

628.1.033 : 628.3.

MFN. 5333

T 586 i



MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ

İÇME SULARININ YUKARI AKIŞLI FILTREDE DENİTRİFİKASYONU

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA
KURUMU KUTUŞHANEŞİ

Hacer Timur, Suna Dökmeci

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Proje No : 15.1.002

Ekim 1994

628,1.033 : 628,3
T 586 i

İÇME SULARININ YUKARI AKIŞLI FİLTREDE DENİTRİFİKASYONU

İçme suyu denitrifikasyonunda
yapılan çalışmaların bir sonucu olarak
bu teknolojiyi sunan firmaların
bir araya getirildiği
denitrifikasyon teknolojisi

Hacer Timur, Suna Dökmeci

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Proje No : 15.1.002

Ekim 1994

Bağılı, Kasım 1994

19259

Diğer Proje Elamanları

Teknisyenler:

Gülcan Enginsoy
Hanife Sevimbike

Sekreter:

Nesrin Eldem

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	i
Şekil Listesi	ii
Tablo Listesi	iii
ÖZET	iv
1. GİRİŞ	1
1.1. Mikrobiyoloji ve Stokiyometri	2
1.1.1. Heterotrofik Denitrifikasyon	3
1.1.2. Ototrofik Denitrifikasyon	4
2.DENEYSEL DÜZENEK	5
3.DENEYSEL BULGULAR	8
3.1. Arıtım Çalışmaları	8
3.2. Hidrolik Çalışmalar	16
3.3. Filtre Boyunca Arıtım	21
4.SONUÇLAR	29
5.REFERANSLAR	31

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Deneysel çalışmalarında kullanılan düzenek.	7
Şekil 2. Nitrat ve TOK giderim hızlarının hidrolik karış süresi ile değişimi.	10
Şekil 3. Nitrat ve TOK giderim hızlarının hidrolik yükleme ile değişimi.	10
Şekil 4. Arıtılmış su nitrat ve TOK konsantrasyonlarının hidrolik karış süresi ile değişimi.	11
Şekil 5. Nitrat giderim hızının arıtılmış su nitrat konsantrasyonu ile değişimi.	11
Şekil 6. Nitrat giderim hızının nitrat yükleme hızı ile değişimi.	13
Şekil 7. TOK giderim hızının TOK yükleme hızı ile değişimi.	13
Şekil 8. Gaz çıkış hızının nitrat yükleme hızı ile değişimi.	14
Şekil 9. Gaz çıkış hızının nitrat giderim hızı ile değişimi.	14
Şekil 10. Gaz çıkış hızının TOK yükleme hızı ile değişimi.	15
Şekil 11. Gaz çıkış hızının TOK giderim hızı ile değişimi.	15
Şekil 12. Gaz çıkış hızının hidrolik yükleme ile değişimi.	16
Şekil 13. Duru su ile yapılan hidrolik çalışmalarında, iz elementin zamana karşı profili.	19
Şekil 14. Biyofilm oluştuktan sonra iz elementin değişik debi ve nitrat yüklemelerinde çıkış profili.	19
Şekil 15. Filtre sisteminde değişik nitrat yüklemelerine karşılık D/uL değişimi.	21
Şekil 16. Değişik yükleme şartlarında filtre boyunca nitrat profili.	23
Şekil 17. Değişik yükleme şartlarında filtre boyunca TOK profili.	23
Şekil 18. Filtrenin 0-1 ve 1-7 bölgelerinde hacimsel nitrat ve TOK giderimleri.	26
Şekil 19. Filtrenin 0-1 ve 1-7 bölgelerinde bakteriyel nitrat ve TOK giderimleri.	28

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Uygulanan çalışma şartlarında elde edilen parametre değerleri.	9
Tablo 2. Duru su ile elde edilen deney sonuçları yardımıyla hesaplanan D/uL değerleri.	20
Tablo 3. Biyofilm oluştuktan sonra elde edilen deney sonuçları yardımıyla hesaplanan D/uL değerleri.	20
Tablo 4. Kolon boyunca nitrat ve TOK değerleri.	22
Tablo 5. 0-1 ve 1-7 port aralığındafiltredeki mikroorganizma miktarları.	24
Tablo 6. Kolon boyunca değişik nitrat ve TOK yüklemelerinde giderim hızları.	25

ÖZET

İçme sularında çeşitli insan aktiviteleri sonucu oluşan nitrat kirliliği çeşitli sağlık problemlerine yol açmaktadır. Henüz ülkemizde rapor edilmiş tehlikeli bir durum yok gibi görünüyorsa da ülke çapında bu konuda yaygın bir çalışma yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada yukarı akışlı dolgulu bir filtrede heterotrofik denitrifikasyonda, nitrat giriş konsantrasyonu, hidrolik yükleme ve C:N oranının denitrifikasyona etkisi incelenmiştir. Karbon kaynağı olarak asetik asit kullanılmıştır. Kullanılan filtrenin hidrolik yapısı ve arıtım hızının filtre boyunca değişimi konusu da araştırılmıştır. Çalışmanın sonunda filtre içindeki biyokitlenin miktarı da tespit edilmiştir.

Çalışmada en uygun C:N oranının 1.5:1 olduğu saptanmıştır. 100 mg/l nitrat giriş konsantrasyonunda optimum hidrolik karış süresi aralığı 4-9 saat olarak bulunmuştur. Kullanılan filtrede hidrolik rejimin dispersiyonlu piston akım olduğu tespit edilmiştir. Filtredeki mikroorganizmaların çoğunluğunun filtrenin üst 3/4 lük bölümünde olmasına rağmen arıtımın % 99'unun filtrenin alt 1/4 lük bölümünde tamamlandığı görülmüştür.

1. GİRİŞ

İçme suyu kaynaklarında gün geçtikçe yükselen nitrat konsantrasyonları özellikle tarım yoğun bölgelerde tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. Avrupanın bazı yörenlerinde bundan 20-25 yıl önce dahi yeraltı su kaynaklarında nitrat konsantrasyonları yüksek seviyelere ulaşmıştı. İçme sularında nitrat iyonları çeşitli insan aktivitelerinin sonucunda oluşmaktadır. Örneğin evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları; toprakta mevcut bitkisel ve hayvansal organik maddenin nitrifikasyonu sonucu oluşan ürünler; atmosferde oluşan ya da endüstriyel faaliyetler sonucu atmosfere bırakılan azot oksitleri; atmosferdeki azot gazının toprakta bakteri faaliyetleri sonucu nitrata dönüşümü; tarımsal amaçlı azotlu gübre kullanımını gibi. Fransa'da yapılan bir araştırmada yeraltı sularında yüksek miktarlardaki nitrat iyonlarının bölgesel olarak aşırı gübre kullanımını ve söz konusu bölgedeki hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklandığı saptanmıştır(1). Hollanda'da yapılan bir araştırma sonucunda ise su kaynaklarında mevcut nitratın %20 sinin tarımsal amaçlı gübre kullanımından, %15'inin organik dışkılarından ve %65'inin toprakta mevcut organik maddelerin mineralizasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir(2).

Bazı araştırmalarda içme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonlarının her geçen yıl artmakta olduğu belirtilmektedir. Örneğin Çekoslovakya'da nitrat konsantrasyonlarının nehirlerde yılda %6 oranında, yeraltı sularında ise $0.75 \text{ mg NO}_3^-\text{-N/l}$ /yıl arttığı saptanmıştır(3).

Nitratca kirli suların deşarji nehir ve göllerde ötröfikasyona sebep olduğu gibi canlı metabolizmasına alınması da çeşitli sağlık problemlerine yol açmaktadır. Nitratın doğrudan insan sağlığına zararlı olmadığı ve böbreklerden kolaylıkla atılabilen bilinmektedir. Ancak nitratın ikincil ürünleri olan nitrit ve nitrozaminlerin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır. Nitrit iyonları kanda mevcut Hemoglobini (Hb) Metemoglobin'e (MetHb) dönüştürerek kan yolu ile oksijen transferini önlemektedir. Bebeklerde mide pHının 4'den yüksek olması nedeni ile nitratın nitrite kolaylıkla indirgenmesi, bebeklerin kanında %80 Hemoglobin F bulunması ve Hb-F'in kolaylıkla MetHb'e oksidasyonu ve laktat ile glükozlu ortamda MetHb'in Hb'e indirgenme hızının yavaş olması nedeni ile özellikle bebeklerde "mavi bebek hastalığı" denilen bir kan hastalığına neden olmaktadır. Ayrıca içme suları ile yüksek nitrata maruz kalan bebeklerde büyümeye bozukluğu ve refleks kaybı ortaya çıktığı ve içme sularında yüksek nitratın hipertansiyon riskini artttığı rapor edilmiştir(4).

Nitratın ikincil ürünleri olan nitrozaminlerin hayvanlar üzerindeki kanserojen etkisi yapılan pek çok araştırma sonucu ortaya konulmuştur(5). İnsanlar için müsaade edilen günlük nitrat alımı $0.2 \text{ mg NaNO}_2/\text{Kg vücut ağırlığı/gün}$ olarak verilmektedir.

Su kaynaklarında yüksek nitrat konsantrasyonları bu suların daha düşük nitratlı sular ile seyreltilmesi yolu ile azaltılabilir. Ancak düşük nitratlı su kaynağı bulmakta güçlük çekilebileceği düşünülürse nitrat giderimi tek çözüm olmaktadır.

İçme sularından nitrat giderimi için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerin ekonomik olarak endüstriyel ölçekte kullanılanları şunlardır: 1. İyon değiştirme, 2. Biyolojik denitrifikasyon, 3. Kimyasal indirgeme, 4. Ters osmos, 5. Elektrodializ.

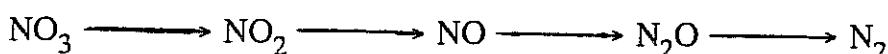
Bu yöntemler arasında biyolojik denitrifikasyon ve iyon değiştirme tam ölçekli arıtım için hem ekonomik hem de pratik iki yöntemdir.

Denitrifikasyon atıksu arıtımında uzun yillardır kullanılmaktadır. Ancak içme suyu arıtımına uygulanması, içme suyunda substrat ve besin elementlerinin az bulunması dolayısıyla biraz karmaşıktır. Son yıllarda bu konuda yapılan araştırmalar; Substrat ve besin elementlerinin cins ve miktarı, stokiyometrik ve kinetik dataların geliştirilmesi, çeşitli biyolojik reaktör tiplerinin mukayesesи, çıkış suyunda kalan substrat ve mikroorganizmaların giderimi konularında ileri arıtım gereksinimlerinin araştırılması üzerinde yoğunlaşmıştır.

1.1. Mikrobiyoloji ve stokiyometri:

Tüm mikroorganizmaların protein sentezi ve büyümeleri için azota gereksinimleri vardır. Mikroorganizmalar azotu amonyak azotu ya da nitrat azotu olarak alırlar. Amonyum protein sentezi için kolay kullanılabilir formda olduğundan tercih edilir. Nitratın protein sentezi için amonyağa indirgenmesi "asimilasyonlu nitrat indirgenmesi", nitratın gaz azot ürünlerine mikrobiyolojik olarak indirgenmesi ise "dissimilasyonlu nitrat giderimi" olarak adlandırılır.

Dissimilasyonlu denitrifikasyonda elektron alıcı olarak oksijen yerine nitrat kullanılır. Genel anlamda denitrifikasyon, moleküler oksijenin olmadığı nitratlı ortamda oluşan anoksik bir prosestir. Denitrifikasyonda nitratın azot gazına dönüşümü dört kademede gerçekleşir.



Denitrifikasyonu gerçekleştiren bakteriler tam anaerob olmayıp fakültatif organizmalardır. Denitrifiye edici türler arasında Achromobacter, Alcaligenes, Bacillus, Chrombacter, Corynebacterium, Halobacterium, Methanomonas, Moraxeller, Paracoccus,

Propionibacterium, *Pseudomonas*, *Spirillum*, *Thiobacillus* and *Xanthomonas* yer almaktadır(6).

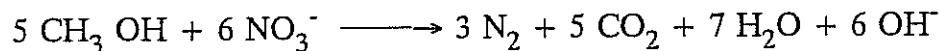
Denitrifikasyon prosesinde her bir kademe farklı enzim sistemi ile katalizlenir. Herbir enzim sisteminin faaliyetlerini etkileyen faktörler farklıdır. Bazı çalışmalarında, ortamındaki oksijenin denitrifikasyonu inhibe ettiği iddia edilirken, bazı çalışmalarında ise 2-3 mg/l oksijenin denitrifikasyon prosesinde tolere edilebildiği gösterilmiştir.

Denitrifikasyon prosesinde mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak organik veya inorganik madde kullanmasına göre proses Heterotrofik veya Ototrofik denitrifikasyon olarak adlandırılır.

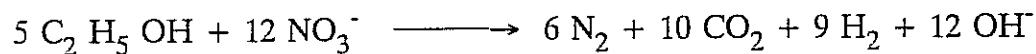
1.1.1. Heterotrofik denitrifikasyon:

Klasik anlamda denitrifikasyon, enerji ve hücre sentezi için organik substrat kullanılan heterotrofik bir prosesdir. Heterotrofik denitrifikasyonda mikroorganizmalar çeşitli organik karbon kaynakları kullanabilir. İçme suyu denitrifikasyonu için yayınlanmış araştırma çalışmalarının çoğunda karbon kaynağı olarak metanol, etanol veya asetik asit kullanılmıştır. Bu substratlar için stokiyometrik bağıntılar aşağıda verilmektedir.

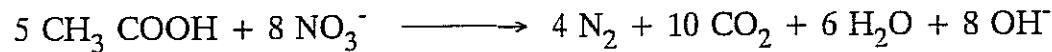
Metanol:



Etanol:



Asetkasit:

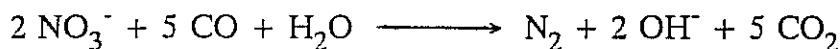


Denitrifikasyonda metan, karbon monoksit gibi gaz halindeki organik maddeler de kullanılabilir. Metan ve karbon monooksitin denitrifikasyonda substrat olarak kullanılması aşağıdaki bağıntılarla gösterilebilir:

Metan:



Karbon monoksit:



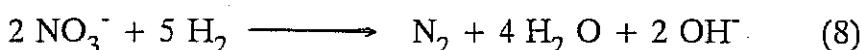
Denklemlerden de görüleceği gibi denitrifikasyon prosesinde hidroksil iyonu oluşur. Bu yüzden genellikle arılacak suya alkalinite ilavesine gerek olmaz. Heterotrofik denitrifikasyonda denitrifiye edilmiş su, proses sırasında ilave edilmiş olan organik madde ile kirlenmiş olacağından denitrifikasyon çıkışının tekrar bir arımdan geçirilmesi gerekmektedir.

1.1.2. Ototrofik denitrifikasyon:

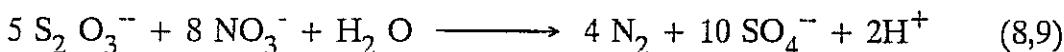
Ototrofik denitrifikasyon indirgenmiş sülfür bileşiklerinin ve hidrojenin ototrofik bakteriler tarafından enerji kaynağı olarak kullanıldığı bir prosesidir. Ototrofik büyümeye şartlarında organik karbon kaynağı gerekmez. Hücre sentezinde karbon kaynağı olarak karbon dioksit veya bikarbonat kullanılır. Paracoccus denitrificans enerji kaynağı olarak hidrojen, Thiobacillus denitrificans ise indirgenmiş kükürtlü maddeler kullanarak denitrifikasyonu gerçekleştirirler. Bu bakterilerin her ikisi de eğer ortamda organik karbon varsa heterotrofik olarak da çoğalırlar.

Hidrojen ve kükürt için literatürde aşağıdaki bağıntılar verilmektedir.

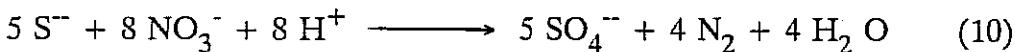
Hidrojen:



Tiyosülfat:



Sülfür:



Nitratca kirlenmiş yeraltı sularının denitrifikasyonu yeraltından kirli su çekilerek bir reaktörde yapılabileceği gibi toprak altından çekilen suyun gerekli maddelerle karıştırılarak tekrar toprak altına (denitrifikasyon burada gerçekleşir) verilmesi suretiyle gerçekleştirilebilir. Toprak altında bu şekilde yapılan bir çalışmada nitrat

konsantrasyonun 4 haftada 92 mg/l den 11 mg/l ye düştüğü belirtilmiştir(11).

İçme suyu denitrifikasyonunda en yaygın olarak kullanılan reaktör çeşitleri, akışkan yataklı reaktörler ve dolgulu kolonlardır. Akışkan yataklı reaktörlerde biyokitle, inert maddeye tutulu olurken (attached growth), dolgulu kolonlarda biyokitlenin bir kısmı dolgu maddesine tutulu, bir kısmı ise boşluklarda asılı olarak bulunur(suspended growth). Bu yüzden dolgulu kolonlarda fiziksel olarak farklı iki değişik biyokitle bulunur.

2. DENEYSEL DÜZENEK

Deneysel çalışmalarda, laboratuar ölçekli yukarı akışlı bir filtre kullanılmıştır. Kullanılan düzenek Şekil.1'de şematik olarak verilmektedir. Filtre sistemi 12 cm iç çapında, 73.5 cm yüksekliğinde pleksiglas malzemeden yapılmıştır. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüştür. Oda sıcaklığı yaz ve kış aylarında 18-25 °C aralığındadır. Kolon üzerinde değişik yüksekliklerden örnek almak amacıyla 7 adet örnek alma musluğu mevcuttur. Filtrenin alt bölümü besleme akımının homojen dağılımını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Filtrenin üst bölümünde sıvı ve oluşan gazi birbirinden ayran bir düzenek mevcuttur. Sistemin çıkış gazların hacmi, "Ritter, Bochum-langendreer" marka gazmetre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Reaktörde dolgu malzemesi olarak 5/8 inçlik plastik pall halkalar kullanılmıştır. Kolonun boş hacmi 8.435 l dir. Dolgu malzemesinin yerleştirilmesinden sonra boşluk hacmi 7.2 l dir. Filtrede boşluk oranı (void fraksiyonu) %84 dır. Dolgu malzemesinin spesifik yüzey alanı $322 \text{ m}^2/\text{m}^3$ dır. Filtre sisteminin dış cephesi, fotosentetik bakterilerin ve alglerin ortamda üremesini önlemek amacıyla alüminyum folye ile kaplanmıştır.

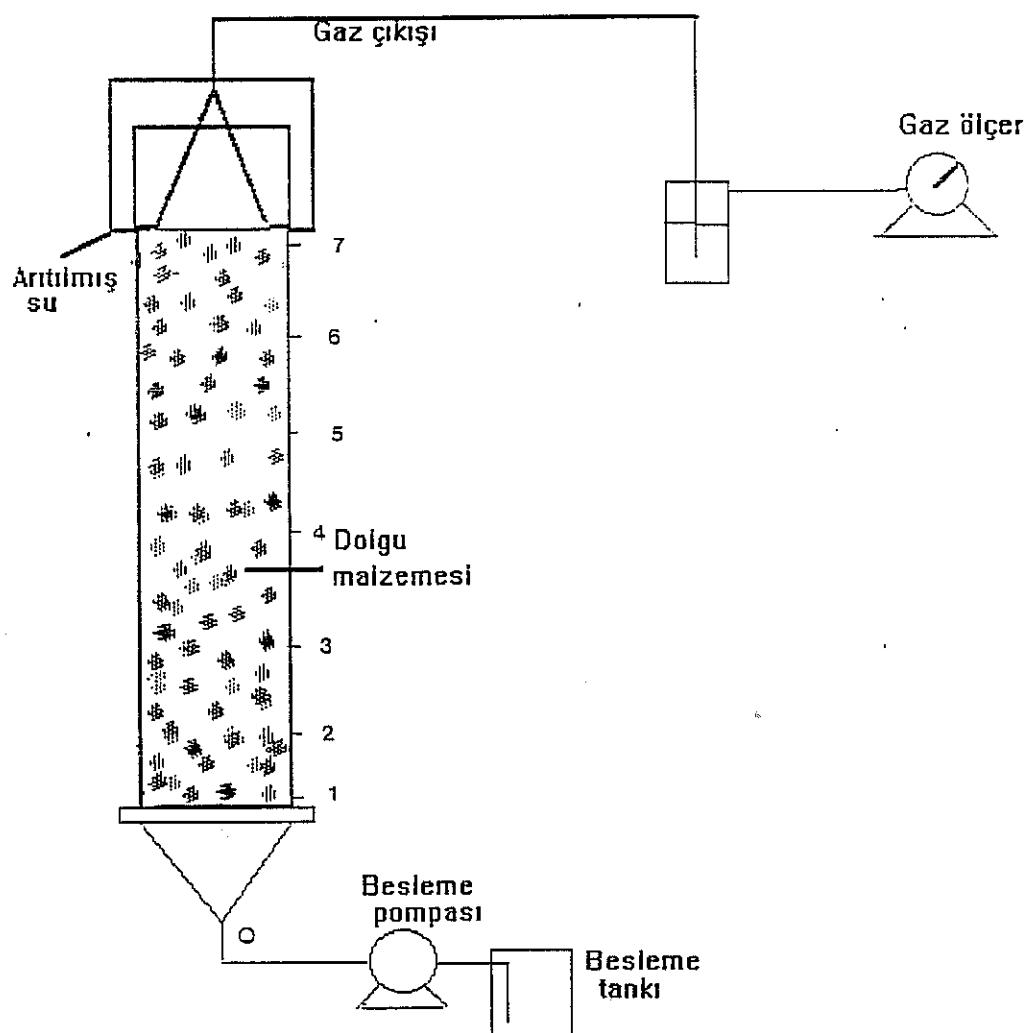
Sentetik olarak hazırlanan atıksu filtrenin dip kısmından " masterflex " pompa ile beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere nitrat içeren içme suyunu temsil eden besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Besleme çözeltisi hazırlanırken bakteriyel faaliyetlerin besleme tankında oluşmasını önlemek amacıyla nitrat ve asetik asit çözeltileri iki ayrı tankta muhafaza edilmiştir. Birinci tanka bakteriyel büyümeye için gerekli fosfor ($\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ olarak) ve azot (KNO_3 olarak) ilave edilmiştir. Azot miktarı çalışılan nitrat yükleme değerleri de göz önüne alınarak tesbit edilmiştir. Çalışmalar sırasında besleme akımında C/N oranı 1.5-3.0 civarında tutulmuştur.

Deneysel çalışmaların başlangıcında filtre su ile doldurularak değişik pompa hızlarında iz elementi LiCl ilavesi ile reaktör hidroliği incelemiştir. Daha sonra filtre evsel atıksu arıtma tesisinin geridevî hattından alınan çamur ile doldurulmuş gaz çıkışı başladıkten sonra, filtre seyreltik besleme çözeltisi ile kesikli olarak beslenilmeye başlanmıştır. Nitrat giderimi tespit edildikten sonra sürekli beslemeye geçilmiştir.

Örnekleme giriş ve çıkış akımlarından günlük olarak yapılmıştır. Giriş akımı örneklemesi her iki besleme tankından, çıkış numuneleri ise en üst örneklemeye portundan (7 No'lu port) filtre edilerek alınmıştır. Giriş ve çıkış örneklerinden NO_3 ve TOK analizleri günlük olarak yapılmıştır. Nitrat analizi, "Dionex 4000" iyon kromatografi aletinde, lityum analizi Atomik Absorbsiyon aletinde, TOK analizi ise " Shimadzu TOC-500" Toplam Organik Karbon aletinde Standart Metodlara göre yapılmıştır.

Ceşitli hidrolik yüklemeye ve nitrat giriş konsantrasyonunda yapılan deneysel çalışmalarında herbir uygulama şartında sistem kararlı hale ulaşınca reaktörün hidrolik yapısını incelemek üzere Li ile iz çalışması yapılmıştır. Bunu takiben de tüm portlardan örnek alınarak nitrat ve TOK ölçümleri yapılmış, herbir uygulama şartında filtre boyunca arıtım incelenmiştir. Çalışmaların sonuçları deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonuçlığında filtredeki katı madde miktarını tespit etmek amacıyla filtre boşaltılmıştır. Giriş noktası (P-0) ile 1. port aralığında dolgu maddesi yoktur. P-1 ve P-7 arasındaki dolgu maddeleri boşaltılarak dolgu maddesine yapışık katılar siyirlenmiştir. Dolgulu kısımdan çıkan katıların filtre boyunca homojen dağıldığı varsayılmıştır. Böylece hacimsel giderim hızı yanısıra, birim bakteri kütlesi için giderim hızları da hesaplanmıştır.



Şekil 1. Deneysel çalışmalararda kullanılan düzenek.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Arıtım çalışmaları:

Deneysel çalışmalarında nitratça orta derecede kirlenmiş içme sularını temsil etmek üzere 100-200 mgNO₃/l (22.5-50 mgNO₃-N/l) de 2.8-13 saat hidrolik kalış sürelerinde çalışılmıştır (Tablo.1).

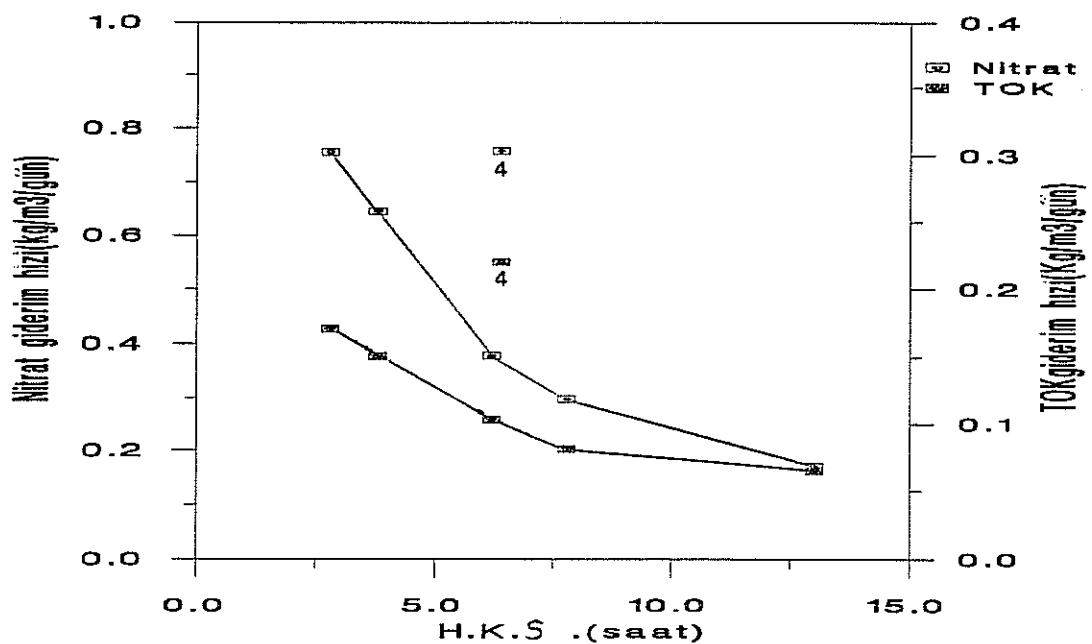
Nitrat ve TOK gideriminin hidrolik kalış süresi ile değişimi incelendiğinde artan hidrolik kalış sürelerine karşın gerek nitrat giderimi hızının gerekse de TOK giderim hızının azaldığı görülmektedir (Şekil.2). Hidrolik kalış süresi arttıkça bu eğrinin eğiminin azalması, düşük hidrolik kalış sürelerinde çalışılması durumunda, H.K.S. deki değişikliklerin, gerek nitrat giderim hızı gerekse de TOK giderim hızı üzerinde daha etkili olacağını göstermektedir. 8-9 saatin üzerindeki H.K.S.nde en düşük nitrat giderim hızı gözlenmiştir. Bu H.K.S. ne tekabül eden hidrolik yükleme 2.5-3 gün⁻¹ dir.

Uygulanacak H.K.S.nin alt sınırını yani hidrolik yüklemenin üst sınırını tespit etmek amacıyla hidrolik yüklemeye karşın nitrat ve TOK giderimi grafiği çizilmiştir(Şekil.3). Bu grafikten 6 gün⁻¹ hidrolik yüklemenin üstünde nitrat ve TOK giderim hızı eğimlerinde azalma görülmektedir. Dolayısı ile bu çalışma şartlarında hidrolik yükleme için üst sınır 6 gün⁻¹ olarak görülmektedir. Bu değere tekabül eden H.K.S. alt sınır ise 4 saattir. Yani 100 mg/l nitrat giriş konsantrasyonunda hidrolik yükleme için tavsiye edilen aralık 2.5-6 gün⁻¹ ,hidrolik kalış süresi için ise 4-9 saattir.

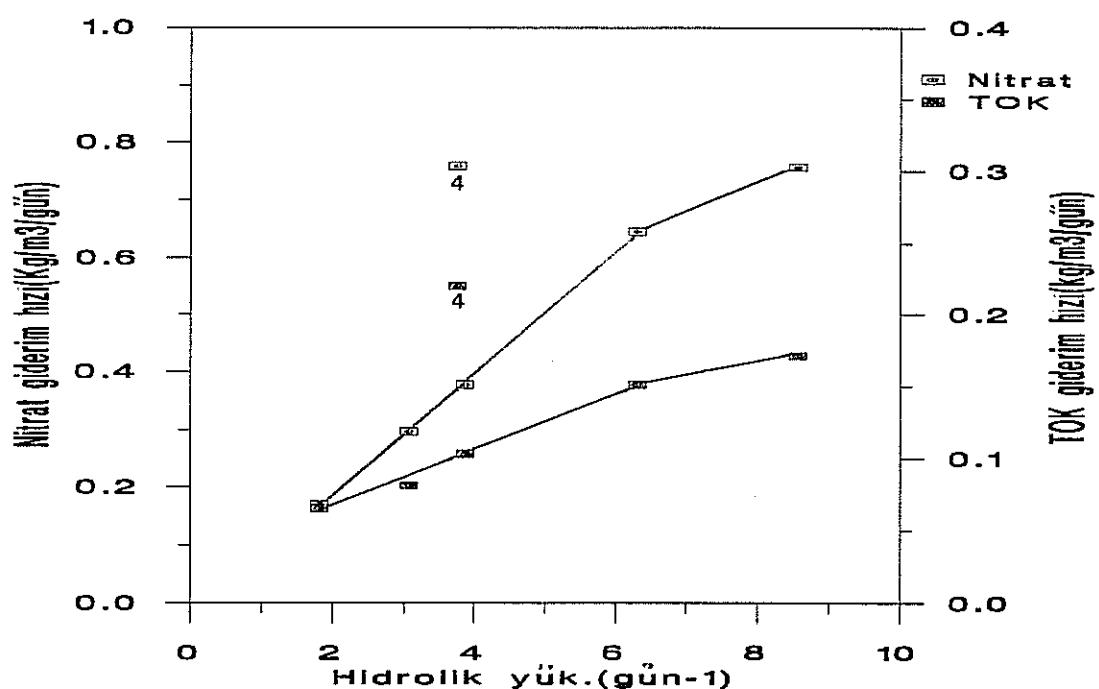
Hidrolik kalış süresi ile arıtılmış su, nitrat ve TOK konsantrasyonları arasındaki ilişkiye incelemek üzere çizilen grafikten (Şekil.4), H.K.S. 3 saatin altına indiğinde nitrat çıkış konsantrasyonunda büyük bir artış olduğu görülmektedir. Türkiyede şu anda geçerli olan içme suyu kalite ölçütlerinde müsaade edilen en yüksek nitrat iyonu konsantrasyonu 22 mg NO₃/l (5 mg NO₃-N/l) dir. Bu grafikten görüldüğü gibi 100 mg/l nitrat giriş konsantrasyonu için 3 saatin altındaki hidrolik kalma zamanı, içme suyu kalite ölçütlerini sağlamak açısından riskli bir bölgedir. 1 No.lu çalışmada çıkış suyundaki yüksek TOK konsantrasyonunun sebebi bu çalışmada C:N oranının 3:1 olmasıdır. (Diğer çalışmalarında bu oran 1.5:1 dir). İçme sularında müsaade edilen maximum organik karbon miktarının 5 mg/l olduğu göz önünde tutulursa C:N oranının yüksek tutulması ek maliyet getirmesinin yanısıra, denitrifikasyon takiben bakiye organik karbonun giderilmesine yönelik ek arıtım gereksinimi ortaya çıkartacaktır. Aynı hidrolik kalma zamanında (6 saat) giriş suyu nitrat konsantrasyonu 100 mg/l den 200 mg/l ye yükseltilmiştir (4 No.lu çalışma). Bu uygulamanın, arıtılmış su nitrat ve TOK konsantrasyonu açısından önemli bir fark yaratmadığı gözlenmiştir.

Tablo 1. Uygulanan çalışma şartlarında elde edilen parametre değerleri.

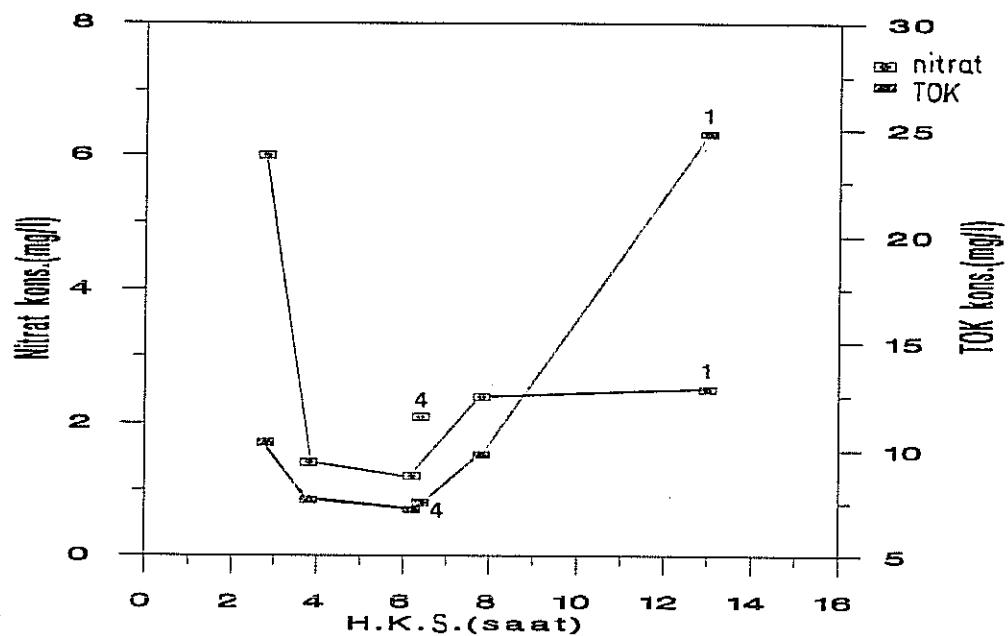
D.no	Nitrat (mg/l)		TOK(mg/l)		Bes.Debisi Q(l/gün)	Gaz çıkışlı (l/gün)	Yük.hızı(kg/m ³ /gün)	Gid.hızı(kg/m ³ /gün)	H.K.S.	Hid.yük. (gün ⁻¹)
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış						
1	95.7±5.9	2.5±2.2	60.7±4.9	24.8±8.1	13.3±1	0.4±0.9	0.175	0.111	0.17	0.065
2	99.3±4.4	2.4±1.5	36.2±5.9	9.8±1.9	22.4±0.9	0.1±0.06	0.305	0.111	0.297	0.081
3	98.8±2.8	1.2±0.6	33.9±1.8	7.2±2.1	28.3±0.8	0.3±0.1	0.382	0.131	0.378	0.103
4	204.1±4.9	2.1±1.8	66.2±3.1	7.5±1.8	27.4±0.8	0.9±0.2	0.766	0.249	0.758	0.22
5	103.7±2.2	1.4±0.9	31.7±1.7	7.6±1.9	46.1±1.75	0.62±0.09	0.654	0.2	0.645	0.151
6	94.3±2	6±4.8	30.3±3	10.4±4	62.5±2.5	0.89	0.807	0.259	0.756	0.171
										2.8
										8.56



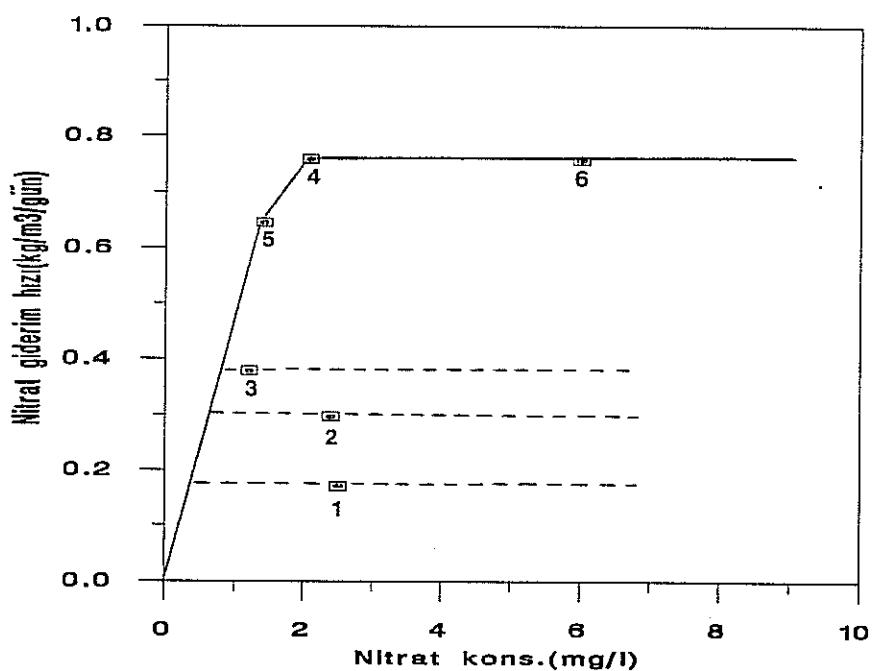
Şekil 2. Nitrat ve TOK giderim hızlarının hidrolyk kahş süresi ile değişimi.



Şekil 3. Nitrat ve TOK giderim hızlarının hidrolyk yükleme ile değişimi.



Şekil 4. Aritilmiş su nitrat ve TOK konsantrasyonlarının hidrolyik kalış süresi ile değişimi.



Şekil 5. Nitrat giderim hızının arıtılmış su nitrat konsantrasyonu ile değişimi.

Nitrat giderim hızının nitrat çıkış konsantrasyonu ile değişimi Şekil.5'de görülmektedir. Nitrat giderim hızı, belli bir yüklemenin altında, aynı arıtılmış su çıkış konsantrasyonunda nitrat yükleme hızı ile değişmektedir. Belli bir yükleme değerinin üzerinde ise belirli bir nitrat çıkış konsantrasyonu sağlamak için belirli yükleme değerinin üzerine çıkmamak gerekmektedir.

Şekil.6'da ise nitrat giderim hızının nitrat yükleme hızı ile değişimi verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi nitrat giderim hızı, nitrat yükleme hızı ile değişmektedir. Çalışılan aralıkta, aynı nitrat yükleme hızında, giriş nitrat konsantrasyonu ve hidrolik yüklemeye bağımlı olmaksızın belirli bir giderim hızı elde edilmektedir.

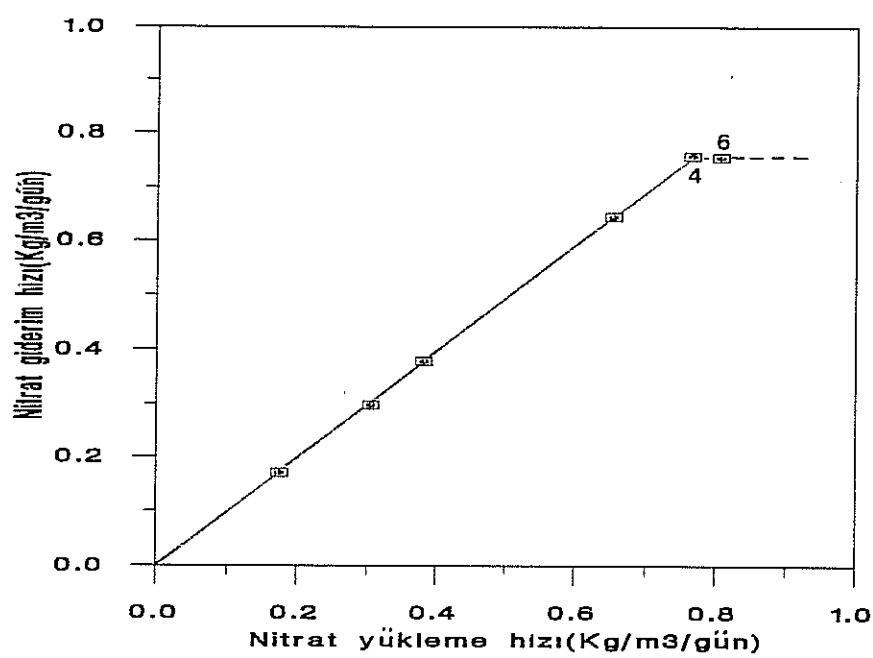
TOK giderimi için durum biraz daha farklı olmaktadır. Sabit TOK giriş konsantrasyonlarında TOK giderim hızı, TOK yükleme hızı ile artmaktadır. Giriş TOK konsantrasyonu arttırıldığında aynı, yükleme değerinde daha yüksek TOK artım hızı gözlenmiştir (Şekil.7).

Denitrifikasyon sırasında oluşan gazın çıkış hızı, nitrat yükleme ve giderim hızı ile lineer olarak artmaktadır (Şekil.8,9). Ancak 1 No.lu çalışmada C:N oranı yüksek olduğundan, muhtemelen organik madde fazlasının anaerobik ayrışması sonucu oluşan CH_4 gazı, gaz çıkış hızını arttırmıştır.

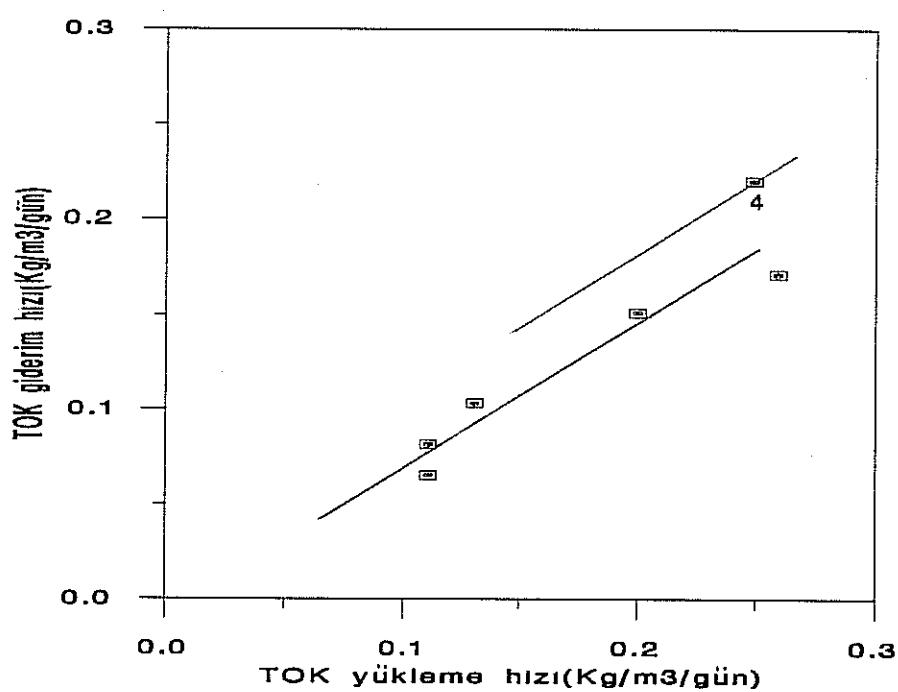
TOK yükleme ve giderim hızı ile gaz çıkışı arasında da lineer bir bağıntı gözlenmiştir. Yukarıda bahsedilen nedenle yine 1 No.lu çalışmada gaz çıkış hızı beklenenin üzerinde bulunmuştur (Şekil.10,11).

Gaz çıkışının hidrolik yükleme ile değişimi Şekil.12 de verilmektedir. Sabit C:N oranı ve nitrat giriş konsantrasyonunda, gaz çıkışı hidrolik yükleme ile lineer olarak artmaktadır. Sabit hidrolik yüklemede C:N oranı ve giriş nitrat konsantrasyonu arttıkça gaz çıkışı da artmaktadır.

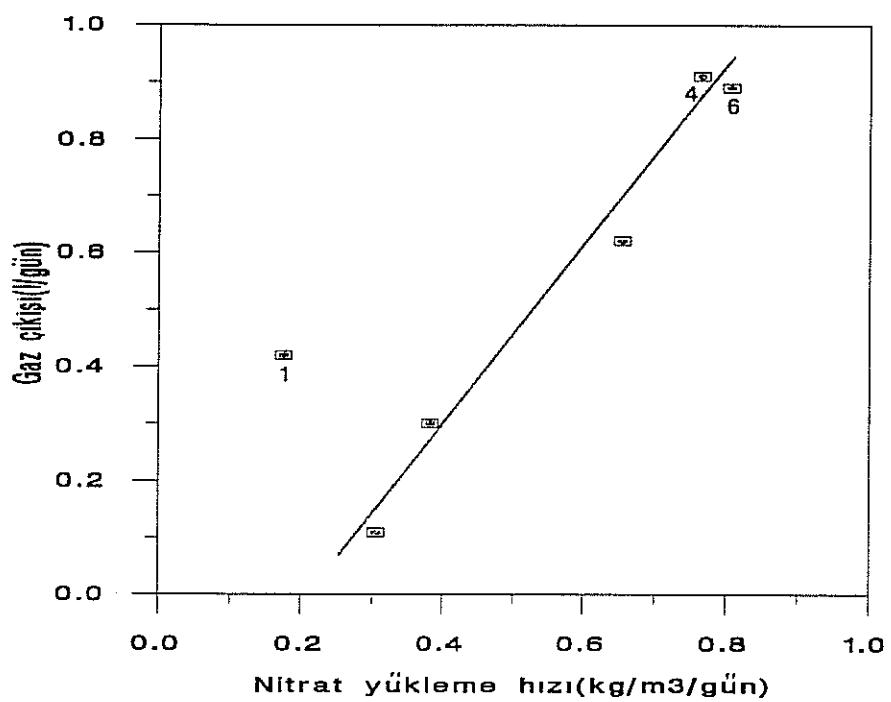
Sonuç olarak belli nitrat yükleme değeri aralığında nitrat arıtımı ve arıtılmış su nitrat ve TOK konsantrasyonu, Hidrolik yükleme ve arıtılacak suyun nitrat konsantrasyonu ile değişmektedir.



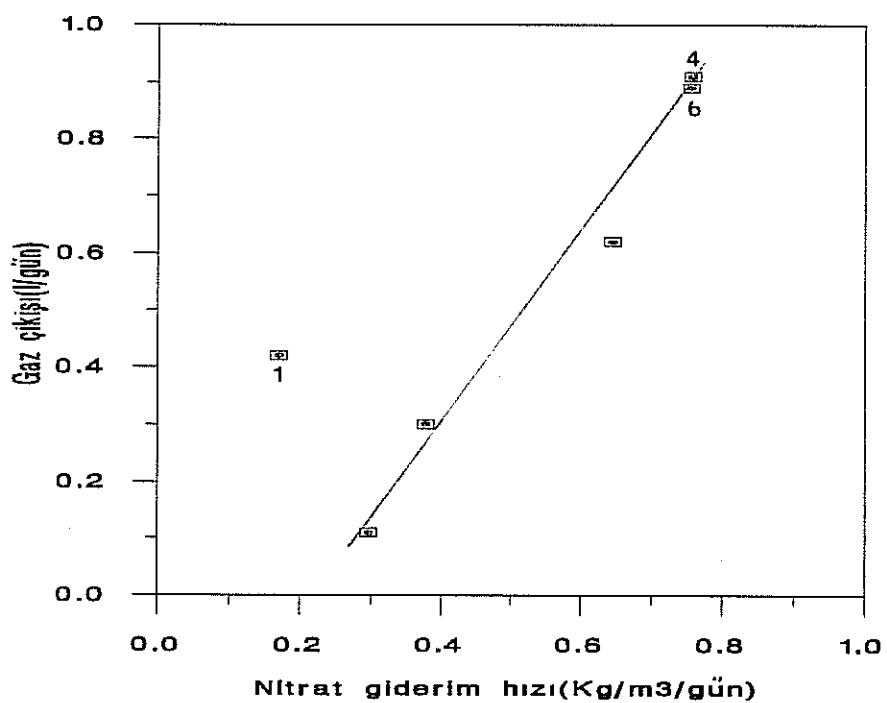
Şekil 6. Nitrat giderim hızının nitrat yükleme hızı ile değişimi.



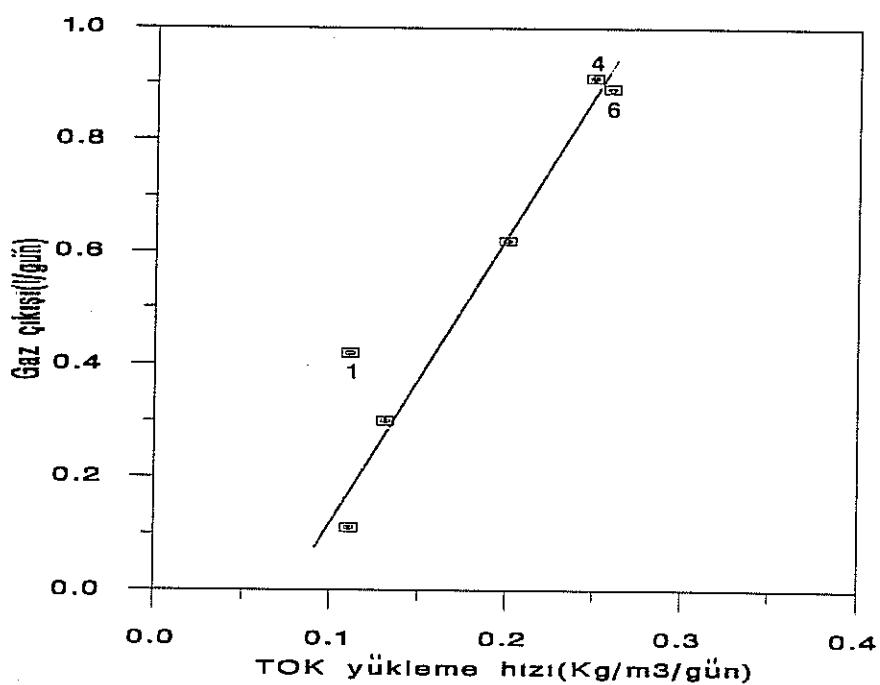
Şekil 7. TOK giderim hızının TOK yükleme hızı ile değişimi.



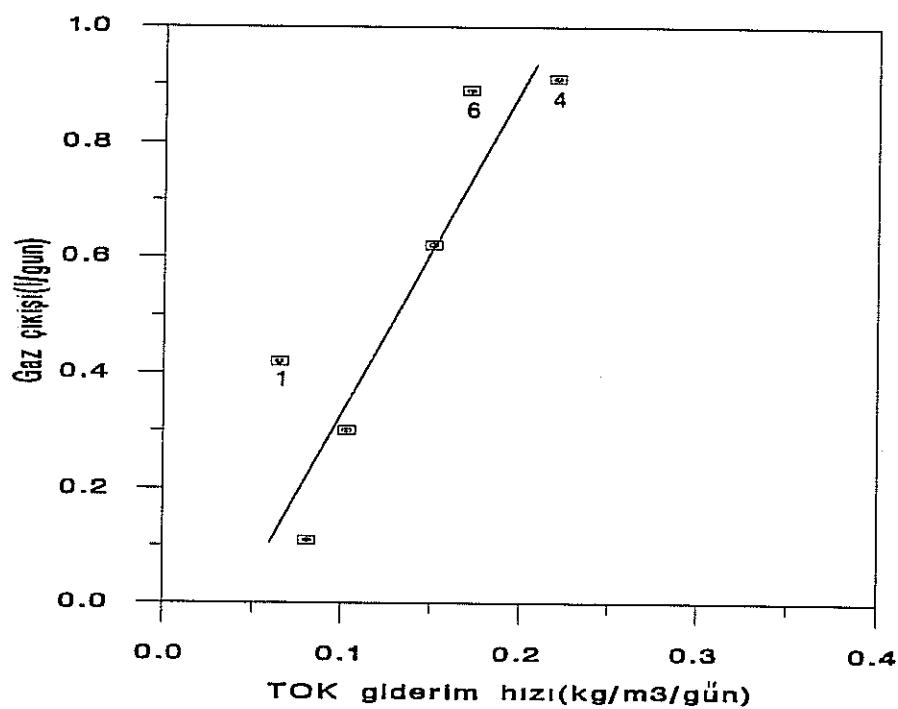
Şekil 8. Gaz çıkış hızının nitrat yükleme hızı ile değişimi.



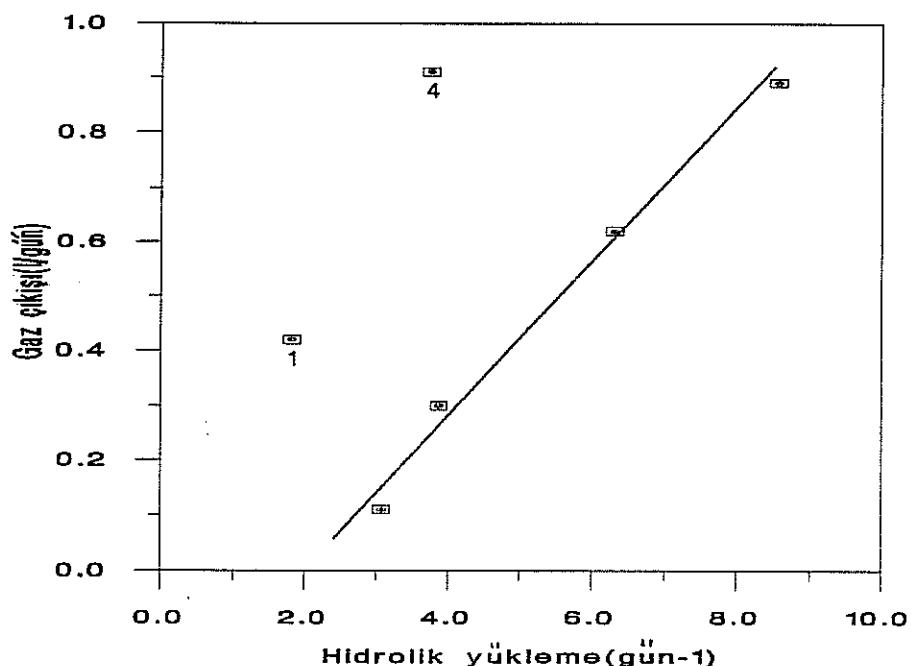
Şekil 9. Gaz çıkış hızının nitrat giderim hızı ile değişimi.



Şekil 10. Gaz çıkış hızının TOK yükleme hızı ile değişimi.



Şekil 11. Gaz çıkış hızının TOK giderim hızı ile değişimi.



Şekil 12. Gaz çıkış hızının hidrolik yükleme ile değişimi.

3.2. Hidrolik çalışmalar:

Filtredeki hidrolik rejimi incelemek üzere bir dizi hidrolik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, ilk aşamada filtre duru su ile doldurularak üç değişik hidrolik kalma zamanında Lityum ile iz çalışması yapılmıştır.

İkinci aşamada denitrifikasyon çalışmaları sırasında her bir çalışma şartında sistem "kararlı hal" durumuna gelince yine Lityum ile iz çalışması yapılmıştır. Giriş noktasından filtreye 2,8 mg/l lik LiCl çözeltisinden 50 ml şırıngalanmış ve 7.porttan eşit zaman aralıklarında alınan örneklerde Li tayini yapılmıştır. Elde edilen datalar yardımcı ile sistemin hidrolik rejimi incelenmiştir.

Sistemin rejimini belirlemekte boyutsuz bir değer olan dispersiyon sayısından yararlanılmaktadır. Dispersiyon sayısı, dispersiyonun (dağılma ve yayılma) rolünü karakterize eden bir parametredir.

$$d = \frac{D}{u L}$$

D=dispersiyon katsayısı
u=hız
L=reaktör uzunluğu

Reaktör teorisinde, ideal şartlar olan piston akımda $d = 0$, tam karışıklı akımda $d = \infty$ olmaktadır. Pratikte reaktörlerde, piston akımla tam karışıklı hal arasında bir durum meydana gelir.

Her bir çalışma şartı için reaktörün dispersiyon sayısı tayin edilmiştir. Dispersiyon sayısının tayininde, deney neticeleri değerlendirilerek Levenspiel metodu kullanılmıştır. (12, 13). Sistemde hidrolik akışın ve biyokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazın yaratacağı dispersiyonun, filtrenin her noktasında aynı olduğu kabul edilmiştir. Kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

Ortalama karış süresi:

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i \times c_i}{\sum c_i}$$

Varyans:

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 \times c_i}{\sum c_i} - \bar{t}^2$$

Dağılım fonksiyonunun varyansı:

$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D}{uL} - 2 \frac{D^2}{uL} (1 - e^{-uL/D})$$

Dağılım fonksiyonunun ortalama değeri:

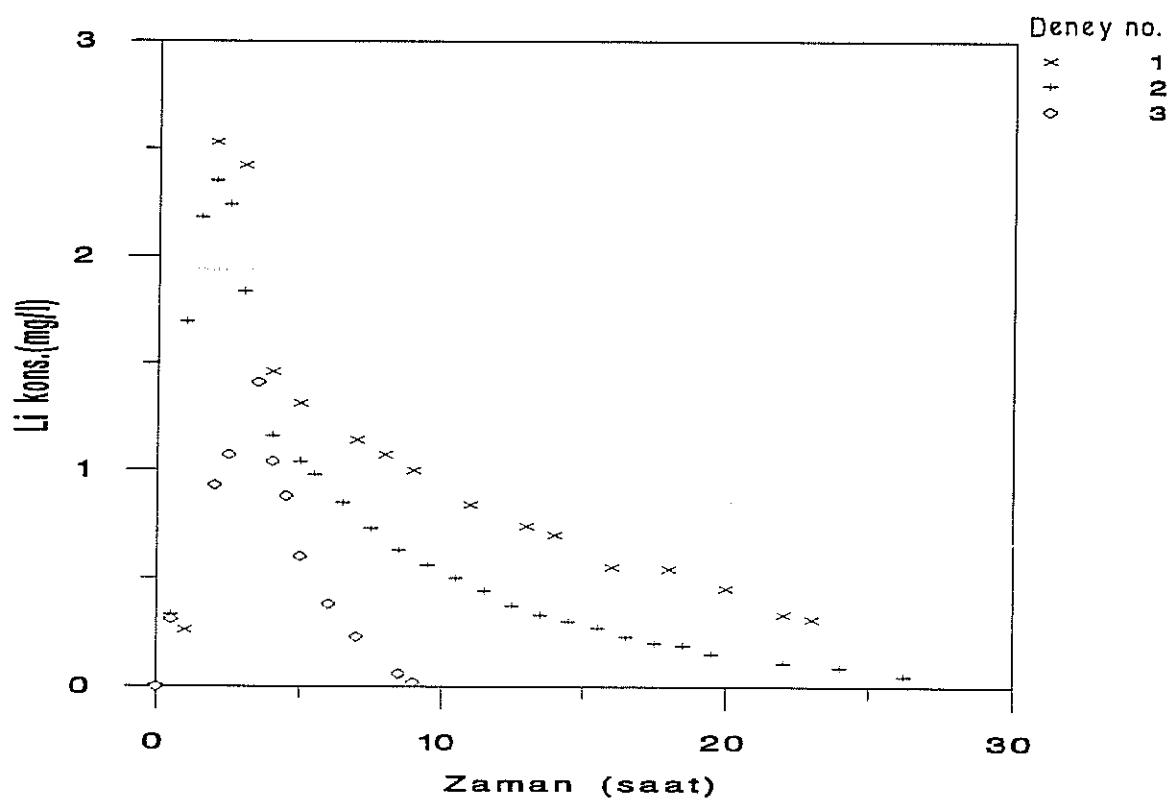
$$\Theta_c = \frac{t_c}{\bar{t}} = 1 + 2 \frac{D}{uL}$$

Dağılım eğrisi fonksiyonu:

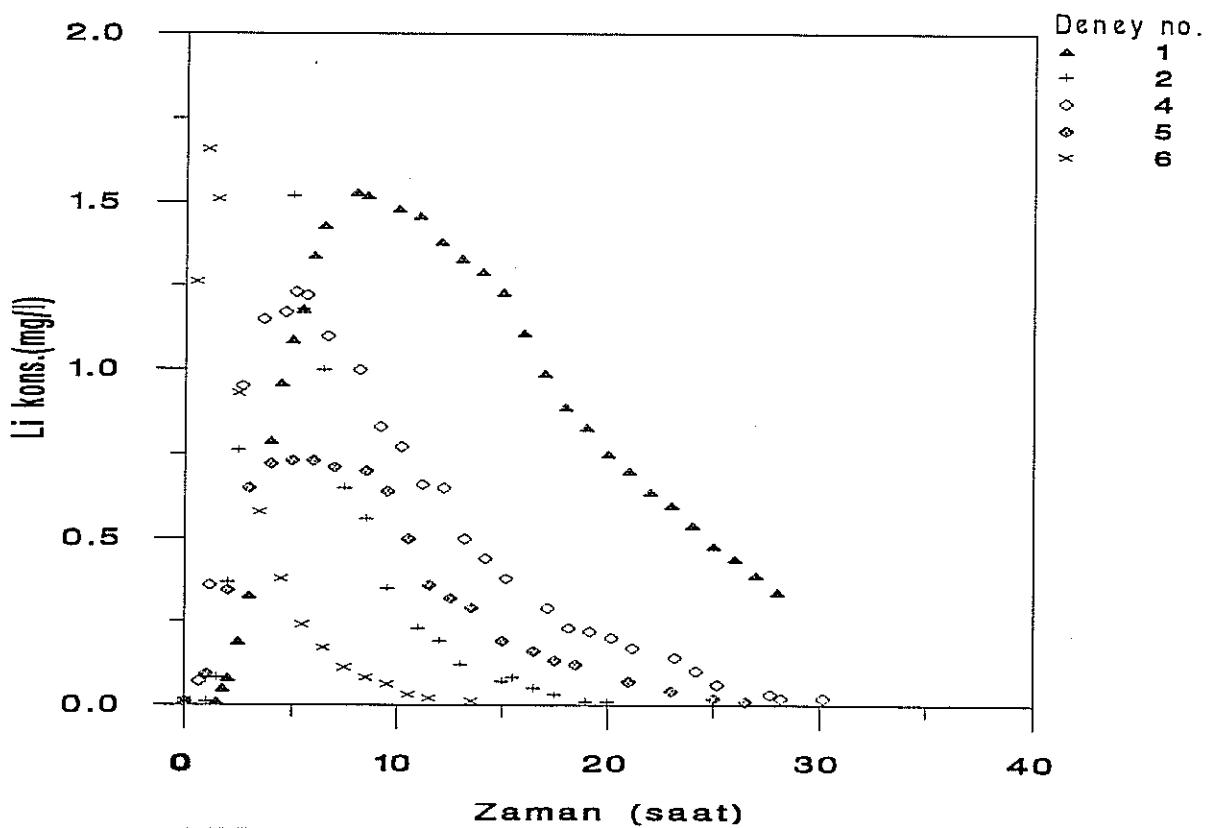
$$\frac{c}{c_0} = c_\Theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp \left[-\frac{(1-\Theta)^2}{4(D/uL)} \right]$$

Duru su ve sentetik olarak hazırlanan nitrat içerikli su ile yapılan çalışmalarda filtre boyunca zamana karşı Lityum konsantrasyonunu veren dağılım eğrileri sırasıyla Şekil.13 ve Şekil.14'de verilmektedir. Tablo.2 ve Tablo.3'de ise dağılım eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan ortalama karışış süresi (\bar{t}), varyans (σ), dağılım fonksiyonunun varyansı (σ_Θ) ve dispersiyon sayısı (D/uL) değerleri yer almaktadır. Filtre sisteminde nitrat yüklemelerine karşılık D/uL değerlerinin değişimi ise Şekil 15'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre gerek duru su ile yapılan çalışmalarda gereksede uygulanan nitrat yükleme aralığında filtre hidroliği "dispersiyonlu piston akım" düzenine sahiptir. D/uL değeri arttıkça reaktördeki dispersiyon artmakta ve sistem rejimi tam karışıklı reaktöre yaklaşmaktadır, dispersiyon sayısının düşük değerlerinde ise dispersiyon azalmakta dolayısıyla sistem piston akımı rejime yaklaşmaktadır.



Şekil 13. Duru su ile yapılan hidrolik çalışmalarda, iz elementin zamana karşı profili.



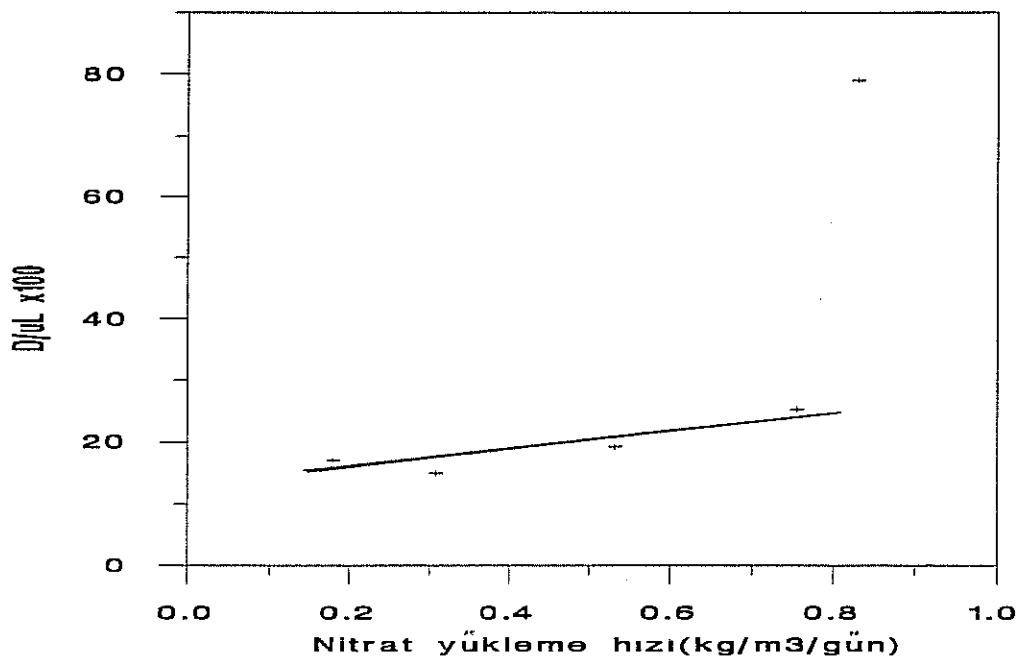
Şekil 14. Biyofilm oluştuktan sonra iz elementin değişik debi ve nitrat yüklemelerinde çıkış profili.

Tablo 2. Duru su ile elde edilen deney sonuçları yardımıyla hesaplanan D/uL değerleri.

D.no	(l / gün)		$\Sigma t_i \cdot c_i$	$\Sigma t_i^2 \cdot c_i$	Σc_i	\bar{t}	σ^2	σ_{θ}^2	$\times 10^2$ D/uL
1	13.7	Debi	184.85	2389.99	20.81	8.88	35.99	0.456	33.6
2	25.7		201.925	2347.47	29.52	6.84	32.73	0.7	85
3	51.7		36.885	169.23	10.65	3.46	3.92	0.33	21

Tablo 3. Biyofilm oluştuktan sonra elde edilen deney sonuçları yardımıyla hesaplanan D/uL değerleri.

D.no	(l/gün)	(mg/l)	nitrat yük hizi	$\Sigma t_i \cdot c_i$	$\Sigma t_i^2 \cdot c_i$	Σc_i	\bar{t}	σ^2	σ_{θ}^2	$\times 10^2$ D/uL
1	14	92.85	0.18	380.18	5824.56	31.81	11.95	40.302	0.282	17
2	22	100.7	0.308	15.335	764.25	14.89	6.4	10.366	0.253	14.9
4	28	194.2	0.755	256.32	3300.5	27.43	9.34	33.1	0.379	25.2
5	46	83.35	0.532	144.04	1650.42	16.48	8.73	23.76	0.31	19.2
6	64	93.4	0.83	29.145	136.642	10.47	2.783	5.3	0.68	79



Şekil 15. Filtre sisteminde değişik nitrat yüklemelerine karşılık D/uL değişimi.

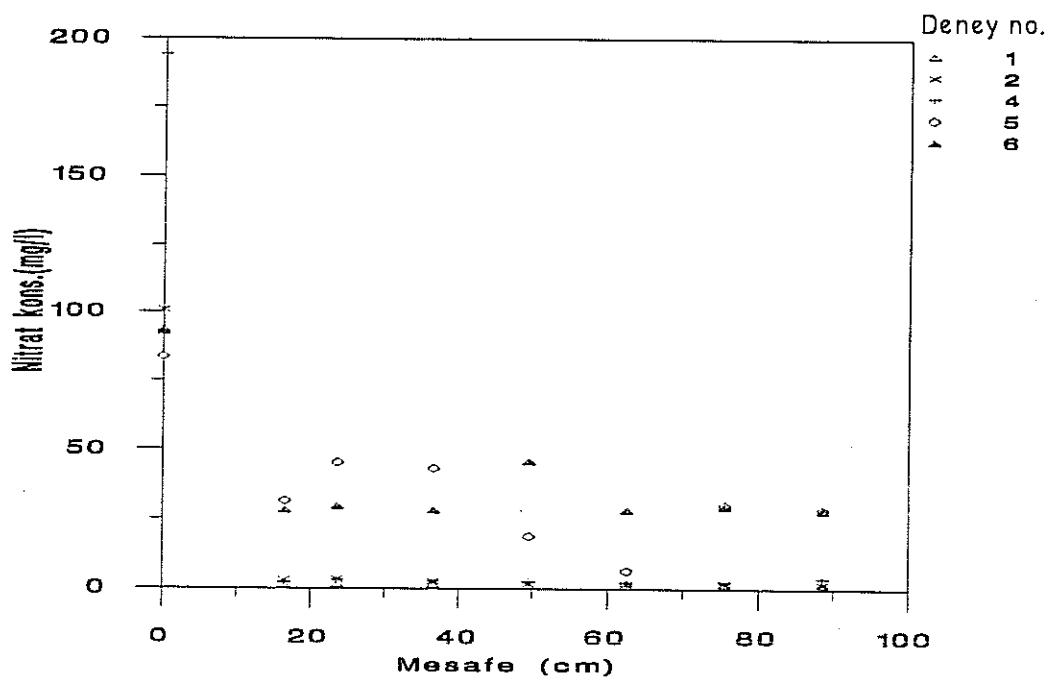
3.3. Filtre boyunca arıtım:

Arıtım çalışmaları sırasında sistem kararlı hal durumuna geldikten sonra, filtre portlarından örnekler alınarak nitrat ve TOK analizleri yapılmıştır. Filtreye pis su girişinin yapıldığı en alt nokta 0 alınmak suretiyle bu noktadan herbir portun yüksekliği belirlenmiştir. Örnek alma portlarından alınan örneklerden yapılan TOK ve nitrat analizleri Tablo 4.'de verilmektedir. (Deney No başlığı altında verilen sayılarla Tablo 1'deki herbir ilgili çalışmada aynı deney numaraları kullanılmıştır.) Tablo 4'deki deney sonuçları kullanılarak çizilen grafiklerden, nitrat gideriminin 0-1 port aralığında tamamlandığı, 1-7 port aralığında ise TOK gideriminin gerçekleştiği görülmektedir. (Şekil 16, 17). 1-7 port aralığında nitrat gideriminin gerçekleşmemesi, 0-1 port aralığında besleme akımındaki nitratın büyük bölümünün giderilmesinden dolayı bulk sıvıda düşük konsantrasyonda nitrat kalmasıdır. Ancak nitrat yüklemesi arttırıldığında 1.portta ~ 30 mg/l nitrat iyonu olmasına rağmen (5. ve 6. deneyler) 1. portun üstünde nitrat arıtımı ihmal edilecek mertebelerde bulunmuştur. Bunun nedeni denitrifikasyon hızının yüksek olmasından dolayı denitrifikasyon bakterilerinin filtrenin 0-1 bölümünde yerleşmiş olmasıdır. 1-7 port aralığında ise nitratın ortamda azalması sonucu anaerobik bakteriler

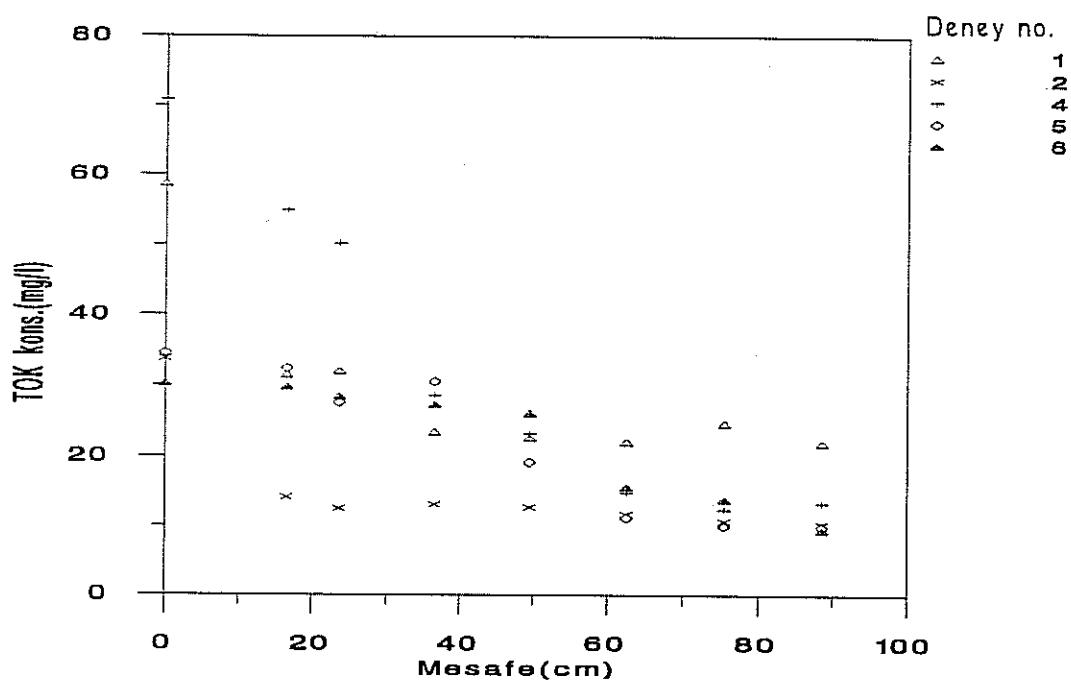
Tablo 4. Kolon boyunca nitrat ve TOK değerleri.

Mesafe (cm) Deney no.	Nitrat(mg/l)					
	0	16.5	23.5	36.5	49.5	62.5
1	92.85	1.16	1.55	1.54	1.27	2.07
2	100.74	2.905	3.33	2.581	1.621	1.365
4	194.17	2.139	3.202	2.66	2.465	2.067
5	83.35	31.436	45.338	43.199	18.677	6.433
6	93.404	28.086	29.552	28.064	45.8	28.086

TOK(mg/l)						
	1	58.7	31.5	32	23.5	22.6
2	33.75	14.1	12.5	13.1	12.7	11.7
4	70.95	54.9	50.2	28.6	23.2	14.9
5	34.5	32.4	27.5	30.5	19.2	11.2
6	30.25	29.8	28.4	27.3	26.1	15.7



Şekil 16. Değişik yükleme şartlarında filtre boyunca nitrat profili.



Şekil 17. Değişik yükleme şartlarında filtre boyunca TOK profili.

faaliyet göstermektedir. Bu yüzden 5. ve 6. çalışmada 1. portta nitrat konsantrasyonu yüksek olmasına rağmen 1-7 port aralığında denitrifikasyon bakterilerinin azınlıkta olması dolayısıyla denitrifikasyon gerçekleşmemiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında filtre içindeki mikroorganizmaların miktarını tespit etmek mümkün olmadığından çalışmalar tamamlandıktan sonra filtre boşaltılmış 0-1 ve 1-7 port aralığında mikroorganizmalar dolgu malzemesi üzerinden sıyrılarak UAKM ve AKM miktarları tayin edilmiştir. 0-1 ve 1-7 port aralığındaki UAKM ve AKM miktarları Tablo. 5'de verilmektedir. 0-1 bölümü filtrenin konik giriş bölümü olup bu bölümde dolgu malzemesi yoktur. 0-1 port aralığında çok düşük konsantrasyonda mikroorganizma olmasına rağmen arıtımın büyük ölçüde burada gerçekleşmesi, bu bölümdeki mikroorganizmaların aktivitelerinin çok yüksek olduğunu, 1-7 port aralığında ise mikroorganizma aktivitelerinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Filtrenin dizaynı, deneysel çalışmalar sırasında filtre içinden anoksik şartlarda mikroorganizma örneği alınmasına müsait olmadığından, bu çalışmada mikroorganizmaların aktiviteleri hakkında bilgi sahibi olunamamıştır.

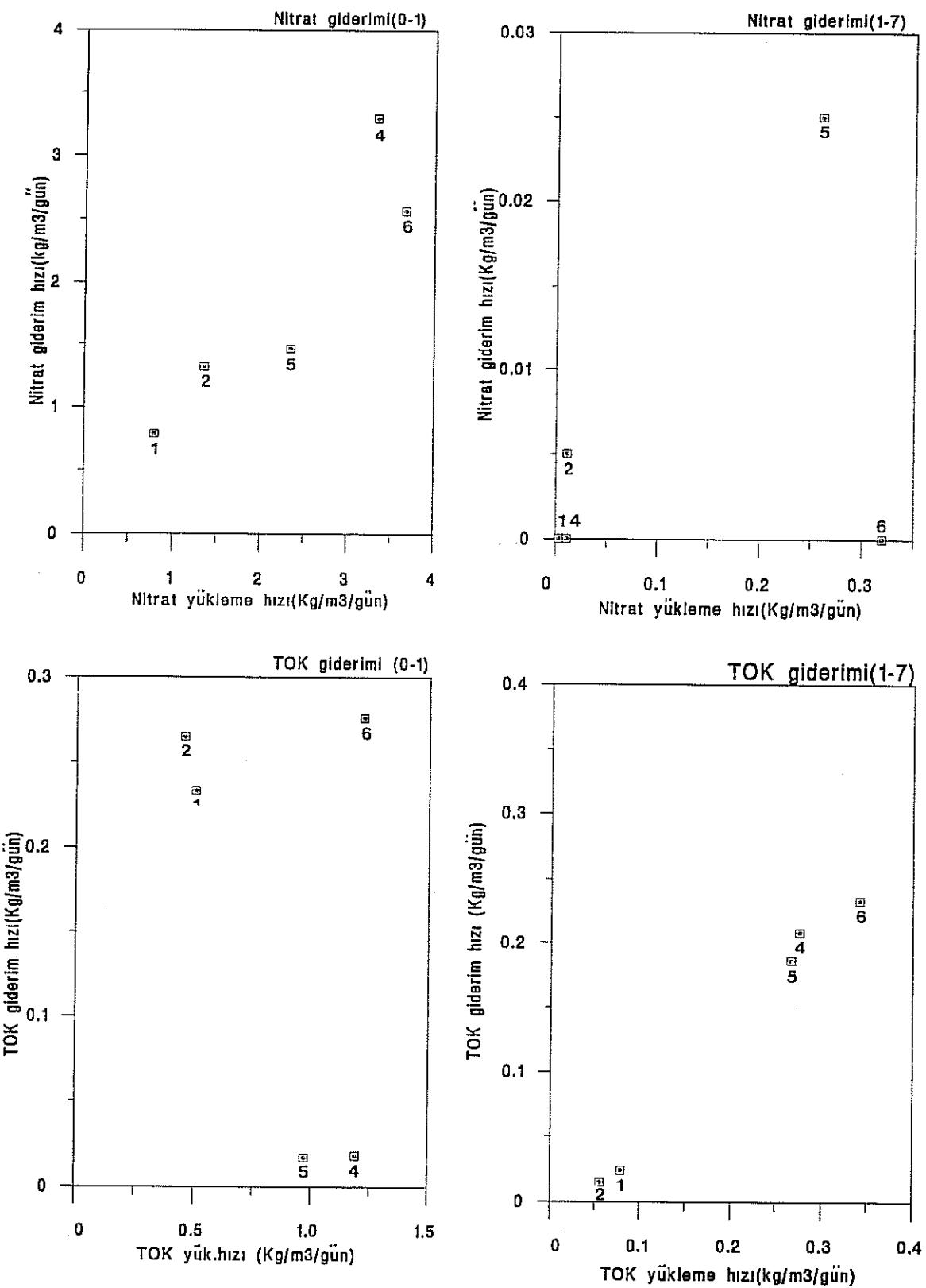
Tablo 5. 0-1 ve 1-7 port aralığındafiltredeki mikroorganizma miktarları.

	(l) Hacim	Katı kons.(mg/l)		Katı miktarı(gr)	
		UAKM	AKM	UAKM	AKM
0-1 port Dolqusuz kısım	1.63	2190	3430	3.572	5.59
1-7 port Dolgulu kısım	5.572	17950	32770	100.004	182.62

Tablo.6'da filtre hacmine göre hesaplanan hacimsel yükleme ve giderimler ile, mikroorganizma miktarına göre hesaplanan yükleme ve giderim değerleri verilmektedir. Bu tablo incelendiğinde 0-1 port aralığında nitrat arıtımının tamamlandığı, TOK gideriminin ise 4,5 ve 6 nolu çalışmalarında 1-7 bölümünde de gerçekleştiği görülmektedir. Ancak birim mikroorganizma miktarı bazında hesaplanan yükleme ve giderim değerlerinden 1-7 bölümünde TOK gideriminin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu da filtrenin 1-7 bölümünde mikroorganizmaların aktivitelerinin düşük olduğu hipotezini doğrulamaktadır. Şekil.18'de filtrenin 0-1 ve 1-7 bölümlerinde hacimsel nitrat ve TOK yüklemelerine karşı giderim hızları çizilmiştir. Grafiklerden de görülmektedir ki filtrenin 0-1 bölümüne denitrifikasyon tamamlanmaktadır.

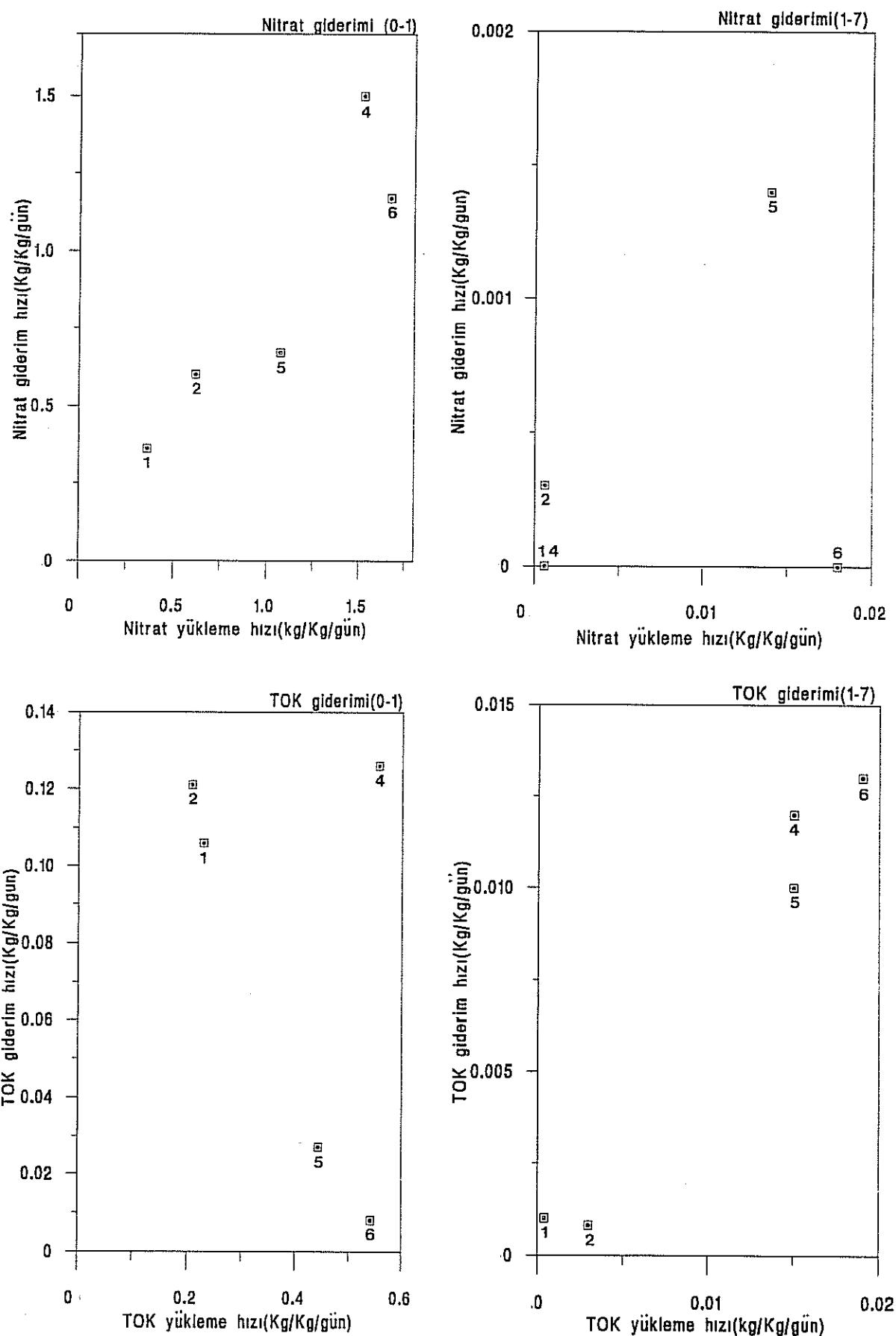
Tablo 6. Kolon boyunca değişik nitrat ve TOK yüklemelerinde giderim hızları.

D.no	KgNO ₃ /m ³ reaktör/gün				KgTOK/m ³ reaktör/gün				KgNitrat/KGUAKM/gün				KgTOK/KGUAKM/gün			
	Nitrat yükleme	Nitrat giderim	TOK yükleme	TOK giderim	Nitrat yükleme	Nitrat giderim	TOK yükleme	TOK giderim	Nitrat yükleme	Nitrat giderim	TOK yükleme	TOK giderim	Nitrat yükleme	Nitrat giderim	TOK yükleme	TOK giderim
Port aralığı	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7	0-1	1-7
1	0.797	0.003	0.787	0	0.504	0.079	0.233	0.024	0.363	0.0006	0.36	0	0.23	0.0004	0.106	0.001
2	1.36	0.011	1.32	0.005	0.456	0.056	0.265	0.015	0.62	0.0006	0.6	0.0003	0.208	0.003	0.121	0.008
4	3.34	0.011	3.3	0	1.22	0.276	0.276	0.208	1.522	0.0006	1.5	0	0.556	0.015	0.126	0.012
5	2.35	0.26	1.465	0.025	0.974	0.267	0.017	0.186	1.073	0.014	0.67	0.0014	0.444	0.015	0.027	0.01
6	3.67	0.32	2.565	0	1.19	0.342	0.018	0.233	1.673	0.018	1.17	0	0.542	0.019	0.008	0.013



Şekil 18. Filtrenin 0-1 ve 1-7 bölümlerinde hacimsel nitrat ve TOK giderimleri.

1-7 bölümünde gerçekleşen denitrifikasyon hızı çok düşüktür. TOK giderimi ise yüksek yüklemelerde 1-7 bölümünde de gerçekleşmektedir. Yükleme ve giderimlerde mikroorganizma konsantrasyonları da hesaba katıldığında ise durum farklıdır (Şekil.19). 0-1 bölümünde bakteriyel nitrat giderim hızı yükleme hızı ile orantılı olarak artmaktadır. 1-7 bölümünde ise nitrat giderim yok denilecek kadar azdır. (<0.002 Kg Nitrat/ Kg UAKM /gün) TOK giderimi grafiğinden de mikroorganizma bazında arıtım ile ilgili bir sonuç çıkartmak mümkün değildir. Buradan da anlaşılıyor ki denitrifikasyonda çift substrat söz konusu olduğundan sistemde iki değişik bakteri türü söz konusudur. bu çalışmada her iki tür bakteriyi tanımlayıp miktarlarının ölçümü, aktivitelerinin tespiti mümkün olmadığından birim mikroorganizma miktarı bazında yükleme ve arıtım değerleri bir uyum göstermemektedir.



Şekil 19. Filtrenin 0-1 ve 1-7 bölümlerinde bakteriyel nitrat ve TOK giderimleri.

4. SONUÇ

İçme suyu denitrifikasyonunda, tasarım ve işletme parametrelerini belirleyici etkenler; arıtilacak su nitrat konsantrasyonu, hidrolik yükleme (veya hidrolik kalış süresi) ve C:N oranıdır. Proses kontrol parametreleri ise, arıtılmış su nitrat ve TOK konsantrasyonlarıdır. Bu çalışmada yukarı akış dolgulu bir kolonda arıtilacak su nitrat konsantrasyonu, C:N oranı ve hidrolik yüklemenin arıtım performansı üzerine etkileri incelenerek sistem dizaynına ışık tutacak tasarım parametreleri belirlenmiştir.

İçme suyu denitrifikasyonunda arıtılmış su doğrudan içilebilecek özellikte olmayıp, mikroorganizma giderimine yönelik ilave arıtım kademesi gerekmektedir. C:N oranının optimize edilmesi, arıtılmış suda ilave organik karbon giderimi durumu ortaya çıkmaması yönünden ayrı bir önem arzettmektedir. Çalışmada C:N oranı 1 No' lu çalışma haricinde 1.5:1 tutulmuştur. 1 No' lu çalışmada C:N oranı 3:1 tutulmuş, bunun nitrat arıtımı yönünden bir iyileşme sağlanmadığı gibi çıkış suyu bakiye organik karbon miktarını artttığı gözlenmiştir. Yüksek C:N oranında gaz çıkışı da beklenenin üzerinde olmuştur.

Aritılacak sudaki nitrat konsantrasyonunun arıtım üzerindeki etkisini incelemek amacıyla aynı kalış süresinde nitrat konsantrasyonu iki katına çıkartılmış (nitrat yükleme hızı da iki katına çıkartılmış oluyor) bunun sonucunda nitrat giderim hızının da aynı oranda arttığı gözlenmiştir (3 ve 4 No' lu çalışmalar). Arıtılmış su nitrat konsantrasyonu da 1.2 mg/l den 2.1 mg/l ye yükselmiştir. Bunu takip eden çalışmalarla nitrat konsantrasyonu sabit tutularak Hidrolik Kalış Süresi(H.K.S.) düşürülmüştür. 2.8 saatlik H.K.S. de (6No' lu çalışma) nitrat giderim hızının arttırılan yükleme hızı oranında artmadığı görülmüştür. Arıtılmış su nitrat konsantrasyonunda da bir artış eğilimi olmuştur. Bunun sonucunda 100 mg/l nitrat giriş konsantrasyonunda optimum Hidrolik Kalış Süresi aralığı 4-9 saat olarak saptanmıştır.

Denitrifikasyon prosesi sırasında oluşan gazın çıkış hızının; C:N oranı, hidrolik yükleme ve nitrat giriş konsantrasyonu ile arttığı saptanmıştır.

Deneysel çalışmalarla kullanılan filtrerin hidroloğunu incelemek üzere yapılan çalışmalardan dispersiyon sayısının nitrat yükleme hızı ile arttığı görülmüştür. 6 No'lu çalışmada hidrolik yükleme 8.5 gün^{-1} e yükseltiliğinde dispersiyon sayısı yükselmiş, yani sistem dispersiyonlu piston akımdan tam karışıklı rejime yaklaşmıştır.

Çalışmalar tamamlandıktan sonra filtre içindeki mikroorganizma miktarı tayin edilmiş ve mikroorganizma miktarının filtrenin 1-7 bölümünde yoğunlaştığı saptanmıştır.

Filtre boyunca arıtım çalışmalarında ise arıtımın 0-1 port aralığında hemen hemen tamamlandığı görülmüştür. Filtrenin 1-7 bölümünde 0-1 bölümüne kıyasla çok fazla miktarda mikroorganizma olmasına rağmen arıtım olmaması filtrenin 0-1 bölümündeki bakterilerin aktivitelerinin yüksek olduğunu, buna karşılık 1-7 bölümündeki bakterilerin aktivitelerinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan filtre, içindeki mikroorganizmaların gerekli şartlarda dışarı alınarak aktivitelerinin ölçümüne müsait olmadığından bu konu üzerinde derinlemesine araştırma yapılamamıştır.

Daha ileriki çalışmalarda filtrenin kalan 3/4 lük bölümünün, sirkülasyon uygulayarak veya ölü hücrelerin dışarı atılması ve benzeri uygulamalarla atıl durumdan kurtarılmasına yönelik çalışmalar yapılabilir.

REFERANSLAR

1. Adam,J.W.H., "Health aspects of nitrate drinking water and possible means of denitrification." Water SA 6(2) 79-84 (1980).
2. Wild, A., " Nitrate in drinking water; Health hazard unlikely." 1977. Nature, 268, 197-198.
3. Chalupa, M., " Problems in Czechoslovakia regarding methods of removal of nitrates from drinking water." (1988) 20, 211-213
4. Fraber, P., and Chilvers, C.(1981) " Health aspects of nitrate in drinking water." Environ. Science Technol. 28, 103-116.
5. Terblanche, A. P. S. (1991). " Health hazards of nitratedrinking water." Water SA 17, 77-82.
6. Yull-Rhee,G., Futts, G,W. (1978). " Wastewater denitrification with one carbon compounds as energy source." Jour. Water Pollution Control Federation. 50, 2111-2119.
7. Barrenstein, A., Kramer, U., and P, Obermann. (1986) "Underground treatment of nitrate rich groundwater by infiltration with treated wastewater or methane rich natural gas." DVGW- Schriftenreihe, Wasser, Frankfort, West Germany, 106, 99-116.
8. Kurt, M., Dunn, I.J., and Bourne, J.R. (1987) "Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with hydrogen in a fluidized-bed biofilm reactor." Biotechnol. Bioengineering, 29. 493-501.
9. Claus,G., Kutzner,H.J. (1985a). "Autotrophic denitrification thiobacillus denitrificans." Appl. Microbiology and Biotechnology. 22, 289-296.
10. Claus,G., and Kutzner,H.J.(1985b). "Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by Thiobacillus denitrificans." Appl. Microbiology and Biotechnology, 22, 283-288.

11. Gayle, b.P., Boardman, G.D., Sherrard, J.H., and Benoit, R.E. (1989) " Biological denitrification of water." Journal Environ. Engineering 115(5). 930-943.
12. Levenspiel,O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons,Inc.,1972.
13. Charles,G.Hill,JR., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design",John Wiley and Sons,Inc.,1977.