

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YERALTI SULARINDAN PERKLOMAT VE NİTRAT'IN MEMBRAN
FİLTASYONU İLE GİDERİMİ**

Perihan GÜNDOĞDU

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2020

Doç. Dr. Deniz UÇAR danışmanlığında, Perihan GÜNDÖĞDU'nun hazırladığı “**Yeraltı Sularından Perklorat ve Nitrat’ın Membran Filtrasyonu ile Giderimi**” konulu bu çalışma 24/07/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Deniz UÇAR

Üye : Doç. Dr. A. Dilek ATASOY.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER.....

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Nitrat	1
1.1.1.Kirlетici olarak nitrat kaynakları.....	1
1.1.2. Nitrat'ın sağlık etkileri	4
1.1.3. Yasal düzenlemeler	5
1.1.4. Nitrat giderimi için kullanılan yöntemler	6
1.2. Perklorat	8
1.2.1. Perklorat'ın sağlık etkileri	8
1.2.2. Yasal düzenlemeler	9
1.2.3. Kullanım alanları	10
1.2.4. Perklorat'ın giderim yöntemleri	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
2.1. Nitrat Ayrım Yöntemi	12
2.1.1. Adsorpsiyon.....	12
2.1.2. İyon değişimi	15
2.1.3. Membran filtrasyon	17
2.1.4. Ters osmoz	18
2.2. Nitrat İndirgeme Yöntemleri	19
2.2.1. Kimyasal indirgeme.....	20
2.2.2. Biyolojik indirgeme.....	21
2.3. Perklorat Ayrım Yöntemleri.....	28
2.3.1. Adsorpsiyon.....	28
2.3.2. İyon seçimi	29
2.3.3. Membran filtrasyon	30
2.4. Perklorat İndirgeme Yöntemleri.....	31
2.4.1. Kimyasal indirgeme.....	31
2.4.2. Biyolojik indirgeme.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. Dead-end Mekanizması.....	35
3.2. NF90 ve RO (Ters Osmoz) Membranları.....	35
3.3. Sentetik Yeraltı Suyu	36
3.4. Çalışma Koşulları	37
3.4. Analitik Yöntemler.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	40
4.1. NF 90 15 Bar	40
4.2. NF 90 20 Bar	42
4.3. RO SW30 20 Bar	44
4.4. RO SW30 25 Bar	46
4.5. Saf Su Akıları.....	48
4.5.1. Nf90 15 bar saf su akısı	49
4.5.2. Nf90 20 bar saf su akısı	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	64

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YERALTI SULARINDAN PERKLORAT VE NİTRAT'IN MEMBRAN FİLTASYONU İLE GİDERİMİ

Perihan GÜNDOĞDU

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr. Deniz UÇAR
Yıl:2020, Sayfa: 64**

Nitrat ve perklorat yeraltı sularında bulunabilen anyonlardır. Nitrat mavi bebek hastalığına sebep olurken perklorat vücutta tiroksin hormonları olarak bilinen (triiodotironin-T3 ve tiroksin-T4) hormonların konsantrasyonunu düşürür. Tiroksin hormonları bazal metabolizma hızını ayarladığı için bu hormonların seviyesindeki azalma metabolizma hızının azalması ile sonuçlanır. Bu durum ise vücuttaki tüm sistemlerin daha yavaş çalışmasına (özellikle çocuklarda büyüme ve gelişimin olumsuz etkilenmesine) sebep olur. Bu anyonların su ortamından giderilmelerinde çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Biyolojik süreçlerde bir elektron donörü varlığında nitrat azot gazına perklorat ise zararsız olan klorür ve oksijene indirgenir. Ancak içme sularının mikroorganizmalar tarafından arıtımı halk tarafından kabul edilmesi zor bir süreçtir. Bazı bölgelerde etanol (alkol) ya da metanol gibi elektron donörlerinin kullanılması ekstra toplumsal direnç getirebilir. Bu çalışmada yeraltı sularında bulunabilen nitrat ve perkloratın Dead-End filtrasyon mekanizmasında ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları ile giderimi çalışıldı. Sentetik olarak hazırlanan yeraltı suyuna 100 mg NO_3^- -N/L ve 5 mg ClO_4^- /L eklenerek filtrasyon testlerine tabi tutuldu. Nanofiltrasyon membranı olarak NF90 15 ve 20 barlık çalışma basınçlarında ters osmoz için ROSW30HR membranı 20 ve 25 barlık basınçlarda çalışıldı. Membranların filtrasyon mekanizmasına ROSW30HR pH'nın etkisinin değerlendirilebilmesi için pH 3, 7 ve 10 test edildi. Çalışma sonuçlarına göre en yüksek nitrat giderimi RO membranı ile 25 bar ve pH 10 koşullarında, en perklorat giderimi ise NF 90 membranı ile 20 bar ve pH 10 koşullarında elde edildi. En yüksek akı NF 90 membranı 15 bar pH 3 koşullarında ile sağlanırken, Kimyasal yıkamanın membran akısını %87 ile 53 arasında geri kazandırabildiği gözlemlendi. Çalışma gerek perkloratın gerekse nitratın NF90 ve ROSW30HR membranları ile %100 oranında olmasa bile %90 ile 80 arasında giderilebileceğini ortaya koymaktadır.

ANAHTAR KELİMELELER: Nitrat filtrasyonu, perklorat filtrasyonu, Deadend filtrasyon sistemi, Yeraltı sularının arıtımı.

ABSTRACT

MSc Thesis

REMOVAL OF PERCHLORATE AND NITRATE FROM GROUNDWATER BY MEMBRANE FILTRATION

Perihan GÜNDOĞDU

**HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz UÇAR
Year: 2020, Page: 64**

Nitrate and perchlorate are anions that can be found in groundwater. While nitrate causes blue baby disease, perchlorate lowers the concentration of hormones in the body known as thyroxine hormones (triiodothyronine-T3 and thyroxine-T4). Since thyroxine hormones regulate the basal metabolic rate, a decrease in the level of these hormones results in a decrease in the metabolic rate. This causes all systems in the body to work slower (especially in children, growth and development are negatively affected). Various physicochemical and biological methods are used to remove these anions from the water environment. In the presence of an electron donor in biological processes, nitrate is reduced to nitrogen gas, whereas perchlorate is reduced to harmless chloride and oxygen. However, the treatment of drinking water by microorganisms is a difficult process to be accepted by the public. In some areas, the use of electron donors such as ethanol (alcohol) or methanol can bring extra social resistance. In this study, removal of nitrate and perchlorate, which can be found in groundwater, by reverse osmosis and nanofiltration membranes in Dead-End filtration mechanism was studied. 100 mg NO_3^- -N/L and 5 mg ClO_4^- /L were added to the synthetic groundwater and subjected to filtration tests. As nanofiltration membrane, NF90 was used at 15 and 20 bar pressures and for reverse osmosis, ROSW30HR was used at 20 and 25 bar pressures. pH 3, 7 and 10 were tested to evaluate the effect of pH on the filtration mechanisms. According to the results of the study, the highest nitrate removal was achieved with RO membrane under pH 10, at 25 bar pressure, and the highest perchlorate removal was achieved with NF membrane with 15 bar pressure at pH 3. While the highest flux was provided with NF90 membrane, it was observed that chemical washing could recover the membrane flux between 87 and 53%. The study reveals that, although nitrate and perchlorate couldn't be removed at 100% efficiency, around 90% nitrate and 80% perchlorate removal was possible with NF90 and ROSW30HR membranes.

KEY WORDS: Nitrate filtration, Perklorat filtration, Dead-end filtration system, Treatment of groundwater

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezine başlamama vesile olan Sayın Doç. Dr. Deniz UÇAR hocama, yine bu tezin konusunun seçiminde, uygulamasında ve çalışmamda yardımlarını esirgemen danışmanım Sayın Doç. Dr. Deniz UÇAR'a, laboratuvarında yardımlarını esirgemeyen Sayın ekip arkadaşlarıma ve özellikle Amine YÜCEL 'e, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana maddi, manevi destek olan değerli aileme özellikle kardeşim Fatma GÜNDOĞDU ve VelatGÜNDOĞDU'ya teşekkürlerimi sunarım.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat sınır değerleri.	8
Şekil 1.2. A, Dünya stratosferindeki sülfat aerosolleri içinde; B, Misyon Vadisi, San Diego; C, potas sylvinit madeni, Saskatchewan/Kanada; D, Searles Gölü evaporitleri, Kaliforniya; E, Andean Altiplano'da Bolivya playa evaporit kabukları; F, Silvinit zengin pota.....	10
Şekil 2.1 Yukarıdaki çalışmada bahsedilen 1,75 g/L'lik bir reçine dozu için ölçülen ve hesaplanan zaman profilleri arasındaki karşılaştırma.....	13
Şekil 2.2. Kitosan kaynakları	15
Şekil 2.3. Perklorat indirgenmesinin biyokimyasal yolları (Bardiya and Bae, 2011)	32
Şekil 3.1. Dead-end filtreleme mekanizması: 1-N ₂ gaz tüpü; 2-N ₂ gaz vanası; 3-basınç göstergesi, 4- dead-end mekanizma; 5-manyetik karıştırıcı; 6-süzüntü toplama kabı; 7-dijital ağırlık ve 8- bilgisayar (Aktaş ve ark., 2017).....	35
Şekil 4.1. NF 90 membranı 15 bar basınç için akı zaman grafiği	40
Şekil 4.2. NF 90 membranı 15 bar basınç için nitratin zamana göre değişimi.	41
Şekil 4.3. NF 90 membranı 15 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi.....	42
Şekil 4.4. NF 90 membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği	43
Şekil 4.5. NF 90 membranı 20 bar basınç için nitratin zamana göre değişimi	43
Şekil 4.6. NF 90 membranı 20 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi	44
Şekil 4.7. ROSW30HR membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği.....	45
Şekil 4.8. RO membranı 20 bar basınç için nitratin zamana göre değişim.....	45
Şekil 4.9. RO membranı 20 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi.....	46
Şekil 4.5. ROSW30HR membranı 25 bar basınç için akı zaman grafiği.....	47
Şekil 4.6. RO membranı 25 bar basınç için nitratin zamana göre değişimi	47
Şekil 4.7. RO membranı 25 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi.....	48
Şekil 4.8. 15 Barda NF90 membranı ile pH 3'te yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları. ...	50
Şekil 4.9. 15 Barda NF90 membranı ile pH 7'de yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları. ..	50
Şekil 4.10. 15 Barda NF90 membranı ile pH 10'da yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.	51
Şekil 4.11. 20 Barda NF90 membranı ile pH 3'te yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları. .	51
Şekil 4.12. 20 Barda NF90 membranı ile pH 7'de yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları. 52	
Şekil 4.13. 20 Barda NF90 membranı ile pH 10'da yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. İçme sularında nitrat parametreleri için limit değerler	5
Çizelge 1.2. Arıtılmamış atık sularda azot değerleri	6
Çizelge 1.3. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat sınır değerleri	9
Çizelge 2.1. Literatürde iyon değişimi ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar	17
Çizelge 2.2. Literatürde membran filtrasyon ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar	18
Çizelge 2.3. Literatürde ters osmoz ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar	19
Çizelge 2.4. Literatürde yapılmış birkaç çalışma	20
Çizelge 2.5. Literatürde farklı elektron kaynakları kullanılarak yapılmış birkaç çalışma	24
Çizelge 2.6. Literatürde adsorpsiyon ile yapılmış birkaç çalışma	28
Çizelge 2.7. Literatürde iyon değişimi ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar	30
Çizelge 2.8. Literatürde membran filtrasyon ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar	30
Çizelge 2.9. Literatürde kimyasal indirgeme ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar	31
Çizelge 2.10 Literatürde biyolojik indirgeme ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar	34
Çizelge 3.1. NF90 ve SW30HR membran özellikleri	36
Çizelge 3.2. Ters osmoz ve nanofiltrasyon çalışmalarında kullanılan şartlar	37

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Aktif Membran Yüzey Alanı
BAC	Biyolojik Aktif Karbon
ClO	Hipoklorit
ClO ₃	Klorat
ClO ₂	Klorit
ClO ₄	Perklorat
Fe ⁰	Sıfır Değerlikli Demir
HCl	Hidroklorik Asit
HDTMA	Hegzadesiltirmetilamonyum
HIX	Hibrit İyon Değiştirici
IBER	Biyofilm-Elektrot Reaktör
IEMB	İyon Değişim MembranıBiyoreaktörü
IX	İyon Değiştirici
Jw	Su akısı
MBfR	MembranBiyofilm Reaktör
NF	NanofiltrasyonMembran
N ₂	Azot Gazı
NO ₂	Azot dioksit
NO ₂ ⁻	Nitrit
NO ₃ ⁻	Nitrat%10 Etanol + %15 Benzin
PES	Polietersülfan
PHA	Polihidroksialkanoatlar
PHB	Poli Beta-hidroksibutirat
RO	Ters Osmoz
S ⁰	Kükürt
S ₂ O ₃ ²⁻	Tiyosülfat
V	Δt sürede (saat) Filtre olan Sıvı Hacmi (L)
V _i	Besleme Suyu Akış Hızı
V _p	Permeat Hacmi
V _r	Konsantre Akış Hızı
VRF	Hacim Azalma Faktörü
ZVI	Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
%R	Su Geri Kazanım Oranı

1. GİRİŞ

Nitrat (NO_3^-), bir azot ve üç oksijen atomundan oluşan bir nitrik asit (HNO_3) tuz iyonudur. Perklorat ise (ClO_4^-) atmosferde ozon ile klor gazlarının reaksiyonu sonucunda (Parette ve ark., 2005) oluşmasına rağmen, esasen ticari olarak üretilmektedir.

Kurak bölgelerde bulunan nitrat yataklarında ClO_4^- bulunabilmektedir (Atacama Çölü/Şili). Arıtılmamış evsel ve endüstriyel atık sulardan ve gübre kullanımından yeraltı sularında NO_3^- -N ve ClO_4^- birlikte bulunabilmektedir. Yeraltı sularına kolaylıkla karışabilmesinin nedeni düşük adsorpsiyon özellikleri ve yüksek çözünürlük değerleridir. Örnek olarak amonyum perklorat, 200 g/L'lik çözünürlük değerine sahip olup düşük adsorpsiyon eğilimi nedeniyle yeraltı sularına kolaylıkla karışabilmektedir (Kang ve ark., 2008).

1.1. Nitrat

1.1.1. Kirletici olarak nitrat kaynakları

Nitrat, yeraltı ve yüzey sularında doğal olarak veya antropojenik kaynaklı olarak bulunabilmektedir. Nitrat kirlenmesinin temel kaynakları, bitkisel ve hayvansal atıkların parçalanması, katı atık deponi alanlarından gelen sızıntı sular, evsel ve endüstriyel kaynaklı atık sular, tarımda gübre kullanımı ve sulama yüzey akış suları oluşturur (Keskin, 2010).

Doğal ve antropojenik kaynaklar olarak sınıflandırılabilirdiği gibi kirleticilerin çevreye verilme şekline bağlı olarak noktasal ve noktasal olmayan yayılı kaynaklar olarak da ayrılabilir.

Noktasal kaynaklı kirlilik, evsel ve endüstriyel atık su deşarjları, gaz depolama tankları, endüstriyel alanlar, çöp ve kimyasal atık depolama alanlarından kaynaklanan sızıntılar örnek olarak verilebilir. Kırsal alanlarda sulu gübre depolama tesisleri ve

gübre tanklarının bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, tıkanmamış terk edilmiş kuyular ve sondajlar, uygun olmayan şekilde inşa edilmiş kuyular ve düdenler, yeraltı suyunun yüzeydeki nokta kaynaklarından hızlı bir şekilde kirlenmesine izin verebilir ve çoğu zaman bu nitrat miktarının zararlı bir seviyeye yükselmesine neden olurlar (Hallberg ve Keeney, 1993).

Noktasal olmayan kirletici kaynaklar ise daha geniş alanları etkileyebilen ve çevre kirliliğine neden olabilen kaynaklardır. Örnek olarak, tarımsal alanlarda pestisit ve gübrelerin geniş alanlara aşırı miktarda ve zamansız uygulanması sonucu yayılması ve yüzeyden yıkanarak su kaynaklarına sızması veya kanalizasyon sistemlerinden, septik tanklardan kaynaklanan sızıntılar verilebilir.

Yeraltı ve yüzey sularında nitrat kirliliği, nitrat kontrol stratejilerinin uygulanmadığı sahalarda, çoğunlukla akiferin yapısı ve özelliklerine de bağlı olarak gözlenebilmektedir. Su potansiyeli olan karstik akiferlerde, genellikle hızlı, kayaçla kısa süre temas eden bir dolaşım vardır ve bu nedenle, karstik akifere bir kirlilik girişi olduğunda, doğal tutunum az gerçekleşebilmektedir (Polat, 2009).

Bir diğer kaynak yağış sularıdır. Doğal azot kaynaklarına, antropojen etkilerden uzak bölgelerdeki yağış sularının getirdiği azot yükleri örnek olarak verilebilir. Doğal kaynaklar yayılı kaynak tipinde olmakla birlikte gübreleme, hayvancılık, sulama tarımsal faaliyetler, septik tanklar, kanalizasyon vs. örnek olarak verilebilir. Antropojen kaynaklar ise noktasal kaynak tipinde olup endüstriyel faaliyetler, düzensiz depolama sahaları, büyük ölçekli hayvan çiftlikleridir.

Antropojenik kaynakları 3 alanda inceleyebiliriz.

- Evsel Kaynaklar
- Endüstriyel Kaynaklar
- Tarımsal Kaynaklar

Evsel kirletici kaynaklar, kanalizasyon şebekeleri ve septik tanklardır. Kanalizasyon borularında çeşitli sebeplerle hasar görme ve bozulmalar nedeniyle

sızmalar olabileceğinden yeraltı sularına organik, inorganik veya bakteriyel kirleticiler olarak katkıda bulunabilmektedir.

Tipik bir septik tank sisteminden akan akıntıdaki toplam azot konsantrasyonu 25-60 mg/L aralığında olup bu toplamın büyük bir kısmı amonyaktır. Akıntılardaki amonyum iyonları nitrata okside olabilir, toprak yüzeyinin altındaki septik tanklara absorpsiyon ile iletebilir ve nihai olarak yeraltı suyuna ulaşabilir (Cakmak ve ark., 2010).

Endüstriyel kaynaklı kirlilik, koklaştırma tesisleri, bazı kimyasal endüstriler, yapay gübre ve nitroselüloz fabrikaları gibi, tekstil sanayi, gıda endüstrileri, deri endüstrileri, bira fabrikaları, süt endüstrileri ve mezbahalar ve azot bileşiklerinin kullanıldığı ilaç sanayisi, temizlik malzemeleri, kontraplak üretimi, kereste üretimi, tekstil endüstrileri için hammadde, plastik ve metal iyileştirme endüstrileri de örnek olarak verilebilir.

Boussingault (McCosh, 1984) ve VonLiebig (Shenstone, 1895) tarafından nitratin bitki gelişimi üzerinde sınırlayıcı element olduğu teorisi geliştirilmiştir. Ve atmosferdeki azotun biyolojik fiksasyonu sonucunda bitkinin kullanabilir biçime çevrildiği belirlenmiştir.

Tarımsal üretimin artması için kullanılan gübre, önemli girdilerden biridir. İstenilen düzeyde uygulanmadığında verim ve kalitede önemli bir düşüş ve fazla uygulanması durumunda ise gübrenin yıkanması ile taban ve yüzey sularının kirliliğine neden olmaktadır. Kullanılan gübrenin bir kısmı bitkiler tarafından kullanılmakta ve geriye kalan kısmı ise yeraltı sularına karışmaktadır. Kullanılan gübreden verimli bir şekilde faydalanabilmek için gübrenin verilme zamanı, metodu, bitki çeşidi, toprak karakteri, iklim ve topraktaki bitki besin maddesi miktarı gibi veriler dikkate alınmalıdır.

Yapılan birçok çalışmada, yaygın bir kirletici olan nitratin tarımsal faaliyetler ile ilişki olduğunu söylenmektedir (Olhan ve Ataseven, 2009).

1.1.2. Nitrat'ın sağlık etkileri

İçme suyundaki aşırı nitrat seviyeleri, alınan doza bağlı olarak akut ve kronik nitrat ve nitrit zehirlenmesinin yanı sıra çeşitli reaksiyonlar sonucu oluşan nitrozaminlerden kaynaklı insan sağlığı üzerinde etkilidir (Fan ve Byer, 1987; Camargo ve ark., 2005; Hamlin, 2006).

Su ve besinler aracılığıyla alınan nitrat, kısmen bağırsak florasındaki mikroorganizmalar ve diğer kimyasal reaksiyonlar sonucu (özellikle klorla dezenfeksiyon uygulamalarında) hidroksilamine ve amonyağa indirgenir. Asit ortamda nitrat bu indirgenme ürünü olan aminlerle ve amidlerle reaksiyona girerek N-nitroso bileşiklerini oluşturur. Oluşan bu N-nitroso bileşikler ise insanlarda ve hayvanlarda kanserojen etki gösteren bileşiklerdir (Keskin, 2010). Nitrozaminlerin mutajenik ve teratojenik etkileri de söz konusudur (Bayraktar ve ark., 1998).

Gıdalarda fazla miktarda nitrat bulunması durumunda şu etkilere sahiptir:

- 1) Kanda hemoglobinin methemoglobine dönüşmesi sonucu dokulara yeterli oksijenin iletilmemesi (Anoksiya). Özellikle 3-6 ay bebeklerde
- 2) Kan basıncında aşırı düşmeye bağlı hemodinamik bozukluklar
- 3) Kanserogenik etkiye sahip nitrozaminlerin şekillenmesi

Hemoglobinin methemoglobine dönüşümü normal şartlarda organizmalarda alyuvarlarda bulunan redüktaz enzimi oluşan methemoglobini tekrar hemoglobine dönüştürür. Ama özellikle yeni doğanlarda enzim sisteminin tam olarak şekillenmemesinden dolayı nitrat alımı methemoglobin riskini daha da artırmaktadır (Keskin, 2010). Sularda 45 ppm'den yüksek miktarda nitrat bulunması bebeklerde halk arasında mavi bebek olarak bilinen methemoglobinemia'a sebep olur (Fan ve Byer, 1987).

Canlılarda kanserojen etkiye sahip olan nitrozaminlerin başlıcaları; dimetilnitrozamin (NDMA), dietilnitrozamin (NDEA), nitrozoprolidin (NPyr) ve

nitroozopiperidin (NPIP), nitrosoprolin (NPRO)'dir (Mirvish, 1995). Bununla birlikte gıdalarla alınan C ve E vitamininin N-nitrozo bileşiklerinin alınmasına bağlı kanser olaylarını azalttığı belirtilmiştir (Mirvish, 1995; Chow ve Hong, 2002).

1.1.3. Yasal düzenlemeler

Ülkemizde İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmelik uyarınca nitrat sınır değeri 50 mg/L'dir (Yesilnacar ve ark., 2008). Bununla birlikte Avrupa Halkları İçme Suyu Yönetmeliği'nde nitrat ve nitrit için sırasıyla 50 mg/L ve 0.5 mg/L, Amerikan Çevre Koruma Ajansı nitrat ve nitrit sınır değerleri 45 mg/L NO_3^- -N ve 1 mg NO_2^- -N/L olarak ve Dünya Sağlık Örgütü kısa süreli maruziyette 50 mg/L ve 3 mg/L olarak kabul etmişlerdir (Della Rocca ve ark., 2007). Bunun yanı sıra Tarımsal Kaynaklı Nitrat Kirliliğine Karşı Suların Korunması Yönetmeliği'nde 50 mg NO_3^- -N/L konsantrasyon sınırı bulunmakta olup bu standardı aşan alanlar hassas alan olarak kabul edilmektedir (EC, 2000).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) bebeklerde methemoglobinden korumak amacıyla içme sularında Nitrat konsantrasyonunu 10 mg NO_3^- -N/L olarak belirlemiştir (Yang ve Seto, 2007). Farklı kaynaklara göre içme sularında nitrat limit değerleri çizelge 1.1'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. İçme sularında nitrat parametreleri için limit değerler

	Nitrat (mg/L)
Sular Hakkında Yönetmelik, İnsani Tüketim Amaçlı 2005	50
TS, 266 (Türk Standartları)	50
WHO (Dünya Sağlık Örgütü)	50
Avrupa Birliği İçme Suyu Standardı	50
USEPA	45

Farklı azot çeşitleri için arıtılmamış atık sularda azot değerleri çizelge 1.2’de sunulmuştur.

Çizelge 1.2. Arıtılmamış atık sularda azot değerleri

Azot Türü	Derişim	Kişi Sayısı	Yükleme Hızı (g/gün.kişi)
Azot (NO_3^- -N)	40	20-85	23
Organik Azot	15	8-35	8.5
Serbest Amonyak	25	12-50	14.2

(0.57 m³/gün.kişi debiye göre belirlenmiştir)(Göncü, 2001)

1.1.4. Nitrat giderimi için kullanılan yöntemler

Yeraltı suyu sistemindeki nitrat kirliliği ve içme suyu temini ciddi bir küresel sorun haline gelmiştir. Bu nedenle, nitrat kirliliğini kontrol etmek ve hafifletmek için etkili arıtma süreçlerini bulma üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Su alanlardaki nitrat giderilmesini azaltmak için çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır.

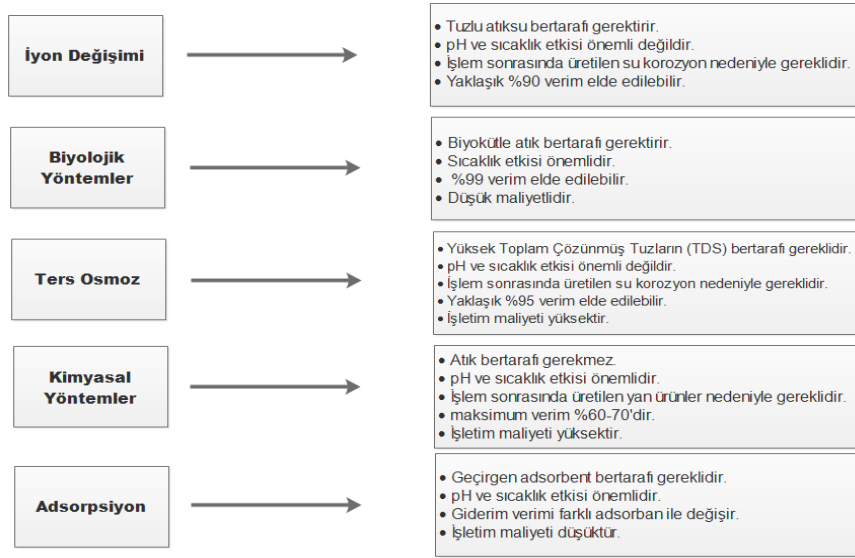
Fiziko-kimyasal yöntemler, ters osmoz, iyon değiştirme, distilasyon ve elektrodializ içme suyunda nitrat arıtımı için kullanılan yöntemlerdir (Siripong ve Rittmann, 2007; Moon ve ark., 2008). Bu yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca, bu teknolojiler hem pahalı hem de yerinde (in-situ) arıtım için uygun yöntemler değildir. Bu nedenle, biyolojik yöntemler olan ototrofik ya da heterotrofik bakteriyel denitrifikasyon alternatif arıtma yöntemi olarak düşünülebilir (Mirvish, 1995; Sierra-Alvarez ve ark., 2007).

Biyolojik denitrifikasyonla nitratın dışındaki diğer iyon konsantrasyonlarında bir değişiklik olmaz. Denitrifikasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için farklı substratlar denenmiştir. Yaygın olarak metanol, etanol veya asetat gibi sıvı karbon kaynakları su içerisine ilave edilmiştir. Metanol, en yüksek denitrifikasyon hızına sahip olmasına rağmen, kaynağın içme suyu olarak kullanılması durumda sağlık

riskleri söz konusudur. Ayrıca şeker ve glukoz şurupları da karbon kaynağı olarak test edilmiştir. Son yıllarda PHB (polihidroksibütrat) de denitrifikasyon sürecinde substrat olarak kullanılmıştır. Yüzeysel sulardan gelen noktasal olmayan kirliliği azaltmak için denitrifikasyon duvarlarının kullanılması da uygulanabilir bir yaklaşımdır. Bu duvarlar yeraltı suyu akışına dikey olacak biçimde kanallar kazılarak inşa edilir ve böylece akifer materyali organik maddeyle (örneğin saman tozu) karışır. Ayrıca ilave edilen organik materyal denitrifikasyonun gerçekleşmesinde karbon kaynağı olarak görev yapar (Shrimali ve Singh, 2001).

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (İhara ve ark., 2006). Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça tercih edilmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir.

Birçok su ve atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin basit ve verimli bir yöntem olmasından dolayı çok tercih edilmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri içme suyu, evsel, tekstil, restoran, boya, mezbaha, süt endüstrisi, sızıntı suları, kâğıt endüstrisi, deterjan ve maden atık suları gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, deklorinasyon (klorsuzlaştırma), 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 gideriminde yaygın olarak kullanılabilir (Mollah ve ark., 2001; Chen ve Ravallion, 2004).



Şekil 1.1. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat sınır değerleri (Srinivasan ve Sorial, 2009).

1.2. Perklorat

1.2.1. Perklorat'ın sağlık etkileri

Perklorat, iyodürün tiroit bezlerindeki ($\text{Na}^{+}/\text{I}^{-}$) seçici geçirgen membranından geçişi için rekabetçi bir inhibisyona sebep olur. Bu durum, metabolizma hızının düzenlenmesinden sorumlu olan tiroksin hormonlarının (triiodotironin-T3 ve tiroksin-T4) sentezini engeller (Wolff, 1998). Bu hormonların eksiklikleri metabolizma hızının düşük olması ile sonuçlanır. Düşük metabolizma hızı, çocuklarda büyüme ve gelişmeyi, yetişkinlerde ise kalp rahatsızlığı gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ayrıca bu hormonlar, merkezi sinir sisteminin, beynin ve iskelet yapısının gelişiminden yine bu hormonlar sorumludurlar (Sungur ve Atan, 2013). Metabolizma hızının azalmasına bağlı olarak çıkabilecek sağlık sorunları aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Düşük tiroksin kandaki yağ ve kolesterolün artmasına
- 2) Fiziksel ve ruhsal gelişme bozukluğu, depresyon, panik atak ve kusma hastalığı (bulimia) gibi birçok psikolojik hastalığa
- 3) Hamilelerde ise gebelik zehirlenmesi (pre-eklampsisi), anemi, erken doğum, düşük doğum ağırlığı, ölü doğum ve doğum sonrası ciddi kanamalara sebep

olmaktadır.

1.2.2. Yasal düzenlemeler

Günümüzde 1 µg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda ölçülebilen perklorat 1997 yılına kadar gravimetrik ve spektrofotometrik yöntemler ile 100 µg/L mertebesine kadar ölçülebiliyordu. Birçok ülkede mevcut kirliliklerin varlıkları ve boyutları tespit edilmiştir. Amerika'da bulunan Ulusal Bilim Akademisi (NAS)'ne göre referans dozu için 0.7 µg ClO₄⁻/kg vücut ağırlığı olarak bildirmiştir (Tikkanen ve ark., 2006). EPA ise bu değeri güvenlik katsayısı ile çarpıp (x10) bir kişinin ortalama 70 kg ve günde 2 litre su içeceği kabulü ile 24.5 µg/L olarak bildirmiştir (Eilperin, 2008). ABD'ye göre içme sularında maksimum perklorat kontaminasyonunun 1 ile 18 ppb arasında olduğu söylenmiştir (Bilgin ve Cengiz, 2013). Bu süreçte ABD'de bulunan bazı eyaletler kendi standart değerlerini belirlemişlerdir (Çizelge 1.3).

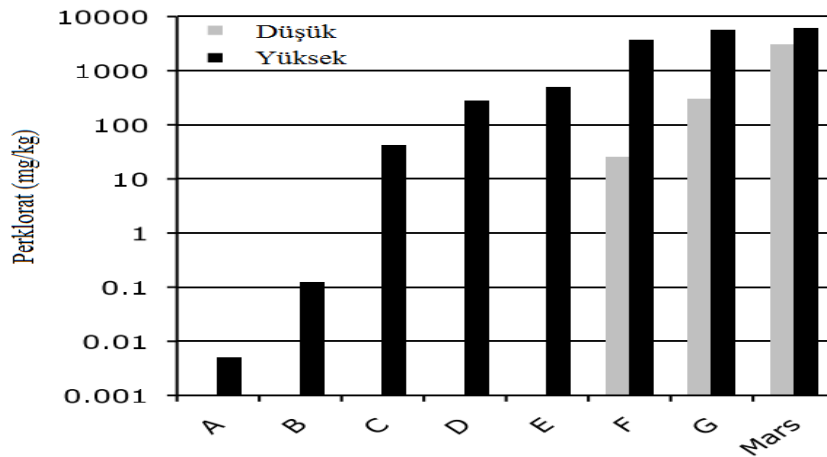
Çizelge 1.3. Bazı ABD eyaletlerinde uygulanan perklorat sınır değerleri (Srinivasan ve Sorial, 2009).

Eyalet	Değer (µg/L)	Standart Tipi	Yıl
California	6	MKK*	2007
Massachusetts	2	MKK	2006
Texas	4	İSED	2002
Arizona	14	STRS	2003
Nevada	18	ES	2005
New Mexico	1	İSTS	2006
	5	İSPS	
New York	18	KBD	2008

*MKK: Maksimum kirlenici seviyesi; İSED: içme suyu eylem seviyesi; STRS: sağlık temelli rehberlik seviyesi; ES: eylem seviyesi; İSTS: içme suyu tarama seviyesi; İSPS: içme suyu planlama seviyesi; KBD: kamu bildirim düzeyi

1.2.3. Kullanım alanları

Perklorat, doğal süreçlerle oluşmasına rağmen, ticari olarak üretilmektedir. Füze ve roket sistemleri başta olmak üzere katı yakıtlarda, bazı ilaçların üretiminde (hipertroidi tedavisi için), karayolu güvenlik fişeklerinin yapımında, havai fişeklerde, patlayıcılarda, pillerde ve otomobil emniyet sistemlerinde kullanılmaktadır. Benzer katı yakıtlara nazaran kimyasal yapısı, yüksek verim ve çalışma prensibi yönüyle farklılık gösterir. Bu özelliklerinden ötürü, amonyum perklorat bazlı roket yakıtları, uzay ring servislerinde, uçaklarda acil durumda koltukla birlikte pilotların tahliyesinde, NASA'nın Mars Keşif mekikleri gibi uygulamalarda düzenli olarak uygulanmaktadır (Davenas, 2012).



Şekil 1.2. A, Dünya stratosferindeki sülfat aerosolleri içinde; B, Misyon Vadisi, San Diego; C, potas sylvinite madeni, Saskatchewan/Kanada; D, Searles Gölü evaporitleri, Kaliforniya; E, Andean Altiplano'da Bolivya playaevaporit kabukları; F, Silvinite zengin pota

Atmosferde ozon ile klor gazlarının reaksiyonu (Catling ve ark., 2010) ve potas cevheri, playa kabuğu, hanksit ve silvit gibi mineraller doğal perklorat kaynağıdır (Bardiya ve Bae, 2011). Dünyada bilinen en büyük kaynak Şili'de bulunan Atamaca Çölü'dür.

1.2.4. Perklorat'ın giderim yöntemleri

Perkloratın giderilmesi için geliştirilen fizikokimyasal prosesler, iyon değişimi (Gu ve Coates, 2006), membran prosesler (ters osmoz, elektrodializ, ultra ve nanofiltrasyon) (Roach ve Tush, 2008), aktif karbon adsorpsiyonu (Parette ve ark., 2005), kimyasal indirgeme (Huang ve ark., 2008) ve elektrokimyasal indirgeme (Contreras ve ark., 2002)'dir. Bu proseslerin seçici olmamaları ve yüksek maliyetleri nedeniyle sınırlı uygulama alanına sahiptirler. Giderim-indirgeme oranının yavaş olması ya da başka anyonların ortamda bulunması durumunda aktif yüzeylerin hızla doygunluğa ulaşması bu proseslerin başarısını sınırlandırmaktadır. Bu prosesler farklı çevresel şartlara ihtiyaç duyup (sıcaklık, basınç, pH) deşarj problemi olan yüksek hacimde konsantre halde atıksu üretmektedir. Tüm bu metotlar Srinivasan ve Sorial'in derlemesinde değerlendirilmiş olup (Srinivasan ve Sorial, 2009); yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması ve teknolojinin iyi bilinmesi gibi avantajlardan dolayı biyolojik arıtım metotları en çok tercih edilen yöntemdir.

Bu bölümde bahsedilen nitrat ve perklorat giderim yöntemlerinden bu anyonların sudan ayrılmasını öngören yöntemlerde ilgilenilmesi gereken ikincil bir kirlilik oluşurken (adsorbant + adsorbat karışımı gibi), biyolojik süreçlerde ise yöntemin halk tarafından kabul edilmemesi gibi dezavantajlar vardır. Temiz bir arıtım süreci açısından ters osmoz ve nanofiltrasyon teknolojileri tercih edilebilir. Bu tez çalışmasında da nitratın ve perkloratın nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri ile giderilebilirliği araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Birçok tarım, evsel ve endüstriyel atık sularda nitrat ve perklorat konsantrasyonu son yıllarda önemli bir artış göstermektedir. Nitrat ve perklorattoksitesitesi, sudan nitratın ve perkloratın uzaklaştırılması için yeni teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır (Canter, 2019). Bu teknolojilerin adsorpsiyon, iyon değişimi veya ters osmoz gibi ayırım yöntemleri ve kimyasal ve biyolojik işlemler gibi giderim yöntemleri mikroorganizmaların gaz halindeki azota indirgenmesini sağlar. Ayırım yöntemlerinin ana dezavantajı, iyonların başka bir yüzeye tutunması sonucunda ortamda konsantre hale gelmesi ikincil bir arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, çevre dostu ve yüksek verimli bir teknolojinin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmektedir. Biyolojik indirgeme, atık su için iyi bilinen bir arıtmadır.

2.1. Nitrat Ayırım Yöntemi

2.1.1. Adsorpsiyon

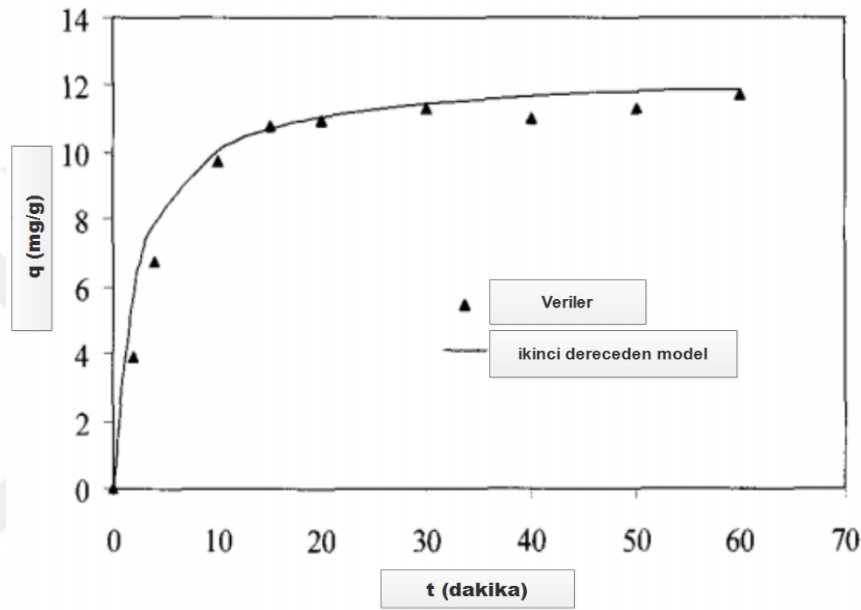
Adsorpsiyon, malzemenin (adsorbat) bir gaz veya sıvı fazdan geçtiği ve katı veya sıvı yoğunlaştırılmış faz (yüzey) üzerinde yüzeysel bir monomoleküler tabaka oluşturduğu bir işlem olarak tanımlanabilir (Crawford ve Quinn, 2017).

Geçmişte, adsorpsiyon işlemi henüz atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmakla birlikte daha iyi kalitede arıtılmış atık su çıkışına yönelik talepler, nitratın giderimi üzerinde adsorpsiyon sürecinin yoğun bir şekilde incelenmesine ve kullanılmasına yol açmıştır.

Literatürde adsorpsiyon ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar şu şekilde özetlenebilir.

Yapılan bir çalışmada, reçine iyonize bir adsorban Amberlite IRA 400 kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, adsorpsiyon mekanizması ile ilgili bilgileri geliştirmek ve kinetik parametreleri belirlemek ve çalışma, kontrollü pH ve sıcaklıkta

bir kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş. Partiküllerin büyüklüğü, karıştırma hızı, nitrat konsantrasyonu ve kullanılan adsorban kütlesi gibi bazı parametrelerin etkisi incelenmiş. Kimyasal reaksiyonun küresel süreci kontrol ettiğini bulmuşlardır; iki kinetik model, sözde birinci ve ikinci derece reaksiyonlar daha sonra işlemi tarif etmek için karşılaştırılmış. Adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetiği izlediğini bulmuşlardır.



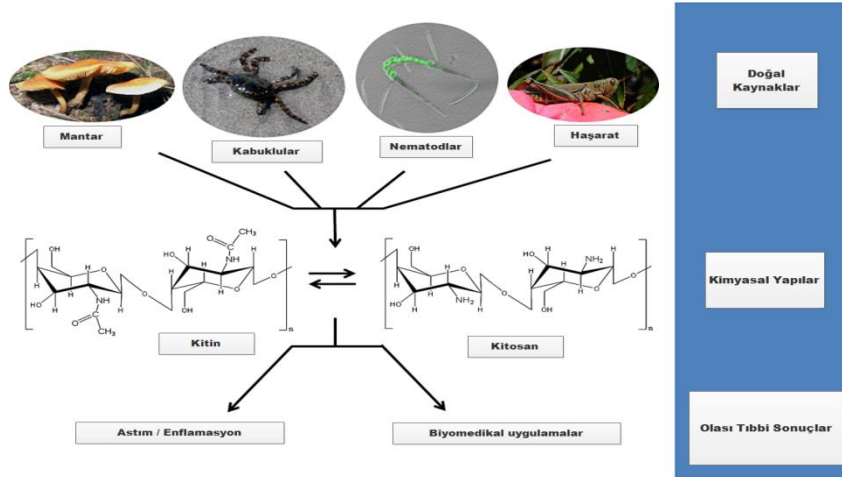
Şekil 2.1. Yukarıdaki çalışmada bahsedilen 1.75 g/L'lik bir reçine dozu için ölçülen ve hesaplanan zaman profilleri arasındaki karşılaştırma

Yukarıdaki çalışma, reçine Amberlite IRA 400 üzerinde nitrat sorpsiyonunun aşağıdaki özelliklerini ortaya çıkarmıştır:

- Başlangıç konsantrasyonunun ve sipariş kinetiği üzerindeki reçine miktarını
- Başlangıçtaki nitrat konsantrasyonlarını arttırmak için nitratların adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.
- Sorpsiyon kinetiği, başlangıç konsantrasyonunun ve sorbent dozajının, kinetik parametreleri
- Elde edilen parametrelere göre, miktar q_t emilmiş nitratların herhangi bir zamanda t herhangi bir zamanda ve herhangi bir konsantrasyon ve reçine dozajı için tahmin ettiği gözlenmiştir (Chabani ve ark., 2006).

Son zamanlarda, nitratin sulu çözeltiden adsorban (Afkhami ve ark., 2007) mineral bazlı (Bhardwaj ve ark., 2012) ve tarımsal atık (Xing ve ark., 2011) gibi farklı adsorbanlar kullanılarak nitratin atık sudan uzaklaştırılması için çaba harcanmıştır. Bununla birlikte, bu malzemeler, küçük tanecik boyutu veya düşük desorpsiyon verimi dahil olmak üzere, pratik uygulamalarını engelleyebilecek bazı doğal sınırlamalara sahiptir. Adsorpsiyonla nitrat gideriminde verimin artırılması için yüzey protonlaması (Yin ve ark., 2007), metal de nitrat adsorpsiyonunu artırtmak için (Cheng ve ark., 1997) ve yüzey aktif cismi modifiye mineral gibi teknikler uygulanmıştır. Ancak bu değiştiricilerin çevre üzerinde potansiyel olumsuz etkileri olmuştur. Sonuç olarak, kolayca yeniden kullanılabilir, teknik olarak uygulanabilir ve çevre dostu bir adsorban geliştirilmesi nitratin uzaklaştırılması için çok önemlidir. Doğal polimerler, özellikle kitin ve bunun türevi kitosan gibi polisakkaritler, atık sudaki birçok iyon için etkili bir adsorban olarak çok dikkat çekmiştir. Kitosan, sudaki kirleticilerin adsorpsiyonu ve uzaklaştırılması için gerekli olan yüksek miktarda amino ve hidroksil fonksiyonel grup içeriğine sahip olduğu bulunmuştur (Bhatnagar ve Sillanpää, 2009).

Yapılan başka bir çalışmada, Çapraz bağlı kitosanmelamin-glüter aldehid terpolimerinin hazırlanmasına çalışılmış. Reçine, nitratin kontamine sudan seçici adsorpsiyonu için kullanılan Kuaternize Melamin-Glüteraldehit-Kitosan Reçinesi (QMGCRC) oluşturmak üzere Tetrametil amonyum klorür (TMAC) ile kuaternize edilmiştir. Hazırlanan reçine FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve optimizasyon adsorpsiyon koşulları kesikli yöntemle yapılmıştır. Nitratin reçineye adsorpsiyonu, adsorbe edilmiş reçinenin FTIR analizi ve UV-Vis analizi ile teyit edilmiştir. Reçine, 1000 mg/mL nitrat çözeltisinden 117.6 mg/g adsorpsiyon kapasitesi olduğunu gözlemlemiştir (Aneesh ve Jishna, 2017). Adsorpsiyon kapasitesi, yakındaki dört nehirden toplanan su örnekleri ile de test edildi ve reçinelerinin adsorpsiyon kapasitesi fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir. Reçine rejenere edilmiş ve 5 döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesi test edilmiştir. Kuaternize reçinenin iyonları, seçici adsorpsiyon ve değişim mekanizması yoluyla nitrat iyonları değiştirilmiştir.



Şekil 2.2. Kitosan kaynakları

Kitosan, kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir amino polisakkarittir. Kitin ise, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda mevcut olan ve yeryüzünde selülozdan en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir.

Yapılan başka bir çalışmada ise Hidrotalsit bileşiklerinin, anyonik kontaminantları sulu sistemlerden çıkarma kapasitelerini arttıran yüksek anyon adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Bu çalışmada, nitratların Mg-Al ve Zn-Al gibi çeşitli katmanlı çift hidroksitler (LDHs) tarafından adsorpsiyonu araştırılmıştır. LDHs iki değerlikli katyonların doğası ve içeriği adsorpsiyon süreci üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mg/Al molar oranı 3.0 olan kalsine Mg-Al LDH, diğer kalsine LDHs kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon olgusu, x-ışını kırınımı ve kızılötesi çalışmalarla iyi bir şekilde desteklendiği gözlemlenmiştir (Hosni ve Srasra, 2008).

2.1.2. İyon değişimi

İyon Değişimi benzer elektrik yüklü iyonların katı ile temas halindeki bir çözeltiden katının yüzeyine tutunarak katı üzerindeki iyonlar ile yer değiştirdiği doğal bir prosesidir.

İyon değişimi mekanizması, çeşitli iyon değiştirici maddelerle yapılabilmektedir. Bunlara örnek olarak toprak, doğal katılar, humus, selüloz, yün, protein, aktif karbon, lignin, kömür, metal oksitler, alg ve bakteri gibi canlı hücreler gösterilebilir. Bu tür maddelere genel olarak iyon değiştirici maddeler denir (Uslu, 1986).

İyon değişimi yaygın olarak içme suyu ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle sulara sertlik yaratan Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarının uzaklaştırılması, yeraltı sularından demir ve mangan giderilmesi için kullanılan bir işlemdir. Deiyonizasyon çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında kullanılır. Katyonlar H^+ veya Na^+ , anyonlarda OH ile yer değiştirirler. Örneğin; gümüş, altın, uranyum gibi değerli maddelerin, yan ürün olarak eldesinde deiyonizasyon kullanılır. Bunun dışında nükleer reaktörlerden gelen radyoaktif maddelerin geri kazanılması, hastane ve laboratuvar atıklarının uzaklaştırılması içinde deiyonizasyon kullanılmaktadır. İlk iyon değiştiriciler doğal zeolitlerdir, sonra bunları organik ve inorganik sentetik maddeler ve reçineler izlemiştir. Son zamanlarda daha geniş kullanım alanı reçineler granüler formda veya tespah tanecikleri şeklinde diziliş gösterirler (Hearst ve Ifft, 1976). İyon değişimi, sudaki nitrat ile yer değiştirmek için klorür gibi bir maddeye ihtiyaç duyar. İyon değiştirme ünitesi, klorür ile yüklü özel reçine boncuklarla dolu bir tanktır. Kirlenmiş su tankın üzerinden geçtiğinde, nitrat klorür ile değiştirilir. Reçine bir sodyum klorür çözeltisi kullanılarak geri yıkanarak şarj edilir. İyon değiştirme yöntemi, yüksek miktarda sülfat içeren su haricinde çok etkili bir yöntemdir. Bu durumda sülfat, değişim sürecinde nitrat ile rekabet eder (Self ve Waskom, 2013).

İçme suyundan nitrata uzaklaştırmak için harcanan yenilenebilir tuzlu suyun toplu biyolojik denitrifikasyonu ile bir tezgâh ölçekli iyon değişim süreci geliştirilmiştir. İyon değişimi ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Literatürde iyon değişimi ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(de Heredia ve ark., 2006).	Sulardan nitrat giderim yeteneğini araştırmak için Amberlite IRN-78 iyon değişim reçinesini kullanıp bir laboratuvar çalışması yapılmış. Testlerde iki sentetik su ve iki yeraltı suyu kullanılmış. Klorür, sülfat ve bikarbonat gibi diğer rekabetçi anyonların varlığını dikkate alarak iyon değişimi Langmuir tipi bir model önerilmiş. Amberlite IRN-78 iyon reçinesinin nitrat tutma kapasitesi 105 mg/g olduğu bulunmuş. Langmuir'in izotermi hem sentetik hem de yeraltı suları için deneysel verilere çok iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.
(Primo ve ark., 2009)	Sulu çözeltilerden nitrati uzaklaştırmak için Purolite A 520E ve Purolite A 300 reçinelerinin davranışı karşılaştırmak için bir laboratuvar çalışması yapılmış ve her iki reçinenin nitrat gideriminin etkinliği karşılaştırılmış. Bu reçinelerin seçici olmayan karakteri nedeniyle sülfat gibi diğer anyonları sulu çözeltiden çıkarabildiği gözlemlenmiştir. Purolite A 520E ve Purolite A 300 reçineleri için nitrat tutma kapasiteleri sırasıyla 83.3 ve 183 mg/g olduğu bulunmuştur.
(Boumediene ve Achour, 2004)	Nitratlar ve sülfatlar ile yüklü olan yeraltı suyunun, Purolite A 520 E adlı spesifik bir reçineler iyonik değişimi ile denitrifikasyonu çalışılmış. Yeraltı sularının belirli reçineler (Purolite A 520 E) ile denitrifikasyonu üzerine hazırlanan bu çalışmanın gerekli hedefe götürdüğünü doğrulamakta ve nitrat tutma kapasitesi 0.73 moleq/L olduğu bulunmuştur.

2.1.3. Membran filtrasyon

Membran filtrasyon tekniğinin temel amacı, analiz edilecek materyaldeki mikroorganizmanın membran filtre üzerinde tutulmasına dayanır. Membran filtrasyon metodunda, filtre edilen sıvı numunesinde bakteriler filtreden geçemeyerek filtre yüzeyinde tutulmaktadır. Literatürde yapılmış membran filtrasyon ile nitrat giderimi yapılmış bazı çalışmalar çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Literatürde membranfiltrasyon ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Kimura ve ark., 2002)	Sülfür bazlı ototrofikdenitrifikasyon ve membran ayırmanın birleştirildiği yeraltı suyundan nitratın uzaklaştırılması için yeni bir yöntem önerilmiş. Laboratuvarında sentetik besleme suyu kullanılarak yapılan uzun süreli bir deneyle incelenmiştir. UF membran (750,000 Da) ile donatılmış dönen bir membran disk modülü kullanılmıştır. Nitratın (25 mg N/L) tamamen çıkarılması, yaklaşık 1000 mg protein/L biyokütle konsantrasyonu ve 160 dakikalık HRT koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Membranfiltrasyonuna, kimyasal membran temizliği yapılmadan yaklaşık 100 gün boyunca 0.5 m³/m².gün su akışı ile devam edilebileceği bulunmuştur. Çalışma sonucunda, özgül nitrat indirgeme oranında maksimuma ulaştığı (20 kükürt/biyokütle (protein olarak ifade edilmiştir)) ve 10-20 mg NO₃-N/L'ye indirgendiği gözlenmiştir.
(Juang ve Shiau, 2000)	Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren iki değerlikli metal iyonlarının, membranfiltrasyonu yoluyla sulu çözeltilerden çıkarılması, suda çözünür kitosan yardımıyla araştırılmış. Amiconrejenere selüloz YM10 ve YM30, ultrafiltre olarak kullanılmış ve deneyler sulu pH'nın, kitosanın metaller konsantrasyon oranının ve uygulanan basıncın (ΔP) bir fonksiyonu olarak yapılmıştır. Nötr durumda Cu (II) 'nin uzaklaştırılmasının diğer metaller göre daha verimli olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, asidik çözeltilerden (pH<6) metal uzaklaştırılması, kitosan ilavesiyle 6-10 kat artırılmıştır. İnorganik tuzların varlığının uzaklaştırılma üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Son olarak, filtrasyon sırasında kirlenme olayı, biriken jelin sıkıştınlabilir yapısı dikkate alınarak geleneksel filtrasyon teorisi ile analiz edilmiştir.

2.1.4. Ters osmoz

Ters Osmoz, endüstriyel atık su arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir. Nitrat konsantrasyonunu azaltmak için kullanılabilecek başka bir yöntemdir. Su bir zardan yüksek basınç altında hareket eder. Membran, sadece su moleküllerinin geçmesine izin veren birçok mikroskobik gözenek içerir ve bu nedenle nitrat, kalsiyum ve magnezyum gibi diğer inorganik kimyasalları durduracaktır. Membran, gelen nitratın yaklaşık %83-92'sini tahmin eden nitratı giderebilir. Ters osmoz etkili bir nitrat giderici olabilse de, bu yöntem nispeten pahalıdır ve faydalı kimyasalları uzaklaştırır (Garner ve Mahler, 2007).

Ters osmoz'un başlıca kullanım yerleri arasında, Buhar kazanları besi suyu hazırlanması, Kaplamacılık, Eczacılık, Gıda ve Meşrubat Sanayi, İçme suyu Üretimi, Tıp'da Hemodiyaliz Tedavisi Laboratuvarlar, son zamanlarda atık suların geri

kazanılmasında ve arsenik gideriminde de gündeme gelmiştir (Craeghs ve ark., 2011). Ters osmoz, konsantrasyonu yüksek olan sıvı tarafından bir basınç (osmotik basınçtan daha büyük) uygulanarak, sağlanacak ters akışla, yoğunluğu yüksek olan sıvı içerisinde bulunan mineraller, tuzlar ve organik maddeler, membran bir tarafında bırakılarak diğer tarafa, yoğunluğu daha az, tuzlar ve minerallerden arındırılmış bir sıvı olarak geçirilir. Uygulamada, basılan suyun, sadece belli bir yüzdesinin bu membrandan geçmesine izin verilir. İçinde mineraller, tuzlar ve organik maddelerin biriktiği yoğunluğu çok daha yüksek olan konsantrasyon ise giderilebilir.

Ters Osmoz yöntemi ile su, tuzdan tamamen temizlenmez ve bu yüzden içme suyu olarak kullanılamaz. Fakat ters osmoz sayesinde tarım suyu kullanımı için uygun kalitede su üretilir. Ters osmoz ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.3'te sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Literatürde ters osmoz ile nitrat giderimine yönelik çalışmalar

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Schoeman ve Steyn, 2003)	- Güney Afrika'nın kırsal bölgelerindeki sondaj kuyularındaki sularının nitrat-azot konsantrasyonu (>6 mg A) ve tuzluluğu (>1000 mg/L TDS) giderimi hedeflenmiştir. - Nitrat-azot RO beslemesinde 42.5 mg/L'den RO ürün suyunda sadece 0.9 mg/L'ye ve RO beslemesinin TDS'si, RO permeatında 1292 mg/L'den 24 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. - Kırsal kesimde su denitrifikasyon ve su tuzdan arındırma işleminde RO işleminin çok etkili bir şekilde uygulanabileceği kanıtlanmıştır.
(Guter, 1982)	15 gpm spiral yaralı selüloz asetat RO sistemini 1000 saat boyunca test etmiş. 18 ila 25 mg/L arasında değişen etkili nitrat konsantrasyonları için %65'e kadar nitrat ayrımı gözlenmiştir. - Giriş suyunun %25 tuzlu su haline gelmiş.
(Marquardt, 1987)	İçecek endüstrisine su tedarikinden nitratların uzaklaştırılması için ters Osmoz (RO) kullanılmış ve nitrat seviyesinin 94 mg/L'den 18 mg/L 'ye düşürüldüğü gözlenmiştir.

2.2. Nitrat İndirgeme Yöntemleri

2.2.1. Kimyasal indirgeme

İki kimyasal arasındaki reaksiyonda bulunan atomlardan biri tarafından elektronları kabul eden kimyasal reaksiyonlara, indirgeme; bir kimyasal madde grubunun bir diğer kimyasala dönüşümünü içeren terime de kimyasal reaksiyon denir. Bu işlem gerçekleşirken mevcut elementlerde herhangi bir değişiklik olmadan atomlar arasındaki kimyasal bağların oluşması ve kırılmasında elektronların özelliklerini içeren farklılıklarını kapsar. Belirli bir sıcaklıkta ve kimyasal konsantrasyonda değişkenlik bir reaksiyon hızında meydana gelir kimyasal reaksiyonlarda.

Eski yıllarda sulu çözeltilerdeki nitrat giderimi için +2 değerlikli demir kullanılmıştır (Szabó ve Bartha, 1952; Buresh ve Moraghan, 1976; Van Hecke ve ark., 1990). 2000’li yıllarda yapılan bir çalışmaya göre, nitratı kimyasal indirgeme ile tek başına gideriminin zor olduğu ve ek olarak elektrokimyasal yöntem uygulanarak azot gazına dönüştürmenin mümkün olduğu söylenmiştir (Fanning, 2000). Kimyasal indirgeme ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.4’te sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Literatürde yapılmış birkaç çalışma

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Huang ve Zhang, 2004)	Sıfır değerlikli demir (Fe^0), kontrollü asidik koşullar altında nitrat giderimi incelenmiştir. Nitrat giriş kons. 60 mg/L iken çıkış kons. tamamen giderilmiş olup %99’luk verim elde edilmiştir.
(Hwang ve ark., 2011)	Çalışmada nano ölçekli sıfır değerlikli demir (NZVI) kullanılarak nitrat indirgeme mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonları 100 mg N/L ve 1250 mg/L NZVI iken % 86.49’lık nitrat giderimi elde edilmiştir.
(Kassae ve ark., 2011)	Sıfır değerlikli nanopartikül demir (FeNps) kullanılarak sulardan nitrat giderimi hedeflenmiştir. FeNps 1 mL, HCl (0.1 M) ve belirli bir konsantrasyonda nitrat çözeltisi (0, 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 mg / L) eklenilerek denenmiştir. Nitrat 12, 24 ve 72. saat sonuçlarında sırasıyla %76, 90 ve 100 oranında giderimi gözlenmiştir.
(Rodriguez-Maroto ve ark., 2009)	Sulu çözeltideki nitratın kimyasal indirgenmesi için granül Fe^0 kullanılmıştır. Çalışmada farklı pH ve Fe^0 dozları kullanılıp en değerler bulunmaya çalışılmıştır. pH 2.00 ± 0.04 ve demir dozajı 6 g/L olup giriş nitrat 7 mM iken çıkışta hiç gözlenmeyip %100 giderim sağlanmıştır.

Çizelge 2.4. (Devamı)

(Choe ve ark., 2000)	Çapı 1 ± 100 nm aralığında Nanoölçekli Fe^0 , BET spesifik yüzey alanı/kütle oranı ($31.4 \text{ m}^2/\text{g}$) olup 50, 100, 200 ve 400 mg/L giriş nitrat konsantrasyonlarında 30 dakikalık bir süre içerisindeki giderimine bakılmıştır. Ve ek olarak kesikli çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonucuna göre, 30. dakika sonucunda nitrat konsantrasyonları tamamen giderilmiştir. Kesikli sonuçlarına göre ise en uygun Fe^0 4 g/L dozunda olduğu bulunmuştur.
(Zhang ve ark., 2006)	Nitrat çözeltisinin başlangıçta 80 mg/L olup pH değeri 6.7 ve kapalı deney sistemlerinde nano demirin (ZVI) dozajları 1.67 g/L olup giderimi incelenmiştir. Nötr pH değeri koşulunda desteklenen nano demir ile 30 dakika içinde nitratın tamamen çıkarıldığı gözlenmiştir. Kalsiyum borohidritborohidrit ile muamele edilen grafit parçacıkları da test edilip ve nitratın 2 saatten fazla uzaklaştırılmadığını göstermiştir. Kullanılan nano ZVI, nötr pH reaksiyon sisteminde ve Fe^0 yüklemesinin %0.15 olduğunda nitratın hızla azaltılabileceği gözlenmiştir.
(Luk ve Au-Yeung, 2002)	İnce alüminyum tozu ile kimyasal nitrat indirgemesinin optimal çalışma koşulları, standart kavanoz test cihazı kullanılarak kontrollü laboratuvar testi ile değerlendirilip araştırılmış. 300 mg/L alüminyum tozu, 25°C su sıcaklığı, 10.7 pH ve N olarak 20 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyon şartlarında olup deney sonuçlarına göre, maksimum %62 (8.3 mg/L) nitrat giderimi sağlandığı gözlenmiştir. Alüminyum tozu ile kimyasal nitrat indirgemesinin hem etkili hem de güvenli olduğu gösterilmiştir ve bu yöntemin adaptasyonu ile ilişkili maliyetler, geleneksel su yumuşatma işlemleri ile birleştirildiğinde en aza indirilebileceği gözlenmiştir.

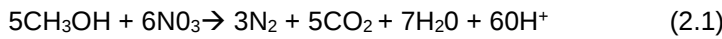
2.2.2. Biyolojik indirgeme

Biyolojik denitrifikasyon, moleküler oksijenin olmadığı, anoksik koşullarda organik karbonun elektron alıcısı olarak nitratı azot gazına indirgendiği süreçtir. Denitrifikasyon işleminde nitratın azot gazına indirgenmesi için ortamdan H^+ iyonu uzaklaştırıldığından dolayı ortam pH'ı yükselmekte ve bu yüzden ortamın pH'ı asit-baz ilavesi yapılarak kontrol edilebilir. Sıcaklık, pH, oksijen, organik karbon, azot oksitler gibi inhibitörler denitrifikasyonu etkileyen faktörlerdir. Denitrifikasyon işleminin gerçekleşebilmesi için olması gereken optimum koşullarının pH=6-7 (Wang ve ark., 1995), $T=20-250^\circ \text{C}$ olması gerekmektedir. Evsel ve karmaşık endüstriyel atık sularda, nitrat giderim yöntemleri arasında en uygun ve verimli olduğundan bir teknoloji olduğundan tercih edilmektedir (Lemmer ve ark., 1997; Sözen ve Orhon, 1999; Kesserú ve ark., 2003). Biyolojik denitrifikasyon, ortamda bulunan diğer iyon konsantrasyonlarında her hangi bir değişikliğe neden olmadan nitrat giderimini doğrudan hedef alan yöntemdir (Aslan ve Cakici, 2007).

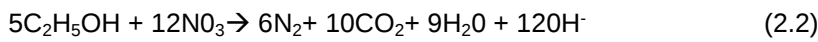
Kullanılan elektron ve karbon kaynağına göre heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon olarak iki yöntem uygulanmaktadır. Heterotrofik denitrifikasyon, nitratin organik bir bileşik tarafından indirgenmesini sağlarken, ototrofik denitrifikasyon ise inorganik bileşikleri kullanır.

Heterotrofik denitrifikasyon, etkili ve iyi gelişmiş bir işlem olmasına rağmen aşırı dozdaki nitrat konsantrasyonunu gidermek için eklenen organik maddenin atık suda kalıntılar oluşturabilmesi ve bu kalıntıların ciddi mikrobiyolojik büyümeye neden olması ve yüksek maliyetli işletim gibi dezavantajları mevcuttur. Heterotrofik denitrifikasyonda kullanılan organik donörler; metanol, etanol, asetat gibi sıvı karbon kaynakları ham suya enjekte edilirken (Gayle ve ark., 1989), metan ve karbon monoksit gibi gaz halindeki organik substratlar da kullanılmaktadır. En sık kullanılan ve en yüksek denitrifikasyon oranını metanol sağlasa da (Waldroup ve Payne, 1974), sonuç olarak arıtılmış suda belirli bir organik kirlilik bıraktığından ve akut toksisitesi nedeniyle pek tercih edilmemektedir. Aşağıda heterotrofik denitrifikasyon için kullanılan metanol, etanol ve asetat organik elektron dönerlerinin formülleri sunulmuştur (Reaksiyon 2.1-2.3).

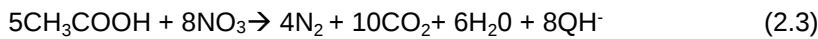
Metanol(McClintock ve ark., 1988)



Etanol (Lacombe ve ark., 1980)



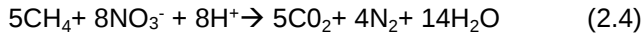
Aceticacid(Frick ve Richard, 1985)



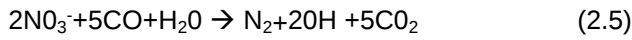
Heterotrofik denitrifikasyon için kullanılan metan ve karbon monoksit gibi gaz halindeki organik substratlardan, metan en derinlemesine incelenmiş olup metanın elektron alıcısı olarak kullanılabileceğine dair bir kanıt vardır (Davies, 1973). Bazı araştırmacılar, metan oksidasyonunun aerobik veya mikro aerobik koşullar gerektirdiğini ve farklı trofik gereksinimleri olan iki organizma grubu arasındaki simbiyotik ilişkinin sonucu olabileceğini (Rhee ve Gotham, 1980) ve kullanım

sırasında her iki fenomenin de ortaya çıkmasının muhtemel olduğu söylenmiştir. Karbon monoksit daha az çalışılmış olup denitrifikasyon için kullanılabilir karbon kaynağı olduğu kanıtlanmıştır (Park ve ark., 1984). Metan ve karbon monoksit organik elektron dönerlerinin formülleri aşağıda sunulmuştur (Reaksiyon 2.4-2.5).

Metan (Barrenstein ve ark., 1986)



Karbon monoksit (McClintock ve ark., 1988)



Sonuç olarak, heterotrofik organik karbon kaynaklarının etkili olduğu fakat ikincil bir arıtıma gereksinim duyduğundan (Liessens ve ark., 1993) ve yüksek maliyet nedeninden birçok araştırmacının dikkatini diğer bir yöntem olan ototrofik denitrifikasyona çekmiştir.

Ototrofik denitrifikasyon karbon kaynağının daha ucuz olması ve işletme maliyetinin azaltılması, reaktör yapısının daha da iyileştirilmesi ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu gibi avantajlara sahiptir (van Rijn ve ark., 2006). Nitrat içeren endüstriyel atık suların arıtımında her bir elektron vericinin uygulanması son teknoloji ürünüdür (Park ve Yoo, 2009). Dezavantajı ise, son ürün olarak sülfat ve alkalinite üretimidir (Chung ve ark., 2014). Ototrofik büyüme koşulları altında organik karbon kaynağı gerekmez, bunun yerine hücre sentezi için karbon kaynağı olarak karbondioksit veya bikarbonat kullanılır. Ototrofikdenitrifikasyon inorganik elektron donörleri genellikle organik elektron donörlerinden daha ucuzdur. Bazı inorganik elektron donörleri H_2 , Fe^0 , S^0 , H_2S , S_2O_3 vs.'dir (Cetin ve ark., 2015).

Elektron kaynağı olan hidrojen, nitrata uzaklaştırmak için en yaygın kullanılan metanol gibi kaynaklardan 3-15 kat daha ucuz olup (Kurt ve ark., 1987; Lee ve ark., 1999) ve sonuçta düşük biyokütle oluşumu ve reaktör kirlenme olasılığı azdır. Buna rağmen, hidrojen pek tercih edilmemektedir çünkü bu gazın kullanımını sağlamak için serpmeye gereklidir ve yedekleme hidrojen gazı artırılmalı çünkü bazıları

boşaltılmalıdır. En önemlisi, havalandırılmış hidrojen patlayıcı bir atmosfer yaratabilir (Aragno, 1992).

Son yıllarda kükürt (S^0) ve tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$) bazlı ototrofikdenitrifikasyon prosesleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Boulegue, 1978). Yavaş bir elektron transferi sağlar ve böylece uzun süreli işletimlerde elektron mevcudiyeti sağlanmış olur. Ayrıca S^0 oldukça ucuz bir malzeme ve temini kolaydır (Ju ve ark., 2008). İndirgenmiş kükürt bileşikleri içerisinde ideal elektron kaynağı yüksek çözünürlüğü ve toksik olmamasından dolayı tiyosülfattır ($S_2O_3^{2-}$) (Cardoso ve ark., 2006; Campos ve ark., 2008). Denitrifikasyon biyoreaktörlerinde indirgenmiş kükürt bileşikleri ile yapılan bir çalışmada ($S_2O_3^{2-}$) diğer kükürt bileşiklerinden 10 kat daha hızlı indirgeme oranı sağlamıştır (Zou ve ark., 2015; Di Capua, 2016). Ayrıca tiyosülfat birçok kimyasal proses sonucu bir atık ürün olarak deşarj edilmektedir.

Fakat kükürt ya da tiyosülfat ile yapılan nitrat indirgeme reaksiyonları sonucunda sülfat ve asidite üretilir ve bu istenmeyen bir durumdur. Ototrofikdenitrifikasyonda oluşan alkalinite ve sülfat gideriminin ve heterotrofikte oluşan alkalinite ihtiyacının ve süreç sonucunda oluşan biyokütle gibi dezavantajların ortadan kaldırılması için mikсотrofik sistemler kurulup o yönde çalışmalar artmaktadır (Della Rocca ve ark., 2006; An ve ark., 2011). Nitratın biyolojik olarak indirgenmesinde farklı elektron kaynakları kullanılarak yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.5'te sunulmuştur.

Çizelge 2.5. Literatürde farklı elektron kaynakları kullanılarak yapılmış birkaç çalışma

Elektron Kaynağı	Ana hatları ile Sonuçlar	Referans
Metanol ve kükürt	Amaç metanol kullanılarak yüksek verimlilik, kükürt kullanılarak da çıkışta kirliliğin olmasının engellenmesi Giriş nitrat 30 mg NO_3^- -N / L ve 20 ila 40 dakika arasında değişen hidrolik tutma zamanında (HRT) çalıştırılmıştır. Nitratın giderimi yaklaşık %100 ve atık su içinde birikmiş nitrit veya artık metanol görülmemiştir. Atık su pH'nın yaklaşık 7.5 ve sülfat konsantrasyonu 130 mg/L'den düşük ve reaktörün maksimum hacim yükleme oranı 2.16 kg NO_3^- -N/(m ³ d) olduğu söylenmiştir.	(Liu ve ark., 2009)

Çizelge 2.5. (Devamı)

Metanol	Biyofilm-elektrot reaktörü (IBER) kullanılarak farklı hidrolik tutma süreleri (HRT'ler), karbon: azot oranları (C/N) ve elektrik akımları (I) nitrat konsantrasyonu 50 mg/L ile çalışma yapılmış. C / N oranları 1'den 0.5'e düşürülüp ve uygulanan elektrik akımı 10'dan 100 mA'ya değiştirilmiştir. Bu da optimum çalışma koşulunun C/N = 0.75 ve I=40 mA olduğunu ve bu koşullar altında %97'den fazla NO ₃ ⁻ -N uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Çalışmada geliştirilen, yoğunlaştırılmış biyofilm-elektrot reaktörü nitratla kirlenen yeraltı sularının arıtılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır.	(Zhao ve ark., 2011)
Etanol, Kükürt ve Aktif karbon	Hibrit heterotrofik/ototrofik/BAC biyoreaktör (HHAB) kullanılarak sürekli modda incelenmiş. Etanol heterotrofik kısım, kükürt ototrofik kısım ve biyolojik olarak aktif karbon (BAC) kullanılarak 30 mg /L nitrat konsantrasyonu giderilmeye çalışılmıştır. 0.72 kg N/m ³ .d, C: N oranı 0.53 ve NOM konsantrasyonu ise 0.6, 2.6 ve 5.7 mg C/L olup sonuçta %96.0-97.7'lik giderim verimi gözlenmiştir. Anoksik BAC fazı olmayan HHAB'nin içme suyunun tam ölçekli olarak eşzamanlı olarak uzaklaştırılması ve NOM için uygun bir alternatif olabileceğini göstermiştir.	(Saeedi ve ark., 2012)
Metanol	Bir pilot biyolojik akışkan yataklı reaktörde 9.0 kg NO ₃ ⁻ -N/m ³ ve 35 ° C'de giderimi hedeflenmiş. Sonuçta, az miktarda metanol (1-2 mg/L) ile nitrat kons. 75 mg/L ve 15 dakikalık temas süresinde nitrat uzaklaştırılması sağlandığı kanıtlanmıştır.	(Liessens ve ark., 1993)
Metanol	İçme suyundan nitratın metanol bazlı elektrokimyasal hidrojen ve karbondioksit jeneratörü ile paketlenmiş yataklı biyoreaktör yoluyla giderimi hedeflenmiştir. 120 mg NO ₃ ⁻ -N/L 150 günde çalışılmış. 2-5 saatlik bir tutma süresinde %95'in üzerinde giderim verimi elde etmişlerdir. H ₂ ve CO ₂ (elektrolit verici olarak H ₂ ve nitrat giderici bakteriler için karbon kaynağı olarak CO ₂), kolay oksitlenebilir bir çözeltiye çok düşük bir DC gerilimi (4-6 V) uygulanarak ucuz ve verimli bir şekilde nitrat giderilebileceği kanıtlanmıştır.	(Vagheei ve ark., 2010)
Asetat	Kentsel atık suyun bakteriyel depolama polimerlerine (Polihidroksialkanoatlar (PHA)) dayalı olarak denitrifikasyonu, atıksu arıtımı için iki çamur sisteminin bir parçası olarak ve asetat bazlı sentetik atık suya kıyasla biyofilm dizileme kesikli reaktörlerde araştırılmıştır. Düşük COD/N gereksinimi yaklaşık 4-5 olan yaklaşık 40-50 mg N/L yüksek nitrat çıkarma kapasitesi gözlenmiştir. Günlük çıkarma oranları, 0.24-0.31 g N/L.gün olduğu kanıtlanmıştır. Sonuçta, asetat ve atık su ile denitrifikasyon için düşük COD/N oranları gözlenmiştir.	(Krasnits ve ark., 2013)

Çizelge 2.5. (Devamı)

Asetat	Nitratlaştıracı polifosfat biriktiren organizmaların (DNPAO) Biyolojik bir besin çıkarma (BNR) da kullanımı ile çalışmada bir anaerobik/oksik/anoksik granüler çamur (AOAGS) işlemi çalışılmış. Böylece, DNPAO'lar tek bir reaktörde nitrifikasyon bakterileri ile bir arada bulunabileceği söylenmiştir. Asetat bazlı sentetik atık su (COD: 600 mg / L, $\text{NH}_4\text{-N}$: 60 mg / L, $\text{PO}_4\text{-P}$: 10 mg / L), anaerobik / oksik / anoksik döngüler, 500 μm çapında granüler çamur 1 ay içinde başarıyla olduğu ve Oksijen fazının sonunda hem azotun hem de fosforun uzaklaştırılması neredeyse tamamlanmış olmasına rağmen, azot ve fosforun daha fazla uzaklaştırılması için oksik fazdan sonra kısa bir anoksik dönem gerekli olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$ ve $\text{PO}_4\text{-P}$ atık su konsantrasyonları her zaman 1 mg/L'den düşük olduğu gözlenmiştir.	(Kishida ve ark., 2006)
Asetat	PHB'nin (poli β-hidroksibutirat) etkili eşzamanlı nitrifikasyon ve denitrifikasyon (SND) için elektron donörü olarak hizmet etme potansiyeli, organik substrat olarak karışık bir kültür ve asetat kullanılarak 2 L'lik bir dizi kesikli reaktör (SBR) kullanılmıştır. Asetat mevcut, heterotrofik solunum aktivitesi yüksekti ve nitrifikasyon bakterilerinin oksijen için heterotroflarla rekabet edememesi nedeniyle nitrifikasyonu önlediği ve asetat bittikten sonra PHB'nin oksidasyon oranı, çözünür asetattan 6 kat daha yavaş ve nitrifikasyon, oksijen için azalan rekabet nedeniyle devam edebildiği gözlenmiştir. SND'de ve 0.5 mg/L DO konsantrasyonunda %78'e kadar giderim verimi elde edildiği ve düşük bir DO konsantrasyonunda, artmış SND yüzdesi, 2 kat daha düşük bir azot giderimi oranı gösterdiği ve 1 mg/L'lik bir orta DO konsantrasyonu, hem SND verimliliği (%61) hem de hız (4.4 mmolN.Cmol X - 1 $\cdot$ h⁻¹) için optimal olduğu gözlenmiştir.	(Third ve ark., 2003)
H ₂	Hidrojen bazlı bir membran biyofilm reaktörü (MBfR) kullanılarak Kısa süreli deney uygulanmış ve sonuçlar, H₂ basıncı arttıkça nitrat indirgeme oranının iyileştiğini ve nitrat yüklemesi, nitrit birikimi olmadan 0.17'den 0.34 g $\text{NO}_3\text{-N/m}^2$ güne yükseldiğinde toplam nitrojen giderme oranının %97'sinden fazlasına ulaşıldığı gözlenmiştir. Kısa süreli deney uygulanmış ve sonuçlar, H₂ basıncı arttıkça nitrat indirgeme oranının iyileştiğini ve nitrat yüklemesi, nitrit birikimi olmadan 0.17'den 0.34 g $\text{NO}_3\text{-N/m}^2$ güne yükseldiğinde toplam nitrojen giderme oranının %97'sinden fazlasına ulaşıldığı gözlenmiştir. Maksimum denitrifikasyon oranı 384 g N/m³ $\cdot$ gün olduğu kanıtlanmıştır.	(Xia ve ark., 2010)

Çizelge 2.5. (Devamı)

H ₂	Küçük ölçekli, uygun maliyetli bir sistem geliştirmek için akışlı, paketli yataklı biyoreaktörler kullanılarak hidrojen bağlı denitrifikasyon ile nitratın uzaklaştırılması hedeflenmiştir. 2 saatlik bir tutma süresinde 300 günden fazla çalışma için 2 mM nitratın tamamen uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağlı denitrifikasyonun küçük ölçekli iyileştirme için temel oluşturabildiğini ve pilot ölçekli testin bir sonraki mantıksal adım olabileceğini göstermektedir.	(Smith ve ark., 2005)
S ⁰	Reaktif ortam bileşimi ve ko-kontaminantların kükürt oksitleyici ototrofikdenitrifikasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kükürt granüllerinin boyutu denitrifikasyon oranlarını etkilemiş ve granül boyutları sırasıyla 2 mm'nin altında, 2 ila 5 mm arasında ve 5 mm'nin üzerinde olduğunda 2.883, 2.949 ve 0.677 mg-N/L.gün kinetik sabitleri elde edildiği gözlenmiştir. Kükürt'ün kireçtaşına hacim oranları 1: 1, 2: 1, 3: 1 ve 4: 1 olduğunda, 5.490, 3.903, 4.072 ve 2.984 mg-N/L.gün kinetik sabitleri elde edilmiştir.	(Moon ve ark., 2006)
S ⁰	Kükürt bazlı ototrofikdenitrifikasyon ve denitrasyon, bir yağ rezervuar kültürü kullanılarak araştırılmıştır. Kesikli sistemde nitrat, eş zamanlı sülfat üretimi ile 20 mM'ye kadar azaltılmış. 20 mM nitrat ile, heterotrofik koşullar altındakine ters olarak üretilen nitritin azalması gerçekleşmemiş. Bikarbonat, karbon kaynağı ve alkalın olarak etkili bir şekilde işlev görmüş ve kireç ilavesiyle ilgili sorunları ortadan kaldırılmıştır.	(Sun ve Nemati, 2012)
S ⁰	Kükürt-oksitleyici ototrofikdenitrifikasyon işlemi, membranbiyoreaktör (MBR) kullanan yeni bir kükürt esaslı ototrofikdenitrifikasyon işlemi içme suyundan nitratın uzaklaştırılması için test edilmiştir. Hidrofilik düz levha polietersülfon (PES) membranlar (0.45 µm) ile donatılmış bir tezgah ölçekli MBR kullanılmış. 25-50 mg NO ₃ ⁻ -N / L 5 saat gibi düşük bir sürede neredeyse tamamına denk gelen bir giderim elde edilmiştir. HRT'de karşılık gelen olduğunda neredeyse tamamen denitrifikasyon etkinliği elde edilmiştir. Üretilen sülfat konsantrasyonları teorik değerlere yakındı. Membrankirlenmesi ≤20 L / (m ² saat) akışlarda sorun yaratmadı. İçme suyu arıtımı için ototrofikdenitrifikasyon MBR kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.	(Sahinkaya ve ark., 2015)
S ⁰	Bir CSTR sistemindeki tiyosülfat, yeterli miktarda bir ototrofikdenitrifikatör kaynağı sağlamak için bir yığın sistemindeki element kükürt kullanılarak giderimi araştırılmış. Kükürt:kireçtaşı oranları 1:3, 1:1, 3:1 ve kükürt içeren dört ayrı yukarı akışlı sabit yataklı reaktör yalnızca 17.0 saat, 9.6 saat ve 3.1 saatlik boş yatak hidrolik yükleme hızlarında çalıştırılmış ve giriş nitrat kons. 35 mg/L. kükürt:kireçtaşı oranı 3:1 ile en uygun koşulların oluştuğunu ve kireçtaşı tamponlamasının kritik olduğunu göstermektedir. 17.8 mg/L.saat'lik bir nitrat-azot giderme oranı elde edildiği söylenmiştir.	(Lampe ve Zhang, 1996)

Çizelge 2.5. (Devamı)

$S_2O_3^{2-}$	AEFTW'de eşzamanlı ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon gözlemlendi. Tiyosülfat güdümlü ototrofik geliştirilmiş yüzen arıtma sulak alanlarının (AEFTW), hidrolik tutma sürelerinde ve düşük S/N oranlarında ikincil atık sudan azotun uzaklaştırılmasındaki potansiyelini araştırılmış. Tiyosülfat, AEFTW'de bitki alımı ve mikrobiyaldenitrifikasyon ile azot gideriminin karşılıklı olarak teşvik edilmesine neden olmuştur. AEFTW'deki toplam azot giderimi verimliliği ve uzaklaştırılma oranı sırasıyla %53.3-90.9 ve 3.3-15.3 g/m.d olduğu gözlenmiştir.	(Gao ve ark., 2018)
$S_2O_3^{2-}$	Thiobacillusdenitrificans'ın egemen olduğu bir akışkanlaştırılmış yatak biyofilminin, artan asidik koşullar altında tiyosülfatla yönlendirilen denitrifikasyonun sürdürülmesi potansiyelini araştırılmıştır. Tiyosülfat($S_2O_3^{2-}$) oksidasyonu yoluyla denitrifikasyon gerçekleştiren bir akışkan yataklı reaktör (FBR), ilk önce pH 7.00'dan 5.25'e düşürülen besleme değerleri altında çalıştırılmış pH'sı sırasıyla 5.75 ve 5.30'da bile % 99 denitrifikasyon giderim verimi gözlenmiştir. Daha düşük besleme pH değerlerinde, inorganik karbon eksikliği nedeniyle denitrifikasyon verimliliği hızla azaldığı fakat FBR, 4.75'e kadar düşük pH'da bile > %99, 5.30 da ise %100 denitrifikasyon sağlayabildiği gözlenmiştir.	(Di Capua ve ark., 2017)

2.3. Perklorat Ayırım Yöntemleri

Yeraltı sularındaki perklorat da doğal kaynaklarla ilişkilendirilmiştir(Christen, 2003; Plummer ve ark., 2006). Perklorat giderimi için uygulanan yöntemler kısaca adsorpsiyon, iyon değişimi, membranfiltrasyonu, kimyasal indirgeme ve biyolojik indirgeme yöntemleri olarak sıralanabilir.

2.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.6'da sunulmuştur.

Çizelge 2.6. Literatürde adsorpsiyon ile yapılmış birkaç çalışma

Çalışmanın Amacı	Ana hatları ile Sonuçlar	Referans
Perkloratın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemek	10 tip ticari aktif karbon (odun, bitümlü kömür ve linyit kömürü gibi farklı ana malzemeden yapılmış) ve spesifik yüzey alanları ve yüzey yükleri farklı konsantrasyonlarda kullanılmış. - Örnek olarak, pH 3 ila 10 aralığında ve perklorat konsantrasyonu 0.01 ila 1.0 mM arasında elde edilmiş. - Sonuç olarak, perklorat çıkarılmasını yöneten en önemli faktörün yüzey yükünün olduğu bildirilmiş. - pH, 8'e sahip aktif karbonlar, düşük pH da yani 2–3 olanlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği bildirilmiş. - Perklorat ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki elektrostatik kuvvetlerle kombinasyon halinde spesifik kimyasal etkileşimlerin, perkloratadsorpsiyonu için aktif karbon üzerinde etkili olduğu kanıtlanmış.	(Mahmudov ve Huang, 2010).
Perkloratın sulu çözeltiden uzaklaştırılması	- Adsorban olarak, 550 °C'de değişen Mg/Al/Fe molar oranlarına sahip brucit benzeri tabakalarda Mg^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+} içeren kalsinasyon ürünleri, Mg/(Al-Fe) hidrotalsit bileşikler, sabit bir pH değerinde birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmesi hedeflenmiş. - Kalsine Mg/(Al-Fe) hidrotalsit bileşiğindeki (CHMAF) ferrik demirin varlığının, perkloratın sudan uzaklaştırılmasında uygun olduğu ve Mg/Al/Fe'nin en iyi oranının 3:0.8:0.2 olduğu bulunmuş. - Mg/(Al-Fe)hidrotalsit benzeri bileşiğin kalsinasyon ürününün, sudaki perklorat kirliliğinin kontrolü için umut verici bir adsorban olduğunu göstermiş.	(Yang ve ark., 2012).

2.3.2. İyon seçiřimi

İyon değişimi ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.7'de sunulmuştur.

Çizelge 2.7. Literatürde iyon değişimi ile perkloratgiderimine yönelik çalışmalar

Referans	Ana hatları ile Sonuçlar
(Urbansky, 1998)	- Perklorat giderimi için seçici iyon değiştirici (IX) olarak sıfır değerlikli demir kullanılarak ortamının gözeneklerine empenye edilmiş. - Kullanılan adsorban, perkloratı çıkarabilen bir hibrid iyon değiştirme (HIX) olduğu gözlemlenmiştir
(Gu ve ark., 2007)	- Kaliforniya'daki saha çalışmalarında perkloratlı suların seçili ve yenilenebilir iyon değiştirici (Purolite A-530E reçinesi) kullanarak giderimi amaçlanmış ve 150 gpm (veya 1 BV/dak) akış hızında ve 37.000 boş yatak hacminde (BV) çalıştırılmış. 860 µg/L Emilen perklorat (~20 kg), 1 BV kadar az $FeCl_3-HCl$ rejenere çözeltisi ile elüte edilerek nicel olarak geri kazanılmış ve Elüte edilen ClO_4^-, çözeltisinin ilk BV'sinin 100.000 mg/L'ye kadar bir konsantrasyonla yüksek derecede konsantre edilmiş ve bu konsantre atıksu daha sonra $KClO_4$ tuzları olarak çökeltme yoluyla geri kazanımının kolaylaştığı gözlenmiştir. - Daha sonra bir termoreaktörde $FeCl_2$ ile indirgeme ile perklorat yıkım veriminin %92-97 olduğu gözlemlenmiştir.
(Xiong ve ark., 2007)	- Sıfır değerli demir (ZVI) kullanılarak fizibilitesini ve perklorat giderimi hedeflenmiştir. - Kesikli testlerde 7 saat içinde, 1.8 g/L demir dozunda ve 90-95 °C'de hem tatlı suda hem de simüle edilmiş iyon değişim tuzlu suda (NaCl %6) perkloratın ~%90'ının giderildiği gözlenmiştir.

2.3.3. Membran filtrasyon

Membran filtrasyon ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.8'de sunulmuştur.

Çizelge 2.8. Literatürde membran filtrasyon ile perkloratgiderimine yönelik çalışmalar

Çalışmanın Amacı	Ana hatları ile Sonuçlar	Referans
Tuzlu su içinde eşzamanlı nitrat ve perklorat çıkarılma olasılığı araştırılmış	H_2 bazlı MBfR kullanarak, MBfR'deki mikroorganizmaların yüksek tuz içeriğiyle inhibe edildiğini doğrulamış ve yaklaşık 20 g/L'den yüksek NaCl'nin nitrat ve perklorat H_2 basıncındaki bir artış olduğuna ise 20 g/L NaCl için daha yüksek akışlar verdiği ve bu da H_2 mevcudiyetinin, sistem tuzla inhibe edilmediğinde indirgeme kinetiklerini kontrol ettiğini göstermiştir. - Sentetik yüksek mukavemetli tuz ortamı için normalize edilmiş akışlar, daha önceden elde edilen sonuçlardan yaklaşık 1000 kat daha küçük olduğu ve daha düşük bir tuz konsantrasyonu veya daha yüksek H_2 basıncı kullanmayı, daha aktif biyokütle biriktirmeyi, mikroorganizmaların iç kinetiklerini veya bir kombinasyonu geliştirmeyi içeren stratejilerle indirgeme kinetiklerini geliştirmek önemli olduğu	(Chung ve ark., 2007)

Çizelge 2.8. (Devamı)

Perkloratınsu lu çözeltiden uzaklaştırılma ası	- Çalışmanın amacı, nitrat, perklorat, bromat ve klorlu çözücüler gibi birçok oksitlenmiş kirletici mikrobiyal olarak daha az toksik veya daha az çözünür formlara indirmek. - Ve bu yüzden içme suyuna toksik olmayan, ucuz ve seyrek olarak çözünür olan hidrojen elektron verici olarak eklenmiş. - Karışık kültürlü reaktör, pH 7'de ve 25 dakikalık bir hidrolik tutulma süresiyle çalıştırılmış. - Kirletici maddelerin uzaklaştırılması, klorat için minimum %29, nitrat, perklorat ve bromat için %95'in üzerinde olduğu gözlenmiştir.	(Rittmann ve ark., 2004)
---	---	--------------------------------

2.4. Perklorat İndirgeme Yöntemleri

2.4.1. Kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.9'da sunulmuştur.

Çizelge 2.9. Literatürde kimyasal indirgeme ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar

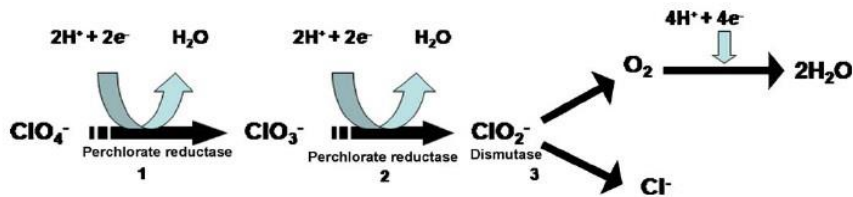
Ana hatları ile Sonuçlar	Referans
- Nano ölçekli demir parçacıkları kullanılarak perkloratın (ClO_4) giderimi denenmiştir. - Demir nano parçacıkları ayrıca klorat (ClO_3), klorit (ClO_2) ve hipoklorit (ClO) klorüre indirger. - Çalışma, 25, 40, 60 ve 75 °C'ler de denenmiştir. - Perklorat-nano ölçekli demir parçacık ile reaksiyonunun sıcaklık hassasiyeti, sırasıyla 0.013, 0.10, 0.64 ve 1.52 mg/g.saatperklorat oranının kademeli olarak artan hız sabit değerleri ile kanıtlanmıştır. - Perklorat-demir reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 79.02±7.75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. - Uygun termodinamiğe rağmen, bu reaksiyon için nispeten büyük aktivasyon enerjisi, perklorat indirgemesinin yavaş kinetiklerle sınırlı olduğu söylenmiştir.	(Cao ve ark., 2005)
- Hem kesikli hem de kolon reaktörler kullanılarak sıfır değerlikli demir varlığında perklorat giderimi hedeflenmiştir. - Kesikli reaktörler 8 gün işletilip, 65 mg/L perkloratın tamamen giderildiği gözlenmiştir. - Kolon reaktörde HRT 2 gün koşullarında işletilmiş olup perklorat tamamen giderilmiştir. - Elektron kaynağı olarak sıfır değerli demirin kullanılması biyolojik perkloratın azaltılması için potansiyel uygulanabilirliği kanıtlanmıştır.	(Son ve ark., 2006)

Çizelge 2.9. (Devamı)

- Suda perklorat iyonunun hidrojenle indirgenmesini destekleyen yeni bir heterojen katalizör geliştirilmiş. - Katalizör, ağırlık olarak %5 paladyum içeren karbon tozu üzerine bir renyum (VII) ön-maddesinin (ya amonyum perenat ya da metilreniumtrioksit) adsorbe edilmesiyle hazırlanmış. - Oda sıcaklığında 1 bar hidrojen ve 5 saat gibi kısa sürede 200 ppmperklorat'ın 1 ppm'den daha düşük bir seviyeye indirgendiği gözlenmiştir.	(Hurley ve Shapley, 2007)
- Belediye çürütücü çamuru ünitesinde bulunan karışık bir bakteri kültürüne 10 mMperkloratın giderimi hedeflenmiştir. - Çürütücü çamuru ünitesine 12 saat boyunca havalandırma sonucunda kültürün perklorat azaltma yeteneğini kalıcı olarak yok ettiği gözlenmiştir. - Kültürün nitrit, nitrat, klorit, klorat ve sülfat azalttığı ve 10 mMnitrit veya kloritin varlığında ise perklorat redüksiyonunu tamamen giderdiği ve nitrat veya sülfat'ınperklorat redüksiyonunu etkilemediği gözlenmiştir.	(Attaway ve Smith, 1993)

2.4.2. Biyolojik indirgeme

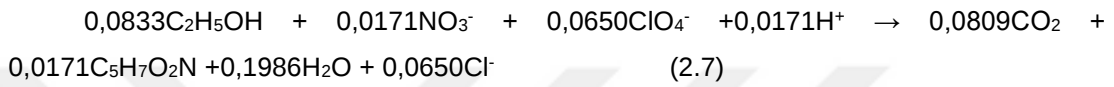
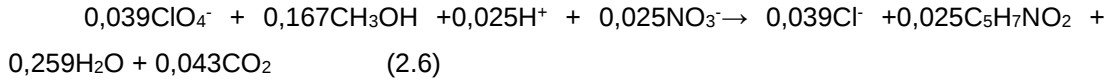
Perkloratın biyolojik olarak indirgenmesi literatürde çokça çalışılmıştır(Ricardo ve ark., 2012; AnoopRaj ve Muruganandam, 2013; Arthur ve ark., 2014). Biyolojik indirgeme, mikroorganizmaların özel enzimler salgılayarak perkloratın aktivasyon enerjisini düşürerek giderimi sağlanır. Bir mol ClO_4^- 'ün, ClO_3^- ve ClO_2^- ara ürünlerini geçerek, Cl^- iyonları ve suya dönüşmeleri sekiz elektron ve sitokrom C tipi elektron taşıyıcılar gerektirir (Şekil 2.3). İndirgemeyi gerçekleştiren bakterilerin fakültatif anaerobik olmasından dolayı ortamda oksijen birikmez(Bardiya ve Bae, 2011).



Şekil 2.3. Perklorat indirgenmesinin biyokimyasal yolları (Bardiya ve Bae, 2011)

Literatürde hem heterotrofik hem de eototrofik olarak perklorat indirgemesi çalışmaları mevcuttur(Bardiya ve Bae, 2011; Cetin ve ark., 2015). Perklorat bulunan ortama elektron verici olarak birçok farklı organik substrat eklenmesi ve bakterilerin

substrat yardımıyla perkloratı indirgemesi ile heterotrofik süreç gerçekleşir. Ortamda perklorat dışında nitrat ve oksijenin bulunması halinde fakültatif anaerobik bakteriler nitrat ve oksijeni elektron alıcı olarak kullanırlar (Coates ve Achenbach, 2004). Organik elektron verici olarak asetat, sükroz, glikoz, etanol, metanol ve et ekstratı kullanılır (Bardiya ve Bae, 2011). Aşağıda metanol ve etanol reaksiyonları gösterilmiştir (McCarty ve Meyer, 2005).



Heterotrofik proseslerde organik maddenin maliyeti olmasına karşın inorganik bir elektron kaynağı olan S^0 bazı endüstrilerin atık ürünü olduğundan ucuz ve ücretsiz bile temin edilebilir. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda metanol, etanol, glikoz, sükroz gibi çok çeşitli organik kaynaklar kullanılabilirken büyük ölçekli sistemlerde bu durum daha ucuz kaynaklara (peynir altı atıksuyu, et ekstraktı ve şekerleştirilmiş molaz) yönelim artmaktadır (Hatzinger, 2005).

İnorganik elektron kaynağı olarak hidrojen, indirgemiş demir ve kükürt (Sahinkaya ve Dursun, 2012; Ucar ve ark., 2016) kullanılıp ototrofik süreci gerçekleştirilir. Ototrofik elektron kaynakları, düşük maliyetli ve çıkışta organik kalıntı bırakmaması gibi avantaja sahipken yavaş reaksiyon kinetikleri (Fe^0), patlayıcı doğaları (H_2) ve çıkışta sülfat gibi başka kirleticilerin ortama salınmaları (S^0) gibi dezavantajları mevcut olmasına rağmen çok tercih edilmektedir. Yüksek çözünürlüğü ve toksik olmamasından dolayı tiosülfat ta inorganik elektron kaynağı olarak kullanılmaktadır ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Cardoso ve ark., 2006; Campos ve ark., 2008b). $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, diğer kükürt bileşiklerinden 10 kat daha hızlı indirgeme oranı sağlandığı kanıtlanmıştır (Zou ve ark., 2015; Di Capua, 2016). Literatürde biyolojik indirgeme ile yapılmış birkaç çalışma çizelge 2.10'da sunulmuştur.

Çizelge 2.10. Literatürde biyolojik indirgeme ile perklorat giderimine yönelik çalışmalar (Cetin ve ark., 2015)

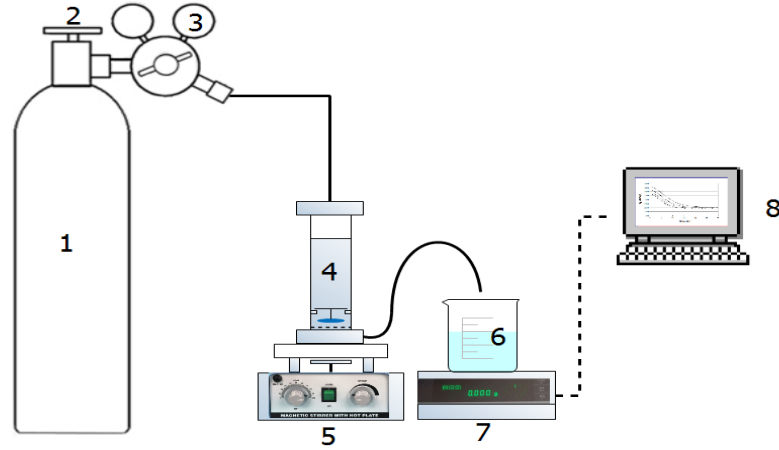
Elektro n Kaynağı	Çalışmanın Amacı	Ana hatları ile Sonuçlar	Referans
Hidroje n	Yeraltı suyu arıtımı	CO ₂ tek karbon kaynağı olarak kullanılmış. 10 mMperklorat tamamen giderilmiş.	(Zhang ve ark., 2002)
Hidroje n	Bakteriyolojik arıtmada kinetik değerlerin tespiti	Perklorat için q _{max} 3.1 mg/mg (kuru ağırlık) ve K değeri 0.14 olarak bulunmuş. Hücre büyüme verimi 0.23 mg kuru ağırlık/mg ve ölüm katsayısı (b) 0.055/gün olarak bulunmuş. Mikrobiyal büyüme için gerekli sınır perklorat konsantrasyonunun 14 µg/L olduğu tespit edilmiş.	(Nerenberg ve ark., 2008)
Sıfır değerli kli demir	Karmave saf bakteri türleri ile demir varlığında perklorat giderimi	Fe ⁰ elektron kaynağı olarak kullanılmış ve %99 verim elde edilmiş. Fe ⁰ 'in elektron verici olduğu karma kültürlü reaktörlerde tek bakteri kültürlü reaktörlere göre daha yüksek verim elde edilmiş.	(Yu ve ark., 2007)
Kükürt	Alkalinite kaynağı olarak İstiridye kabuğunun kullanılabilirliği	İstiridyekabuğu parçaları alkalinite kaynağı olarak kullanılmış ve 5-8 mg/L'lik giriş perklorat konsantrasyonu 0.5 mg/L ye indirgenmiş.	(Sahu ve ark., 2009)
Kükürt	Yeraltı suyundan perkloratın giderilmesi	Kesikli sistemde düşük verim elde edilmiş, sürekli sistemde %96'lık verim elde edildi (ClO ₄ ⁻ konsantrasyonu 4.2µg/L seviyelerine dönüştürülmüş).	(Boles ve ark., 2012)
Asetat	Yüksek konsantrasyonlarda perklorat içeren atık suyun giderilmesi	1.6 g/L asetat konsantrasyonu 1500 mg/L giriş perklorat konsantrasyonu için optimum oran olarak bildirilmiş. Maksimum perklorat indirgenmesi ise 3.62 mg COD/mg perklorat değerinde gözlemlenmiş.	(Ryu ve ark. 2012)
Asetat	Sulardan perklorat giderimi	İki gözlü mikrobiyal yakıt hücrelerinde denitrifikasyon yapan bir biyo-katot üzerinde denemiş. 200 mg/L asetat konsantrasyonu ile 24 mg/L.gün oranında perklorat giderimi başarılı bir şekilde sağlandığı kanıtlanmış. Ancak verilen asetatin tamamının kullanılmamış olma ihtimali olduğu ve katodik dönüşüm oranının %100 olmadığı durumlarda organik maddenin doğrudan katot bölmesine geçmiş olabileceği söylenmiş.	(Butler ve ark., 2010)
Metan ol	Sulardan perklorat giderimi	Eş zamanlı nitrat ve perklorat giderimi yapılmış. Çalışma boyunca HRT 2 saat ve C/N oranı 1.24 ve 2.77 arasında değişmiş. Perklorat konsantrasyonu 1000 µg/L ve metanol 277 mg/L olup çalışma sonucunda EPA'nın izin verdiği 24.5 µg/L altında olup %85 giderimi sağlanmış.	(Ucar ve ark., 2016a)

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Dead-end Mekanizması

Dead-end mekanizma, maksimum 1.000 psi (68.9 bar) çalışma basıncına kadar çalışabilen Sterlitech HP4750 paslanmaz çelik kaplı hücreyi içerir. Karıştırma, çıkarılabilir bir politetrafloroetilen karıştırma çubuğu ile sağlandı. Hücrenin çalışma hacmi 300 mL idi ve filtrasyon alanı 14.51 cm² idi.

Filtrasyon testlerinde kullanılan çıkmaz filtrasyon mekanizması, Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Dead-end filtreleme mekanizması: 1-N₂ gaz tüpü; 2-N₂ gaz vanası; 3-basınç göstergesi, 4-dead-end mekanizma; 5-manyetik karıştırıcı; 6-süzüntü toplama kabı; 7-dijital ağırlık ve 8-bilgisayar (Aktaş ve ark., 2017).

3.2. NF90 ve RO (Ters Osmoz) Membranları

Tekrar kullanılabilir kaliteli permeat üretimi için nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (RO) kullanılmaktadır (Judd ve Jefferson, 2003). NF ve RO membranları, iyonları farklı çözünürlük ve difüzyon hızları ile ayırır (Mack ve ark., 2004). RO membranı tuzları giderebilir ve su geri kazanımı veya yeniden kullanımı için avantajlıdır. Nanofiltrasyon, pestisit (Hofman ve ark., 1993) ve mikro-kirleticileri sulu çözeltiden ayırmak için kullanılan iyi yapılandırılmış bir membran bazlı ayırma

teknigi'dir (Roach ve Zapien, 2009).NF90 ve SW30HR membran özellikleri çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. NF90 ve SW30HR membran özellikleri

Özellikler	NF90	SW30HR
Besleme Türü	Sanayi / Ticari	Deniz suyu
Tip	Düşük Enerji, Düşük Basınç	Yüksek Reddetme
pH Aralığı	2-11	2-11
Akı (GFD) / psi	46.0-60.0/130	17-24/800
MgSO ₄ Reddi	99.0%	99.6%
Gözenek boyutu / MWCO	~200-400 Da	~100 Da
Polimer	Polyamid-TFC	Polyamid-TFC

3.3. Sentetik Yeraltı Suyu

Nitrat yeraltı sularında en yaygın olarak karşılaşılan kirleticidir ve kontaminasyonu tüm dünyada gözlenmektedir. Birçok ülkede özellikle yeraltı sularında nitrat yüksek konsantrasyonlara ulaşmış durumdadır. Örnek olarak; ABD'de su kaynağı olarak kullanılan kuyuların %10 ile 25'inde maksimum sınır olan 10 mg NO₃⁻-N/L aşılmış durumdadır. Çin'de ise durum daha kötü olup, bazı bölgelerde yeraltı suyunda nitrat konsantrasyonu 130 mg NO₃⁻-N/L'den daha fazladır Liu ve ark., 2009).

Proje yürütücüsünün de dâhil olduğu ve Şanlıurfa, Harran Ovası'nda yapılan güncel bir çalışmada ise bazı kuyularda 83 mg NO₃⁻-N/L değerine kadar çıktığı ve tüm ovada ortalama 20 mg NO₃⁻-N/L olduğu tespit edilmiştir (Ucar ve ark., 2017).

Perklorat ise yeraltı sularında nitrat ile birlikte konsantrasyonu 1000 µg/L'ye kadar gözlenebilen bir kirleticidir. Dünya çapında kontaminasyon vakaları Srinivasan ve Sorial'ın derlemesinde sunulmuştur (Srinivasan ve Sorial, 2009).

Bu çalışmadaki koşullar, yukarıda verilen gerçek değerler üzerinden belirlenmiş olup NO₃⁻-N: 100 mg/L ve ClO₄⁻ : 5600 µg/L'dir.

Çalışmada nitrat için KNO₃ (Tekkim/ Casno: 7757-79-1), perklorat için ise NaClO₄*H₂O (Sigma 7601-89-0) kullanılmıştır. Her iki kimyasal kullanılarak 312.5

mg NO_3^- -N/L'lik nitrat ve 15.62 mg ClO_4^- /L'lik perklorat stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylerde istenen konsantrasyonlar ise bu stok çözeltiden 80 ml alınıp 250 ml'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

3.4. Çalışma Koşulları

Sentetik olarak hazırlanmış nitrat ve perkloratlı çözeltinin ticari olarak temin edilebilen NF ve RO membranları ile dead-end filtrasyonunu araştırdı. NF90 ve RO membranları (SW30), ayrı ayrı test edildi.

Her iki membran için pH aralıkları 3-7-10 idi. Fakat farklı basınç aralıkları uygulanmış olup RO için 20-25 ve NF90 için ise 15-20 bar filtrasyon basıncında ayrı ayrı test edildi. Çalışma üç aşamada gerçekleşti. Çalışmaya başlanmadan önce membranlar 1 gün boyunca saf suda bekletildi. Su akışları, geçirilen zaman ve hacmine göre sürekli olarak ölçülmüştür. Çalışmaya başlarken ilk saf su akısı alındı sonra çözelti ve çözeltiden sonra tekrar saf suyun akısı alındı. İşlem bittikten sonra membran kimyasal yıkama için birer saat boyunca ilk HCl (%0.2) asit daha sonra 1 g'lık NaOH içinde karıştırılarak bekletildi. En son aşamada ise kimyasal yıkanması yapılan membranların saf su akısı alındı. Çözelti akısı alınırken her 30 dakikada bir iyon okuması için numune alındı. Dead End filtrasyon testleri sırasında su sıcaklığı yaklaşık 20 °C idi. Test edilen koşullar çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Ters osmoz ve nanofiltrasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Ters Osmoz RO SW30	Basınç	pH		
	20	3	7	10
	25	3	7	10
Nanofiltrasyon NF90	Basınç	pH		
	15	3	7	10
	20	3	7	10

İlk damıtılmış su ile atık su arasındaki akı farkı, kirlenme ve konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle toplam akı düşüşünü verir. Membran akısı, hedeflenen su geri kazanım oranı (% R) veya ilgili hacim azaltma faktörü (VRF) ile ilgilidir.

Süzülen permeat miktarını kullanarak, su geri kazanım oranı (% R) ve VRF filtrasyon testleri sırasında aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır (3.1-3.2).

$$VRF = V_i / V_r \quad (3.1)$$

Burada V_i ve V_r , başlangıç su hacmine (dead-end parça sistem) veya besleme suyu akış hızına (sürekli çapraz akış sistemi) ve kalan su hacmine (parti çıkmaz sistem) veya konsantre akış hızına (sürekli çapraz akış sistemi) atıfta bulunur.

$$\%R = V_p / V_i \times 100 \quad (3.2)$$

Burada $V_{ppermeat}$ hacmidir (kesik dead-end sistem) veya akış hızı (sürekli çapraz akış sistemi). Ne zaman bu iki denklem birleştirilirse, aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\%R = (1 - VRF) \times 100 \quad (3.3)$$

Bu veriler, her bir membranın filtrasyon performanslarını değerlendirmek için kullanıldı.

3.4. Analitik Yöntemler

Her iki membran testleri yapılırken 30 dakikada bir numune alındı (NO_3^- , ClO_4^-). pH ölçümleri için Hanna Instruments pH 211 tezgâh ölçekli pH metre kullanıldı. Nitrat ve perklorat iyon kromatografisiyle ölçüldü.

Kromatografik nitrat analizi için, baskılanmış (suppressed) iletkenlik detektörü ve DIONEX AS9 kolonu (0.1 mg/L standart sapma limiti ile 4 mm x 250 mm) ile donatılmış Shimadzu, Prominence HIC-NS sistemi kullanılmıştır. Kromatografik koşullar, 1 mL/dakika akış oranı, 25 μL enjeksiyon hacmi, 35 °C kolon sıcaklığı idi. Perklorat ölçümü için ise aynı sistemi DIONEX AS20 kolonu kullanılmıştır. Kromatografik koşullar 0.25 mL/dakika akış oranı, 10 μL enjeksiyon hacmi, 35 °C kolon sıcaklığıdır. Membran akısı Dead – Endfiltrasyon mekanizmasına bağlı bir bilgisayar ile online olarak aşağıdaki denkleme göre ölçüldü.

$$J_w = V / (A \cdot \Delta t) \quad (3.4)$$

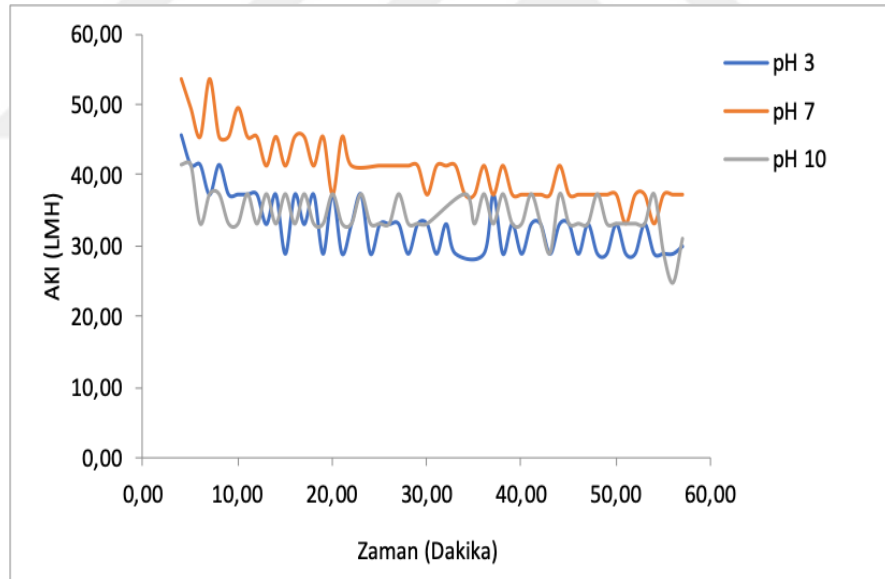
Burada J_w , su akısı ($L/(m^2 \cdot \text{saat})$), A , aktif membran yüzey alanı (m^2) ve V ise Δt sürede (saat) filtre olan sıvı hacmini (L) temsil etmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. NF 90 15 Bar

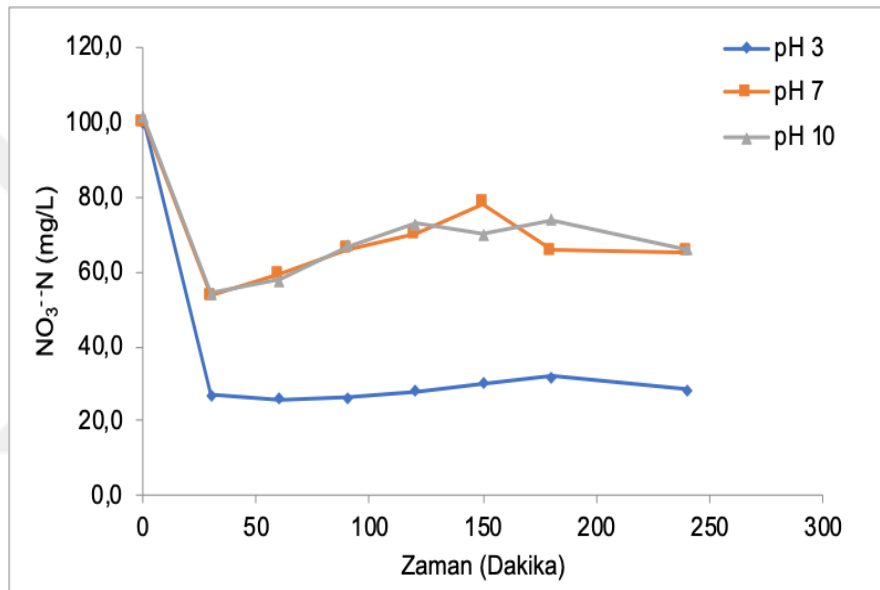
NF 90 membranı 15 bar basınç için akı zaman grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. pH 3 için akı 41.38 ± 2.93 LMH’den başlayıp 1 saatlik test süresi sonucunda 30.62 ± 2.27 LMH değerine gerilemiştir (%26 akı düşüşü). pH 7 için ise başlangıç ve bitiş değerleri 49.66 ± 4.14 ve 36.41 ± 1.85 LMH olup %26’lık azalmaya işaret etmektedir. pH 10 için ise bu azalma %11 seviyesindedir. Çalışma boyunca ise pH 3, 7 ve 10 için ortalama akı değerleri 33.18 ± 4.14 40.98 ± 4.65 ve 34.65 ± 3.31 LMH olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, en yüksek akı değeri pH 7’de tespit edilmiş olup akıdaki en düşük azalma oranı pH 10 ile gözlenmiştir. pH 3, 7 ve 10 için ortalama geçirgenlik seviyesi sırasıyla 2.21, 2.73 ve 2.31 L/(m².bar)’dır.



Şekil 4.1. NF 90 membranı 15 bar basınç için akı zaman grafiği

Nitratin zamana göre değişimi şekil 4.2’de sunulmuştur. Çalışma başlangıcında nitrat konsantrasyonu 100 mg/L iken pH 3 için nitrat seviyesi ilk yarım saatte 26.92 mg/L’ye indirgenmiş ve çalışma boyunca 28.27 ± 2.24 mg/L seviyesinde kalmıştır. Buna göre giderim oranı %72 seviyesindedir. pH 7 için çalışmanın ilk 30. Dakikasında

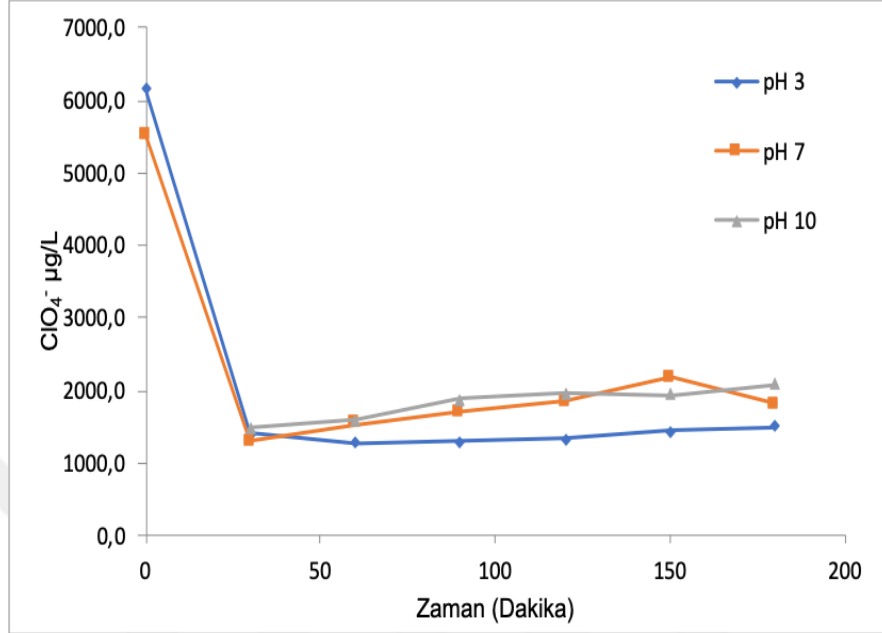
53.62 mg/L değerine inmesine rağmen devam eden süreçlerde kademeli olarak artmış ve 78 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Ancak çalışmanın 180. ve 240. dakikalarında yapılan nitrat analizlerinde tekrar düşüş gözlenmiş ve bu değerler sırası ile 65.56 ve 65.36'dır. pH 10 için ise pH 7 profiline benzer bir profil izlenmiş olup 101.27 seviyesinden 54.19 mg/L'ye olan düşüş 180. dakikada 74 mg/L seviyesine kademeli olarak artış göstermiş ve çalışmanın sonunda 240. dakikada 65 mg/L seviyesine gerilemiştir. Bu sonuçlara göre en etkin nitrat gideriminin pH 3'te tespit edildiği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.2. NF 90 membranı 15 bar basınç için nitratın zamana göre değişimi.

Perkloratın zamana göre değişimi şekil 4.3'de sunulmuştur. pH 3 için perklorat giriş seviyesi 6150.7 µg/L iken 90. dakikaya kadar 1303.6 µg/L gibi düşük bir konsantrasyon gözlenirken bu dakikadan sonra artış gözlenmiş olup 180. dakikada 1512.3 µg/L konsantrasyon gözlenmiş ve çalışma boyunca ortalama 1383.1 ± 87.2 µg/L seviyelerinde olup %78'lik giderim gözlenmiştir. pH 7 giriş konsantrasyonu 5524.5 µg/L iken ilk 30. dakikada 1269.2 µg/L seviyesine indirilmiş olup 150. dakikaya kadar bir artış gözlenirken (2187.1 µg/L) 180. dakikada tekrar düşük gözlenmiştir. Buna göre %69'luk bir giderim gözlenmiştir. pH 10 da ise ilk 30. dakikada, pH 7'deki gibi ilk

etkiler gözlemlenirken çalışma boyunca ortalama 1828.1 ± 233.9 $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde kalınmıştır. Sonuçlara göre en etkin pH aralığının 3 olduğu kanıtlanmıştır.

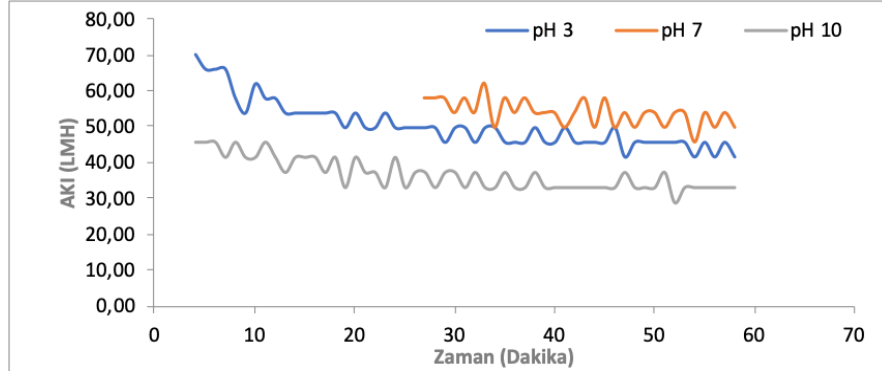


Şekil 4.3. NF 90 membranı 15 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi

4.2. NF 90 20 Bar

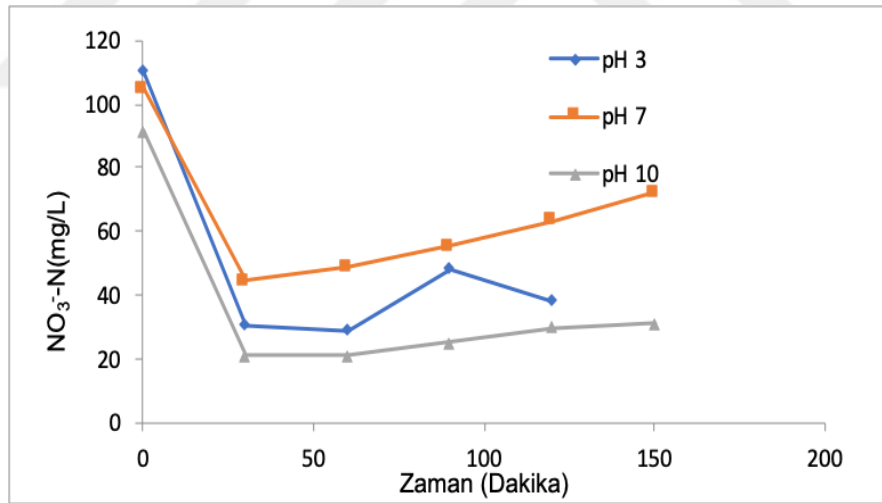
NF 90 membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği Şekil 4.4’de verilmiştir. pH 3 için akı 1 saatlik test süresi boyunca ortalama akı değerleri 50.42 ± 6.53 LMH olup %32 giderim gözlenmiştir. pH 7 için, başlangıç değeri 57 LMH iken bitiş değeri 49 LMH akıdaki azalma %10 oranındadır. pH 10 da ise çalışma boyunca ortalama akı değeri 36.70 ± 4.33 LMH’dır. Sonuç olarak, en yüksek akı pH 3’te tespit edilmiştir.

Ortalama geçirgenlik seviyesi, pH 3, 7 ve 10 için sırasıyla 2.52, 2.68 ve 1.84 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar})$ ’dır.



Şekil 4.4. NF 90 membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği

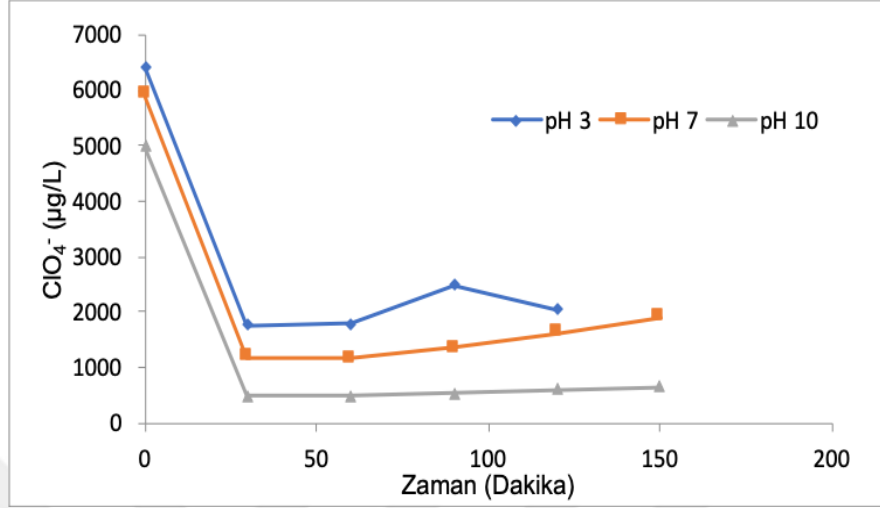
Nitratın zamana göre değişimi şekil 4.5’de sunulmuştur. Her bir pH için başlangıç nitrat konsantrasyonu 100 iken pH 3 ve pH 10 da %65’lik bir giderim gözlenmiştir. Fakat pH 7 de ilk 30. dakika da 44.54 mg/L seviyelerine düşmesine rağmen çalışma sonucunda (150. dakika) 72.32 mg/L konsantrasyon gözlenmiş olup %31’lik bir giderim sağlanmıştır. Sonuçlara göre, 20 bar’da en etkin pH aralığının 3 ve 10 olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5. NF 90 membranı 20 bar basınç için nitratın zamana göre değişimi

Perkloratın zamana göre değişimi Şekil 4.6’da sunulmuştur. pH 3 için perklorat giriş seviyesi 6431.51 µg/L olup 30 ve 60. dakikada 1700 civarında iken 90. dakikada 2494.53 µg/L seviyelerinde artış göstermiştir. pH 10 da ilk 30. dakikada %90’lık bir giderim gösterirken çalışmanın ilerleyen kısmında çıkış perklorat konsantrasyonunda artış görülmesine rağmen % 86’lık giderim verimi sağlanmıştır. Sonuçlara göre, 20

bar'da perklorat gideriminin pH 3 ve 7 için %67'lik bir verim sağlarken pH 10 en iyi giderimi sağlamıştır.

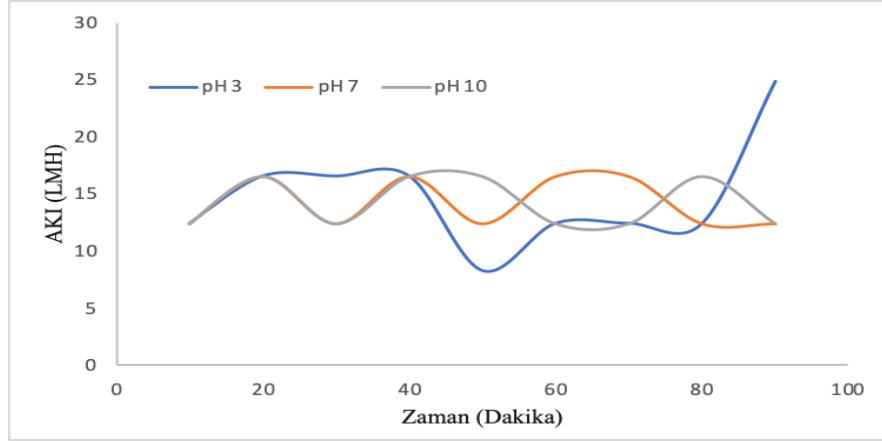


Şekil 4.6. NF 90 membranı 20 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi

4.3. RO SW30 20 Bar

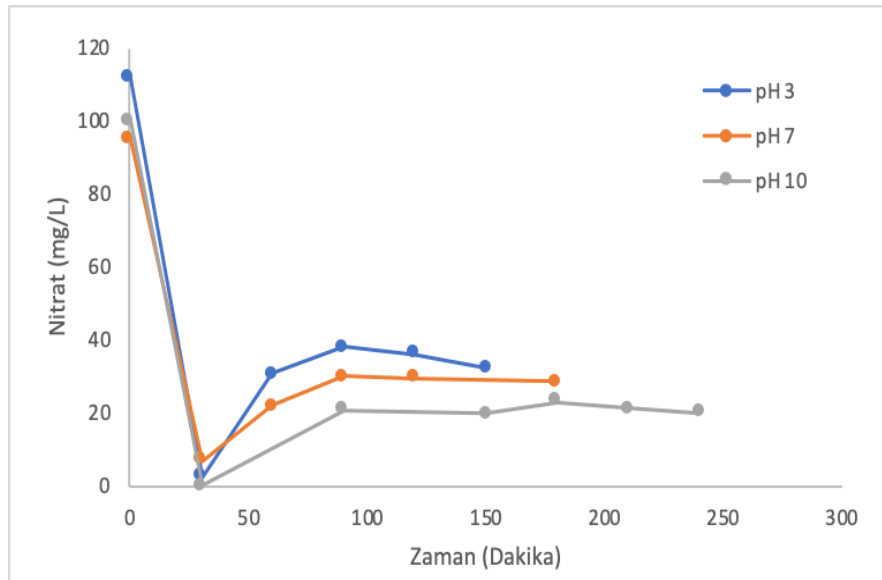
RO SW30 membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Her bir pH 90 dakikalık test süresine tabi tutulmuştur. pH 7 için akı test süresi boyunca ortalama akı değerleri 13 ± 1.98 LMH ve pH 3 ve 10 değerleri için ortalama akı değerleri sırasıyla 12 ± 1.09 ve 13 ± 1.09 LMH'dir. Sonuç olarak, en yüksek akı pH 7'de tespit edilmiştir.

Ortalama geçirgenlik seviyesi, pH 3, 7 ve 10 için sırasıyla 0.65, 0.60 ve 0.65 $L/(m^2 \cdot bar)$ 'dır.



Şekil 4.7. ROSW30HR membranı 20 bar basınç için akı zaman grafiği

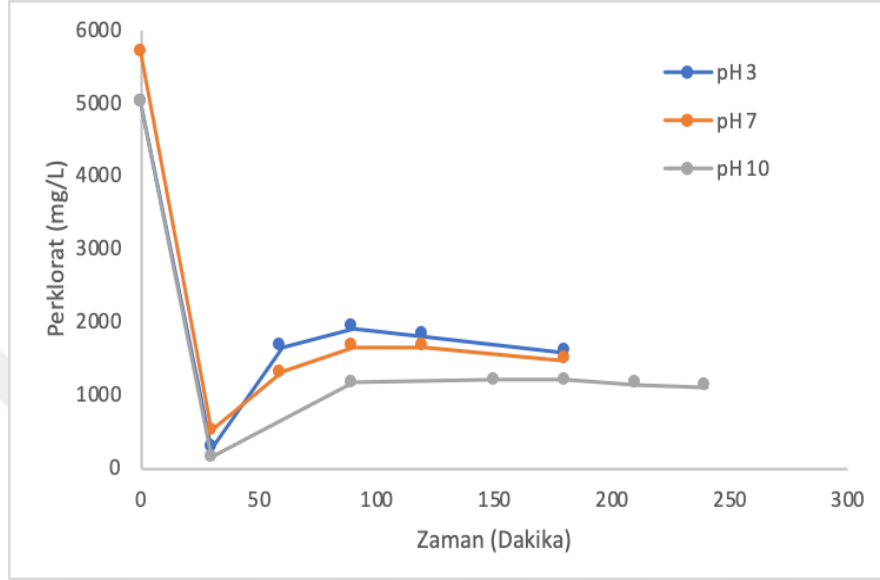
Nitrat'ın zamana göre değişimi şekil 4.8'de sunulmuştur. Giriş nitrat konsantrasyonu yaklaşık 100 mg/L olup, çalışmanın 30. dakikasındapH 3, 7 ve 10'da nitrat konsantrasyonunda yüksek bir düşüş gözlenmiş ve sırasıyla konsantrasyonlar 2.35, 6.69 ve 0 mg/L'ye indirgenmesine rağmen çalışmanın ilerleyen süreçlerinde bir artış gözlenmiş olup giderim verimleri sırasıyla %67, 70 ve 80 seviyelerinde olduğu ve en etkin pH aralığının 10 olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.8. RO membranı 20 bar basınç için nitratın zamana göre değişim

Perklorat'ın zamana göre değişimi şekil 4.9'da sunulmuştur. Perklorat giriş konsantrasyonu 5000 µg/L'dir. İlk 30. dakikada nitrat giderimine benzer bir profil

izlenmiştir. 30. dakikada pH 3, 7 ve 10 için 257.97, 503.8 ve 130.06 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlara indirgenmiş olmasına rağmen ilerleyen dakikalarda artış gözlenmiş olup giderim verimleri sırasıyla %68, 70 ve 77'dir. Sonuçlara bakıldığında en iyi giderimin sağlandığı pH aralığı 10'dur.

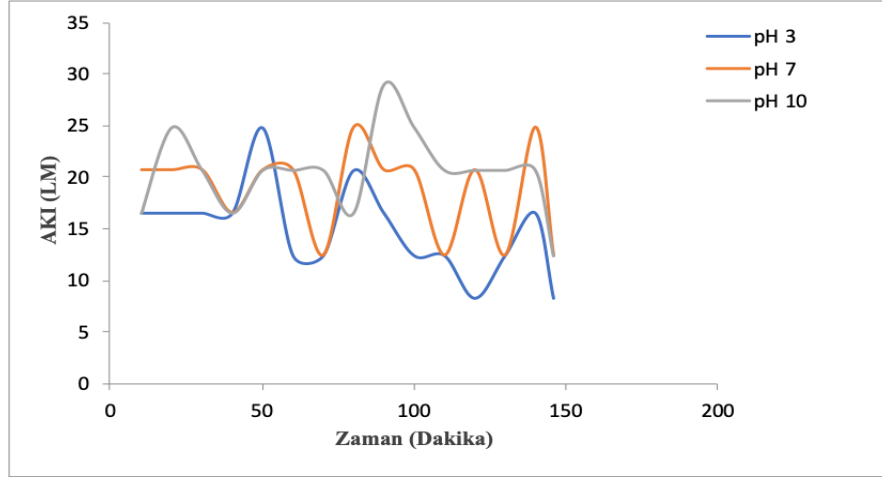


Şekil 4.9. RO membranı 20 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi.

4.4. RO SW30 25 Bar

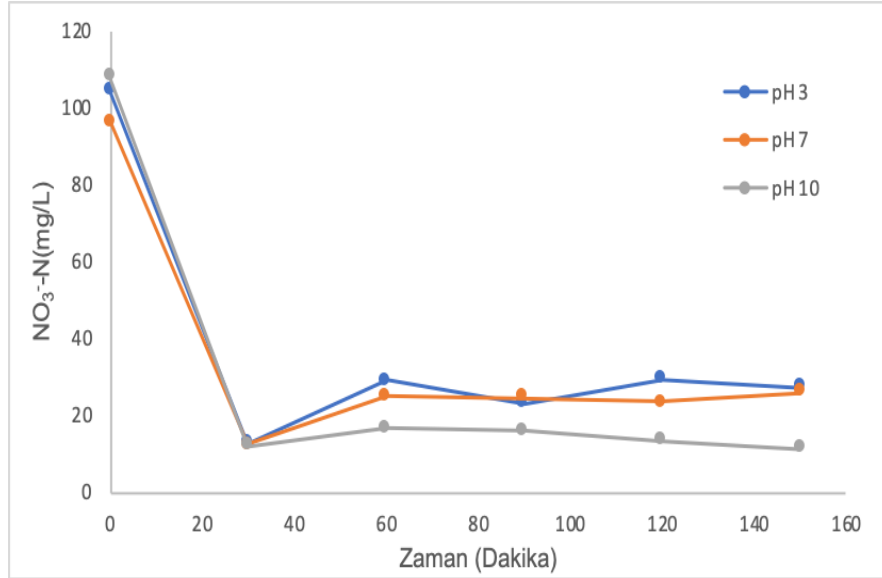
RO SW30membranı 25 bar basınç için akı zaman grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Her bir pH değeri için yaklaşık 160 dakikalık teste tabi tutulmuştur. pH 3, 7 ve 10 için ortalama akı değerleri 14.6, 19.7 ve 21.3 LMH olarak gözlenmiştir.

Ortalama geçirgenlik seviyesi, pH 3, 7 ve 10 için sırasıyla 0.56, 0.76 ve 0.84 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar})$ 'dır.



Şekil 4.10. ROSW30HR membranı 25 bar basınç için akı zaman grafiği

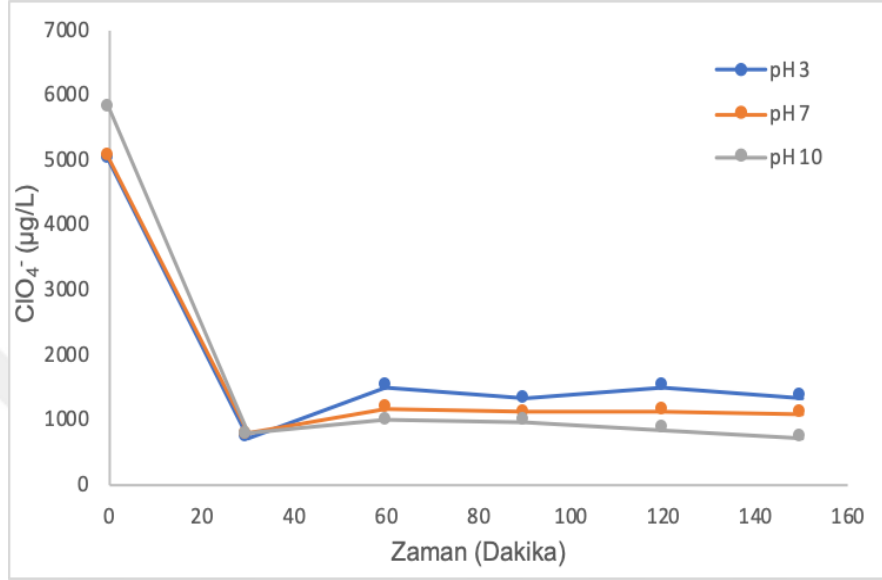
Nitrat'ın zamana göre değişimi şekil 4.11'de sunulmuştur. Giriş nitrat konsantrasyonu 100 mg/L olup, çalışmanın daha 30. dakikasında pH 3, 7 ve 10'da nitrat konsantrasyonunda yüksek bir düşüş gözlenmiş ve sırasıyla konsantrasyonlar 12.69, 12.36 ve 11.97 mg/L'ye indirgenmesine rağmen çalışmanın ilerleyen süreçlerinde bir artış gözlenmiş olup giderim verimleri sırasıyla %73, 75 ve 89 ve en etkin pH aralığının 10 olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.11. RO membranı 25 bar basınç için nitratın zamana göre değişimi

Perklorat'ın zamana göre değişimi şekil 4.12'de sunulmuştur. Perklorat giriş konsantrasyonu 5000 µg/L'dir. İlk 30. dakikada nitratta gözlemleyen olay her bir pH

aralığı için burada da gözlenmiştir. 30. dakikada pH 3, 7 ve 10 için 708.9, 766.6 ve 779.3 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonlara indirgenmiş olmasına rağmen ilerleyen dakikalarda artış gözlenmiş olup giderim verimleri sırasıyla %73, 78 ve 85'tir. Sonuçlara bakıldığında en iyi giderimin sağlandığı pH aralığı 10'dur.



Şekil 4.12. RO membranı 25 bar basınç için perkloratın zamana göre değişimi

4.5. Saf Su Akıları

Membran prosesler yüksek çıkış suyu kalitesi sağlama ve biyoreaktör uygulamalarında yüksek mikroorganizma konsantrasyonuna ulaşma gibi avantajlar sağlasa da membran tıkanıklığı en önemli dezavantajdır. Tıkanıklık geri döndürülebilir ve geri döndürülemez tıkanıklık olarak ikiye ayrılmaktadır. Geri döndürülebilir tıkanıklık membranların çeşitli yıkama (fiziksel, kimyasal) süreçleri sonrasında eski akısına ulaşması durumunda gözlenen tıkanıklıktır. Geri döndürülemez tıkanıklık ise yıkama süreçlerine rağmen akıdaki azalmadır.

Tez çalışmasında kullanılan NF membranındaki tıkanıklık profilinin incelenebilmesi için (1) çalışma öncesinde kullanılmamış membranda, (2) simüle yeraltı suyunun filtrasyonu çalışması sonrasında ve (3) kimyasal yıkama sonrasında saf su akıları ölçülmüştür. Buna göre kimyasal yıkamanın çalışma sonrası oluşan akı

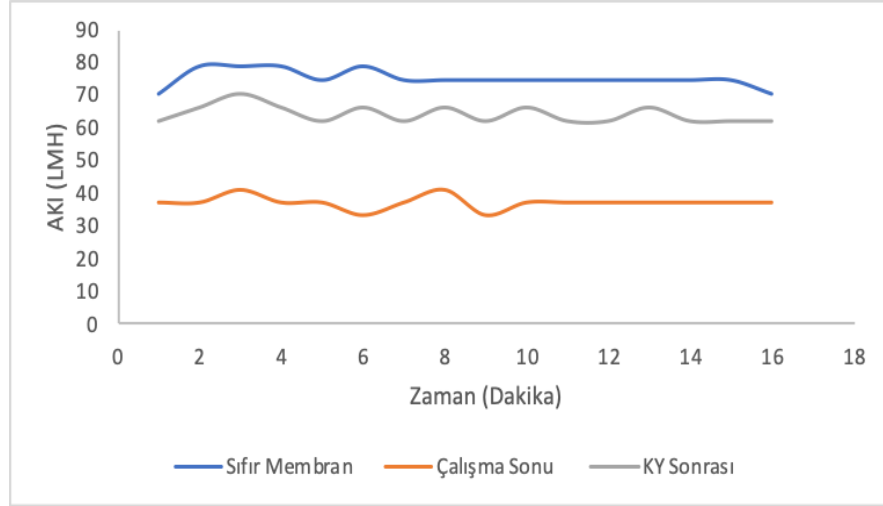
düşüşünün (kullanılmamış membrana nazaran) ne kadarlık bir kısmının geri sağlanabileceği gözlenmiştir.

Bu çalışmada en yüksek akı geri kazanımı NF 90 membranı 15 bar ve pH 3 ile sağlanmıştır (%87). Tıkanıklığın geri kazanım profillerinin incelenebilmesi için test edilen her bir koşul için saf su akıları Şekil 4.13-4.18’lerde sunulmuştur.

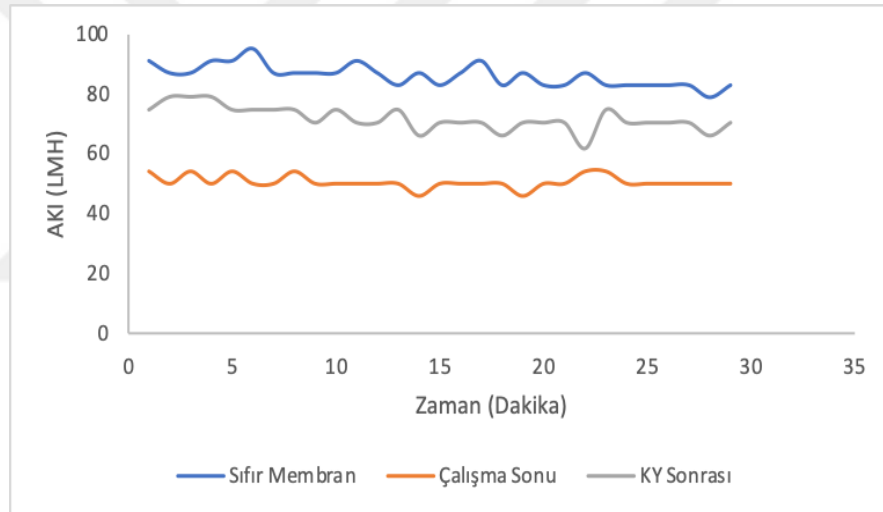
4.5.1. Nf90 15 bar saf su akısı

NF90 membranında 15 bar için yapılan çalışmalarda her üç pH grubu için akı grafikleri Şekil 19-21’de sunulmuştur. pH 3 için 72.28 ± 4.20 olan saf su akısı filtrasyon testi sonunda 37.2 ± 2.13 LMH’a gerilemiştir. Kimyasal yıkama sonrasında ise saf su akı değeri 63.5 ± 3 LMH olarak ölçülmüştür. Buna göre pH 3 için yapılan çalışmada akı değeri filtrasyon sonrasında %49 oranındaki düşüş kimyasal yıkama sonrasında %13 seviyelerine çekilmiştir. pH 7 ve 10 için ise filtrasyon sonrasındaki düşüşler sırası ile %42 ve 47 olup kimyasal yıkama sonrasında 16 ve 18 seviyelerine çekilmiştir. Buna göre kimyasal yıkama ile giderilemeyen en düşük tıkanıklık oranı %13 ile pH 3 için elde edilmiştir.

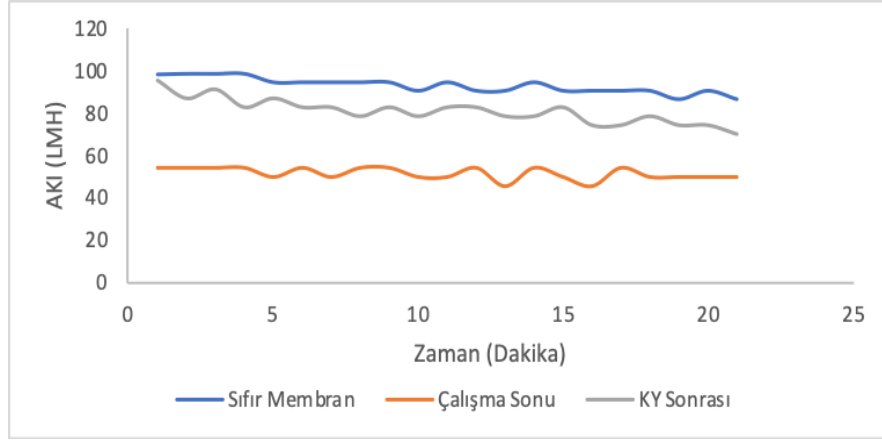
NF 90 membranı ve 15 bar için yapılan çalışmada başlangıç saf su akılarına nazaran pH 3,7 ve 10 için akılar başlangıç temiz membranın akısının 72, 85 ve 93 LMH’a karşılık gelmektedir. Ancak kimyasal yıkama ile bu akılar başlangıç saf su akılarının sırası ile 63, 71 ve 76 LMH seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.13. 15 Barda NF90 membranı ile pH 3'te yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.



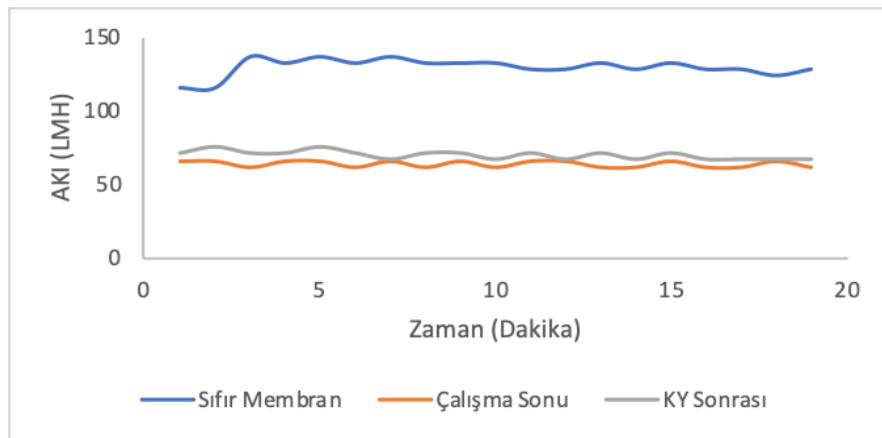
Şekil 4.14. 15 Barda NF90 membranı ile pH 7'de yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.



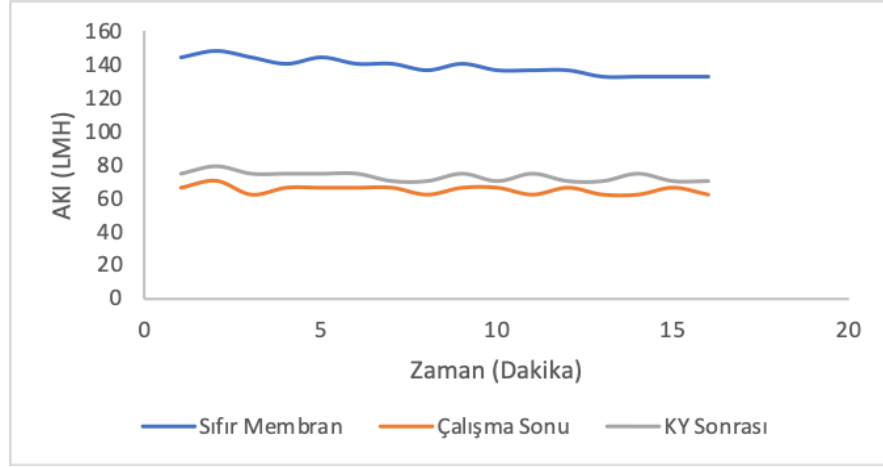
Şekil 4.15. 15 Bar'da NF90 membranı ile pH 10'da yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.

4.5.2. Nf90 20 bar saf su akısı

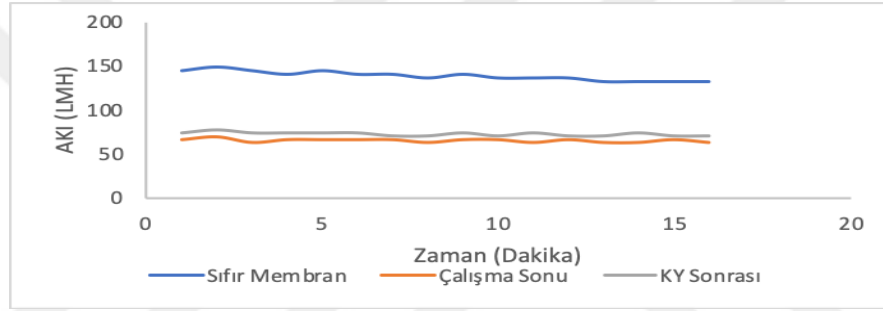
NF 90 membranı ve 20 bar için yapılan çalışmada pH 3,7 ve 10 için başlangıç temiz membran akıları 127, 140 ve 148 LMH'a karşılık gelmektedir. Filtrasyon testleri sonunda ise her üç pH için bu akılar sırası ile 64.13 ± 2.12 , 64.9 ± 2.49 ve 52.8 ± 3.05 LMH değerlerine gerilemiştir. Kimyasal yıkama sonrasında ise yine aynı sıra ile yaklaşık olarak 67, 71 ve 64 LMH seviyelerine gelmiştir. Buna göre en iyi yıkama verimi pH 10'da gözlenmiş olup %37'lik bir kalıcı tıkanıklığa işaret etmektedir (Şekil 22-24).



Şekil 4.16. 20 Bar'da NF90 membranı ile pH 3'te yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.



Şekil 4.17. 20 Barda NF90 membranı ile pH 7’de yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.



Şekil 4.18. 20 Barda NF90 membranı ile pH 10’da yapılan filtrasyon deneyinde alınan saf su akıları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmada nitrat ve perkloratın dead end filtrasyon sistemi ile su ortamından giderimi çalışıldı. NF90 membranı ile 15 ve 20 barda yapılan çalışmalarda 20 bar pH7'in en yüksek akıyı sağladığı ve en yüksek nitrat ve perklorat gideriminin ise sırasıyla 15 bar pH3 ve 20 bar pH 10'da sağlandığı (%72 ve 86 giderim) gözlemlendi. ROSW30HR membranı ile 20 ve 25 barda yapılan çalışmalarda ise en yüksek akı 20 bar pH7'de tespit edilmiş olup en yüksek nitrat ve perklorat giderimleri pH 10, 25 bar da sağlanmıştır. pH değişimi ile membran yüzeylerinin yükünün değişmesi akı ve nitrat-perklorat giderimine önemli derecede etki göstermiştir.

KAYNAKLAR

- AFKHAMI, A., MADRAKIAN, T., ve KARIMI, Z., 2007. The Effect of Acid Treatment of Carbon Cloth on the Adsorption of Nitrite and Nitrate Ions. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2):427–31.
- AKTAŞ, Ö., SAHINKAYA, E., YURTSEVER, A., DEMİR, S., YÜCEYURT, M., ÇAKMAK, A., KÜLEKÇİ, T., ve ULUDAĞ, M., 2017. Treatment of a Chemical Industry Effluent by Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 75 (September):274–83.
- AN, S., STONE, H., ve NEMATİ, M., 2011. Biological Removal of Nitrate by an Oil Reservoir Culture Capable of Autotrophic and Heterotrophic Activities: Kinetic Evaluation and Modeling of Heterotrophic Process. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3):686–93.
- ANEESH, P., ve JISHNA, M., 2017. Adsorption of Nitrates Using Quaternized Chitosan Resin. *J. Chem. Eng. Process Technology*. 8:1–7.
- ANOOP RAJ, J. R., ve MURUGANANDAM, L., 2013. Biodegradation of Perchlorate from Real and Synthetic Effluent by *Proteobacterium* ARJR SMBS in a Stirred Tank Bioreactor System. *Environmental Technology*, 34(7):841–52.
- ARAGNO, M., 1992. The Mesophilic Hydrogen-Oxidizing (Knallgas) Bacteria. The Prokaryotes, 2nd Ed, A Handbook on the Biology of Bacteria: Ecophysiology, Isolation, Identification, Applications, 1:344–84.
- ARTHUR, R. D., Torlapati, J., SHİN, K-H., CHA, D. K., YOON, Y., ve SON, A., 2014. Process Control Factors for Continuous Microbial Perchlorate Reduction in the Presence of Zero-Valent Iron. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(3):386–93.
- ASLAN, S., ve CAKICI, H., 2007. Biological Denitrification of Drinking Water in a Slow Sand Filter. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2):253–58.
- ATTAWAY, H., ve SMİTH, M., 1993. Reduction of Perchlorate by an Anaerobic Enrichment Culture. *Journal of Industrial Microbiology*, 12(6):408–12.
- BARDİYA, N., ve BAE, J-H., 2011. Dissimilatory Perchlorate Reduction: A Review. *Microbiological Research*, 166(4):237–54.
- BARRENSTEİN, A., KRAMER, U., ve OBERMANN, P., 1986. Underground Treatment of Nitrate Rich Groundwater by Infiltration with Treated Wastewater or Methane-Rich Natural Gas. *DVGW-Schriftreihe, Wasser, Frankfurt, West Germany*, 116:99–116.
- BAYRAKTAR, N., GÖKÇE, R., ve ERGÜN, Ö., 1998. Gıdalarda Nitrat Nitrit Kalıntıları ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniv. Sağlık Bil. Dergisi*, 4(1–2):95–98.
- BHARDWAJ, D., SHARMA, M., SHARMA, P., ve TOMAR, R., 2012. Synthesis and Surfactant Modification of Clinoptilolite and Montmorillonite for the Removal of Nitrate and Preparation of Slow Release Nitrogen Fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 227:292–300.
- BHATNAGAR, A., ve SİLLANPÄÄ, M., 2009. Applications of Chitin-and Chitosan-Derivatives for the Detoxification of Water and Wastewater—a Short Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2):26–38.
- BİLGİN, A. K., ve CENGİZ, M. F., 2013. İçme Suları ve Gıdalarda Perklorat

- Kontaminasyonu. Academic Food Journal/Akademik GIDA, 11(1).
- Boles, A. R., CONNEELY, T., MCKEEVER, R., NIXON, P., NÜSSLEIN, K. S., ve ERGAS, S. J., 2012. Performance of a Pilot-scale Packed Bed Reactor for Perchlorate Reduction Using a Sulfur Oxidizing Bacterial Consortium. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(3):637–46.
- BOULEGUE, J., 1978. Solubility of Elemental Sulfur in Water at 298 K. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 5(1):127–28.
- BOUMEDIENE, M., ve ACHOUR, D., 2004. Denitrification of the Underground Waters by Specific Resin Exchange of Ion. *Desalination*, 168(1–3):187–94.
- BURESH, R. J., ve MORAGHAN, J. T., 1976. Chemical Reduction of Nitrate by Ferrous Iron. *Journal of Environmental Quality*, 5(3):320–25.
- BUTLER, C. S., CLAUWAERT, P., GREEN, S. T., VERSTRAETE, W., ve NERENBERG, R., 2010. Bioelectrochemical Perchlorate Reduction in a Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, 44(12):4685–91.
- CAKMAK, D., SALJNİKOV, E., PEROVIĆ, N., JARAMAZ, D., ve MRVIĆ, V., 2010. Effect of Long-Term Nitrogen Fertilization on Main Soil Chemical Properties in Cambisol. In 19 Th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for Changing World, Brisbane, Australia.
- CAMARGO, J. A., ALONSO, A., ve SALAMANCA, A., 2005. Nitrate Toxicity to Aquatic Animals: A Review with New Data for Freshwater Invertebrates. *Chemosphere*, 58(9):1255–67.
- CAMPOS, J. L., CARVALHO, S., PORTELA, R., MOSQUERA-CORRAL, A., ve MÉNDEZ, R., 2008. Kinetics of Denitrification Using Sulphur Compounds: Effects of S/N Ratio, Endogenous and Exogenous Compounds. *Bioresource Technology*, 99(5):1293–99.
- CAMPOS, J. L., CARVALHO, S., PORTELA, R., MOSQUERA-CORRAL, A., ve MÉNDEZ, R., 2008. Kinetics of Denitrification Using Sulphur Compounds: Effects of S/N Ratio, Endogenous and Exogenous Compounds. *Bioresource Technology*, 99(5):1293–99.
- CANTER, L. W., 2019. Nitrates in Groundwater. Routledge.
- CAO, J., ELLIOTT, D., ve ZHANG, W-X., 2005. Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4–5):499–506.
- CAPUA, F. D., 2016. Sulfur-Based Denitrification of Organic-Deficient, Acidic, Low Temperature and Heavy Metal Contaminated Waters in Fluidized-Bed Reactors. Université Paris-Est, UNESCO-IHE.
- CAPUA, F. D., LAKANİEMİ, A-M., PUHAKKA, J. A., LENS, P. N. T., ve ESPOSİTO, G., 2017. High-Rate Thiosulfate-Driven Denitrification at PH Lower than 5 in Fluidized-Bed Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 310:282–91.
- CARDOSO, R. B., SIERRA-ALVAREZ, R., ROWLETTE, P., FLORES, E. R., GÓMEZ, J., ve FIELD, J. A., 2006. Sulfide Oxidation under Chemolithoautotrophic Denitrifying Conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, 95(6):1148–57.
- CATLİNG, D. C., CLAİRE, M. W., ZAHNLE, K. Z., QUINN, R. C., CLARK, B.C., HECHT, M. H., ve KOUNAVES, S., 2010. Atmospheric Origins of Perchlorate on Mars and in the Atacama. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 115 (E1).
- CETİN, U., GONCU, B., ve UCAR, D., 2015. Perchlorate Removal with Inorganic Electron Donors. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 33(2):286–96.

- CHABANI, M., AMRANE, A., ve BENSMAILIA, A., 2006. Kinetic Modelling of Liquid-Phase Adsorption of Nitrates on Ionized Adsorbent. *Desalination*, 197(1–3):117–23.
- CHEN, S., ve RAVALLION, M., 2004. How Have the World's Poorest Fared since the Early 1980s?. *The World Bank Research Observer*, 19(2):141–69.
- CHENG, I. F., MUFTIKIAN, R., FERNANDO, Q., ve KORTE, N., 1997. "Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron." *Chemosphere*, 35(11):2689–95.
- CHOE, S., CHANG, Y. Y., HWANG, K. Y., ve KHIM, J., 2000. Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, 41(8):1307–11.
- CHOW, C. K., ve HONG, C. B., 2002. Dietary Vitamin E and Selenium and Toxicity of Nitrite and Nitrate. *Toxicology*, 180(2):195–207.
- CHRISTEN, K., 2003. Perchlorate Mystery Surfaces in Texas. ACS Publications.
- CHUNG, J., AMIN, K., KIM, S., YOON, S., KWON, K., ve BAE, W., 2014. Autotrophic Denitrification of Nitrate and Nitrite Using Thiosulfate as an Electron Donor. *Water Research*, 58:169–78.
- CHUNG, J., NERENBERG, R., ve RITTMANN, B. E., 2007. Evaluation for Biological Reduction of Nitrate and Perchlorate in Brine Water Using the Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor. *Journal of Environmental Engineering*, 133(2):157–64.
- COATES, J. D., ve ACHENBACH, L. A., 2004. Microbial Perchlorate Reduction: Rocket-Fuelled Metabolism. *Nature Reviews Microbiology*, 2(7):569–80.
- CONTRERAS, J., E., SÁNCHEZ, H. A., EUGENÍN, E. A., SPEIDEL, D., THEIS, M., WILLECKE, K., BUKAUSKAS, F. F., BENNETT, V. L. M., ve JUAN C SÁEZ, C. J., 2002. Metabolic Inhibition Induces Opening of Unapposed Connexin 43 Gap Junction Hemichannels and Reduces Gap Junctional Communication in Cortical Astrocytes in Culture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(1):495–500.
- CRAEGHS, T., CLIJSTERS, S., YASA, E., BECHMANN, F., BERUMEN, S., ve KRUTH, J-P., 2011. Determination of Geometrical Factors in Layerwise Laser Melting Using Optical Process Monitoring. *Optics and Lasers in Engineering* 49(12):1440–46.
- CRAWFORD, C. B., ve QUINN, B., 2017. The Interactions of Microplastics and Chemical Pollutants. *Microplastic Pollutants*, 131–57.
- DAVENAS, A., 2012. Solid Rocket Propulsion Technology. Newnes.
- DAVIES, T. R., 1973. Isolation of Bacteria Capable of Utilizing Methane as a Hydrogen Donor in the Process of Denitrification. *Water Research*, 7(4):575–79.
- EC. 2000. Protection of Water against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources. *Official Journal of the European Communities L*, 269 (September 2000):1–15.
- EILPERIN, J., 2008. EPA Unlikely to Limit Perchlorate in Tap Water. *Washington Post*, A09.
- FAN, T. Y., ve BYER, R. L., 1987. Diode Laser Pumped Co-Doped Laser. Google Patents.
- FANNING, J. C., 2000. The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution. *Coordination Chemistry Reviews*, 199(1):159–79.
- FRICK, B. R., ve RICHARD, Y., 1985. Experience with Biological Denitrification in a Full Scale Drinking Water Treatment Plant. *Vom Wasser*, 64:145–54.
- GAO, L., ZHOU, W., WU, S., HE, S., HUANG, J., ZHANG, X., 2018. Nitrogen

- Removal by Thiosulfate-Driven Denitrification and Plant Uptake in Enhanced Floating Treatment Wetland. *Science of the Total Environment*, 621:1550–58.
- GARNER, B. D, ve MAHLER, J. B., 2007. Relation of Specific Conductance in Ground Water to Intersection of Flow Paths by Wells, and Associated Major Ion and Nitrate Geochemistry, Barton Springs Segment of the Edwards Aquifer, Austin, Texas, 1978–2003. US Geological Survey, Scientific Investigations Report 5002:39.
- GAYLE, B. P., BOARDMAN, G. D., SHERRARD, H. J., ve BENOÎT, R. E. 1989. Biological Denitrification of Water. *Journal of Environmental Engineering*, 115(5):930–43.
- GÖNCÜ, S., 2001. Seydi Suyu'nda Azot ve Fosfor Döngüsünün Modellenmesi. Anadolu Üniversitesi.
- GU, B., BROWN, M. G., ve CHIANG, C-C., 2007. Treatment of Perchlorate-Contaminated Groundwater Using Highly Selective, Regenerable Ion-Exchange Technologies. *Environmental Science & Technology*, 41(17):6277–82.
- GU, B., ve COATES, D. J., 2006. Perchlorate: Environmental Occurrence, Interactions and Treatment. Springer Science & Business Media.
- GUTER, G. A., 1982. Removal of Nitrate from Contaminated Water Supplies for Public Use. US Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory.
- HALLBERG, G. R., ve KEENEY, D. R., 1993. Nitrate in Regional Groundwater Quality. WM Alley.
- HAMLİN, H. J., 2006. Nitrate Toxicity in Siberian Sturgeon (*Acipenser Baeri*). *Aquaculture*, 253(1–4):688–93.
- HATZINGER, P. B., 2005. Perchlorate Biodegradation for Water Treatment. ACS Publications.
- HEARST, J. E., ve B Ifft, J., 1976. Contemporary Chemistry. WH Freeman.
- HECKE, K. V., CLEEMPUT, O. V., ve BAERT, L., 1990. Chemo-Denitrification of Nitrate-Polluted Water. *Environmental Pollution*, 63(3):261–74.
- HEREDIA, J. B. d., DOMÍNGUEZ, J. R., CANO, Y., ve JIMÉNEZ, I., 2006. Nitrate Removal from Groundwater Using Amberlite IRN-78: Modelling the System. *Applied Surface Science*, 252(17):6031–35.
- HOFMAN, J., NOIJ, T., ve SCHIPPERS, C., 1993. Removal of Pesticides and Other Organic Micropollutants with Membrane Filtration. *Water Supply*, 11(1):129–39.
- HOSNİ, K., ve SRASRA, E., 2008. Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by M II-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide. *Inorganic Materials*, 44(7):742–49.
- HUANG, B., WANG, W., BATES, M., ve ZHUANG, X., 2008. Three-Dimensional Super-Resolution Imaging by Stochastic Optical Reconstruction Microscopy. *Science* 319(5864):810–13.
- HUANG, Y. H., ve ZHANG.T. C., 2004. Effects of Low PH on Nitrate Reduction by Iron Powder. *Water Research*, 38(11):2631–42.
- HURLEY, K. D., ve SHAPLEY, J. R., 2007. Efficient Heterogeneous Catalytic Reduction of Perchlorate in Water. *Environmental Science & Technology*, 41(6):2044–49.
- HWANG, Y. H., KİM, D. G., ve SHİN, S. H., 2011. Mechanism Study of Nitrate Reduction by Nano Zero Valent Iron. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3):1513–21.
- IHARA, I., UMETSU, K., KANAMURA, K., ve WATANABE, T., 2006.

- Electrochemical Oxidation of the Effluent from Anaerobic Digestion of Dairy Manure. *Bioresource Technology*, 97(12):1360–64.
- JU, X., SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J., BYRNES, D. J., BENTLEY, H., ve BENTLEY, R., 2008. Microbial Perchlorate Reduction with Elemental Sulfur and Other Inorganic Electron Donors. *Chemosphere*, 71(1):114–22.
- JUANG, R. S., ve SHIAU, C. R., 2000. Metal Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Enhanced Membrane Filtration. *Journal of Membrane Science*, 165(2):159–67.
- JUDD, S., ve JEFFERSON, B., 2003. Industrial Wastewater Recovery & Re-Use with Membranes. *Filtration & Separation*, 40(7):38–40.
- KANG, N., JACKSON, W. A., DASGUPTA, D. P., ve ANDERSON, T. A., 2008. Perchlorate Production by Ozone Oxidation of Chloride in Aqueous and Dry Systems. *Science of the Total Environment*, 405(1–3):301–9.
- KASSAEE, M. Z., MOTAMEDİ, E., MIKHAK, A., ve RAHNEMAİE, R., 2011. Nitrate Removal from Water Using Iron Nanoparticles Produced by Arc Discharge vs. Reduction. *Chemical Engineering Journal*, 166(2):490–95.
- KESKİN, T. E., 2010. Nitrate and Heavy Metal Pollution Resulting from Agricultural Activity: A Case Study from Eskipazar (Karabuk, Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 61:703–21.
- KESSERŰ, P., KISS, I., BİHARİ, Z., ve POLYÁK, B., 2003. Biological Denitrification in a Continuous-Flow Pilot Bioreactor Containing Immobilized *Pseudomonas Butanovora* Cells. *Bioresource Technology*, 87(1):75–80.
- KİMURA, K., NAKAMURA, M., ve WATANABE, Y., 2002. Nitrate Removal by a Combination of Elemental Sulfur-Based Denitrification and Membrane Filtration. *Water Research*, 36(7):1758–66.
- KISHIDA, N., KİM, J., TSUNEDA, S., ve SUDO, R., 2006. Anaerobic/Oxic/Anoxic Granular Sludge Process as an Effective Nutrient Removal Process Utilizing Denitrifying Polyphosphate-Accumulating Organisms. *Water Research*, 40(12):2303–10.
- KRASNÍTS, E., BELIAVSKY, M., TARRE, S., ve GREEN, M., 2013. PHA Based Denitrification: Municipal Wastewater vs. Acetate. *Bioresource Technology*, 132:28–37.
- KURT, M., DUNN, I. J., ve BOURNE, J. R., 1987. Biological Denitrification of Drinking Water Using Autotrophic Organisms with H₂ in a Fluidized-bed Biofilm Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 29(4):493–501.
- LACOMBE, M., LOÏSEAU, B., RICHARD, J. M., MAU, R. V., CÔTÉ, J., PİRES, P., ve DE TOURREİL, R., 1980. Parametrization of the Paris N– n Potential. *Physical Review*, C21(3):861.
- LAMPE, D. G., ve ZHANG, T. C., 1996. Evaluation of Sulfur-Based Autotrophic Denitrification. University of Nebraska, Lincoln.
- LEE, T. W., MITCHELL, T. R., ve SABLYNSKİ, J. C., 1999. Qualitative Research in Organizational and Vocational Psychology, 1979–1999. *Journal of Vocational Behavior*, 55(2):161–87.
- LEMMER, H., ZAGLAUER, A., NEEF, A., MEİER, H., ve AMANN, R., 1997. Denitrification in a Methanol-Fed Fixed-Bed Reactor. Part 2: Composition and Ecology of the Bacterial Community in the Biofilms. *Water Research*, 31(8):1903–8.
- LIËSENS, J., GERMONPRÉ, R., BEERNAERT, S., ve VERSTRAETE, W., 1993.

- Removing Nitrate with a Methylophilic Fluidized Bed: Technology and Operating Performance. *Journal-American Water Works Association*, 85(4):144–54.
- LİU, H., JİANG, W., WAN, D., ve QU, J., 2009. Study of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of Nitrate in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3):23–28.
- LUK, G. K., ve AU-YEUNG, W. C., 2002. Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater. *Advances in Environmental Research*, 6(4):441–53.
- MACK, C., BURGESS, J. E., ve DUNCAN, J. R., 2004. Membrane Bioreactors for Metal Recovery from Wastewater: A Review. *Water SA*, 30(4):521–32.
- MAHMUDOV, R., ve HUANG, P. C., 2010. Perchlorate Removal by Activated Carbon Adsorption. *Separation and Purification Technology*, 70(3):329–37.
- MARQUARDT, O. K., 1987. Reverse Osmosis Process for Removing Nitrate from Water. *Aqua*, 1: 39–44.
- MCCARTY, P. L., ve MEYER, T. E., 2005. Numerical Model for Biological Fluidized-Bed Reactor Treatment of Perchlorate-Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 39(3):850–58.
- MCCLINTOCK, S. A., SHERRARD, H. J., NOVAK, J. T., ve RANDALL, C. W., 1988. Nitrate versus Oxygen Respiration in the Activated Sludge Process. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 342–50.
- MCCOSH, F. W. J. 1984. Boussingault [1802–1887]. *Chemist and Agriculturist*.
- MİRVİŞ, S. S., 1995. Role of N-Nitroso Compounds (NOC) and N-Nitrosation in Etiology of Gastric, Esophageal, Nasopharyngeal and Bladder Cancer and Contribution to Cancer of Known Exposures to NOC. *Cancer Letters*, 93(1):17–48.
- MOLLAH, M. Y. A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R., ve COCKE, D. L., 2001. “Electrocoagulation (EC)—Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1):29–41.
- MOON, H. S., CHANG, S. W., NAM, K., CHOE, J., ve KİM, J. Y., 2006. Effect of Reactive Media Composition and Co-Contaminants on Sulfur-Based Autotrophic Denitrification. *Environmental Pollution*, 144(3):802–7.
- MOON, H. S., SHİN, D. Y., NAM, K., ve KİM, Y. J., 2008. A Long-Term Performance Test on an Autotrophic Denitrification Column for Application as a Permeable Reactive Barrier. *Chemosphere*, 73(5):723–28.
- NERENBERG, R., KAWAGOSHİ, Y., ve RİTTMANN, B. E., 2008. Microbial Ecology of a Perchlorate-Reducing, Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor. *Water Research*, 42(4–5):1151–59.
- OLHAN, E., ve ATASEVEN, Y., 2009. Laws and Regulations Concerning to Pollution Originating Agricultural Activities in Drinking Water Basin Areas in Turkey. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 6(2):161–69.
- PARETTE, R., CANNON, F. S., ve WEEKS, K., 2005. Removing Low Ppb Level Perchlorate, RDX, and HMX from Groundwater with Cetyltrimethylammonium Chloride (CTAC) Pre-Loaded Activated Carbon. *Water Research*, 39(19):4683–92.
- PARK, J. Y., ve YOO, J. Y., 2009. Biological Nitrate Removal in Industrial Wastewater Treatment: Which Electron Donor We Can Choose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(3):415–29.

- PARK, Y., HEGEMAN, G. D., STROHL, W. R., ve TUOVINEN, O. H., 1984. The Oxidation of Carbon Monoxide by Bacteria. Ohio State Univ. Press, Columbus, Ohio.
- PLUMMER, L. N., BÖHLKE, J. K., ve DOUGHTEN, M. W., 2006. Perchlorate in Pleistocene and Holocene Groundwater in North-Central New Mexico. *Environmental Science & Technology*, 40(6):1757–63.
- POLAT, R., 2009. SPATIAL AND TEMPORAL ASSESSMENT OF GROUNDWATER QUALITY FOR THE NIF MOUNTAIN KARSTIC AQUIFER.
- PRÍMO, O., RÍVERO, M. J., URTÍAGA, A. M., ve ORTÍZ, I., 2009. Nitrate Removal from Electro-Oxidized Landfill Leachate by Ion Exchange. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1):389–93.
- RHEE, G. Y., ve GOTHAM, J. I., 1980. Optimum N: P Ratios and Coexistence of Planktonic Algae 1. *Journal of Phycology*, 16(4):486–89.
- RÍCARDO, A. R., CARVALHO, G., VELÍZAROV, S., CRESPO, J. G., ve REÍS, M. A. M., 2012. Kinetics of Nitrate and Perchlorate Removal and Biofilm Stratification in an Ion Exchange Membrane Bioreactor. *Water Research*, 46(14):4556–68.
- RÍJN, J. V., TAL, Y., ve SCHREIER, H. J., 2006. Denitrification in Recirculating Systems: Theory and Applications. *Aquacultural Engineering*, 34(3):364–76.
- RÍTTMANN, B. E., NERENBERG, R., LEE, K.-C., NAJM, I., GÍLLOGLY, T. E., LEHMAN, G. E., ve ADHAM, S. S., 2004. Hydrogen-Based Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor (MBfR) for Removing Oxidized Contaminants. *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(1):127–33.
- ROACH, J. D., ve TUSH, D., 2008. Equilibrium Dialysis and Ultrafiltration Investigations of Perchlorate Removal from Aqueous Solution Using Poly (Diallyldimethylammonium) Chloride. *Water Research*, 42(4–5):1204–10.
- ROACH, D. J., ve ZAPÍEN, J. H., 2009. Inorganic Ligand-Modified, Colloid-Enhanced Ultrafiltration: A Novel Method for Removing Uranium from Aqueous Solution. *Water Research*, 43(18):4751–59.
- ROCCA, C. D., BELGÍORNO, V., ve MERİÇ, S., 2007. Overview of In-Situ Applicable Nitrate Removal Processes. *Desalination*, 204(1–3):46–62.
- ROCCA, C. D., BELGÍORNO, V., ve SÜREYYA MERİÇ, S., 2006. An Heterotrophic/Autotrophic Denitrification (HAD) Approach for Nitrate Removal from Drinking Water. *Process Biochemistry*, 41(5):1022–28.
- RODRIGUEZ-MAROTO, J. M., GARCIA-HERRUZO, F., GARCIA-RUBÍO, A., GOMEZ-LAHOZ, C., ve VEREDA-ALONSO, C., 2009. Kinetics of the Chemical Reduction of Nitrate by Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, 74(6):804–9.
- RYU, H. W., NOR, S. J., MOON, K. E., CHO, K.-S., CHA, K. D., ve RHEE, K. I., 2012. Reduction of Perchlorate by Salt Tolerant Bacterial Consortia. *Bioresource Technology*, 103(1):279–85.
- SAEEDÍ, R., NADDAFÍ, K., NABÍZADEH, R., MESDAGHÍNÍÁ, A., NASSERÍ, S., ALÍMOHAMMADÍ, M., ve NAZMARA, S., 2012. Simultaneous Removal of Nitrate and Natural Organic Matter from Drinking Water Using a Hybrid Heterotrophic/Autotrophic/Biological Activated Carbon Bioreactor. *Environmental Engineering Science*, 29(2):93–100.
- SAHÍNKAYA, 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):144–49.
- SAHİNKAYA, E., YURTSEVER, A., AKTAŞ, Ö., UCAR, D., ve WANG, Z., 2015. Sulfur-Based Autotrophic Denitrification of Drinking Water Using a Membrane Bioreactor. *Chemical Engineering Journal*, 268:180–86.
- SAHU, A. K., CONNEELY, T., NÜSSLEIN, K. R., ve ERGAS, S. J., 2009. Biological Perchlorate Reduction in Packed Bed Reactors Using Elemental Sulfur. *Environmental Science & Technology*, 43(12):4466–71.
- SCHOEMAN, J. J., ve STEYN, A., 2003. Nitrate Removal with Reverse Osmosis in a Rural Area in South Africa. *Desalination*. 155: 15–26.
- SELF, J. R., ve WASKOM, R. M., 2013. Nitrates in Drinking Water: Fact Sheet No. 0.517, Colorado State University Extension.
- SHENSTONE, W. A., 1895. Justus Von Liebig: His Life and Work (1803-1873). London, Cassell.
- SHRIMALI, M., ve K P SINGH, K. P., 2001. New Methods of Nitrate Removal from Water. *Environmental Pollution*, 112(3):351–59.
- SIERRA-ALVAREZ, R., BERISTAIN-CARDOSO, R., SALAZAR, M., GÓMEZ, J., RAZO-FLORES, E., ve FIELD, J. A., 2007. Chemolithotrophic Denitrification with Elemental Sulfur for Groundwater Treatment. *Water Research*, 41(6):1253–62.
- SİRİPONG, S., ve RITTMANN, B. E., 2007. Diversity Study of Nitrifying Bacteria in Full-Scale Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water Research*, 41(5):1110–20.
- SMITH, R. L., BUCKWALTER, S. P., REPERT, D. A., ve MILLER, D. M., 2005. Small-Scale, Hydrogen-Oxidizing-Denitrifying Bioreactor for Treatment of Nitrate-Contaminated Drinking Water. *Water Research*, 39(10):2014–23.
- SON, A., LEE, J., CHIU, C. P., KİM, J. B., ve K CHA, D. K., 2006. Microbial Reduction of Perchlorate with Zero-Valent Iron. *Water Research*, 40(10):2027–32.
- SÖZEN, S., ve ORHON, D., 1999. The Effect of Nitrite Correction on the Evaluation of the Rate of Nitrate Utilization under Anoxic Conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 74(8):790–800.
- SRINIVASAN, R., ve SORIAL, G. A., 2009. Treatment of Perchlorate in Drinking Water: A Critical Review. *Separation and Purification Technology*, 69(1):7–21.
- SUN, Y., ve NEMATİ, M., 2012. Evaluation of Sulfur-Based Autotrophic Denitrification and Denitrification for Biological Removal of Nitrate and Nitrite from Contaminated Waters. *Bioresource Technology*, 114:207–16.
- SUNGUR, Ş., ve ATAN, M. M., 2013. Determination of Nitrate, Nitrite and Perchlorate Anions in Meat, Milk and Their Products Consumed in Hatay Region in Turkey. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 6(1):6–10.
- SZABÓ, Z. G., ve BARTHA, L. G., 1952. The Alkalimetric Determination of Nitrate Ion by Means of a Copper-Catalysed Reduction. *Analytica Chimica Acta*, 6(C):416–19.
- THIRD, K. A., BURNETT, N., ve Cord-Ruwisch, R., 2003. Simultaneous Nitrification and Denitrification Using Stored Substrate (PHB) as the Electron Donor in an SBR. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(6):706–20.
- TİKKANEN, M., NUUTILA, M., HİİLESMAA, V., PAAVONEN, J., ve

- YLİKORKALA, O., 2006. Clinical Presentation and Risk Factors of Placental Abruptio. *Acta Obstetrica et Gynecologica Scandinavica*, 85(6):700–705.
- UCAR, D., COKGOR, E. U., ve SAHİNKAYA, E., 2016. Heterotrophic–Autotrophic Sequential System for Reductive Nitrate and Perchlorate Removal. *Environmental Technology*, 37(2):183–91.
- UCAR, D., COKGOR, E. U., ve ŞAHİNKAYA, E., 2016. Simultaneous Nitrate and Perchlorate Reduction Using Sulfur-Based Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(5):1471–77.
- UCAR, D., COKGOR, E. U., SAHİNKAYA, E., CETİN, U., BEREKETOĞLU, C., CALİMLİOĞLU, B., GONCU, B., ve YURTSEVER, A., 2017. Simultaneous Nitrate and Perchlorate Removal from Groundwater by Heterotrophic–Autotrophic Sequential System. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 116:83–90.
- URBANSKY, E. T., 1998. Perchlorate Chemistry: Implications for Analysis and Remediation. *Bioremediation Journal*, 2(2):81–95.
- USLU, O., 1986. Çevresel Etki Değerlendirmesi. Türkiye Çevre Sorunları Vakfı.
- VAGHEEİ, R., GANJİDOUST, H., AZİMİ, A-A., ve AYATİ, B., 2010. Nitrate Removal from Drinking Water in a Packed-bed Bioreactor Coupled by a Methanol-based Electrochemical Gas Generator. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(3):278–85.
- WALDROUP, P. W., ve PAYNE, J. R., 1974. Feeding Value of Methanol-Derived Single Cell Protein for Broiler Chicks. *Poultry Science*, 53(3):1039–42.
- WANG, J-H., BALZİS, B. C., ve LEWANDOWSKI, G. A., 1995. Fundamental Denitrification Kinetic Studies with *Pseudomonas Denitrificans*. *Biotechnology and Bioengineering*, 47(1):26–41.
- WOLFF, J., 1998. Perchlorate and the Thyroid Gland. *Pharmacological Reviews*, 50(1):89–106.
- XIA, S., ZHONG, F., ZHANG, Y., Lİ, H., ve YANG, X., 2010. Bio-Reduction of Nitrate from Groundwater Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2):257–62.
- XİNG, X., GAO, B., ZHONG, Q., YUE, Q., ve Lİ, Q., 2011. Sorption of Nitrate onto Amine-Crosslinked Wheat Straw: Characteristics, Column Sorption and Desorption Properties. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1):206–11.
- XİONG, Z., ZHAO, D., ve PAN, G., 2007. Rapid and Complete Destruction of Perchlorate in Water and Ion-Exchange Brine Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Water Research*, 41(15):3497–3505.
- YANG, X. J., ve SETO, E., 2007. HATs and HDACs: From Structure, Function and Regulation to Novel Strategies for Therapy and Prevention. *Oncogene* 26 (37):5310.
- YANG, Y., GAO, N., CHU, W., ZHANG, Y., ve MA, Y., 2012. Adsorption of Perchlorate from Aqueous Solution by the Calcination Product of Mg/(Al–Fe) Hydrotalcite-like Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 209:318–25.
- YESİLNACAR, M. I., SAHİNKAYA, E., NAZ, M., ve OZKAYA, B., 2008. Neural Network Prediction of Nitrate in Groundwater of Harran Plain, Turkey. *Environmental Geology*, 56:19–25.
- YİN, C. Y., AROUA, M. K., ve DAUD, W.M. A.W., 2007. Review of Modifications of Activated Carbon for Enhancing Contaminant Uptakes from Aqueous

- Solutions. Separation and Purification Technology, 52(3):403–15.
- YU, X., AMRHEIN, C., DESHUSSES, M. A., ve MATSUMOTO, M. R., 2007. Perchlorate Reduction by Autotrophic Bacteria Attached to Zerovalent Iron in a Flow-through Reactor. Environmental Science & Technology, 41(3):990–97.
- ZHANG, H., JIN, Z. H., HAN, L., ve QIN, C. H., 2006. Synthesis of Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Exfoliated Graphite for Removal of Nitrate. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 16:345–49.
- ZHANG, H., BRUNS, M. A., ve LOGAN, B. E., 2002. Perchlorate Reduction by a Novel Chemolithoautotrophic, Hydrogen-oxidizing Bacterium. Environmental Microbiology, 4(10):570–76.
- ZHAO, Y., FENG, C., WANG, Q., YANG, Y., ZHANG, Z., ve SUGIURA, N., 2011. Nitrate Removal from Groundwater by Cooperating Heterotrophic with Autotrophic Denitrification in a Biofilm–Electrode Reactor. Journal of Hazardous Materials, 192(3):1033–39.
- ZOU, G., PAPIRIO, S., LAKANİEMI, A. M., AHORANTA, S. H., ve PUHAKKA, J. A., 2015. High Rate Autotrophic Denitrification in Fluidized-Bed Biofilm Reactors. Chemical Engineering Journal, 284: 1287–94.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Perihan GÜNDOĞDU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çınar/Diyarbakır,02.02.1984
Telefon : 05316709127
Fax : ---
e-mail : per_gundogdu_21@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ziya Gökalp Lisesi, Diyarbakır	2003
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2015
Yüksek Lisans:	Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Şanlıurfa	2020

YABANCI DİL: İngilizce