

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ETANOL BAZLI HETEROTROFİK - KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK  
SIRALI MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNDE DENİTRİFİKASYON**

**Cemile Şeyma ARZUM YAPICI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**

**2019**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET .....                                                   | i   |
| ABSTRACT .....                                               | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                                               | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                        | iv  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                      | v   |
| SİMGELER DİZİNİ .....                                        | vi  |
| 1. GİRİŞ .....                                               | 1   |
| 1.1. Yasal Düzenlemeler .....                                | 4   |
| 1.2. Nitrat Giderimi .....                                   | 5   |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                   | 10  |
| 2.1. Nitrat Giderim Yöntemleri .....                         | 16  |
| 2.1.1. İyon Değişimi .....                                   | 16  |
| 2.1.2. Membran Filtrasyonu .....                             | 18  |
| 2.1.3. Kimyasal İndirgeme .....                              | 20  |
| 2.1.4. Biyolojik Yöntemler .....                             | 21  |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM .....                                  | 24  |
| 3.1. Materyal .....                                          | 24  |
| 3.1.1. Heterotrofik - Ototrofik Sıralı Reaktör Sistemi ..... | 24  |
| 3.2. Yöntem .....                                            | 25  |
| 3.2.1. Analitik Metotlar .....                               | 28  |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....                     | 30  |
| 4.1. Heterotrofik Reaktör .....                              | 30  |
| 4.1.1. Nitrat .....                                          | 30  |
| 4.1.2. Alkalinite .....                                      | 32  |
| 4.1.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı .....                       | 33  |
| 4.2. Ototrofik Reaktör .....                                 | 34  |
| 4.2.1. Sülfat .....                                          | 35  |
| 4.2.2. Alkalinite .....                                      | 36  |
| 4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı .....                       | 36  |
| 4.2.4. Membran Filtrasyonu .....                             | 37  |
| 4.3. TARTIŞMA .....                                          | 38  |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....                                | 40  |
| KAYNAKLAR .....                                              | 41  |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                               | 46  |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ETANOL BAZLI HETEROTROFİK - KÜKÜRT BAZLI OTOTROFİK SIRALI MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNDE DENİTRİFİKASYON

Cemile Şeyma ARZUM YAPICI

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç.Dr. Deniz UÇAR  
Yıl:2019, Sayfa:41

Son yıllarda, mixotrofik işlemler kullanılarak yeraltı suyundan nitrat giderimi üzerine çeşitli ölçek çalışmaları popülerlik kazanmıştır. Miksotrofik denitrifikasyonda, toplam nitratin bir kısmı heterotrofik işlemlerle azaltılır, gerisi ototrofik işlemle yapılır; bu nedenle, her iki işlemin dezavantajları elimine edilebilir. Bu çalışma, heterotrofik bir yukarı akış kolon reaktörü ve ototrofik, tamamen karışık bir membran reaktörü ile kombine ederek, 25 ila 143 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L arasında değişen konsantrasyonlarda nitrat giderimi için 249 gün boyunca simüle edilmiş ve gerçek yeraltı suyu ile çalışan bir mixotrofik sistem oluşturmuştur. Heterotrofik denitrifikasyon oranları, etkili nitrat ve etanol konsantrasyonlarına göre belirlenmiştir. Bu şekilde, atık su sülfat konsantrasyonları kontrol edildi ve heterotrofik işlemde ototrofik işlemdeki alkalilik ihtiyacı üretildi ve sistemin toplam alkalilik gereksinimi ortadan kaldırıldı. Çalışma boyunca, okside edilmemiş Kimyasal Oksijen İhtiyacı'nın heterotrofik reaktör atıkları %70'lik bir düşüşe karşılık olarak  $23.7 \pm 2.2$ 'den  $7.5 \pm 7.2$  mg/L'ye düşürüldü. Çalışmanın son döneminde, 143 mg içeren gerçek yeraltı suyu  $\text{NO}_3^-$ -N/L başarıyla tedavi edildi ve ardışık sistemin gerçek yeraltı suyunun arıtılması için uygun olduğu bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Nitrat giderimi, heterotrofik denitrifikasyon, ototrofik denitrifikasyon, sıralı sistem, yeraltı suyu arıtımı.

## ABSTRACT

### Master Thesis

## COOPERATION IN DENITRIFICATION: AUTOTROPHIC AND HETEROTROPHIC NITRATE REDUCTION FROM GROUNDWATER IN A SEQUENTIAL SYSTEM

Cemile Seyma ARZUM YAPICI

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz UÇAR  
Year: 2019, Page:41

In recent years, studies of various scale on nitrate removal from groundwater using mixotrophic processes have gained popularity. In mixotrophic denitrification, a portion of total nitrate is reduced by heterotrophic proces, whereas the rest is via autotrophic process; hence, the disadvantages of both processes can be eliminated. This study combined a heterotrophic up-flow column reactor and an autotrophic completely mixed membrane reactor to create a mixtotrophic system, which operated for 249 days with simulated and real groundwater for nitrate removal at concentrations ranging from 25 to 143 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L. Heterotrophic denitrification rates were determined according to the influent nitrate and ethanol concentrations. By this way, the effluent sulfate concentrations were controlled and the alkalinity need in the autotrophic process was produced in the heterotrophic process, and the total alkalinity requirement of the system was eliminated. Throughout the study, the unoxidized Chemical Oxygen Demand in the heterotrophic reactor effluent was further reduced from  $23.7 \pm 2.2$  to  $7.5 \pm 7.2$  mg/L, corresponding to a 70% reduction. In the last period of the study, the real groundwater containing 143 mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L was successfully treated, and the sequential system was found to be suitable for the treatment of the real groundwater.

**Keywords:** Nitrate removal, heterotrophic denitrification, autotrophic denitrification, sequential system, groundwater treatment.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, desteklerini esirgemeyen, birçok farklı konuda ve projede bana çalışma şansı veren ve aynı zamanda tez çalışmamda yol göstermekle yetinmeyip, büyük bir özveri ve fedakarlıkla birlikte benimle çalışan danışmanım Doç. Dr. Deniz Uçar'a çok teşekkür ederim. Beni bu seviyelere getiren, maddi manevi desteklerini esirgemeyen annem Serap ARZUM'a, babam İbrahim ARZUM'a ve kardeşlerime çok teşekkür ederim. Tabi ki bu süreçte beni destekleyen ve her zaman yanımda olan eşim Burak YAPICI'ya teşekkür ederim.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. Azot döngüsü .....                                          | 1  |
| Şekil 2. Mavi bebek sendromu, fotoğrafik gösterimi .....             | 4  |
| Şekil 3. Kükürt bazlı reaktör .....                                  | 8  |
| Şekil 4. Tez çalışmasında kullanılan sıralı sistem .....             | 25 |
| Şekil 5. Harran Ovası'na ait nitrat dağılımları .....                | 27 |
| Şekil 6. Tez çalışmasında kullanılan iyon kromatografi sistemi ..... | 29 |
| Şekil 7. Nitrat ve KOİ değerleri .....                               | 31 |
| Şekil 8. Alkalinite değerleri .....                                  | 32 |
| Şekil 9. KOİ değerleri .....                                         | 34 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1. Nitrat ve nitrit sınır değerleri .....                                              | 5  |
| Çizelge 2. Nitratın kullanım alanları.....                                                     | 11 |
| Çizelge 3. Ülkemizde ve dünyada azotlu gübre tüketim miktarları .....                          | 11 |
| Çizelge 4. Yapılan bazı çalışmalarda verilen $\text{NO}_3^-$ ve $\text{NH}_4^+$ değerleri..... | 12 |
| Çizelge 5. Nitrat gideriminde bazı iyon değişimi çalışmaları önemli bulgular. ....             | 18 |
| Çizelge 6. İşletme koşulları.....                                                              | 26 |

## SİMGELER DİZİNİ

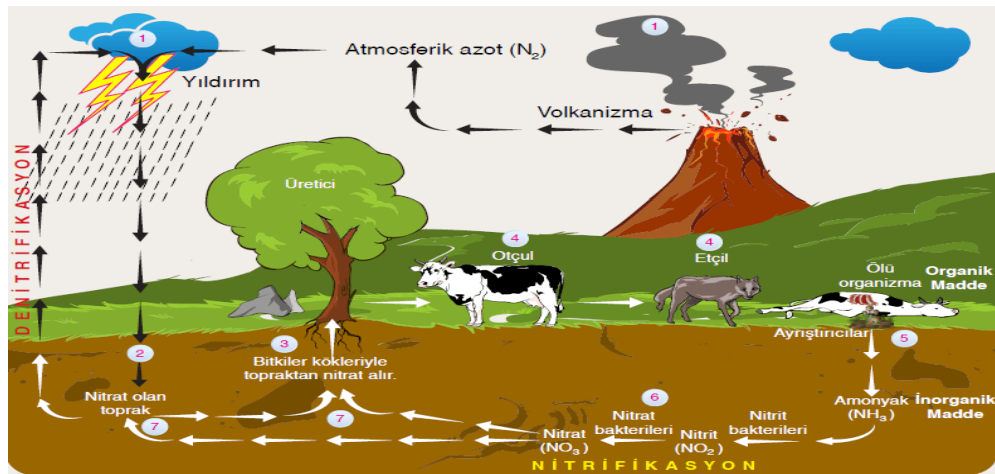
|      |                           |
|------|---------------------------|
| KOİ  | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| HRT  | Hidrolik Bekletme Süresi  |
| MBR  | Membran Biyoreaktörü      |
| KD   | Kimyasal Denitrifikasyon  |
| UAKM | Uçucu Askıda Katı Madde   |



## 1. GİRİŞ

İnorganik azot toprakta  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NH}_4^+$  formlarında bulunmakta olup bitkiler için  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NH}_4^+$  en kolay form olmaktadır. Bunun yanında  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NO}_2^-$  formu düşük konsantrasyonlarda dahi olsa yeraltı sularında bulunabilmektedir, çünkü bunlar  $\text{NO}_3^-$ 'e kolayca dönüştürülebilmektedir. Ayrıca nitrat çözünebilir ve hareketli olmasından dolayı doymamış bölgelerden yeraltı sularına sızarak yıllarca kalabilir ve birikebilir. Bundan dolayı son yıllarda  $\text{NO}_3^-$  yeraltı sularının organik azot kirliliği oluşturması özel ilgi konusu olmaktadır (Zhai ve ark., 2017).

Azotlu bileşikler doğada çevrim halinde olmasına rağmen gün geçtikçe miktarları artmakta ve bu çevrim olumsuz olarak etkilenmektedir. Azot; canlı bünyesinde, besin maddelerinde ve ölü organizmalarda bulunan bir bileşiktir. Azot döngüsü bu birimler arasında bir çevrimin olmasına denilmektedir. Şekil 1' de temel azot döngüsü verilmiş olup oklarla çevrimin yönleri anlatılmıştır (Çakmak, 2007).



Şekil 1. Azot döngüsü (Çakmak, 2007)

Nitrat, doğal sularda düşük konsantrasyonlarda bulunur ancak aşırı azotlu gübre kullanımı, arıtılmamış atıksu deşarjları alıcı ortamlarda nitrat

konsantrasyonunu arttırmaktadır ( Hamouda ve ark., 2017). Yeraltı suları dünyanın birçok yerinde içmesuyu olarak kullanılan en önemli kaynaklardan biridir. Yeraltı sularında nitrat varlığı son dönemlerde dünya genelinde artış göstermektedir ( Zhai ve ark., 2017). Yeraltı suları kirlendiği zaman yüzeysel sulara kıyasla geri yüklemesi oldukça zordur. Aynı zamanda çok karmaşık ve görünmezliğinden dolayı uzun vadeli etkilere neden olmaktadır ( Zhai ve ark., 2017).

Nitrat kirliliği doğal ve antropojenik kaynaklar sonucu meydana gelmektedir. Yeraltı sularında oluşan nitrat kirliliği, nokta (süt lagünleri, atıksu atıkları, hayvancılık) ve nokta dışı (azotlu gübreler, zirai ilaçlar, ağır metaller) olmak üzere birçok farklı kaynaktan oluşmaktadır (Zhai ve ark., 2017). Doğal kaynaklar yayılı kaynak olmaktadır ancak antropojenik kaynaklar ise noktasal kaynak biçiminde olmaktadır (Çakmak, 2007). Avrupa’da yeraltı sularının kirlenmesinin ana nedeni olarak nokta dışı kaynaklardan gelen nitrat tespit edilmiştir. Bu kaynaklardan azot fertilizasyonu, yeraltı sularına en önemli girdi olarak gösterilmektedir (Arauzo, 2017).

İnsan sağlığı açısından, bazı bölgelerdeki yeraltı suları ve diğer su kaynaklarında mevcut olan yüksek nitrat insan vücudunda olumsuz etkilere neden olmaktadır. Aşırı nitratin neden olduğu sağlık sorunları aşağıda verilmiştir ( Çakmak, 2007; Rezvani ve ark., 2017; Zhai ve ark., 2017).

- Mavi bebek hastalığı
- Büyüme zayıflığı ve iştah azalması
- Hamilelerde çocuk kaybı
- Sindirim kanalı kanseri
- Tümör
  
- Akut sağlık sorunları

➤ Hipertansiyon

***Mavi Bebek Hastalığı***

Methemoglobinemia olarak da bilinen bu hastalıkta kanda belirli bir seviyede bulunan methemoglobinin normal seviyenin üzerine çıkması durumudur. Kanda oksijen taşınmasından sorumlu hemoglobin sağlıklı insanlarda oksijen ile bağ kurar. Nitratlı su içilen bölgelerde ise kişinin hemoglobinleri nitrat ile bağlanır ve aşağıdaki reaksiyon uyarınca methemoglobin oluşturur (Kılıç ve ark., 2005). Methemoglobin nitrat varlığında oluşur ve hemoglobinin +3 değerlikli demir içeren versiyonudur (Reaksiyon 1). Bu nedenle oksijen taşıma kapasitesi daha azdır.



Bu süreç dokulara daha az oksijen taşınımı ile sonuçlanır. Bebekler bu durumdan daha fazla etkilenir ve oksijensizlikten morarmış bir cilt rengine bürünürler. Bu durum mavi bebek hastalığı olarak bilinir. Yenidoğan döneminde meydana gelen methemoglobinemilerde ölüm oranının %8-10 olduğu tahmin edilmektedir.



**Şekil 2.** Mavi bebek sendromu, fotoğrafik gösterimi (<http://www.farukhokenek.com/mavi-bebek-sendromu.html>)

### 1.1. Yasal Düzenlemeler

Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Ekonomi Topluluğu (ABD) tarafından nitrat azotu 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N, maksimum kirletici seviyesi ise 11,3 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N olarak çoğu ülke tarafından içme suyu açısından ulusal standart olarak kabul edilmiştir (Rezvani ve ark., 2017; Zhai ve ark., 2017). Bunun yanında ABD Çevre Koruma Ajansı nitrat akut toksite seviyesini ise 50 mg/L' nin üzeri olarak belirlemiştir ( Peng ve ark., 2016).

Ülkemizde TS 266'ya göre (İnsani tüketim amaçlı sular yönetmeliği) içme sularında nitrat ve nitrit için maksimum değerler sırasıyla 11,3 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N ve 0,15 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N olarak belirlenmiştir. Pakistan ve Avustralya' da maksimum nitrat konsantrasyonu 45 mg/L, Etiyopya' da ise 50 mg/L verilmiştir (Çizelge 1) ( Della ve ark., 2007). Bazı ülkelerdeki nitrat ve nitrit konsantrasyonları aşağıdaki Çizelge 1' de sunulmuştur.

Çizelge 1. Nitrat ve nitrit sınır değerleri

|                         |                    | Nitrite<br>(mg/l) | Nitrate<br>(mg/l) |
|-------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| USA                     | MCLG <sup>a</sup>  | 3.28              | 44.43             |
|                         | MCL <sup>b</sup>   | 3.28              | 44.43             |
| EEC (1998)              | MCL <sup>c</sup>   | 0.5               | 50                |
|                         | EDWTP <sup>d</sup> | 0.1               |                   |
| WHO (2003) <sup>e</sup> |                    | 3                 | 50                |
| Pakistan                |                    | —                 | 45                |
| Australia               |                    | 0.01              | 45                |
| Morocco <sup>f</sup>    |                    | 0.1               | 50                |
| Argentina               |                    | 0.1               | 45                |
| Korea                   |                    | —                 | 44.43             |
| Malaysia                |                    | 0.005             | 45                |
| Canada <sup>g</sup>     |                    | 3.2               | 45                |
| Congo                   |                    | —                 | —                 |
| Ethiopia                |                    | 3                 | 50                |
| IBWA <sup>h</sup>       |                    | 1                 | 10                |

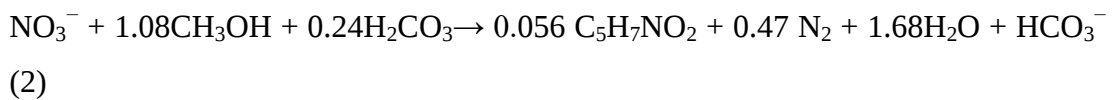
## 1.2. Nitrat Giderimi

Nitratin giderilmesi için geliştirilen fizikokimyasal proseslerden en çok kullanılanları iyon değişimi (Gu ve Coates, 2006), membran prosesler (ters osmos, elektrodiyaliz, ultra ve nano filtrasyon) (Roach ve Tush, 2008), aktif karbon adsorpsiyonu (Parette ve Cannon, 2005), kimyasal indirgeme ve elektrokimyasal indirgeme (Theis ve ark., 2002) şeklinde kategorize edilmektedir. Genel olarak bu prosesler seçici olmamaları ve yüksek maliyetleri nedeniyle sınırlı uygulama alanına sahiptirler. Giderim-indirgeme oranının yavaş kalması ya da rekabetçi anyonların ortamda bulunması durumunda aktif yüzeylerin hızla doygunluğa ulaşması bu proseslerin başarılı uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ek olarak bu prosesler farklı çevresel şartlara ihtiyaç duyup (sıcaklık, basınç, pH) deşarj problemi olan yüksek

hacimde konsantre halde atıksu üretmektedir. Biyolojik arıtım metotları ise yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması ve teknolojinin iyi bilinmesi gibi nedenlerle diğer metotlara göre avantajlara sahiptir.

Biyolojik denitrifikasyon nitratın elektron alıcı olarak kullanılması ile zararsız azot gazına indirgendiği bir süreçtir. Bu süreçte *Pseudomonas*, *Bacillus* ve *Thiobacillus* gibi çeşitli mikroorganizmalar nitratı indirgeyerek (soluyarak) su ortamından uzaklaştırırlar. Son yıllarda çalışmalar elektron kaynaklarına göre çeşitlilik göstermektedir. Bazı araştırmacılar inorganik elektron kaynaklarının kullanılması ile ototrofik denitrifikasyon üzerine çalışırken, organik elektron kaynakları ile yapılan heterotrofik denitrifikasyon çalışmaları da mevcuttur (Uçar ve ark., 2017).

Heterotrofik denitrifikasyonda bakteriler; etanol, metanol, asetat ve glikoz gibi organik karbon kaynakları kullanılmaktadırlar. Bu sistemlerde metanol ucuz ve düşük bakteri hücre verimine sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen karbon kaynağı olmaktadır. Metanol için denitrifikasyon reaksiyonu aşağıda sunulmuştur.

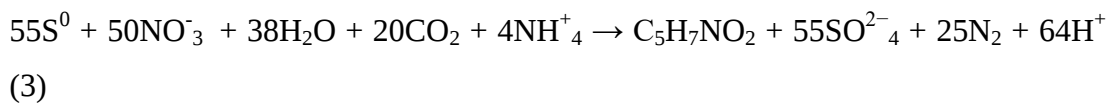


Buna rağmen bazı ülkelerde metanol ya da etanol türevlerinin içme suyu arıtımında kullanımı bir halk tepkisine sebep olabilir. Organik elektron kaynakları heterotrofik proseslerde maliyeti nedeniyle önemli bir unsurdur. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda etanol, metanol, asetat gibi çeşitli organik elektron kaynakları kullanılabilirken büyük ölçekli sistemlerde bu durum daha ucuz elektron kaynaklarına yönelimi göstermektedir (Rezvani ve ark., 2017).

Hetetrofik denitrifikasyon yüksek denitrifikasyon oranına sahip olmasına rağmen, aşırı biyokütle oluşumu bir dezavantajdır. Diğer bir dezavantajı ise organik birleşiklerin konsantrasyonun ayarlamasının zor olmasıdır (Peng ve ark., 2016). Uygulamada doğru oranda organik maddenin ilavesi oldukça zordur. Bunun sonucunda organik madde yetersizliğinde nitrit birikirken fazlalığında ise organik madde kalıntıları arıtılmış suda kalmakta ve su dağıtım şebekelerinde bakteriyel büyüme ya da dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumu gibi sorunlara sebep olabilmektedir (Şahinkaya ve Dursun, 2012).

Ototrofik denitrifikasyon bakterileri inorganik karbon kaynağı olarak karbondioksit ve bikarbonatı yaygın olarak kullanırlar. Ototrofik mikroorganizmalar inorganik karbon kaynaklarını elektron verici ve nitratı elektron alıcı olarak kullanarak enerji üretmektedirler (Rezvani ve ark., 2017). Bu tür denitrifikasyonda organik takviye ihtiyacı yoktur, buda düşük biyokütle ve bakteriyel kontaminasyon riskinin azalmasına neden olurken işletme maliyeti oldukça düşüktür. Hidrojen, demir ve elementel kükürt elektron kaynağı olarak kullanılabilir (Şahinkaya ve Dursun, 2012). İnorganik elektron kaynakları olarak hidrojen, demir ve kükürt mikroorganizmalar tarafından nitratı indirgeyebilirler. Bu sistemlerin en önemli avantajı çıkışta organik kalıntı riskinin daha az olmasıdır.

Mikrobiyal denitrifikasyon nitrat giderimi açısından verimli ve umut verici proseslerden biri olmaktadır. Son zamanlarda içme suyu arıtımında ototrofik denitrifikasyon açısından elementel kükürtün kullanılması kolay temini, yüksek verimliliği ve düşük maliyetinden dolayı tercih edilmektedir. Bu işlemin iki önemli dezavantajı; asit ve sülfat üretimidir (Reaksiyon 3).



En önemli dezavantaj olan asit ve sülfat oluşumunu elimine etmek için hetetrofik ve ototrofik denitrifikasyon kombine edilerek miksotrofik süreç kullanılabilir. Hetetrofik süreçte üretilen alkalinite (Reaksiyon 2), ototrofik denitrifikasyonda üretilen asitliği dengeleyebilir (Şahinkaya ve ark., 2017).

Kükürt bazlı miksotrofik denitrifikasyonun üstünlükleri vardır;

- Ototrofik sürece göre daha yüksek denitrifikasyon hızına sahiptir.
- Ototrofik denitrifikasyona kıyasla düşük atık sülfat konsantrasyonu oluştururken dışarıdan alkalinite desteğine ihtiyaç duymaz.
- Hetetrofik süreç yüksek denitrifikasyon oranına sahip olmasına rağmen doğru miktarda organik madde beslemesi zordur.
- Hetetrofik denitrifikasyona göre miksotrofik süreç daha az karbon ilavesi gerektirir ve organik madde ayarlaması daha kolaydır (Şahinkaya ve ark., 2013).

Kükürt bazlı bir reaktör Şekil 3’de verilmiştir.



**Şekil 3.** Kükürt bazlı reaktör

İçme suyu arıtımında patojenlerin önemli ölçüde uzaklaştırılmasını sağlayan membran daha fazla kullanılmaktadır. Son zamanlarda, membran prosesleri ve

denitrifikasyon kombinasyonu büyük ilgi görmektedir. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonda membran kullanılması, organik karbon eklemeyi ortadan kaldırarak diğer membran proseslerindeki sorunları ortadan kaldırabilmektedir. Bu süreçlerde suyun mikroorganizmalar tarafından kirlenmesi membran filtrasyonu ile giderilmektedir (Şahinkaya ve ark., 2015).

Bu tez çalışmasının amacı, içme sularında bulunan nitratin farklı hidrolik bekletme sürelerinde gideriminin miksotrofik membran prosesle test edilmesidir. Heterotrofik süreçte yukarı akışlı anaerobik kolon reaktör kullanılırken ototrofik süreçte tam karışımli membran biyoreaktörü kullanılmıştır. bildiğimiz kadarıyla literatürde kükürt bazlı membran biyoreaktör üzerine çok sınırlı sayıda çalışma vardır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nitrat yüksek çözünürlüğe sahip bir anyon olup yeraltı sularında yaygın olarak tespit edilmektedir. Nitrat iyonları ve toprak negatif yüklü olduğundan ve düşük adsorpsiyon özellikleri gösterdiğinden dolayı yağışın etkisiyle topraktan sızarak yeraltı sularına ulaşması diğer azotlu bileşiklere göre daha kolay olmaktadır (Çakmak, 2007).

Nitratlı bazı bileşikler, yüksek çözünürlüğü ve biyolojik olarak parçalanabilmeleri nedeniyle tarımda gübre olarak kullanılmak üzere üretilir. Ana nitrat gübreleri amonyum, sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzlarıdır. Bu amaçla yılda birkaç milyon kilogram üretilmektedir (Li ve ark., 2016).

Nitratın kullanım alanları aşağıda (Çizelge 2) özetlenmiştir. Nitratların ikinci önemli uygulaması, patlayıcı sektördür. Özellikle karbon bileşiklerinin hızlı oksidasyonu ile büyük hacimlerde gazların serbest bırakıldığı patlayıcılarda nitrat bir oksitleyici maddelerdir (örneğin barut). Ayrıca sodyum nitrat, erimiş cam ve bazı seramiklerden hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için kullanılır. Erimiş tuz karışımları, bazı metalleri sertleştirmek için kullanılır (Burghate S, 2014) .

**Çizelge 2.** Nitratın kullanım alanları

| Kullanım Alanı | Amaç                                                                               |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Ziraat         | Gübre olarak                                                                       |
| Yapı sektörü   | Erimiş cam ve bazı seramiklerde hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için kullanılır. |
| Patlayıcılarda | Patlayıcı yapımında oksitleyici madde olarak kullanılır.                           |

Nitrat, azotlu gübrelerin aşırı kullanımı, evsel ve endüstriyel atıkların arıtım yapılmaksızın alıcı ortamlara doğrudan deşarjından dolayı yeraltı sularında en yaygın görülen kirleticilerden biri olmaktadır. Ülkemizde ve dünyada azotlu gübre kullanım miktarları değişimi Çizelge 3’ de verilmiştir (Ardi ve ark., 2013). Yeraltı sularından nitrat kirleticisinin bulunması dünya genelinde giderek artmaktadır (Zhai ve ark., 2017). Literatürde mevcut konsantrasyonlar birkaç mg/L ile yüzlerce mg/L nitrat azotu değerlerine kadar geniş bir yelpazede sunulmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda sunulan  $\text{NO}_3^-$  değerleri  $\text{NH}_4^+$  değerleri ile beraber aşağıda (Çizelge 4) verilmiştir.

**Çizelge 3.** Ülkemizde ve dünyada azotlu gübre tüketim miktarları (milyon ton)(Ardi ve ark., 2013)

| YIL  | DÜNYA | GELİŞMİŞ ÜLKELER | GELİŞMEKTE OLAN ÜLKELER | TÜRKİYE |
|------|-------|------------------|-------------------------|---------|
| 1961 | 11,78 | 9,45             | 2,29                    | 0,037   |
| 1970 | 31,42 | 23,48            | 7,93                    | 0,24    |
| 1980 | 60,49 | 35,37            | 24,11                   | 0,78    |
| 1990 | 76,77 | 35,86            | 42,91                   | 1,2     |
| 2000 | 82,07 | 29,11            | 52,95                   | 1,27    |
| 2008 | 98,65 | 29,24            | 69,4                    | 1,13    |

**Çizelge 4.** Yapılan bazı çalışmalarda verilen  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NH}_4^+$  değerleri (Wakida ve Lerner, 2005)

| Kaynak                  | Yükleme   | Giriş konsantrasyonu |               | Yeraltı sularındaki konsantrasyon |                                   |
|-------------------------|-----------|----------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                         |           | $\text{NH}_4$        | $\text{NO}_3$ | $\text{NH}_4$                     | $\text{NO}_3$                     |
| Sızıntı atıksu          | 123       | 55                   | 2             |                                   | 4-10                              |
|                         | 19        |                      |               |                                   | 5                                 |
|                         | 3         | 30                   |               |                                   | Sığ:10<br>Derin: 12               |
| Şebeke sızıntısı        | 8.3       |                      | 5.6           |                                   |                                   |
| Septik tanklar          | 100       |                      | 25            |                                   | 10-30                             |
|                         | 47.5      |                      | 68            |                                   |                                   |
| Kirlenmiş arazi         |           |                      |               |                                   |                                   |
| Arazi doldurma          | 3300-4400 | 1000-1350            |               | 6.4-67.5                          | 0.04-0.2                          |
|                         | 290-5700  | 90-305               | 2-2.5         | 0-40                              | 0-1.4                             |
|                         |           | 270-672              | <0.1-7        | 17-35                             | <0.1-1                            |
| Fabrika gazı            | 54000     | 9956                 |               | 285                               | 107                               |
| Nehir-akifer etkileşimi |           |                      |               |                                   | 8 gün içinde<br>1,8'den 5'e çıkar |
| Atmosferik çökeltme     | 5-35      |                      |               |                                   |                                   |
| Kentsel gübre           |           |                      |               |                                   |                                   |
|                         | 210       | 0.02-0.59            | 0.85-5.37     |                                   |                                   |
|                         | 1-55      |                      | 0.1-18.9      |                                   |                                   |
| Karayolları ve yollar   | 3.2-4.6   |                      | 1.4-3.3       |                                   | 1-3                               |
|                         | 0.7-8.7   |                      | 0.37-1.07     |                                   |                                   |
| Kentsel                 |           | 0.1-3.5              | 0.0-2.70      |                                   |                                   |
| Havaalanı               | 1245      | Kons. akışta<br>143  |               |                                   |                                   |
| Ev inşaatı              | 59        |                      | 48-303        |                                   |                                   |

Nitrat kaynakları doğal ve antropojenik olarak ikiye ayrılmakta ve çevreye verilmesine göre de nokta ve nokta dışı kaynaklar olarak ayrılabilir. Noktasal kaynaklar küçük bir alan boyunca yüzeysel ve yeraltı sularına verilmektedir. Evsel ve endüstriyel atık deşarjları, endüstriyel alanlar ve çöp depolama alanlarından oluşabilecek sızıntılar örnek gösterilebilmektedir. Nokta dışı kaynaklar ise daha geniş alanları etkileyebilmektedir. Tarımsal pestisitler ve kombine kanalizasyon sistemlerine sahip olmayan küçük yerleşim yerlerindeki evler örnek verilebilmektedir (Çakmak, 2007).

Şahinkaya ve arkadaşları sülfür oksitleyici ototrofik denitrifikasyon işlemi, yüksek verimi, karbon gereksiniminin ortadan kaldırılması ve organik bileşiklerin atık su kontaminasyonundan dolayı dikkat çekmiştir. İşleminde nitrat ve kükürt sırasıyla elektron alıcısı, elektron vericisi olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, membran biyoreaktörünü (MBR) kullanan yeni bir kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon işlemi içme suyundan nitrat uzaklaştırılması için test edilmiştir. Hidrofilik düz levha polietersülfon (PES) membranları (0.45 lmh) ile donatılmış bir tezgah ölçekli MBR kullanılmıştır. Teorik şartlar göz önüne alındığında, MBR'ye kükürt ek olarak eklenmiştir. Neredeyse tam denitrifikasyon verimliliği, etkili nitrat konsantrasyonlarının, HRT'de, 0.24 g  $\text{NO}_3^- \text{-N}/(\text{L.d})$  'ye kadar nitrat yükleme hızlarına karşılık, 5 saat kadar düşük 25-50 mg  $\text{NO}_3^- \text{-N}/\text{L}$  olduğu başarıyla gözlenmiştir. Üretilen sülfat konsantrasyonları teorik değerlere yakın olarak bulunmuştur. Membran tıkanıklığı, 20 L/(m<sup>2</sup>.saat) altındaki akılarda görülmemiştir (Şahinkaya ve ark., 2015).

Şahinkaya ve arkadaşları başka bir çalışmada kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon, heterotrofik denitrifikasyon ve membran biyoreaktör (MBR) teknolojilerinin avantajlarını birleştirerek eş zamanlı nitrat ve kromat indirgemesinin araştırmışlardır. Değişken nitrat ve Cr (VI) konsantrasyonlarında mikсотrofik

denitrifikasyon performansını değerlendirmek için hidrofilik düz levha polietersülfon (PES) membranları (0.45 m) ile donatılmış laboratuarda bir MBR kullanmıştır.

Metanol, 1.33 C/N (mg metanol/mg  $\text{NO}_3^-$ -N) oranında sağlanmıştır. Cr (VI)'nın yokluğunda, neredeyse 50 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N denitrifikasyonu elde edilmiş. Giriş nitratın yaklaşık %54'ü heterotroflar ile denitrifiye edildi ve geri kalanı (%56) ototrofik kükürt oksitleyicilerle denitrifiye edilmiştir. Bu sayede çıkış sülfat ortalama olarak 200 mg/L seviyelerinde tutulurken alkalinite ihtiyacı ortadan kaldırılmıştır (Şahinkaya ve ark., 2016).

Nitrat ve perklorat, tüm dünyada önemli su kirleticileri olarak tanımlanmıştır. Uçar ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, indirgeyici nitrat ve perkloratın içme suyundan uzaklaştırılması için heterotrofik ototrofik sıralı denitrifikasyon işleminin performansını değerlendirmeyi amaçlamamışlardır. Heterotrofik reaktör içindeki azalan nitrat konsantrasyonu, metanol konsantrasyonlarının artmasıyla artmış ve kalan nitrat/nitrit ototrofik denitrifikasyon işleminde daha da uzaklaştırılmıştır. Ardışık işlemin performansları, 2 saatlik sabit bir hidrolik tutma süresinde 0.6 - 1.2 g  $\text{NO}_3^-$ /N/(L.d) değişen nitrat yükleri altında incelenmiştir. Çıkış sülfat konsantrasyonu içme suyu standart seviyesinin 250 mg/L altında ve pH nötr seviyede gözlemlenmiştir (Uçar ve ark., 2016).

Cardoso ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada elektron verici olarak hidrojen sülfat, elementel sülfür veya tiyosülfat kullanan zenginleştirme kültürü ile kemohetotrofik denitrifikasyonun fizyolojisi ve kinetiğini araştırmıştır. Sülfürün kemolithotrofik sülfür oksidasyonunu inhibe ettiği, sülfür konsantrasyonu sırasıyla 2.5 ila 10.0 mM arttığında oranları yaklaşık 21 kat azalttığı bulunmuştur. Düşük seviyelerde asetat (0.5 mM) ilavesi denitrifikasyon ve sülfat oluşumunu arttırdığı bu

da asetatın kemohetotrofik denitrifierler tarafından bir karbon kaynağı olarak kullanıldığını ortaya koymuştur (Cardoso ve ark., 2006).

Anaerobik atık su biyofilmleri tarafından nitrat aracılı sülfid net üretiminin inhibe edilmesinde nitrat azaltıcı, sülfür oksitleyici bakterilerin (NR-SOB) rolü, bir atık su arıtma tesisinin birincil atık suyu ile sürekli beslenen iki deney biyoreaktöründe analiz edilmiştir (biri kontrol (BRC), diğeri ise nitrat (BRN) ile desteklenmiştir). Biyofilmler nitrat dozunun yokluğunda su fazı için net bir sülfür kaynağı ( $2.01 \mu\text{mol S}^{2-}/\text{m/s}$ ) olmuştur. Nitrat ilavesi etkili bir şekilde biyofilmlerden sülfid salınmasının durdurulmasına neden olmuş, buna rağmen düşük bir net sülfat indirgeme aktivitesi ( $0.26 \mu\text{mol S}^{2-}/\text{m/s}$ ) biyofilm içindeki derin bir tabaka üzerinde devam etmiştir (Lomas, 2007). İçme suyu için Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı maksimum  $\text{NO}_3^-$ -N' i 10 mg/L ve  $\text{NO}_2^-$ -N' i 1.0 mg/L olarak belirlemiştir (Şahinkaya ve Dursun, 2012). Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Ekonomi Topluluğu (ABD) tarafından  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonu 10 mg/L belirlenirken birçok ülke içme suyu standardı olarak maksimum  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonunu 11.3 mg/L olarak belirlemiştir (Rezvani ve ark., 2017; Zhai ve ark., 2017). ABD Çevre Koruma Ajansı standartları maksimum nitrat seviyesini 10 mg/L ve akut toksite seviyesini 50 mg/L olarak belirlemiştir (Ben Hamouda ve ark., 2017; Peng ve ark., 2016).

### 2.1. Nitrat Giderim Yöntemleri

İçme sularından nitrat giderilmesinde kullanılan yöntemler giderim ve parçalama olarak ikiye ayrılmaktadır. Giderim yöntemleri, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon iken, parçalama yöntemleri kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik indirgemedir. Giderim yöntemleri, ilave kimyasal ihtiyaçları, yüksek maliyetleri ve başka kirleticilerin ortamda bulunması durumunda düşük verim göstermelerinin yanında deşarj edilmesi gereken konsantre atıksu oluşturmaları gibi ciddi dezavantajlara sahiptirler. Parçalama yöntemlerinde ise biyolojik indirgeme, yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması gibi nedenlerle en çok kullanılan yöntemdir. Birçok çalışmada  $\text{NO}_3^-$  biyolojik olarak başarılı bir şekilde zararsız  $\text{N}_2$  gazına indirgenmiştir. Aşağıda gerek giderim gerekse parçalama yöntemleri özetlenmiştir.

#### 2.1.1. İyon Değişimi

İyon değişimi nitrat içeren bir suyun kuvvetli baz anyon (SBA) değişim reçineleri içeren bir reçine yatağından geçerek nitratin reçine üzerindeki klorür ya da bikarbonat iyonları ile değişimi şeklindedir. Reçine nitrat ile doymuş hale gelene kadar bu işleme devam edilir ve sonrasında reçine konsantre bir sodyum klorür ya da sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkanarak tekrar rejenere edilir. Sistem temiz bir doğaya sahip olmakla birlikte arıtılacak suda diğer anyonların bulunması halinde performans düşüklüğü gözlemlenebilir.

İyon değişimi gerek pilot gerekse gerçek ölçekli olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak ABD’de kullanılan 15 adet iyon değişimi tesislerinde nitrat 18 mg/L seviyesinden 6.8 mg/L seviyelerine indirgenmiştir (Archana, 2012). Yapılan çalışmalar ise çeşitli reçineler optimum işletme koşulları araştırılmıştır.

Samatya ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Purolite A 520 E iyon değişim reçinesinde nitrat giderimi araştırılmış ve reçinenin toplam giderim kapasitesi 157 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g reçine olarak bildirilmiştir. Çalışmada rejine dozu ile nitrat giderim miktarının doğru orantılı olduğu bildirilmiştir. Kirlenmiş reçinelerin rejenerasyonu ise bir diğer çalışma konusu olup bentonitin içinde 1N NaOH ve HCl bulunan rejenerasyon sıvısına eklenmesinin reçinenin restorasyonuna yardımcı olduğu bulunmuştur (Archana, 2012).

Bentonit kilinin geri yıkama suyuna eklenmesi, 1 N NaOH ve HCl ile rejenere edilen reçinenin eski haline getirilmesine yardımcı oldu. Reçinelerin nitrat giderme kapasitesi 1670 oranında azaltılmıştır. Nitratın 16-23 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L içeren yeraltı suyundan 31,5 L/m<sup>2</sup>'ye kadar debilerde çıkarılması için bir iyon değiştirme işlemi test edildi. Sülfat suyunun reçinelerle işlenmesi, reçinenin nitrat giderme kapasitesi sülfat iyonları tarafından azaltıldığı için zordur. İyon değişim bölgeleri arasındaki mesafeyi artırarak sülfat seçiciliğinin azaldığı gözlemlendi ve nitrat seçiciliği matriks ve fonksiyonel grup hidrofobikliği artırılarak artırılabilir. Nitrat gideriminde bazı iyon değişimindeki önemli bulgular Çizelge 5' de verilmiştir.

**Çizelge 5.** Nitrat gideriminde bazı iyon değişimi çalışmaları önemli bulgular.

| Yöntem tamını                                                                                                                                                | Önemli bulgular                                                                                                                                                        | Referanslar                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Purolite A 520 E reçinesi ile iyon değişimi.                                                                                                                 | 157 mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g reçine olarak bildirilmiştir.<br>Çalışmada rejine dozu ile nitrat giderim miktarının doğru orantılı olduğu bildirilmiştir.      | Samatya ve ark.. 2018                                                                                                    |
| California'daki (ABD) 0.043 m <sup>3</sup> /s iyon değişim tesisi nitrat seçici olmayan bir reçine kullandı.                                                 | Toplam tedavi maliyetinin 24.2 cent/1.000 gal olduğu rapor edildi.<br>Tesisin enerji ihtiyacı 1.000 gal başına 0.244 kWh idi.                                          | Guter G A, EPA/600/S2-87/034, U.S. Envir. Protection Agency (EPA), Cincinnati, Ohio, 1987b.                              |
| İyon değişimi, ters ozmoz (RO) ve elektrodiyaliz (ED) ile içme suyundan nitrat uzaklaştırılmasını değerlendirmek için pilot ölçekli bir çalışma yapılmıştır. | Ham su, 18-25 mg/L, 43 mg/L sülfat ve 530 mg/L toplam çözünmüş katı madde (TDS) içermiştir. mg/L'dir.<br>Tüm işlemler nitrat konsantrasyonunu 10'un altına düşürebildi | Clifford D, Lin C, Horng L and Boegel J, EPA/600/52-86/107, U.S. Envir. Protection Agency (EPA), Cincinnati, Ohio, 1987. |

### 2.1.2. Membran Filtrasyonu

Nitrat, normal ozmotik su akışını tersine çevirmek için 300 ila 1.500 psi arasındaki basınçlar altında ters osmoz sistemleri ile giderilebilir. Kullanılan membranlar, selüloz asetat, poliamitler ve kompozit malzemelerdir. Ters osmoz membranlarıyla ilgili problemler kirlenme, tıkanıklık ve zamanla bozulmadır. Bu problemler çözünür materyallerin, organik maddelerin asılı ve kolloidal partiküllerin membran yüzeyinde birikmesinden, pH değişimlerinden ve klor maruziyetinden kaynaklanmakta olup bu sebeple ters osmoz sistemlerinde ön işlemler gerekmektedir (Archna, 2012).

Su ortamındaki çeşitli anyonların, katyonların ve organik bileşikler gibi safsızlıkların su ortamından uzaklaştırılması için ters osmoz sistemleri kullanılmaktadır (Cevaall ve diğerleri, 1995 ; Bohdziewicz ve ark., 1999 ; Bellona ve diğerleri, 2008 ). Bu işlemde yüksek basınç ile su membrandan geçmeye zorlanırken sudaki kirleticiler membran tarafından tutulur. Gerekli basınç, membrana ve sudaki bileşenlere bağlıdır. Membrandan geçemeyen kısımda ise kirleticiler konsantre olmaya başlarlar bu konsantr uygun şekilde uzaklaştırılmalıdır (Malaeb ve Ayoub 2011; Jensen ve ark. 2014 ). Ters osmoz sistemlerinde nitratin tutulması için 2000 ile 10000 kPa arasında bir basınç uygulanması gerekmektedir ve arıtılmış suyun kalitesine membran konfigürasyonu, membran akı hızı, kademe sayısı/sayısı, akış hızı ve temizleme ve anti-kireçlenme gereksinimleri gibi sistemin diğer önemli özellikleri etki eder (Jensen ve ark., 2014 ).

Membran teknolojisinin kullanılması ile su ortamından nitrat doğrudan ve biyolojik süreçler ile biyomembran uygulamaları ile giderilebilir. Doğrudan membran kullanımı yukarıda da belirtildiği gibi ters osmoz sistemleri ile yapılır. Ancak bu sistemler nitrat için seçici olmayıp sudaki tüm minerallerin tutulması ile sonuçlanır ve oluşan su aşırı yumuşak ve aşındırıcı olur. Bu durumun önüne geçilebilmesi için yeniden mineralizasyon yapılarak suda bulunması gereken mineraller suya yeniden kazandırılır.

Membran teknolojisi ayrıca biyomembran uygulamalarında da kullanılabilir. Mikroorganizmaların istihdam edildiği bir membran biyoreaktörde yüksek denitrifikasyon oranları elde edilebilirken, nitrat azot gazına kadar indirgenir. Bu nedenle bir konsantre oluşumu söz konusu değildir (Cevaall ve ark., 1995 ; Bohdziewicz ve ark., 1999 ; Bellona ve ark., 2008 ).

Şahinkaya ve arkadaşları laboratuvar ölçekli membran biyoreaktörlerinde element kükürt esaslı içme suyunun denitrifikasyonu ototrofik olarak incelenmiştir.

0.24 g'a kadar nitrat yüklemesinde tam denitrifikasyon gerçekleştirilmiştir  $\text{NO}_3^-$ -N/(L.d). Düz tabaka PES membranlarıyla donatılmış MBR'de, akı 20 LMH olduğunda membran tıkanması çok düşük olmuştur. Çalışma, kükürt bazlı denitrifiye edici MBR işleminin içme suyundan nitrat uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermiştir. Çalışmanın sonuçları, tam ölçekli içme suyu arıtımı için verimli bir ototrofik denitrifikasyon MBR'sinin tasarımında başarıyla kullanılabilir (Şahinkaya ve ark., 2015).

Peng ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, biyofilm sistemlerinde, kükürt oksitleyici denitrifiye edici organizma, metanol bazlı heterotrofik denitrifikasyon bakterileri ve kromat indirgeyen bakterilerin mikrobiyal denitrifikasyon işlemleriyle eş zamanlı nitrat ve kromat uzaklaştırılmasını tarif eden kapsamlı bir model geliştirilmiştir. Modelin geçerliliği, değişken koşullar altında üç bağımsız biyofilm reaktöründen elde edilen deneysel veriler kullanılarak test edilmiştir. Modelleme sonuçları, kükürt oksitleyici denitrifiye edici bakterilerin, biyofilimde baskın olan heterotrofik denitrifiye edici bakteriler olmasına rağmen, hem nitrat hem de kromat indirgemesine önemli ölçüde katkıda bulunduğunu ortaya koymuştur. Miksotrofik denitrifikasyon, ototrofik denitrifiye edici bakterilerin Cr (VI) toksisitesine toleransını arttıracak yorumlanmıştır (Peng ve ark., 2016).

### 2.1.3. Kimyasal İndirgeme

Kimyasal denitrifikasyon (KD), alüminyum ve demir (hem  $\text{Fe}^0$  hem de  $\text{Fe}^{2+}$ ) gibi metalleri kullanarak nitratın azaltılması ile gerçekleştirilir. Bakır, paladyum ve rodyum da nitrat indirgemesinde katalizörler olarak kullanılabilir (Kapoor ve Viraraghavan, 1997; Shrimali ve Singh, 2001; Jensen ve ark., 2014). Bununla birlikte, düşük sıcaklık ve basınçta nitratı nitrojen gazı haline getirebilen basit bir kimyasal yöntem mevcut değildir (Luk ve Au-Yeung, 2002 ;

Zhang ve ark., 2003 ). Denitrifikasyonun genel mekanizması, elektronları bir elektron verici metalden nitrata transfer etmeyi içerir.

Kimyasal denitrifikasyonun avantajı, nitratin nihai bertarafı olup ilgilenilmesi gereken bir konsantre atık haline dönüştürmemesidir. Nitrat bu süreçte azot gazına dönüşüp sistemi terk eder. Ancak sistemin yavaş kinetikleri nedeni ile henüz geliştirilmiş tam ölçekli bir kimyasal indirgeme tesis bulunmamaktadır (Sharma ve Sobti, 2012; Jensen ve ark., 2014 ).

#### 2.1.4. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik denitrifikasyonda nitratin zararsız azot gazı ile indirgenmesi nedeniyle nitrat giderimi için en etkili ve en yaygın kullanılan teknolojilerden biridir (Matějů ve ark., 1992 ; Soares, 2000 ; Shrimali ve Singh, 2001 ). Biyolojik denitrifikasyon, anaerobik koşullarda mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmekte olup etkin bir biyolojik yaklaşımdır (Lew ve ark., 2012). Bununla birlikte, bu teknolojinin dezavantajları, arıtılmış suyun biyolojik denitrifikasyon için kullanılan mikroorganizmalar ve bunların metabolik yan ürünleri ile potansiyel kontaminasyonu ve denitrifikasyon için daha uzun bir hidrolik alıkonma süresi (HRT) içermesidir (Shrimali ve Singh, 2001 ; Samatya ve ark., 2006 ).

İçme suyu tedariklerinin biyolojik gidermesi, doğrudan bir akiferde veya yer altı (in situ) veya yerden yüksek reaktörlerde bir kuyudan su çıktıktan sonra (ex situ) yapılabilir (USEPA, 2013). Yer altı işleme süreci genellikle alt katmanın enjekte edildiği enjeksiyon kuyuları ile çevrili olan merkezi bir pompalama kuyusundan oluşur (Matějů ve ark., 1992 ; Della Rocca ve ark., 2007 ; Rivetta ve ark., 2008 ). Zemindeki kararlı sıcaklık, özellikle soğuk iklimlerde bu yöntemin bir avantajıdır. Ancak, akiferlerdeki homojenlik ve izotropi eksikliği nedeniyle, akiferlerde yavaş hızlar, tıkanma riski ve substrat dağılımında karmaşık kontrol

problemleridir (Matějů ve ark., 1992; Della Rocca ve ark., 2007 ). Sonuç olarak, yerinde işlem sadece belirli sınırlı jeolojik koşullarda uygulanabilir (Robertson ve ark., 2000 ; Jensen ve ark., 2014). Yer üstü denitrifikasyon sabit film (bağlı büyüme) veya asılı büyüme içerir. Sabit film denitrifikasyon durumunda, organizmalar eylemsiz destek ortamına bağlanır ve hedef, biyofilmin geliştirilmesi için mevcut yüzey alanını en üst düzeye çıkarmaktır (Matějů ve ark., 1992 ; Kapoor ve Viraraghavan, 1997 ; Soares, 2000 ; Mohseni-Bandpi ve ark., 2013). Bu ortamlar, akışkan yataklı reaktörler, paket yataklı reaktörler, membran biyoreaktörler ve kum, antrasit, aktive karbon, kalsiyum karbonat ve sülfürden oluşan biyolojik filtreleri (Matějů ve ark., 1992 ; Mansell ve Schröder, 2002 ; Wang ve ark., 2013 ; Aslan ve Türkman, 2006 ; Vasiliadou ve ark., 2006). Akışkan yataklı reaktörler, reaktör hacmi başına daha yüksek denitrifikasyon oranlarına sahip olduklarından ve tıkanma ve kanallaştırma problemlerine daha az yol açmasından dolayı tercih edilirler.

Avrupa ve ABD’de, biyolojik nitrat giderimi için çok sayıda pilot sistem kurulmuştur. İlk yer üstü denitrifikasyon reaktörü 1983'te Fransa'ya, Almanya ve İtalya'da da kuruldu (Green ve Shelef, 1994 ). Bu sistemler, farklı biyokütle desteğine sahip sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörleri içerir. Etanol, metanol, asetat, pamuk, hidrojen, kükürt ve doğal gaz, mikrobiyal denitrifikasyon için substratlar olarak kullanılmış veya önerilmiş ve fosfat normal olarak bir besin takviyesi olarak eklenmiştir (Green ve Shelef, 1994 ; Soares, 2000 ; Della Rocca ve ark., 2005). Denitrifiye edici biyoreaktörler, oksijeni zayıf ve nitrat bakımından zengin bir ortamda bakterilere ek bir karbon kaynağı sağlayarak denitrifikasyonu kolaylaştırır (Schipper ve ark., 2010a ). Biyoreaktörlerde  $\text{NO}_3^-$ -N giderme etkinliği, alıkonma süresine, organik karbon kaynağının miktarı ve kalitesine, kaynak suyundaki  $\text{NO}_3^-$ -N konsantrasyonuna, sıcaklığa ve pH'ya bağlıdır (Robertson ve ark., 2000; Greenan ve ark., 2009 , Schipper ve ark., 2010a ).

Yapılan çalışmalar biyolojik nitrat indirgemesinde gerek organik gerekse inorganik elektron kaynaklarının kullanıldığına işaret etmektedir (Şahinkaya ve

Dursun, 2012). Organik elektron kaynakları hızlı ve etkin arıtım sağlarken sistem çıkışında organik kalıntı riski ya da mikrobiyal metabolitlerin çıkış suyunda kalma ihtimali bir risktir. Bunun için inorganik elektron kaynakları kullanılabilir. Kükürt, hidrojen ya da demir türevleri literatürde belirtilmiş inorganik elektron kaynaklar olup bu kaynaklar da bazı dezavantajlara sahiptirler (ör; kükürt için asidite ve sülfat oluşumu, demir için yavaş reaksiyon kinetikleri gibi). Bu nedenle her iki elektron kaynağının birlikte kullanıldığı miksotrofik sistemler geliştirilmiştir (Şahinkaya ve Dursun, 2012).

Miksotrofik sistemler elementel kükürt bazlı reaktörlere giriş suyunda bir organik elektron kaynağının sağlanması ile kurulabilir. Ancak kolon reaktörlerde organik elektron kaynaklarına bağlı olarak yüksek biyokütle büyümesi bir tıkanıklığa sebep olabilir.

Bunun yerine membran biyoreaktörler yüksek çıkış suyu kalitesi sağlamaları ve daha etkin temas sağlaması gibi avantajları nedeni ile tercih edilirler. Ayrıca toz kükürt gibi geniş yüzey alanına sahip kükürt türevlerinin kullanılması membran biyoreaktörler ile mümkündür (Şahinkaya ve ark., 2016).

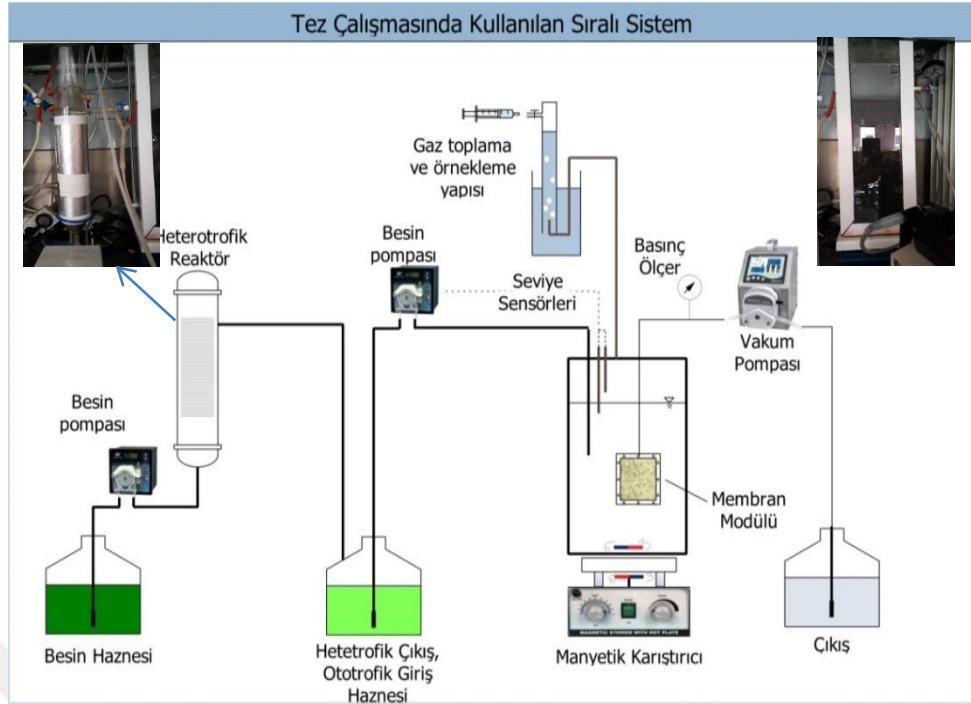
Bu nedenle bu tez çalışmasında tıkanıklık sorununu minimumda tutabilecek kadar büyük reaktör malzemeleri ile kurulmuş heterotrofik kolon reaktör ile, toz kükürt kullanılan ototrofik membran biyoreaktör konfigürasyonu kullanılmıştı

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Heterotrofik - Ototrofik Sıralı Reaktör Sistemi**

Heterotrofik ototrofik sıralı sistem yukarı akışlı kolon reaktör ve tam karışımli membran biyoreaktörlerden oluşmaktadır. Heterotrofik kolon reaktörde dolgu malzemesi olarak kum parçacıkları (1-2 mm) kullanılmış olup yatak hacmi 500 ml'dir. Ototrofik reaktör ise 15 cm x 15 cm ve yüksekliği 50 cm ebatlarında olup 12.5 L toplam ve 9 L aktif hacme sahiptir. Reaktörler fototrofik canlıların ürememesi için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Ototrofik reaktörde tam karışım manyetik bir karıştırıcı ile yapılmış olup reaktör çıkışında katı sıvı ayrımı için 1 adet 9x4.3 cm boyutlarında çift taraflı membran modülü kullanılmış olup aktif membran yüzeyi 0.0077 m<sup>2</sup>'dir. Kullanılan membran 0.22 µm gözenek boyutunda PES mikrofiltrasyon membran kullanılmıştır Reaktörlerdeki UAKM ise 4000 mg UAKM/L civarında tutulup çamur bekletme süresi 30 gün civarında tutulmuştur. Kullanılan sisteme ait şematik ve fotoğrafik görünüm aşağıda Şekil 4'te sunulmuştur.



**Şekil 4.** Tez çalışmasında kullanılan sıralı sistem

### 3.2. Yöntem

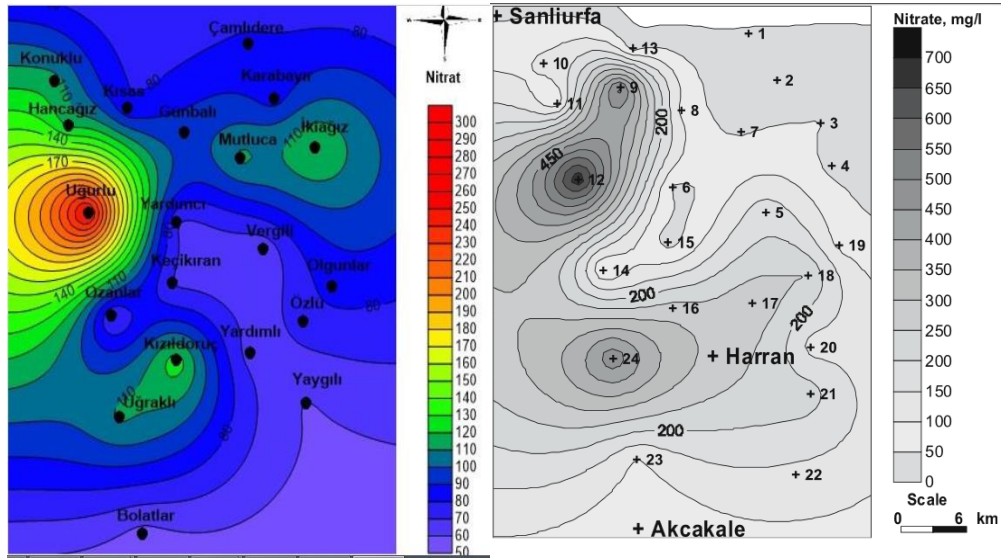
Reaktörlerin çalışma boyunca sıcaklık kontrollü odada 28-32 °C’de işletilmiştir. Reaktörlere Nitrat ilk 5 periyotta 25-50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L arasında değişen konsantrasyonlarda sentetik olarak ve son periyotta 143 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L içeriğine sahip gerçek yeraltı suyu ile beslenmiş olup işletim koşulları Çizelge 6’da sunulmuştur.

Çizelge 6. İşletme koşulları.

| Periyot              |                                                 | 1       | 2*      | 3       | 4       | 5       | 6       |
|----------------------|-------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Günler               |                                                 | 0-85    | 86-114  | 115-156 | 157-187 | 188-238 | 239-249 |
| Heterotrofik Reaktör | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)          | 25±1.25 | 25±1.25 | 25±1.25 | 50±2.25 | 50±1.25 | 145±5   |
|                      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N Load (mg/(L.d)) | 25      | 25      | 70      | 140     | 140     | 406     |
|                      | COD (mg/L)                                      | 46±4.7  | 46±4.7  | 46±4.7  | 46±4.7  | 138±8.7 | 490±20  |
|                      | HRT (hour)                                      | 24      | 24      | 8.6     | 8.6     | 8.6     | 8.6     |
|                      | Alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> /L)            | 132±30  |         |         |         |         |         |
| Ototrofik Reaktör    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)***       | 12.5    | 12.5    | 12.5    | 37.5    | 12.5    | 10      |
|                      | S <sup>0</sup> (mg/L)                           | 47      | 47      | 47      | 140     | 47      | 37      |
|                      | HRT (day)                                       | 18      | 18      | 6.4     | 6.4     | 6.4     | 6.4     |
|                      | Flow Rate (LMH)                                 | 2.9     | 2.9     | 7.9     | 7.9     | 7.9     | 7.9     |

\* Bu periyotta ototrofik reaktöre membran takılmıştır.

Gerçek yeraltı suyu Harran Ovası'nda bulunan Ömerli köyünden getirilmiştir. Bu köydeki kuyulardan alınan yeraltı sularında yüksek nitrat konsantrasyonları gerek tez çalışmasında gerekse literatürde verilmiştir. Aşağıdaki şekilde 2008 (Yeşilnacar ve Gulluoglu, 2008) ve 2015 (Uçar ve ark., 2017) yıllarında yapılmış iki çalışmaya ait sonuçlar (Şekil 5) verilmiştir. Sol şekil 2015, sağdaki şekli ise 2008 yıllarında yapılmış çalışmalara aittir.



Şekil 5. Harran Ovası'na ait nitrat dağılımları

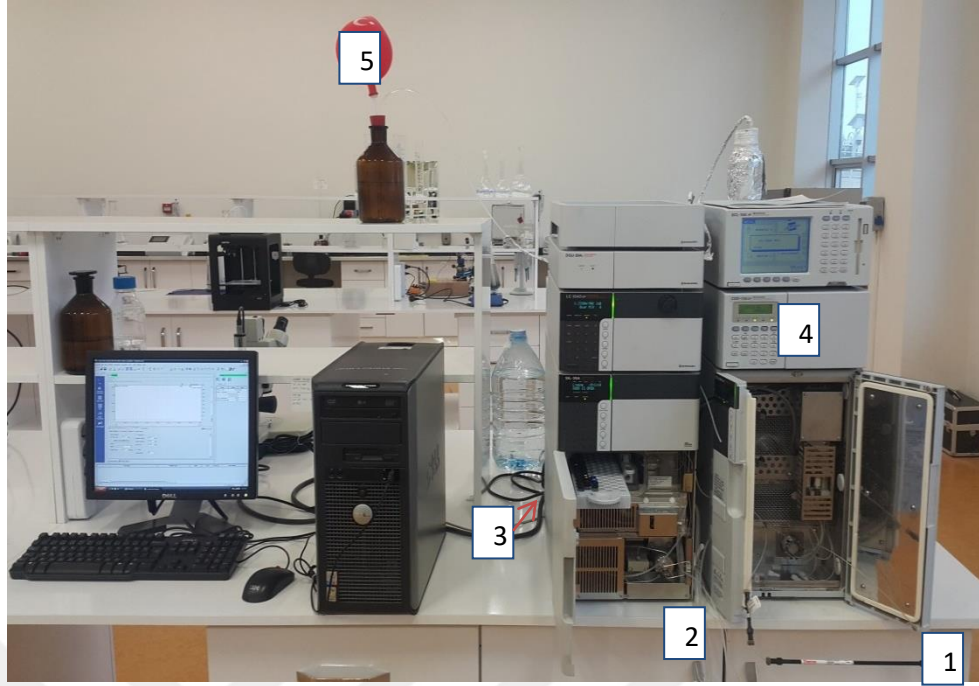
Reaktörün sentetik yeraltı suyu ile beslendiği ilk 5 periyotta simüle yeraltı suyu çeşme suyuna nitrat ve fosfat ilave edilerek hazırlanmıştır. Reaktörde anoksik koşulların sağlanması için giriş suyu  $N_2$  gazı ile 10 dakika boyunca havalandırılmış ve buzdolabında tutulmuştur. Heterotrofik reaktöre su peristaltik pompa (Ismatech Model no: ISM830) ile beslenmiş olup heterotrofik reaktör çıkış suyu da bir haznede toplanarak buradan ototrofik reaktöre beslenmiştir. Çalışmada musluk suyu ile beslenen reaktörler anoksik şartların sağlanması amacıyla giriş suyundan azot gazı geçirilmiş olup besin sürekli olarak anoksik koşullarda ve buzdolabında tutulmuştur. Heterotrofik reaktörde karbon ve elektron kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. Etanol sudaki toplam nitratın bir kısmını giderebilecek kadar eklenmiştir. Çizelge 7'de bu durum belirtilmekte olup 1 mg N için  $2,47 \times 1,5$  mg KOİ gerekmektedir. Ototrofik reaktör ise elementel kükürt ile beslenmiş olup reaktör çıkışı 0.22 mikronluk bir mikrofiltrasyon membranı yolu ile sağlanmıştır. Elementel kükürt haftalık olarak reaktöre eklenmiştir. Haftalık ihtiyacın hesaplanmasında reaksiyon 4 kullanılmış olup teorik değer %20'si fazla kükürt sisteme verilmiştir. Çalışma boyunca giriş suyundan  $NO_3^-$ -N,  $NO_2^-$ -N,  $SO_4^{2-}$ , KOİ, pH ve alkalinite analizleri icra edilmiştir. Heterotrofik ve ototrofik reaktörlerin çıkış sularından ise  $NO_3^-$ -N,  $NO_2^-$ -N,  $SO_4^{2-}$ , HS, KOİ, pH ve alkalinite analizleri icra edilmiştir. Ayrıca membran

biyoreaktörün işletimi gereği günlük olarak akı ve membran basınçları izlenmiştir. Reaktörlerin ürettiği gaz ayrıca not edilerek giderilen nitrat miktarı ile kıyaslanmıştır.

### 3.2.1. Analitik Metotlar

$\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{SO}_4^{2-}$  toplam organik madde (KOİ olarak), ve sülfür analizlerinden önce numune 10 dakika 3000 RPM'de (3024 RFC) santrifüj edilmiştir. Alkalinite ve KOİ (closed reflux metodu) standart metotlarda tarif edildiği şekilde sırasıyla metot no: 2320-B ve metot no: 5220-A ya göre yapılmıştır (Apha, 2005).

Nitrat, nitrit, sülfat iyonları Shimadzu iyon kromatografisi cihazı ile DIONEX AS9 kolonu ile iletkenlik dedektörü ile yapılmıştır. Bu analiz için kromatografik şartlar: 1 mL/min akış oranı; 25 µL enjeksiyon hacmi, 50 °C fırın sıcaklığı ve 9 mM  $\text{NaCO}_3$  kullanılarak yapılmıştır. Dedektörde baskılanmış iletkenlik modülü (suppressed conductivity) Shimadzu marka süpresörler kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan mobil fazın atmosferden  $\text{CO}_2$  bağlamaması için azot atmosferi yaratılmıştır. (1: DIONEX AS9 analitik kolonu, 2: AG9 koruyucu kolonu, 3: Numune tablası, 4:İletkenlik dedektörü, 5: Azot atmosferi yaratılmış mobil faz). Mevcut ölçüm prosedürü literatürde başka çalışmalar için de kullanılmaktadır (Uçar ve ark., 2017; Uçar ve ark., 2016; Uçar ve ark., 2015). Kullanılan kromatografik sisteme Şekil 6'da sunulmuştur.



**Şekil 6.** Tez çalışmasında kullanılan iyon kromatografi sistemi

Sülfür Cord Ruwisch tarafından tarif edildiği şekilde 480 nm’de spektrofotometrede yapılmıştır (Cord-ruwisch, 1985). Bu ölçüm metodu çözünmüş formda renk vermeyen sülfürün iki değerlikli bakır ile reaksiyonu sonucunda kahverengi renk vermesi ve bu rengin spektrofotometrede ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.

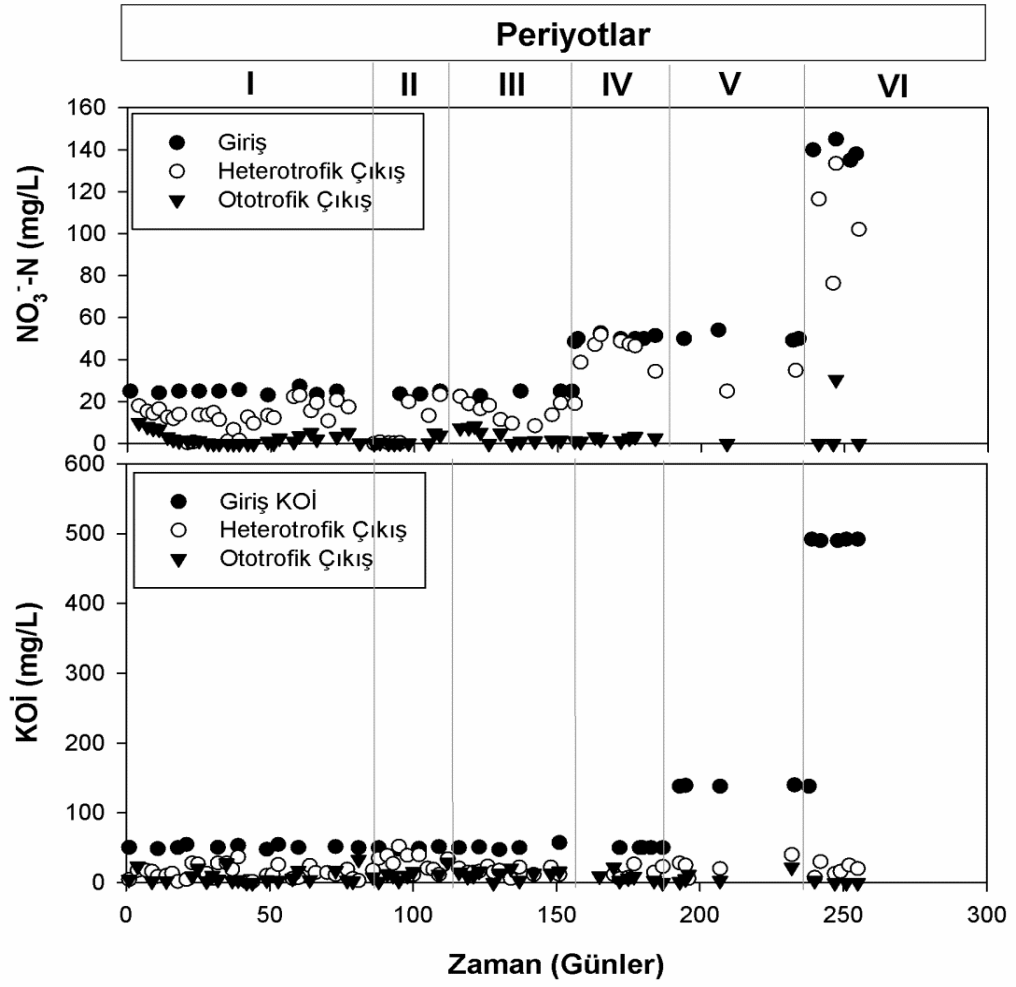
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Heterotrofik Reaktör

#### 4.1.1. Nitrat

Nitrat heterotrofik reaktöre ilk üç periyot boyunca 25 mg/L konsantrasyonunda verilmiştir. Bu reaktöre etanol beslemesi ise stokiyometrik olarak giriş nitratının %50'sinin bu reaktörde giderileceği kadar sağlanmıştır. 3. Periyotta HRT 24 saatten 8.6 saate düşürülmüştür. Beklendiği üzere ilk iki periyot boyunca ortalama çıkış nitrat konsantrasyonu  $11.2 \pm 7.2$  mg/L olup %55 giderime tekabül etmektedir. Bu değer beslenen KOİ konsantrasyonu ile kıyaslandığında teorik olarak uyumludur. 3. Periyotta HRT'nin 8.6 saate indirgenmesi nitrat giderimi üzerinde geçici bir olumsuz etki yaratmasına rağmen periyot sonunda ortalama çıkış nitrat konsantrasyonu  $12.5 \pm 3.83$  değerine inmiştir.

4. periyotta nitrat 50 mg/L mertbenesine çıkarılmış ancak sistemin açlık koşullarına tepkisi izlenmiştir. Bu süreçte KOİ beslemesi önceki periyotlarda olduğu gibi 12.5 mg/L nitrat eşdeğeri olan  $46 \pm 4.7$  mg/L KOİ şeklinde beslenmiştir. Buna göre bu periyot için nitrat giderim verimi açlık koşullarından dolayı düşmüş (muhtemelen) olup çıkış ortalama nitrat konsantrasyonu bu periyot boyunca  $44.9 \pm 5.6$  mg/L'dir. 4 periyotta azalan nitrat giderim oranının artırılması için 5. Periyotta giriş KOİ  $138 \pm 8.7$  değerine artırılarak çıkış nitrat konsantrasyonlarının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu periyotta çıkış nitrat konsantrasyonu 25 mg/L seviyelerine kadar indirgenmiştir.



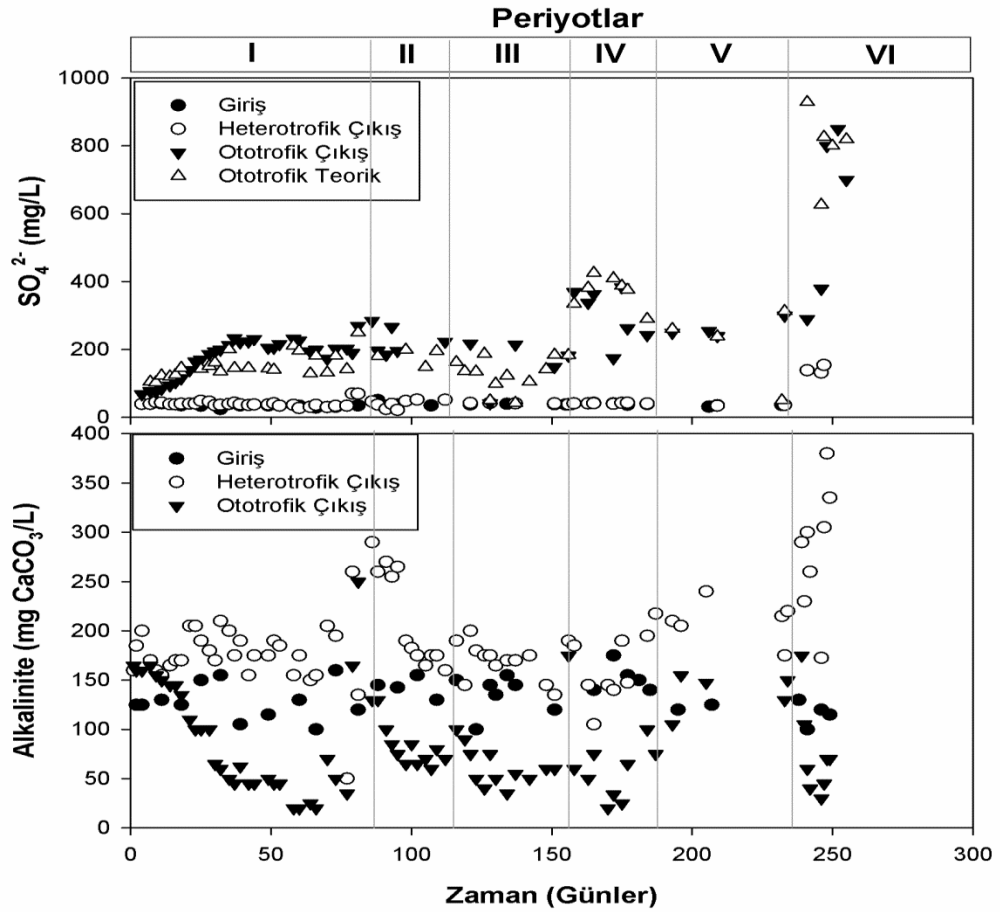
Şekil 7. Nitrat ve KOİ değerleri

Harran ovası yeraltı suyu yüksek nitrat kirliliğine sahip olup bu kirlilik seviyesi mevsimlere göre değişiklik göstermektedir. Çalışmanın son periyodunda bu ovada bulunan ve yüksek nitrat kirliliğine sahip olan bir kuyudan alınan gerçek yeraltı suyu kullanılmıştır. Bu periyotta sisteme  $145 \pm 5$  mg/L nitrat içeriği olan gerçek yeraltı suyu verilip bunun 130 mg/L'sinin giderilebileceği kadar KOİ verilmiştir. Fakat Şekil 7'de görüleceği üzere bu süreçte heterotrofik reaktörde giren nitratin ortalama 34 mg/L'si giderilmiş olup muhtemel sebep yüksek nitrat konsantrasyonu ve düşük HRT'dir.

Nitratin kısmi giderimi çalışmada özellikle amaçlanmıştır. Kısmi olarak arıtılan nitrat heterotrofik reaktör sonrasında ototrofik reaktöre girerek tam denitrifikasyon sağlanmıştır. Bu kısım ototrofik reaktör başlığı altında anlatılmıştır.

#### 4.1.2. Alkalinite

Reaksiyon 1 'e göre 1 gram nitrat azotunun etanol bazlı denitrifikasyonda indirgenmesinde 3.57 mg  $\text{CaCO}_3$  üretilmektedir. İlk üç periyot boyunca ortama heterotrofik nitrat giderimi 12.7 mg/L seviyesindedir. Bu da teorik olarak 45.6 mg'lık bir alkalinite artışına sebep olacaktır. Giriş ortalama alkalinite  $133 \pm 17$  mg/L olup teorik olarak bu değerin 178 mg/L  $\text{CaCO}_3$  seviyelerine ulaşması beklenmektedir.



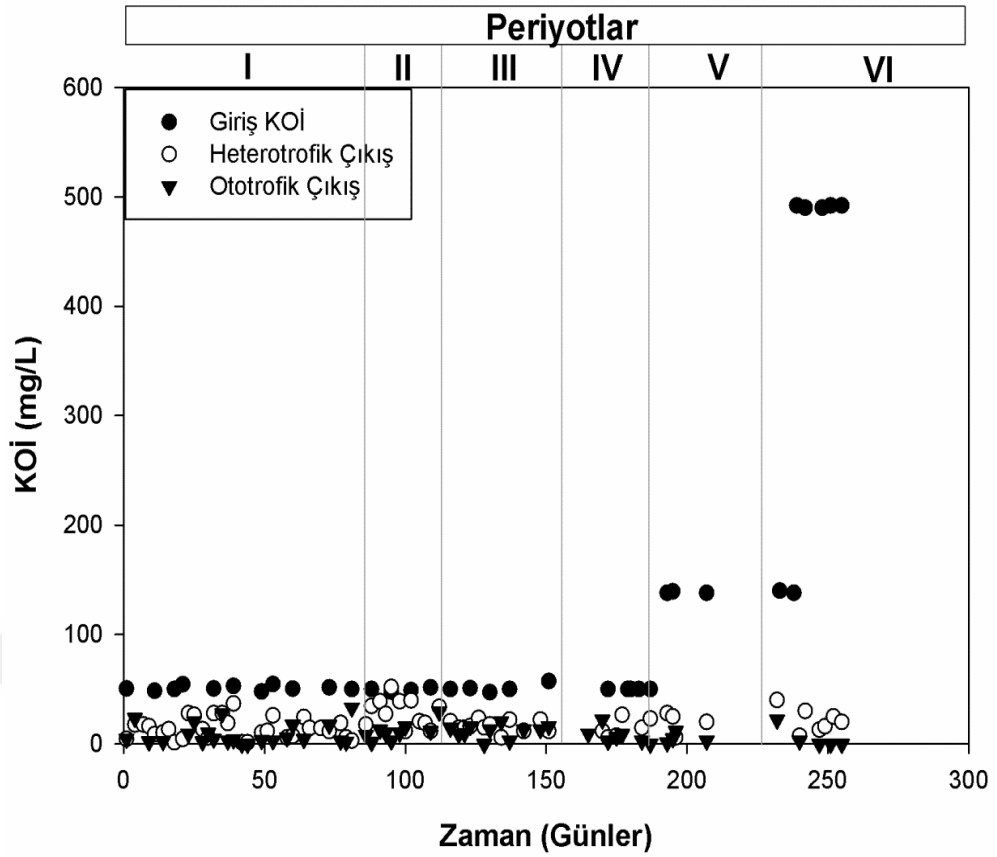
Şekil 8. Alkalinite değerleri

Şekil 8'de oluşan alkalinite konsantrasyonlarının teorik değerler ile uyumlu oldukları görülmektedir. 4 periyotta giriş nitrat konsantrasyonu 50 mg/L'ye

arttırılmasına rağmen, etanol miktarında bir artışa gidilmemiştir. Bu süreçte heterotrofik reaktör çıkış nitrat konsantrasyonu  $44.9 \pm 5.6$  mg/L olup giderilen nitrat konsantrasyonu ile uyumlu alkalinite üretilmiştir. 5. Periyotta ise heterotrofik olarak giderilen nitrat miktarının arttırılması için giriş etanol konsantrasyonu arttırılmıştır. Bu periyotta çıkış nitrat konsantrasyonu  $29 \pm 4.9$  mg/L olup giderilen nitrat miktara bağlı olarak çıkış teorik alkalinite konsantrasyonunun 200 mg/L seviyelerinde olması gerekmektedir. Şekil 8’de  $210 \pm 19$  mg/L olduğu görülebilir. Son periyotta ise gerçek yeraltı suyu sisteme verilmiş olup bu periyotta yüksek KOİ konsantrasyonuna rağmen heterotrofik süreçte giderim verimi sınırlıdır ( $141$  mg/L’den  $107$  mg/L’ye düşerek %24’lük azalış). Ancak sistem çıkışındaki düşük nitrat konsantrasyonu heterotrofik denitrifikasyonun ototrofik reaktörde de devam etmiş olabileceğine işaret etmektedir. Bu periyottaki heterotrofik reaktör ve ototrofik reaktör çıkış KOİ konsantrasyonları incelendiğinde heterotrofik denitrifikasyonun ototrofik reaktörde de devam etmiş olabileceği anlaşılmaktadır.

#### 4.1.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Heterotrofik ototrofik sıralı sistemde KOİ giriş nitrat konsantrasyonunun bir kısmının indirgenebilmesi için reaksiyon uyarınca hesaplanarak verilmiştir. Denitrifikasyon sadece heterotrofik reaktörlerde de yüksek verimde sağlanabilmektedir. Ancak bu sistemlerin dezavantajı reaktörde kullanılmadan çıkış suyuna karışabilecek olan organik maddedir. Sıralı sistemde 2. Basamakta olan ototrofik reaktörde bu KOİ’nin tutulması sağlanabilir.



Şekil 9. KOİ değerleri

Çalışmanın ilk 4 periyodu boyunca 50 mg/L, 5. Periyodunda ise 138 mg/L KOİ giriş suyuna eklenmiştir. İlk 4 periyot için ortalama KOİ  $17.5 \pm 10$  mg/L iken 5. Periyotta ise  $23.8 \pm 11$  mg/L'dir. Son periyotta ise giriş nitrat 50 mg/L'den 140 mg/L'ye; ve KOİ ise 138 mg/L'den 490 mg/L'ye arttırılmıştır (Şekil 9). Bu periyotta çıkış KOİ konsantrasyonunda bir yükselme gözlenmiş olup ortalama değer  $87 \pm 18$  mg/L'dir.

#### 4.2. Ototrofik Reaktör

Kısmi olarak nitrat giderimi sağlanmış su ototrofik reaktörde kükürt bazlı denitrifikasyon süreci ile giderilmiştir. Tüm çalışma boyunca çıkış ortalama nitrat

konsantrasyonu 2 mg/L'nin altındadır. Çalışmanın tüm periyotları için çıkış nitrat konsantrasyonları Şekil 7'de görülmektedir.

İlk 3 periyotta ototrofik reaktör giriş nitrat konsantrasyonu Şekil 7'de görülmekte olup ortalama değeri  $12.2 \pm 7$  mg/L olup bu süreçte çıkış nitrat konsantrasyonu  $1.87 \pm 2$  mg/L'dir. İlk üç periyodun ilk iki periyodunda HRT 18 gün iken, 3. Periyotta bu değer 6.4 gün'e düşürülmüştür. Fakat HRT'nin düşürülmesi çıkış değerlerine herhangi bir olumsuz etki yapmamıştır. Devam eden 4. Periyotta heterotrofik reaktörde açlık koşulları test edildiği için ototrofik olarak giderilen nitrat konsantrasyonu artış göstermiştir. Bu periyot boyunca  $2.2 \pm 0.86$  mg/L'dir. Artan giriş nitrat konsantrasyonuna rağmen ototrofik membran biyoreaktör çıkış nitrat değerleri giriş nitrat değerlerinden etkilenmemiştir. Bu süreçte ototrofik reaktörde HRT 6.4 gün olup çok daha yüksek nitrat konsantrasyonları giderilebilir. 5 periyotta heterotrofik reaktörde KOİ konsantrasyonu arttırılmış olmasına rağmen bu reaktörün çıkış suyundaki  $29.9 \pm 4.9$  mg/L nitrat ototrofik reaktöre giriş yapmıştır. Bu periyotta tam denitrifikasyon sağlanmış olup çıkış nitrat değerleri ölçülebilir seviyenin altındadır.

Son periyotta heterotrofik reaktörde yüksek KOİ konsantrasyonuna rağmen giderim verimi %25'lerde kalmıştır. Fakat takip eden ototrofik reaktörde bu nitrat giderilerek tam denitrifikasyon sağlanmıştır. Bu reaktörde ototrofik koşulların yanında bu periyotta mikсотrofik koşullar oluşmuştur.

#### 4.2.1. Sülfat

Reaksiyon 1 uyarınca 1 mg  $\text{NO}_3^-$ -N için 7.56 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  üretilmektedir. Bu kapsamda reaktörlerin start up evresi sonrasında ürettikleri sülfat ile teorik sülfat birçok aşamada benzerlik göstermektedir. İlk üç aşama için çıkış ortalama sülfat konsantrasyonu  $206 \pm 41$  mg/L iken bu süreç için teorik değer ise 150 mg/L'dir. Takip

eden periyotta ise ototrofik olarak giderilen nitrat miktarında bir artış ile çıkış sülfat  $372\pm42$  mg/L seviyelerine yükselmiştir. 5 periyotta giriş KOİ konsantrasyonunun arttırılması ile ototrofik indirgenen nitrat miktarındaki azalış ile çıkış sülfat konsantrasyonları da azalarak  $215\pm99$  mg/L seviyelerine gerilemiştir. Son periyotta verilen yüksek nitrat konsantrasyonu ise reaktörde yüksek sülfat çıkışlarına sebep olmuş ve 800 mg/L seviyelerine kadar sülfat gözlenmiştir. Sülfatın teorik değerden daha yüksek olmasının birkaç sebebi olabilir. Birincisi reaktörlere besin içinde çözünmüş olarak ya da numune alma-işletim sırasında oksijen sızması kükürdün oksijen ile reaksiyonuna sebep olmuş olabilir. İkincisi ise kükürt orantısızlığı olabilir.

#### 4.2.2. Alkalinite

Ototrofik reaktördeki denitrifikasyon süreci alkalinite tüketen bir reaksiyon olup gram nitrat azotu için  $4.57$  mg  $\text{CaCO}_3$  tüketilmektedir. İlk üç periyot boyunca ototrofik olarak indirgenen nitrat konsantrasyonu ortalama  $13\pm4$  mg/L olup teorik alkalinite ihtiyacı  $60$  mg/L'dir. Bu periyotlarda ototrofik reaktör giriş ve çıkış alkalinite konsantrasyonları sırası ile  $181\pm29$  ve  $85\pm42$  mg/L'dir. Takip eden periyotta ototrofik olarak indirgenen nitrat konsantrasyonu  $42\pm6$  mg/L olup ototrofik reaktördeki alkalinite tüketimi ise  $107\pm36$ mg/L  $\text{CaCO}_3$ 'tür (Grafik 8). 5. Periyotta alkalinite tüketimi  $72.5\pm23$  mg/L olup önceki periyottan %67 daha azdır. Alkalinite tüketimindeki bu azalma 5. Periyotta arttırılan KOİ konsantrasyonu ile açıklanabilir. Bu periyotta KOİ  $46\pm4.7$  mg/L'den  $138\pm8.7$  mg/L'ye arttırılmıştır (Çizelge 7). Bu sayede heterotrofik olarak indirgenen nitrat miktarı da artmıştır. Son periyotta, gerçek yeraltı suyu testlerinde ototrofik reaktör giriş alkalinite konsantrasyonu  $285\pm59$  mg/L'iken reaktör çıkışında  $74\pm43$  mg/L'ye gerilemiştir. Bu periyotta alkalinitedeki azalış,  $45$  mg/L nitratın ototrofik olarak indirgenmiş olması gerektiğine işaret etmektedir. Ancak gerçekte, son periyotta  $100$  mg/L'lik nitratın ototrofik reaktörde giderildiği görünmektedir. Buradan etanol bazlı denitrifikasyon sürecinin ototrofik reaktörde de devam etmiş olabileceği sonucuna varılmaktadır.

#### 4.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

KOİ ilk dört periyot boyunca  $46 \pm 4.7$  mg/L olarak verilmiş ve 5. Ve 6. Periyotta da sırası ile  $138 \pm 8.7$  ve  $490 \pm 20$  mg/L değerlerine yükseltilmiştir. Heterotrofik reaktörlerde denitrifikasyon performansı yüksek olmasına rağmen çıkış suyunun organik madde ile kirlenme riski her zaman vardır. Heterotrofik ototrofik sıralı sistemde ise heterotrofik reaktör çıkış suyundaki oksitlenmemiş KOİ ototrofik reaktörde kullanılabilir. İlk 4 periyot boyunca ototrofik reaktör giriş (heterotrofik reaktör çıkış suyundaki) ve çıkış KOİ değerleri sırası ile  $17.7 \pm 11$  ve  $8 \pm 7.4$  mg/L olup %53'lük bir azalışa karşılık gelmektedir. Takip eden 5. periyotta KOİ'nin  $138 \pm 8.7$  mg/L'ye; ve son periyotta ise  $490 \pm 20$  mg/L'ye arttırılmış olması sistemin KOİ giderim performansına olumsuz bir etki yapmamıştır (Şekil 9). KOİ konsantrasyonunun arttırılması sistem içindeki izlemelerde görünse de sistem çıkışında çalışma boyunca stabil bir çıkış vermiştir.

#### 4.2.4. Membran Filtrasyonu

Çalışmada polietersülfon membran kullanıldı. İlk 114 gün boyunca akı 2.9 l/h ta tutuldu ve hiçbir yıkama olmaksızın 114 gün boyunca işletildi. 115. Gün akı 8 l/h'e çıkartıldı ve membran basıncında yükselmeler gözlenmeye başlandı. Basınç 300 mBar'a ulaştığında kimyasal yıkama yapıldı. Kimyasal yıkama %1'lik NaClO ile 1 saat ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 2 de sırasıyla yapıldı. 115 - 135. Günler arasında membran sadece kimyasal olarak yaklaşık 10 günde bir temizlenirken 135. Günden sonra membran fiziksel olarak da yıkanmaya başlandı ve bu süreçte membranın kimyasal yıkanmasına duyulan ihtiyaç kalktı ve çalışma sadece fiziksel yıkama yapılmak sureti ile tamamlandı.

### 4.3. TARTISMA

Yeraltı sularından nitrat giderimi için biyolojik yöntemler düşük maliyetleri nedeni ile tercih edilmektedir. Sadece heterotrofik ya da ototrofik denitrifikasyon süreçleri bir dizi çalışmada başarı ile nitrat gideriminde kullanılmıştır. Ancak bu süreçlerin kombinasyonu ile kurulan mikсотrofik reaktörler her bir sürecin kendi içinde sahip olduğu dezavantajları azaltmaktadır. Bu avantajlardan biri sistemlerin alkalinite ihtiyaçlarının ortadan kaldırılmasıdır. Ototrofik süreçte gerekli olan alkalinite, öncesinde heterotrofik süreçte üretilir. Çalışma boyunca ortalama alkalinite  $132 \pm 30$  mgCaCO<sub>3</sub>/L olup bu değeri ototrofik süreçte teorik olarak 28 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N indirmek için yeterlidir. Fakat çalışma boyunca 4. Periyotta nitrat 50 ve 6. Periyotta 145 mg/L seviyelerine çıkarılmasına rağmen, sistemdeki heterotrofik süreçte üretilen alkalinite ile çalışma boyunca pH düşüşleri gözlenmemiştir. Sürecin heterotrofik ototrofik sıralı sistem olarak tasarlanması bu noktada avantaj sağlamaktadır. Nitrat öncelikle heterotrofik süreçte indirgenirken alkalinite üretilmektedir. Mikсотrofik sürecin tek bir reaktörde gerçekleştiği sistemlerde alkalinite ihtiyacının ortadan kaldırılması bir hazırlık süreci gerektirmektedir.

Sistemin bir diğer avantajı heterotrofik süreçte okside olmayan KOİ'nin ototrofik reaktörde tutulmasıdır. Çalışmanın son periyodunda  $490 \pm 20$  mg/L'lik giriş KOİ'nin tamamı heterotrofik reaktörde giderilememiş ancak takip eden ototrofik reaktörde kalıntı KOİ giderilmiştir. Bu süreçte 491 mg/L giriş KOİ heterotrofik ve ototrofik reaktörlerde sırası ile  $87 \pm 18$  ve  $2.9 \pm 1.2$  mg/L seviyelerine indirgenmiştir.

Kükürt bazlı ototrofik sistemler kükürtün ucuz olması ve su ortamında gerektiğinde salınması gibi avantajlara sahiptir. Ancak sistemin sülfat üretimi ve içme sularında sülfatın 250 mg/L'ile sınırlandırılmış olması bir dezavantajdır. Sıralı sistem ile nitratın bir kısmı heterotrofik süreçte giderildiği için ototrofik süreçte daha az nitrat indirgenmekte ve dolayısı ile daha az sülfat oluşmaktadır. Fakat bazı yeraltı sularında nitrat ile sülfat beraber bulunabilmektedir. Türkiye'de bulunan Harran

Ovası'nda 2017 yılında yapılan bir çalışmada bazı kuyularda  $83.2 \pm 5.4$  mg  $\text{NO}_3^-$ -N/L'ye varan sülfat değerleri bulunmuş olup tüm ova için ortalama değer 35 mg/L'dir. Nitratin sülfat ile birlikte yüksek konsantrasyonlarda bulunması kükürt bazlı ototrofik reaktörlerin kullanım imkanını azaltmaktadır. Böyle sularda mikсотrofik süreçlerde oran heterotrofik reaktör tarafına doğru kaydırılır ve bu süreç giriş suyuna organik karbon eklenmesi ile sağlanır. Ancak karbon miktarının fazla olması gerektiği durumlarda Heterotrofik reaktördeki arıtılmayan organik substrat ototrofik reaktörde tutulabilir.

Kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde giderilen nitrat için teorik olarak üretilmesi gereken sülfattan daha yüksek sülfat gözlenmesi kaçınılmazdır. Reaktörlere giren besin içerisinde alınan tüm önlemlere rağmen oksijen bulunabilir. Ayrıca kükürt bozunması sonucu da sülfat konsantrasyonlarında artış gözlenebilir. Çalışmanın ilk 3 periyodunda kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinde giderilen nitrat  $12.2 \pm 8$  mg/L'iken ortalama atık sülfat konsantrasyonu  $182 \pm 55$  mg/L olup teorik olarak üretilmesi gereken miktardan 38 mg/L daha fazladır. Yapılan benzer çalışmalarda da yüksek sülfat gözlenmiş olup oksijenle sülfat teorik değerden 75 mg/L yukarısına kadar sülfat değerleri bildirilmiştir (Şahinkaya ve Dursun, 2012).

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yeraltı sularında bulunan en yaygın kirletici olan nitratın kolon ve membran biyoreaktör sıralı sisteminde giderimi araştırılmıştır. Mavi bebek hastalığına sebep olan nitratın giderimi için biyolojik giderim yöntemleri gerek pahalı katalizörlere ya da kimyasallara gereksinim duymaması gerekse hızlı doğası nedeni ile tercih edilmektedir. Ancak kullanılan elektron ve karbon kaynaklarının tipine göre belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Örneğin elektron kaynağı kullanılması durumunda sülfat ve asidite üretimi, ototrofik indirgeme yöntemlerinin en önemli dezavantajı iken, çıkışta organik madde kalıntısı oluşma ihtimali ise heterotrofik indirgeme yöntemlerinin dezavantajıdır. Bu çalışmada ise heterotrofik bir kolon reaktör ile ototrofik bir membran biyoreaktör sıralı olarak bağlanarak miksotrofik bir süreçte nitrat giderimi başarılmıştır.

Membran biyoprosesler son yıllarda giderek artan bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek kaliteli çıkış suyu alınabilen bu sistemlerdeki en önemli dezavantaj ise işletim ve ilk yatırım maliyetinin artmasıdır. Çalışmada bu nedenle membran proses sıralı sistemin ikinci aşamasında kullanılmış olup enerji giderleri optimize edilmiştir. Çalışmada giriş nitrat konsantrasyonu yüksek suların arıtımında heterotrofik ototrofik sıralı denitrifikasyon sistemi kullanılarak çıkış suyu sülfat değerleri kontrol altında tutulabilir. Çalışmada 50 mg/L Nitrat azotu giderilirken verilirken, etanol dozlaması kontrolü ile çıkış sülfat konsantrasyonları 250 mg/L'nin altında tutulmuştur. Sıralı sistemde ilk heterotrofik süreçte üretilen alkalinite, takip eden ototrofik süreçte kullanılarak harici alkalinite ihtiyacı ortadan kaldırılmıştır. Çalışmada 143 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N arıtılırken, yüksek nitrat yüklemelerinde ototrofik reaktör kalıntı  $\text{KOI}$  ve nitrat takip eden ototrofik reaktörde giderilmiştir.

## KAYNAKLAR

- ARCHNA, SURINDER, K. S., ve RANBIR, C. S., 2012. Nitrate Removal from Ground Water: A Review. E-Journal of Chemistry Volume 9, Issue 4, Pages 1667-1675 <http://dx.doi.org/10.1155/2012/154616>.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA.
- ARAUZO, M., 2017. Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: A simple and effective procedure for delimiting Nitrate Vulnerable Zones. Science of the Total Environment, 575, 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.139>.
- ARDI, L. E., DAL, A., ve TEZ, S., 2013. Human health risk identification of nitrate concentration in drinking water.
- ASLAN, S., ve TÜRKMAN A., 2006. Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor. Process Biochem 41:882–886.
- BELLONA, C., DREWES, J.E., OELKER, G., LUNA, J., FILTEAU, G., ve AMY, G., 2008. Comparing nanofiltration and reverse osmosis for drinking water augmentation. J Am Water Works Ass 100:102–116.
- BEN HAMOUDA, S., TOUATI, K., ve BEN AMOR, M., 2017. Donnan dialysis as membrane process for nitrate removal from drinking water: Membrane structure effect. Arabian Journal of Chemistry, 10, S287–S292. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.035>.
- BOHDZIEWICZ, J., BODZEK, M., ve WASIK, E., 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. Desalination 121:139–147.
- BURGHATE, S., 2014. Journal of Environmental Science , Computer Science and Engineering & Technology, (February).
- CARDOSO, R.B., SIERRA-ALVAREZ, R., ROWLETTE, P., FLORES, E., GOMEZ, J., ve FIELD, J. A., 2006. Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions, Biotechnology and Bioengineering, 20 December 2006 Pages 1148-1157.

- CEVAAL, J.N., SURATT, W.B., ve BURKE, J.E., 1995. Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado. *Desalination* 103:101–111. doi: 10.1016/0011-9164(95)00091-7.
- CORD-RUWISCH, R., 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, 4, 33–36.
- ÇAKMAK, Ö., 2007. Eskişehir ilinde yeraltı ve yüzeysel sularda nitrat kirliliğinin kaynakları göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi.
- DELLA ROCCA, C., BELGIORNO, V., ve MERİÇ, S., 2007. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, 204(1–3 SPEC. ISS.), 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.023>.
- GREEN, M., ve SHELEF G., 1994. Treatment of nitrate contaminated groundwater for drinking purposes. In: Zoller U (ed) *Groundwater contamination and control*. Marcel Dekker Publishers, New York, pp 587–606.
- GREENAN, C.M., MOORMAN, T.B., PARKIN, T.B., KASPAR, T.C., ve JAYNES, D.B., 2009. Denitrification in wood chip bioreactors at different water flows. *J Environ Qual* 38:1664–1671.
- JENSEN, V.B., DARBY, J.L., SEIDEL, C., ve GORMAN, C., 2014. Nitrate in potable water supplies: alternative management strategies. *Crit Rev Env Sci Tec* 44:2203–2286.
- KAPOOR, A., ve VIRARAGHAVAN, T., 1997. Nitrate removal from drinking water-review. *J Environ Eng* 123:371–380. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372.
- LEW, B., HIRSIZ, P., BELIAVSKI, M., AŞKENAZI, A., SVITLICA, O., KHAN, A., TARRE, S., BIRA, D., ve YEŞİL, M., 2012. Characterization of denitrifying granular sludge with and without the addition of external carbon source. *Bioresour Technol* 124:413–420.
- LI, R., FENG, C., HU, W., Xİ, B., CHEN, N., ZHAO, B., ve PU, J., 2016. Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation. *Water Research*, 89, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.044>.
- LOMAS, H., KANTON., MACNEIL, S., DU, J., ARMES, S.P., RYAN A.J., LEWIS A.L., ve BATTAGLIA G., 2007. Biomimetic pH Sensitive Polymersomes for Efficient DNA Encapsulation and Delivery. *Advanced Materials*, December, 2007 Pages 4238-4243.

- LUK, G.K., ve AU-YEUNG, W.C., 2002. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater. *Adv Environ Res* 6:441–453.
- MANSELL, B.O., ve SCHROEDER, E.D., 2002. Hydrogenotrophic denitrification in a microporous membrane bioreactor. *Water Res* 36:4683–4690.
- MATĚJŮ, V., ČIŽÍNSKÁ, S., KREJČÍ, J., ve JANOCH, T., 1992. Biological water denitrification – a review. *Enzyme Microb Tech* 14:170–183. doi: 10.1016/0141-0229(92)90062-S.
- MOHSENI-BANDPI, A., ELLIOTT, D.J., ve ZAZOULI, M.A., 2013. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. *J Environ Health Sci Eng* 11:35. doi: 10.1186/2052-336X-11-35.
- PENG, L., LIU, Y., GAO, S. H., CHEN, X., ve Nİ, B. J., 2016. Evaluating simultaneous chromate and nitrate reduction during microbial denitrification processes. *Water Research*, 89, 1–8.
- REZVANI, F., SARRAFZADEH, M.H., EBRAHIMI, S., ve OH, H.M., 2017. Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review. *Environmental Science and Pollution Research*.
- RIVETTA, M.O., BUSSB, S.R., MORGANB, P., SMITH, J.W.N., ve BEMMENTB, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Res* 42(16):4215–4232.
- ROBERTSON, W.D., ŞİŞİRME, D.W., PTACEK, C.J., ve CHERRY, J.A., 2000. Long term performance of in situ reactive barriers for nitrate remediation. *Groundwater* 38:689–695.
- ŞAHİNKAYA, E., ve DURSUN, N., 2012. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. *Chemosphere*, 89(2), 144–149.
- ŞAHİNKAYA, E., KILIÇ, A., ÇALIMLIOĞLU, B., ve TOKER, Y., 2013. Simultaneous bioreduction of nitrate and chromate using sulfur-based mixotrophic denitrification process. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.050>.
- ŞAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., AKTAŞ, Ö., UÇAR, D., ve WANG, Z., 2015. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor. *Chemical Engineering Journal*, 268, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.045>.

- ŞAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., ve UÇAR, D., 2016. A novel elemental sulfur-based mixotrophic denitrifying membrane bioreactor for simultaneous Cr(VI) and nitrate reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.032>.
- ŞAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., ve UÇAR, D., 2017. A novel elemental sulfur-based mixotrophic denitrifying membrane bioreactor for simultaneous Cr(VI) and nitrate reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 324(2), 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.032>.
- SAMATYA, S., KABAY, N., YÜKSEL, U., ARDA, M., ve YÜKSEL, M., 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchanger Resins. *React Funct Polym* 66:1206–1214.
- SCHIPPER, L.A., ROBERTSON, W.D., ALTIN, A.J., JAYNES, D.B., ve CAMERON, S.C., 2010a. Denitrifying bioreactors-an approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecol Eng* 36:1532–1543.
- SHARMA, S.K., ve SOBTI, R.C., 2012. Nitrate removal from ground water: a review. *E-J Chem* 9:1667–1675. doi: 10.1155/2012/154616.
- SHRIMALI, M., ve SINGH, K.P., 2001. New methods of nitrate removal from water. *Environ Pollut* 112:351–359. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00147-0.
- SOARES, M.I.M., 2000. Biological denitrification of groundwater. *Water Air Soil Poll* 123:183–193. doi: 10.1023/A:1005242600186.
- UÇAR, D., ÇOKGÖR, E. U., ve ŞAHİNKAYA, E., 2016. Heterotrophic-autotrophic sequential system for reductive nitrate and perchlorate removal. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(2), 183–191. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1065009>.
- UÇAR, D., ÇOKGÖR, E. U., ŞAHİNKAYA, E., ÇETİN, U., BEREKETOĞLU, C., ÇALIMLIOĞLU, B., ve YURTSEVER, A., 2017. Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic-autotrophic sequential system. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 116, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.017>.
- UÇAR, D., ÇOKGÖR, E. U., ve ŞAHİNKAYA, E., 2015. Evaluation of nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrifying processes. *Water Science & Technology: Water Supply*, 91, 1–11.
- USEPA, 2013. Introduction to in situ bioremediation of groundwater. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.

- VASILIADOU, I.A., PAVLOU, S., ve VAYENAS, D.V., 2006. A kinetic study of hydrogenotrophic denitrification. *Process Biochem* 41:1401–1408. doi: 10.1016/j.procbio.2006.02.002.
- YEŞİLNACAR, M. I., ve GÜLLÜOĞLU, M. S., 2008. Hydrochemical characteristics and the effects of irrigation on groundwater quality in Harran Plain, GAP Project, Turkey. *Environmental Geology*, 54(1), 183–196. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0804-9>.
- ZHAI, S., ZHAO, Y., Jİ, M., ve QI, W., 2017. Simultaneous removal of nitrate and chromate in groundwater by a spiral fiber based biofilm reactor. *Bioresource Technology*, 232, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.076>.
- ZHAI, Y., ZHAO, X., TENG, Y., LI, X., ZHANG, J., WU, J., ve ZUO, R., 2017. Groundwater nitrate pollution and human health risk assessment by using HHRA model in an agricultural area, NE China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137(November 2016), 130–142.
- ZHANG, Y., CHEN, Y., ve CHEN, G., 2003. Chemical denitrification of nitrate from groundwater. *Huan Jing Ke Xue* 24:9–12.
- WAKIDA, F.T., ve LERNER, D. N., 2005. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Research* January 2005, Pages 3-16 January 2005, Pages 3-16.
- WANG, X., XING, L., QIU, T., ve HAN, M., 2013. Simultaneous removal of nitrate and pentachlorophenol from simulated groundwater using a biodenitrification reactor packed with corncob. *Environ Sci Pollut Res* 20:2236–2243. doi: 10.1007/s11356-012-1092-9.

## ÖZGEÇMİŞ

**Cemile Şeyma ARZUM YAPICI**

### **Kişisel Bilgiler**

Doğum Tarihi: 28.07.1994

İletişim: 05076561388

Mail: seymaarzum@gmail.com

Ehliyet: B Sınıfı

### **Eğitim**

**Lisans:** Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2012 - 2016

**Yüksek Lisans:** Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2016 – Halen (Tez Dönemi)

### **Stajlar**

DSİ 15. Bölge Müdürlüğü – Saha Stajı 2014

Başarı Çevre Mühendislik LTD. ŞTİ. – Büro Stajı 2015

### **Sertifikalar**

Çevre görevlisi belgesi var

### **Projeler**

İçme Sularında Nitrat Ve Perklorat'ın Elemental Kükürt ( $S^0$ ) Ve Tiyosülfat ( $S_2O_3^{2-}$ ) Bazlı Ototrofik Ve Miksotrofik Membran Biyoreaktörlerde İndirgenmesi (11Y014 TÜBİTAK Projesi , Asistan Öğrenci 2017)

Yüksek konsantrasyonlarda organik kirletici içeren evsel atıksuların dinamik membran biyoreaktörler ile arıtılması (17068 BAP Projesi, Asistan 2017)

### **Akademik Çalışmalar**

Özlem Demir, Müjgan Yıldız, Ümit Sercan, Cemile Şeyma Arzum. “ ATIKSULARIN GERİ KAZANILMASI VE YENİDEN KULLANILMASI” , HRÜ Mühendislik Dergisi Cilt 2, Sayı 2 (2017).

### **Yabancı Dil**

İngilizce: Orta seviyede