



T.C.

**İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**

**ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI DENİTRİFİKASYON PROSESİNE
NİTRİTİN ETKİSİ VE ÜRETİLEN SÜLFATIN NANOFİLTRASYON
PROSESİYLE GİDERİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

GÜLFEM AŞIK

EYLÜL 2021



T.C.

**İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**

**ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI DENİTRİFİKASYON PROSESİNE
NİTRİTİN ETKİSİ VE ÜRETİLEN SÜLFATIN NANOFİLTRASYON
PROSESİYLE GİDERİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

GÜLFEM AŞIK

DANIŞMAN

PROF. DR. ERKAN ŞAHİNKAYA

EYLÜL 2021

JÜRİ ÜYELERİNİN İMZASI

Gülfem AŞIK tarafından hazırlanan “Elementel Kükürt Bazlı Denitrifikasyon Prosesine Nitritin Etkisi Ve Üretilen Sülfatın Nanofiltrasyon Prosesiyle Giderilmesi” başlıklı bu yüksek lisans tezi, Biyomühendislik Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

.....

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

.....

Dr. Öğr. Ü. Işık ÇOBAN

.....

Dr. Öğr. Ü. Müslüm ALTUN

.....

Tez Savunma Tarihi: 22/09/2021

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

İmza

GÜLFEM AŞIK

Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı taahhüt ederim.

İmza

Prof. Dr. ERKAN ŞAHİNKAYA

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bana danışmanlık ederek tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen ve gösterdiği sabır, anlayış ve tüm desteklerinden dolayı saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Göstermiş olduğu ilgi ve alakası için değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında her daim yanımda olup bana destek veren, pek çok anı biriktirdiğimiz, ortak çalışmalarımızda beraber dirsek çürüttüğümüz sevgili çalışma arkadaşlarım Emir Kasım DEMİR, Fatma Seda KUTLAR ve Tülay YILMAZ'a canıgönülden teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi almam hususunda beni cesaretlendiren canım hocam Zeynep YÜCESOY ÖZKAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Benden maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan sevgili annem Sabiha AŞIK'a ve babam Eyüp AŞIK'a, tüm aile büyüklerime gönülden teşekkür ederim.

Ayrıca, her daim yanımda olan ve en zor zamanlarımda dahi kahrımı çeken biricik kardeşim Şeyma AŞIK'a ve kardeşimden asla ayırmadığım canım Ceren HÜR'e sabır ve desteklerinden ötürü çok teşekkür ederim.

Eylül, 2021

Gülfem AŞIK

ÖZET

ELEMENTEL KÜKÜRT BAZLI DENİTRİFİKASYON PROSESİNE NİTRİTİN ETKİSİ VE ÜRETİLEN SÜLFATIN NANOFİLTRASYON PROSESİYLE GİDERİLMESİ

Aşık, Gülfem

Yüksek Lisans Tezi, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı

Danışman: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

Eylül, 2021. 109 Sayfa.

Doğada artan insan faaliyetleri nedeniyle yüzey ve yer altı sularındaki kirleticiler ve konsantrasyonları giderek artmaktadır. Günümüzde özellikle yer altı sularında insan sağlığını etkileyecek seviyelerde farklı organik ve inorganik kirleticiler dikkat çekmektedir. Başta az gelişmiş ülkeler olmak üzere dünyanın birçok bölgesinde yer altı sularında gözlemlenen nitrat (N-NO_3^-) ve nitrit (N-NO_2^-) konsantrasyonları insan sağlığı açısından ciddi sorunlara sebep olabilmektedir. Dolayısıyla, sürdürülebilir bir şekilde halka sağlıklı içme suyu sağlayabilmek amacıyla azot giderimi için uygun maliyetli, güvenilir, yüksek verimli ve uygulanabilir yenilikçi alternatiflerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, yukarı akışlı kolon biyoreaktörde (YAKB) elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile içme sularından azot giderimi ve denitrifikasyon prosesi neticesinde üretilen sülfatın nanofiltrasyon (NF) prosesiyle giderilmesi üzerine detaylı bir çalışma yürütülmüştür. Kolon reaktöre ilave olarak kurulan kesikli çalışmalarla nitrat indirgeme hızı ve nitritin nitrat indirgeme hızı üzerindeki etkileri de detaylı olarak incelenmiştir. YAKB’de ototrofik azot giderimi, farklı N-NO_3^- ve N-NO_2^- yükleme hızları ve farklı besleme stratejileri (yalnızca N-NO_3^- , yalnızca N-NO_2^- veya hem N-NO_3^- hem de N-NO_2^- şeklinde) altında incelenmiştir.

Kolon tipi biyoreaktörde yaklaşık 0,3 g N-NO₃⁻/(L.gün) yükleme hızına kadar tam denitrifikasyon gözlenebilmiştir. Kolon biyoreaktör çıkışında denitrifikasyon prosesi nedeniyle üretilen sülfatın konsantrasyonu yaklaşık 800 mg/L'ye kadar çıkmış olup, ölü-sonlu nanofiltrasyon testlerinde %86-96 arasında bir sülfat itme performansı gözlenmiştir. Haliyle, kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin en önemli dezavantajı olan sülfat üretimi sorunu, kullanılan nanofiltrasyon prosesiyle çözülmüş olup, gelecekte gerçek ölçekli tesislerin kurulumu için önemli veriler üretilmiştir.

YAKB'de *Sulfurimonas* ve uncultured_*Flavobacteriaceae* türlerinin dominant olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, elementel kükürt bazlı denitrifikasyon prosesi kullanılarak yeraltı sularından nitratın ve nitritin etkin bir şekilde indirgenebileceği ve bu proses neticesinde üretilen sülfatın nanofiltrasyon prosesiyle uzaklaştırılabileceği kanıtlanmış olup, bu iki prosesin etkin bir şekilde birlikte kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ototrofik Denitrifikasyon, Denitritasyon, İçme Suyu, Elementel Kükürt, Nanofiltrasyon, Dolgu Yataklı Reaktör

ABSTRACT

THE IMPACT OF NITRITE ON ELEMENTAL SULFUR-BASED DENITRIFICATION PROCESS AND REMOVAL OF GENERATED SULFATE BY NANOFILTRATION PROCESS

Asik, Gulfem

Master Thesis, Department of Bioengineering, Bioengineering Program

Advisor: Prof. Dr. Erkan Şahinkaya

September, 2021. 109 Pages.

Due to increasing human activities in nature, pollutants and their concentrations in surface water and groundwaters are increasing. Today, different organic and inorganic pollutants at levels that may affect human health are drawing attention especially in groundwater. Nitrate (N-NO_3^-) and nitrite (N-NO_2^-) concentrations observed in groundwater in many parts of the world, especially in underdeveloped countries, can cause serious problems in terms of human health. Therefore, cost-effective, reliable, highly efficient and viable innovative alternatives for nitrogen removal need to be developed in order to provide healthy drinking water to the public in a sustainable way.

In this study, a detailed study was carried out on the removal of nitrogen from drinking water by elemental sulfur-based autotrophic denitrification process in a column bioreactor (UCB) and the removal of sulfate produced as a result of the denitrification process by nanofiltration (NF) process. In addition to column bioreactor, nitrate reduction rate and the impact of nitrite on nitrate reduction rate were investigated in detail using batch reactors. Autotrophic nitrogen removal in UCB was investigated under varying N-NO_3^- and N-NO_2^- loadings and feeding strategies (N-NO_3^- only, N-NO_2^- only, or both N-NO_3^- and N-NO_2^-).

Complete denitrification was observed in the column type bioreactor up to a loading rate of approximately $0.3 \text{ g N-NO}_3^-/(\text{L.day})$. The concentration of sulfate, produced

due to the denitrification process, at the column bioreactor effluent increased up to about 800 mg/L, and a sulfate rejection performance of 86-96% was observed in the dead-end nanofiltration tests. Hence, the problem of sulfate production, which is the most important disadvantage of the sulfur-based autotrophic denitrification process, has been solved by the nanofiltration process used, and important data have been obtained for the real-scale plant applications in the future.

Sulfurimonas and uncultured *Flavobacteriaceae* were detected as the dominant bacterial culture in the UCB.

As a result, it has been proven that the elemental sulfur-based denitrification process can effectively remove nitrate and nitrite from groundwater and the sulfate produced as a result of this process can be removed by the nanofiltration process, and it has been shown that these two processes can be used together effectively.

Keywords: Autotrophic Denitrification, Denitritation, Drinking Water, Elemental Sulfur, Nanofiltration, Packed Bed Reactor

İÇİNDEKİLER

JÜRİ ÜYELERİNİN İMZASI	i
BİLDİRİM	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1. YER ALTI SULARINDAKİ NİTRATIN VE SÜLFATIN İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ	4
1.2. NİTRAT GİDERİM YÖNTEMLERİ	6
1.3. ELEMENTEL KÜKÜRT VE DENİTRİFİKASYON PROSESİ	7
1.3.1. Elementel Kükürt Bazlı Denitrifikasyon Prosesinde Alkalinite	12
1.3.2. Elementel Kükürt Bazlı Denitrifikasyon Prosesinde Sülfat Üretimi ...	13
1.3.3. Elementel Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyon ve Denitritasyonda Bakteriler ve Kinetikleri	14
1.4. NANOFİLTRASYON (NF) İLE SÜLFAT VE NİTRAT GİDERİMİ	17
BÖLÜM II MATERYAL VE METOT	23
2.1. Yukarı Akışlı Kolon Biyoreaktör (YAKB)	23
2.2. YAKB KURULUMU VE SÜREKLİ İŞLETİMİ	25
2.3. YAKB İŞLETİM KOŞULLARI	29
2.3.1. 25 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	29
2.3.2. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	30
2.3.3. 75 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	31
2.3.4. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	31
2.3.5. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ + 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	31
2.3.6. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile YAKB'nin beslenmesi	31
2.3.7. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve HRT 4,72 saat ile YAKB'nin beslenmesi	31
2.3.8. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve HRT 2,4 saat ile YAKB'nin beslenmesi	32
2.4. KESİKLİ DENEYLERİN GERÇEKLEŞTİRİLDİĞİ PERİYOTLAR VE KOŞULLAR.....	33

2.5. YAKB ÇIKIŞINDA SÜLFAT GİDERİMİ AMACIYLA ÖLÜ SONLU UF+NF FİLTASYON PROSESİ.....	36
2.6. MİKROBİYAL KOMÜNİTE ANALİZLERİ VE DETAYLARI	38
2.7. ANALİZLER.....	39
BÖLÜM III SONUÇLAR.....	48
3.1. KÜKÜRT BAZLI ANOKSİK REAKTÖR'DE OTOTROFİK DENİTRİFİKASYON/DENİTRİTASYON PERFORMANSI	48
3.1.1. 25 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı	53
3.1.2. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı	54
3.1.3. 75 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı	55
3.1.4. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı	56
3.1.5. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ + 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı...	57
3.1.6. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile Beslenen YAKB Performansı	58
3.1.7. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve HRT 4,72 saat ile Beslenen YAKB Performansı ...	59
3.1.8. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve HRT 2,4 saat ile Beslenen YAKB Performansı	60
3.2. KESİKLİ DENEY VERİLERİ.....	62
3.2.1. YAKB'nin 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 2) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları	63
3.2.2. YAKB'nin 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 4) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları	70
3.2.3. YAKB'nin 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 6) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları	79
3.3. ÖLÜ SONLU FİLTASYON DENEY VERİLERİ.....	88
3.3.1. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması	94
3.3.2. 75 mg/L N-NO ₃ ⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması	95
3.3.3. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması	95
3.3.4. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması	96
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA.....	97

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Farelere yedirilen bazı N-nitrosamin bileşiklerinin toksisitesi ve kanserojenik etkileri (Gökalp, 1984)	5
Tablo 2. YAKB işletme koşulları.....	27
Tablo 3. Çalışmada kullanılan sentetik yer altı suyunun içeriği	28
Tablo 4. Kesikli reaktörlerin içeriği	35
Tablo 5. Analizler esnasında kullanılan malzeme ve ekipmanlara ait detaylar	43
Tablo 6. Birinci periyoda ait ortalama değerler	54
Tablo 7. İkinci periyoda ait ortalama değerler	55
Tablo 8. Üçüncü periyoda ait ortalama değerler	56
Tablo 9. Dördüncü periyoda ait ortalama değerler	57
Tablo 10. Beşinci periyoda ait ortalama değerler	58
Tablo 11. Altıncı periyoda ait ortalama değerler	59
Tablo 12. Yedinci periyoda ait ortalama değerler.....	60
Tablo 13. Sekizinci periyoda ait ortalama değerler	61
Tablo 14. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 25 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 25 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	64
Tablo 15. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	66
Tablo 16. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	67
Tablo 17. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ periyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızları	68
Tablo 18. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	71
Tablo 19. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	72
Tablo 20. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri	73
Tablo 21. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 4-1 ve Reaktör 4-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	75
Tablo 22. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren Reaktör 5-1 ve Reaktör 5-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	76
Tablo 23. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamaları ve standart sapma değerleri ...	77

Tablo 24. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	80
Tablo 25. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	81
Tablo 26. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	82
Tablo 27. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren Reaktör 4-1 ve Reaktör 4-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	83
Tablo 28. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren Reaktör 5-1 ve Reaktör 5-2 için ortalama ve standart sapma değerleri.....	84
Tablo 29. YAKB'nin 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslendiği periyoda ait (periyot 6) kesikli reaktörlerde elde edilen indirgeme ve spesifik indirgeme hızları	85
Tablo 30. YAKB'den farklı periyotlarda alınan aşı çamuruyla kurulan kesikli reaktörlerde spesifik denitrifikasyon hızlarının kıyaslanması.....	87

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Ötrofikasyon oluşumu.....	1
Şekil 2. Azot kaynakları, bazı formları ve döngüsü.....	3
Şekil 3. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon aşamaları.....	6
Şekil 4. Denitritasyon ile nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile ilişkisi.....	6
Şekil 5. Sulfurimonas denitrifikasyon bakterisi (Sikorski et al., 2010)	16
Şekil 6. Thiobacillus denitrifikasyon bakterisi (http://blog.coralwonders.com/en/bacterias-en-el-acuario-marino/thiobacillus-denitrificans/ , Erişim 20.06.2021, 20:17).....	17
Şekil 7. Membranların partikül boyutlarına göre tutma dağılımı (Madsen, 2014)	18
Şekil 8. Ölü sonlu filtrasyon mekanizması	20
Şekil 9. Kurulan YAKB sistemine ait fotoğraf	23
Şekil 10. Çalışmada kullanılan YAKB sisteminin şematik gösterimi	24
Şekil 11. YAKB gaz toplama düzeneği	30
Şekil 12. YAKB’de üretilen azot gazının yatakta sıkışması ve sonrasında yatağı hareket ettirmesi	32
Şekil 13. YAKB’de sıkışan azot gazının serbest kalması neticesinde yataktaki hareketliliğe örnek bir fotoğraf	33
Şekil 14. Kesikli reaktörlerin inkübatördeki örnek fotoğrafı	34
Şekil 15. Ölü sonlu filtrasyon deney düzeneği	36
Şekil 16. Ölü sonlu filtrasyon çalışmasına ait şematik çizim ve detayları.....	37
Şekil 17. DNA izolasyon çalışmasında kullanılan tampon çözeltiler ve solüsyonlar	38
Şekil 18. Cl ⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 19. N-NO ₂ ⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 20. N-NO ₃ ⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 21. SO ₄ ²⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi	42
Şekil 22. Dionex ICS-5000+ IC iyon kromatografisi (Thermo Fisher Scientific, USA)	42
Şekil 23. N-NO ₃ ⁻ ve N-NO ₂ ⁻ konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri.....	51
Şekil 24. Sülfat konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri.....	52
Şekil 25. Alkalinite konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri ...	52
Şekil 26. Sülfür konsantrasyonlarının YAKB çıkışındaki değişimleri	53
Şekil 27. Reaktörde tespit edilen sülfür konsantrasyonu ile ORP arasındaki ilişki ...	53
Şekil 28. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ periyoduna ait mikrobiyal topluluğu tür düzeyinde gösteren grafik.....	62
Şekil 29. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB’den alınan aşı çamuruyla kurulan; 25 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 25 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1’de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saatt), b) Reaktör 1-1’de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saatt), c) Reaktör 1-2’de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saatt), d) R1-2’de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saatt)	65

Şekil 30. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	66
Şekil 31. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	67
Şekil 32. 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuru ile kurulan tüm reaktörler için giderim hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik.....	69
Şekil 33. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 1-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	71
Şekil 34. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	72
Şekil 35. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), c) Reaktör 3-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), d) Reaktör 3-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat).....	74
Şekil 36. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 4-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 4-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	75
Şekil 37. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 5-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 5-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	76
Şekil 38. 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan periyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik	78
Şekil 39. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 1-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	80
Şekil 40. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	81
Şekil 41. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO ₂ ⁻ ve 50 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), c) Reaktör 3-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), d) Reaktör 3-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat).....	82
Şekil 42. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO ₃ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 4-1'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 4-2'de N-NO ₃ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	83
Şekil 43. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 5-1'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 5-2'de N-NO ₂ ⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)..	84
Şekil 44. 100 mg/L N-NO ₂ ⁻ periyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik	86

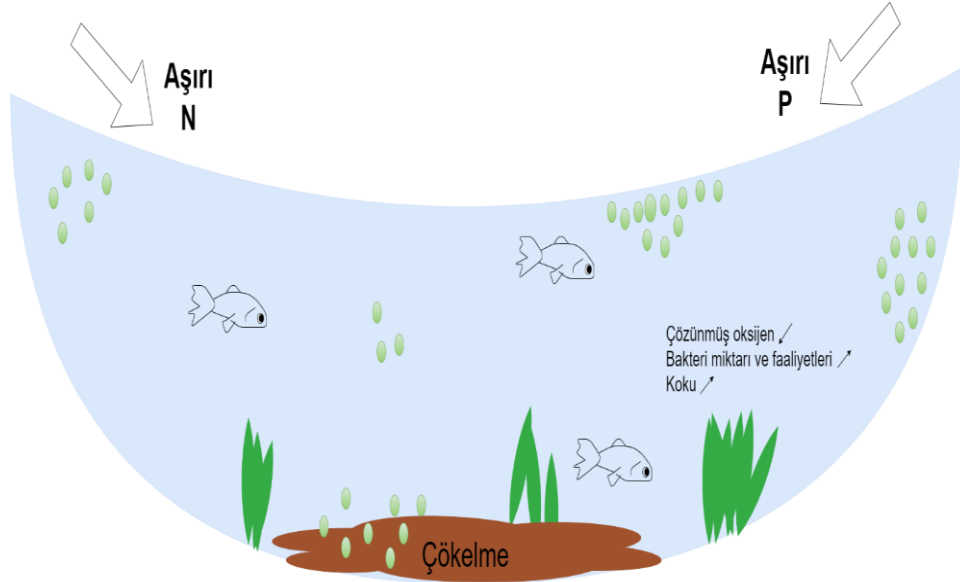
Şekil 45. Farklı konsantrasyonlarda N-NO _x ⁻ ve HRT 8 saat dönemlerinde gerçekleştirilen ölü sonlu UF çalışmalarına ait akı kıyas grafiği	89
Şekil 46. Farklı konsantrasyonlarda N-NO _x ⁻ ve HRT 8 saat dönemlerinde gerçekleştirilen ölü sonlu NF çalışmalarına ait akı kıyas grafiği	89
Şekil 47. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO _x ⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında alkalinite itme performansı	90
Şekil 48. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO _x ⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında sertlik itme performansı	91
Şekil 49. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO ₃ ⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında sülfat itme performansı	91
Şekil 50. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO ₃ ⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında iletkenlik itme performansı	92
Şekil 51. Farklı konsantrasyon ve içerikler ile gerçekleştirilen NF270 çalışmalarına ait kıyas grafiği.....	93

KISALTMALAR

DGGE	: Sıcaklık Gradyan Jel Elektroforezi
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
L	: Litre
LD50	: Enfeksiyon Dozu
LMH	: Litre/(m ² .saat)
N	: Azot
ORP	: İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyeli
P	: Fosfor
PCR	: Polimeraz Zincir Reaksiyonu
PVDF	: Polivinilidenflorit
VS	: Uçucu Katı Madde
VSS	: Uçucu Askıda Katı Madde
g	: Gram
kg	: Kilogram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mg	: Miligram
rpm	: Dakikada Dönme Sayısı
µL	: Mikrolitre

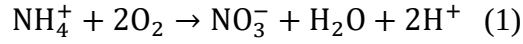
BÖLÜM I GİRİŞ

Dünya üzerindeki nüfusun artışıyla birlikte su kaynaklarının varlığı ve kullanımı gittikçe önem kazanmaktadır. 1950 ve sonrasında yapılan incelemelerde artan nüfusla beraber su kaynaklarındaki kirlilik sebepleri ve miktarı da artış göstermiştir. Örneğin; insan nüfusunun ve eylemlerinin artışı doğadaki azot miktarını da arttırmıştır. Ulaşım araçları, tarımda kullanılan azotlu gübreler ve endüstriyel proseslerin son ürünleri doğada gözlemlenen azot bileşiklerinin sebeplerindendir (Ward ve diğerleri., 2005). Azotlu gübrelerin tarımda yaygın olarak kullanılması sebebiyle azot bileşikleri yağmur sularına karışmaktadır ve bu nedenle tarıma yakın bölgelerde yer alan göl ve diğer su kaynaklarında bu bileşiklere rastlanmaktadır. Su kaynaklarında bulunan ve yüksek konsantrasyonlara ulaşan azot, balıkçılığı da tehdit etmektedir. Bunun sebebi ise amonyumun sudaki canlılar için toksik olmasıdır. Ayrıca, su kaynaklarındaki çeşitli azot formları ötrofikasyona sebep olmaktadır (Zhou ve diğerleri, 2016). **Şekil 1**'de N ve P girdisi nedeniyle bir göldeki kirlenme şematik olarak gösterilmiştir.



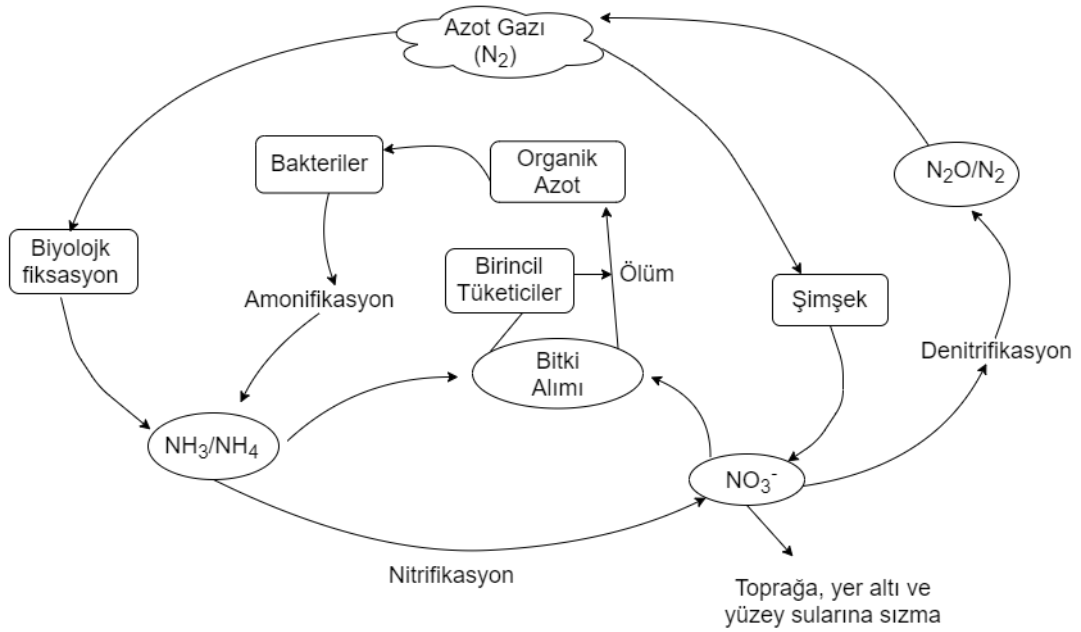
Şekil 1. Ötrofikasyon oluşumu

Su kaynaklarında bulunan çözünmüş oksijen kullanılarak nitrifikasyon prosesiyle amonyum mikrobiyal olarak nitrata oksitlenmektedir. Bu oksidasyon neticesinde hidrojen iyonu açığa çıkmakta (**Reaksiyon 1**) ve suda pH değeri düşmektedir. Dolayısıyla, nitrat iyonları toprakta ve yer altı sularında gözlenmektedir (Kwon ve diğerleri, 2021). Nitrifikasyon prosesi ile amonyumun oksidasyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Patlayıcı üretiminde azotun oksitleyici bir ajan olarak kullanımı, cam yapımında kullanılan saflaştırılmış potasyum nitrat, gıda koruyucusu olarak kullanılan ve genellikle kurutulmuş et ürünlerinde tercih edilen sodyum nitrit endüstriyel kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir (Eisenbrand ve diğerleri, 1980). Ayrıca, katı atık depolama sahaları, insan ve/veya hayvan atıkları da su kaynaklarındaki azot miktarını arttıran etkenlerdendir.

Azot; amino asitlerin, nükleik asitlerin ve diğer biyolojik materyallerin temel bileşenlerindendir. Dolayısıyla, tüm organizmalar için temel element olduğu söylenebilir. Su yaşamına bakıldığında ise biyolojik olarak kullanılabilir azotun kaynakları; amonyak, nitrit (N-NO_2^-) ve nitrat (N-NO_3^-)'ın kimyasal formlarıdır (Baker ve diğerleri, 2017). Oksijenli ortamlarda, azotun iyon formlarından biri olan N-NO_3^- kararlı haldedir. Aynı şekilde, azotun farklı bir iyon formu olan N-NO_2^- ise kararlı olmayan bir yükseltgenme basamağına sahiptir (Eisenbrand ve diğerleri, 1980). Bu sebeple; ortaya çıkacak olan ve biyolojik kullanıma uygun azotun miktarı, azot döngüsündeki biyolojik ve kimyasal süreçlerle doğrudan ilişkilidir (Baker ve diğerleri, 2017). Azot döngüsü ve doğadaki farklı formları **Şekil 2**'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Azot kaynakları, bazı formları ve döngüsü

Azotlu gübreler, inorganik ve organik azot olarak adlandırılan atıkları içermektedir. Bu atıklar amonyak olarak ayrıştıktan sonra oksidasyona uğrayarak N-NO_2^- ve N-NO_3^- şeklinde dönüşürler (Morton, 1975). Bitkiler tarafından kullanılmayan fazla miktardaki N-NO_3^- , içme suyu kaynaklarına ve yer altı suyu kaynaklarına karışmaktadır (Van Breda ve diğerleri, 2019). Bu nedenle; azot döngüsünün bir parçası olan ve bilinen en yaygın kimyasal kirletici olan nitratın mevcut su kaynaklarından uzaklaştırılması gerekmektedir (Li ve diğerleri, 2016; Ward ve diğerleri, 2005). Tüm dünyada gübrelerin aşırı kullanımı sebebiyle birçok yer altı ve yüzey su kaynaklarında nitrat konsantrasyonunun, içme suyu amaçlı kullanım için uygun görülen limit değerlerin üzerinde seyrettiği bilinmektedir (Liu ve diğerleri, 2009). Endüstriyel faaliyetler ve azotlu gübre kullanımı her geçen yıl artmaktadır ve bu durum göz önünde bulundurulduğunda su kaynaklarındaki NO_3^- / NO_2^- kirliliği daha önemli bir sorun haline gelmektedir. NO_2^- 'in toksisite miktarının NO_3^- 'a göre daha yüksek olduğu yapılan araştırmalarla belirlenmiştir (Philips ve diğerleri, 2002). Su Kalite Derneği'ne göre, N-NO_3^- ve N-NO_2^- konsantrasyonlarının maksimum değerleri sırasıyla; 10 mg/L ve 1 mg/L olmalıdır (Water Quality Association, 2013). T.C. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'inde ("T.C. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında

Yönetmelik,” 2013) yer alan değerlere göre ise NO_3^- ve NO_2^- konsantrasyonlarının sınır değerleri sırasıyla; 50 mg/L ve 0,5 mg/L olarak belirlenmiştir.

1.1.YER ALTI SULARINDAKİ NİTRATIN VE SÜLFATIN İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Yapılan çalışmalar sonrasında, ulaşılabilen ve/veya bilinen her üç yer altı suyu kaynağının birinde N-NO_3^- konsantrasyonunun tavsiye edilenin üzerinde seyrettiği bilgisine ulaşılmıştır. Bazı ülkelerde kullanılan su kaynaklarında maksimum N-NO_3^- kontaminant seviyesinin 10-15 katına kadar gözlemlendiği verisi elde edilmiştir (European Environment Agency Annual Report, 2003). Tavsiye edilen konsantrasyon üzerinde seyreden N-NO_3^- içerikli su kaynakları bazı Avrupa ülkelerinde de görülmektedir. Buna örnek olarak, 1997’de Jedrychowski ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmaya göre Romanya’da 2000 civarındaki kuyu suyu kaynaklarının %20’sinin N-NO_3^- konsantrasyonu 23 mg/L’den daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır (Ward ve diğerleri, 2005). Diğer çalışmalardan bazıları ise Çin, Türkiye, Senegal, Meksika ve Botsvana’da gerçekleştirilmiştir. Bu bölgelerde edinilen bulgulara göre bazı su kaynaklarında N-NO_3^- miktarı 68 mg/L üzerinde gözlemlenebilmektedir (Lennon ve diğerleri, 2004).

Günümüzde sürekli olarak miktarı artmakta olan ve yer altı suyu kaynaklarının pek çoğunda var olduğu bilinen bir diğer kirletici ise sülfattır (Jadhav ve diğerleri, 2016). Dünya Sağlık Örgütü’nün (DSÖ) paylaştığı bilgilere göre sülfat tüketiminin insan sağlığı üzerinde olumsuz kesin bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı’nın bir yayınında, uzun süre boyunca bir günde 500 mg veya daha fazla miktarda sülfata maruz kalındığında sindirim sisteminde problemler oluşabileceği rapor edilmiştir. Su kaynaklarından sülfatın uzaklaştırılmasının asıl nedenleri ise varlığında suyun tadını ve kokusunu değiştirmesidir. US EPA’da (United States Environmental Protection Agency, 1997) ve T.C. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’inde (“T.C. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik,” 2013) yer alan değerlere göre ise içme sularında en fazla 250 mg/L sülfat bulunmalıdır.

İçme sularında N-NO_3^- varlığının sonuçları incelendiğinde; bebeklerde görülen ve “mavi bebek sendromu” olarak adlandırılan, geçici bir dolaşım sistemi sorununa sebep olabilmektedir. Altı aylık veya daha küçük bebekler N-NO_3^- ’a maruz kaldığında ise sindirim sistemlerinde bulunan N-NO_3^- , N-NO_2^- ’e dönüşür. Midede emilime uğrayan N-NO_2^- ve dolaşım sisteminde bulunan hemoglobin reaksiyona girerek methemoglobini oluşturmaktadır. Bu durum kandaki oksijen taşıma kapasitesini azaltmaktadır ve “mavi bebek sendromu” gözlemlenmektedir (Water Quality Association, 2013). Bu sendromun tehlikeli olmasının sebebi ise dokulara yeterli oksijenin sağlanamamasıdır. N-NO_3^- ’ın insan vücudunda bu sorunu oluşturmayacağı en yüksek seviyesinin, günlük olarak değerlendirildiğinde, 3,67 mg/kg vücut ağırlığı olduğu bilinmektedir (Ward ve diğerleri, 2005).

Yapılan hayvan deneylerinin sonuçlarına göre azot bileşikleri sindirim sisteminde n-nitroso bileşiklerine dönüştükten sonra kanserojen madde olarak değerlendirilmektedir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde sırasıyla, azot bileşikleri ve n-nitroso bileşikleri, zararlı ve kanserojen maddeler olarak yorumlanmaktadır (Morton, 1975). Farelere yedirilen bazı N-nitrosamin bileşiklerinin toksisitesi ve kanserojenik etkileri **Tablo 1**’de sunulmuştur.

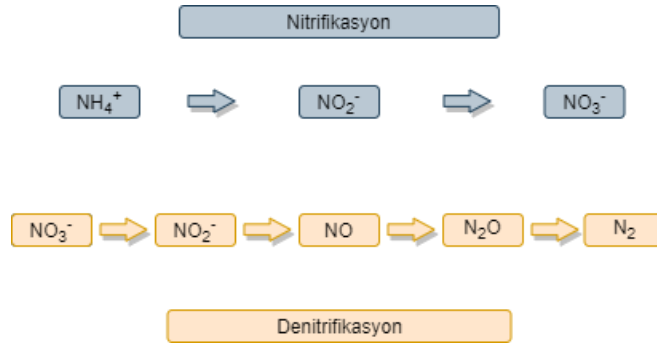
Tablo 1. Farelere yedirilen bazı N-nitrosamin bileşiklerinin toksisitesi ve kanserojenik etkileri (Gökalp, 1984)

Nitrosaminler	Akut LD ₅₀ dozu (mg/kg)	Tümör Lokasyonu
Nitrosodimetilamin (NDMA)	40	Karaciğer
Nitrosodietilamin (NDEA)	280	Karaciğer, yemek borusu
Nitrosometiltilamin (NMEA)	90	Karaciğer
Nitrosometilbenzilamin (NMBA)	18	Yemek borusu
Nitrosodibenzilamin (NDBA)	900	Tümör yok
Nitrosoetil-β-hidroksietilamin (NEHEA)	7500	Karaciğer, yemek borusu
Nitrosopyrrolidin (NPYR)	900	Karaciğer
Nitrosomorfolin (NMOR)	320	Karaciğer
N-metil_N-nitrosoüre (NMÜ) (nitrosomid)	110	Mide

1.2.NİTRAT GİDERİM YÖNTEMLERİ

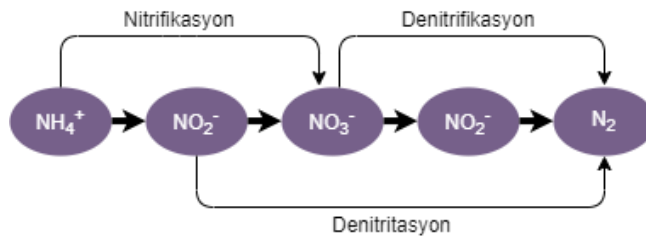
Su kaynaklarındaki N-NO_3^- 'ı gidermek için kullanılan pek çok yöntem vardır. Geleneksel yöntemler arasında fiziksel-kimyasal teknolojiler ve biyolojik arıtım teknolojileri yer almaktadır (Sun & Nemati, 2012). Bu yöntemler dışında en yaygın olanları ise; iyon değişimi, ters ozmoz ve ototrofik/heterotrofik/miksotrofik denitrifikasyondur (Saccani ve diğerleri, 2020; Sahinkaya ve diğerleri, 2011; Shrimali ve Singh, 2001).

Yer altı ve yüzey su kaynaklarındaki atıkların amonyuma dönüşümleri sonrasında N-NO_3^- ve N-NO_2^- oluşana kadar gözlemlenen formları ve nitrifikasyon olarak adlandırılan bu proses sonrası gerçekleştirilen denitrifikasyon adımları **Şekil 3**'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon aşamaları

Denitrifikasyon prosesinin nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin ürünleriyle olan ilişkisi ise **Şekil 4**'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Denitrifikasyon ile nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile ilişkisi

Bazı yüzey suları, yer altı suları veya atık sular yüksek miktarlarda N-NO_3^- içermektedirler. Yüksek N-NO_3^- konsantrasyonuna sahip bu sularda, ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon beraber kullanılabilir ve bu proses “miksotrofik denitrifikasyon” olarak adlandırılmaktadır (Sahinkaya ve diğerleri, 2011). Ototrofik denitrifikasyon prosesinin, su kaynaklarındaki N-NO_3^- ’ı uzaklaştırmak amacıyla kullanılabilen en verimli, kullanışlı ve çevre dostu biyolojik bir proses olduğu bilinmektedir (Di Capua ve diğerleri, 2019).

Özellikle son yıllarda yapılan ototrofik denitrifikasyon çalışmalarına bakıldığında elektron verici olarak elementel kükürt (S^0), sülfür (S^{2-}) ve tiyosülfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) kullanıldığı görülmektedir (Di Capua ve diğerleri, 2019). S^0 , S^{2-} ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ kullanılarak gerçekleştirilen ve bu elektron vericilerin pH çalışma aralıklarının araştırıldığı bir çalışmada elde edilen bulgularda; pH 4-8 aralığında ise S^{2-} veya $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ elektron verici olarak kullanılabilmiş olup, pH’ın 6’dan daha düşük olduğu koşullarda S^0 ’ın denitrifikasyon prosesinde etkili olmadığı belirtilmiştir (Huang ve diğerleri, 2019). Proseste kullanılacak elektron vericinin seçimi; biyolojik denitrifikasyon kinetiğini önemli derecede etkilemektedir. Bu noktada tercih edilen elektron kaynağının; konsantrasyonu, mikrobiyal ilgisi, hidrofilikliği ve parçacık boyutu gözlemlenecek olan denitrifikasyon prosesinin performansı ve verimiyle doğrudan ilişkilendirilebilir (Di Capua ve diğerleri, 2019).

1.3.ELEMENTEL KÜKÜRT VE DENİTRİFİKASYON PROSESİ

Literatürde heterotrofik, ototrofik ve miksotrofik olarak elementel kükürt bazlı denitrifikasyon proseslerine dair çalışmalar mevcuttur. Bazı çalışmalarda ototrofik ve heterotrofik proseslerin birbirlerinden farkı araştırılırken, bazılarında ise miksotrofik koşullar da araştırmalara dahil edilerek kıyaslanmıştır.

2021’de Huang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada literatür kapsamında heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon bakterileri arasındaki ilişkinin tam olarak anlaşılmadığına dikkat çekilerek konu araştırılmıştır. Bu çalışmada; ototrofik, heterotrofik ve miksotrofik denitrifikasyon prosesleri ayrı ayrı incelenmiş

olup, farklı prosesler için gerçekleştirilen bakteri analizlerinin verileri de raporlanmıştır. İlk aşama olarak sistemde bikarbonat inorganik karbon kaynağı olarak kullanılmış olup, bu dönemde nitrit birikimi gözlemlenmeden nitrat konsantrasyonunun tamamı giderilmiştir. İkinci aşamada ise karbon kaynağı olarak asetat seçilmiş ve inorganik karbon kaynağı eklenmeyerek heterotrofik bakteriler için uygun ortam sağlanmıştır. Sistem çıkışında asetat, nitrit veya nitrat parametrelerinden herhangi birine rastlanmamıştır. Tüm çalışma boyunca alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen analizlere göre en düşük bakteri çeşitliliği ototrofik denitrifikasyon koşullarında gözlemlenmiştir. Ayrıca, miksotrofik şartların sağlandığı dönemde bakteri çeşitliliğinin ve yapısının heterotrofik ve ototrofik dönemlere göre daha kararlı olduğu anlaşılmıştır. Ototrofik denitrifikasyon sürecinde *Thiobacillus*, heterotrofik denitrifikasyon sürecinde *Azoarcus* ve *Pseudomonas*, miksotrofik denitrifikasyon döneminde ise *Azoarcus*, *Thauera*, *Arcobacter* ve *Thiobacillus* daha yoğun olarak gözlemlendiği belirtilmiştir. Ototrofik denitrifikasyon koşulları sağlanarak işletimin devam ettiği dönemde alınan örneklerle ve sonuçlarına göre *Thiobacillus* türü toplam bakteri komünitesinin %73,8'ini oluşturduğu rapor edilen veriler arasındadır. Ayrıca, ikinci aşama olan heterotrofik denitrifikasyon sürecinde gerçekleştirilen mikrobiyal komünite analizlerine göre gözlemlenen iki bakteri türüne ait yüzdelikler şöyledir; *Azoarcus* %30,2 ve *Pseudomonas* %60,7 (C. Huang et al., 2021).

Elementel kükürt kullanımı ile ilgili olarak tez danışmanı Şahinkaya ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada küçük tane çapına sahip kükürt kullanımıyla beraber kısmen daha yüksek denitrifikasyon hızlarının gözlemlendiği belirtilmiştir (Şahinkaya ve diğerleri, 2011). Uçar ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada da denitrifikasyon hızlarının tercih edilen elementel kükürtün parçacık boyutuna bağlı olduğuna değinilmiştir. Bununla beraber, kullanılan elementel kükürt parçacık boyutlarının küçülmesi nedeniyle işletilen reaktörlerde tıkanma problemi yaşanabileceği belirtilmiştir (Ucar ve diğerleri, 2019a). Ayrıca, tercih edilen elementel kükürtün suda oldukça az ve yavaş çözünmesi sebebiyle elektron kaynağı sınırlı olabilmektedir (Ucar ve diğerleri, 2016). Ancak bu sorun toz halindeki elementel kükürt kullanımı ile giderilmektedir.

Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin verimi işletme koşullarına (örn; HRT, N-NO_3^- konsantrasyonu vb.) ve kükürt/alkalinite oranına bağlı olarak değişmektedir (Kilic ve diğerleri, 2014a).

Tez danışmanı Şahinkaya'nın yer aldığı bir başka çalışmada işletme koşullarında dikkat edilmesi gereken bir diğer durumun reaktör içerisinde fototrofik bakteri büyümesini engellemek olduğu belirtilmiştir. Fototrofik bakterilerin oluşumunu ve büyümesini engellemek amacıyla reaktörün alüminyum folyo ile kaplanması gerektiği bildirilmiştir. Böylece reaktör çeşitli ışık kaynaklarından korunmuş olacaktır. Sıcaklık ise takip ve kontrol edilmesi gereken bir diğer parametredir. Mümkün olduğunca ortam sıcaklığı 28-30°C civarında olmalıdır. Bu sayede daha yüksek denitrifikasyon performansları gözlemlenecektir (Sahinkaya ve diğerleri, 2011).

Literatürde denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinin pH ve sıcaklık parametreleri için en uygun gerçekleşme koşulları araştırılmıştır. Bir çalışmada rapor edilen bilgilere göre denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinin optimum pH değerleri birbirlerinden farklı olup, sırasıyla 8,5 ve 7'dir. Gerçekleştirilen çalışmanın bir adımı olan denitritasyon prosesinin optimum pH aralığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen denemede; sistem girişinde 50 mg/L olan N-NO_2^- konsantrasyonunda indirgenmenin gözlemlendiği pH aralığı 6-9 olarak belirtilmiştir. Ancak pH 6 olduğunda sistem çıkışında ölçülen N-NO_2^- konsantrasyonunun 40,59 mg/L olduğu da rapor edilen veriler arasındadır. Aynı çalışmada denitrifikasyon prosesi için optimum pH aralığının belirlenmesi için yapılan deneme süresince 50 mg/L N-NO_3^- konsantrasyonu sistem girişinde sağlanmış olup, pH 6-9 aralığında nitratın indirgendiği belirtilmiştir. Sistem çıkışında, pH 6 koşullarında ölçülen N-NO_3^- konsantrasyonu ise 38,54 mg/L olarak bildirilmiştir. Her iki proses için de optimum sıcaklığın 35°C olduğu tespit edilmiştir (Chen ve diğerleri, 2018).

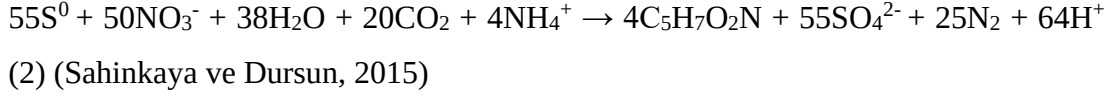
Uygun sıcaklık aralığına değinilen bir başka kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon proses çalışmasında raporlanan bilgilere göre; 10°C altındaki su sıcaklıklarında N-NO_2^- indirgeme bakterileri inhibisyona uğramışlardır ve mevcut ortamda ciddi oranda N-NO_2^- birikimi tespit edilmiştir. Dolayısıyla, denitrifikasyon performansı azalmış

olup, 6°C ve daha düşük sıcaklık değerlerinde prosesin tamamen durduğu belirtilmiştir. Çalışma sıcaklığı 16°C'den 24°C'ye yükseltildiğinde ise denitrifikasyonun yaklaşık 4 kat daha hızlı gerçekleştiği bildirilmiştir (Zhou ve diğerleri, 2016).

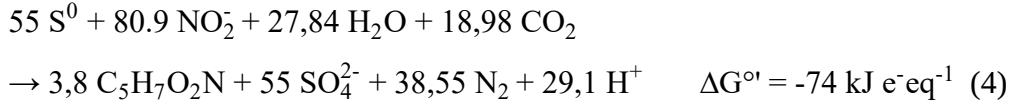
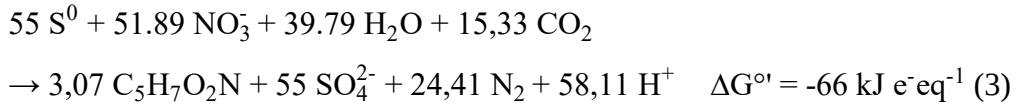
Denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinin elementel kükürt kullanılarak araştırıldığı bir çalışmada debi ve konsantrasyon parametrelerinin ayrı ayrı artırılmasına bağlı olarak N-NO₂⁻ indirgenme performansının her iki durumda da benzerlik gösterdiği ve hemen hemen aynı sonuçlara varıldığı rapor edilmiştir. Ancak konsantrasyon artırıldığında, en yüksek indirgenme performansı 13,2 mM/saat olarak bildirilmiştir. Gözlemlenen en yüksek indirgenme performansı debiye bağlı olduğunda ise bu değer 17,3 mM/saat'tir. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda verilen N-NO₂⁻, güçlü bir inhibisyon etkisine sahip olmasına rağmen, tamamen indirgenmiştir. Dolayısıyla, N-NO₂⁻ oksidasyonu arttıkça SO₄²⁻ konsantrasyonu artmış ve bu durum nitrit indirgenmesinin kükürt oksidasyonu ile ilişkisini göstermektedir (Sun ve Nemati, 2012).

Suda neredeyse hiç çözünmeyen elementel kükürt kullanımının heterotrofik denitrifikasyon prosesine kıyasla pek çok avantajı mevcuttur. Yüksek biyokütle ve haliyle atık çamur üretimine sebep olan organik madde ilave etme sorunu bu proseste bulunmamaktadır. İşletme maliyetleri ve bakteriyel kontaminasyon riski oldukça düşüktür (Di Capua ve diğerleri., 2019; Sahinkaya ve Dursun, 2015). Düşük çözünürlüğe sahip olan elementel kükürt, reaktör sistemlerinde devamlı olarak bulunması sebebiyle sistemdeki elektron ihtiyacı sürekli karşılanmaktadır (Ucar ve diğerleri, 2019a). Elementel kükürt parçacıklarının/granüllerinin sistem içerisinde bulunması elektron verici olarak kullanılmasının dışında mikroorganizmaların biyofilm oluşturabilmeleri için eklenmiş bir biyolojik taşıyıcı yerine de geçmektedir (Han ve diğerleri, 2020). Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin avantajlarından biri ise düşük biyokütle üretimi sayesinde proses sonrası çamur yönetiminin kolay olmasıdır. Aynı zamanda N₂O emisyonunun diğer denitrifikasyon proseslerine kıyasla daha düşük olması sera gazı etkisinin de diğer proseslere göre daha az olduğunun göstergesidir (Huang ve diğerleri, 2019).

Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinde, elektron verici olarak elementel kükürt ve elektron alıcı olarak, sırasıyla, N-NO_3^- ve N-NO_2^- yer almaktadır. Proses tamamlandığında N-NO_3^- ve N-NO_2^- , azota indirgenmiş ve elementel kükürt ise sülfata oksitlenmiş olur (Sahinkaya ve Dursun, 2015).



Yukarıdaki reaksiyonda bakteri üretimi için amonyum azot kaynağı olarak eklenmiş olup, nitratın hem elektron alıcı hem de bakteri büyümesi için azot kaynağı olarak kullanılması durumunda nitrat (**Reaksiyon 3**) ve nitrit indirgenme (**Reaksiyon 4**) reaksiyonları aşağıdaki gibi verilebilir (Ucar ve diğerleri, 2021).



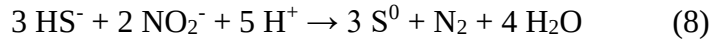
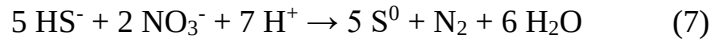
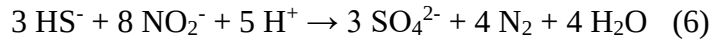
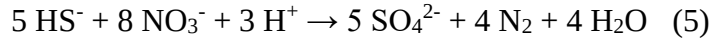
Reaksiyon 2 doğrultusunda yapılan kütle dengesi hesaplamaları sonucu elementel kükürt bazlı denitrifikasyon prosesinde, 7,54 mg SO_4^{2-} üretilmekte, 4,57 mg CaCO_3 alkalinite ve 2,51 mg S^0 tüketilmektedir (Ucar ve diğerleri, 2019a). Bu reaksiyon ve teorik hesaplamalar ortamda NH_4^+ konsantrasyonu mevcutken kullanılmaktadır.

Reaksiyon 3 için teorik hesaplamalar yapıldığında değerler şöyledir; giderilen 1 mg N başına 7,27 mg SO_4^{2-} üretimi, 4 mg CaCO_3 alkalinite tüketimi ve 2,42 mg S^0 tüketimi. Bu değerler elementel kükürt bazlı denitrifikasyon prosesi süresince ortamda yalnızca nitratın bulunduğu koşullarda kullanılmaktadır.

Reaksiyon 4 elementel kükürt bazlı denitritasyon prosesini göstermekte olup, 1 mg N indirgenmesi için tüketilen değerler 1,28 mg CaCO_3 alkalinite ve 1,55 mg S^0 'dır. Bu proses sonucu açığa çıkacak olan SO_4^{2-} üretimi ise 1 mg N için 4,66 mg'dır.

En büyük dezavantaj; elementel kükürtün oksitlenmesi ile gözlemlenen yüksek sülfat konsantrasyonudur. Bir diğer dezavantaj ise elementel kükürt kullanımı sebebiyle sülfür oluşumu gözlemlenebilmektedir (Moon ve diğerleri, 2008).

Aslında sülfür de denitrifikasyon prosesinde elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Her ne kadar bu tez kapsamında sülfür elektron kaynağı olarak kullanılmamış olsa da bilgi amaçlı olarak bu hususa değinilmiştir. Aşağıda (5)-(8) eşitlikleri tam ve kısmi olarak S^{2-} ‘den SO_4^{2-} ve S^0 oluşana kadar gözlemlenen ve elektron verici olarak $N-NO_3^-$ ve $N-NO_2^-$ kullanıldığı biyolojik oksidasyonu ve aralarındaki dengeyi göstermektedir (Moraes ve diğerleri, 2012).



Aşağıda kükürt bazlı denitrifikasyon proses performansını etkileyen koşullar ayrı ayrı detaylı olarak irdelenmiştir.

1.3.1. Elementel Kükürt Bazlı Denitrifikasyon Prosesinde Alkalinite

Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde pH değerini nötr tutabilmek için dışardan alkalinite eklemek gerekmektedir (Ucar ve diğerleri, 2016). Yapılan çalışmalar sonucunda içme suyu eldesi amacıyla gerçekleştirilen denitrifikasyon prosesinde, kükürt oksitleyen bakteriler için en uygun pH aralığının 6.8-8.2 olduğu bilgisine ulaşılmıştır (Koenig ve Liu, 2002). pH değeri 6’den daha düşük olduğu alkalinite koşullarında proses durma noktasına gelebilmektedir (Di Capua ve diğerleri, 2019). Dolayısıyla, kükürt bazlı denitrifikasyon çalışmalarında mutlaka proses

esnasında oluşan asitliği tamponlamak için yeteri miktarda çözünmüş alkalinite bulunmalıdır (Ucar ve diğerleri, 2020).

Kireçtaşı oldukça yaygın olarak kullanılan ve maliyeti çok düşük olan bir alkalinite kaynağıdır (Sahinkaya ve Dursun, 2015). Ancak kireçtaşı su içerisinde çözündükçe, serbest kalan Ca^{2+} iyonları sebebiyle gözlemlenen sertlik miktarı artmaktadır (Kilic ve diğerleri, 2014b). Aynı zamanda, kireçtaşı, N-NO_3^- yükleme hızı arttığında, suda yavaş çözünmesi sebebiyle yeteri kadar alkalinite kaynağı sağlayamadığı ve bu sebeple N-NO_3^- indirgeme hızının düşük seyrettiği bilinmektedir (Sahinkaya ve Dursun, 2012). Alkalinite kaynağı olarak sıklıkla tercih edilen bikarbonatın (HCO_3^-) denitrifikasyon hızını arttırabileceği gözlemlenmiştir (Sahinkaya & Dursun, 2012). Ayrıca, inorganik karbon kaynağı seçiminin; mesela, karbonat (CO_3^{2-}), bikarbonat (HCO_3^-) veya karbon dioksit (CO_2); elektron verici, mikrobiyal kültür yapısı ve reaktör konfigürasyonu üzerinde etkileri olduğu bilinmektedir (Di Capua ve diğerleri, 2019).

Tez danışmanı Şahinkaya ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada, alkalinite kaynağı suda hızlı bir şekilde çözünebilir sodyum bikarbonat (NaHCO_3) tercih edilmiştir. Suda oldukça yavaş çözünen kireçtaşı kullanımıyla karşılaştırıldığında, NaHCO_3 kullanımı sonucunda nispeten daha yüksek ototrofik denitrifikasyon oranına ulaşılmıştır (Sahinkaya ve Dursun, 2012).

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre alkalinite kaynağı; denitrifikasyon hızına, sudaki sertlik miktarına, yeterli alkalinite sağlanmasına başka bir deyişle pH'ın tamponlanmasına önemli şekilde etki etmektedir. Kireçtaşı tercih edildiğinde suda yavaş çözünmesi sebebiyle yüksek N-NO_3^- yüklemelerinde yetersiz alkaliniteye ve sudaki sertlik miktarında artışa sebep olabileceği gözlemlenmiştir. NaHCO_3 tercih edildiğinde ise suda herhangi bir sertliğe sebep olmayacağı ve çözünmüş halde hazır bir alkalinite kaynağı olacağı bilinmektedir (Kilic ve diğerleri, 2014b; Ucar ve diğerleri, 2017).

1.3.2. Elementel Kükürt Bazlı Denitrifikasyon Prosesinde Sülfat Üretimi

Sülfat (SO_4^{2-}), elementel kükürt bazlı denitrifikasyonda, kükürt kullanımı sebebiyle son ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Proses sonucu gözlemlenen SO_4^{2-} miktarı sistemi besleyen giriş suyundaki sülfat ve indirgenen N-NO_3^- konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir (Ucar ve diğerleri, 2016). Giderilen 1 mg N-NO_3^- sonucunda 7,54 mg SO_4^{2-} ortaya çıktığı Reaksiyon 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Bazı çalışmalarda teorik olarak hesaplanan SO_4^{2-} konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlar gözlemlenmiştir (Sahinkaya ve Dursun, 2012; Ucar ve diğerleri, 2019b; Uçar ve diğerleri, 2016). Bu durumun sebepleri; 1) sisteme verilen su içeriğinde çözünmüş oksijen bulunması (Sahinkaya ve Dursun, 2012), 2) reaktör işletimi süresince oksijen sızıntısı olması, 3) elementel kükürtün ihtiyaçtan fazla bulunması olarak sayılabilir (Wan ve diğerleri, 2017).

1.3.3. Elementel Kükürt Bazlı Ototrofik Denitrifikasyon ve Denitritasyonda Bakteriler ve Kinetikleri

Elementel kükürt bazlı denitritasyon ve denitrifikasyon proseslerinde N-NO_2^- ve N-NO_3^- indirgenmesinde sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada elde edilen sonuçlara göre kükürt oksitleyen bakteriler için en uygun sıcaklık değeri 30°C 'dir (Zhou ve diğerleri, 2016). Bu proseslerde sıcaklık dışında sistem performansını etkileyen diğer parametreler şöyledir; HRT (hidrolik bekletme süresi), N-NO_2^- yükleme konsantrasyonu, N-NO_3^- yükleme konsantrasyonu ve kükürt/alkalinite oranı. N-NO_3^- ve N-NO_2^- için en yüksek indirgenme performansları birbirine oldukça yakındır ve bunlar sırasıyla; 120 ve 125 mg-N/(gVSS.gün) (Kilic ve diğerleri, 2014b) olarak belirlenmiştir. Ayrıca tercih edilen elementel kükürtün yüzey alanının denitrifikasyon oranıyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Sahinkaya ve diğerleri, 2015).

Bir diğer kesikli test çalışmasındaki sonuçlara göre N-NO_3^- indirgenme hızı N-NO_2^- 'e göre üç kat daha hızlı gerçekleşmiştir (Sahinkaya ve diğerleri, 2011). Elementel kükürt bazlı ototrofik N-NO_3^- indirgenme, başlangıç N-NO_3^- konsantrasyonuna bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttığı ve geçici olarak N-NO_2^- birikiminin gözlemlendiği de farklı çalışmalarda belirtilmektedir (Sahinkaya ve diğerleri, 2011; Sahinkaya ve Dursun, 2012).

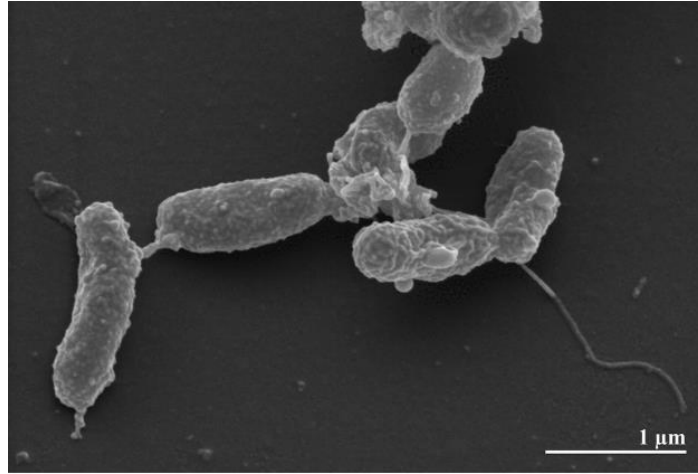
Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun incelendiği bir çalışmada kesikli testler gerçekleştirilmiş ve sonuçları raporlanmıştır. Kesikli testler bu çalışmada üç (3) hafta süresince devam etmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde $N-NO_3^-$ konsantrasyonunun %62'sinin önce $N-NO_2^-$ 'e daha sonra ise N_2 gazına dönüştüğü anlaşılmıştır. Kesikli reaktör işletiminin ikinci haftasının sonunda ise $N-NO_3^-$ indirgenme performansı %75'e ulaşmış, aynı zamanda $N-NO_2^-$ birikimi 100 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Yapılan testler süresince gözlemlenen en yüksek $N-NO_2^-$ indirgeme hızının 8,0 mg $N-NO_2^-$ /(L.gün) olduğu ve çalışma boyunca en yüksek $N-NO_3^-$ indirgeme hızına kıyasla 2,6 kat daha yavaş gerçekleştiği bildirilmiştir. Çalışmadan elde edilen diğer veriler ise şöyledir; test koşullarında $N-NO_3^-$ ve S^0 varlığında en yüksek indirgenme hızı 20,9 mg NO_3^- -N/(L.gün) ve $N-NO_2^-$ 'in birikme hızı en yüksek 13 mg/(L.gün)'dür. $N-NO_2^-$ 'in de bulunduğu koşullarda ise en yüksek $N-NO_3^-$ indirgenme hızı 4,5 mg/(L.gün) olarak gözlemlenmiştir (Kostytsia ve diğerleri, 2018). Bir başka çalışmada ise biyogenik kükürt kullanılmış olup gözlemlenen en yüksek indirgeme hızları nitrat ve nitrit için sırasıyla 21,8 mg/(L.gün) ve 31,3 mg/(L.gün)'dür (Kostytsia, Papirio, Morrison, et al., 2018).

Sürekli reaktör içerisindeki bakteriyel komünite analizleri, DNA izolasyonu gerçekleştirilip PCR-DGGE teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde, işletme süresince farklı periyotlarda reaktör yatağından numuneler alınarak bakteriyel komünite analizleri ve görüntülemeleri yapılmakta ve bakteri çeşitliliği tespit edilmektedir (Kilic ve diğerleri, 2014a).

Thiobacillus denitrifikasyon yapabilen ve sülfürü elektron verici olarak kullanarak prosesi gerçekleştiren, kemoototrofik mikroorganizmalardır. *Thiobacillus* kükürtü sülfata oksitleyip, nitratın indirgenmesini sağlayarak azot gazına dönüşümünde görev almaktadırlar (Xiushan ve diğerleri, 1993). Flavo (*Flavobacterium denitrificans*) bakterilerinin de araştırıldığı bir makalede nitrat ve nitritin indirgenmelerinde görev aldıklarına ve amonyumu azot kaynağı olarak kullandıklarına değinilmiştir (Horn et al., 2005). Ayrıca, *Flavobacterium denitrificans* türünün çubuk şekilli, optimum

çalışma sıcaklıklarının 25°C, optimum pH değerinin 7 ve gram (-) özelliklerine sahip olduklarına dair bilgiler edinilmiştir (<https://bacdive.dsmz.de/search?search=taxid%3A1121888&submit=>, Erişim 03.04.2021, 14:34). Ototrofik denitrifikasyon prosesinin incelendiği bir başka çalışmada *Sulfurimonas* bakterilerinin elektron alıcısı olarak nitrati kullandıkları ve kükürtü sülfata oksitledikleri bildirilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2009). Yapılan literatür araştırmalarında elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon çalışmalarında genel itibarıyla baskın tür olarak bu iki bakteri türünün gözlemlendiği sonucuna varılmıştır (Chen ve diğerleri, 2018; Kilic ve diğerleri, 2014b, 2014a; Qian ve diğerleri, 2021; Vandekerckhove ve diğerleri, 2018; Vo ve diğerleri, 2020; Wan ve diğerleri, 2017; Zhang ve diğerleri, 2020, 2009).

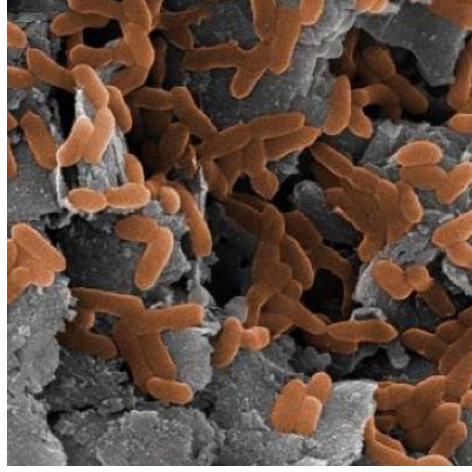
Ulusal Biyoteknoloji Bilgi Merkezi (NCBI) üzerinden yapılan araştırmalara göre *Sulfurimonas* bakterilerinin sucul ortamlarda görüldükleri, hücre şekillerinin çubuk şeklinde olduğu, optimum çalışma sıcaklıklarının 24°C, pH çalışma aralıklarının 4,5-9 ve gram (-) olduklarına dair bilgilere ulaşılmıştır (https://www.ncbi.nlm.nih.gov/nuccore/NC_014506.1, Erişim 03.04.2021, 14:52).



Şekil 5. *Sulfurimonas* denitrifikasyon bakterisi (Sikorski et al., 2010)

Thiobacillus bakterileri için de NCBI üzerinden araştırmalar yapılmış olup, sucul ortamlarda yaşadıkları, hücrelerin çubuk şeklinde ve gram (-) oldukları bilgileri

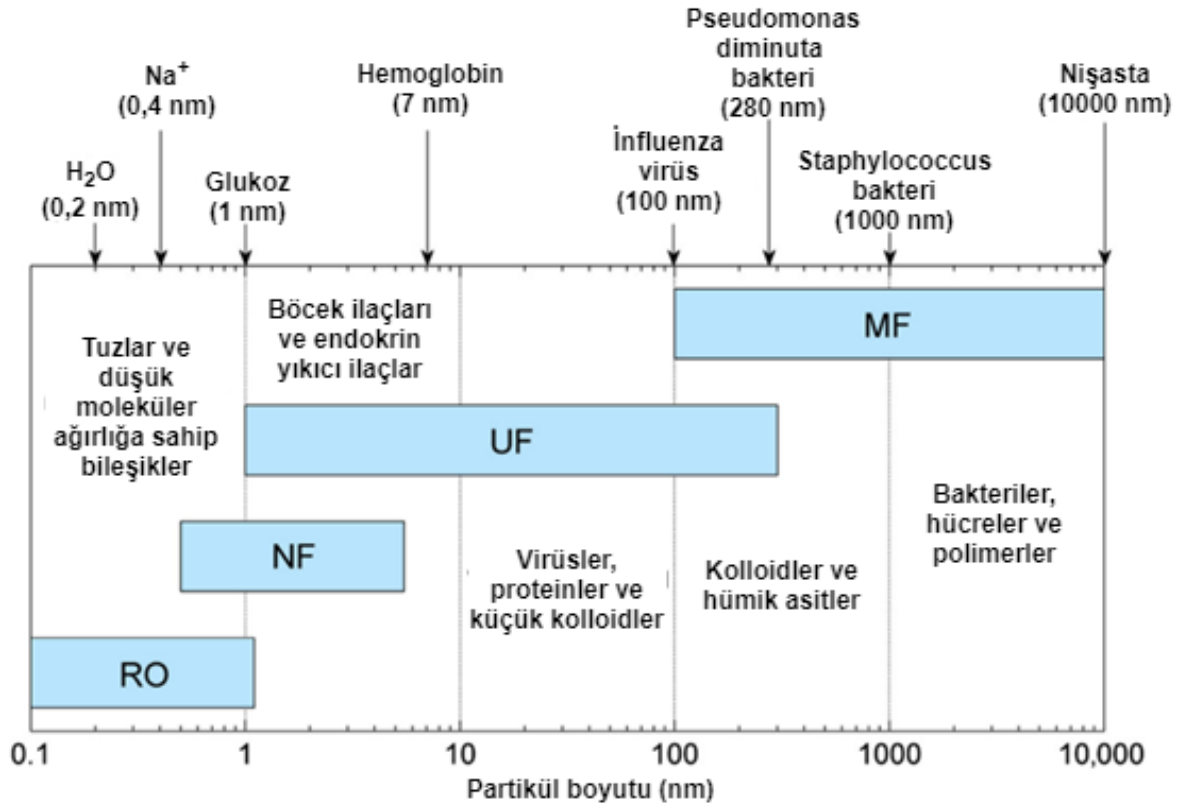
edinilmiştir (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/nuccore/KB891329.1?report=genbank>, Erişim 03.04.2021, 15:02).



Şekil 6. Thiobacillus denitrifikasyon bakterisi
(<http://blog.coralwonders.com/en/bacterias-en-el-acuario-marino/thiobacillus-denitrificans/>, Erişim 20.06.2021, 20:17)

1.4.NANOFİLTRASYON (NF) İLE SÜLFAT VE NİTRAT GİDERİMİ

Nanofiltrasyon prosesi karakteristik olarak ters ozmoz (RO) ve ultrafiltrasyon (UF) uygulamalarının arasında yer almaktadır (Bruggen, 2013). Ters osmoz prosesinden daha az basınç uygulanarak benzer akıların elde edilmesi nedeniyle tercih edilen NF teknolojilerinin tarihçesi 1970'lere kadar dayanmaktadır (Van Der Bruggen ve Vandecasteele, 2003). 1980'lerin sonlarına doğru içme suyu kaynaklarından; sertlik, renk, mikro kirletici, virüs, bakteri, N-NO_3^- , arsenik, kısmen tuzluluk ve organik madde içeriğinin uzaklaştırılması amacıyla NF teknolojisi kullanılmaya başlanmıştır (Bruggen, 2013; Van Der Bruggen ve Vandecasteele, 2003). UF uygulamaları onlarca yıldır büyük ve küçük çözünmüş maddeleri birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır (Winans ve diğerleri, 2016). **Şekil 7'**de RO, NF, UF ve mikrofiltrasyon (MF) membran teknolojilerinin geçirgenlikleri partikül boyutlarına bağlı olarak örneklendirilmiştir.



Şekil 7. Membranların partikül boyutlarına göre tutma dağılımı (Madsen, 2014)

Yapılan çalışmalar sonucunda nanofiltrasyon teknolojilerinin sülfat gideriminde verimli olduğu ancak $N-NO_3^-$ gideriminde yeteri kadar verimli olmadığı anlaşılmıştır (Amouha ve diğerleri, 2011). Ters osmoz kadar yüksek enerji gerektirmediği gibi UF uygulamalarından da daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Söz konusu NF membranların gözenek çaplarının nanometre aralığında olduğu bilinmektedir. Gözenek çapının anlaşılabilmesi için diğer bir örnek; NF membrana referans olan bir nanometre yaklaşık olarak üç su molekülünün boyutuna eşit kabul edilmektedir (Bruggen, 2013).

Kullanılan membran ile iyonların yük etkisi arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur. Çok değerlikli iyonlar ve tek değerlikli iyonlar kıyaslandığında; çok değerliğe sahip olan iyonların daha yüksek itme performansı ile tutulduğu bilinmektedir. NF membranlar genel olarak ele alındığında, nötr pH seviyesinde negatif yüklü yüzeye sahiptir. Örneğin bir çalışmada elde edilen verilere göre; Ca^{2+} ve SO_4^{2-} çok değerlikli

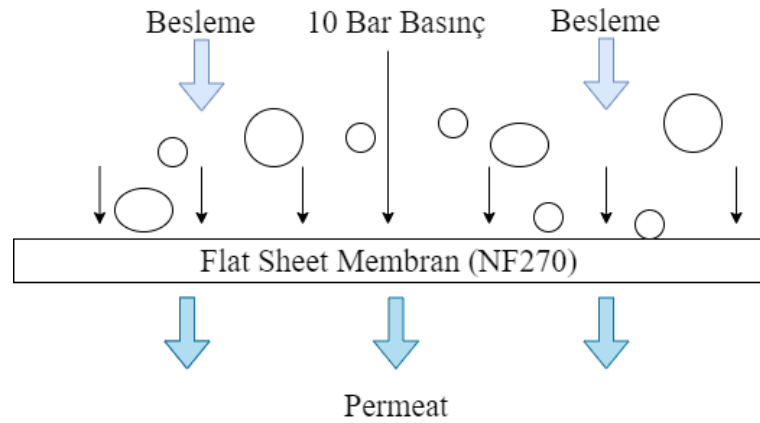
iyonları için nanofiltrasyon itme performansları, sırasıyla, %90 ve %99'dur (Bruggen, 2013). Bir başka çalışmada da çok değerlikli iyonların, tek değerlikli iyonlara kıyasla daha etkili bir şekilde giderildiğine değinilmiştir. Aynı çalışmada HCO_3^- 'ın N-NO_3^- giderimi üzerinde etkileri araştırılmış olup, N-NO_3^- 'ın itilme performansını azalttığına dair bulgular elde edildiği bildirilmiştir (Van Der Bruggen ve Vandecasteele, 2003). Ancak yüzeyi negatif yüklü olan ve nötr pH seviyesine sahip NF membranlar da bulunmaktadır (Zolfaghari ve Kargar, 2019). Membran yüzeyinin sahip olduğu yük dışında; membranın por yapısı, çapı, şekli ve uzunluğu da uzaklaştırılmak istenen kirtletici/kirleticilerin giderim veriminde/verimlerinde önem taşıyan diğer özelliklerdendir. Makro boyutlardaki moleküllerin filtrelenmesi amacıyla kullanılan UF çalışmalarının bazılarında gözenek tıkanması meydana gelmiştir ve aynı durumun NF uygulamalarında da gözlemlenebileceği öngörülmüştür (Bruggen, 2013). Bazı araştırmalar partikül konsantrasyonunun ve yüzey etkileşimlerinin gözenek tıkanması sorununun ortaya çıkmasında büyük rol aldığını kanıtlamıştır. Tıkanmanın gerçekleşmesi, gözenek boyutlarına, partikül konsantrasyonlarına ve membran gözenek girişinin yakınında birikmiş olan partiküllere bağlı olarak değişmektedir (Mino ve diğerleri, 2018).

Membranın gözenek hacmi önemli bir parametredir ve membranın bir gözenek çapına düşen birim konsantrasyon ile performans bağlantılıdır. Bu durum Donnan etkisi olarak adlandırılmaktadır. Donnan etkisi, gözenek çapları ile ters, membran yüzeyinin yük yoğunluğu ile doğru orantılıdır (Bargeman ve diğerleri, 2015). Yayımlanan bir makalede Donnan etkisi sebebiyle, farklı iyonlar içeren bir filtrasyon prosesinde daha az N-NO_3^- tutulacağına değinilmiştir. NF membranlarının iyon geçirgenliği şu üç mekanizmaya bağlıdır; iyon boyutu, iyon yükü ve iyonlar arasındaki yayılma ve çözünme eğilimlerindeki farklılıklar (Santafé-Moros ve Gozávez-Zafrilla, 2010).

NF 270 membranı, yarı aromatik poliamid ve pozitif yüklü bir yüzey yapısına sahiptir. Membran yapısı bozulmadan çalışma şartları için; pH değerinin 2-11 aralığında, sıcaklığın en fazla 45°C ve uygulanabilecek en yüksek basıncın 41 bar olduğu belirtilmiştir. NF 270 membranının moleküler ağırlık sınırı (MWCO) 150-300 Da aralığındadır (Dolar ve diğerleri, 2011). Membranın gözenek yarıçap ortalaması 0,47

nm'dir (Bargeman ve diğeri, 2015). Nötr pH şartlarının sağlandığı sülfürik asit ile gerçekleştirilen bir çalışma sonucunda SO_4^{2-} giderim miktarının %99,9'dan daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Lopez ve diğeri, 2018). NF 270 ile yapılan bir başka çalışmada elde edilen verilere göre ise SO_4^{2-} giderimi %87-92'dir (Jadhav ve diğeri, 2016). Ayrıca, NF270 membranın $MgSO_4^{2-}$ geri kazanımının %99,2 olduğu üretici firma tarafından verilen bilgiler arasındadır. Bunun dışında, NF270'in yüzey veya yer altı suyu kaynaklarında kullanımının uygun olduğu bildirilmiştir (<https://www.sterlitech.com/sy-nfw-nanofiltration-nf-membrane-305-mm-x-305-mm-size.html>, Erişim 04.04.2021, 13:50).

NF membran ile gerek ölü sonlu filtrasyon ve gerekse çapraz akımlı membran prosesleriyle çalışmalar yapılmaktadır. Ölü sonlu filtrasyon prosesine ait bir şematik gösterim **Şekil 8**'de verilmiştir.



Şekil 8. Ölü sonlu filtrasyon mekanizması

Su ortamında gözlemlenen nitrat ve nitritin uzaklaştırılması için NF teknolojilerinin kullanımını öngören ve 2016'da gerçekleştirilen bir çalışmada nitratın suda yaşamını sürdüren canlılar için toksik seviyelere ulaşabildiğini ve NF teknolojisinin bu sorunu çözmede bir alternatif olabileceği savunulmuştur. Çalışmada iki farklı sertlik derecesine sahip su kullanılmış olup, NF 270'in nitrit ve nitrat giderim performansları incelenmiştir. İlk denemede; saf su içerisinde su kaynaklarındaki canlı yaşamını tehdit edecek seviyelerde nitrit ve nitrat konsantrasyonları ile çözelti hazırlanarak, farklı

basınçlar altında çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu denemede 19 bar basınç uygulanmış olup, her ikisinde de %75 civarında nitrat veya nitrit giderimi elde edilmiştir. İkinci denemede ise nitrit, nitrat ve sertlik gibi parametreleri içeren bir su “yumuşak” ve “sert” olarak sınıflandırılarak araştırılmıştır. Bu denemede çok değerlikli katyonların %70’den fazla uzaklaştırıldığı ancak sudaki sertliğe ve azot moleküllerine de bağlı olarak tek değerlikli katyonların %50-80 arasında giderildiği görülmüştür. Basınç 20 bar olarak uygulandığında ise giderilen azot moleküllerinin miktarı sudaki sertlik miktarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Yumuşak sularda giderilen azot molekülleri %40-60 arasında iken sert sularda bu değer %25-40 civarındadır. Yumuşak olarak sınıflandırılan suyun sertlik ve alkalinite değerleri sırasıyla; 40-48 mg/L CaCO₃ ve 30-35 mg/L CaCO₃’tır. Sert su olarak adlandırılan su için ise sertlik değeri 160-180 mg/L CaCO₃ olup, alkalinite değeri 110-120 mg/L CaCO₃’dir (Hurtado et al., 2016).

NF 270 kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada elde edilen bulgulara göre; filtrasyon başlangıcında düşük NO₃⁻ konsantrasyonları dahi olsa membran tarafından itilme performansı oldukça düşük olup elde edilen akı değerleri oldukça yüksektir. Aynı çalışmada pH, N-NO₃⁻ ve SO₄²⁻ etkileri araştırılmış ve pH değerinin N-NO₃⁻ itilme performansında en belirleyici parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Optimum çalışma pH’ının NF 270 için 7 olduğu belirtilmiştir (Santafé-Moros ve diğerleri, 2005).

Ölü sonlu filtrasyon uygulamalarından önce saf su ile akı ölçümleri gerçekleştirilerek membran geçirgenliğinden emin olunmalıdır (Jadhav ve diğerleri, 2016). NF teknolojileri ters ozmoz uygulamalarına göre daha düşük basınçlarda kullanılabilir ve tüm proses boyunca etkin bir şekilde iyonları tutabilme özelliğine sahiptir (D’Costa, 2015).

Bu tez çalışması kapsamında, kolon tipi bir biyoreaktör kullanılarak elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon/denitritasyon proses performansı farklı işletme koşullarında araştırılmış olup, ayrıca önerilen proses ile nanofiltrasyon teknolojisi birleştirilerek açığa çıkan sülfatın uzaklaştırılması detaylı olarak çalışılmıştır. Literatürde nitritin nitrat indirgenme performansına etkisi genellikle kesikli reaktörlerde çalışılmış olup, bu çalışmada ise hem sürekli hem de kesikli reaktörlerde

alışılmıştır. Ayrıca, literatürde nitritin nitrat indirgenme performansına yönelik etkisine dair farklı bulgular elde edilmiştir. Bunun en önemli sebebinin ise kültürün nasıl geliştirildiği veya hangi koşullarda biyoreaktörde büyütüldüğünün (culture history, kültür geçmişi) elde edilecek kinetik verileri direkt etkilemesidir. Bu nedenle tamamlanan tez kapsamında, farklı koşullarda işletilen bir kolon reaktörden farklı zamanlarda alınan kültür ile kesikli kinetik testler yapılarak kültür geçmişinin elde edilen denitrifikasyon/denitritasyon performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde en önemli sorun çıkışta artan sülfat konsantrasyonudur. Her ne kadar mikсотrofik proses ile bu sorun çözülebilse de ilave edilen organik madde özellikle içme suyu arıtımında istenmeyen durumlara sebep olmaktadır. Bu nedenle, tamamlanan çalışmamızda ototrofik denitrikasyon prosesi neticesinde üretilen sülfatın giderimi amacıyla nanofiltrasyon prosesi kullanılmış olup, literatürde ilk defa otorofik denitrifikasyon prosesi ile nanofiltrasyon prosesi birlikte kullanılmıştır. Her ne kadar bu tez kapsamı dışında olsa da, nanofiltrasyon prosesi sonrasında suda organik madde, sertlik, alkalinite, bakteri ve virüsler de etkili bir şekilde giderilmiş olacaktır. Dolayısıyla, kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon+nanofiltrasyon prosesi sonrasında içme amacına uygun nitelikte (dezenfeksiyondan sonra) suyun sağlanma olasılığı da oldukça yüksektir. Bahsedildiği üzere, bu amaç tez çalışmaları kapsamı dışında olup, üretilen permeat içme suyu standartlarının tamamı açısından değerlendirilmemiş sadece nitrat ve sülfat konsantrasyonları bakımından değerlendirilmiş olmakla birlikte, literatür verileri bahsi geçen hipotezi doğrulamaktadır. Çalışma süresince, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, SO_4^{2-} , alkalinite, pH, ORP ve sertlik parametrelerinin takibi gerçekleştirilerek önerilen elemental kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon + nanofiltrasyon prosesinin performansı detaylı olarak incelenmiştir.

BÖLÜM II MATERYAL VE METOT

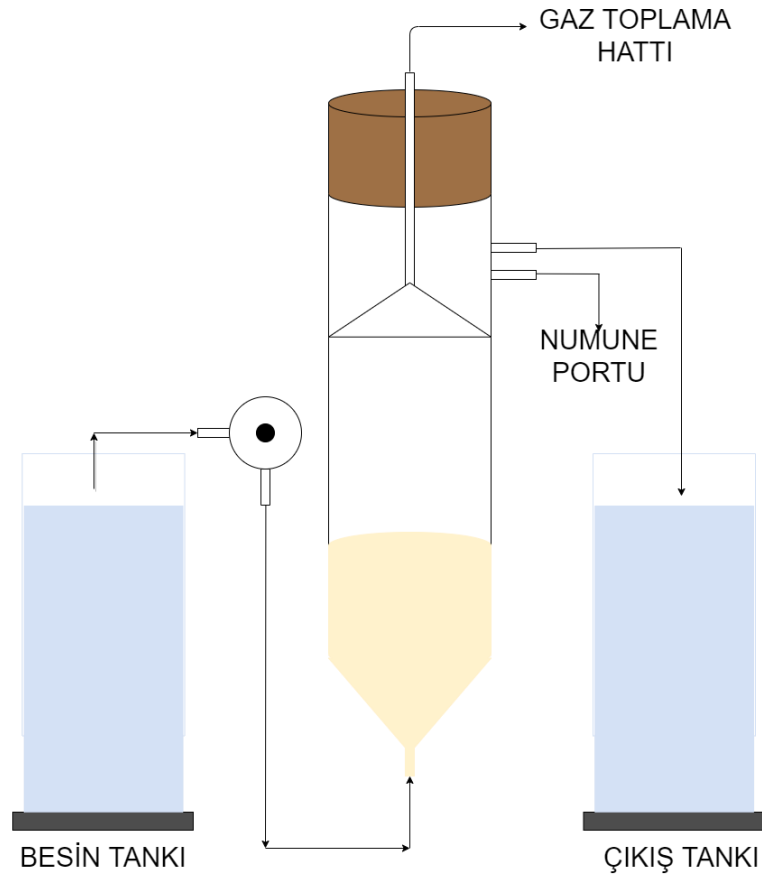
2.1.Yukarı Akışlı Kolon Biyoreaktör (YAKB)

Çalışma kapsamında bir adet laboratuvar ölçekli anoksik yukarı akışlı kolon biyoreaktör kurulmuştur. Biyoreaktörün uzunluğu 53 cm, çapı 6 cm olup cam malzemedan imal edilmiştir. Reaktörün toplam hacmi 1,5 L'dir. Reaktörün çalışma hacmi 0,88 L ve aktif hacmi $0,31 \pm 0,01$ L olacak şekilde işletilmiştir. Reaktör takılıp çıkartılabilen mantar tıpayı sahip olup, gaz toplama hunisi bu tıpayı monte edilmiştir. Ayrıca reaktör içi numune portu, çıkış portu ve besleme portu reaktör üzerinde yer almaktadır. YAKB beslemesi peristaltik bir pompa (Reglo-Z/1- 3290, Ismatec, Almanya) ile sağlanmış ve reaktör çıkışı suyun kendi cazibesi ile gerçekleşmiştir.



Şekil 9. Kurulan YAKB sistemine ait fotoğraf

YAKB’de toz halinde (partikül boyutu $<40\ \mu\text{m}$, Merck, Almanya) elementel kükürt yatağı kullanılmıştır. Elementel kükürtün hidrofobik olması sebebiyle reaktöre ilave edilmeden önce su içerisinde bekletilmiş ve ıslanması sağlandıktan sonra reaktör yatağında sabit kalması sağlanmıştır. Ayrıca, çalışma süresince işletme periyotlarında aktif hacmin sabit tutulabilmesi için tıkanma vb. sebeplerle eksilen elementel kükürt miktarı eklenerek tamamlanmıştır. Reaktör içerisindeki sıcaklık ve ORP (yükseltgeme-indirgeme potansiyeli) değişimleri ölçülmüş olup, düzenli olarak HRT (hidrolik bekletme süresi) kontrolleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. Çalışmada kullanılan YAKB sisteminin şematik gösterimi

2.2.YAKB KURULUMU VE SÜREKLİ İŞLETİMİ

YAKB 70 mL hacminde, yaklaşık 2500 mg VSS/L konsantrasyona sahip bir aktif çamur ile aşılanarak işletmeye alınmıştır. Aşılama için çamur, laboratuvar ölçekli bir biyofilm reaktörden elde edilmiştir. Nitrat indirgeyen bakterilerin gelişmesi için YAKB'nin beslenmesinde sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum nitrat (KNO_3) ve dipotasyum monohidrojen fosfat (K_2HPO_4) içeriğine sahip besin kullanılmıştır. Ayrıca, bakterilerin ortama daha hızlı uyum sağlayabilmesi için YAKB'nin işleme alındığı ilk periyotta amonyum klorür (NH_4Cl) reaktör besinine dahil edilmiş olup, çalışmanın sonraki aşamalarında sentetik besinden çıkartılmıştır. Dolayısıyla, 823 mg/L NaHCO_3 , 110 mg/L NH_4Cl , 25 mg/L N-NO_3^- , 50 mg/L K_2HPO_4 içeren sentetik yeraltı suyu ile beslenerek NO_3^- indirgeyen, ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin gelişmesi ilk periyotta sağlanmış olup, işletme boyunca farklı N-NO_3^- ve N-NO_2^- konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi ile N-NO_3^- ve N-NO_2^- 'in giderimi YAKB'de uzun süreli olarak çalışılmış ve paralel olacak şekilde her koşulda reaktörden alınan çamur ile kesikli reaktörler kurularak işletme parametrelerinin N-NO_3^- ve N-NO_2^- 'in indirgeme hızına etkisi araştırılmıştır. Farklı işletme koşullarında YAKB'den alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörlerde nitrat ve nitrit indirgenme hızları belirlenerek, kültür geçmişinin veya reaktör işletme koşullarının indirgenme hızı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Nitrat ve nitrit indirgenmelerinin detaylı olarak çalışılmasına ilave olarak, YAKB çıkışında kükürt bazlı denitrifikasyon prosesi neticesinde oluşan sülfatın (SO_4^{2-}), NF membranı kullanılarak, giderimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2'de YAKB'nin farklı periyotlarda işletme koşulları sunulmuştur. YAKB işletiminde; 100 mg/L N-NO_3^- periyodunun (Periyot 4, Tablo 2) sonunda reaktör yatağından alınan numunede mikrobiyal komünite analizleri yapılmıştır. Bu amaçla alınan numunelerde DNA ekstraksiyonu laboratuvarımızda yapılmış olup, mikrobiyal topluluğun analizi için numuneler Dr. Giovanni Esposito ve Dr. Francesco Di Capua (University of Naples Federico II)'ya gönderilerek mikrobiyal topluluğun analizi gerçekleştirilmiştir. Mikrobiyal topluluğa ait karakterizasyonun belirlenmesi bu tezin kapsamı dışında olduğundan Materyal ve Metot bölümünde bahsedilmeyecek, sadece

Çalışma ile bütünlük oluşturması için sonuçlara kısmen değinilecektir. Bahsedildiği üzere, moleküler biyolojik çalışmalar sırasında, sadece DNA ekstraksiyonu ve PCR alışmaları laboratuvarımızda yapılmış olup, diğer bütün alışmalar Dr. Giovanni Esposito ve Dr. Francesco Di Capua (University of Naples Federico II) tarafından gerçekleştirilmiştir. Mikrobiyolojik çalışmalara ait detaylar, bu tez kapsamında üretilen yayınlımızda (Asik vd., 2021) detaylı olarak sunulmuştur. Bu tez kapsamında ise, mikrobiyolojik çalışmaların sadece sonuçlarından bahsedilecek ve böylece çalışmanın daha net anlaşılması sağlanacaktır.

Tablo 2. YAKB işletme koşulları

	Periyot 1	Periyot 2	Periyot 3	Periyot 4	Periyot 5	Periyot 6	Periyot 7	Periyot 8
Günler	0-45	46-113	114-148	149-317	318-332	333-393	394-402	403-415
HRT (saat)	8,60	7,92	8,32	8,46	8,64	8,27	4,72	2,40
N-NO₃⁻ (mg/L)	27,5±4	50,6±2	76,4±3	98,8±5	50±3	-	-	-
N-NO₂⁻ (mg/L)	-	-	-	-	52±2	93±8	85,5	96
NO₃⁻ Yükleme Hızı (g N-NO₃⁻/(L.gün))	0,077	0,153	0,220	0,280	0,139	-	-	-
NO₂⁻ Yükleme Hızı (g N-NO₂⁻/(L.gün))	-	-	-	-	0,143	0,270	0,435	0,960

Tablo 3. Çalışmada kullanılan sentetik yer altı suyunun içeriği

	Periyot 1	Periyot 2	Periyot 3	Periyot 4	Periyot 5	Periyot 6	Periyot 7	Periyot 8
NaNO₂ (mg/L)	-	-	-	-	246,44	492,88	492,88	492,88
KNO₃ (mg/L)	180,35	360,75	540,37	721,4	360,75	-	-	-
NaHCO₃ (mg/L)	823	823	823	823	823	823	823	823
K₂HPO₄·3H₂O (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50
NH₄Cl (mg/L)	110	-	-	-	-	-	-	-

Çalışma boyunca alkalinite kaynağı olarak NaHCO_3 , fosfat kaynağı olarak K_2HPO_4 ve istenilen konsantrasyonlarda N-NO_3^- ve N-NO_2^- sağlamak için ise sırasıyla KNO_3 ve NaNO_2 kullanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında kolon biyoreaktörün beslenmesinde kullanılan sentetik yer altı suyunun içeriği aşağıdaki **Tablo 3**'te periyotlara bağlı olarak sunulmuştur.

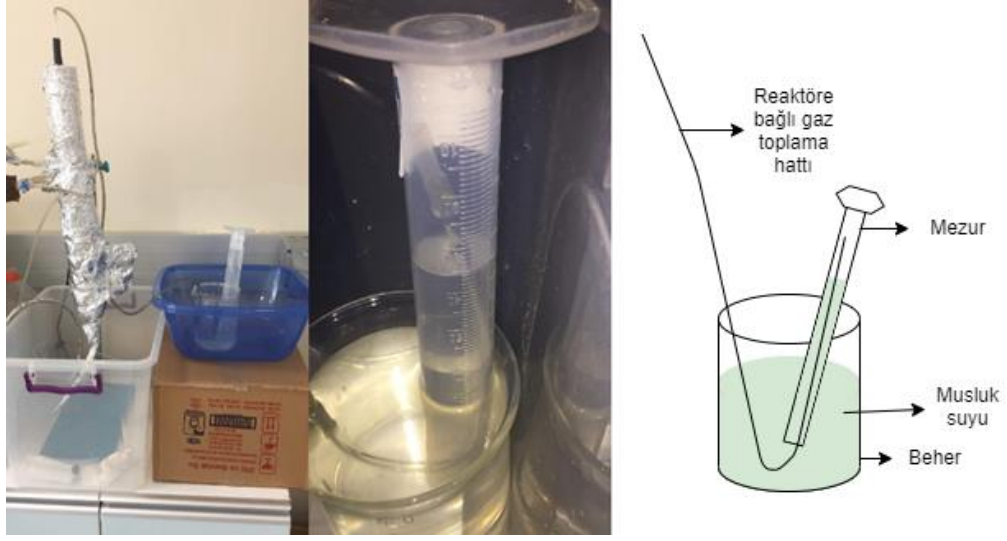
Tüm çalışma süresince YAKB sıcaklık kontrollü odada $24,2 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de işletilmiştir.

2.3.YAKB İŞLETİM KOŞULLARI

2.3.1. 25 mg/L N-NO_3^- ile YAKB'nin beslenmesi

Yukarıda bahsedildiği üzere; çalışmanın ilk periyodunda 25 mg/L N-NO_3^- konsantrasyonu ile 45 gün süresince aralıksız olarak YAKB beslenmiştir. Başlangıç periyodu olması ve ototrofik bakterilerin daha hızlı uyum sağlaması amacıyla yalnızca bu periyotta 110 mg/L NH_4Cl içeriği sentetik reaktör besleme çözeltisine eklenmiştir. Prosesin devamlılığı için oldukça önemli parametrelerden biri olan alkalinite ise yaklaşık 500 mg/L CaCO_3 olacak şekilde sentetik suya dahil edilmiştir.

İşletmenin ilk periyodundan itibaren YAKB içerisinde elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon sonucu oluşan azot gazını toplayabilmek için bir düzenek kurulmuş olup, proses sonucu ortaya çıkan gaz toplanmış ve gözlemlenmiştir. Bu düzeneğe ait görseller aşağıda **Şekil 11**'de yer almaktadır. Bununla birlikte, reaktörde toz kükürt kullanımına bağlı olarak kolon içinde gazın sıkışması vb. sorunlar nedeniyle, düzenli olarak azot gazı toplanamamış ve bu nedenle de sonuçlar sunulmamıştır.



Şekil 11. YAKB gaz toplama düzeneği

Daha önce bahsedildiği üzere YAKB’de gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde açığa çıkan sülfat konsantrasyonu düzenli olarak takip edilmiştir. Çıkış numunelerinde yapılan ölçümlerle sistemde kontrol edilen diğer parametreler ise; alkalinite, iletkenlik, sülfür ve sertliktir.

Bu periyoda ait işletim çalışmalarını takiben haftada 3 kere alınan reaktör çıkış numuneleri ile nitrit, nitrat ve sülfat değerleri iyon kromatografisi kullanılarak tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen küvet testleri ile de toplam azot (TN) ve amonyum ($\text{NH}_4\text{-N}$) konsantrasyonları belirlenmiştir. Yukarıda bahsi geçen parametreler her periyotta takip edilmiş olup, bu tez kapsamında sunulmuştur.

2.3.2. 50 mg/L N-NO_3^- ile YAKB’nin beslenmesi

İşletmenin ikinci periyodunda ise; YAKB’de N-NO_3^- konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde 67 gün süresince işletilmiştir. Çalışmanın ikinci periyodu olan bu dönem itibariyle YAKB besininden NH_4Cl çıkarılmıştır. Ayrıca, toplam azot ve amonyum parametrelerine ilave olarak toplam fosfat içeriği de küvet testleri kullanılarak tespit edilmiştir.

2.3.3. 75 mg/L N-NO₃⁻ ile YAKB'nin beslenmesi

Çalışmanın üçüncü periyodu olarak adlandırılan işletme süresince YAKB 75 mg/L N-NO₃⁻ içeriğine sahip besin ile beslenmiştir. Bu periyot 34 gün boyunca devam ettirilmiş olup, geçiş periyodu olarak nitelendirilmiştir. Bu sebeple diğer periyotlarla kıyaslandığında işletme süresi daha kısa tutulmuştur.

2.3.4. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile YAKB'nin beslenmesi

100 mg/L N-NO₃⁻ nitrat içeren sentetik su ile YAKB 168 gün boyunca işletilmiştir. Bu süreye Covid-19 tedbirleri kapsamında getirilen yasaklar da dahil edilmiştir. Aktif işletme süresi olarak adlandırılabilen işletme süresi ise 87 gündür.

2.3.5. 50 mg/L N-NO₃⁻ + 50 mg/L N-NO₂⁻ ile YAKB'nin beslenmesi

Beşinci periyot itibarıyla YAKB besinine N-NO₂⁻ dahil edilmiştir. N-NO₂⁻ ve N-NO₃⁻ konsantrasyonları 50 mg/L olacak şekilde reaktör işletilmiştir. Bu periyot geçiş periyodu niteliğinde olup, işletimi 14 gün süresince devam etmiştir.

2.3.6. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile YAKB'nin beslenmesi

Anoksik kolon biyoreaktörün altıncı periyodunda hazırlanan sentetik su içeriğine 100 mg/L N-NO₂⁻ ilave edilerek 60 gün boyunca aynı koşullar altında işletim devam etmiştir.

2.3.7. 100 mg/L N-NO₂⁻ ve HRT 4,72 saat ile YAKB'nin beslenmesi

Çalışmanın yedinci periyodunda anoksik kolon biyoreaktör için hazırlanan sentetik su içeriğinde 100 mg/L N-NO₂⁻ bulunmaktadır (**Tablo 2**). Tüm çalışma boyunca ilk kez bu periyotta HRT değişikliği gerçekleştirilmiştir. Bu periyot koşullarında biyoreaktör 8 gün boyunca işletilmiştir. Bu periyodun amacı sistem performansının düşük HRT koşullarında incelemek ve değerlendirmektir.

2.3.8. 100 mg/L N-NO₂⁻ ve HRT 2,4 saat ile YAKB'nin beslenmesi

Çalışmanın sekizinci periyodunda sentetik içeriği altıncı ve yedinci periyotlarla aynı koşullarda devam ettirilmiştir. HRT değişiminin amacı; elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin düşük HRT değerindeki durumunu incelemektir. Aynı zamanda bu periyot boyunca elementel kükürt yatağının yüksek debiye ve üretilen azot gazına bağlı olarak bağlı olarak sürekli hareketlendiği ve çamur yatağının bozulduğu gözlemlenmiştir. **Şekil 12**'de bu durum örneklendirilmiştir.



Şekil 12. YAKB'de üretilen azot gazının yatakta sıkışması ve sonrasında yatağı hareket ettirmesi

Bu durum reaktörde tıkanma problemine yol açmıştır. İşletmenin devam edebilmesi için yapılan müdahaleler sebebiyle reaktör hava ile temasa maruz kalmıştır. Aşağıda yer alan **Şekil 13**'te sıkışan azot gazının serbest kalması neticesinde yataktaki hareketliliğe örnek görsel verilmiştir.



Şekil 13. YAKB’de sıkışan azot gazının serbest kalması neticesinde yataktaki hareketliliğe örnek bir fotoğraf

2.4.KESİKLİ DENEYLERİN GERÇEKLEŞTİRİLDİĞİ PERİYOTLAR VE KOŞULLAR

Farklı işletim koşullarında nitrat ve nitrit indirgenme hızlarının belirlenmesi amacıyla, sürekli olarak işletilen yukarı akışlı kolon biyoreaktörün 50 mg/L N-NO₃⁻ (periyot 2), 100 mg/L N-NO₃⁻ (periyot 4) ve 100 mg/L N-NO₂⁻ (periyot 6) periyotlarının sonunda kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneylerde kurulan tüm reaktörler 30°C’de sabit işletilerek, 110-115 rpm’de sürekli olarak karışım sağlanmıştır. Böylece yapılan ölçümlerdeki hata paylarının azaltılması amaçlanmıştır.

Kesikli deneylerde kullanılmak üzere, reaktör olarak, cam şişeler kullanılmış olup, kauçuk tıplar ve alüminyum kapak ile kapatılmak suretiyle hava alması engellenmiştir. Kurulan kesikli reaktörlerin toplam su hacmi ikinci periyot için 100 mL, 4. ve 6. periyot çalışmaları için ise 75 mL olup, kesikli reaktör besin içerikleri sürekli reaktör besin içeriğiyle aynı olacak şekilde hazırlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında iğne ile kauçuk kapaktan numuneler alınarak bu işlem sırasında şişeler içerisine hava sızmasına özen gösterilmiştir.

Üç farklı periyotta gerçekleştirilen kesikli testler öncesinde sürekli reaktör içerisindeki bakteri konsantrasyonu toplam azot ölçümü gerçekleştirilerek tahmin edilmiştir. Kesikli reaktörlere ait içerikler **Tablo 4**'te sunulmuştur. Kesikli reaktörlere ilave edilen elementel kükürt miktarı teorik ihtiyacın 12-17 kadar fazlası olup, kükürtün reaksiyon sınırlayıcı olmamasına özen gösterilmiştir. Kurulan kesikli reaktörlere ait bir fotoğraf ise **Şekil 14**'te sunulmuştur.



Şekil 14. Kesikli reaktörlerin inkübatördeki örnek fotoğrafı

Tablo 4. Kesikli reaktörlerin içeriği

	Reaktör No	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	S ⁰ (g/L)	Bakteri konsantrasyonu (mg/L VSS)
Periyot 2	R 1	25	25	1,25	165
	R 2	50	0	1,57	165
	R 3	0	50	0,94	165
	Kontrol	25	25	1,25	0
Periyot 4	R 1	50	0	1,57	183
	R 2	0	50	0,94	183
	R 3	50	50	2,51	183
	R 4	100	0	3,14	183
	R 5	0	100	1,87	183
	Kontrol	50	50	2,51	0
Periyot 6	R 1	50	0	1,57	375
	R 2	0	50	0,94	375
	R 3	50	50	2,51	375
	R 4	100	0	3,14	375
	R 5	0	100	1,87	375
	Kontrol	50	50	2,51	0

2.5.YAKB ÇIKIŞINDA SÜLFAT GİDERİMİ AMACIYLA ÖLÜ SONLU UF+NF FİLTRASYON PROSESİ

Bu tez çalışmasında NF 270 membran kullanılarak 50 mg/L N-NO₃⁻, 75 mg/L N-NO₃⁻, 100 mg/L N-NO₃⁻ ve 100 mg/L N-NO₂⁻ konsantrasyonlarına sahip ve HRT'nin yaklaşık olarak 8 saat olduğu periyotlarda, YAKB çıkışından alınan numunelerde sülfat giderimi amacıyla ölü sonlu filtrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla oldukça yaygın bir kullanıma sahip NF 270 nanofiltrasyon membranı kullanılmış olup, deney düzeneği **Şekil 15**'te ayrıca sunulmuştur.

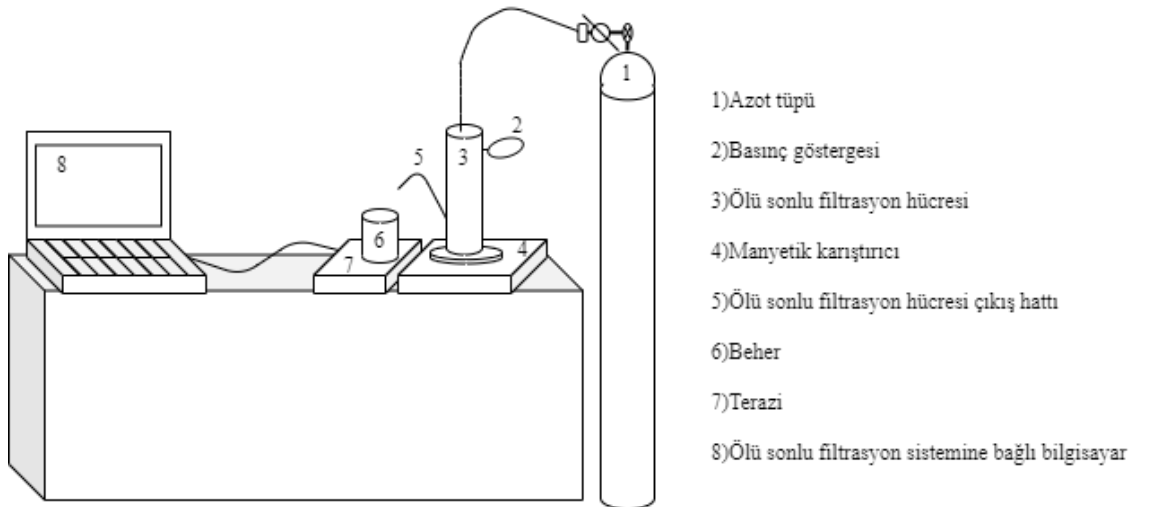


Şekil 15. Ölü sonlu filtrasyon deney düzeneği

Ölü sonlu filtrasyon denemeleri ile NF 270 membranının nitratı itme performansı ve hangi koşullarda bu performansın azalıp/arttığı araştırılmış olup; saf su ile hazırlanmış 50 mg/L N-NO₃⁻, musluk suyu ile YAKB besin koşullarına uygun olarak hazırlanmış 50 mg/L N-NO₃⁻, saf su ile hazırlanmış ve musluk suyundan gelen ortalama klorür miktarının simüle edildiği 50 mg/L N-NO₃⁻+40 mg/L Cl⁻ (çalışma boyunca farklı

aralıklarda iyon kromatografisinde okutulan musluk suyundaki ortalama Cl^- konsantrasyonudur) ve musluk suyu ile hazırlanmış YAKB besin koşullarına sahip 100 mg/L N-NO_3^- çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçları incelenmiştir. Böylece nanofiltrasyon prosesinin nitrat itme performansı da detaylı olarak incelenmiştir. Bahsedildiği üzere nanofiltrasyonun bu tez kapsamında kullanım amacı YAKB çıkışında üretilen sülfatın giderimidir. Her ne kadar tez kapsamında olmasa da, UF+NF filtrasyonu ile reaktör çıkışında kalan organik madde ve bazı organik ve inorganik mikrokirleticiler de giderilerek, çıkış suyu içme amaçlı kullanıma çok daha uygun hale getirilmiş olacaktır.

Filtrasyon çalışmalarının tümünde, saf su kullanılarak hazırlanmış olan çalışmalar hariç, NF 270'in tıkanma miktarını azaltmak amacıyla öncesinde ultrafiltrasyon uygulanmıştır. Böylece, NF 270 denemelerinde membranın tıkanma oranı azaltılmıştır. Nanofiltrasyon deneylerinin tamamında pH değeri önce 0,1 N HCl kullanılarak 7'ye ayarlanmış olup, 10 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan basınç değeri UF çalışmalarında ise 4 bar'dır. Tüm filtrasyon çalışmalarında UF öncesi, NF öncesi ve NF sonrası numunelerde gerçekleştirilecek analizler sebebiyle çalışma hacimlerinin UF denemelerinde daha fazla olması sağlanmıştır. Filtrasyon uygulamalarının öncesinde, sonrasında ve NF konsantre numunelerinde takip edilen diğer parametreler ise alkalinite, iletkenlik, nitrit, nitrat ve sertliktir. Ayrıca, membranların başlangıç akısı, son akısı ve geçirgenlik verileri değerlendirilmiştir.



Şekil 16. Ölü sonlu filtrasyon çalışmasına ait şematik çizim ve detayları

2.6.MİKROBİYAL KOMÜNİTE ANALİZLERİ VE DETAYLARI

YAKB’de en yüksek nitrat konsantrasyonunun uygulandığı dördüncü periyotta, çamur yatağından alınan numune ile tür tayini yapılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, alınan numunede DNA izolasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 17). İzolasyon çalışmasını takiben, ham DNA örneği PCR taslağı olarak kullanılmıştır. PCR amplifikasyonu tez danışmanı Şahinkaya’nın (Şahinkaya ve diğerleri, 2013) çalışmasında kullandığı program ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DNA saflığı ve konsantrasyonu DeNovix DS-11+ spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Tür tayini için ise izole edilmiş olan numuneler Dr. Giovanni Esposito ve Dr. Francesco Di Capua (University of Naples Federico II)’ya gönderilerek bu iki araştırmacı öncülüğünde mikrobiyal topluluğun analizi gerçekleştirilmiştir. Bakterilerin tespiti tez kapsamı dışında olmakla beraber, sonuçların yorumlanması kapsamında sadece sonuçlardan kısaca bahsedilecektir. Gerek tez verilerinin ve gerekse bu çalışmada üretilen bakterilerin tespitine dair yapılan tüm çalışmalar ayrıca bir makale olarak sunulmuştur (Asik vd., 2021).



Şekil 17. DNA izolasyon çalışmasında kullanılan tampon çözeltiler ve solüsyonlar

2.7.ANALİZLER

YAKB'nin girişinden ve çıkışından numuneler düzenli aralıklarla alınmıştır. Numunelerde, nitrat, nitrit, sülfat, klorür, iletkenlik, sülfür (sadece çıkışta takip edilmiştir), pH, alkalinite ve sertlik analizleri düzenli olarak yapılmıştır. ORP ölçümleri ise YAKB içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, belli aralıklarla, kolondan alınan numunelerde TN analizi yapılarak bakteri konsantrasyonu tahmin edilmiştir. YAKB için takip edilen parametreler ayrıca, kesikli reaktörlerde (sülfür, alkalinite, pH, iletkenlik ve sertlik hariç) ve nanofiltrasyon çalışmaları (sülfür hariç) sırasında da takip edilmiştir.

Alkalinite analizlerinde numunelerin pH değerleri ölçülmüş, ardından 0,1 N HCl kullanılarak pH 4,5'e düşürülerek sarfiyatlar kaydedilmiştir. Alkalinite hesaplamaları ölçümler esnasında kaydedilen sarfiyatlar ile 2320-B Standart Metot'una uygun olarak yapılmıştır (APHA, 2005). İletkenlik ölçümleri için iletkenlik probu kullanılmış olup, alkalinite ölçümlerinde de pH probu ile Hach Lange HQ40d model multimetre kullanılmıştır.

Reaktör çıkış numunelerinde takibi gerçekleştirilen sülfür konsantrasyonları Cord-Ruwisch (1985) yöntemi ile spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Sertlik tayini ise 2340-C EDTA Titrimetrik Metodu uygulanarak yapılmıştır (APHA, 2005).

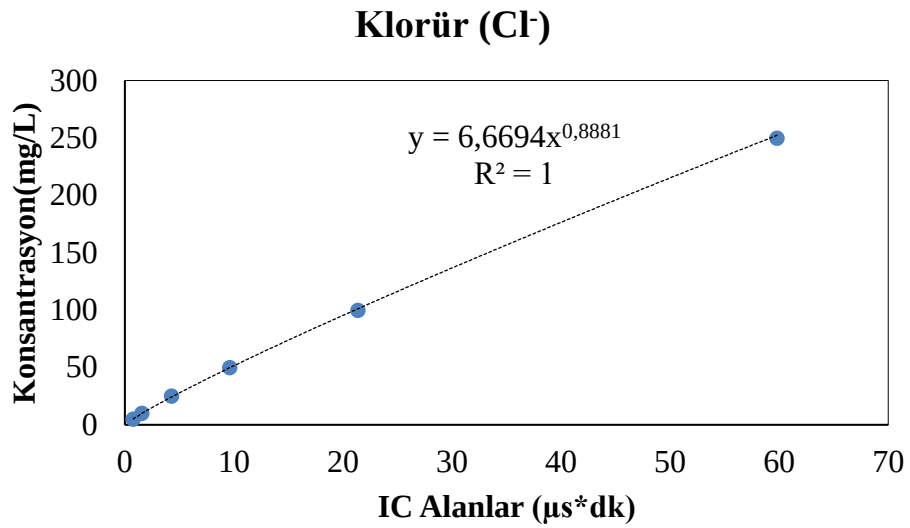
Çalışma süresince takibi gerçekleştirilen ORP ölçümleri WTW Multi 3420 portatif multiparametre ölçer ile gerçekleştirilmiştir.

Toplam azot (TN), toplam fosfat (TP) ve amonyum ($N-NH_4^+$) ölçümleri sırasıyla; Hach-LCK238, Hach-LCK348 ve WTW-amonyum 14752 kitlerinin prosedürlerine uygun olarak yapılmıştır.

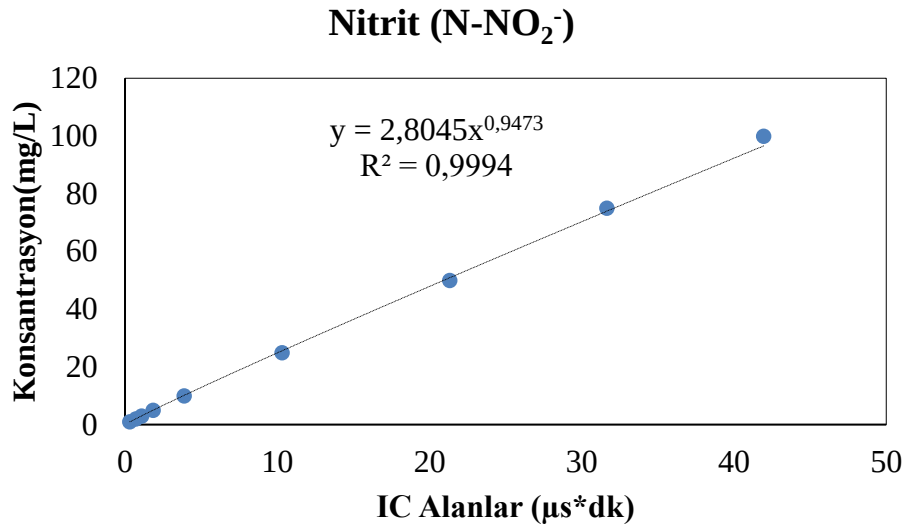
Kesikli deney hazırlık aşamalarında YAKB'den alınan aşının uçucu katı madde (VS) içeriğinin tespiti edilmesi amacıyla TN ölçümü yapılmıştır. Biyoreaktör yatağında hem kükürt hem de bakteri olduğundan VS ölçümleri sırasında kükürt girişime neden

olacağından toplam azot ölçümü ile VS tahmin edilmiştir. Bu amaçla, kükürt yataktan 10 mL numune alınarak santrifüj ile üst su atılmış ve daha sonra saf su ve konsantre sülfürik asit ilave edilerek sülfürik asit konsantrasyonu %5'e ayarlanmıştır (4500-N_{org} B metodundan uyarlanmıştır, APHA, 2005). Ardından numune 150°C de iki saat yakılarak organik azotun amonyuma dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numune santrifüj edilmiş ve üst sudan alınan numunede toplam azot küvet testi (LCK 238, HACH) talimatlarına uygun olarak TN ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bakterilerin genel formülü C₅H₇NO₂ olarak kabul edilmiş (Rittmann and McCarty, 2012) olup, 113 g bakterinin 14 g TN içerdiği yaklaşımla, elde edilen TN verileri VSS'e dönüştürülmüştür.

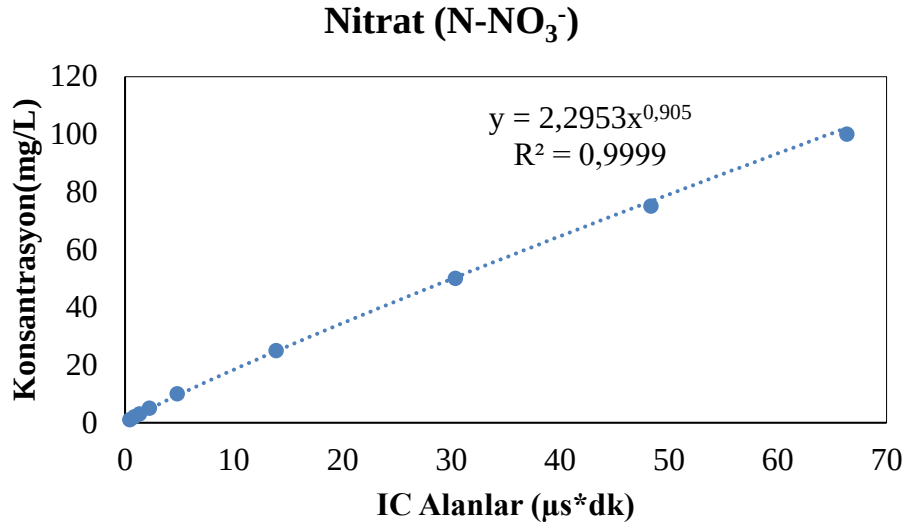
Cl⁻, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ ve SO₄²⁻ ölçümleri için iyon kromatografisinde kalibrasyon eğrileri hazırlanmış olup, elde edilen denklemler ve cihazda gözlemlenen alanlar kullanılarak konsantrasyon değerleri belirlenmiştir (Şekil 18, 19, 20, ve 21).



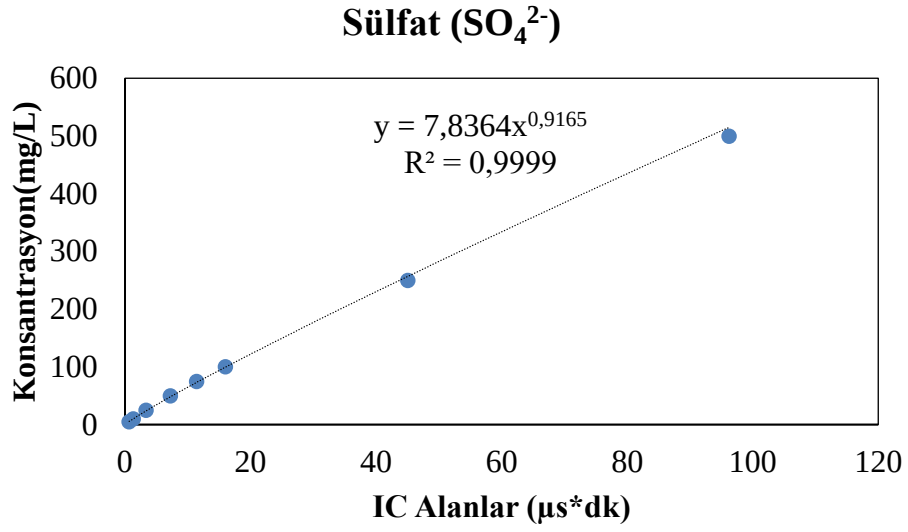
Şekil 18. Cl⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi



Şekil 19. N-NO₂⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi



Şekil 20. N-NO₃⁻ konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi



Şekil 21. SO_4^{2-} konsantrasyonu için hazırlanan kalibrasyon eğrisi

Yapılan ölçümlerde, **Şekil 22**'de gösterilen Dionex ICS-5000⁺ IC iyon kromatografisi (Thermo Fisher Scientific, USA), AS9-HC kolonu ile kullanılmıştır. Çalışma koşulları ise şöyledir; akış hızı = 1 mL/dakika, enjeksiyon hacmi = 25 μL , kolon sıcaklığı = $30 \pm 0,02^\circ\text{C}$. İyon kromatografisi ölçümleri gerçekleştirilmeden önce ve anlık olarak ölçümü yapılmayan, saklanması gereken numuneler 0,45 μm 'lik PVDF malzemeden yapılmış olan filtrelerden geçirilmiştir. Daha sonra ölçülmek üzere saklanan numuneler ise $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir.

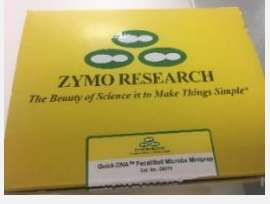
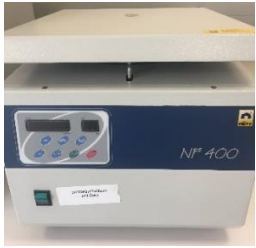


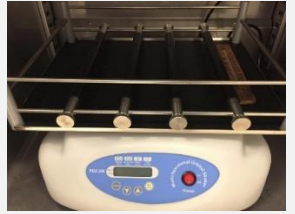
Şekil 22. Dionex ICS-5000⁺ IC iyon kromatografisi (Thermo Fisher Scientific, USA)

Bu tez çalışması boyunca yapılan tüm analizlerde kullanılan malzemelere ve ekipmanlara ait detaylar aşağıdaki **Tablo 5**'te yer almaktadır.

Tablo 5. Analizler esnasında kullanılan malzeme ve ekipmanlara ait detaylar

Kullanılan cihaz/metot	Kullanım amacı	Detaylar	Görsel
- Multimetre	Reaktör içerisindeki ORP miktarının tespiti	WTW – Multi 3420	
- İyon viali	Çalışmaya ait iyon konsantrasyonlarının belirlenmesi esnasında cihazda kullanılan vialler	Thermo Scientific - P/N 038008	
- İyon kromatografisi	İyon (nitrit, nitrat, klorür, sülfat) ölçümleri	Thermo Scientific – Dionex ICS-5000 ⁺ DC	
- Ultrasonik banyo	İyon kromatografisi ölçümleri için hazırlanan çözelti içerisindeki gazların uzaklaştırılması	Wisd Laboratory Instruments – Ultrasonic cleaner	

- DNA izolasyon kiti	PCR, DGGE çalışmaları öncesi DNA izolasyonu	Zymo Research – Quick DNA Fecal/Soil Microbe Miniprep Cat. No.: D6010	
- PCR cihazı	PCR gerçekleştirilmesi	TECHNE-TC- 3000	
- Termoreaktör	Gerçekleştirilen analizler (toplam azot, toplam fosfat ve bakteri konsantrasyonu tayini) doğrultusunda ihtiyaç duyulan sıcaklığın ve sürenin sağlanması	HACH – DRB200	
- Santrifüj cihazı	Üzerinde çalışılacak numunenin katı-sıvı ayrımını sağlamak	Nüve – NF400	

- Etüv	VS ölçümünde 105°C sıcaklığın sağlanması	Nüve – FN 400	
- İnkübatör	Kesikli çalışmalar süresince istenilen sıcaklık koşulunun sağlanması	Lab Companion Shop (LC Shop) IL-11	
- Çalkalayıcı	Kesikli reaktörlerin işletimi süresince karışımın istenilen rpm değerinde sağlanması	BIOSAN - PSU- 20i, Multi- functional Orbital Shaker	
- Spektrofotometre	Sülfür, TN, TP, amonyum ölçümlerinde ölçüm şartlarına uygun dalga boyunda okuma	HACH – Lange DR 5000	
- Hassas terazi	Ağırlık ölçümleri	Shimadzu – ATX224	

- Saf su cihazı

Saf su temini

Merck Millipore
Direct Q 3 UV



- Multimetre

Alkalinite analizinde
pH ölçümleri ve
iletkenlik ölçümleri

HACH – HQ40d



- Ölü sonlu
filtrasyon hücresi

Ölü sonlu filtrasyon
çalışmaları

Sterlitech -
HP4750



- Flat sheet
membran, NF270

Ölü sonlu filtrasyon
çalışmaları

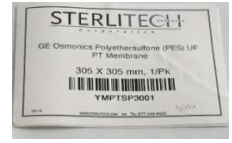
Sterlitech- Dow
Filmtec Flat
Sheet Membrane,
NF 270
(YMN2703001)



- Flat sheet
membran, UF
(PES)

Ölü sonlu filtrasyon
çalışmaları

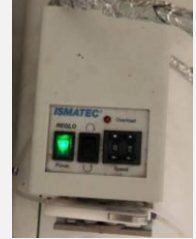
Sterlitech- Dow
Filmtec Flat
Sheet Membrane
(YMPTSP3001)



- Peristaltik pompa

Reaktörün sürekli
olarak beslenmesi

REGLO -Z/1-
3290, Ismatec
Analog
peristaltik pompa



BÖLÜM III SONUÇLAR

3.1. KÜKÜRT BAZLI ANOKSİK REAKTÖR'DE OTOTROFİK DENİTRİFİKASYON/DENİTRİTASYON PERFORMANSI

Çalışma kapsamında yaklaşık olarak aynı HRT ve altı farklı periyot koşulları ile işletilen reaktörde, işletme süresince denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerine bağlı olarak gerçekleşen azot giderim verimliliği %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiştir (**Şekil 23**). Bu süreçte, reaktörde önemli derecede nitrit birikimi gözlemlenmemiş olup, altıncı periyot koşullarında bir istisna tespit edilmiş ve çalışmanın 335. günde 9,5 mg N-NO₂⁻/L; 384. günde 10,96 mg N-NO₂⁻/L konsantrasyonları belirlenmiştir. Dördüncü periyot işletme koşullarında çalışmanın devam ettiği süreçte, Covid-19 tedbirleri kapsamında 81 gün boyunca (160 ile 241. günler arası) çalışma mecburi olarak durdurulmuştur. Karantina sona erdikten sonra reaktör yeniden işletmeye alınmış ve reaktör çıkışında N-NO₃⁻ tespiti için yapılan ilk ölçümde 37 mg/L civarında olduğu görülmüştür. Ancak, bir gün sonra tekrarlanan ölçümlerle bu konsantrasyonun 3-4 mg/L seviyelerine düştüğü de gözlemlenmiştir (**Şekil 23**). Bu ölçümlerle beraber, denitrifikasyon ve denitritasyon prosesinin takip edildiği biyoreaktör işletme süreci uzun bir zaman durdurulduktan sonra dahi çok hızlı bir şekilde eski verimine sahip olabileceği anlaşılmıştır.

Reaktör çıkışında gözlemlenmesi beklenen sülfat konsantrasyonu denitrifikasyon ve/veya denitritasyon proses performanslarına göre değişiklik göstermiş olup, teorik hesaplamalarla, neredeyse tüm çalışma boyunca, paralellik göstermiştir (**Şekil 24**). Yalnızca ilk periyotta azot kaynaklarından biri olarak kullanılan NH₄Cl dikkate alınarak teorik anlamda gözlemlenmesi beklenen sülfat konsantrasyonu **Reaksiyon 2** dikkate alınarak tahmin edilmiştir. Ayrıca, işletme koşullarının değiştiği tüm diğer periyotlarda, reaktör çıkışında gözlemlenmesi beklenen teorik sülfat hesaplamaları

Reaksiyon 3 ve/veya **4** göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Çıkış numunelerinde yapılan ölçümler neticesinde, teorik sülfat hesaplamaları ile ölçüm sonuçlarının birbirleriyle uyumlu oldukları tespit edilmiştir (**Şekil 24**). İşletme sürecinde en yüksek sülfat konsantrasyonu ise 4. periyotta, 100 mg N-NO₃⁻/L, 810 mg SO₄²⁻/L olarak gözlemlenmiştir.

Beşinci periyot döneminde, N-NO₃⁻ ve N-NO₂⁻ için yükleme hızları sırasıyla 0,139 ve 0,143 g N-NO_x⁻/(L.gün) olarak hesaplanmıştır. Altıncı periyot itibariyle ise N-NO₃⁻ konsantrasyonunun girişi durdurulmuş olup, N-NO₂⁻ yükleme hızı 0,270 g/(L.gün) olarak belirlenmiştir. 335. güne ait olan, altıncı periyodun ilk biyoreaktör çıkış ölçümünde N-NO₂⁻ konsantrasyonu 9,5 mg/L olarak belirlenmiş ve prosesin ikinci gününde bu konsantrasyon 0,1 mg/L seviyelerine kadar azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun temel nedeni; beşinci periyotta reaktörün hem N-NO₂⁻ hem de N-NO₃⁻ ile eşit konsantrasyonlarda (her biri için yaklaşık 50 mg N/L) beslenmesi neticesinde, bakterilerin yüksek nitrit konsantrasyonuna adaptasyonu olarak düşünülmektedir.

Yedinci periyodu oluşturan ve 100 mg N-NO₂⁻/L ile çalışmanın devam ettiği bu dönemde, tüm işletme periyotlarından farklı olarak, HRT düşürülmüş olup, ortalama 4,72 saat olarak işletme sürdürülmüş ve proses takibi yapılmıştır. Yapılan ölçümler neticesinde elde edilen verilere göre (**Şekil 23**), 7. periyotta, biyoreaktör çıkışında gözlemlenen ortalama N-NO₂⁻ konsantrasyonu 12±2 mg/L'dir.

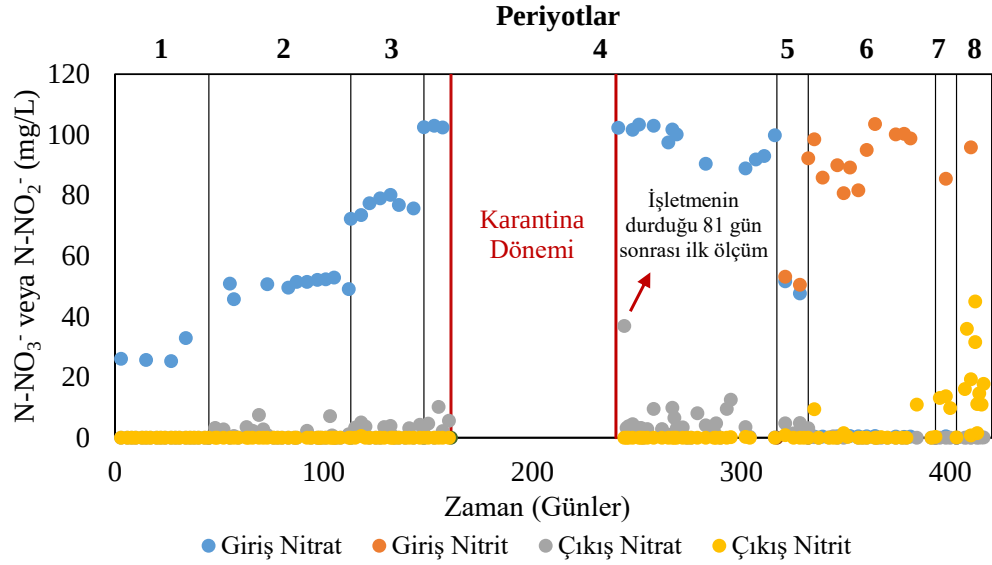
Çalışmanın sekizinci periyodunda, HRT'nin 2,40 saate düşürülmesi ve dolayısıyla N-NO₂⁻ yükleme hızının da artmasıyla işletme sürecinde bazı problemler gözlemlenmeye başlanmıştır. Yükleme hızından kaynaklı olarak, biyoreaktör içerisinde toz halindeki elementel kükürt yatağı hareketli hale gelmiş olup, tıkanmalara sebebiyet vermiştir. Dolayısıyla, sekizinci periyot koşullarındaki işletme sürecinde prosesin aksamasını engellemek amacıyla gerekli durumlarda bahsi geçen sorunları aşmak adına reaktöre müdahale edilmiştir. Yedinci periyoda kadar (100 mg N-NO₂⁻/L, HRT = 4,72 saat) kükürt bazlı anoksik reaktörde -250±56 mV olan ORP değerinin, sekizinci periyotta +129 mV'a kadar arttığı gözlenmiştir. ORP değerindeki bu artışla beraber denitritasyon prosesinin performansı da önemli derecede düşmüştür. Bu periyotta (100

mg N-NO₂⁻/L, HRT = 2,40 saat) reaktör çıkışından alınan numunelerin sonuçlarına göre 17±14 mg N-NO₂⁻/L ortalama değeri belirlenmiş olup, gözlemlenen en yüksek N-NO₂⁻ konsantrasyonu 45 mg/L olarak ölçülmüştür (**Şekil 23**).

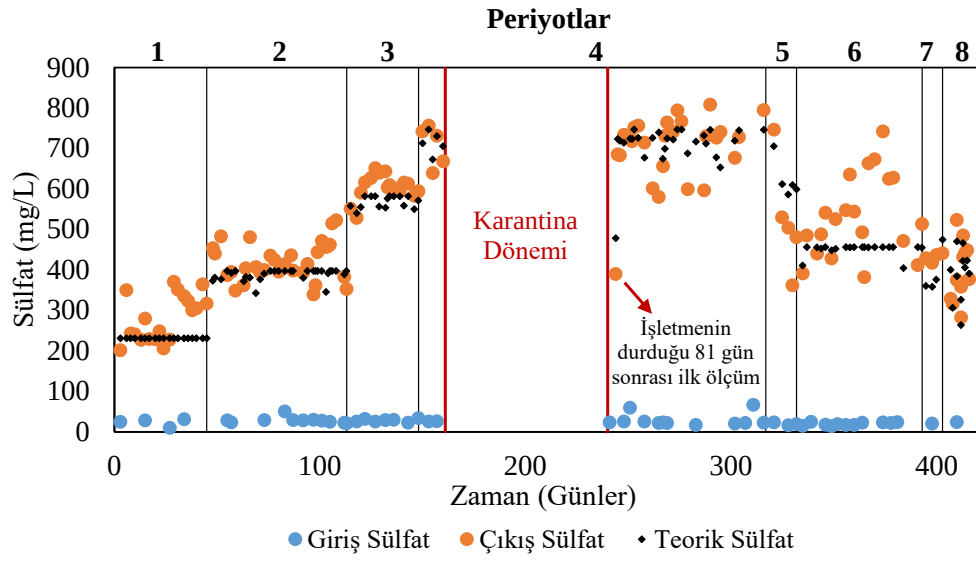
Daha önce bahsedildiği üzere YAKB’de alkalinite 500 mg CaCO₃/L olacak şekilde reaktör besinine dahil edilmiştir. Ancak, sentetik reaktör besin musluk suyu kullanılarak hazırlanmış ve sudaki değişken alkalinite konsantrasyonu sebebiyle ortalama alkalinite değeri 674±52 mg CaCO₃/L olarak belirlenmiştir. Reaktör çıkış numunelerinde yapılan ölçümlerde tespit edilen alkalinite değerleri denitrifikasyon ve/veya denitritasyon proseslerinin performanslarına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir (**Şekil 25**). Birinci periyot süresince reaktör çıkışında gözlemlenmesi beklenen alkalinite tahmini **Reaksiyon 2**’ye göre, diğer tüm periyotlarda ise **Reaksiyon 3** ve **4** göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. **Şekil 25**’te de görüldüğü üzere teorik hesaplamalar ile reaktör çıkışına ait alkalinite değerleri birbiriyle genel anlamda örtüşmektedir. Tüm çalışma boyunca tespit edilmiş en yüksek alkalinite tüketimi ise dördüncü periyotta, 100 mg/L of N-NO₃⁻, yaklaşık 475 mg/L CaCO₃ olarak tespit edilmiştir.

Elementel kükürt bazlı anoksik reaktörde denitrifikasyon ve/veya denitritasyon proseslerine bağlı olarak oluşan hidrojen sülfür (HS⁻) birinci, ikinci, üçüncü ve altıncı periyotlarda kısmen yüksek konsantrasyona sahip olduğu yapılan ölçümler neticesinde anlaşılmıştır (**Şekil 26 ve 27**). Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre yüksek azot giderimi gözlenen periyotlarda reaktör içerisinde koşulların anaerobiğe dönüşmesi yani ORP değerlerinin özellikle -250 mV değerinin altına düşmesiyle birlikte sıvı fazda sülfür konsantrasyonunda artma gözlenmiştir (**Şekil 27**). Ölçülen ORP değeri ile sülfür konsantrasyonu arasında yakın bir ilişki bulunmakta olup, bu tür reaktörlerde ORP’nin izlenmesi ve sülfür oluşumunu engellemek amacıyla önlemlerin alınması tavsiye edilmektedir. Dolayısıyla, bahsi geçen periyotlarda (1., 2., 3., ve 6. periyotlar) ORP değeri -200 ile -300 mV arasında seyretmiş olup, sülfat indirgenmesi veya elementel kükürtün kullanılmasıyla (disproportionation of sulfur) sülfür oluşumu için uygun zemin oluşmuştur (Haaning Nielsen et al., 2004; Ju et al., 2007; Sahinkaya et al., 2011). YAKB çıkışında görülen sülfür konsantrasyonunun, yüksek azot içeriğine sahip dördüncü periyotta hızla azaldığı belirlenmiştir. 100 mg N-NO₂/L ile işletilen altıncı

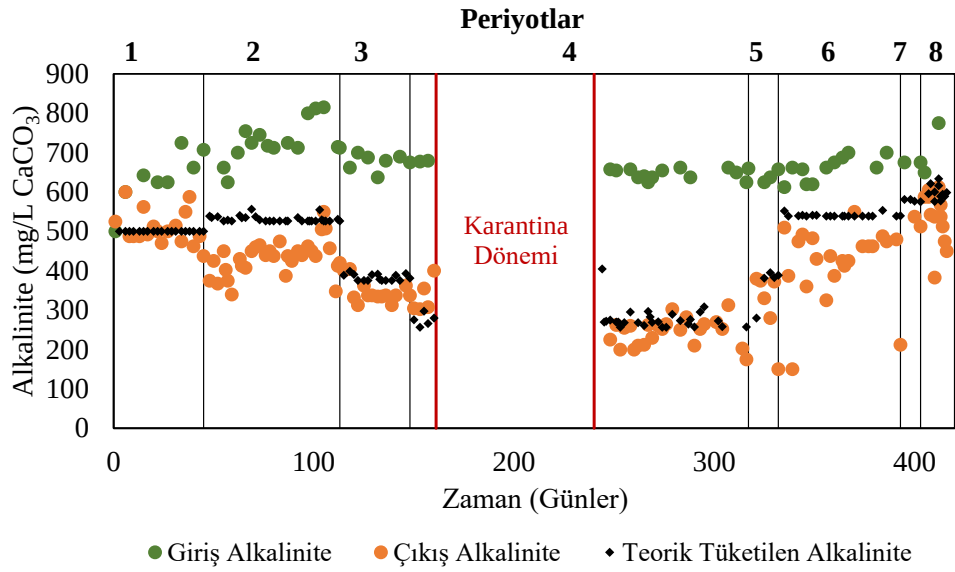
periyotta ise çıkıştaki sülfür 60 mg/L'ye kadar ulaşmıştır. HRT'nin yedinci periyotta 4,72 saat ve sekizinci periyotta 2,4 saate düşürülmesiyle birlikte, yükselen ORP değerinin de etkisiyle, ölçülen sülfür konsantrasyonunda önemli derecede azalma gözlemlenmiştir. Tüm işletme süresince açığa çıkan sülfür konsantrasyonu ile ORP arasındaki ilişki **Şekil 27**'de gösterilmiştir.



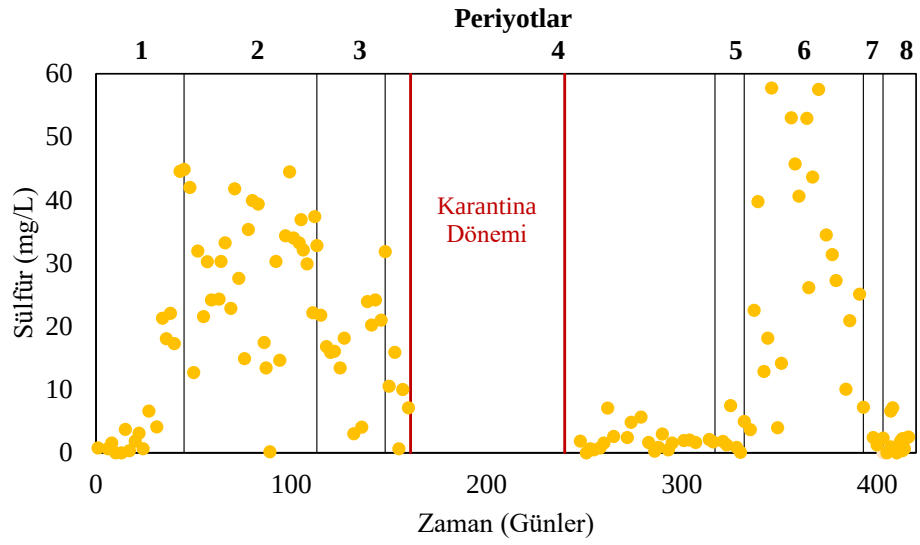
Şekil 23. N-NO₃⁻ ve N-NO₂⁻ konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri



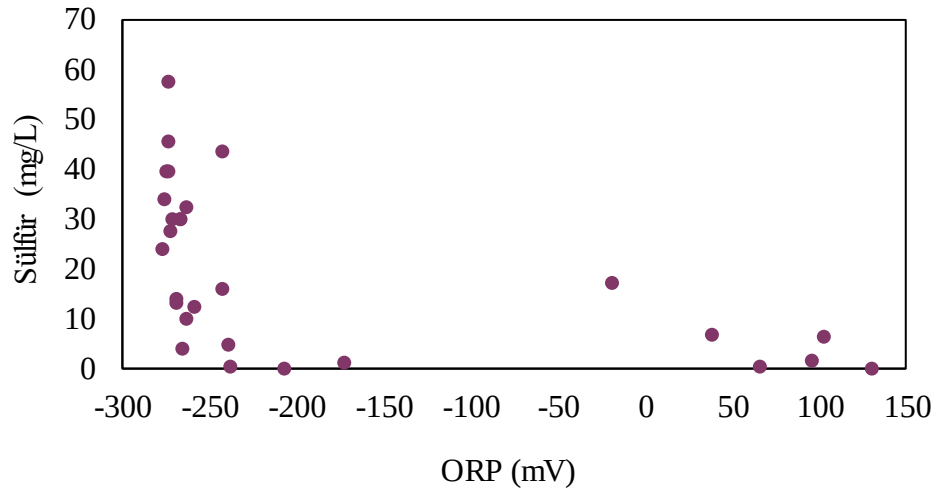
Şekil 24. Sulfat konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri



Şekil 25. Alkalinite konsantrasyonlarının YAKB giriş ve çıkışındaki değişimleri



Şekil 26. Sülfür konsantrasyonlarının YAKB çıkışındaki değişimleri



Şekil 27. Reaktörde tespit edilen sülfür konsantrasyonu ile ORP arasındaki ilişki

3.1.1. 25 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslenen YAKB Performansı

Aşağıda yer alan tabloda işletmenin birinci periyoduna ait ölçüm ortalamaları ve varsa standart saplamalara yer verilmiştir. Alkalinitenin bu dönemde en fazla 262,5 mg CaCO₃/L tüketildiği tespit edilmiştir. İşletmenin ilk günlerinde çok düşük seviyelerde gözlemlenen sülfür konsantrasyonu, gün geçtikçe artarak, periyot sonuna doğru 45 mg/L civarına ulaşmıştır.

Tablo 6. Birinci periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO ₃ ⁻ mg/L)	27,51	3,60	0	0
Nitrit (N-NO ₂ ⁻ mg/L)	0	0	0	0
Sülfat (SO ₄ ²⁻ mg/L)	23,38	9,63	281,61	57,18
Alkalinite (CaCO ₃ mg/L)	625,71	68,26	507,78	43,04
Sülfür (mg/L)	-	-	10,63	14,60
Sertlik (CaCO ₃ mg/L)	132,00	-	-	-
İletkenlik (µs/cm)	1683,00	60,81	1823,50	72,83
TN (mg/L)	51,75	1,48	26,15*	0,35
NH ₄ -N (mg/L)	-	-	3,04	0,67

*Nitrat ve nitrit tam olarak indirgenmiş olmakla beraber, çıkıştaki TN, sadece birinci periyotta girişe ilave edilen 110 mg/L NH₄Cl (28,8 mg-N/L) nedeniyledir.

3.1.2. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslenen YAKB Performansı

İkinci periyot döneminde takibi gerçekleştirilen tüm parametre değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları aşağıdaki tabloda yer almaktadır. Çalışmanın başlangıcından itibaren ilk kez, bu periyodun da ilk ölçümü olan çıkış numunesinde ~3 mg/L N-NO₃⁻ ölçölmüş ancak N-NO₂⁻ birikimi gözlemlenmemiştir. İşletme döneminde takibi gerçekleştirilen parametrelerden biri olan alkalinite için ise en yüksek tüketim 467,5 mg CaCO₃/L olarak belirlenmiştir. Düzenli olarak gerçekleştirilen ORP ölçümlerinin ortalaması da bu periyot için -244,76 mV olarak belirlenmiştir. Sülfür konsantrasyonunun ikinci periyot için en yüksek ~40 mg/L olduğu belirlenmiş olup, bu konsantrasyona yakın pek çok ölçüm değeri kaydedilmiştir (Şekil 26).

Tablo 7. İkinci periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO ₃ ⁻ mg/L)	50,62	2,07	1,27	1,99
Nitrit (N-NO ₂ ⁻ mg/L)	0	0	0,00	0,00
Sülfat (SO ₄ ²⁻ mg/L)	29,13	7,78	420,45	47,05
Alkalinite (CaCO ₃ mg/L)	728,67	51,95	432,89	45,00
Sülfür (mg/L)	-	-	28,56	10,26
Sertlik (CaCO ₃ mg/L)	122,00	38,24	110,50	18,88
İletkenlik (µs/cm)	1716,40	20,58	1806,50	31,95
TN (mg/L)	51,20	-	4,70	1,72
NH ₄ -N (mg/L)	-	-	0,00	0,00
TP (mg/L)	4,59	-	3,83	0,84

3.1.3. 75 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslenen YAKB Performansı

Analizleri gerçekleştirilen çeşitli takip parametrelerine ait ortalamalar ve standart sapmalar bu periyot için **Tablo 8**'de gösterilmiştir. Reaktör çıkışında ise yalnızca periyot başlangıcında N-NO₂⁻ konsantrasyonu 0,6 mg/L civarında tespit edilmiştir. N-NO₃⁻ konsantrasyonu ise sürekli olmamakla birlikte bazı ölçümlerde gözlemlenmiş ancak en yüksek 5 mg/L olduğu belirlenmiştir. Yapılan ölçümlere göre tüketilen alkalinite konsantrasyonu en yüksek 367,5 mg CaCO₃/L'dir. Üçüncü periyotta görülen en yüksek sülfür konsantrasyonu ise 30 mg/L civarındadır. Ayrıca, reaktör içerisinde yapılan ölçümlere göre ortalama ORP değeri -262,7 mV'tur.

Tablo 8. Üçüncü periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO ₃ ⁻ mg/L)	76,42	2,83	1,82	1,94
Nitrit (N-NO ₂ ⁻ mg/L)	0	0	0,04	0,16
Sülfat (SO ₄ ²⁻ mg/L)	26,37	3,93	604,11	31,95
Alkalinite (CaCO ₃ mg/L)	681,43	24,87	346,07	27,70
Sülfür (mg/L)	-	-	17,72	7,87
Sertlik (CaCO ₃ mg/L)	169,00	30,53	171,67	12,42
İletkenlik (µs/cm)	1963,00	35,81	2037,25	45,68
TN (mg/L)	-	-	3,19	-
NH ₄ -N (mg/L)	-	-	0,00	-
TP (mg/L)	-	-	3,29	-

3.1.4. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslenen YAKB Performansı

Tez çalışmamızın dördüncü periyodu olan bu dönemde yapılan ölçümlerin ortalamalarına ve varsa standart sapmalarına **Tablo 9**'da yer verilmiştir. En yüksek N-NO₃⁻ konsantrasyonuna sahip olan bu periyottaki reaktör çıkış ölçümlerinde yalnızca birkaç ölçümde N-NO₂⁻ konsantrasyonu tespit edilmiştir. Gözlemlenen en yüksek N-NO₂⁻ değeri ise 0,9 mg/L'dir. Gerçekleştirilen sülfür ölçümlerinde elde edilen verilere göre sülfür üretimi oldukça azalmış ve en yüksek konsantrasyonun 16 mg/L civarında olduğu belirlenmiştir. En yüksek alkalinite tüketiminin ise bu periyot için 475 mg CaCO₃/L'dir. Ayrıca, ortalama ORP değeri -251,2 mV'dur.

Tablo 9. Dördüncü periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO_3^- mg/L)	98,78	5,12	5,05	6,65
Nitrit (N-NO_2^- mg/L)	0	0	0,04	0,17
Sülfat (SO_4^{2-} mg/L)	28,76	14,37	702,71	82,36
Alkalinite (CaCO_3 mg/L)	652,19	17,32	260,00	49,04
Sülfür (mg/L)	-	-	3,30	3,81
Sertlik (CaCO_3 mg/L)	174,50	29,46	161,33	43,14
İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	2207,00	53,23	2173,83	42,93
TN (mg/L)	-	-	17,20	-
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	-	-	0,29	-
TP (mg/L)	-	-	6,73	-

3.1.5. 50 mg/L N-NO_3^- + 50 mg/L N-NO_2^- ile Beslenen YAKB Performansı

Çalışma süresince ilk kez bu periyotta YAKB'ye nitrit ile beslenmiştir. Denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinde olumsuz bir etki olmaması adına kademeli olarak nitrat ve nitrit içeriği planlanmış olup, bu periyot geçiş periyodu olarak nitelendirilmiştir. Bu periyoda ait ortalama ve standart sapma değerleri aşağıdaki **Tablo 10**'da gösterilmiştir. Diğer periyotlara nazaran işletimi daha kısa süren beşinci periyotta belirlenen en yüksek alkalinite tüketimi 345 mg CaCO_3/L olmuştur. Çıkış numunelerinde yapılan ölçümlere göre ise hiç nitrit konsantrasyonuna rastlanılmamış olup, oldukça düşük seviyelerde nitrat olduğu belirlenmiştir. İşletme boyunca yapılan sülfür analizlerinde, neredeyse HS^- üretilmediği tespit edilmiştir. YAKB içerisinde yapılan ORP ölçümleri sonuçlarına göre ise ortalama ORP değeri -207,1 mV'tur.

Tablo 10. Beşinci periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO_3^- mg/L)	49,65	2,84	2,82	1,58
Nitrit (N-NO_2^- mg/L)	51,84	1,85	0,00	0,00
Sülfat (SO_4^{2-} mg/L)	19,76	4,73	469,42	74,06
Alkalinite (CaCO_3 mg/L)	640,83	17,74	314,58	89,22
Sülfür (mg/L)	-	-	2,73	2,86
Sertlik (CaCO_3 mg/L)	148,00	2,83	120,00	0,00
İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	-	-	2063,00	12,73
TN (mg/L)	-	-	6,69	-
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	-	-	0,00	-
TP (mg/L)	-	-	6,50	-

3.1.6. 100 mg/L N-NO_2^- ile Beslenen YAKB Performansı

Toplamda 63 gün devam eden işletme döneminde YAKB çıkışından yapılan analizlere göre reaktörde nitrat birikimi gözlemlenmemiştir. Nitrit ise periyot başındaki ilk çıkış numunesinde 9,5 mg/L seviyelerinde ve periyot sonunda 11 mg/L seviyelerinde olmak üzere yalnızca iki ölçümde tespit edilmiş olup, sürekli birikimin meydana gelmediği anlaşılmıştır. Tüm çalışmada gerçekleştirilen sülfür ölçüm neticeleri kıyaslandığında en yüksek konsantrasyonlar bu periyotta görülmüştür. Gözlemlenen en yüksek sülfür konsantrasyonu 57,74 mg/L'dir (**Şekil 27**). Bu dönemde en yüksek alkalinite tüketimi 462,5 mg CaCO_3/L olarak belirlenmiştir. Ortalama ORP değeri ise -267,62 mV olarak belirlenmiştir.

Tablo 11. Altıncı periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO_3^- mg/L)	0,45	0,10	0,07	0,13
Nitrit (N-NO_2^- mg/L)	93,02	7,60	1,14	3,13
Sülfat (SO_4^{2-} mg/L)	19,57	3,60	531,55	101,62
Alkalinite (CaCO_3 mg/L)	659,79	29,65	422,39	93,83
Sülfür (mg/L)	-	-	29,49	17,45
Sertlik (CaCO_3 mg/L)	130,40	11,17	112,00	21,17
İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	1931,50	53,79	1923,50	43,13
TN (mg/L)	-	-	2,57	-
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	-	-	0,00	-
TP (mg/L)	-	-	7,78	-

3.1.7. 100 mg/L N-NO_2^- ve HRT 4,72 saat ile Beslenen YAKB Performansı

Tez çalışması kapsamında ilk kez yedinci periyotta HRT düşürülmüş olup, YAKB performansını düşük HRT koşullarında incelemek adına veri toplanmıştır. Yapılan ölçümlere dair ortalamalara ve standart sapmalara **Tablo 12**'de yer verilmiştir. Artan nitrit yüklemesiyle birlikte, reaktör çıkış numunelerinde nitrit konsantrasyonlarına rastlanmaya başlanmıştır. Bu durum, denitritasyon prosesinin %100 performans ile tamamlanabilmesi adına HRT'nin yeterli olmadığını göstermiş olup, yine de düşük HRT'ye rağmen ciddi bir oranda nitrit gideriminin gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu dönemde elementel kükürt bazlı denitritasyon prosesinde üretilen sülfür konsantrasyonunda önemli derecede bir azalma tespit edilmiş ve oldukça düşük seviyelerde üretildiği anlaşılmıştır. Gözlemlenen en yüksek alkalinite tüketimi ise 137,5 mg CaCO_3/L 'dir.

Tablo 12. Yedinci periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO_3^- mg/L)	0,47	-	0,04	0,04
Nitrit (N-NO_2^- mg/L)	85,47	-	12,23	2,11
Sülfat (SO_4^{2-} mg/L)	20,54	-	427,64	9,86
Alkalinite (CaCO_3 mg/L)	675,00	-	537,50	-
Sülfür (mg/L)	-	-	1,82	0,82

3.1.8. 100 mg/L N-NO_2^- ve HRT 2,4 saat ile Beslenen YAKB Performansı

Denitritasyon prosesinde HRT'nin düşürülmesinden kaynaklı etkilerin araştırıldığı bu periyotta, yedinci periyoda göre HRT yaklaşık olarak yarı yarıya azaltılarak çalışmalar sürdürülmüştür. Tek değişen işletme parametresi HRT olmasına karşın elde edilen veriler, artan yükleme hızının elementel kükürt bazlı YAKB'de oluşan olumsuz işletme koşullarını gözlemlene fırsatı oluşturmıştır. Reaktörde bakterilerin tutunmasına ortam oluşturan elementel kükürt yatağının toz halindeki tanecik yapısına sahip olması sebebiyle işletimin ve prosesin tamamlanabilmesi adına müdahale edilmesini gerektirmiştir. Aksi durumda, hareketli kükürt yatağı **Şekil 12 ve 13**'te görüldüğü üzere, reaktörün çıkış portunu tıkayarak reaktör içerisindeki su seviyesinin yükselmesine ve en nihayetinde taşmalara sebep olabileceği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, hareketli kükürt yatağını sabit tutabilmek adına YAKB'nin tıpası açılarak gerçekleştirilen müdahaleler sebebiyle anoksik koşullara sahip reaktör havadaki oksijene maruz kalmış olup, ORP'nin yükselmesine ve anoksik ortamın bozulmaya başlamasına neden olduğu yapılan ölçümlerle tespit edilmiştir.

Reaktör çıkış numunelerinde yapılan ölçümlere göre nitrit ilk kez bu periyotta önemli derecede birikmiş olup, nedeni ise HRT düşürülmesidir. Ölçümlerde belirlenen en yüksek çıkış N-NO_2^- konsantrasyonu 44,96 mg/L olmuştur. Aslında, kükürt yatağının sabit olduğu durumlarda alınan numunelerde elde edilen verilere göre denitritasyon

prosesinin artan yükleme hızına rağmen tamamlanabildiği de görülmüştür. Sülfür üretiminin ise neredeyse tamamen durduğu anlaşılmıştır. Bu periyot döneminde görülen en yüksek alkalinite tüketimi 300 mg CaCO₃/L olmuştur. Periyoda ait tüm ortalama değerler ve standart sapmalar aşağıdaki **Tablo 13**'te yer almaktadır. En yüksek ORP değeri +129,4 mV olarak ölçülmüş olup, ortalama ORP değeri +36,92 mV olarak belirlenmiştir. Hareketli elementel kükürt yatağının kontrolünün sağlandığı ve reaktöre müdahale edilmediği süreçte ise tekrar anoksik koşulların oluştuğu ve ORP'nin -207,7'ye kadar düştüğü tespit edilmiştir.

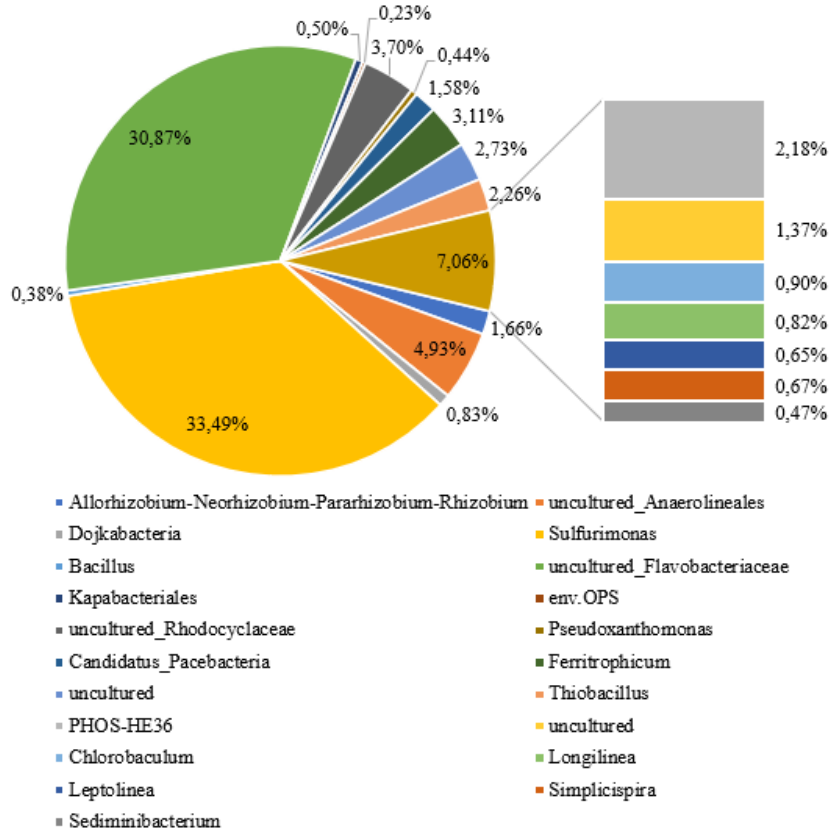
Tablo 13. Sekizinci periyoda ait ortalama değerler

Parametre	Numune			
	Giriş		Çıkış	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
Nitrat (N-NO ₃ ⁻ mg/L)	0,59	-	0,12	0,08
Nitrit (N-NO ₂ ⁻ mg/L)	95,87	-	17,08	14,21
Sülfat (SO ₄ ²⁻ mg/L)	24,07	-	400,90	72,72
Alkalinite (CaCO ₃ mg/L)	700,00	66,14	536,43	66,12
Sülfür (mg/L)	-	-	2,04	2,23

Ayrıca, bu tez çalışması kapsamında yalnızca 100 mg/L N-NO₃⁻ ve HRT = 8 saat periyoduna ait dönemde alınan numunede mikrobiyal komünite analizleri yapılmıştır. YAKB'den alınan çamurda DNA izolasyon çalışmaları yapılarak PCR testleri İstanbul Medeniyet Üniversitesi Biyomühendislik Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiş olup, tür tayini için takip eden adımlar daha önce de belirtildiği üzere Napoli Federico II Üniversitesi'nde yapılmıştır. Tür tayinleri tez kapsamı dışında yapılmış olduğundan sadece çalışmanın daha iyi anlaşılması amacıyla sonuçlardan kısaca bahsedilecektir.

Şekil 28'de tür bazında elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu konuda daha detaylı bilgiye tez kapsamında yapılan yayınlardan (Asik vd., 2021) ulaşılabilir. Elde edilen verilere göre tespit edilen en baskın tür *Sulfurimonas* (%33,5) olmuştur. Hemen ardından ise uncultured *Flavobacteriaceae* gelmektedir. *Sulfurimonas* elementel

kükürt bazlı denitrifikasyon prosesinde önemli bir role sahip olduğu diğer çalışmalarda da bildirilmiştir (D. Chen et al., 2018).



Şekil 28. 100 mg/L N-NO₃⁻ periyoduna ait mikrobiyal topluluğu tür düzeyinde gösteren grafik

3.2. KESİKLİ DENEY VERİLERİ

Tez çalışması kapsamında hem denitrifikasyon prosesinin hem de denitritasyon prosesinin performanslarının beraber incelenmesini amaçlayan üç farklı periyotta kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (**Tablo 4**). Dolayısıyla, YAKB'nin farklı N-NO_x⁻ konsantrasyonları dönemlerinde hızlarının kıyaslanması mümkün olmuştur. Tüm kesikli deneylerde reaktörler, sürekli olarak işletilen YAKB yatağından alınan çamur ile aşılanmıştır. Tüm kesikli çalışmaların başında YAKB yatağından alınan çamurdaki toplam azot (TN) konsantrasyonu kit ölçümleriyle belirlenmiş olup, daha önce bahsedildiği üzere 113 g bakterinin 14 g TN içerdiği kabulüyle VS'e dönüştürülmüş

ve tahminleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli çalışmalardaki tüm reaktörlerde aşılama hacmi sabit tutularak her periyottaki bakteri konsantrasyonları ve indirgeme hızları tespit edilmiştir.

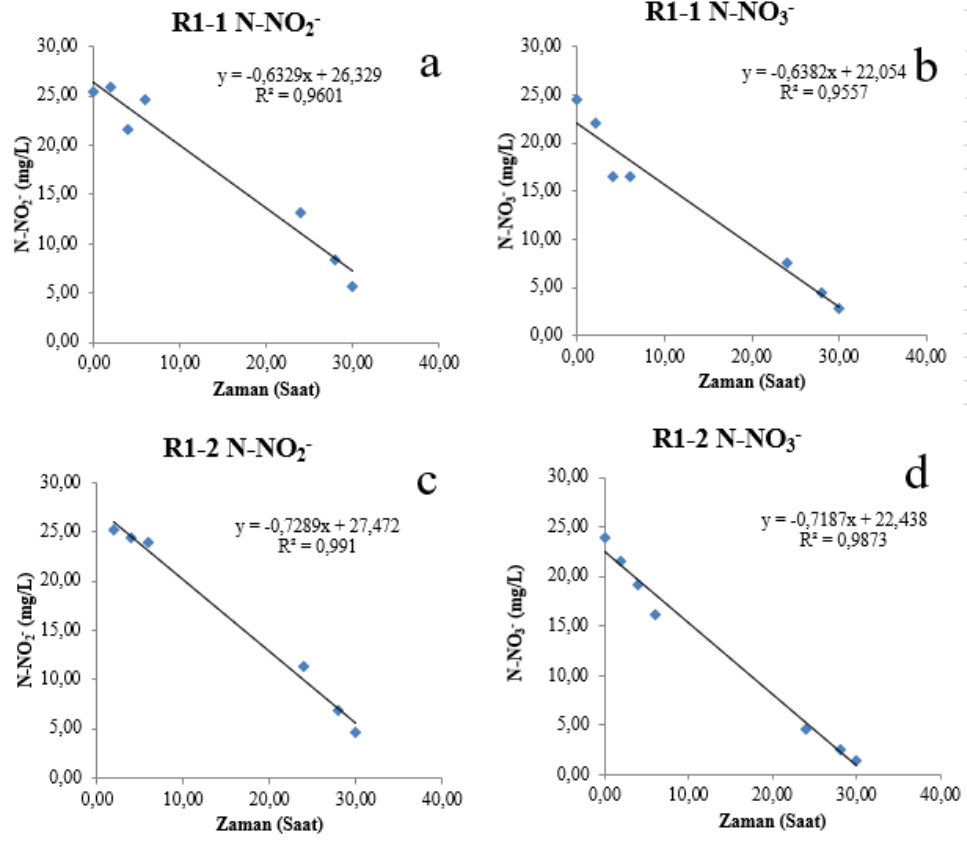
3.2.1. YAKB'nin 50 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 2) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları

İşletmenin 102. gününde YAKB'den alınan çamur ile kesikli çalışmalar başlatılmıştır. Aşılama öncesi sürekli reaktördeki bakteri konsantrasyonu tahmini daha önce bahsedildiği gibi hesaplanmış olup, kesikli reaktörlerde de aşılama hacmine bağlı olarak bakteri konsantrasyonu tahmini gerçekleştirilmiştir (**Tablo 4**). Sürekli reaktör için 3293 mg/L C₅H₇NO₂ olarak belirlenmiş olan bakteri konsantrasyonu, kurulan her bir kesikli reaktör için 165 mg/L C₅H₇NO₂'dir. N-NO₂⁻ ve/veya N-NO₃⁻ içerikleri ile hazırlanan kesikli reaktörlerde elektron verici olarak kullanılacak elementel kükürt (S⁰) de reaktörlere eklenmiştir.

Bu çalışmada toplam 3 farklı koşulda ikişer paralel ve 1 adet kontrol olmak üzere toplamda 7 adet kesikli reaktör kurulmuştur. Reaktörlerin içerikleri daha önceki bölümlerde verilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde aynı koşullara sahip paralel reaktörlerin ciddi farklılıklar oluşturmadıkları ve çok yakın indirgeme performanslarına sahip oldukları anlaşılmıştır. Aşağıda bu çalışmadaki tüm reaktörlere ait ölçüm sonuçları için ortalamalar ve standart sapma değerleri tablo halinde verilmiş olup, ölçüm sonuçları kullanılarak indirgeme hız denklemlerinin elde edildiği grafikler yer almaktadır. Bakteri içermeyen kontrol testinde ise nitrit veya nitrat giderimi gözlenmemiş olup, diğer reaktörlerde gözlenen tüm indirgenmenin biyolojik olduğu belirlenmiştir.

Tablo 14. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 25 mg/L N-NO₂⁻ ve 25 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

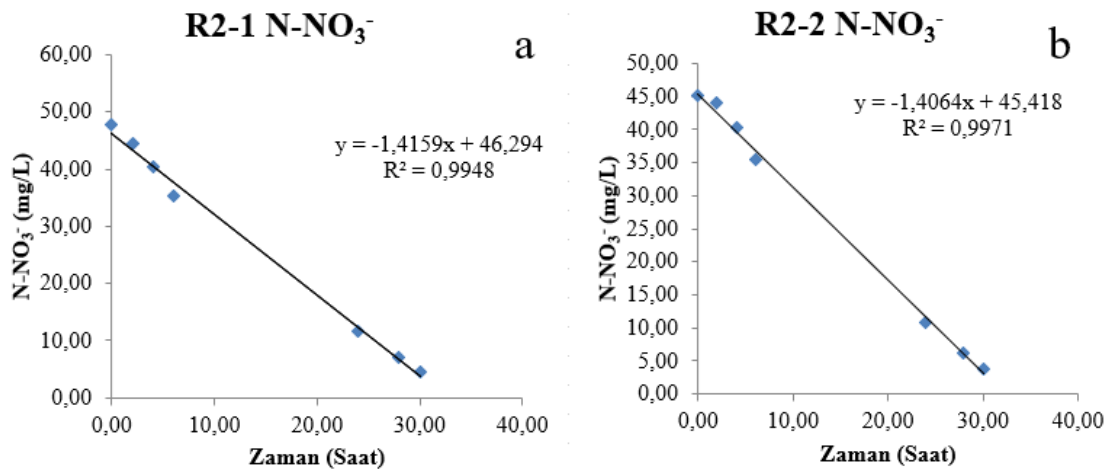
Reaktör 1						
Zaman (Saat)	Konsantrasyonlar (mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	25,04	0,58	24,19	0,47	30,08	0,15
2	25,54	0,47	21,85	0,36	45,24	0,41
4	22,98	2,01	17,87	1,88	61,10	7,05
6	24,25	0,52	16,38	0,29	94,16	1,80
24	12,24	1,31	6,06	2,00	249,82	19,43
28	7,68	1,07	3,49	1,32	304,65	11,37
30	5,15	0,80	2,10	0,88	337,64	7,22
48	0,00	0,00	0,00	0,00	478,16	9,34



Şekil 29. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 25 mg/L N-NO₂⁻ ve 25 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 1-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), c) Reaktör 1-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), d) R1-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 15. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

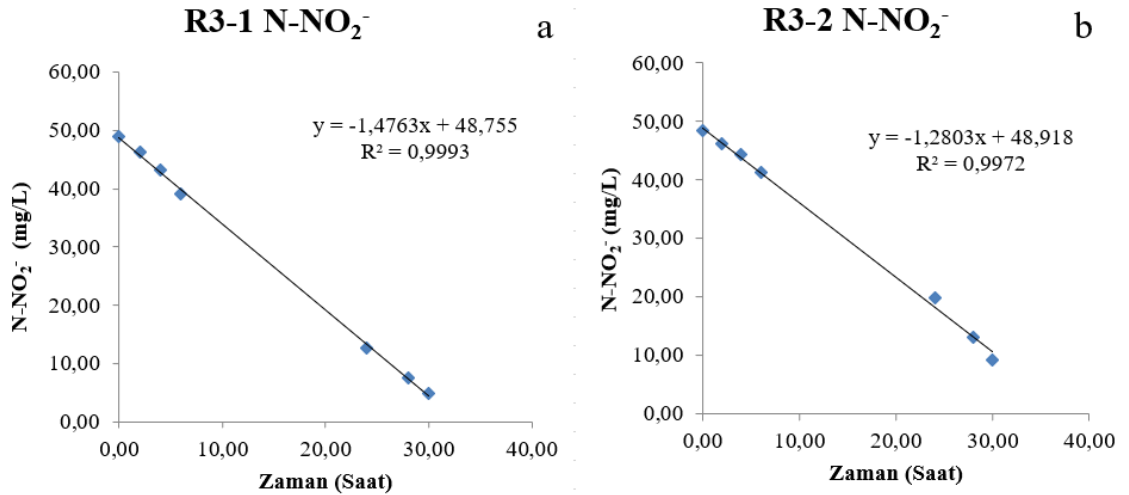
Reaktör 2						
Zaman (Saat)	Konsantrasyonlar (mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	0,00	0,00	46,41	1,89	29,75	0,96
2	1,52	0,15	44,24	0,35	48,82	0,70
4	2,60	0,28	40,35	0,01	73,71	2,25
6	3,88	0,27	35,31	0,09	107,31	2,98
24	2,95	0,26	11,24	0,50	340,26	0,61
28	2,00	0,30	6,60	0,54	394,02	4,82
30	1,44	0,23	4,20	0,51	428,66	5,85
48	0,00	0,00	0,00	0,00	567,53	23,66



Şekil 30. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 16. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

Reaktör 3						
Zaman (Saat)	Konsantrasyonlar (mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	48,61	0,35	1,48	0,00	29,32	0,66
2	46,20	0,05	1,23	0,02	42,03	2,13
4	43,69	0,78	1,00	0,03	57,68	5,46
6	40,18	1,54	0,78	0,05	76,80	10,06
24	16,23	5,03	0,00	0,00	210,69	33,77
28	10,36	3,85	2,41	0,05	249,06	30,96
30	7,03	3,04	2,36	0,11	272,69	27,92
48	0,00	0,00	1,16	0,53	369,27	41,93

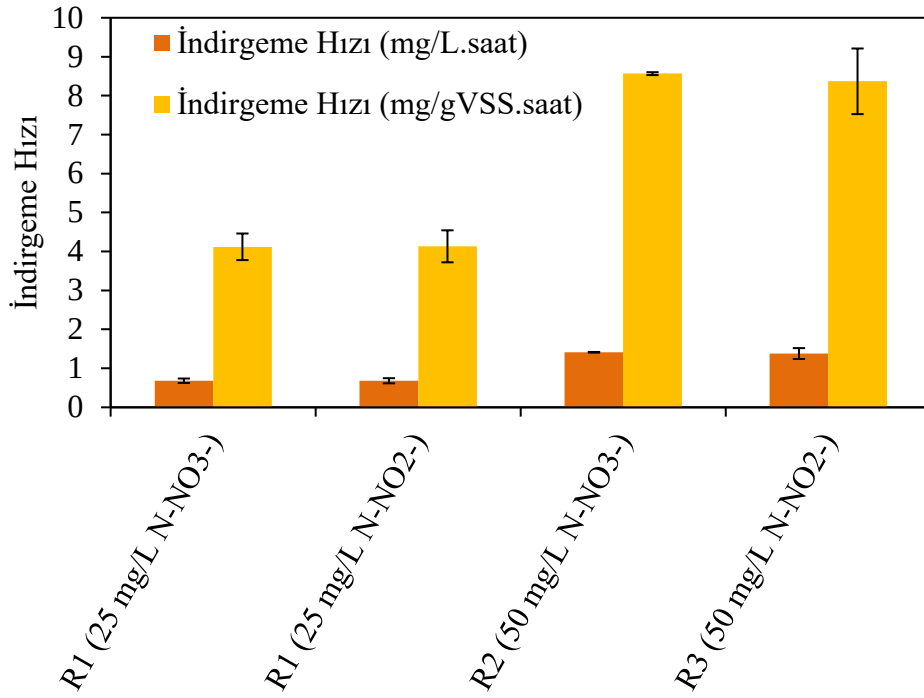


Şekil 31. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Bu kesikli deney süresi çalışmanın 48. saatinde tüm reaktörler için sonlanmıştır. Kurulan her reaktörde indirgenme %100 olarak gözlemlenmiş ve bu süreçte beklenmedik bir konsantrasyon birikimine rastlanmamıştır. Ölçümler neticesinde oluşturulmuş ve yukarıda verilmiş olan tablo ve şekillerden yararlanılarak, aynı zamanda, kesikli reaktörler içerisindeki VSS konsantrasyonu olan 165 mg/L değeri kullanılarak ayrıca hesaplanmış olan ortalama indirgeme hızlarını gösteren tabloya ve sütun grafiğine aşağıda yer verilmiştir.

Tablo 17. 50 mg/L N-NO₃⁻ periyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızları

Reaktör Detayı	İndirgeme Hızı (mg/L.saatt)		Spesifik İndirgeme Hızı (mg/(gVSS.saatt))	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
R1 (N-NO₃⁻) (25 mg/L N-NO₃⁻+ 25 mg/L N-NO₂⁻)	0,678	0,057	4,118	0,34
R1 (N-NO₂⁻) (25 mg/L N-NO₂⁻+25 mg/L N-NO₃⁻)	0,680	0,068	4,130	0,41
R2 (N-NO₃⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻)	1,411	0,006	8,566	0,04
R3 (N-NO₂⁻) (50 mg/L N-NO₂⁻)	1,378	0,139	8,369	0,84



Şekil 32. 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuru ile kurulan tüm reaktörler için giderim hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik

25 mg/L N-NO₃⁻ ve 25 mg/L N-NO₂⁻ konsantrasyonlarının bir arada incelendiği R1-1 ve R1-2 reaktörlerinde **Tablo 17** ve **Şekil 32**'de de görüldüğü üzere her iki parametre için de birbirine oldukça yakın indirgeme hızları elde edilmiş olup, denitritasyon ve denitrifikasyon proseslerinin birlikte ve toksik etki olmadan gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu iki parametrenin ayrı ayrı incelendiği ve konsantrasyonlarının da 50 mg/L N-NO_x⁻ olarak hazırlandığı R2-1, R2-2 ve R3-1, R3-2 reaktörlerinde ise beklendiği üzere hem denitritasyon prosesinde (R3-1, R3-2) hem de denitrifikasyon prosesinde (R2-1, R2-2) yaklaşık iki kat daha yüksek indirgeme hızlarına sahip oldukları belirlenmiştir.

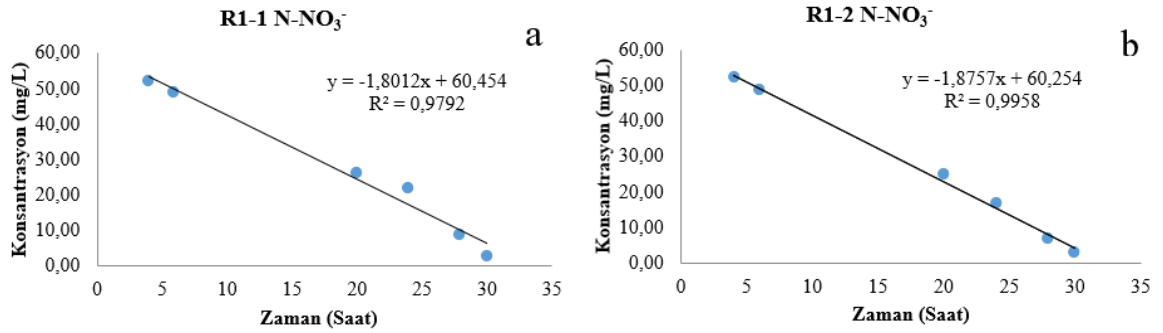
3.2.2. YAKB'nin 100 mg/L N-NO₃⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 4) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları

100 mg/L N-NO₃⁻ konsantrasyonuna YAKB işletmesinin 309. gününde çamur yatağından alınan numuneden daha önce bahsedildiği gibi TN kit ölçümü gerçekleştirilerek C₅H₇NO₂ konsantrasyon tahmini yapılmış ve kesikli reaktörlere 5 mL hacimde aşılama uygulanmıştır. Bu periyot çalışmalarının değerlendirilmesi Covid-19 sebebiyle gerçekleşen YAKB'nin kapatılması durumu göz önünde bulundurularak gerçekleştirilecektir. 113 g bakterinin 14 g TN içerdiği düşüncesiyle yapılan hesaplamalara göre sürekli reaktördeki bakteri popülasyonu 2748 mg/L'dir. Kesikli reaktörlerde, eklenen hacim göz önünde bulundurulduğunda, her bir kesikli reaktöre 183 mg/L VSS içeriği sağlanmıştır.

Çalışmada biri kontrol reaktörü olmak üzere 5 farklı nitrat/nitrit konsantrasyonu içeriğe sahip (**Tablo 4**) ve paralel reaktörlerle birlikte toplam 11 kesikli reaktör kurulmuştur. Bazı numunelerin iyon kromatografisinde okunması sırasında teknik problemler yaşanmıştır. Ancak bu durum mevcut çalışmadan veri elde edilmesi hususunda herhangi bir aksamaya sebebiyet vermemiştir. Giderim hızlarının elde edilmesinde kullanılan verilerin bazı reaktörlerde daha seyrek olmasının sebebi yukarıda bahsi geçen durumdur. İndirgeme hız grafikleri ve tüm ölçümler aşağıda detaylarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 18. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

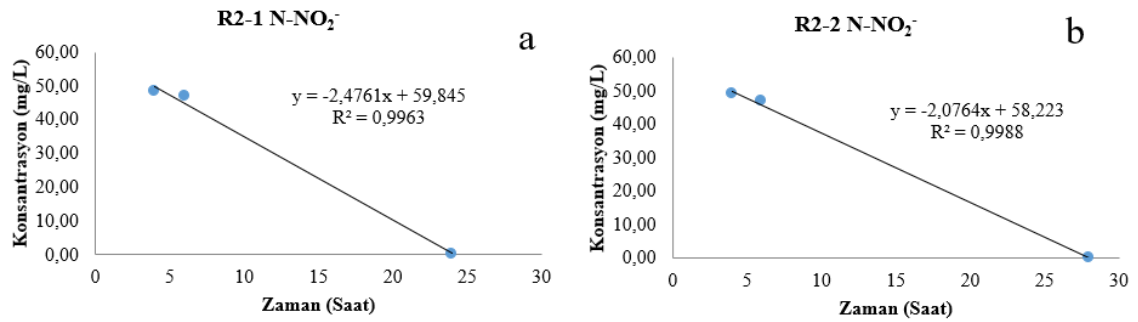
Reaktör 1						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	0,00	0,00	49,18	1,95	25,73	0,06
4	0,59	0,07	52,22	0,16	39,52	0,15
6	0,91	0,17	48,67	0,12	49,89	0,72
20	2,72	0,43	25,61	1,02	241,54	36,54
24	1,36	0,06	19,25	4,00	402,79	37,62
28	0,24	0,12	7,60	1,26	550,62	11,41
30	0,04	0,06	2,87	0,19	438,55	58,95



Şekil 33. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 1-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 19. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

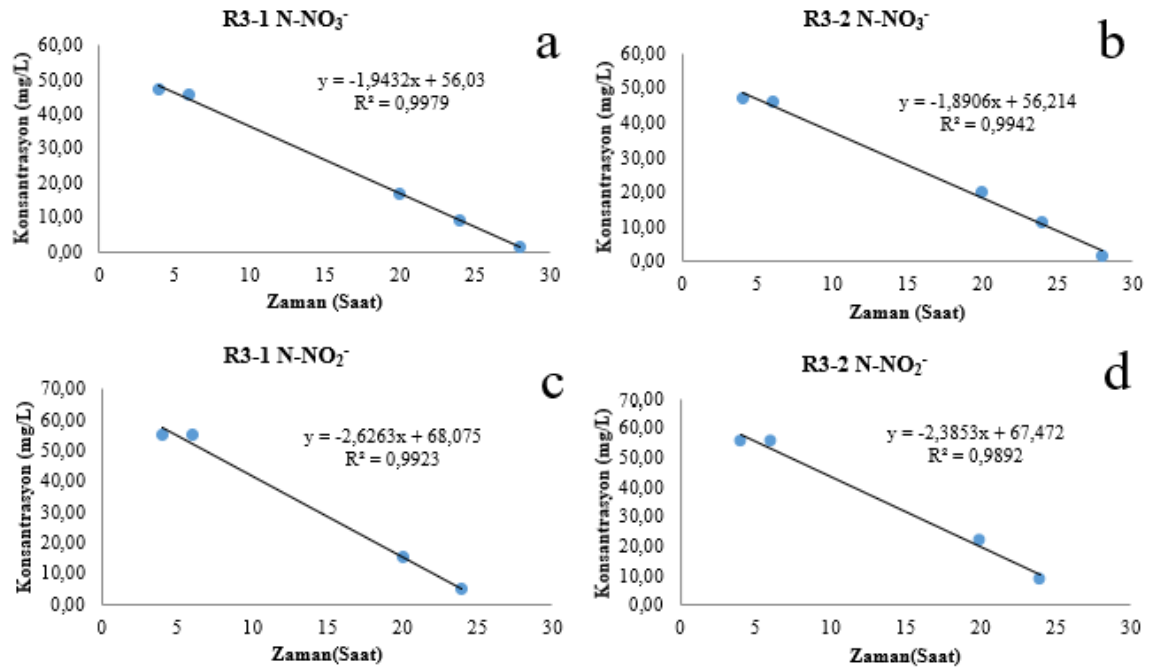
Reaktör 2						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	43,34	3,48	0,30	0,02	13,02	1,68
4	48,69	0,45	0,34	0,04	50,09	0,47
6	46,75	0,02	0,37	0,01	70,46	2,97
20	-	-	-	-	-	-
24	0,24	-	0,55	-	386,46	-
28	0,01	0,01	0,04	0,03	490,98	44,38



Şekil 34. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 20. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO₂⁻ ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

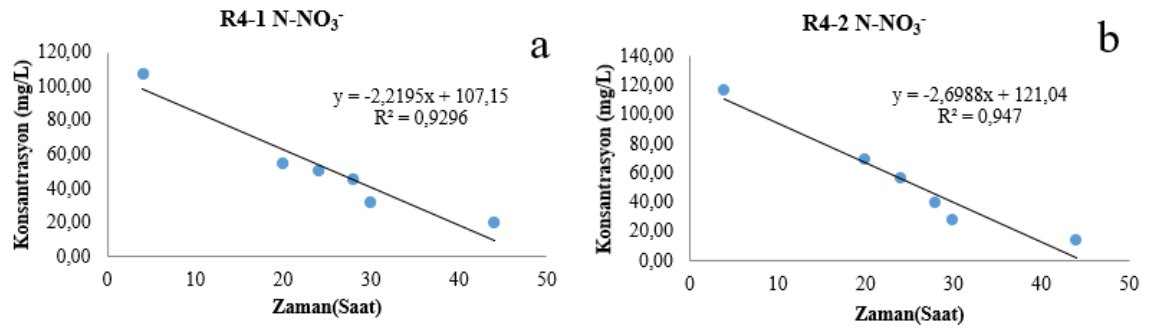
Reaktör 3						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	48,89	0,67	46,21	1,01	12,32	0,78
4	55,14	0,29	47,01	0,00	43,49	0,61
6	55,48	0,24	45,88	0,08	58,72	2,41
20	18,39	4,40	18,56	2,32	337,46	3,78
24	6,77	2,56	10,29	1,29	560,76	8,29
28	0,51	0,50	1,68	0,00	773,77	6,74
30	0,13	0,12	0,44	0,13	835,20	5,32



Şekil 35. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO₂⁻ ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), c) Reaktör 3-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), d) Reaktör 3-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 21. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 4-1 ve Reaktör 4-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

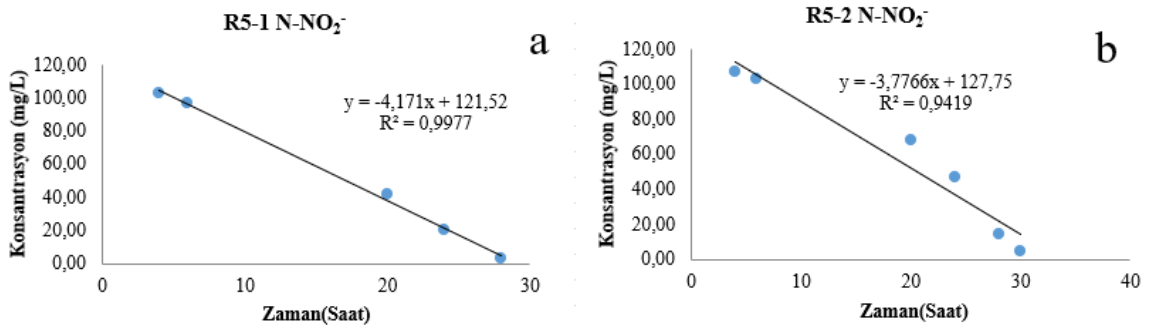
Reaktör 4						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	0,00	0,00	102,99	1,45	25,23	0,55
4	2,80	2,80	111,74	6,34	42,55	4,53
6	-	-	-	-	-	-
20	4,01	2,17	62,04	9,40	300,79	68,89
24	2,30	1,21	53,15	3,84	460,27	79,48
28	0,43	0,43	42,32	4,41	676,36	37,53
30	0,29	0,29	29,93	2,84	635,20	51,21
44	2,35	0,97	16,50	4,25	820,96	14,49



Şekil 36. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 4-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 4-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 22. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO₂⁻ içeren Reaktör 5-1 ve Reaktör 5-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

Reaktör 5						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	98,35	0,96	0,38	0,08	12,92	1,12
4	105,03	2,55	0,43	0,01	37,16	9,03
6	100,04	4,13	0,40	0,02	47,83	14,16
20	54,98	18,88	0,38	0,03	232,34	80,20
24	33,57	18,49	0,34	0,04	379,49	100,90
28	8,55	7,73	0,16	0,06	577,85	101,53
30	2,71	2,87	0,16	0,01	660,17	72,01



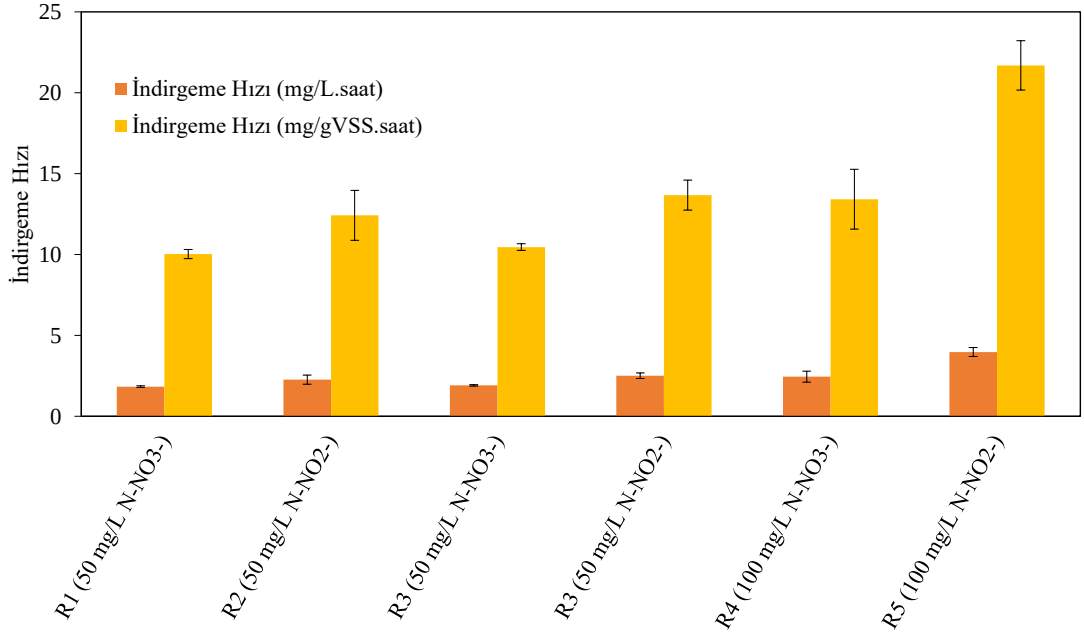
Şekil 37. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan ve 100 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 5-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 5-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

100 mg/L N-NO₃⁻ periyoduna ait tüm kesikli grafiklerinde de görüldüğü üzere bu kesikli deney süresi çalışmanın 30. saatinde genel itibariyle sonlanmıştır. Yalnızca 100 mg/L N-NO₃⁻ konsantrasyonuna sahip R4-1 ve R4-2'de nitratın indirgenmesi daha uzun zaman almıştır. R4-1 ve R4-2 haricinde kurulan tüm reaktörlerde indirgenme

performansı %100 olarak gözlemlenmiş ve bu süreçte beklenmedik bir konsantrasyon birikimine rastlanmamıştır.

Tablo 23. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamaları ve standart sapma değerleri

Reaktör Detayları	İndirgeme Hızı (mg/L.saat)		Spesifik İndirgeme Hızı (mg/(gVSS.saat))	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
R1 (N-NO₃⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻)	1,838	0,052	10,032	0,286
R2 (N-NO₂⁻) (50 mg/L N-NO₂⁻)	2,276	0,283	12,422	1,544
R3 (N-NO₃⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻+50 mg/L N-NO₂⁻)	1,917	0,037	10,460	0,205
R3 (N-NO₂⁻) (50 mg/L N-NO₂⁻+50 mg/L N-NO₃⁻)	2,506	0,170	13,675	0,930
R4 (N-NO₃⁻) (100 mg/L N-NO₃⁻)	2,459	0,339	13,418	1,849
R5 (N-NO₂⁻) (100 mg/L N-NO₂⁻)	3,974	0,279	21,687	1,524



Şekil 38. 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulanperiyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik

YAKB'nin 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslendiği periyottan alınan aşı çamuruyla kurulan kesikli reaktörlere ait sonuçlar yukarıda detaylı olarak sunulmuştur. Özetle, 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren kesikli reaktörde (R-1) hız yaklaşık 10 mg-N/(gVSS.saat) olarak belirlenmiş olup, 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörde (R-2) de hız yaklaşık 12,4 mg-N/(gVSS.saat) olarak belirlenmiştir. Haliyle, çamurun alındığı YAKB nitrat ile beslenmesine rağmen aynı konsantrasyonlar için nitrit varlığında kısmen daha yüksek indirgeme hızı elde edilmiştir. 50 mg/L N-NO₃⁻ ve N-NO₂⁻ içeren reaktörde ise denitrifikasyon ve denitritasyon hızları sırasıyla, yaklaşık, 10,5 ve 13,7 mg-N/(gVSS.saat) olarak belirlenmiş olup, aynı konsantrasyonlarda ayrı ayrı nitrat (R-1) ve nitrit (R-2) içeren kesikli reaktörlerle benzer indirgeme hızları belirlenmiştir. Dolayısıyla, nitratın varlığı nitrit indirgenmesini, nitritin varlığı da nitrat indirgenmesini olumsuz etkilememiştir. Kesikli reaktörde giriş nitrat konsantrasyonunun 100 mg/L N-NO₃⁻'e çıkarılmasıyla birlikte, indirgeme hızı 50 mg/L N-NO₃⁻ için gözlenen (10 mg-N/(gVSS.saat), R-1) değere kıyasla kısmen artarak 13,4 mg-N/(gVSS.saat) değerine ulaşmıştır. İlginç bir sonuç olarak, YAKB'nin bu periyotta nitrat ile beslenmesine rağmen 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen kesikli reaktörde (R-5) nitrata kıyasla (R-4) çok daha yüksek bir indirgeme hızı belirlenmiş olup, yaklaşık 22

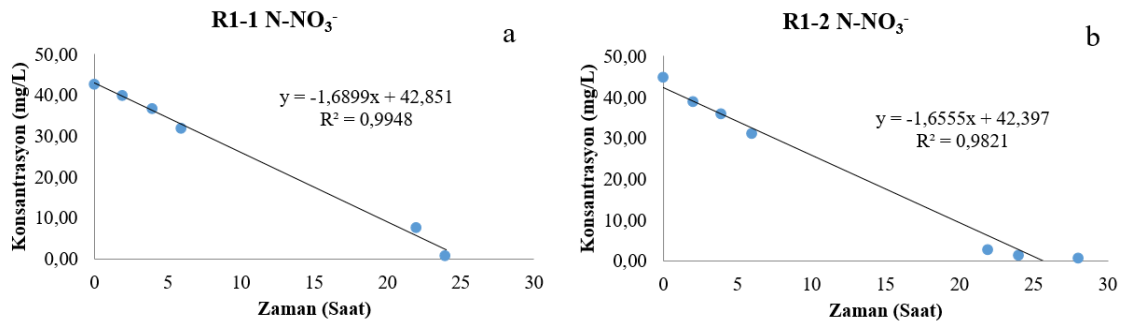
mg-N/(gVSS.saat) indirgeme hızına ulaşılmıştır. Dolayısıyla, nitrit indirgenmesinin nitrat indirgenmesine göre daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiş olup, bu durum nitritin indirgenmesi sırasında daha yüksek serbest enerjinin (**Reaksiyon 2 ve 3**) üretilmesiyle de kendini göstermektedir.

3.2.3. YAKB'nin 100 mg/L N-NO₂⁻ ile Beslendiği Dönemde (Periyot 6) Kurulan Kesikli Deney Sonuçları

YAKB'nin 100 mg/L N-NO₂⁻ konsantrasyonu ile beslendiği dönemde işletmenin 371. gününde YAKB çamur yatağından alınan alınan aşı çamuru ile kesikli reaktörler kurulmuştur. YAKB'de bakteri konsantrasyonu 5623 mg-VS/L olarak belirlenmiştir. Kesikli reaktörlerde, eklenen hacim göz önünde bulundurulduğunda, her bir kesikli reaktörde 375 mg/L VSS bakteri bulunmaktadır. Önceki kesikli çalışmalara benzer olarak, bir kontrol reaktörü ve 5 farklı nitrat/nitrit konsantrasyonu içeren (**Tablo 4**) ve paralel olacak şekilde hazırlanmış toplam 11 kesikli reaktör kurulmuştur. Her bir paralel reaktör için elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı olarak sunulmuştur.

Tablo 24. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 1-1 ve Reaktör 1-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

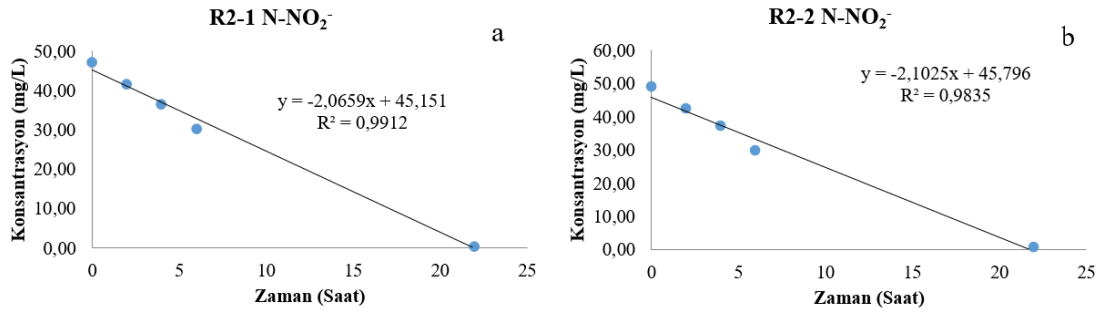
Reaktör 1						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	0,00	0	43,67	1,44	20,57	4,33
2	0,00	0	39,35	0,86	46,96	4,89
4	0,00	0	36,24	0,42	79,46	8,85
6	0,00	0	31,35	0,45	123,85	11,83
22	0,00	0	5,03	3,73	438,59	32,74
24	0,00	0	0,88	0,37	476,28	43,99



Şekil 39. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 1-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 1-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 25. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenenYAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren Reaktör 2-1 ve Reaktör 2-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

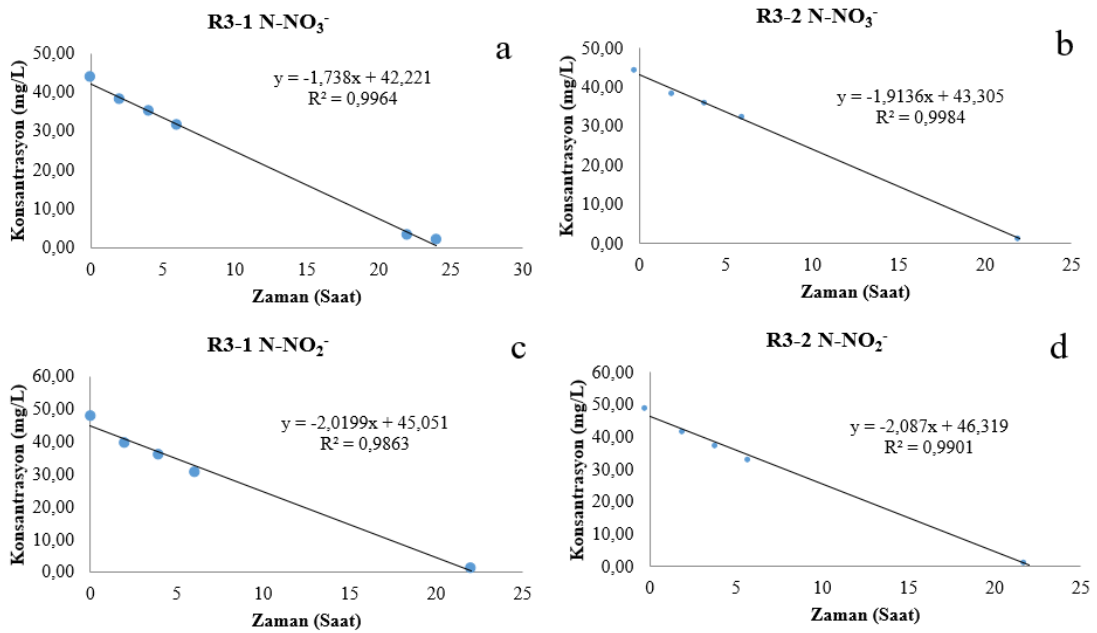
Reaktör 2						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	47,80	1,14	0,27	0,04	18,36	0,16
2	41,64	0,29	0,37	0,02	44,64	0,08
4	36,76	0,25	0,35	0,02	70,48	2,73
6	29,76	0,37	0,51	0,17	103,19	4,82
22	0,53	0,10	0,06	0,08	360,66	2,50
24	0,01	0,01	0,07	0,03	384,16	0,87



Şekil 40. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 2-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 2-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 26. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 50 mg/L N-NO₂⁻ ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 3-1 ve Reaktör 3-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

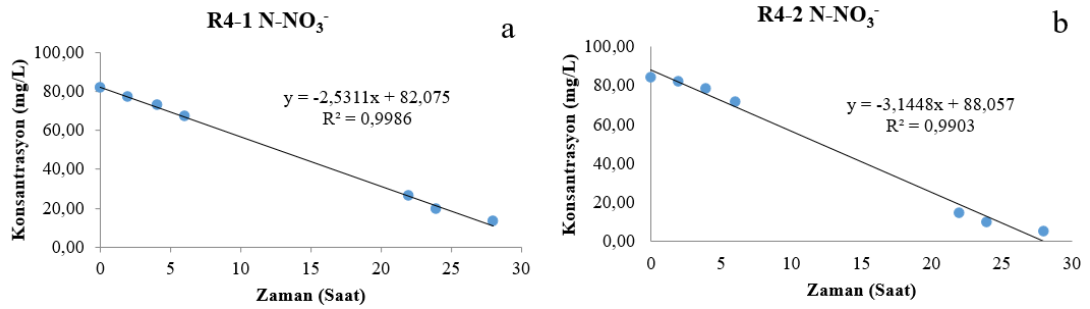
Reaktör 3						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	48,77	0,69	43,93	0,27	20,07	2,22
2	40,15	0,86	38,18	0,34	49,67	5,13
4	36,76	0,49	35,27	0,62	84,48	2,76
6	31,70	1,08	31,67	0,42	130,30	6,01
22	1,22	0,24	2,07	1,15	585,63	37,36
24	0,20	0,28	1,07	1,00	610,29	33,46



Şekil 41. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan; 50 mg/L N-NO₂⁻ ve 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 3-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 3-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), c) Reaktör 3-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), d) Reaktör 3-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 27. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO₃⁻ içeren Reaktör 4-1 ve Reaktör 4-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

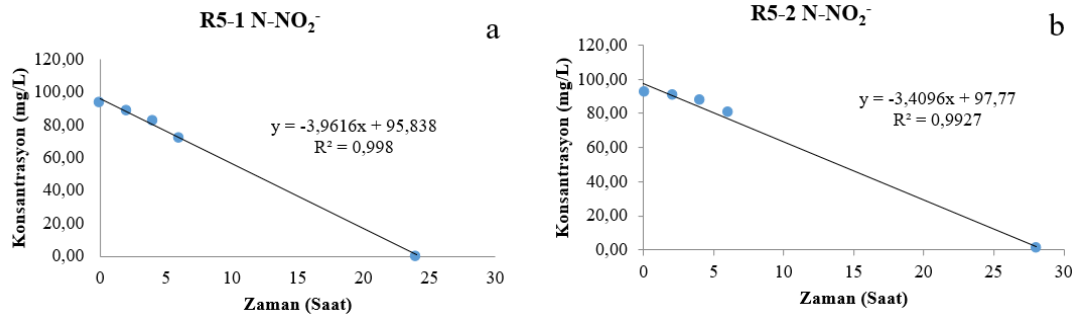
Reaktör 4						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	0,00	0,00	83,04	1,75	18,82	0,98
2	0,00	0,00	79,57	3,97	46,42	0,79
4	0,00	0,00	75,70	4,27	70,89	8,65
6	0,00	0,00	69,34	2,99	124,49	5,18
22	0,01	0,02	20,20	7,82	555,02	90,25
24	0,05	0,07	14,57	7,13	602,98	90,69
28	0,02	0,03	8,98	5,73	675,56	91,06



Şekil 42. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO₃⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 4-1'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 4-2'de N-NO₃⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Tablo 28. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO₂⁻ içeren Reaktör 5-1 ve Reaktör 5-2 için ortalama ve standart sapma değerleri

Reaktör 5						
Zaman (sa)	Konsantrasyonlar(mg/L)					
	N-NO ₂ ⁻		N-NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv	ORT	Stdv
0	93,23	0,58	0,25	0,04	15,53	1,44
2	89,51	1,94	0,36	0,01	37,40	6,45
4	84,96	3,33	0,47	0,16	59,73	16,25
6	76,02	5,95	0,33	0,10	93,67	19,94
22	-	-	-	-	-	-
24	0,37	-	0,22	-	557,10	-
28	0,67	0,79	0,13	0,01	589,49	9,58



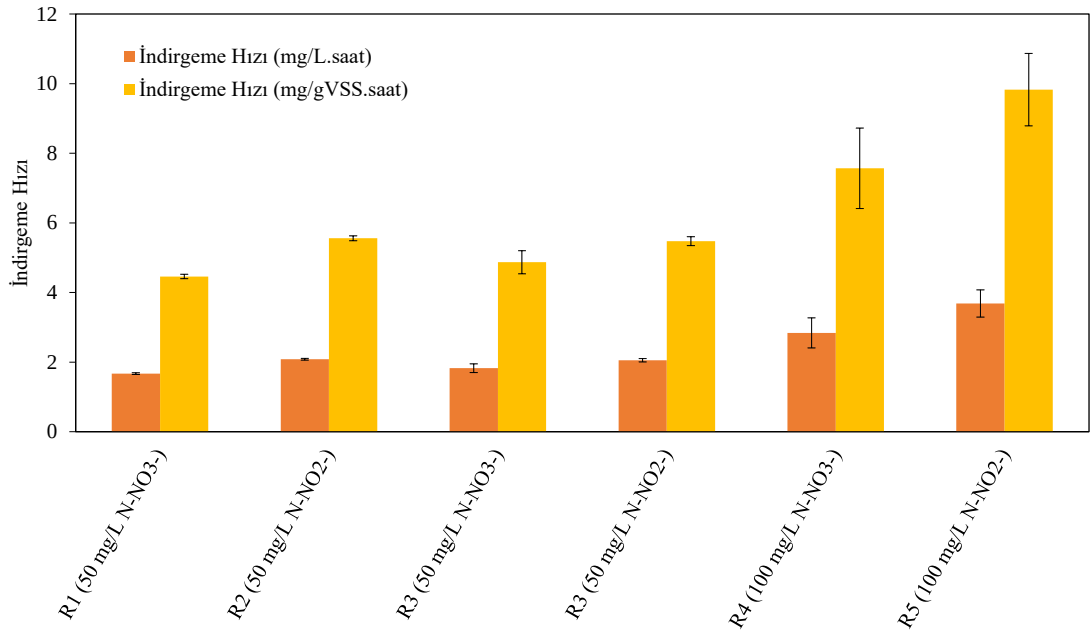
Şekil 43. 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslenen YAKB'den alınan aşı çamuruyla kurulan 100 mg/L N-NO₂⁻ içeren reaktörlerde indirgeme hızları; a) Reaktör 5-1'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat), b) Reaktör 5-2'de N-NO₂⁻ indirgeme hızı (mg/L.saat)

Kesikli çalışmalardan da görüldüğü üzere genel olarak 22 ile 30. saat aralığında denitrifikasyon ve/veya denitritasyon prosesleri tamamlanmıştır. Ancak 100 mg/L N-NO₃⁻ konsantrasyonuna sahip R4-1'de yüksek nitrat konsantrasyonu nedeniyle 28 saat sonunda 13 mg/L N-NO₃⁻ kalmıştır. Yukarıda verilen kesikli reaktörlerden mg/(L.saat)

olarak elde edilen indirgeme hızları kullanılarak, kesikli reaktörler için spesifik indirgeme hızları aşağıda sunulmuştur.

Tablo 29. YAKB'nin 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslendiği periyoda ait (periyot 6) kesikli reaktörlerde elde edilen indirgeme ve spesifik indirgeme hızları

Reaktör Detayları	İndirgeme Hızı (mg/L.saad)		Spesifik İndirgeme Hızı (mg/(gVSS.saad))	
	ORT	Stdv	ORT	Stdv
R1 (N-NO₃⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻)	1,672	0,024	4,460	0,064
R2 (N-NO₂⁻) (50 mg/L N-NO₂⁻)	2,084	0,026	5,558	0,070
R3 (N-NO₃⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻ + 50 mg/L N-NO₂⁻)	1,826	0,124	4,870	0,330
R3 (N-NO₂⁻) (50 mg/L N-NO₃⁻ + 50 mg/L N-NO₂⁻)	2,053	0,048	5,477	0,128
R4 (N-NO₃⁻) (100 mg/L N-NO₃⁻)	2,838	0,433	7,569	1,156
R5 (N-NO₂⁻) (100 mg/L N-NO₂⁻)	3,685	0,390	9,830	1,041



Şekil 44. 100 mg/L N-NO₂⁻ periyodunda tüm reaktörler için indirgeme hızlarının ortalamalarını ve standart sapma değerlerini gösteren grafik

Yukarıda yer alan grafikler ve tablolar incelendiğinde 5 farklı koşulda da yüksek indirgeme verimi elde edildiği ve öngörülen sonuçlara ulaşıldığı anlaşılmıştır. Denitritasyon ve denitrifikasyon proseslerinin farklı konsantrasyonlarda ayrı ayrı olarak ve ayrıca bir arada gerçekleşmesinin gözlemlendiği bu kesikli çalışmada, sürekli reaktör işletmesinde yalnızca denitritasyon prosesini gerçekleştiren bakteri popülasyonu ile aşılama yapılmış olmasına rağmen hemen hemen her reaktörde %100 indirgeme performansına ulaşılmıştır. Bir önceki çalışmada elde edilen sonuçlara benzer olarak, 50 mg/L N-NO₃⁻ içeren kesikli reaktörde spesifik denitrifikasyon hızı yaklaşık 4,46 mg-N/(g-VSS.saat) (R-1) iken, nitrat ve nitritin birlikte bulunması durumunda (R-3) denitrifikasyon hızı önemli derecede etkilenmemiş ve spesifik indirgeme hızı 4,87 mg-N/(g-VSS.saat) olarak belirlenmiştir. 50 mg/L N-NO₂⁻ (R-2) için kısmen daha yüksek bir denitrifikasyon hızı (5,56 mg-N/(g-VSS.saat)) gözlenmiştir. Hem nitrat ve hem nitritin olduğu R-3 için ise spesifik denitrifikasyon ve denitritasyon hızları, sırasıyla, 4,87 ve 5,48 mg-N/(g-VSS.saat) olarak belirlenmiş olup, nitratın varlığı nitrit indirgenme hızını, nitritin varlığı da nitrat indirgenme hızını olumsuz etkilemiştir. Bununla birlikte nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının artırıldığı R-4 ve R-5'te kısmen daha yüksek spesifik indirgenme hızları belirlenmiştir.

Tüm kesikli reaktörler için gözlenen spesifik hızlar ise kıyaslamalı olarak **Tablo 30'**da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi YAKB'nin 50 mg/L N-NO₃⁻ ile beslendiği (periyot 2) dönemde alınan çamur ile kurulan kesikli reaktörlerde gözlenen spesifik denitrifikasyon hızı, YAKB'nin 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslendiği (periyot 4) döneme kıyasla daha düşüktür. Dolayısıyla, çamurun alındığı reaktörün besleme koşulları veya kültür geçmişi elde edilen spesifik hızları önemli derecede etkilemektedir. YAKB'nin 100 mg/L N-NO₂⁻ ile beslendiği dönemde (periyot-6) dönemde alınan çamurda yapılan kesikli deneylerde ise, YAKB'nin 100 mg/L N-NO₃⁻ ile beslendiği (periyot 4) döneme kıyasla daha düşük nitrat ve nitrit indirgeme hızları belirlenmiştir.

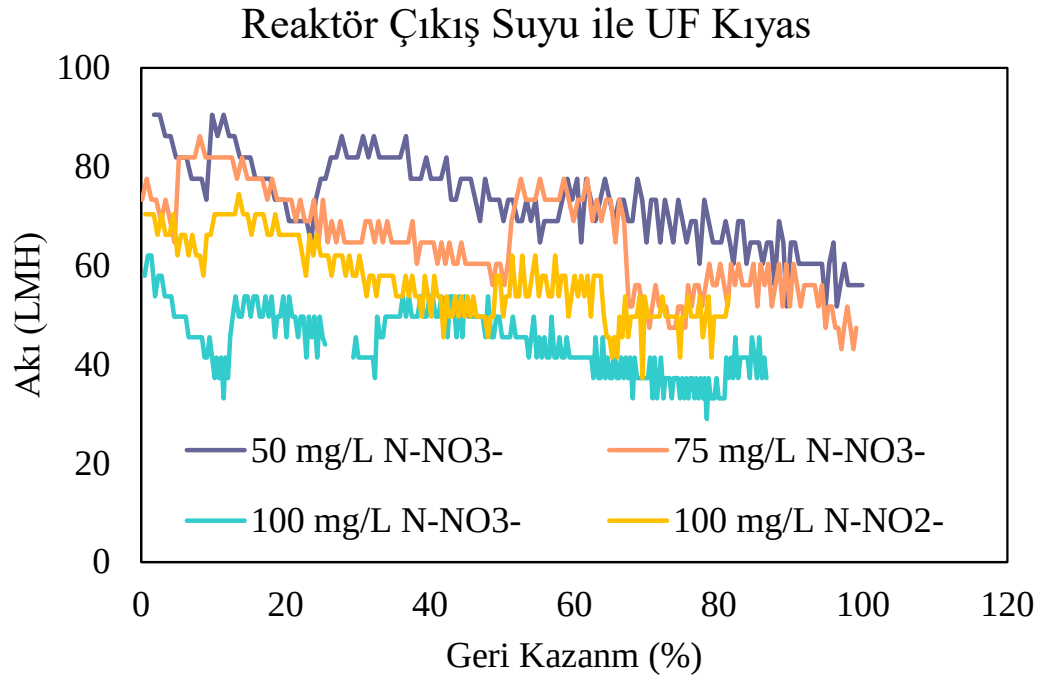
Tablo 30. YAKB'den farklı periyotlarda alınan aşı çamuruyla kurulan kesikli reaktörlerde spesifik denitrifikasyon hızlarının kıyaslanması

	Reaktör No	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	Spesifik denitrifikasyon hızı (mg N/(gVSS.saatt))	Spesifik denitrifikasyon hızı (mg N/(gVSS.saatt))
Periyot 2	R 1	25	25	4.12±0.34	4.13±0.41
	R 2	50	0	8.57±0.04	-
	R 3	0	50	-	8.37±0.84
Periyot 4	R 1	50	0	10.03±0.29	-
	R 2	0	50	-	12.42±1.54
	R 3	50	50	10.46±0.20	13.67±0.93
	R 4	100	0	13.42±1.85	-
	R 5	0	100	-	21.69±1.52
Periyot 6	R 1	50	0	4.46±0.06	-
	R 2	0	50	-	5.56±0.07
	R 3	50	50	4.87±0.33	5.48±0.13
	R 4	100	0	7.57±1.16	-
	R 5	0	100	-	9.83±1.04

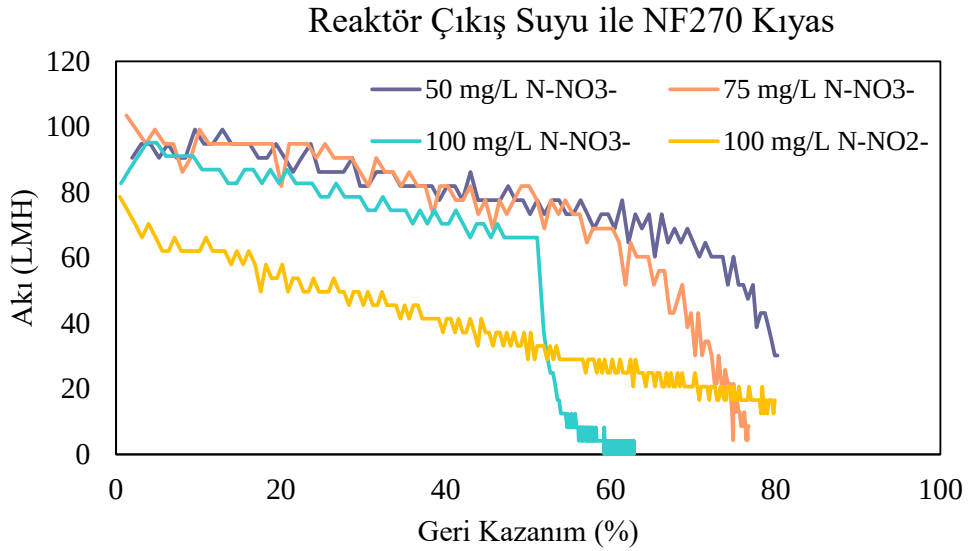
3.3. ÖLÜ SONLU FİLTRASYON DENEY VERİLERİ

Bu tez çalışması kapsamında elementel kükürt bazlı denitrifikasyon prosesi neticesinde oluşan yüksek sülfat konsantrasyonunun elimine edilebilmesi için flat sheet membran kullanılarak filtrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmalar ölü sonlu filtrasyon sistemi (**Şekil 15** ve **16**) ile gerçekleştirilmiş olup, iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşama nanofiltrasyon aşamasında gözlemlenebilecek tıkanma problemlerini engellemek ve/veya en aza indirmeyi amaçlayan ultrafiltrasyon uygulamalarının gerçekleştirilmesi, ikinci aşama ise ultrafiltrasyon ile elde edilen permeat ile nanofiltrasyon çalışmalarını içermektedir. Bu sayede, yüksek sülfat konsantrasyonlarının uzaklaştırılması ve membrandaki tıkanmaların önüne geçerek yüksek akı değerlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Ölü sonlu filtrasyon uygulamaları bu çalışma boyunca HRT'nin yaklaşık 8 saat olarak işletildiği 50 mg/L N-NO₃⁻, 75 mg/L N-NO₃⁻, 100 mg/L N-NO₃⁻ ve 100 mg/L N-NO₂⁻ periyotlarında reaktör koşulları sabitken gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda elektronik tartı ile permeat miktarları, bir bilgisayar ile ölçülmüştür. Elde edilen verilerle aşağıdaki geri kazanım performansına karşılık akı grafikleri (**Şekil 45, 46** ve **51**) çizilmiştir. Böylece, filtrasyon süresince ortaya çıkan akı farklılıkları ve tıkanmalar incelenebilmiştir. Aşağıdaki grafiklerde UF ve NF270 ölü sonlu filtrasyon çalışmalarına ait N-NO₃⁻ periyotlarının akı kıyasını gösteren grafiklere yer verilmiş olup, artan SO₄²⁻ konsantrasyonunun akıyı etkileme durumu gösterilmiştir.



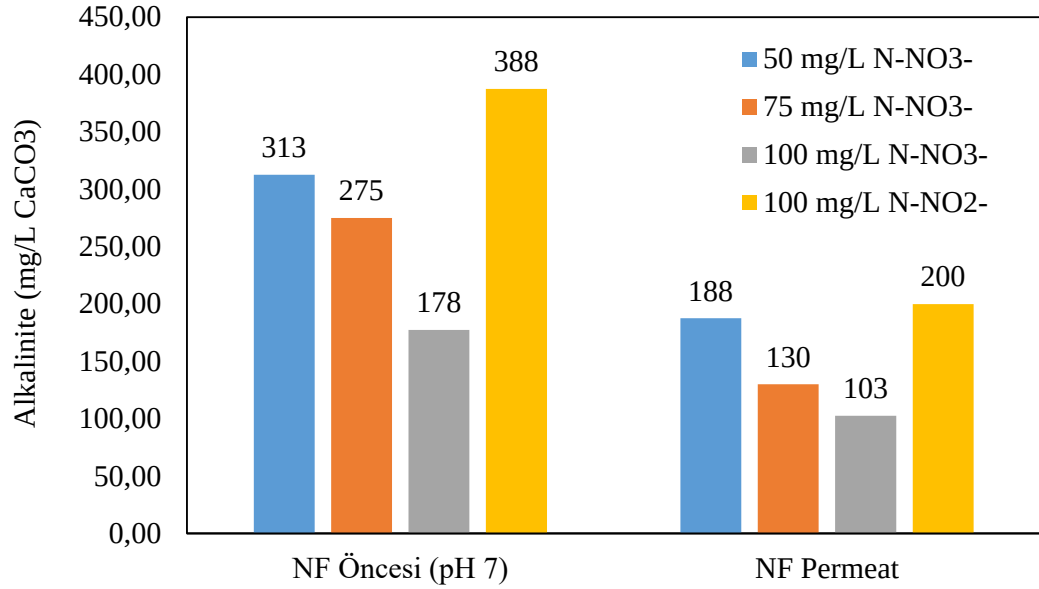
Şekil 45. Farklı konsantrasyonlarda N-NO_x⁻ ve HRT 8 saat dönemlerinde gerçekleştirilen ölü sonlu UF çalışmalarına ait akı kıyas grafiği



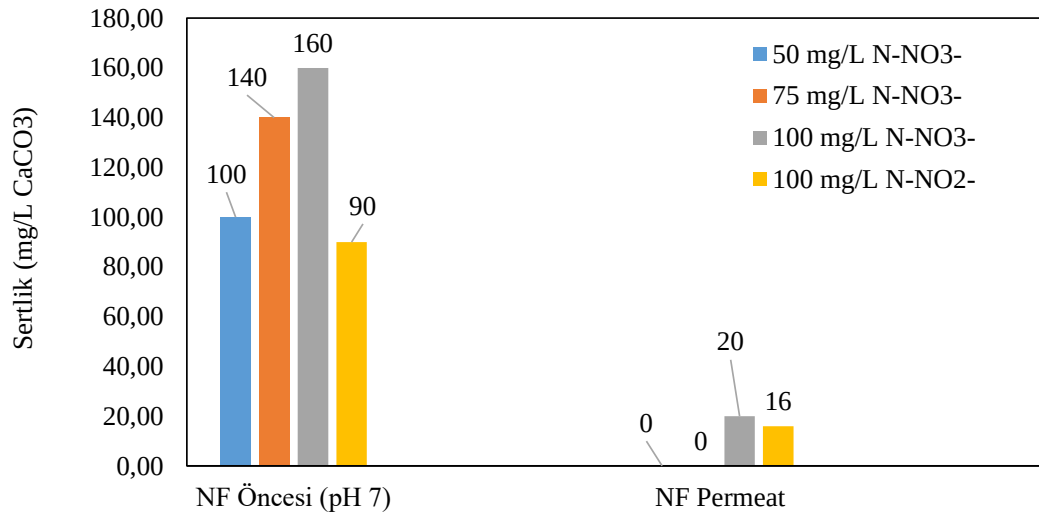
Şekil 46. Farklı konsantrasyonlarda N-NO_x⁻ ve HRT 8 saat dönemlerinde gerçekleştirilen ölü sonlu NF çalışmalarına ait akı kıyas grafiği

Çalışmaların başlangıcında suyun pH'sı 7'ye düşürülerek olası CaCO₃ çökteltisinin engellenmesi/azaltılmasıyla akı değerlerini yükseltmek amaçlanmıştır. İki aşamadan

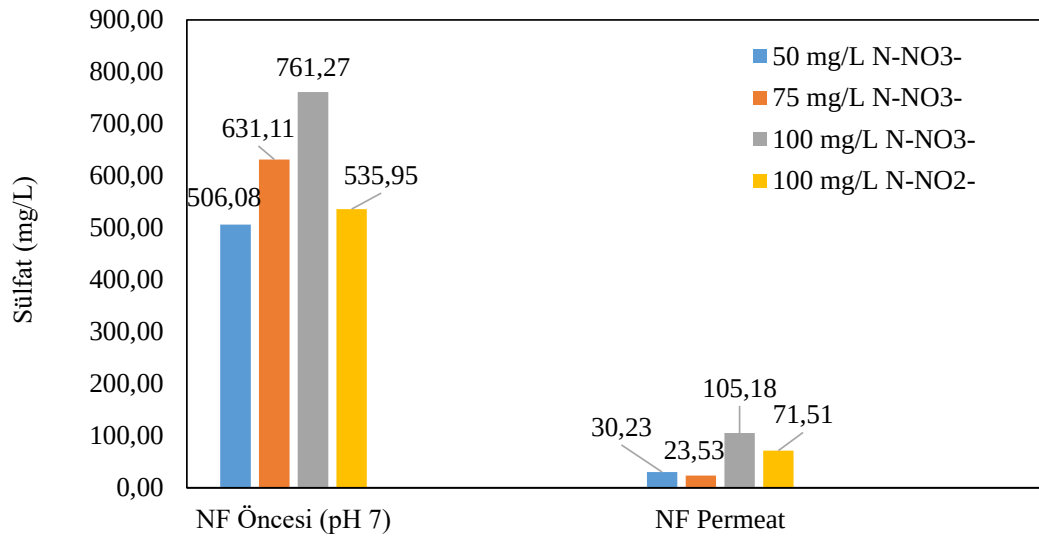
oluşan ölü sonlu filtrasyon uygulamalarında her bir basamakta sudan uzaklaştırılmak istenen tüm parametrelerde mutlak bir azalma olduğu, tüm periyot çalışmalarında gözlemlenmiştir. Bu durum N-NO_3^- ile besleme dönemlerinde gerçekleştirilen NF270 çalışmalarına ait aşağıdaki grafiklerde her bir parametre için gösterilmektedir.



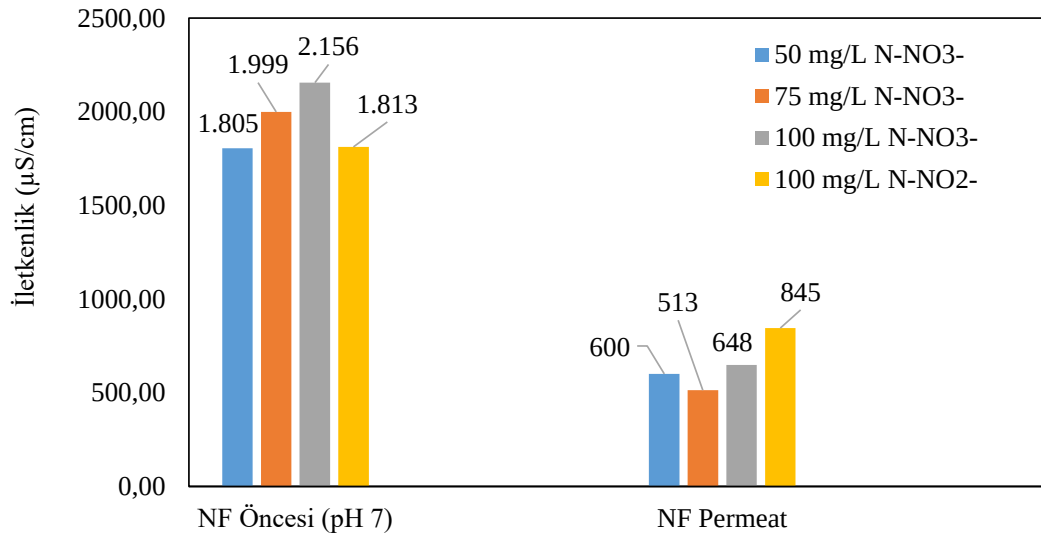
Şekil 47. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO_x^- ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında alkalinite itme performansı



Şekil 48. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO_x⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında sertlik itme performansı

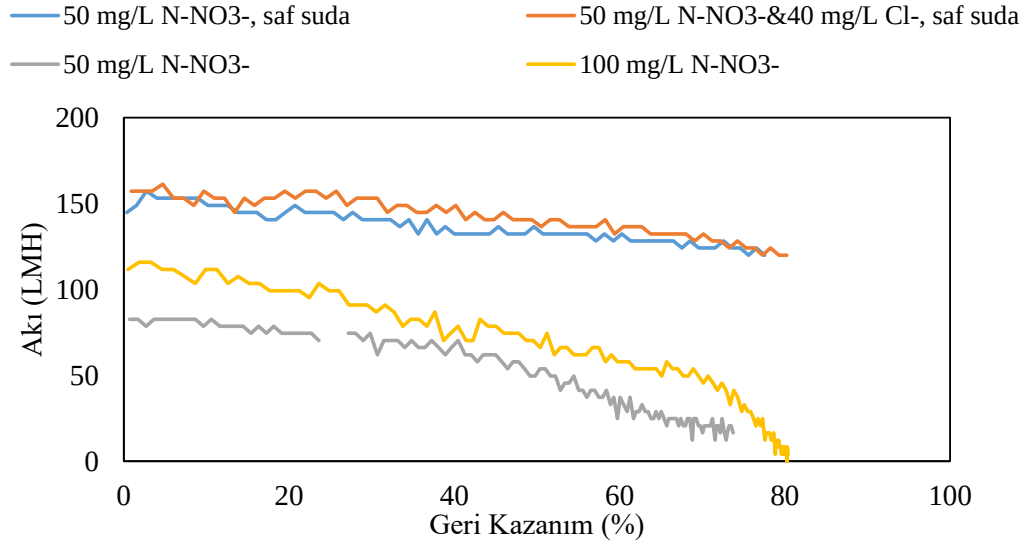


Şekil 49. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO₃⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında sülfat itme performansı



Şekil 50. YAKB'nin farklı konsantrasyonlarda N-NO₃⁻ ile beslendiği dönemlere ait çıkış suyunda gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında iletkenlik itme performansı

Çalışmamızda, daha önce bahsedildiği üzere, musluk suyundan gelen Cl⁻ iyonlarının NF270 membran üzerinde sudaki NO₃⁻ iyonlarının reddine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalara ait geri kazanım vs. akı grafiği aşağıda verilmiştir. Ölü sonlu filtrasyon çalışmalarında saf su kullanımında akı değerlerini, beklendiği üzere, daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca, musluk suyu ile reaktör besininin simüle edildiği çalışmalarda NF öncesinde UF kullanımına rağmen akı değerlerinin diğer saf su çalışmalarına kıyasla oldukça azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 51. Farklı konsantrasyon ve içerikler ile gerçekleştirilen NF270 çalışmalarına ait kıyas grafiği

50 mg/L N-NO₃⁻'nin saf suda çözünmesiyle elde edilen çözelti NF270'de süzölmüş ve iletkenlik %21 civarında azalmıştır ve NO₃⁻ iyonları %23 oranında membran tarafından itilmiştir. Konsantre analizlerinin de gerçekleştirilebilmesi adına %80 geri kazanım hedeflenmiştir. Başlangıç ve bitiş akısı ise sırasıyla 145 LMH ve 120 LMH olup, toplamda %78,53 geri kazanım performansı elde edilmiştir. Akı değerlerini gösteren grafik Şekil 51'de verilmiştir.

50 mg/L N-NO₃⁻ ve 40 mg/L Cl⁻ çözeltisi içeren çözelti ile yapılan NF270 filtrasyonunda ise iletkenlik %21, Cl⁻ konsantrasyonu %48 ve N-NO₃⁻ ise %15 oranında membran tarafından itilmiştir. Filtrasyon başlangıcında 157 LMH değeri yalnızca 120 LMH'e düşmüştür. Toplamda %80 geri kazanım hedeflenmiş olup, çalışma sonunda %81,2 geri kazanım elde edilmiştir. Bu çalışmaya ait akı ve geri kazanım grafiği Şekil 51'de verilmiştir.

50 mg/L N-NO₃⁻ besin çözeltisiyle birlikte UF+NF270'ten süzöldüğünde ise alkalinite %71, sertlik %67, iletkenlik %32 ve sülfat ise %95,5 oranlarında sudan uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, NF'de pH 7'de çalışılabilmesi adına HCl kullanımından kaynaklı Cl⁻ konsantrasyonu artmış olup, yalnızca NF dikkate alındığında %14

uzaklaştırma oranı elde edilmiştir. Nitratın ise bu koşullarda NF270 tarafından itilmediği tespit edilmiştir. Çalışmanın ilk aşaması olan UF uygulaması esnasında başlangıç akısı 525 LMH iken son akı 82,8 LMH olmuştur. Bu durum NF için ise başlangıç ve son akı olmak üzere sırasıyla şöyledir; 82,8 LMH ve 16,5 LMH.

100 mg/L N-NO_3^- konsantrasyonuna sahip besin ile gerçekleştirilen filtrasyonda ilk olarak UF ve hemen ardından NF uygulanmıştır. UF öncesi ilk ölçüm olmak üzere alkalinite %66, sertlik %52,5 ve iletkenlik %26,5 oranlarında NF270 ile uzaklaştırılmıştır. NF aşamasında pH 7'ye düşürülmüş olup, bu işlem sebebiyle artan Cl^- konsantrasyonunun NF270 ile etkili bir şekilde itilmediği NF permeat ile yapılan ölçümle belirlenmiştir. Sülfat konsantrasyonu UF öncesine kıyasla NF270 sonrası toplamda %93,7 sudan uzaklaştırılmıştır. Nitrat konsantrasyonunun ise NF270 tarafından itilmediği belirlenmiştir. Başlangıç akısı UF'de 504,8 LMH olup, çalışmanın sonunda 53,8 LMH olarak tespit edilmiştir. NF'de ise başlangıç akısı 115,9 LMH iken son akı 4,1 LMH'e kadar düşmüş ancak yine de %80,5 geri kazanım elde edilmiştir.

Dolayısıyla, nanofiltrasyon ile nitratın etkili bir şekilde giderilemediği belirlenmiş olup, muhtemel itme mekanizmasının negatif yüklü membranın nitrat iyonlarını itmesidir. Klorür varlığında veya diğer iyonların varlığında ise itme performansı düşmüştür.

3.3.1. 50 mg/L N-NO_3^- YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması

Reaktör çıkış suyu ile yapılan bu ölü sonlu filtrasyon çalışmasının UF basamağında 260 mL ile çalışılmış olup, %99,92 geri kazanım sağlanmıştır. UF'ye ait permeatın pH'sı 7'ye düşürülerek NF aşamasında daha yüksek bir giderim oranı hedeflenmiştir. NF basamağında ise 200 mL hacimle başlanmış ve %80 geri kazanım hedeflenerek toplamda %80,25 geri kazanım elde edilmiştir. Bu çalışmada UF için başlangıç ve son akı değerleri sırasıyla şöyledir; 90,52 LMH ve 56,03 LMH. NF için ise başlangıç akısı 94,83 LMH iken son akı değeri 30,17 LMH'dir. UF çalışması yapılan ilk analiz olmak

üzere iki aşamalı filtrasyon çalışmasının NF sonrası alkalinite %40, sertlikte %100 ve iletkenlikte %67 giderim elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında öngörülen NF membranla sülfatın itilme oranını belirlemek amacıyla yapılan ölçümlerde ise UF aşamasında sudan uzaklaştırılmadığı kesinleştirilmiş olup, NF’de ise %94 oranında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Aynı zamanda, NF’ye ait konsantride ölçümler yapılarak bu veri doğrulanmıştır. Bu çalışmaya ait akı ve geri kazanım oranını veren grafik **Şekil 46**’da verilmiştir.

3.3.2. 75 mg/L N-NO₃⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması

Tez çalışmamızın üçüncü periyoduna ait olan 75 mg/L N-NO₃⁻ dönemindeki reaktör çıkış suyu ile gerçekleştirilen ölü sonlu filtrasyon çalışmasında uzaklaştırılan parametrelerin oranları şöyledir; alkalinite %52,7, sertlik %100, iletkenlik %74,34’tür. NF öncesi 7’ye düşürülen pH sebebiyle artan Cl⁻ konsantrasyonu 67,39 mg/L olarak belirlenmiştir. Reaktör çıkışında 640,56 mg/L olan sülfat konsantrasyonu ise UF sonrası neredeyse hiç azalmamışken, NF permatından yapılan ölçümde %96,3 tutulduğu tespit edilmiştir. Bu değerler NF konsantr numunesinde yapılan analizlerle doğrulanmıştır. Ayrıca, UF için başlangıç akısı 73,28 LMH ve son akı 47,41 LMH iken bu değerler NF’de sırasıyla 103,45 LMH ve 8,62 LMH olmuştur. UF için hacim ise 260 mL olup %99,08 geri kazanım sağlanmış, NF filtrasyonunda ise 200 mL olacak şekilde çalışılmış ve %76,75 geri kazanım elde edilmiştir. NF basamağına ait akı ve geri kazanım grafiği **Şekil 46**’da verilmiştir.

3.3.3. 100 mg/L N-NO₃⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması

YAKB’nin en yüksek çıkış sülfat konsantrasyonuna sahip bu periyoda ait ölü sonlu filtrasyon çalışmasında, tüm çalışmanın en düşük sülfat giderim oranına sahip olmasına rağmen %86,2’lik giderimle NF permeatında 105,18 mg/L sülfat konsantrasyon belirlenmiştir. Bu durum **Şekil 49**’da da görülmektedir. Alkalinite %42,25 oranında giderilmişken, sertlik %87,5 oranında uzaklaştırılmıştır. İletkenlik için ise giderim oranı %70,0 olarak belirlenmiştir. UF sonrası 7’ye ayarlanan pH sebebiyle yükselen Cl⁻ konsantrasyonu NF permeatında 49,06 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada başlangıç akı değeri UF için 62,07 LMH ve başlangıç hacmi 300 mL iken NF’de 95,17 LMH ve 200 mL’dir. Son akılar ise sırasıyla UF ve NF için

41,38 LMH ve 4,14 LMH'tir. İlk kez bu çalışmada tıkanma sebebiyle NF geri kazanım performansı %80'den daha az gözlemlenerek %62,85 olarak tespit edilmiştir (**Şekil 46**).

3.3.4. 100 mg/L N-NO₂⁻ YAKB Çıkış Suyu ile Ölü Sonlu Filtrasyon Çalışması

Tez çalışmamızın N-NO₂⁻ ile beslendiği ve yalnızca denitritasyon prosesinin izlendiği bir periyot dönemine ait bu NF çalışmasının öncesinde ve sonrasında takip edilen parametrelere dair toplam giderim yüzdeleri şu şekildedir; alkalinite %48, sertlik %82 ve iletkenlik %53. NF permeat numunesinde belirlenen sülfat konsantrasyonu ise %87 giderim ile 71,5 mg/L'ye düşürülmüştür. UF çalışmasında başlangıç akısı 70,3 LMH ve son akı 49,7 LMH olup, bu değerler NF çalışması için başlangıç akısı 78,6 LMH ve son akı 12,4 LMH olarak belirlenmiştir. UF aşamasında çalışma hacmi 300 mL ve geri kazanım performansı %81,8'dir. NF'de çalışma hacmi ve geri kazanım performansı sırasıyla; 200 mL ve %80,1'dir. Ölü sonlu filtrasyon çalışması boyunca kaydedilen veriler kullanılarak oluşturulan akı ve geri kazanım grafiği **Şekil 46**'da verilmiştir.

BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının asıl amacı; gerçek yer altı suyu kaynaklarında gözlemlenen N-NO_3^- ve N-NO_2^- konsantrasyonlarının elementel kükürt bazlı denitrifikasyon ve denitritasyon prosesleri neticesinde gidermek ve bununla beraber açığa çıkan SO_4^{2-} konsantrasyonunun nanofiltrasyon teknolojisi kullanarak sudan uzaklaştırmaktır. Literatürde elementel kükürt bazlı denitrifikasyon performansının gözlemlendiği heterotrofik, ototrofik ve mikсотrofik bakterilerle gerçekleştirilen pek çok çalışma yer almaktadır. Ancak, tercih edilen her prosesin işletme koşullarının bazı avantajları olduğu gibi dezavantajları da mevcuttur. Ototrofik denitrifikasyon prosesinde heterotrofik sistemlere göre bakterilerin işleyişi sebebiyle daha az karbon kaynağına ihtiyaç duyulduğu ve bu sebeple daha az maliyete sahip olacağı öngörülmektedir. Bununla beraber, elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin sahip olduğu SO_4^{2-} dezavantajının NF membran teknolojisiyle ortadan kaldırılabileceği, literatür araştırmalarında elde edilen bulgulara göre mümkündür. Araştırmalar, membran filtrasyon performansında; sıcaklık, pH, partikül boyutu, membran gözenek boyutu gibi bazı parametrelerin önemini de vurgulamıştır (Winans et al., 2016).

Sürekli işletilen reaktörde gözlemlenen denitrifikasyon ve denitritasyon proses performanslarının HRT 8 saat periyotlarında %90'ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Reaktörün 394. gününde ilk kez düşürülen HRT'nin 4,72 saat değerine düşürülmesiyle beraber denitritasyon proses performansında azalma gerçekleşmesine rağmen, %86 civarında bir denitritasyon performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu indirgeme verimi, HRT'nin 2,4 saat olduğu 8. periyot koşullarında ise ortalama %82,2 olarak hesaplanmıştır. İşletme döneminde önem arz eden bir diğer durum; 100 mg/L N-NO_3^- ile beslenen 4. periyot koşullarında mecburi olarak 81 gün boyunca kapatılan reaktör performansının yalnızca bir gün içerisinde işletmenin durdurulmadan önceki performansına ulaşmış olmasıdır. Bu dönemde reaktörden alınan çamur numunesinde

gerçekleştirilen mikrobiyal komünite analizlerine göre YAKB'deki baskın bakteri toplulukları ise kükürt bileşiklerini ve moleküler hidrojeni oksitledikleri bilinen *Sulfurimonas* ve uncultured *Flavobacteriaceae*'dan oluşmaktadır.

İşletme süresince takibi gerçekleştirilen parametrelerden biri olan ORP değerleri neredeyse tüm periyotlarda -200 mV altında ölçülmüş olup, yalnızca 8. periyot koşullarında yüksek yükleme hızı sebebiyle yapılan müdahaleler neticesinde pozitif değerler gözlemlenmiştir. Yine de müdahale edilmemiş ve tıkanma problemi yaşanmamış olan işletmenin 410. gününde -207,7 mV değeri kaydedilmiş olup, reaktör performansının aslında yükleme hızından olumsuz olarak etkilenmediği anlaşılmıştır. Çalışma süresince reaksiyonlar neticesinde açığa çıkan sülfür konsantrasyonları ile ORP değerleri kıyaslandığında ise sülfür üretiminin, ORP değerinin düştüğü dönemlerde arttığı açıkça gözlemlenmiştir.

Çalışma kapsamında 3 farklı periyot koşulunda (50 mg/L N-NO₃⁻, 100 mg/L N-NO₃⁻ ve 100 mg/L N-NO₂⁻) kesikli deneyler gerçekleştirilmiş olup, nitrit ve nitrat indirgeme hızlarına etkileri araştırılmıştır. Kesikli çalışmalarda teorik olarak beklenen sülfat konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlara ulaşılmış olup, bu durumun kullanılan reaktörlerin numune alımı esnasında hava ile temaslarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan kesikli çalışmalarda nitrit varlığının nitrat indirgenme hızını, nitrat varlığının da nitrit indirgeme hızını düşürmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, aşı çamurunun elde edildiği ana reaktördeki (YAKB) işletme koşullarına bağlı olarak spesifik denitrifikasyon ve denitritasyon hızlarının önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Diğer önemli bir bulgu ise, nitrit nitrata kıyasla daha hızlı indirgenmiş olup, nitritin daha iyi bir elektron alıcı olduğu saptanmıştır.

Literatürde membran teknolojisinin, kullanımıyla beraber yüksek kalitede permeat elde edilmesi ve küçük ayak izine sahip olması sebepleriyle gittikçe daha yaygın hale geldiği bilgisine ulaşılmıştır (Mannina et al., 2017). Ayrıca, membran uygulamaları bilindiği üzere geleneksel bir yöntem olmayıp, en sürdürülebilir ve makul maliyete sahip uygulamalardır (Yan et al., 2016). NF membranlar genel itibarıyla negatif yüzey

yüküne sahip olup, çalışmaların çoğu elde edilen akının suyun iyonik kuvvetine ve pH'ına bağlı olduğunu göstermiştir (Zolfaghari & Kargar, 2019). Nanofiltrasyon membranların moleküler ağırlık sınırı (MWCO) nın sülfat itme performanslarıyla ters orantılı oldukları literatür kapsamında elde edilen bilgiler arasında yer almaktadır (Bargeman et al., 2015). Bununla beraber, bazı araştırmalarda partikül konsantrasyonunun ve membran yüzey etkileşimlerinin filtrasyon süresince gözeneklerde oluşan tıkanmalarda önemli rol aldığı bildirilmiştir (Mino et al., 2018). Yapılan araştırmalarımızda, suda hem N-NO_3^- hem de Cl^- bulunması durumunda, nitratın NF ile itilme performansının düştüğü tespit edilmiş olup, NF'in nitrat giderimi için iyi bir alternatif olmadığı belirlenmiştir.

Elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon ve denitritasyon ile nitrat/nitrit gideren biyoreaktörün çıkış suyu ile gerçekleştirilen filtrasyon çalışmalarında asıl olarak SO_4^{2-} giderimi hedeflenmiş olup, 4 farklı koşulla (50 mg/L N-NO_3^- , 75 mg/L N-NO_3^- , 100 mg/L N-NO_3^- ve 100 mg/L N-NO_2^-) beslenen periyotlarda yapılan filtrasyon sonuçlarına göre %87 ile %96 arasında değişen sülfat giderimi gözlemlenmiştir. Artan sülfat konsantrasyonu ile birlikte akı değerlerinde daha hızlı düşüş gözlemlenmiş olup, sülfatın en yüksek konsantrasyona sahip olduğu 4. periyot ölü sonlu filtrasyon çalışmasında akı oldukça düşmüş ve ancak %63 civarında bir geri kazanım elde edilmiştir. Reaktör çıkış suyunda yapılan filtrasyon çalışmalarıyla birlikte SO_4^{2-} konsantrasyonu haricinde etkili bir şekilde uzaklaştırılan diğer parametreler ise; alkalinite, sertlik ve iletkenliktir.

Sonuç olarak; elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon ve denitritasyon proseslerinin performansları incelenmiş olup, farklı periyotlarda ve farklı koşullarda kurulan kesikli reaktörler ile spesifik denitritasyon ve denitrifikasyon indirgeme hızları belirlenmiştir. Aynı zamanda yalnızca denitritasyon prosesinin gözlemlendiği dönemde düşürülen HRT ile birlikte sistemde yükleme hızının artmasıyla oluşabilecek problemler gözlemlenmiştir. NF270 membran kullanılarak elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon ve denitritasyon neticesinde açığa çıkan SO_4^{2-} ın etkin bir şekilde giderildiği belirlenmiştir. Bu kapsamda gerçek yer altı suyu kaynaklarında

mevcut N-NO_3^- ve N-NO_2^- konsantrasyonlarının elementel kükürt bazlı denitrifikasyon ve/veya denitritasyon prosesleriyle uzaklaştırılabileceği anlaşılmıştır. Literatürde ilk kez denitrifikasyon ve/veya denitritasyon prosesleri farklı koşullarda kesikli ve sürekli reaktörlerde irdelenerek, NF270 membran teknolojisiyle birleştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- Amouha, M. A., Reza, G., Bidhendi, N., & Hooshyari, B. (2011). Nanofiltration Efficiency in Nitrate Removal from Groundwater: A Semi-Industrial Case Study. *2011 2nd Conference on Environmental Engineering and Applications - IPCBEE*, 17, 232–236. <https://pdfs.semanticscholar.org/86cb/5d4c882f07335c7fb771260ae5463573cd47.pdf%0Ahttp://www.ipcbee.com/vol17/44-L30009.pdf>
- Annual report 2003. (2003). In *Wool Research Organisation of New Zealand Reports*. <https://doi.org/10.1111/1467-9299.00330>
- APHA. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition. *Standard Method For the Examination for Water and Wastewater*.
- Baker, J. A., Gilron, G., Chalmers, B. A., & Elphick, J. R. (2017). Evaluation of the effect of water type on the toxicity of nitrate to aquatic organisms. *Chemosphere*, 168, 435–440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.059>
- Bargeman, G., Westerink, J. B., Manuhutu, C. F. H., & Kate, A. ten. (2015). The effect of membrane characteristics on nanofiltration membrane performance during processing of practically saturated salt solutions. *Journal of Membrane Science*, 485, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.039>
- Bruggen, B. Van Der. (2013). *Bart Van der Bruggen*. 6, 1–22.
- Chen, D., Wang, D., Xiao, Z., Wang, H., & Yang, K. (2018). Nitrate removal in a combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system under high nitrate concentration: effects of pH. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(4), 449–455. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1879-7>
- Chen, F., Li, X., Gu, C., Huang, Y., & Yuan, Y. (2018). Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S₀ and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process. *Bioresource Technology*, 266(May), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.062>
- Cord-Ruwisch, R. (1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 33–36. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(85\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3)
- D’Costa, K. (2015). Seawater sulfate removal with nanofiltration. *Filtration and Separation*, 52(2), 22–24. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(15\)30089-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(15)30089-6)
- Di Capua, F., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2019). Electron donors for autotrophic denitrification. *Chemical Engineering Journal*, 362(3), 922–937. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.069>

- Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., & Košutić, K. (2011). Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), 1299–1307. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60545-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60545-1)
- Eisenbrand, G., Spiegelhalder, B., & Preussmann, R. (1980). Nitrate and nitrite in saliva. *Oncology*, 37(4), 227–231. <https://doi.org/10.1159/000225441>
- Gökalp, D. D. H. Y. (1984). N-Nitroso Bileşikleri, Kanserojenik Etkileri, Çeşitli Gıdaların N-Nitrosamin İçerikleri ve Çeşitleri Kaynaklardan Bünyeye Alınan N-Nitrosamin Miktarları. *GIDA*, 6, 317–324. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/78729>
- Haaning Nielsen, A., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2004). Chemical sulfide oxidation of wastewater - effects of pH and temperature. *Water Science and Technology*, 50(4), 185–192.
- Han, F., Zhang, M., Shang, H., Liu, Z., & Zhou, W. (2020). Microbial community succession, species interactions and metabolic pathways of sulfur-based autotrophic denitrification system in organic-limited nitrate wastewater. *Bioresource Technology*, 315(May), 123826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123826>
- Horn, M. A., Ihssen, J., Matthies, C., Schramm, A., Acker, G., Drake, H. L., & Drake, H. L. (2005). *Flavobacterium denitrificans* sp. nov., *Paenibacillus anaericanus* sp. nov. and *Paenibacillus terrae* strain MH72, N₂-O-producing bacteria isolated from the gut of the earthworm *Aporrectodea caliginosa* Printed in Great Britain. 1255–1265. <https://doi.org/10.1099/ij.s.0.63484-0>
- Huang, C., Liu, Q., Li, Z. L., Ma, X. dan, Hou, Y. N., Ren, N. Q., & Wang, A. J. (2021). Relationship between functional bacteria in a denitrification desulfurization system under autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic conditions. *Water Research*, 188, 116526. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116526>
- Huang, S., Zheng, Z., Wei, Q., Han, I., & Jaffé, P. R. (2019). Performance of sulfur-based autotrophic denitrification and denitrifiers for wastewater treatment under acidic conditions. *Bioresource Technology*, 294(June), 122176. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122176>
- Hurtado, C. F., Cancino-Madariaga, B., Torrejón, C., & Villegas, P. P. (2016). Separation of nitrite and nitrate from water in aquaculture by nanofiltration membrane. *Desalination and Water Treatment*, 57(54), 26050–26062. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1160440>
- Jadhav, S. V., Marathe, K. V., & Rathod, V. K. (2016). A pilot scale concurrent removal of fluoride, arsenic, sulfate and nitrate by using nanofiltration: Competing ion interaction and modelling approach. *Journal of Water Process Engineering*, 13, 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.04.008>
- Ju, X., Field, J. A., Sierra-Alvarez, R., Salazar, M., Bentley, H., & Bentley, R. (2007). Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur. *Biotechnology and Bioengineering*, 96, 1073–1082. <https://doi.org/10.1002/bit.21197>

- Kilic, A., Sahinkaya, E., & Cinar, O. (2014a). Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35(22), 2796–2804. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.922127>
- Kilic, A., Sahinkaya, E., & Cinar, O. (2014b). Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35(22), 2796–2804. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.922127>
- Koenig, A., & Liu, L. H. (2002). Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: Continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. *Journal of Biotechnology*, 99(2), 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00183-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00183-9)
- Kostrysia, A., Papirio, S., Frunzo, L., Mattei, M. R., Porca, E., Collins, G., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2018). Elemental sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation: microbially catalyzed sulfur hydrolysis and nitrogen conversions. *Journal of Environmental Management*, 211, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.064>
- Kostrysia, A., Papirio, S., Morrison, L., Ijaz, U. Z., Collins, G., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2018). Biokinetics of microbial consortia using biogenic sulfur as a novel electron donor for sustainable denitrification. *Bioresource Technology*, 270(September), 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.044>
- Kwon, E., Park, J., Park, W. B., Kang, B. R., & Woo, N. C. (2021). Nitrate contamination of coastal groundwater: Sources and transport mechanisms along a volcanic aquifer. *Science of the Total Environment*, 768, 145204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145204>
- Lennon, M. A., Whelton, H., Mullane, D. O., & Ekstrand, J. (2004). Rolling Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. *World Health Organization, September*, 105–116. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/nitratesfull.pdf
- Li, R., Feng, C., Hu, W., Xi, B., Chen, N., Zhao, B., Liu, Y., Hao, C., & Pu, J. (2016). Woodchip-sulfur based heterotrophic and autotrophic denitrification (WSHAD) process for nitrate contaminated water remediation. *Water Research*, 89, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.044>
- Liu, H., Jiang, W., Wan, D., & Qu, J. (2009). Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.053>
- Lopez, J., Reig, M., Gibert, O., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2018). Evaluation of NF membranes as treatment technology of acid mine drainage : metals and sulfate removal. *Desalination*, 440(March), 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.030>
- Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Cinà, P., Di Trapani, D., Puglia, A. M., & Ekama, G. A. (2017). Bacterial community structure and removal performances in IFAS-MBRs: A pilot plant case study. *Journal of Environmental Management*,

198, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.031>

- Mino, Y., Sakai, S., & Matsuyama, H. (2018). Simulations of particulate flow passing through membrane pore under dead-end and constant-pressure filtration condition. *Chemical Engineering Science*, 190, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.05.061>
- Moon, H. S., Shin, D. Y., Nam, K., & Kim, J. Y. (2008). A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier. *Chemosphere*, 73(5), 723–728. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.065>
- Moraes, B. S., Souza, T. S. O., & Foresti, E. (2012). Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, 47(9), 1395–1401. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.008>
- Morton, I. D. (1975). Nitrate and nitrite in food. *Nutrition & Food Science*, 75(3), 8–9. <https://doi.org/10.1108/eb058626>
- Philips, S., Laanbroek, H. J., & Verstraete, W. (2002). Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(2), 115–141. <https://doi.org/10.1023/A:1020892826575>
- Qian, J., Bai, L., Zhang, M., Chen, L., Yan, X., Sun, R., Zhang, M., Chen, G. H., & Wu, D. (2021). Achieving rapid thiosulfate-driven denitrification (TDD) in a granular sludge system. *Water Research*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116716>
- Rittmann, Bruce. E., P. L. M. (n.d.). *ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY*.
- Saccani, G., Hakanen, J., Sindhya, K., Ojalehto, V., Hartikainen, M., Antonelli, M., & Miettinen, K. (2020). Potential of interactive multiobjective optimization in supporting the design of a groundwater biodenitrification process. *Journal of Environmental Management*, 254(November 2019), 109770. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109770>
- Sahinkaya, E., & Dursun, N. (2012). Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. *Chemosphere*, 89(2), 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.029>
- Sahinkaya, E., & Dursun, N. (2015). Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 38(3), 531–541. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1293-3>
- Sahinkaya, E., Dursun, N., Kilic, A., Demirel, S., Uyanik, S., & Cinar, O. (2011). Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production. *Water Research*, 45(20), 6661–6667. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.056>
- Sahinkaya, E., Kilic, A., Calimlioglu, B., & Toker, Y. (2013). Simultaneous bioreduction of nitrate and chromate using sulfur-based mixotrophic denitrification process. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 234–239.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.050>

- Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Aktaş, Ö., Ucar, D., & Wang, Z. (2015). Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.045>
- Santafé-Moros, A., & Gozávez-Zafrilla, J. M. (2010). Nanofiltration study of the interaction between bicarbonate and nitrate ions. *Desalination*, 250(2), 773–777. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.039>
- Santafé-Moros, A., Gozávez-Zafrilla, J. M., & Lora-García, J. (2005). Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination*, 185(1–3), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.080>
- Shrimali, M., & Singh, K. P. (2001). *New methods of nitrate removal from water*. 112, 351–359.
- Sikorski, J., Munk, C., Lapidus, A., Djao, O. D. N., Lucas, S., del Rio, T. G., Nolan, M., Tice, H., Han, C., Cheng, J. F., Tapia, R., Goodwin, L., Pitluck, S., Liolios, K., Ivanova, N., Mavromatis, K., Mikhailova, N., Pati, A., Sims, D., ... Klenk, H. P. (2010). Complete genome sequence of *Sulfurimonas autotrophica* type strain (OK10 T). *Standards in Genomic Sciences*, 3(2), 194–202. <https://doi.org/10.4056/sigs.1173118>
- Sun, Y., & Nemati, M. (2012). Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters. *Bioresource Technology*, 114, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.061>
- T.C. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. (2013). *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699.
- Uçar, D., Çokgör, E. U., & Şahinkaya, E. (2016). Evaluation of nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrifying processes. *Water Science and Technology: Water Supply*. <https://doi.org/10.2166/ws.2015.129>
- Ucar, D., Cokgor, E. U., Sahinkaya, E., Cetin, U., Bereketoglu, C., Calimlioglu, B., Goncu, B., & Yurtsever, A. (2017). Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic-autotrophic sequential system. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 116, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.017>
- Uçar, D., Di Capua, F., Yücel, A., Nacar, T. & Sahinkaya, E. (2021). Effect of nitrogen loading on denitrification , denitritation and filtration performances of membrane bioreactors fed with biogenic and chemical elemental sulfur. *Chemical Engineering Journal*, 419(January). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129514>
- Ucar, D., Sahinkaya, E., Yilmaz, T., & Cakmak, Y. (2019). International Biodeterioration & Biodegradation Simultaneous nitrate and perchlorate reduction in an elemental sulfur-based denitrifying membrane bioreactor. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 144(July), 104741. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104741>
- Ucar, D., Ubay Cokgor, E., & Sahinkaya, E. (2016). Simultaneous nitrate and

- perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and heterotrophic denitrifying processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(5), 1471–1477. <https://doi.org/10.1002/jctb.4744>
- Ucar, D., Yilmaz, T., Di Capua, F., Esposito, G., & Sahinkaya, E. (2020). Comparison of biogenic and chemical sulfur as electron donors for autotrophic denitrification in sulfur-fed membrane bioreactor (SMBR). *Bioresource Technology*, 299(December 2019), 122574. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122574>
- United States Environmental Protection Agency. (1997). Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE). *Office of Water*, EPA-822-F-97-009.
- Van Breda, S. G., Mathijs, K., Sági-Kiss, V., Kuhnle, G. G., Van Der Veer, B., Jones, R. R., Sinha, R., Ward, M. H., & De Kok, T. M. (2019). Impact of high drinking water nitrate levels on the endogenous formation of apparent N-nitroso compounds in combination with meat intake in healthy volunteers. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 18(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0525-z>
- Van Der Bruggen, B., & Vandecasteele, C. (2003). Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), 435–445. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00308-1)
- Vandekerckhove, T. G. L., Kobayashi, K., Janda, J., Van Nevel, S., & Vlaeminck, S. E. (2018). Sulfur-based denitrification treating regeneration water from ion exchange at high performance and low cost. *Bioresource Technology*, 257(February 2018), 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.047>
- Vo, T. K. Q., Kang, S., An, S. A., & Kim, H. S. (2020). Exploring critical factors influencing on autotrophic denitrification by elemental sulfur-based carriers in upflow packed-bed bioreactors. *Journal of Water Process Engineering*, 40(September 2020), 101866. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101866>
- Wan, D., Liu, Y., Wang, Y., Wang, H., & Xiao, S. (2017). Simultaneous bio-autotrophic reduction of perchlorate and nitrate in a sulfur packed bed reactor: Kinetics and bacterial community structure. *Water Research*, 108, 280–292. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.003>
- Ward, M. H., deKok, T. M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B. T., & VanDerslice, J. (2005). Workgroup report: Drinking-water nitrate and health - Recent findings and research needs. *Environmental Health Perspectives*, 113(11), 1607–1614. <https://doi.org/10.1289/ehp.8043>
- Water Quality Association. (2013). WQA Technical Fact Sheet: Nitrate/Nitrite. *Water Quality Association*, Mcl. http://water.usgs.gov/nawqa/nutrients/pubs/est_v36_no10/.
- Winans, J. D., Smith, K. J. P., Gaborski, T. R., Roussie, J. A., & McGrath, J. L. (2016). Membrane capacity and fouling mechanisms for ultrathin nanomembranes in dead-end filtration. *Journal of Membrane Science*, 499, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.053>

- Xiushan, Y., Garuti, G., & Tilche, A. (1993). D3 m. *Biotechnoilogy Letters*, 15(5), 531–536.
- Yan, Z. Q., Zeng, L. M., Li, Q., Liu, T. Y., Matsuyama, H., & Wang, X. L. (2016). Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling. *Separation and Purification Technology*, 166, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.009>
- Zhang, L., Sun, F., Wu, D., Yan, W., & Zhou, Y. (2020). Biological conversion of sulfamethoxazole in an autotrophic denitrification system. *Water Research*, 185, 116156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116156>
- Zhang, M., Zhang, T., Shao, M. F., & Fang, H. H. P. (2009). Autotrophic denitrification in nitrate-induced marine sediment remediation and *Sulfurimonas denitrificans*-like bacteria. *Chemosphere*, 76(5), 677–682. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.066>
- Zhou, W., Liu, X., Dong, X., Wang, Z., Yuan, Y., Wang, H., & He, S. (2016). Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 44, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.002>
- Zolfaghari, G., & Kargar, M. (2019). Nanofiltration and microfiltration for the removal of chromium, total dissolved solids, and sulfate from water. *MethodsX*, 6(January), 549–557. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.03.012>

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gülfem AŞIK
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Tarihi ve Yeri :
E-posta :

EĞİTİM

Derece	Okul/Bölüm	Mezuniyet yılı
Lisans	Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği	2018
Lise	Küçükçekmece Anadolu Lisesi	2011