

## Kükürt Bazlı Miksotrofik Denitrifikasyon Prosesinde Azot/Fosfor (A/F) Oranının Nitrat Giderimine Etkisi

Arzu ÖZTÜRK<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojileri Bölümü, Aksaray  
(ORCID: [0000-0002-4029-7852](https://orcid.org/0000-0002-4029-7852))



### Anahtar Kelimeler:

İçme suyu,  
Miksotrofik  
denitrifikasyon,  
Azot/fosfor oranı

### Öz

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de de tarımsal sulama, yoğun gübreleme, atıksuların uygunsuz deşarjı gibi nedenlerle sularda nitratın arttığı görülmektedir. Sağlığa zararları nedeniyle nitratın giderimi için pek çok arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Bu çalışmada mevcut nitrat giderim yöntemlerine alternatif, etkin ve avantajlı bir yöntem olan mikso-trofik denitrifikasyon kullanılmıştır. Bu yöntem ototrofik ve heterotrofik denitrifikasyonun birlikte kullanılması esasına dayanır. Bu çalışmada mikso-trofik denitrifikasyonun etkin bir şekilde gerçekleşmesi için gerekli optimum A/F oranının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kurulan laboratuvar ölçekli kolon reaktörlerde elektron vericinin kükürt ve metanol, elektron alıcının nitrat olduğu bir sistem kurulmuştur. Literatür incelenerek 5/1, 5/0,5, 5/0,25, 5/0,1 A/F oranları seçilmiş ve bu oranlarda reaktörler işletilmiştir. İşletme koşullarının belirlenmesinde motivasyon, besine eklenecek fosfat miktarı için optimum mikso-trofik koşulları sağlayacak minimum miktarın tespiti olmuştur. Reaktör sıcaklığının 20±5 C<sup>0</sup> olduğu koşullarda mikso-trofik denitrifikasyonun ÇOK/NO<sub>3</sub>-N 0,66 oranında gerçekleştiği bulunurken, optimum A/F oranının 5/0,5 olarak bulunmuştur. Böylece hem ÇOK/NO<sub>3</sub>-N oranı hem de A/F oranı literatürde bildirilen değerlerden daha düşük olduğu halde mikso-trofik denitrifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

## The Effect of Nitrogen / Phosphorus (N/F) Ratio on Nitrate Removal in Sulfur Based Mixotrophic Denitrification Process

### Keywords:

Drinking water,  
Mixotrophic denitrification,  
Nitrogen/phosphorus ratio

### Abstract

As in the whole world, nitrate is increasing in water resources in Turkey. Many treatment technologies have been developed for nitrate removal due to their health hazards. In this study, mixotrophic denitrification, which is an effective and advantageous alternative to existing nitrate removal methods, was used. This method is based on the combined use of autotrophic and heterotrophic denitrification. In this study, it was aimed to determine the optimum N/P ratio required for mixotrophic denitrification. For this purpose, a system in which the electron donor is sulfur and methanol and the electron acceptor is nitrate has been established. According to the literature, 5/1, 5/0,5, 5/0,25, 5/0,1 N/P ratios were selected and reactors were operated at these ratios. The motivation in determining the operating conditions was the determination of the minimum amount of phosphate to be added to the food. While mixotrophic denitrification was found to occur at a ratio of DOC/NO<sub>3</sub>-N of 0,66, the optimum N/P ratio was found to be 5/0,5. Although these values were lower than the values reported in the literature, it was observed that the mixotrophic denitrification was successful.

\*Sorumlu yazar: [arzukilic@aksaray.edu.tr](mailto:arzukilic@aksaray.edu.tr)

Geliş Tarihi: 15.11.2021, Kabul Tarihi: 10.02.2022

## 1. Giriş

İçme sularında bulunan ve sağlık açısından sakıncalı görülen nitrat iyonunun sınır değeri, EPA, WHO ile dünyada 10 mg NO<sub>3</sub>-N/L, TS 266 standardı ile Türkiye’de 11,3 NO<sub>3</sub>-N/L olarak belirlenmiştir [1]. Nitrat, bir kirletici olarak yer altı sularında ve içme sularında, tarımsal faaliyetler, atıksuların araziye deşarjı gibi nedenlerle karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu alanlarda yüksek nitrat konsantrasyonları gözlenmektedir. Pek çok çalışma, birçok ülkede yeraltı suyunda nitrat konsantrasyonunda artış olduğunu göstermektedir. Amerika’da içme suyu kaynağı olan kuyuların %10-25’inde nitrat konsantrasyonlarının sınır değerlerin oldukça üstüne çıktığı bildirilmektedir [2]. Avrupa’da ise tarım alanı olarak kullanılan bölgelerde bulunan yeraltı sularında nitrat konsantrasyonlarının yükseldiği ifade edilmektedir [3].

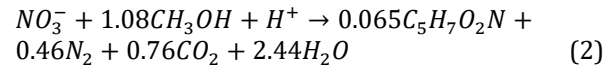
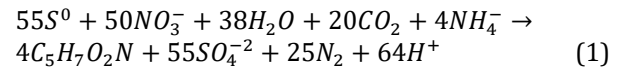
Türkiye’de de pek çok bölgede yapılan çalışmalarda yüksek nitrat konsantrasyonlarına rastlanmıştır [4]-6]. Harran ovasında yapılan bir çalışmada bölgede bulunan su kuyularının bazılarında nitrat konsantrasyonunun 180 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N’ye kadar yükseldiği ortalama nitrat konsantrasyonunun ise 35 mg/L NO<sub>3</sub>-N olduğu bildirilmiştir. Aksaray ili ve çevresinde bazı bölgelerde nitrat konsantrasyonunun sınır değerleri aştığı görülmektedir [7]. Aksaray ili içme suyu kaynaklarında yapılan başka bir çalışmada Bağlıköy ve Helvadere yeraltı sularında yüksek oranda nitrite rastlanmıştır. Melendiz, Karasu çayları ile bu kaynaklardan beslenen Mamasun barajında da nitrit ve amonyum değerleri oldukça yüksek bulunmuştur [6].

Nitratin insan sağlığı üzerine bilinen en yaygın toksik etkisi bebeklerde meydana getirdiği methemoglobinemi ve nitrat, nitrit alımının meydana getirebileceği kanser oluşumudur [8, 9]. Bu nedenle içme suyu olarak kullanılan sulardan nitratin giderilmesi gerekmektedir. Ucuz olması ve kolay bulunabilmesi nedeniyle kükürt, nitrat içeren suların denitrifikasyonu için oldukça iyi bir alternatiftir. Ayrıca, elementel kükürt toksik olmaması, yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay taşınabilmesi, suda çözünmemesi, stabil olması ve yan ürün olarak oluşabilmesi nedeniyle daha avantajlıdır. Bu proses in-situ (yerinde arıtım) ve sabit yataklı veya akışkan yataklı reaktörlerde ex-situ olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, elementel kükürtün elektron verici olarak kullanıldığı ototrofik denitrifikasyon prosesi, yer altı sularından

nitrat giderimi için iyi bir alternatiftir. Ototrofik denitrifikasyon kullanımı ile diğer (fiziko-kimyasal prosesler ve heterotrofik denitrifikasyon) nitrat giderimi için kullanılan proseslerin pek çok dezavantajı elimine edilebilmektedir. Bu dezavantajların en önemlilerinden birkaçına değinilecek olursa bunlar; 1) çıkış suyunda organik madde kalıntılarının bulunması, 2) bakteri büyümesinin fazla olmasından dolayı çıkış suyunda bakteri kaçağı problemlerinin yaşanması, 3) elektron verici olarak kullanılan maddelerden dolayı ekonomik olmamasıdır [10].

Bununla birlikte kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun da bazı dezavantajları vardır. Bunlar asit ve sülfat üretimidir [11]. Asit üretimi giriş suyuna eklenecek bikarbonat ilavesi ile dengelenebilmektedir. Ancak proses sonrası çıkış sülfat değerleri izin verilen sınır değer üzerine çıkabilmektedir. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyonun dezavantajı olan asit üretimi ve sülfat üretimini ortadan kaldıracak çözüm ise miksotrofik denitrifikasyondur [12].

Miksotrofik denitrifikasyon, aynı reaktör içerisinde ototrofik denitrifikasyon ile heterotrofik denitrifikasyonun birlikte gerçekleştirilmesidir. Ototrofik denitrifikasyon sonucu asit üretilirken (Denklem 1), heterotrofik denitrifikasyon sonucunda alkalinite (Denklem 2) üretilmektedir. Ayrıca, heterotrofik denitrifikasyon prosesi oldukça hızlı ve ototrofik denitrifikasyon prosesindeki gibi sülfat üretimi söz konusu değildir. Her iki prosesin avantajları birleştirilerek dezavantajlarını elimine etmek mümkün olabilmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon ile üretilen alkalinite ototrofik denitrifikasyon için kullanılabilir.



Ayrıca, nitratin heterotrofik yolla giderileceği miktar K/A oranıyla ayarlanmak suretiyle çıkış sülfat konsantrasyonu da sınır değerlerin altında tutulabilir.

Heterotrofik denitrifikasyon ve ototrofik denitrifikasyonun birlikte kullanıldığı, her iki prosesin avantajlarından bir arada yararlanılabilen bu proses ile hem giriş alkalinite ihtiyacı ortadan kaldırılabilir, hem sülfat konsantrasyonu kontrol altına alınabilir, hem de düşük A/F oranı kullanılarak ilave kimyasal maliyeti düşürülebilir

[1]. Stekiyometrik eşitliklerden yola çıkarak hesaplama yapıldığında mikstotrofik denitrifikasyon ile sülfatın sınır değerlerin altına düşürülmesi için nitratın yaklaşık %40'ının heterotroflar ve %60'nın da ototroflar tarafından giderilmesi gerektiği ortaya konmuştur.

Heterotrofik denitrifikasyon ve ototrofik denitrifikasyonun birlikte kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde prosese etki eden faktörlerin K/A oranı, nitrat giderim hızı, A/F oranı, HBS, sıcaklık, alkalinite ve pH olduğu bildirilmiştir [9, 13-17]. Prosesi etkileyen faktörler üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır ancak fosforun etkisinin incelendiği çalışmaların oldukça az olduğu görülmüştür. Fan vd., (2018) yaptıkları çalışmada fosfor ilave edilmediği durumlarda nitrat giderim veriminin %60 seviyelerinde kaldığını, aralıklı yapılan fosfat ilavelerinin bile nitrat giderim verimini %91'e kadar yükselttiğini bildirmiştir.

Gerçek ölçekli membran biyoreaktörlerin ve aktif biyolojik filtrelerin kullanıldığı bir başka çalışmada ise denitrifikasyonun gerçekleştirilebilmesi için gerekli minimum nitrat ve fosfat konsantrasyonu farklı fosfat değerleri çalışılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada  $PO_4\text{-P}/NO_3\text{-N}$  oranının 0,0086 mg/L daha az olduğu durumlarda denitrifikasyonun sınırlandığı bildirilmiştir [18].

Hem içme sularında hem atıksularda nitrat gideriminde denitrifikasyon prosesinde fosfatın etkinliği üzerine pek çok bilgiye ulaşılabilir. Ancak heterotrofik denitrifikasyon ve ototrofik denitrifikasyonun birlikte kullanıldığı proseslerde fosfatın sınırlayıcı etkisinin ve A/F oranının optimum değerinin ne olduğu konusunda literatürde bir boşluk olduğu görülmüştür.

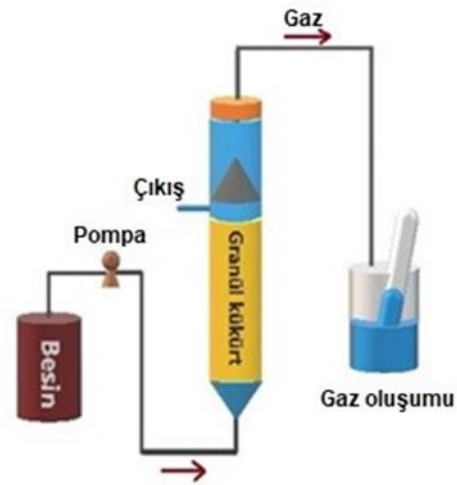
Bu nedenle çalışmada mikstotrofik denitrifikasyonun gerçekleşmesinde önemli olduğu görülen A/F oranının optimum değerinin belirlenmesi ve kimyasal kullanımının minimum düzeyde tutularak sistemin en ekonomik düzeyde işletilebilmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Kolon reaktör kurulumu

Çalışmada kullanılan cam malzemeden yapılmış reaktör şekil 1'de gösterildiği şekilde tasarlanmıştır. Boş yatak hacmi (empty bed volume) 500 mL, çapı ise yaklaşık 5,5 cm olacak şekilde dizayn edilen reaktör yukarı akışlı olarak işletilmiştir. Besin bir peristaltik pompa (MINGYI,

CHINA) yardımıyla reaktöre verilmiştir. Reaktörde kullanılan dolgu malzemesi elementel granül kükürttür (1-4 mm) (Köseoğlu Ak Kükürt/Mersin) (Şekil 1). Granül kükürt reaktörün içerisinde 500 mL'lik hacim kaplayacak miktarda yerleştirilmiştir. HBS (Hidrolik bekleme süresi) 18 saat olarak belirlenmiş ve Nitrat Yükleme hızı 0,066 g  $NO_3\text{-N}/(L.gün)$  de tutulmuştur. Çalışma süresince reaktör sıcaklığının ( $20\pm 5C^0$ ) olması sağlanmıştır Reaktör sıcaklığı cam kolon üzerine yapılandırılan termometre ile ölçülmüştür. Anoksik şartların sağlanması amacıyla giriş besine 10 dk süreyle azot gazı verilmiş ve buzdolabında tutulmuştur.



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon reaktör sistemi

### 2.2. Deneysel prosedür

Çalışmada öncelikli olarak bir kolon reaktörde ototrofik denitrifikasyon koşulları sağlanması için gerçek ölçekli bir arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan bakteriler ile aşılama yapılmıştır. Sistemde elektron verici olarak granül kükürt kullanılmıştır. Kükürt ayrıca bakteriler için de bir büyüme ortamı oluşturmaktadır. Ototrofik denitrifikasyon koşullarının sağlanması amacıyla reaktör nitrat kaynağı olarak 50 mg/L  $NO_3\text{-N}$ , alkalinite kaynağı olarak 250 mg/L  $NaHCO_3$  ve 10 mg/L  $PO_4\text{-P}$  içeren musluk suyu ile beslenmiştir. Bu koşullar bakterilerin adaptasyonunun sağlanması için yaklaşık 2 ay süreyle devam ettirilmiştir. Bu süreçte çıkış suyunda alkalinite, nitrat, nitrit, sülfat ve pH takibi yapılmıştır.

**Tablo 1.** Musluk suyu analiz sonuçları.

| Parametre                                | Birim | Analiz Sonucu |
|--|-------|---------------|
| pH                                       |       | 7,47          |
| Florür (F <sup>-</sup> )                 | mg/L  | 0,285         |
| Klorür (Cl <sup>-</sup> )                | mg/L  | 64,238        |
| Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N) | mg/L  | 2,921         |
| Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )  | mg/L  | 48,745        |
| Sodyum (Na <sup>+</sup> )                | mg/L  | 49,41         |
| Potasyum (K <sup>+</sup> )               | mg/L  | 0,049         |
| Magnezyum (Mg <sup>+2</sup> )            | mg/L  | 22,52         |
| Kalsiyum (Ca <sup>+2</sup> )             | mg/L  | 45,61         |

Çıkışta nitratın tükendiği nitrit oluşumunun gözlenmediği ve çıkış sülfat değerlerinin teorik sülfata yakın değerlere ulaştığı gözlemlendiğinde adaptasyonun süreci sonlandırılmış deneysel çalışmalara başlanmıştır. Bakteri adaptasyonunun sağlanması, ototrofik koşulların oluşması ve nitrat gideriminin gözlenmesinin ardından mikсотrofik denitrifikasyon koşullarının oluşması için besine metanol ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon reaktörün işletme parametreleri Tablo 2’de verilmiştir.

### 2.3. Analizler

**Tablo 2.** Kolon reaktörün işletme parametreleri

| Aşama  | 1     | 2                     | 3                               |
|--|-------|-----------------------|---------------------------------|
| Gün  | 0-60  | 61-150                | 150-221                         |
| Nitrat Yükleme hızı<br>g NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/(L.gün) | 0,066 | 0,066                 | 0,066                           |
| Metanol (mg/L)   | -     | 50<br>75<br>85<br>100 | 85                              |
| A/F oranı  | 5/1   | 5/1                   | 5/1<br>5/0,5<br>5/0,25<br>5/0,1 |
| Bikarbonat (mg/L)  | 250   | 250                   | 250                             |
| Debi (mg/L.gün)  | 660   | 660                   | 660                             |

Besinin hazırlanmasında musluk suyu kullanılmış, içerisine işletme koşullarına uygun şekilde belirli konsantrasyonlarda nitrat, fosfat ve alkalinite kaynağı ilave edilmiştir. Kullanılan musluk suyu analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Çalışma süresince hem besinde hem de çıkış suyunda nitrat, nitrit, sülfat, fosfat, çözünmüş organik karbon (ÇOK), alkalinite ve sertlik analizleri yapılmıştır. Nitrat, nitrit, sülfat ve fosfat

iyonlarının analizinde DIONEX 3000 iyon kromatografi cihazı kullanılmıştır. Sonuçlarda fosfat P, nitrat ve nitrit ise N cinsinden verilmiştir. ÇOK, toplam organik karbon (TOK) Ölçüm Cihazı (Teledyne Tekmar) ile analiz edilmiştir. Alkalinite metil oranj indikatör yöntemi ile standart metotlara göre ölçülmüştür [19]. Sertlik analizleri standart metotlara göre EDTA titrasyon metodu ile analiz edilmiştir [19].

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kükürt dolgulu kolon reaktörde denitrifikasyon

Çalışmanın 1. aşamasında kurulan kolon reaktörde denitrifikasyon koşullarının oluşturulması amaçlanmıştır. Ototrofik denitrifikasyonda electron alıcı olan nitrat 50 mg/L NO<sub>3</sub>-N olarak ortama verilmiştir. HBS’nin 18 saat olduğu işletme koşullarında, pH’ın dengelenmesi amacıyla alkalinite kaynağı olarak sisteme NaHCO<sub>3</sub> verilmiştir. Adaptasyon süresince çıkış suyunda ortalama 75 mg/L CaCO<sub>3</sub> civarında alkalinite ölçüldüğünden, giriş suyu alkalinitesi yaklaşık 250 mg/L CaCO<sub>3</sub> olacak şekilde ayarlanmıştır. pH’ın istenilen aralıkta tutulabilmesi için 250 mg/L CaCO<sub>3</sub> alkalinitenin yeterli geldiği görülmüştür. Ototrofik denitrifikasyon koşullarının oluşması ve adaptasyonun sağlanması için 60 gün boyunca reaktörler (20 ±5 C<sup>0</sup>)’de belirtilen koşullarda çalıştırılmıştır (Tablo 2). 1. Aşamının sonunda nitratın yaklaşık %99 verimle giderildiği gözlenmiş ve 2. Aşamaya geçilmiştir (Şekil 2A). 2. aşamada mikсотrofik denitrifikasyon koşullarının oluşması için reaktöre 50 mg/L metanol verilmeye başlanmıştır.

Başlangıç metanol konsantrasyonu farklı mikсотrofik denitrifikasyon çalışmalarında belirlenen miktarlar değerlendirilerek seçilmiştir [9, 16, 20]. Heterotrofik bakterilerin çoğalarak heterotrofik denitrifikasyonun oluşması ile alkalinite üretimi başlamıştır. Mikсотrofik koşulların oluştuğunun göstergesi ototrofik denitrifikasyonda ihtiyaç duyulan alkalinite ihtiyacının ortadan kalkmasıdır. Heterotrofik bakterilerin ürettiği alkalinite, ototrofik bakterilerin ihtiyacını karşılayacak duruma geldiğinde yani giriş alkalinite değeri ile çıkış alkalinite değeri eşitlendiğinde NaHCO<sub>3</sub> verilmesi durdurulmuştur. Mikсотrofik denitrifikasyonda metanol konsantrasyonunun belirlenmesi için sülfat değeri de takip edilmiştir (Şekil 2B). Çıkış sülfat konsantrasyonunun izin verilen değerin (250

mg/L) altına düştüğü görülene kadar metanol konsantrasyonu kademeli olarak artırılmıştır (Tablo 2). 100 mg/L metanol konsantrasyonunda, 200 mg/L'ye kadar sülfat konsantrasyonunun düştüğü görülmüştür. Tekrar 85 mg/L metanol verilmeye başlanmış ve sülfat konsantrasyonu 250 mg/L altında sabit tutulmaya çalışılarak mikсотrofik denitrifikasyon koşulları korunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada mikсотrofik koşulların 0,64 ÇOK/NO<sub>3</sub>-N oranında gerçekleştiği ortaya konmuştur. Zhou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bu değeri 0,75 olarak elde etmişlerdir [21]. Her 3 aşamada da nitrit birikimi gözlenmemiştir.

Şahinkaya ve Dursun mikсотrofik denitrifikasyonda sülfat eliminasyonu çalışmalarında ÇOK/NO<sub>3</sub>-N oranını 0,74 olarak bulmuşlardır [9]. Benzer çalışmalar incelendiğinde bu çalışmada daha düşük metanol konsantrasyonu ile mikсотrofik koşulların oluşturulabildiği görülmüştür. Mikсотrofik denitrifikasyonun koşullarının oluşturulmasında farklı metanol konsantrasyonları ve optimum değerin belirlenmesi ÇOK analizi ile takip edilmiştir (Şekil 2D).

ÇOK grafiği (Şekil 2D) ve SO<sub>4</sub> grafiği (Şekil 2B) birlikte incelendiğinde sisteme girişte 100 mg/L metanol ilave edildiğinde çıkışta organik madde miktarının yükseldiği ve yine çıkışta SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun 250 mg/L'nin oldukça altına düştüğü görülmüştür. Bu nedenle metanol konsantrasyonu tekrar 85 mg/L'ye düşürülmüştür. Metanol konsantrasyonları artsa da (50-100 mg/L) girişte ilave edilen metanolün kullanıldığı ve çıkışta dikkate değer organik madde görülmediği ortaya konmuştur (Şekil 2D). Kolon reaktöre uygulanan denitrifikasyon koşullarında optimum metanol konsantrasyonunun 85 mg/L olduğu belirlenmiştir. Böylece hem heterotrof bakterilerin ürettiği alkalinite ile ototrof bakterilerin ihtiyacı karşılanmış hem de çıkışta artan sülfat konsantrasyonu elimine edilebilmiştir.

### 3.2. Kükürt bazlı kolon reaktörde azot/fosfor (A/F) oranının etkisi

Mikсотrofik denitrifikasyonda heterotrof bakteriler elektron verici olarak metanolü kullanırken, ototrofik bakteriler kükürdü kullanmaktadır (Denklemler 1 ve 2).

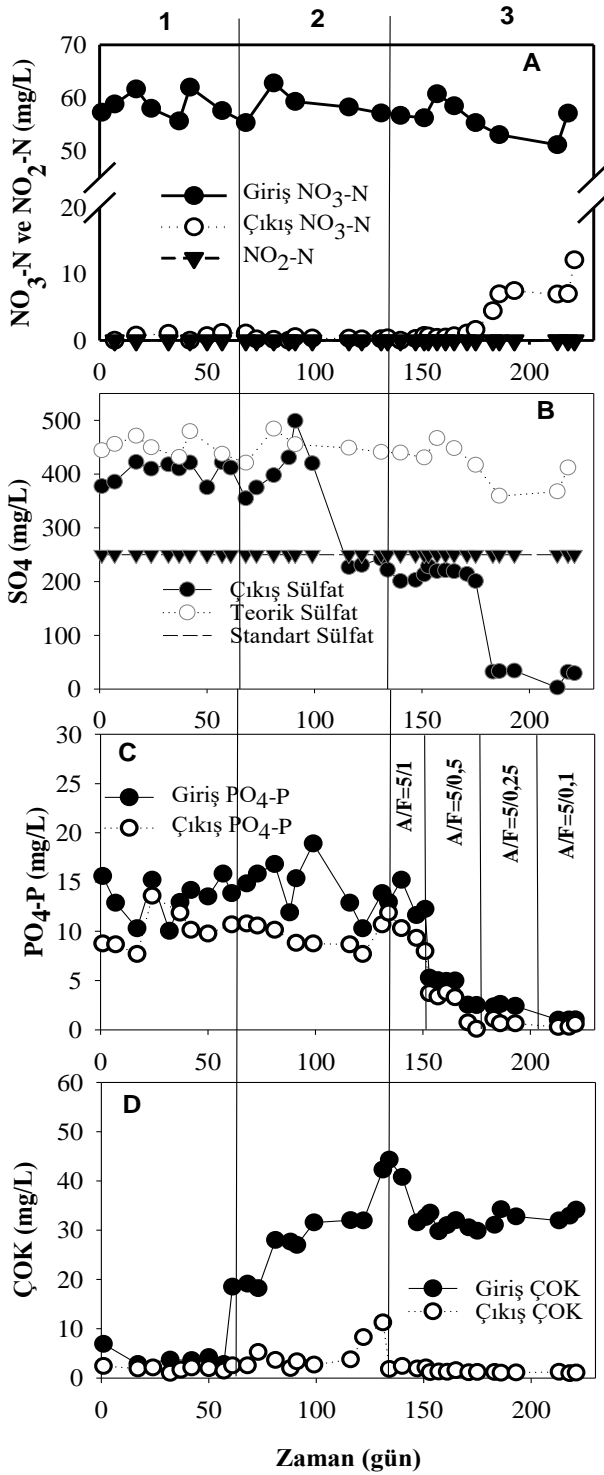
Fosfat denitrifikasyonda bakteri büyümesi için gerekli olan önemli bir makro elementtir ancak içme sularında fosfat içeriği oldukça düşüktür. Bu nedenle içme veya yeraltı sularının arıtımında

fosfat ilavesi yapmak gerekmektedir. Kimyasal ilavesi işletme maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle prosesin etkin bir şekilde işletilebildiği minimum fosfat miktarını belirlemek için 3. aşamaya geçilmiştir (Şekil 2C). Bu bölümde farklı A/F oranlarının denitrifikasyona etkisi araştırılmıştır. Benzer çalışmalarda çoğunlukla A/F oranı için 5/1 değeri baz alınırken daha düşük veya daha yüksek konsantrasyonlarda fosfat ilavesi yapan çalışmalara da rastlanmıştır [17]-[22]. Bu çalışmada mikсотrofik denitrifikasyonun gerçekleşmesi için gerekli optimum A/F oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla girişte NO<sub>3</sub>-N konsantrasyonu sabit kalırken, farklı PO<sub>4</sub>-P konsantrasyonları ile çıkışta NO<sub>3</sub>-N giderimi takip edilmiştir.

Şekil 3'de verilen NO<sub>3</sub>-N ve PO<sub>4</sub>-P grafikleri birlikte incelendiğinde A/F oranının 5/1 ve 5/0,5 olduğu durumda nitratın neredeyse tamamının giderildiği denitrifikasyon veriminin yaklaşık %99 olduğu görülmektedir. Fosfat miktarı azaltılarak A/F oranı 5/0,25 olduğunda çıkışta nitrat konsantrasyonunun yükseldiği görülmektedir. Bu aşamada denitrifikasyon verimi %86'ya düşmüştür. Sonraki aşamada fosfat miktarı düşürülmüş ve A/F oranı 5/0,1 çalışılmıştır. Oldukça düşük konsantrasyonda fosfat ilavesinin yapıldığı bu aşamada çıkışta nitrat konsantrasyonunun arttığı, görülmektedir. Bu koşullarda denitrifikasyon verimi %76'ya düşmüştür. Görülmektedir ki giriş nitrat konsantrasyonunun ortalama 50 mg/L olduğu durumlarda 10 mg/L fosfat ilavesi yapmak yerine bu değer yarı yarıya düşürüldüğünde de denitrifikasyon başarılı bir şekilde gerçekleşebilmektedir (Şekil 2A ve 2C).

Fan vd., [17] yaptıkları çalışmada suda ki fosfor miktarının mikсотrofik denitrifikasyonda etkili olduğunu ve denitrifikasyon verimini artırdığını ifade etmişlerdir [17].

İçme sularında nitrat gideriminde oldukça etkin olan mikсотrofik denitrifikasyonda girişte organik madde ve fosfat ilavesi yapılması, sistemin elverişli olmakla birlikte, maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Biyolojik arıtım uygulamalarında makro element olarak fosfat ilavesi gereklidir. Aynı zamanda fosfat giderilmesi gereken önemli bir kirleticidir. Bu nedenle gereğinden fazla fosfat ilavesi yapmak yerine nitratın tamamının giderilebildiği durumda optimum fosfat gereksinimi ortaya konarak sistemin uygulanabilirliğinin yanı sıra ekonomik olduğu koşulların da ortaya konması önemli görülmüştür.



Şekil 2. Kolon reaktörde  $NO_3-N$  (A),  $SO_4$  (B),  $PO_4-P$  (C) ve  $ÇOK$  (D) değerleri

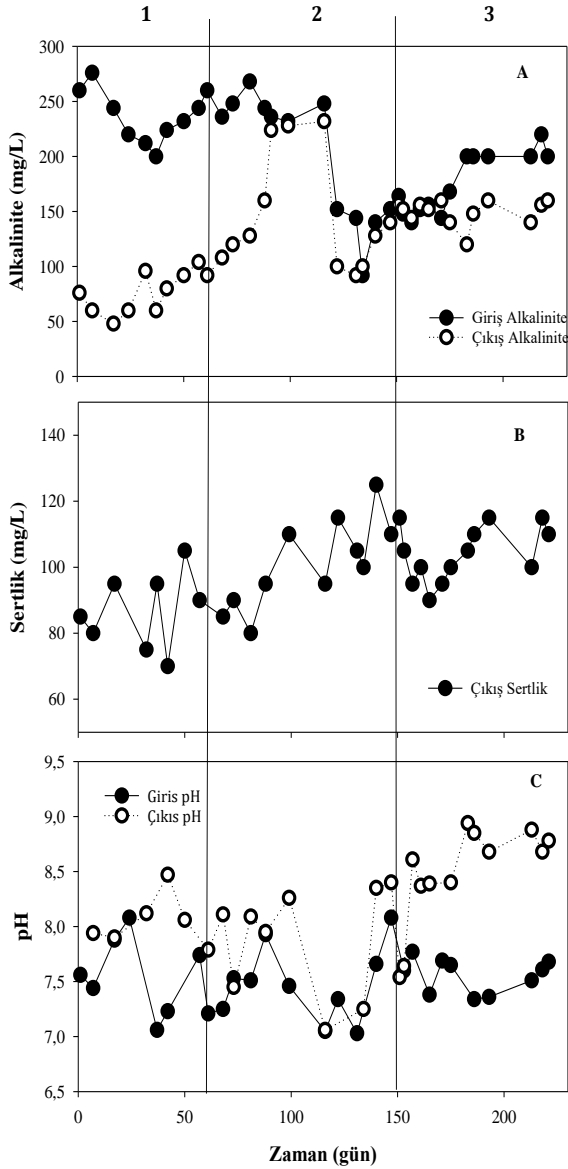
### 3.3. Kükürt bazlı kolon reaktörde alkalinite, sertlik ve pH Değişimleri

Miksotrofik denitrifikasyonda alkalinite oldukça önemlidir. Kararlı hal koşullarının oluşumu ve pH

kontrolünün yanı sıra aynı zamanda heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon arasında bir köprü görevi görür. Denitrifikasyon bakterilerinin aktivitesini etkileyerek denitrifikasyon verimini de yükseltir [23]. Bu nedenle alkalinite hem giriş hem de çıkışta düzenli olarak takip edilmiştir. 1. aşamada girişte ilave edilen alkalitenin %70'nin kullanıldığı görülmektedir (Şekil 3A). Reaktöre metanol ilave edildiği 2. aşamadan sonra çıkış alkalinite miktarının yükselmeye başladığı tespit edilmiştir.

Miksotrofik koşulların oluştuğunun görülmesinde alkalinite parametresi oldukça önemli bir göstergedir. Heterotrof bakterilerin ürettiği alkalinite, ototrof bakterilerin ihtiyacını karşılar duruma geldiğinde yani giriş alkalinite ve çıkış alkalinite miktarları eşitlendiğinde miksotrofik koşulların oluştuğu kabul edilmiştir (Şekil 3A). Denitrifikasyonun %99'a yakın bir verimle gerçekleştiği aşamada giriş ve çıkış alkalinite eşitliği devam etmiştir. Son aşamada A/F oranının yükselmesiyle denitrifikasyon verimindeki düşüş alkaliniteye de yansımış ve heterotrof bakterilerin ürettiği alkalinite ihtiyacı karşılayamamıştır. İçme sularının arıtımında sertlik parametresi de önemli olduğu için çalışma süresince sertlik analizleri de yapılmıştır. Sertliğin değişen koşullardan etkilenmediği ve içme suları için izin verilen en yüksek değer olan 250 mg/L'yi geçmediği görülmüştür (Şekil 3B).

Çalışma süresince takip edilen bir diğer parametrede pH'dır. Hem ototrofik bakteriler hem de heterotrofik bakterilerin büyümesi için gerekli olan optimum pH aralığı 5-9'dur [24]. 1. ve 2. aşamada giriş ve çıkış pH değerleri 7-8 aralığında dengede kalmıştır (Şekil 3C). 3. aşamada değişen A/F oranları pH'da değişimlere neden olmuştur. Nitrat gideriminin düşmesiyle girişte eklenen alkalinite kullanılmadığından pH, 9 değerine kadar yükselmiştir. 3. aşamada değişen sadece fosfat konsantrasyonu olmakla birlikte, nitrat giderimi, alkalinite ve pH arasında oldukça önemli bir ilişki olduğu görülmüştür.



Şekil 3. Kolon reaktörde Alkalinite (A), Sertlik (B) ve pH (C) değerleri

#### 4. Sonuç ve Öneriler

##### Kaynaklar

- [1] A. Öztürk, E. Şahinkaya and Ö. Çınar, "Sulfur-Based Mixotrophic Denitrification Process for Drinking Water Treatment and Community Fingerprinting," *International Symposium on Urban Water and Wastewater Management*, 25-27 October, Denizli, 2018, pp. 1173-1180.
- [2] Y. Liu, H.H. Ngo, W. Guo, J. Zhou, L. Peng, D. Wang, X. Chen, J. Sun, B.J. Ni, "Optimizing sulfur-driven mixotrophic denitrification process: System performance and nitrous oxide emission", *Chemical Engineering Science*, vol.172, pp. 414-422, November 2017.
- [3] K.A. Karanasios, I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D.V. Vayenas, "Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A review", *Journal of Hazardous Materials*, vol.180, pp. 20-37, August 2010.
- [4] I. Yesilnacar, E. Sahinkaya, M. Naz, B. Ozkaya, "Neural network prediction of nitrate in groundwater of Harran Plain, Turkey", *Environ. Geol.*, vol. 56 pp. 19-25, November 2007.

Bu çalışma biyolojik arıtım çalışmalarında oldukça önemli bir makro element olan fosfatın mikсотrofik denitrifikasyona etkisini belirlemek, nitrat giderim verimini etkileyecek optimum fosfat miktarını belirlemek amacıyla 3 aşamada yapılmıştır. 1. aşamada kolon reaktörde ototrofik denitrifikasyonun gerçekleştirilmesi hedeflenmiş ve yaklaşık %99 nitrat giderimi sağlanmıştır. 2. aşamada aynı reaktörde mikсотrofik denitrifikasyon koşullarının oluşturulması amaçlanmıştır. Bu sistemle, ototrofik denitrifikasyonun dezavantajları olan alkalinite ihtiyacı ve sülfat artışı elimine edilebilmiştir. 3. aşama çalışmanın asıl amacını oluşturan optimum A/F oranının belirlenmesidir. Bu aşamada elde edilen sonuçlara göre A/F oranının 5/0,5 ve üzeri olduğu durumda denitrifikasyon %99 verimle giderilebilirken daha düşük fosfat konsantrasyonlarında denitrifikasyon veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür (5/0,25, 5/0,1). Elde edilen optimum A/F oranı ile içme sularında kükürt bazlı denitrifikasyon uygulamalarında, fosfat ilaveleri nedeniyle oluşan gereksiz maliyet önlenebilecektir.

##### Teşekkür

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019/025 proje no ile destek almıştır. Yazar ASÜ BAP birimi ve çalışmanın yürütüldüğü Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür eder.

##### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

- [5] S. Uçmaklıoğlu, “Aydın'da İçme Suyu Nitrit ve Nitrat Düzeylerinin Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (YBSK) ile Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2011.
- [6] M. Hınıs, “Aksaray İli İçme Suyu Kaynaklarının Arıtma Öncesi Organik Madde Miktarı Bakımından İncelenmesi ve Değerlendirilmesi”, Yüksek lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2007.
- [7] M. Kavurmacı, L. Altaş, Y. Kurmaç, M. Işık, H. Elhatip, “Tuz Gölü'nün Aksaray ili yeraltı sularına etkisinin coğrafi bilgi sistemi kullanılarak değerlendirilmesi”, *Ekoloji*, vol.19(77), pp. 29-33, Haziran 2010.
- [8] C.D. Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, “Heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) of drinking water: prospective use for permeable reactive barrier”, *Desalination*, vol. 210, pp. 194–204, June 2007.
- [9] E. Sahinkaya, N. Dursun, “Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement”, *Chemosphere*, vol.89, pp.144-149, September 2012.
- [10] R. Sierra-Alvarez, R. Beristan-Cardoso, M. Salazar, J. Gomez, E. Razo-Flores, A. Field, “Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment”, *Water Research*, vol. 41, pp. 1253- 1262, March 2007.
- [11] C. Zhang, “Development of sulfur-limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated groundwater in small communities”, *Department of Civil Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Omaha, USA, Project report*, August 2004.
- [12] E. Oh, B. Yoo, C. Young, S. Kim, “Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions”, *Journal of Biotechnology*, vol. 92, pp. 1-8, November 2001.
- [13] E.W. Kim, J.H. Bae, “Alkalinity requirements and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification”, *Water science and technology*, vol. 42(3-4), pp. 233-238, August 2000.
- [14] J. Carrera, T. Vicent, F.J. Lafuente, “Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system”, *Water Sa.*, vol. 29(1), pp. 11-16, August 2004.
- [15] J. F. Su, J.X. Shi, T.L. Huang, F. Ma, J.S. Lu, S.F. Yang, “Effect of nitrate concentration, pH, and hydraulic retention time on autotrophic denitrification efficiency with Fe (II) and Mn (II) as electron donors”, *Water science and technology*, vol. 74(5), pp. 1185-1192, September 2016.
- [16] S. Demirel, S. Uyanık, A. Yurtsever, H. Çelikten, D. Uçar, “Simultaneous Bromate and Nitrate Reduction in Water Using Sulfur-Utilizing Autotrophic and Mixotrophic Denitrification Processes in a Fixed Bed Column Reactor”, *CLEAN–Soil, Air, Water*, vol. 42(9), pp. 1185-1189 September 2014.
- [17] C. Fan, P. Wang, W. Zhou, S. Wu, S. He, J. Huang, L. Cao, “The influence of phosphorus on the autotrophic and mixotrophic denitrification”, *Science of the Total Environment*, vol. 643, pp. 127-133, December 2018.
- [18] P. Boltz, E. Morgenroth, G.T. Daigger, C. DeBarbadillo, S. Murthy, K.H. Sørensen, B. Stinson, “Method to identify potential phosphorus rate-limiting conditions in post-denitrification biofilm reactors within systems designed for simultaneous low-level effluent nitrogen and phosphorus concentrations”, *Water Research*, vol. 46(19), pp. 6228-6238, December 2012.
- [19] W. E. Federation, “Standard methods for the examination of water and wastewater”, *American Public Health Association (APHA), Washington DC, USA*: 21, 2005.
- [20] E. Sahinkaya, N. Dursun, A. Kilic, S. Demirel, S. Uyanık, O. Cinar, “Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: control of sulfate production”, *Water research*, vol. 45(20), pp. 6661-6667, December 2011.
- [21] W. Zhou, B. Sun, Y. Zhan, M. Huang, T. Miyanaga, Z. Zhang, “Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone”, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23(11), pp. 1761-1769, November 2011.
- [22] E. Sahinkaya, A. Kilic, B. Calimlioglu, Y. Toker, “Simultaneous bioreduction of nitrate and chromate using sulfur-based mixotrophic denitrification process”, *Journal of hazardous materials*, vol. 262, pp. 234-239, November 2013.
- [23] L. Tang, J. Li, Y. Li, X. Zhang, X. Shi, “Mixotrophic denitrification processes based on composite filler for low carbon/nitrogen wastewater treatment”, *Chemosphere*, vol. 286 (2), 131781, January 2022.



- [24] S. Georg, D. Antoine, “Denitrification potential of a salt marsh soil: effect of temperature, pH and substrate concentration”, *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 14(2), pp. 117-125, November 1982.