Ecological Engineering* 91: 441-448.
- Kuenen, G., 2008. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nat. Rev. Microbiol.* 6, 320–326.
- Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 2001. Extraordinary anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *ASM News* 67, 456–463.
- Kuyper, M.M.M., Sliekers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jorgensen, B.B., Kuenen, J.G., Damste, J.S.S., Strous, M., Jetten, M.S.M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* 422, 608–611.
- Lee, K.C., Rittmann, B.E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Research*. Volume 36, Pages 2040–2052.
- Li, F., Lu, L., Zheng, X., Zhang, X., 2014. Three-stage horizontal subsurface flow constructed wetlands for organics and nitrogen removal: effect of aeration. *Ecol. Eng.* 68, 90-96.
- Li, H., Chen, S., Mu, B.Z., Gu, J.D., 2010. Molecular detection of anaerobic ammonium oxidizing (Anammox) bacteria in high-temperature petroleum reservoirs. *Microb. Ecol.* 60, 771–783.
- Li, J., Meng, J., Li, J., Wang, C., Deng, K., Sun, K., Buelna, G. 2016. The Effect and Biological Mechanism of COD/TN Ratio on Nitrogen Removal in a Novel Upflow Microaerobic Sludge Reactor Treating Manure-Free Piggery Wastewater. *Bioresour. Technol.* 209: 360-368.
- Li, P., Zuo, J., Wang, Y., Zhao, J., Tang, L., Li, Z., 2016a. Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium. *Water Res.* 93, 74–83.
- Li, Q., Lu, X., Shuang, C., Qi, C., Wang, G., Li, A., Song, H., (2019). "Preferential adsorption of nitrate with different trialkylamine modified resins and their preliminary investigation for advanced treatment of municipal wastewater." *Chemosphere* 223: 39-47.
- Liao, R., Shen, K., Li, A. M., Shi, P., Li, Yan., Shi, Q., Wang, Z., (2013). "High-nitrate wastewater treatment in an expanded granular sludge bed reactor and microbial diversity using 454 pyrosequencing analysis." *Bioresour. Technol.* 134: 190-197.
- Liu, G. and J. Wang (2017). "Achieving advanced nitrogen removal for small flow wastewater using a baffled bioreactor (BBR) with intermittent aeration." *J Environ Manage* 199: 222-228.
- Liu, G. D., WU, W. L. and ZHANG, J., 2005. Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in Northern China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 107: 211-220.

- Liu, H., JIANG, W., WAN, D., QU, J., 2009. Study of A Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. *Journal of Hazardous Materials*. 169: 23-28.
- Liu, L., Zhao, X., Zhao, N., Shen, Z., Wang, M., Guo, Y., Xu, Y., 2013. Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. *Ecol. Eng.* 57, 10-16.
- Liu, S.T., Yang, F.L., Xue, Y., Gong, Z., Chen, H.H., Wang, T., Su, Z.C., 2008. Evaluation of oxygen adaptation and identification of functional bacteria composition for anammox consortium in non-woven biological rotating contactor. *Bioresour. Technol.* 99, 8273–8279.
- Liu, Y. and J. Wang (2019). "Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review." *Sci Total Environ* 671: 388-403.
- Lu CX, Gu P, He P, Zhang GH, Song C. Characteristics of hydrogenotrophic denitrification in a combined system of gas-permeable membrane and a biofilm reactor. *J Hazard Mater* 2009; ;168(2e3):1581-9.
- M. Li, C. Feng, Z. Zhang, S. Yang, N. Sugiura, Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6553–6557.
- M. Li, C. Feng, Z. Zhang, Z. Shen, N. Sugiura, Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1853–1856.
- M. Li, C.P. Feng, Z.N. Zhang, X.H. Lei, R.Z. Chen, Y.N. Yang, N. Sugiura, Simultaneous reduction of nitrate and oxidation by-products using electrochemical method, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 724–730.
- M.L. Hassan, N.F. Kassem, A.H.A. El-Kader, Novel Zr(IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 2205–2212.
- Madaeni, S. S. and S. Koocheki (2009). "Influence of di-hydrogen phosphate ion on performance of polyamide reverse osmosis membrane for nitrate and nitrite removal." *Journal of Porous Materials* 17(2): 163-168.
- Manav, N., 2006. Ardişik kesikli reaktör ile evsel atıksulardan azot ve fosfor giderimi, Yüksek lisans tezi, Y.T.Ü. Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.
- Martin KJ, Nerenberg R. 2012, The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: principles, applications, and recent developments. *Bioresour Technol.* 122:83-94.
- Matos, C. T., Sequeira, A. M., Velizarov, S., Crespo, J. G., Reis, M. A. M., (2009). "Nitrate removal in a closed marine system through the ion exchange membrane bioreactor." *J Hazard Mater* 166(1): 428-434.
- Meng, F., Zhang, G., Yang, A., Li, J., Zhang, Y., Zou, Z., Qian, X., (2018). "Bioconversion of wastewater by photosynthetic bacteria: Nitrogen source range, fundamental kinetics of nitrogen removal, and biomass accumulation." *Bioresource Technology Reports* 4: 9-15.
- Miao, L., Yang, G., Tao, T., Peng, Y., (2019). "Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments - A review." *J Environ Manage* 235: 178-185.
- Miao, L., Wang, S.Y., Li, B.K., Cao, T.H., Xue, T.L., Peng, Y.Z., 2015. Advanced nitrogen removal via nitrite using stored polymers in a modified sequencing batch reactor treating landfill leachate. *Bioresour. Technol.* 192, 354–360.

- Mirghorayshi, M., Zinatizadeh, A. A., Loosdrecht, M. V., (2018). "Evaluating the process performance and potential of a high-rate single airlift bioreactor for simultaneous carbon and nitrogen removal through coupling different pathways from a nitrogen-rich wastewater." *Bioresour Technol* 260: 44-52
- Modin, O., Fukushi, K., Nakajima, F., Yamamoto, K., (2010). "Nitrate removal and biofilm characteristics in methanotrophic membrane biofilm reactors with various gas supply regimes." *Water Res* 44(1): 85-96.
- Mollah M.Y.A., Schennach R. and PARGA J.R., 2001. Electrocoagulation (EC) – science and application. *Journal of Hazardous Materials*, B84: 29-41.
- Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. 2011. Activated Carbons from Sewage Sludge: Application to Aqueous-Phase Adsorption of 4-Chlorophenol. *Desalination* 277: 377–382.
- Mook, W.T. Chakrabarti M.H., Aroua M.K., Khan G.M.A., Ali B.S., Islam M.S., Abu Hassan, M.A., 2012, Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination* 285, 1–13.
- Moorman, T.B., Parkin, T.B., Kaspar, T.C., Jaynes, D.B., 2010. Denitrification activity, wood loss, and N₂O emissions over 9 years from a wood chip bioreactor. *Ecol. Eng.* 36 (11), 1567–1574.
- N. Öztürk, T.E. Bekta, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 155–162.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E., Najm, I., 2002. Perchlorate reduction in a hydrogen-based membrane-biofilm reactor, *Journal of American Water Works Association*. Volume 94, Pages 103–114.
- Nikolaev, A., Kozlov, M.N., Kevbrina, M.V., Dorofeev, A.G., Pimenov, N.V., Kallistova, A.Y., Grachev, V.A., Kazakova, E.A., Zharkov, A.V., Kuznetsov, B.B., Patutina, E.O., Bumazhkin, B.K., 2015. Candidatus “*jettenia moscovienalis*” sp. Nov., a new species of bacteria carrying out anaerobic ammonium oxidation. *Microbiology* 84, 256–262.
- Nivala, J., Hoos, M.B., Cross, C., Wallace, S., Parkin, G., 2007. Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *Sci. Total Environ.* 380, 19-27.
- Olgun, A., Artar, N., Wang, S., (2013). "Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity." *Chemical Engineering Journal* 222: 108-119.
- Ontiveros-Valencia A, Ilhan ZE, Kang DW, Rittmann B, Krajmalnik-Brown R. Phylogenetic analysis of nitrate- and sulfate-reducing bacteria in a hydrogen-fed biofilm. *FEMS Microbiol Ecol* 2013;85(1):158-167.
- Ontiveros-Valencia A, Ziv-El M, Zhao H-P, Feng L, Rittmann BE, Krajmalnik-Brown R. Interactions between nitrate-reducing and sulfate-reducing bacteria coexisting in a hydrogen-fed biofilm. *Environ Sci Technol* 2012;46(20):11289-11298.
- Ooi, G. T. H., Tang, K., Chhetri, R. K., Kaarsholm, K. M. S., Sundmark, K., Kragelund, C., Litty, K., Christensen, A., Lindholm, S., Sund, C., Christensson, M., Bester, K., Andersen, H. R., (2018). "Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes." *Bioresour Technol* 267: 677-687.

- Ouellet-Plamondon, C., Chazarenc, F., Comeau, Y., Brisson, J., 2006. Artificial aeration to increase pollutant removal efficiency of constructed wetlands in cold climate. *Ecol. Eng.* 27, 258-264.
- Ovez, B., Ozgen, S., Yuksel, M., 2006b. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source. *Process Biochem.* 41 (7), 1539–1544.
- Öztürk, M. 2006. Magnezyum Amonyum Fosfat (Map) Çöktürmesi İle Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 73s.
- P. Clauwaert, J. Desloover, C. Shea, R. Nerenberg, N. Boon, W. Verstrate, Enhanced nitrogen removal in bio-electrochemical systems by pH control, *Biotechnol. Lett.* 31 (10) (2009) 1537–1543.
- P.C. Mishra, R.K. Patel, Use of agricultural waste for the removal of nitrate nitrogen from aqueous medium, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 519–522.
- Pahlavanzadeh, S., Benis, K. Z., Shakerkhatibi, M., Jashni, A. K., Beydokhti, N. T., Kordkandi, S. A., (2018). "Performance and kinetic modeling of an aerated submerged fixed-film bioreactor for BOD and nitrogen removal from municipal wastewater." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(5): 6154-6164.
- Pan, J., Ma, J., Wu, H., Ren, Y., Fu, B., He, M., Zhu, S., Wei, C., (2018). "Simultaneous removal of thiocyanate and nitrogen from wastewater by autotrophic denitrification process." *Bioresour Technol* 267: 30-37.
- Park, J. B., Craggs, R. J., Sukias, J. P. S., (2009). "Removal of nitrate and phosphorus from hydroponic wastewater using a hybrid denitrification filter (HDF)." *Bioresour Technol* 100(13): 3175-3179
- Pekin, B., 1986. *Fizikokimya II. Çağlayan Kitabevi, İstanbul, Türkiye.*
- Pelaz, L., Gomez, A., Letona, A., Garralon, G., Polanco, M. F., (2018). "Nitrogen removal in domestic wastewater. Effect of nitrate recycling and COD/N ratio." *Chemosphere* 212: 8-14.
- Qian, J., Lu, H., Cui, Y., Wei, L., Liu, R., Chen, G.H. 2015. Investigation on Thiosulfate-Involved Organics and Nitrogen Removal by a Sulfur Cycle-Based Biological Wastewater Treatment Process. *Water research*, 69, 295-306.
- Qiao, H., Mei, L., Chen, G., Liu, H., Peng, C., Ke, F., Hou, R., Wan, X., Cai, H., (2019). "Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes." *Applied Surface Science* 483: 114-122.
- Quan, Z.X., Rhee, S.K., Zuo, J.E., Bae, J.W., Park, J.R., Lee, S.T., Park, J.H., 2008. Diversity of ammonium-oxidizing bacteria in a granular sludge anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) reactor. *Environ. Microbiol.* 10, 3130–3139.
- Rabah, F. K. and M. F. Dahab (2004). "Nitrate removal characteristics of high performance fluidized-bed biofilm reactors." *Water Res* 38(17): 3719-3728.
- Raper, E., Fisher, R., Anderson, D. R., Stephenson, T., Soares, A., (2019). "Nitrogen removal from coke making wastewater through a pre-denitrification activated sludge process." *Sci Total Environ* 666: 31-38.
- Reddy M (1998), *Biological And Chemical Systems For Nutrient Removal*, A Special Publication, Water Environment Federation.
- Reinseil, M., 2014. Nitrate Removal Technologies: New Solutions to an Old Problem. *Water Online*. Guest Column, 1-6.

- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150, 468–493.
- Rezania B, Cicek N, Oleszkiewicz JA. Quantifying inorganic fouling in a membrane bioreactor treating nitratecontaminated groundwater using hydrogen as energy source. In: Kroiss H, editor. 5th world water congress: Drinking Water Treatment Processes, vol. 6; 2006. p. 115-21.
- Rittmann, B. E., 2004. The new frontier of oxidized contaminants, Proc. 4th Intl. Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Battelle Press, Columbus, Ohio, CD-ROM.
- Rittmann, B.E., 2006. The membrane biofilm reactor: the natural partnership of membranes and biofilm, *Water Science and Technology*. Volume 53, Pages 219–226.
- Rittmann, B.E., 2007. The membrane biofilm reactor is a versatile platform for water and wastewater treatment, *Environmental Engineering Research*. Volume 12, Pages 157–175.
- Robertson, W.D., 2010. Nitrate removal rates in woodchip media of varying age. *Ecol. Eng.* 36 (11), 1581–1587.
- Robertson, W.D., Cherry, J.A., 1995. In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials. *Ground Water* 33 (1), 99–111.
- Rocca, C.D. Belgiorno, V., Meriç, S. 2007. Heterotrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) of Drinking Water: Prospective use for Permeable Reactive Barrier. *Desalination*, 210, 194-204.
- Rothrock Jr., M.J., Vanotti, M.B., Szogi, A.A., Gonzalez, M.C.G., Fujii, T., 2011. Long-term preservation of anammox bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 92, 147–157.
- Ruan, Y. J., Deng, Y. L., Guo, X. S., Timmons, M. B., Lu, H. F., Han, Z. Y., Ye, Z. Y., Shi, M. M., Zhu, S. M., (2016). "Simultaneous ammonia and nitrate removal in an airlift reactor using poly (butylene succinate) as carbon source and biofilm carrier." *Bioresour Technol* 216: 1004-1013.
- S.H. Lin, C.L. Wu, Electrochemical removal of nitrate and ammonia for aquaculture, *Water Res.* 30 (1996) 715–721.
- S.N. Milmlie, J.V. Pande, S. Karmakar, T. Chakrabarti, A. Bansiwale, R.B. Biniwale, Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, *Desalination* 276 (2011) 38–44.
- Sahu AK, Conneely T, Nusslein K, Ergas SJ. Hydrogenotrophic denitrification and perchlorate reduction in ion exchange brines using membrane biofilm reactors. *Biotechnol Bioeng* 2009;10 Van Ginkel SW, Tang Y, Rittmann BE. Impact of precipitation on the treatment of real ion-exchange brine using the H₂-based membrane biofilm reactor. *Water Sci Technol* 2011;63(7):1453e8. 4(3):483-491.
- Sahu AK, Sengupta S, Ergas SJ. Onsite Wastewater denitrification using a hydrogenotrophic hollow-fiber membrane bioreactor. *Water Environ Res* 2009;81(7):680-686.
- Saliling, W.J.B., Westerman, P.W., Losordo, T.M., 2007. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations. *Aquacul. Eng.* 37 (3), 222–233.

- Schmid, M., Twachtmann, U., Klein, M., Strous, M., Juretschko, S., Jetten, M., Metzger, J.W., Schleifer, K.H., Wagner, M., 2000. Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation. *Syst. Appl. Microbiol.* 23, 93–106.
- Schmid, M., Walsh, K., Webb, R., Rijpstra, W.I., van de Pas-Schoonen, K., Verbruggen, M.J., Hill, T., Moffett, B., Fuerst, J., Schouten, S., Damsté, J.S.S., Harris, J., Shaw, P., Jetten, M., Strous, M., 2003. Candidatus “*Scalindua brodae*”, sp. Nov., Candidatus “*Scalindua wagneri*”, sp. Nov., two new species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 26, 529–538.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1995. Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları No:228, İzmir, 125-130.
- Serin, S. 2014. Yeraltı Sularında Nitrat Giderimi. Harran Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, 8-9s.
- Shalini, S. S., Joseph, K. 2012. Nitrogen management in landfill leachate: application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process. *Waste Management*, 32(12): 2385-2400.
- Shen, J., He, R., Han, W., Sun, X., Li, J., Wang, L., (2009). "Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR)." *J Hazard Mater* 172(2-3): 595-600.
- Shen, Z.Q., Yin, Y.N., Wang, J.L., 2016. Biological denitrification using poly (butanediol succinate) as electron donor. *Appl. Microb. Biotechnol.* 100 (13), 6047–6053.
- Shen, Z.Q., Zhou, Y.X., Hu, J., Wang, J.L., 2013a. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using biodegradable polymer as carbon source and biofilm support. *J. Hazard. Mater.* 250-251, 431–438.
- Silva, T.F.C.V., Soares, P.A., Manenti, D.R., Fonseca, A., Saraiva, I., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2017. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: studies at pilot-scale. *Sci. Total Environ.* 576, 99–117.
- Şişli, M.N., 1996, Çevre Bilim Ekolojisi, Yeni Fersa Matbaacılık, Ankara, s. 492.
- Smith, G. D., Wetselaar, R., Fox, J. J., Robert, H. M., Moeljohardjo, D., Sarwono, J., Wirono, Asj'ari, Tjojudo and S., Basuki., 1999. The Origin and distribution of nitrate in groundwater from village wells in Kotagede, Yogyakarta, Indonesia. *Hydrogeology Journal.* 7: 576-589.
- Soares, M.I.M., Abeliovich, A., 1998. Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Res.* 32 (12), 3790–3794.
- Socias-Viciano, M.M., Urena-Amate, M.D., González-Pradas, E., García- Cortés, M.J., López-Teruel, C., 2008 Nitrate removal by calcined hydrotalcite-type compounds, *Clay Clay Miner.* 56, 2–9.
- Stone, K. C., Hunt, P. G., Johnson, M. H. and Matheny, T. A. 1998. Nitrate-N distribution and trends in shallow groundwater on an eastern coastal plains watershed. *American Society of Agricultural Engineers.* 41(1): 59-64.
- Strathmann, H. 2010. Electrodialysis, a Mature Technology with a Multitude of New Applications. *Desalination*, 264, 268-288.
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. 1999. Keyphysiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 3248-3250.

- Sun, H.W., Peng, Y.Z., Shi, X.N., 2015. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. *Bioresour. Technol.* 177, 337–345.
- Tang Y, Ziv-El M, Meyer K, Zhou C, Shin JH, Ahn CH, *et al.* Comparing heterotrophic and hydrogen-based autotrophic denitrification reactors for effluent water quality and posttreatment. *Water Sci Technology-Water Supply* 2012;12(2):227-233.
- Tang, C., Zheng, P., Ding, S., Lu, H. 2014. Enhanced Nitrogen Removal from Ammonium-Rich Wastewater Containing High Organic Contents by Coupling with Novel High-Rate ANAMMOX Granules Addition. *Chemical Engineering Journal.* 240: 454-461.
- Tao, M., He, F., Xu, D., Li, M., Wu, Z., 2010. How artificial aeration improved sewage treatment of an integrated vertical-flow constructed wetland. *Pol. J. Environ. Stud.* 19 (1), 183-191.
- Tasmakıran, A. F., 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74s, Konya.
- Tesoriero, A. J. and Voss, F. D. 1997. Predicting the probability of elevated nitrate concentrations in the Puget Sound Basin: Implications for aquifer susceptibility and vulnerability. *Ground Water.* 35: 1029-1039.
- Uçar, T. 2012. İçme Sularında Nanofiltrasyon Yöntemiyle Nitrat Giderimi. Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek Lisan tezi, 6s.
- Uggetti, E., Hughes-Riley, T., Morris, R.H., Newton, M.I., Trabi, C.L., Hawes, P., Puigagut, J., Garcí, J., 2016. Intermittent aeration to improve wastewater treatment efficiency in pilot-scale constructed wetland. *Sci. Total Environ.* 559, 212-217.
- Uslu, D. ve Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, s.140-154.
- Van De Vossenberg, J., Woebken, D., Maalcke, W.J., Wessels, H.J., Dutilh, B.E., Kartal, B., Janssen-Megens, E.M., Roeselers, G., Yan, J., Speth, D., Gloerich, J., Geerts, W., Van der Biezen, E., Pluk, W., Francoijs, K.J., Russ, L., Lam, P., Malfatti, S.A., Tringe, S.G., Haaijer, S.C., Op den Camp, H.J., Stunnenberg, H.G., Amann, R., Kuypers, M.M., Jetten, M.S., 2013. The metagenome of the marine anammox bacterium ‘Candidatus Scalindua profunda’ illustrates the versatility of this globally important nitrogen cycle bacterium. *Environ. Microbiol.* 15, 1275–1289.
- Van Ginkel SW, Ahn CH, Badruzzaman M, Roberts DJ, Lehman SG, Adham SS, *et al.* Kinetics of nitrate and perchlorate reduction in ion-exchange brine using the membrane biofilm reactor (MBfR). *Water Res*2008;42(15):4197-205.
- Van Ginkel SW, Kim B-O, Yang Z, Sittmann R, Sholin M, Micelli J, *et al.* Effect of NaCl on nitrate removal from ionexchange spent brine in the membrane biofilm reactor (MBfR). *Water Sci Technol* 2012;65(1):100-104.
- Viancelli, A., Kunz, A., Esteves, P.A., Bauermann, F.V., Furukawa, K., Fujii, T., Antonio, R.V., Vanotti, M., 2011. Bacterial biodiversity from an anaerobic up flow bioreactor with ANAMMOX activity inoculated with swine sludge. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 54, 1035– 1041.

- Visvanathan C, Phong DD, Jegatheesan V. Hydrogenotrophic denitrification of highly saline aquaculture wastewater using hollow fiber membrane bioreactor. *Environ Technol* 2008;29(6):701-7.
- Wang, J. and Chu, L., 2016. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology Advances*. Article in-press.
- Wang, S.Y., Peng, Y.Z., Ma, B., Wang, S.Y., Zhu, G.B., 2015. Anaerobic ammonium oxidation in traditional municipal wastewater treatment plants with low-strength ammonium loading: widespread but overlooked. *Water Res.* 84, 66–75.
- Wang, X., Tian, Y., Zhao, X., Peng, S., Wu, Q., Yan, L., 2015. Effects of aeration position on organics, nitrogen and phosphorus removal in combined oxidation pond-constructed wetland systems. *Bioresour. Technol.* 198, 7-15.
- Wang, Y., Gao, B.-Y., Yue, W.-W., Yue, Q.-Y., 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 308, 1–5.
- WHO, 2011. *The Guidelines for Drinking-Water Quality*, fourth edition, WHO, India
- Winkler, M. K. and L. Straka (2019). "New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater." *Curr Opin Biotechnol* 57: 50-55.
- Woebken, D., Lam, P., Kuypers, M.M., Naqvi, S.W., Kartal, B., Strous, M., Jetten, M.S., Fuchs, B.M., Amann, R., 2008. A microdiversity study of anammox bacteria reveals a novel *Candidatus Scalindua* phylotype in marine oxygen minimum zones. *Environ. Microbiol.* 10, 3106–3119.
- Wu, C., Tang, D., Wang, Q., Wang, J., Liu, J., Guo, Y., Liu, S., 2015. Comparison of denitrification performances using PLA/starch with different mass ratios as carbon source. *Water Sci. Technol.* 71 (7), 1019–1025.
- Wu, J., Yin, Y., Wang, J., (2018). "Hydrogen-based membrane biofilm reactors for nitrate removal from water and wastewater." *International Journal of Hydrogen Energy* 43(1): 1-15.
- Wu, K., Li, Y., Liu, T. Huang, Q., Yang, S., Wang, W., Jin, P., (2019). "The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organic-modified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms." *Applied Surface Science* 478: 539-551.
- Wu, S., Lei, M., Lu, Q., Guo, L., Dong, R., 2016. Treatment of pig manure liquid digestate in horizontal flow constructed wetlands: effect of aeration. *Eng. Life Sci.* 16 (3), 263-271.
- Wu, W.Z., Yang, L.H., Wang, J.L., 2013a. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using PCL as carbon source and biofilm carrier. *Appl. Microb. Biotechnol.* 97 (6), 2725–2733.
- Wu, W.Z., Yang, L.H., Wang, J.L., 2013b. Denitrification using PBS as carbon source and biofilm support in a packed-bed bioreactor. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (1), 333–339.
- X. Xu, B.Y. Gao, Q.Y. Yue, Q.Q. Zhong, Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8558–8564.
- X. Xu, Y. Gao, B. Gao, X. Tan, Y.Q. Zhao, Q. Yue, Y. Wang, Characteristics of diethylenetriamine- crosslinked cotton stalk/wheat stalk and their biosorption capacities for phosphate, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1690–1696.

- Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2010, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Clay Sci.* 48, 92–96.
- Xia SQ, Zhong FH, Zhang YH, Li HX, Yang X. Bio-reduction of nitrate from groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *J Environ Sci* 2010;22(2):257-62.
- Xia SQ. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. *J Hazard Mater* 2009;170(1):203-9.
- Xie, D., Li, C., Tang, R., Lv, Z., Ren, Y., Wei, C., Feng, C., (2014). "Ion-exchange membrane bioelectrochemical reactor for removal of nitrate in the biological effluent from a coking wastewater treatment plant." *Electrochemistry Communications* 46: 99-102.
- Xu, D., Xiao, E., Xu, P., Zhou, Y., He, F., Zhou, Q., Xu, D., Wu, Z., (2017). "Performance and microbial communities of completely autotrophic denitrification in a bioelectrochemically-assisted constructed wetland system for nitrate removal." *Bioresour Technol* 228: 39-46.
- Xu, J.H., Gao, N.Y., Deng, Y., Sui, M.H., Tang, Y.L. 2011. Perchlorate Removal by Granular Activated Carbon Coated with Cetyltrimethyl Ammonium Chloride. *Desalination* 275: 87-92.
- Xu, X., *et al.* (2012). "Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin." *J Hazard Mater* 203-204: 86-92.
- Xu, Y., Qiu, T.L., Han, M.-L., Li, J., Wang, X.-M., 2011. Heterotrophic denitrification of nitrate-contaminated water using different solid carbon sources. *Procedia Environ Sci.* 10, 72–77.
- Xu, Z., Song, L., Dai, X., Chai, X., (2018). "PHBV polymer supported denitrification system efficiently treated high nitrate concentration wastewater: Denitrification performance, microbial community structure evolution and key denitrifying bacteria." *Chemosphere* 197: 96-104.
- Xu, Z.X., Shao, L., Yin, H.L., Chu, H.Q., Yao, Y.J., 2009. Biological denitrification using corncobs as a carbon source and biofilm carrier. *Water Environ. Res.* 81 (3), 242–247.
- Y. Cengeloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 374–378.
- Y. Sakakibara, T. Nakayama, A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification, *Water Res.* 35 (2001) 768–778.
- Yadav, S. N., Peterson, W. and Easter, K. W. 1997. Economic and environmental evaluation of alternative pollution-reducing nitrogen management practices in Central Illinois. *Environmental and Resource Economics.* 9: 323–340.
- Yang, Y.Y., Chen, Z.G., Wang, X.J., Zheng, L., Gu, X.Y., 2017. Partial nitrification performance and mechanism of zeolite biological aerated filter for ammonium wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 241, 473–481.
- Yaşa, E., 2010. Ters Ozmoz (TO) Su Arıtma Tekniği ve Muhtelif Kullanım Alanları erol yasa: Sablon 06.09.2010 15:43 Page 5.
- Ye, F., Li, Y., 2009. Enhancement of nitrogen removal in towery hybrid constructed wetland to treat domestic wastewater for small rural communities. *Ecol. Eng.* 35 (7), 1043-1050.

- Zapater-Pereyra, M., Gashugi, E., Rousseau, D.P.L., Alam, M.R., Bayansan, T., Lens, P.N.L., 2014. Effect of aeration on pollutants removal: biofilm activity and protozoan abundance in conventional and hybrid horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Environ. Technol.* 35 (16), 2086-2094.
- Zhang YH, Xia SQ, Zhong FH, Yang N. A polyvinyl chloride hollow membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water. In: *International conference on energy and environment technology (ICEET 2009)*; Guilin, China. Oct. 16-18, 2009.
- Zhang, H., Jiang, J., Li, M., Yan, F., Gong, C., Wang, Q., (2016). "Biological nitrate removal using a food waste-derived carbon source in synthetic wastewater and real sewage." *J Environ Manage* 166: 407-413.
- Zhang, L., Zhang, L., Liu, Y., Shen, Y., Liu, H., Xiong, Y., 2010. Effect of limited artificial aeration on constructed wetland treatment of domestic wastewater. *Desalination* 250, 915-920.
- Zhang, S.J., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., Zheng, S.W., Guo, J., 2007. Organic matter and concentrated nitrogen removal by shortcut nitrification and denitrification from mature municipal landfill leachate. *J. Environ. Sci.* 19, 647–651.
- Zhong, F., Wu, J., Dai, Y., Yang, L., Zhang, Z., Cheng, S., Zhang, Q., 2015. Bacterial community analysis by PCR-DGGE and 454-pyrosequencing of horizontal subsurface flow constructed wetlands with front aeration. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99, 1499-1512.
- Zhou, X., Zhang, X., Zhang, Z., Liu, Y., (2018). "Full nitrification-denitrification versus partial nitrification-denitrification-anammox for treating high-strength ammonium-rich organic wastewater." *Bioresour Technol* 261: 379-384.
- Zhu, S.M., Deng, Y.L., Ruan, Y.J., Guo, X.S., Shi, M.M., Shen, J.Z., 2015. Biological denitrification using poly (butylene succinate) as carbon source and biofilm carrier for recirculating aquaculture system effluent treatment. *Bioresour. Technol.* 192, 603–610.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum’da tamamladı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2006 yılında mezun olarak lisans eğitimini tamamladı. 2007-2014 yılları arasında Türkiye İstatistik Kurumu Erzurum Bölge Müdürlüğü’nde görev yapmıştır. Manisa Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü Projeler Dairesi Başkanlığında çevre mühendisi olarak 2015 yılında göreve başlamış olup, halen görevine devam etmektedir.