

**İçme Sularından Eş Zamanlı Olarak Nitrat ve Cr(VI) Giderimi Amacıyla Heterotrofik,
Kükürt-Bazlı Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Proseslerin Araştırılması**

Proje No: 112Y008

Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA

MAYIS 2013

İSTANBUL

ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından desteklenen projenin amacı; içme sularında sıklıkla bir arada bulunabilen Cr(VI) ve nitratin eş zamanlı olarak giderilmesi için heterotrof, elementel-kükürt bazlı ototrof ve miksotrof denitrifikasyon proseslerinin irdelenmesidir. Özellikle elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi, organik madde ilavesi gerektirmemesi, ucuz ve kolay işletilebilir bir proses olması dolayısıyla içme sularından nitrat ve diğer oksitlenmiş kirleticilerin giderimi için önemli bir alternatif prosestir. Yaptığımız çalışmada, oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiş olup, her prosesin birbirine göre avantaj ve dezavantajları kıyaslanmıştır. Özellikle elementel kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinin organik madde ilavesi gerektirmemesi ve yüksek performansta giderim elde edilmesi nedeniyle, ileride tam ölçekli uygulamalar için umut vaat etmektedir. Yürüttüğümüz projeyi desteklediği için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

İçindekiler

1. Giriş.....	8
2. Materyal ve Metot.....	10
2.1. Biyoreaktörler.....	10
2.1.1. Elementel-Kükürt Bazlı Miksotrofik Biyoreaktör.....	11
2.1.2. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Biyoreaktör.....	12
2.1.3. Heterotrofik Biyoreaktör.....	13
2.2. Deneysel.....	13
2.2.1. Elementel-Kükürt Bazlı Miksotrofik Biyoreaktör İşletimi.....	13
2.2.2. Elementel-Kükürt Ototrofik Biyoreaktör İşletimi.....	14
2.2.3. Heterotrofik Kolon Reaktör İşletimi.....	17
2.2.4. Kesikli adsorpsiyon testleri.....	19
2.2.5. Kesikli Reaktörlerde Nitrat ve Krom İndirgeme Hızlarının Belirlenmesi.....	19
2.3. Analitik Metotlar.....	20
3. Sonuçlar ve Tartışma.....	20
3.1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktör Performansı.....	20
3.1.1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı.....	20
3.1.2. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi.....	24
3.2. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktör Performansı.....	27
3.2.1. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı.....	27
3.2.2. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi.....	30
3.2.3. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Şartlarda Kesikli Çalışmalar.....	32
3.3. Heterotrofik Kolon Biyoreaktör Performansı.....	36
3.3.1. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı.....	36
3.3.2. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi.....	39
3.3.3. Heterotrofik Koşullarda Kesikli Çalışmalar.....	40
REFERANSLAR.....	43

Tablolar Listesi

Tablo 1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörün İşletim Koşulları.....	15
Tablo 2. Elementel-Kükürt Ototrofik Biyoreaktörün İşletim Koşulları.....	16
Tablo 3. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörün İşletim Koşulları.....	18
Tablo 4. Biyoreaktörün işletimi sırasında ortalama sülfat konsantrasyonu, ototrofik denitrifikasyon oranı ve heterotrofik bakterilerin metanol ihtiyacına ait değerler.....	22

Şekiller Listesi

Şekil 1. Deneylerde kullanılan elementel-kükürt bazlı mikсотrofik biyoreaktör.....	10
Şekil 2. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon performansının test edildiği kolon biyoreaktör	10
Şekil 3. Çalışmalarda kullanılan heterotrofik biyoreaktör.....	11
Şekil 4. Elementel-kükürt bazlı mikсотrofik denitrifikasyon yapan biyoreaktörde eş zamanlı olarak nitrat ve Cr(VI) giderimine ait sonuçlar.....	23
Şekil 5. İşletme süresince üretilen ve teorik olarak üretilmesi gerekli gaz hacimlerinin kıyaslanması.....	24
Şekil 6. Aktif karbon ile krom adsorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçların Freunlich izoterm denklemine göre grafiksel gösterimi.....	25
Şekil 7. Biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değışimi.....	26
Şekil 8. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktörün işletimi süresince sıvı fazda ölçülen parametrelerin değışimi.....	29
Şekil 9. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktörün işletimi süresince ölçülen ve teorik gaz oluşum hızının değışimi.....	30
Şekil 10. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değışimi.....	31
Şekil 11. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda krom yokluğunda, 1 mg/L ve 5 mg/L krom varlığında kesikli reaktörlerde ototrofik denitrifikasyon performansları.....	33
Şekil 12. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda krom yokluğunda, 10, 20 ve 50 mg/L krom varlığında kesikli reaktörlerde ototrofik denitrifikasyon performansları.....	34
Şekil 13. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda denitrifikasyon performansının test edildiği kesikli reaktörlerde Cr(VI) indirgeme performansları.....	35
Şekil 14. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda nitrat varlığında ve yokluğunda Cr(VI) indirgenme performansı.....	35
Şekil 15. Heterotrofik denitrifikasyon yapan biyoreaktörde eş zamanlı nitrat ve Cr(VI) giderimine ait sonuçlar.....	38
Şekil 16. Oluşan ve teorik gaz oluşum hızlarının kıyaslanması.....	39
Şekil 17. Biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değışimi.....	40
Şekil 18. Kesikli reaktörlerde Cr(VI)'nın heterotrofik denitrifikasyon prosesine etkileri.....	42
Şekil 19. Heterotrofik kesikli reaktörlerde Cr(VI) konsantrasyonlarının zamanla değışimi. 43	

Özet

Birçok ülkede zirai faaliyetler ve uygun şekilde arıtılmadan deşarj edilen atıksular nedeniyle yüzeysel ve yeraltı sularında nitrat konsantrasyonu içme suları için mücadele edilen maksimum limiti aşmıştır. Elementel kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesi içme sularından nitrat giderimi için alternatif metotlar olarak düşünülebilir. Elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde; elementel kükürt ve nitrat, sırasıyla, elektron alıcı ve verici olarak davranırlar, böylece organik madde ilavesi gerektirmeden denitrifikasyon başarılmış olur. Elementel kükürtün ucuz olması, toksik olmaması, suda çözünürlüğünün sınırlı olması, normal koşullarda stabil olması nedeniyle son zamanlarda kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesine ilgi artmıştır.

Krom; alaşım, paslanmaz çelik, metal kaplama, deri sanayi gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom, -2 ve +6 arasında yükseltgenme basamaklarına sahip olsa da, Cr(VI) ve Cr(III) endüstriyel atıksularda en yaygın bulunan krom formlarıdır. Krom içeren atıksuların detoksifikasyonunda en yaygın kullanılan metot Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve sonra da çöktürülmesidir. TS266, WHO ve AB standartlarına göre içme sularında izin verilebilecek maksimum krom konsantrasyonu 50 µg/L iken ABD'de bu sınır 100 µg/L'dir. Nitrat ve krom içme sularında birlikte bulunabilecek kirleticiler oldukları için, her iki kirleticiyi de eş zamanlı olarak giderebilecek alternatif arıtma proseslerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. İçme sularında Cr(VI) konsantrasyonu, bakteri büyümesini destekleyecek kadar yüksek olmadığından, proste nitrat birincil elektron alıcı olarak kullanılabilir ve böylece denitrifikasyon yapabilen mikroorganizmalar Cr(VI)'yı ikincil elektron alıcısı olarak kullanarak Cr(III)'e dönüştürebilirler.

Tamamlanan projede; heterotrofik, elementel kükürt-bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesleri eş zamanlı nitrat ve Cr(VI) indirgeme amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla; üç adet kolon biyoreaktör 150 günden fazla bir süre boyunca sürekli olarak işletilmiştir. Ayrıca, kesikli çalışmalar yapılarak Cr(VI)'nın denitrifikasyon performansı üzerine etkileri de araştırılmıştır. Nitrat yüklemesinin 0,1 gNO₃-N/(L.gün) ve giriş Cr(VI) konsantrasyonun 0,5-1,0 mg/L'den düşük olması durumunda elementel kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi eş zamanlı olarak nitrat ve Cr(VI)'yı indirgeyebilmiştir. Mikсотrofik koşullarda ise; maksimum denitrifikasyon hızı 0,5 gNO₃-N/(L.gün) olarak belirlenmiştir. Mikсотrofik koşullar altında giriş Cr(VI) konsantrasyonun 5 mg/L ve altında olması durumunda, eş zamanlı nitrat ve krom giderimi gerçekleşmiştir. Fakat 15 mg/L krom varlığına kadar nitrat giderim verimi olumsuz şekilde etkilenmemiştir. Heterotrofik kolon biyoreaktörde ise; 0,15 gNO₃-N/(L.gün) nitrat yüklemesinde 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar eş zamanlı olarak nitrat ve Cr(VI) tamamen indirgenmiştir. Reaktör girişindeki Cr(VI) konsantrasyonunun 20 mg/L'ye artırılmasıyla birlikte, nitrat giderimi olumsuz bir şekilde etkilenmese de reaktör çıkışında krom konsantrasyonu artmaya başlamıştır. Bütün reaktörlerde, çıkış Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonlarının oldukça yakın olduğu belirlenmiş olup, bu durum oluşan Cr(III)'ün reaktörde çökerek sudan ayrıldığını göstermektedir. Çalışılan bütün proseslerde yüksek performans gözlenmiş olsa da; arıtılmış suyun organik madde ile kontaminasyon riskinin azaltılması veya tamamen elimine edilmesi nedeniyle uygun koşullarda elementel-kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon proseslerinin tercih edilmesi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ototrofik denitrifikasyon, mikсотrofik denitrifikasyon, krom, içme suyu denitrifikasyonu

Abstract

In many countries, excessive use of nitrogenous fertilizers in agricultural activities and inappropriate treatment and discharge of wastewaters resulted in nitrate concentration in surface and ground waters exceeding maximum allowable limits for drinking waters. Sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrification can be considered as alternative processes for nitrate removal from drinking water. In sulfur-based autotrophic denitrification process, elemental sulfur and nitrate act as an electron donor and an acceptor, respectively, without requirement of organic supplementation. Recently, much more attention has been paid to sulfur-based autotrophic denitrification of nitrate contaminated ground water, as elemental-sulfur is non-toxic, water insoluble, stable under normal conditions, and readily available.

Chromium is extensively used in numerous industrial applications such as production of alloys and mainly stainless steel, metal plating, leather tanning and wood treatment. Although chromium can exist in oxidation states between -2 and +6, Cr(VI) and Cr(III) are the most dominant ions present in industrial wastewaters. The most common approach followed to detoxify chromium containing wastewaters is the reduction of Cr(VI) to Cr(III) followed by immobilization. The maximum allowable concentration of chromium in drinking water was 50 µg/L according to TS266, WHO and EU standards, whereas, it is 100 µg/L in USA. As nitrate and Cr(VI) are co-contaminants in many drinking water resources, studies are needed to develop processes to remove both contaminants simultaneously. As the concentration of Cr(VI) in drinking water is generally too low to produce sufficient energy for bacterial growth, nitrate should be used as a primary electron acceptor in the process. Denitrifying microorganisms can use Cr(VI) as a secondary electron acceptor and produce Cr(III).

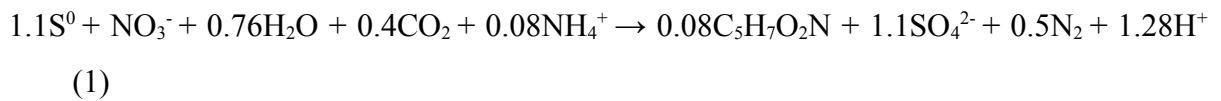
In the completed project, heterotrophic, sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrification processes were evaluated for the simultaneous nitrate and Cr(VI) reduction. For this purpose, three column reactors were operated for more than 150 days. Additional batch tests were conducted to determine the toxic effect of Cr(VI) on denitrification performance. Elemental-sulfur based denitrification process simultaneously reduced nitrate and Cr(VI) provided that nitrate loading rate and Cr(VI) concentration were below 0.1 gNO₃-N/(L.d) and 0.5-1 mg/L, respectively. In the presence of 2 mg/L Cr(VI) autotrophic denitrification performance adversely affected. Under mixotrophic conditions, maximum denitrification rate was obtained as 0.5 gNO₃-N/(L.d). Simultaneous Cr(VI) and nitrate reduction were observed when the feed Cr(VI) concentration was below 5 mg/L although denitrification performance was not adversely affected until 15 mg/L Cr(VI) in the feed. In heterotrophic column reactor, complete denitrification and Cr(VI) removal were obtained at nitrate loading rate of 0.15 gNO₃-N/(L.d) and Cr(VI) concentration of 10 mg/L. When the feed Cr(VI) concentration was increased to 20 mg/L, effluent Cr(VI) concentration started to increase although nitrate removal was complete. In all the column reactors, effluent Cr(VI) and total chromium concentrations were quite close, showing that the reduced Cr(III) precipitated in the reactor. Although all the processes were successful in the simultaneous removal of nitrate and Cr(VI), elemental-sulfur based autotrophic and mixotrophic denitrification processes should be considered under certain conditions due to the elimination or decrease the risk of effluent contamination with the remaining organics.

Key Words: Autotrophic denitrification, mixotrophic denitrification, chromium, drinking water denitrification

1. Giriş

Bir çok ülkede, zirai amaçlar için azot içerikli gübrelerin aşırı kullanımı ve atıksuların uygun olmayan arıtım sonucu deşarj edilmeleri sonucunda, yüzeysel ve yer altı sularında nitrat konsantrasyonu artmaktadır (Liu vd., 2009). Nitrat methemoglobinemia hastalığına ve kansere sebep olabilmektedir (Rocca vd., 2007). Proje yürütücüsünün de yer aldığı bir çalışmada Harran ovasında nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO₃-N'e kadar ulaştığı ve tüm ova genelinde ortalama konsantrasyonun 35 mg/L NO₃-N olduğu tespit edilmiştir (Yesilnacar et al., 2008). ABD Çevre Koruma Aşansı içme sularında nitrat ve nitrit için sınır değerleri sırasıyla 10 mg/L NO₃-N ve 1,0 mg/L NO₂-N olarak belirlemiştir (Lee ve Rittmann, 2002).

Önceki çalışmalarımız (Sahinkaya vd., 2011; Sahinkaya ve Dursun, 2012) elementel-kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesinin içme sularından nitrat giderimi için kullanılabilecek iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir. Elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesinde elementel kükürt elektron verici olarak davranırken nitrat ve nitrit elektron alıcı olarak davranır (Reaksiyon 1). Elementel kükürtün sudaki düşük çözünürlüğü, teminin ekonomik olması, kolay elde edilebilir olması ve normal şartlar altında stabil olması nedeniyle, son yıllarda elementel-kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon prosesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Soares, 2002; Moon vd., 2008; Sahinkaya vd., 2011).



Bu prosesin en önemli dezavantajları; sülfat ve asit üretimidir. Dolayısıyla, proseste pH'yı sabit tutmak için dışarıdan alkalinite eklenmesi gerekmektedir. Yakın geçmişte yaptığımız bir çalışmada (Sahinkaya ve Dursun, 2012); ototrofik denitrifikasyon prosesinde ihtiyaç duyulan alkaline ilavesinin ve aşırı sülfat üretiminin, metanol ilavesi sonucunda heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyonun eş zamanlı olarak geliştirilmesiyle (mikсотrofik denitrifikasyon prosesi) engellenebildiği gösterilmiştir. Elementel kükürt-bazlı mikсотrofik proseste; ototrofik denitrifikasyon sırasında ihtiyaç duyulan alkaline heterotroflar tarafından üretilen alkalinite ile sağlanmaktadır (reaksiyon 2). Mikсотrofik denitrifikasyon prosesinin ototrofik denitrifikasyon prosesine göre avantajlarını sıralayacak olursak; daha yüksek denitrifikasyon hızları, alkalinite gereksiniminin ortadan kalkması ve daha az sülfat üretimidir. Heterotrofik

denitrifikasyon hızı ototrofik denitrifikasyona göre yüksek olsa da; gerekli organik madde ilavesinin tam olarak ayarlanması oldukça zordur (Oh vd., 2001). Heterotrofik proseste; organik madde miktarının ihtiyaç duyulan miktardan az eklenmesi durumunda nitrit birikimi gözlenirken (Oh vd., 2001), organik madenin gerekinden fazla eklenmesi durumunda proses çıkışında organik madde kalacaktır (Liu vd., 2009 ve Sierra-Alvarez vd., 2007). Heterotrofik prosese kıyasla, mikсотrofik proses daha az organik maddeye ihtiyaç duymakta, ayrıca organik madde miktarının ayarlanması heterotrofik prosese kıyasla çok daha kolay olmaktadır (Sahinkaya vd., 2011). Bunun nedeni ise; organik madde ilavesi heterotrofik proses için gerekinden daha az olacak şekilde eklenecek ve heterotrofların kullanamayacağı nitrat ve nitrit ototrofik denitrifikasyon bakterileri tarafından giderilecektir.



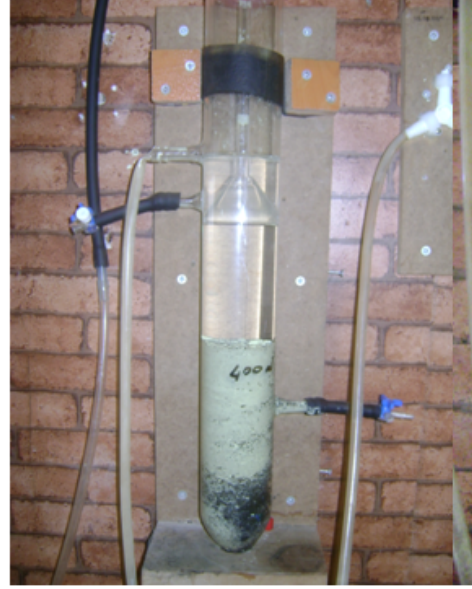
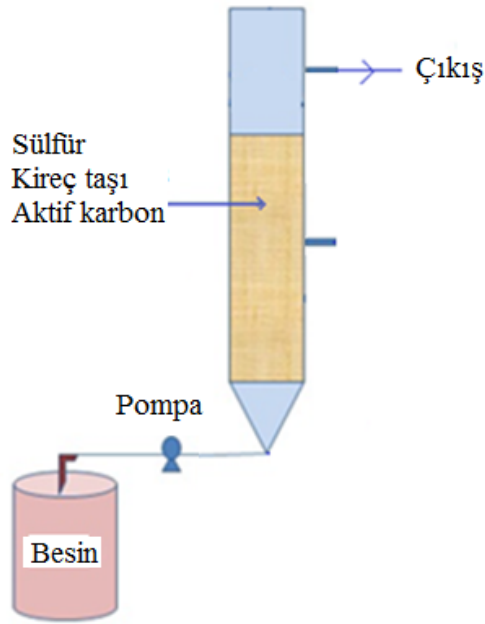
Nitrat kirliliğine ek olarak, bir çok oksitlenmiş kontaminant içme sularında gözlenmekte olup, krom en yaygın olanlardan biridir (Chung vd., 2006). Birçok endüstriyel aktivite sonucunda krom; toprağa, yüzeysel sulara ve yer altı sularına karışmaktadır (Wielinga vd., 2001; Dogan vd., 2011). Kromun -2 ile +6 arasında farklı oksidasyon seviyelerinde bulunmasına karşılık, Cr(III) ve Cr(VI) en yaygın krom iyonlarıdır (Dogan vd., 2011). Cr(VI)'ya kıyasla nötral pH değerlerinde Cr(III,) hidroksit formunda sınırlı olarak çözünmektedir. Dolayısıyla, krom içeren suların arıtılmasında en yaygın teknik, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve oluşan Cr(III)'ün hidroksit olarak çöktürülmesi veya adsorplanmasıdır (Buerge ve Hug, 1997; Smith ve Gadd, 2000; Lee vd., 2008; Stasinakis vd., 2003; Chung vd., 2006). Cr(VI)'nın mikroorganizmalarla Cr(III)'e indirgenmesi en yaygın detoksifikasyon yöntemlerinden biridir (Chang ve Kim, 2007). İçme sularında bulunabilecek toplam krom konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü, Avrupa Birliği direktifi (Sharma vd., 2008) ve ülkemizdeki TS266 tarafından 50 µg/L ile sınırlandırılmıştır.

İçme sularında nitrat ve krom birlikte bulunabilmektedir (Chung vd., 2010). Dolayısıyla, bu çalışmanın amacı; içme sularından nitrat giderimi için kolon tipi biyoreaktörlerde heterotrofik, elementel-kükürt bazlı ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon prosesiyle eş zamanlı olarak nitrat ve krom gideriminin araştırılmasıdır. Bu amaçla; üç adet kolon biyoreaktör 150 günden fazla bir süre boyunca sürekli olarak işletilmiştir. Ayrıca, kesikli çalışmalar yapılarak Cr(VI)'nın denitrifikasyon performansı üzerine etkileri de araştırılmıştır.

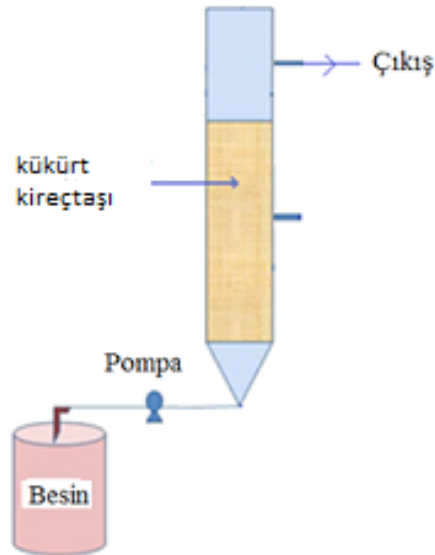
2. Materyal ve Metot

2.1. Biyoreaktörler

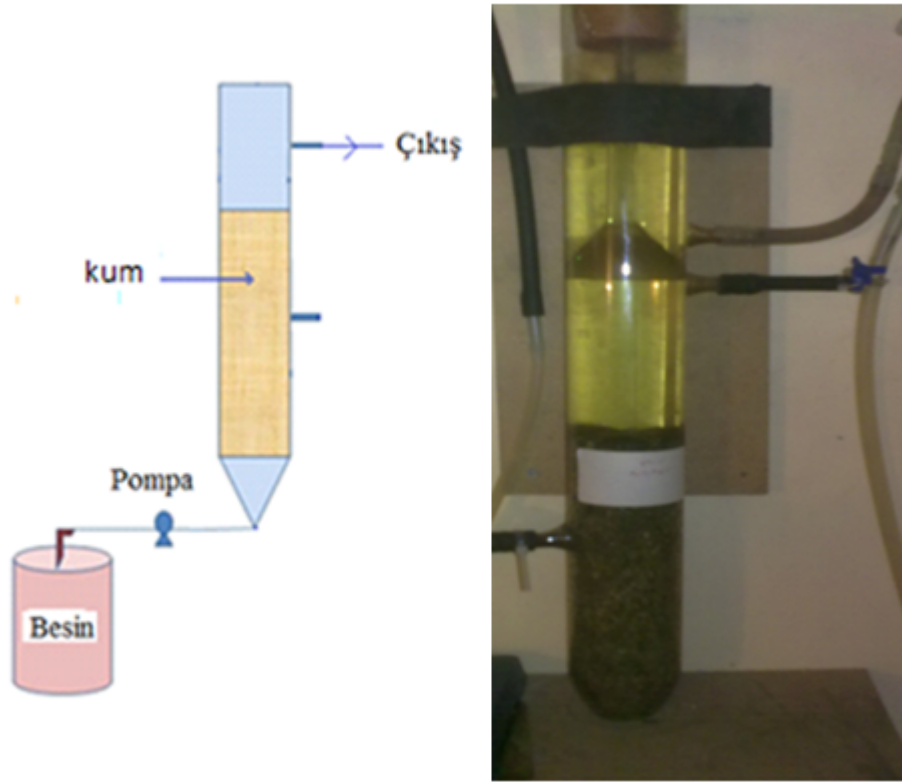
Toplam hacmi 400 mL olan cam kolonlar biyoreaktör olarak kullanılmıştır. Reaktörlere ait fotoğraflar Şekil 1, 2 ve 3’de sunulmuştur.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan elementel-kükürt bazlı mikсотrofik biyoreaktör



Şekil 2. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon performansının test edildiği kolon biyoreaktör



Şekil 3. Çalışmalarda kullanılan heterotrofik biyoreaktör

2.1.1. Elementel-Kükürt Bazlı Miksotrofik Biyoreaktör

Kolon reaktör elementel kükürt (0,5-1,0 mm) ve aktif karbon granülleri (1,0-1,5 mm) ile doldurulmuştur. Kolon içerisinde elementel-kükürtün ve aktif karbonun hacimsel oranları sırasıyla 2/3 ve 1/3 tür. Yani kolonun 133 mL si aktif karbon ile 267 mL ise elementel kükürt ile doldurulmuştur. Aktif karbon granülleri biyofilm oluşumunu arttırmak için kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak küçük çapta elementel kükürt kullanmanın amacı denitrifikasyon hızını sınırlamamaktadır. Kükürt çözünürlüğü sınırlı olduğundan dane çapının küçük olması kükürt çözünürlüğünü ve denitrifikasyon hızını arttırmaktadır. Fototrofik bakteri büyümesini engellemek için, reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Biyoreaktör halen yürümekte olan başka bir TÜBİTAK projesi (110Y256) kapsamında 200 gün boyunca ototrofik ve miksotrofik koşullarda işletilmiş (Sahinkaya ve Dursun, 2012) ve daha sonra reaktör mevcut projede kullanılmıştır. Biyoreaktör ilk olarak 5-basamaklı bardenpho prosesinin ilk kademe anoksik reaktöründen alınan çamur ile aşılanmıştır. Reaktör sıcaklık kontrollü bir odada 28-30°C’de işletilmiştir. Biyolojik aktiviteyi engellemek için besin bidonu 4°C’de buzdolabında tutulmuştur. Oksijeni sıyırmak için taze olarak hazırlanan besin bidonundan 20 dakika

2.1.3. Heterotrofik Biyoreaktör

Çalışmada kullanılan cam biyorektöre ait fotoğraf ve basitleştirilmiş çizim Şekil 3’de sunulmuştur. Çalışmada kullanılan kolon reaktörün toplam hacmi 400 mL olup; yatak dolgu malzemesi olarak 1,0-2,0 mm çaplarında akvaryum kumu kullanılmıştır. Diğer reaktörlere benzer olarak, biyoreaktör, 5 basamaklı bardenpho prosesinin ilk kademe anoksik reaktöründen alınan çamur ile aşılanmıştır. Reaktör; sıcaklık kontrollü bir odada 28-34 °C de işletilmiş ve fototrofik bakteri büyümesini engellemek için de alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Biyolojik aktiviteyi engellemek için besin bidonu 4°C’de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Oksijeni sıyırmak için hazırlanan besin bidonundan 20 dk süresince azot gazı geçirilmiştir. Besin haznesi olarak büzülebilir bir bidon kullanılmış olup, reaktör tamamen anaerobik koşullar altında beslenmiştir. Reaktör besini musluk suyu kullanılarak hazırlanmıştır. Fosfor kaynağı olarak 50 mg/L K_2HPO_4 ve istenen NO_3-N konsantrasyonunu elde edebilmek için de gerektiği miktarda KNO_3 musluk suyuna ilave edilmiştir. Organik madde ihtiyacını karşılamak için de metanol kullanılmıştır. Ayrıca Cr(VI) kaynağı olarak da besine $K_2Cr_2O_7$ eklenmiştir.

2.2. Deneysel

2.2.1. Elementel-Kükürt Bazlı Miksotrofik Biyoreaktör İşletimi

Yapılan çalışmada miksotrofik koşullar altında eş zamanlı olarak nitrat ve krom giderimi Tablo 1’de gösterilen farklı koşullarda araştırılmıştır. Birinci periyotta reaktör krom yokluğunda işletilmiş olup hidrolik bekleme zamanı (HRT) ve nitrat yükleme hızı, sırasıyla, 4,5 saat ve 0,4 g/(L.gün) değerlerinde tutulmuştur. 2. Periyotta reaktör girişine krom eklenmiş ve HRT değeri 3,5-4,0 saatte sabit tutularak Cr(VI) konsantrasyonu kademeli olarak 15 mg/L’ye kadar arttırılmıştır (periyot 2-7, Tablo 1). İşletmenin 6. ve 7. periyotlarında bozulan reaktör performanslarını iyileştirmek için son periyotta giriş Cr(VI) konsantrasyonu 5 mg/L’ye düşürülmüş ve HRT değeri 8,5 saate çıkarılmıştır. Miksotrofik denitifikasyonun elde edilebilmesi amacıyla periyot 7’ye kadar reaktör 150 mg/L konsantrasyonunda metanol ile beslenmiş olup, C/N (metanol/ NO_3-N) oranı 2,0’de tutulmuştur. Daha sonra 8. periyotta metanol konsantrasyonu 100 mg/L’ye ve C/N oranı 1,33’e düşürülmüştür. Reaktör işletimi süresince NO_3-N konsantrasyonu 75 mg/L’de tutulmuştur.

Reaktör işletimi süresince, haftada 3 defa çıkıştan numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , sülfat, tiyosülfat, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sülfür, pH, Cr(VI), toplam krom ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Reaktör girişinden haftada bir defa numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , sülfat, KOİ, pH, Cr(VI) ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, biyoreaktörün orta kısmından haftada bir defa numune alınarak NO_3^- ve NO_2^- ölçümleri yapılmıştır. Çalışma süresince tüm ölçümler en az iki defa tekrarlanmış olup, standart sapmalar NO_3^- , NO_2^- , sülfat, Cr(VI) ve pH ölçümleri için %5'den, KOİ, toplam krom ve alkalinite için %10'dan düşüktür.

2.2.2. Elementel-Kükürt Ototrofik Biyoreaktör İşletimi

Çalışma kapsamında kurulan reaktör 152 gün boyunca ototrofik şartlar altında işletilmiş olup, çalışmada ototrofik koşullar altında eş zamanlı olarak nitrat ve krom giderimi Tablo 2'de gösterilen koşullarda araştırılmıştır. Birinci periyotta mikroorganizmaların ortam şartlarına adapte olması amacı ile reaktör yüksek hidrolik bekleme zamanı ve krom yokluğunda işletilmiş olup, hidrolik bekleme zamanı (HRT) ve nitrat yükleme hızı sırasıyla 1,3 gün ve 1,58 mg/(L.saat) değerlerinde tutulmuştur. İkinci periyotta hidrolik bekleme zamanı düşürülmüş ve çalışma süresince HRT yaklaşık 0,5 gün değerinde tutulmuştur. İşletmenin 3. periyotunda reaktör Cr(VI) ile beslenmeye başlanmış ve kademeli olarak da Cr(VI) konsantrasyonu artırılarak 2 mg/L'ye kadar çıkartılmıştır (periyot 3-8, Tablo 1). Beşinci periyotta reaktör performansında giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun artırılmasından kaynaklanan bir düşüş meydana gelmiş ve bozulan performansı iyileştirmek amacı ile giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu eski değerine (50 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$) getirilmiştir. Reaktör işletimi boyunca beşinci periyot hariç giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 50 mg/L'de tutulmuştur.

Çalışma sürecinde haftada en az 3 defa reaktör çıkıştan numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , sülfat, sülfür, pH, Cr(VI), toplam krom ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Reaktör girişinden haftada en az bir defa numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , sülfat, pH, Cr(VI) ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörün İşletim Koşulları

Periyotlar	1	2	3	4	5	6	7	8
Gün	180-200	200-218	218-234	234-248	248-262	262-289	289-303	303-313
NO₃-N (mg/L)	75	75	75	75	75	75	75	75
HRT (saat)	4,5±1,4	4,0±1,0	3,7±1,0	3,5±0,7	3,5±0,5	3,7±0,7	3,4±0,4	8,5±0,8
Cr(VI) (mg/L)	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10	15	5
Nitrat yükleme (gNO₃-N/(L.d))	0,4	0,45	0,49	0,51	0,51	0,49	0,53	0,21
Metanol	150	150	150	150	150	150	150	100

Tablo 2. Elementel-Kükürt Ototrofik Biyoreaktörün İşletim Koşulları

Periyotlar	1	2	3	4	5	6	7	8
Gün	0-26	26-63	63-81	81-98	98-107	107-128	128-145	145-152
NO₃-N (mg/L)	50	50	50	50	75	50	50	50
HRT (gün)	1,3	0,49	0,48	0,54	0,56	0,49	0,51	0,50
Cr(VI) (mg/L)	0	0	0,25	0,5	0,5	0,5	1	2
Nitrat yükleme (mgN/(L.saatt))	1,58	4,18	4,31	3,82	5,52	4,19	4,02	4,11

2.2.3. Heterotrofik Kolon Reaktör İşletimi

Çalışma kapsamında kurulan reaktör 156 gün boyunca heterotrofik şartlar altında işletilmiş olup, eş zamanlı olarak nitrat ve krom giderimi Tablo 3’de gösterilen koşullar altında araştırılmıştır. Birinci periyotta mikroorganizmaların ortam şartlarına adapte olması amacı ile reaktör yüksek hidrolik bekleme zamanında ve krom yokluğunda işletilmiş olup, hidrolik bekleme zamanı (HRT) ve nitrat yükleme hızı sırasıyla 1,29 gün ve 1,60 mg/(L.saat) değerlerinde tutulmuştur. İkinci periyotta hidrolik bekleme zamanı 0,5 gün değerine düşürülmüş ve tüm çalışma boyunca bu seviyede tutulmuştur. İşletmenin üçüncü periyotundan itibaren reaktöre Cr(VI) eklenmeye başlanmış ve kademeli olarak Cr(VI) konsantrasyonu artırılarak 20 mg/L’ye kadar çıkartılmıştır (periyot 3-8, Tablo 1). Dördüncü periyotta giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun 75 mg/L’ye çıkarılmasıyla birlikte performans bozulmuş ve reaktörde verimi arttırmak için metanol konsantrasyonu 142 mg/L seviyesinden 214 mg/L seviyesine çıkarılmıştır. Reaktör işletimi süresince giriş nitrat konsantrasyonu 1-3 periyotlarda 50 mg/L, 4-8 periyotlarında ise 75 mg/L de tutulmuştur. Metanol/ $\text{NO}_3\text{-N}$ oranı ise 1,89-3,41 arasında değişmiş olup, 1 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ giderimi için gereken metanol konsantrasyonu çalışma koşullarında belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sürecinde, haftada en az 3 defa çıkıştan numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , pH, KOİ, Cr(VI), toplam krom ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Reaktör girişinden haftada en az bir defa numune alınmış olup NO_3^- , NO_2^- , pH, KOİ, Cr(VI) ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 3. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörün İşletim Koşulları

Periyotlar	1	2	3	4	5	6	7	8
Gün	0-26	26-80	80-98	98-121	121-129	129-137	137-145	145-156
NO₃-N (mg/L)	50	50	50	75	75	75	75	75
HRT (gün)	1,29	0,50	0,50	0,53	0,51	0,50	0,50	0,50
Cr(VI) (mg/L)	0	0	0,5	0,5	2	5	10	20
Nitrat yükleme (gNO₃-N/(L.gün))	0,04	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Metanol(mg/L)	123	123	123 veya 142	142 veya 214	214	214	214	214 veya 256
Metanol/NO₃-N	2,46	2,46	2,46 veya 2,84	1,89 veya 2,85	2,85	2,85	2,85	2,85 veya 3,41

2.2.4. Kesikli adsorpsiyon testleri

Kesikli adsorpsiyon tesleri 250 mL sıvı doldurulan 500 mL lik erlenlerde gerçekleştirilmiş ve kromun kolon dolgu malzemesi üzerine adsorpsiyonu test edilmiştir. Bu amaçla, 5 g/L aktif karbon veya elementel kükürt erlenlere konularak, farklı konsantrasyonlarda Cr(VI) (0-500 mg/L) içeren su ilave edilmiştir. Kesikli reaktörlerden düzenli olarak numune alınarak Cr(VI) ölçümü yapılmış ve kolon biyoreaktörde adsorpsiyonla krom giderimi hesaplanmıştır.

2.2.5. Kesikli Reaktörlerde Nitrat ve Krom İndirgeme Hızlarının Belirlenmesi

2.2.5.1. Elementel kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon şartlarında gerçekleştirilen çalışmalar

Krom varlığında ototrofik denitrifikasyon hızlarını test etmek amacı ile 150 mL lik serum şişelerinde 30°C de kesikli çalışmalar yapılmıştır. Şişelere 3 g elementel kükürt, 2 g NaHCO₃, 0,05 g/L K₂HPO₄, 50 mg/L NO₃-N ve farklı konsantrasyonlarda (0,1, 5, 10, 20 ve 50 mg/L) krom eklenmiştir. Aşı olarak ise reaktör içerisinden alınan 2,5 mL'lik çamur şişelerden 5 dk azot gazı geçirildikten sonra eklenmiştir.

Elementel kükürt suda çözünmeyen ve apolar bir mineral olması sebebiyle kütle transferi önemli bir hız sınırlayıcıdır (Sierra-Alvarez et al., 2007). Kesikli reaktörlere eklenen nitrati gidermek için gerekli stokiyometrik kükürt ihtiyacından daha fazla olan miktarlarda (3 g) kükürt eklenmesi kütle transferi problemini (yavaş çözünme) kısmen de aşmak için önemlidir.

Şişelerden birine nitrat ve bakteri ilave edilmeden sadece krom ve kükürt eklenerek kromun kükürt ile kimyasal olarak indirgenip indirgenmediği test edilmiştir.

2.2.5.2. Heterotrofik denitrifikasyon şartlarında gerçekleştirilen çalışmalar

Krom varlığında heterotrofik denitrifikasyon hızlarını test etmek amacı ile 150 mL lik serum şişelerde 30 °C de kesikli çalışmalar yapılmıştır. Şişelere 50 mg/L NO₃-N, 50 mg/L K₂HPO₄, 123 mg/L metanol ve farklı konsantrasyonlarda (0,1, 5, 10, 20 ve 50 mg/L) Cr(VI) eklenmiştir. Aşı olarak ise heterotrofik reaktör içeresinden alınan 2,5 mL'lik çamur şişelerden 5 dk azot gazı geçirildikten sonra eklenmiştir.

2.3. Analitik Metotlar

Sıvı numunelerde NO_3^- , NO_2^- , sülfat, tiyosülfat, KOI ve çözünmüş sülfür ölçümlerinden önce numune 0,45 μm gözenek çaplı filtreden geçirilmiştir. NO_3^- , NO_2^- , sülfat ve tiyosülfat analizleri Şanlıurfa'da bulunan ve proje yürütücünün tamamladığı bir TÜBİTAK projesi (Proje No: 108Y036) kapsamında alınan iyon kromatografisi (Schimadzu, [Prominence HIC-NS](#)) ile yapılmıştır. Sülfür ölçümleri spektrofotomerik olarak 480 nm'de Cord-Ruwisch (1985) tarafından verilen metoda göre yapılmıştır. Alkalinite ölçümleri standart metotlarda verilen yöntemle göre filtre edilmeyen numune ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Ölçümlerde, numune 0,1 N HCl ile pH 4,5'e kadar titre edilmiştir. KOI ölçümleri Standart Metotlarda verilen mikro çürütme ve titrasyon yöntemine göre ölçülmüştür (APHA, 2005). Çözünmüş Cr(VI) konsantrasyonları difenil karbazit metodu (APHA, 2005) kullanılarak ölçülmüştür. Toplam krom analizleri ise; Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OM (Perkin Elmer Optima 5300) ile gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktör Performansı

3.1.1. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı

Biyoreaktör 130 günden fazla bir süre boyunca farklı krom yüklemelerinde çalıştırılmıştır. Biyoreaktör 8. Periyoda kadar HRT değeri 3,5-4,5 saat ve nitrat yükleme hızı 0,4-0,53 g $\text{NO}_3^-/\text{L.gün}$ arasında işletilmiştir. Biyoreaktör girişindeki Cr(VI) konsantrasyonu 7. Periyoda kadar kademeli olarak 15 mg/L'ye kadar arttırılmış ve daha sonra proses performansını iyileştirmek amacıyla 5 mg/L'ye düşürülmüştür (Tablo 4).

İşletmenin 7. periyoduna kadar reaktör çıkışında nitrat ve nitrit birikimi gözlenmemiş tam denitrifikasyon elde edilmiştir (Şekil 4). Dolayısıyla 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar reaktör performansında bir düşme olmadığı tespit edilmiştir. Fakat 7. periyotta giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 15 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte denitrifikasyon performansı düşmüş ve çıkış nitrat konsantrasyonu 6,5 mg/L'ye artmıştır. Sekizinci periyotta ise giriş Cr(VI) konsantrasyonu 5 mg/L'ye düşürülmüş, HRT ise 8,5 saate yükseltilmiştir. Ayrıca, 8. periyotta ototrofik denitrifikasyon bakterilerinin etkililiğini arttırmak amacıyla reaktör girişindeki metanol konsantrasyonu 150 mg/L'den 100 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu değişikliklerden

hemen sonra işletmenin 307. gününde çıkış nitrat ve nitrit konsantrasyonları sırasıyla 16,6 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ ve 0,3 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ seviyelerine yükselmiş olsa da, kısa zaman sonra tam denitrifikasyon gözlenmiş ve hem nitrat hem de nitrit konsantrasyonları ölçüm seviyesinin (0,1 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ veya $\text{NO}_2\text{-N}$) altında kalmıştır (Şekil 4). Girişteki Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L'ye kadar çıkarılması durumunda dahi maksimum denitrifikasyon hızı 0,5 g/(L.gün) seviyesinde kalmıştır. Daha öne yaptığımız çalışmada (Sahinkaya ve Dursun, 2012), krom yokluğunda mikсотotrofik koşullar altında benzer denitrifikasyon hızlarına ulaşılmıştır. Dolayısıyla, 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar proses hızında bir azalma tespit edilmemiştir.

İşletmenin son periyoduna kadar çıkış sülfat konsantrasyonu içme suyu standart değeri olan 250 mg/L nin altında kalmıştır (Şekil 4 ve Tablo 2). İşletme süresince çıkış sülfat konsantrasyonu 230 mg/L (periyot 1) değerinden 7. Periyoda kadar kademeli olarak düşerek 108 mg/L değerine ulaşmıştır. Bu sonuç; ototrofik bakteriler tarafından denitrifiye edilen nitrat oranının kademeli olarak düştüğünü göstermektedir. Çünkü reaksiyon 1'de gösterildiği üzere ototrofik olarak denitrifiye edilen her mg $\text{NO}_3\text{-N}$ için 7,54 mg sülfat üretilmektedir. Reaksiyon 1 ve işletim süresince oluşan sülfat konsantrasyonundan yola çıkarak, ototrofik bakteriler tarafından giderilen nitrat oranı hesaplanmıştır. Buna göre periyot 1'de ototrofik olarak denitrifiye edilen nitrat oranı $\%34\pm 8$ iken bu oran kademeli olarak düşmüş ve 7. periyotta $\%12\pm 2$ değerine ulaşmıştır (Tablo 4). Şekil 4'de verilen sülfat konsantrasyonundaki azalış ve alkalinite artışından da bu durum anlaşılabilir. İşletmenin 7. periyoduna kadar giriş metanol konsantrasyonunun sabit tutulmasına rağmen, heterotrofik denitrifikasyon prosesindeki bu artışın nedeninin reaktörde tutulan bakterilerin çürümesi ve ekstra karbon kaynağı olarak kullanılması olarak düşünülmektedir. Özellikle girişteki krom konsantrasyonunun artmasıyla kolonda biriken bakteriler çürümüş ve heterotroflar tarafından organik madde kaynağı olarak kullanılmış olabilir.

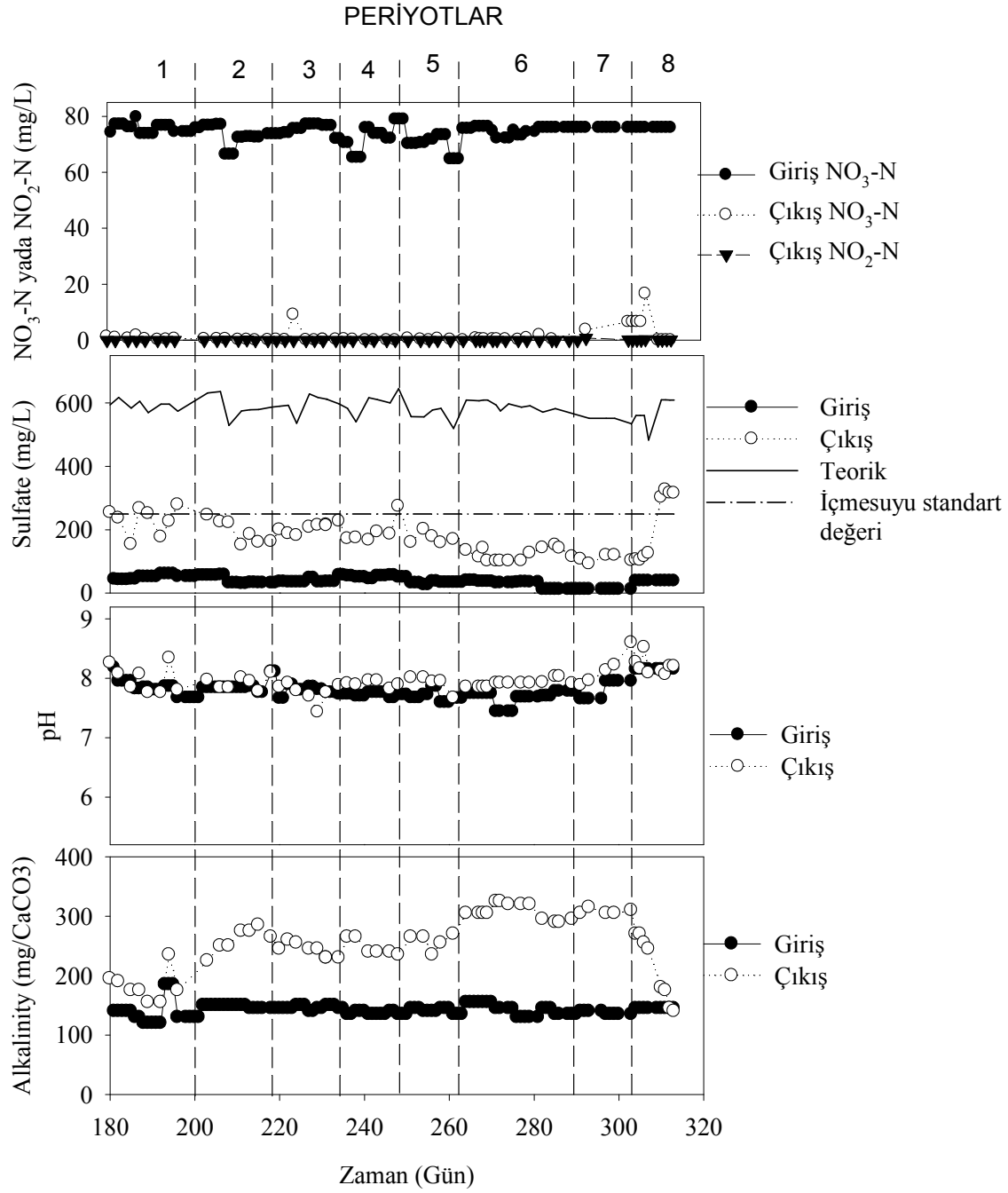
Heterotrofik olarak giderilen nitrat oranı ve oksitlenen metanol miktarı kullanılarak, heterotrofik denitrifikasyon için kullanılan metanol miktarı hesaplanmıştır (Tablo 4). Heterotrofik denitrifikasyon için gereken metanol konsantrasyonu periyot 1'de $3,06\pm 0,34$ mg metanol/mg $\text{NO}_3\text{-N}$ değerinden kademeli olarak düşerek periyot 7'de $2,28\pm 0,05$ mg metanol/mg $\text{NO}_3\text{-N}$ değerine ulaşmıştır (Periyot 7). Reaksiyon 2'ye göre teorik metanol ihtiyacı ise 2,47 mg metanol/mg $\text{NO}_3\text{-N}$ 'dir. İşletmenin 8. periyodunda, ototrofik denitrifikasyonun mixotrofik denitrifikasyona olan katkısını arttırmak için, metanol

konsantrasyonu 100 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu değişiklikten bir süre sonra reaktör çıkışındaki sülfat konsantrasyonu 315±10 mg/L'ye yükselmiştir. Böylece, metanol konsantrasyonunun düşürülmesiyle ototrofik denitrifikasyonun toplam denitrifikasyona olan katkısı %50 seviyelerine yükselmiştir (Tablo 4). Sekizinci periyotta, heterotrofik denitrifikasyon için gerekli olan metanol konsantrasyonu 3.11±0.87 mg metanol/mg NO₃-N değerine yükselmiştir. Yedinci periyotta, reaktöre eklenen bütün metanolün neredeyse tamamen tüketilmiş olmasına rağmen (data gösterilmemiştir), çıkıştaki nitrat konsantrasyonunun 6,5 mg/L NO₃-N civarına yükselmesi; giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L değerinin üzerinde olması durumunda ototrofik denitrifikasyon performansının ciddi anlamda düştüğünü göstermektedir.

Tablo 4. Biyoreaktörün işletimi sırasında ortalama sülfat konsantrasyonu, ototrofik denitrifikasyon oranı ve heterotrofik bakterilerin metanol ihtiyacına ait değerler

Periyot	Sulfat (mg/L)*	Ototrofik	Heterotrofik bakteriler için
		denitrifikasyon oranı (%)	metanol ihtiyacı (mg metanol/NO ₃ -N)
1	230±44	34±8	3.06±0.34
2	176±28	26±6	2.78±0.26
3	206±15	31±1	2.85±0.11
4	194±40	28±8	2.79±0.32
5	173±17	24±3	2.63±0.11
6	120±20	15±3	2.35±0.10
7	108±12	12±2	2.28±0.05
8	315±10	49±2	3.11±0.87

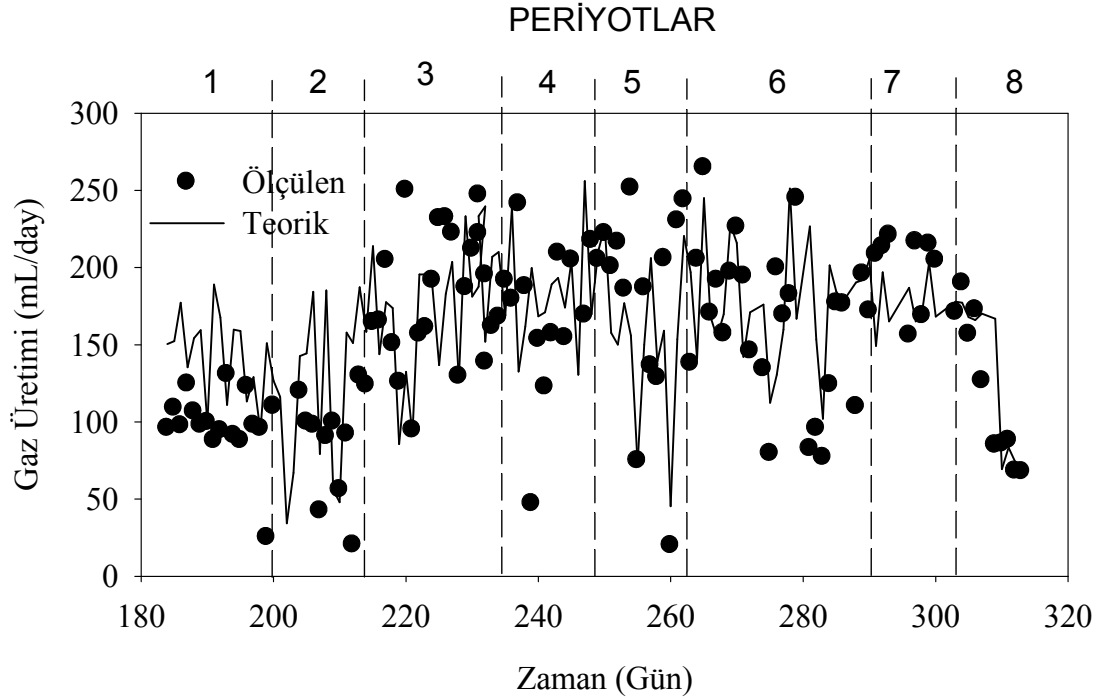
*Ortalama giriş sülfat konsantrasyonu 38 mg/L'dir.



Şekil 4. Elementel-kükürt bazlı mikсотrofik denitrifikasyon yapan biyoreaktörde eş zamanlı olarak nitrat ve Cr(VI) giderimine ait sonuçlar

Tüm çalışma boyunca, heterotroflar için metanol gereksinimi $2,65 \pm 0,3$ mg metanol/mg NO₃-N olarak hesaplanmıştır. Daha önce yaptığımız çalışmada (Sahinkaya ve Dursun, 2012) ise; krom yokluğunda metanol ihtiyacı, mevcut çalışmaya benzer olarak 2,72 mg metanol/mg NO₃-N olarak bulunmuştur. Benzer olarak Liu vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada metanol/NO₃-N oranı 2,47 iken denitrifikasyonun tamamlanmadığı, oran 3,0 olduğunda da çıkışta metanol kaldığı belirtilmiştir.

Reaktör işletimi süresinde oluşan gaz miktarı, teorik olarak üretilmesi gereken gaz miktarı ile kıyaslanarak Şekil 5’de sunulmuştur. Görüldüğü gibi ölçülen ve teorik olarak hesaplanan gaz hacimleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 5. İşletme süresince üretilen ve teorik olarak üretilmesi gerekli gaz hacimlerinin kıyaslanması

3.1.2. Miksotrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi

İlk olarak kesikli reaktörlerde krom adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Elementel kükürt ile yapılan testler elementel kükürtün kromu adsorplamadığını göstermiştir. Aktif karbon ile yapılan kesikli test çalışmalarında ise; Cr(VI)’nın aktif karbona önemli derecede adsorbe edilebileceği ve adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile ifade edilebileceğini göstermiştir (Şekil 6). Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q = k C^{1/n} \text{ veya } \ln q = \ln k + 1/n \ln C$$

Denklemden;

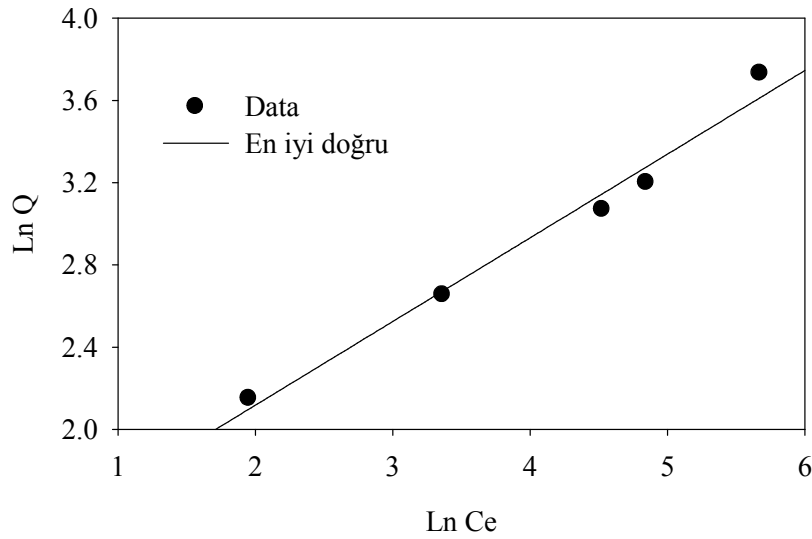
q: Birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (g/g)

C: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

k, n: Amprik sabitlerdir.

Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun Y-eksenini kestiği noktadan ve eğiminden sırasıyla k ve n sabitleri hesaplanır.

Aktif karbon ile krom adsorpsiyon testlerinden elde edilen veriler kullanılarak $\ln q$ 'nın $\ln C$ 'ye karşı grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Ampirik sabitlerin hesaplanmasında ve en iyi doğrunun çizilmesinde SigmaPlot 11.0 kullanılmıştır.



Şekil 6. Aktif karbon ile krom adsorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçların Freundlich izoterm denkleminde göre grafiksel gösterimi

SigmaPlot 11.0 programı ile elde edilen istatistiksel sonuçlar aşağıda ayrıca verilmiştir.

Nonlinear Regression

Sunday, September 02, 2012, 7:24:05 PM

Data Source: Data 1 in Notebook1

Equation: Polynomial, Linear

$f = y_0 + a \cdot x$

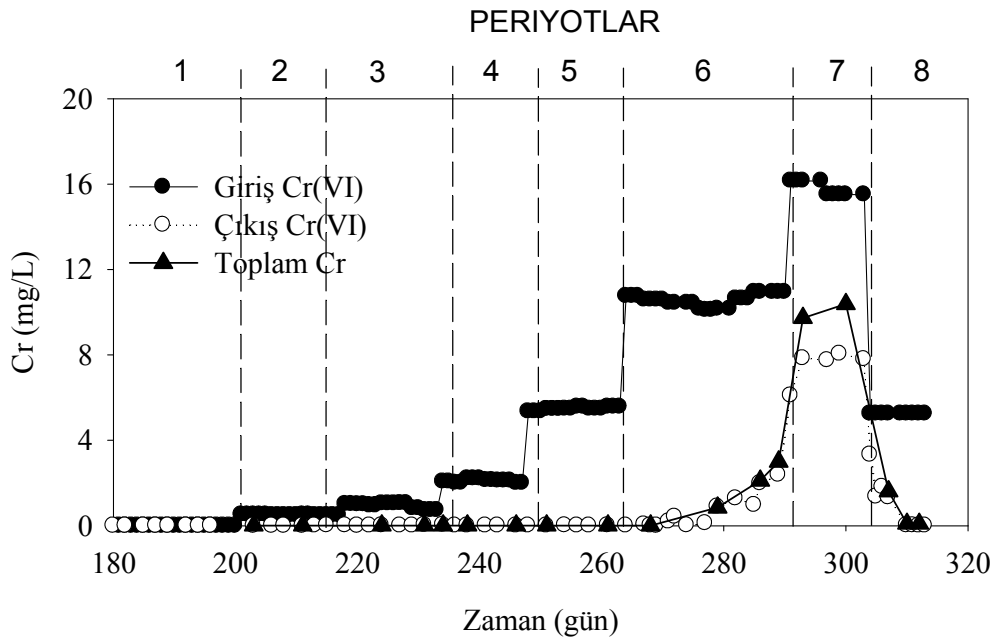
R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.990	0.980	0.973	0.098

	Coefficient	Std. Error	t	P
y0	1.304	0.145	8.974	0.0029
a	0.407	0.034	11.974	0.0013

Sonuçlar kullanılarak k ve 1/n değerleri sırasıyla 3,68 ve 0,407 olarak belirlenmiştir ($r^2 = 0,98$).

Biyoreaktör içerisinde toplam 133 g aktif karbon bulunmakta olup kütle dengesi hesaplamaları neticesinde sadece adsorpsiyon ile krom giderimi neticesinde işletmenin 240. gününe kadar çıkış krom konsantrasyonunun standart değer olan 50 $\mu\text{g/L}$ 'nin altında kalacağı ve 240. günden sonra biyoreaktör çıkışında krom konsantrasyonunun hızla artacağı hesaplanmıştır. Fakat reaktör toplam olarak 313. güne kadar işletilmiş olup, krom konsantrasyonunun 50 $\mu\text{g/L}$ 'den düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, krom gideriminde sadece adsorpsiyon değil biyolojik aktivite de önemli rol oynamıştır.

Biyoreaktör girişinde Cr(VI) konsantrasyonu 5 mg/L ve daha düşük olduğu durumda, çıkışta hem Cr(VI)'nın hem de toplam krom konsantrasyonunun 50 $\mu\text{g/L}$ 'den düşük olduğu belirlenmiştir. Fakat giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte çıkışta Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonu kademeli olarak artarak yaklaşık 3 mg/L'ye artmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Periyot 7'de giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 15 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte krom giderimi daha da düşmüş, çıkış Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonları, sırasıyla, 8 mg/L ve 10 mg/L'ye kadar yükselmiştir (Şekil 7). Krom gideriminin tekrar arttırılması için giriş Cr(VI) konsantrasyonu 5 mg/L'ye düşürülmüş ve HRT değeri 8,5 saate çıkarılmıştır. Bu değişimi takiben, çıkıştaki Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonu tekrar standart değer olan 50 $\mu\text{g/L}$ 'nin altına düşmüştür (Şekil 7). Sonuçlar göstermiştir ki; reaktör girişinde Cr(VI) konsantrasyonunun 5 mg/L veya altında olması durumunda mikotrofik denitrifikasyon

prosesiyle eş zamanlı olarak nitrat ve krom giderimi mümkündür. Fakat yapılan çalışma göstermiştir ki; yüksek krom konsantrasyonları ototrofik denitrifikasyon prosesini daha fazla etkilemiştir. Sonraki bölümlerde kromun ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyon prosesine etkisi ve krom giderim mekanizması daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.2. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktör Performansı

3.2.1. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı

Projenin bu aşamasında ototrofik koşullar altında nitrat ve krom'un eş zamanlı olarak giderimi ve krom'un denitrifikasyon prosesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaktörde elektron kaynağı olarak elementel kükürt, alkalinite kaynağı olarak ise kireçtaşı kullanılmıştır. İşletim süreci boyunca giriş nitrat konsantrasyonu 7. periyot hariç 50 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ konsantrasyonunda tutulmuştur. Giriş Cr(VI) konsantrasyonu ise kademeli olarak 2 mg/L'ye kadar çıkarılarak işletmenin 1. periyotu hariç HRT değeri 0,5 gün seviyelerinde tutulmuştur.

Biyoreaktör toplamda 152 gün işletilmiş olup 65. günden (3. Periyot) itibaren Cr(VI) verilmeye başlanmış ve kademeli olarak 2 mg/L'ye kadar çıkarılmıştır. Reaktörün hidrolik bekleme zamanı ilk periyotta 1,3 gün de tutulmuş, sonraki periyotlarda ise 0,5 gün olacak şekilde çalışılmaya devam edilmiştir. Nitrat yükleme hızı birinci ve beşinci periyotlar dışında 4,1 mg $\text{NO}_3\text{-N/(L.saat)}$ (veya 0,1 g $\text{NO}_3\text{-N/(L.gün)}$) değerinde tutulmuştur.

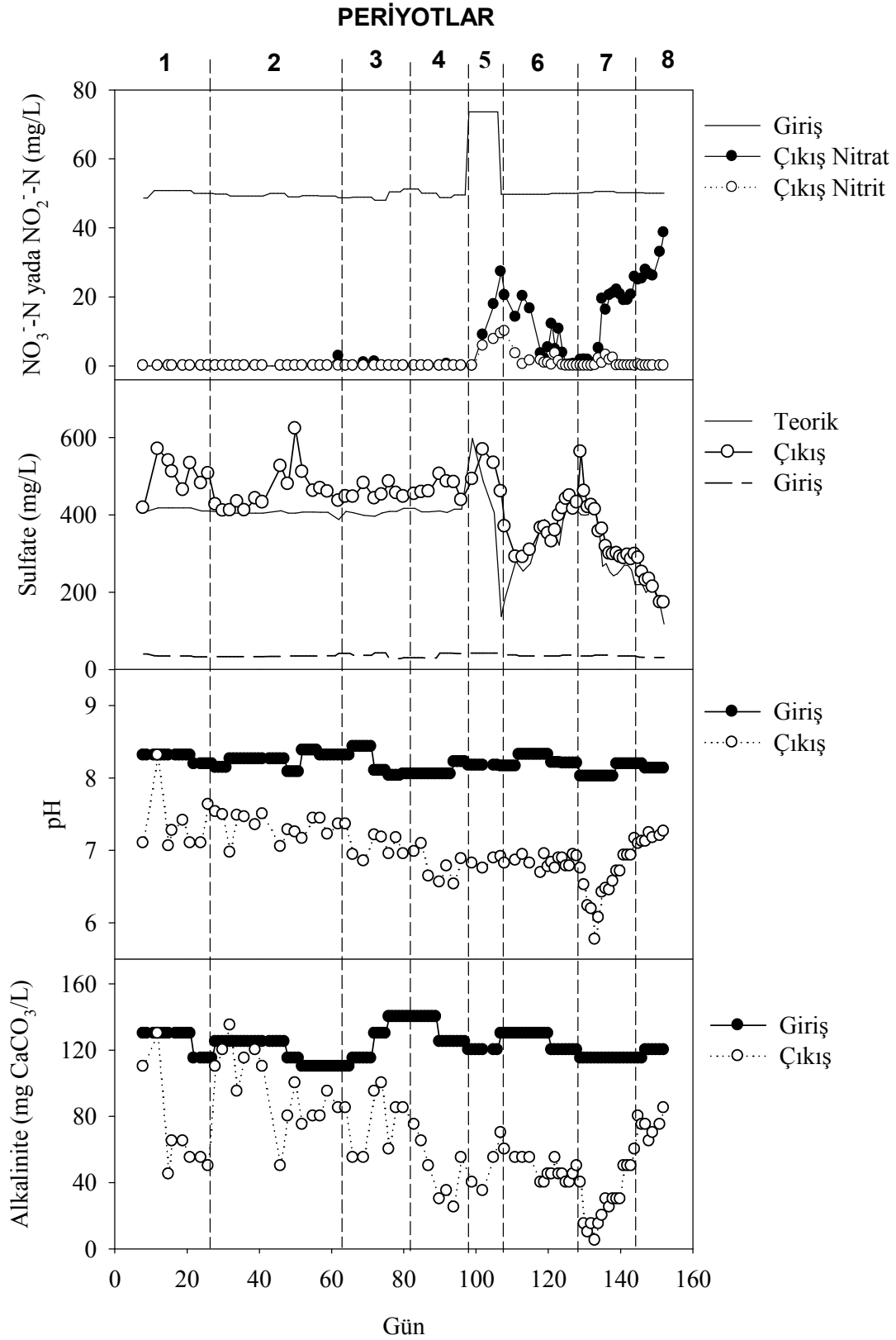
Beşinci periyotta giriş nitrat konsantrasyonu 50 mg/L'den 75 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ ye çıkarılmıştır ancak reaktör performansı bozulmuş ve denitrifikasyon hızı 68 mg $\text{NO}_3\text{-N/(L.gün)}$ 'e kadar düşmüştür. Reaktör çıkışında nitrat ve nitrit birikimi gözlenmeye başlanmış ve bozulan performansı iyileştirmek amacı ile giriş nitrat konsantrasyonu 6. periyotta tekrar 50 mg/L'ye düşürülmüştür.

Reaktörde beşinci periyota kadar çıkışta nitrat ve nitrit birikimi gözlenmemiş ve tam denitrifikasyon gerçekleşmiştir (Şekil 8). İşletme süresince maksimum denitrifikasyon hızı 92 mg $\text{NO}_3\text{-N/(L.gün)}$ ile 104 mg $\text{NO}_3\text{-N/(L.gün)}$ arasında seyretmiştir. Ayrıca oluşan sülfat konsantrasyonu teorik olarak oluşması gereken değere oldukça yakındır ve bu da tam denitrifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 8). Beşinci periyotta nitrat

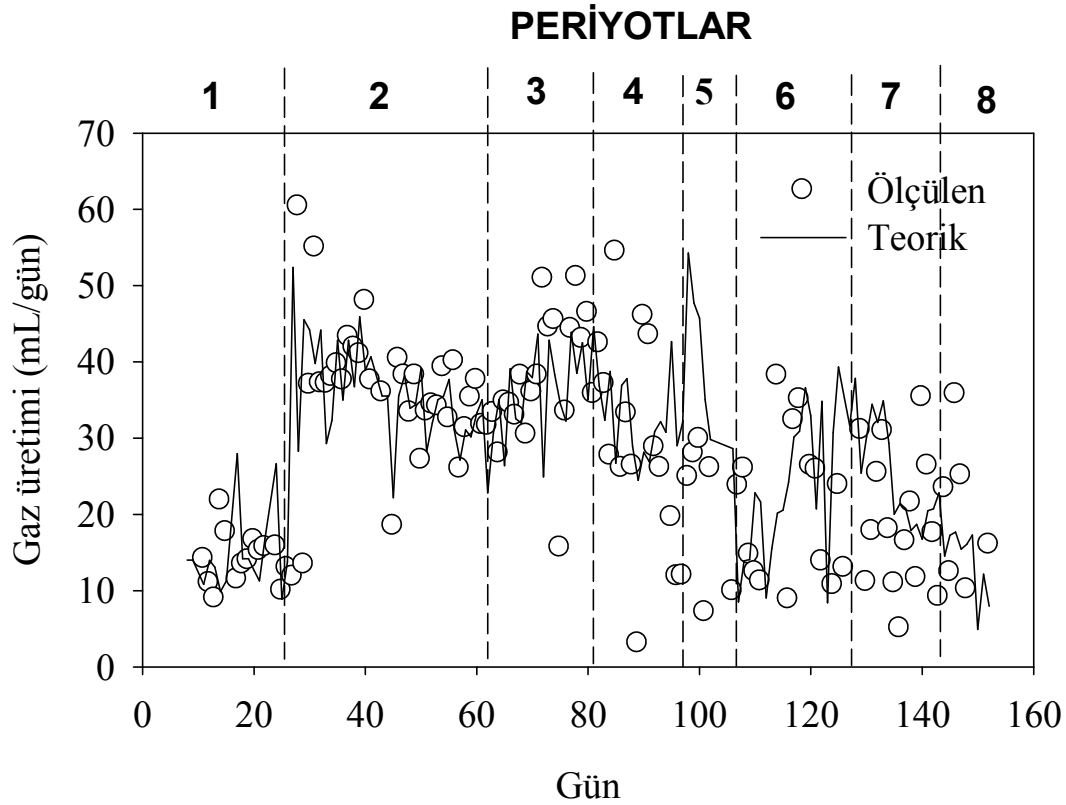
konsantrasyonunun 75 mg/L'ye çıkarılmasıyla çıkışta nitrat ve nitrit hızla yükselmiş sırasıyla 27 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ ve 10 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ seviyelerine kadar ulaşmış, denitrifikasyon hızı ise hızla 68 mg $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{L.gün})$ değerine kadar düşmüştür. Altıncı periyotta nitrat 50 mg/L'ye düşürüldükten sonra tam denitrifikasyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. 7 ve 8. periyotlarda Cr(VI) konsantrasyonunun artırılması ile ciddi bir performans düşüşü meydana gelmiş ve çıkışta nitrat konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmıştır.

Reaktör işletimi süresinde oluşan gaz miktarı, teorik olarak üretilmesi gereken gaz miktarı kıyaslanarak Şekil 9'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi ölçülen ve teorik olarak hesaplanan gaz hacimleri birbirine oldukça yakındır.

Proje kapsamında gerçekleştirilen mikсотrofik denitrifikasyon çalışmalarında ise maksimum denitrifikasyon hızı 0,5 g $\text{NO}_3\text{-N}/(\text{L.gün})$ olarak tespit edilmiş olup, hidrolik bekleme zamanı 3,5 saate kadar tam denitrifikasyon gözlenebilmiştir. Nitrat giderim verimi 10 mg/L Cr(VI)'ya kadar olumsuz olarak etkilenmemiş, fakat Cr(VI) konsantrasyonunun 15 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte reaktör çıkışında nitrat birikimi gözlenmiştir. Dolayısıyla mikсотrofik koşullarda 5 kat daha yüksek denitrifikasyon performansı gözlenmiş olup, mikсотrofik proses Cr(VI) toksisitesinden daha az etkilenmiştir.



Şekil 8. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktörün işletimi süresince sıvı fazda ölçülen parametrelerin değişimi



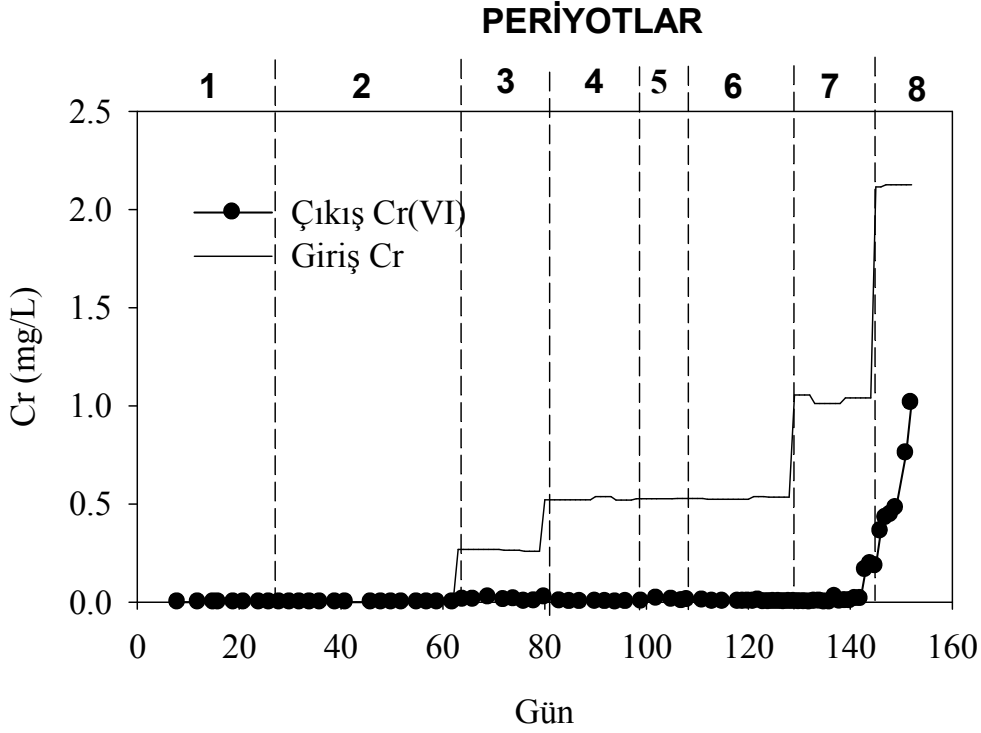
Şekil 9. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktörün işletimi süresince ölçülen ve teorik gaz oluşum hızının değişimi

3.2.2. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi

Biyoreaktör girişine 3. periyottan itibaren krom verilmeye başlanmış ve Cr(VI) konsantrasyonu 0,25, 0,5, 1 ve 2 mg/L olacak şekilde işletilmiştir. İlk olarak reaktör yatak malzemesinin Cr(VI)'yı adsorbe edip etmediğini anlamak için absorpsiyon çalışması yapılmış olup kükürt ve kireçtaşının Cr(VI)'yı absorbe etmediği gözlenmiştir.

Cr(VI) konsantrasyonunun 0,5 mg/L ve altında ki konsantrasyonlarda tam denitrifikasyon gerçekleşmiş olup çıkışta nitrat ve nitrit birikimi olmamıştır; ayrıca çıkışta hem Cr(VI) hem de toplam krom değerlerinin 50 µg/L'den düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 10). İşletmenin 7. periyotta giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 1 mg/L'ye çıkarılmasını müteakiben çıkışta nitrat birikimi olmuş ve reaktör performansı düşerek verim %50 seviyelerine kadar düşmüştür. Yine bu periyotta çıkış Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonu bir müddet deşarj standartları altında kalmış ancak zamanla krom giderim verimi de düşmeye başlamıştır (Şekil 10).

8. periyotta ise giriş Cr(VI) konsantrasyonu iki katına çıkarılarak 2 mg/L yapılmıştır. Bu değişikliği takiben reaktör performansı daha da düşerek, nitrat ve Cr(VI) giderim verimi sırasıyla %10 ve %50 seviyelerine kadar düşmüştür. Son iki periyotta denitrifikasyon hızı 100 mg NO₃-N/(L.gün)' den 22,8 mg NO₃-N/(L.gün) değerine kadar düşmüştür.



Şekil 10. Elementel kükürt-bazlı ototrofik kolon biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Bu sonuçlar ışığında Cr(VI) konsantrasyonunun 0,5 mg/L ve daha düşük değerlerde olduğu durumlarda ototrofik denitrifikasyon prosesi ile nitrat ve Cr(VI) gideriminin eş zamanlı olarak gerçekleştirilebileceğinin mümkün olduğu belirlenmiştir. Ayrıca proje kapsamında gerçekleştirilen elementel-kükürt bazlı mikсотrofik denitrifikasyon çalışmasında yüksek krom konsantrasyonunun ototrofik denitrifikasyon prosesini önemli derecede inhibe ettiği belirlenmiştir.

Mikсотrofik denitrifikasyon prosesinde reaktör girişinde Cr(VI) konsantrasyonunun 5 mg/L veya daha düşük olması durumunda çıkış Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonu standart değer olan 50 µg/L'den daha düşüktür. Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun 10 ve 15 mg/L değerlerine yükseltilmesiyle birlikte çıkış Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonları oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Sonuç olarak mikсотrofik denitrifikasyon prosesinde çok daha

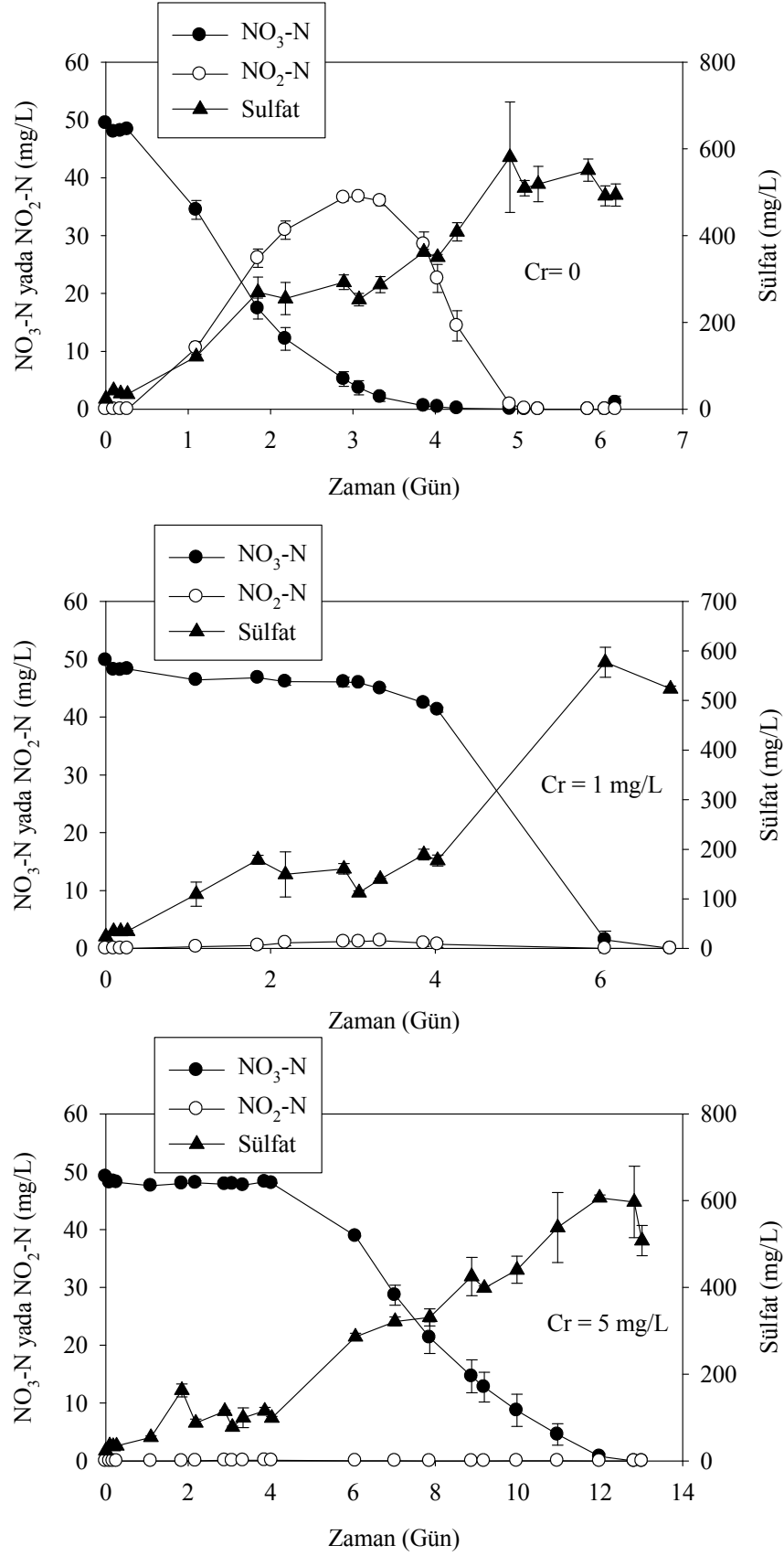
yüksek krom giderim performansları elde edilmiştir. Bunun nedeni ise; mikсотotrofik proѕeste kükürte ilave olarak organik maddenin oksidasyonu sırasında daha kolay ve daha fazla elektron üretilmesidir.

3.2.3. Elementel-Kükürt Bazlı Ototrofik Şartlarda Kesikli Çalışmalar

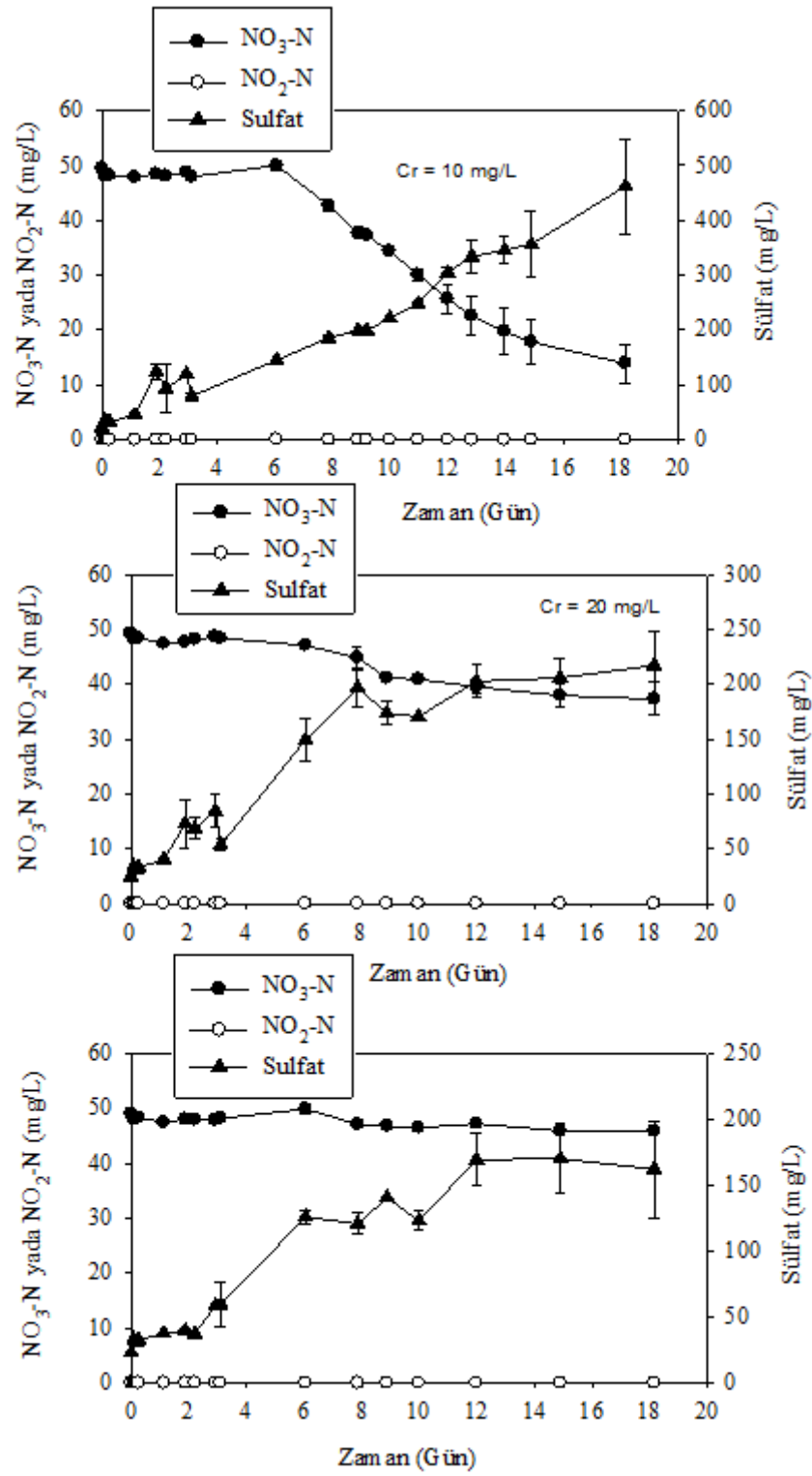
Değişen konsantrasyonlarda krom içeren serum şişelerinde yapılan kesikli çalışmalara ait test sonuçları Şekil 11 ve 12’de sunulmuştur. Krom içermeyen şişelerde aşılama yapılmasından itibaren denitrifikasyon başlamış ve 4. gün de nitrat tamamen tükenmiştir. Nitrat indirgenmesi ile nitrit birikimi meydana gelmiş ve nitratın tükendiği noktada nitrit maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Nitrat tükenmesini takiben hızla nitrin de indirgenmeye başladığı gözlenmiştir (Şekil 11).

Krom içeren şişelerde ilk 4 gün nitrat konsantrasyonlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiş, sonrasında ise hızla tükenmiştir (Şekil 11 ve 12). Krom içeren şişelerde krom içermeyenlerde olduğu gibi nitrit birikimi olmamıştır. Nitrit çalışma boyunca minimum seviyelerde görülmüştür. Bu gözlemin nedeni bilinmemekte olup, nitrit indirgenme hızının krom varlığında arttığı tespit edilmiştir. Yüksek krom içeren şişelerde ise nitrat veya krom indirgenmesi gerçekleşmemiştir (Şekil 11,12 ve 13).

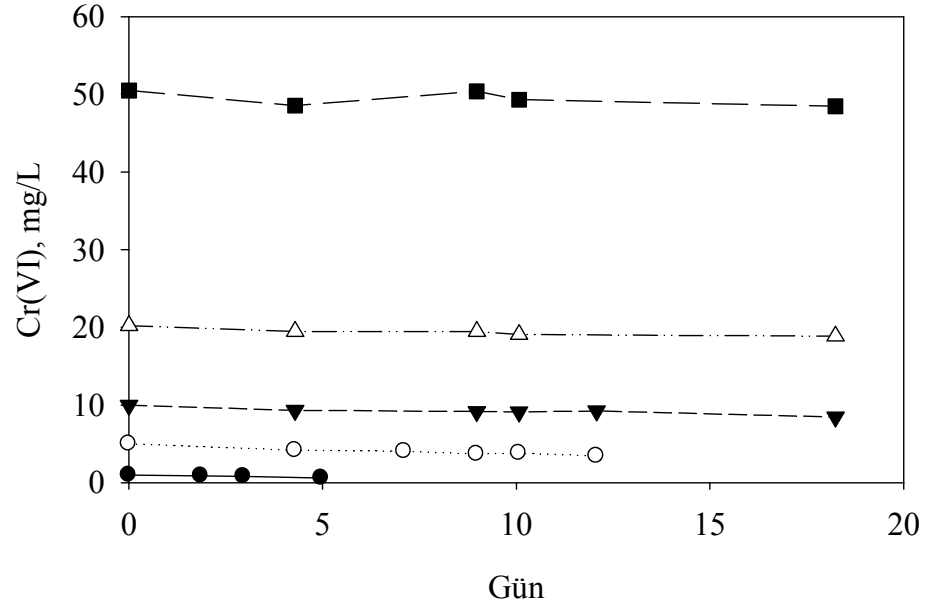
Nitrat ve kromun birlikte olduğu kesikli reaktörlerde sadece 1 mg/L Cr(VI) varlığında krom indirgenmesi kısmi (%40 civarında) gözlenmiş olup, daha yüksek konsantrasyonlarda ise önemli bir indirgenme gözlenmemiştir (Şekil 13). Bu sonuçlar da kolon reaktörlerde gözlenen sonuçları (Şekil 4) doğrulamaktadır. Ayrıca, 1 mg/L Cr(VI) içerip nitrat bulunmayan fakat mikroorganizma içeren şişede de krom giderimi test edilmiştir. Nitrat içeren kesikli reaktöre kıyasla nitrat içermeyen testte daha yüksek krom indirgeme verimi elde edilmiştir (Şekil 14). Bu sonuç bize nitrat varlığının krom indirgenmesini inhibe ettiğini göstermiştir. Bakteri eklenmeyen reaktörlerde krom gideriminin gözlenmemesi, kromun tamamen biyolojik olarak giderildiğini göstermektedir.



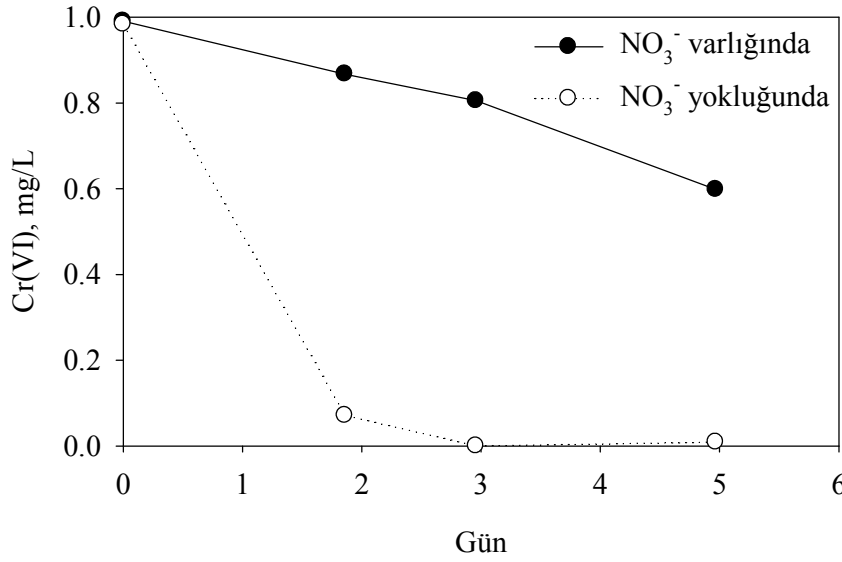
Şekil 11. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda krom yokluğunda, 1 mg/L ve 5 mg/L krom varlığında kesikli reaktörlerde ototrofik denitrifikasyon performansları



Şekil 12. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda krom yokluğunda, 10, 20 ve 50 mg/L krom varlığında kesikli reaktörlerde ototrofik denitrifikasyon performansları



Şekil 13. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda denitrifikasyon performansının test edildiği kesikli reaktörlerde Cr(VI) indirgeme performansları



Şekil 14. Elementel kükürt-bazlı ototrofik koşullarda nitrat varlığında ve yokluğunda Cr(VI) indirgenme performansı

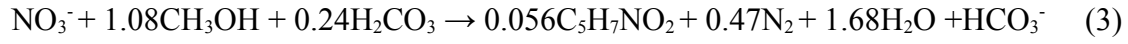
3.3. Heterotrofik Kolon Biyoreaktör Performansı

3.3.1. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörde Denitrifikasyon Performansı

Çalışmanın bu aşamasında heterotrofik denitrifikasyon prosesiyle eş zamanlı olarak Cr(VI) ve nitrat giderimi araştırılmış olup, sonuçlar ototrof ve mikсотrof denitrifikasyon prosesleriyle elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Ayrıca, hem sürekli akımlı biyoreaktörde hem de kesikli reaktörlerde Cr(VI)'nın heterotrofik denitrifikasyon proses performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kurulan reaktör 156 gün boyunca heterotrofik şartlar altında işletilmiş olup, eş zamanlı olarak nitrat ve krom giderimi Tablo 3'de gösterilen koşullar altında araştırılmıştır. Birinci periyotta mikroorganizmaların ortam şartlarına adapte olması amacı ile reaktör yüksek hidrolik bekleme zamanında ve krom yokluğunda işletilmiş olup, hidrolik bekleme zamanı (HRT) ve nitrat yükleme hızı sırasıyla 1,29 gün ve 1,60 mg/(L.saat) değerlerinde tutulmuştur. İkinci periyotta hidrolik bekleme zamanı 0,5 gün değerine düşürülmüş ve tüm çalışma boyunca bu seviyede tutulmuştur. İşletmenin üçüncü periyotundan itibaren reaktöre Cr(VI) eklenmeye başlanmış ve kademeli olarak Cr(VI) konsantrasyonu artırılarak 20 mg/L'ye kadar çıkartılmıştır (periyot 3-8, Tablo 1). Dördüncü periyotta giriş NO₃-N konsantrasyonunun 75 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte performans bozulmuş ve reaktörde verimi arttırmak için metanol konsantrasyonu 142 mg/L seviyesinden 214 mg/L seviyesine çıkarılmıştır. Reaktör işletimi süresince giriş nitrat konsantrasyonu 1-3 periyotlarda 50 mg/L, 4-8 periyotlarında ise 75 mg/L de tutulmuştur. Metanol/NO₃-N oranı ise 1,89-3,41 arasında değişmiş olup, 1 mg/L NO₃-N giderimi için gereken metanol konsantrasyonu çalışma koşullarında belirlenmeye çalışılmıştır.

Reaktörde ölçülen parametrelerin değişimleri Şekil 15'de sunulmuştur. İlk iki periyotta tam denitrifikasyon gerçekleşmiş ve çıkışta nitrat veya nitrite rastlanmamıştır. Üçüncü periyottan itibaren reaktöre 0,5 mg/L konsantrasyonunda krom vermeye başlandıktan sonra 100 mg NO₃-N/(L.gün) olan denitrifikasyon hızı düşmeye başlamış 84 mg NO₃-N/(L.gün) değerine kadar gerilemiştir. Çıkıştaki nitrat konsantrasyonu da kademeli olarak artarak 8 mg/L NO₃-N seviyelerine yükselmiştir (Şekil 15). Reaktör girişindeki organik madde miktarının 123 mg/L'den 142,5 mg/L metanol'e yükseltilmesiyle birlikte (Tablo 3 ve Şekil 15) heterotrofik denitrifikasyon için gerekli olan organik madde sağlanmış ve kısa zamanda tekrar tam denitrifikasyon gözlenmiştir.

Reaksiyon 1'e göre teorik metanol ihtiyacı ise 2,47 mg metanol/mg NO₃-N'dir. Üçüncü periyoda kadar metanol/NO₃-N oranı stokiometrik değerde tutulmuş ve tam denitrifikasyon gözlenmiştir. Cr(VI) ilavesinden sonra mikroorganizmaların daha yüksek metanole ihtiyaç duymasının iki nedeni olabilir. İlki Cr(VI)'nın da indirgenmesi için metanole ihtiyaç duyulması, ikincisi ise Cr(VI) varlığında mikroorganizmaların onarım ve diğer hücrel faaliyetler için daha fazla organik maddeye ihtiyaç duymasındır.

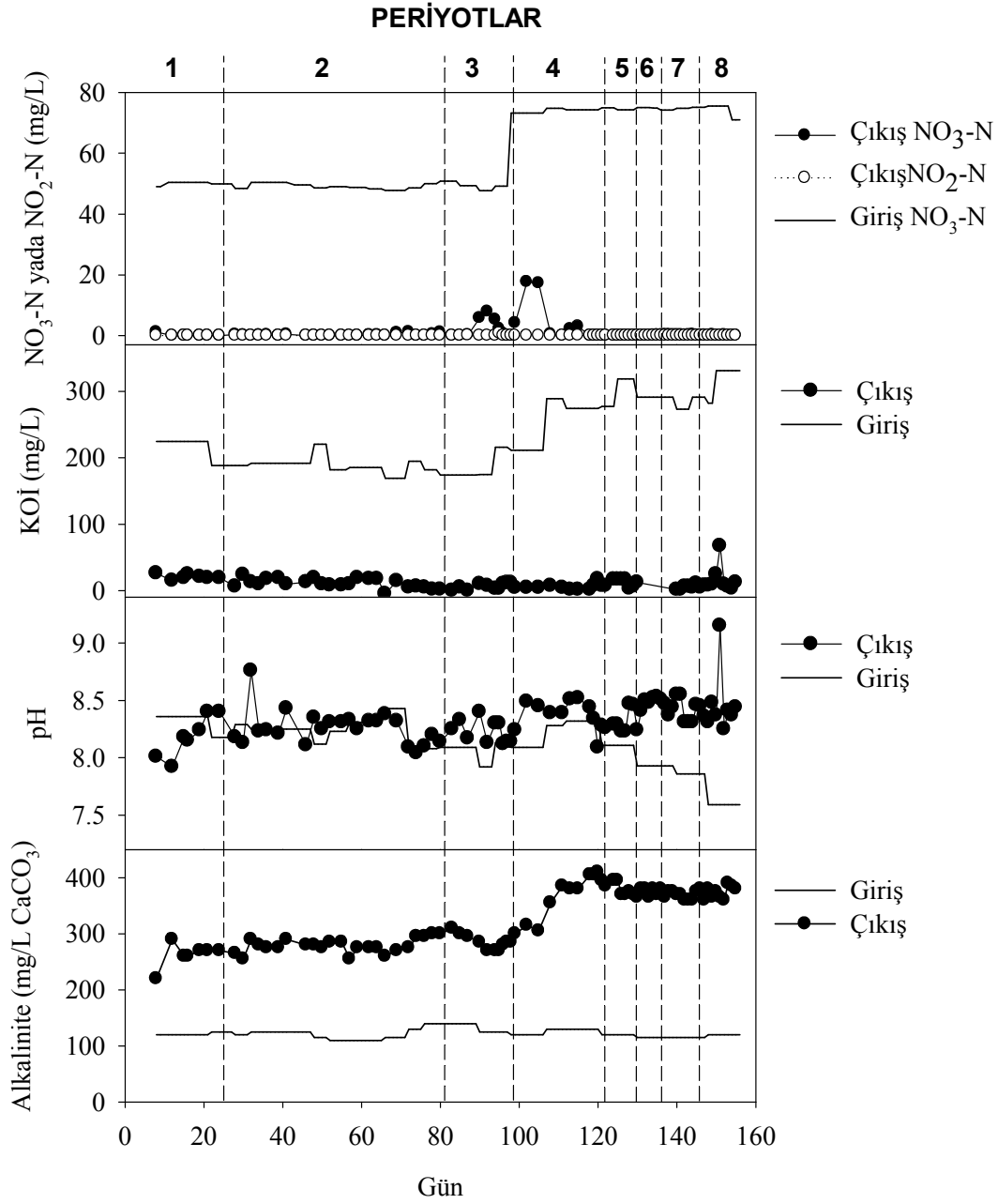


Reaksiyon 3'den görüldüğü gibi Cr(VI) indirgenmesi için gereken teorik metanol sadece 0,3 mg/mgCr(VI)'dır. Bu durumda 0,5 mg/L Cr(VI) sadece 0,15 mg/L metanole ihtiyaç duyulacak olup, Cr(VI) ilavesiyle artan organik madde ihtiyacının nedeni; krom ilavesiyle mikroorganizmaların onarım ve diğer hücrel faaliyetleri için daha fazla organik maddeye ihtiyaç duyulmasıdır.

Dördüncü periyottan itibaren giriş nitrat konsantrasyonu 50 mg/L'den 75 NO₃-N/L'ye yükseltilmiştir. Organik madde yetersizliğinden tekrar bir performans düşüklüğü meydana gelmiştir. Reaktöre verilen organik madde miktarı %50 arttırılarak gerekli metanol/NO₃-N oranı 2,85 mg metanol/mg NO₃-N'e (Tablo 3) yükseltilmesi durumunda reaktörün performansı tekrar iyileştirilmiştir.

Besinci ve daha sonraki periyotlarda denitrifikasyon performansın da bir değişiklik olmamış çalışmanın son bölümüne kadar 150 mg NO₃-N/(L.gün) denitrifikasyon hızı ile tam denitrifikasyon gerçekleşmiştir (Şekil 15). Dolayısıyla 20 mg/L Cr(VI) konsantrasyonu dahi heterotrofik denitrifikasyon prosesini olumsuz olarak etkilememiştir.

Reaktör giriş ve çıkışında pH sürekli olarak nötral seviyelerde seyretmiştir (Şekil 15). Heterotrofik denitrifikasyon süresince reaksiyon 3'de görüldüğü gibi alkalinite üretilmektedir. Şekil 15'den de görüldüğü gibi çıkış alkalinite konsantrasyonları girişe göre artmış olup, giriş nitrat konsantrasyonun 75 mg/L NO₃-N değerine çıkarılmasıyla çıkış alkalinite yükselmiştir. Reaksiyon 3'de görüldüğü gibi 1 mg/L NO₃-N'nin indirgenmesiyle 3,57 mg/L CaCO₃ üretilmektedir. Bu durumda 50 ve 75 mg/L NO₃-N indirgenmesi sonucunda 178 mg/L CaCO₃ ve 268 mg/L CaCO₃ alkalinite üretilmektedir.

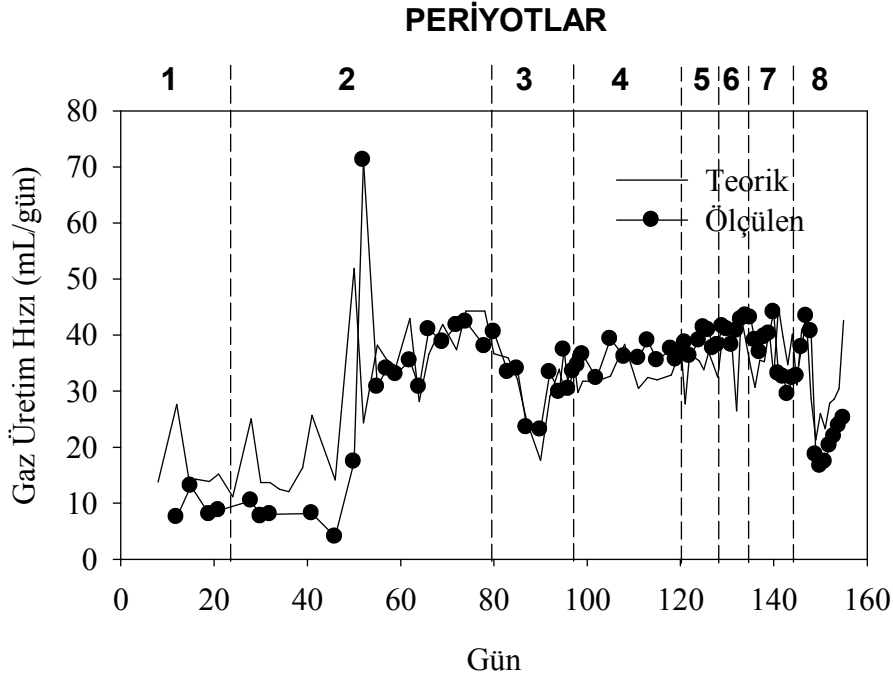


Şekil 15. Heterotrofik denitrifikasyon yapan biyoreaktörde eş zamanlı nitrat ve Cr(VI) giderimine ait sonuçlar

Yapılan çalışmalarda reaktör girişinde alkalinite 122±8 mg/L CaCO₃, 50 mg/L ve 75 mg/L NO₃-N beslenmesi durumunda ise çıkış alkalinite konsantrasyonları, sırasıyla, 277,5±16 mg/L CaCO₃ ve 372±22 mg/L CaCO₃ dür. Bu durumda 50 mg/L NO₃-N ile reaktörün beslenmesi sırasında 155,5 mg/L CaCO₃ ve 75 mg/L NO₃-N ile beslenmesi durumunda da 250 mg/L CaCO₃ alkalinite üretilmiştir. Üretilen alkalinite değerleri hesaplanan teorik değerlere son derece yakındır. Reaktör giriş ve çıkışlarında yapılan KOİ analizleri de Şekil 15’de

sunulmuştur. İşletme süresince çıkış KOİ konsantrasyonu ortalama değeri 10 mg/L civarındadır.

Reaktör işletimi boyunca oluşan gaz miktarı ve teorik olarak üretilmesi gereken gaz miktarı kıyaslanarak Şekil 16 verilmiştir. Teorik olarak üretilmesi gereken gaz ve ölçülen gaz hızları birbirine son derece yakın olup, nitratin denitrifikasyon prosesiyle azot gazına dönüştüğünü göstermektedir.



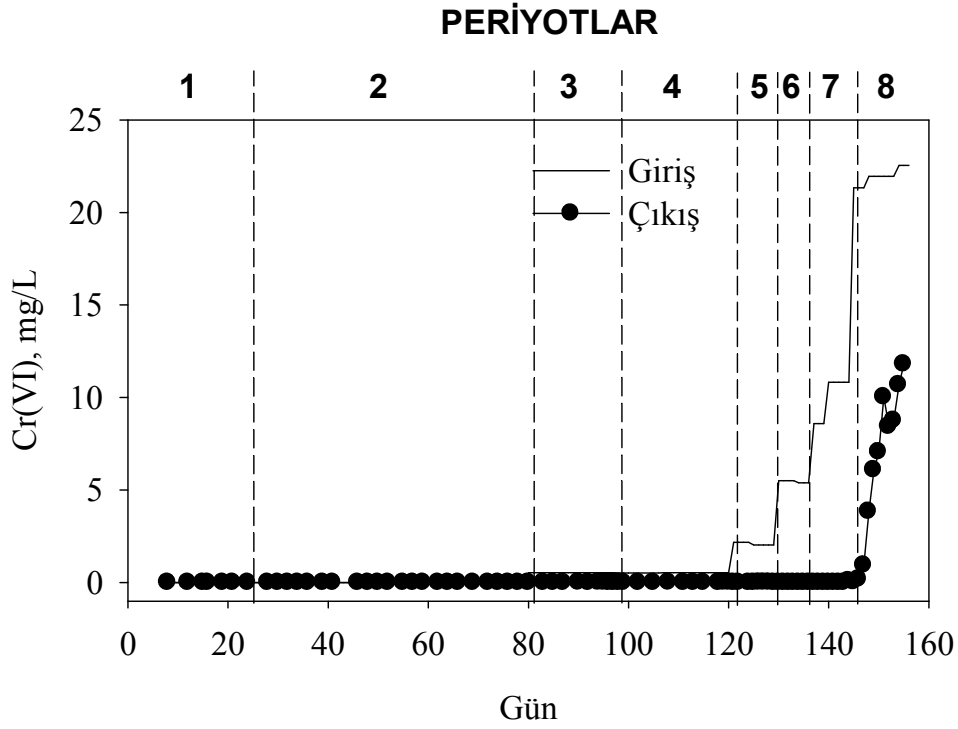
Şekil 16. Oluşan ve teorik gaz oluşum hızlarının kıyaslanması

3.3.2. Heterotrofik Kolon Biyoreaktörde Krom Giderimi

Biyoreaktör girişinde 0,5, 2, 5, 10 ve 20 mg/L Cr(VI) olacak şekilde kademeli olarak krom konsantrasyonu arttırılmıştır. İlk olarak reaktör yatak malzemesinin Cr(VI)'yı adsorbe edip etmediğini anlamak için adsorbsiyon çalışması yapılmış olup kolon malzemesinin Cr(VI)'yı absorbe etmediği tespit edilmiştir.

Reaktörde 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuna kadar %99 Cr(VI) ve toplam krom giderimi gözlenmiştir. Reaktör çıkışında Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonlarının yakın olması; indirgenmiş haldeki Cr(III)'ün çökerek reaktörde kaldığını göstermektedir. Bunun nedeni reaktör pH değerinin Cr(OH)_3 çökmesi için uygun olması ve kolonun bir filtre görevi yapmasıdır. Sekizinci periyotta reaktör girişindeki Cr(VI) konsantrasyonunun 20 mg/L'ye

çıkarılmasıyla çıkış suyunda Cr(VI) ve toplam krom konsantrasyonları hızla yükselmiş ve Cr giderim verimi %41 seviyesine kadar düşmüştür (Şekil 17). Performansı iyileştirmek amacı ile metanol miktarı %20 arttırılmış olsa da bir iyileşme gözlenmemiştir. Son periyotta her ne kadar Cr giderim verimi düşse de tam denitrifikasyon gözlenmeye devam edilmiştir. Dolayısıyla, 20 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda dahi heterotrofik denitrifikasyon olumsuz etkilenmemiştir.



Şekil 17. Biyoreaktör giriş ve çıkışında krom konsantrasyonlarının zamanla değişimi

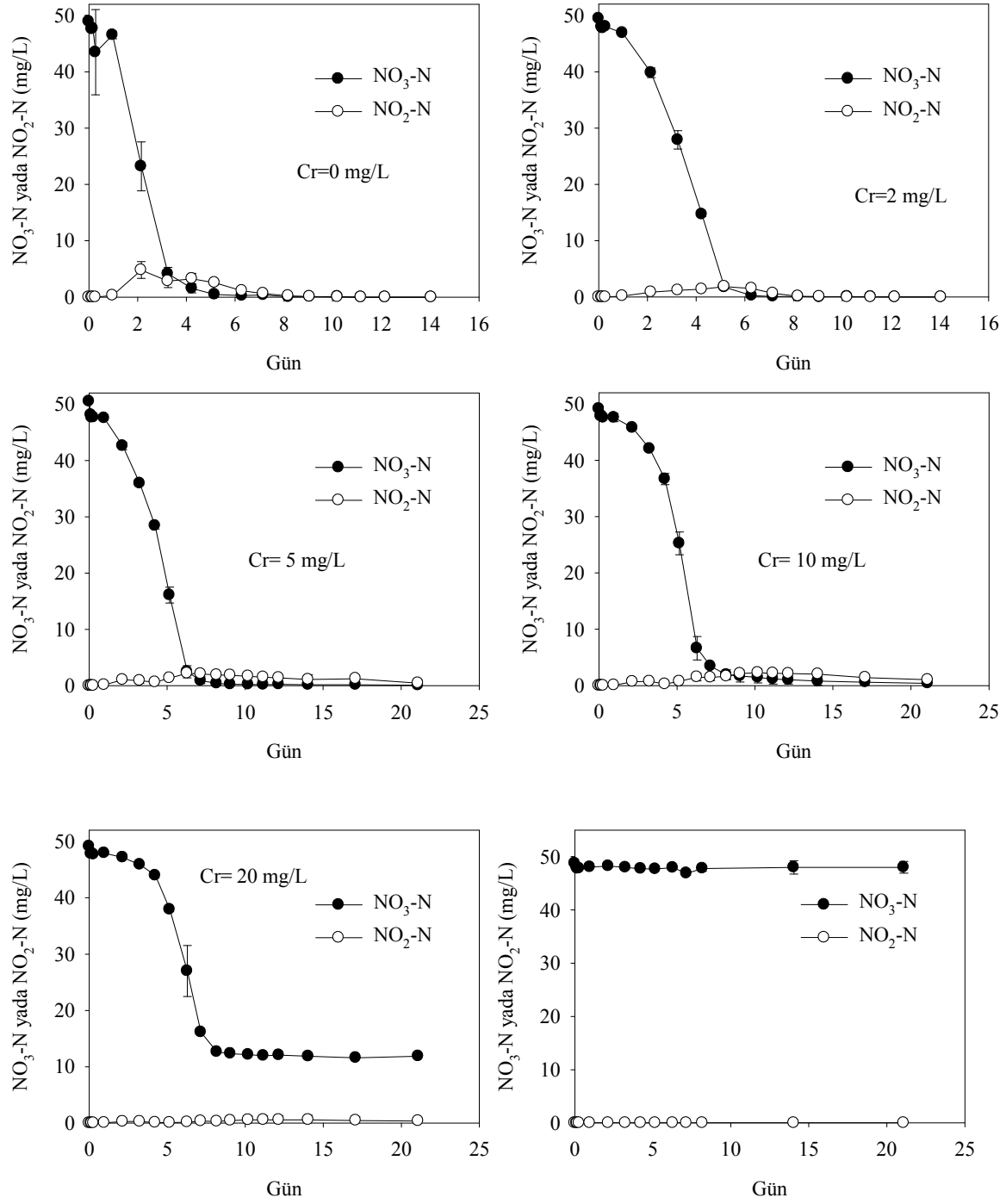
Bu sonuçlara dayanılarak 10 mg/L Cr(VI) ve daha düşük seviyelerde heterotrofik denitrifikasyon ile nitrat ve Cr(VI)'nın eş zamanlı olarak giderilebileceği gösterilmiştir. Önceki ototrofik ve mikсотrofik denitrifikasyon çalışmalarında belirtildiği gibi ototrofik denitrifikasyon prosesinin yüksek krom konsantrasyonlarından olumsuz şekilde etkilenmesine rağmen, heterotrofik denitrifikasyon prosesi etkilenmemiştir.

3.3.3. Heterotrofik Koşullarda Kesikli Çalışmalar

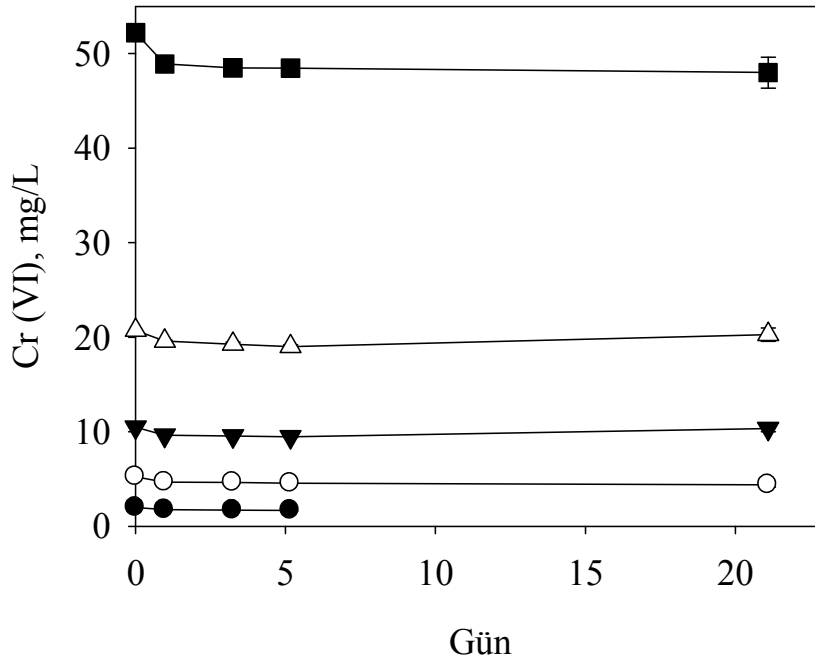
Yapılan çalışmalarda krom içermeyen ve farklı konsantrasyonlarda Cr(VI) içeren kesikli reaktörlerde denitrifikasyon performansı izlenmiştir (Şekil 18). Cr(VI) yokluğunda 50 mg/L NO₃-N üç gün içerisinde tamamen giderilmektedir. Krom ilavesiyle denitrifikasyon hızı düşmüş ve 20 mg/L Cr(VI) varlığında nitrat tamamen tüketilememiş olup, 10 mg/L NO₃-N civarında nitrat sabit kalmıştır. Reaktörün 10 gün boyunca inkübasyonuna rağmen daha fazla

giderim gözlenmemiştir. Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L'ye çıkarılmasıyla birlikte nitrat giderimi tamamen durmuş ve 20 gün boyunca herhangi bir giderim gözlenmemiştir. Ototrofik kesikli çalışmalarda olduğu gibi heterotrofik çalışmalarda da nitrit birikimi minimum düzeyde kalmıştır.

Heterotrofik kesikli reaktörlerde önemli derecede Cr(VI) giderimi gözlenmemiştir (Şekil 19). Sürekli akımlı kolon biyoreaktörde Cr(VI) giderimi gözlenmiş olmasına rağmen kesikli reaktörlerde önemli bir giderim gözlenmemiştir. Bunun nedeni kesikli reaktörlerde nitrat konsantrasyonunun yüksek olması ve Cr(VI) indirgenmesini inhibe etmesidir. Ayrıca, kesikli reaktörlerde kullanılan biyokütle reaktör işletiminin 68. gününde alınmış olup, biyokütle sadece 0,5 mg/L Cr(VI)'ya akliye olmuştur.



Şekil 18. Kesikli reaktörlerde Cr(VI)'nın heterotrofik denitrifikasyon prosesine etkileri



Şekil 19. Heterotrofik kesikli reaktörlerde Cr(VI) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

REFERANSLAR

BUERGE I.J., Hug S.J., Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II), *Environmental Science and Technology*, 31, 1426–32, (1997).

CHANG I.S., Kim B., Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition, *Chemosphere*, 67, 218–26, (2007).

CHUNG J., Nerenberg R., Rittmann B.E., Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Water Research*, 40, 1634–42, (2006).

CHUNG J., Rittmann B.E., Her N., Lee S.H., Yoon Y., Integration of H₂-based membrane biofilm reactor with RO and NF membranes for removal of chromate and selenate, *Water Air Soil Pollution*, 207, 29–37, (2010).

DOGAN N.M., Kantar C., Gulcan S., Dodge C.J., Yilmaz B.C., Mazmanci M.A., Chromium (VI) bioremoval by *Pseudomonas* bacteria: role of microbial exudates for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination, *Environmental Science and Technology*, 45, 2278–85, (2011).

LEE K.C., Rittmann B.E., Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Research*, 36, 2040–52, (2002).

LEE S.E., Lee J.U., Chon H.T., Lee J.S., Microbiological reduction of hexavalent chromium by indigenous chromium-resistant bacteria in sand column experiments, *Environ. Geochem. Health.*, 30, 141–5, (2008).

LIU H., Jiang W., Wan D., Qu J., Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 23–28, (2009).

MOON H.S., Shin D.Y., Nam K., Kim J.Y., A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier, *Chemosphere*, 73, 723–8, (2008).

OH S.E., Yoo Y.B., Young J.C., Kim I.S., Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions, *Journal of Biotechnology*, 92, 1–8, (2001).

ROCCA C.D., Belgiorno V., Meriç S., Overview of in-situ applicable nitrate removal processes, *Desalination*, 204, 46–62, (2007).

SAHİNKAYA E., Dursun N., Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement, *Chemosphere*, 89, 144–9, (2012).

SOARES, M.I.M., Denitrification of groundwater with elemental sulfur, *Water Research*, 36, 1392–5, (2002).

SAHİNKAYA E., Dursun N., Kilic A., Demirel S., Uyanik S., Cinar O., Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production, *Water Res.*, 45, 6661–7, (2011).

SHARMA S.K., Petrusovski B., Amy G., Chromium removal from water: a review. *J. Water Supply Res. Technol.*, 57, 541–53, (2008).

SİERRA-ALVAREZ, R., Beristan-Cardoso R., Salazar M., Gomez J., Razo-Flores E., Field J.A., Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Research*, 41, 1253–62, (2007).

SMITH W.L., Gadd G.M., Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. *J Appl Microbiol.*, 88, 983–91, (2000).

STASINAKIS S.A., Thomaidis N.S., Mamais D., Karivali M., Lekkas D.T., Chromium species behavior in the activated sludge process, *Chemosphere*, 52, 1059–67, (2003).

WIELINGA B., Mizuba M.M., Hansel C.M., Fendorf S., Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 522–7, (2001).

YEŞİLNACAR M., Şahinkaya E., Naz M., Ozkaya B., Neural network prediction of nitrate in groundwater of Harran Plain, *Environmental Geology*, 56, 19–25, (2008).

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 112Y008
Proje Başlığı: İçme Sularından Eş Zamanlı Olarak Nitrat ve Cr(VI) Giderimi Amacıyla Heterotrofik, Kükürt-Bazlı Ototrofik ve Miksotrofik Denitrifikasyon Proseslerin Araştırılması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA Araştırmacı: Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Göztepe-İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.04.2012-15.04.2013
Öz (en çok 70 kelime) Projede; heterotrofik, elementel kükürt-bazlı ototrofik ve miksotrofik denitrifikasyon prosesleri nitrat ve Cr(VI) indirgeme amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla; üç adet kolon biyoreaktör 150 günden fazla bir süre boyunca işletilmiştir. Ayrıca, kesikli çalışmalar yapılarak Cr(VI)'nın denitrifikasyona etkileri de araştırılmıştır. Bütün proseslerde yüksek performans gözlenmiş olsa da; arıtılmış suyun organik madde ile kontaminasyon riskinin azaltılması veya tamamen elimine edilmesi nedeniyle uygun koşullarda elementel-kükürt bazlı ototrofik ve miksotrofik denitrifikasyon proseslerinin tercih edilmesi önerilmektedir.
Anahtar Kelimeler: Ototrofik denitrifikasyon, miksotrofik denitrifikasyon, krom, içme suyu denitrifikasyonu
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Değil ☒ Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. Adem Kılıç ve Erkan Sahinkaya, "Elementel Kükürt Bazlı Miksotrofik Denitrifikasyon Prosesleriyle Eş Zamanlı Nitrat ve Kromat Gideriminin Sabit Yataklı Kolon Reaktörlerde İrdelenmesi" Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII- 22-23/11/2012 2. Erkan Sahinkaya, Adem Kilic, Beste Calimlioglu, Yasemin Toker, "Simultaneous Bioreduction of Nitrate and Chromate Using a Sulfur-Based Mixotrophic Denitrifying Column Bioreactor" Bioresource Technology adlı dergise sunuldu. 3. Adem Kilic, Erkan Sahinkaya "Sulfur-based autotrophic and heterotrophic denitrification for nitrate and Cr(VI) removal from drinking water" Hazırlık aşamasında.