

**PÜSKÜRTME ÇEVİMLİ (JET LOOP)
MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE FENOL
İÇEREN ATIKSULARIN ARITILMASI**

Handan UCUN

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Ergün YILDIZ
2008
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**PÜSKÜRTME ÇEVİRİMLİ (JET LOOP) MEMBRAN
BİYOREAKTÖRDE FENOL İÇEREN
ATIKSULARIN ARITILMASI**

Handan UCUN

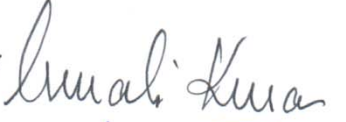
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008

Her hakkı saklıdır

Doç Dr. Ergün YILDIZ danışmanlığında, **Handan UCUN** tarafından hazırlanan bu çalışma 26/09/08 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan : **Prof. Dr. Cumali KINACI**

İmza: 

Üye : **Prof. Dr. Avni ÇAKICI**

İmza: 

Üye : **Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU**

İmza: 

Üye : **Doç. Dr. Alper NUHOĞLU**

İmza: 

Üye : **Doç. Dr. Ergün YILDIZ**

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PÜSKÜRTME ÇEVİRİMLİ (JET LOOP) MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE FENOL İÇEREN ATIKSULARIN ARITILMASI

Handan UCUN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ergün YILDIZ

Önemli bir endüstriyel kirlenici olan fenollü atıksuların, yüksek performanslı püskürtme çevrimli membran biyoreaktör (PÇMB) kullanılarak biyolojik arıtılması incelenmiştir. Bu çalışma üç aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada 50-500 mg/L fenol konsantrasyonu içeren atıksuyun kütle transfer katsayıları (K_{La}) belirlenmiştir. K_{La} değerleri fenol konsantrasyonu arttıkça artmıştır. K_{La} değerleri 10-35 sa^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında fenollü atıksu, aktif çamurla püskürtme çevrimli biyoreaktörde (PÇB) kesikli olarak arıtılmış, performans ve kinetik sabitleri araştırılmıştır. Başlangıç fenol konsantrasyonu 50-1000 mg/L, mikroorganizma konsantrasyonu (MLSS) 200-750 mg/L aralığında değiştirilmiştir. En yüksek oksijen tüketim hızı (OUR) değeri 150 mg/L fenol için 840 mg/Lsa olarak hesaplanmıştır. Kesikli arıtımın kinetik sabitleri μ_{max} , K_s ve K_i sırasıyla 0,119 sa^{-1} , 11,133 mg/L ve 250,888 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca fenol tüketimi, MLSS artışı ve ÇO değişiminin modele uyumu incelenmiştir.

Son aşamada, hollow fiber membran ünitesinin eklendiği PÇMB'de, fenollü atıksuyun sürekli arıtımı incelenmiştir. Sürekli arıtım, değişen fenol yükleri altında farklı çamur yaşlarında yürütülmüştür. Sürekli denemelerde fenol yükü 0,17-14,95 $kg/m^3gün$, hidrolik kalış süreleri 14,44-2,89 sa ve çamur yaşı ise 30-0,20 gün aralığında çalışılmıştır. Fenolün 14,95 $kg/m^3gün$ yük değeri hariç tüm yüklemelerde çıkış konsantrasyonunda fenole rastlanmamıştır. Çalışma süresince ortalama mikroorganizma değeri 2390 mg/L hesaplanmıştır. Sistem kritik çamur yaşı ise 0,36 gün olarak belirlenmiştir.

2008, 162 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fenol biyodegradasyonu, aktif çamur, Haldane ve Monod kinetiği, oksijen tüketim hızı (OUR), püskürtme çevrimli biyoreaktör (PÇB), hollow fiber membran

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE TREATMENT OF PHENOLIC WASTEWATERS IN A JET LOOP MEMBRANE BIOREACTOR

Handan UCUN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ergün YILDIZ

Biological treatment of phenolic wastewaters, an important industrial pollutant, was investigated by using high performance jet loop membrane bioreactor (JLMB). This study was carried out at three stages. Mass transfer coefficients (K_La) were investigated over a wide range of initial phenol concentrations (50-500 mg/L) in wastewater at the first stage. K_La coefficients were calculated 10-35 h⁻¹.

The second stage of this study, phenolic wastewaters was treated with activated sludge in batch jet loop bioreactor (JLB) and evaluated performance and kinetic coefficients of the system. It was conducted at initial phenol concentration from 50 to 1000 mg/L and microorganism concentration (MLSS) from 200 to 750 mg/L. The highest oxygen uptake rate (OUR) was determined 840 mg/Lh at 150 mg/L initial phenol concentration. Kinetic coefficient of batch treatment system, μ_{max} , K_s ve K_i were found as 0,119 h⁻¹, 11,133 mg/L and 250,888 mg/L, respectively. Besides, phenol biodegradation, MLSS growth and DO variation were modeled.

Finally, continuous treatment of phenolic wastewaters was investigated at JLMB with hollow fiber membrane unit. Continuous treatment was conducted at various conditions of phenol loadings and sludge ages. It was studied at phenol loadings of 0,17-14,95 kg/m³day, hydraulic retention time of 14,44-2,89 h and sludge age of 30-0,20 day. At all phenol loadings, phenol concentration was not seen in effluent, except for phenol loading of 14,95 kg/m³day. During the study, average microorganism concentration was found 2390 mg/L. Critical sludge age was also determined 0,36 day.

2008, 162 pages

Keywords: Phenol biodegradation, activated sludge, Haldane and Monod kinetics, oxygen uptake rate (OUR), jet loop bioreactor (JLB), hollow fiber membrane

ÖNSÖZ

Bu çalışma Doç. Dr. Ergün YILDIZ danışmanlığında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde yapılarak Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Çalışma aynı zamanda İÇTAG 103I015 kodlu TÜBİTAK projesi olup TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Çalışma süresince, özellikle denemeler esnasında ve tezin hazırlanmasında, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ergün YILDIZ'a tüm samimiyetimle teşekkür ederim. Bu çalışmayı yönlendiren ve destekleyen tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Avni ÇAKICI ve Sayın Doç. Dr. Alper NUHOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çevre Mühendisliği Bölümünün tüm elemanlarına, ayrıca madde ve malzeme temininde yardımlarını gördüğüm Sayın Teknisyen Metin DAL'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında büyük bir sabırla, benim için her türlü fedakarlığı yapan, bugünlere gelmemde katkıları olan, maddi ve manevi destekleriyle güç aldığım sevgili ailemin tüm fertlerine sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Handan UCUN

Mayıs 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Biyolojik Atıksu Arıtımı.....	4
2.1.1. Biyolojik arıtım ve mikrobiyal kinetik.....	5
2.1.2. Biyolojik proseslerin oksijen kullanım hızı ile karakterizasyonu.....	16
2.2. Biyoreaktörler	21
2.2.1. Biyoreaktörlerde oksijen transferi.....	23
2.2.2. Oksijen transferini etkileyen faktörler.....	26
2.2.3. Yeni tip biyoreaktörler	28
2.2.4. Püskürtme çevrimli biyoreaktörler (PÇB).....	31
2.2.5. Püskürtme çevrimli biyoreaktörlerin performansını etkileyen faktörler.....	35
2.2.5.a. Biyoreaktör geometrisinin etkisi	35
2.2.5.b. Püskürtme başlığı yapısının etkisi.....	37
2.2.5.c. Gaz debisinin ve sıvı debisinin etkisi	39
2.2.5.d. Sıvının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin etkisi	40
2.3. Fenol ve Fenollü Atıksuların Arıtılması.....	43
2.3.1. Fenolün tanımı ve önemi	43
2.3.2. Fenolün toksik etkisi	44
2.3.3. Endüstriyel kirletici olarak fenol.....	45
2.3.4. Fenol giderme yöntemleri.....	46
2.3.4.a. Kimyasal yöntemler.....	47
2.3.4.b. Biyolojik yöntemler.....	49
2.3.5. Fenolün biyokimyasal olarak parçalanma mekanizması.....	57

2.4. Membran Biyoreaktörler	61
2.4.1. Membran proseslerin tanımı	61
2.4.2. Membran biyoreaktörlerin atıksu arıtımında kullanımı	65
3. MATERYAL ve YÖNTEM	71
3.1. Materyal.....	71
3.1.1. Deney sistemi.....	71
3.1.2. Kullanılan aktif çamur.....	73
3.1.3. Sentetik atıksu.....	73
3.1.4. Kullanılan membran ünitesi.....	74
3.2. Yöntem	74
3.2.1. Kütle transfer katsayısının (K_{La}) belirlenmesi.....	74
3.2.2. Fenol içeren atıksuyun biyolojik arıtımı.....	74
3.2.3. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi	77
3.2.4. KOİ analizi.....	78
3.2.5. AKM (MLSS) konsantrasyonunun ölçülmesi	80
3.2.6. Çamur yaşı.....	80
3.2.7. Hidrolik kalış süresi	81
3.2.8. Fenol yükleme ve giderim hızı	81
3.2.9. Oksijen kullanım hızının (OUR) belirlenmesi.....	81
3.2.10. Membran akısı (J).....	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	84
4.1. Püskürtme Çevrimli Reaktörün K_{La} Değerinin Belirlenmesi.....	84
4.2. Püskürtme Çevrimli Membran Biyoreaktörde Biyolojik Arıtım.....	89
4.2.1. Kesikli arıtım	90
4.2.1.a. Kesikli arıtımın modelle uyumunun incelenmesi.....	116
4.2.2. Sürekli arıtım	123
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	149
KAYNAKLAR.....	153
ÖZGEÇMİŞ.....	163

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	Özgül yüzey alanı (m^2/m^3)
A	Toplam arayüzey (m^2)
A_b	Emme tüpü ile reaktörün dışı arasında kalan bölgenin kesit alan (m^2)
AKM	Askıda katı madde (mg/L)
b	Mikroorganizma ölüm sabiti (sa^{-1})
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
C	Çözeltideki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)
C_F	Besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonu (mg/L)
C_L	Hacim sıvısı içindeki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)
C_o	$t=0$ anındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)
C_P	Membrandan geçen çözünen madde konsantrasyonu (mg/L)
C_s	Çözülmüş oksijen doyumluk değeri (mg/L)
C_t	t anındaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu (mg/L)
C_w	İşletme koşullarında çözülmüş oksijen konsantrasyonu
ÇO	Çözülmüş oksijen (mg/L)
D_e	Emme tüpünün çapı (m)
d_G	Hava borusu çapı (cm)
D_r	Püskürtme çevrimli reaktörün çapı (m)
d_T	Sıvı borusu çapı (cm)
e	Püskürtme başlığı sıvı ve hava çıkış uç noktaları arasındaki mesafe (cm)
E	Sisteme aktarılan güç (watt)
F/M	Birim mikroorganizma başına verilen substrat, çamur yükü ($kgKOİ/kg$ VSSgün)
H_b	Emme borusunun tabandan yüksekliği (cm)
H_h	Havalandırma anında reaktördeki sıvı yüksekliği (cm)
H_s	Havalandırma sonunda reaktördeki sıvının yüksekliği (cm)
H_t	Püskürtme başlığının emme tüpüiçerisine batma derinliği (cm)
I	İnhibitör konsantrasyonu (mg/L)
J	Membran akısı ($L/m^2 sa$)

k	Birim mikroorganizma başına maksimum substrat kullanımı (sa^{-1})
K	kinetik modellerde substrat inhibisyonu için kullanılan düzenleyici sabit (mg/L)
K_i	Substratın inhibisyona bağlı ayrışma sabiti (mg/L)
K_L	Sıvı faz kütle transfer katsayısı
K_{La}	Hacimsel kütle transfer katsayısı (sa^{-1})
K_s	Doygunluk sabiti, maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu (mg/L)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
L_r	Püskürtme çevrimli reaktörün boyu (cm)
L_e	Emme borusunun boyu (cm)
L_{org}	Hacimsel yükleme oranı ($\text{kg/m}^3\text{gün}$)
MLSS	Karışık sıvı süspanse madde, AKM (mg/L)
OTH	Oksijen tüketen bir sistemde işletme koşulları altında gerçek oksijen transfer hızı ($\text{kg O}_2/\text{kW saat}$)
OUR	Oksijen kullanım hızı (mgO_2/Lsa)
OUR_e	Biyokütle iç solunumu için oksijen kullanım hızı (mgO_2/Lsa)
OUR_s	Substrat oksidasyonu için oksijen kullanım hızı (mgO_2/Lsa)
Q	Hacimsel debi ($\text{m}^3/\text{gün}$)
Q_w	Atılan çamur debisi ($\text{m}^3/\text{gün}$)
Q_r	Geri devir debisi ($\text{m}^3/\text{gün}$)
Q_g	Gaz veya hava debisi (L/dak)
Q_L	Sıvı debisi (L/dak)
Q_g	Gaz veya hava debisi (L/dak)
R	Membran rejeksiyonu (%)
r_g	Mikroorganizma büyüme hızı (mg/Lsa)
r_g'	Net üreme hızı (mg/Lsa)
r_M	Mikroorganizmanın oksijen kullanım hızı (mgO_2/Lsa)
r_{su}	Substrat kullanım hızı (mg/Lsa)
S	Substrat konsantrasyonu (mg/L)
S_o	Başlangıç substrat konsantrasyonu (mg/L)

S_s	Maksimum mikroorganizma konsantrasyonunda substrat konsantrasyonu (mg/L)
S_w	Sıvı borusu et kalınlığı (mm)
SOUR	Özgül oksijen kullanım hızı (mgO ₂ /gMLSSsa)
t	Zaman (s)
T	Sıcaklık (°C)
t_G	Gazın sistemde bekleme süresi (dak)
U	Özgül substrat kullanım hızı (sa ⁻¹)
U_m^o	Maksimum özgül oksijen kullanım hızı (mgKOİ/gVSSsa)
v	Jetin ucunda sıvının akış hızı (m/s)
V	Reaktör hacmi (m ³)
X_m	Maksimum mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
X_o	Başlangıç mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
X_e	Çıkış suyu mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
X_R	Geri devir mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)(2.14)
Y	Üreme verimi, dönüşüm oranı (mg MLSS/mg KOİ)
Y_{net}	Net dönüşüm oranı
α	Katsayı
θ	Katsayı
β	Katsayı
ρ	Sıvının özgül ağırlığı (kg/m ³)
Θ_c	Çamur yaşı (gün)
Θ	Hidrolik bekleme süresi (sa)
ΔP	Basınç farkı (kPa-atm)
μ	Özgül büyüme hızı (sa ⁻¹)
μ_{max}	Maksimum özgül büyüme hızı (sa ⁻¹)
ε	Gaz tutulma değeri(%)

Kısaltmalar

PÇR Püskürtme çevrimli reaktör

PÇB	Püskürtme çevrimli biyoreaktör
PÇMB	Püskürtme çevrimli membran biyoreaktör

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi.....	6
Şekil 2.2.	Substrat inhibisyonu için Monod diyagramının değişimi.....	8
Şekil 2.3.	Tam karışımli geri devirli bir reaktörün şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4.	OUR'un belirlenmesi için veri örnek ve yöntem	18
Şekil 2.5.	Gaz transferi için iki film teorisini tanımlama şeması.....	24
Şekil 2.6.	Hava ile karıştırılan biyoreaktör tipleri.....	29
Şekil 2.7.	Püskürtme çevrimli biyoreaktör tipleri.....	32
Şekil 2.8.	Püskürtme çevrimli biyoreaktörün geometrisi	35
Şekil 2.9.	Fenol ve benzenin katekole parçalanma mekanizmaları	58
Şekil 2.10.	Fenolün P. putida ile meta yol üzerinden parçalanması	59
Şekil 2.11.	Fenol ve benzoatın Pseudomonas putida ile degradasyonu.....	60
Şekil 2.12.	Membranın şematik gösterimi.....	61
Şekil 2.13.	Membran filtrasyon uygulama modları	65
Şekil 3.1.	Püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün akış şeması	71
Şekil 3.2.	PÇMB'ün boyutları	72
Şekil 3.3.	K_{La} tespiti için yapılan bir deneme sırasında PÇR'ün görünüşü	75
Şekil 3.4.	Sıvı seviye kontrol ünitesi.....	76
Şekil 3.5.	Sistemin genel görünümü ve sıvı seviye kontrol çubuklarının yerleşimi.....	77
Şekil 3.6.	Fenol analizine ait kalibrasyon eğrisi	78
Şekil 3.7.	KOİ kalibrasyon eğrisi.....	79
Şekil 3.8.	$KOİ_{fenol}$ kalibrasyon eğrisi	79
Şekil 3.9.	PÇMB'ün fotoğrafı ve online bağlı MLSS ölçüm cihazının yerleşimi	80
Şekil 3.10.	PÇMB'de ÇO ölçüm bölmesi	82
Şekil 4.1.	ÇO değerinin zamanla değişimi ve hesaplanmış K_{La} ve C_s değerleri..	84
Şekil 4.2.	Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR'de ÇO değerlerinin zamanla değişimi.....	86

Şekil 4.3.	Farklı fenol konsantrasyonlarında çeşme suyu ve atıksu için PÇR'de hesaplanan K_{La} değerlerinin değişimi	87
Şekil 4.4.	Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR'de hesaplanan C_s değerlerinin fenol konsantrasyonu ile değişimi	87
Şekil 4.5.	Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR'deki kabarcıkların değişimi ..	89
Şekil 4.6.	50 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	91
Şekil 4.7.	50 mg/L fenol için, zamanla oksijen kullanım hızlarının ölçülmesi	92
Şekil 4.8.	50 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi	93
Şekil 4.9.	100 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	93
Şekil 4.10.	100 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	94
Şekil 4.11.	150 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	96
Şekil 4.12.	150 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	96
Şekil 4.13.	200 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	97
Şekil 4.14.	200 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	97
Şekil 4.15.	250 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	98
Şekil 4.16.	250 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	98
Şekil 4.17.	300 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	99
Şekil 4.18.	300 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	99
Şekil 4.19.	400 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	100
Şekil 4.20.	400 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	100
Şekil 4.21.	500 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	101
Şekil 4.22.	500 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	101

Şekil 4.23.	750 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	102
Şekil 4.24.	750 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi...	102
Şekil 4.25.	1000 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi	103
Şekil 4.26.	1000 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi .	103
Şekil 4.27.	pH düşüşünün (ΔpH =başlangıç pH-minimum pH) fenol konsantrasyonu ile değişimi.....	105
Şekil 4.28.	Fenol konsantrasyonları ile ölçülen ilk, en düşük ve son pH değerlerinin değişimi	106
Şekil 4.29.	Başlangıç fenol konsantrasyonlarının %100 arıtılması için geçmesi gereken süreler	108
Şekil 4.30.	Farklı MLSS değerlerinde 300 mg/L fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	109
Şekil 4.31.	Farklı MLSS değerlerinde 100 mg/L fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	110
Şekil 4.32.	Başlangıç fenol konsantrasyonu ile ortalama OUR değerlerinin değişimi.....	111
Şekil 4.33.	Özgül büyüme hızının bulunuşu (Fenol konsantrasyonu=50 mg/L)....	113
Şekil 4.34.	İlk fenol konsantrasyon ile özgül büyüme hızının değişim (•: deneysel veri, ____ Haldane modeli)	114
Şekil 4.35.	50 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu	118
Şekil 4.36.	50 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu.....	118
Şekil 4.37.	100 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu	119
Şekil 4.38.	100 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu.....	119
Şekil 4.39.	150 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu	120

Şekil 4.40.	150 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu.....	120
Şekil 4.41.	250 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu	121
Şekil 4.42.	250 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu.....	121
Şekil 4.43.	500 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu	122
Şekil 4.44.	500 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu.....	122
Şekil 4.45.	PÇMB’de sürekli fenol giderim denemelerinde sıvı sirkülasyon ve hava debilerinin değişimi.....	125
Şekil 4.46.	Zamanla reaktöre verilen hacimsel fenol yükünün değişimi	127
Şekil 4.47.	Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi...	130
Şekil 4.48.	Besleme ve çıkış suyu fenol konsantrasyonlarının zamanla değişimi..	130
Şekil 4.49.	Hidrolik kalış sürelerinin zamanla değişimi	131
Şekil 4.50.	Sistemde uygulanan çamur yaşlarının zamanla değişimi	134
Şekil 4.51.	Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi.....	137
Şekil 4.52.	Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu ile akının zamanla değişimi.....	140
Şekil 4.53.	Reaktördeki ÇO değerinin değişimi	141
Şekil 4.54.	Reaktördeki OUR değerinin değişimi	143
Şekil 4.55.	Reaktördeki SOUR değerinin değişimi	143
Şekil 4.56.	Reaktördeki pH değerinin değişimi.....	144
Şekil 4.57.	Özgül substrat kullanım hızı ile çıkış substrat konsantrasyonunun değişimi.....	146

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan yüksek performanslı reaktörler	34
Çizelge 2.2.	Membran proseslerin genel özellikleri	62
Çizelge 2.3.	Atıksu arıtımında membran teknolojilerin uygulama alanları	66
Çizelge 3.1.	Sentetik atıksuyun bileşimi ve özellikleri	73
Çizelge 4.1.	Farklı hava ve sıvı debilerinde PÇR’de hesaplanan K_{La} ve C_s değerleri	85
Çizelge 4.2.	Başlangıç fenol konsantrasyonu ile ölçülen ortalama ve maksimum OUR, MLSS ve SOUR	112
Çizelge 4.3.	Toksik maddeler için elde edilen maksimum OUR ve/veya SOUR (OURmax ve SOURmax) değerleri.....	112
Çizelge 4.4.	Fenol arıtımı için elde edilen kinetik katsayıların karşılaştırılması...	115
Çizelge 4.5.	Sürekli beslemeli denemeler süresince etkisi incelenen parametreler ve uygulanan aralıkları	126
Çizelge 4.6.	Sabit Θ_c ve Θ için besleme fenol artışıyla çıkış KOİ değerinin değişimi.....	135
Çizelge 4.7.	Sabit besleme fenol ve Θ için Θ_c değişimi ile çıkış KOİ değerinin değişimi.....	135
Çizelge 4.8.	Sabit besleme fenol ve Θ_c için Θ değişimi ile çıkış KOİ değerinin değişimi.....	136
Çizelge 4.9.	Fenol için KOİ üzerinden kinetik çalışması (besleme fenol=1000 mg/L, besleme KOİ=2384 mg/L)	146
Çizelge 4.10.	Fenolün sürekli arıtımı için elde edilen kinetik katsayıların karşılaştırılması.....	147

1. GİRİŞ

Sanayileşme ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak kentlerin büyümesi ve nüfusun artması ile gelişen plansız şehirleşme sonucu çevre kirliliği sorunları gittikçe artmaktadır. Sanayi ve çevre arasında çok yönlü ve birbirlerini etkileyici nitelikte çok sıkı bir ilişki olup, çevre koruma açısından önlemler alınmadığı ve uygun teknolojiler kullanılmadığı için çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bunun sonucunda da kaynaklar giderek tahrip olmakta, çevre hızla kirlenmektedir. Sanayinin gelişmesi ile özellikle son 30 yılda kimyasal ve toksik madde kullanımında önemli artış olmuştur. Birçok teknoloji dalında hammadde ve ara ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucu üretilen atıksuların toksik etkileri çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir.

Genel olarak xenobiyotik bileşikler terimi kullanılan 70 000 üzerinde sentetik organik kimyasal vardır. Ne yazık ki; bu organik bileşiklerin bazıları çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel toksisiteye sahip olmaları ve biyolojik indirgenmeye karşı gösterdikleri direnç yüzünden atıksu arıtımındaki yegane problem durumundadır. Biyolojik arıtımda atıksularda mevcut fenoller, ağır metaller, pestisitler, antibiyotikler, aromatik hidrokarbonlar ve klorlu çözücüler mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlere bağlanarak, enzimlerin aktivitelerini düşürürler (Tchobanoglous *et al.* 2003).

Fenolün biyolojik arıtımı için aktif çamur yöntemi, uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemleri ve doğal sulama yatakları gibi farklı yöntemlerin kullanılmasıyla birlikte fenolün toksik etkisinden dolayı son zamanlarda yeni tip reaktörlerin kullanımı araştırılmaktadır. Yeterli bir biyolojik arıtma verimi elde edebilmenin temel koşulu, toksik madde konsantrasyonunu belirli seviyede tutmaktır. Tesislerdeki en önemli işletim problemlerinden biri buradan kaynaklanır. 3000 mg/L'den fazla fenol konsantrasyonları olan çıkış suları mikroorganizmalar için öldürücüdür. Bu da klasik biyolojik yöntemlerle arıtımı imkansızlaştırmaktadır. Fenol içeriğinin arıtımına bağlı olarak gerekli hava miktarı ve havalandırma süresi de artmaktadır. Biyolojik arıtmaya

verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu tesisin tipine ve kapasitesine bağlıdır. Biyolojik arıtma tesislerine eğilimin artması ile birlikte yüksek verimli teknolojilerde hızla gelişmektedir (Dapaals and Hill 1992; Allsop *et al.* 1993; Buchtmann *et al.* 1997; Reardon *et al.* 2000; Sajc *et al.* 2000; Li *et al.* 2004; Xu *et al.* 2006; Yang *et al.* 2006).

Biyoproseslerin işletilmesinde oksijen transferi metabolik aktiviteyi, proses verimini ve enerji maliyetini etkileyen en önemli hidrodinamik parametredir. Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında uzun yıllardan beri kullanılmakta olan klasik arıtma sistemleri artık istenilen miktarda ve verimde kütle transferi parametresini sağlayamamaktadır. Yeni geliştirilen biyoreaktörler ve giderek çok daha yaygın olarak kullanılmaya başlanan membran teknolojisi sayesinde, birçok temel işlem ve prosesi gerektiren klasik arıtma sistemleri yerine, çok daha az yer kaplayan, daha az enerji tüketen, otomasyonu basit ve kolaylıkla genişleyebilir sistemler yapılmaktadır. Son yıllarda çevrimli (loop) reaktörler üzerindeki ilgi özellikle fermantasyon, biyoteknoloji ve atıksu arıtım sistemleri alanlarında oldukça artmıştır. Çevrimli reaktörlerin farklı bir tipi olan püskürtme çevrimli (jet loop) reaktörler performansları artırılmış loop reaktörlerdir. Püskürtme çevrimli reaktörlerde oluşturulan jet akışın hidrodinamik gücü ile iyi derecede sıvı sirkülasyonu ve gaz dispersiyonu sağlanmaktadır. Birçok endüstride geniş bir uygulama alanı olan membran teknolojisi süspanse katılar için tam bir arıtım sunmakta ve yüksek kalitede çıkış suyu vermektedir. Bu nedenle hollow fiber membran kullanılarak iyi derecede katı sıvı ayırımı yapılarak püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün performansı artırılabilir (Fakeeha *et al.* 1999; Sajc *et al.* 2000; Jamshidi *et al.* 2001; Male and Pretorius 2001; Farizoglu *et al.* 2004; Salehi *et al.* 2005; Yildiz *et al.* 2005).

Bu çalışmanın kapsamında, klasik sistemlere göre yüksek kütle transfer yeteneği, kompakt yapısı ve az alan ihtiyacı gibi pek çok avantaja sahip olan püskürtme çevrimli (jet loop) membran biyoreaktörde fenol içeren atıksuların inhibisyon etkisi minimize edilerek arıtılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün kullanılmasıyla, reaktöre yüklenebilecek toksik madde miktarının yükseltilmesi ve bu şekilde toksisitesi yüksek ve biyolojik olarak zor parçalanan

aromatik hidrokarbonların atıksulardan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Mikroorganizmaların askıda kalarak veya bağlı olarak geliştiği klasik biyolojik sistemlerde gerek saf gerek karışık kültürler kullanılarak fenol giderimi ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda rastlanılan en belirgin problem; belli fenol konsantrasyonlarının üzerine çıkıldığında fenolün sistem üzerinde toksik etki göstermesi ve sistem performansını azaltmasıdır (Dapaals and Hill 1992; Allsop *et al.* 1993; Buchtman *et al.* 1997; Reardon *et al.* 2000). Püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerde klasik sistemlere göre çok yüksek mikroorganizma derişimi ve $K_L a$ değerlerine ulaşmak mümkündür (Yenkie *et al.* 1992; Bloor *et al.* 1995; Lübbecke *et al.* 1995). Tüm bu avantajlarına rağmen, püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerde toksik madde içeren atıksuların arıtımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Püskürtme çevrimli reaktörler yüksek kütle transfer yetenekleri ile günümüzde şiddetli kirli atıksuların arıtılmasında kullanım potansiyeli giderek artan bir konumdadır (Petruccioli *et al.* 2002). Püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerin kullanılmasıyla, reaktöre yüklenebilecek toksik madde miktarı yükseltilebilecektir. Özellikle membran ayırma prosesleri ile birlikte kullanıldıklarında reaktör içerisinde 40 g/L'ye kadar mikroorganizma konsantrasyonu sağlanabilmekte ve bu durum yüksek oranda organik yüklere rağmen başarılı bir şekilde biyolojik arıtımı gerçekleştirmeye olanak tanımaktadır (Lübbecke *et al.* 1995; Yıldız 1999). Bu şekilde toksisitesi yüksek ve biyolojik olarak zor parçalanan aromatik hidrokarbonların atıksulardan uzaklaştırılması daha etkin ve kolay işletilebilen bir prosesle yapılabilecektir.

Bu amaçla öncelikle, fenol içeren atıksu püskürtme çevrimli reaktöre kesikli olarak beslenmiş ve püskürtme çevrimli reaktörde fenolün kesikli arıtımına dair kinetik parametreler hesaplanmış ve performansı araştırılmıştır. İkinci aşamada ise püskürtme çevrimli membran biyoreaktörde fenolün sürekli arıtımında işletme esasları ile ilgili parametrelerin değişim aralığı belirlenmiş ve performansı araştırılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmanın önemi; yüksek konsantrasyonlarda mikrobiyal kütle üzerinde inhibisyona sebep olan fenollü endüstriyel atıksuların arıtımında püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün kullanım potansiyelinin araştırılmasıdır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyolojik Atıksu Arıtımı

Biyolojik arıtma; atıksuyun içinde bulunan kolloidal veya çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalarca parçalanması, yeni hücrelere ve çökebilen biyolojik floklar ile sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere bırakılan sabit inorganik bileşenlere dönüşmesidir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Ortamda oksijen varlığına göre aerobik, anoksik ve anaerobik olarak sınıflandırılan bu sistemler, kullanılan organizmaların sistemdeki durumuna göre süspanse ve bağlı (biyofilm) sistemler olarak da sınıflandırılmaktadır. Solunum metabolizmasında elektron alıcısı olarak moleküler oksijenin kullanıldığı proses aerobik, moleküler oksijenin olmadığı, nitrat gibi oksitlenmiş inorganik bileşiklerin elektron alıcısı olarak kullanıldığı proses anoksik ve oksijenin ne bağlı ne moleküler olarak bulunmadığı durumlarda fermentasyonla enerji üreten organizmalarla gerçekleştirilen proses anaerobik olarak tanımlanır (Tchobanoglous *et al.* 2003).

Aerobik sistemler süspanse ve bağlı sistemler olarak işletilmektedir. Aktif çamur ve modifikasyonları, havalandırmalı lagünler ve stabilizasyon havuzları süspanse aerobik sistemlerin en yaygın kullanılan çeşitleridir. Biyofilm ve süspanse-biyofilm birleşik sistemlerin en çok tercih edilenleri ise damlatmalı filtreler, döner biyodiskler, paket yatak ve akışkan yatak reaktörler olarak sayılabilir. Aktif çamur prosesinde; atıksuya karıştırılan mikroorganizmalar, havalandırma yoluyla oksijen sağlandığında bir araya gelerek aktif mikrobiyal kütleyi oluştururlar ve organik maddeyi kullanarak çoğalırlar. Bu sayede organik maddeyi de stabilize ederler. Atıksuların biyolojik arıtılmasındaki temel amaç organik maddeleri kararlı biçimlere dönüştürmek ve oluşan biyokütleyi su ortamından uzaklaştırmaktır. Hücre dokusu haline dönüştürülen bileşikler su ortamından uzaklaştırılmadıkça, suyun arıtımı tam olarak sağlanmış sayılmaz. Çünkü bu hücre dokularının kendileri de organik yapıya sahiptir ve sudan ayrılmadıkça, sadece gaz ürünlere dönüştürülen miktarı kadar arıtım gerçekleştirilmiş olur. Atıksu arıtımında

hücre yapısı ve görevlerine göre çok çeşitli türler yer almakla birlikte, özellikle bakteriler önemli rol oynamaktadır. Bunların dışında, mantarlar, algler, protozoalar ve rotiferalar da atıksu arıtımında işlevleri olan diğer türlerdir (İleri 2001; Tchobanoglous *et al.* 2003).

2.1.1. Biyolojik arıtım ve mikrobiyal kinetik

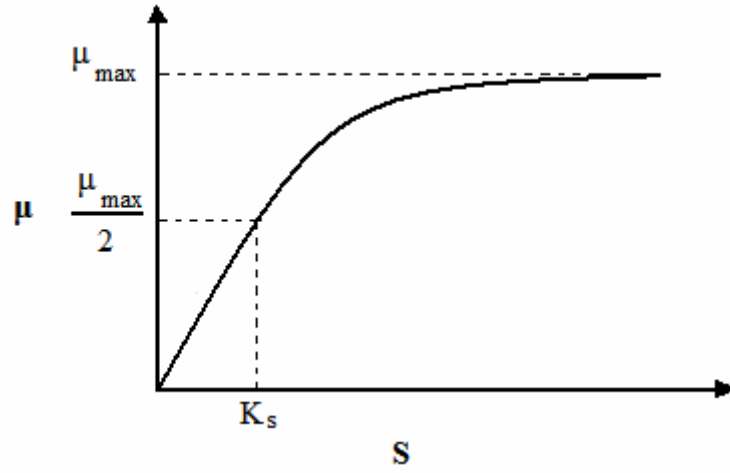
Atıksu arıtımında kullanılan biyolojik prosesin performansı substrat kullanım dinamiklerine ve mikrobiyal büyümeye bağlıdır. Böyle sistemlerin etkili dizaynı ve işletilmesi, meydana gelen biyolojik reaksiyonları ve mikroorganizma büyümesini yürüten temel prensiplerin anlaşılmasını gerektirmektedir. Kinetik modeller, bazı temel kabuller çerçevesinde atıksu içerisindeki besi maddelerinin uzaklaştırılmasını tanımlamak amacıyla kullanılırlar. Çoğu biyolojik arıtım prosesi oldukça kompleks, birbirleriyle etkileşim halinde ve karışık mikrobiyolojik populasyonlar içermektedir. Bu nedenle, atıksu arıtma sistemlerinin matematiksel olarak modellenmeleri son derece önem taşımaktadır. Mikrobiyal büyüme kinetiği; bir biyolojik reaktördeki substrat oksidasyonunu ve toplam süspanse katı konsantrasyonunu oluşturan biyokütlenin üretimini açıklamaktadır. Atıksuların arıtılmasına yönelik, basit olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan model Monod kinetiğidir (Winkler 1981; Schügerl 1991; Tchobanoglous *et al.* 2003). Kesikli veya sürekli sistemlerde bakteri hücrelerinin büyüme hızı,

$$r_g = \mu \cdot X \quad (2.1)$$

ile verilmektedir. Monod, (2.1) ifadesindeki μ değerini,

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.2)$$

ile tanımlamaktadır. (2.2) bağıntısının şematik bir gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 2.1'den substrat konsantrasyonu artışı ile özgül büyüme hızının maksimum bir değere doğru arttığı görülmektedir. (2.2) ifadesindeki S değeri K_s değerinden çok büyük olduğunda K_s ihmal edilirse, bu durum sayısal olarak da görülebilir.

K_s ve μ_{max} değerleri kullanılan mikroorganizma ve besiyerindeki büyümeyi sınırlayan substrat cinsine göre değişmektedir. Monod denklemi daha çok yüksek hücre konsantrasyonlarında düşük hızlar ile gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda Monod karakteristik eğrisinde sapmalar meydana gelmekte ve reaksiyon kinetiğini tanımlamakta yetersiz kalmaktadır.

Evsel atıksularda ve bazı endüstriyel atıksularda mevcut çoğu organik bileşikler doğal orijinlidir ve aerobik veya anaerobik proseslerdeki yaygın bakterilerle indirgenebilirler. Ancak, şimdilerde genel olarak xenobiyotik bileşikler terimi kullanılan 70 000 üzerinde sentetik organik kimyasal vardır. Ne yazık ki; bu organik bileşiklerin bazıları çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel toksisiteye sahip olmaları ve biyolojik indirgenmeye karşı gösterdikleri direnç yüzünden atıksu arıtımındaki yegane problem durumundadır. Biyolojik arıtımda atıksularda mevcut fenoller, ağır metaller, pestisitler, antibiyotikler, aromatik hidrokarbonlar ve klorlu çözücüler mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlere bağlanarak, enzimlerin aktivitelerini düşürürler. Enzimle katalizlenen bir

reaksiyonun hızını düşüren her madde ‐inhibitör‐ olarak adlandırılır. İnhibitörün varlığı mikroorganizmaların metabolizmasının bozulmasına neden olmaktadır. Tıpkı enzim sistemlerinde olduğu gibi inhibitörler, mikroorganizmaların bünyesine girebilmeleri yönünden substrat ile yarışabilirler. Yani kompetitif (yarışmalı) inhibisyona neden olabilirler. Kompetitif inhibitör gerçek substratın metabolize edilemeyen bir analogu olabileceği gibi enzimin alternatif bir substratı veya enzimatik bir reaksiyonun ürünü de olabilir. Kompetitif inhibitörün etkisi; inhibitör konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ile substrat ve inhibitörün enzime olan bağıl afinitelerine bağlıdır. Gelişmeyi sınırlayan substrat ile mikroorganizmanın reaksiyonu düzenlenirse, enzim kinetiği için geçerli olan ve mikroorganizma üremesine de uygulanabilen eşitliklerden, mikrobiyal inhibisyon kinetiğinin nedenleri anlaşılabilir (Erarslan 2003; Tchobanoglous *et al.* 2003). Deneysel sonuçlarla kompetitif inhibitör varlığında elde edilen üreme kinetiği;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + S} \quad (2.3)$$

ile verilmektedir.

Kompetitif inhibitör varlığında μ_{\max} değişmezken K_s değeri artmaktadır. Bu artış mevcut enzimin tam afinite ve afinitesiz biçimler arasındaki dağılımından kaynaklanır.

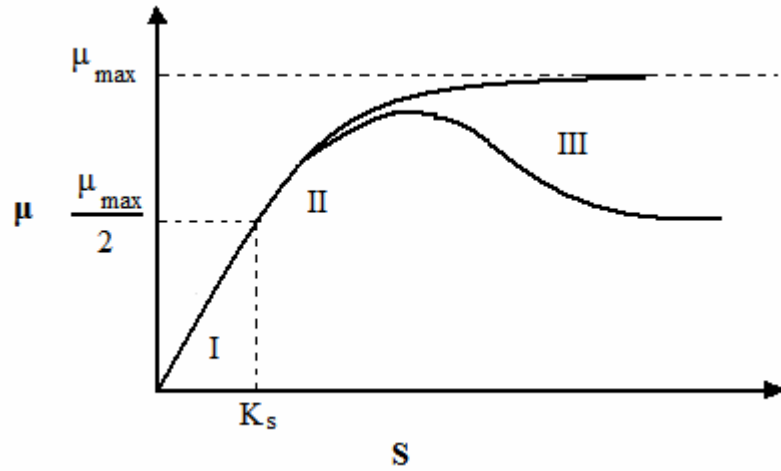
Mikroorganizmaların nonkompetitif (yarışmasız) inhibisyonları ise tıpkı enzim inhibisyonun da olduğu gibi düşünülerek, denge denklemi;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) \left(1 + \frac{S}{K_s} \right)} \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Nonkompetitif inhibitör enzimin aktif bölgesine substrat bağlanmasına bir etki yapmaz. Aynı şekilde substratın da inhibitör bağlanmasına etkisi yoktur. Bu inhibisyonda substrat ve inhibitör tersinir, tesadüfi ve birbirinden bağımsız olarak farklı bölgelerde enzime bağlanırlar. Buna karşın ürün oluşmaz. Nonkompetitif inhibitör varlığında μ_{max} değeri inhibitör yokluğunda gözlenen μ_{max} değerinden daha küçük olurken K_s değeri değişmez.

Besin ortamında bulunabilecek inhibitörlerin dışında substratların yada oluşan ürünlerin de mikroorganizmaları inhibe etme olasılığı söz konusudur. Genellikle substrat konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlarda substrat inhibisyonu gözlenmektedir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, bu durumlarda Monod diyagramında artan substrat konsantrasyonuna göre sapmalar olmaktadır.



Şekil 2.2. Substrat inhibisyonu için Monod diyagramının değişimi (Haldene eğrisi)

Substrat inhibisyonu söz konusu olduğunda denklem;

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{(K_s + S) \left(1 + \frac{S}{K_i} \right)} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılmaktadır.

Substratın çok düşük olduğu koşullarda K_i yanında S ihmal edilebileceğinden, gerekli düzenlemeler yapıldığında I. bölge için Monod denklemi geçerli olacaktır. II. bölgede substrat inhibisyonu ortaya çıkmakta ve bu bölgede (2.5) olarak verilen eşitlik geçerli olmaktadır. Substrat konsantrasyonunun çok yüksek olduğu III. bölgede ise substrat inhibisyon etkisi de çok fazla olmakta ve $K_i \gg K_s$ durumu geçerlilik kazanmaktadır. Böyle durumlarda K_s/K_i ifadesi çok küçük olacağından;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilecektir. Haldene eğrisinin tepe noktasında $d\mu/dS$ sıfıra eşit olduğundan, eşitliğin birinci türevi alınıp sıfıra eşitlendiğinde μ_{\max} değerine karşı S değeri, $S=(K_s \cdot K_i)^{1/2}$ olmaktadır (İleri 2001; Male and Pretorius 2001; Erarslan 2003).

Substrat inhibisyonu, fenol gibi toksik kimyasalların arıtımı için önem taşımaktadır. Bu inhibisyonda substratın enzim katalizli giderimi substratın kendi yüksek konsantrasyonları tarafından yavaşlatılır. Substrat inhibisyonun da, μ değeri, substratın başlangıç konsantrasyonunun artışı ile bir sınır değer olan μ_{\max} değerine kadar artar. Ancak daha yüksek substrat konsantrasyonlarında bu değerin altına düşer.

Substrat inhibisyonunun büyüme hızı üzerine olan etkisini açıklamak için çeşitli matematiksel modeller türetilmiştir.

$$\mu = \mu_{\max} S (1+(S/K))/(S+K_s+(S^2/K_i)) \quad (2.7)$$

$$\mu = \mu_{\max} S / (S+K_s+(S^2/K_i)).(1+(S/K)) \quad (2.8)$$

$$\mu = \mu_{\max} S \exp(-S/K_i)/(S+K_s) \quad (2.9)$$

$$\mu = \mu_{\max} (\exp(-S/K_i) - \exp(-S/K_s)) \quad (2.10)$$

(2.6) numaralı denklem 1930 yılında Haldene tarafından bulunduğu için Haldene denklemi olarak adlandırılır. Haldene denkleminde maksimum spesifik büyüme hızının substrat konsantrasyonu arttıkça sıfıra yaklaştığı görülür. Haldene denklemi fenol gideriminin hem saf hem karışık kültür ile gerçekleştirildiği arıtım kinetiğini açıklamakta kullanılmaktadır (D'Adamo *et al.* 1984; Lallai and Mura 1989a; Kumaran and Paruchuri 1997). Ancak fenol arıtımının incelendiği pek çok çalışmada yüksek fenol konsantrasyonlarında yetersiz kaldığı da tartışılmaktadır. Spesifik büyüme oranının tüm dinamik durumlar boyunca substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olmadığı ve ara ürünlerin de göz önüne alınması gerektiği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Allsop *et al.* 1993; Saez and Rittmann 1993; Wang and Loh 1999; Nuhoglu and Yalcin 2005; Vazquez-Rodriguez *et al.* 2006).

Çoğu durumda ara ürünler mikrobiyal kütle tarafından karbon kaynağı olarak kullanılmaya devam etmektedir. Dolayısıyla, kesikli ve sürekli sistemlerde substratın bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken, bir kısmı da inorganik ve organik son ürünlere dönüşmektedir. Kullanılan substrat miktarı başına üretilen hücre miktarı ürün katsayısı olarak bilinir (Y) ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$Y = -\frac{r_g}{r_{su}} \quad (2.11)$$

(2.1) ifadesi (2.2) Monod kinetiğinin geçerli olduğu durumlarda (2.11) eşitlikleri ile birlikte şu şekilde yeniden yazılabilir.

$$r_{su} = -\frac{\mu \cdot X}{Y} = -\frac{\mu_{max} \cdot S \cdot X}{Y \cdot (K_s + S)} \quad (2.12)$$

$\frac{\mu_{max}}{Y}$ ifadesi birim mikroorganizma başına maksimum substrat kullanım hızı olarak tanımlanır ve k ile gösterilir.

Atıksu arıtma sistemlerinde logaritmik fazda büyüme gerçekleşirken, bir yandan da mikroorganizmaların ölüm ve başka organizmalar tarafından yenilmeleri gibi faktörler nedeniyle üreme hızı azalır. Dolayısıyla net üreme hızı;

$$r_g' = \mu \cdot X - b \cdot X = \frac{\mu_{\max} \cdot S \cdot X}{K_s + S} - b \cdot X \quad (2.13)$$

$$r_g' = -Y \cdot r_{su} - b \cdot X \quad (2.14)$$

ile belirtilir. Net dönüşüm oranı ise;

$$Y_{\text{net}} = \frac{\text{Üretilen net hücre kütlesi}}{\text{Giderilen substrat kütlesi}} = -\frac{r_g'}{r_{su}} \quad (2.15)$$

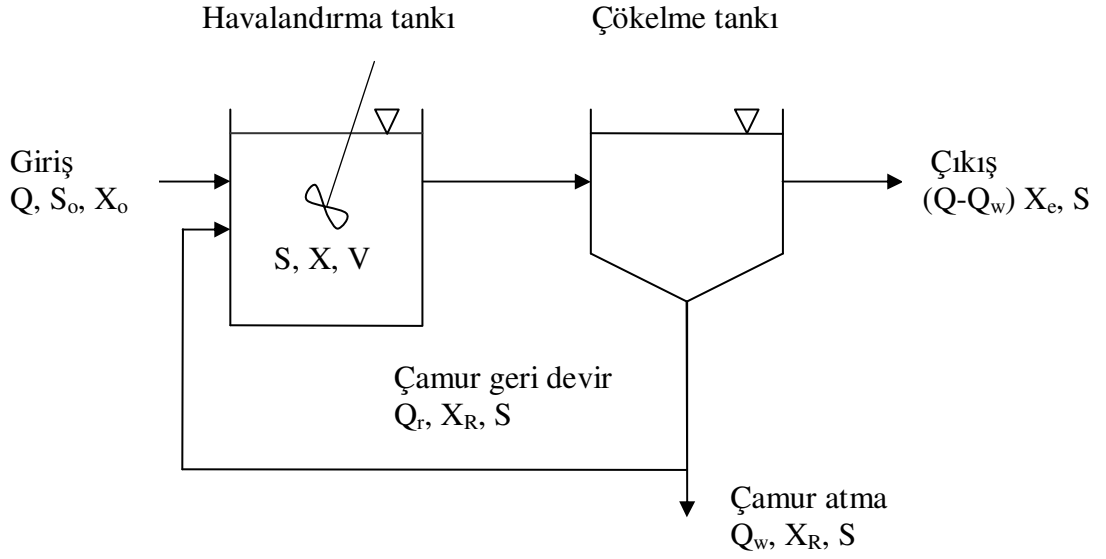
ile verilir.

Yukarıdaki ifadeler Haldene kinetiğinin veya yeni model kinetiklerin geçerli olması durumunda uygun şekilde düzenlenmelidir. Örneğin; Nuhoglu and Yalcin (2006) kesikli reaktörde fenolün biyodegradasyonu için, fenol ve mikroorganizma kütlesinin zamanla değişimini modellediklerinde r_g' ifadesinin;

$$r_g' = \frac{\mu_{\max} \cdot S \cdot X}{K_s + S + \frac{(S_o - S)^2}{K_i}} - b \cdot X \quad (2.16)$$

şeklinde düzeltilmesi gerektiğini bulmuşlardır.

Arıtım kinetiklerini ifade etmek için Monod kinetiğinin geçerli olduğu kabul edilerek tam karışımli geri devirli bir reaktör için kütle denklileri yazılabilir. Bu reaktöre ait akım diyagramı Şekil 2.3'de verilmektedir.



Şekil 2.3. Tam karışımli geri devirli bir reaktörün şematik gösterimi

- Bu sistem için mikroorganizmalar açısından bir kütle denklığı yazılacak olursa;

Birikme hızı = Giriş hızı - Çıkış hızı + Net büyüme hızı

$$\frac{dX}{dt} V = Q \cdot X_o - [(Q - Q_w) \cdot X_e - Q_w \cdot X_R] + V \cdot r_g' \quad (2.17)$$

Net üreme hızı olan (2.13) ifadesi (2.17)'de yerine yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa, $\frac{dX}{dt} = 0$ durumunda ve giriş suyunda mikroorganizma olmadığı düşüncesiyle,

$$(Q - Q_w) \cdot X_e + Q_w \cdot X_R = V \cdot r_g' \quad (2.18)$$

elde edilir. (2.18) eşitliği (2.13) eşitliği ile birleştirilirse;

$$\frac{(Q - Q_w) \cdot X_e + Q_w \cdot X_R}{V \cdot X} = \mu - b \quad (2.19)$$

ve mikroorganizmaların sistemde bekleme süresi olan Θ_c değeri reaktördeki toplam mikroorganizmanın, birim zamanda sistemden atılan mikroorganizma kütlesine bölümüne eşit olduğundan (2.19) eşitliğinin sol tarafı $1/\Theta_c$ ' ye eşit olacaktır.

$$\frac{1}{\Theta_c} = \mu - b = \frac{Y \cdot k \cdot S}{K_s + S} - b \quad (2.20)$$

elde edilir. Bu eşitlikten S ifadesinin çekilmesiyle substrat konsantrasyonu bulunur.

$$S = \frac{K_s (1 + \Theta_c \cdot b)}{\Theta_c (Y \cdot k - b) - 1} \quad (2.21)$$

- Substrat için de bir kütle denkliği yazılacak olursa,

$$\frac{dS}{dt} V = Q \cdot S_o - Q \cdot S + V \cdot r_{su} \quad (2.22)$$

şeklindedir. V/Q ifadesi hidrolik kalış süresine (Θ) eşittir. Kararlı halde $\frac{dS}{dt} = 0$ olduğundan,

$$\frac{(S_o - S)}{\Theta} = -r_{su} \quad (2.23)$$

(2.12), (2.23)'de yerine yazıldığında;

$$\frac{Y(S_o - S)}{\Theta \cdot X} = \mu \quad (2.24)$$

ve μ değeri (2.20) eşitliğinde yerine yazılırsa, reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu;

$$X = \frac{\Theta_c \cdot Y \cdot (S_o - S)}{\Theta \cdot (1 + b \cdot \Theta_c)} \quad (2.25)$$

olarak elde edilir. Aynı eşitlikler tam karışımli geri devirsiz sistemler için de geçerlidir. Ancak çamurun geri döngüsü olmadığından üretilen tüm katılar havalandırma tankından çıkışa bırakılmaktadır. Bu nedenle geri devirsiz sistemlerde çamur yaşı hidrolik kalış süresine eşit olacaktır. Çamur yaşı substrat tüketimine bağlı olarak (2.12) denkleminde ki μ ifadesi yardımıyla aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{1}{\Theta_c} = -Y \frac{r_{su}}{X} - b \quad (2.26)$$

(2.26) eşitliğindeki $(-r_{su}/X)$ ifadesi özgül substrat kullanım hızı (U) olarak bilinir. (2.23) ile birlikte

$$U = \frac{(S_o - S)}{\Theta \cdot X} \quad (2.27)$$

eşitliği elde edilir. Kinetik katsayıların bilinmesiyle, çıkış suyu mikroorganizma ve substrat değerleri hesaplanabilir. Bu hesaplar ancak giriş suyu substratlarının tamamen çözülebilir olduğu ve katı madde içermediği kabulleri altında doğrudur. Kinetik katsayıların bulunabilmesi için Monod denklemi yani (2.2) ifadesi U ve k ile ifade edilip tersi alınarak;

$$\frac{1}{U} = \frac{K_s}{k} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (2.28)$$

elde edilir. $1/U$ ile $1/S$ arasında çizilen grafiğin eğimi K_s/k 'yı, kesim noktası ise $1/k$ değerini verir. Benzer şekilde Y ve b katsayılarını bulabilmek için (2.26) ifadesindeki $(-r_{su}/X)$ yerine U konulursa; $1/\Theta_c$ ile U arasındaki grafiğin eğiminden Y, kesim noktasından ise b ölüm hız sabiti bulunabilir (Beltrame *et al.* 1984).

Θ_c , aktif çamur sisteminin genel performansı ve arıtım verimliliğini etkileyen başlıca proses parametresidir. Aktif çamur sistemlerinin dizayn ve işletimi için kullanılan diğer parametreler ise besin mikroorganizma oranı (F/M) ve hacimsel yükleme oranıdır (L_{org}). F/M terimi birim zamanda çamurdaki birim kütleye verilen besi maddesi olarak tanımlanır ve (2.29) ifadesiyle verilir. Organik hacimsel yükleme oranı ise havalandırma tankı hacmi başına günlük uygulanan KOİ veya organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır.

$$\frac{F}{M} = \frac{S_o}{\Theta \cdot X} \quad (2.29)$$

$\Theta \cdot X$ çekilerek (2.26)'da yerine yazılacak olursa,

$$\frac{1}{\Theta_c} = F/M \frac{Y(S_o - S)}{S_o} - b \quad (2.30)$$

elde edilir. L_{org} ise;

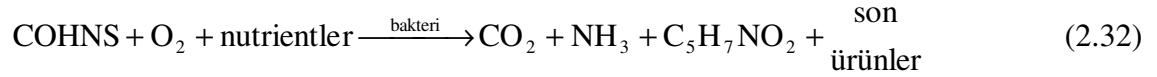
$$L_{org} = \frac{Q \cdot S_o}{V} \quad (2.31)$$

şeklindedir (Tchobanoglous *et al.* 2003; Chikh *et al.* 2004). (2.30) ifadesinde F/M, çamur yaşı ile ters orantılı olduğundan, artan F/M ile çamur yaşı azalır. Arıtma tesisine gelen organik yük arttığında, aynı arıtma verimini ve düşük çamur hacim indeksini (SVI) sağlayabilmek için gereken oksijen miktarı da artar. Eğer sağlanan oksijen yetersiz kalırsa filamentli organizmaların gelişmesi nedeniyle çamur şişmeleri meydana gelir (Eckenfelder and Musterman 1994). Bu nedenle F/M oranına göre sisteme verilmesi gereken oksijen miktarı sürekli olarak kontrol edilmelidir. Ayrıca arıtım prosesinde rol oynayan aktif mikroorganizmaların gerçek kütlelerinin tam olarak belirlenebilmesi için de aktif mikroorganizma miktarının bir ölçüsü olan oksijen kullanım hızının ölçülmesi önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır (Huang and Cheng 1984; Kristensen *et al.* 1992; Tchobanoglous *et al.* 2003).

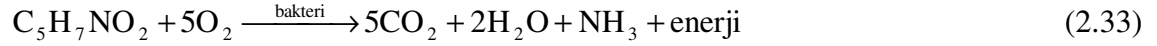
2.1.2. Biyolojik proseslerin oksijen kullanım hızı ile karakterizasyonu

Aerobik oksidasyonda organik maddenin ayrıştırılması karışık bakteri kültürleriyle genellikle aşağıdaki stokiyometriye göre yürütülür. Atıksu içerisindeki organik maddenin kimyasal formülü COHNS şeklinde belirtilirse:

Oksidasyon (Disimilasyon) ve Sentez (Asimilasyon):



İç solunum (Oto Oksidasyon):



şeklindedir.

Aerobik ayrışmada hücre sentezi için gerekli enerji, organik maddenin bir kısmı yakılarak elde edilir. Eşitlik (2.32)'de oksijen elektron alıcısı olarak hizmet ederken, COHNS ise atıksudaki elektron vericisi olarak görev yapan organik madde olarak gösterilmektedir. Ortamda organik maddenin olmaması halinde, hayatta kalabilmek amacıyla gerekli enerjiyi sağlamak için, hücrenin kendi dokusu iç solunumla gaz halindeki nihai maddelere ve kalıntıya çevrilir. (2.33)'de iç solunum reaksiyonunun, nispeten basit son ürünler ve enerji ile sonuçlandığı gösterilmesine rağmen, kararlı son ürünler de oluşmaktadır. Eşitlik (2.33) ile biyokütlenin oksijen eşdeğeri yaklaşık olarak 1,42 g KOİ/g biyokütle MLVSS olmaktadır. Biyolojik sistemlerin çoğunda oksidasyon (disimilasyon), sentez (asimilasyon), ve iç solunum (oto oksidasyon) olayları aynı anda meydana gelir (Tchobanoglous *et al.* 2003).

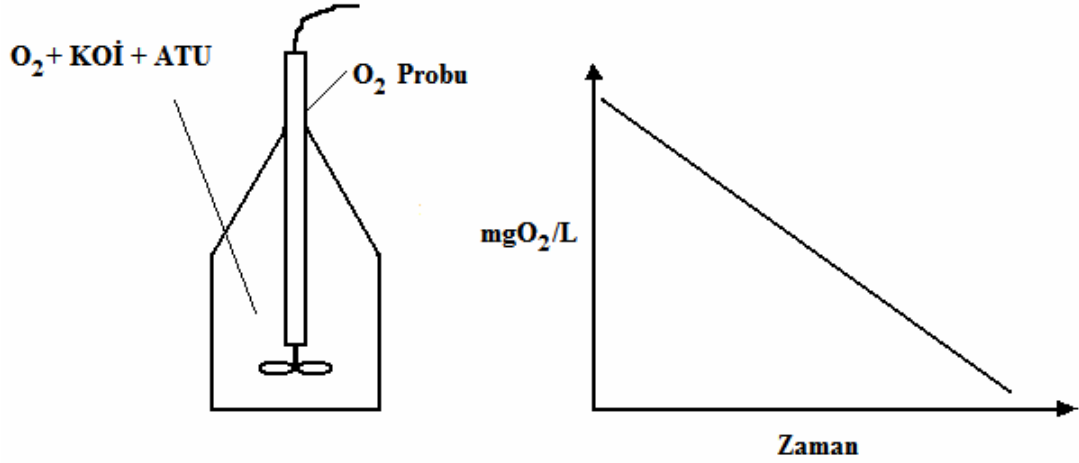
Genel olarak aktif çamur içerisinde bulunan aktif mikroorganizmalar, oksijenin kullanım hızlarının (OUR) belirlenmesi ile karakterize edilirler. Aktif çamur içerisinde

nitrifikasyon ve denitrifikasyon yapan bakteriler ise Amonyak Kullanım Hızı (AKH) (veya nitrat oluşum hızı) ve Nitrat Kullanım Hızı (NKH) gibi ölçümlerle karakterize edilebilirler. OUR ve AKH aynı atıksu içerisinde aynı anda meydana gelebildiğinden, yani ototrofik mikroorganizmaların varlığında nitrifikasyonda gerçekleşebildiğinden, oksijen kullanım hızı ile amonyak kullanım hızının birbirinden ayrılabilmesi için, nitrifikasyonu meydana getiren ototrofik bakterilerin solunumlarının önlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, nitrifikasyon için seçici bir inhibitör olan allythiourea (ATU) kullanılır. Böylece elde edilen OUR değerleri heterotrofik bakterilere atfedilebilir. Dolayısıyla yapılan bu tür deneyler ile atıksu içerisindeki oksidasyon hızları bulunarak, sistemin daha sağlıklı bir şekilde izlenmesi ve modellenmesi mümkündür. Bu şekilde atıksuyun bileşimi yani atıksuyun kolaylıkla parçalanabilir ve çözünebilir inert KOİ konsantrasyonları, yavaş parçalanabilir organik madde içeriği ile inert askıda madde miktarı ve atıksuyun heterotrofik biyokütle konsantrasyonu vb. kolaylıkla belirlenebilir (Gujer and Kappaler 1992; Kristensen *et al.*1992; Kong *et al.* 1996; Yoong and Lant 2001).

OUR'un belirlenmesi için veri örnek ve yöntemi Şekil 2.4'de verilmektedir. Bu ölçümler aktif çamur içerisindeki biyolojik aktivitenin ve substrat özelliklerinin belirlenmesinde çok faydalıdır. Yapılan çalışmalarda OUR değerinin, biyolojik arıtma ünitesinin çıkış suyu organik madde miktarı ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Aktif çamur tesislerinde, atık özellikleri, çamur yaşı ve atıksu sıcaklığı gibi diğer çevre koşulları, tesis içerisindeki aktif mikroorganizmaların toplam mikroorganizma miktarına oranını önemli ölçüde değiştirmektedir. Ne mikroorganizmaların kuru ağırlıkları olan MLSS ne de bunların organik kuru ağırlıklarının bir göstergesi olan MLVSS aktif çamur içerisindeki aktif mikroorganizma miktarını tam olarak göstermeyebilir. Sadece aktif haldeki biyokütle oksijen tüketir. Bu nedenle OUR gibi ölçümler, özel bir çamur içerisindeki mikrobiyal aktivitenin göstergesi sayılabilir (Huang and Cheng 1984; Kristensen *et al.*1992; Gorska *et al.* 1996).

Fenol içeren atıksularda OUR profillerinin belirlenmesinde ATU kullanılmasının gerekli olmadığı bildirilmiştir. Literatürlerde fenolün nitrifikanslar üzerinde toksik etkisi

bulunduğu, 3 mg/L fenolün nitrifikasyonun %50'sini inhibe ettiği, 4-10 mg/L değerlerinde hemen hemen sabit bir inhibisyonun olduğu ve 50 mg/L fenolün ototrofların tamamını inhibe ettiği açıklanmaktadır (Yoong and Lant 2001; Juliastuti *et al.* 2003).



Şekil 2.4 OUR'un belirlenmesi için veri örnek ve yöntem

Deneysel veriler substrat konsantrasyonu ile OUR arasında Michaelis-Menten eşitliğine benzer bir biçimde ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Bu ilişki;

$$\text{OUR} = \frac{U_m^o \cdot S \cdot X}{K_s + S} \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir.

(2.34) ifadesi aynı Şekil 2.1'deki gibi bir özelliğe sahiptir. Substrat konsantrasyonu arttıkça sistemdeki mikroorganizmaların tüketeceği maksimum bir oksijen değerine doğru gidilir. U_m^o ve K_s farklı atıksular için önemli oranda değişir. Özellikle bu sabitler çamur yaşı ile yakından ilgilidir. 5 günden daha az çamur yaşlarında, U_m^o değerleri üssel olarak artmakta iken, 5 günden daha uzun çamur yaşları için değişim göstermemektedir. Artan çamur yaşı ile birlikte OUR değerlerinin azaldığını gösteren başka çalışmalarda bulunmaktadır (Huang and Cheng 1984; Kristensen *et al.* 1992; Orupold *et al.* 2001).

Solunum hızı, üreme ve substrat kullanımıyla doğrudan ilişkili olduğundan solunum hızı ölçümleri aktif çamur prosesinde değişik alanlarda uygulanabilmektedir. Havalandırma tankındaki solunum hızı, tankın organik yükleme durumu ve biyokütle aktivitesiyle ilgili bilgiler verebilir. Solunum hızı, MLSS ölçümüyle birlikte yürütüldüğünde biyokütle aktivitesini belirtmek için daha anlamlı bir ifade olan özgül oksijen kullanım hızı (SOUR) elde edilmiş olur. Aynı zamanda SOUR ve tanktaki organik madde konsantrasyonu arasında Monod tipinde bir ilişki olduğundan SOUR ölçümleri organik yükteki ani dalgalanma ve değişiklikleri bildirmede son derecede etkilidir.

$$\text{SOUR} = \frac{\text{OUR}}{X} = \frac{U_m^o \cdot S}{K_s + S} \quad (2.35)$$

OUR ve SOUR havalandırma sistemi için gerekli toplam oksijen gereksinimi hesaplamaya olanak sağlar. Çünkü, aktif çamur tarafından tüketilen oksijen direkt olarak onun BOİ uzaklaştırma hızıyla orantılıdır. OUR ve SOUR, 1913'de İngiltere, Manchester'da aktif çamur prosesinin ilk kullanımından bu yana ölçülmektedir. OUR ve SOUR anlık BOİ uzaklaştırma hızını verir ve kullanışlı ve iyi bilinen bir biyolojik erken uyarı verisidir. OUR verisi, aynı zaman da toksisitenin belirlenmesi, aktif çamur model parametrelerinin hesaplanması için de kullanılmaktadır (Kong *et al.* 1996; Archibald *et al.* 2001; Yildiz *et al.* 2005).

Ardışık kesikli bir reaktörde, 4-Nitrofenolün biyodegradasyonunun incelendiği bir çalışmada OUR profillerinin inhibisyonla etkilendiği gösterilmiştir. Ayrıca hücre miktarı ürün katsayısı ve ölüm sabiti ile ilişkilendirilmiştir. Şöyle ki; toplam OUR, substrat oksidasyonu (OUR_s) ve biyokütle iç solunumundan (OUR_e) oluşmaktadır. OUR_e substratın tamamen tüketildiği reaksiyon fazının sonunda elde edilen OUR profilleri ile hesaplanabilir.

$$\text{OUR}_e = -bX \quad (2.36)$$

OUR_e ve b bilindiğinde OUR_s elde edilebilir.

$$\text{OUR}_s = (1 - Y) \frac{dS}{dt} \quad (2.37)$$

Bu eşitlik substratın tamamen tüketilmesi için gerekli zaman aralığında integre edilirse;

$$\Delta O_s = (1 - Y) \Delta S \quad (2.38)$$

elde edilir ve substrat oksidasyonu için tüketilen toplam oksijen miktarının oksitlenen toplam substrat miktarına karşı ilişkilendirilmesinden Y elde edilebilir (Tomei *et al.* 2004). (2.37) ifadesinde dS/dt değeri yani (2.12) ifadesi yerine yazılırsa;

$$\text{OUR} = \left(\frac{1 - Y}{Y} \right) \frac{\mu_{\max} \cdot S \cdot X}{K_s + S} \quad (2.39)$$

elde edilebilir (Kong *et al.* 1996; Yildiz *et al.* 2005).

Atıksu arıtımında ayrıca sisteme verilen oksijen miktarı da önemlidir. Özellikle oksijen miktarı, arıtım maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Vaxelaire *et al.* 1995). Sadece Avusturya'da yıllık atıksu arıtım maliyetlerinin %15'ini havalandırma için harcanan enerji oluşturmaktadır (Frey 1991). Biyolojik bir ünitenin ne kadar havaya ihtiyacı olduğu, o anda sistemdeki atıksuyun bileşimine önemli oranda bağlıdır. Kullanılan havalandırma sistemlerinin oksijen iletme kapasiteleri, sistemin oksijen ihtiyacı doğrultusunda kullanıldığında en düşük maliyette havalandırma işlemi yapılmış olur. Ancak bunun sağlanabilmesi için, sistemin değişik yükler altında gösterdiği kütle transfer katsayıları ($K_L a$) ve çözülmüş oksijen değerlerinin ölçülerek, sisteme gönderilen hava miktarlarının oksijen kullanım hızları yardımıyla sürekli olarak ayarlanması gerekmektedir (Kim *et al.* 1993, Carlsson 1993; Yoong and Lant 2001).

Biyoreaktördeki çözülmüş oksijen konsantrasyonu, biri sürekli havalandırmayla oksijen sağlama, diğeri dış solunum için mikrobiyal oksijen kullanımının olduğu iki rekabet eden prosesle belirlenmektedir.

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_s - C) - OUR_s \quad (2.40)$$

OUR_s inhibisyon kinetiklerinin belirlenmesi için esastır. Oksijen kütle transfer katsayısı tahmin edilebilirse, ölçülebilen tüm diğer değişkenler ile OUR_s değerleri (2.40) ifadesinden elde edilebilir. Aynı şekilde OUR ve K_La arasındaki ilişkiyi gösteren (2.40) ifadesi, respirogramdan K_La değerlerinin belirlenmesi içinde kullanılmaktadır (Kong *et al.* 1996; Yoong and Lant 2001). Sabit organik yükler altında, sistemin oksijen tüketim hızı denge halinde olduğunda, K_La değeri sadece hava debisi ile değişmektedir. Ancak kararlı olmayan koşullarda, K_La değeri OUR'un değişmesi nedeniyle zamanla değişmektedir. Sürekli olarak sistemdeki çözülmüş oksijen değerlerinin takip edilerek, sistem için yazılan kütle denkliklerinden de yararlanılarak, kütle transfer hızlarının hesaplanmasıyla, sistemlerin hem kinetik katsayıları hem de dinamik kontrolü çok daha gerçekçi bir şekilde başarılabilir (Kim *et al.* 1993; Carlsson 1993; Carlsson *et al.* 1994; Kong *et al.* 1994; Guisasola *et al.* 2003).

Oksijen transfer hızları ve bununla ilgili olarak atıksuyun biyolojik ayrışmasının kinetiği, çeşitli modeller tarafından ortaya konulmaya çalışılmaktadır. Bu modellerden hangisinin seçileceği, atıksuyun ve aktif çamurun bileşimiyle yakından ilgilidir. Ayrıca amaca uygun biyoreaktör seçimi ve izlenecek strateji de arıtım hedeflerinin tutturulmasında önemlidir (Vanrolleghem and Daele 1994; Sajn *et al.* 2000).

2.2. Biyoreaktörler

Biyoreaktörler; mikroorganizmaların veya enzimlerin rol aldığı biyolojik reaksiyonlarla hammaddelerin, son ürünlere dönüştürüldüğü sistemler olarak tanımlanabilir. Biyolojik arıtımda kullanılan biyoreaktör tipleri, mekanik olarak karıştırılan, hava ile karıştırılan (kabarcık kolonlar, hava kaldırmalı reaktörler, püskürtme çevrimli reaktörler) ve karıştırılmayan (paket yatak, akışkan yatak, membran reaktörler) biyoreaktörlerdir (Sajn *et al.* 2000). Biyolojik dönüşümün sürekli olması için mikroorganizmaların ihtiyaç

duyduğu besin maddelerinin, sıcaklık, pH gibi çevre şartlarının iyi ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca biyoreaktörde oluşturulan biyokütlenin ortamda kalış süresi de kontrol altına alınması gereken önemli bir parametredir. Biyoreaktörler arasında mukayese yapılmak istendiğinde; sistemlerin kütle transfer katsayılarına bakılması gerekir. Bunun yanında gelişen modellerin daha avantajlı olmaları sadece kütle transfer katsayıları ile değil, daha az alan kaplamaları, modüler olmaları ve düşük enerji tüketmeleri ile de sağlanmaktadır (Schügerl 1991).

Aerobik sistemlerin çoğunda, hücre büyümesi ve metabolizması için gerekli çoğu nütrientler suda çözüdür ve yeterli miktarları ortama ilave edilebilir. Önemli bir istisna olan oksijenin, sistemde hücrelerin tümüne sağlanması gerekir. Hücre süspansiyonunun yapısı ve birikimi, süspansiyonun gözlenen viskozitesini önemli ölçüde etkileyebilir. Yüksek yoğunluklu hacimsel ürünler ve yüksek viskoziteli hücre süspansiyonları genellikle hücre konsantrasyonu ile orantılıdır ve bu oksijenin iletimini sınırlandırmaktadır. Bu nedenle biyoreaktörün dizaynı ve ölçeklendirilmesinde havalandırma önemli bir unsurdur. Hücre büyümesi için hücrelerin ihtiyaç duyduğu oksijen nispeten düşüktür, ancak metabolitlerin sentezi sırasında önemli ölçüde artmaktadır. Sağlanacak oksijenin belirlenmesi için kütle transfer katsayısının belirlenmesi gerekir ve kütle transfer katsayısı da havalandırma hızı ve sıvı karıştırma hızına bağlıdır. Kütle transfer katsayıları askıda sistemlerde, bağlı sistemlerden daha yüksektir. Askıda sistemlerde türbülans taşınım baskın iken, bağlı sistemlerde moleküler difüzyon hakimdir. Kütle transfer katsayılarının askıda sistemlerde daha yüksek olmasının temel sebebi karışım hızının yüksek olmasıdır. Karıştırma işlemi mikrobiyal hücrelerin, nütrientlerin ve ürünlerin homojen bir şekilde sıvı faz içerisinde dağılması için gereklidir. Karıştırma, sıvı fazdaki kimyasal bileşenlerin (pH, gazlar ve nütrientler gibi) üniform konsantrasyonlarını sağlamak ve kütle transfer hızlarını arttırmak için mekanik karıştırıcılı, kabarcık karıştırıcılı veya bunların kombinasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Eğer reaktör içeriği iyi karıştırılmaz ve sıvı içerisinde önemli konsantrasyon gradientleri oluşturulursa sıvı içerisine oksijen transfer direnci artırılmış olur. Özellikle viskoz fermantasyon çözeltilerinde iyi karıştırma yapılarak oksijenin suya transfer direnci azaltılabilmektedir. Bu sistemlerde kütle transferini arttıran en

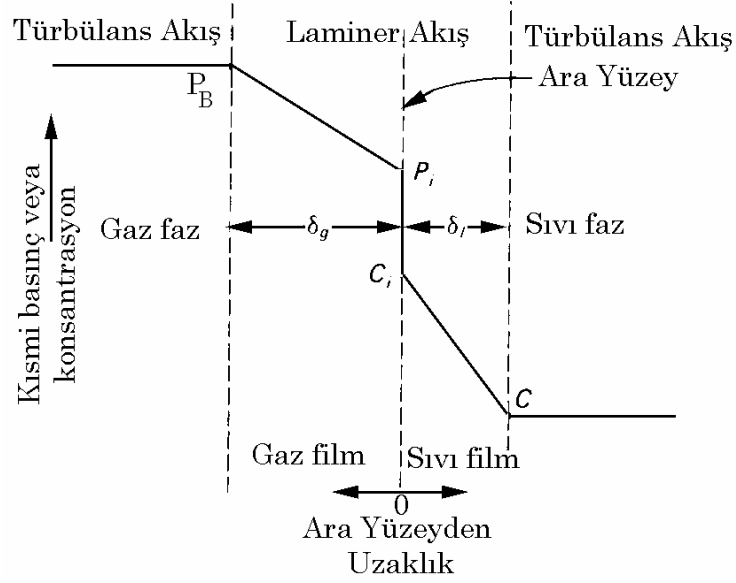
önemli etken, mikroorganizmalar ile hammaddelerin mümkün olduğu kadar temas yüzeylerinin arttırılmasıdır. Bu nedenle yüksek kütle transferi elde etmek için biyoreaktör içeriğinin karıştırılması gerekmektedir (Sajc *et al.* 2000).

2.2.1. Biyoreaktörlerde oksijen transferi

Kütle transfer olayları biyolojik arıtımda anahtar süreç olmakla birlikte biyoreaktör dizaynında ve işletilmesinde çok önemlidir. Bu nedenle kütle transfer olaylarının iyi değerlendirilmesi ve bu süreçlere arıtım verimini arttıracak şekilde müdahalelerin yapılması gerekmektedir.

Aerobik atıksu arıtımında kütle transferi, mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu oksijenin su ortamına transfer edilmesi anlamına gelen gaz transferi sürecidir. Oksijenin gaz fazdan sıvı faza transfer edildiği işlem olan oksijen transferi, pek çok atıksu arıtma prosesinin önemli bir parçasıdır. Aktif çamur, biyolojik filtrasyon ve aerobik parçalanma gibi aerobik proseslerin işletimi, yeterli oksijen miktarının sağlanmasına bağlıdır. Oksijenin, düşük çözünürlüğe sahip olması ve transfer hızının oldukça düşük olması nedeniyle, aerobik atıksu arıtımının ihtiyacını karşılamaya yetecek oksijen, hava su ara yüzeyinin normal yüzeyinden suya giremez. İhtiyaç duyulan büyük miktarlardaki oksijenin transferi için, ilave ara yüzeylerin oluşturulması gerekir. Sıvı fazdaki oksijen miktarının mikrobiyal büyüme için sınırlayıcı olduğu, özellikle yüksek yoğunluklu sistemlerde, oksijen temini, biyoreaktör veriminin tespit edilmesinde önemli bir faktördür.

Sonuç olarak biyoproses dizaynında transfer katsayısının doğru bir şekilde hesaplanması çok önemlidir. Bu amaçla kullanılmakta olan birçok hesaplama tekniği vardır. Gaz transfer mekanizmasını açıklamak amacıyla geliştirilmiş kullanımı oldukça yaygın ve en sade olanı iki film teorisidir. İki film teorisi, Şekil 2.5’de görüldüğü gibi, gaz-sıvı ara yüzeyindeki iki filmin varlığına dayanan fiziksel bir modeldir.



Şekil 2.5. Gaz transferi için iki film teorisini tanımlama şeması

Biri sıvı ve biri gaz olan iki film, bulk-sıvı ve bulk-gaz arasında gaz moleküllerinin geçişine direnç göstermektedir. İki film teorisinin uygulamalarında bulk-sıvı ve bulk-gaz fazın her ikisinde kısmi basıncın ve konsantrasyonun üniform olduğu kabulüne dikkat etmek çok önemlidir. Yatışkın durum şartları altında gazın, gaz film boyunca kütle transfer hızının, sıvı film boyunca transfer hızına eşit olması gerekmektedir. Film tabakaları belli kalınlıklara sahiptirler. Bu durumda transfer hızı, hızı kontrol eden filme bağlı olarak o film kalınlığının azaltılmasıyla başarılabilir. Oksijenin sudaki çözünürlüğü son derece düşük olduğundan, kütle transferine direncin, tamamen sıvı fazdan kaynaklandığı kabul edilebilir. Böylece kütle transfer hızının, sıvı kütle transfer katsayısı terimiyle gösterimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$r = K_L \cdot (C_s - C) \quad (2.41)$$

Birim zamanda birim hacme kütle transfer hızı ise (2.41) ifadesinin toplam ara yüzey alanı (A) ile çarpımının toplam hacme (V) bölünmesiyle elde edilir. Birim zamanda birim hacme oksijen transfer hızı (OTH);

$$OTH = \frac{dC}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir. Aslında A/V değeri özgül yüzey alanıdır ve a ile gösterilir. Bu durumda OTH,

$$OTH = \frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (2.43)$$

olur. Pratikte K_L ve a değerlerinin incelenmesi yerine $K_L a$ olarak tek bir parametre şeklinde değerlendirilmesi daha kolaydır. Bu durumda $K_L a$ hacimsel kütle transfer katsayısı olarak tanımlanır. (2.43) numaralı eşitliğin sınır şartları C 'ye göre integrali alındığında;

$$\frac{C_s - C_t}{C_s - C_o} = e^{-K_L a \cdot t} \quad (2.44)$$

ifadesi elde edilmiş olur. Buradan sistemin hacimsel (tüm) kütle transfer katsayısı $K_L a$ değeri hesaplanabilir.

Bir aktif çamur sisteminde $K_L a$ değeri ise mikroorganizma tarafından kullanılan oksijen hesaba katılarak belirlenebilir.

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - r_M \quad (2.45)$$

Oksijen seviyesinin sabit olduğu kabulü ile dC/dt sıfıra eşit olacağından;

$$r_M = OUR_s = K_L a (C_s - C) \quad (2.46)$$

elde edilir.

r_M değeri bir respirometre kullanılarak tespit edilebilir. Bu durumda $K_L a$, (2.46) ifadesinden kolayca hesaplanabilmektedir (Tchobanoglous *et al.* 2003).

2.2.2. Oksijen transferini etkileyen faktörler

Oksijen transfer katsayısı $K_L a$ değeri sıcaklık, karıştırma kapasitesi (kullanılan havalandırma aracının tipi ve tank geometrisi) ve atıksu içeriğinin bir fonksiyonudur.

Sıcaklığın artması ile sıvının viskozitesi ve yüzey gerilimi azaldığı için $K_L a$ değeri artmaktadır. Kütle transfer katsayısının sıcaklıkla değişimi şu şekilde verilmektedir.

$$K_L a_{(T)} = K_L a_{(20^\circ C)} \theta^{T-20} \quad (2.47)$$

θ katsayısı 1,015 ile 1,040 arasında değişmektedir. Ancak yaygın olarak 1,024 değeri kullanılmaktadır (Vogelaar *et al.* 2000; Tchobanoglous *et al.* 2003).

Biyoreaktörlerde $K_L a$ değerinin artırılması reaktörün performansının artırılması anlamına gelmektedir. Daha açık bir ifade ile film tabakalarının kalınlığının azaltılması ile kütle transferini kapsayan, oksijen transferini artırmak mümkündür. Film tabakaların kalınlığının azaltılması ortamdaki kesme kuvvetlerinin artırılması ile ve A/V ifadesindeki A (temas yüzey alanı) değerinin artırılması ile mümkündür. Kesme kuvveti sistemlerde karıştırma işlemi ile oluşturulmaktadır. Kesme kuvvetlerinin artırılması viskoziteyi düşürmekte ve sonuçta transfer olaylarını da artırmaktadır. Temas yüzey alanı ise gaz miktarının artırılması ve yine kesme kuvvetleri yardımıyla kabarcık boyutlarının azaltılması sağlanarak artırılabilir. Ancak kesme kuvvetlerinin artırılabilmesi için sisteme verilen enerjinin de yükseltilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda $K_L a$ değerinin, birim sıvı hacmine verilen enerji ile birim alana veya hacme gönderilen gaz debilerinin fonksiyonu olduğu da belirlenmiştir (Schügerl 1991; Schlüter and Deckwer 1992; Yıldız 1999; Farizoğlu 2003).

Bu açıdan, kullanılan havalandırıcının birim enerji başına sisteme transfer edebildiği oksijen miktarı ve hava kabarcıklarının boyutları önemlidir. Reaktördeki hava kabarcıklarının bekleme süresi oksijenin sudaki çözünme miktarını artırır. Bu nedenle havanın su içerisindeki alıkonma süresi arttırıldıkça bu oranda yükselmektedir (Vaxelaire *et al.* 1995). Gaz tutulma değeri, reaktör içerisindeki toplam gaz miktarının, tüm hacme oranı olarak ifade edilmektedir.

$$\varepsilon = \frac{H_h - H_s}{H_h} \quad (2.48)$$

(ε) değeri gaz hızına, sıvının fizikokimyasal yapısına ve gaz dağıtıcısının çeşidine bağlıdır (Chisti and Moo-Young 1987; Schügerl 1991; Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005). Buradan hareketle biyoreaktöre giren gazın sistemde bekleme süresi (t_G);

$$t_G = \left(\frac{V}{Q_g} \right) \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (2.49)$$

ile verilir (Jamshidi *et al.* 2001). Gazın bekleme süresinin artması kütle transferini arttıracaktır. Tabi ki tüm bunlar havalandırma tipi, tank geometrisi, karıştırma derecesi ve atıksu karakteristiklerine bağlı olarak değişmekte olup, $K_L a$ bunları ifade eden α düzeltme faktörü ile çarpılmalıdır.

$$\alpha = \frac{(K_L a)_{(Atıksu)}}{(K_L a)_{(Temizsu)}} \quad (2.50)$$

α katsayısı atıksuyun türüne göre 0,3-1,2 arasında değişir.

$K_L a$ üzerine etkili üçüncü düzeltme faktörü ise β değeridir. Bu katsayı, yüzey aktif maddeler, partiküller ve tuzlar gibi su içerisindeki varlıkları nedeniyle oksijenin çözünürlüğünü etkileyen durumlar için kullanılır.

$$\beta = \frac{C_{s(\text{Atıksu})}}{C_{s(\text{Temizsu})}} \quad (2.51)$$

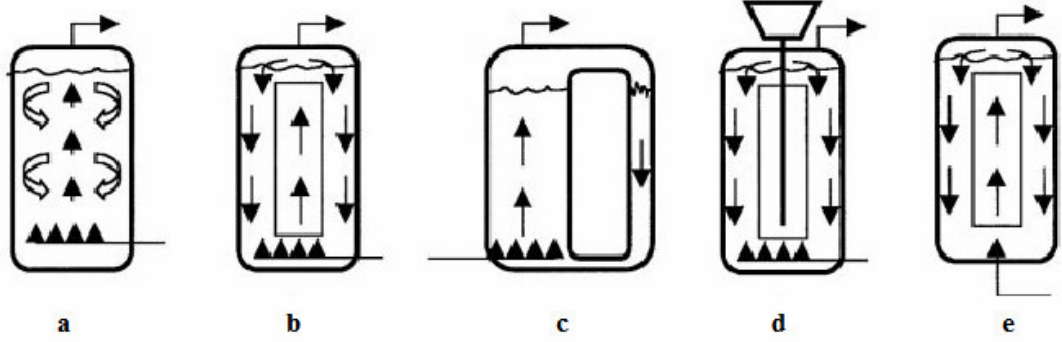
β katsayısı 0,7-0,98 arasında değişmekte ve genellikle 0,95 olarak alınmaktadır.

Yukarıda bahsedilen tüm faktörlerin bir arada kullanılmasıyla, temiz su için bulunan oksijen transfer hızının, belli koşullar altındaki atıksu için düzeltilmesi gerekmektedir (Tchobanoglous *et al.* 2003).

$$\text{OTH} = \text{SOTH} \left(\frac{\beta C_s - C_w}{C_{s_{20}}} \right) \theta^{T-20} \alpha \quad (2.52)$$

2.2.3. Yeni tip biyoreaktörler

Kütle transferi, biyoproseslerin işletilmesinde metabolik aktiviteyi, proses verimini ve enerji maliyetini etkileyen en önemli hidrodinamik parametredir. Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında uzun yıllardan beri kullanılmakta olan klasik arıtma sistemleri, artık istenilen miktarda ve verimde kütle transferine olanak sağlayamamaktadır. Son yıllarda özellikle biyoreaksiyon mühendisliğinde geliştirilen yeni ve modern reaktörler daha etkin ve düşük maliyette atıksu arıtımı sağlamaktadır. Askıda sistemler için modern biyoreaktörlerin göze çarpanları “hava kaldırmalı” (airlift) ve kompakt reaktörler olarak bilinen “püskürtme çevrimli” (jet loop) reaktörlerdir. Bu reaktörlerin “kabarcık” (bubble) kolonlar ile başlayan gelişimleri; gaz sirkülasyon reaktörleri, hava kaldırmalı ve aşağı veya yukarı akışlı püskürtme çevrimli reaktörler ile devam etmektedir. Bu tip reaktörlerin şematik gösterimi Şekil 2.6’da verilmektedir (Sajc *et al.* 2000).



Şekil 2.6. Hava ile karıştırılan biyoreaktör tipleri: **a)** kabarcık kolon, **b)** merkezlenmiş emme tüplü (içsel çevrimli) hava kaldırmalı reaktör, **c)** dışsal çevrimli hava kaldırmalı reaktör, **d)** karıştırıcılı çevrimli reaktör **e)** püskürtme çevrimli reaktör

Bu reaktörler iyi tanımlanmış akım rejimleri, daha iyi dispersiyon etkileri, nispeten düşük güç tüketimleri ve yüksek kütle transfer performansları nedeniyle uzun yıllardan beri kimya ve ilgili endüstrilerde geniş kullanım alanı bulmuştur. Kimya sanayisinde son yıllarda kullanılan “püskürtme çevrimli reaktörler” (PCR) (Meier *et al.* 1997; Möller *et al.* 1999; Bakopoulos 2006) ve yüksek gaz hızlarının temin edilerek sistem verimliliğinin artırıldığı “gaz kaldırmalı reaktörler”, klasik karıştırılmalı reaktörlerle karşılaştırıldığında büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu reaktörler, mekanik karıştırıcı kullanılmadan, büyük spesifik ara yüzey alanları ve yüksek kütle ve ısı transferi sağlayabilmektedirler (Ghirardini *et al.* 1992; Fadavi and Chisti 2005). Bu avantajları sağlamaları nedeniyle atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmış ve geliştirilmişlerdir.

Atıksu arıtımında mekanik karıştırıcılı reaktörlerde yaklaşık 1000 m^3 'den daha fazla suyun karıştırılması zordur. Mekanik karıştırıcılı reaktörlerin kullanımı karıştırma için gerekli mekanik aksamın zamanla reaktör içeriği ile etkilenmesi, yüksek enerji tüketimleri ve modern reaktörlere göre daha az performansları nedeniyle giderek azalmaktadır. Bu nedenle, atıksuların arıtılmasında kullanılan biyoreaktörlerde, karıştırma ve oksijen transferi işlemi sisteme alttan hava verilerek yapılmaktadır (Schügerl 1991; Tchobanoglous *et al.* 2003).

Şekil 2.6.a'da gösterilen kabarcık kolonlar, günümüzde hali hazırda kullanılan ince kabarcıklı havalandırma sistemleri gibi, reaktörün altından hava verilmek suretiyle, hem oksijen transferinin hem de karışımın sağlandığı reaktörlerdir. Kabarcık kolonlar basit inşaları ve işletimleri ile endüstride geniş ölçüde kullanılmakta olup hidrodinamik özellikleri nedeniyle dizaynları oldukça zordur. Önemli uygulamaları oksidasyon, hidrojenasyon, halojenasyon, ozonlama, karboksilasyon vb., fermentasyon ve atıksu arıtımını içermektedir. Kabarcık kolonların büyütülmesi ve dizaynında önemli bir parametre olan gaz tutulma değerinin kolon yüksekliği ve dağıtıcı dizaynına bağlı değerlerinin hesaplanması amacıyla birçok eşitlik geliştirilmiştir (Hamdi and Ellouz 1992; Sajc *et al.* 2000; Dhotre *et al.* 2004).

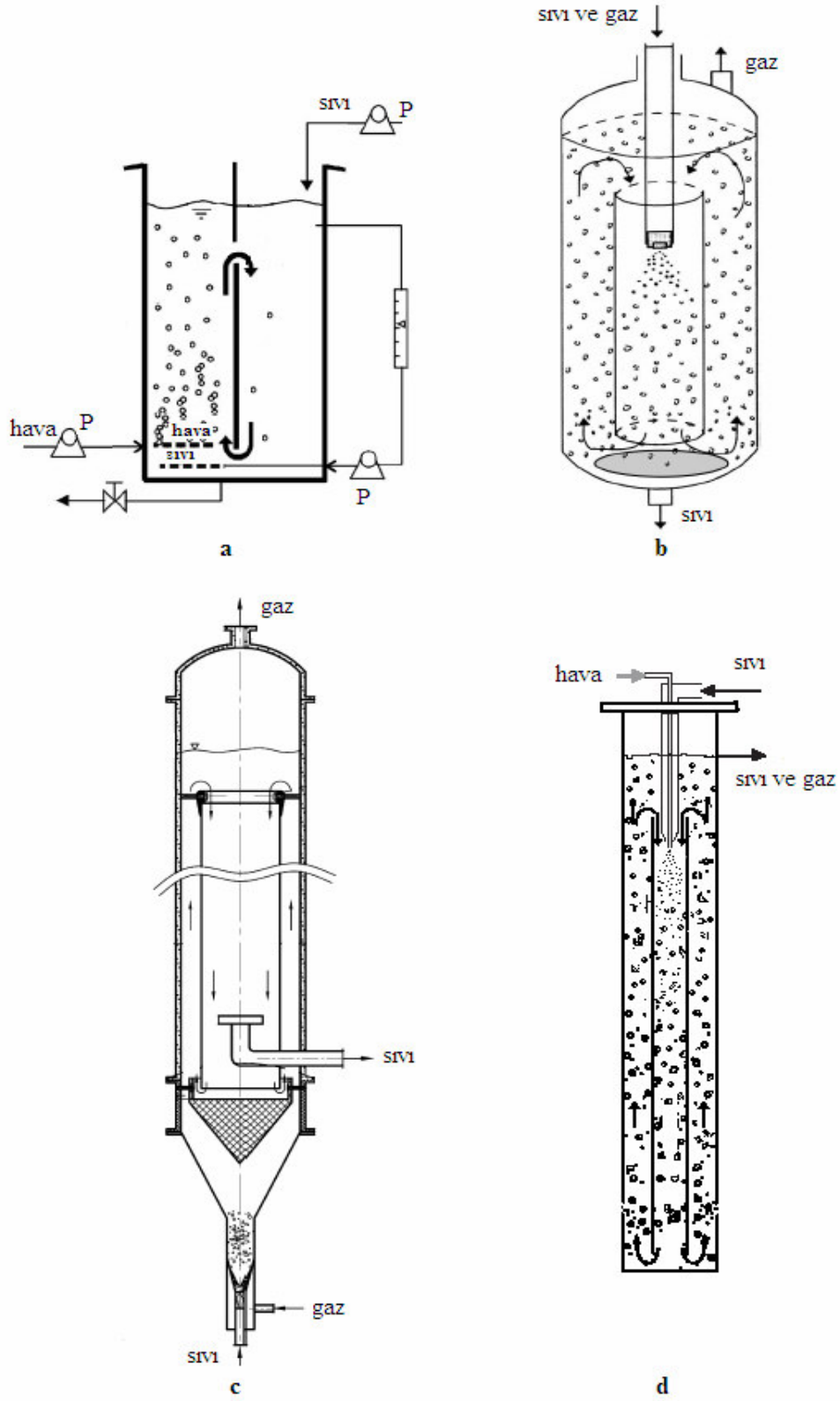
Hava kaldırmalı reaktörler, kabarcık kolonların bir sonraki adımıdır. Bu reaktörlerde karışımın sağlanması ve katıların süspansiyon haline getirilmesi yalnızca havalandırma ile sağlanır. Hava kaldırmalı reaktörler oldukça büyük boyutlarda inşa edildiklerinde bile yüksek oksijen ihtiyacını karşılayabilecek kapasiteye sahiptirler. Bu nedenle yüksek kirlilik içeren kentsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ve biyoteknoloji endüstrisinde oldukça fazla dizayn avantajlarına sahiptirler (Verlaan *et al.* 1989; Chisti and Moo-Young 1993). Hava kaldırmalı reaktörler havanın sisteme alttan verildiği ve yukarı yönde akışın olduğu bir yükseltici (riser) ve hava olmayan bölgedeki statik basınçtan dolayı aşağı yönde sıvı akışının meydana geldiği bir aşağı çevirici (downcomer) bölgeden oluşmaktadır. Aşağı çevirici bir perde yapısı olabileceği gibi, Şekil 2.6.b ve c'de gösterildiği gibi iç çevrim ve dış çevrim oluşturacak şekilde de inşa edilmektedir. Bu reaktörlerde yükseltici ve aşağı çevirici bölgeler arasında meydana gelen yoğunluk farkından dolayı sürekli bir sirkülasyon meydana gelmektedir. Ancak asıl sürücü kuvvet sisteme gönderilen gaz debisidir (Couvert *et al.* 2004; Jin *et al.* 2006). Hava kaldırmalı reaktörlerde kesme kuvveti düşük olduğundan biyofilm sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Quan *et al.* 2004; Kermanshahi pour *et al.* 2005).

Yeni tip reaktörlerin üçüncü versiyonunu püskürtme çevrimli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörlerin hava kaldırmalı reaktörlerden en önemli farkı, sisteme verilen enerjinin sıvının kinetik enerjisinden sağlanmasıdır.

2.2.4. Püskürtme çevrimli biyoreaktörler (PÇB)

Son yıllarda özellikle fermentasyon, biyoteknoloji ve atıksu arıtma sistemlerinde PÇR'ler üzerindeki ilgi oldukça artmıştır. PÇR'lerde oluşturulan jet akışın hidrodinamik gücü ile oldukça yüksek derecede sıvı sirkülasyonu ve gaz dispersiyonu sağlanmaktadır. Atıksu arıtımında bu jenerasyonun, iki akışlı bir püskürtme başlığının (nozzle) tabana veya reaktörün üstüne yerleştirildiği, hava kaldırmalı reaktörlerde olduğu gibi perdeli veya emme tüplü çok çeşitli dizaynları kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi püskürtme çevrimli biyoreaktörlerin kare veya dairesel yapıları yanında su çıkışının alttan veya üstten olduğu farklı modifikasyonları mevcuttur. Ancak en yaygın olanı dairesel kesitli, emme tüplü, püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği ve çıkışın yine üstten yapıldığı tipleridir (Fakeeha *et al.* 1999; Jamshidi *et al.* 2001; Farizoglu *et al.* 2004; Salehi *et al.* 2005; Fadavi and Chisti 2005; Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005; Kouakou *et al.* 2005; Yıldız *et al.* 2005).

Püskürtme başlığının reaktör tabanına yerleştirildiği ve sıvı çıkışının reaktörün üstünden yapıldığı modifikasyonlar, atıksu arıtımında mevcut aktif çamur ile püskürtme başlığının tıkanması ihtimali ve oksijenin yeteri kadar sistemde kalamadan üst çıkıştan biyoreaktörü terk etmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği modifikasyonlar püskürtme çevrimli biyoreaktörün geliştirilmiş versiyonudur. Püskürtme başlığının reaktörün üstünde, emme tüpünün içerisine yerleştirilmesi ile sadece püskürtme başlığının tıkanması önlenmekle kalmayıp aynı zamanda gaz kabarcıkları, suyun kaldırma kuvvetinin aksi yönde hareket etmeye zorlandığı için kabarcıkların sistemde kalış süreleri de artırılmış olmaktadır. Bununla beraber su çıkışının tabandan yapıldığı reaktör tiplerinde, suyun sadece bir kısmı sirkülasyona girmekte ve önemli bir kısmı çıkışa yönelerek sirkülasyona girmeden reaktörü terk etmektedir. Bu nedenle sıvı fazın reaktör içerisinde kalış süresi azalmaktadır. Çoğu çalışmada bu çıkışın üstten yapılmasının K_{La} değerini iyileştirdiği gösterilmiştir (Jain *et al.* 1990; Velan and Ramanujam 1992; Padmavathi and Rao 1993; Prasad and Ramanujam 1995; Yıldız 1999).



Şekil 2.7. Püskürtme çevrimli biyoreaktör tipleri

Tüm bu değişimlere göre bir püskürtme çevrimli biyoreaktör (PÇB), püskürtme başlığının reaktörün üstüne emme tüpü içerisine doğru yerleştirildiği birbirine merkezlenmiş iki adet silindirik yapıdan oluşmaktadır. Bir sıvı sirkülasyon pompası tarafından reaktörün en üstüne gönderilen sıvı ve ayrı bir hattan gelen hava, bir jet meme içerisinden emme tüpünün içine püskürtülmektedir. Emme tüpünü boydan boya geçen hava ve sıvı karışımı reaktörün dibine ulaştığında iki silindirin arasından tekrar yükselir. Kesitteki değişimden dolayı sıvı hızı değişimi ile reaktörün üst kısmına gelen sıvı ve gaz kabarcıklarının bir kısmı, püskürtme başlığından çıkan sıvının sürüklenme kuvvetlerinden doğan hareket nedeniyle emme tüpüne tekrar girer. Geri kalan kısım ise reaktörün üst tarafındaki çıkıştan sistemi terk eder. Böylece su hava karışımının reaktör içerisindeki kalış süresi ve buna bağlı olarak da ϵ ve $K_L a$ artırılmış olur (Velan and Ramanujam 1992; Gaddis and Vogelpohl 1992; Prasad and Ramanujam 1995).

PÇB'ler klasik reaktörlerle karşılaştırıldıklarında gerek performans gerek verim açısından oldukça fazla avantajlara sahiptirler. Bu avantajlar, basit inşaat, düşük yatırım ve işletme maliyetleri, aynı enerji girdisiyle klasik reaktörlere göre daha fazla sirkülasyon, çok iyi seviyede gaz dispersiyonu, klasik karıştırmalı reaktörlere göre yüksek ısı ve kütle transferi, oldukça homojen konsantrasyon ve ısı profilinin sağlanabilmesi, reaktör içerisinde hareketli hiçbir parçanın bulunmaması ve pilot tesis ölçekten endüstriyel ölçüğe rahat geçiş olarak sıralanabilmektedir (Schügerl 1991; Velan and Ramanujam 1991; Prasad and Ramanujam 1995; Yıldız 1999).

PÇB'lerde elde edilen oksijen transfer kapasiteleri klasik aktif çamur havalandırıcılarında elde edilen değerlerden çok fazladır. Klasik aktif çamur havalandırıcıları 1-2,2 kg O₂/kWh arasında değişen miktarlarda oksijen iletim kapasitesine sahipken, bu değer PÇR'lerde 3-4 kg O₂/kWh değerine kadar ulaşabilmektedir (Bloor *et al.* 1995; Lübbecke *et al.* 1995). PÇR'ler iyi karışım özellikleri ve yüksek kütle transfer yetenekleri sayesinde endüstriyel atıksu arıtımında kullanım potansiyeli giderek artan bir konuma sahiptir (Petruccioli *et al.* 2002; Yıldız *et al.* 2005).

PÇB'ler membran prosesleri yardımıyla elde edilen biyokütlenin, karıştırma ve oksijen ihtiyacını fazlasıyla karşılayabilecek konumdadır. PÇB'lerde, reaktöre aktarılan güce bağlı olarak örneğin 5 kw/m^3 güç tüketimi ile 500 saat^{-1} gibi yüksek $K_L a$ değerleri elde edilebilmektedir (Yıldız 1999). Bu değer klasik havalandırma sistemlerinde 12 saat^{-1} civarındadır. Endüstriyel atıksu arıtımında halihazırda kullanılan yüksek performanslı reaktörlerin ve kullanıldıkları ülkelerin listesi Çizelge 2.1'de verilmektedir (Vogelpohl 2000).

Çizelge 2.1. Endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan yüksek performanslı reaktörler

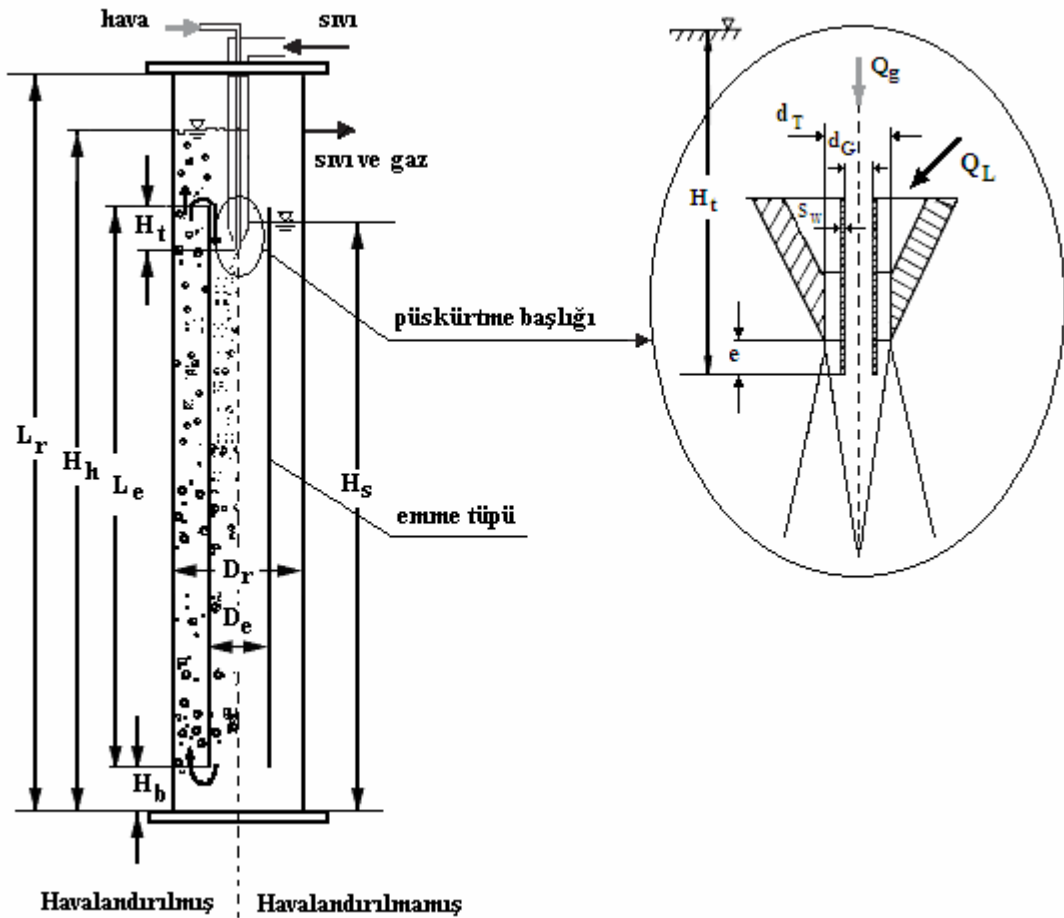
Endüstri	Atıksu	Konsantrasyon (mg/L)		Yük (kg /gün)		Reaktör Hacmi (m ³)	Ülke
		KOİ	BOİ ₅	KOİ	BOİ ₅		
Gıda	Süt	1200	1100	33,0	-	1	Almanya
Gıda	Süt	3700	2000	55,0	30	0,5	Almanya
Gıda	Maya	11 000	8000	1,80	1,5	25+10	Almanya
Cam	Proses	11 000		2,65		25	Almanya
Evsel	Evsel	600	300	720	360	25	Almanya
Baskı Tesisleri	Boya	30 000	12 000	450		12	Almanya
Et	Proses	2250	1500	15 000		5x40	Almanya
Kağıt	Proses	2500		8,8		5x30	Almanya
Kimyasal	Proses	4200	600	33	12	1	Norveç
Gıda	Yağ	4000	2000	550	270	5x3	İtalya
Gıda	Yağ	4000	2000	550	270	3x3	İtalya
Çöp alanı	Sızıntı Suları	3500	1720	970	480	3x10	Almanya
Kağıt	Proses	14 000		35		2x250	Norveç
Kağıt	Proses	1900	850	12	5,3	300	Kanada
Kağıt	Proses	3600		11,5		2x150	Fransa
Evsel	Karışık	450	220			4x1000	Çin
Çiftlik	Hayvan Gübresi	5000	2750	200		40	Güney Kore

Çizelge 2.1'den yeni nesil reaktörlerin özellikle yüksek miktarda KOİ yükü içeren atıksulara uygulandıkları görülmektedir. Biyolojik atıksu arıtımında organik yüklerin karşılanabilmesi için oksijen transfer kapasiteleri yüksek reaktörlerin kullanılması zorunludur. Dolayısıyla PÇR'ler yüksek kütle transfer özelliklerinden dolayı endüstriyel atıksuların arıtılmasında rahatlıkla kullanılabilir (Yenkie *et al.* 1992; Bloor *et al.* 1995; Lübbecke *et al.* 1995).

2.2.5. Püskürtme çevrimli biyoreaktörlerin performansını etkileyen faktörler

PÇB'lerde reaktör performansı dolayısıyla kütle transferi üzerinde etkili birçok parametre bulunmaktadır. PÇB'lerdeki yüksek $K_L a$ reaktöre aktarılan güç (E), reaktör ve emme tüpünün boyutları, jetin yapısı, hava debisi, sıvı debisi ve sıvının fiziksel ve kimyasal özellikleri ile değişmektedir. Bu parametreler prosesin özelliğine göre daha da artabilir. Bu değişkenler birbirleri ile de yakından ilişkilidir. Örneğin gaz ve sıvı debisi ile püskürtme başlığının tasarımı arasında ve benzer şekilde reaktörün alt ve üst yapıları ile emme tüpünün dış çapa oranı (D_e/D_r) gibi geometrik hususlarla diğer değişkenler arasında yakın ilişki vardır (Dutta and Raghavan 1987).

2.2.5.a. Biyoreaktör geometrisinin etkisi



Şekil 2.8. Püskürtme çevrimli biyoreaktörün geometrisi

PÇB'ün geometrisi açısından en önemli parametre D_e/D_r oranıdır. Bu oran üzerinde yapılan incelemelerde gaz tutulma ve K_{La} değerinin, D_e/D_r oranının ortalama 0,4 ile 0,6 arasında olduğu durumda maksimum olduğu anlaşılmıştır (Wachsmann *et al.* 1985; Dutta and Raghavan 1987; Karamanev *et al.* 1992; Padmavathi and Rao 1993; Prasad ve Ramanujam 1995). Ayrıca emme tüpü geometrisinin (daire en kesitli silindir, kare en kesitli dikdörtgen prizma, koni prizma) ϵ ve K_{La} üzerine etkisi incelenmiş ve çalışma şartlarına bağlı olarak kare en kesitli dikdörtgen prizmasında yüksek değerlere ulaşıldığı tespit edilmiştir (Farizoğlu 2003). Benzer şekilde emme tüpünün çarpma levhasına olan mesafesi de performans üzerinde etkilidir. Düşük püskürtme hızlarında emme tüpünün çarpma levhasına olan mesafesi 5 cm'den 7 cm'e çıkarıldığında sirkülasyon süresi azalmakta, daha yüksek değerlerde ise artmaktadır. Bu mesafenin optimum olarak 7 cm olduğu tespit edilmiştir (Velan and Ramanujam 1991; Prasad ve Ramanujam 1995). Velan and Ramanujam (1991) yaptıkları çalışmada, D_e/D_r oranı arttığında sirkülasyon hızının düşük püskürtme hızlarında hızlı bir şekilde azaldığını göstermişlerdir.

Emme tüpünün çapının artışıyla, bu tüpün kesit alanı artarken, emme tüpü ile reaktörün dışı arasında kalan bölgenin kesit alanının (A_b) azalmasına neden olmaktadır. Böylece emme tüpü içerisindeki gaz dispersiyonu ve emme tüpü ile reaktör arasındaki boşluğun kesit alanının, daralmasından dolayı bu bölgedeki sıvı hızı artmaktadır. Bu durum daha fazla gaz kabarcığının dış bölgeden emme tüpü içerisine çekilmesine yol açmakta ve bu da sisteme giren hava kabarcıklarının daha uzun süre içeride kalması anlamına gelmektedir. D_e/D_r oranı daha fazla arttırıldığında ise, emme tüpünün daha büyük kesit alanına sahip olması nedeniyle sıvı sirkülasyonu için gerekli sürücü kuvvet azalmakta ve dıştaki boşluk bölgesinden daha yüksek bir hızla yükselen hava kabarcıkları emme tüpü içerisine çekilemeden sistemi terk etmektedirler. Bir başka ifadeyle bu durum reaktör içerisindeki basınç kayıpları ve sirkülasyon süresi üzerindeki etkiler ile açıklanmaktadır. Reaktör içerisindeki basınç kayıpları iki kısımda meydana gelmektedir. Birinci basınç düşüşü püskürtme başlığının hemen çıkışında yaşanmaktadır. İkinci basınç kaybı ise emme tüpünün dış kısmı ile iç kısmı arasındaki farklı basınçlar yüzünden oluşmaktadır. Bu bölgedeki hız, sabit gaz akış hızında emme tüpündeki hızla ters orantılıdır ve sabit püskürtme hızlarında emme tüpünün çapı

azaldıkça azalmaktadır. PCB'lerde gaz/sıvı akışları için minimum basınç düşüşü ve böylece maksimum sirkülasyonun sadece geometriye bağlı olmadığı, aynı zamanda iki fazlı akışa da bağlı olduğu anlaşılmaktadır (Washman *et al.* 1985; Padmavathi and Rao 1993; Prasad ve Ramanjum 1995).

2.2.5.b. Püskürtme başlığı yapısının etkisi

Bu yapı gaz ve sıvı fazların birleşerek reaktörün içerisine girdiği ve ilk dispersiyonun gerçekleştiği parçadır. İç içe geçmiş sıvı ve gaz borularından oluşur ve reaktör ve emme borusunu ortalar. Çok farklı püskürtme başlığı dizaynı mevcuttur (Yıldız 1999). Ancak en yaygın olanı Şekil 2.8'de gösterilmektedir

Hava borusu ve jetin iç çaplarının boyutları değiştikçe, sisteme aktarılması gereken enerji de önemli oranda değişir. PCB'de sisteme aktarılan enerji miktarı, püskürtme başlığının ucundaki sıvının kinetik enerjisi olarak ölçülür ve (2.53) ifadesi yardımıyla kolaylıkla bulunabilir (Dutta and Raghavan 1987; Gaddis and Vogelpohl 1992).

$$E = Q_L \cdot \Delta P = Q_L \cdot \left(\rho \cdot \frac{v^2}{2}\right) \quad (2.53)$$

(2.52) ifadesindeki sıvı hızı (v), jet yapısındaki hava ve sıvı borularının kesit alanları farkına bağlı olarak değişir. Aynı sıvı ve gaz debilerinde, ancak farklı püskürtme başlığı yapılarında sisteme aktarılan enerjilerin değişmesi, kütle transferi üzerinde önemli etkilere sahiptir (Warnecke *et al.* 1988).

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi püskürtme başlığında her iki hattın birbirlerine göre mesafesi (e), sıvı hızı (v), hava ve sıvı borularının çapları ve boru kalınlığı (d_G , d_T , S_W), püskürtme başlığının emme tüpü içerisindeki batma derinliği (H_I) gibi çok sayıda etkili parametre bulunmaktadır. Özellikle aynı hava debilerinde, e değerinin 18 mm olması durumunda $K_L a$ değerinin en üst değere ulaştığı saptanmıştır. Püskürtme başlığının

hemen çıkışında hava kabarcıkları ve sıvı tanecikleri arasında yoğun bir etkileşim vardır ve buna ilk karışım adı verilmektedir. Daha sonraki karışımlar reaktör içerisindeki türbülansın bir sonucudur (Washman *et al.* 1984, 1985).

PÇB'lerde gaz fazın sıvı içerisindeki dispersiyonu, iki şekilde gerçekleşmektedir. İlk dispersiyon sıvı ve gaz fazların ilk buluştuğu püskürtme başlığının çıkışında, ikinci dispersiyon ise sıvının reaktör içerisinde dağılması sırasında meydana gelmektedir. Birinci dispersiyon bölgesinde son derece yüksek hızla gelen sıvı, gaz fazı çok küçük kabarcıklara parçalar. Daha sonra reaktörün altına doğru sürüklenen bu kabarcıklar ikinci dispersiyon bölgesine girerler. Bu bölgedeki sıvı basıncının artmasıyla gaz fazın çözünürlüğü artmakta ve kütle transferi yükselmektedir. Diğer önemli dispersiyon bölgesi ise sıvı ve gaz fazın emme tüpünü terk ettikten sonra reaktör tabanına çarparak dağılması esnasında gerçekleşir (Wachsmann *et al.* 1984; Dirix and Wiele 1990; Velan and Ramanujam 1992; Gaddis and Vogelpohl 1992; Prasad and Ramanujam 1995).

Püskürtme başlığının emme tüpünün girişine olan mesafesi sirkülasyon süresi açısından önemlidir. Batma derinliği arttıkça sirkülasyon süresi azalmaktadır. Diğer taraftan batma derinliği azaldıkça sirkülasyon yolu ve böylece kabarcıkların sistemde kalış süreleri artmaktadır. Ancak düşük batma derinliklerinde emme tüpünün üst girişinde emme tüpünün dışındaki bölgeden gelen kabarcıkları tekrar sirkülasyona sokmak için daha büyük bir sürücü kuvvet oluşturulmaktadır (Padmavathi and Rao 1993; Jianping *et al.* 2000; Jianping *et al.* 2002). Ayrıca Velan and Ramanujam (1991) yaptıkları çalışmada püskürtme başlık çapının artışıyla sirkülasyon süresinin azaldığını tespit etmişlerdir.

PÇB'lerde içeri emilen veya verilen havanın mümkün olduğu kadar içeride tutulması reaksiyonun etkinliği açısından son derece önemlidir. Sirkülasyon sürelerinin ve gaz tutulma miktarlarının artışı, özellikle biyolojik reaksiyonlarda sisteme verilen oksijenin kullanımını arttırmaktadır. Dolayısıyla sisteme gönderilen oksijenin büyük bir kısmı kullanıldığından, reaktörün oksijen iletme kapasitesi yükselmektedir (Velan and Ramanujam 1992; Prasad and Ramanujam 1995).

2.2.5.c. Gaz debisinin ve sıvı debisinin etkisi

Sisteme sağlanan gaz debisi K_{La} ve ϵ değerleri üzerinde rol oynayan en önemli parametrelerden biridir. Gaz sirkülasyon hızının ve sisteme aktarılan enerjinin artması, sistemin kütle transfer katsayısını arttırmaktadır. Bunun sebebi, yüksek gaz debilerinde gaz tutulma değerleri ve gaz sıvı ara yüzeyinin artması ile açıklanmaktadır (Washman *et al.* 1985; Velan and Ramanujam 1991; Prasad and Ramanujam 1995; Jamshidi *et al.* 2001; Jianping *et al.* 2002)

PÇB'lerde sisteme hava gönderilmesi iki türlü gerçekleştirilebilir. Bunlar ejektör ve injektör işlemler olarak isimlendirilirler. Ejektör işleminde, püskürtme başlığının ucundaki ve dışarıdaki basınç farkından dolayı, dışarıdan hiç hava verilmese dahi, sistemin içine hava emilmesi gerçekleşmektedir. birim hacim başına harcanan güce (E/V) püskürtme başlığının geometrisinden büyük ölçüde etkilenmekte olup, ejektör durumunda E/V değerindeki artışlara göre emilen hava miktarı artmaktadır. Ayrıca emilen gaz debisi havalandırma tüpünün iç çapının artışıyla artmaktadır. Ancak ejektör işleminde ϵ değerleri, E/V değerlerinin artışı ve D_e/D_r değişikliklerden etkilenmemektedir. İnjektör işleminde ise artan D_e/D_r oranı ile ϵ artmakta ve belli bir değerde maksimum olmaktadır (Washman *et al.* 1985; Karamanev *et al.* 1992; Prasad and Ramanujam 1995).

Gaz debisine benzer şekilde sıvı debisi de kütle transfer katsayıları ve reaktör performansları üzerinde önemli etkilere sahiptir. Gaz ve sıvı hızlarının artışı K_{La} ve ϵ değerlerini yükseltmektedir (Xianliou *et al.* 1992; Warnecke *et al.* 1988). PÇB'de, sistemde kullanılan enerji bir sıvı sirkülasyon pompası tarafında üretilen sıvı jetinin kinetik enerjisinden sağlandığı için, sıvı hızı direkt olarak sağlanması gerekli kinetik enerji ile ilişkilendirilebilir. Yani artan sıvı hızı artan enerji tüketimi demektir. Herhangi bir gaz hızında hem gaz hem de sıvının sirkülasyonunun sağlanabilmesi için sıvı hızının kabarcıkların hızını aşması gerekir. Sabit bir gaz hızında, gaz ve sıvının tam bir sirkülasyonu için gerekli minimum sıvı hızı; gaz emme tüpünün artışıyla artmaktadır.

Sistem kritik sıvı hızının altında işletilirse gaz kabarcıkları emme tüpünün içerisinde yukarı doğru yükselir (Padmavathi and Rao 1993). Sıvı hızının ya da E/V 'nin artmasının K_{La} üzerinde değişik etkileri vardır. Sıvı hızının artırılması K_{La} değerini belli bir değere kadar yükseltmektedir (Dutta and Raghavan 1987; Dirix and Wiele 1990; Velan and Ramanujam 1991; Velan and Ramanujam 1992).

Prasad and Ramanujam (1995) yaptıkları çalışmada E/V 'nin 2 kW/m^3 değerinden sonra K_{La} değerlerinde azalmalar gözlemişlerdir. Diğer bir çalışmada bu değer $2,5 \text{ kW/m}^3$ olarak belirlenmiştir (Washman *et al.* 1985). Bu durum reaktördeki akış rejimlerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. $2-2,5 \text{ kW/m}^3$ değerine kadar, hava kabarcıkları üniform bir yapı içerisindeyler. Ancak artan sıvı hızı nedeniyle akış üniformdan türbülans akıma dönmektedir. Bu geçiş bölgelerinde artan girdaplar nedeniyle gaz kabarcıkları birleşmekte ve sistemde sirkülasyona uğramadan sistemi terk etmektedir. Hava kabarcıklarının birleşmesi sebebiyle kütle transferi için gerekli gaz-sıvı ara yüzeyini azaltmaktadır (Prasad and Ramanujam 1995).

Biyoreaktörlerde, sisteme gönderilen hava kabarcıklarının sistemi terk etmesi “geri karışım” (backmixing) olarak isimlendirilmektedir. Sistemden kaçan gaz miktarı ne kadar az olursa, kütle transferi de o kadar yüksek olmaktadır. E/V değerinin daha fazla artması durumunda sıvı sirkülasyonu artışı ile K_{La} değerleri tekrar artabilir. Yapılan çalışmalar, K_{La} değerlerinin artışında gaz debisinin sıvı debisinden yani E/V değerinden daha etkili olduğunu göstermiştir (Washman *et al.* 1985; Padmavathi and Rao 1993; Prasad and Ramanujam 1995; Jianping *et al.* 2002).

2.2.5.d. Sıvının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin etkisi

Oksijen transferi aerobik proseslerde son derece önemli olduğu kadar yeterli oksijenin sağlanamaması proses performansını olumsuz şekilde etkilemektedir. Oksijen transferi büyük ölçüde gaz yüzey alanına bağlı olduğundan, yüksek gaz sıvı ara yüzey alanı sağlamak için hava genellikle küçük kabarcık şeklinde dağıtılır. Hava başlangıçta küçük

dağıtılmasına rağmen kabarcıklar dağıtıcıdan uzaklaştıkça biyoreaktör içinde bütünleşmeye başlarlar. Bu bütünleşme sıvının fizikokimyasal özelliklerine, operasyon şartlarına ve biyoreaktör dizaynına bağlıdır. Biyoreaktörlerde katı partiküller; enzimler, mikroorganizmalar ve bunlar için sağlanan destek materyallerden oluşur ve besi kültürlerinin çoğunda, hücreler tarafından üretilen proteinler veya besideki ölü hücrelerden türeyenler gibi metabolitler kabarcık bütünleşmesini dereceli olarak inhibe ederler. Sonuç olarak, daha küçük kabarcıklar zamanla oluşur ve beside güçlü bir köpürme yönelimi gelişirken gaz tutulma ve K_{La} değerini artırır (Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005).

Atıksu içeriğinde iyonik tuz ve nütrientlerin bulunması mikroorganizmaların oksijen tüketim hızlarını da oldukça artırmaktadır. Bu nedenle üç fazlı sistemlerin önemi artmaktadır. Yapılan çalışmalarda katıların düşük konsantrasyonlarında K_{La} değerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. Ancak belirlenen optimum değer üzerinde katı konsantrasyonu K_{La} değerini düşürmüştür. Düşük katı konsantrasyonlarının etkisi, sirkülasyon sırasında hava kabarcıklarının etrafını saran film tabakasının katı partikülleri tarafından dağıtılması ve böylece kütle transfer direncinin azaltılması şeklinde açıklanabilir. Jianping *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada gaz-sıvı-katıdan oluşan üç fazlı PÇR'de partikül boyutu ve yoğunluğu arttıkça K_{La} değerinin arttığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni, boyutu ve yoğunluğu büyük olan partiküllerin daha küçük partiküllerden gaz kabarcıklarını daha kolay parçalama ve dağıtma etkisine atfedilmektedir. Bu sayede gaz-sıvı ara yüzeyinin artması ile K_{La} değeri küçük boyutlu ve yoğunluklu partiküllerden daha büyük olmaktadır. Ancak, PÇB'lerde gerçekleştirilen çalışmalar, katı madde konsantrasyonunun daha fazla artmasıyla biyoreaktör içerisindeki oksijen konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir (Prasad and Ramanjum 1995; Jianping *et al.* 2000; Jianping *et al.* 2002).

Kabarcıkların bütünleşmesi ve K_{La} değeri üzerinde etkili bir diğer parametre sıvı içerisindeki kirletici tipidir. Çünkü bu maddeler sıvının fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedirler. Atıksular üretildikleri kaynağa bağlı olarak, yüzey gerilimini azaltan sentetik maddeler olan yüzey aktif maddeleri (surfektanlar) içerebilirler. Bu

maddeler, azalan yüzey gerilimi nedeniyle kabarcıkların birleşmesini önlemekte ve böylece etkin yüzey alanını oldukça arttırmaktadır. Ancak köpük oluşumunun ciddi problemler oluşturması nedeniyle, yüksek oksijen transfer özelliğine sahip köpüksüz kültürler arzu edilir (Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005).

Flores-Cotera and Garcia-Salas (2005) bir PÇB’de *Candida utilis* mayasını kültürleyerek, surfektan miktarlarına uygun olarak köpük oluşturmayacak şekilde havalandırma ile kabarcıkların bütünleşmediği, gaz tutulma ve oksijen transferinin arttığını göstermek üzere çalışma yapmışlardır.

Fakeeha *et al.* (1999), atıksularda bulunması muhtemel surfektanlarla PÇR’de yaptıkları çalışmada, surfektan konsantrasyonunun artışı ile K_{La} ’nın arttığını tespit etmişlerdir. Bunun yanında suda bulunan organik kirleticiler suyun viskozitesini etkilemektedir. Organik kirleticileri temsil eden glikoz ile yaptıkları deneylerde, %4’lük (ağırlıkça) bir glikoz ilavesi ile suyun viskozitesinde %17,5’lik bir artış olduğunu göstermişlerdir. Su ortamında glikozun mevcudiyeti ile yükselen viskozite oksijen moleküllerinin hareketliliğini azaltmaktadır. Aynı zamanda viskozitenin artışı ile reaktörde daha büyük kabarcıklar oluşmakta ve böylece a değeri azalmaktadır. Düşen sıvı faz kütle transferi katsayısı ve azalan etkin ara yüzey alanı ile K_{La} değerlerinde önemli düşüşler meydana geldiği görülmüştür. Viskozite artışının oluşturduğu diğer önemli etki ise sisteme oksijen temini için gerekli güç miktarlarında artış olarak sayılabilir (Velan and Ramanjum 1992; Fakeeha *et al.* 1999; Jianping *et al.* 2000; Jianping *et al.* 2002). Atıksu ortamındaki mikroorganizmalar ortamda bulunan kirleticilerin birbirleri ile çatışan etkilerine maruz kalabilirler. Hem yüzey aktif madde hem de polimerlerin ortamda birlikte bulunması halinde K_{La} değerleri yalnız polimer bulunması durumundan daha yüksek bulunmuştur (Fakeeha *et al.* 1999).

Atıksularda fenol gibi toksisiteye sahip çoğu organik bileşikler K_{La} değerini etkilemekle birlikte biyolojik arıtımda, biyolojik indirgenmeye karşı direnç gösterirler. Bu nedenle PÇB’de fenollü atıksuların arıtımının ve K_{La} değeri üzerine etkisinin ne olduğu bilinmemektedir. Klasik reaktörlere göre çok fazla miktarda biyokütle içeren, kütle

transfer ve karıştırma yetenekleri yüksek püskürtme çevrimli türü yeni nesil biyoreaktörlerde fenol gibi biyolojik olarak zor parçalanan maddeler içeren atıksuların arıtımına yönelik ayrıntılı araştırmalar literatürde yeterince incelenmemiştir.

2.3. Fenol ve Fenollü Atıksuların Arıtılması

2.3.1. Fenolün tanımı ve önemi

Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyiimi polifenoller, klorofenoller ve fenoksitler ile çeşitli biçimlerde birbirine benzeyen kimyasal bileşikler kapsamaktadır. Fenoller bir benzen ya da benzenoid halkasına direkt olarak bağlanmış hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Fenol, bu grubun ana bileşiği olan monohidroksibenzen'e (C_6H_5OH) verilen spesifik bir isimdir ve aynı türden bileşiklerin toplam konsantrasyonu olarak ifade edilmektedir. Fenol ilk olarak 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve "karboksilik asit" olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra I. Dünya Savaşı yıllarında fenolün, benzene sülfonlanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde tek kaynak olma özelliğini korumuştur. Bugün fenol tamamen sentetik yöntemlerle elde edilmektedir. Saf fenol renksiz, hoş kokulu, iğnemi görüntülü, havada kırmızılaşan, beyaz kristal yapıda bir kimyasal maddedir. $43^{\circ}C$ civarında erir ve kaynama noktası $182^{\circ}C$ 'dir. Kaynama noktaları aromatik hidrokarbon ve halojen bileşiklerinden daha yüksektir. Teknik saflık dereceleri %82-84 ve %90-92 dir. Kristalleşme noktası $40-41^{\circ}C$ ve yoğunluğu 1,066'dır. Fenol sudan daha yavaş buharlaşır ve sudaki çözünürlüğü $20^{\circ}C$ 'de 60 g/L'dir. Fenolün sıvı çözeltisi zayıf asit gibi davranır (Anonim 1985; Schwartz 2002).

Fenol en eski dezenfektanlardan biridir. Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Alkil zincirindeki karbon sayısı 6 iken öldürücü etki maksimuma erişir. Bir antiseptiğin mikroorganizmaları öldürücü özelliği fenolünkine göre ölçülür ve mikrop öldürücü ilacın öldürme gücü

fenol katsayısı adı verilen bir katsayı ile belirtilir. Fenollerin klor türevleri özellikle bakteri ve mantarlara karşı çok etkindir. Örneğin pentaklorfenol mantarlara, kalas ve tahtaları çürümelerden ve termitlerden korumak için kullanılır. Klor bağlanmış difenol bileşiklerinden 2,2- dihidroksi -3,3 -5,5 -6,6 -heksaklordifenil metan (heksaklorofen) mikrop öldürücü sabunların, diş macunlarının ve çeşitli koku gidericilerin yapımında kullanılır (Uyar 1983).

Fenol çok yönlü endüstriyel organik kimyasallardan biridir. Evsel ve endüstriyel alanda kullanılan bir çok ürünün başlangıç noktasıdır. Fenolün dünyadaki ve Türkiye'deki başlıca ticari uygulamalarından ikisi Bisfenol A ve fenol-formaldehit reçine üretimidir. Bunlar 2001 yılı dünya fenol tüketiminin sırasıyla %37 ve 30'unu oluşturmaktadır. Fenolik reçineler kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalinde kullanılmaktadır. Bisfenol A (difenil propan); epoksi, polikarbonat, fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Boya ve ilaç endüstrisinde kullanılan klorofenoller, reçineler, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler, pestisitler, plastikleştiriciler ve antioksidan üretiminde kullanılan oktik fenoller yine fenolden elde edilen önemli bileşiklerdir. Ayrıca çeşitli fenol türleri olan salisilikasit; aspirin, boya ve ilaç sanayisinde, anisol; insektisit ve parfüm yapımında çözücü olarak, pikrikasit; boya, ilaç ve patlayıcı endüstrisinde, fenilfosfatlar; plastikleştiriciler ve hidrolik akışkan üretiminde, anilin ise; boya, kauçuk, ilaç sanayisi ve izosiyanatların üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır (Anonim 1985; Ferreira *et al.* 2005).

2.3.2. Fenolün toksik etkisi

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenol ve homologlarının hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkileri vardır. Bu nedenle kullanılırken deriye temas ettirilmemeli ve buharları solunmaktan kaçınılmalıdır. 0,01-0,1 mg/L fenol içeren içme suyunda fenol varlığı tat ve koku olarak anlaşılabilir. Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere

neden olabilir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir. Deriyi acısız beyazlatması yada aşınmayla kızartması lokal etkileri arasında sayılabilir. Yüksek konsantrasyonların deri ile teması durumunda derinin maruz olunan yerinde ağrılar başlar, duyarsızlaşır ve deri beyazdan kırmızı üzerinden kahverengiye dönen bir renk alır. İleri aşamalarda fenol kangreni meydana gelir. Fenolün solunması halinde iştahsızlık, kilo kaybı, baş ağrısı, baş dönmesi gözlenir. Ağız yoluyla alınması halinde ağız, yemek borusu ve midede ağır tahribatlara yol açar. Bir insanı öldürmede rapor edilen en düşük fenol dozu 4,8 g'dır ve 10 dakikada ölüm meydana gelir. Birkaç dakika havadaki fenolün yüksek konsantrasyonlarına maruz kalan hayvanlarda akciğer tahribatı gözlenir. Bazı durumlarda ölüm gerçekleşir. Plankton balık ve sıcak kanlı hayvanlara toksik etkisi kanıtlanmıştır. Küçük memeli hayvanlar için zararlılık konsantrasyonu 420-1300 mg/kg; balıklar için 1-63 mg/L; algler için 40 mg/L; küçük yengeçler için 16 mg/L'dir. Tatlı su organizmaları için de oldukça toksik olan fenolün 0,1-0,2 mg/L'si balıkların tadını bozmaktadır. 3-7 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda ise öldürücü olabilir (Anonymous 1998; Yener ve Aksu 1999; Yang *et al.* 2006).

2.3.3. Endüstriyel kirletici olarak fenol

Fenoller oldukça toksik olmaları ve çevrede birikme ihtimallerinden dolayı EPA'nın (Environmental Protection Agency) birincil kirletici olarak listelediği kirleticilerdendir. Günümüzde çeşitli endüstriyel atıksularda mevcuttur. Ham petrol ve petrokimya, kömür koklaştırma ve fenol üretim endüstrisinden deşarj edilen yaygın bir kirleticidir. Rafinerilerden 6-500 mg/L, koklaştırma operasyonlarından 28-3900 mg/L, kömür proseslerinden 9-6800 mg/L ve petrokimya endüstrisinden 2,8-1220 mg/L değerlerinde atıksu çıkmaktadır. Fenoller kömür gazlaştırma ve sıvılaştırma proseslerinin yoğun çıkış akımlarında mevcut esas organik içeriklerdendir. Fenollerin endüstride kullanım alanı çok geniş olduğundan çıkış sularında fenol içeren diğer kaynaklar, ilaç ve kozmetik sanayi, plastik ve sentetik reçine, kereste üretimi, boya, kağıt hamuru ve kağıt endüstrileri, tekstil ve zeytinyağı endüstrisi (0,1-1600 mg/L) gibi endüstrilerden de deşarj edilmektedir. Deri ve fotoğraf endüstrisi atıksularında da trihidroksifenol olan

prigallol bulunur ve bu atıksular demir içeren yüzeysel sulara deşarj edildiklerinde; mürekkebiimsi demir III prigallat oluştururlar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. Klor içermeyen sularda maksimum izin verilen fenol konsantrasyonu 0,1 mg/L iken klorlu sular için bu değer 0,001-0,002 mg/L olmaktadır. İçme sularında ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suların tadını bozar. Su kaynakları için kabul edilen bazı standartlar 1-2 ppb kadar düşüktür. EPA yüzey sularının 1 ppb'den fazla fenol içermemesi gerektiğini belirtmektedir (Kumaran and Paruchuri 1997; Garcia Garcia *et al.* 2000; İleri 2000; Aggelis *et al.* 2003; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Li *et al.* 2004; Ferreira *et al.* 2005; Yang *et al.* 2006).

Fenol, kömür katranının bir parçası olduğundan organik materyallerin doğal olarak ayrışması sırasında da oluşur. Orman yangınlarına bağlı olarak atmosfer ve topraktaki konsantrasyonlarında önemli artışlar söz konusudur. Ayrıca fenolün 0,3-2,0 mg/L konsantrasyonları egzoz gazlarından ortaya çıkmaktadır. Sigara içilmesinin bir parçası olarak kapalı ortamlarda tespit edilen fenol düzeyleri genellikle 10 ppb'nin altındadır (Montizaan 1994; Kumaran and Paruchuri 1997).

2.3.4. Fenol giderme yöntemleri

Yüksek fenol kirliliği içeren atıksulardan fenolü gidermek için çeşitli ayırma işlemleri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Fenollü atıksular için genellikle, biri yıkma-yok etme prosesi prensibine, diğeri geri kazanım veya rejenerasyona dayanan iki tip arıtım prosesi uygulanmaktadır. Fenolün giderimi için önerilen bazı metotlar;

- Ekstraksiyon,
- Adsorbsiyon,
- Membran ayırma,
- Biyolojik indirgeme,

- Ozonlama,
- Termal bozunma

olarak sıralanabilir (Xu *et al.* 2006).

2.3.4.a. Kimyasal yöntemler

Kömür gazlaştırma prosesi çıkış suları yüksek konsantrasyonlarda fenol içermektedir. 3000 mg/L'den fazla fenol konsantrasyonları olan çıkış suları mikroorganizmalar için öldürücüdür. Bu da klasik biyolojik yöntemlerle arıtımı imkansızlaştırmaktadır. Böyle durumlarda, kömür gazlaştırma atıksularındaki gibi yüksek fenol içeriği olan atıksular ön arıtıma tabi tutulurlar. Bazen de yüksek fenol çıkışı olan bu proseslerden fenolün hammadde olarak geri kazanılması cazip hale gelmektedir. Ancak geri kazanım oldukça pahalı bir yöntem olmakla birlikte bu amaçla en etkili ve en çok kullanılan metot, çözücü ekstraksiyonudur. Geri kazanım için performans ve ekonomik açıdan değerli olabilecek değişik çözücü ekstraktların denendiği pek çok çalışma yapılmaktadır. Ekstraksiyon için NaOH, *N*-octanoylpyrrolidine (OPOD), diisopropil eter (DIPE), butil asetat, metil isobutil keton (MIBK), tributil fosfat (TBP)-kerosen, 1-oktanol gibi çözücüler kullanılmaktadır (Li *et al.* 2004; Ferreira *et al.* 2005; Xu *et al.* 2006; Yang *et al.* 2006).

Fenollerin geri kazanımı yerine arıtımı için kullanılan arıtım teknolojileri incelendiğinde, fenollü atıksuların genellikle biyodegradasyon, termal bozunma ve adsorpsiyonla arıtıldığı görülmektedir. Fenol konsantrasyonu düşük olduğu zaman, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleri de kullanılmaktadır (Yener ve Aksu 1999; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Li *et al.* 2004).

Termal bozunma 15 000 mg/L kadar yüksek fenol konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtımı için kullanılabilir. Fakat yüksek enerji ihtiyacı yüzünden sadece küçük ölçekte kullanılmaktadır. Tipik bir termal bozunma metodu olan ıslak hava oksidasyonu genellikle 200-330°C sıcaklık ve 2-20 MPa basınç aralığında yürütülmektedir. Bu

yüzden termal arıtım fenol indirgenmesinde ekonomik olarak etkili bir metot değildir. Adsorbsiyon seyreltik fenollü atıksuların arıtımı için etkili bir metottur. Ancak aktif karbon veya kömür külü ve diğer sorbentlerin nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle yüksek fenol içerikli atıksuların arıtımında kullanılmamaktadır (Yener ve Aksu 1999; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Li *et al.* 2004).

Yener ve Aksu (1999), aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur üzerine fenol ve fenol türlerinin adsorpsiyonunda, 500 mg/L fenol konsantrasyonu için sırasıyla %25 ve %21 verim elde edebilmişlerdir. 25 mg/L fenol için dahi en yüksek verimi %76 olarak belirlemişlerdir.

Ahmaruzzaman and Sharma (2005), fenol arıtımı için çok değişik adsorbentlerle çalışmışlardır. Birkaç tekniğin bir arada gerçekleştirildiği çalışmalarda vardır (Polaert *et al.* 2002; Lin ve Wang 2002; Kujawski *et al.* 2004). Kujawski *et al.* (2004) iki farklı ayırma tekniği olarak membran tekniği ve adsorpsiyonu birlikte kullanmışlardır. Lin ve Wang (2002), oldukça yüksek fenol konsantrasyonlarına kimyasal çöktürme ve adsorbsiyon tekniğini uygulamışlardır.

Özbelge *et al.* (2002), kauçuk ve tekstil endüstrisi atıksularından fenolik bileşiklerin gideriminde, fiziko-kimyasal yöntemler ile fenolün koagülasyonu için farklı tipte koagülantlar kullanarak, en yüksek 765 mg/L fenolik bileşik içeren besleme atıksuyunu %95 verimle uzaklaştırmışlardır.

Sıvı membranla ayırma (Park *et al.* 2006), katı membranlı ekstraksiyon (Gonzalez-Munoz *et al.* 2003), elektrokimyasal oksidasyon (Körbahti and Tanyolaç 2003) ve ozonlama (Wu *et al.* 2000; Canton *et al.* 2003; Zhu and Xu 2004) gibi değişik işlemler kullanılmasına rağmen fenolün arıtımı için en çok kullanılan yöntem biyolojik arıttır.

2.3.4.b. Biyolojik yöntemler

Adsorpsiyon ve çözücü ekstraksiyonu kirleticinin bir fazdan diğer faza transfer edildiği, kimyasal oksidasyon ise genellikle dönüşümün yetersiz olduğu yöntemlerdir. Fenolik bileşikler arıtmak için biyolojik metotlar, fenolün tam mineralizasyonunun gerçekleştiği ve çevresel açıdan kabul edilir son ürünlerin oluştuğu, nispeten düşük maliyetleri ile tercih edilmektedirler. Genellikle aerobik biyolojik metotlar kullanılmaktadır. Bu sistemlerin yüksek enerji ihtiyacı ve çamur miktarları anaerobik biyolojik yöntemlerin kullanılmasını doğursa da, aerobik mikroorganizmalar toksik bileşikler indirgemekte anaerobik mikroorganizmalardan daha etkili oldukları, anaerobik mikroorganizmalardan daha hızlı çoğalıp, organik bileşikler inorganik bileşiklere (CO₂, H₂O) dönüştürdükleri için daha çok tercih edilmektedirler (Kim *et al.* 2002; Sarfaraz *et al.* 2004).

Fenolü aerobik şartlarda giderebilen mikroorganizmalar ilk olarak 1908 yılında izole edilmiştir ve aerobik mikroorganizmalar *Achromobacter spp*, *Vibrionaceae*, *Flavobacterium spp*, *Streptomyces spp*, *Micrococcus*, *Aeromonas spp*, *Aspergillus niger*, *Mycobacterium spp*, *Pseudomonas sp.*, *Alcaligenes sp.*, *Azotobacter sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Phanerochaete sp.* ve *Cryptococcus sp.*'den oluşmaktadır. Fenol giderebilen diğer mikroorganizmalar; *Acinetobacter calcoaceticus*, *Bacillus stearothermophilus*, *Nocardia sp.*, *Ralstonia eutropha*, *Rhodococcus sp.*'dir. Ayrıca *Trichosporon cutaneum*, *Candida sp.*, *Fusarium sp.* gibi birkaç maya türünün de fenol giderme yeteneğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Yang and Humphrey 1975; Lallai and Mura 1989b; Kumaran and Paruchuri 1997; Maskow and Babel 1998; Ruiz-Ordaz *et al.* 2001; Kim *et al.* 2002; Quan *et al.* 2004).

Ruiz-Ordaz *et al.* (2001), yüksek oranda fenol içeren atıksuların arıtımını bir maya türü olan *C. tropicalis* ile aerobik şartlar altında gerçekleştirmişlerdir. Maya yetiştirmek için çok kademeli bir gaz-sıvı kontaktör kullanılmış olup çalışmada fenol giderim veriminin %98'den fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Fenolik bileşikler, aralarında var olan yapısal ve toksisite farklılığı nedeniyle, her bir bileşiği indirgemek için çeşitli bakterilerin özel miktarlarda olmasını gerektirir. Karışım kültürü eş zamanlı olarak birkaç çeşit mikroorganizmanın kültürlenmesi anlamına gelmektedir. Karışım kültürü belirli ve belirsiz tiplerden oluşur ve aktif çamur prosesleri belirsiz karışım kültürünün bir örneğidir. Toksisitesi yüksek ve parçalanmaya dirençli bileşikler içeren atıksuların, aerobik şartlar altında atıksuyu okside eden kompleks bir mikroorganizma grubu olan aktif çamurla arıtımı için, genellikle adaptasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Eğer bu maddeleri indirgeyen mikroorganizmalar ilave edilirse, adaptasyon süresi azaltılabilir ve etkinlik artırılabilir. Bunu yapmak için saf kültür veya belirli karışım kültürlerin çalışılması önemlidir. Araştırmalar için uygun bakteri grupları var olmasına rağmen arıtımı yürütmek için uygun tipte reaktörde gereklidir (Kim *et al.* 2002).

Fenolün hangi biyolojik yöntemle giderileceği atıksudaki diğer kirletici parametrelere ve reaktöre bağlı olarak seçilebilmektedir. Örneğin fenol içeren atıksuyun nitrat içerdiği de düşünülürse denitrifikasyon prosesi ile fenolün giderimi cazip hale gelmektedir.

Swapna *et al.* (2002), denitrifikasyon yapan bakteri kültürleri ile fenolün ve diğer fenolik bileşenlerin anoksik ortamda giderimini incelemişlerdir. *Alcaligenes faecalis* ve *Enterobacter species* olarak belirlenen karışık kültürler ile çalışmışlardır. Bu şartlar altında fenolün (>600mg/l) yüksek konsantrasyonlarının gideriminin başarıldığını ortaya koymuşlardır. p-Hydroxybenzoic acid, fenol giderimi boyunca bir ara ürün olarak belirlenmiştir. Kinetik sabitler, maksimum spesifik büyüme oranı μ_{max} , K_i ve K_s değerleri sırasıyla 0,206, 113 ve 15 mgfenol/L olarak bulunmuştur. Tanımlanan kültür 3 yıldan daha fazla uygun fenol giderme yeteneğiyle kalabilmektedir. Bu nedenle fenol içeren endüstriyel atık suların anoksik arıtım uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Sarfaraz *et al.* (2004), granuler anoksik çamur kullanarak yüksek fenol konsantrasyonunun arıtımını araştırmışlardır. Klasik sürekli beslemeli reaktörlerden daha avantajlı olan ardışık kesikli reaktörü tercih ettikleri çalışmalarında, 6,4 kg

KOI/m³gün'lük yük altında 1050 mg/L fenol içeriğinin 6 saatlik döngü periyoduyla fenolün %80'ini uzaklaştırmışlardır. Doldurma sürelerinin 2 saate kadar düşürüldüğü doldurma/reaksiyon oranının 1 olarak sabit tutulduğu denemelerde, 1150 mg/L fenol yüklemesi için giderim oranı %56'ya kadar azalmıştır.

Norma Khoury *et al.* (1992), çalışmalarında denitrifikasyon yapan bakteri türleri tarafından kesikli ve sürekli kültürlerde fenolün anaerobik giderimini incelemişlerdir. Anaerobik giderim nitrata bağlıdır ve fenolün 4 mM'ın üstündeki konsantrasyonlarının 2 ile 5 gün içerisinde giderildiğini belirtmişlerdir. Kültürlerin sistemden yıkanıp atılması 0,084 sa⁻¹ dilüsyon hızında meydana gelmiştir. Maksimum spesifik büyüme oranı, 0,091 sa⁻¹, doygunluk sabiti 0,491 mgfenol/L, gerçek dönüşüm oranı 0,57 mgkuru ağırlık/mgfenol olarak bulunmuştur. Haldene inhibisyon sabiti kesikli kültür verisinden 101 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Atıksuda bulunan diğer kirleticilere bağlı olarak anaerobik-aerobik hatta anaerobik-anoksik ve aerobik fenol arıtımı ardışık şekilde yürütülmektedir (Suidan *et al.* 1988; Bhattacharya *et al.* 1996; Yamagishi *et al.* 2001; Chakraborty and Veeramani 2005). Yamagishi *et al.* (2001) tek kademeli aktif çamur membran biyoreaktörde nitrifikasyonu inhibe eden fenol varlığında sentetik atıksudan amonyağın eşzamanlı giderimini araştırmışlardır. Bu sistemde çapraz akış membran filtrasyonu kullanılmış ve 8000 mgVSS/L'de amonyak nitrata oksitlenirken, fenolün tamamının giderildiği bildirilmiştir. 15 yıllık fenole alışık aktif çamur kullanılmıştır. Amonyakın giderimi için uzun dönem reaksiyon süresinde fenolün varlığı nitrifikansları etkilememiştir. Bunu sağlamak üzere çamur yaşı $\Theta_c=1000$ gün olarak ayarlanmıştır. Bu sistemde çamur yaşı sistemden alınan örneklerin hacminden kaynaklanan atımlar dolayısıyla elde edilmiştir. Yapılan denemelerde fenol giderim hızının 300 mg/Lgün, nitrifikasyon hızı 200 mgN/Lgün ve denitrifikasyon hızı ise 160 mgN/Lgün olarak belirlenmiştir. Denitrifikasyon işlemi zaman zaman havalandırma işleminin kesilmesiyle elde edilmiştir. Fenol yükü bakımından 0,598 kg/m³gün'lük maksimum bir değere ulaşılmış ve 1940 mg/L fenol içeren giriş suyu tamamen arıtılmıştır.

Rafineri atıksularında bulunan amonyak ve fenolün birlikte arıtıldığı bir diğer çalışmada ise Silva *et al.* (2002) ardışık kesikli reaktörler kullanarak 10-100 mg/L arasında fenol içeren atıksuları %99,7 oranında arıttıklarını ve amonyağın fenolün giderimine herhangi bir etki yapmadığını belirtmişlerdir. Çalışmada gözlenen bir diğer bulgu ise artan fenol derişimleri ile çamurun daha disperse hale geldiğidir.

Suidan *et al.* (1988) tam karıştırmalı reaktörde anaerobik şartlarda hem kesikli hem sürekli olarak fenol ve 12 çeşit fenol bileşiğinin giderimini çalışmışlardır. Fenolün anaerobik giderimini açıklamada Haldene inhibisyon modelini kullanmışlardır. Fenolün çok düşük hız sabitine sahip olduğu (0,03 mg/L) bulunmuştur. Diğer kinetik sabitler ise maksimum spesifik büyüme oranı $k=0,027 \text{ sa}^{-1}$, Haldene inhibisyon sabiti $K_i=363 \text{ mg/L}$, dönüşüm oranı $Y=0,16 \text{ mgVSS/mgfenol}$, biyokütle ölüm sabiti $b=0,0008 \text{ sa}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Besleme çözeltisi fenol konsantrasyonunun 4000 mg/L ve hidrolik kalış zamanının 30 gün olduğu yükleme için çıkış fenol konsantrasyonunu 5 mg/L olarak bulmuşlardır.

Chakraborty and Veeramani (2005) anaerobik–anoksik–aerobik reaktörlerden oluşan 3 adımlı süspansiyonlu büyüme bir sürekli sistemin performansını anaerobik reaktöre şok fenol yüklemeleri için değerlendirmişlerdir. Sentetik besleme çözeltisi fenol, siyanid, tyosiyanat ve amonyum azotu ile hazırlanmış ve fenol konsantrasyonu 1500 mg/L, CN^- 70 mg/L, SCN^- 800 mg/L ve NH_4^+-N 800 mg/L olarak ayarlanmıştır. Besleme akış hızı 1,25 L/gün, geri devir oranı 2 olmakla birlikte şok yükleme için fenol konsantrasyonu 2000 mg/L'ye yükseltilmiştir. Anaerobik reaktörün daha önceki siyanid uzaklaştırma verimine 22 günde ulaştığı ve reaktörün fenol uzaklaştırma koşullarında yeni bir yatışkın durum gerçekleştiği bildirilmiştir. Anoksik reaktörün ise daha önceki fenol ve tyosiyanat uzaklaştırma verimine 7-9 günde ulaştığını belirtmişlerdir. Aerobik reaktörde nitrifikasyonun, nitrifikasyon bakterilerinin yıkanması yüzünden şiddetli inhibisyona uğradığı ve aerobik reaktörün 3 adımlı sistemde fenolün şok yüklemelerine karşı oldukça hassas olduğu açıklanmıştır.

Yoong and Lant (2001) ardışık kesikli bir reaktör kullanarak yaptıkları çalışmada çamur yaşı 4 gün ve 3,12 kgfenol/m³gün'lük bir yük altında 10 saatlik bekleme süresi ile atıksuyun KOİ bazında %97 oranında arıtıldığını bildirmişlerdir. Atıksuyun başlangıç fenol konsantrasyonu 1300 mg/L olarak ayarlanmıştır. Sistemin arıtım sürecinin izlenmesinde OUR ölçümlerinden rahatlıkla yararlanılabileceği de çalışmada gösterilen bir diğer önemli bulgudur.

Fenolün biyolojik arıtımı için aktif çamur yöntemi, uzun havalandırmalı aktif çamur sistemleri ve doğal sulama yatakları gibi farklı yöntemlerin kullanılmasıyla birlikte fenolün toksik etkisinden dolayı son zamanlarda en çok kullanılan reaktör tipleri ardışık kesikli reaktörler ve biyofiltrelerdir. Ancak genel olarak karıştırmalı tank reaktörlerin kullanımı daha yaygındır. Bu reaktörlerin avantajı, işletim ve hidrolik kalış süresini ayarlamının basit olmasıdır. Diğer taraftan şok yüklemelere ve yıkanmaya hassastır ve kararsızlığının düzelmesi uzun zaman almaktadır. Yeterli bir biyolojik arıtma verimi elde edebilmenin temel koşulu, toksik madde konsantrasyonunu belirli seviyede tutmaktır. Tesislerdeki en önemli işletim problemlerinden biri buradan kaynaklanır. Toksik madde limit değerleri tesisin toplam organik madde içeriğine ve işletme verimine bağlı olarak değişmekle beraber, genelde 125-1200 mg/L arasındadır. Bununla birlikte iyi bir arıtım için katran ve yağların tamamen, azot bileşiklerinin ise kısmen arıtılması gereklidir. Arıtılacak suya bir miktar fosfat tuzları ilavesi de gerekmektedir. Sistemin şok yüklemelere karşı direncini ve stabilitesini artırabilmek için evsel atıksu ilavesi yapılmaktadır. Fenol içeriğinin arıtımına bağlı olarak gerekli hava miktarı ve havalandırma süresi de artmaktadır. Fenollü atıksuların arıtımı için biyolojik arıtma sistemlerinin tasarımında sadece fenol değil, BOİ ve KOİ değerleri de esas alınır. Biyolojik arıtmaya verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu tesisin tipine ve kapasitesine bağlıdır. Biyolojik arıtımın gerçekleştirilmesi için sistem sıcaklığının 18-30°C olması ve 10°C altına düşmemesi, pH'nın 6,5-8,5 arasında kalması gerekmektedir. İngiltere'deki birçok kok fabrikasının atıksularının arıtıldığı bir aktif çamur tesisinde 40°C'de ve 8-10 saatlik alıkonma sürelerinde fenol konsantrasyonu 500 mg/L'den 5-10 mg/L'ye kadar düşürülebilmektedir (Kojiorowski and Kuchorski 1972). Biyolojik arıtma tesislerine eğilimin artması ile birlikte yüksek verimli teknolojilerde hızla

gelişmektedir. Fenol giderim oranı yük artmasıyla hızla düşmektedir. Ancak yükleme ayarlandığında aktif çamur tesislerinde fenolü tam olarak arıtmak mümkündür (Dapaals and Hill 1992; Allsop *et al.* 1993; Buchtman *et al.* 1997; Reardon *et al.* 2000).

Fenol giderimi ile ilgili yapılan araştırma ve uygulamalarda, bağlı biyofilm sistemler de kullanılmaktadır. Biyofilm sistemlerin yüzey alanlarının artışına imkan veren malzeme teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde birim hacimde tutuklanan mikroorganizma kütlelerinde önemli artışlar sağlanmakta ve dolayısıyla yüksek fenol yüklemelerinde yüksek arıtma verimleri elde edilebilmektedir (Aksu and Bulbul 1998; Hirata *et al.* 1998; Shim and Yang 1999; Hecht *et al.* 2000; Kim *et al.* 2002; Quan *et al.* 2004). Quan *et al.* (2004) taşıyıcı olarak içsel loop tüpüne yerleşik bal-kovanına benzer bir seramik kolonla air lift biyoreaktör geliştirmişler ve onun mikroorganizma immobilizasyon kapasitesini sürekli işletim şartları altında 2,4-diklorofenol indirgenmesini yapabilen *Acromobacter sp.*, eklenmesiyle araştırmışlardır. Sonuçlara göre saf kültürün taşıyıcıya kolayca immobilize olduğu açıklanmıştır. Bu çalışmada fenol ve 2,4-DCP birlikte giderimi araştırılmıştır.

Alemzadeh *et al.* (2002) tarafından yapılan ve döner biyolojik bir kontaktörün kullanıldığı üç kademeli bir fenol giderim çalışmasında $0,004 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{gün}$ hidrolik yük altında 100 mg/L fenol ile birlikte toplam 800 mg/L KOİ içeren atıksu KOİ olarak %99 oranında arıtılmıştır. Fenol içeren bu sentetik atıksudaki fenol derişimi ise 15 mg/L değerinin altına indirilebilmiştir.

Hsien and Lin (2005) sabit bir biyofilm reaktör kullanarak yaptıkları çalışmada 0,5 gün'lük hidrolik kalış süresi ile 72 mg/L fenol konsantrasyonunu 4 mg/L'ye düşürmüşlerdir. Kesikli olarak yapılan deneylerde reaktör içeriği giriş debisinin 25 katı bir hızda geri devrettirilmiş ve sistem geliştirilen matematiksel bir modelle tanımlanmıştır. Kesikli olarak yapılan denemelerde 10-800 mg/L arası fenol konsantrasyonları çalışılmış ve $\mu_{\max}=2,78 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=1,85 \text{ mg/L}$ ve $K_i=94,3 \text{ mg/L}$ ve $b=0,12 \text{ gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Jou and Huang (2003) tarafından yapılan çalışmada sabit bir biyofilm reaktörde yağ rafinerisi atıksuyunda bulunan fenol 8 saatlik bekleme süresi sonunda %100 oranında arıtılmıştır. Atıksuyun 510 mg/L KOİ ve 30 mg/L fenol konsantrasyonuna sahip olduğu bildirilmiştir. Çalışmada yüksek poroziteli poliüretan köpük ile oluşturulan dolgu malzemesinin ani yüklemelere karşı dayanımlı olduğu anlaşılmıştır.

Hooseini and Borghei (2004) hareketli yatak biyofilm reaktörde 200-800 mg/L arasında fenol içeren suların 8-24 saat arasında değişen hidrolik kalış sürelerinde arıtımını araştırmışlardır. 1,2 kgfenol/m³gün yüklemde %87'lik verim elde edilirken, 2,4 kgfenol/m³gün'lük yüklemde %74 verim elde edilmiştir. Aynı yüklemeler için bekleme süreleri 24 saate çıkartıldığında verimler sırasıyla %85 ve 95 olarak belirlenmiştir.

Kim *et al.* (2002), belirli bir karışık kültür ile fenol ve klorlanmış fenolik bileşenlerin giderimine çalışmışlar, *Pseudomonas testosteroni* ve *Pseudomonas solanacearum* kullanılarak fenol, 4-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol giderimini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca çalışmada sürekli işletilen karıştırılmalı tank reaktör ile paket yatak reaktörün verimini karşılaştırmışlar ve paket yatak reaktörün giderim veriminin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Gonzalez *et al.* (2001) süspanse ve akışkan yatak iki ayrı reaktörde yaptıkları araştırmada, akışkan yatak içerisinde kalsiyum aljinat bilyeleri içerisine tutuklanmış mikroorganizmalardan yararlanmışlar ve süspanse olan karıştırılmalı reaktöre göre daha iyi verimler elde etmişlerdir. Her iki tür reaktörde de 1000 mg/L giriş fenol değeri ile denemeler yapılmıştır. Askıda üreyen tam karışımli sistem için 0,3 gün'lük hidrolik kalış süresi, akışkan yatak için ise 0,25 günlük hidrolik kalış süresi ile 1000 mg/L'lik fenolle fenol yükleme hızı 4 kg/m³gün değerine kadar çıkmış yaklaşık %95 oranında arıtılabilmektedir. Bu hidrolik kalış sürelerinden daha düşük değerlerde yıkanma meydana gelmiştir. Aynı denemelerde KOİ değerleri üzerinden gidildiğinde ise % 90 oranında giderim elde edildiği belirtilmiştir. Hidrolik kalış sürelerinin değiştirilmesinin akışkan

yatak reaktörde daha az etkiye neden olduğu ve askıda üreyen sistemlerde geçici olarak sistemde çıkış suyu değerlerinin artmasına neden olduğu bildirilmiştir.

Vinod and Reddy (2005) akışkan yatak reaktörde 1254 mg/L derişiminde fenol içeren bir atıksuyu 57 mg/L seviyesine indirmişlerdir. Akışkan yatak içerisinde 1,05 g/cm³ yoğunluklu plastik bilyeler kullanılarak mikroorganizmalar immobilize hale getirilmişlerdir. Reaktördeki bekleme süresi 3,8 saat olduğunda 7,92 kgfenol/m³gün yük altında reaktörün %96 oranında arıtma yapabildiği anlaşılmıştır. Halden kinetik sabitleri ise $\mu_{max}=12,4 \text{ gün}^{-1}$, $K_s=21,92 \text{ mg/L}$ ve $K_i=522 \text{ mg/L}$ olarak bulunmuştur.

Tziotzios *et al.* (2005) yaptıkları araştırmada ise süspanse ve paket yatak reaktörler ile kesikli fenol gidermişler ve paket yatak reaktörün yüksek fenol konsantrasyonuna karşı askıda üreyen sisteme göre daha dirençli olduklarını bulmuşlardır. Askıda üreyen sistemde 1850 mg/L fenol 300 saat içinde parçalanırken, paket yatak reaktörde 2700 mg/L fenol 12 saat içinde arıtılabilmektedir. Paket yatak reaktörde fenol giderim hızı 500-2700 mg/L arasında değişen fenol derişimleri için 12,5-5,5 g/Lgün iken, askıda üreyen sistemde bu değer 100-1850 mg/L fenol konsantrasyonu için 1,37-0,14 g/Lgün arasında değişmektedir. Sistem sürekli olarak çalıştırıldığında ise 30 mL/dak besleme debisi ve 86 dakikalık bir bekleme süresi ile 512 mg/L fenol konsantrasyonu 0,082 g/Lgün hız ile parçalanmış ancak kesikli paket yatak arıtıma göre 2 kat düşük hız gerçekleşmiştir.

Biyoreaktörlerin içerisindeki mikroorganizma miktarının artırılması, biyofilm sistemlerinde, dolgu malzemesinin yüzey alanı ile sınırlıdır. Ancak askıda üreyen bir sistem söz konusu olduğunda mevcut mikroorganizma miktarı reaktör tasarımından büyük ölçüde bağımsızdır. Günümüzde membran teknolojisi yardımıyla biyoreaktör içerisindeki biyokütle miktarında, klasik askıda arıtım sistemleri yanında 4-5 kata varan artışlar sağlanmakta, eş zamanlı enzim bağlı membran biyoreaktörler de kullanılmaktadır (Brindle and Stephenson 1996; Akay *et al.* 2002; Erhan *et al.* 2002). Mikro-selüler polimerler ile uygulanan biyofilm sistemlerinin de yüksek verimleri tutukladıkları biyokütlenin fazlalığından ve sistemin stabilitesinden kaynaklanmaktadır. Ancak yüksek mikroorganizma değerine çıkıldığında, klasik havalandırma üniteleri ile

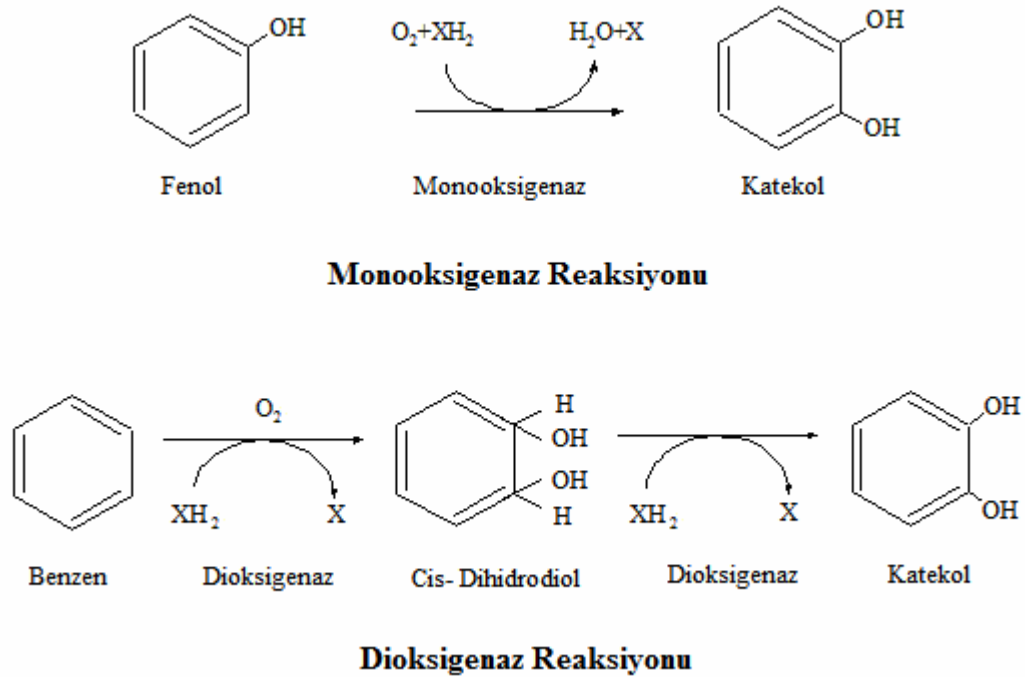
gerekli oksijenin zamanında temin edilmesi zor ve ekonomik olmaktan uzaklaşmaktadır. Bu nedenle yeni nesil reaktörlerin kullanımı araştırılmaktadır. Male and Pretorius (2001) tarafından yapılan çalışmada basınçlandırılmış reaktöre ultra seramik bir membran bağlanmış ve çalışma klasik aktif çamur reaktör sistemi ile kıyaslanmıştır. Petrokimya kompleksi atıksuyunun arıtıldığı bu çalışmada 11 500 mg/L KOİ değerine sahip atıksu içinde 948 mg/L de fenolün bulunduğu belirtilmiştir. 3 barlık basınç altında çalıştırılan yüksek basınçlı membran reaktörün, klasik sisteme göre %90 oranında KOİ giderimi sağladığı ve daha kararlı bir tutum sergilediği gösterilmiştir. Fenol içeriği, $\Theta_c=20$ gün ve 7-121 saat arasında değişen bekleme süresi sonunda 20 mg/L ve altına indirilebilmiştir. Reaktörde 19 g/L MLSS elde edilmiş ve maksimum KOİ uzaklaştırma hızı 28 kg/m³gün olarak elde edilmiştir. Klasik sistemde bu değer 15 kg/m³gün olurken basınçlı sistemin klasik aktif çamur sisteminden 16-32 kat daha iyi oksijen transferi sağladığı açıklanmıştır.

Biyolojik atıksu arıtımında organik yüklerin karşılanabilmesi için oksijen transfer kapasiteleri yüksek reaktörlerin kullanılması zorunludur. Dolayısıyla PÇR'ler yüksek kütle transfer ve iyi karıştırma özelliklerinden dolayı son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmaya başlanmıştır (Bloor *et al.* 1995; Yıldız *et al.* 2005).

2.3.5. Fenolün biyokimyasal olarak parçalanma mekanizması

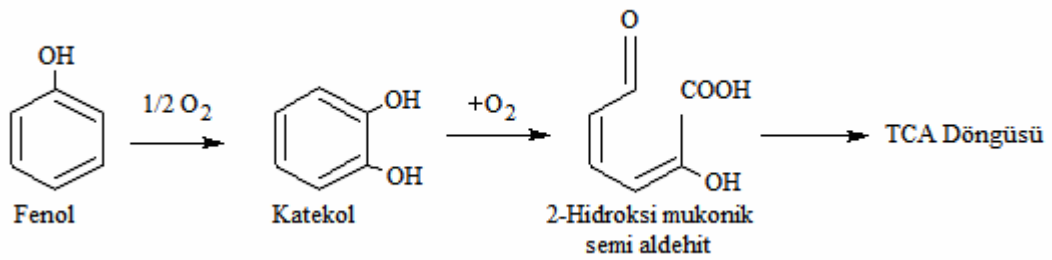
Mikroorganizmalar tanımadıkları bir bileşikle karşılaştıklarında daha önceki genetik bilgilerinin dışında hareket ederek yeni bir yol izlemektedirler. Bunun nedeni, yeni bileşik karşısında ya hücre içerisindeki yapısal bir mekanizmanın yada regülatör genlerden birinin mutasyona uğramış olması, bazen de hücrede daha önce var olan ancak bu yeni bileşikle karşılaşınca harekete geçmiş sessiz bir gen olabilmektedir. Bununla birlikte gözden kaçırılmaması gereken bir nokta da mikroorganizmaların yeni teknolojilerle ortaya çıkan sentetik bileşikler karşısında onlarla karşılaşınca kadar nasıl davranacaklarını bilmemeleri ve mikroorganizmaların bu bileşikleri parçalayabilme yeteneği kazanmaları için zamana gereksinim duymalarıdır (Reineke 1986).

Klorlu aromatik bileşikler başlıca çevre kirleticilerdendir. Hepsi son derece toksik olup parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Çökeltide ve biyotada akümülyasyona uğrarlar. Bu bileşiklerin bir kısmı bazı toprak ve akuatik mikroorganizmalar tarafından yavaş olarak parçalanabilmekte, diğerleri bunlara oranla daha hızlı metabolize olabilmektedir. Bakteriler tarafından parçalanmaya uğratılan pek çok bileşik, katekol veya protokatekata dönüştürülmektedir. Aromatik halkalı bileşikler olan fenilalenin, toluol, benzoat, salisilat, fenol ve benzen katekole dönüştürülmekte, aromatik halkalı 4-hidroksibenzoat, kinat vanilat ve shikimate, protokatekate dönüştürülmektedir. Aromatik bileşenlerin oksijenin varlığında giderimleri oldukça yaygındır. Moleküler oksijenin kullanımıyla karakterize edilen aromatik bileşenlerin aerobik giderimi için monooksijenazlar ve dioksijenazlar aromatik yapıların parçalanmasında ve hidroksilasyonu için gereklidir. Monooksijenaz reaksiyonda; oksijen atomlarından biri katılmaya uğratılmakta ve diğeri de suya çevrilmektedir. Dioksijenaz reaksiyonunda ise oksijenin her iki atomu da substrat ile birleşir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Fenol ve benzenin katekole parçalanma mekanizmaları

Fenolik aromatikler Şekil 2.9'da gösterildiği gibi monoksijenazlar tarafından hidroksilasyona uğratılmaktadır. Bu hidroksilasyon katekolün parçalanması ile devam etmektedir. Ancak fenolün katekole dönüşümünden sonra mikroorganizma türüne bağlı olarak katekol iki yol üzerinden parçalanmaktadır. Fenol degradasyonu meta veya orto yol kullanılarak gerçekleşmektedir (Maskow and Babel 1998; Hall *et al.* 1999; Reardon *et al.* 2000; Tchobanoglous *et al.* 2003). Fenolün meta yol üzerinden parçalanması Şekil 2.10'da gösterilmektedir.

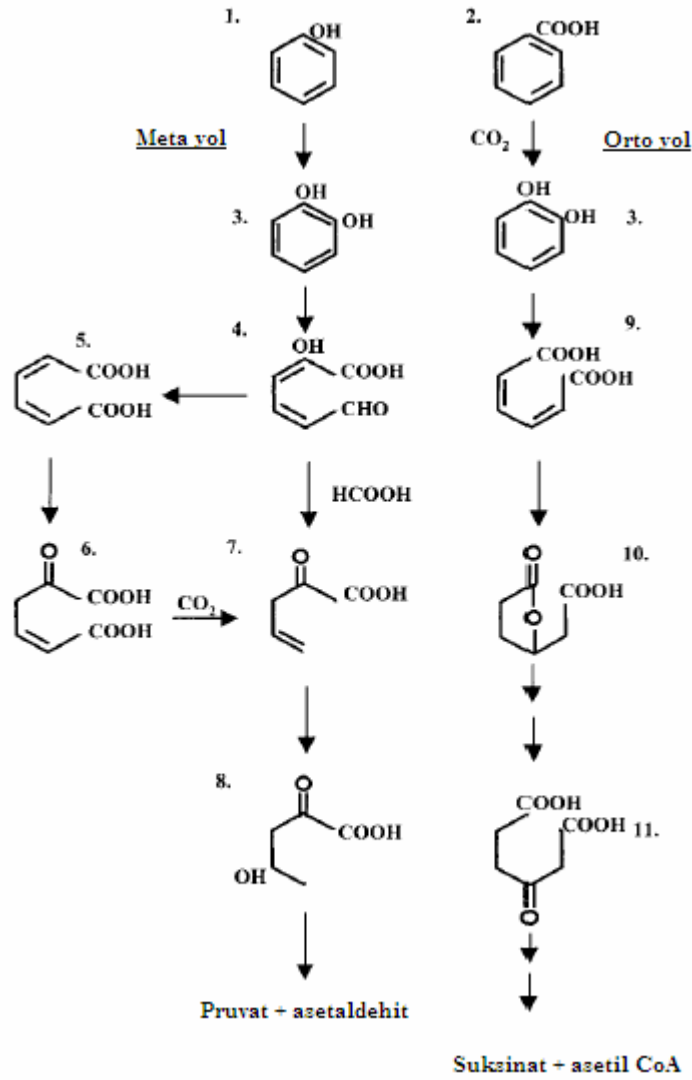


Şekil 2.10. Fenolün *P. putida* ile meta yol üzerinden parçalanması (Reardon *et al.* 2000)

Yapılan deneysel çalışmalarda aromatik bileşikler için katabolik yolların, halka açılma şekline göre oldukça değişken olduğu gösterilmiştir. Bazı bakterilerde ancak büyüme fazı ve büyüme şartları tarafından belirlenmekte, orto veya meta yolla parçalanabilmesi için gerekli olan enzimler, şartlara göre sentezlenmektedir. *Pseudomonas* türleri daha çok meta yolu kullanırlar. *P. putida* fenolü meta yolla metabolize ederken benzoatı orto yolla metabolize etmektedir (Şekil 2.11). *Pseudomonas cepecia*, *P. pickettii*, *P. putida* meta yol, *Trichosporon cutaneum*, *Rhodotorula rubra*, *Acinetobacter calcoaceticus* ise fenolü orta yol ile parçalayan mikroorganizmalardır. *Alcaligenes eutropus* (şimdi, *Ralstonia eutropha*) ise hem meta hem orto yol ile fenolu parçalayabilmektedir (Yang and Humphrey 1975; Maskow and Babel 1998).

Meta ve orto yolla indirgeme oldukça farklıdır. Orto yol, katekol oluşumu için başlangıçta bir dekarboksilasyon reaksiyonu içerirken meta yolda ise dekarboksilasyon reaksiyonu indirgenme yolundaki daha alt adımlarda gerçekleşmektedir. *P. putida* ile fenolün kullanımı boyunca tüm metabolik ara ürünler, prüvatın dekarboksilasyonu sonrasında asetil CoA'ya dönüştükleri TCA döngüsüne girerler. Fenol katekole

dönüştürülür ve katekol ya intradiol tarafından orto yol ile ya da extradiol tarafından meta yol ile oksitlenir.



Şekil 2.11. Fenol ve benzoatın *Pseudomonas putida* ile degradasyonu (Hall *et al.* 1999)

Orto yol ile halka açılması, hidroksilasyona uğramış komşu iki karbon atomu arasında gerçekleşir ve reaksiyon dikarboksilik asite kadar ulaşır. C-C bağının açılması ile yeniden düzenlenen moleküler yapı cis-cis mukonik asit formunu alır. Cis-cis mukonat 3-oksoadipat üzerinden metabolize edilir ve suksinil CoA ile asetil CoA arasında bölüşülür. Meta yol ile halka açılması ise hidroksilasyona uğramış ve hidroksilasyona uğramamış karbon atomları arasında gerçekleşmekte ve dioksigenaz tarafından sentezlenmektedir. Kırılma ürünleri 2-hidroksi mukonat-yarı aldehitler olup ara

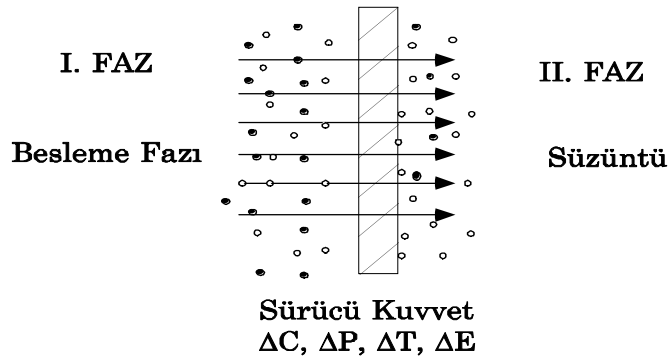
metabolizma daha sonra pirüvat, asetaldehit, oksaloasetat, asetoasetat, fumarat ya da suksinat üzerinden üretilen alifatik üzerindeki substutientlere (değişkenlere) bağlı olarak parçalanır (Yang and Humphrey 1975; Hall *et al.* 1999; Reardon *et al.* 2000).

Meta parçalanma yolu üzerinde oluşan en önemli ara ürün a-hidroksimukonik semialdehittir. Fenol degradasyonunun anahtar ara ürünü olarak bilinen bu metabolit literatürde 2-hidroksimukonik asit semialdehit olarak karşımıza çıkmaktadır. İmmobilize sistemlerle gerçekleştirilmiş çalışmalarda bu ara ürünün aktif karbon ve sinterlenmiş cam üzerinde zamanla sarı renkli bir kalıntı oluşturduğu fotoğraflarla gösterilmiştir. Örnekler elektron mikroskobuna konulmadan önce gluteraldehit ile fiske edilmiş, kritik bir buharlaştırma noktasından hemen sonra literatürde altın tabaka ismi ile bilinen sarı renkli bir kalıntı oluşturduğu gözlenmiştir (Mörsen and Rehm 1990; Hall *et al.* 1999)

2.4. Membran Biyoreaktörler

2.4.1. Membran proseslerin tanımı

Membran iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan bir bariyer olarak tanımlanabilir ve şematik olarak Şekil 2.12'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.12. Membranın şematik gösterimi

I. faz genellikle besleme, II. faz ise süzüntü fazı olarak adlandırılır. Ayırma işlemi membranın besleme fazındaki bileşenlerden birini, diğerlerinden daha kolaylıkla diğer tarafa geçirmesi ile sağlanır. Bununla birlikte membranın kusursuz bir bariyer olmadığı unutulmamalıdır. Membran proseslerde fazlar arasındaki kütle transferi için gerekli sürücü kuvvetler, bu iki faz arasındaki basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir.

Membran prosesler mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, diyaliz ve elektrodializden oluşmaktadır. Membran prosesler, membranın yapıldığı materyal tipine, sürücü kuvvetin doğasına, ayırma mekanizmasına ve başarılı ayırmayı sağlayacak boyutlarına göre çok farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Membran proseslerin genel özellikleri

Membran Proses	Membran Sürücü Kuvveti	Tipik Ayırma Mekanizması	Por Boyutu (nm)	Tipik İşletim Aralığı (µm)	Permeatenin Özelliği	Uzaklaştırılan Tipik İçerikler
Mikrofiltrasyon	Hidrostatik basınç farkı veya vakum	Süzme	Makroporoz > 50	0,08-2,0	Su Çözünebilenler	TAKM, bulanıklık, protozoa, bazı bakteriler ve virüsler
Ultrafiltrasyon	Hidrostatik basınç farkı	Süzme	Mezopoz 2-50	0,005-0,2	Su Küçük moleküller	Makromoleküller, kolloidler, çoğu bakteriler, bazı virüsler, proteinler
Nanofiltrasyon	Hidrostatik basınç farkı	Süzme Difüzyon Ayırma	Mikropoz < 2	0,001-0,01	Su Çok küçük moleküller İyonik çözeltiler	Küçük moleküller, bazı zararlılar, virüsler
Ters osmoz	Hidrostatik basınç farkı	Difüzyon Ayırma	Kesif < 2	0,0001-0,001	Su Çok küçük moleküller İyonik çözeltiler	Çok küçük moleküller, renk, sertlik, sülfatlar, nitratlar, sodyum ve diğer iyonlar
Diyaliz	Konsantrasyon farkı	Difüzyon	Mezopoz 2-50	-	Su Çok küçük moleküller	Makromoleküller, kolloidler, çoğu bakteriler, bazı virüsler, proteinler
Elektrodializ	Elektropotansiyel fark	Seçilmiş membranda iyon değişimi	Mikropoz < 2	-	Su İyonik çözeltiler	İyonlaşmış tuz iyonları

Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, poroz veya nonporoz, simetrik veya asimetrik gibi çeşitli şekillerde olabilirler. Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın bu özellikleri ile ilgilidir. Su ve atıksu arıtımında kullanılan membranlar çoğunlukla organiktir. Atıksu arıtımı için kullanılan membran modüllerin özel tipleri, tüpsel, hollow fiber ve spiral deliklidir (Tchobanoglous *et al.* 2003;Wintgens *et al.* 2003).

Herhangi bir membranın verim ve performansı iki faktör tarafından belirlenir. Bunlar, membranın seçiciliği ve akısıdır. Birim zamanda birim membran alanından geçen sıvı hacmi olarak tanımlanan akı,

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.54)$$

denklemleri ile verilmektedir. Membran akısı bir membran filtrasyon sisteminde ölçülmesi gereken en önemli parametredir. Bir membranın; sudan ayrılması istenenleri mümkün olan en yüksek derecede membrandan geçirmemesi, suyu ise olabildiğince fazla miktarda geçirmesi beklenir.

Bir karışımdaki maddelere karşı membranın seçiciliği ise, membranın karışımdaki bir veya daha fazla maddeyi geçirmeyi reddetmesi veya rejeksiyonu (R) olarak tanımlanır. Bir membran proste rejeksiyon olayı aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.55)$$

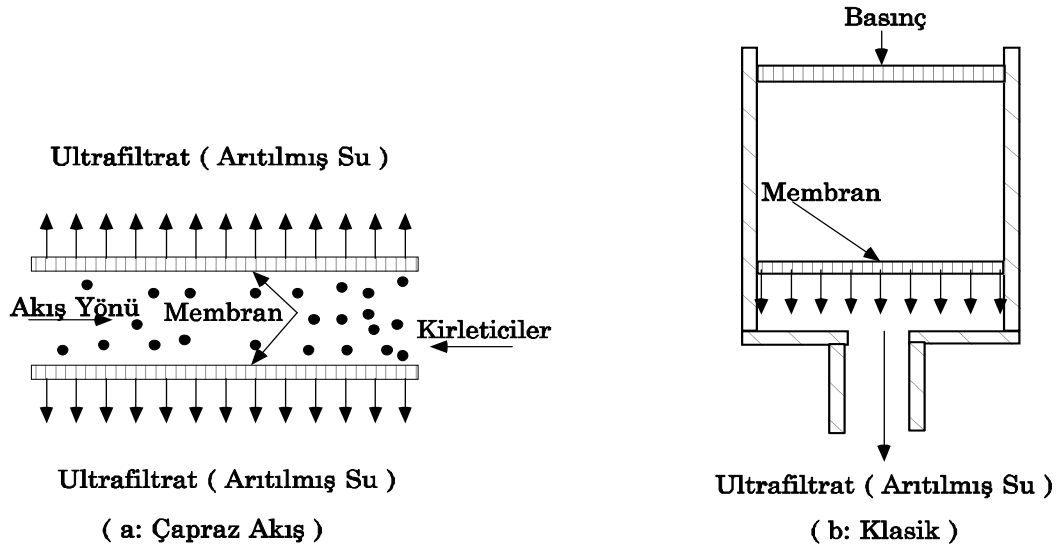
C_P ve C_F sırasıyla membrandan geçen ve besleme fazındaki çözünen madde konsantrasyonları olduğundan R değeri 1 ise, çözünen membran tarafından tamamen tutulmuş, R değeri 0 olduğunda ise membran çözüneni hiç tutamamış demektir (Yıldız 1999).

Membran yüzeyinde katıların büyük miktarlardaki birikimi, sistemin taşınım ve rejeksiyon karakteristiklerini tamamen değişmesine sebep olan ikincil bir membran oluşmasına sebep olur. Zamanla membrandan geçemeyen maddelerin yüzeyde birikmesi sebebiyle membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden daha derişik bir ortam oluşur ve membrana yaklaştıkça bu derişim artarak, membran yüzeyinde maksimum olur. Bu olaya “konsantrasyon polarizasyonu” adı verilir. Basıncın etkisiyle bu biriken maddelerin sıkışması sonucu jel tabakası oluşur ve bu tabaka membranın, ileri derecede kirlenmesine yol açar ve akının düşmesinde etkisi oldukça büyüktür. Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesini birbirinden ayırmak zordur. Membran yüzeyindeki bu olay, kimyasal veya fiziksel yollarla temizlenebilir veya temizlenemez denilen kalıcı kirlenmeler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Su arıtımında kullanılan membranların seçiciliği por boyutu ve dağılımı ile ilgilidir. Olay basitçe bir eleme mekanizması şeklinde düşünülebilir ve bu porların proses işletimi süresince kirlenmelerle dolması sonucu akının düşmesi membranların en büyük problemini teşkil eder. Membran kirlenmesi, ön arıtım ihtiyacını, temizleme gereksinimlerini, işletim şartlarını, maliyeti ve performansı etkilediği için membran sistemin işletim ve dizaynında oldukça önemlidir. Bu yüzden membran seçiminde membranın nasıl temizleneceği ve ne gibi maddeler kullanılacağı göz önüne alınmalıdır. Membranların temizlenmesinde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler arasında; asitler, bazlar, indirgeyici ve yükseltgeyiciler, deterjanlar, organik çözücüler ve enzimler gösterilebilir. Temizleme işlemi, membranın pH, mekanik mukavemet, sıcaklık ve temizlemede kullanılan maddeler karşısında düşük bir toleransa sahip olması durumunda membrana zarar verebilir. Korozyon ve malzemenin hasar görmesi selüloz asetat gibi ilk kuşak membranların en büyük problemidir. Bu problem polisülfon gibi ikinci kuşak membranlarda daha azaltılmış ve seramik ve diğer minerallerden üretilmiş üçüncü kuşak membranlarda iyiden iyiye giderilmiştir (Tchobanoglous *et al.* 2003).

Membranların ekonomik olarak etkinlikleri membran üzerinde akıları azaltıcı yönde tesirleri olan dirençlerin en az düzeyde tutulmaları ile yakından ilgilidir. Sıvının membran üzerine dikey olarak gönderildiği klasik (Dead - End) filtrasyon kum

filtrelerinde olduğu gibi kirletici maddelerin filtre ortamı üzerinde zamanla birikmesine yol açar. Dolayısıyla, klasik membran filtrasyonlarında membranların porları çok kısa sürede dolar ve membran üzerindeki kirletici maddelerin birikimi çok hızlı olarak meydana gelir. Jel veya kek tabakası olarak adlandırılan bu kirlenme ikincil membran olarak görev görür. Oluşan bu yapıya dinamik membran adı da verilmektedir. İkincil membranın akıyı azaltıcı etkisi yanında, rejeksiyonları arttırıcı etkisi de bulunmaktadır. Akı azalmasının sonucunda prosesin verimliliğinin azalmasının önüne geçmek için çapraz akış (Crossflow) tekniği kullanılmaktadır (Şekil 2.13). Bu yöntemde suyun membrana teğet bir şekilde yüksek hızla geçmesi sağlanarak, membran üzerindeki kirletici maddelerin birikmesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Membran üzerinde oluşan ikincil membranın kalınlığı, klasik filtrasyonda sürekli artarken, çapraz akışlı filtrasyonda belli bir süre sonra sabit bir kalınlığa ulaşmaktadır. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda çapraz akış tekniği kullanılmaktadır (Yıldız 1999; Tchobanoglous *et al.* 2003; Wintgens *et al.* 2003).



Şekil 2.13. Membran filtrasyon uygulama modları

2.4.2. Membran biyoreaktörlerin atıksu arıtımında kullanımı

Yeni ve daha düşük maliyetli membranların gelişimiyle çevre mühendisliğinde membran proseslerin uygulamaları son yıllarda artış göstermiştir. Atıksu arıtımında

membran teknolojilerinin uygulamaları; biyolojik arıtmadan sonra biyokütlenin sudan ayrılması, biyokütlenin havalandırılması ve ortamdan uzaklaştırılmak istenen kirleticilerin ekstraksiyonu olarak sıralanabilmektedir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Atıksu arıtımında membran teknolojilerin uygulama alanları

Mikrofiltrasyon ve Ultrafiltrasyon	Aerobik biyolojik arıtım
	Anaerobik biyolojik arıtım
	Membran havalandırmalı biyolojik arıtım
	Membran ekstraksiyonlu biyolojik arıtım
	Dezenfeksiyonun etkinliği için ön arıtım
	Nanofiltrasyon ve ters osmoz için ön arıtım
Nanofiltrasyon	Su iyileştirme (Dezenfeksiyon)
	Atıksu yumuşatma
Ters osmoz	Dezenfeksiyon
	İki kademeli arıtım için uygun su sağlama

Biyokütlenin havalandırılması amacı ile havalandırma tankında kullanılan membran, biyofilm gelişimi için destek görevini üstlenmektedir. Bu uygulamada membrandan içeriye direkt oksijen transferi gerçekleşirken diğer taraftan besleme çözeltisindeki sıvı fazdan biyofilm içerisine difüzyonu gerçekleşmektedir (Visvanathan *et al.* 2002; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Tchobanoglous *et al.* 2003). Çoğunlukla biyolojik arıtım sonrasında ortaya çıkan biyokütlenin sıvıdan ayrılması için (Xing *et al.* 2000; Male and Pretorius 2001; Tazi-Pain *et al.* 2002; Wintgens *et al.* 2003; Ren *et al.* 2005) kullanılmalarının yanı sıra, atıksulardan su ve yağ emülsiyonlarının ayrılmasında (Scott *et al.* 1994), ağır metallerin geri kazanımında ve bertarafında (Volchek *et al.* 1993; Zhou *et al.* 1994), endüstriyel atıksulardan değişik kimyasal maddelerin geri kazanılmasında ve arıtılmasında membran proseslerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır (Cartwright 1992). Ayrıca membran proseslerin sağlık açısından zararlı organizmaların tamamına yakını uzaklaştırabildiği bildirilmiştir (Krauth ve Staab 1993; Lübbecke 1995).

Membran biyoreaktörler, bir biyolojik reaktör ve katıların ayrılması için por boyutları 0,1-0,4 µm olan mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon membranların kullanıldığı

biyoreaktörler olarak tanımlanmaktadır. Membran biyoreaktör sistemler, membranların biyoreaktör içerisine yerleştirildiği batık membranlı biyoreaktör ve biyoreaktörün dışına yerleştirilen membran modülü içinden karışım sıvısının geçirildiği sirkülasyonlu membran biyoreaktör olarak iki temel konfigürasyona sahiptir. Membranın reaktör dışına yerleştirildiği işletme durumunda besleme sıvısı bir sirkülasyon pompası yardımıyla membran modülüne basınçla pompalanarak süzüntü dışarı alınırken konsantre biyoreaktöre geri çevrilir. Bu yaygın uygulamada çapraz akış hızını sağlamakta karşılaşılan yüksek enerji maliyeti, içerisinden arıtılmış suyun emildiği batık membranların geliştirilmesine yol açmıştır (Tazi-Pain *et al.* 2002; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Tchobanoglous *et al.* 2003).

Aktif çamur sistemlerinde çözünebilir maddelerin havalandırma havuzundaki biyolojik dönüşümünden sonra, iyi bir çıkış suyu kalitesi elde edebilmek için oluşan biyokütlenin sudan mutlaka uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem ise oluşan flokların son çöktürme havuzlarında çöktürülerek giderilmesi ile sağlanmaya çalışılır. Oluşan floklar mikrobiyal topluluklar olduklarından, bunların üremelerini etkileyen tüm faktörler çökeltme özelliklerini de etkilemektedir. Substrat giderme hızı mikroorganizma konsantrasyonu ile orantılı olduğundan, amaç mikroorganizma konsantrasyonunu artırmak olacaktır. Ancak klasik havalandırma havuzlarında 3-6 g/L arasında MLSS değerini, daha fazla artırmak zordur. Membran ayırma teknikleri kullanılarak çıkış suyundan çökeltme özellikleri ne olursa olsun, tüm çamurları ayırmak mümkündür. Bu şekilde daha yüksek organik yükler altında çalışılabildiği gibi, reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonu da arttırılabilmektedir (Tchobanoglous and Burton 1991; Lübbecke *et al.* 1995; Male and Pretorius 2001).

Membran Biyoreaktörler klasik metotlarla karşılaştırıldığında önemli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajlar;

1. Arıtılmış çıkış suyu kalitesinin yüksek olması
2. İşletme esnekliği; çamur bekleme süresinin, hidrolik kalış zamanından tamamen bağımsız olarak kontrol edilebilmesi,

3. Az alan kaplaması ve modüler yapısı ile kolaylıkla genişletilebilmesi
 4. Yüksek oranda ve hızda bozunma sağlaması
 5. Uzun çamur yaşlarında düşük çamur üretimi
 6. Dezenfeksiyon ve koku kontrolünün yapılabilmesi
 7. Klasik sistemlere göre daha az enerji kullanmaları
 8. Potansiyel olarak daha düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmaları
 9. Kirleticilerin kimyasal yapıları veya biçimine etki etmemeleri
 10. Hiçbir kimyasal ilavesi gerektirmemeleri
 11. Atıksuyun özelliklerindeki değişikliklerden fazla etkilenmemeleri
- olarak sıralanabilmektedir (Yıldız 1999; Visvanathan *et al.* 2000; Male and Pretorius 2001).

Membran biyoreaktör uygulamalarında, reaktör içerisindeki mikroorganizma konsantrasyonu süratle arttırılarak, %90-99 arasında KOİ giderme verimleri elde edilebilmektedir (Holler and Trösch 2001; Ren *et al.* 2005). Holler and Trösch (2001) püskürtme çevrimli reaktöre bağlı bir seramik membran biyoreaktörle yüksek organik yüklemelerle evsel atıksuların arıtımını incelemiştir. Bu çalışmada 1,5 saatlik hidrolik kalış süresinde organik yükleme 6-13 kg/m³gün ile 10-22 g/L MLSS değerine ulaşmışlardır. Bu tip sistemlerde 40 g/L MLSS değerine kadar çamur içeriği oluşturmak mümkündür (Lübbecke *et al.* 1995; Yıldız 1999; Xing *et al.*, 2000). Artan çamur konsantrasyonu daha yüksek organik yüklerin arıtılabilmesini sağlamaktadır. Ancak reaktör içerisindeki katı madde konsantrasyonu artışı membran modüllerindeki akıların durumu etkilemektedir.

Fenolik atıksuların arıtımında yüksek basınçlı ultrafiltrasyon membranbiyoreaktörün kullanıldığı bir çalışmada membran akısı temiz su için 25 L/m²sa iken 0,16 L/m²sa değerinde akılar elde edilebilmiştir. 19 g/L MLSS değerinin elde edildiği 100 günlük çalışmada membran iki kez geri yıkanmıştır. Sadece seramik ve kapiler polimerik membranlar geri yıkanılabilir. Seramik membranlar polimerik membranlara göre daha yüksek maliyete sahiptir. Ancak işletimde polimerik membranların daha maliyetli olduğu düşünülmektedir (Male and Pretorius 2001).

Kentsel atıksuyun arıtımı için seramik tipli ultrafiltrasyon membranının 162 gün kullanıldığı bir çalışmada ise 2,5-23,1 g/L askıda katı madde değeri için membran akıları 150 ve 75 L/m²sa olarak gözlenmiştir. Belirli bir MLSS değerinde akıda düşme olmuş ve sonra sabit kalmıştır (Xing *et al.*, 2000).

Sonuç olarak membran modüllerinin akı değerleri, proses şartlarına göre farklılık gösterebilmektedir. Bu farklılıklara rağmen membran akıları kararlı duruma ulaştıklarında çok uzun süre performanslarından fazla bir şey kaybetmeden atıksu arıtımında katı sıvı ayırımına hizmet edebilmektedirler. Örnek olarak bu şekilde 47 g/L MLSS içeren biyoreaktörden, ultrafiltrasyon membranlar kullanılarak 2,5 barlık basınç ile 2 yıl boyunca hiçbir temizleme yapılmadan 40 L/m²gün akı elde edilmiştir (Lübbecke *et al.* 1995).

Membran ile artan katı madde konsantrasyonu, biyolojik arıtma birimlerine verilmesi gereken hava miktarının artışını da beraberinde getirmektedir. Yüksek kirletici yükü içeren atıkların klasik sistemlerle arıtılmasında havalandırma olayının yetersiz kalması, yüksek oksijen transferi sağlayan PÇR'lerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu sistemler, klasik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında, çok daha yüksek organik yüklerde ve değişken koşullarda daha esnek bir yaklaşım sergileyerek, yüksek arıtma verimleri ile çalışabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, PÇR'ün sirkülasyon pompasının yarattığı kesme kuvvetleri nedeniyle parçalanmış flokların zayıf çökelme özellikleri gösterdikleri tespit edilmiştir. PÇR'de yüksek oranda sirkülasyon olduğundan biyolojik flokların biraraya gelerek daha kolay çökebilir formlar oluşturması zordur. Bu nedenle, katı sıvı ayırma ünitesi olarak çöktürme havuzu yerine membran filtrasyon kullanımı uygun olmaktadır (Tchobanoglous and Burton 1991; Yenkie *et al.* 1992; Bloor *et al.* 1995; Lübbecke *et al.* 1995).

Membran proses ile bütünleşik bir şekilde işletilen yüksek performanslı bu reaktörlerin, basit ve küçük yapıları, imal edilmelerini de kolaylaştırmakta, dolayısıyla işletim problemlerini ortadan kaldırmaktadır. Atıksuyun kalite ve miktarındaki değişimlere

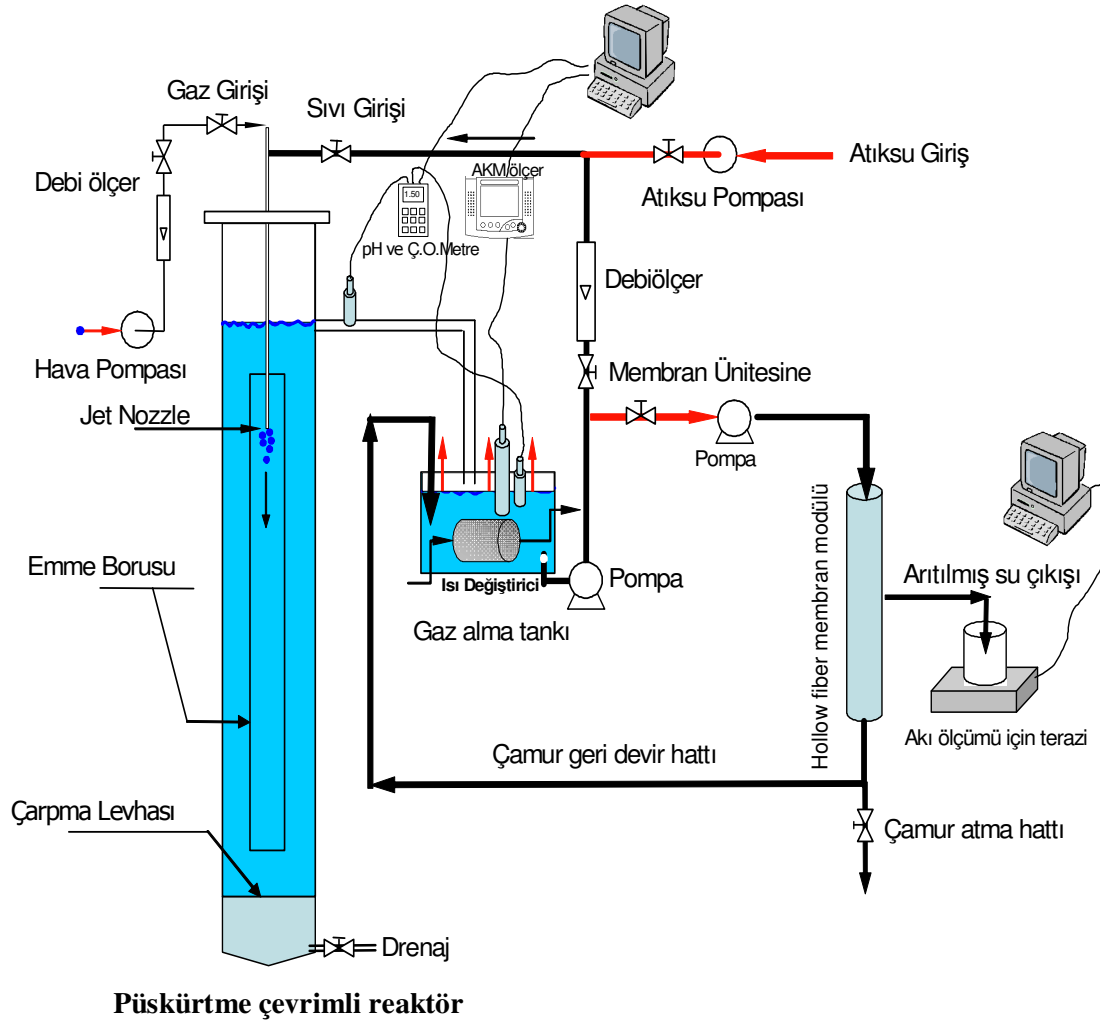
karşı esnek olan püskürtme çevrimli membran biyoreaktörlerin (PÇMB) klasik sistemlere göre kapladıkları alan da son derece azdır. PÇR'lerin, kütle tranfer özelliklerinin klasik arıtma sistemlerine göre çok yüksek olması ve membran üniteleri yardımıyla yüksek miktarda biyokütle içerebilmesine rağmen bu tür reaktörlerde fenolik maddelerin giderimi konusu şimdiye kadar araştırılmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

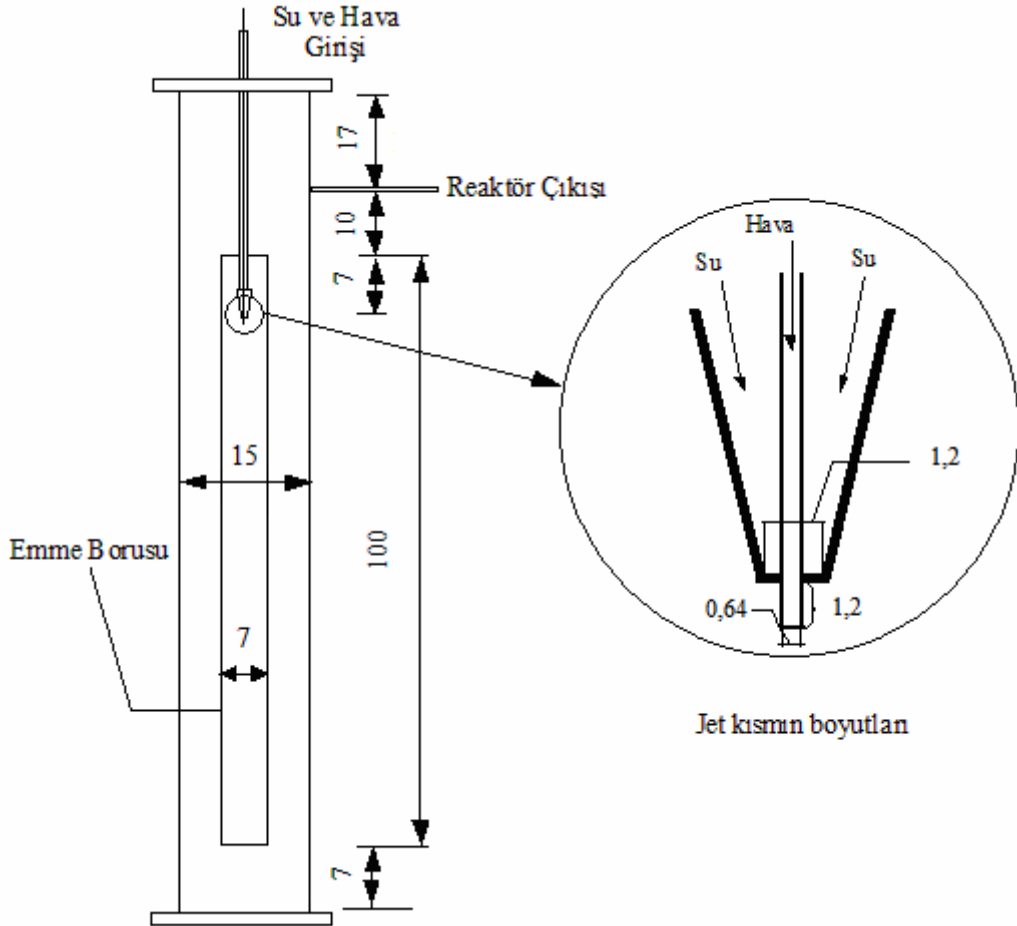
3.1.1. Deney sistemi

Denemeler süresince kullanılan sistem şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Püskürtme çevrimli membran biyoreaktörün akış şeması

Deneyler süresince kullanılan PÇR'ün ve reaktör içerisindeki püskürtme başlığının geometrik boyutları Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. PÇMB'ün boyutları

Şekil 3.2'de gösterilen mesafeler santimetre cinsinden verilmiştir. PÇR'ün toplam yüksekliği 134 cm olup 2 mm et kalınlığına sahip silindirik şeffaf akrilik borulardan imal edilmiştir. Püskürtme başlığı teflon malzemedan imal edilmiş ve 1 mm et kalınlığına sahip paslanmaz çelik hava borusu püskürtme başlığına ortalanmıştır. Kullanılan bütün borular ve diğer su ile temas eden kısımlar plastik malzemedan seçilmiştir. Sıvı sirkülasyonu, EBARA TYPE CDHM 90/10 paslanmaz çelik pompa ile sağlanmıştır. Hava CHARLES AUSTENN PUMPS LTD marka bir hava pompası ile sisteme verilmiştir. Sürekli sistemde deney sistemine atıksu girişini sağlamak üzere MASTER FLEX marka ve dengeyi sağlamak üzere COLE-PARMER marka peristaltik

pompalar kullanılmıştır. Sirkülasyon pompasının ürettiği aşırı ısının sistemden uzaklaştırılarak sabit sıcaklıkta deneylerin gerçekleştirilmesi için, sirkülasyon ara tankına yerleştirilen silindirik ve 1 mm kalınlığında paslanmaz çelikten yapılmış soğutucu kullanılmıştır. Hava ve sıvı debileri su ve hava hatları üzerinde bulunan debi ölçerlerden ayarlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan aktif çamur

Çalışmada, Erzincan Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır. Çamur, karbon kaynağı olarak fenolle beslenerek mikroorganizmaların fenole adaptasyonu sağlandıktan sonra püskürtme çevrimli reaktöre alınmış ve bir süre daha reaktör şartlarına alışması beklenmiştir.

3.1.3. Sentetik atıksu

Çalışmada kullanılan sentetik atıksu Çizelge 3.1’de oranları verilen Merck ve Sigma kalitesindeki kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır. Verilen oranlar 500 mg/L fenol konsantrasyonuna göre olduğundan her fenol konsantrasyonu için sentetik atıksu içeriği bu değerlere göre hesaplanarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Sentetik atıksuyun bileşimi ve özellikleri

Kimyasal Madde	Konsantrasyon (mg/L)
Amonyum sülfat ((NH ₄) ₂ SO ₄)	227
Magnezyum sülfat (MgSO ₄ .7H ₂ O)	100
Demir III klorür (FeCl ₃)	0,5
Mangan sülfat (MnSO ₄ .H ₂ O)	100
Kalsiyum klorür (CaCl ₂)	7,5
Potasyum fosfat (KH ₂ PO ₄)	250
Potasyum di fosfat (K ₂ HPO ₄)	500
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	500

3.1.4. Kullanılan membran ünitesi

Fenolün sürekli arıtımının gerçekleştirildiği deneylerde SPECTRUM marka 2,6 m² yüzey alanına sahip dynafiber mikroporoz hollowfiber filtre modülü kullanılmıştır. Maksimum işletme basıncı 2 bar olan membran modülünün por boyutu 0,2 µm'dir. Bu por boyutu mikroorganizmaların geçişini engellemeye yetecek kadardır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kütle transfer katsayısının (K_{La}) belirlenmesi

Reaktörün K_{La} değerinin belirlenmesinde musluk suyu kullanılmıştır. Bu amaçla Şekil 3.1'de görülen sistemde hava borusuna azot gazı bağlanarak reaktörün ve ara sirkülasyon tankının çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,4-0,2 mg/L'ye düşene kadar sirkülasyon yapılmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonları reaktörün üst çıkışına, hava kabarcıklarının etkilerini bertaraf edecek şekilde eğik olarak yerleştirilen çözünmüş oksijen probu ile ölçülerek, çözünmüş oksijen metre aracılığıyla bilgisayara aktarılarak kaydedilmiştir. Azot gazı verilerek oksijeni alınan reaktöre hava verilmeye başlanmış ve reaktördeki çözünmüş oksijen konsantrasyon artışı bilgisayara kaydedilmiştir. Kaydetme işlemine oksijen konsantrasyonu değişmeyinceye kadar devam edilmiştir. Kütle transferi deneyleri sırasında hava debisi 4-24 L/dak aralığında, sıvı debisi 45-60 L/dak aralığında seçilmiştir. Çevrimin gerçekleşebilmesi için jeti oluşturan sıvının kinetik enerjisinin sisteme giren hava kabarcıklarının emme tüpünü geçerek tekrar yukarıya çıkmasına yetecek kadar yüksek olması gerekmektedir. Dolayısıyla her hava ve su debisinde çevrim oluşmamaktadır. Tüm denemeler için su sıcaklığı 20±1°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Çözünmüş oksijen değerlerinden faydalanılarak nonlinear regresyonla K_{La} ve ÇO doygunluk değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.3 ile gösterilen fotoğraf, kütle transfer katsayılarının tespiti için çeşme suyu ve fenollü atıksuyun kullanıldığı deney sistemine aittir.



Şekil 3.3. K_L tespiti için yapılan bir deneme sırasında PQR'ün görünüşü

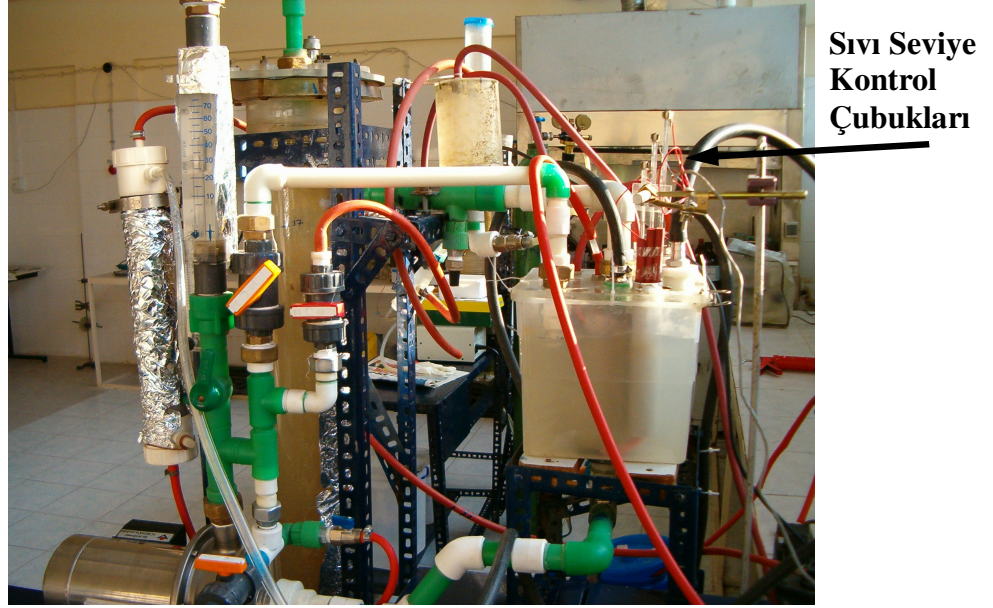
3.2.2. Fenol içeren atıksuyun biyolojik arıtımı

Fenol içeren atıksuyun arıtımı için araştırma kesikli ve sürekli olmak üzere iki bölümde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın kesikli aşamasında hollow fiber membran modülü kullanılmamıştır. Reaktör içerisi istenilen başlangıç derişiminde fenol içerecek şekilde hazırlanmış ve çamur atma hattı da tamamen kapatılmıştır. Zamanla reaktör içerisindeki süspansiyondan alınan numunelerden MLSS, fenol ve KOİ tayinleri yapılmıştır. Çözünmüş oksijen değerlerinin ölçülebilmesi için oksijen ölçümü, açılır kapanır bir bölmeye çözünmüş oksijen probunun yerleştirilmesi ile sağlanmıştır. Denemeler süresince pH ve sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Reaktördeki pH, ÇO ve sıcaklık, sisteme online bağlı olan çoklu parametre ölçer (WTW MultiLine P4) cihazı yardımıyla sürekli olarak ölçülerek kaydedilmiştir. Sıcaklık değişmelerine karşın gaz alma tankı içerisine yerleştirilmiş çelik soğutucunun içerisinden geçen soğuk musluk suyu debisi elle değiştirilerek, sıcaklık $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de sabit tutulmuştur. Her bir deneme reaktör içerisindeki fenol derişimi sıfır mg/L'ye düşünceye kadar devam ettirilmiştir. Deneyler birkaç kez tekrar edilmiş ve sonuçların tekrarlanabilirliği gözlenmiştir.

Sürekli denemeler için 300 L hacminde bir besleme tankı içerisinde istenilen derişimde fenol ve diğer nutrientleri içeren sentetik atıksu hazırlanmıştır. Daha sonra peristaltik pompa yardımıyla istenilen debide sürekli olarak besleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hollow fiber membran modülünden çıkan sıvı debisi ve atılan çamur hacminin besleme debisine eşit olabilmesi için reaktör içerisinde bir sıvı seviye kontrol sistemi devreye alınmıştır. Bu sistem hidrolik dengenin sağlanması için membrandan çıkan arıtılmış suyun bir kısmını geri devrederek PÇMB içerisindeki sıvı seviyesinin değişmeden kalmasını sağlamıştır. Kurulan bu sıvı seviye kontrol sisteminin fotoğrafı Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Şekil 3.5'de ise sistemin genel görünümü ile sıvı seviye kontrol çubuklarının görünümü verilmektedir. Sıvı seviye kontrol sistemi, kontrol çubukları sayesinde bir peristaltik pompayı harekete geçirecek şekilde çalışan bir sistemdir. Kontrol çubukları gaz alma tankındaki sıvı seviyesi azaldığında, membrandan çıkan suyun dolduğu 500 mL'lik bir tanktan çıkış suyunu reaktöre geri pompalamıştır. Sıvı seviyesi eski düzeyine geldiğinde ise pompalama işlemi sona ermiştir. Membran çıkış suyunun bağlandığı bu 500 mL'lik ara tanktan besleme debisi kadar su savaklama yöntemiyle deşarj edilmiştir.



Şekil 3.4. Sıvı seviye kontrol ünitesi



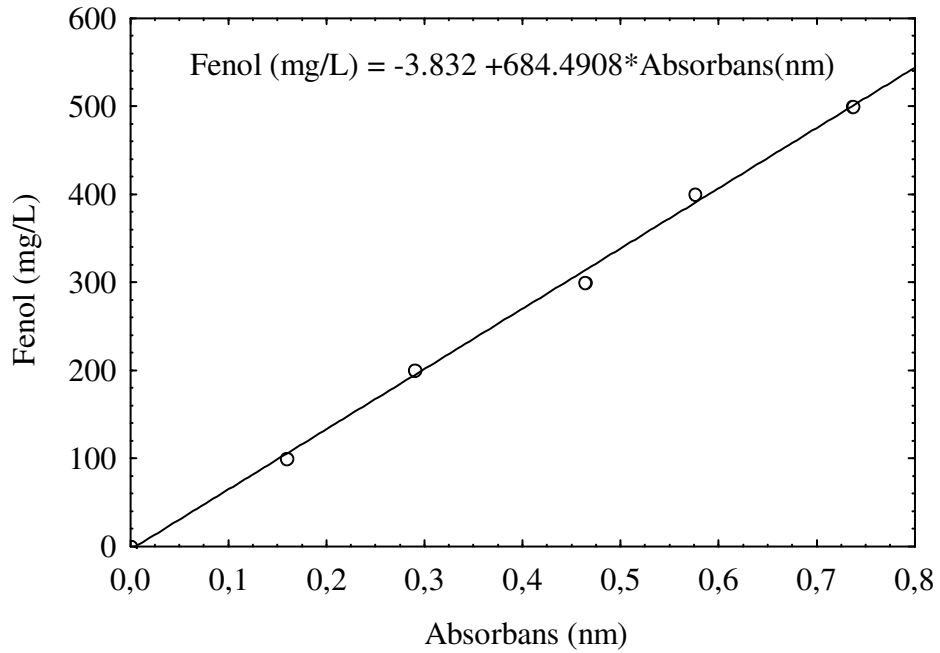
Şekil 3.5. Sistemin genel görünümü ve sıvı seviye kontrol çubuklarının yerleşimi

Sürekli denemelerde fenol konsantrasyonu, MLSS, ÇO ve pH gibi parametreler incelenmiştir. Sıcaklık $20^{\circ}\text{C}\pm 1$ olmakla beraber PÇMB'ün çıkış değerleri membran filtreden geçen sıvıdan alınan örneklerle sağlanmıştır. Sisteme ait değerlerin belirlenmesi için reaktör içinden alınan örnekler kullanılmıştır. Zaman zaman geri devir çamurundan alınan numunelerde de MLSS, fenol ve KOİ değerleri ölçülmüştür. Kesikli denemelerdeki gibi oksijen ölçüm bölmesine giden sıvı bir vana yardımıyla kesilerek bölme içerisindeki oksijen derişimindeki azalmalar bilgisayara kaydedilmiş ve elde edilen verilerden oksijen kullanım hızları hesaplanmıştır.

3.2.3. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi

Fenol konsantrasyonu 4-aminoantiprin metodu kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Clesceri *et al.* 1998). Bu amaçla 1 g fenolün 1 L saf suda çözülmesiyle hazırlanan stok fenol çözeltisinden 100 mL'de 0,1- 0,2- 0,3- 0,4 ve 0,5 mg fenol içerecek şekilde standartlar hazırlanmıştır. Balon jojelerden her birine 2,5 mL NH_4OH ve pH $7,9 \pm 0,1$ olacak şekilde pH'ı 6,8 olan standart fosfat tamponu eklenmiştir. 1 mL 20 g/L 4-aminoantiprin konulup iyice karıştırıldıktan sonra 1 mL 80 g/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

eklenmiş ve yine iyice karıştırılmıştır. 15 dakika renk oluşumunun tamamlanması beklendikten sonra 510 nm’de (1 cm ışık yolu olan küvette) SPEKOL 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede hazırlanan fenol konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen değerlerden hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6’da verilmektedir.

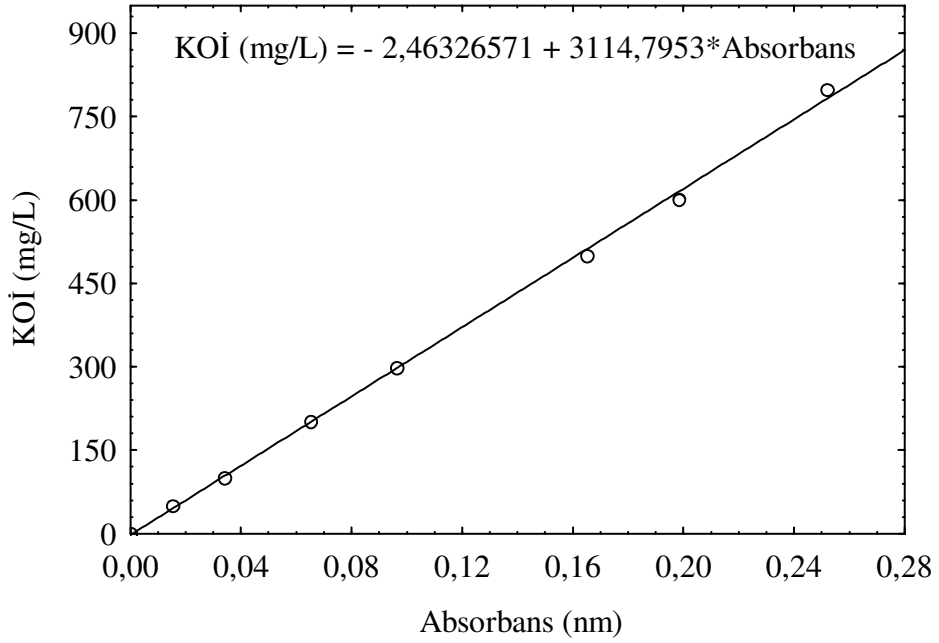


Şekil 3.6. Fenol analizine ait kalibrasyon eğrisi

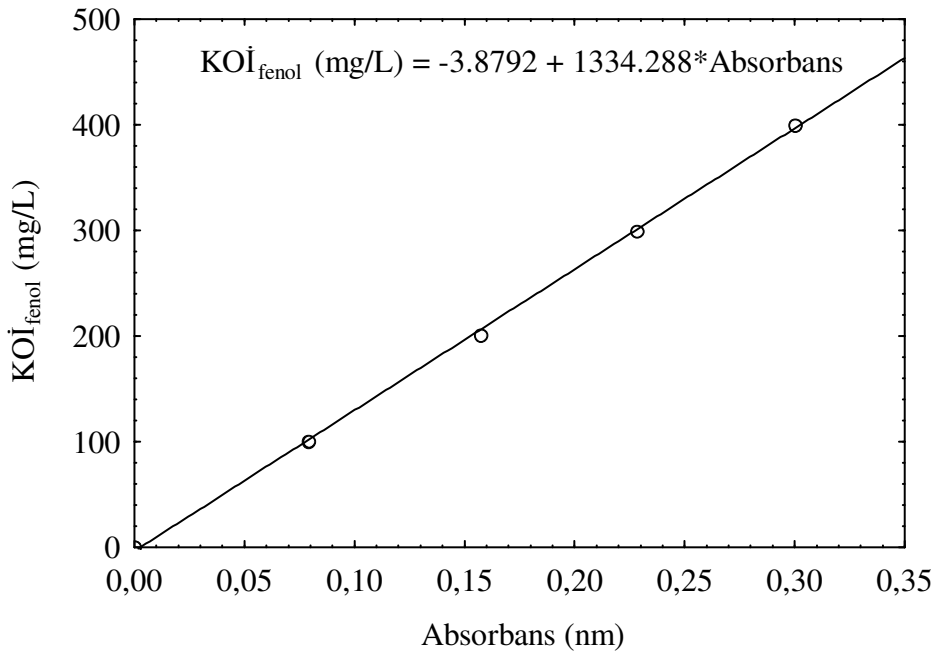
3.2.4. KOİ analizi

KOİ analizi standart metotlarda belirtilen usullere uygun olarak yapılmaktadır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Ftalat 0,5 L saf suda çözülerek elde edilen 2000 mg/L KOİ stok çözeltisinden standartlar hazırlanmıştır. Ayrıca sadece fenolden kaynaklanan KOİ ($KOİ_{\text{fenol}}$) tespiti için fenol konsantrasyonlarının 100, 200, 300, 400, 500 mg/L olduğu standartlar da hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1.5 mL alınarak üzerine litresinde 10,216 g $K_2Cr_2O_7$, 167 mL H_2SO_4 ve 33 g $HgSO_4$ bulunan parçalama çözeltisinden 1 mL ve son olarak litresinde 11 g $AgSO_4$ bulunan H_2SO_4 asit çözeltisinden 1,5 mL eklenerek $148 \pm 2^\circ C$ ’ de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Daha sonra reaktörden alınan örnekler oda

sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak 600 nm’de SPEKOL 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Şekil 3.7 ve 3.8’de verilen kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.



Şekil 3.7. KOİ kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.8. KOİ_{fenol} kalibrasyon eğrisi

3.2.5. AKM (MLSS) konsantrasyonunun ölçülmesi

MLSS ölçümleri standart metotlarda verilen yöntemlerle belirlenmiştir (Anon. 1986). Bu amaçla vakum pompası ile glass fiber filtreler kullanılarak vakumlamak suretiyle ölçüm yapılmıştır. Ayrıca sisteme online bağlı askıda katı madde ölçer cihazı (WTW IQsensor net MIQ/C184XT Terminal/CONTROLLER) yardımıyla da düşük MLSS değerleri ölçülebilmektedir. Şekil 3.9'da PÇMB'e eklenmiş MLSS ölçüm cihazının probu görülmektedir.



Şekil 3.9. PÇMB'ün fotoğrafı ve online bağlı MLSS ölçüm cihazının yerleşimi

3.2.6. Çamur yaşı

Çamur yaşı mikroorganizmaların sistemdeki kalış zamanı olarak tanımlandığından, membran modülünden geçmeden kalan ve yoğunlaşmış bulunan çamurun bir kısmının atılmasıyla (kesikli çalışmada reaktörden elle uzaklaştırılarak) ayarlanmıştır. Reaktör içerisindeki mikroorganizma derişimi sürekli olarak izlendiğinden, istenilen derişimdeki mikroorganizma konsantrasyonuna bir çamur atma vanası sayesinde ulaşılabilmektedir. Bu

sayede reaktörde istenilen çamur yaşı ve mikroorganizma derişiminde kontrollü deneyler yapılmıştır.

3.2.7. Hidrolik kalış süresi

Biyolojik arıtımın gerçekleştirilebilmesi için en önemli koşullardan biri arıtımı sağlayacak mikroorganizmaların, arıtımı gerçekleştirilecek organik içerikle temas süresidir. Bu süre hidrolik bekleme süresi olarak bilinir ve giriş debileri kullanılarak ayarlanabilir. Hidrolik kalış süresi Şekil 3.1’de gösterilen atık su besleme pompası yardımıyla ayarlanmıştır. Bu pompa peristaltik bir besleme pompası olup, istenilen debide fenol içeren atık suyun reaktöre beslenmesinde kullanılmıştır. Reaktör hacmi bilindiğinden besleme debisinin ayarlanmasıyla hidrolik kalış süresi rahatlıkla belirlenmiştir.

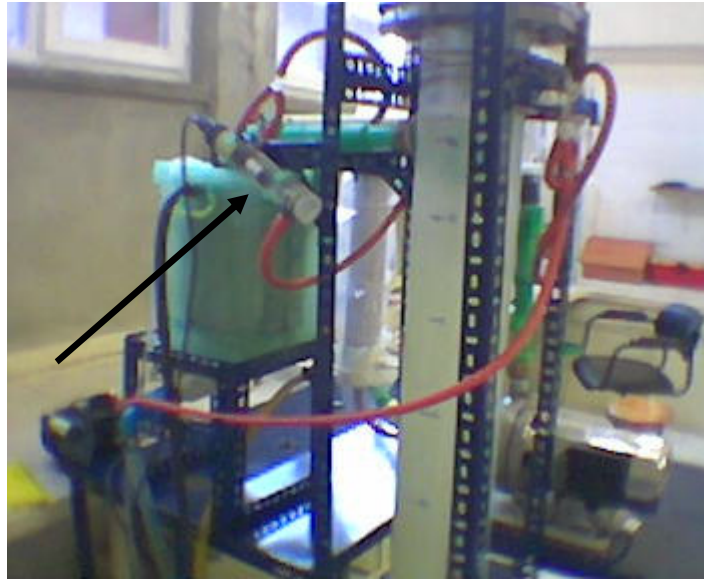
3.2.8. Fenol yükleme ve giderim hızı

Kesikli arıtımda membran ünitesi bağlanmadan PÇR kullanılmıştır. Bunun için fenol konsantrasyonları ve tuzlar reaktöre elle verilerek sonuçlar izlenmiştir. Sürekli denemelerde, değışen konsantrasyonlarda atıksu hazırlanmış ve PÇMB’e beslenmiştir. Besleme debisinin değıştirilmesi, giriş suyu fenol konsantrasyonu ile birlikte reaktöre giren fenol yükünü de değıştirmektedir. İstenilen yükler bu şekilde ayarlanmıştır. Sudaki fenol konsantrasyonu yardımıyla, birim zamanda birim mikroorganizma konsantrasyonu başına giderilen fenol miktarı hesaplanmıştır. Bu değıerler sistemin genel performansının belirlenmesinde önem taşımaktadır.

3.2.9. Oksijen kullanım hızının (OUR) belirlenmesi

Değışen fenol yükleri altında sistemin vereceğı cevapların ve mikroorganizma konsantrasyonunun oksijen kullanım hızı sayesinde değılendirilmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla oksijen probu daldırılmış bir ölçüm sisteminden respirometre

olarak yararlanılmıştır. Fenolün nitrifikasyonu inhibe edebilmesi sebebiyle ATU kullanılmamıştır. OUR'nın belirlenmesinde, PÇB'e oksijen ölçüm probunun monte edildiği ve reaktörden gelen sıvı ile sürekli olarak beslenen yaklaşık 300 mL hacminde bölmeye giden sıvı akışı, oksijen konsantrasyonu doygunluk değerine yükseldiğinde kesilmiş ve bölme içerisinde hapsedilen sıvının zamanla çözünmüş oksijen değerlerindeki azalmalar kaydedilmiştir (Şekil 3.10). OUR ölçümü istenildiğinde bu bölmeye gelen sıvı kesilmiş ve çözünmüş oksijen 0 mg/L'ye yaklaştığında tekrar açılmıştır. Çözünmüş oksijenin ölçüldüğü bu bölmeye akış hızı yaklaşık 2 L/dak olarak ayarlanmıştır. PÇB'deki yüksek türbülans nedeniyle ÇO ölçüm bölgesinde ölçüm süresince herhangi bir çökeltme olmamıştır. Tüm ölçümler, homojen bir süspansiyonla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler daha sonra zamana karşı grafiğe aktarılarak zamanla oksijen konsantrasyonundaki azalmadan, sistemin o an için oksijen kullanım hızı belirlenmiştir (Yoong and Lant 2001; Juliastuti *et al.* 2003).



Şekil 3.10. PÇMB'de ÇO ölçüm bölgesi

3.2.10. Membran akısı (J)

Fenol yükü, çamur yaşı, mikroorganizma konsantrasyonu, hidrolik koşullar, transmembran basıncı, membran por boyutu ve türü gibi pek çok değişken ile membran

akılarının değişiminin belirlenmesi son derece önemlidir. Akıların belirlenmesinde bilgisayar bağlantılı bir hassas teraziden yararlanılmıştır. Bu terazi üzerinde bulunan bir kaptaki membrandan geçerek gelen su biriktirilmiş ve terazideki ağırlık artışı bilgisayara kaydedilmiştir. Daha sonra toplanan verilerden nümerik integrasyon metotları yardımıyla akılar hesaplanmıştır.

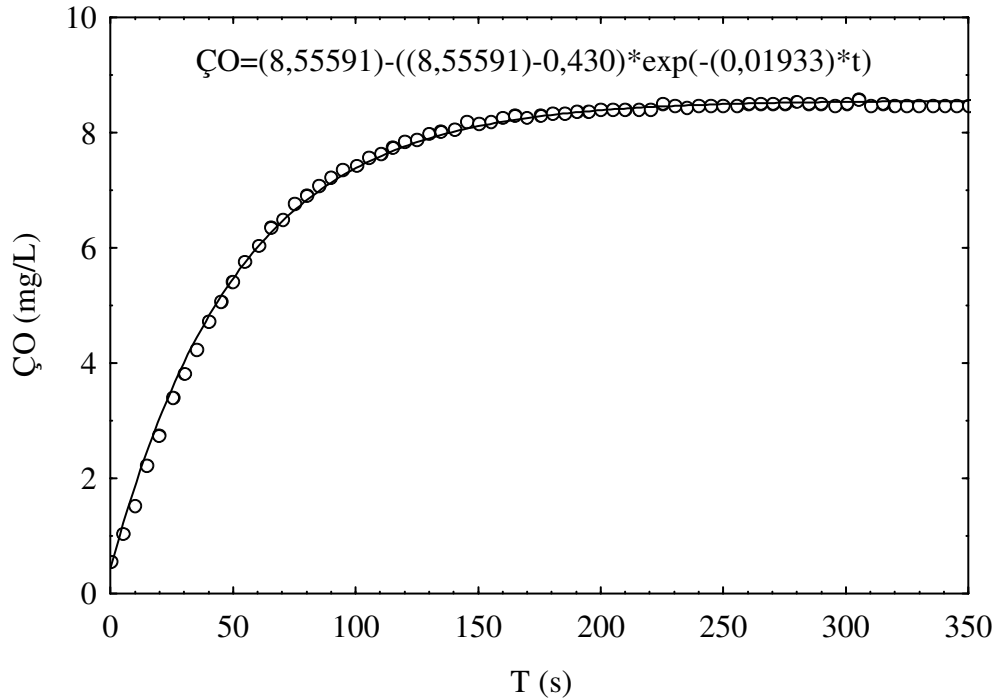
PÇMR’de yukarıda incelenen veya ölçülen parametrelerle aşağıdaki ilişkiler belirlenmiş ve yorumlanmıştır.

- Kesikli olarak işletilen PÇB’de fenol gideriminin ve OUR değişiminin incelenmesi
- Sürekli olarak işletilen PÇMB’de farklı fenol yükleme hızı, çamur yaşı ve mikroorganizma konsantrasyonlarında fenol giderim oranlarının ve akıların belirlenmesi
- Mikroorganizma üreme kinetiklerinin belirlenmesi ve sistemin hangi yükler altında nasıl bir performans sergilediğinin tespit edilmesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Püskürtme Çevrimli Reaktörün K_{La} Değerinin Belirlenmesi

Püskürtme çevrimli reaktörler oldukça yüksek kütle transfer imkanları sunan yeni tip reaktörlerdir. Reaktörün K_{La} değerleri daha önce aynı reaktörün kullanıldığı doktora çalışmalarında tespit edilmiş olup burada spesifik olarak denemelerin yürütüldüğü 45, 55 ve 60 L/dak sıvı debisi için 4 ile 24 L/dak hava debisinde genel olarak K_{La} değerlerine bakılmıştır (Yıldız 1999; Farizoğlu 2003). Zamana karşı kaydedilen ÇO değerleri kullanılarak en uygun eğrileri veren Simplex ve Quasi-Newton metodu ile daha önceki bölümde verilen (2.44) numaralı eşitlikteki K_{La} ve C_s değerleri hesaplanmıştır. Bu yöntemle K_{La} ve C_s değerlerinin hesaplanışına bir örnek Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. ÇO değerinin zamanla değişimi ve hesaplanmış K_{La} ve C_s değerleri

PÇR için hesaplanan K_{La} değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı hava ve sıvı debilerinde PÇR’de hesaplanan K_{La} ve C_s değerleri

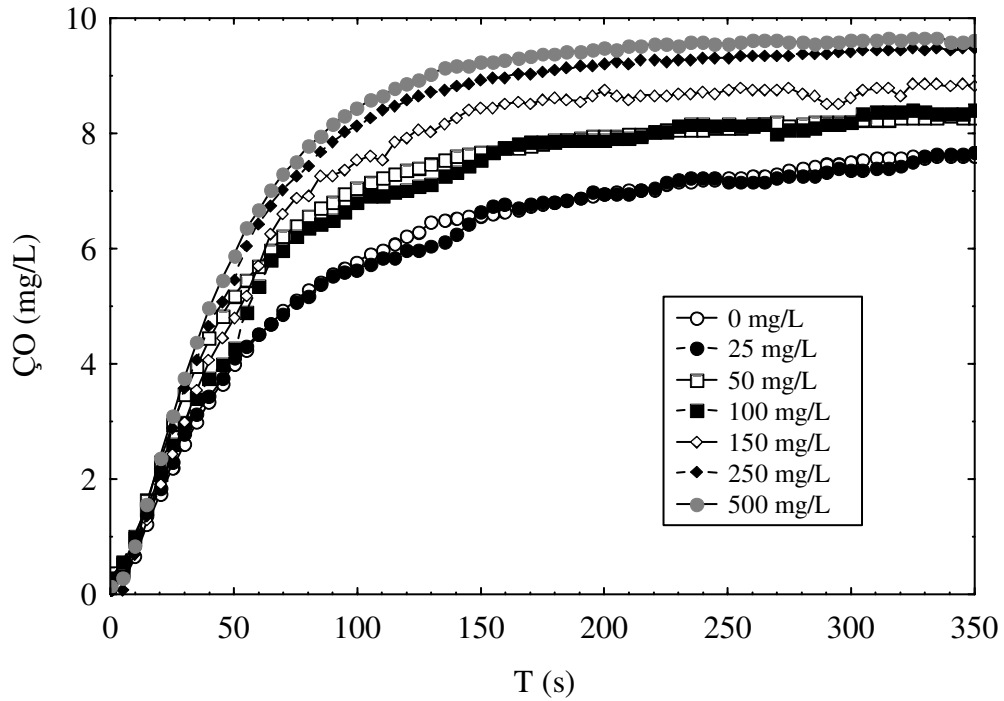
Q_g (L/dak)	Q_L	K_{La} (sa^{-1})	C_s
4	45	50,999	7,480
	55	69,588	8,555
6	55	70,776	7,909
	60	84,564	8,284
8	55	89,856	8,219
	60	87,552	8,010
12	55	109,548	7,857
	60	121,140	8,149
18	55	125,748	8,141
	60	111,564	8,360
22	60	108,504	8,346
24	60	127,008	8,394

K_{La} su içerisinde bulunan kirleticilerin tipinden önemli derecede etkilenmektedir. Çünkü bu maddeler suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Suda bulunan sentetik yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltmakta ve organik kirleticilerde suyun viskozitesini etkilemektedir. Glikoz ile yapılan çalışmalar, glikoz ilavesi ile suyun viskozitesinde artış olduğunu göstermiştir. Su ortamında glikozun bulunması ile yükselen viskozite oksijen moleküllerinin hareketini azaltmaktadır. Aynı zamanda viskozitenin artışı ile reaktörde daha büyük kabarcıklar oluşmaktadır. Düşen sıvı faz kütle transferi katsayısı ve azalan etkin ara yüzey alanı ile K_{La} değerlerinde önemli düşüşler meydana geldiği görülmüştür. Viskozite artışı sisteme verilmesi gereken güç miktarlarını da artırmaktadır. Benzer şekilde su içerisinde yüzey gerilimini düşüren yüzey aktif maddelerin bulunması ise kabarcık boyutunu küçültmektedir. Bu durum oluşan kabarcık çaplarını azaltmaktadır (Velan and Ramanujam 1992; Fakeeha *et al.* 1999; Jianping *et al.* 2000; Jianping *et al.* 2002; Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005).

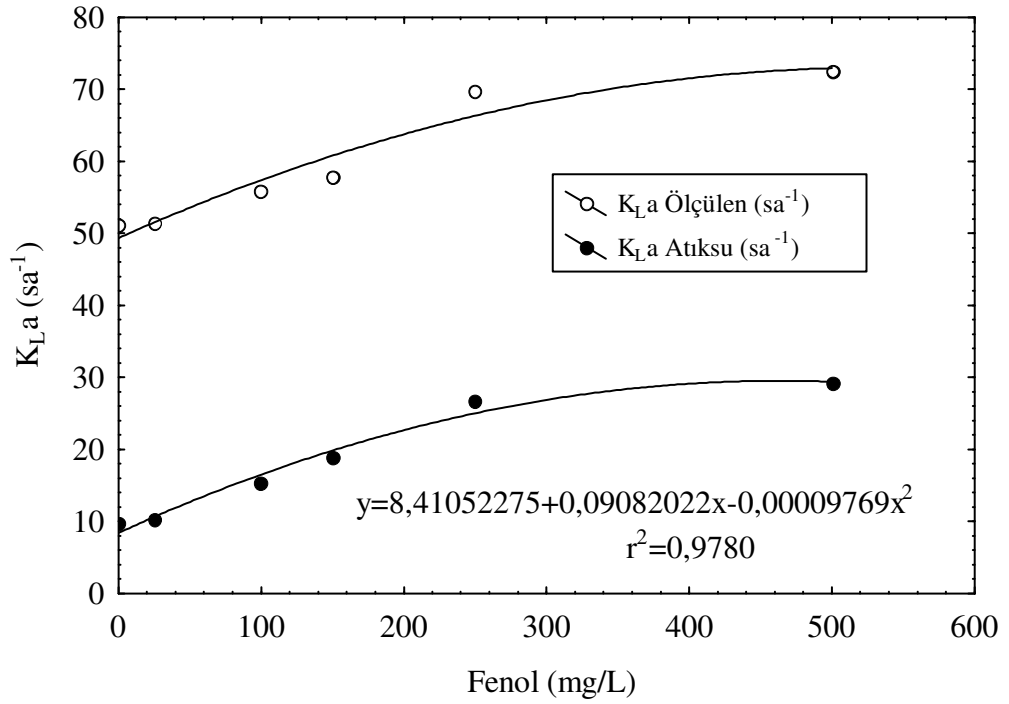
Bu çalışmada; fenolün, yüksek oksijen transfer yeteneğine sahip PÇR’de hava ile sıyrılma ihtimalini araştırmak için 50-500 mg/L değerlerinde fenol içeren çeşme suyu 5

saat boyunca reaktörde sirkülasyona tabi tutulmuştur. İnceleme sonunda hava ile sıyrılma veya fenolün uçuculuğuna rastlanmamıştır. Benzer sonuç Yoong *et al.* (2000) tarafından da elde edilmiştir. Fenol ilavesi ile sıvı viskozitesinin ve dolayısıyla kabarcık formunun değişime uğradığı gözlenmiştir. Ayrıca 500 mg/L fenol içeren su reaktörden köpürerek taşmıştır.

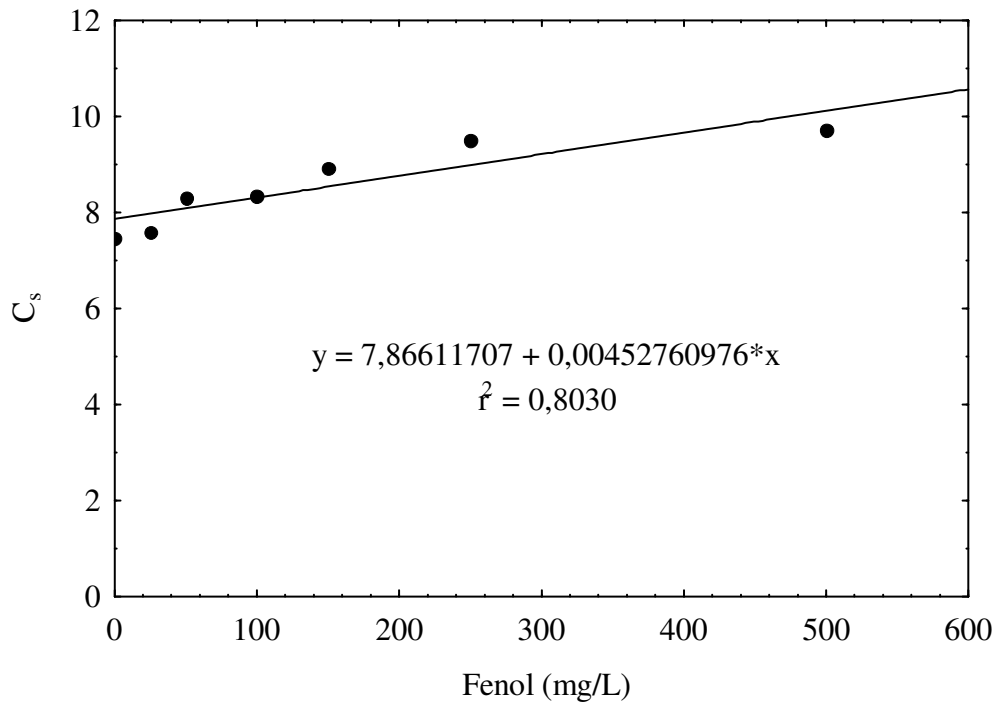
Fenolün K_{La} üzerine etkisini araştırmak üzere farklı fenol konsantrasyonu içeren sular için oksijen transfer hız katsayısı belirleme deneyleri yapılmıştır. Her bir denemede biyolojik arıtımda kullanılan tüm besi elementleri de uygun oranlarda suya ilave edilmiştir. Direkt olarak ölçülen değerler önceki bölümde verilen (2.57) eşitliği kullanılarak atıksu için düzeltilmiştir. β katsayısı 0,95 ve α katsayısı 0,8 olarak alınmıştır. Bu sonuçlar ışığında, Çizelge 3.1’de verilen sentetik atıksu bileşeni ile farklı fenol konsantrasyonlarında $Q_{hava}=4$ L/dak, $Q_{su}=45$ L/dak için sistemin $\dot{C}O$, K_{La} ve C_s değerlerinin nasıl değiştiği Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR’de $\dot{C}O$ değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 4.3. Farklı fenol konsantrasyonlarında çeşme suyu ve atıksu için PÇR'de hesaplanan K_{La} değerlerinin değişimi



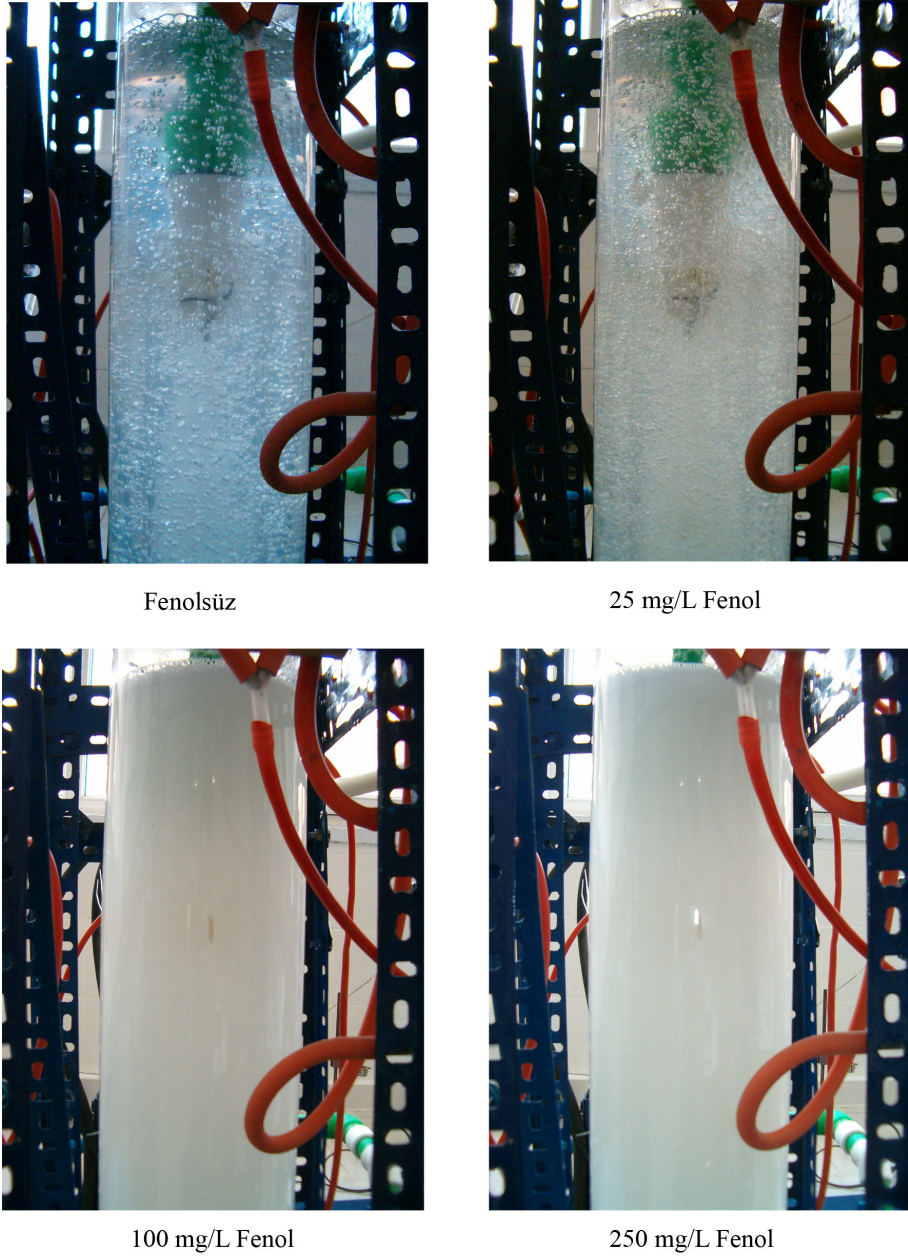
Şekil 4.4. Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR'de hesaplanan C_s değerlerinin fenol konsantrasyonu ile değişimi

Eşitlik (2.57) ifadesinden de görülebildiği gibi atıksuyun arıtımı esnasındaki K_{La} değeri o anda suda çözülmüş bulunan oksijen değerine bağlıdır. Özellikle kesikli denemelerde PÇB'deki çözülmüş oksijen değeri zamanla değiştiğinden, tam olarak K_{La} değerini hesaplamak zor görünmektedir. Bu nedenle K_{La} değerleri hesaplanırken denemeler süresince ortalama çözülmüş oksijen konsantrasyonu $C_w=5,20$ mg/L olarak kabul edilmiştir. C_{s20} değeri ise 8,0 mg/L alınmıştır.

Şekillerden de görüldüğü gibi fenol konsantrasyonlarıyla direkt ölçüm değerlerinden hesaplanan K_{La} değerleri temiz su için hesaplanandan yüksek ve fenol konsantrasyonu artışına bağlı olarak artmaktadır. Atıksu için hesaplanarak elde edilen K_{La} değerleri direkt ölçümle elde edilen değerlerden küçük olmakla birlikte fenol konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Fenol konsantrasyonu artışı ile C_s konsantrasyonları da belli bir değere kadar artmıştır. Farklı fenol konsantrasyonlarında K_{La} ve C_s değerlerinin artışı, fenolün suyun yüzey gerilimini azaltması ve bunun sonucu oluşan hava kabarcıklarının boyutunu azaltmasına bağlanmaktadır. Kabarcık boyutunun azalması gaz sıvı arayüzey alanının (A) artmasına ve netice de K_{La} ve C_s değerlerinin artmasına neden olmaktadır.

Aşağıda Şekil 4.5'te farklı fenol konsantrasyonlarında reaktördeki hava kabarcıklarının boyutlarının değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.5'ten de açıkça görülebildiği gibi aynı şartlarda çeşme suyunun davranışı ile kabarcık çapları ve sayısı karşılaştırıldığında fenol içeren suyun daha küçük çapta daha fazla sayıda hava kabarcığı içerdiği gözlenmiştir. Fenol konsantrasyonu arttıkça kabarcık çapları daha da küçülmüştür.

Biyokütle olmayan ortamda elde edilen K_{La} , ortama biyokütlenin eklenmesi sonucu biyodegradasyonu da içereceğinden K_{La} değerini etkileyecektir. Fenol varlığında biyolojik arıtım ortamında K_{La} , OUR ifadesi yardımıyla (2.45) denklemi ile hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.5. Farklı fenol konsantrasyonlarında PÇR'deki kabarcıkların değişimi

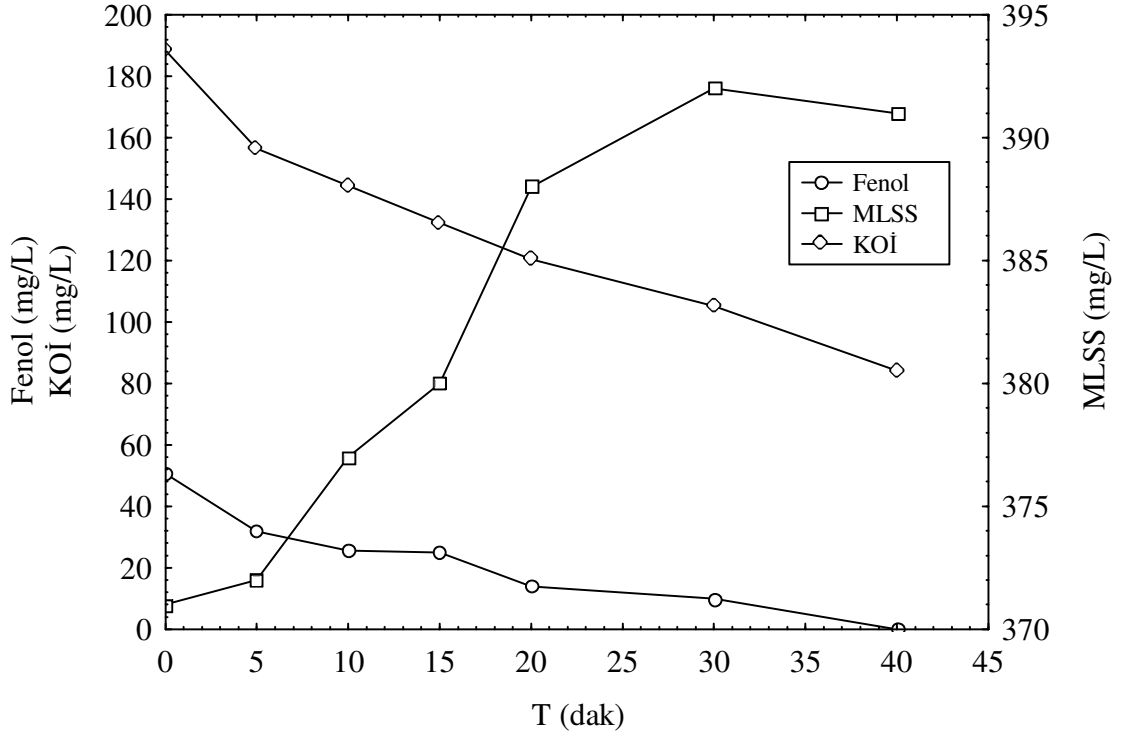
4.2. Püskürtme Çevrimli Membran Biyoreaktörde Biyolojik Arıtım

Çalışmanın ikinci aşamasında fenol içeren sentetik atıksuyun PÇB'de arıtım kinetikleri araştırılmıştır. Bu araştırma için PÇB kesikli ve sürekli arıtım modunda çalıştırılmıştır.

4.2.1. Kesikli arıtım

Fenol içeren atıksuyun reaktöre beslenmesi ve biyokütlenin fenole adaptasyonu için, yaklaşık 5 ay boyunca kesikli olarak klasik bir havalandırma reaktöründe, gittikçe artan fenol derişimleri ile adapte edilmiş aktif çamur kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra, genel olarak fenole alıştıırılan aktif çamur, biyolojik arıtım amacına uygun şekilde donanımları tamamlanan PÇB'e alınmıştır. Yüksek sirkülasyon ve basınç gibi dinamik koşulların tamamen farklı olduğu bu ortama 15 gün adaptasyon sağlandıktan sonra, kesikli olarak fenol giderimi çalışılmış ve kinetik sabitler elde edilmiştir. Bu amaçla MLSS, fenol konsantrasyonu, KOİ, ÇO ve OUR gibi parametreler incelenmiştir. Kesikli olarak 50-1000 mg/L aralığında fenol içeren atıksuların arıtımı için elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir. Kesikli denemeler için su debisi 45 L/dak ve hava debisi 6 L/dak olarak ayarlanmıştır.

Reaktörde aşırı türbulansdan dolayı mikroorganizmaların çeperlere yapışma eğilimi MLSS değerlerinin doğru belirlenmesini zorlaştırmıştır. Deneylerin başında oluşan yeni mikroorganizmaların reaktör cidarlarındaki biyofilme katıldıkları ve reaktör içerisindeki MLSS miktarının çok fazla artmadığı görülmüştür. Yapılan gözlemlerde zaman içerisinde biyofilmin koparak suya karıştığı gözlenmiştir. Reaktör şeffaf akrilik borudan yapıldığı için cidara yapışan ve kopan bölümler rahatlıkla fark edilebilmektedir. Dolayısıyla reaktördeki MLSS artışının çok az olması biyofilm oluşumuna bağlanmaktadır. Bu durum bir süre daha devam etmekte, biyofilmin dengeye ulaşmasından sonra reaktör içerisindeki MLSS süratle artmaktadır. Reaktördeki mikroorganizmaların reaktörün şiddetli karışım ortamından kurtulmak için reaktörün nispeten daha durgun veya ölü bölgelerinde birikmeleri ve cidarlara yapışmalarını önlemek için PÇB'e verilen su debisi ve hava debisi, havanın loop yapmasını engellemeyecek değerlere yükseltilmiştir. Bu sayede suyun artan kesme kuvvetleriyle, oluşan biyofilmin kalınlığının azaltılması ve biyofilmin daha erken kopması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu işlemde de kısmen başarı sağlandığı ve reaktörün bazı bölgelerindeki biyofilm parçalarının koparak yeniden süspanse hale geldikleri gözlenmiştir.

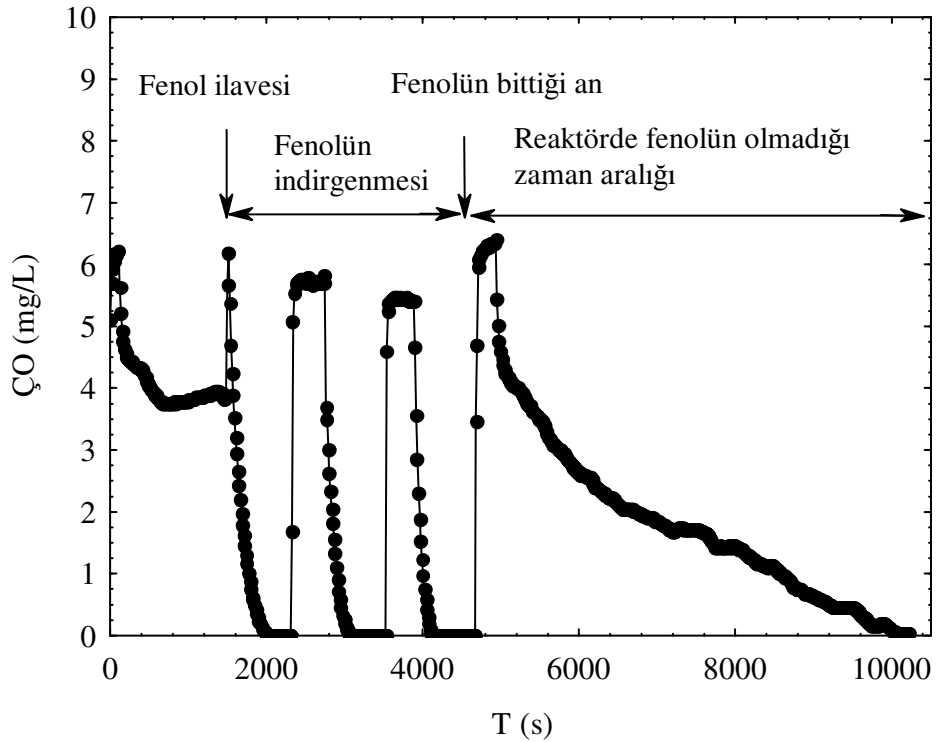


Şekil 4.6. 50 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi

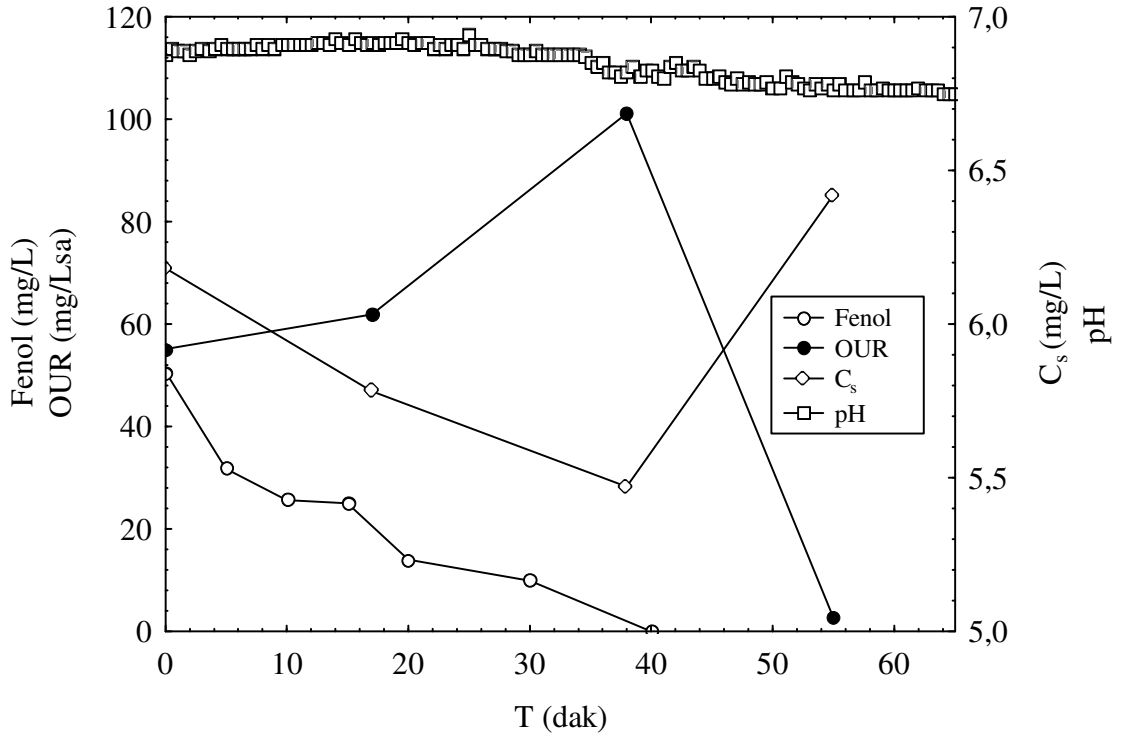
Yapılan deneylerde 50 ve 1000 mg/L arasındaki başlangıç fenolün zamanla tamamen mikroorganizmalar tarafından tüketildiği gözlenmiştir. Fenol konsantrasyonu arttıkça mikroorganizmaların ortama adapte olmaları uzamakta buna paralel olarak da fenolün giderim süreleri artmaktadır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 50 mg/L konsantrasyonundaki fenolün giderim süresi 40 dakika iken Şekil 4.25'de konsantrasyon 1000 mg/L'ye çıkarıldığında giderim süresi 1800 dakikaya çıkmaktadır. Uygun grafiklerden mikroorganizma konsantrasyonunun zamana karşı değişimi alınarak, özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonları kullanılırken üssel üreme evresindeki verilerin alınmasına özen gösterilmiştir.

Şekil 4.7'de 50 mg/L fenol varlığında zamanla oksijen kullanım hızlarının ölçülmesi için yapılan deneyin grafiksel gösterimi verilmektedir. Çözünmüş oksijenin ölçüldüğü bu bölgede sıvının akış hızı yaklaşık 2 L/dak olarak ayarlanmıştır. Çözünmüş oksijen ve OUR ölçüm bölgesinde ölçüm süresince mikroorganizmaların herhangi bir

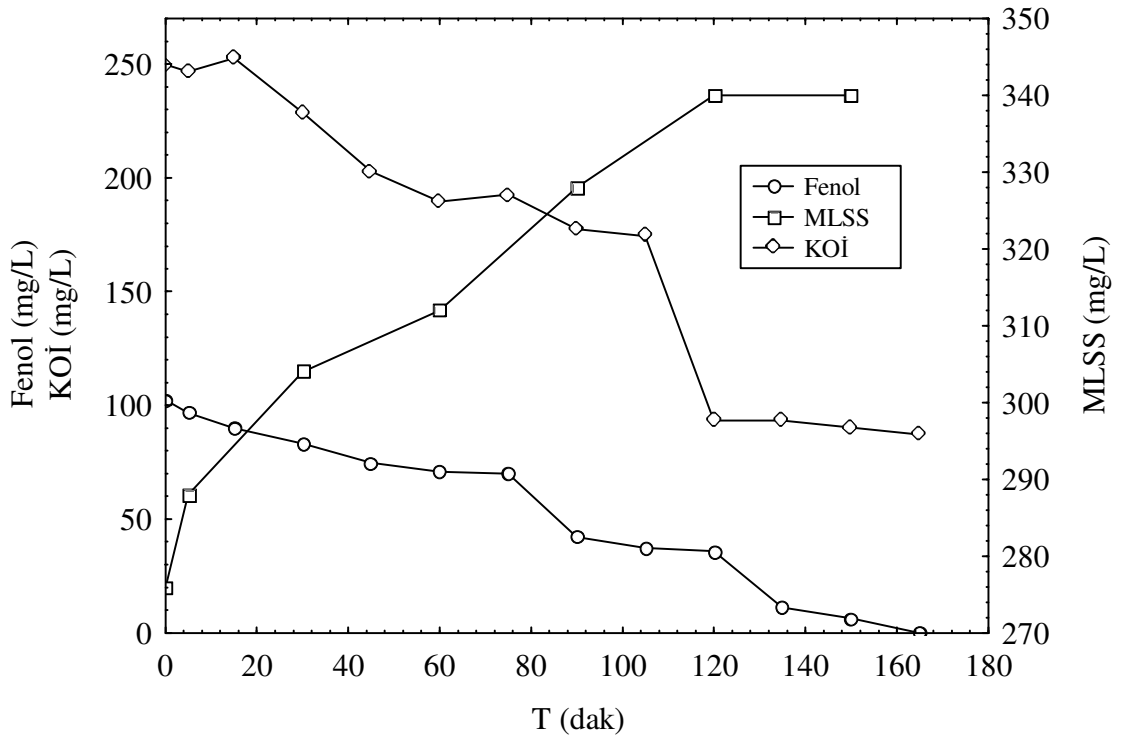
çökelmeye uğramadığı ve homojen bir süspansiyonun içerisinde ölçümlerin gerçekleştirildiği söylenebilir. Dolayısıyla reaktörden numune almadan sürekli olarak OUR ölçümleri gerçekleştirilebilmiştir. Reaktöre başlangıçta 50 mg/L fenol olacak şekilde fenol ilavesi yapılmadan hemen önce oksijen kullanım hızının belirlenmesi için zamanla oksijen değerlerinin azalışı, grafiğin en sol tarafında gösterilmektedir. Fenol verilmeden önceki KOİ değeri 69 mg/L olarak ölçülmüştür. Fenol ilavesinden hemen sonra beklenildiği gibi oksijen kullanım hızı, artmış ve çözülmüş oksijen 8 dakika içinde sıfırlanmıştır. Bu şekilde reaktör içerisindeki fenol tüketilinceye kadar seri halde OUR değerlerinin belirlenmesine devam edilmiştir. Fenol bittiğinde oksijen kullanım hızının çok azaldığı açıkça görülmektedir. Grafiğin en sağ tarafında ortamda fenolün bulunmadığı durumdaki oksijen kullanımı gösterilmektedir. Bu aşamada kullanılan oksijen ortamdaki diğer ara ürünlerden kaynaklanmaktadır. Fenolün bittiği anda yapılan ölçüm sonucunda ortamda 85 mg/L civarında KOİ olduğu anlaşılmıştır. Diğer deneylerde de benzer şekilde OUR ölçümleri yapılarak zamanla OUR değerlerinin değişimleri belirlenmiştir.



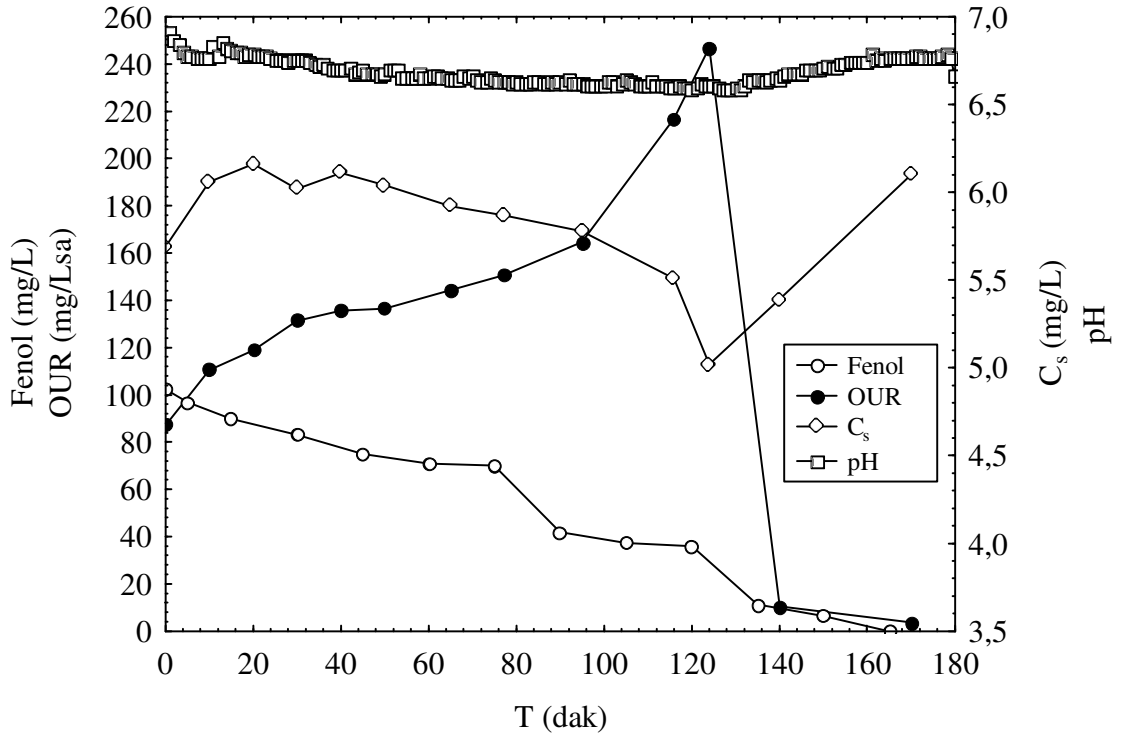
Şekil 4.7. 50 mg/L fenol için, zamanla oksijen kullanım hızlarının ölçülmesi



Şekil 4.8. 50 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



Şekil 4.9. 100 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



Şekil 4.10. 100 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi

Şekil 4.10'da 100 mg/L fenol için zamanla fenol konsantrasyonu ve OUR değerlerinin değişimi gösterilmektedir. Ortama fenol verilir verilmez OUR değerlerinin yükselmeye başladığı ve zamanla arttığı görülmektedir. Fenolün bitmeye yakın olduğu zamanlarda en yüksek değere ulaşmakta, ancak fenolün bitmesiyle birlikte keskin bir düşüş yaparak 246 mg/Lsa değerinden 10,5 mg/Lsa değerine gerilemektedir. Fenol toksik olduğundan ilk toksik etki ile mikroorganizmalar inhibe olmakta ve adaptasyonu sağladıktan sonra fenolü parçalayabilmektedirler. İlk adımda katekole dönüşen fenolün halka açılması gerçekleştikten sonra parçalanması ve diğer ara ürünlerin oluşumu kolaylıkla ilerlemektedir. Yapılan çalışmalar katekolün fenolden daha kolay parçalandığını göstermektedir (Orupold *et al.* 2001; Fialova *et al.* 2004).

Ardışık kesikli bir reaktörde 4-nitrofenolün uzaklaştırıldığı bir çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. 9 dakikalık kısa doldurma süresinde aniden biyomasın 4-nitrofenole maruz kalmasıyla lag fazı gerçekleşmiş ve ardından 4NP konsantrasyonu profili karakteristik substrat inhibisyon eğrisini göstermiştir. SOUR profili substrat

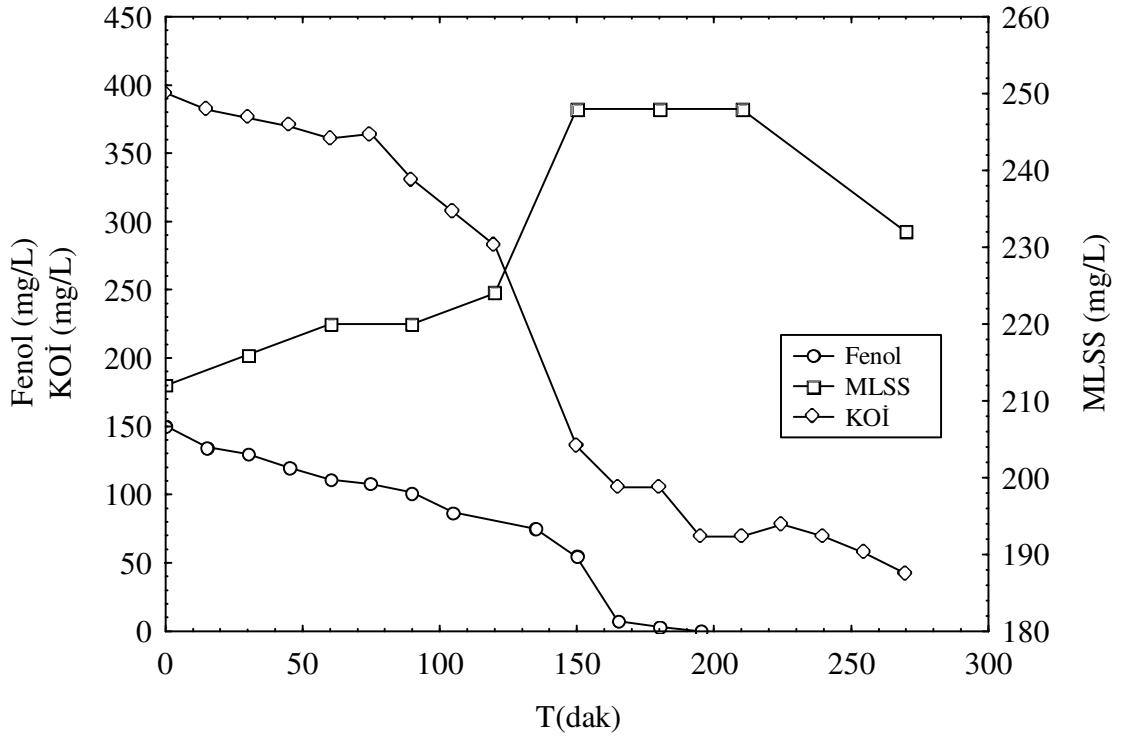
tüketimiyle uyumlu olarak substrat inhibisyonunun düşmesiyle 40'dan 70 mgO₂/gVSSh değerine yükselmiştir. Daha sonra substratın ortamda tükenmesi yüzünden hızlı bir düşüş gözlenmiştir (Tomei *et al.* 2004).

Fialova *et al.* (2004), *Candida maltosa* mayası ile fenol ve benzeri bileşiklerin (fenol-like) biyodegradasyonunu ve oksijen tüketimiyle prosesin gidişatının belirlenmesini incelemiştir. Kinetik sabitlerin elde edilmesinde oksijen tüketiminden yararlanmışlardır. Fenol ve aynı zamanda fenolün ilk adım biyodegradasyon ürünü katekolün, aynı konsantrasyonda kullanımıyla, fenol lag fazının katekolden daha uzun olduğu, yaklaşık iki katı süre gerektirdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca katekolün lag fazı daha kısa olduğu gibi μ_{max} değeri de fenolden daha yüksek bulunmuştur. Buna sebep olarak fenol biyodegradasyonunda ilk adımın, hız sınırlayıcı adım olduğunu göstermişlerdir.

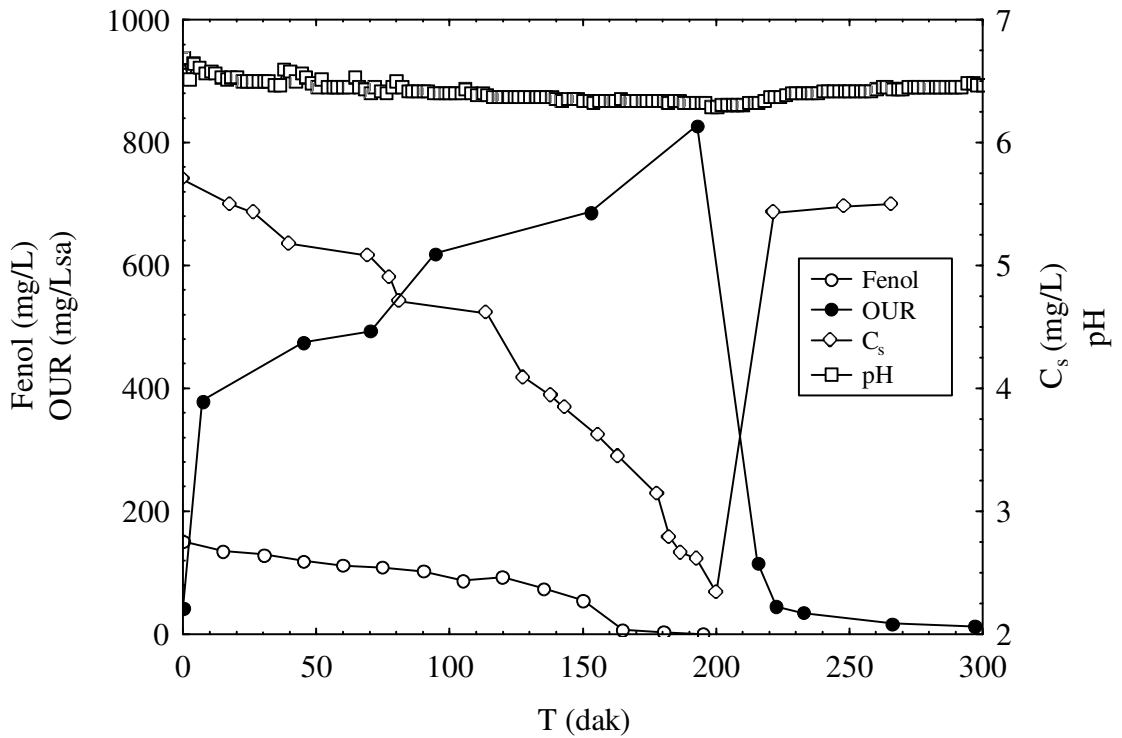
Diğer bir çalışmada da fenol, katekol, resorcinol vb. organiklerin aktif çamur ile biyooksidasyonu, oksijen tüketim hızlarıyla araştırılmıştır. Aynı miktarlarda fenol ve katekolün oksijen tüketim hızları karşılaştırıldığında katekolün farklı testlerden elde edilen maksimum oksijen tüketim hızı değerlerinin fenol için elde edilenlerin 3,8-11,6 katı büyüklüğünde olduğu belirlenmiştir. Katekol için maksimum oksijen tüketim hızları 3,46-9,74 mgO₂/Ldak yani 207-584 mgO₂/Lsa arasında bulunmuştur (Orupold *et al.* 2001).

Dolayısıyla fenol tüketiminin sonlarında OUR değerlerinin neden arttığı açıklanmaktadır. Parçalanmanın ilerleyişini en iyi şekilde yansıtan OUR değerlerinin takibiyle fenol gideriminin tamamlandığı rahatlıkla anlaşılabilir.

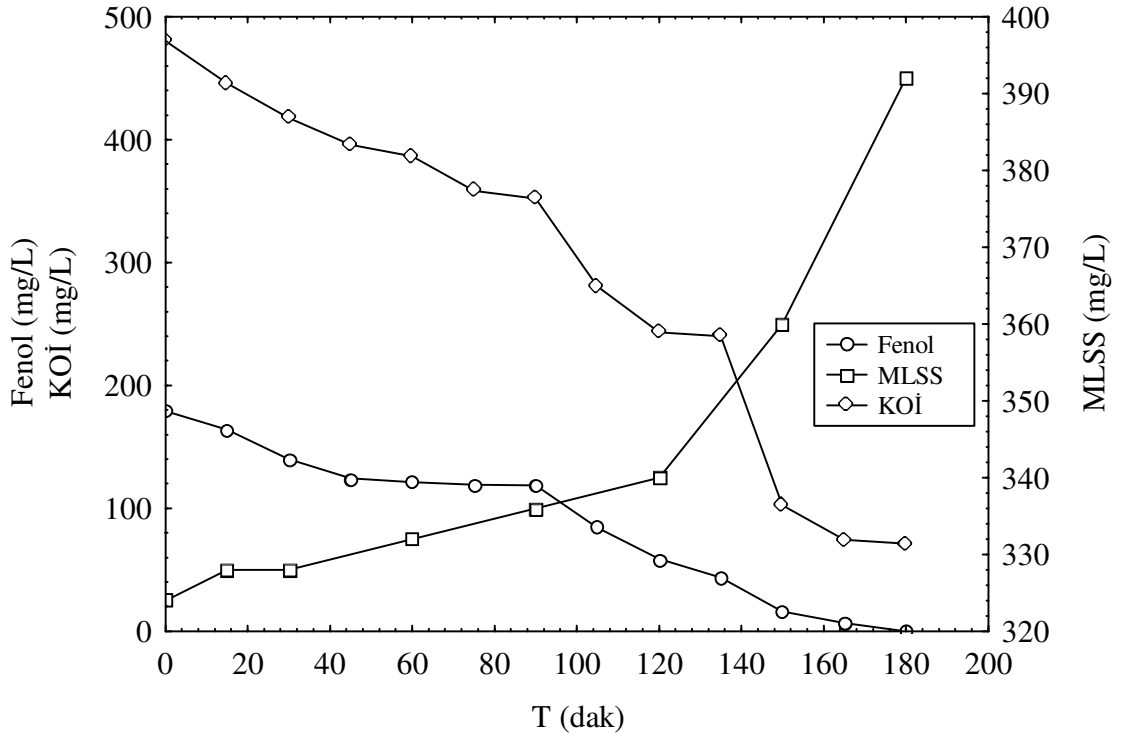
Diğer fenol konsantrasyonları 150, 200, 250, 300, 400, 500, 750 ve 1000 mg/L fenol için zamanla KOİ, MLSS, ÇO, pH ve OUR değerlerinin değişimleri sırasıyla Şekil 4.11-4.26'da verilmektedir.



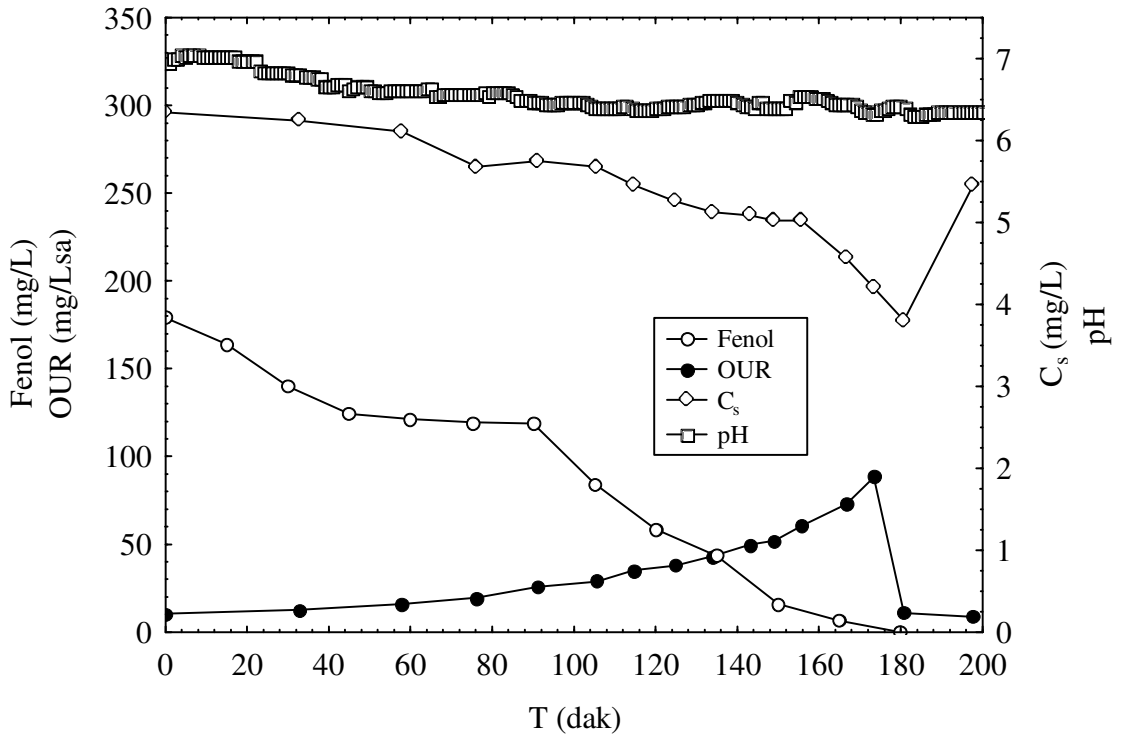
Şekil 4.11. 150 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



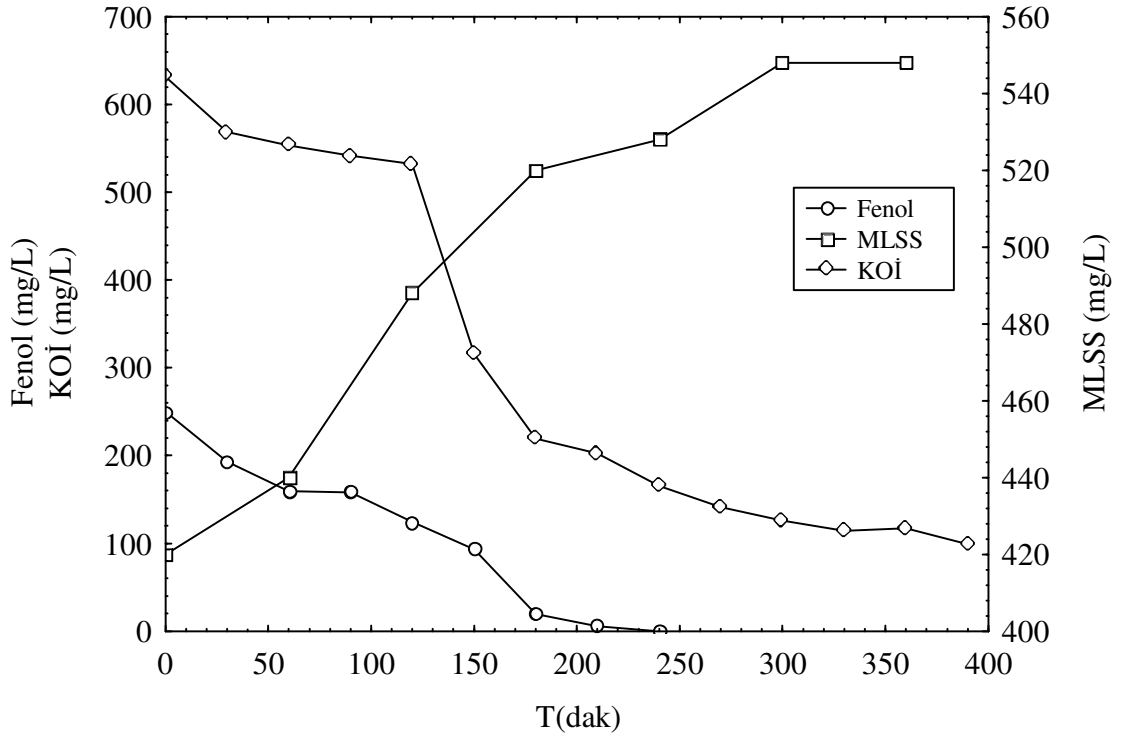
Şekil 4.12. 150 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



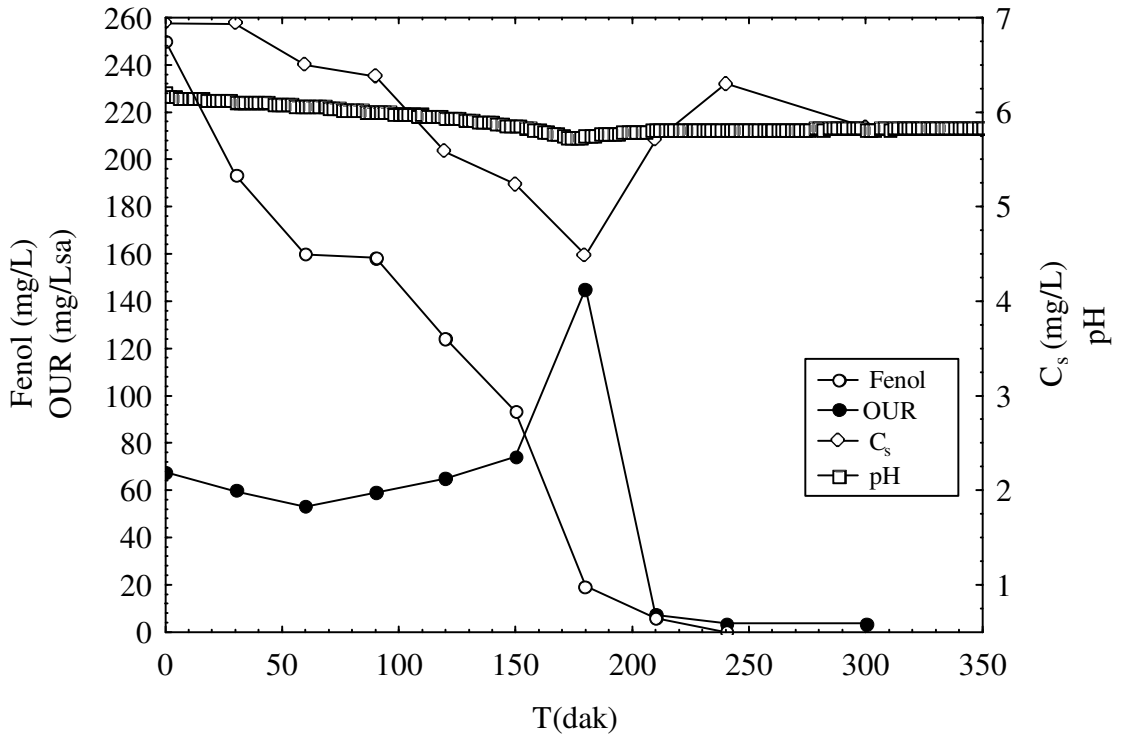
Şekil 4.13. 200 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



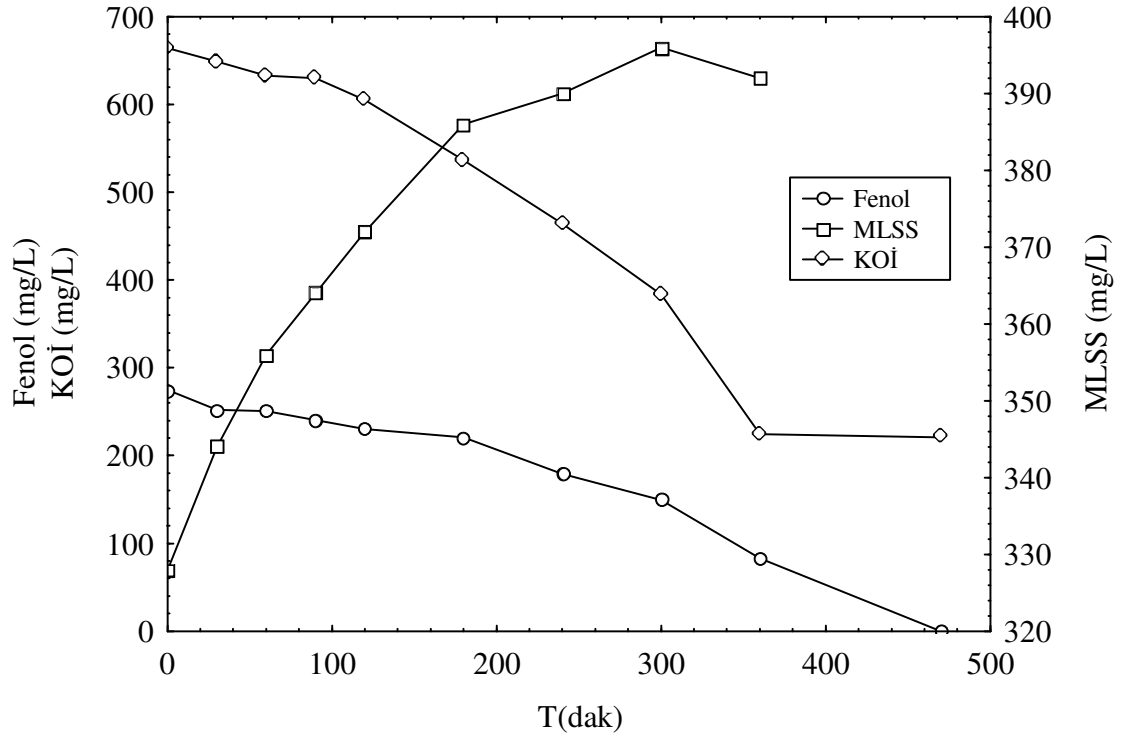
Şekil 4.14. 200 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



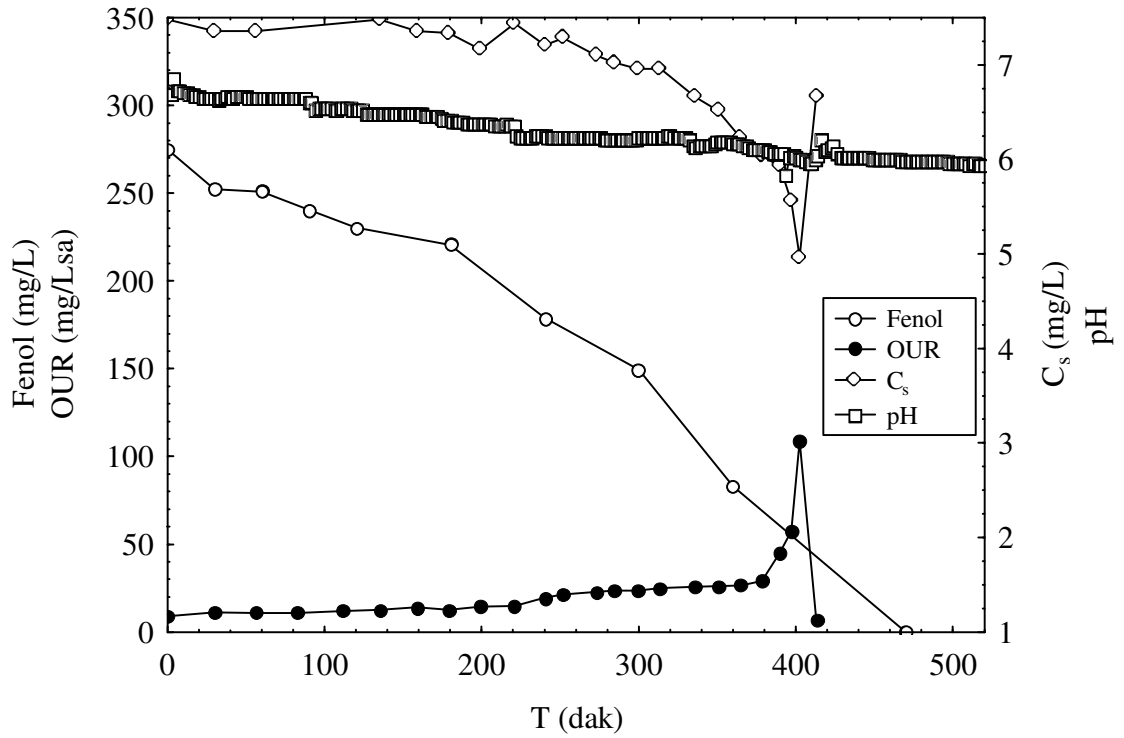
Şekil 4.15. 250 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



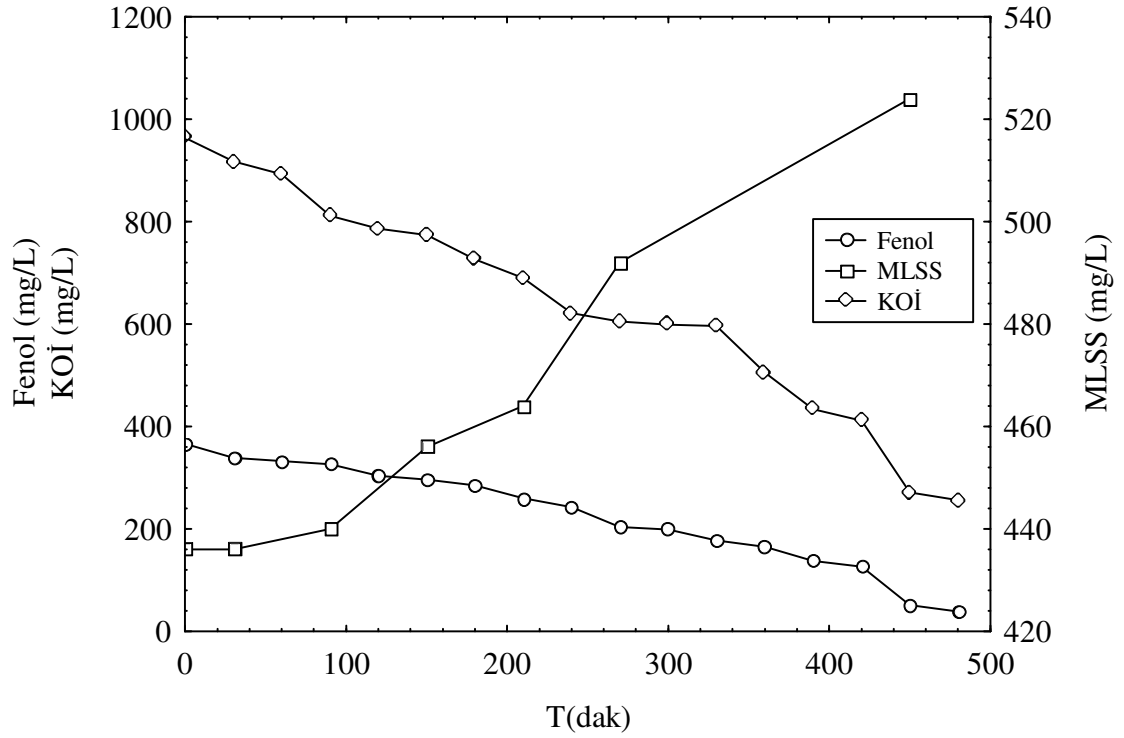
Şekil 4.16. 250 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



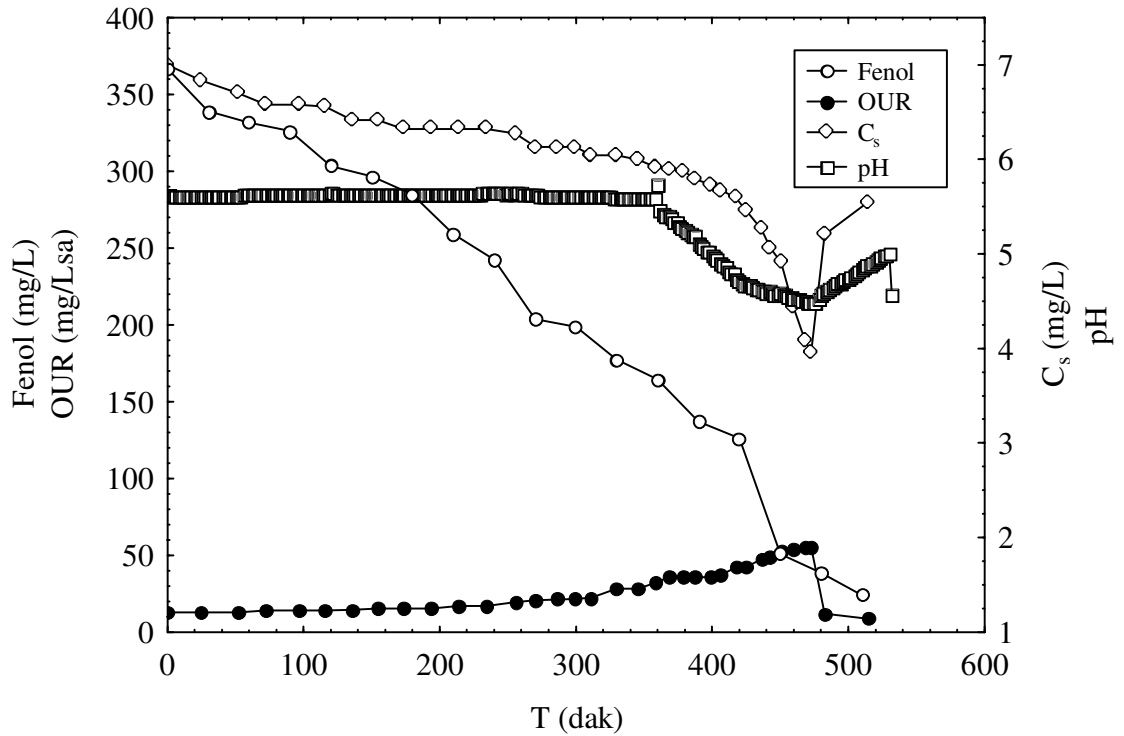
Şekil 4.17. 300 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



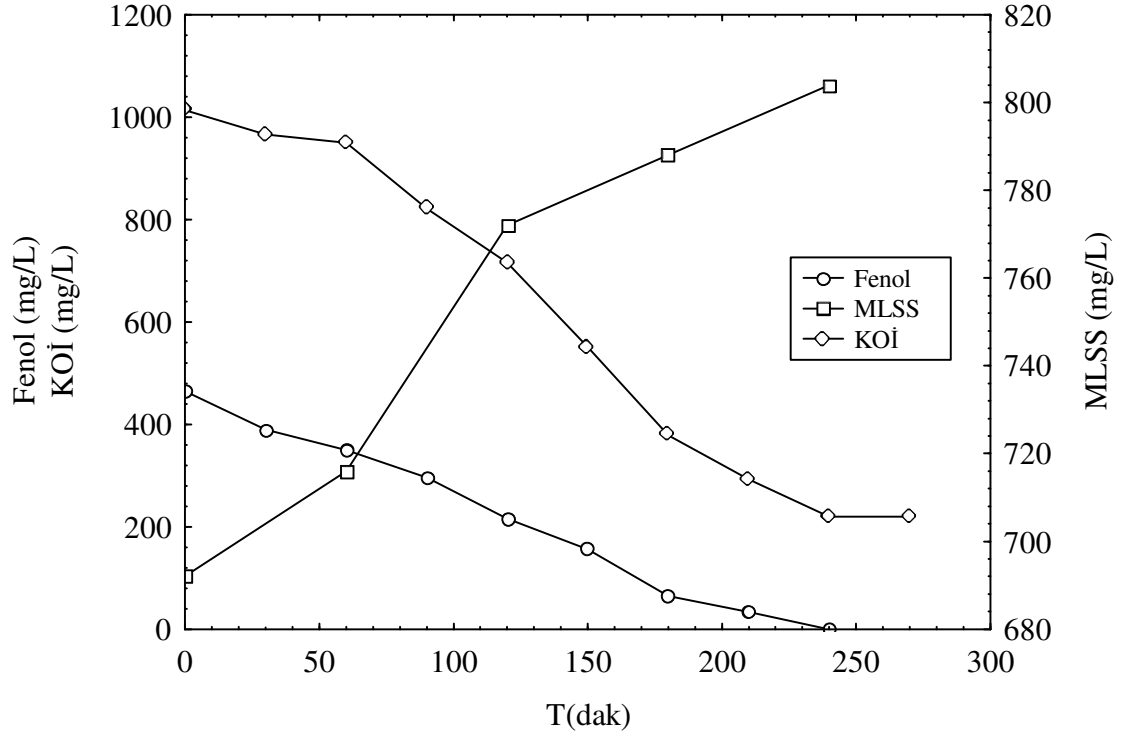
Şekil 4.18. 300 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



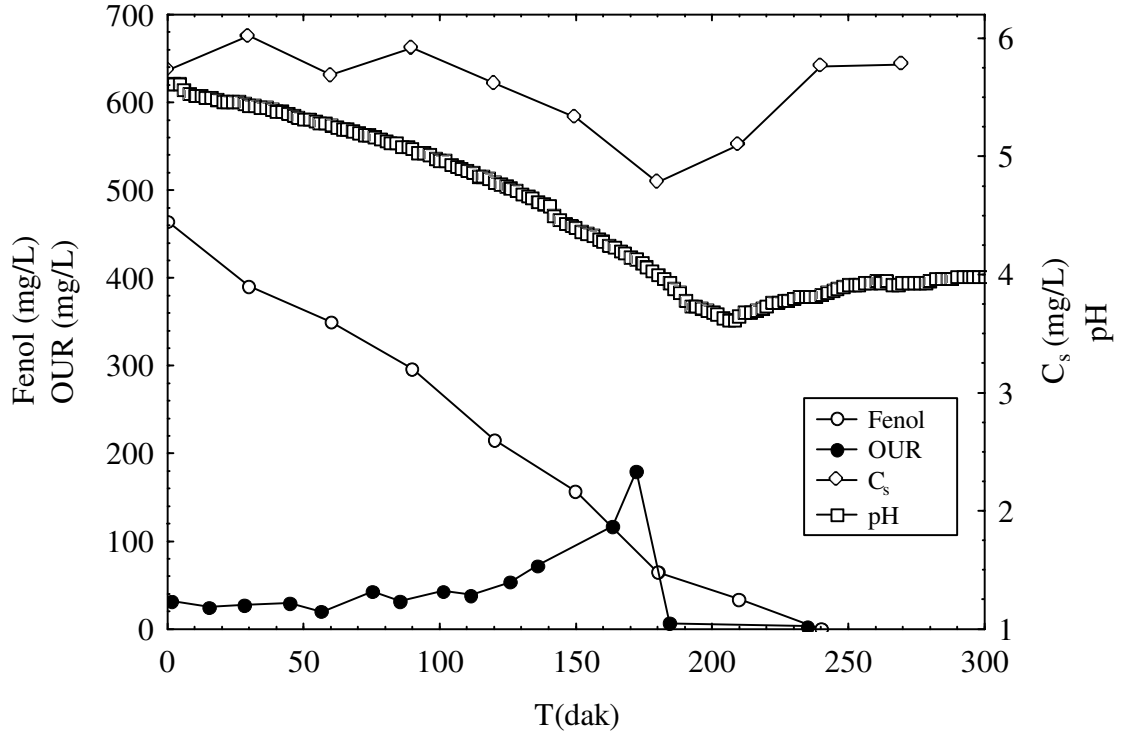
Şekil 4.19. 400 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



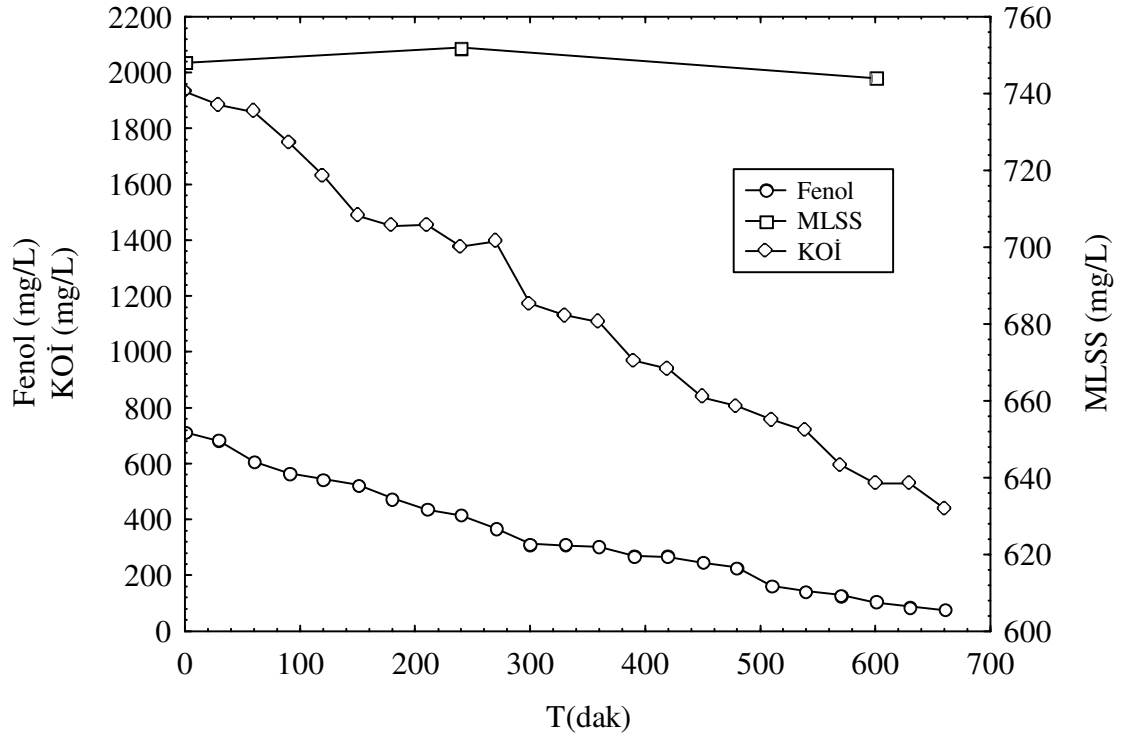
Şekil 4.20. 400 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



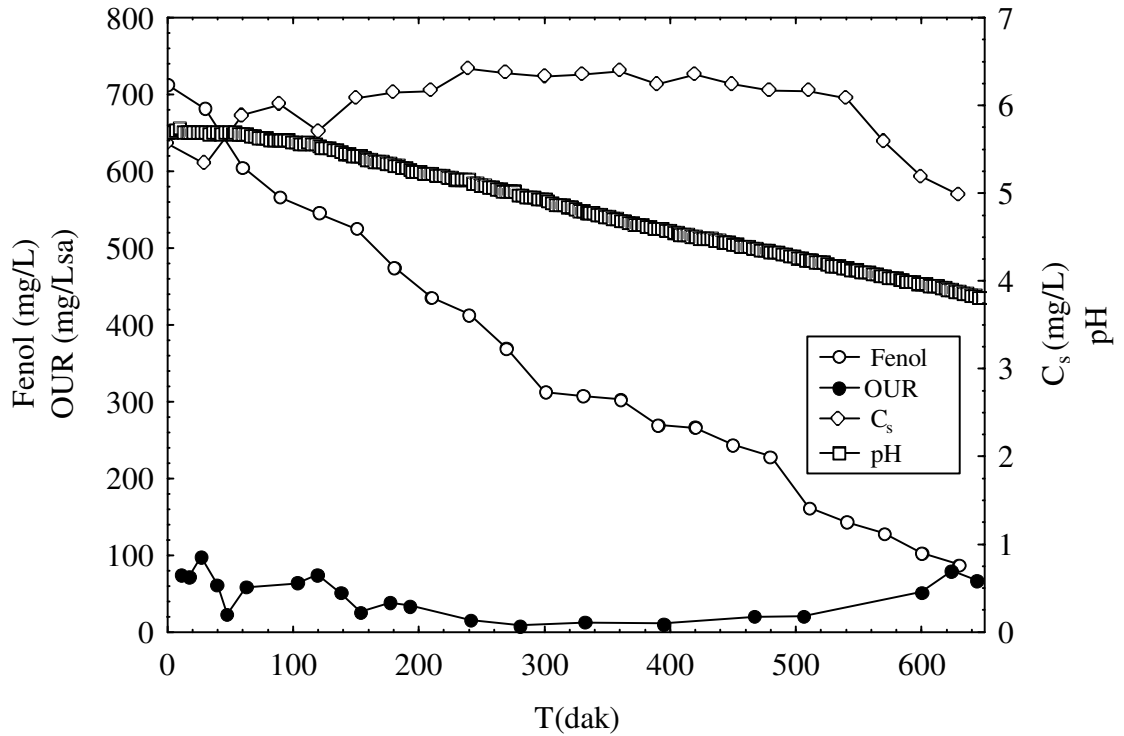
Şekil 4.21. 500 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



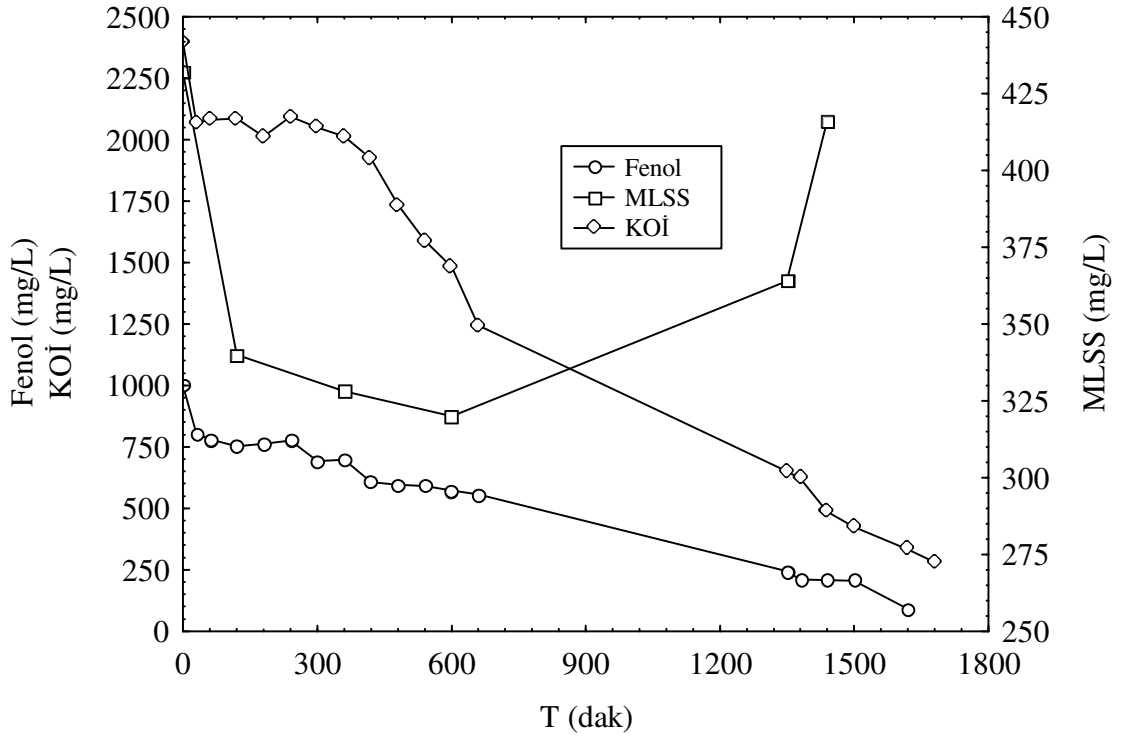
Şekil 4.22. 500 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



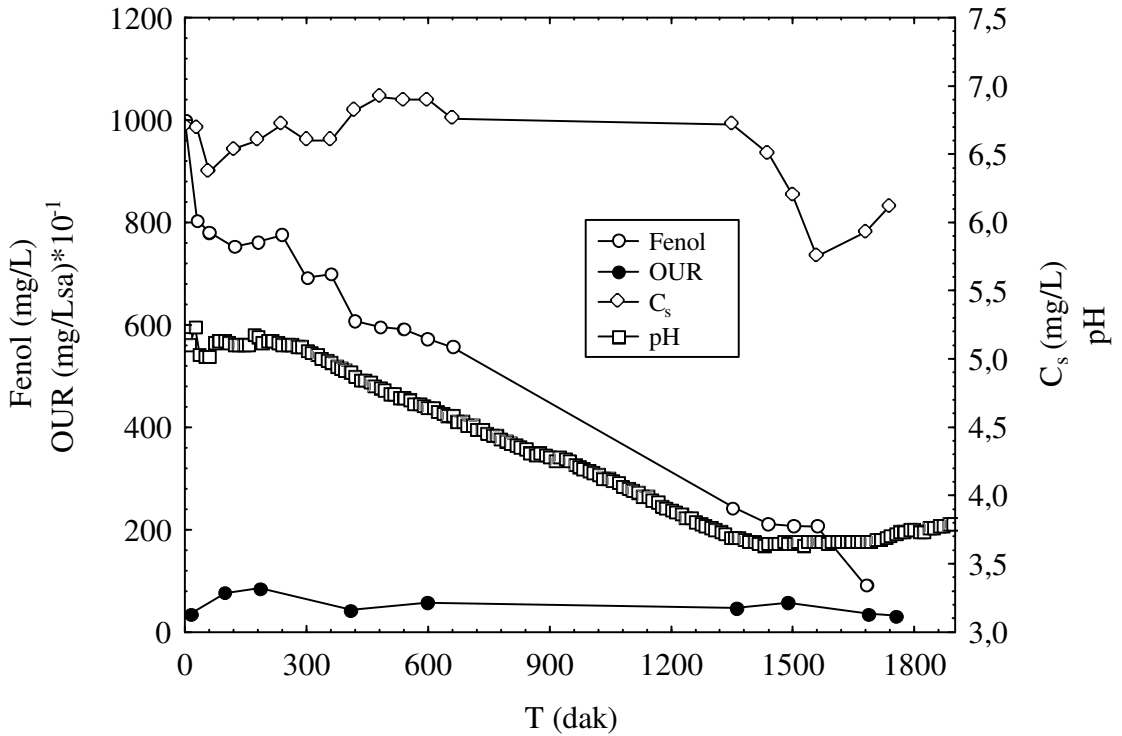
Şekil 4.23. 750 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



Şekil 4.24. 750 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi



Şekil 4.25. 1000 mg/L fenol, KOİ başlangıç konsantrasyonunun ve MLSS değerinin zamanla değişimi



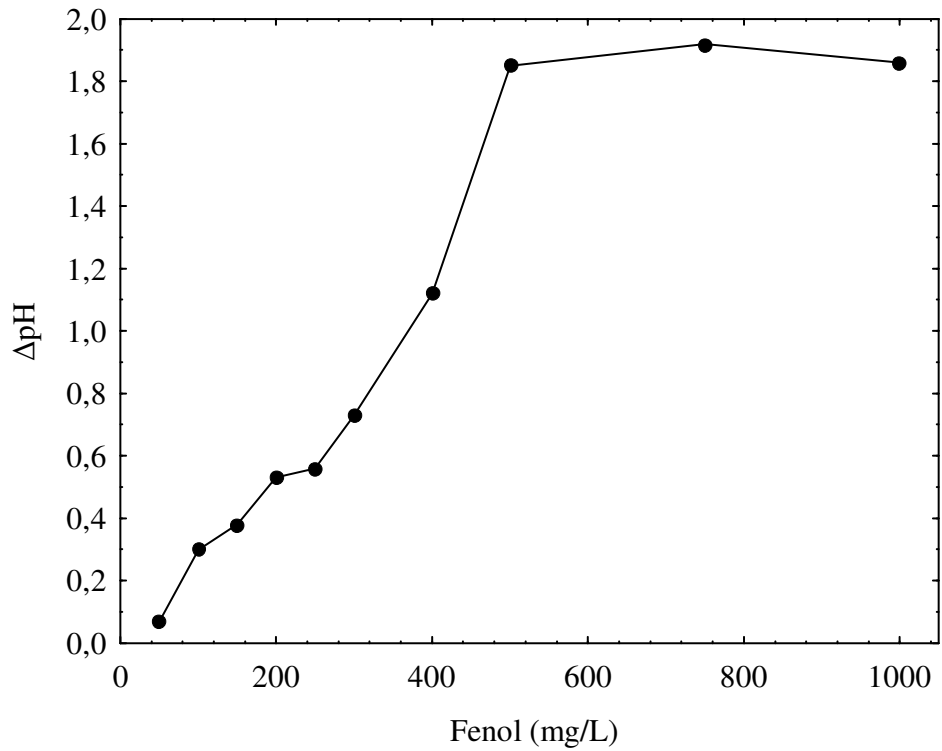
Şekil 4.26. 1000 mg/L fenol için zamanla OUR, pH ve C_s değerlerinin değişimi

Çalışmalar yürütülürken herhangi bir pH ayarlaması ne başlangıçta ne de deney anında yapılmamıştır. Her fenol konsantrasyonu için elde edilen pH değerleri biyolojik parçalanma sürecinin değişimini yansıtmaktadır. Özellikle ortamda fenol olmadığı ve KOİ değerinin düşük olduğu anlarda pH değeri 6-7 aralığındayken, tüm fenol konsantrasyonları için yapılan deneylerden de görüldüğü gibi fenol yüklemesine bağlı olarak pH, biyodegradasyon süresince düşmekte ve fenol konsantrasyonunun ortamda sifıra ulaşmasıyla tekrar yükselmektedir. Özellikle 1000 mg/L değerinde ortamdaki pH değeri 3,5'e kadar düşmüştür. pH değeri fenol tüketimine bağlı olarak bir minimum değere ulaşıncaya kadar düşmüş sonra dereceli olarak artmaya başlamıştır. Ancak başlangıç pH değerine ulaşması uzun zaman almıştır. Fenol tüketimi süresince pH değerlerinde meydana gelen bu değişimin nedeni, karışım kültürleriyle fenolün biyodegradasyonunda oluşan ara ürünlerden organik asitlerin üretimine bağlanmaktadır. Fenol zayıf asittir ve meta yol üzerinden biyolojik parçalanması ile oluşan en önemli ara ürünlerden biri 2-hidroksimukonik asit semialdehite ve takibinde her biyolojik reaksiyon gibi son ürün karbondioksite vb. dönüşmektedir. Üretilen asitler fosfat tampon kapasitesinin üstesinden gelemeyeceği konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Dolayısıyla son etki pH'da düşüştür. Bu olayı takiben asitlerin indirgenmesi pH'da artma etkisi meydana getirir. Fenollü atıksuların arıtımında pH önemli rol oynamasına rağmen, fenolün uzaklaştırılmasında pH'nın değişimi üzerine çok az çalışma yapılmıştır (Ganczarzyk 1979; Lallai and Mura 1989b; Monteiro *et al.* 2000; Feitkenhauer and Meyer 2004).

Feitkenhauer and Meyer (2004), aerobik ve anaerobik reaktörde substratın değişimiyle oluşan ürünler ve karbondioksit üretimi ile pH değerinde meydana gelen değişimden titrimetrik yöntemle biyokütle miktarı ve substrat konsantrasyonunu tahmin edebilen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu titrimetrik metodu termofilik, aerobik proste substrat olarak fenol ve alifatik hidrokarbonlarla büyüyen biyokütlenin ve substrat konsantrasyonunun tahmini için başarıyla uygulamışlardır. Burada fenol tüketimiyle pH değeri düşmekte ve pH değerinin otomatik kontrolü için sistem baz tüketeneğinden, baz tüketimi ile fenol indirgenmesi ve aynı şekilde biyokütle üretimi arasında oluşturulan eşitliklerle proses pH değeri ile kontrol edilebilmiştir.

Lallai and Mura (1989b), kontrolsüz pH şartlarında polybac ve fenobac (çeşitli bakteri, mantar gibi türleri içeren mikroorganizma karışım kültürü) kültürleriyle fenolün biyodegradasyonu boyunca pH'nın davranışı ve rolünü incelemiştir. PÇB'de elde edilen bulgular bu çalışmalarla benzerlik göstermekle birlikte, pH'daki değişimler saf kültür veya karışım kültürünün kullanımının yanında sistemin askıda veya bağlı sistem oluşuna göre de farklılıklar gösterebilmektedir.

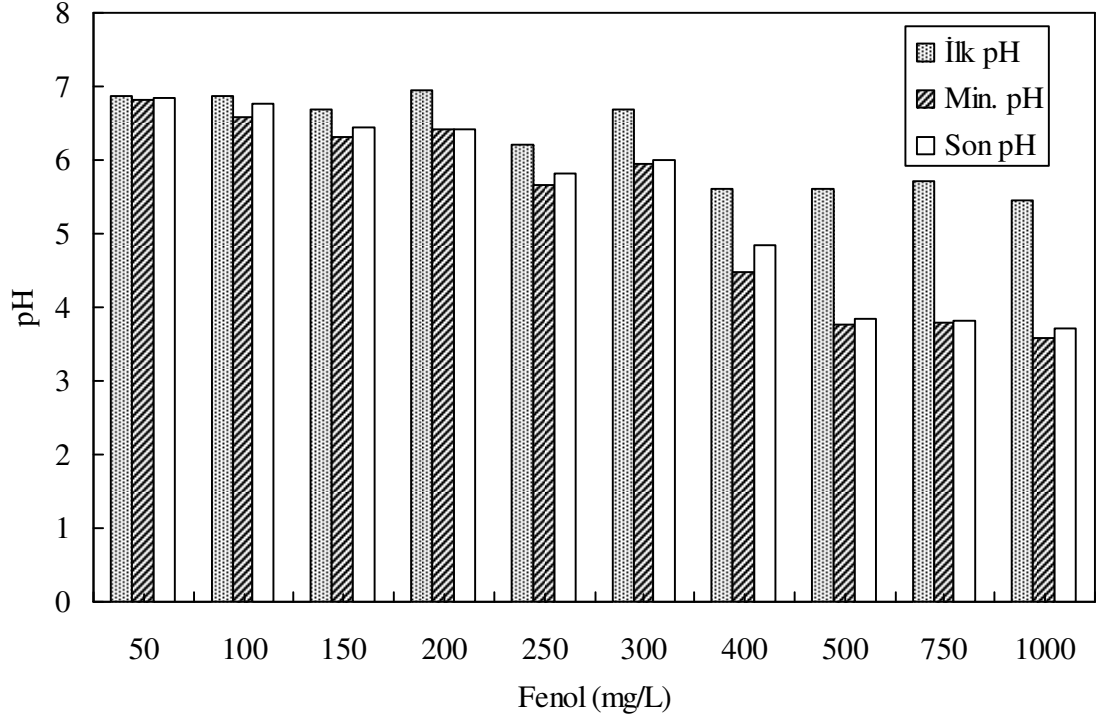
Garcia Garcia *et al.* (2000), zeytinyağı atıksuyu arıtımında fenol için seçicilik gösteren mantar türü mikroorganizmaları saf kültür olarak kullandıkları çalışmalarında pH değerinin fenol indirgenmesi ile düştüğünü göstermişlerdir.



Şekil 4.27. pH düşüşünün ($\Delta\text{pH}=\text{başlangıç pH}-\text{minimum pH}$) fenol konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 2.27'de fenol konsantrasyonunun artışına bağlı olarak ΔpH değerlerinin değişimi verilmektedir. Fenol konsantrasyonu arttıkça ΔpH değeri artmış ve 500 mg/L değerinden

sonra çok az değişime uğramıştır. Şekil 4.28’de fenol konsantrasyonu ile pH değerinin başlangıç, en düşük ve fenolün ortamda sıfıra ulaştığı andaki değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.28. Fenol konsantrasyonları ile ölçülen ilk, en düşük ve son pH değerlerinin değişimi

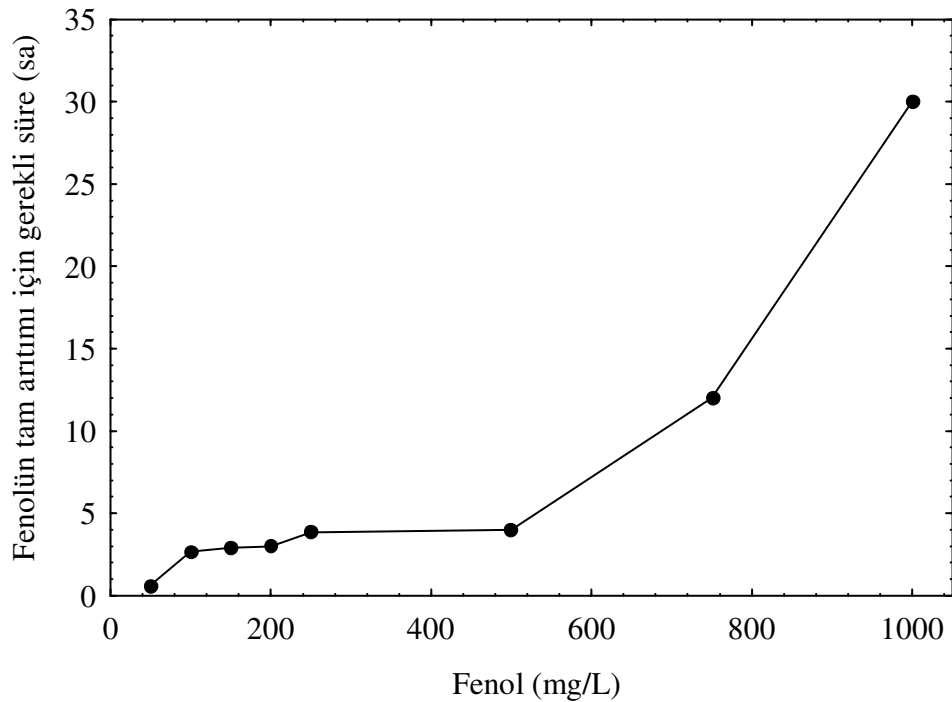
Ortamdaki fenol miktarı arttıkça üretilen ara ürünlerin miktarı da artacağından yüksek fenol konsantrasyonları, pH değerinin daha fazla azalmasına neden olmaktadır. pH değerlerindeki azalış ağırlıklı olarak üretilen organik asitlerle birlikte, biyolojik arıtım nedeniyle ortaya çıkan CO₂ gazından da kaynaklanmaktadır. Çalışılan reaktör kısmen kapalı bir sistem olduğundan biyolojik faaliyet neticesinde oluşan CO₂ gazının suda çözünmesiyle ortamda pH değeri azalmaktadır. PÇB’den çıkan kullanılmış havada ölçülen CO₂ gazı miktarı, portatif gaz ölçüm cihazı ile maksimum ölçüm değeri olan 4000 ppm değerini göstermektedir. Bu değer normal atmosfer koşullarında 300 ppm olduğu göz önüne alındığında üretilen CO₂ miktarı azımsanmayacak değerlerdedir. Bu sonuçlar altında ortam pH’ı 3,5 gibi bir değere düşmesine rağmen PÇB’ün fenol gideriminde etkili olduğu söylenebilir. pH değerlerinin değişimi, adaptasyonu sağlanmış aktif çamurla fenol parçalanmasının gerçekleştirildiği bu çalışmada, fenolün varlığı,

konsantrasyonu ve tükendiği anı tıpkı OUR gibi yansıtmaktadır. Ancak fenolün parçalanması için kullanılan mikroorganizma türlerine göre pH değişimi farklılık gösterebilir. Çünkü mikroorganizmaların hangi parçalanma yolunu izlediği oluşacak ara ürünler açısından önemlidir. Ara ürünlerin oluşumu pH'yı düşürmesine rağmen mikroorganizmalar bu asitleri parçalamaya devam etmektedir. Buna bağlı olarak fenol sifıra çok yaklaştığı halde neden MLSS değerlerinin arttığı anlaşılmaktadır. Ara ürünlerin devam eden parçalanması ile çözülmüş oksijen değerlerinde de düşme gözlenmiştir. Fenol konsantrasyonunun çok yüksek olmadığı denemelerde özellikle fenol değerinin sifıra yaklaştığı anlarda ÇO değerleri düşmüştür. Fenolün tüketimiyle ortamdaki biyokütle artmakta, oksijen tüketimi hızlanmakta ve dolayısıyla sistemde ÇO değerleri düşmektedir.

Ancak 750 ve 1000 mg/L fenol için ÇO değerleri başlangıç anından itibaren bir süre düşmemiş aksine artış göstermiştir. Başlangıçta ÇO değerlerinin 1000 mg/L fenol ilavesiyle artmasının nedeni; yüksek fenol konsantrasyonlarında sıvının viskozitesinin düşmesi, dolayısıyla yüzey gerilimini düşürerek oksijen moleküllerinin hareketini artırmasıdır. 750 ve 1000 mg/L için yapılan deneylerde reaktör içerisinde fenolün yüzey gerilimini azaltması hava kabarcıklarının boyutlarında gözle görülür biçimde küçülmelere neden olmuştur. Mikroorganizma olmadan fenolün hava ile sıyrılma ihtimallerinin araştırıldığı denemelerde de 500 mg/L fenol konsantrasyonunda köpürmeler ve taşmalar gözlenmiştir. Hava kabarcıklarında gözlenen bu küçülmeler, gaz-sıvı temas yüzey alanını artırdığından çözülmüş oksijen değerleri yükselmiştir. Yine bu yüzey geriliminin azalmasıyla reaktördeki bakterilerin de etkilendiği tahmin edilmektedir. Mikroorganizmalar bu yüksek konsantrasyon değerlerinde inhibe olduğu için oksijeni kullanamamıştır. Bilindiği üzere fenol ve dezenfektan gibi kimyevi maddeler yüzey gerilimini azaltarak bakterilerin hücre duvarlarının geçirimsizliklerini değiştirirler. Hücre duvarı geçirimsizliğinin değişmesi ile azot ve fosfor gibi hayati önem taşıyan besi elementleri hücre dışına kaçar ve bakterinin zayıflayarak ölmesine neden olur. 1000 mg/L için yapılan denemelerde sistemdeki aşırı köpüklenme sistemde taşmalara sebep olmuş bu nedenle MLSS değeri oldukça düşmüştür. Hem mikroorganizma kaybı hem de fenolün sistemde bulunan mikroorganizmalar üzerindeki

ilk toksik etkisiyle 750 ve 1000 mg/L fenol içeren deneylerde zamanla OUR değerleri azalmıştır. 750 mg/L için ortamdaki mikroorganizmaların toparlanmasından sonra fenol konsantrasyonu azalmış bunu takiben OUR değerleri yeniden yükselmeye başlamıştır. Bu yükselme dönemine geçiş, fenolün ilk toksik etkisinin ortadan kalkması ve mikroorganizmaların büyümesi ile gerçekleşmiştir.

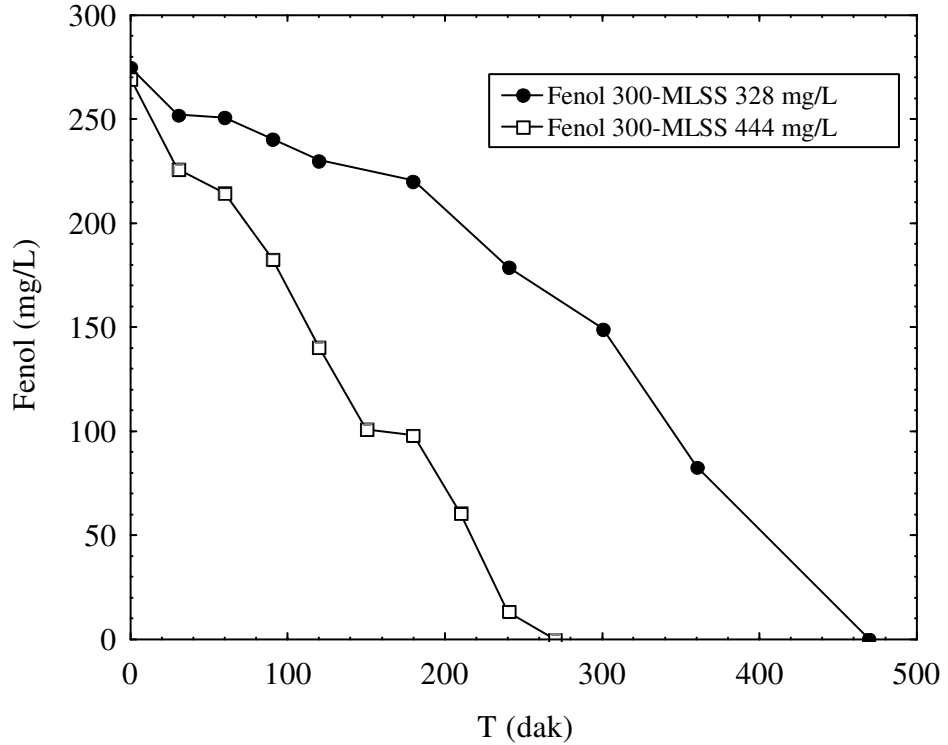
1000 mg/L için bu toparlanma periyoduna rastlanılmamıştır. 750 ve 1000 mg/L fenol konsantrasyonlarında yapılan deneylerde başlangıç MLSS değerleri oldukça düşüktür. Bilindiği gibi mikroorganizma konsantrasyonunun yüksek olması fenol tüketim hızını artıracaktır. Kesikli arıtımda fenolün inhibisyon etkisinden dolayı diğer yayımlar yüksek MLSS değerinde çalışmış olmalarına rağmen bu çalışmada daha düşük MLSS konsantrasyonları ile çok yüksek fenol değerleri çok kısa sürede arıtılmıştır (Lallai and Mura 1989b; Kong *et al.* 1995; Ricco *et al.* 2004; Nuhoglu and Yalcin 2005). Şekil 4.29'da başlangıç fenol konsantrasyonunun tamamen giderilebilmesi için gerekli süreler gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Başlangıç fenol konsantrasyonlarının %100 arıtılması için geçmesi gereken süreler

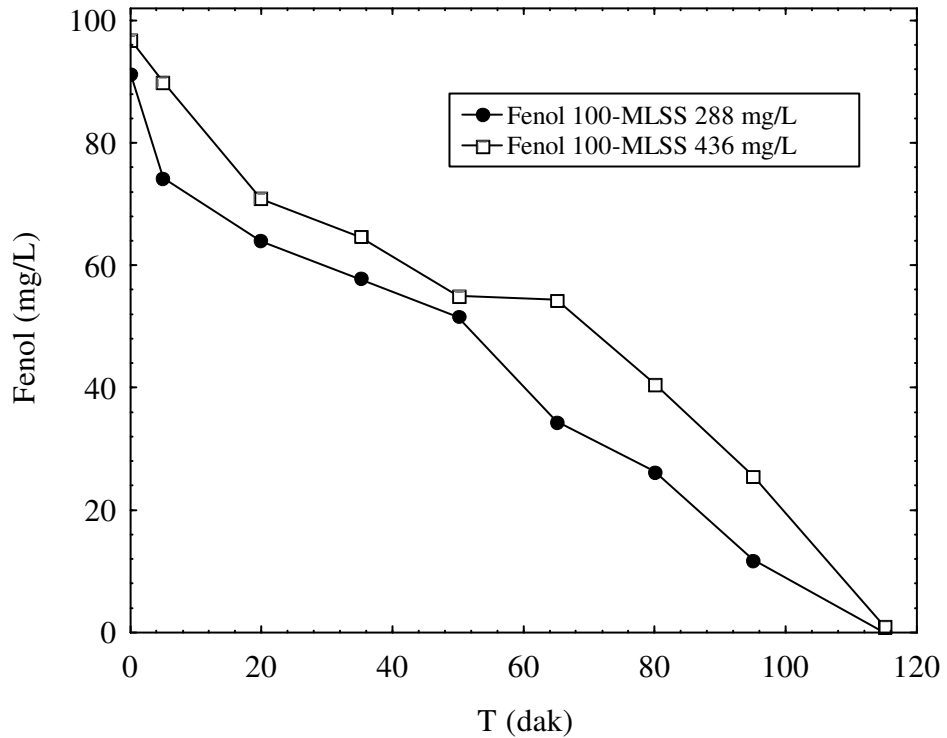
Şekil 4.29'dan, 500 mg/L fenol değerinden sonra ortamdaki fenolün tamamen parçalanabilmesi için geçmesi gereken sürelerin 3 kata yakın arttığı görülmektedir. Özellikle 250 mg/L'den 500 mg/L'ye çıkıldığında sadece 30 dakikalık bir fark oluşurken, 500 mg/L'den 1000 mg/L'ye çıkıldığında 7 kat daha fazla süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum mikroorganizmaların fenolün artan konsantrasyonu ile inhibe olmalarına bağlanmaktadır.

Şayet aktif biyokütle miktarı yüksek veya inhibe edici bir madde olan fenol için F/M değeri düşük tutulursa, sistem fenolün toksik etkisini tolere edebilir. Bu durumda 750 ve 1000 mg/L fenol konsantrasyonları için kısa sürede giderim elde edilebilir ve daha yüksek konsantrasyonlara çıkılabilir. Bunu açıklamak için aynı fenol konsantrasyonunda ama farklı MLSS değerlerinde fenol tüketiminin zamanla nasıl değiştiği Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



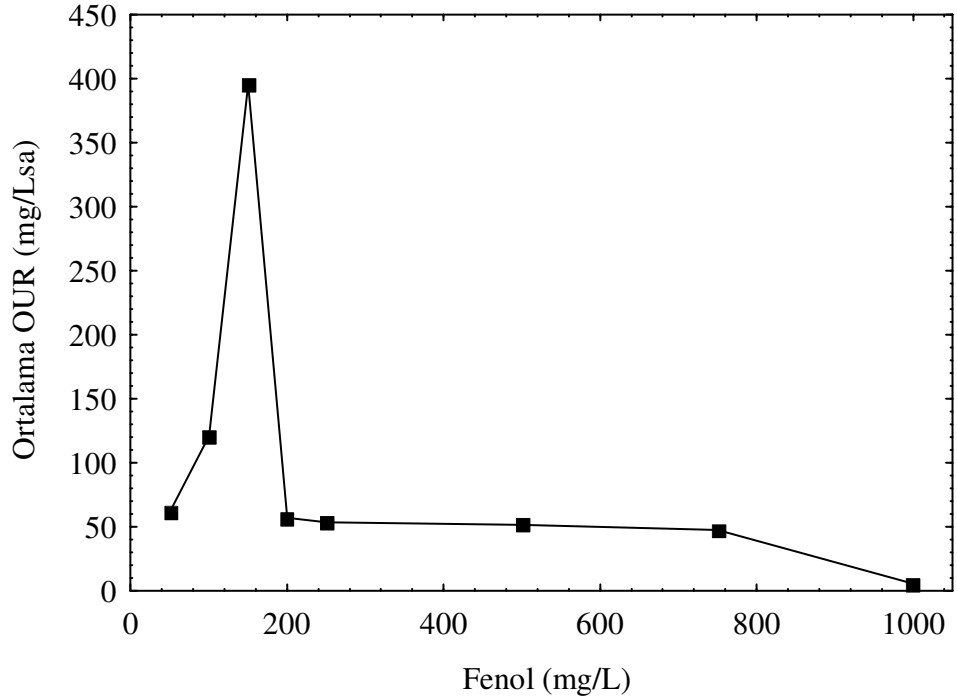
Şekil 4.30. Farklı MLSS değerlerinde 300 mg/L fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi

Ancak bazen biyofilm oluşması nedeniyle MLSS değerinin daha düşük ölçülmesi ve bazen de aktivitesini kaybetmiş biyokütlenin ortamda varlığı nedeniyle MLSS değerinin yüksek görünmesi gibi yanılgılar, biyolojik deneylerin kaçınılmazlarındandır. Bu problemlere bir örnek oluşturmak üzere aynı fenol konsantrasyonunda ancak farklı MLSS değerlerinde fenol tüketiminin nasıl etkilendiği Şekil 4.31’de gösterilmektedir. 1000 mg/L fenol uygulamasından sonra 100 mg/L fenolle beslenen ve MLSS değerinin 436 mg/L değerine çıktığı denemede elde edilen arıtım, 1000 mg/L fenol yüklemesinden önce performansı daha yüksek mikroorganizma ile elde edilen arıtıma yakın bir seyir izlemiştir. Çalışmada 200, 300 ve 400 mg/L fenol konsantrasyonları tarihsel sıralama ile 1000 mg/L fenol konsantrasyonundan sonra inhibisyona uğramış kültürle çalışılmıştır. Bu yüzden biyokütlenin performansının düştüğü OUR profillerinden açıkça görülmektedir. Dolayısıyla hem gerçek MLSS değerini hem de fenol tüketimini açıklamakta OUR profillerinin kullanımı etkili bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.31. Farklı MLSS değerlerinde 100 mg/L fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 4.32’de OUR değerlerinin fenol konsantrasyonları ile değişimi verilmektedir. OUR ile ilgili denemelerde salt OUR değerleri üzerinden değerlendirme yapmak yerine özgül OUR (SOUR) ile ilgili hesaplamalar yapmak daha anlamlı olur. Çünkü birim mikroorganizma başına tüketilen oksijenin anlamı daha fazladır. Her bir denemede zamanla mikroorganizma derişimi artmakta ve denemeler arasında da farklılıklar bulunmaktadır. Dolayısıyla deneyler süresince ölçülen mikroorganizma derişimlerinin ve OUR’larının ortalaması alınmıştır. Çizelge 4.2’de fenol konsantrasyonlarına karşı elde edilen SOUR değerleri verilmektedir. SOUR profilleri OUR ile paralellik göstermektedir. En yüksek OUR ve SOUR değerlerinin 100-150 mg/L fenol konsantrasyonlarında elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki fenol konsantrasyonu artışlarında fenolün mikroorganizmalar üzerine olan etkisinden dolayı oksijen kullanım hızlarının azaldığı ve yatay bir seyir izlediği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.32. Başlangıç fenol konsantrasyonu ile ortalama OUR değerlerinin değişimi

Orupold *et al.* (2001), yaptıkları denemelerde düşük fenol konsantrasyonlarında çalıştıkları için (0,021-0,106 mM) oksijen tüketim hızının fenol konsantrasyonu ile arttığını ve Michaelis-Menten kinetiğine uygun bir profil sergilediğini tespit etmişlerdir.

Ancak fenol ve benzeri bileşiklerle yapılan diğer çalışmalarda fenol konsantrasyonu artışıyla SOUR değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Bu çalışmadan ve diğer çalışmalardan elde edilen maksimum OUR ve/veya SOUR değerleri birim dönüşümleri yapılarak Çizelge 4.3’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2. Başlangıç fenol konsantrasyonu ile ölçülen ortalama ve maksimum OUR, MLSS ve SOUR

Fenol (mg/L)	Ortalama OUR (mg/Lsa)	Ortalama MLSS (mg/L)	Ortalama SOUR (mgO ₂ /gMLSSsa)	Maksimum OUR (mg/Lsa)	Maksimum MLSS (mg/L)	Maksimum SOUR (mgO ₂ /gMLSSsa)
50	60,84	376,42	161,63	100	392	255,10
100	121,43	312,57	388,49	250	340	735,29
150	395,18	230	1718,17	840	248	3387,10
250	53,8	498,86	107,85	140	548	255,47
500	51,53	754,4	68,31	180	804	223,88
750	47,54	705,23	67,41	100	752	132,98
1000	5,24	362,8	14,44	10	452	22,12

Çizelge 4.3. Toksik maddeler için elde edilen maksimum OUR ve/veya SOUR (OURmax ve SOURmax) değerleri

Toksik madde	Konsantrasyon (mg/L)	OURmax (mgO ₂ /Lsa)	SOURmax (mgO ₂ /gVSSsa)	Referans
4-Nitrofenol	320	-	100	Tomei <i>et al.</i> (2001)
Fenol	8,5	127,8	-	Orupold <i>et al.</i> (2001)
2,4-Diklorofenoksiasetikası	75	50	-	Meriç <i>et al.</i> (2003)
3,5-Diklorofenol	1	-	51,36	Ricco <i>et al.</i> (2004)
4-Nitrofenol	16	-	47,22	Ricco <i>et al.</i> (2004)
Fenol	300	200	-	Young <i>et al.</i> (2000)
Fenol	150	840	3387,10*	Bu çalışma

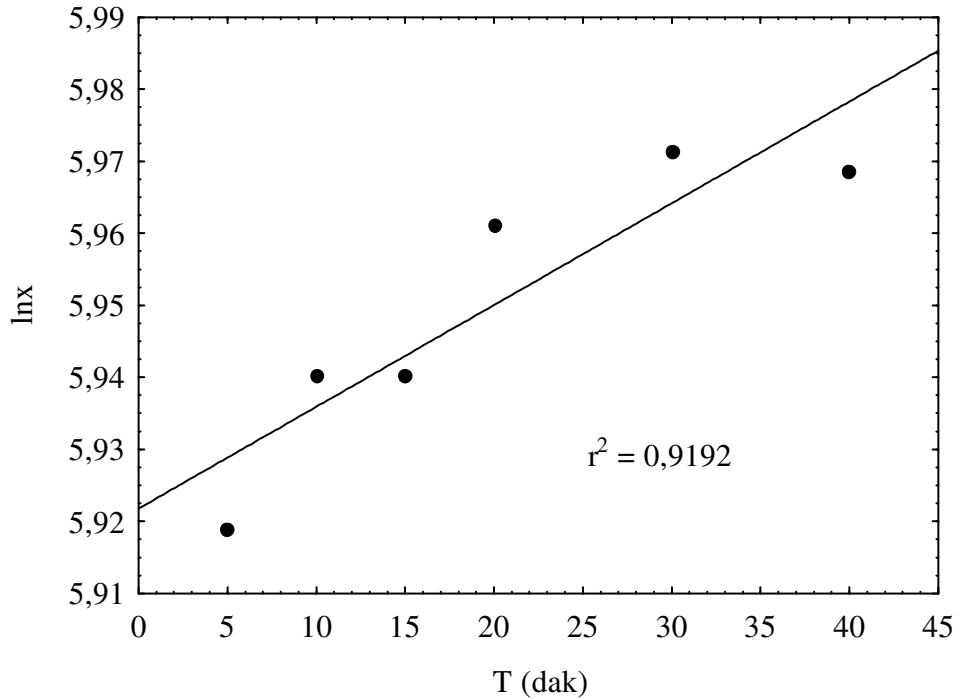
* birimi mgO₂/gMLSSsa

Çizelge 4.3’den görüldüğü gibi fenol ve fenol bileşikleri için en yüksek oksijen tüketim hızı bu çalışmadan elde edilmiştir. OUR veya SOUR profillerinin biyolojik indirgenmeyi çok iyi yansıtan parametreler olduğu dikkate alındığında, PÇB’de fenol arıtımı ile çok yüksek oksijen tüketim hızları elde edilmiş ve fenol konsantrasyonu artışı ile elde edilen OUR profili Haldene kinetiğine benzer bir değişim göstermiştir. Oksijen ve fenol tüketim profilleri kullanılarak uygun denemelerden ürün katsayısı (2.38) denklemi ile hesaplanmıştır. ΔO_2 değerine karşı ΔS değişimi ile hesaplanan Y değeri

0,43 olarak bulunmuştur. Y değerinin deneysel datalardan direkt olarak hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

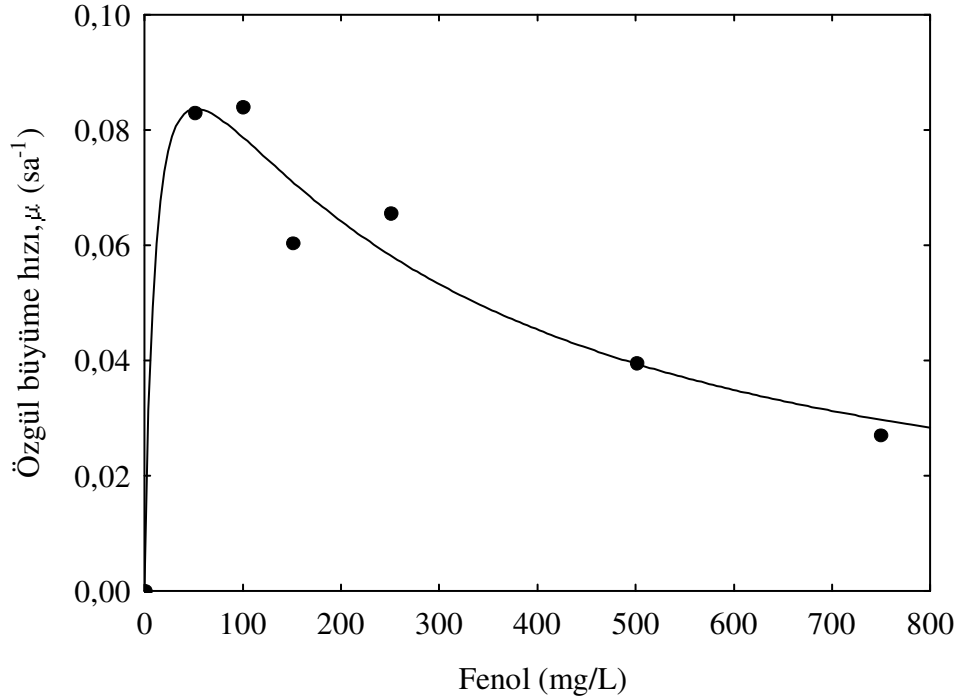
$$Y = (X_m - X_0) / (S_s - S_0) \quad (4.1)$$

Buna göre elde edilen Y değeri ise 0,45 olarak hesaplanmıştır. OUR ile belirlenen Y değeri bu değerden düşük olmakla beraber, birbirine oldukça yakın olarak tespit edilmiştir. OUR profilleri yardımıyla kinetik ve stokiyometrik sabitlerin hesaplandığı pek çok çalışma bulunmaktadır (Kong *et al.* 1995; Orupold *et al.* 2001; Tomei *et al.* 2004). Ancak PCB'de fenollü atıksuyun Haldene kinetiğine uyan arıtımı için kinetik sabitler direkt metotla hesaplanmıştır. Her bir başlangıç fenol konsantrasyonunun üssel üreme fazında elde edilen MLSS değerlerinin ln'i ile zaman arasında çizilen grafiklerden özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Bu hesaplama biçimine örnek olarak 50 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için hazırlanan grafik Şekil 4.33'de verilmektedir.



Şekil 4.33. Özgül büyüme hızının bulunuşu (Fenol konsantrasyonu=50 mg/L)

Elde edilen büyüme hızlarının başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimleri ise Şekil 4.34'de sunulmaktadır.



Şekil 4.34. İlk fenol konsantrasyonu ile özgül büyüme hızının değişim (•: deneysel veri, — Haldane modeli)

Elde edilen verilerden Haldane eşitliği kullanılarak μ_{\max} , K_s ve K_i katsayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplama için non-lineer tahmin yöntemi kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalarla elde edilen ve aerobik fenol indirgenmesi için diğer çalışmalarla belirlenen kinetik katsayılar Çizelge 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi Reardon *et al.* (2000) inhibisyon konsantrasyonunun altındaki fenol konsantrasyonlarında çalıştıkları için inhibisyon katsayısı belirlenememiştir. Zeytinyağı atıksuyu arıtımının gerçekleştirildiği diğer çalışmada ise fenol atıksuyun bir parçası olarak tek substrat kaynağı değildir. Bu nedenle fenolün arıtımının Monod kinetiğine uyduğu ve inhibisyon etkisi göstermediği düşünülebilir. Kumaran and Paruchuri (1997) ise hem Monod hem Haldane kinetiğini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. İnhibisyon kinetiğinin uygulandığı çalışmalarda K_i değerinin

büyükülüğü mikroorganizmaların çok yüksek fenol konsantrasyonlarına rağmen arıtıma devam ettiklerini göstermektedir. Çalışmalarda en yüksek büyüme hızları, fenol arıtımı için en çok tercih edilen saf kültür çalışmalarından elde edilmiştir. Ancak yapılan bir çalışmada aktif çamurun fenole alıştıırılması ile bu çamurdan izole edilen türlerin fenolü parçalama hızları karşılaştırıldığında, aktif çamurun saf kültürlerden 2 kat fazla hızla fenol ve fenol bileşiklerini parçaladığı bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Fenol arıtımı için elde edilen kinetik katsayıların karşılaştırılması

Biyokütle	T (°C)	Maks. Fenol (mg/L)	μ_{max} (1/sa)	K_s (mg/L)	K_i (mg/L)	$Y_{X/S}$ (g/g)	Referans
<i>P. puida</i> F1	30	54	0,110	32	-	0,80	Reardon <i>et al.</i> (2000)
<i>P. chrysosporium</i>	26	1200	0,060	4000 ^a	-	0,31 ^a	Garcia Garcia <i>et al.</i> (2000)
<i>P. putida</i> ATCC 17484	30	700	0,534	<1,0	470	0,52	Hill and Robinson (1975)
<i>Burkholderia cepacia</i> G4	23-26	50 175	0,441	1,22	36,8 138	0,74	Saez and Rittmann (1993)
<i>P. putida</i> ATCC 17514	28,5	150	0,867	12,2	203,7	0,77	Dikshitulu <i>et al.</i> (1993)
<i>P. putida</i> F1 ATCC 700007	30	200	0,051	18	430	0,44	Abuhamed <i>et al.</i> (2004)
<i>P. putida</i> DSM 548	26	100	0,436	6,19	54,1	0,0017 ^b	Monteiro <i>et al.</i> (2000)
<i>P. putida</i> ATCC 49451	30	800	0,900	6,93	284,3	0,98 0,43	Wang and Loh (1999)
<i>Acinetobacter calcolacetius</i>	30	500	0,588 0,542	30,96 36,2	- 145	- -	Kumaran and Paruchuri (1997)
<i>P. fluorescens</i> 2218	30	500	0,823 0,618	18,66 71,4	- 241	- -	Kumaran and Paruchuri (1997)
Karışım kültürü	30	700	0,746 0,456	11,08 53,9	- 516	- -	Kumaran and Paruchuri (1997)
Aktif çamur	30	500	0,610 0,391	101,15 52,2	- 439	- -	Kumaran and Paruchuri (1997)
Aktif çamur	25	1000	0,131 0,363	5 226	142 1199	- -	D'Adamo <i>et al.</i> (1984)
Aktif çamur	28	1000	0,260 0,223	25,4 5,86	173 934,5	- -	Pawlowsky and Howell (1973)
Aktif çamur	25	1000	0,381	57,35	1503	-	Lallai and Mura (1989)a
Aktif çamur	25	1450	0,143	87,44	107,06	0,60	Nuhoglu and Yalcin (2005)
Aktif çamur	20	1000	0,119	11,13	250,88	0,45	Bu çalışma

^azeytinyağı atıksuyu içerisindeki fenol ve diğer karbon kaynakları için COD olarak

^bOD biyomas/mg fenol

Buitron *et al.*, (1998) tarafından yapılan araştırmada, fenole alıştıırılmış aktif çamur fenolü 407 mg/gVSSgün mertebesinde kullanırken, *Chryseomonas luteola* 39,

Aeromonas sp. 54, *Pseudomonas sp.* 19, *Flavimonas oryzihabitans* 44 mg/gVSSgün hızında tükettiği belirtilmiştir. Haldene kinetik parametreleri açısından incelendiğinde ise saf kültürlerin K_i değerleri aktif çamurdan daha yüksek bulunmuştur. Alıştırılmış aktif çamur için $K_i=3,9$ mg/L iken, *Aeromonas sp.* için 81, *Pseudomonas sp.* için 815 ve *Flavimonas oryzihabitans* içinse 20 200 mg/L gibi yüksek bir değerde bulunmuştur.

Aktif çamurun kullanıldığı PÇB’de gerçekleştirilen bu çalışmadan elde edilen sabitler de literatürde belirtilen değerlere uygundur. Her ne kadar aktif çamur kullanılsa da yapılan mikroskopik incelemelerde fenolle besleme başlatıldığında aktif çamur mikroorganizmalarından olan protozoa ve rotiferlerin azalıp yok olduğu ve artan fenol konsantrasyonları ile sadece fenol parçalayabilen türlerin hayatta kaldığı, adeta bir bakteri karışım kültürünün oluştuğu söylenebilir.

4.2.1.a. Kesikli arıtımın modelle uyumunun incelenmesi

Halden modeli katsayıları ile sistemin kesikli modelinin sonuçları, MATHCAD 7.0 programı kullanılarak aşağıda verilen (4.2), (4.3) ve (4.4) nolu üç adet diferansiyel denklemin Runge Kutta metodu ile eş zamanlı olarak çözülmesi ile elde edilmiştir.

PÇB’deki fenol konsantrasyonunun zamanla değişimi

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m S \cdot X}{\left[K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i} \right) \right] \cdot Y} \quad (4.2)$$

ile verilmektedir. PÇB’deki mikroorganizma konsantrasyonu,

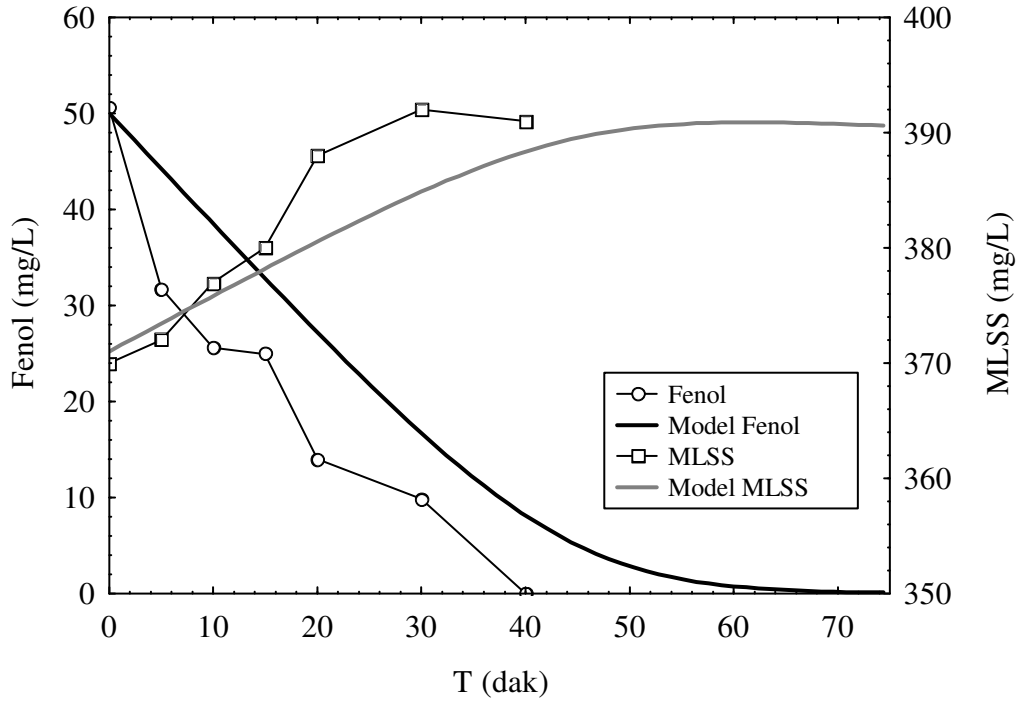
$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m S \cdot X}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i} \right)} - b \cdot X \quad (4.3)$$

ile hesaplanabilir. Benzer şekilde reaktördeki çözülmüş oksijen derişimin zamanla değişimi ise (4.4) ifadesi ile gösterilmektedir.

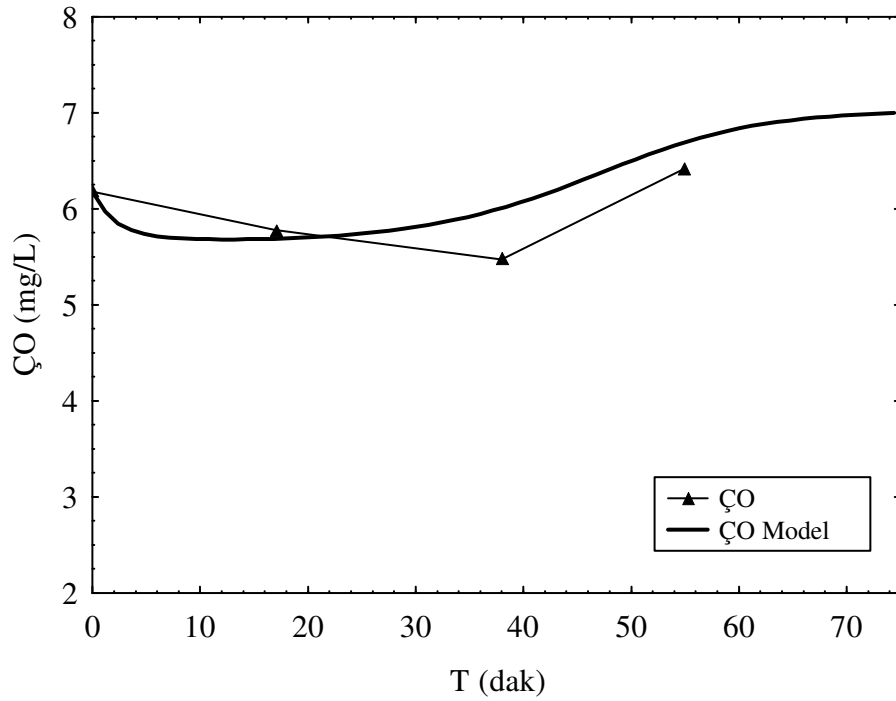
$$\frac{dO_2}{dt} = K_L a \cdot (C_s - C) - \frac{(1 - Y)}{Y} \left[\frac{\mu_m S \cdot X}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} - b \cdot X \right] \quad (4.4)$$

(4.2), (4.3) ve (4.4) denklemleri aynı anda çözümlenerek zamana karşı reaktör içerisindeki fenol, mikroorganizma ve çözülmüş oksijen değerlerinin değişimleri modellenerek hesaplanmıştır. (4.4) denkleminde kullanılan oksijen transfer hız katsayısı ve çözülmüş oksijen doygunluk değeri reaktördeki fenol konsantrasyonuna bağlı olarak değiştii daha önce gösterilmiştir. Bu nedenle denklem (4.4)'deki $K_L a$ ve C_s değerleri, Şekil 4.3 ve 4.4'de grafiklerden elde edilen denklemler kullanılarak zamanla değişen fenol konsantrasyonuna göre yeniden hesaplanmıştır. (4.2), (4.3) ve (4.4) ifadelerinde Halden modelinin katsayıları kullanılmıştır. Dönüşüm oranı $Y=0,45$ (g/g) ve mikroorganizma ölüm hız sabiti deneme yanılma yöntemiyle $b=0,006$ gün⁻¹ olarak alınmışlardır.

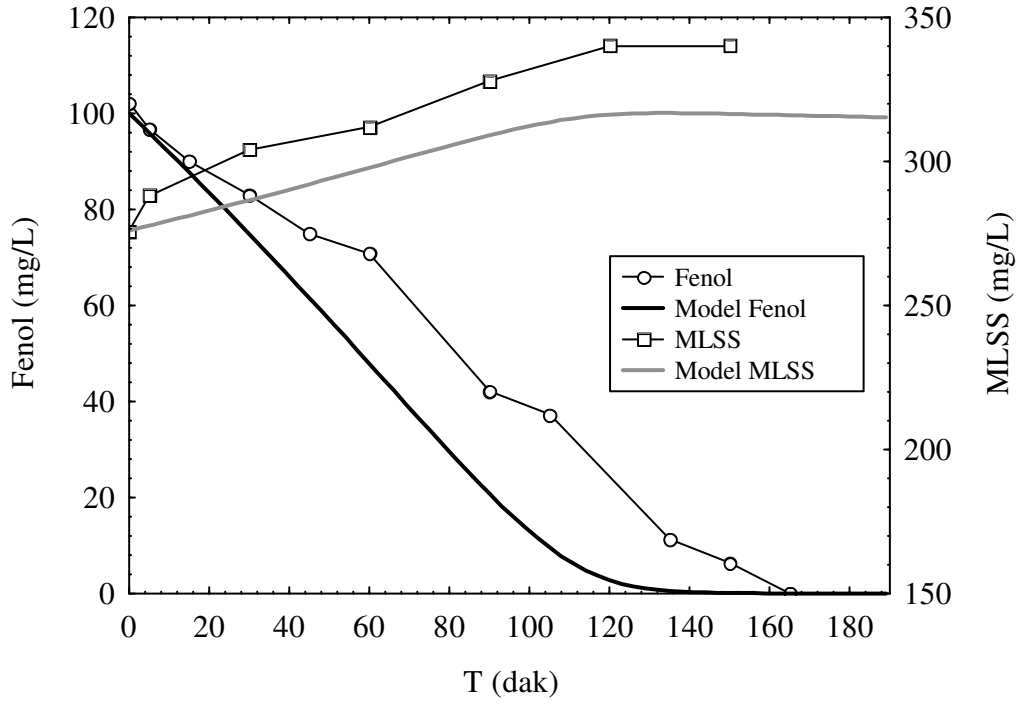
Model, 50–500 mg/L aralığında fenol konsantrasyonları için uygulanmış ve elde edilen şekiller aşağıda sunulmuştur. Şekil 4.35'te 50 mg/L başlangıç fenol derişimi için PCB'deki fenol ve mikroorganizma derişimlerinin 3 bileşenli basit model takımının eş zamanlı çözümlenmesiyle elde edilen değerlerle birlikte gösterimi verilmektedir. Aynı koşullarda PCB'deki çözülmüş oksijen değerlerinin ölçülen ve hesaplanan değerlerinin gösterimi ise Şekil 4.36'da gösterilmektedir.



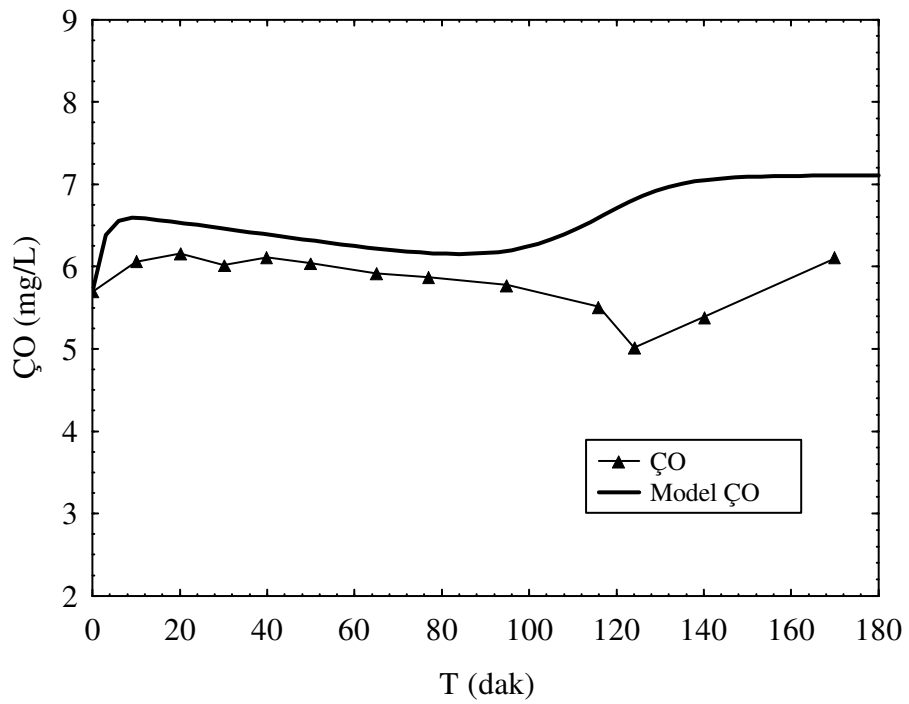
Şekil 4.35. 50 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



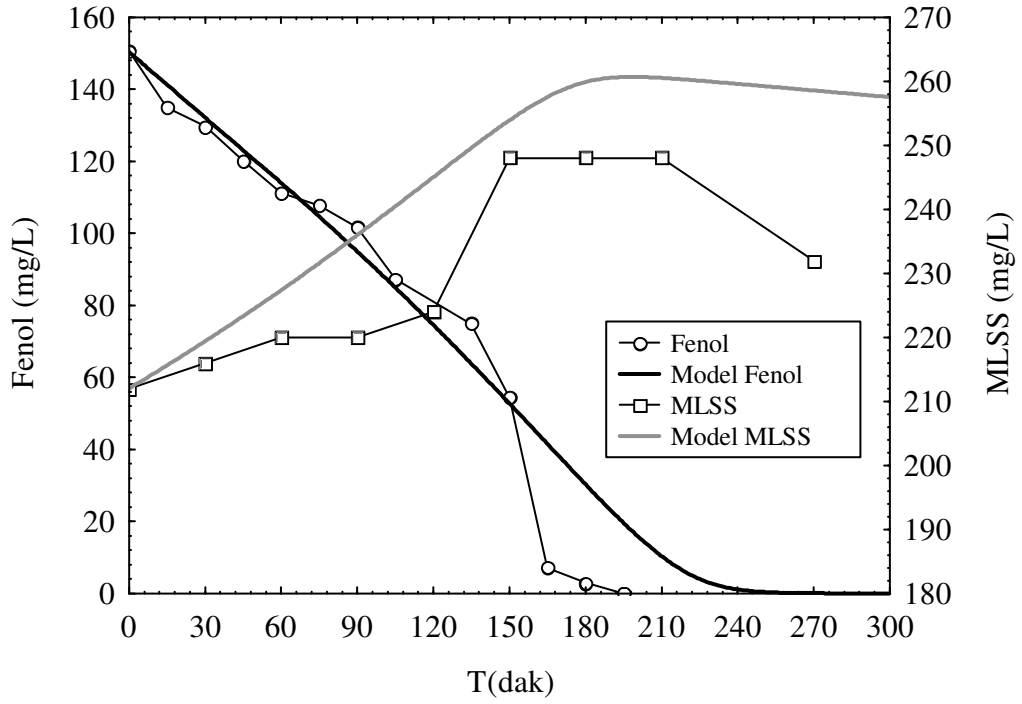
Şekil 4.36. 50 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



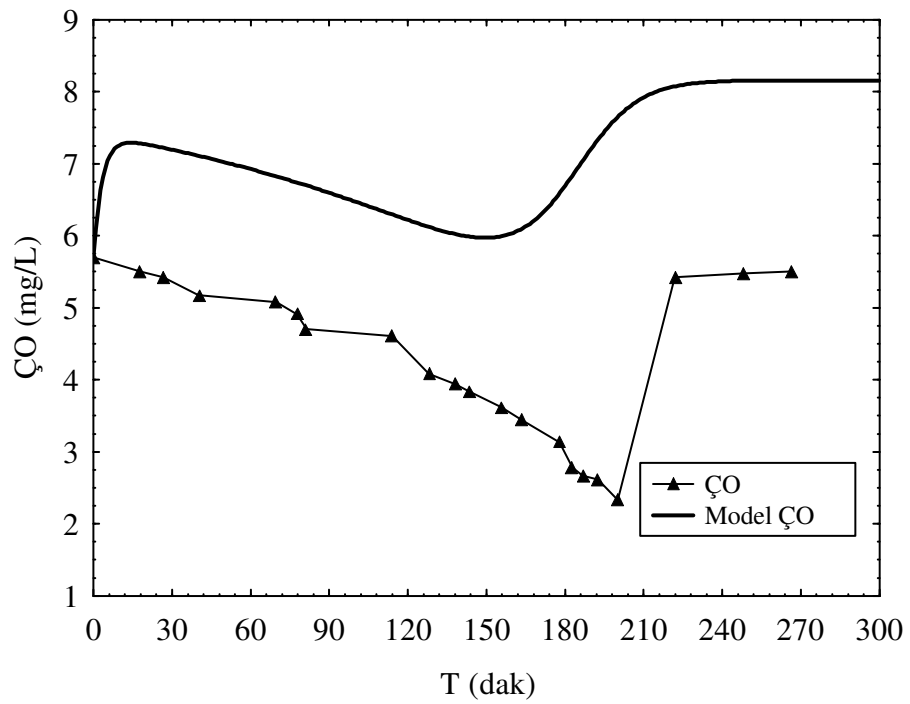
Şekil 4.37. 100 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



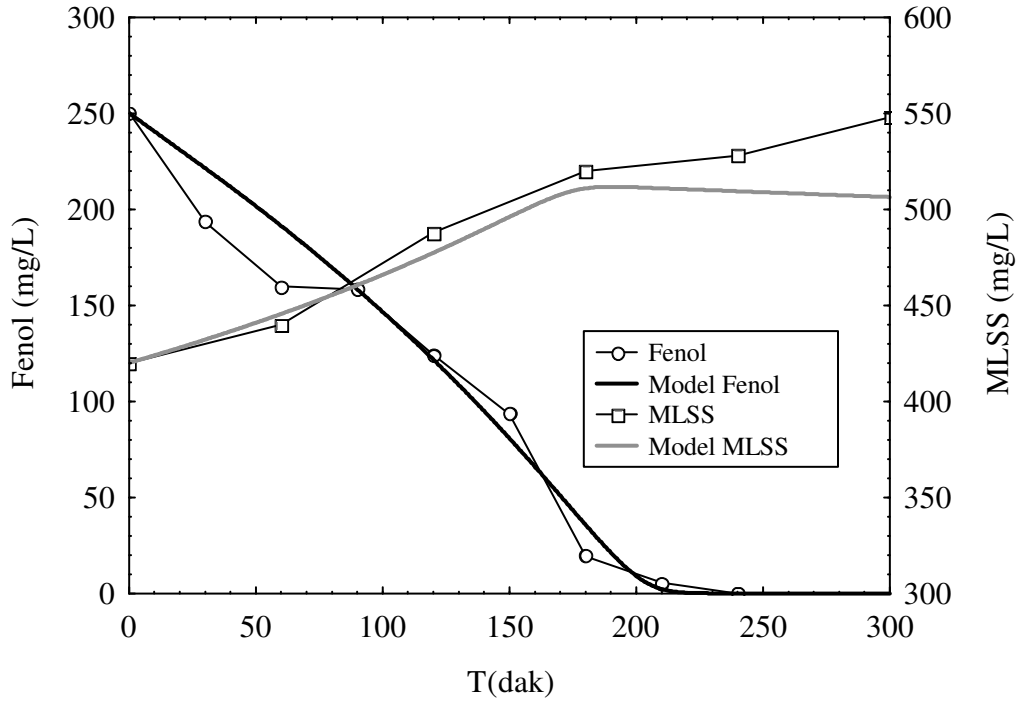
Şekil 4.38. 100 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



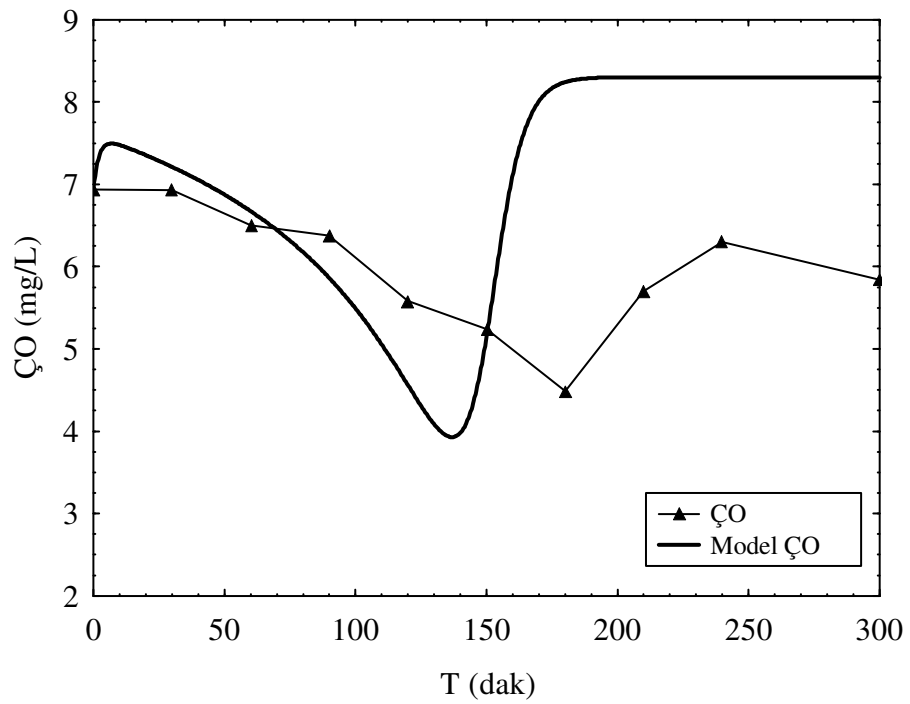
Şekil 4.39. 150 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



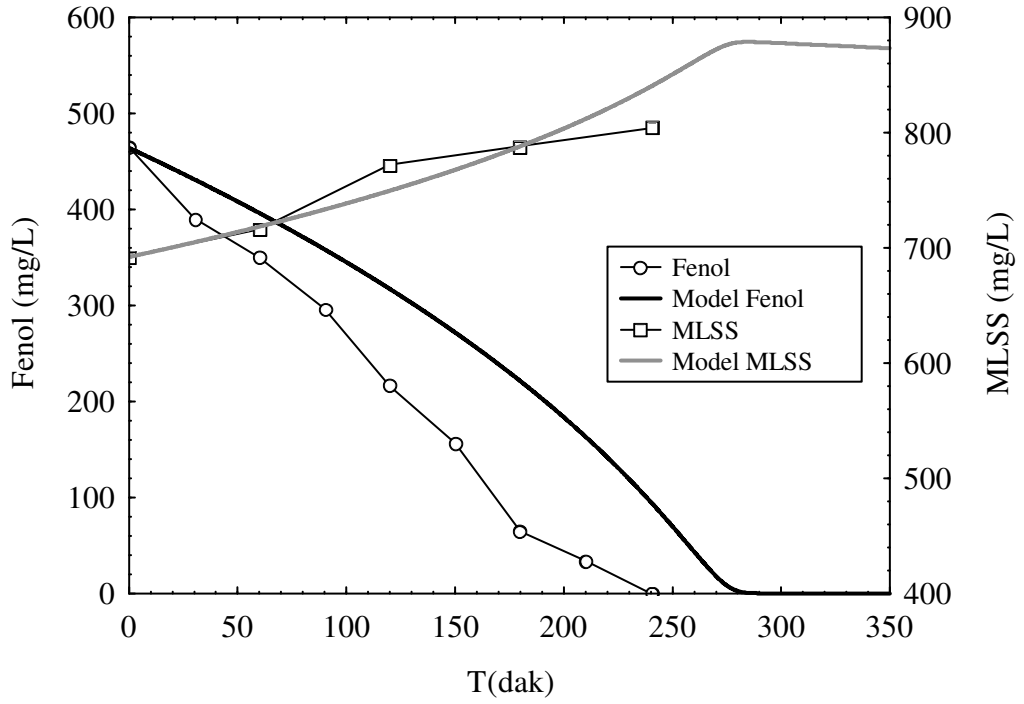
Şekil 4.40. 150 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



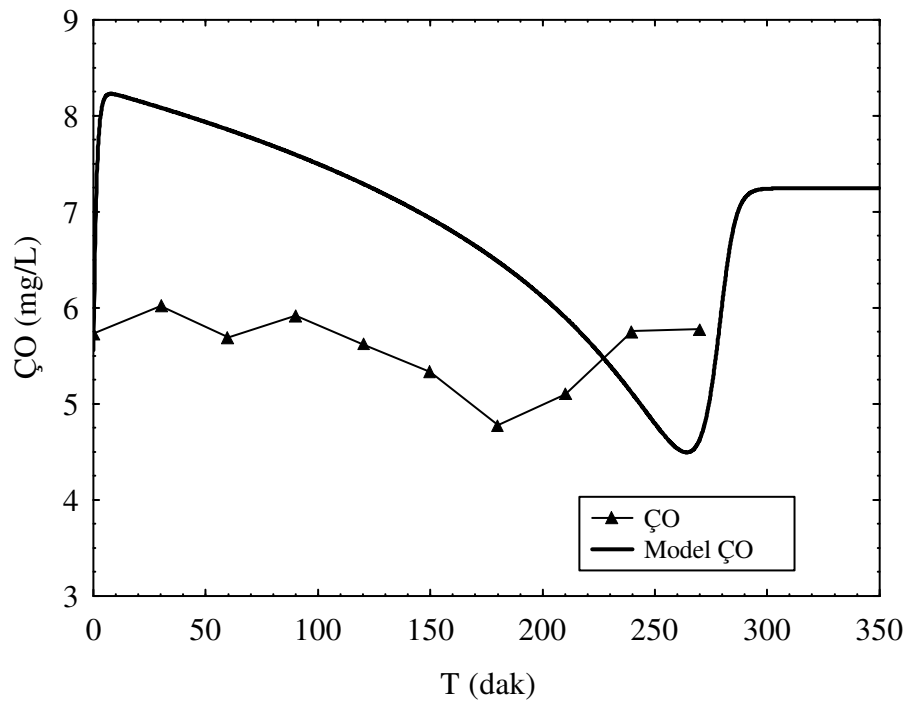
Şekil 4.41. 250 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



Şekil 4.42. 250 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



Şekil 4.43. 500 mg/L fenol ve MLSS değerinin zamanla değişiminin modele uyumu



Şekil 4.44. 500 mg/L fenol konsantrasyonunda ÇO değerinin zamanla değişiminin modele uyumu

Genel olarak ölçülen ve hesaplanan değerlerin birbirleri ile uyumlu oldukları ve kurulan modelin basit olmakla birlikte PÇB'deki durumu yansıtmada başarılı olduğu söylenebilir. Fenol, askıda katı madde ve ÇO için aynı model katsayıları kullanılarak elde edilen profiller fenol ve MLSS için iyi sonuçlar verirken bazı ÇO profillerinin başlangıç değerlerinde sapmalar olmuştur. Kurulan model fenol üzerinden hareket ettiği için çözünmüş oksijen tahmininde eksiklikleri bulunmaktadır. Fenol tükendiğinde modele göre çözünmüş oksijen hemen yükselme eğilime girmektedir. Halbuki ortamda yapılan KOİ ölçümlerinden de anlaşılacağı üzere henüz kullanılmamış organik madde bulunmaktadır ve oksijen tüketimine neden olmaktadır. Bu durum yapılan ölçümlerde çözünmüş oksijenin modelin tahmin ettiği kadar daha sonra yükselme eğilimine girmesinden açıkça anlaşılabilir. Benzer şekilde mikroorganizma konsantrasyonunun artışı model tarafından gerçekte ölçülenden daha az bulunmuştur. Denemeler esnasında belirgin bir biçimde gözle fark edilecek kadar reaktör duvarlarına yapışmalar tespit edilmiştir. Bu duruma mümkün olduğunca engel olunmaya çalışılsa da ölçülen askıda katı madde miktarının PÇB'de fenolün tüketiminden kaynaklanan mikroorganizma artışını tam olarak yansıttığı söylenemez. Dolayısıyla modelleme işlemindeki bu sapmaların doğal olduğu söylenebilir.

Çözünmüş oksijen ölçümlerinde ise özellikle yüksek fenol konsantrasyonu olan 500 mg/L (ve üzerinde) denemesinde, sulu ortamdaki fenol oksijenin çözünürlüğünü önemli ölçüde etkilediği için, ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki fark artmıştır. Ancak modelin tüm fenol başlangıç değerlerinde fenol ve mikroorganizma değerlerini tahmin etmede kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

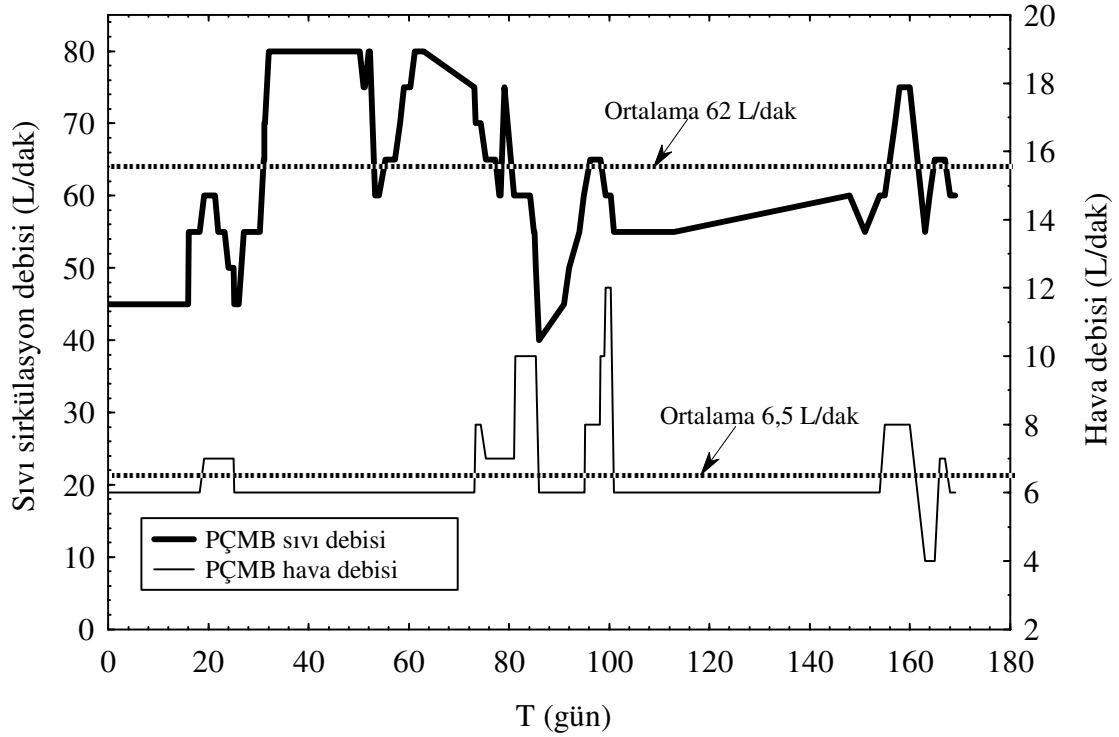
4.2.2. Sürekli artım

Sürekli deneylerin gerçekleştirilmesi için membran ünitesi sisteme bağlanmıştır. Kesikli şartlarda deneylerin gerçekleştirildiği mikroorganizmalar, besleme şeklinin değiştirilmesi sebebiyle yeniden bir adaptasyon sürecine alınmıştır. Yapılan denemelerde yüklemelere bağlı olarak reaktördeki aşırı türbulansla köpürme ve mikroorganizmaların çepere yapışma eğilimi sürekli beslemede de devam etmiştir.

Adaptasyon sürecini de kapsayan başlangıç denemelerinde hollow fiber membran modülü içerisinde yetersiz çapraz akış hızı nedeniyle oluşan anaerobik koşullar çıkış suyunun kokmasına sebep olmuştur. Hollow fiber membran modülü yüzey alanının genişliği sebebiyle fazla akının oluşmaması için düşük çapraz akış hızı ve işletme basıncının meydana geleceği 2 L/dak debi ve 0,2 bar'lık basınç altında işletilmiştir. Hollow fiber membran devreye alınır alınmaz reaktördeki 500 mg/L civarında olan askıda katı madde miktarı süratle düşerek 1 gün sonra 30-40 mg/L değerine kadar gerilemiştir. Sürekli beslemeler sırasında çıkış suyunda oluşan kötü kokular ve permeatedeki düşük çözünmüş oksijen değerleri, membranın iç matriksinde tutuklanan mikroorganizmaların yetersiz akış hızları ile anaerobik ortam oluşturduklarını göstermiştir. Bu nedenle hollow fiber membrana yapılan besleme debisi 12 L/dak değerine çıkartılmış ve basınç ise 0,5 bar'a yükseltilmiştir. Bu sayede membranın iç matriksindeki anaerobik oluşum ve çıkış suyundaki kokuşma engellenmiş ancak çıkış akı değerleri artırılmıştır. Reaktördeki hidrolik dengenin sağlanması için giriş ve çıkış debilerinin birbirine eşitlenmesi gerekir. Membrandan çıkan arıtılmış su debisinin, besleme debisinden fazla olması ve zamanla salınımlar sergilemesi reaktördeki su miktarını azaltacaktır. Membrandan elde edilen çıkış suyu debisinin girişe eşit olması için membran işletme basıncı ve çapraz akış hızının düşürülmesi yerine gaz alma tankındaki sıvı seviyesinin sabit tutulacağı bir sıvı seviye kontrol sistemi ile bu sorun bertaraf edilmiştir.

Sürekli denemelerde fenol konsantrasyonu, MLSS, ÇO ve OUR gibi parametreler incelenmiştir. Sıcaklık $20^{\circ}\text{C}\pm 1$ olmakla beraber PÇMB su ve hava debisi loop yapmaya yetecek şekilde ayarlanmış ve sistem şartlarına bağlı olarak sırasıyla 45-80 L/dak ve 6-12 L/dak arasında değişmiştir. Buna ait işletme şartları Şekil 4.45 ile verilmektedir. Hava debisi uzun bir süre 6 L/dak olarak uygulanmış olsa da, çözünmüş oksijenin yetersiz olacağı düşünülen yüksek yüklemelerde 12 L/dak'ya kadar çıkılmıştır. Reaktör hacminin 26 L olduğu göz önüne alındığında sirkülasyon debileri dakikada reaktör hacimlerinin 1,73 ve 3,07 katı kadar uygulanmıştır. Arıtım işleminde uygulanan sirkülasyon debileri doğrudan doğruya tüketilen gücü belirlemektedir. Çalışılan süre içerisinde 1 m^3 reaktör hacmi başına $1,074 \text{ kW/m}^3$ ile $6,032 \text{ kW/m}^3$ arasında değişen

güç tüketimleri olmuştur. PÇMB'ün üç fazlı jetinin (su, hava ve mikroorganizma) karışım sıvısının hızı ise 9,268 m/s ile 16,50 m/s arasında değişmektedir.



Şekil 4.45. PÇMB'de sürekli fenol giderim denemelerinde sıvı sirkülasyon ve hava debilerinin değişimi

Artan yüklemeler karşısında daha fazla oksijen transferi gerektiğinden Şekil 4.45'de başlangıçta sıvı debisi 55 L/dak'ya sonrasında ise 80 L/dak'ya çıkartılmıştır. Gerek aşırı üreyen mikroorganizmalara gerekli oksijeni zamanında iletebilmek gerekse yoğunluğu ve miktarı artan karışık sıvı kütlesinin reaktör içerisindeki çevrimini devam ettirebilmek için daha fazla güce ihtiyaç duyulmakla birlikte sirkülasyon debisi yükseltilmiştir. Bazende azalan mikroorganizma derişimi ile reaktöre yapılan oksijen iletimi daha kolaylaşmış, sıvı ve hava debisini artırmaya gerek kalmamıştır. Sonuçta reaktördeki katı içeriğine bağlı olarak, sistemde çevrimi ve çözülmüş oksijeni yeteri kadar devam ettirecek sıvı debileri uygulanmıştır.

Sıvı sirkülasyon debilerinin değişimde dikkate alınması gereken bir diğer unsur ise membran filtreye gönderilen sıvı debisidir. Membrandan alınan akının zaman zaman

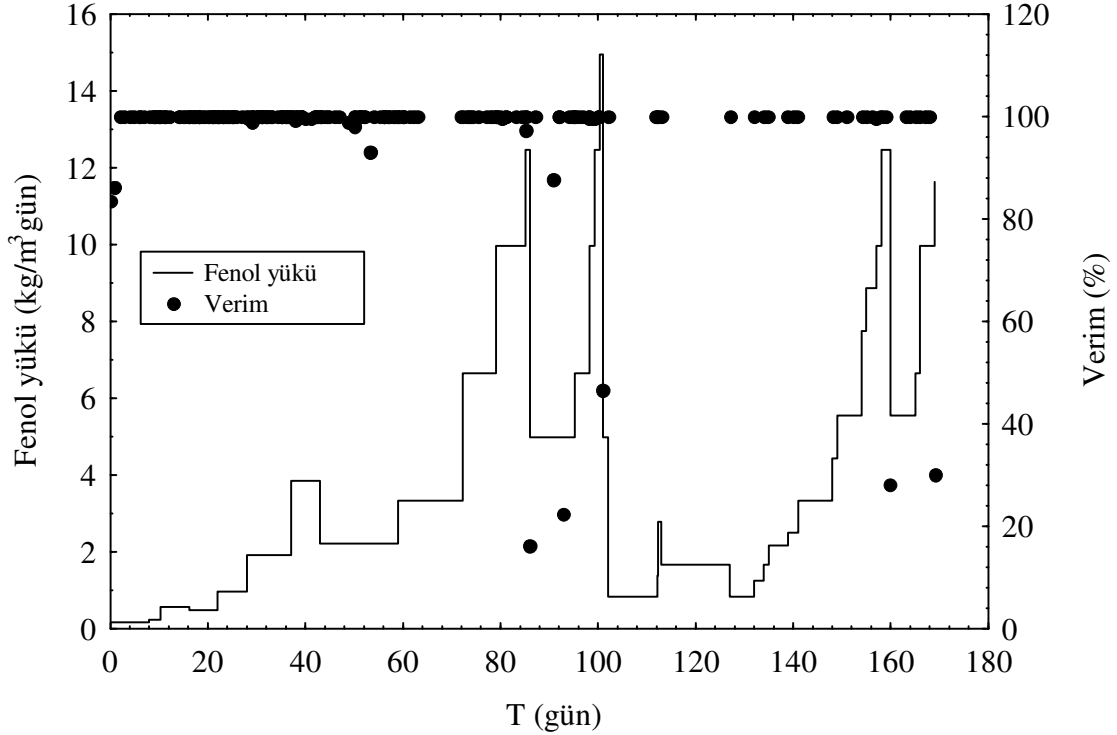
arttırılması veya membran kirlenmesinin azaltılması için membran filtreden geçen sıvının çapraz akış hızının artırılması gerekmiştir. Bu durumlarda PÇMB'deki sirkülasyon hızı düşürülerek membran hattına daha çok sıvı pompalanmıştır. Dolayısıyla sirkülasyon hattı üzerindeki debi salınımlarının bir kısmı membran filtrenin gerek duyduğu ihtiyaçtan ileri gelmektedir. Membran giriş su debisi ise yukarıda bahsedildiği gibi en yüksek su debisi ile işletilmiştir. Buna rağmen ortam koşullarına bağlı olarak membran giriş debileri ve 0,5 bar olarak ayarlanan membran basıncı zamanla düşmüştür. Membran su debisi ve basınç değişimi sırasıyla 2-12 L/dak ve 0,1-0,5 bar arasında değişmiştir.

Sürekli deneyler için, fenol konsantrasyonu, besleme debisi, çamur yaşı ve hidrolik kalış süreleri değiştirilerek deneyler yürütülmüş, her değiştirilen koşul için sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Genellikle biyolojik arıtımın gerçekleştirildiği çalışmalar için reaktör hacminin 2 katı kadar bir hacim geçişinin ardından kararlılığa doğru eğilim gerçekleştiği düşünülürse, bu çalışma için sistemin giriş debileri göz önüne alındığında saat mertebesi gibi kısa zamanlarda kararlılığa geçtiği söylenebilir. Sürekli denemeler yaklaşık olarak 180 gün sürdürülmüştür. Araştırma süresince Çizelge 4.5'de verilen aralıklarda besleme fenol, KOİ, debi ve hidrolik kalış süreleri ile çamur yaşlarının etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.5. Sürekli beslemeli denemeler süresince etkisi incelenen parametreler ve uygulanan aralıkları

Parametre	Çalışma aralığı
Besleme Fenol Konsantrasyonu (mg/L)	100-4 500
Besleme KOİ (mg/L)	238-10 723
Besleme Debisi (L/gün)	43,2-216
Hidrolik kalış süresi (saat)	2,9-14
Çamur Yaşı (gün)	0,24-30
Fenol yükü (kg fenol/m ³ gün)	0,17-14,95
KOİ yükü (kg KOİ/m ³ gün)	0,40-35

Bu süre içerisinde farklı fenol yükleri uygulanmıştır. Yapılan sürekli denemelerdeki fenol yüklemeleri ve elde edilen verimler Şekil 4.46'da verilmektedir.



Şekil 4.46. Zamanla reaktöre verilen hacimsel fenol yükünün değişimi

PÇMB'e yapılan fenol yüklemeleri iki kez tekrar edilmiştir. Bunlardan birincisi yaklaşık ilk 100 gün, ikincisi ise 100. ve 170. günler arasında uygulanmıştır. İlk 100 günde uygulanan yüklemeler yavaş, ikinci periyottaki yüklemeler ise daha hızlı bir şekilde arttırılmışlardır. Şekil 4.46'dan görüldüğü gibi, giderek artan fenol yükleri uygulanmıştır. Başlangıçta 40 mL/dak debide, 100-2000 mg/L fenol içeren sentetik olarak hazırlanmış su sürekli olarak reaktöre beslenmiş, çamur yaşı 26-30 gün olarak sabit tutulmuştur. Bu fenol giriş suyu değerleri için çıkış suyunda fenole rastlanılmamıştır. Reaktördeki MLSS miktarı ise yaklaşık olarak 150-200 mg/L değerinden 6500 mg/L değerine ulaşmıştır. Besleme fenol konsantrasyonu değiştirilmeden önce, her deney de sistemin kararlı hale gelmesi için yaklaşık olarak 7 ila 10 gün kadar aynı koşullarda besleme yapılmıştır. Reaktördeki hidrolik bekleme süresi 10,83-12,5 saattir. En düşük debi olan bu besleme debisi ile günde yaklaşık

olarak 57 L atıksu örneği PÇMB'den geçmiştir. Bu besleme fenol değerlerinde çıkış suyunda fenole rastlanılmadığı için fenol yükleme değeri, 40 mL/dak besleme debisi ve 2000 mg/L fenol değeri ile 3,84 kg/m³gün'e yükseltilmiştir. Reaktörde bu şekilde fenol yüklemesi artırılarak PÇMB'ün performansı araştırılmıştır. Sistemin işletilmesinde membran çıkış debisi istenilen çıkış debilerini sağlayamadığından, yük artışları bazen besleme debisi, bazen de fenol konsantrasyonlarının artırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çıkkılan en yüksek yükleme 14,95 kg/m³gün değerine sahiptir. Kademeli olarak ulaşılan bu yüksek yüklemelerde, ilk yüklemenin yapıldığı anlarda sistemde köpürmeler meydana gelmiştir. Organik yüklerin yüksek ve sistemin kararsız olduğu durumlarda bu tür köpüklenmeler ve dolayısıyla MLSS değerlerinde kısmen azalmalara rastlanmıştır (Yang and Humphrey 1975; Male and Pretorius 2001).

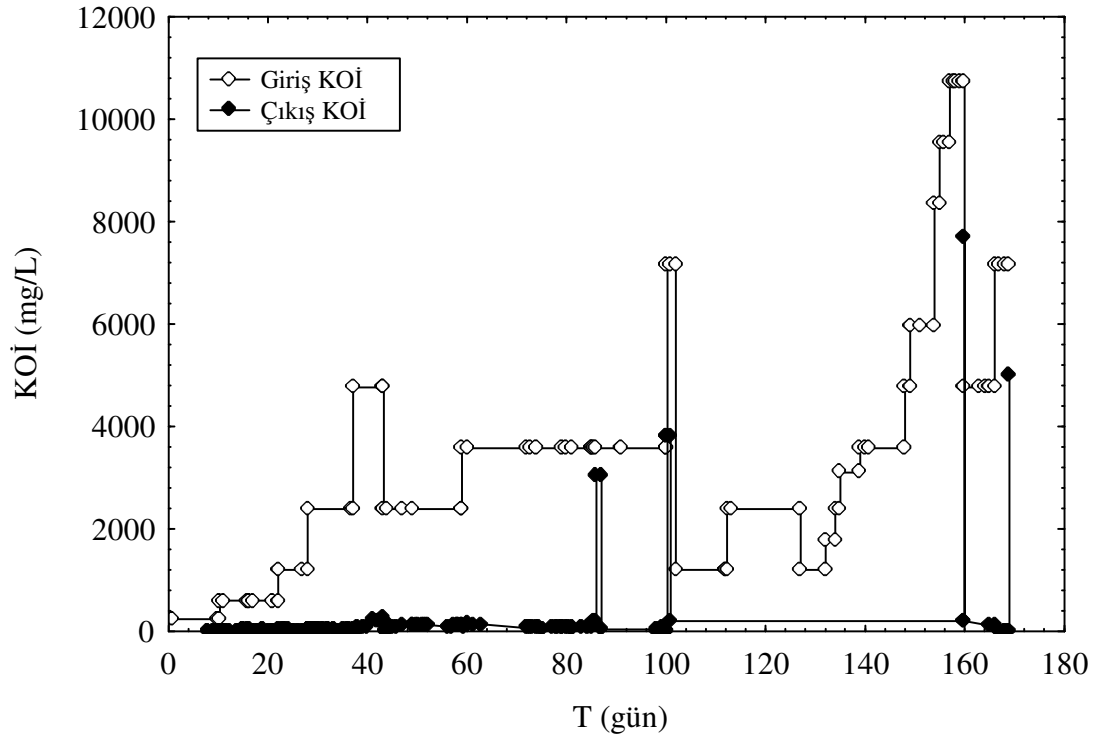
Watanebe *et al.* (1996)'nın çalışmasında da benzer şekilde basamak tarzı artırılan yüklemelerle aktif çamur prosesinin sürekli fenol arıtım verimleri ve artan fenol yüklemelerine verdiği tepkiler, mikroorganizma konsantrasyonu 2500 mg/L civarında sabit tutularak incelenmiştir. 2 g/Lgün'lük yüklemeye kadar fenol gideriminde aktif çamurun aktivitesinde giderim verimi açısından önemli bir verim düşüşü gözlenmemiş ancak 2 g/Lgün fenol yükleme hızında 3 günlük lag fazı periyodundan sonra bozulma başlamıştır. Lag fazı boyunca fenol hemen hemen tamamen parçalanmıştır. Bu datalardan aktif çamur lag periyodu boyunca 2 g/Lgün fenolün arıtımı için yeterli seviyede fenol-oksijenasyon aktivitesini sergilediği kabul edilmiştir (Watanebe *et al.* 1996).

Yapılan literatür incelemelerinde fenol arıtan sürekli akımlı tam karışimli klasik reaktörlerin çıkabildikleri maksimum fenol yükü yaklaşık 2-5 kgfenol/m³gün'lük hacimsel yüküdür (Yang and Humphrey 1975; Beltrame *et al.* 1984; Allsop *et al.* 1993; Lallai and Mura 1994; Watanabe *et al.* 1996; Gonzalez *et al.* 2001). Yine incelemelerle elde edilen tek makalede, Schröder *et al.* (1997) tarafından, kararsız yatışkın durum datalarından fenol indirgenme inhibisyon kinetiklerini inceledikleri çalışmalarında 13,92 kg/m³gün fenol yüklemesine kadar çıkmıştır. Tam karışimli reaktörde aerobik olarak yürütülen ve fenol indirgenmesi için *P. cepacia* G4 sürekli kültürle denenmiş en

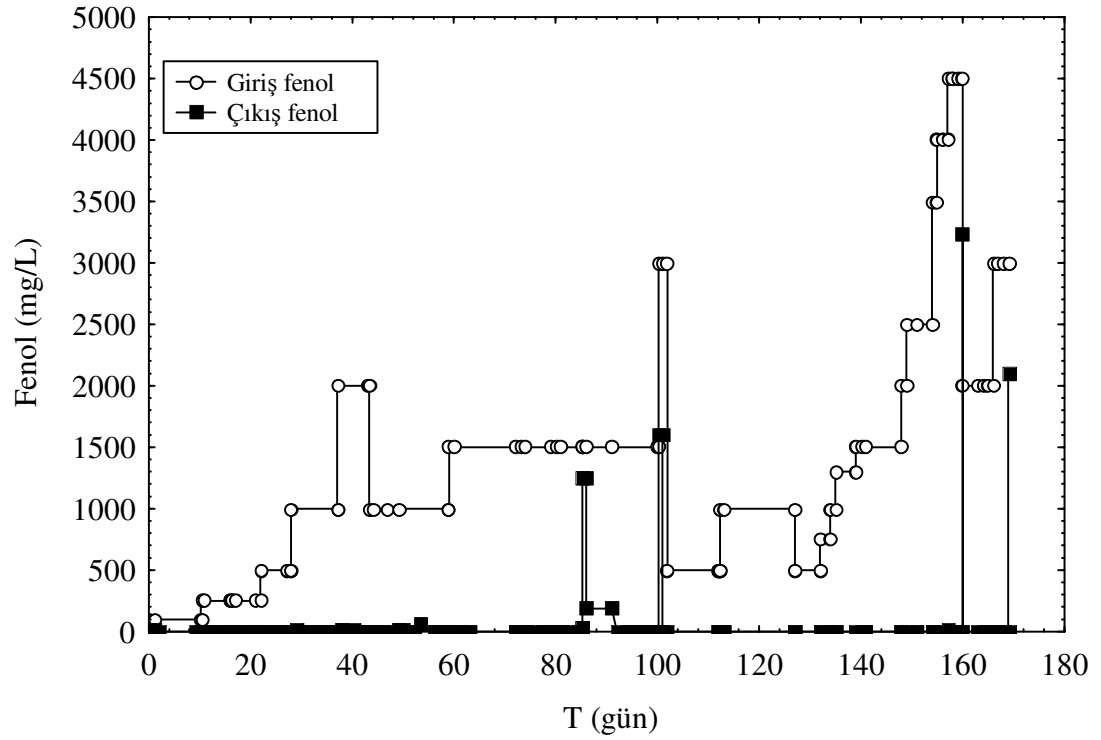
yüksek yükleme, bu çalışmada tespit edilmiştir. 2000 mg/L olarak sabit fenol besleme konsantrasyonunda dilüsyon hızlarını değiştirerek yaptıkları çalışmada 2,4 ve 7,2 kg/m³gün yükleme için çıkışta fenole rastlanmamış bu değerden sonraki yüklemelerde çıkış fenol konsantrasyonu artmıştır. Dilüsyon hızı 0,29 sa⁻¹'den çok yakın bir değer 0,30 sa⁻¹'e çıkarıldığında yıkanma gözlenmiştir. Yani yükleme 14,4 kg/m³gün olmuştur. Ancak çamur yaşı hakkında bir bilgi verilmemiştir. Yalnız yükleme olarak düşünüldüğünde sistemin 13,92 kg/m³gün'den yüksek değerlerde yıkandığı söylenebilir.

Fenolün sürekli arıtımı için genellikle biyofilm sistemler kullanılmakla birlikte, biyofilm sistemler için literatür incelemelerinde rastlanan en yüksek fenol yükü 7,92 kgfenol/m³gün'dür (Vinod and Reddy 2005). Bu çalışmada 1030 mg/L besleme fenol konsantrasyonu için çıkış fenol konsantrasyonları 0 olarak tespit edilmiştir. Biyofilm sistemlerle yürütülen çoğu çalışmada fenol yükü 0,3-4 kgfenol/m³gün arasında denenebilmiştir (Gonzalez *et al.* 2001; Kim *et al.* 2002; Hosseini and Borghei 2005). Kim *et al* (2002) yaptıkları çalışmada 20 mg/L fenol sabit besleme konsantrasyonunda paket yatak reaktörle askıda reaktörün performansını araştırmışlardır. 0,06-0,60 sa⁻¹ dilüsyon hızları için fenol yükü 0,03 ile 0,30 kgfenol/m³gün arasında değişmektedir. Bu yüklemelerle paket yatak reaktör için 0,60 sa⁻¹ dilüsyon hızında yıkanma gerçekleşirken askıda sistem için 0,36 sa⁻¹ değerinde meydana gelmiştir. Fenol gibi toksik bir bileşik için yükleme değerinin düşük tutulması dilüsyon hızlarının artırılmasına imkan tanımıştır.

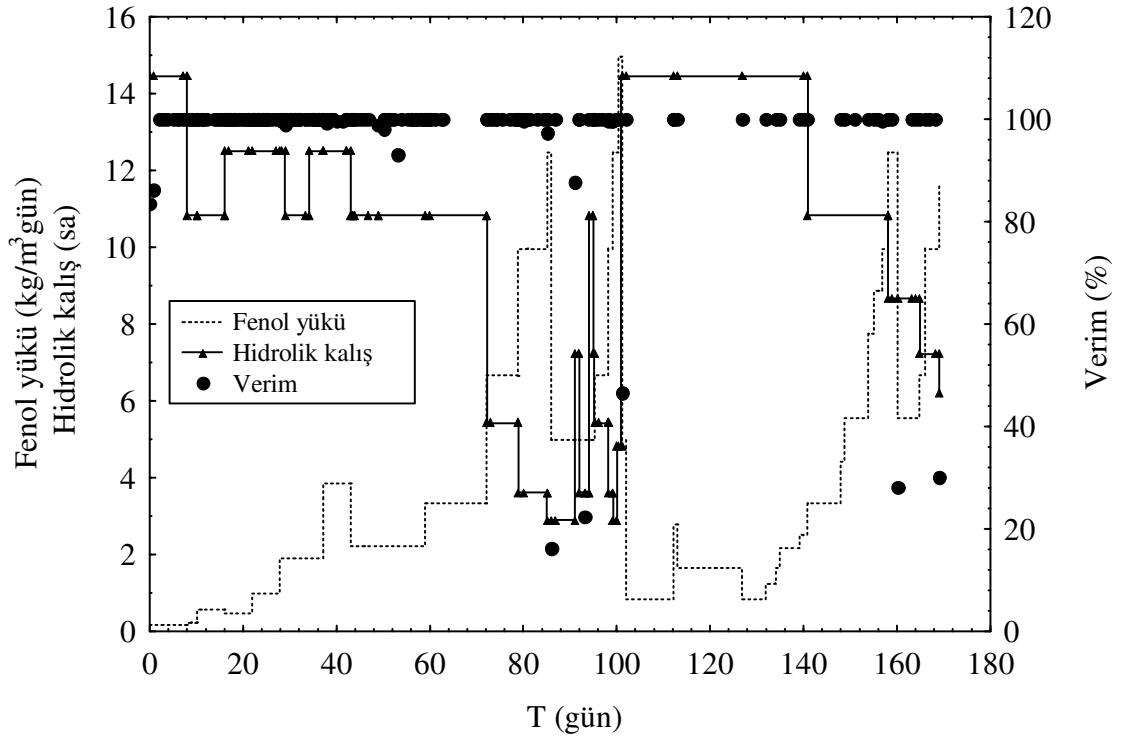
Bu çalışmada rektöre verilen ve membran filtreden çıkan arıtılmış sudaki KOİ ve fenol konsantrasyonlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.47, Şekil 4.48'de ve hidrolik yüklemeler ise Şekil 4.49'da verilmektedir.



Şekil 4.47. Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.48. Besleme ve çıkış suyu fenol konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.49. Hidrolik kalış sürelerinin zamanla değişimi

Yaklaşık 85 ve 110. günlerde sistemin çıkışındaki fenol konsantrasyonlarının yükseldiği açıkça görülmektedir. Bu günler, yüklemelerin 12,46 ile 14,95 kg/m³gün olduğu değerlere denk gelmektedir. Bu zamanlarda kritik çamur yaşı olarak tahmin edilen 0,36 gün ve altı değerlerde çalışılmıştır. Çamur yaşı yıkanmanın en önemli parametresi olmakla birlikte fenol gibi toksik bir bileşik için yükleme değerinde yıkanma üzerinde etkilidir (Beltrame *et al.* 1984; Allsop *et al.* 1993; Watanabe *et al.* 1996; Schröder *et al.* 1997). 12,46 kg/m³gün fenol yüklemesinin 0,36 gün çamur yaşı ile arıtımında çıkış suyu fenol konsantrasyonu 0 olarak tespit edilirken aynı yükleme ile 0,24 gün çamur yaşında yıkanma gerçekleşmiştir. Aynı şekilde 0,30 gün çamur yaşında ve bu değerden düşük yüklemeler olan 6,65-9,97 kg/m³gün fenol için yıkanma gerçekleşmemiştir. Ancak 14,95 kg/m³gün fenol yüklemesinde çamur yaşı 0,36 gün için çıkış suyunda fenol konsantrasyonu giderek artmış ve yıkanma gerçekleşmiştir.

Yang and Humphrey (1975) fenolün sürekli arıtımını bakteri ve maya kültürü ile karıştırmalı bir fermentörde gerçekleştirmişlerdir. Fenol yüklemelerini bazen hidrolik

kalış süresi, bazende fenol besleme konsantrasyonunu artırarak yapmışlardır. Başlangıçta 8-10 saatlik kesikli büyümeden sonra sürekli arıtıma geçilmiş ve yaklaşık $0,33 \text{ sa}^{-1}$ ve $0,40 \text{ sa}^{-1}$ dilüsyon hızlarında iki ayrı yıkanma noktası belirlenmiştir. İlk değer, yatışkın durum şartlarında 500 mg/L besleme fenol değeri için dilüsyon hızlarının $0,15 \text{ sa}^{-1}$ 'den $0,33 \text{ sa}^{-1}$ 'e değiştirilmesi ile ikinci yıkanma noktası ise 200 mg/L besleme fenol için dilüsyon hızı değişiminin $0,30 \text{ sa}^{-1}$ 'den $0,40 \text{ sa}^{-1}$ 'e yükseltilmesi ile belirlenmiştir. Sistemde bu davranış, yüksek konsantrasyonlarda substratın inhibisyonundan dolayı oluşan doğal geçici bir karakteristik davranış olarak açıklanmıştır. Besleme fenol konsantrasyonu 500 mg/L için yüklemenin maksimum olduğu yıkanma anı değeri $3,96 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ ve $0,33 \text{ sa}^{-1}$ dilüsyon hızı $3,03$ saat hidrolik kalış süresini göstermektedir. Dilüsyon hızlarının kademeli olarak azaltılmasında belli değerden sonra çıkış fenol ve ortamdaki mikroorganizma konsantrasyonunun çok fazla değişmediği ancak daha fazla artışın derhal yıkanmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

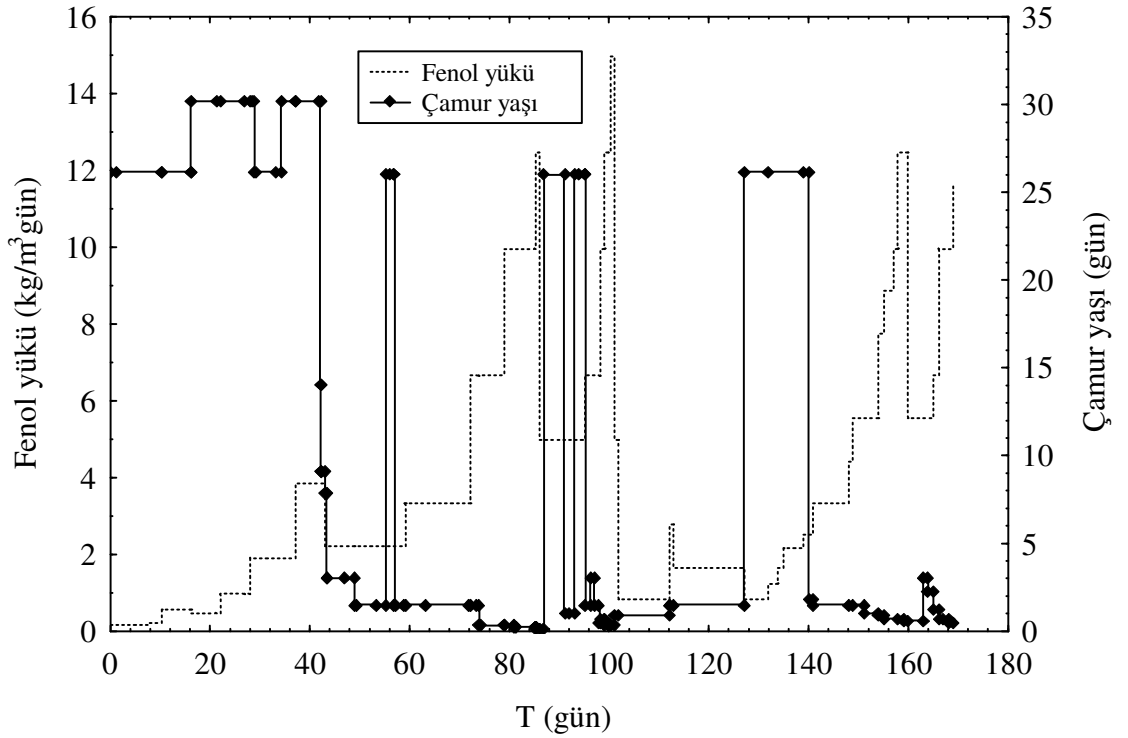
Şekil 4.48'den görüldüğü gibi 59. günden 100. güne kadar besleme fenol konsantrasyonu sabit tutulmuş, yükleme hidrolik kalış zamanı ile ayarlanmıştır. Beltrame *et al.* (1984) yaptıkları çalışmada bunun önemli olduğunu belirtmektedirler. Tam karışımli sürekli akımlı rektörlerde önemli kinetik konsantrasyonlar sadece yatışkın durum reaktant konsantrasyonlarla olmaktadır. Kısmende Monod kinetiğiyle uyumlu bir organik substratın sürekli degradesyonunda, çıkış substrat konsantrasyonu, bir tek çamur yaşı ile kontrol edildiğinden, besleme substrat konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır. Ancak sürekli işletimli geri devirsiz ve geri devirli reaktörler için, substrat çıkış konsantrasyonunun, besleme konsantrasyonuna bağımlı olduğu birkaç durum belirlenmiştir. Genellikle sürekli olmayan reaksiyon durumunda hız, hem ani çıkış konsantrasyonunun hem de ona ait besleme konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu konu tartışılmakla birlikte çok sayıda geliştirilmiş matematiksel model terimleri önerilmektedir (Beltrame *et al.* 1984).

Beltrame *et al.* (1984) sürekli karıştırmalı reaktörde fenolün biyodegradesyon kinetikleri üzerinde besleme konsantrasyonunun etkisini sınırlı fenol konsantrasyonlarında yani $1,08-3,46 \text{ kg/m}^3\text{gün}$ yüklemeler için araştırmışlardır. Giriş

konsantrasyonlarını sabit tutarak yaptıkları çalışmada Monod kinetiğinin geçerli olduğunu, ancak farklı başlangıç besleme konsantrasyonlarında elde ettikleri Monod kinetiklerine göre, fenol uzaklaştırma hızının, başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu kinetik anormalliği bazı ikincil reaksiyon ürünlerin biyooksidasyonu inhibe etmesine bağlamışlardır. Çalışmalarında bu fikre dayalı bir kinetik modeli deneysel verilerini kullanarak türetmişlerdir. Ayrıca fenol yüklemesini sabit tutup, sabit çamur yaşında fenol giriş konsantrasyonu ve hidrolik kalış süresini değiştirerek 5 farklı konsantrasyon seviyesiyle beslenen sürekli reaktörde, indirgenme hızının başlangıç fenol konsantrasyonu ile ters orantılı olduğunu göstermişlerdir. Yani fenol konsantrasyonu arttıkça, yükleme ve çamur yaşı sabit olmasına rağmen çıkış fenol konsantrasyonu artmıştır.

Fenol gibi toksitesi yüksek bileşikler için sistem sınırları belirlenirken, oluşan ara ürünler ürün inhibisyonuna neden olduğundan dolayı fenol indirgenmesi sınırlı fenol konsantrasyonları altında incelenmektedir. Schröder *et al.* (1997) uygulanacak dilüsyon hızları için üç durumun meydana geleceğini belirtmektedir. Buna göre düşük substrat konsantrasyonlarında maksimum bir değere kadar sistem stabildir ve maksimum değerden fazla yüklemelerde sistem karasız bir durum göstermektedir. Daha yüksek yüklemelerde ise yıkanma olayı gerçekleşmektedir. Stabil durumda reaksiyon hızı daima transfer hızından daha yüksektir. Aşırı substrat varlığında da sistem stabilitenin sağlandığı maksimum substrat değerini elde edinceye kadar indirgemeye devam edebilecektir. Bu nedenle bu bölgede dalgalanmalar gerçekleşmektedir. Yüksek dilüsyon hızlarında, kararlı ve karasız durum birbirine yakın olup besleme konsantrasyonlarındaki küçük değişimler mikroorganizmaların yıkanmasına yol açabilmektedir.

Sistemin işletilmesi aşamasında uygulanan çamur yaşlarının değişimi Şekil 4.50'de gösterilmektedir. Sisteme başlangıçta 25-30 günlük çamur yaşları uygulanmış ve daha sonra yük artışı ile birlikte çamur yaşları azaltılmıştır. Çıkış suyunda ilk 80 gün hiç fenole rastlanılmamıştır. Bu durum sürekli olarak çamur yaşlarının azaltılmasına ve yüklemelerin kontrollü bir şekilde artırılmasına neden olmuştur.



Şekil 4.50. Sistemde uygulanan çamur yaşlarının zamanla değişimi

Literatürde sistemin yıkanmaya başladığı çamur yaşı yaklaşık 0,30 gün olarak bulunmuştur (Gonzalez *et al.* 2001). Yapılan bu çalışmada da literatürde bulunan değere yakın çamur yaşı civarında sistemin yıkandığı görülmüştür. Ancak literatür değerinin yaklaşık 3 katı daha fazla, yani 12,46 kg/m³gün'lük yük uygulandığında dahi PÇMB'ün %100'e yakın oranlarda fenol arıtımı gerçekleştirebildiği tespit edilmiştir. En yüksek yükleme ile çamur yaşı 0,36 gün ve altı değerlerde sistemin yıkandığı anlaşılmıştır.

PÇMB'de performansın çok yüksek olduğunun da bir göstergesi olarak yıkanma anları hariç fenole rastlanmadığından dolayı çıkış KOİ değerleriyle, çamur yaşı ve hidrolik kalış zamanlarının değerlendirilmesi Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de gösterilmektedir. Çıkış KOİ değerleri çok yüksek olmamakla birlikte yinede literatürde belirtilen duruma uyumun incelenmesi için yeterli bilgi vermektedir. Çizelge 4.6'da sunulduğu üzere sabit çamur yaşında, besleme fenol konsantrasyonu artırıldıkça çıkış KOİ değerleri artış göstermiştir. Yüksek çamur yaşlarında düşük yüklemeler için çıkış KOİ değerleri fenol gibi sıfır olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.7'de ise besleme fenol konsantrasyonu ve

hidrolik kalış zamanı sabitken çamur yaşının azaltılması halinde çıkış KOİ değerlerinin artan bir değişim gösterdiği verilmektedir. Tıpkı fenol gibi KOİ değerleride en küçük çamur yaşı değişimiyle etkilenmiş ve aynı yükleme ile 0,36 gün çamur yaşı için çıkış KOİ değeri 59,7 iken 0,24 gün çamur yaşında yıkanma meydana gelmiştir. Yine aynı yüklemelere rağmen çamur yaşının azaltılması ile çıkış KOİ değeri artmıştır. Bu durumlardan farklı olarak yukarıda bahsedildiği üzere hidrolik kalış sürelerinin azaltılmasının toksik bir bileşik olan fenolün arıtımını belirli bir değere kadar iyi yönde etkilediği Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Sabit Θ_c ve Θ için besleme fenol artışıyla çıkış KOİ değerinin değişimi

Θ_c (gün)	Θ (sa)	Besleme fenol (mg/L)	Besleme KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)
30,19	12,50	250	596	13,1
30,19	12,50	500	1192	19,3
30,19	12,50	1000	2384	28,7
30,19	12,50	2000	4768	181,3
26,17	10,83	100	238	0
26,17	10,83	250	586	12,6
26,17	10,83	1000	2384	38
1,50	10,83	1000	2384	116
1,50	10,83	1500	3576	134,7

Çizelge 4.7. Sabit besleme fenol ve Θ için Θ_c değişimi ile çıkış KOİ değerinin değişimi

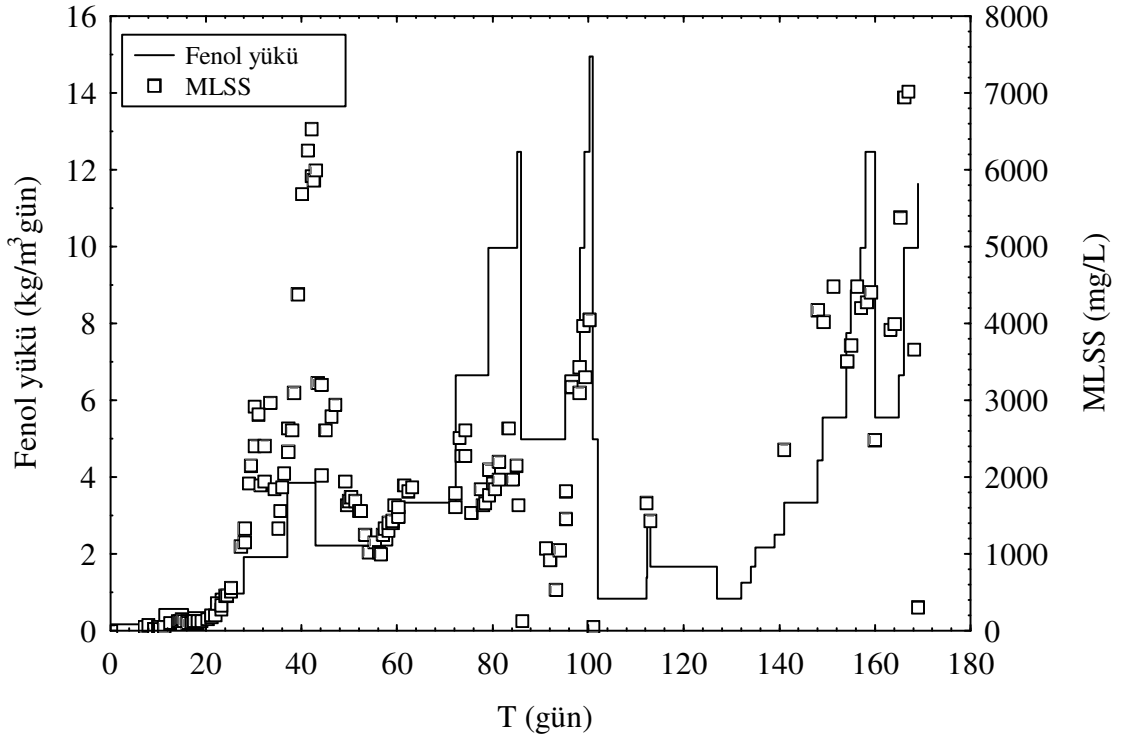
Θ (sa)	Besleme fenol (mg/L)	Besleme KOİ (mg/L)	Θ_c (gün)	Çıkış KOİ (mg/L)
5,42	1500	3576	1,50	75,4
5,42	1500	3576	0,30	90,9
3,61	1500	3576	0,72	47,3
3,61	1500	3576	0,30	81,6
3,61	1500	3576	0,24	87,8
2,89	1500	3576	0,36	59,7
2,89	1500	3576	0,24	3134 ve Yıkanma

Çizelge 4.8. Sabit besleme fenol ve Θ_c için Θ değişimi ile çıkış KOİ değerinin değişimi

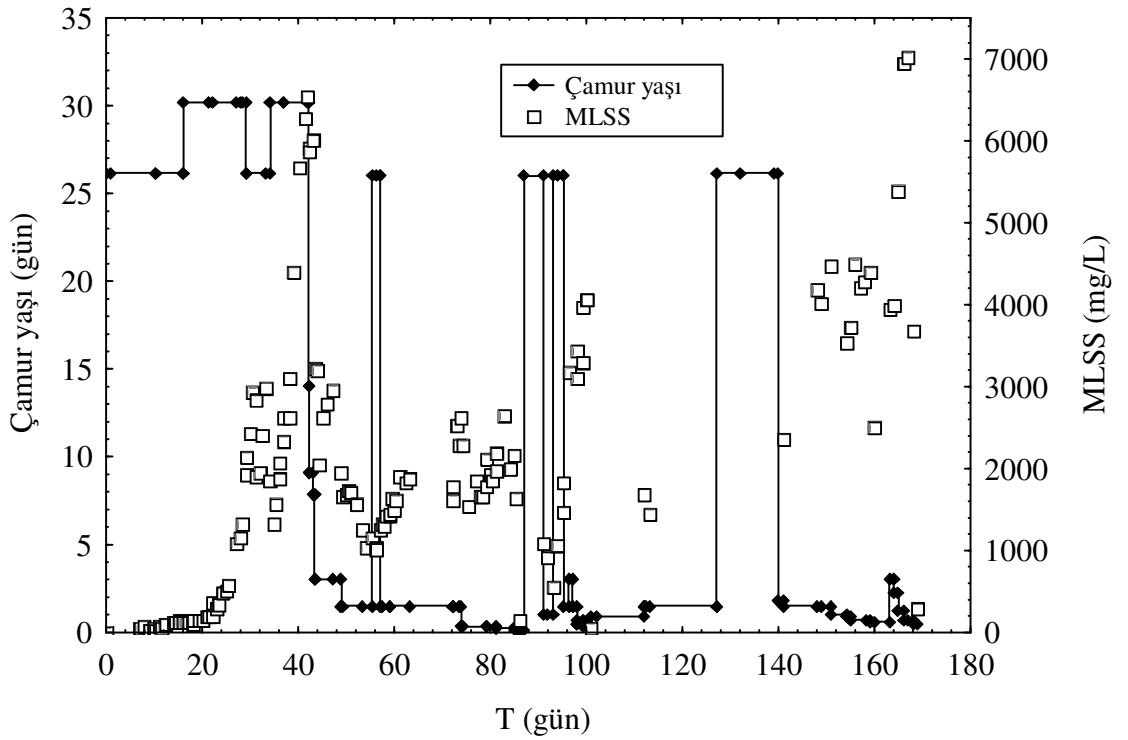
Θ_c (gün)	Besleme fenol (mg/L)	Besleme KOİ (mg/L)	Θ (sa)	Çıkış KOİ (mg/L)
1,50	1500	3576	10,83	134,7
1,50	1500	3576	5,42	75,4
0,30	1500	3576	5,42	90,9
0,30	1500	3576	3,61	81,6
0,24	1500	3576	3,61	87,8
0,24	1500	3576	2,89	3134 ve Yıkanma

Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere aynı besleme konsantrasyonu ve çamur yaşında, Θ değerinin 10,83 saatten 5,42 saate düşürülmesi KOİ değerinin azalmasını sağlamış ancak 5,42 saatten 3,61 saatlik hidrolik kalış süresine düşürülmesi çıkış KOİ değerleri üzerinde çok az bir azalmaya sebep olmuştur. Yüklemin hidrolik kalış süresi ile artırılması, çıkış KOİ değerlerinin ortalama bir değere kadar azalmasını sağlamış ve belli bir değerden sonra yıkanmanın gerçekleşmesine sebep olmuştur.

Sistemin yıkanmaya başlandığının tespit edildiği anlardan itibaren reaktörde azalan mikroorganizma konsantrasyonunu yükseltmek için çamur yaşları tekrar yükseltilmiş ve hacimsel fenol yükleri azaltılmıştır. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.51'de verilmektedir.



A



B

Şekil 4.51. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi

Grafikten görüldüğü gibi çalışılan süre boyunca ortalama mikroorganizma konsantrasyonu 2390 mg/L hesaplanmıştır. Reaktördeki mikroorganizma değerinin çamur yaşı ve fenol yüklerine bağlı olarak değiştiği, yükleme arttıkça ve özellikle yüksek çamur yaşlarında reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun hızla arttığı görülmüştür. Bu durum sistemin kritik çamur yaşları sonrasında hızla toparlanmasına imkan tanımıştır. Ancak yıkanma sonrasında populasyon canlılığını sürdürmesine rağmen özellikle 2. yıkanmadan sonra MLSS değerinin 52 mg/L değerine düşmesiyle tekrar artırılan populasyonun ilk aktiviteye sahip olmadığıda tespit edilmiştir. Yinede klasik aktif çamur sistemlerinin aksine, PÇMB’de 1,5 gün ve altı çamur yaşlarında, klasik sistemlerin kolaylıkla arıtamayacağı organik yükler başarı ile arıtılmıştır.

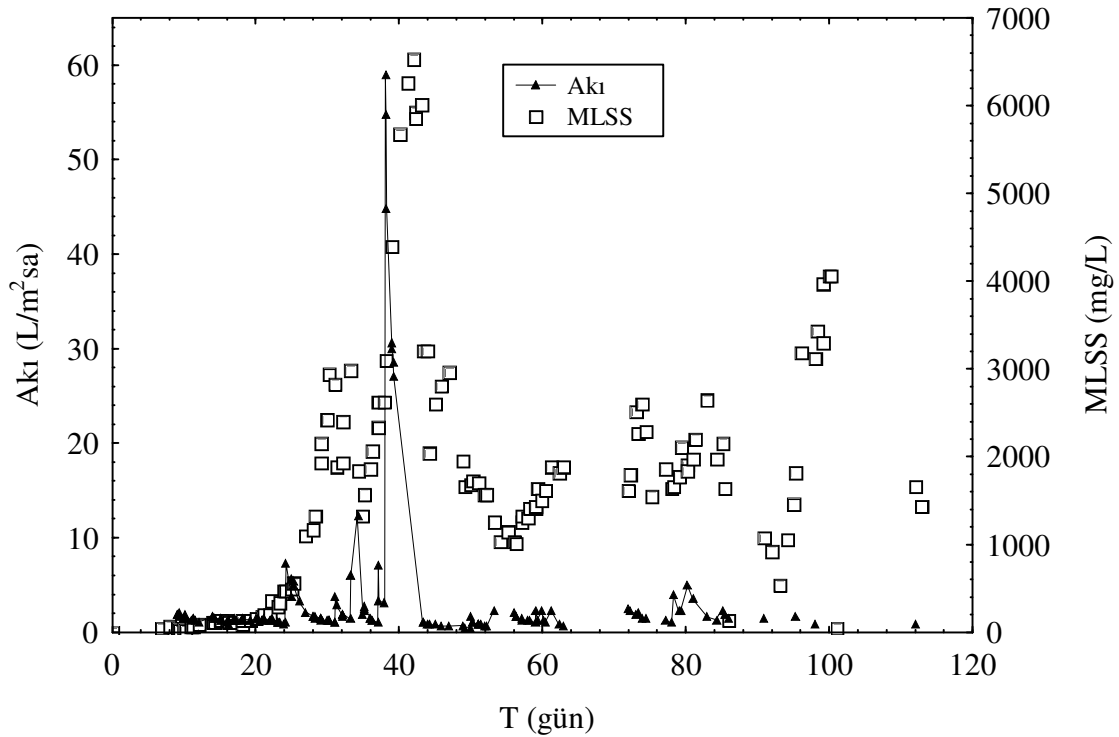
Çamur miktarının 6600 mg/L olduğu değerlerde ortamdaki oksijen miktarı düştüğü için MLSS miktarı ve yükleme değeri azaltılmıştır. Zaman zaman da membran geri yıkanmasıyla MLSS kayıpları meydana gelmiştir. 100. günde 14,95 kg/m³gün yük ve 0,36 gün çamur yaşında yıkanma gerçekleştikten sonra ortamda kalan mikroorganizma miktarı oldukça azalmıştır. Bu yıkanmadan sonra ortamdaki populasyon tekrar 12,46 kg/m³gün fenol ile yüklenmiş ve 0,60 gün gibi yüksek bir çamur yaşında yıkanma gerçekleşmiştir. Çamur yaşı 0,24 ve 0,36 günde sırasıyla 12,46 ve 14,95 kg/m³gün fenol yüklemelerinde yıkanma gerçekleşirken 3. kez adaptasyondan sonra aynı yükleme ile ancak daha yüksek çamur yaşında yıkanma gözlenmesi iki sebepten kaynaklanabilmektedir. Yukarıda Beltrame *et al.* (1984) yaptıkları çalışmadan bahsedildiği üzere yükleme aynı olmasına karşın bu değer besleme konsantrasyonunun artırılması ile sağlanmıştır. Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’dan görüldüğü gibi ikinci yıkanmadan sonra yüklemeler, basamaklı olarak fenol konsantrasyonu ile artırılmış ve hidrolik kalış süresi 8,67 saate kadar azaltılmıştır. 3. yıkanmanın gerçekleştiği bu besleme fenol konsantrasyonu 4500 mg/L ve en düşük hidrolik kalış süresi 8,67 saattir. Daha önce 0,36 gün çamur yaşında %100 arıtımı gerçekleştirilen 12,46 kg/m³gün fenol yükü için besleme fenol konsantrasyonu 1500 mg/L ve hidrolik kalış süresi 2,89 saattir. Yine yıkanmanın gerçekleştiği 14,95 kg/m³gün fenol yükünde de besleme konsantrasyonu artışıyla yükleme artırılmıştır. Bu yükleme değeri 3000 mg/L fenol konsantrasyonunun 4,81 saatlik alıkonması ile sağlanmıştır. Fenol gibi toksik

bileşiklerde yüklemenin, sabit fenol konsantrasyonunda besleme debisi ile yürütülmesi daha verimli sonuçlar vermektedir. Çünkü oluşacak araürünlerin birikimi hidrolik kalış süresinin azalması ile bir miktar engellenmiş olacaktır (Beltrame et al. 1984). Ancak yüksek konsantrasyon ve yüksek kalış süresi ile yapılan yüklemelerle daha büyük çamur yaşında yıkanmanın gerçekleşmesi buna bağlanmaktadır.

Ayrıca aşağıdaki şekillerde verilen OUR ve SOUR profillerinden hareketle 1. yıkanmadan sonra aktif çamurun canlılığını yitirmediği ancak 2. yıkanmadan sonra aktivitesinin azaldığı söylenebilir. Bu aktivite azalmasının nedeni mikroorganizmaların çoğaltılması adımının, fenol parçalayan aktif çamur mikrobiyal bileşimi ekolojik dengesinde değişimlere sebep olmasıdır. Rozich and Graudy (1985) dilüsyon hızındaki artışlarla aktif çamurun beklenmeyen tepkisini açıklamak için bu ihtimalden söz etmişlerdir. Çalışmalarında aktivite azalmasından hemen önce fenol olmayan çözünmüş organik karbon gözlemişlerdir. Fenol olmayan çözünmüş organik karbon kullanımını yapabilen populasyonun, fenol parçalayan populasyonun azalmasının bir sonucu olarak daha da artması muhtemeldir. Ayrıca aktif çamur populasyon miktarında bir değişim olmaksızın fenol parçalayan populasyonun spesifik fenol-oksijenasyon aktivitesinin azalması da mümkündür. Şekil 4.51’de görüldüğü gibi 2. yıkanmadan sonra ulaşılan MLSS değeri 4400 mg/L olmasına karşın Şekil 4.55’de sunulan SOUR profillerinde populasyon aktivitesinin düşük olarak ölçülmesi bu fikri desteklemektedir. Bu nedenle kritik çamur yaşı aktif çamurun aktivitesinin daha yüksek olduğu ilk deneyler göz önüne alınarak 0,36 gün kabul edilmiştir.

Çalışmada bu mikrobiyal kütle için akı profilleri de takip edilmiştir. PÇMB’deki MLSS miktarı ile akının değişimi Şekil 4.52’de verilmektedir. MLSS akı grafiğinde gözlenen en yüksek akı değerinin 59 L/m²sa olarak elde edildiği 37. günde yeni membran bağlanmıştır. Reaktördeki MLSS değeri; mikroorganizmaların yeni membranın bağlanmasıyla membran içinde tutulmasından dolayı bir miktar azalmış, yüklemenin artırılması ile artmıştır. Bu değer dışında en yüksek akı değeri 12,24 L/m²sa olmakla birlikte en düşük değerinde 0,65 L/m²sa olarak kaydedilmiştir. Literatürde fenolik atıksuların arıtımında yüksek basınçlı ultrafiltrasyon membranbiyoreaktörün

kullanıldığı bir çalışma için 19 g/L MLSS oluşumu ile membran akısı 0,16 L/m²sa değerinde elde edilmiştir (Male and Pretorius 2001). Kentsel atıksuyun arıtımı için pilot ölçekli seramik tipli ultrafiltrasyon membran biyoreaktörün kullanıldığı bir çalışmada ise değişen çamur yaşlarına karşı (5-15-30gün) 2,5-23,1 g/L AKM değeri için seramik membran akılarının 150 ve 75 L/m²sa arasında değiştiği belirtilmiştir (Xing *et al.* 2000). Tam ölçekli evsel atıksu arıtma tesisi işletim datalarının modellendiği bir çalışmada batık olarak hollow fiber membran biyoreaktör sistemin performansı tarif edilmeye çalışılmıştır. Model, uzun dönem kullanım sonunda membran geçirgenliğinin azalmasını başarılı şekilde yansıtmakla birlikte batık membranın en yüksek geçirgenliği 290 L/m²sa.bar olarak gösterilmiştir (Wintgens *et al.* 2003).

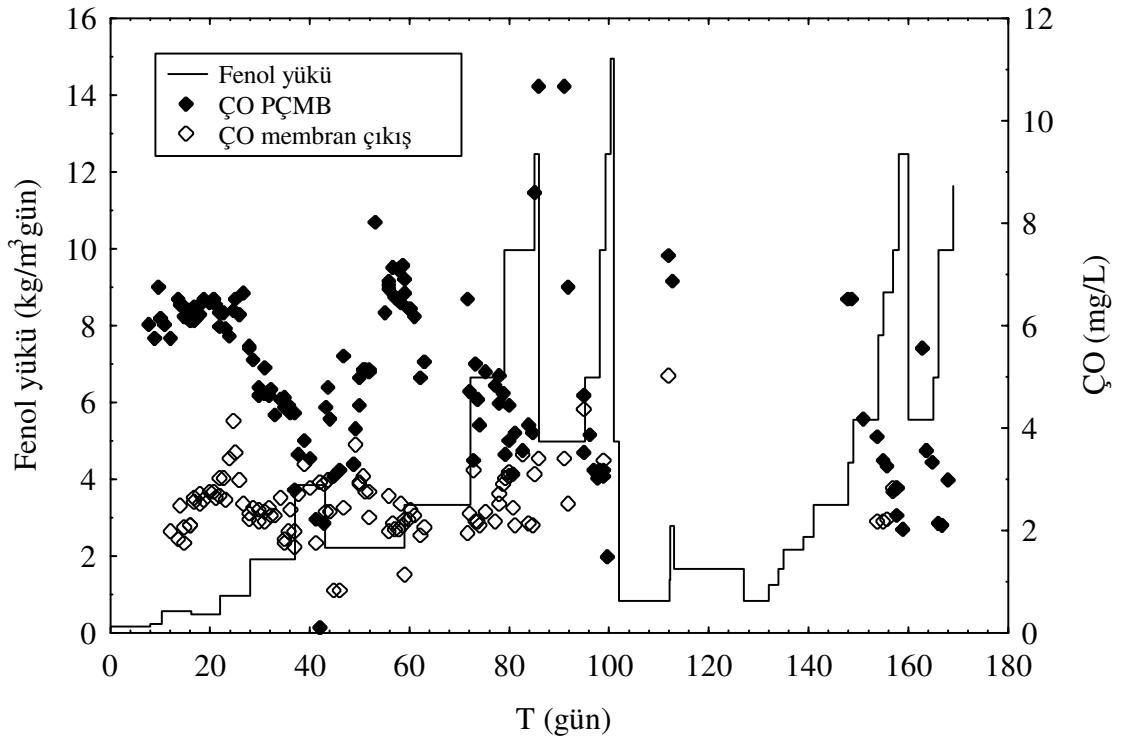


Şekil 4.52. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu ile akının zamanla değişimi

PÇMB'de 52. günde membranın geri yıkanması ile sistemde bir karasızlık hali oluşmuş aşırı köpürmeler gözleendiğinden dolayı 54. gün sistem 100 mg/L fenolle kesikli olarak beslenmiştir. Ayrıca yüklemenin yüksek olduğu ve yıkanmanın gerçekleştiği günlerden sonrada mikroorganizmaların artırılması için sistem bir müddet kesikli çalıştırılmıştır.

Çalışmalar süresince membran çıkış akıları, basınç ve akış hızının attırılmasıyla dahi gerekli debiyi sağlamamıştır. Önceki bölümde anlatıldığı üzere membran kirlenmesinin meydana geldiği bu anlarda membran ünitesi sisteme geri yıkanarak besleme ve çıkış debilerinin eşitliği sağlanmıştır. 15-20 dakikalık sürelerle uygulanan geri yıkama işlemleri arıtılmış suyun bir pompa sayesinde geri devrettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ancak araştırmanın ileri safhalarında, yüksek MLSS değerlerinde akının daha fazla azalması kinetik çalışmaların gerçekleştirilmesini imkansız hale getirmiştir. Kullanılan membranların beklenenden çok daha kısa sürede tıkanmaları hidrolik kalış sürelerinin daha fazla azaltılmasına imkan tanımamıştır.

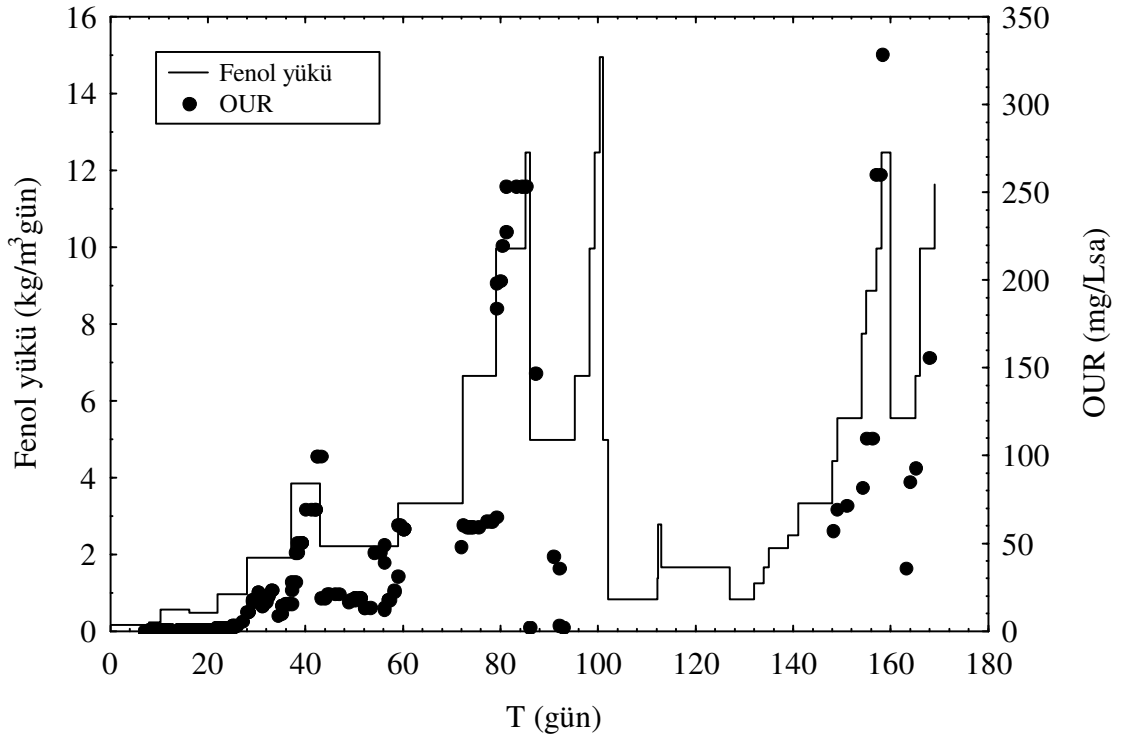
Çıkış suyunda fenol, membran akısı ve KOİ ölçümleri yanısıra aynı esnada OUR, SOUR değişimleri, ÇO ve pH ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. ÇO ve pH değişimi kesikli denemelerle benzerlik göstermekle birlikte yüklem artışıyla pH ve ÇO değerlerinde düşme gözlenmiştir. ÇO değerinin PÇMB'de ve membran çıkış suyunda yüklemeye bağlı olarak değişimi Şekil 4.53'de verilmektedir.



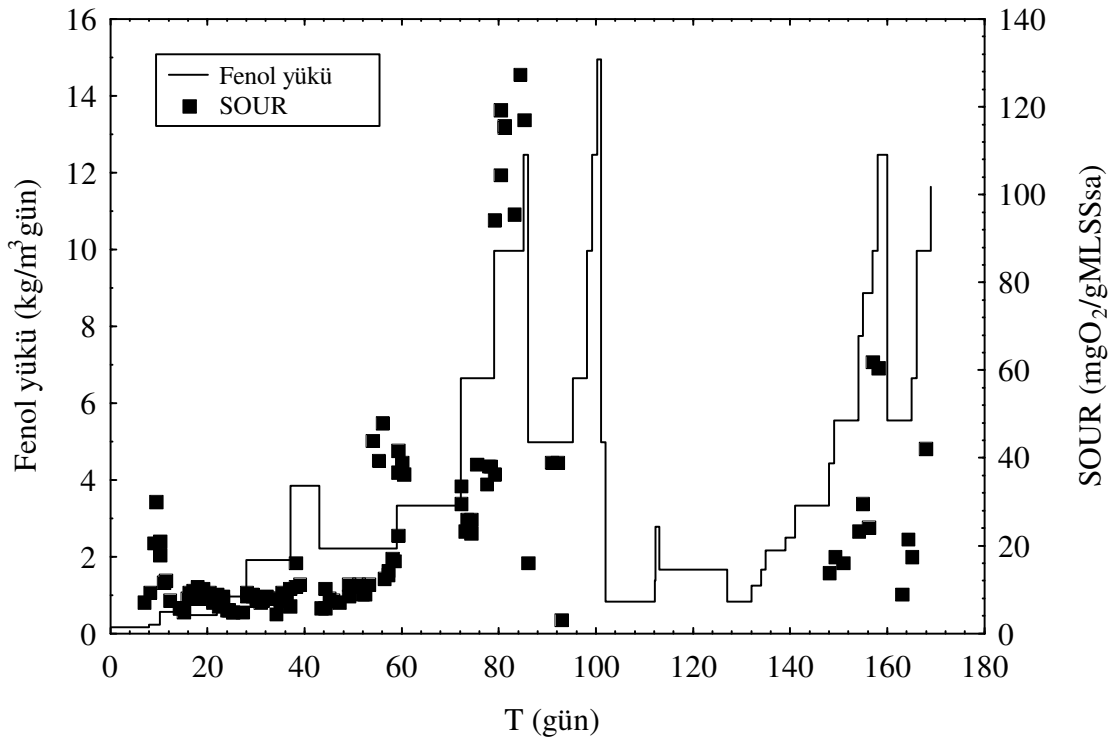
Şekil 4.53. Reaktördeki ÇO değerinin değişimi

Çıkıştaki ÇO değerleri daima PÇMB'ün içindekinden daha düşük ölçülmüştür. Yoğun havalandırma ortamından düşük akış hızı ile çıkış alınması nedeniyle sadece akının yüksek olduğu zamanlarda yakın değerler elde edilebilmiştir. En düşük ÇO değeri, reaktörde aktivitesi ve miktarı en yüksek mikroorganizma konsantrasyonunun tespit edildiği günde gözlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği üzere yüksek MLSS değerlerinde ortamdaki oksijen değerinin sıfıra düşmesiyle mikroorganizma konsantrasyonu azaltılarak ortamda oksijen miktarının 2 mg/L'nin altına düşmesi engellenmiştir. Bu değer grafiğe 43. gün olarak yansımaktadır. Yıkanmanın gerçekleştiği zamanlarda ise ÇO değerleri, mikroorganizmaların azalmasıyla oksijen tüketimi azalacağından artmaya başlamıştır. Kesikli denemelerde detaylı olarak anlatıldığı üzere yıkanma sırasında ortamdaki fenol mikrobiyal olarak yeterince kullanılmadığından ÇO değerinin artmasına sebep olmuştur. Mikrobiyal kullanımla 0 mg/L'ye kadar düşen ÇO değeri yıkanma sırasında 14,5 mg/L'ye ulaşmıştır. Sınır şartlar hariç, ortamdaki MLSS miktarının göz önünde tutulmasıyla birlikte yükleme artışıyla ÇO değerlerinin düştüğü anlaşılmıştır. Kesikli denemelerdeki yöntemle ÇO değişiminden hesaplanan OUR ve SOUR değişimi ise sırasıyla Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de verilmektedir.

Solunum hızı canlı hücrenin göstergesi olarak kabul edilmekte ve solunum hızının hücrelerdeki enerji seviyesini yansıttığı düşünülmektedir (Watanabe *et al.* 1996). Spesifik solunum hızı yükleme arttıkça başlangıçta artmış ve 2. yıkanmadan sonraki yüklemelerde azalma göstermiştir. OUR ise yükleme arttıkça kararlı bir şekilde artış göstermiştir. Ancak yıkanma anlarından sonra hızla düşmüş ve yükleme artışıyla tekrar artmıştır. Elde edilen en yüksek OUR değeri 158. günde 12,46 kg/m³gün fenol yüklemesi ile 328,32 mg/Lsa olarak elde edilmiştir. Bazı yüklemelerde ÇO değerinin düşük olması OUR değerinin belirlenmesini imkansızlaştırdığından bu noktalar için hesaplama yapılamamıştır. Ayrıca yıkanma ardından sistemin kesikli çalıştırıldığı bölgeler içinde bu hesaplama değerleri grafikte gösterilmemiştir. Elde edilen maksimum SOUR değeri ise başlangıçta mikroorganizmaların aktivitesinin daha yüksek olduğu tahminlerini doğrular şekilde 84. gün ve 12,46 kg/m³gün fenol yüklemesi için 127,56 mgO₂/gMLSSsa olarak tespit edilmiştir. Yıkanmanın başlamasıyla SOUR belirlenen en düşük değer olan 3,28 mgO₂/gMLSSsa değerine kadar inmiştir.

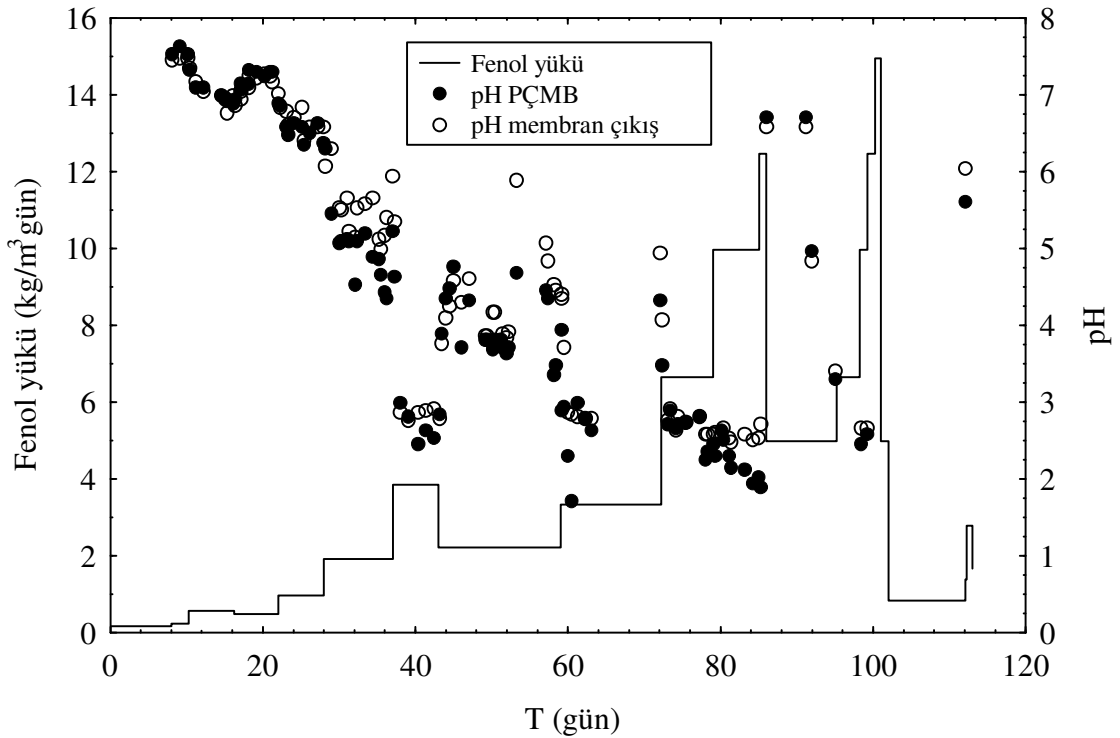


Şekil 4.54. Reaktördeki OUR değerinin değişimi



Şekil 4.55. Reaktördeki SOUR değerinin değişimi

Reaktördeki pH değerinin yüklemeye bağlı olarak değişimi Şekil 4.56'da gösterilmiştir. pH değeri ÇO gibi hem PÇMB'de hemde membran çıkış suyunda ölçülmüştür. Her iki ortamda ölçülen pH değerleri birbirine yakın sonuçlar vermekle birlikte pH değeride tıpkı SOUR gibi mikroorganizma aktivitesini iyi bir şekilde yansıtmıştır. Yükleme arttıkça fenol parçalanmasına ve oluşan ara ürün konsantrasyonuna bağlı olarak pH değerleri oldukça düşmüştür. pH'nın dereceli olarak azalması sadece yüklemeye değil aktivitede bağlıdır. Örneğin 43. günde MLSS miktarı fazlayken pH değeri düşmüş ancak oksijen azlığı nedeniyle reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu azaltıldığı için pH değeri artmaya başlamıştır. Yıkanma anlarında pH değeri herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediği durgun atıksu pH değerine kadar yükselmekle birlikte yükleme sayesinde artan reaksiyon hızlarıyla tekrar düşmüştür. Yani kesikli denemelerde bahsedildiği üzere sürekli sistemdeki performansı pH değişimi çok iyi yansıtmaktadır.



Şekil 4.56. Reaktördeki pH değerinin değişimi

PÇMB'de fenol içeren atıksuların arıtımında kullanılacak kinetik ifadelerin türetilmesi için sistemin çıkışında fenol konsantrasyonu ölçülecek koşullarda çalıştırılması gerekmiştir. Ancak çalışılan süre içerisinde çıkış suyunda geçiş evreleri haricinde fenole rastlanılmamıştır. Yapılan çalışmalarda 0,36 gün ve üzeri çamur yaşlarında, kararlı koşullarda çıkış fenol konsantrasyonu sürekli 0 mg/L olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde 0,36 gün çamur yaşı altındaki değerlerde karasız koşullarda ise sistem süratle yıkanmıştır. Kararlı hallerin tümünde çıkış suyu fenol konsantrasyonunun 0 mg/L olarak ölçülmesi nedeniyle fenol yüklemelerine karşı performans bakımından iyi bir arıtım sağlayan PÇMB, ne yazık ki fenol üzerinden kinetik parametrelerin tespiti ve sistemde maksimum MLSS değerlerinin elde edilmesinde yetersiz kalmıştır.

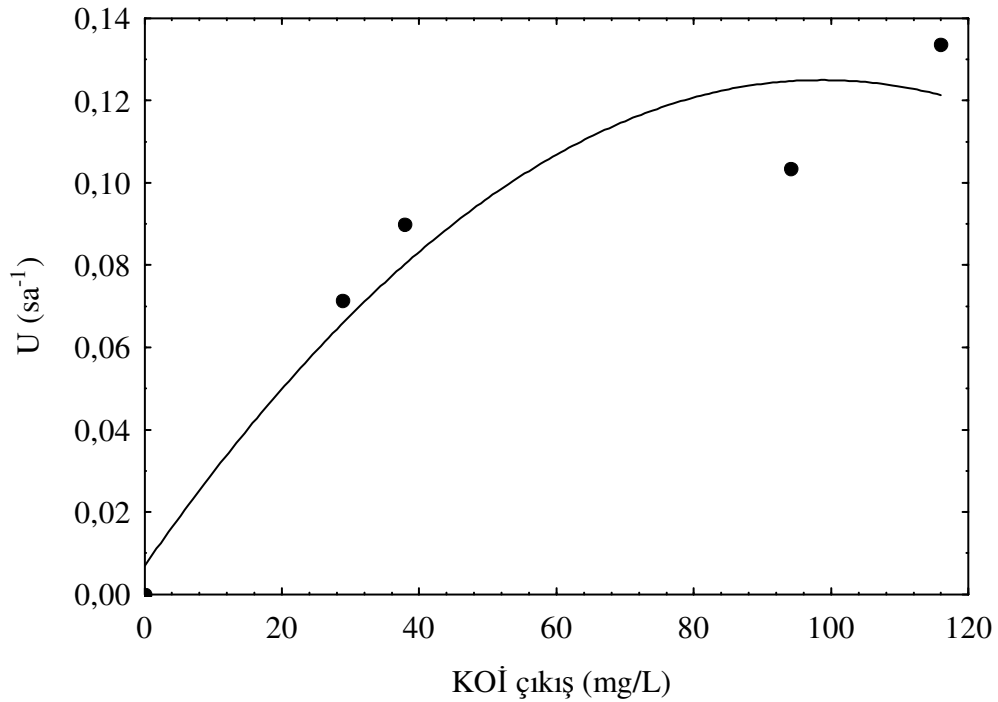
Kinetik parametrelerin türetilmesi için hidrolik kalış süresinin azaltılması düşüncesi de kullanılan hollow fiber membran filtrenin kirlenmesi sebebiyle uygulanamamıştır. Membran ünitesinin sağlayabildiği ortalama çıkış suyu debisi 40-50 mL/dak civarındadır. Dolayısıyla hidrolik kalış sürelerini azaltma imkanı kısıtlı kalmaktadır. Çalışmada minimum 2,89 saatlik hidrolik bekleme süresine inilebilmiştir.

Çalışma süresince çıkış suyunda fenol konsantrasyonları 0 mg/L olarak ölçülse dahi, çıkış suyunda sürekli olarak KOİ değerleri ölçülmüştür. Azalan çamur yaşı ile beklenildiği gibi çıkış suyundaki KOİ değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Ancak KOİ değerleri de fenole bağlı olarak yıkanma anları dışında çalışma süresince belli çıkış değerleri aralığında seyretmiştir. Ortalama çıkış suyu KOİ değeri 80 mg/L'dir. Bu durum fenolün hemen parçalandığını ve oluşan ara ürünlerin çıkış suyuna yansıdığını göstermektedir. Fenolün sürekli arıtımına bir fikir vermesi açısından kinetik parametrelerin KOİ üzerinden tahmini için Çizelge 4.9'da verilen koşullar altında elde edilen çalışma verileri kullanılmıştır.

Çizelge 4.9. Fenol için KOİ üzerinden kinetik çalışması (besleme fenol=1000 mg/L, besleme KOİ=2384 mg/L)

Θ_c (gün)	Θ (sa)	MLSS (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	U (sa ⁻¹)
30,19	12,50	2632	28,7	0,0716
26,17	10,83	2410	38	0,0899
3,01	10,83	2038	94,1	0,1038
1,5	10,83	1566	116	0,1337

Fenol besleme konsantrasyonu 1000 mg/L ve dolayısıyla besleme KOİ 2384 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Hidrolik kalış süresinde ortalama sabit bir değerde tutulduğu denemelerde çamur yaşı dereceli olarak azaltılmıştır. Bu verilerden eşitlik (2.27) ile hesaplanan U değeri, çıkış substrat konsantrasyonuna karşı grafiğe aktarıldığında elde edilen eğrinin Monod kinetiği ile uyumlu olduğu düşünülmektedir. Bu kinetik eğri Şekil 4.57’de verilmiştir. Kinetik sabitler giriş bölümünde anlatıldığı üzere eşitlik (2.26) ve (2.28) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.57. Özgül substrat kullanım hızı ile çıkış substrat konsantrasyonunun değişimi

Kısıtlı deneysel verilerle elde edilmeye çalışılan kinetik sabitler ve literatürde tespit edilen değerler Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Fenolün sürekli arıtımı için elde edilen kinetik katsayıların karşılaştırılması

Biyokütle	μ_{\max} (sa ⁻¹)	K_s (mg/L)	K_i (mg/L)	k (sa ⁻¹)	$Y_{X/S}$ (g/g)	b (sa ⁻¹)	Referans
<i>P. putida</i> ATCC 17514	0,567	2,38	106	-	-	-	Yang and Humphrey (1975)
<i>Trichosporon cutaneum</i>	0,464	1,66	380	-	0,85	0,055	Yang and Humphrey (1975)
<i>P. putida</i> NRLL β -14875	0,596	18,54	99,37	-	0,52	-	Şeker <i>et al.</i> (1997)
<i>P. putida</i> ATCC 17484	0,20	1	-	-	0,50	-	Gonzalez <i>et al.</i> (2001)
<i>Debaryomices subglobosus</i>	0,36	24,96	-	-	1,24	0,083	Wase and Hough (1966) (Lallai and Mura 1994)
Aktif çamur	0,19-0,27	35-67	86-154	-	1,02	-	Rozich <i>et al.</i> (1983)
Aktif çamur	0,17	245	-	-	0,45	-	Beltrame <i>et al.</i> (1980)
Aktif çamur	0,06-0,39	21,2-95,6	-	-	-	-	Graham (1969) (Lallai and Mura 1994)
Aktif çamur	0,287	2,11	-	-	1,22	-	Neufeld and Valiknac (1979) (Lallai and Mura 1994)
Aktif çamur	0,30	40	-	-	0,68	0,15	Hobson and Milis (1990) (Lallai and Mura 1994)
Aktif çamur	0,34	1,61	-	-	0,47	0,007	Lallai and Mura (1994)
Aktif çamur (kararlı)	0,597	4	-	0,030	0,477	0,005	Kumaran and Paruchuri (1997)
Aktif çamur (kararsız)	0,413	12	-	0,521	0,33	0,055	
Aktif çamur (180 mg/L fenol)	-	67	-	0,094	0,54	0,012	Beltrame <i>et al.</i> (1984)
Aktif çamur (360 mg/L fenol)	-	91	-	0,095	0,54	0,012	
Aktif çamur	0,0772	31,87	-	0,155	0,498	0,039	Bu çalışma

Lallai and Mura (1994), tek karbon kaynağı olarak fenolün sürekli arıtımını tam karışımli bir reaktörde ve fenol sınır değerinin altında çalışmışlardır. Dilüsyon hızını 0,51 sa⁻¹ değerine kadar artırdıklarından yıkanma gerçekleşmemiştir. Yaptıkları çalışmada kesikli kinetik parametrelerin sürekli moda uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Daha önce yatışkın durumda kesikli büyüme çalışmasından elde ettikleri inhibisyon kinetik parametrelerin, sürekli reaktörün performansını tahminde yetersiz kaldığını vurgulamışlardır. Yaptıkları tespitlerle kesikli kinetiğin fenolün sürekli kinetiğine uygulanamayacağını, özellikle mikrobiyal büyümenin reaktör

eperinde meydana gelmesinden yani biyofilm oluşumundan dolayı iki yatışkın durum eşitliğini kullanarak deneysel verileri analiz etmişlerdir. Bu modeller büyüme kinetik modeli Monod veya Haldene, diğeri ise biyofilm oluşumunu tarif eden Topiwala-Hamer modelidir. Model uygulamalarında deneysel verilerin Monod modeli ile iyi bir uyum sağladığı, kesikli sistemde inhibitör olan fenolün sürekli sistemde sınır şartlar altında inhibisyona sebep olmadığını göstermişlerdir.

Fenol arıtımında elde edilen çok farklı değerlere sahip kinetik katsayılar vardır. Bunlar ortamdaki populasyonun tür ve sayı dağılımı ile işletim sistemine bağlı olarak değişmektedirler (Lallai and Mura 1994). Sürekli alışmanın, Monod kinetiğine uyum olacağı dşnlmekle birlikte elde edilen kinetik katsayılar kesikli çalışmadan Haldene kinetiği ile tespit edilen katsayılarla aynı değildir. Ancak Y katsayısı kesikli arıtımda 0,45 olarak tespit edilmişken, sürekli arıtım ile 0,49 olarak bulunmuştur. Yapılan literatür araştırmalarından da belirlendiği üzere fenol arıtımında fenolün ister kesikli ister sürekli arıtımının gerçekleştirilmesinde PMB'n oldukça yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fenol endüstrinin her alanında kullanılan önemli bir ham madde olduğu gibi EPA tarafından birincil kirletici sınıfına giren oldukça toksik bir atıktır. Bu kirleticinin arıtılabilirlik özelliklerinin tespitinde, aerobik şartlar altında çalışan bir püskürtme çevrimli biyoreaktör kullanılmıştır. Çalışma üç aşama olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada fenolle kütle transferinin değişimi, ikinci ve üçüncü aşamalarda ise fenolün kesikli ve sürekli aerobik arıtımı incelenmiştir. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Çalışmanın birinci kısmında PÇB’de çeşme suyu ile kütle transfer katsayıları bulunmuş, çalışma şartları altında fenol ilavesinin kütle transferine etkisi incelenmiştir. 50-500 mg/L fenol değerlerinde atıksu için hesaplanarak elde edilen K_{La} değerleri fenol konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Bu özelliği ile püskürtme çevrimli reaktör sayesinde suya aktarılan oksijenin miktarını artırmıştır. Fenol konsantrasyonu artışı ile C_s konsantrasyonları da belli bir değere kadar artmıştır. Fenol suyun viskozitesini değiştirerek kabarcık boyutu ve sayısını etkilemiş, çeşme suyuna göre oldukça küçük çaplı ve çok sayıda kabarcık oluşmasına neden olmuştur. 500 mg/L fenol için reaktörde yoğun köpük oluşmuş ve taşmıştır.

2. Fenolün mikroorganizma olmadan PÇR’deki davranışı belirlendikten sonra çalışmanın ikinci kısmında fenolün biyolojik arıtımı iki farklı işletim şekli ile araştırılmıştır. Bu işletim sistemlerinden ilki fenolün PÇB’de kesikli olarak arıtımıdır. Bu amaçla PÇB’de fenol konsantrasyonları giderek artan bir şekilde, fenole adaptasyonu sağlanmış mikroorganizmalara beslenmiştir. Bu çalışma ile kesikli büyüme kinetikleri, farklı fenol konsantrasyonlarında fenol giderim hızı, pH’ın biyodegradasyonla değişimi ve OUR değişimi gibi birçok parametre izlenerek fenolün PÇB’de kesikli arıtım performansı belirlenmiştir.

3. Kesikli arıtımda fenolün inhibisyon etkisinden dolayı diğer yayınlar yüksek MLSS değerinde çalışmış olmalarına rağmen bu çalışmada daha düşük MLSS konsantrasyonları ile yüksek fenol değerleri bile çok kısa sürede arıtılmıştır. Fenolün yapısal özelliği ile biyolojik arıtım ve püskürtme çevrimli reaktör birleşince yüksek fenol konsantrasyonlarında köpürmeden kaynaklanan MLSS kaybı yaşanmış olduğu düşünülrse elde edilen performansın azımsanmayacak derecede büyük olduğu anlaşılmaktadır.
4. Kesikli fenol arıtımı için pH değişiminin konsantrasyon artışı ile arttığı gözlenmiştir. Biyodegradasyonla oluşan ara ürünler ortam pH'ını düşürmüş, ara ürünlerin mikroorganizmalar tarafından kullanılıp ortamda tükenmesiyle de normal değerine ulaşmıştır.
5. Her bir fenol konsantrasyonunun biyodegradasyonu boyunca ÇO ve OUR profilleri de tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, ÇO değerlerinin fenol parçalanması ile düştüğünü ve fenolün ortamda azaldığı noktada maksimuma ulaştığını, fenolün tamamen bitmesiyle de normale döndüğünü göstermiştir. OUR değerleri ÇO'nin aksi bir profil izlemiştir. Fenolün ilk inhibisyonu mikroorganizmaları etkilediği için OUR değerleri, ancak inhibisyon etkisi ortadan kalktıktan sonra yükselebilmıştır. Fenolün tamamen bitmesiyle keskin bir düşüş göstermiştir. En yüksek OUR değeri 150 mg/L fenol için elde edilmiştir.
6. 50 ve 1000 mg/L fenol konsantrasyonları ile çalışılarak sistemin kinetiği hesaplanmıştır. Buna göre Haldene kinetiği ile elde edilen kinetik katsayılar μ_{max} , K_s ve K_i sırasıyla $0,119 \text{ sa}^{-1}$, $11,133 \text{ mg/L}$ ve $250,888 \text{ mg/L}$ olarak tespit edilmiştir.
7. PÇB'de fenolün kesikli arıtımının incelenmesinin ardından sürekli arıtıma geçilmiştir. Aynı mikroorganizmaların kullanıldığı PÇB'e çöktürme havuzu yerine kullanılmak üzere hollow fiber membran ünitesi eklenerek, sürekli arıtım için kullanılmıştır. PÇMB'de yapılan denemelerde, yüklemelere bağlı olarak reaktördeki

aşırı türbulansla köpürme problemi sistem kararlı hale gelinceye kadar devam etmiştir. Bu yüzden MLSS kaybı olmakla birlikte, membran çıkış debilerinde de salınımlar yaşanmıştır. Bunu önlemek üzere sistemde su seviyesini kontrol edebilen sıvı seviye kontrolörü kullanılmıştır.

8. Membran çıkış debisi ve sistem şartlarına bağlı olarak yaklaşık 6600 mg/L MLSS değerine çıkmıştır. Ancak çalışılan süre boyunca ortalama mikroorganizma değeri 2390 mg/L hesaplanmıştır. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun çamur yaşı ve fenol yüklerine bağlı olarak değiştiği, özellikle yüksek çamur yaşlarında hızla artışı görülmüştür. Bu durum sistemin kritik çamur yaşları sonrasında hızla toparlanmasına imkan tanımıştır.

9. Sürekli arıtım, değişen fenol yükleri altında farklı çamur yaşlarında yürütülmüştür. Sistemde zaman zaman fenol konsantrasyonu zaman zaman da hidrolik bekleme süreleri değiştirilerek reaktörde yük miktarı ayarlanmıştır. Sürekli denemelerde fenol yükü 0,17-14,95 kg/m³gün, hidrolik kalış süreleri 14,44-2,89 sa ve çamur yaşı ise 30-0,20 gün aralığında çalışılmıştır. Literatürde fenol arıtımında sürekli akımlı tam karışımli klasik reaktörlerin maksimum çıkabildikleri fenol yükü yaklaşık 2-4 kg fenol/m³gün'lük hacimsel yüküdür. Bizim çalışmamızda fenolün 14,95 kg/m³gün yük değeri hariç tüm yüklemelerde fenol çıkış konsantrasyonu 0 olarak tespit edilmiştir. Ancak bu yükleme, sistem kritik çamur yaşı olduğu tahmin edilen 0,36 gün'lük çamur yaşında çalışılmıştır. Bu yükleme daha yüksek çamur yaşlarında işletilerek arıtılabilir. Klasik aktif çamur sistemlerinin aksine PÇMB'de 1,5 gün ve altı çamur yaşlarında, klasik sistemlerin kolaylıkla arıtamayacağı organik yükler başarı ile arıtılmıştır.

10. 0,2-0,35 gün aralığında ve yaklaşık 12 kg/m³gün'lük yüklemelerde yaklaşık 3-4 saatlik bekleme sürelerinde kinetik parametrelerin türetilebilmesi için düşük hidrolik kalış süresine gerek duyulmuştur. Ancak çalışmada kullanılan membranların bu türden bir araştırma için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen akı miktarının yetersizliği daha düşük hidrolik kalış süresi ile çalışma yapılmasını engellemiştir. Reaktörde oluşan mikroorganizmaların membranın iç çeperlerine süratle yapışması

nedeniyle, akılar süratle düşmüştür. Ancak PMB'de bu Şartlar altında dahi literatürün çok çok üzerinde fenol yüklerini başarıyla arıtılabilmŐtir.

Sonuç olarak PMB fenol arıtımında literatüre göre hem kesikli hem sürekli işletim Şartlarında oldukça yüksek performansa sahip bulunmuştur. Ancak sürekli arıtım modunda PMB'de fenol arıtımı için daha dayanıklı ve daha yüksek çıkış akımına sahip bir membran ile MLSS ve uygulanacak fenol yükü artırılabilir. Bu sayede düşük hidrolik kalış sürelerinde fenollü atıksuyun arıtımı çok kısa sürede gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abuhamed, T., Bayraktar, E., Mehmetoğlu, T. and Mehmetoğlu, Ü., 2004. Kinetics model for Growth of *Pseudomonas putida* F1 during benzene, toluene and phenol biodegradation. *Process Biochem.*, 39, 983-988.
- Ahmaruzzaman, M. and Sharma, D.K. 2005. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 14–24.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V. and Papanikolaou, S., 2003. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Research* 37, 3897–3904.
- Akay, G., Erhan, E., Keskinler, B. and Algur, O. F., 2002. Removal of phenol from water by membrane-immobilized enzymes: Part II Cross-flow filtration. *J. Membrane Sci.*
- Aksu, Z. and Bulbul, G., 1998. Investigation of the combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on phenol removal using immobilized *P.putida* in a packed-bed column reactor. *Enzyme and Microbial Technol.* 22, 397-403.
- Alemzadeh, I., Vossoughi, F. and Houshmandi, M., 2002. Phenol biodegradation by rotating biological contactor. *Biochemical Engineering Journal*, 11, 19-23.
- Allsop, P. J., Chisti, Y., Young, M.M. and Sullivan, G.R., 1993. Dynamics of phenol degradation by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. and Bioeng.* 41, 572-580.
- Anonim, 1985. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Petrokimya Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT 2007, Öik: 311, Ankara.
- Anonymous, 1986. Standart methods for examination of water and wastewater. American Public Health Association, DC., 16th Ed., 1268 p, Washington.
- Anonymous, 1998. Toxicological profile for phenol, agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Atlanta, Georgia.
- Archibald, F., Méthot, M., Young, F., G. and Paice, M., 2001. A simple system to rapidly monitor activated sludge health and performance. *Water Research*, 35 (10), 2543-255.
- Bakopoulos, A., 2006, Multiphase fluidization in large-scale slurry jet loop bubble columns for methanol and or dimethyl ether production. *Chemical Engineering Science* 61, 538 – 557.
- Beltrame, P, Beltrame, P.L., Carniti, P. and Pitea, D., 1984. Kinetics of phenol degradation by activated sludge in a continuous stirred reactor. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 52, 126-133.
- Beltrame, P, Beltrame, P.L. and Carniti, P., 1984. Influence of feed concentration on the kinetics of biodegradation of phenol in a continuous stirred reactor. *Water Res.*, 18(4), 403-407.
- Bhattacharya, S.K., Yuan, Q. and Jin, P. 1996. Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 49 (2-3), 143-154.
- Bloor, C.J., Anderson, G. and Willey, A.R., 1995. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. *Wat. Res.*, 29 (5), 1217-1223.

- Brindle, K. and Stephenson, T., 1996. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. *Biotechnol Bioeng.* 49, 601-610.
- Buchtman, C., Kies, U., Deckwer, W. K. and Hecht, V., 1997. Performance of three phase fluidized bed bioreactor for quinoline degradation on various supports at steady state and dynamic conditions. *Biotechnol Bioeng.* 56, 295-303.
- Buitron, G., Gonzalez, A., and Lopez-Marin L.M., 1998. Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria. *Water Science and Technology*, 37, (4-5), 371-378.
- Canton, C., Esplugas, S. and Casado, J., 2003. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 139-149.
- Carlsson, B., 1993. On-line estimation of the respiration rate in an activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, 28 (11-12), 427-434.
- Carlsson, B., Lindberg, C.F., Hasselblad, S. and Xu, S., 1994. On-line estimation of the respiration rate and the oxygen transfer rate at Kungsängen wastewater treatment plant in Uppsala. *Wat. Sci. Tech.*, 30 (4), 255-263.
- Cartwright, P.S., 1992. Industrial wastewater treatment with membranes: A United States perspective. *Water Res.*, 25(10), 373-390.
- Chakraborty, S. and Veeramani, H., 2005. Response of pulse phenol injection on an anaerobic-anoxic-aerobic system. *Bioresource Technology*, 96, 761-767.
- Chisti, M.Y. and Moo-Young, M., 1987. Air-lift reactors: Characteristics, applications and design considerations. *Chem. Eng. Comm.*, 60, 195-242.
- Chisti, M.Y. and Moo-Young, M., 1993. Improve the performance of air reactors. *Chem. Eng. Progress*, June, 38-45.
- Chikh, R., Ait-Amar, H., Si-Salah, A. and Ameziane, S., 2004. Application of a high-performance compact reactor (HCR) in the treatment of polluting hydrocarbon loads. *Desalination* 166, 251-260.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D., 1998. *Standard Methods for Water and Wastewater Examination*. 20th Edition, United Book Press Inc., 465, Baltimore.
- Couvert, A., Bastoul, D., Roustan, M. and Chatellier, P., 2004. Hydrodynamic and mass transfer study in a rectangular three-phase air-lift loop reactor. *Chemical Engineering and Processing* 43, 1381-1387.
- D'Adamo, P.D., Rozich, A.F. and Gaudy Jr, A.F., 1984. Analysis of growth data with inhibitory carbon sources. *Biotechnol. and Bioeng.*, 24, 397-402.
- Dapaals, S.Y. and Hill, G.A., 1992. Biodegradation of chlorophenol mixtures by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.* 40, 1353-1358.
- Dikshitulu, S., Baltzis, B.C., Lewandowski, G.A. and Pavlou, S., 1993. Competition between two microbial populations in a sequencing fed-batch reactor: theory, experimental verification and implications for waste treatment applications. *Biotechnol. Bioeng.* 42, 643-656.
- Dirix, C.A.M.C. and Wiele, K.V., 1990. Mass Transfer in Jet Loop Reactors. *Chem. Eng. Sci.* 45 (8), 2333-2340.
- Dutta, N.N. and Raghavan, K.V., 1987. Mass Transfer and Hydrodynamic Characteristics of Loop Reactors with Downflow Liquid Jet Ejector. *J.Chem. Eng.*, 36, 111-121.

- Dhotre, M.T., Ekambara, K. and Joshi, J.B., 2004. CFD simulation of sparger design and height to diameter ratio on gas hold-up profiles in bubble column reactors. *Experimental Thermal and Fluid Science* 28, 407-421.
- Eckenfelder, W.W. and Musterman, J.L., 1994. Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewater in municipal activated sludge plants. *Wat. Sci. Tech.*, 39 (9), 79-88.
- Erarslan, A. 2003, Enzim karakterizasyonu ve stabilizasyonu uygulamalı eğitim kursu: Enzim kinetiği notları, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, GMBAE. 97 s, Gebze, Kocaeli.
- Erhan, E., Keskinler, B., Akay, G. and Algur, O. F., 2002. Removal of phenol from water by membrane-immobilized enzymes: Part I Dead-end filtration. *J. Membrane Sci.*
- Fadavi, A. and Chisti, Y., 2005. Gas-liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor. *Chemical Engineering Journal* 112, 73-80.
- Fakeeha, A.h., Jibril, B.Y., Ibrahim, G. and Abasaeed, A.E., 1999. Medium effects on oxygen mass transfer in a plunging jet loop reactor with a downcomer. *Chemical Engineering and Processing*, 38, 259-265.
- Farizoğlu, B., 2003. Peyniraltı Sularının Membran Filtrasyonlu Püskürtme Çevrimli Reaktörde Arıtımı. Doktora tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Ens., Erzurum.
- Farizoglu, B., Keskinler B., Yildiz E. and Nuhoglu A., 2004. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 39, 2283-2291.
- Ferreira, F.C., Peeva, L., Boam, A., Zhang, S. and Livingston, A., 2005. Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates. *Journal of Membrane Science* 257, 120-133.
- Feitkenhauer, H. and Meyer, U., 2004. Software sensors based on titrimetric techniques for the monitoring and control of aerobic and anaerobic bioreactors. *Biochemical Engineering Journal* 17, 147-151.
- Fialov, A., Boschke, E. and Bley, T., 2004. Rapid monitoring of the biodegradation of phenol-like compounds by the yeast *Candida maltosa* using BOD measurements. *International Biodeterioration & Biodegradation* 54, 69 - 76.
- Flores-Cotera, L.B. and Garcia-Salas, S., 2005. Gas holdup, foaming and oxygen transfer in a jet loop bioreactor with artificial foaming media and yeast culture. *Journal of Biotechnology* 116, 387-396.
- Frey, W., 1991. Comparison of aeration equipment under operating conditions. *Wat. Sci. Tech.*, 24 (7), 43-45.
- Gaddis, E.S. and Vogelpohl, A., 1992. The Impinging-Stream Reactor: A High Performance Loop Reactor for Mass Controlled Chemical Reactions. *Chem, Eng. Sci.*, 47 (9-11), 2877-2882.
- Ganczarczyk, J.J., 1979. Second-stage activated sludge treatment of coke-plant effluents. *Water Research* 13 (4), 337-342.
- Garcia Garcia, I., Jimenez Pena, P.R., Bonilla Venceslada, J.L., Martin Martin, A., Martin Santos, M.A. and Ramos Gomez, E., 2000. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry* 35, 751-758.

- Ghirardini, M., Donati, G. and Rivetti, F., 1992. Gas lift reactors: hydrodynamic mass transfer and scale up. *Chem. Eng. Science*, 47 (9-11), 2209-2214.
- Gonzalez-Munoz, M.J., Luque, S., Alvarez, J.R. and Coca, J., 2003. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science* 213, 181–193.
- Gonzalez, G., Herrera, M.G., Garcia, M.T., Pena, M.M., 2001. Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and Quidized-bed bioreactors. *Bioresource Technology* 76, 245-251.
- Gorska, J.S., Gernaey, K., Demuynck, C., Vanrolleghem, P. and Verstraete, W., 1996. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurement. *Wat. Res.* 30 (5), 1228-1236.
- Guisasola, A., Baeza, J.A., Carrera, J., Casas, C. and Lafuente, J., 2003. An off-line respirometric procedure to determine inhibition and toxicity of biodegradable compounds in biomass from an industrial WWTP. *Water Science and Technol.*, 11–12, 267–275.
- Gujer, W. and Kappeler, J., 1992. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Wat. Sci. Tech.*, 25 (6), 125-139.
- Hall, J.A., Kalin, R.M., Larkin, M.J., Allen, C.C.R. and Harper, D.B., 1999. Variation in stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of phenol and benzoate by contaminant degrading bacteria. *Organic geochemistry*, 30, 801-811.
- Hamdi, M. and Ellouz, R., 1992. Bubble column fermentation of olive mill wastewaters by *Aspergillus niger*. *J. Chem. Tech. Biotechnology*, 54, 331-335.
- Hecht, V., Langer, O. and Deckwer, W. D., 2000. Degradation of phenol and benzoic acid in a three- phase fluidized bed –reactor. *Biochem. Bioeng.* 70, 391-399.
- Hill, G.A. and Robinson, C.W., 1975. Substrate inhibition kinetics: phenol degradation by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1599-1615.
- Hirata, A., Noguchi, M., Takeuchi, N. and Tsuneda, S., 1998. Kinetics of biological treatment of phenolic wastewater in three-phase fluidized bed containing biofilm and suspended sludge. *Wat. Sci. Tech.* 38, 205-212.
- Holler, S. and Trösch W., 2001. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. *Journal of Biotechnology* 92, 95–101.
- Hosseini, S.H. and Borghei, S.M., 2005. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. *Process Biochemistry*, 40, 1027–1031.
- Hsien, T.Y., and Lin, Y.H., 2005. Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 27, 95-103.
- Huang, J.Y.C. and Cheng, M.D., 1984. Measurement and new applications of oxygen uptake rates in activated sludge processes. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 56 (3), 259-265.
- İleri, R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, I. baskı, 661 s, Adapazarı.
- Jain, D.K., Patwari, A.N., Rao, M.B. and Khan, A.A., 1990. Liquid circulation characteristics in jet loop reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 1047-1051.
- Jamshidi, A.M., Sohrabi, M., Vahabzadeh, F. and Bonakdarpour, B., 2001. Hydrodynamic and mass transfer characterization of a down flow jet loop bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 8, 241–250.

- Jianping, W., Lin, H., Yong, Z., Chao, L. and Yunlin, C., 2000. Solid-liquid mass transfer in a gas-liquid-solid three-phase reversed flow jet loop reactor. *Chem. Eng. Journal*, 78, 231-235.
- Jianping, W., Ping, N., Lin, H. and Yunlin, C., 2002. Local overall gas-liquid mass transfer coefficient in a gas-liquid-solid three-phase reversed flow jet loop reactor. *Chem. Eng. Science*, 88, 209-213.
- Jin, B., Yin, P. and Lant, P., 2006. Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase air-lift reactors containing activated sludge. *Chemical Engineering and Processing* 45, 608–617.
- Jou, C.J.G. and Huang, G.C., 2003. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed film bioreactor. *Advances in Environmental Research*. 7, 463-469.
- Juliastuti, S.R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D. and Lodewyckx, E., 2003. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials B100*, 271–283.
- Karamanev, D.G., Nagamune, T. and Endo, I., 1992. Hydrodynamics and Mass Transfer Study of a Gas-Liquid-Solid Draft Tube Spouted Bed Bioreactor. *Chem. Eng. Sci.*, 47 (13/14), 3581-3588.
- Kermanshahi pour, A., Karamanev, D. and Margaritis, A., 2005. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in an immobilized cell airlift bioreactor. *Water Research* 39, 3704–3714.
- Kim, C.W., Spanjers, H. and Klapwijk, A., 1993. Continuous determination of oxygen transfer coefficient with an on-line respiration meter. *Wat. Sci. Tech.*, 28 (7), 63-69.
- Kim, J., Oh, K., Lee, S., Kim, S. and Hong, S., 2002. Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed cultures in shake-flasks and packed bed reactor. *Process Biochemistry*, 37, 1367-1373.
- Kojiorowski, B. and Kucharski, J., 1972. *Industrial Waste Disposal*, Pergamon Press, 370 p, London.
- Kong, Z., Vanrolleghem, P. and Verstraete, W., 1994. Automated respiration inhibition kinetics analysis (Arika) with a respirographic biosensor. *Wat. Sci. Tech.*, 30 (4), 275-284.
- Kong, Z., Vanrolleghem, P., Willems, P. and Verstraete, W., 1996. Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *WaterResearch* 30 (4), 825-836.
- Kouakou, E., Salmon, T., Toye, D., Marchot, P. and Crine, M., 2005. Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR. *Chemical Engineering Science* 60, 6346 – 6353.
- Körbahti, B.K. and Tanyolaç, A., 2003. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research* 37, 1505–1514.
- Krauth, K.H. and Staab, K.F., 1993, Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment. *Water Sci. Res.*, 27 (3), 405-411.
- Kristensen, H.G., Jorgensen, P.E. and Henze, M., 1992. Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR, OUR. *Wat. Sci. Tech.*, 25 (6), 43-57.
- Kumaran, P. and Paruchuri, Y. L., 1997. Kinetics of phenol biotransformation. *Water Research* 31 (1), 11-22.

- Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Prebski, T., Capala, W. and Ostrowska, I., 2004. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination* 163, 287-296.
- Lallai, A. and Mura, G., 1989a. Kinetics of growth for mixed cultures of microorganisms growing on phenol. *The Chem. Eng. Journal*, 41 (3), B55-B60.
- Lallai A. and Mura, G., 1989b. pH variation during phenol biodegradation in mixed cultures of microorganisms. *Water Research*, 23 (11), 1335-1338.
- Lallai A. and Mura, G., 1994. Steady-state behaviour of an aerobic mixed culture growing on phenol in a continuous stirred reactor. *The Chem. Eng. Journal*, 53, B47-B55.
- Li, Z., Wu, M., Jiao, Z., Bao, B. and Lu, S., 2004. Extraction of phenol from wastewater by *N*-octanoylpyrrolidine. *Journal of Hazardous Materials B114*, 111-114.
- Lin, S.H. and Wang, C.S., 2002. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. *Journal of Hazardous Materials B90*, 205-216.
- Lübbecke, S., Vogelpohl, A. and Dewjanin, W., 1995. Wastewater treatment in a biological high performance system with high biomass concentration. *Wat. Res.*, 29 (3), 793-802.
- Male, P.C. and Pretorius, W.A., 2001. Aerobic treatment of inhibitory wastewater using a high-pressure bioreactor with membrane separation. *Water Science and Technology* 43 (11), 51-58.
- Maskow, T. and Babel, W., 1998. Calorimetric investigations of bacterial growth on phenol--efficiency and velocity of growth as a function of the assimilation pathways 1. *Thermochimica Acta* 309, 97-103.
- Meier, D., Warnecke and H.J., Prüss, J., 1997. Modelling of mass transfer of volatile organic compounds in polymer dispersions. *Chemical Engineering Journal* 67, 45-53.
- Meriç, S., Eremektar, G., Çiner, F. and Tünay, O., 2003. An OUR-based approach to determine the toxic effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials B101*, 147-155.
- Monteiro, A.A.M.G., Boaventura, A.R. and Rodrigues, A.E., 2000. Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor. *Biochem. Eng. J.*, 6, 45-9.
- Montizaan, G., 1994. *Environmental Health Criteria*. 161 p.
- Möller, K.P., Böhringer, W., Schnitzler, A.E. and Van Steen, E., O'Connor, C.T., 1999. The use of a jet loop reactor to study the effect of crystal size and the co-feeding of olefins and water on the conversion of methanol over HZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials* 29, 127-144.
- Mörßen, A. and Rehm, I. J., 1990. Degredation of phenol by a defined mixed culture immobilized by adsorption on activated carbon and sintered glass. *Appl. Mic. Biotech.*, 33, 206-213.
- Norma, K., Wolfgang, D. and Peter, K., 1992. Anaerobic degradation of phenol in batch and continuous cultures by a denitrifying bacterial consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37 (4), 524-528.
- Nuhoglu, A. and Yalcin, B., 2005. Modelling of phenol removal in a batch reactor. *Process Biochemistry* 40, 1233-1239.

- Orupold, K., Masirin A. and Tenno, T., 2001. Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. *Chemosphere* 44 (5), 1273-1280.
- Özbelge, T.A., Özbelge, Ö.H. and Başkaya, S.Z., 2002. Removal of phenolic compounds from rubber–textile wastewaters by physico-chemical methods *Chemical Engineering and Processing* 41, 719–730.
- Padmavathi, G. and Remananda, K., 1993. Influence of Geometry on Gas Holdups in a Reversed Flow Jet Loop Reactor. *J. Canadian Chem. Eng.*, 71, 94-100.
- Park, Y., Skelland, A.H.P., Forney, L.J. and Kim, J.H., 2006. Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process. *Water Research* 40, 1763 – 1772.
- Pawlowsky, U. and Howell, J.A., 1973. Mixed culture biooxidation of phenol. I. Determination of kinetic parameters. *Biotechnol. Bioeng.* 15, 889–96.
- Petruccioli, M., Duarte J.C., Eusebio, A. and Federici, F., 2002. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*, 37 (8), 821-829.
- Polaert, I., Wilhelm, A.M. and Delmas, H., 2002. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon. *Chemical Engineering Science* 57, 1585 – 1590.
- Prasad, K.Y. and Ramanujam, T.K., 1995. Gas holdup overall volumetric mass transfer coefficient in a modified reversed flow jet loop reactor. *J. Canadian Chem. Eng.*, 73, 190-195.
- Quan, X., Shi, H., Zhang, Y., Wang, J. and Qian, Y., 2004. Biodegradation of 2,4-dichlorophenol and phenol in an airlift inner-loop bioreactor immobilized with *Achromobacter sp.* *Separation and Purification Technology* 34, 97–103.
- Reardon, K.F., Mosteller, D.C. and Rogers, J.D.B., 2000. Biodegradation kinetics of benzene, toluene, and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida*. *F1. J. Biotechnol Bioeng.* 69, 385-399.
- Reineke, W., 1986. Construction of bacterial strains with novel degradative capabilities for chloroaromatics. *J. Basic Micro.*, 9, 551-567.
- Remananda, K. and Padmavathi, G., 1991. Hydrodynamics Characteristics of Reversed Flow Jet Loop Reactor as a Gas-Liquid-Solid Contactor. *Chem. Eng. Sci.* 46 (12), 3293-3296.
- Ren, N., Chen, Z., Wang, A. and Hu, D., 2005. Removal of organic pollutants and analysis of MLSS–COD removal relationship at different HRTs in a submerged membrane bioreactor. *Internat. Biodeterioration & Biodeg.* 55. 279–284.
- Ricco, G., Tomei, M.C., Ramadori, R. and Laera, G., 2004. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox. *Water Research* 38, 2103–2110
- Roostaei, N. and Tezel, F.H., 2004. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* 70, 157–164.
- Rozich, A.F., Gaudy Jr, A.F. and D’Adamo, P.C., 1983. predictive model for treatment of phenolic wastes by activated sludge. *Water Res.* 17, 1453.
- Rozich, A.F. and Gaudy Jr, A.F., 1985. Response of phenol-acclimated activated sludge process to quantitative shock loading. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 57, 795-804.

- Ruiz-Ordaz, N., Ruiz-Laquenez J., Castanon-Gonzalez J., Hernandez-Manzano E., Cristiani-Urbina E. and Galindez-Mayer J., 2001. Phenol biodegradation using a repeated batch cultures of *Candida tropicalis* in a multistage bubble column. *Revista Latinoamericana de Microbiologia.*, 43, 19-25.
- Saez, P.B. and Rittmann B.E., 1993. Biodegradation kinetics of a mixture containing a primary substrate (phenol) and an inhibitory co-metabolite (4-chlorophenol). *Biodegradation* 4, 3–21.
- Sajc, L., Grubisic, D. and Vunjak-Novakovic, G., 2000. Bioreactors for plant engineering: an outlook for further research. *Biochem. Eng. Journal* 4, 89–99.
- Salehi, Z., Sohrabi, M., Kaghazchi, T. and Bonakdarpour, B., 2005. Application of down flow jet loop bioreactors in implementation and kinetic determination of solid–liquid enzyme reactions. *Process Biochemistry* 40, 2455–2460.
- Sarfaraz, S., Thomas, S., Tewari, U.K. and Iyengar, L., 2004. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor. *Water Research* 38, 965–971.
- Schlüter, V. and Decwer, W.D., 1992. Gas/liquid mass transfer in stirred vessels. *Chem. Eng. Sci.* 47 (9-11), 2357-2362.
- Schröder, M., Müller, C., Posten, C., Deckwer, W.D. and Hecht, V., 1997. Inhibition kinetics of phenol degradation from unstable steady-state data. *Biotech. and Bioeng.*, 54 (6), 567-576.
- Schügerl, C., 1991. *Bioreaction Engineering: Characteristics Features of Bioreactor*, 2. John Wiley Sons, 393 p. UK.
- Schwartz, M., 2002. *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes*. Second Edition, CRC PRESS. New York.
- Scott, K., Adhamy, A., Atteck, W. and Davidson C., 1994. Crossflow microfiltration of organic/water suspensions. *Water Res.*, 28 (1), 137-145.
- Shim, H. and Yang, S.T., 1999. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor. *J. Biotechnol.* 67, 99-112.
- Silva, M.R., Coelho, M.A.Z. and Araujo, O.Q.F., 2002. Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment. *Engenharia Termica, Edicao Especial*, pp 33-37.
- Suidan, M.T., Najm, Y.T., Pfeffer, J.T. and Wang, Y.T., 1988. Anaerobic biodegradation of phenol inhibition kinetics and system stability. *Journal of Env. Eng.*, 114 (6), 1359-1376.
- Swapna, T., Sami, S., Mishra, L.C. and Leela, I., 2002. Degradation of phenol and phenolic compounds by a defined denitrifying bacterial culture. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 18 (1), 57-63.
- Şeker, Ş., Beyenal, H., Salih, B., and Tanyolaç, A., 1997. Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 47, 610-614.
- Tazi-Pain, A., Schrotter, J.C., Bordb, G., Payreaudeaub, M. and Buisson, H., 2002. Recent improvement of the BIOSEP process for industrial and municipal wastewater treatment. *Desalination* 146, 439-443.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Fourth edition. McGraw-Hill Inc. 1820 p, New York.

- Tomei, M.C., Annesini, M.C. and Bussoletti, S., 2004. 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor: kinetic study and effect of filling time. *Water Research* 38 (2), 375-384.
- Tziotziou, G., Teliou, M., Kaltsouni, V., Lyberatos, G., and Vayenas, D.V., 2005. Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 26, 65-71.
- Vanrolleghem, P. and Van Daele, M., 1994. Optimal experimental desing for structure characterization of biodegration models: On-line implementation in a respirographic biosensor. *Wat. Sci. Tech.*, 30 (4), 243-253.
- Vaxelaire, J., Roche, N. and Prost, C., 1995. Oxygen transfer in activated sludge surface aerated process. *Env. Tech.* 16, 279-285.
- Vazquez-Rodriguez, G., Youssef, C.B. and Waissman-Vilanova, J., 2006. Two-step modeling of the biodegradation of phenol by an acclimated activated sludge. *Chemical Engineering Journal* 117, 245–252.
- Velan, M. and Ramanujam, T.K., 1991. Hydrodynamics in Down Flow Jet Loop Reactor. *J. Canadian Chem. Eng.*, 69, 1257-1261.
- Velan, M. and Ramanujam, T.K., 1992. Gas-Liquid Mass Transfer in a Down Flow Jet Loop Reactor. *Chem. Eng. Sic.* 47 (9-11), 2871-2876.
- Verlaan, P., Vos, J.C. and Riet, V. K., 1989. Hydrodynamics of the flow transition from a bubble column an air lift-loop reactor. *J. Chem. Tech. Biotech.* 45, 109-121.
- Vinod, A.V. and Reddy, G.V., 2005. Simulation of biodegradation process of phenolic wastewater at higher concentrations in a fluidized-bed bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 24, 1–10.
- Visvanathan, C., Aim, B. and Parameshwaran, R., 2000. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(1), 1-48.
- Volchek, K., Krentsel, E., Zhilin, Y., Shtereva, G. and Dytnerky, Y., 1993. Polymer binding/ultrafiltration as a method concentration and seperation of metals. *J.Mem. Sci.*, 79, 253-272.
- Vogelpohl, A., 2000. Wastewater treatment by the HCR-Process. *Acta Biotechnol.* 20 (2), 119-128.
- Wachsmann, U., Rabiger, N. and Vogelpohl, A., 1984. The Compact Reactor: A Newly Developed Loop Reactor with a High Mass Transfer Performance. *Ger. Chem. Eng.*, 7, 39-44.
- Wachsmann, U., Rabiger, N. and Vogenpohl, A., 1985. Effect of Geometry on Hydrodynamics and Mass Transfer in the Compact Reactor. *Ger., Chem., Eng.*, 8, 411-418.
- Wang, S.J. and Loh, K.C., 1999. Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation. *Enzyme and Microbial Technology*, 25 (3-5), 177-184.
- Warnecke, H.J., Geisendörfer, M. and Hempel C.D., 1988. Mass Transfer Behaviour of Gas-Liquid Jet Loop Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 11, 306-311.
- Watanabe, K., Hino, S. and Takahashi, N., 1996. Responses of activated sludge to an increase in phenol loading. *Journ. of Fermantation and Bioeng.*, 82(5), 522-524.
- Winkler, M.A., 1981, *Biological Treatment of Wastewater*, Ellis-Horwood Ltd., 300 p, England.

- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. and Engelhardt, N., 2003. Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 216, 55-65.
- Wu, J., Rudy, K. and Spark, J., 2000. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research* 4, 339-346.
- Xianliou, M., Dazhang, H., Rongji, H. and Taiping, X., 1992. Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Down Jet Loop Reactor. *J. Chem. Eng.* 49, 49-54.
- Xing, C.H., Tardieu, E., Qian, Y. and Wen, X.H., 2000. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science* 177, 73-82.
- Xu, J.Q., Duan, W.H., Zhou, X.Z. and Zhou J.Z., 2006. Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors. *Journal of Hazardous Materials* B131, 98-102.
- Yamagishi, T., Leite, J., Ueda, S., Yamaguchi, F. and Suwa, Y., 2001. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration. *Water Res.*, 35 (13), 3089-3096.
- Yang, R.D. and Humphrey, A.E., 1975. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 1211-1235.
- Yang, C., Qian, Y., Zhang, L. and Feng, J., 2006. Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal* 117, 179-185.
- Yener, J. ve Aksu, Z., 1999. Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23, 93-104.
- Yenkie, M.K.N., Geissen, S.U. and Vogelpohl, A., 1992. Biokinetics of wastewater treatment in the high performance compact reactor (HCR). *J. Chem. Eng.*, 49, B1-B12.
- Yıldız, E., 1999. Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Püskürtme Çevrimli (Jet Loop) Reaktörlerde Biyolojik Arıtım. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yildiz, E., Keskinler, B., Pekdemir, T., Akay, G. and Nuhoglu, A., 2005. High strengthwastewater treatment in a jet loop membrane bioreactor: kinetics and performance evaluation. *Chemical Engineering Science* 60, 1103 – 1116.
- Yoong, E.T., Lant, P.A., and Greenfield, P.F., 2000. In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Wat. Res.* 34 (1), 239-245.
- Yoong, E.T. and Lant, P.A., 2001. Biodegradation of high strength phenolic wastewater using SBR. *Water Science and Technology* 43 (3) 299-306.
- Zhou, R., Palper, V. and Geckeler, K.E., 1994. Removal of inorganic ions by polymer-based colloid enhanced membrane filtration in aqueous solution. *Water Res.*, 28 (5), 1257-1260.
- Zhu, X. and Xu, X., 2004. The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol. *Journal of Zhejiang University SCI.*, 5 (12), 1543-1547.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Erzurum Pasinler’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Pasinler’de tamamladıktan sonra 1994 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 2001 yılında öğrenimini tamamlayarak aynı yıl aynı bölümde Doktora öğrenimine başladı.

Aralık 2001 tarihinden itibaren Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı.