

# TİYOSÜLFAT BAZLI KESİKLİ REAKTÖRLERDE PERKLORAT VARLIĞINDA NİTRAT GİDERİMİ

Lama SİLEYBİ<sup>1</sup> Vedat MEYGİL<sup>1</sup>

Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Harran Üniversitesi, ŞANLIURFA  
Dışman: Doç.Dr.Deniz UÇAR

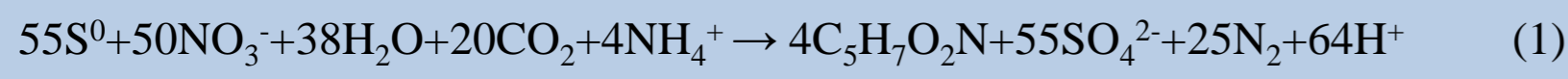


## ÖZET

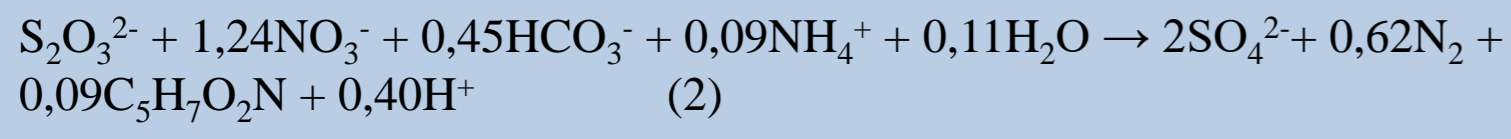
Yapılan çalışmada suda perklorat varlığında nitratın giderimi gerçekleştirilmek amacıyla elektron kaynakları (tiyosülfat ve etanol) olarak kullanıldı. Böylece nitratın hem ototrofik hem de heterotrofik olarak giderilmesi sağlandı. Kesikli reaktörlerde (100 mg NO<sub>3</sub>-N)'nin indirgenmesi için 50 ml'lik 12 tane filtreli enjektörler içine aşı (çamur), tiyosülfat, etanol ve farklı konsantrasyonlarda perklorat ekleyerek kuruldu. 6., 12., 24., 48. ve 72. Saat aralıklarında numuneler alındı ve bu numunelerden nitrat, nitrit sülfat analizleri yapıldı. Analizler iyon kromatografi sistemi yardımıyla ölçümü yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre perkloratın (100-5000 µg/L) aralıklarında 1 gün içinde bütün nitrat giderimi sağlandığından, herhangi bir sorun yaratmadığını saptandı. İşme sularında sülfat için sınır değeri olan 250 mg/L değeri, etanol bazlı denitrifikasyon sürecinde dolaylı 200mg/L değerine ulaşmadığını saptandı. Bu da ikincil bir kirlenme olmaması, ekonomik ve temiz bir çalışma olduğunu ortaya koymuştur.

## GİRİŞ

Nitrat, yüzeysel ve yeraltı sularında en çok karşılaşılan kirlenmelerden biri olup, en önemli kaynakları tarımsal gübre kullanımı ve ileri arıtma yapılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel nitelikli atıksulardır. TS 266'ya göre içme suyunda nitrat ve nitrit için sınır değerler sırasıyla 11,3 mg/L NO<sub>3</sub>-N ve 0,15 mg/L NO<sub>2</sub>-N'dir. Birçok yeraltı suyunda nitrat ve perklorat birlikte bulunabilmektedir. ototrofik biyolojik denitrifikasyon prosesleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Kükürt bazlı ototrofik denitrifikasyon sürecinde (SLAD: sulfur-limestone autotrophic denitrification) *Thiobacillus denitrificans* ve *Thiomicrospira denitrificans* gibi türler görev alarak, kükürtü elektron verici, nitrat ve nitriti de elektron alıcısı olarak kullanırlar. Proses sonunda kükürt sülfata, nitrat ise azot gazına dönüşür. Reaksiyon basit olarak aşağıda gösterilmiş olup, karbon kaynağı olarak CO<sub>2</sub> kullanılmaktadır.



Ancak granül kükürt düşük yüzey alanı ve dolayısıyla düşük çözünürlüğü (20 °C'de 5 µg/L) nedeniyle sınırlı bir verimde kullanılabilir. Bunun yerine toz kükürt ya da farklı sülfür türevleri kullanılabilir. Tiyosülfat bu noktada ideal bir elektron kaynağıdır. (Sahinkaya and Dursun, 2014). Suda çözünür olması ve bu sayede biyokullanılabilirliği reaksiyon hızını 10 kata kadar arttırmaktadır. Tiyosülfat ayrıca düşük sıcaklık ve pH gibi koşullara da diğer kükürt türevlerinden daha dayanıklıdır. Reaksiyon 2'de Tiyosülfat ile denitrifikasyon stokiyometrisi sunulmuştur.



TS266'ya göre içme suyunda maksimum sülfat konsantrasyonu 250 mg/L'dir. Teorik olarak, standartlarda belirtilen maksimum sülfat konsantrasyonu aşılmadan, kükürt ile 33 mg/L NO<sub>3</sub>-N tiyosülfat ile de 22 mg/L NO<sub>3</sub>-N giderilebilir (içme suyunda hiç sülfat olmadığı kabulü ile). Daha yüksek nitrat konsantrasyonuna sahip yeraltı sularının arıtımında ise heterotrofik ve ototrofik denitrifikasyon prosesinin eş zamanlı olarak yer aldığı mikotrofik proses kullanılarak üretilen sülfat kontrol altına alınabilir.

Yapılan çalışmada 100 mg NO<sub>3</sub>-N/L nitrat giderimi yapabilen tam karışımli membran biyoreaktörlere perklorat verilmeden önce yapılmış olan kesikli çalışmanın sonuçları sunulmuştur. Bu amaçla kesikli reaktörlere 100 ve 5000 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda perklorat verilmiş ve nitratın ile perkloratın birlikte giderilebilirliği araştırılmıştır.

## YÖNTEM

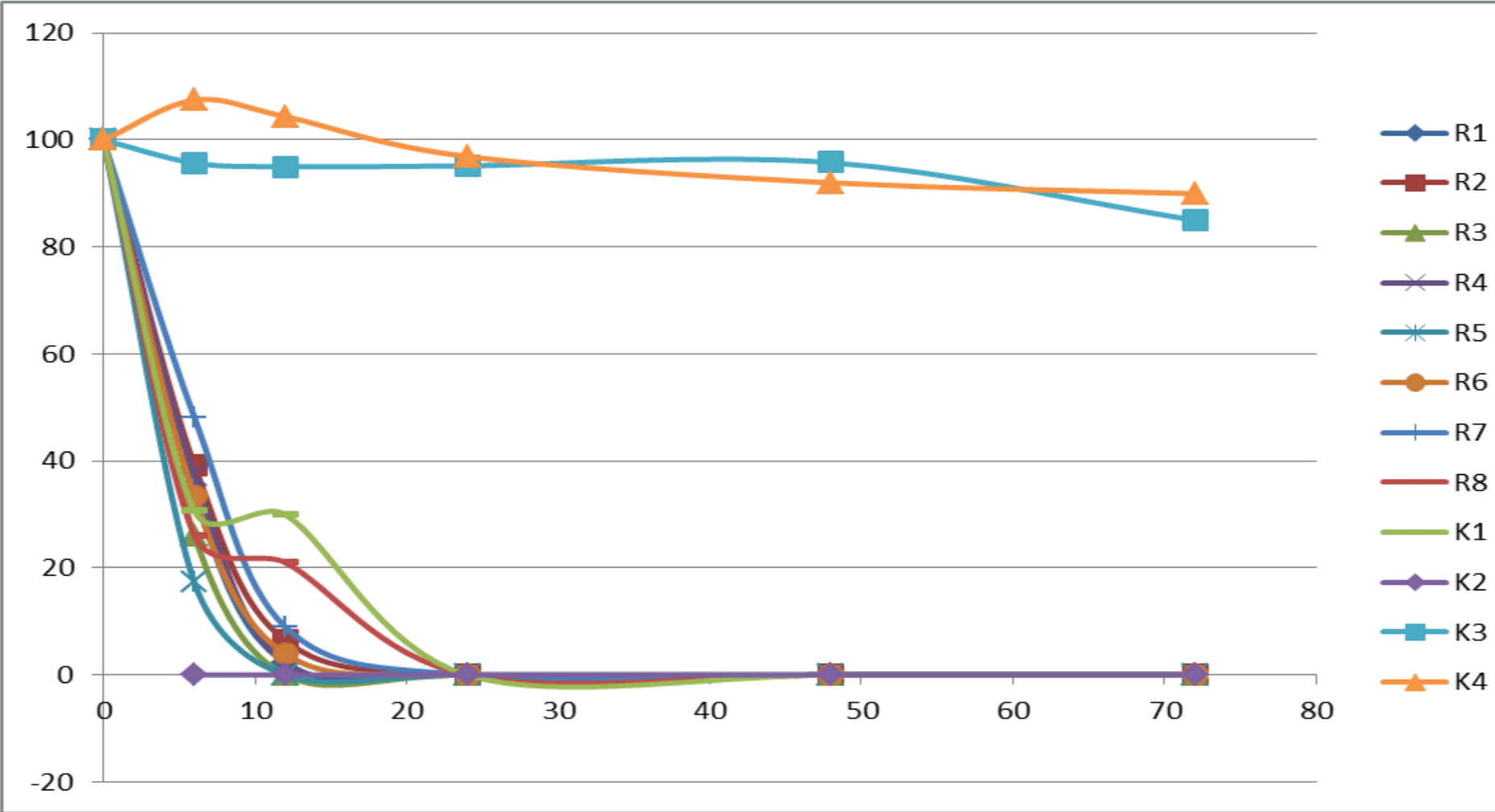
Çalışmada iki adet tam karışımli membran biyoreaktörden alınan aşı çamur ile kurulmuş 12 adet kesikli reaktörde eş zamanlı nitrat ve perklorat giderimi çalışılmıştır. Kesikli reaktörler aktif hacmi 50 ml olan enjektörlerden oluşturulmuştur. Enjektör uçlarına takılan 0,45 µm enjektör filtreleri ile reaktörlerden doğrudan numuneler alınması mümkün kılınmıştır. Reaktörler 100 mg NO<sub>3</sub>-N/L ve farklı konsantrasyonlarda perklorat içeren su ile doldurulmuş ve tam karışımli membran biyoreaktörlerden alınan aşı çamur ile aşılanmıştır. Aşılanmanın ardından reaktörler çalışma boyunca 35 °C'de sıcaklık kontrollü odada tutulmuştur. Kurulan reaktörler ve işletme koşullarına ilişkin bilgiler Tablo 1'de sunulmuştur.

Reaktör No	Nitrat (mg NO <sub>3</sub> -N/L)	Perklorat (µg ClO <sub>4</sub> -L)	Aşı (ml)	Elektron Kaynağı (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +%9.6 Etanol)
1	100	100	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
2	100	500	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
3	100	750	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
4	100	1000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
5	100	2000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
6	100	3000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
7	100	4000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
8	100	5000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
Kontrol 1	100	0	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
Kontrol 2	0	5000	5 ml Çamur	20 mg.+0,09 ml
Kontrol 3	100	1000	Yok	20 mg.+0,09 ml
Kontrol 4	100	1000	5 ml Çamur	Yok

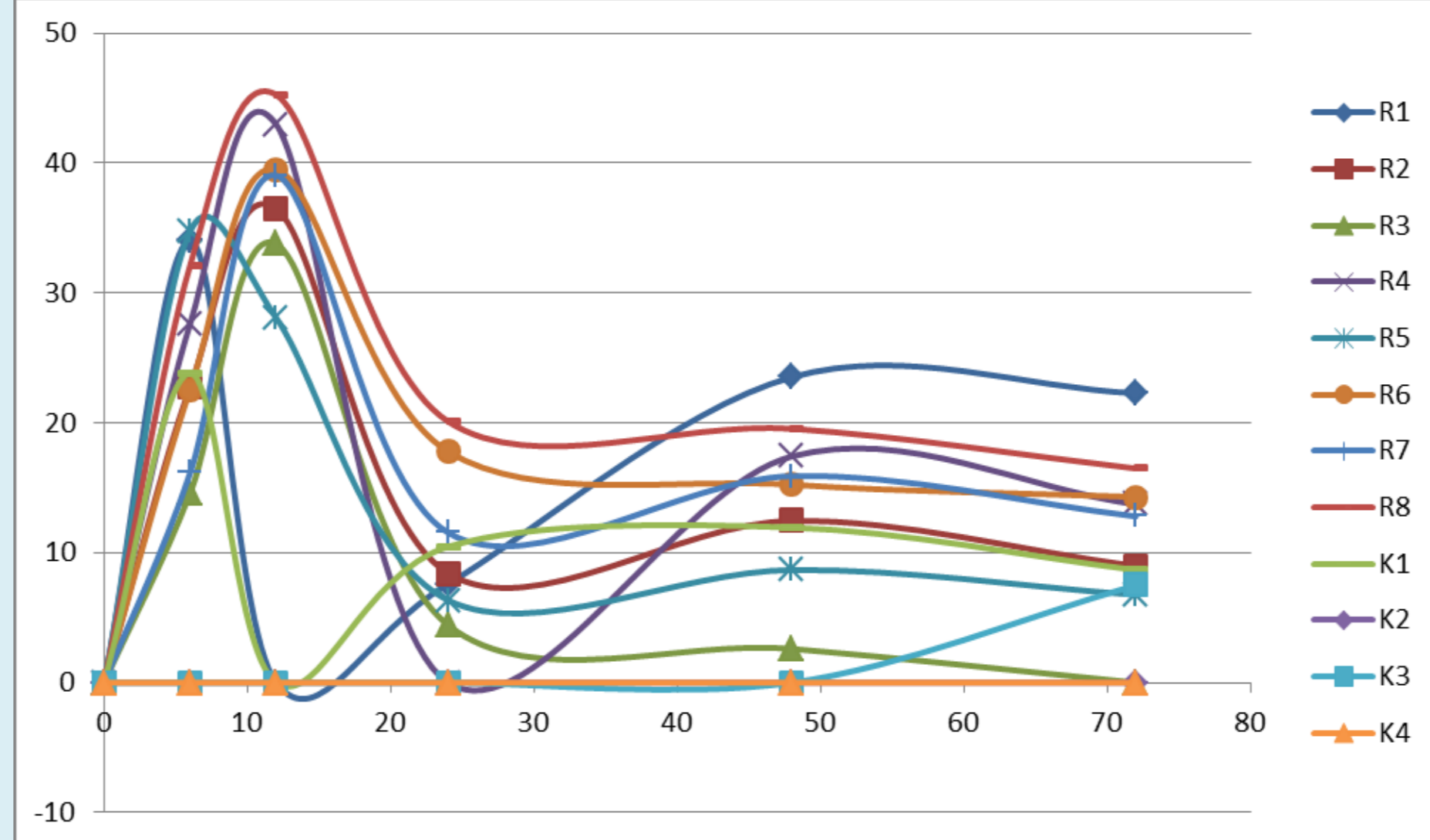
Reaktörler çalışmanın başlangıcında, 6., 12., 24., 48. ve 72. Saat aralıklarında örneklenmiş ve bu örneklerden nitrat nitrit sülfat analizleri yapılmıştır. Analizler Shimadzu Prominence marka iyon kromatografi sistemi ile baskılanmış iletkenlik dedektörü ile (supressed conductivity) yapılmıştır.



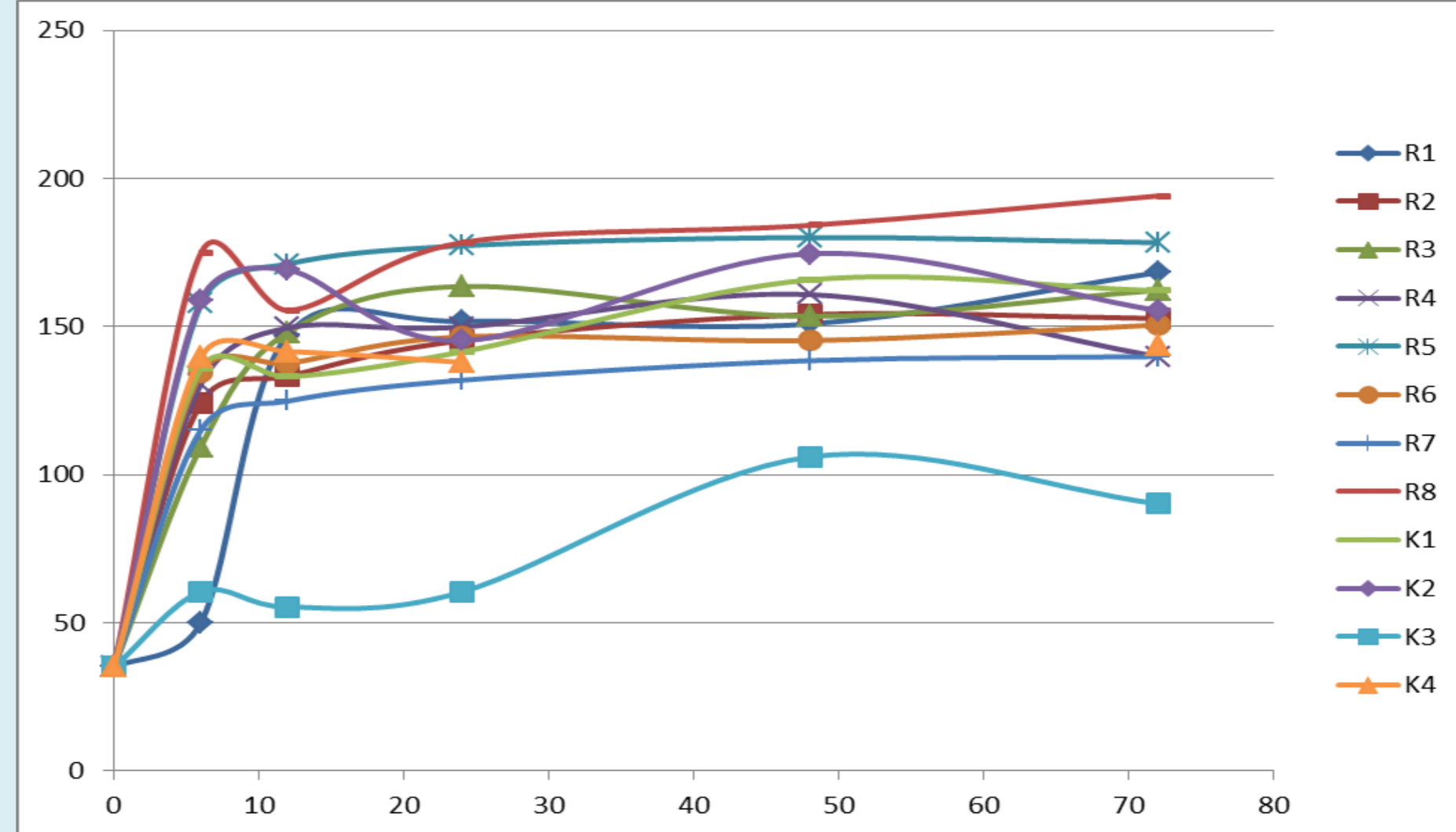
Şekil 1 : Kurulan kesikli reaktörler (50 ml enjektör, enjektör filtre )



Şekil 2: Kesikli reaktörlerde NO<sub>3</sub>-N değişimi



Şekil 3: kesikli reaktörlerde NO<sub>2</sub>'nin değişimi



Şekil 4: kesikli reaktörlerde SO<sub>4</sub>'nin değişimi



Şekil 5: iyon kromatografisi

## ARAŞTIRMA BULGULARI

Nitrat gideriminde ototrofik süreçler temiz doğal ve ucuz bir elektron kaynağı olmaları sebebi ile tercih edilmektedir. Bu amaçla sıfır ve -2 değerlikli demir, hidrojen ve elementel kükürt elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Elementel kükürt oldukça ucuz bir malzeme olup bazı endüstrilerin atık yan ürünleri olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak elementel kükürt kullanılması durumunda sistemin bir alkalinite ihtiyacı oluşmaktadır. 1 mg nitrat azotu indirgenmesi için 4,57 mg CaCO<sub>3</sub> tüketilmektedir. Ayrıca yine 1 mg nitrat azotu için 7,54 mg Sülfat üretilmektedir. Bunun alternatifi olarak organik elektron kaynakları tercih edilebilir ancak bu durumda da çıkış suyunun organik kalıntılar ile kirlenme riski bulunmaktadır.

Etkin bir çözüm için mikotrofik süreçler (giriş nitratın bir kısmının ototrofik bir kısmının ise heterotrofik olarak giderildiği) uygulanmaktadır. Çalışmada GAP-YENEV laboratuvarında 117Y023 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında işletilen reaktörlerde perklorat denemeleri yapılmadan önce perkloratın işletilmekte olan reaktörlere olası inhibe ya da toksik etkilerinin belirlenebilmesi için çeşitli konsantrasyonlarda perklorat kesikli reaktörlerde denenmiştir. Bu amaçla yapılan denemelerde 100-5000 µg/L perklorat 100 mg NO<sub>3</sub>-N artımı yapan kesikli reaktörlere eklenmiş ve nitrat giderim verimleri izlenmiştir.

Şekil 2 de görüldüğü üzere ilk 24 saatlik süreç içerisinde reaktörlerin hepsinde nitratın giderildiği görülmektedir. Bu sonuçlar perkloratın 100-5000 µg/L aralığındaki konsantrasyonlarının sürekli reaktörlere güvenle verilebileceğine işaret etmektedir.

Perklorat eklenmesinin nitrat indirgenmesine herhangi bir olumsuz etkisinin olmaması mikroorganizmaların elektron alıcı olarak öncelikle nitratı kullanması olarak açıklanabilir (Bardiya ve Bae, 2011).

Sülfat ise elementel kükürt bazlı denitrifikasyon sürecinin bir son ürünü olarak oluşmuş ve konsantrasyonları şekil 4'te görülmektedir. Normal şartlarda 100 mg NO<sub>3</sub>-N /L indirgenmesi 100\*7,54 = 754 mg sülfat oluşumu ile sonuçlanabilirken Şekil 4'te görülebileceği üzere çıkış sülfat konsantrasyonları 200 mg/L'den düşüktür. Bu durum mikotrofik denitrifikasyon yarıncı giriş nitratın bir kısmının etanol bazlı denitrifikasyon süreci ile indirgenmesi ile açıklanabilir.

Biyolojik denitrifikasyon nitratın nihai olarak imhasının gerçekleştiği, pahalı katalizörlerin kullanılmadığı ve ilgilenilmesi gereken ikinci bir kirliliğin oluşmadığı ekonomik ve temiz bir süreçtir.

## SONUÇLAR

Yapılan çalışmada 100 mg/L nitrat azotu kurulan 50 ml lik kesikli reaktörlerde farklı perklorat konsantrasyonlarında başarılı bir şekilde indirgenmiştir. 72 saat süre ile takip edilen reaktörlerde ilk 24 saatlik süreç içerisinde nitrat indirgenmesi ve sülfat oluşum süreçleri tamamlanmış ve takip eden süreçte ciddi değişiklikler olmamıştır.

Çalışma sonuçlarına göre perkloratın sürekli reaktörlerde kullanılabilirliği belirlenmekle beraber sürecin biyolojik orijinde olduğu bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

1. APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC, USA.
2. Bardiya, N., Bae, J.-H., 2011. Dissimilatory perchlorate reduction: a review. Microbiol. Res. 166, 237-254. doi:10.1016/j.micres.2010.11.005
3. Cao, J., Elliott, D., Zhang, W., 2005. Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles. J. Nanoparticle Res. 7, 499-506. doi:10.1007/s11051-005-4412-x
4. Ju, X., Sierra-Alvarez, R., Field, J. a., Byrnes, D.J., Bentley, H., Bentley, R., 2008. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors. Chemosphere 71, 114-22. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.09.045
5. Kilic, A., Sahinkaya, E., Cinar, O., 2014. Kinetics of autotrophic denitrification process and the impact of sulphur/limestone ratio on the process performance. Environ. Technol. 35, 2796-2804. doi:10.1080/09593330.2014.922127
6. McCarty, P.L., Meyer, T.E., 2005. Numerical Model for Biological Fluidized-Bed Reactor Treatment of Groundwater. Environ. Sci. Technol. 39, 850-858.
7. Moon, H.S., Shin, D.Y., Nam, K., Kim, J.Y., 2008. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier. Chemosphere 73, 723-728. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.065
8. Motzer, W.E., 2001. Perchlorate: Problems, Detection, and Solutions. Environ. Forensics.
9. Oh, S.E., Yoo, Y.B., Young, J.C., Kim, I.S., 2001. Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. J. Biotechnol. 92, 1-8. doi:10.1016/S0168-1656(01)00344-3
10. Sahinkaya, E., Dursun, N., 2012. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. Chemosphere 89, 144-149. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.029
11. Srinivasan, R., Sorial, G.A., 2009. Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review. Sep. Purif. Technol. doi:10.1016/j.seppur.2009.06.025
12. Ye, L., You, H., Yao, J., Su, H., 2012. Water treatment technologies for perchlorate: A review. Desalination. doi:10.1016/j.desal.2012.05.006
13. Ziv-El, M.C., Rittmann, B.E., 2009. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. Water Res. 43, 173-81. doi:10.1016/j.watres.2008.09.035