



Derleme Makalesi / Review Article

Yeraltı sularından biyolojik nitrat giderimde kullanılan reaktör tipleri

Reactor types used in biological nitrate removal from groundwater

Amine YÜCEL¹, Deniz UÇAR^{1,2*}, Özlem DEMİR¹

¹Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 63100, Şanlıurfa, Türkiye

²Harran Üniversitesi, GAP Yenilenebilir Enerji ve Enerji Verimliliği Araştırma Merkezi, 63100, Şanlıurfa, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Tarihi

Alınış: 5.12.2019

Revize: 27.12.2019

Kabul: 29.12.2019

Online Yayınlama: 31.12.2019

Anahtar Kelimeler

Nitrat giderimi, Biyolojik Yöntemler, Heterotrofik denitrifikasyon, Ototrofik denitrifikasyon

ARTICLE INFO

Article History

Received: 5.12.2019

Revised: 27.12.2019

Accepted: 29.12.2019

Available Online: 31.12.2019

Keywords

Nitrate removal, Biological Methods, Heterotrophic denitrification, Autotrophic denitrification

ÖZ

Yüzeysel ve yeraltı sularında, en yaygın görülen kirletici nitrat olup başlıca kaynakları azotlu gübreler ve ileri arıtım yapılmamış atıksulardır. Sebep olduğu sağlık sorunları nedeniyle etkili giderim yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir. Nitrat giderim yöntemleri genel olarak giderim ve ayırım olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Biyolojik yöntemler, konsantrasyonun oluşturulmaması, pahalı katalizörlere ihtiyaç duymaması ve hızlı reaksiyon kinetikleri gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Biyolojik yöntemlerde bir elektron verici varlığında nitratın indirgenmesi gerçekleşir ve elektron kaynağının organik ya da inorganik olmasına göre süreç ototrofik ya da heterotrofik olarak isimlendirilir. Her iki prosesin tek başlarına kullanılmaları durumunda dezavantajları vardır. Ancak birlikte kullanıldıkları durumlarda bu dezavantajlar elimine edilebilir ve daha etkin nitrat giderimi sağlanabilir. Bu çalışmada, bu kapsamda, biyolojik yöntemlerin kullanıldığı tekli ve çoklu reaktör sistemleri araştırılmış ve avantaj - dezavantajları ile değerlendirilmiştir.

ABSTRACT

Nitrate is the most common pollutant in surface and groundwater and its main sources are nitrogenous fertilizers and wastewater discharges without advance treatment. Because of the health problems caused, effective removal methods should be investigated. Nitrate remediation methods are generally divided into two main groups as destruction and separation. Biological methods are preferred for reasons such as there is no concentrate, no need for expensive catalysts and fast reaction kinetics. In biological methods, nitrate reduction occurs in the presence of an electron donor, and the process is called autotrophic or heterotrophic, depending on the used electron source. Both processes have disadvantages when used alone. However, when used together, these disadvantages can be eliminated and more effective nitrate removal can be achieved. In this study, single and multiple reactor systems using biological methods were investigated and advantages and disadvantages were evaluated.

*Sorumlu Yazar

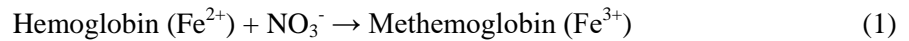
E-posta Adresleri: amineyucel@gmail.com (Amine YÜCEL), deniz@denizucar.com (Deniz UÇAR), odemir@harran.edu.tr (Özlem DEMİR)

1. GİRİŞ

Nitrat, kimyada üç oksijen atomundan oluşan bir nitrik asit tuzu iyonudur. Nitrat kirliliği ülkemizde her bölgede yüzeysel ve yeraltı sularında gözlenmekte olup en önemli kaynakları (1) tarım arazilerinin kontrolsüz gübrenmesi, (2) bitkisel ve hayvansal atıkların içerdiği protein ayrışması sonucunda oluşan amonyağın oksitlenmesi, (3) evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, olarak sayılabilir [1]. Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan güncel bir çalışmada nitrat konsantrasyonunun Harran Ovası'nda bulunan bazı kuyularda 83,2 mg NO₃⁻-N/L değerine kadar çıktığı tespit edilmiştir [2]. Tüm Harran Ovası'nda ise ortalama nitrat konsantrasyonu 20 mg NO₃⁻-N/L'dir. Ülkemizin diğer bölgelerinde de yeraltı sularında nitrat varlığı güncel çalışmalarda gösterilmiştir [3,4]. Birçok şehirde ileri atıksu arıtımı yapılmadığından yeraltı sularında amonyum ve nitrat azotu oluşumu kirliliğe neden olmaktadır. Son yıllarda nitrat giderimi için biyolojik yöntemler ve membran biyoreaktör uygulamaları popülerlik kazanmaktadır. Bu çalışmada ise biyolojik yöntemlerde kullanılan reaktörler ve bu reaktörlerden oluşturulan çeşitli konfigürasyonlar derlenmiştir.

2. NİTRATIN SAĞLIĞA ETKİLERİ

Yüzeysel ve yeraltı sularında nitrat en çok karşılaşılan kirleticilerden biri olup, en önemli nitrat kaynakları tarımsal gübre kullanımı ve nütrient giderimi yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksulardır. İçme sularının nitrat ile kirlenmesi, halk sağlığı açısından önemli bir unsurdur. Nitrat kandaki methemoglobin (hemoglobin [Fe²⁺] yerine nitrat nedeni ile yükseltgenmiş methemoglobin [Fe³⁺]) seviyesinin normalin üstünde olmasıyla karakterize edilen ve methemoglobinemi olarak bilinen bir hastalığa sebep olur [5]. Methemoglobin nitrat varlığında oluşur ve hemoglobinin +3 değerlikli demir içeren versiyonudur (Reaksiyon 1). Bu nedenle oksijen taşıma kapasitesi daha azdır.



Bu süreç dokulara daha az oksijen taşınımı ile sonuçlanır. Bebekler bu durumdan daha fazla etkilenir ve oksijensizlikten morarmış bir cilt rengine bürünürler. Bu durum mavi bebek hastalığı olarak bilinir. Yeni doğan döneminde meydana gelen methemoglobinemilerde ölüm oranının %8-10 olduğu tahmin edilmektedir. Yetişkinlerde ise sürekli olarak yüksek oranda nitrat içeren suları içmek ölüme yol açabilir. Ayrıca, nitrosaminler ve nitratın metabolitleri kanserojen olabilmektedir [6].

3. YASAL DÜZENLEMELER

Nitrat ve nitrit sebep olduğu bu sağlık sorunları nedeni ile içme suyu kaynaklarında bir standarda bağlanmıştır. Dünya'da ve ülkemizde içme sularında bulunabilecek nitrat ve nitrit limit değerleri aşağıda Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo I. Nitrit ve nitrat limit değerleri [1]

	Nitrit (mg/L)	Nitrat (mg/L)
USA	3.28	44.43
EEC(1998)	0.5	50
WHO(2003)	3	50
Pakistan	-	45
Avustralya	0.01	45
Fas	0.1	50
Arjantin	0.1	45
Kore	-	44.43
Malezya	0.005	45
Kanada	3.2	45
Kongo	-	-
Etiyopya	3	50
IBWA	1	10

Türkiye’de referans olarak alınan TS266 İçme-Kullanma suları yönetmeliğine göre Nitrit ve Nitrat için limit değerleri sırasıyla 0.50 ve 50 mg/L olarak belirlenmiştir [8].

4. NİTRAT GİDERİM YÖNTEMLERİ

Nitrat giderim teknolojileri genel olarak nitratın sudan ayrıldığı sistemler ve nitratın nihai olarak giderildiği sistemler olarak iki grupta incelenebilir. Ayrım sistemleri adsorpsiyon, iyon değişimi ya da membran uygulamaları olarak sıralanabilirken, giderim sistemleri kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik indirgeme olarak sıralanmaktadır. Ayrım sistemleri ilgilenilmesi gereken ikincil bir kirlilik oluştururken giderim yöntemlerinde nitrat nihai olarak azot gazına (N₂) dönüştürülür.

Ters ozmos, iyon değiştirme, distilasyon ve elektrodializ içme suyunda nitrat arıtımı için kullanılan fizikokimyasal yöntemler arasında yer almaktadır [9]. Bu yöntemlerin en önemli dezavantajları yüksek işletme ve bakım maliyetleri, düşük seçicilik özellikleri ve tuzlu atıksu üretimidir. Ayrıca, bu teknolojiler hem pahalı hem de yerinde (in-situ) arıtım için uygun yöntemler değildir. Bu nedenle, son yıllarda biyolojik giderim yöntemleri tercih edilmeye başlanılmıştır.

4.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik giderim için aktif karbon, iyon değişimi, membran değişimi, kimyasal indirgeme, elektrokimyasal indirgeme ve biyolojik indirgeme yöntemleri kullanılabilir. Biyolojik indirgeme en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Biyolojik indirgeme süreçlerinde kullanılan karbon kaynağına göre sistem ototrofik ya da heterotrofik olarak ikiye ayrılır [2].

Heterotrofik denitrifikasyonda etanol, asetat, laktat, propiyonat, sitrat, süksinat ve metanol gibi organik maddeler karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Fakat nitrat ve organik maddenin tamamen giderilebilmesi için gerekli organik madde miktarını belirlemek son derece zordur. Organik madde stokiyometrik olarak gerekli değerden daha az eklenirse, çıkış suyunda nitrit birikimi

gözlenebilir. Organik maddenin fazla eklenmesi durumunda ise, çıkış suyunda organik madde gözlenebilir. Bu durum su dağıtım şebekesinde mikroorganik büyümeye ve klor ile dezenfeksiyon yapılıyor ise dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumuna sebep olabilir.

Heterotrofik denitrifikasyon, yeterli miktarda organik karbon sağlanabilirse oldukça etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte yeraltı sularında organik karbon miktarı yetersizdir. Bu da dışarıdan karbon kaynağı eklenmediği sürece heterotrofik denitrifikasyonun kullanımını sınırlar. Ototrofikte oluşacak asit bir dezavantaj iken heterotrofik süreçte oluşan alkalinite ile dengelenebilir. Heterotrofik denitrifikasyonda harici organik madde ilavesine (metanol gibi pahalı kimyasallar) ihtiyaç duyulması, ototrofik denitrifikasyonun hedeflendiği çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Ototrofik denitrifikasyon, heterotrofik denitrifikasyona kıyasla klorlu organiklerin oluşma ihtimalinin azalması, düşük maliyetleri ve düşük mikroorganik büyüme gibi avantajlara sahiptir. Bu amaçla hidrojen, demir, kükürt ve elementel sülfür en yaygın kullanılan elektron vericilerdir [3].

Her iki kirleticinin biyolojik indirgeme yoluyla eş zamanlı giderimi; yüksek reaksiyon hızı, pahalı katalizörlere ya da kimyasallara ihtiyaç duymaması ve teknolojisinin iyi bilinmesi gibi nedenlerle oldukça avantajlıdır.

Son yıllarda miksotrofik sistemler (nitratın bir kısmının organik bir diğer kısmının ise inorganik elektron kaynakları ile indirgendiği) giderek popülerlik kazanmıştır. Bu sistemlerde ototrofik ve heterotrofik indirgeme süreçlerinin dezavantajları azaltılırken, avantajlı yönleri ortaya çıkarılmaktadır. Bu amaçla tek reaktörlü sistemler (her iki prosesin de aynı reaktörde gerçekleştiği sistemler) ve çoklu reaktör sistemleri (heterotrofik–ototrofik sıralı sistemleri) geliştirilmiştir. Bu sistemler kolon reaktörler ve membran biyoreaktörler başta olmak üzere çeşitli konfigürasyonlarda çalışılmaktadır. Bu çalışmada ise bu konfigürasyonlar derlenerek performans ve giderim verimleri açısından kıyaslanmışlardır.

4.1.1. Denitrifikasyonda Sıralı İşlemler

Sıralı denitrifikasyon sistemlerinde heterotrofik ve ototrofik prosesler sıralı olarak işlenir. Bir prosesten çıkan arıtılmış su diğer bir proseste tekrar işlenir. Genel olarak denitrifikasyon süreçlerinde heterotrofik – ototrofik olarak sıralı bağlanırlar ve heterotrofik süreçten çıkan su ototrofik süreçte tekrar işlenir. Bu sayede heterotrofik reaktörde giderilemeyen nitrat ototrofik reaktörde giderilir. Sistemin bir dizi avantajı vardır. Öncelikle sistemde üretilcek alkalinite ihtiyacı heterotrofik reaktörde üretilir ve takip eden ototrofik reaktörde kullanılır. Bu sayede sistemin alkalinite ihtiyacı elimine edilir. İkincil bir avantaj olarak heterotrofik reaktörde kullanılmayan organik maddeler ototrofik reaktörde kullanılır ve bir filtre görevi görülür. Sistemin çamur yönetimi de sıralı sistemde daha kolay olup heterotrofik reaktör bu sayede daha düşük çamur yaşlarında işlenir.

Yukarı akışlı kolon reaktörler sıralı sistem çalışmaları kullanılmaktadır. Uçar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada heterotrofik ve ototrofik reaktörleri sıralı olarak bağlayarak eş zamanlı denitrifikasyon ve perklorat giderimi çalışmışlardır. Çalışmada sistem için 0.6-1.2 g NO_3^- -N/(L.d)'lik yükleme oranlarında HRT 2 saatte denitrifikasyon gerçekleştirilmiş olup heterotrofik reaktöre ait maksimum denitrifikasyon oranı 2.4 g NO_3^- -N/(L.d) olarak bulunmuştur. Ototrofik reaktörde ise maksimum denitrifikasyon oranı 0.86 g NO_3^- -N/(L.d) olarak bulunmuş olup sistem 100 günlük süre boyunca başarılı bir şekilde işletilmiştir [4].

Aynı sistemle yapılan gerçek yeraltı suyundan nitrat giderimi yapılan bir diğer çalışmada ise 83 mg NO_3^- -N/L yeraltı suyu nitrat seviyesi sıralı sistem ile giderilmiştir. Çalışmada C/N oranı 2.44 olarak belirlenmiş ve 83 mg NO_3^- -N/L konsantrasyonunda nitrat heterotrofik ve ototrofik sistemde sırası ile 19 ± 3.7 mg NO_3^- -N/L (yaklaşık %75'i) ve <0.5 mg NO_3^- -N/L seviyesine indirgenmiştir [5].

4.1.2. Membran Biyoreaktörler

Denitrifikasyon için membran proses uygulamaları son yıllarda giderek popülerlik kazanmaktadır[6-9]. Gerek atıksuların gerekse içme sularının arıtımında doğrudan ve biyoreaktör uygulamaları ile membran kullanımları yaygınlaşmaktadır. İçme sularından nitrat gideriminde membran biyoreaktör uygulamaları üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda nitrat ototrofik ve heterotrofik olarak indirgenmektedir.

Membran biyoreaktör uygulamalarının bir avantajı ise daha temiz çıkış suyu eldesidir. Mikroorganizmalardan kaynaklanan çeşitli mikrobiyal ürünler membran tarafından filtre edilir ve çıkış KOİ konsantrasyonu bu sayede kolon reaktörlere göre daha düşük bulunabilir.

Yapılan bir çalışmada membran biyoreaktörde kükürt bazlı denitrifikasyon çalışılmıştır. Kükürt bazlı denitrifikasyonda membran uygulanması granüller kükürt yerine toz kükürt kullanımına olanak tanımaktadır. Bu sayede daha yüksek yüzey alanına sahip kükürt sistemde kullanılabilir. Şahinkaya ve arkadaşları yaptıkları çalışmada toz kükürt ile membran biyoreaktörde ototrofik denitrifikasyon çalışmışlar ve 5 saatlik bekletme sürelerinde 25-50 mg NO_3^- -N/L başarılı bir şekilde giderilmiştir (giderim oranı 0.24 g mg NO_3^- -N/(L.d) olarak bulunmuştur). Membran işletimim AKI'nın ≤ 20 L/(m².h) olduğu dönemde sorunsuz gerçekleşmiştir [7].

Benzer bir reaktöre metanol verilmesi ile C/N oranı 1.33 olacak şekilde sistem mikсотrofikleştirilmiş ve bu sayede Cr (VI) ile 50 mg NO_3^- -N giderimi çalışılmıştır. Sistemde yaklaşık %54'lük bir oranda nitrat heterotrofik olarak ve geri kalan %56'luk kısım ise ototrofik olarak giderilmiştir. Heterotrofik olarak giderilen kısım sayesinde çıkış ortalama sülfat konsantrasyonları 200 mg/L seviyesinin altında tutulmuştur. Membran biyoreaktör ise 200 gün boyunca işletilmiş ve haftalık fiziksel temizlik ile 15 L/(m².h)'da sorunsuz bir işletim süreci gerçekleştirilmiştir [6].

4.1.3. Kolon Reaktörler

Kolon reaktörler bir dolgu malzeme ile doldurulmuş ve silindirik kolon şeklinde reaktörlerdir. Su akışı yukarı akışlı ya da aşağı akışlı olarak sağlanmaktadır. Denitrifikasyon süreçlerinde kolon reaktörler dolgu malzemesi olarak kükürtün kullanılması gibi avantaja sahiptir. Kükürt ile doldurulmuş reaktörlerde su akışı boyunca yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu sağlanmaktadır[10,11]. Kolon reaktörler ile HRT 2 saate kadar başarılı denitrifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Yukarı akışlı ototrofik kolon reaktörlerde 300 mg/(L.gün) oranında denitrifikasyon 500 ml'lik yatak hacmine sahip kolon reaktörde bildirilmiştir[10]. Kükürt bazlı denitrifikasyonda ortaya çıkan alkalinite ihtiyacının ortadan kaldırılması için kolon reaktörlerde kükürt ile kireç taşı da sistem dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar en iyi kireç taşı/kükürt oranını 1/3 olarak vermektedir [14].

5. SONUÇLAR

Yeraltı sularında karşılaşılan en yaygın kirletici olması, nitrat giderim yöntemleri üzerine çalışmaların yoğun olarak çalışılmasına sebep olmuştur. Günümüzde biyolojik denitrifikasyon pahalı kimyasallara ihtiyaç duymaması, kimyasal ve elektrokimyasal indirgemeye göre daha hızlı olması ve ilgilenilmesi gereken ikincil bir kirlilik yaratmaması nedenleri ile tercih edilmektedir. Biyolojik olarak nitrat indirgemede kullanılan karbon kaynağına göre süreçlerin avantaj ve dezavantajları ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan dezavantajlar ise doğru reaktör konfigürasyonları ile çözülmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması durumu belirtmemektedirler.

KAYNAKLAR

- [1] C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, Overview of in-situ applicable nitrate removal processes, *Desalination*. 204 (2007) 46–62.
- [2] R. Sierra-Alvarez, R. Beristain-Cardoso, M. Salazar, J. Gomez, E. Razo-Flores, J.A. Field, Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment, *Water Res.* 41 (2007) 1253–1262.
- [3] V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, T. Janoch, Biological water denitrification—A review, *Enzyme Microb. Technol.* 14 (1992) 170–183.
- [4] D. Ucar, E.U. Cokgor, E. Sahinkaya, Heterotrophic–autotrophic sequential system for reductive nitrate and perchlorate removal, *Environ. Technol.* 37 (2016) 183–191.
- [5] D. Ucar, E.U. Cokgor, E. Sahinkaya, U. Cetin, C. Bereketoğlu, B. Calimlioglu, B. Goncu, A. Yurtsever, Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic–autotrophic sequential system, *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 116 (2017) 83–90.
- [6] E. Sahinkaya, A. Yurtsever, D. Ucar, A novel elemental sulfur-based mixotrophic denitrifying membrane bioreactor for simultaneous Cr(VI) and nitrate reduction., *J. Hazard. Mater.* 324 (2016) 15–21.

- [7] E. Sahinkaya, A. Yurtsever, Ö. Aktaş, D. Ucar, Z. Wang, Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 180–186.
- [8] D. Ucar, T. Yilmaz, F. Di, G. Esposito, E. Sahinkaya, Comparison of biogenic and chemical sulfur as electron donors for autotrophic denitrification in sulfur-fed membrane bioreactor (SMBR), *Bioresour. Technol.* 299 (2020) 122574.
- [9] D. Ucar, E. Sahinkaya, T. Yilmaz, Y. Cakmak, Simultaneous nitrate and perchlorate reduction in an elemental sulfur-based denitrifying membrane bioreactor, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 144 (2019) 104741.
- [10] D. Ucar, E.U. Cokgor, E. Şahinkaya, Evaluation of nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and mixotrophic denitrifying processes, *Water Sci. Technol. Water Supply.* (2015) 1–11.
- [11] D. Ucar, E.U. Cokgor, E. Şahinkaya, Simultaneous nitrate and perchlorate reduction using sulfur-based autotrophic and heterotrophic denitrifying processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 1471–1477.