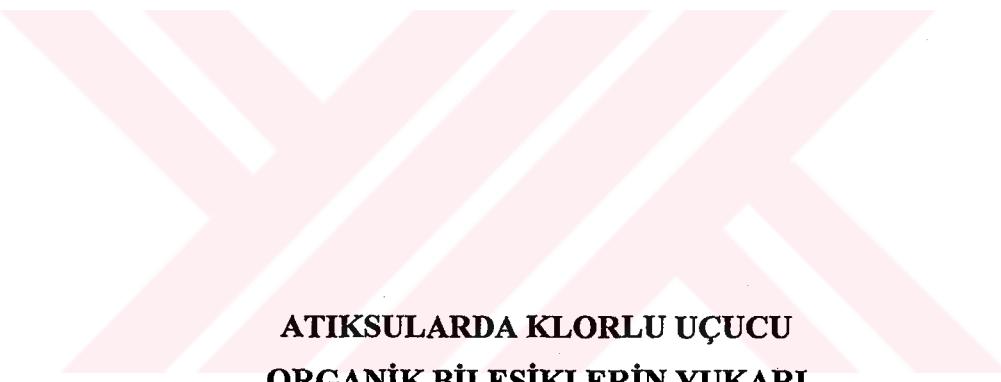


T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ATIKSULARDA KLORLU UÇUCU  
ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI  
AKIŞLI ANAEROBİK ÇAMUR YATAK  
REAKTÖRLERİ İLE ARITIMI**

**Celalettin ÖZDEMİR  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2005, KONYA**

167594

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDA KLORLU UÇUCU ORGANİK  
BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI ÇAMUR YATAK  
REAKTÖRLERİ İLE ARITIMI

Celalettin ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 27-05-2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oysokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

(Jüri Başkanı)

Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

(Üye)

Prof. Dr. Kemal GÜR

(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Nejdet SEN

(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

(Üye)

## ÖZET

### Doktora Tezi

# ATIKSULARDA KLORLU UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN YUKARI AKIŞLI ANAEROBİK ÇAMUR YATAK REAKTÖRLERİ İLE ARITİMİ

Celalettin ÖZDEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

2005, 136 Sayfa

Klorlu alifatik bileşiklerin (VOC) düşük seviyedeki konsantrasyonları, farklı endüstriyel çıktılarından, kontamine olmuş topraklardan çıkan gaz ve atıksu arıtımından kaynaklanan hava akımlarının bir çoğunda bulunabilir. Düşük seviyedeki VOC konsantrasyonları normalde kullanılan adsorpsiyon, yakma veya biyofiltrasyon yöntemleri ile arıtlabilmektedir. Bu yöntemler geçmişte düşük verim veya yüksek maliyet getirmiştir.

Anaerobik şartlar altında çoğu klorlu organiklerin klorsuzlaştığı gözlenmiştir. Bu çalışmanın amacı, VOC'lerin Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatak Reaktörü (UASB) ile arıtılabilirliği ve alikonma süresi ile değişik VOC dozlarına karşılık mikroorganizma kültürlerini tespit etmektir.

Bu çalışmada hedeflenen, yüksek hızlı bir reaktörde VOC'lerin biyolojik arıtılabilirliğini değerlendirmektedir. Otomatik olarak dizayn edilmiş bir UASB'de, yardımcı besin maddelerinin, organik yükleme oranının, hidrolik alikonma süresinin, VOC yüklemesinin, KOİ, VFA, pH, alkalinitet gibi parametrelerin sabit işletme şartlarında ( $35^{\circ}\text{C}$ ) anaerobik olarak arıtılabilirliğini hedeflenmiştir. VOC'ler içinde en çok oluşan Kloroform (CF), Trikloretilen (TCE), Diklormetan (DCM) ve Tetrakloretilen (PCE) seçilmiştir. Yardımcı substratlar olarak, Glikoz, Sodyum Sülfat, Kalsiyum Klorür, Amonyumbikarbonat, Potasyumbifosfat, Potasyumfosfat ve Metanol kullanılmıştır. Çalışmada yaklaşık, % 60-70 DCM, % 88 TCE, % 97 CF ve % 98 PCE arıtımı gerçekleşmiştir. Ayışma hızları yaklaşık PCE için 0,305, CF için 0,231, TCE için 0,197 ve DCM için 0,136 mg /gVSS.d olarak hesaplanmıştır. Elde edilen gazdaki en yüksek metan yüzdesi, DCM için % 64, TCE için % 77,8, CF için % 80,3 ve PCE için % 82,8 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca inhibisyon konsantrasyonları (IC) 24-saat için ; DCM için  $\text{IC}_{50} : 42,6$  ve  $\text{IC}_{25} : 16,8$ , TCE için  $\text{IC}_{50} : 31,1$  ve  $\text{IC}_{25} : 9,9$ , CF için  $\text{IC}_{50} : 27,8$  ve  $\text{IC}_{25} : 7,4$ , PCE için  $\text{IC}_{50} : 24,9$  ve  $\text{IC}_{25} : 6,7$  olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Atıksu VOC, UASB, anaerobik arıtım, KOİ, metan

**ABSTRACT**

**PHD Thesis**

**REMOVAL OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE  
WASTEWATER WITH UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BED REACTORS**

**Celalettin ÖZDEMİR**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Chemistry**

**Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Nejdet SEN**

**2005, 136 Page**

Low concentration of chlorinated aliphatic compounds may be found in wastewater and contaminated soils from different industrial sources and in the air arisen from these sources. Low level of Volatile Organic Compounds (VOC)'s could be removed by adsorption, incineration and biofiltration methods. These methods have some disadvantages with low removal efficiency or high operation cost. Chlorine has been removed from the chlorinated aliphatic compounds by anaerobic conditions. The aim of this works was to treat of VOC's by upflow anaerobic sludge bed reactors (UASB) and to determine microorganism cultures with depending hydraulic retention time and different VOC dosages.

The aim of this thesis was investigation of biological treatment of VOC's in high flow speed reactors. Resistance capacity of micro-organisms was investigated in a UASB designed automate control system by feeding with addition co-substrate, by loading different ratio of organic matter and VOC's, hydraulic retention time, at stable condition of COD, Volatile Fatty Acids (VFA), pH, alkalinity, temperature ( $35^{\circ}\text{C}$ ) etc. during the anaerobic treatment. Chloroform (CF), trichlorinethylene (TCE), dichlorinemethane (DCM) and tetrachlorineethylene (PCE) were selected as the VOC's. Glucose, sodium sulphate, calcium chloride, ammonium bicarbonate, potassium phosphate and methanol were used as the co-substrates. In this thesis the removal of DCM, TCE, CF and PCE were approximately 60-70 %, 88 %, 97 % and 98 % respectively. The decomposition ratios were calculated for PCE, CF, TCE and DCM as 0,305, 0,231, 0,197 and 0,136 mg /gVSS.d respectively. The highest methane ratio in the obtained biogas were 64 % for DCM, 77.8 % for TCE, 80.3 % for CF and 82.8 % for PCE. Also inhibition concentrations (IC) in 24 hour were determinated as IC<sub>50</sub>; 42.6 and IC<sub>25</sub>; 16.8 for DCM, IC<sub>50</sub>; 31.1 and IC<sub>25</sub>; 9.9 for TCE, IC<sub>50</sub>; 27.8 and IC<sub>25</sub>; 7.4 for CF and IC<sub>50</sub>; 24.9 and IC<sub>25</sub>; 6.7 for PCE.

**Key Words:** Wastewater VOC, UASB, anaerobic treatment, COD, methane,

## ÖNSÖZ

Doktoramı tamamladığım Kimya Bölüm Başkanlığına da teşekkür ederim. Bilimsel ve fiziksel şartların hazırlanmasında önemli yardımcılarından dolayı öncelikle danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN ve Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN'a teşekkür ederim. Ayrıca tez izleme komitesi üyesi Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na da çalışmalarımın izlenmesi sırasında zaman ayırdığı için teşekkür ederim.

Arş. Gör. Mustafa KARATAŞ ve Arş. Gör. M. Emin ARGUN'a çalışmamın belli aşamalarında yardımcılarından ve verdiği moral destekten dolayı eşim Zahide ÖZDEMİR'e de teşekkür ederim.

Bu çalışmaya önemli mali desteği sağlayan Selçuk Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığına ve analizlerimde yardımcı olduğu için özel sektörde hizmet veren Sentez Laboratuari sorumlusu Sayın Erol DURO, Ticaret Borsası Laboratuvar Müdürüğine ve Kimya Müh. Mustafa DEMİREL'e teşekkür ederim.

## ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Almanya'da doğdum. Sırayla Şükrü Doruk İlkokulu (1983), Meram Orta Okulu (1986), Konya Gazi Lisesi (1989) ve On Dokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden (1994) mezun oldum. 1997 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek mühendis olarak mezun oldum. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora yapmaktadır. 1995 yılı Haziran ayından beri de Selçuk Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi Çevre Müh. Bölümünde 2001 yılı Eylül ayına kadar Uzman, 2001 Eylül'ünden itibaren de Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır. Çevre Modellemesi, Çevre Hukuku, Teknik Resim I ve Teknik Resim II, Deniz Kirliliği, Gürültü Kirliliği ve Kontrolü, Anaerobik Arıtım ve ÇED derslerine bizzat farklı sürelerde girdim ve halen devam etmekteyim. Bunun yanında Çevre Kimyası, Mikrobiyoloji, Temel İşlemler derslerinin uygulamalarına yardımcı öğretim elemanı olarak katıldım.

Yukarıda belirtilen konularda yapılan çalışmalar kapsamında, tesis içi atıksu kalitesi (prosesle ilgili olağan veya olağan olmayan durumlar için), tesislerin çevresel açıdan irdelenip yetkililere bu konularda eğitim verilmesi, Ekipmanların pozisyonu veya modeli ile gürültü kirliliği oluşumu, giderimi ve korunması hakkında tesis yetkililerinin eğitimi, Proses içerisinde kullanılan su kalitesi hakkında teknik rapor tanzimi ve gerekli önlemlerin alınması ile ilgili sanayicilere bilgi verilmesi ve sistemin yerlesimi ve işletilmesi sırasında oluşabilecek ürün kayipları ve bu ürün kayiplarından kaynaklanabilecek çevre kalitesindeki olumsuz değişimler hakkında bilgi verilmesi gibi konularda çalışmalar yaptım.

Üniversite ve sanayide girmiş olduğum ÇED dersi kapsamında farklı tesis çeşitleri için; tesisin, üretim prosesi, hava kirliliği kalitesi, gürültü kirliliği, su ve atıksu kalitesi, katı atık kapsamı detaylandırılarak, bunların oluşumu, kalitesi, giderimi ve teknik rapor düzenlenmesi hakkında eğitim verdim.

## **KISALTMALAR**

**PCE : Tetrakloretilen (Perkloretilen)**

**CT : Karbontetraklorür**

**VOC : Uçucu Organik Bileşikler**

**TCE : Trikloretilen**

**CF : Kloroform**

**DCM : Diklormetan**

**M.O. : Mikroorganizma**

**SBAR : Sequencing Batch Anaerobic Reactor**

**KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı**

**VFA : Uçucu Yağ Asitleri**

**2-CP : 2-klorpropen**

**1,1-DCPE : 1,1-diklorpropen**

**1,2,3-TCP : 1,2,3-triklorpropan**

**1,1-DCE : 1,1-Dikloretilen**

**BESA : Bromoetanosülfonik asit**

**DCE : Dikloretilen**

**ECD : Electron capture detector**

**GC : Gaz kromatografisi**

**HCA : Hekzakloretan**

**VC : Vinil klorür**

**AKM : Askıda katı madde**

**TSS : Toplam askıda katı madde**

**HRT : Hidrolik Alıkonma Süresi**

**SRT : Çamur alıkonma süresi**

**OLR : Organik Yükleme Oranı**

**ATA : Anaerobik toksisite testi**

**SMA : Spesifik methanojenik aktivite**

**Θc : Çamur Yaşı**

## İÇİNDEKİLER

<b>1.</b>	<b>GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1.	<b>Anaerobik Arıtım.....</b>	<b>1</b>
1.1.1.	<b>Hidroliz ve Asitleşme.....</b>	<b>4</b>
1.1.2.	<b>Gazlaşma.....</b>	<b>5</b>
1.2.	<b>Anaerobik Sistemi Etkileyen Çevresel Faktörler.....</b>	<b>6</b>
1.2.1.	<b>pH.....</b>	<b>6</b>
1.2.2.	<b>Sıcaklık .....</b>	<b>6</b>
1.2.3.	<b>İyonlaşma Şiddeti ve Tuzluluk .....</b>	<b>7</b>
1.3.	<b>Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Anaerobik Reaktörler (UASB) .....</b>	<b>7</b>
1.3.1.	<b>Reaktör hacminin belirlenmesi.....</b>	<b>8</b>
1.3.2.	<b>Gaz – Katı madde ayırma düzenekleri.....</b>	<b>11</b>
1.3.3.	<b>Reaktör şekli ve modül reaktör düzenlemesi .....</b>	<b>12</b>
<b>2.</b>	<b>VOC'LERİN BİYOLOJİK ARITIMI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>15</b>
2.1.	<b>Kirletici Olarak Uçucu Organik Bileşikler (VOC).....</b>	<b>15</b>
2.2.	<b>VOC'lein Zararlı Etkileri .....</b>	<b>17</b>
2.2.1.	<b>Hedef Klorlu Organik Bileşikler .....</b>	<b>18</b>
2.3.	<b>VOC Giderimi Üzerine Bugünkü Çalışmalar.....</b>	<b>19</b>
2.4.	<b>Diklormetanın Biyodegradasyonu .....</b>	<b>21</b>
2.5.	<b>Trikloretilen ve Kloroformun Biyodegradasyonu .....</b>	<b>24</b>
2.6.	<b>İki Aşamalı Reaktörlerde Poliklorlu Alifatik Hidrokarbonların Biyolojik Bozunumu ve Klorsuzlaştırılması .....</b>	<b>25</b>
2.7.	<b>Genel Serum Şişesi Metodu .....</b>	<b>26</b>
2.8.	<b>Tetrakloretilenin Biyodegradasyonu .....</b>	<b>27</b>
2.9.	<b>Karbon Tetraklorür .....</b>	<b>31</b>
2.10.	<b>Sürekli Akış Reaktörü Çalışmaları.....</b>	<b>38</b>
2.11.	<b>Literatür Değerlendirmesi.....</b>	<b>45</b>

<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1. Analitik Metotlar.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.1. Gaz Ölçümleri.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.3. Toplam Alkalinite (T.Alk), Bikarbonat Alkalinitesi (B.Alk.) ve Uçucu Yağ Asidi (VFA) .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1.4. pH, Çözünmüş oksijen (DO) ve Sıcaklık (T) .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1.5. Anaerobik Toksisite Testi (ATA) ve Spesifik Metanojenik Aktivite (SMA) .....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.6. VOC Analizleri.....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.7. Çamur Fotoğraflarının Çekimi .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2 Deneysel Metotlar.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.1 Anaerobik Serum Şişesi Toplu Testler.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.2 Anaerobik Alıştırma Reaktörü.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2.3 Sürekli Akış Anaerobik Sütun.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.3.1 Sütun materyalleri ve şeması.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.3.2 Örneklemme işlemleri .....</b>	<b>72</b>
<b>3.2.3.3 Deney planı.....</b>	<b>72</b>
<b>3.3. Monod Kinetiği .....</b>	<b>74</b>
<b>4. SONUÇLAR VE YORUM.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1. Veri Kalitesi.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1.1 VOC standart eğrileri.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1.2 Serum şişesi testleri.....</b>	<b>76</b>
<b>4.1.3. Sürekli akış çalışmaları.....</b>	<b>79</b>
<b>4.1.4. Anaerobik toksisite testi (ATA) ve spesifik methanojenik aktivite (SMA) sonuçları.....</b>	<b>107</b>
<b>4.2. Ayırışım Hızları ve Sürekli Akış Sütunu İçin Hız Katsayıları.....</b>	<b>110</b>

<b>4.3. Reaktörlerde Metan Üretimi.....</b>	<b>112</b>
<b>5. TARTIŞMA.....</b>	<b>122</b>
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>124</b>
<b>7. KAYNAKLAR.....</b>	<b>127</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 1.1.</b> Anaerobik bozunma işleminin mekanizması .....	4
<b>Şekil 1.2.</b> UASB reaktörü çamur ve gaz davranışları.....	8
<b>Şekil 1.3.</b> Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı Reaktörü (UASB) giriş besleme sistemi.....	9
<b>Şekil 1.4.</b> Bir UASB Reaktörünün iç hacim ve mekanik detayı.....	13
<b>Şekil 2.1.</b> PCE'nin ardışık anaerobik klorsuzlaştırılması .....	21
<b>Şekil 2.2.</b> DE Bruin et al. (1992) tarafından kullanılan sabit yatak sütun sisteminin bir şeması.....	40
<b>Şekil 3.1.</b> Gaz tespit düzeneği.....	52
<b>Şekil 3.2.</b> UASB alıştırma deneyleri için kullanılan serum şişesi ve iç görünümü .....	57
<b>Şekil 3.3.</b> Serum şişelerinde gaz üretimini belirlemek için düzenlenmiş manometrenin şeması... ..	58
<b>Şekil 3.4.</b> Kontrol serum şişelerinde başlangıçtaki CF ve DCM sonuçları .....	59
<b>Şekil 3.5.</b> Kosubstrat olarak metanol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki PCE sonucu.....	59
<b>Şekil 3.6.</b> Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki PCE sonucu.....	60
<b>Şekil 3.7.</b> Kosubstrat olarak metanol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki CF sonucu.....	61
<b>Şekil 3.8.</b> Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki CF sonucu.....	61
<b>Şekil 3.9.</b> Kosubstrat olarak metanol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki TCE sonucu.....	62
<b>Şekil 3.10.</b> Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki TCE sonucu.....	62
<b>Şekil 3.11.</b> Kosubstrat olarak metanol kullanıldığından başlangıçta serum şişelerindeki DCM sonucu.....	63

<b>Şekil 3.12.</b> Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki DCM sonucu.....	63
<b>Şekil 3.13</b> Serum şişesi testi için deney düzeneği.....	64
<b>Şekil 3.14.</b> Kosubstrat olarak metanolün kullanıldığı başlangıç serum test şişelerindeki toplam metan üretimi .....	65
<b>Şekil 3.15.</b> Kosubstrat olarak etilen glikolün kullanıldığı başlangıç serum test şişelerindeki toplam metan üretimi .....	65
<b>Şekil 3.16.</b> UASB reaktörünün genel (a) ve otomasyon bölümü (b) görünüşü. ....	67
<b>Şekil 3.17.</b> UASB reaktörünün üst görünüşü.....	68
<b>Şekil 3.18.</b> Numune alma sistemi.....	69
<b>Şekil 3.19.</b> Doğrulama reaktörü.....	71
<b>Şekil 4.1.</b> Zamana karşı boş serum şişesindeki TCE konsantrasyonu değişimi.....	76
<b>Şekil 4.2.</b> Zamana karşı boş serum şişesindeki DCM konsantrasyonu değişimi. ....	77
<b>Şekil 4.3.</b> Zamana karşı boş serum şişesindeki PCE konsantrasyonu değişimi. ....	77
<b>Şekil 4.4.</b> Zamana karşı boş serum şişesindeki CF konsantrasyonu değişimi.....	78
<b>Şekil 4.5.</b> Üç gün sonra UASB reaktöründe istikrarlı durum şartlarını gösteren veriler .....	80
<b>Şekil 4.6.a.</b> 5 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	90
<b>Şekil 4.6.b.</b> 10 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	90
<b>Şekil 4.6.c.</b> 20 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	91
<b>Şekil 4.6.d.</b> 30 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	91
<b>Şekil 4.6.e.</b> 40 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	92
<b>Şekil 4.6.f.</b> 50 mg/L dozlama ile elde edilen DCM giderimi sonuçları.....	92
<b>Şekil 4.7.a.</b> 5 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	95
<b>Şekil 4.7.b.</b> 10 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	95
<b>Şekil 4.7.c.</b> 20 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	96
<b>Şekil 4.7.d.</b> 30 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	96
<b>Şekil 4.7.e.</b> 40 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	97

<b>Şekil 4.7.f.</b> 50 mg/L dozlama ile elde edilen TCE giderimi sonuçları.....	97
<b>Şekil 4.8.a.</b> 5 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları .....	99
<b>Şekil 4.8.b.</b> 10 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları.....	99
<b>Şekil 4.8.c.</b> 20 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları.....	100
<b>Şekil 4.8.d.</b> 30 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları.....	100
<b>Şekil 4.8.e.</b> 40 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları.....	101
<b>Şekil 4.8.f.</b> 50 mg/L dozlama ile elde edilen CF giderimi sonuçları.....	101
<b>Şekil 4.9.a.</b> 5 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	103
<b>Şekil 4.9.b.</b> 10 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	103
<b>Şekil 4.9.c.</b> 20 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	104
<b>Şekil 4.9.d.</b> 30 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	104
<b>Şekil 4.9.e.</b> 40 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	105
<b>Şekil 4.9.f.</b> 50 mg/L dozlama ile elde edilen PCE giderimi sonuçları.....	105
<b>Şekil 4.10.</b> DCM için IC <sub>50</sub> ve IC <sub>25</sub> .....	107
<b>Şekil 4.11.</b> TCE için IC <sub>50</sub> ve IC <sub>25</sub> .....	108
<b>Şekil 4.12.</b> CF için IC <sub>50</sub> ve IC <sub>25</sub> .....	108
<b>Şekil 4.12.</b> CF için IC <sub>50</sub> ve IC <sub>25</sub> .....	109
<b>Şekil 4.13.</b> DCM için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi.....	114
<b>Şekil 4.14.</b> Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen safhanın çamur fotoğrafları.....	114
<b>Şekil 4.15.</b> TCE için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi.....	116
<b>Şekil 4.16.</b> Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen safhanın çamur fotoğrafları.....	116
<b>Şekil 4.17.</b> CF için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi.....	118
<b>Şekil 4.18.</b> Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen safhanın çamur fotoğrafları.....	118

<b>Şekil 4.19.</b> TCE için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi.....	120
<b>Şekil 4.20.</b> Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen	
Safhanın çamur fotoğrafları.....	120

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Evsel atıksular için UASB reaktörlerin tasarım parametreleri .....	10
<b>Çizelge 2.1.</b> Atıksu örneklerinde aranan klorlu bileşikler.....	16
<b>Çizelge 2.2.</b> THM ve klorlu bileşiklerin oluşumundaki öncü maddeler.....	17
<b>Çizelge 2.3.</b> PCE, CT ve DCM'nin dönüşüm sırası.....	19
<b>Çizelge 2.4.</b> Anaerobik serum şışesi testindeki maksimum spesifik ayrışım hızları.....	34
<b>Çizelge 2.5.a.</b> Karışık kültür kullanılan deneylerden elde edilmiş sonuçların özeti.....	35
<b>Çizelge 2.5.b.</b> Karışık kültür kullanılan deneylerden elde edilmiş sonuçların özeti.....	36
<b>Çizelge 2.5.</b> Toplu beslenen anaerobik reaktör testlerinin sonuçları.....	44
<b>Çizelge 3.1.</b> Serum şışesi testi için deney düzeneği .....	64
<b>Çizelge 3.2.</b> 40 ml metan oluşumu için geçen süre.....	66
<b>Çizelge 3.3.</b> Reaktöre verilen besin karışımı içeriği .....	69
<b>Çizelge 3.4.</b> Deneysel çalışma aşamaları.....	73
<b>Çizelge 4.1.a.</b> Deneysel süreçte çalışma şeması (DCM için) .....	81
<b>Çizelge 4.1.b.</b> Deneysel süreçte çalışma şeması (TCE için) .....	82
<b>Çizelge 4.1.c.</b> Deneysel süreçte çalışma şeması (CF için) .....	83
<b>Çizelge 4.1.d.</b> Deneysel süreçte çalışma şeması (PCE için) .....	84
<b>Çizelge 4.2.a.</b> DCM dozlanmasında elde edilen kütlesel girdi-çıktılar ve % verimler.....	85
<b>Çizelge 4.2.b.</b> TCE dozlanmasında elde edilen kütlesel girdi-çıktılar ve % verimler.....	86
<b>Çizelge 4.2.c.</b> CF dozlanmasında elde edilen kütlesel girdi-çıktılar ve % verimler.....	87
<b>Çizelge 4.2.d.</b> PCE dozlanmasında elde edilen kütlesel girdi-çıktılar ve % verimler.....	88
<b>Çizelge 4.3.</b> Serum şışesi testinde VOC'lerin ayrı ayrı TCE, CF, PCE ve DCM'nin ayrışım hızları (VSS <sub>ORT</sub> : DCM = 0,25 g, TCE= 0,49 g, CF=0,64 g, PCE=0,32 g) .....	94
<b>Çizelge 4.4.</b> Bu çalışmada VOC'ler için elde edilen IC <sub>50</sub> ve IC <sub>25</sub> değerleri.....	109
<b>Çizelge 4.5.</b> VOC'ler için hız katsayıları.....	111
<b>Çizelge 4.6.</b> DCM için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan	

oluşum miktarı.....	113
<b>Çizelge 4.7.</b> TCE için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı.....	115
<b>Çizelge 4.8.</b> CF için en iyi KOİ giderim verimi alınan çalışma grubu boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı.....	117
<b>Çizelge 4.9.</b> PCE için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan Oluşum miktarı.....	119

## 1. GİRİŞ

Anaerobik arıtma ile ilgili çalışmalar 1850'li yıllarda başlamıştır. 1904 yılında Almanya'da Imhoff tankları geliştirilmiştir. 1920 – 1940 yılları arasında Amerika ve Avrupa'da atıksu arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. 1940' dan günümüze kadar özellikle zirai atıkların anaerobik olarak arıtılması üzerine gelişmeler kaydedilmiştir; evsel ve endüstriyel atıksuların arıtmasında pratik olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. 1960-80'lerde içki, bira ve gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. 1980-90'larda yoğunlaşma ve ağartma proseslerinden gelen atıksular anaerobik proseslerin gelişmesi ile arıtılmıştır. Daha sonraki dönemlerde VOC ve Benzen-toluen-etilen-xilen (BTEX) türü parametreler de arıtılmaya başlanmıştır.

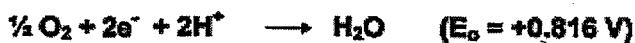
### 1.1. Anaerobik Arıtım

Mikroorganizmalar redoks reaksiyonları ile oluşan kimyasal enerjiye ihtiyaç duyarlar. Oksidaşyon, bir maddeden bir elektron veya elektronların çıkarılması olarak tanımlanır. Redüksiyon ise bir maddeye elektron veya elektronların katılması olarak tanımlanır (Brock ve Madigan, 1991). Okside edilen madde, elektron verici olarak bilinir ve indirgenen madde elektron alıcı olarak bilinir. Bir maddenin elektron alma veya verme eğilimi onun redüksiyon potansiyeline ( $E_0$ ) göre ölçülür ve bu standart bir madde ( $H_2$ ) ile tespit edilir. Negatif redüksiyon potansiyeli fazla olan bir madde, daha fazla elektron vermeye eğilimlidir. Bu, pozitif redüksiyon potansiyeli olan bir maddenin elektron alma kabiliyetini artıracaktır. İki maddenin redüksiyon potansiyellerindeki farklılık  $\Delta E_0$  olarak tanımlanır ve bu değer, reaksiyonun serbest enerjisindeki ( $\Delta G_0$ ) değişimle orantılıdır. Üstelik iki maddenin redüksiyon potansiyelindeki büyük farklılık, diğer reaksiyonlardan daha fazla enerji yayılır.

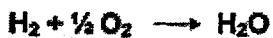
Redoks reaksiyonuna örnek olarak moleküler oksijen ve hidrojenden suyun oluşması verilebilir. Aşağıdaki eşitlik elektron veren bir yarı reaksiyonu ifade eder.



Elektron alan yarı reaksiyon aşağıdaki eşitlikle verilir.



Suyun oluşumu aşağıda verilen son denklemden sonra gerçekleşir.



Yükseltgenme çiftlerinin indirgenme potansiyelleri, reaksiyon sonunda en pozitif ve düşey elektron kulesinin tepesindeki en negatif ile düzenlenir. Mikroorganizmaların metabolik faliyetleri oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarını tetikler. Bu reaksiyonlar organik maddeleri daha küçük moleküllere dönüştürür ve serbest bırakılan enerji mikroorganizmalar tarafından kullanılır. Bu proses, biyodegradasyon olarak tanımlanır (LaGrega ve ark., 1994).

Yaşayan organizmaların en yaygın elektron alıcılarından biri moleküler oksijendir. Moleküler oksijen, son elektron alıcı olduğu için, elektron kulesinin tabanındaki pozisyonu, onu en güçlü elektron alıcı yapar. Üstelik oksijen, hazır bir biyolojik sisteme olduğu zaman, aktif olarak daima elektron alıcı olacaktır. Eğer sistemde oksijen yoksa, elektron kulesinin daha yukarıındaki diğer maddeler elektron alıcı olarak çalışır (Wells, 1998).

Anaerobik arıtım, moleküler oksijen yokluğunda oluşan bir prosesdir (LaGrega, 1994). Sisteme elektron alıcı olara oksijen verilmemiği için diğer inorganik maddeler elektron alıcı olacaktır. Anaerobik solunumu destekleyen bu organik bileşikler, redüksiyon potansiyellerine göre reaksiyon sırasında serbest bırakılan enerji, tercih edilen metodun kullanımını sağlar. Genelde nitratın azota, sülfatın hidrojen sülfüre dönüşmesi tercih edilir ve bu, CO<sub>2</sub>'nin metana dönüşmesini sağlar (Wells, 1998).

Çoğu anaerobik sistemler, heterotrofiktir ve üstelik biyomasın sentezlenmesi için karbon kaynağına ihtiyaç duyarlar (LaGrega ve ark., 1994). Anaerobik reaktörlerde substrat olarak kullanılan bazı karbon kaynakları ; metanol, glikoz, propilen glikol ve asetattır. Bunlar reaktör için önceden hazırlanırlar. Normal olarak elektron verici, reaktördeki organik kirliliktir veya biyolojik olarak bozunabilen

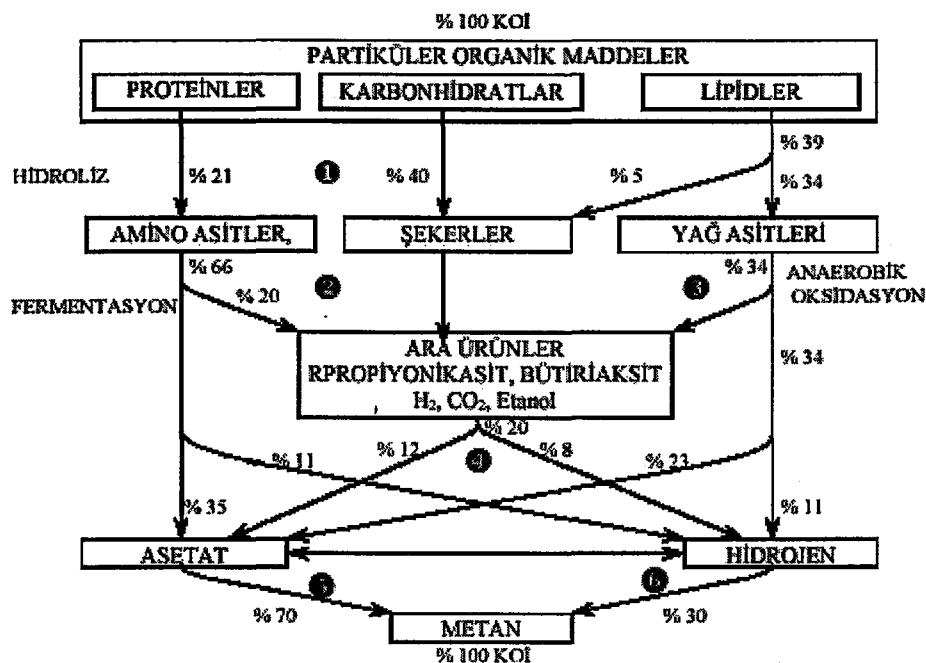
KOİ'dir. Bununla birlikte kirletici olarak organik klorluların bulunduğu durumda, klorun sübstüte olmasından dolayı klorlu bileşikler kısmen okside olabilir. Ne kadar klor atomu varsa o kadar bileşik okside olur ve o kadar giderim gerçekleşir (Vogel et al., 1987).

Atıksuyun anaerobik şekilde arıtılması organik maddelerin moleküller oksijenin bulunmadığı bir ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından çözümlenmesiyle gerçekleşir. Bu biyolojik işlem sırasında organik maddeler asit yapıcılar diye adlandırılan mikroorganizmalar tarafından organik asitlere dönüştürülür. Bundan sonra organik asitler metan yapıcı mikroorganizmalar tarafından kullanılırlar. Parçalanan organik maddeler son ürün olarak  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve yeni bakteri hücrelerine dönüşürler. Bilindiği gibi hayatı faaliyetler; asimilasyon ve disimilasyon olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Asimilasyon, bakterilerin organik maddeleri kendi bünyesine özümlemesi ve yeni hücreler oluşturulması olayıdır. Bu esnada hücre içinde ve dışında bir takım değişiklikler oluşur. Hücre içinde oluşan ve organizma için faydalı olmayan maddelerin dışarı atılması olayına da disimilasyon denilir. Anaerobik parçalanma işleminin mekanizması Şekil 1.1'de verilmektedir.

Atıksularda bulunan bileşiklerin büyük bir kısmı kompleks yapılı organik bileşiklerdir ve bunların bakteriler tarafından parçalanarak kullanılması mümkün değildir. Anaerobik parçalanmanın ilk aşaması; kompleks organik maddelerin bakteriler tarafından hidrolize edilerek kullanılabilir hala getirilmesi işlemidir. Burada selüloz ve nişasta basit şekere, proteinlerde aminoasitlere parçalanırlar.

Bundan sonra ikinci safhada, bakteriler parçaladıkları organik maddeleri bünyelerine alırlar ve 2-3 karbonlu yağ asitlerine (asetik asit ve propiyonik asit) parçalarlar, bu esnada sistemin pH'ı düşer. Yağ asitlerinin  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CH}_4$ 'a dönüştürülmesi ile de pH'ın düşmesi önlenir. Organik maddelerin kapalı bir ortamda anaerobik olarak parçalanması iki safhada gerçekleşir (Filibeli ve ark., 2000).

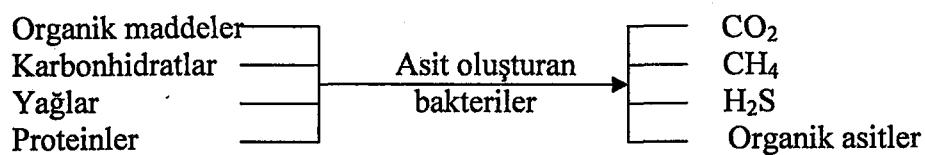
1. Sıvılaşma ve asit oluşumu (Hidroliz ve Asitleşme Aşaması)
2. Gazlaşma ve metan oluşumu (Gazlaşma Aşaması)



**Şekil 1.1.** Anaerobik bozunma işleminin mekanizması (Günay, 2002)

### 1.1.1. Hidroliz ve asitleşme

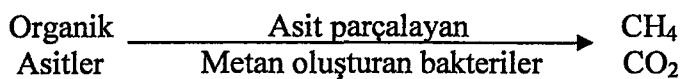
Hidroliz hücre içi enzimlerle gerçekleştirilen yavaş bir aşamadır. Reaksiyon hızını, pH, sıcaklık ve çamur yaşı etkiler (Öztürk, 1999). Asitleşme aşamasında, fakultatif bakteriler; karbonhidrat, yağ ve proteinlerden oluşan organik maddeleri CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve az miktarda H<sub>2</sub>S' e dönüştürürler ve bu işlemler sırasında pH düşer ve ortam asidik hale gelir.



Asitleşme aşamasında pH = 3,0 – 3,5 civarındadır ve ortamındaki KOİ konsantrasyonu uzun süre değişmez. Ortamın pH'sı ayarlandığında belirli bir süre sonra KOİ indirgenmeye başlar (Filibeli ve ark., 2000).

### 1.1.2. Gazlaşma

Anaerobik bozunmanın devamı için, organik asitlerin metan ve karbondioksite dönüştürüldüğü gazlaşma aşamasının oluşması gereklidir.



Metan oluşturan bakteriler, anaerobik bakterilerdir ve sıcaklık, pH, oksijen gibi çevresel şartlara karşı oldukça hassastırlar. Bu bakteriler belli bir maddeyi kullanabilme yeteneğine sahiptirler.

Anaerobik ayrışma için; hidroliz ve asitleşme ile gazlaşma aşamasının dengeli bir şekilde devamı gereklidir. Anaerobik ayrışmada optimum pH değerleri 6,4 – 7,4 arasındadır. Sistemde eğer pH çok düşmüsse, oluşan CO<sub>2</sub> miktarına bakılmalıdır. Çünkü, CO<sub>2</sub> konsantrasyonu anaerobik çürümenin hangi aşamada olduğunu en kolay anlayabileceğimiz bir parametredir. Normalde oluşan çürüme gazının % 30 – 35'ni CO<sub>2</sub> oluşturur (Filibeli ve ark., 2000).

## **1.2. Anaerobik Sistemi Etkileyen Çevresel Faktörler**

### **1.2.1. pH**

Metan üreten bakteriler pH'a oldukça duyarlıdırlar ve bu nedenle verimli bir arıtma için sistem pH'ının 6,4 – 8,2 arasında olması önerilir (Speece, 1995). Sistemde optimum şartların olmaması halinde, asidojenik bakteriler metan bakterilerini tüketebileceğinden daha çok uçucu asit üretebilirler. Bu durumda, sistemde pH anaerobik arıtım için elverişsiz seviyelere düşer. Belirli bir düşük pH değerinde ise üretim tamamen durmaktadır.

Anaerobik arıtma tamponlama kapasitesi genellikle alkalinité olarak ölçülmekte ve bikarbonat alkalinitesi kullanılmaktadır. Sistemde yeterli alkalinitenin korunması, pH düşmelerine karşı sürecin korunması açısından önemlidir. Genelde, pH değerinin 6,0'ının altına düşmesi durumunda sisteme ölü gözüyle bakılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, pH'ın 5,0'e düşmesi ve sistemin iyileşmesi 24 saat bulacaktır. pH'daki düşüş 3 günü geçerse sistemin tekrar kararlı hale gelebilmesi bazı durumlarda imkansızdır. Yüksek pH değerleri de anaerobik arıtımı inhibe edici özellik göstermektedir. pH'ın 9,0 gibi yüksek bir değere ulaşması metan oluşumunu azaltmakta ve tekrar optimum değerlere çekilmesiyle de sistem geri kazanılılmamaktadır.

### **1.2.2. Sıcaklık**

Anaerobik arıtma normal hava sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık artışının avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Organik madde parçalanma hızı ve derecesinin artması,

2. Çamurun su verme özelliklerinin iyileşmesi,
3. Patojen bakteri gideriminde artış olması.

Yüksek parçalanma hızı, ilave edilen organik maddenin birim miktarı için daha fazla metan oluşumu demektir. Anaerobik arıtımda genelde mezofilik ( $30 - 35^{\circ}\text{C}$ ) ve termofilik ( $50 - 60^{\circ}\text{C}$ ) olmak üzere iki sıcaklık bölgesinden birisinde çalışılmaktadır. Termofilik bakteriler tarafından asetat kullanımı için optimum sıcaklık  $65^{\circ}\text{C}$  olmalıdır (Van Lier ve ark., 1996). Uzun süre sıcaklık düşmesi ise, organik madde parçalanmasını azaltarak üretilecek metan miktarını olumsuz yönde etkileyecektir. Dolayısıyla, verimli bir işletim için sıcaklığın sistem içerisinde istenilen değerde tutulması oldukça önemlidir.

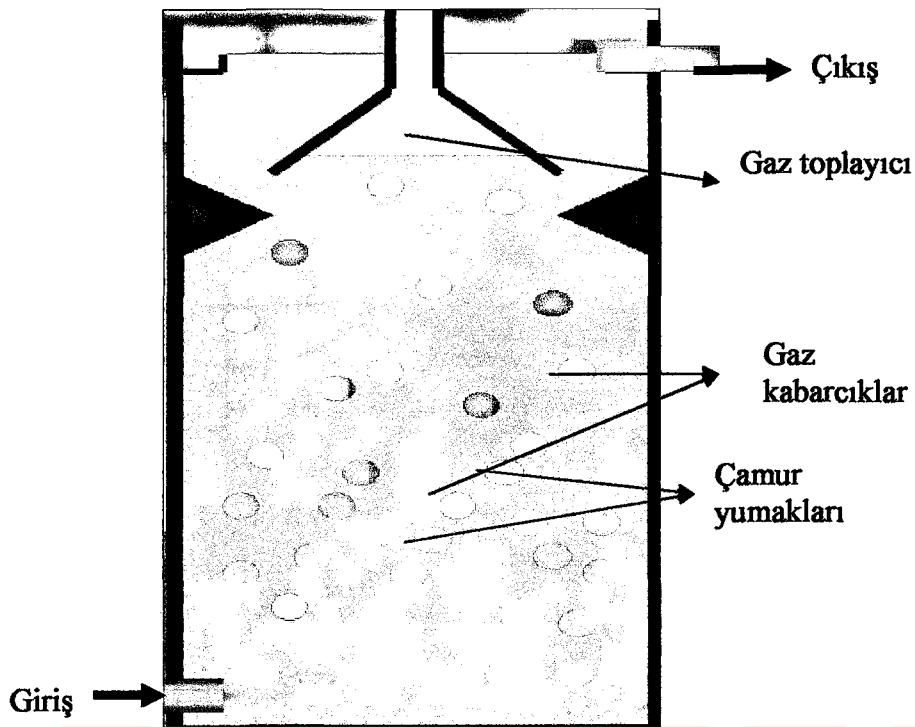
#### **1.2.3. İyonlaşma şiddeti ve tuzluluk**

Anaerobik proseslerde ortamda gerekli substratların varlığında, metan bakterilerinin yaşayabilirliği üzerine önemli kontrol parametrelerinden biri sülfat kullanımıdır. Çünkü öncelikle, sülfat indirgenmesi söz konusu olmaktadır.

Daha yüksek tuzluluk konsantrasyonlarında inhibe edici etkisi vardır. Toplam iyonlaşma şiddeti kimyasal aktiviteyi etkilemektedir (Malina ve Pohland, 1983).

### **1.3. Yukarı Aaklı Çamur Yataklı Anaerobik Reaktörler (UASB)**

Yukarı aaklı çamur yataklı anaerobik reaktörler (UASB) ile yapılan çalışmalarında evsel ve çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımı için olumlu sonuçlar gözlenmiştir. UASB dünyada anaerobik arıtmanın başlamasından bu yana atıksu arıtımındaki en iyi prosesidir (Yu ve ark., 2001). UASB sistemler çeşitli ölçeklerde kullanılabilmektedir. UASB reaktörlerde hidrolyik alikonma süresi 4 saat gibi kısa bir zaman ve KOİ verimi % 75 – 95 arasındadır. UASB reaktöre ait şematik kesit Şekilde 1.2 ve 1.3'de verilmektedir (Lettinga ve Hulshoffpol, 1981).



**Şekil 1.2.** UASB reaktörü çamur ve gaz davranışları (Lettinga ve Hulshoffpol, 1981)

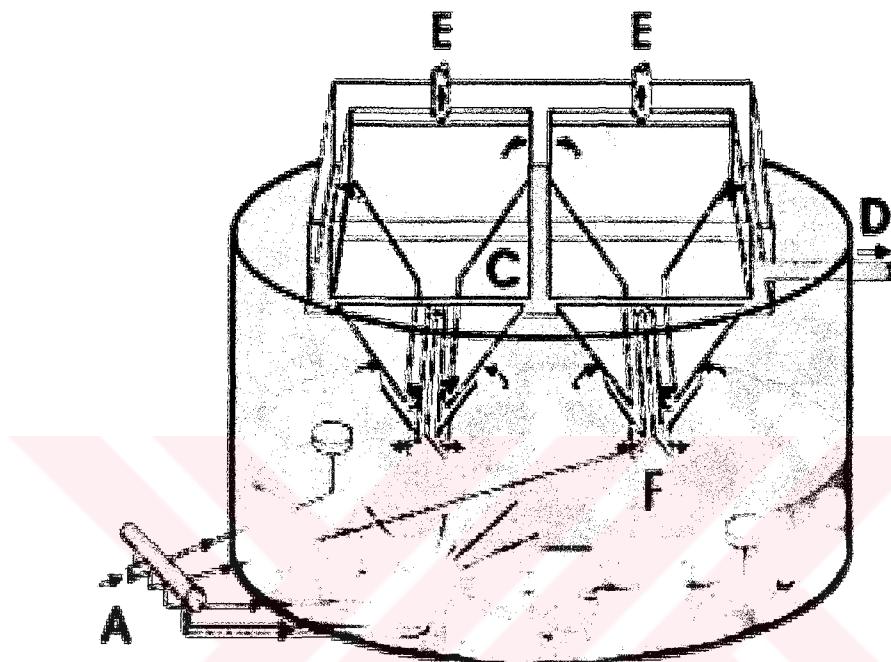
### 1.3.1. Reaktör hacminin belirlenmesi

Evsel atıksular için UASB reaktörlerin tasarım parametreleri Çizelge 1.1'de verilmektedir. (Lettinga ve ark., 1983)

Gerekli reaktör hacmi belirlenirken dikkat edilmesi gereken hususlar;

- Günlük maksimum toplam KOİ yükü,
- Kabul edilebilir yüzeysel hidrolik yük,
- Minimum atıksu sıcaklığı,
- Atıksu karakteristiği,
- Gerekli arıtma verimi,
- Gerekli çamur stabilizasyon derecesi.

Elde edilen çamur stabilizasyonu için biyolojik olarak indirgenebilirlik, işletme sıcaklığı ve ortalama çamur tutma zamanı önemlidir. UASB reaktörleri, reaktör içindeki çamurun tane büyülüğu ve yapısına bağlı olarak granüler ve floklu çamur yatak reaktörler olarak 2'ye ayrılırlar.



■ **Şekil 1.3.** Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı reaktörü (UASB) giriş besleme sistemi (A: Giriş suyu, B: Çamur yatağı, C: Seperatörler, D: Çıkış suyu, E: Biogaz) (Filibeli ve ark., 2000)

- çözünebilir atıksular için 3 m/sa
- kısmi çözünebilir atıksular için 1 – 1,25 m/sa olarak alınır (Bütün gün besleme varsa).

Floklu çamur yatak tipleri için maksimum yüzey yükleri 0,5 m/sa alınır. İyi çökebilen yoğun çamur içi değerler % 50 oranında arttırılabilir.

Yüzey hidrolik yükün sınırlayıcı faktör olduğu durumlarda müsaade edilebilir hidrolik alikonma zamanı, reaktör yüzey alanı ve yüksekliğine bağlı olarak aşağıdaki bağıntıdan bulunabilir;

$$\theta_A = \frac{A \times H}{Q}$$

Burada;  $\theta_A$ ; müsaade edilen hidrolik alikonma zamanı, sa

A; reaktör yüzey alanı,  $m^2$

H; reaktör yüksekliği, m

Q; ortalama debi,  $m^3/sa$

**Çizelge 1.1. Evsel atıksular için UASB reaktörlerin tasarım parametreleri  
(Filibeli ve ark., 2000)**

Minimum hidrolik alikonma zamanı, (HRT)	4 saat
Reaktör yüksekliği	4 m
Besleme giriş noktası	Reaktör tamamen çamurla dolu olduğu zaman $1/4 m^2$ Çok az çamur olduğu zaman $1/1 m^2$
Giriş atıksuyunun dağılımı	Ayrı bölümlerden ayrı giriş borusu
Besleme giriş haznesinde statik basınç	50 cm üstü
Reaktör içinde yukarı akış hızı	Ortalama günlük $4 m/sa$ $2 - 4$ saat boyunca $8 m/sa$
Yapı malzemeleri	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Paslanmaz çelik veya plastik</li> <li>- Asite dayanıklı beton</li> <li>- Korozyona dayanıklı malzeme</li> </ul>

Granüler UASB reaktörlerde yüzeysel hidrolik yük;

Tamamen çözünmüşt kirlilik içeren atıksuların arıtımında reaktör yüksekliği 10 m ve üzerinde, kısmi çözünmüşt kentsel atıksular için 3 – 5 m yükseklik tavsiye edilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda reaktör hacmi, hidrolik alikonma zamanı ile bulunabilir;

$$V_r = \theta_A \times Q$$

Müsaade edilebilir hidrolik alikonma zamanı, reaktördeki çamur tipine (granül veya floklu) ve gaz – katı madde ayırma düzeneğinin tipine bağlı bir parametredir. 2500 mgKOİ/L’ yi geçen konsantrasyonlardaki atıksular için reaktör hacmi atık şiddetine ( $c$ ) ve hacimsel yükleme hızına ( $B_v$ ) göre seçilmelidir.

$$V_r = \frac{24 \times c \times Q}{B_v}$$

### **1.3.2. Gaz – Katı madde ayırma düzenekleri**

İşletme şartlarında reaktörde yüksek miktarda çamur tutabilmek için UASB reaktörün gaz – katı madde ayırma düzeneği ile teçhizatlandırılmalıdır. Gaz – katı madde ayırma düzeneği çok basit ve ucuz bir parçadır. Şekilde bir örneği görülmektedir.

UASB reaktörlerinde kullanılan gaz – katı madde ayırma düzeneklerinin temel esasları şöyle özetlenebilir;

- Biyogazın reaktörden ayrılması ve uzaklaştırılması,
- Canlı bakteriyel kütlenin yıkanıp atılmasının önlenmesi,
- Çürüttüçü bölmesine çamurun geri kaymasını sağlamak,
- Çamur tabakasının hızla aşırı genleşmesi halinde bir tür bariyer gibi hizmet etmesi,
- Yüzen granüler çamurun yıkanıp atılmasını önlemektir.

Canlı bakteriyel kütlenin yıkanıp atılmasını önlemek çıkış oluğunu önüne bir perde konulmalıdır. Özellikle çok seyreltik atıksular için canlı bakteriyel kütlenin tamamen reaktör içinde kalması sağlanmalıdır. Bunun için özel gaz – katı madde ayırma düzeneği gereklidir (Zeeuw, 1984).

Gaz – katı madde ayırma düzenekleri tasarıımında genel ilkeler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

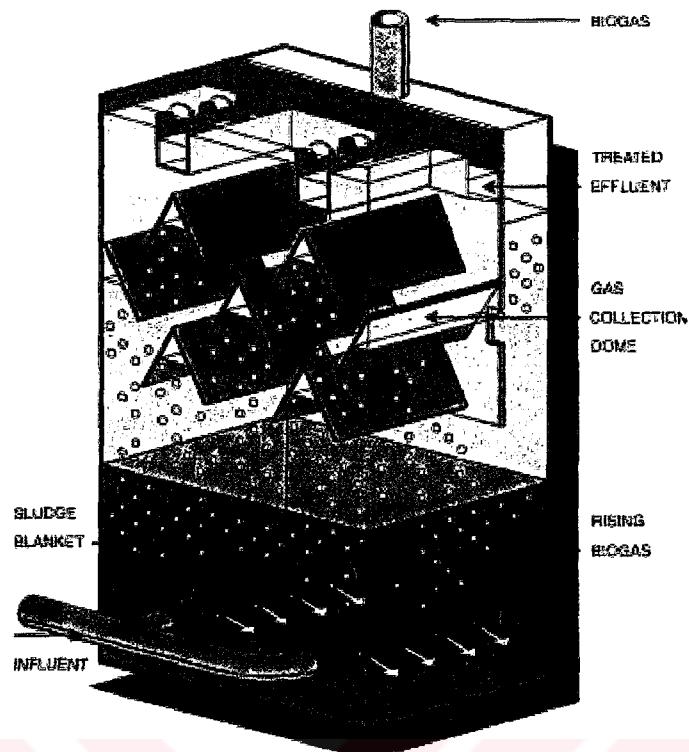
- Çökelme bölmelerinin taban eğimi  $45 - 60^\circ$  arasında olmalıdır.
- Gaz kollektörleri arasındaki açıklıkların yüzey alanı reaktör yüzeye alanının % 15 – 20’ si kadar olmalıdır.

- Gaz kollektörünün yüksekliği 5 – 7 m’ lik reaktör yükseklikleri için 1,5 – 2 m arasında olmalıdır.
- Gaz kabarcıklarının toplanması, açığa çıkması ve köpük tabakası oluşumunu engellemek için gaz kollektöründe sıvı – gaz arakesiti korunmalıdır.
- Yükselen gaz kabarcıklarının çökelme bölgesine girişini önlemek için perdelerin üzerinde 10 – 20 cm açıklıklar bırakılmalıdır.
- Köpük perdeleri çıkış savaklarının önüne yerleştirilmelidir.
- Gaz toplama borularının çapı, gaz toplama bölmesinden biyogazın kolayca çıkışını yeterli olmalıdır.
- Gaz haznesinin üst kısmında köpük kırıcı sprey – nozzle’lar yerleştirilmelidir.

### **1.3.3. Reaktör şekli ve modül reaktör düzenlemesi**

UASB reaktörler silindirik ve dikdörtgen kesitli olarak inşa edilebilirler. UASB reaktörlerinin hacmi  $400 \text{ m}^3$ ’ü geçerse modüler tasarımı daha kullanışlı olmaktadır. Modüler reaktör tasarımının avantajları şöyle sıralanabilir;

- Arıtma sisteminin yapımı zaman içinde kademeleştirilebilir. Bu yeni tasarım yüküne adaptasyonu sağlar.
- Farklı bölümler proses verimini artıracak şekilde seri halde işletilebilir.
- Tesisin ilk start – up işlemi çok az miktarda aşı çamur kullanımı ile mümkün olabilir.
- Aynı modüllerin temizlik ve bakım çalışmaları kolayca yapılabilir.



**Şekil 1.4.** Bir UASB Reaktörünün iç hacim ve mekanik detayı (Filibeli ve ark., 2000)

UASB reaktörü aslında düşük ve orta yoğunluktaki (meşrubat, içki, gıda) atıksularının arıtımı için geliştirilmiştir. UASB bu kategorilerin dışında da uygulanabilir. Son yıllarda bu proses anaerobik atıksu arıtımı için geliştirilmiştir. UASB prosesinin esas avantajı, yüksek yoğunluklu bir anaerobik çamurun tutulması için fazladan bir desteği ihtiyaç duymamasıdır (Elias ve ark., 1999). Bu da, sistemin yüksek dirençli ve çökelebilir kararlı çamur üretimini sağlamaktadır. İleri çalışmalar UASB reaktörünün fenol (Fang ve ark., 1996), pentaklorofenol ve metilen klorür (Fetzner ve Lingens, 1994), teraftalik asit içeren petrokimya endüstrisi (Guyot ve ark., 1990) ve benzen, toluen asetik asit gibi bir çok spesifik atıkların arıtımında oldukça verimli olduğunu göstermiştir. Organik maddeler için yüksek bozunma aktivitesi ve sedimentasyonu ile reaktördeki granüllerin gelişmesi, UASB reaktörünün başarılı işletimi için ihtiyaç duyulan bir unsurdur (Pette ve Versprille, 1981). Genellikle askıdaki çamurdan granül çamurun oluşumu için uzun bir başlangıç süresine ihtiyaç vardır (Lettinga ve ark., 1980; Hulshoff ve ark., 1983).

Çamur hala açıkça tanımlanabilmiş değildir. Mesela; iki değerlikli katyonların konsantrasyonu (Lettinga ve ark., 1980), hidrolik alikonma süresi, KOİ giriş konsantrasyonu (Hulshoff ve ark., 1984), büyüyen dağınik hücreler, metanojenik aktivite, besleme sıvısındaki inert materyaller (Lettinga ve ark., 1980; Hulshoff ve ark., 1983). Ancak bir çok çalışma, granüllerin büyümeye faktörlerindeki olağanüstüluğu ifade etmektedir (Lettinga ve Holshoff, 1981). UASB granulleri yoğun ve kararlı, yüksek çökelebilme kabiliyeti ve yüksek gaz oluşum verimine sahiptir (Pereboom, 1997; Batstone ve Keller, 2001). UASB reaktörlerindeki metanojenik bakterilerin granülasyonu, inhibisyon ve toksik kirleticilere olan mukavemetinden dolayı çeşitli toksik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemlidir (Sponza, 2002; Fang ve ark., 1996; Fang ve ark., 1994; Field ve ark., 1995). UASB reaktörlerindeki granülasyon sırasında, yüksek yükleme oranları ve toksik bileşik içeren atıksuyun hızlı akışı granüllerde bozulmaya veya ölüme neden olur (Kosaric ve ark., 1990).

## **2. VOC'LERİN BİYOLOJİK ARITİMİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Kirletici Olarak Uçucu Organik Bileşikler (VOC)**

Su kirlenmesi, genel olarak kullanılan suyun niteliğinin, kullanım amaçlarını olumsuz yönde etkileyebilecek şekilde bozulması olarak tanımlanmaktadır. Su kirlenmesinin başlıca nedenleri, hızlı nüfus artışı ve kentleşme ile artan evsel kaynaklı atıksular, endüstrilerden çıkan atıksular, tarımda kullanılan gübre, ilaç kalıntılarını bulunduran sulamadan过分 dönen sular, yağmur ve taşınan sularıdır. Bir atıksuyun kirlilik derecesi, deşarj edilecek kaynağın veya bölgenin özelliğine, suyun kaynağına ve niteliğine göre belirlenmektedir.

Suların dezenfeksiyonunda ve evlerde dezenfeksiyon amacıyla kullanılan klor kuvvetli bir oksitleyicidir. Bunun yanında klor ve kloraminler önemli ölçüde sübstansiyon (başka bir bileşigin yerini alma) reaksiyonları tepkimesi verirler. Sübstansiyon reaksiyonu veren bir dezenfektan, daha büyük miktarda klorlu bileşik konsantrasyonu oluşturur (Johnson ve Jensen, 1986). Diklorometan (DCM), kloroform (CF) ve trikloretilen (TCE) gibi VOC'ler, bir çok endüstride yaygın olarak kullanılan önemli bileşiklerdir (Davidson ve ark., 1982). Bu bileşikler, yer altı suları, endüstriyel atıklar, akiferler ve düzensiz deşarjlarla toprakta da bulunur. Kloroform, büyük hacimlerden dolayı içme ve atıksu klorlama proseslerinde büyük miktarlarda bulunmaktadır (Westrick ve ark, 1984; EPA, 1990). Söz konusu bileşikler çoğunlukla çevrede geniş dağılımlarından ve toksik ve/veya karsinojen olmalarından dolayı, EPA tarafından birincil kirleticiler olarak düzenlenmiş ve listelenmiştir (Kokoszka ve Flood, 1989).

Dezenfeksiyon işleminde dozaj kontrolü yapılmadan hipoklorit uygulaması sonucunda şebekenin bazı noktalarında, özellikle hipokloritin uygulandığı depo yakınlarında yüksek kalıntı klor konsantrasyonları bulunmaktadır (Toprak, 1996). Klorlama proseslerinde oluşan Trihalometan (THM) ve klorlu bileşiklerin önemli bir kısmının kaynağı, hümik maddelerdir ki bunlar, THM ve klorlu bileşiklerin

oluşumuna yol açan öncü maddelerdir (Tinkiliç, 1987). Bu bileşiklerin oluşumunda pH, klor dozu ve temas süresi etkili parametrelerdir. THM seviyeleri pH azalırken düşmektedir. Yüksek klor dozlarında yükseltgenme ve parçalanma ürünleri (özellikle THM'lar) artmaktadır (Miller ve Uden, 1983). Pek çok araştırmacuya göre temas süresi, kloroformun artışına pozitif etkimektedir. İçme sularının klorlanması sırasında ve sonrasında, klorun sudaki organik maddelerle girdiği reaksiyonlar sonucu oluşan klorlu alifatik bileşikler, deşarj noktalarına kadar taşınabilmektedir (Rook, 1974; Vogel ve ark., 1987). Arıtma tesislerinde en yaygın bulunan organikler, 1,4-diklorbenzen, diklormetan, kloroform ve tetrakloretilendir. Bunların yanında başka organik bileşiklere de rastlamak mümkündür. Yapılan bir araştırmada, arıtma tesislerinde 32 organik bileşiğe rastlanmıştır (Suschka ve ark., 1996). Bu bileşikler uçucu yapıda olup, toksik ve kanserojen etkiye sahip klorlu metanlardır (Verschveren, 1977). Yapılan deneysel çalışmalarla araştırılan bileşikler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Atık su ile arıtma tesisine gelen bu bileşikler, aneorobik çamur çürütmeye ünitesinde performans düşüklüğüne veya yüksek derecede inhibisyon ve nihayet ünitenin faaliyetinin durmasına yol açabilmektedir (Swanwick ve ark., 1971). Başka bir araştırmacı grubuna göre ise; uçucu klorlu alifatikler atıksu arıtma tesislerinde biyolojik proseslerde bozunmaya uğrarlar (Bell ve ark., 1993).

**Çizelge 2.1.** Atıksu örneklerinde aranan klorlu bileşikler (Özdemir ve Dursun, 2004)

Bileşikler	Bileşikler	Bileşikler
Diklormetan (DCM)	1,2 Dikloretan (DCA)	1,2 Diklorpropan
Dibromklormetan	Cis 1,2 Dikloretilen	Cis 1,3 Diklorpropen
Triklormetan	Trikloretilen (TCE)	1,2 Diklorbenzen
Tetraklormetan	1,1 Dikloretilen	Trans 1,3 Diklorpropen
Tribrommetan	Trans 1,2 Dikloretilen	1,3 Diklorbenzen
Kloroform	Tetrakloretilen	1,4 Diklorbenzen
Bromoform	1,1 Dikloretan	1,1,2,2 Tetrakloretan
1,1,1 Trikloretan	1,2 Dibrometan	1,1,2 Trikloretan

Çizelge 2.2'de, sulardaki organik bileşiklerin (ki bunlar THM ve klorlu bileşiklerin oluşumuna yol açan öncü maddelerdir) kaynakları özetlenmiştir (Tinkılıç 1987).

**Çizelge 2.2.** THM ve klorlu bileşiklerin oluşumundaki öncü maddeler (Tinkılıç, 1987)

Kaynaklar	
Bitkiler	Fülvik ve Hümik asitlerin bozunma ürünleri (rezorsinol, vanilik asit, siringik asit, 3,5-dihidroksibenzoik asit) Bitki pigmentleri (klorofil, floroasetofenon)
Algler	Alglı biyomaddeler Aminoasitler ve pirimidinler (Triptofan, prolin urasil) Çok hücreli canlılar ve proteinler
Endüstriyel	Fenolik maddeler

## 2.2. VOC'lein Zararlı Etkileri

Yapılan bütün organizma testlerinde, VOC'lerin bir çok toksik etkileri tespit edilmiştir. Bunların yüksek konsantrasyonları böbrekte, solunum sisteminde yıkıcı akut etkiye ve insan ve hayvanlarda ölümlere neden olmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda da genetik etkileri olduğundan insan sağlığını tehdit etmektedir. Bilinen VOC'lerin tamamı mutagenik, karsinojenik ve teratojeniktir (Davidson ve ark., 1982). Bunun yanında, klorlu hidrokarbonların biyolojik bozunması içerisindeki çalışmalar sadece teorik değil aynı zamanda pratik öneme de sahiptir. Elde edilen veriler a) farklı araştırmacılar, orta ve uzun süreli sudaki konsantrasyonları 0,05-5 mg/L arasında olan diklorasetik çalışmalar (Daniel ve ark., 1993, Herren-Freund ve ark., 1987), b) farklı araştırmacılar, orta ve uzun süreli sudaki konsantrasyonları 0,05-5 mg/L arasında olan triklorasetik çalışmalar (Daniel ve ark., 1993, Ferreira-Gonzalez ve ark., 1995), c) bir araştırmacı iki farklı klor oranında (1,00 ve 2,4 mg/kg/gün) çalışmış (Chen, C. W., 2000). Bu araştırmalarda kanser ve farelerde tümör oluşumu tespit edilmiştir.

### **2.2.1. Hedef klorlu organik bileşikler**

Bu araştırmada hedef klorlu bileşikler; perkloretilen (PCE), karbon tetraklorür (CT) ve diklorometan (DCM)'dır. Bu bileşikler şüpheli karsinojenlerdir ve çevrede karşılaşılan konulardır. Hava akımlarındaki düşük derişimlerde klorlu organik bileşiklerin kaynakları; endüstriyel atık gazlar, kirlenmiş toprak tozu ve atık suların gaz akımlarıdır. Bu bileşiklerin endüstriyel kullanımına yağ giderici, böcek ve kemiricilerin uzaklaştırılması, plastik üretiminde kullanılması ve kuru temizlemede kullanılması dahildir (Fathepure ve ark., 1987).

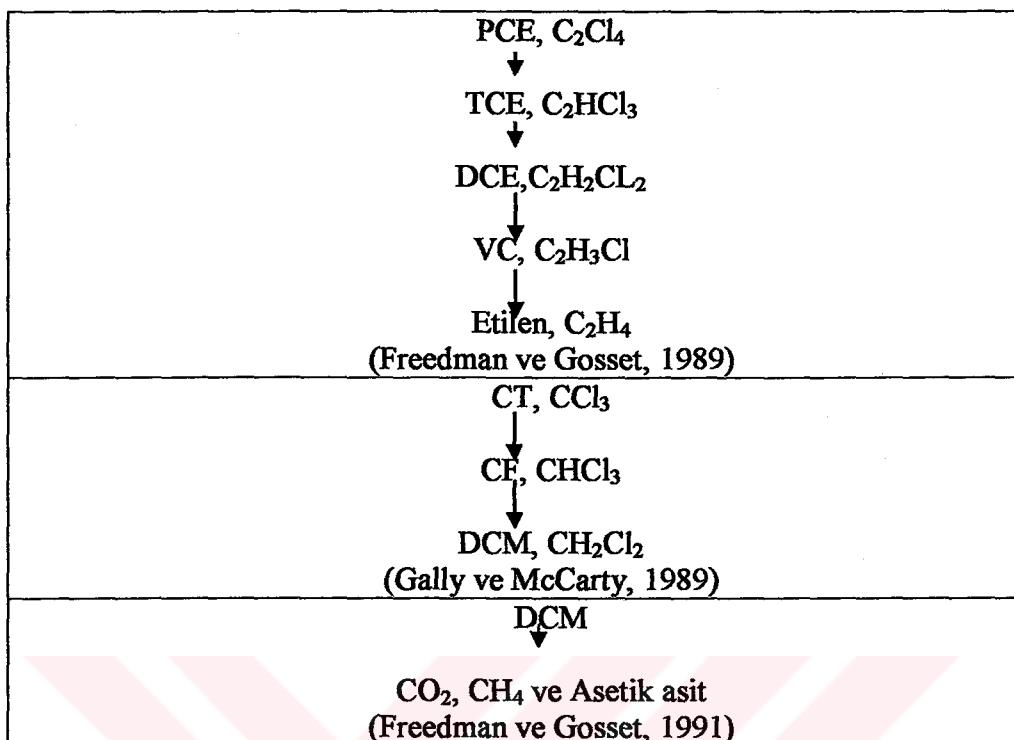
Bazı çalışmalarında bu toksik bileşiklerin sıvı halde biyolojik redüktif deklorinasyonunun gerçekten olası bir arındırma metodu olduğu belirlenmiştir. Fathepure ve Boyd (1988) ve Freedman ve Gossett (1989), metanojenik şartlarda PCE'nin biyolojik redüktif deklorinasyonunu göstermişlerdir. Galli ve McCarty (1989), Petrovskis ve ark., (1994) ve Doong ve Wu (1995) hepsi anaerobik şartlarda CT'nin redüktif deklorinasyonunu destekleyen deliller bulmuşlardır. Freedman ve Gossett (1991), bir metanojenik kültürde DCM'yi bir büyümeye maddesi olarak kullanabilmişlerdir, fakat redüktif deklorinasyona maruz kaldığına dair bir delile götürecek ipucu bulamamışlardır.

Hedef organik bileşiklerin (PCE, CT ve DCM) dönüşme basamakları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Perkloroetilen seçenekinde onun daha az klorlu TCE'ye, 1,2-DCE'lere ve vinil kloride dönüşümü çok az veya hiç faydalı değildir (Freedman ve Gossett, 1989). Bu bileşiklerin toksik olduğu düşünülmektedir ve VC orijinal klorlu bileşikten daha zararlıdır. Bundan dolayı klorlu organik bileşiklerin klorlu olmayan çevreye uyumlu ürünlere dönüşmesi istenmektedir.

DCM, hedef bileşiklerden biri olmadan ve CT'nin dönüştüğü bileşiklerden biri olmasından dolayı özellikle ilgi çekicidir. Sistemde DCM'nin üretilebileceği gerçeği veri analizi yapıılırken dikkate alınmalıdır.

**Çizelge 2.3. PCE, CT ve DCM'nin dönüşüm sırası (Zhongtang, 1996)**



### 2.3. VOC Giderimi Üzerine Bugünkü Çalışmalar

Bu bileşiklerin aerobik biyolojik sistemlerde gideriminde başarılı olunamadığı yaygın olarak kabul edilmektedir. Ancak anaerobik dehalojenasyon ile giderimleri mümkündür. VOC'leri bozmak için 1980'lardan bu yana çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Teorik olarak bu kirleticiler, halojen içermeyen bileşiklere kimyasal olarak dönüştürülebilir veya fiziksel olarak giderilebilir. Bununla birlikte, yüksek debili sularda bu hacimleri fiziksel ve kimyasal olarak kontrol etmek çok ekonomik değildir. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerde kirleticileri bir ortamdan alıp diğerine aktarmak esastır. Mesela hava vererek giderim yapmak en yaygın kullanılan metottur (Özdemir ve Dursun, 2004). Bu metotla VOC'lerin sudan havaya transferi söz konusu ve atmosfer için potansiyel kirletici oluşturmaktadır. Ancak bu yöntem hem ekonomik hem de uygulanabilirlik açısından uygun değildir. Fiziksel ve kimyasal yöntemleri kullanmak için yer üzerinde reaktörler kurmak gerekmektedir.

Fiziksel ve kimyasal deklorinasyona bir alternatif de, biyolojik deklorinasyon ve biyolojik bozunmadır. Mikroorganizmalarla yapılan biyolojik bozunma ve deklorinasyondaki kapsamlı çalışmalar, doğadaki organik kirleticilerin nihai bozunmaları için tespit edilen yöntem araçları, metoda uygun yüzeysel bozunmaları, bizim daha makul araçlar kullanmamız için desteklemektedir (Leisinger and Bader, 1993).

Gillham ve arkadaşları (1991) klorlu çözeltilerle kontamine olmuş bir çiftlikte, bir pilot sistemle bozulabileceklerini ifade etmişlerdir. Bu bilim adamları çiftlikte, % 50 ve % 100 demir reaktifini yer altı suyunu takip ederek 1,5 Feet/gün hızla enjekte edecek bir pilot ölçekli sistem kurarak PCE, TCE, DCE, VC'nin bozunmalarını çalışmışlardır. Ayrıca demir ve mangan tozları yer altı sularına enjekte edilerek de klorlu organik bileşiklerin transformasyonu araştırılmıştır (Scheier ve Reinhard, 1994).

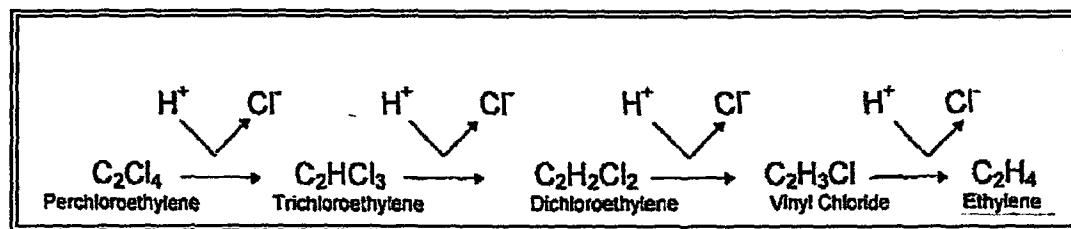
Endüstriyel ve evsel uygulamalarda kuru temizleme ve bozucu solvent olarak kullanılan PCE, organik bir toksik bileşiktir (Fawell ve Hunt, 1988). PCE, çevrede serbest kalabilir ve yer altı sularına karışabilir. Doğal çevrede bu bileşigi etkileyen en önemli proseslerden biri biotransformasyondur. PCE aerobik metabolizmaya karşı tamamen dirençlidir. Metanojenler, asidojenler ve sülfat giderim bakterileri deklorinasyon proseslerinde bulunabilir (Freedman ve Gossett, 1989; Fetzner and Lingens, 1994; Sonier ve ark., 1994 ve Cabriol, 1997). Ancak, metanojenler ve asidojenler PCE'ce zenginleştirilmiş anaerobik şartlarda her zaman güvenli değildir (Holliger ve Schumacher, 1994 ve Maymo-Gatell ve ark., 1995).

Daha önceki çalışmaların odağı, atıksu arıtım prosesleri arasında iyi bilinen ve daha kolay uygulanmasından dolayı aerobik bozunma üzerine olmuştur. Buna rağmen polihalojenli alifatiklerden PCE ve CT bozulamamış ve TCE ve CF aerobik şartlar altında hiç tepki vermemiştir. Ayrıca aerobik oksidasyon şartlarında daha toksik olan fosgen oluşturmaktadır. Anaerobik giderim reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Dehalojenasyonla giderim kavramı, bir klor atomu olduğu şartlarda indirgeme ile organik bir bileşikten bir halojenin bölünmesini içerir (LaGrega ve ark., 1994).

PCE durumunda bir redüktif deklorinasyon örneği verilmiştir. Oksidasyonla bir elektron vericisinden koparılmış iki elektron PCE'ye transfer edilmekte ve bir klor atomu koparılmıştır. Yüksek okside PCE'nin sırasıyla trikloroetilene (TCE), sonra dikloroetilene (DCE), VC'ye ve son olarak etilene (LaGrega ve ark., 1994) indirgendiği bulunmuştur. Her ardıl indirgemeyle birlikte bileşik daha az okside durumdadır ve bundan dolayı indirgemeye daha az yatkın olmaktadır (Şekil 2-1).



**Şekil 2.1.** PCE'nin ardışık anaerobik klorsuzlaştırılması (La Grega ve ark; 1994)

#### 2.4. Diklorometanın Biyodegradasyonu

Son on yılda yapılan üzerindeki çalışmalar klorlu alifatiklerin transformasyonunu katalizleyenin anaerobik mikroorganizmalar olduğunu göstermektedir. Üstelik biyolojik arıtımın iyileştirilmesini sağlamaktadırlar. Blake, (1992)'in araştırmasının genel kapsamı, asetatla zenginleştirilmiş kültürlerle üç klorlu alifatiklerin (diklorometan, kloroform, ve 1,1,1-trikloroetan) transformasyonu üzerinedir.

Zablon (1993), glikoz ve asetatla beslenen anaerobik reaktörde birincil ve ikincil substratlar arasındaki etkileşimleri değerlendirilmesini araştırmıştır. DCM, CF ve 1,1,1-TCA ikincil substratlar olarak kullanılmıştır.

Freedman ve Gossett (1991), diklorometanın (DCM) metanojenik şartlarda büyümeye substrati olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir. PCE ve CT'nin ikisi de

bir ilave büyümeye maddesiyle birlikte yardımcı madde olarak eklendiğinden onların kullanılması farklılık arz etmektedir. 6.3 ve 9.5 mg/l sulu derişimlere denk gelen 8 ila 12  $\mu\text{mol}$  DCM, laboratuar reaktöründen alınmış karma bir likörle aşılanmış 160 ml serum şişelerine eklenmiştir. DCM, kültürlerde tek organik karbon kaynağı olarak eklenmiştir ve şişeler 35 °C sıcaklıkta inkübasyona yatırılmıştır. DCM dozları metanojenez inhibisyonuna sebebiyet vermemek için 12  $\mu\text{mol}$ 'un altında tutulmuştur.

Başlangıç DCM ilaveleri, 10 günlük gecikme periyodundan sonra tamamen ayrılmıştır ve sonraki ilaveler çok az veya hiç gecikme olmadan ayrılmıştır. Artan DCM kitleleriyle (her sonraki gün için 10 ile 200  $\mu\text{mol}$  arasında) şişelerdeki DCM ortalama ayrışım hızları 6.19 ve 7.65  $\mu\text{mol h}^{-1}$  şşe<sup>-1</sup> (şşe başına 100 ml sıvı) arasında gerçekleşmiştir. Metanojenezin kısmi inhibisyonu yüksek derişim düzeylerinde gözlenmiştir. İncelenen bütün CO<sub>2</sub> DCM'nin ayrışımından esas son ürünüdür ve bunu da CH<sub>4</sub> takip etmiştir. Metanojenez inhibe edildiğinde Asetik asit esas oluşan ürünüdür.

Diklorometan karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilen bakteriler, lağımda akan artik maddede (Klecka, 1982), DCM'ya maruz kalmış toprakta (Rittmann ve McCarty, 1980; Stucki ve ark., 1981a) ve saf kültürde (Stucki ve ark., 1981b; Kohler-Staub ve ark., 1986; Scholtz ve ark., 1988) görülmüştür. DCM katabolizminin yaygın olması ve bir tür genetik denetim sisteminin varlığı şaşırtıcıdır. Çünkü DCM için bilinen doğal kaynak yoktur ve DCM antropojenik olarak çevrede II. Dünya Savaşından beri mevcuttur (Holbrook, 1991). Yukarıda belirtilen bütün DCM kullanan kültürler metilotrofurlar ve onların DCM kullanımı sadece anaerobik şartlarda test edilmiştir. Son olarak, bir metanojenik zenginleştirme DCM'yi bozduğu gösterilmiştir ve düşünüldüğüne göre DCM bozunmasından asetojenler sorumludur (Brous-Stromeyer ve ark., 1993).

Diklorometanın aerobik metabolizması, indirgeyici bir enzim olan diklorometan dehalojenaz (Leisinger ve Bader, 1993) katalize edilmektedir ve bu enzim beş metilotrofik bakteri zincirinden (Scholtz ve ark., 1988) elde edilmiştir. N-terminal amino asit sıralarına, kinetik özelliklere, immunolojik bağımlılığa dikkat edilerek bu DCM dehalojenazları iki gruba ayrılmışlardır: grup A ve grup B. Metilotrofik bakteri zinciri DM1, *Hypomicrobium* spp., DM2 ve GJ21 ve

*Methylobacterium organophilum*, DM4 grup A DCM dehalojenazını üretmektedir. *Methylophilus* sp., DM (11) grup B DCM dehalojenazını üretmektedir (Bader ve Leisinger, 1994).

DCM'nin sabit film süspande bakteriler tarafından biyolojik bozunmasını Rittmann ve McCarty (1980) rapor etmişlerdir. Bu bilim adamları aerobik şartlar altında atıksu kanal sistemlerinin DCM'ce zengin suların, sabit film ve batch reaktörlerde bozunabildiğini bulmuştur. Bu M.O.'lar DCM'yi substrat olarak kullanabilmektedirler. Fakultatif metilotrofik DM1 tür bakteriler, (Metilotroflar, metanol, trimetilamin gibi), metandan oluşan diğer bileşikleri kullanabilme yeteneğine sahiptirler. Bu tür, Bruner ve arkadaşları (1980) tarafından izole edildiler. Bu tür kesinlikle aerobiktir, DCM'yi kulanır ve DCM tarafından etkilenir (Stucki ve ark., 1981).

İlk DCM dehalojenleştirme, DM2 türü olan *Hyphomicroium* sp.'den izole edilmiş ve arındırılmıştır (Kohler-Staub ve Leisinger, 1985). Bu DCM dehaalojenleştirme, dihalometanlar için oldukça spesifik bir işlemidir. Daha sonra, DCM'yi kullanabilen diğer aerobik kültürler izole edilmiş ve bu kültürlerin dehalojenlemede benzer verimler sağladığı görülmüştür (Kohler-Staub ve ark., 1986).

DCM uçucu bir klorlu hidrokarbondur. DCM, havalandırma işlemi sırasında uçucu özelliğinin bozulmasından dolayı karbon kaynağı olarak kullanıldığından aerobik bakterilerin büyümeyi zorlaştırmıştır (Bruner ve ark., 1980). Mühendislik açısından DCM'nin anaerobik bozunması avantajlı kabul edilebilir. Çünkü DCM'nin anoksik şartlar altında bozunması havalandırma ihtiyacını ortadan kaldırır, işletme maliyetlerini azaltır ve havalandırma ile partikül halinde havaya karışması önlenmiş olur. DCM'nin metanojenik şartlar altında bozunması 1990'larda rapor edilmiştir (Freedman ve Gosset, 1991; Braus-Stromeyer ve ark., 1993). Denitrifikasyon şartlarında da anoksik DCM bozunması da tespit edilmiştir (Zhongtang, 1997)

## 2.5. Trikloretilen ve Kloroformun Biyodegradasyonu

TCE ve onun metabolik geçişleri yer altı suları için en problemli ve en yaygın problemleridir. Bu bileşik xenobiotik olarak bilinir ancak doğal şartlarda küçük miktarda sentezlenir (Dimmer ve ark., 2001).

Laboratuar ve arazi deneyleri, etan ve etilenle besleme yapılan anaerobik şartlar altında PCE'yi indirgemisti (Suflita ve ark., 1988; Freedman ve Gossett, 1989; Jackson ve Patterson, 1989; Bagley ve Gossett, 1990; Beeman ve ark., 1994; Bradley, 2000; Ellis ve ark., 2000; Flynn ve ark., 2000; Yang ve McCarty, 2000). Bunun yanında hem klorlu (PCE, TCE, vb.) hem de klorsuz (benzen, poliklorlu bifenil, vb.) hidrokarbonlar ile kontamine olan akiferlerde, mineralizasyondan dolayı bazı problemler ortaya çıkabilir ve bu durumda aerobik ve anaerobik arıtma kombinasyonlarına ihtiyaç duyulabilir (Beeman ve Bleckman, 2002). Altı VOC (metilen klorür, klorobenzene, karbon tetrachlorür, kloroform, toluene and tetrakloroetilen) yüksek yoğunlukta reaktöre verilmiştir ve performanslar değerlendirilmiştir. Reaktörde bütün VOC'ler için oldukça iyi verimler elde edilmiştir (% 97). Kloroform, % 97 oranında gideriliyorken asetat ve asetona bozunduğu gözlenmiştir (Narayanan et al., 1993).

Kloroformun mikrobiyal değişmeye dirençli olmasına rağmen, onun indirgeyici deklorinasyonu, karışık metanojenik kültürlerde (Bouwer et al., 1981; Yu ve Simith, 1995), Saf metanojenik kültürlerde (Mikesell ve Boyd, 1990; Bagley ve Gossett, 1995), asetojenlerde (Egli ve ark., 1988; Galli ve McCarty, 1989) ve sulfidojenlerde (Egli ve ark., 1987) görülmüş ve rapor edilmiştir. Bir çok durumda, diklorometan (DCM), kloroform deklorinasyonunun esas ürünüdür (Mikesell ve Boyd, 1990; Galli ve McCarty, 1989; Egli ve ark., 1987) ve bunun yanında CO<sub>2</sub> de üretilebilir (Mikesell ve Boyd, 1990). İndirgeyici kloroform deklorinasyonu, diğer anaerobik şartlarla karşılaştırıldığında metanojenik şartlarda en iyi etkin durumdadır. Çünkü metanojenik şartlar en düşük redoks potansiyelini sunmaktadır. Serbest F<sub>430</sub>'un (Krone ve ark., 1989) ve serbest ve bağlı vitamin B<sub>12</sub>'nin kloroformu *in vitro* indirgeyici deklorine edebileceği (Wood ve ark., 1968) rapor edilmiştir.

DCM'ye nispeten +0.56 V redoksa sahip kloroform bazı anaerobik bakteriler tarafından bir elektron alıcısı olarak kullanılabilir. Sülfidojenik şartlarda (Egli ve ark., 1987) ve metanojenik şartlarda (Egli ve ark., 1988; Galli ve ark., 1989; Mikesell ve ark., 1990; Long ve ark., 1993; Yu ve Simith, 1995) tesis edilen deney şartlarına bağlı olarak son ürünler diklorometan ve/veya CO<sub>2</sub> olacak şekilde, kloroformun anaerobik olarak deklorine edilebileceği gösterilmiştir.

Birincil substrat olarak metanol kullanıldığında, sistemde en az inhibisyon göstermekle birlikte CF'nin en hızlı biyotransformasyon oranları tespit edilmiştir. CF, TCE'den daha hızlı bozunmuştur ve gaz oluşumunda da problem yaşamamıştır (Speece, 1995). Substrat olarak asetat, format ve propiyonat kullanıldığında CF ve TCE sistemde çamuru % 50 inhibe etmiştir (Rhee ve Speece, 1992). CF mikrobiyal bozunma ve klorsuzlaştırmaya karşı dirençlidir. Ayrıca çevrede yarılanma ömrü 1,3 yıl (Dilling ve ark., 1975) ile 5 yıl (Howard ve ark., 1991) arasında olup oldukça uzundur. CF giderilmez ya da klorlu bileşikleri olarak kolayca okside edilebilir (Vogel ve ark., 1987). Aerobik olarak kloroform okside olmaya, klorometan ve DCM'den daha az meyillidir. Kloroform, anaerobik olarak karbon tetraklorür kadar kolay giderilemez. Ancak, aerobik şartlar altında kloroformun metanojenik bakteriler tarafından okside edilebildiği rapor edilmiştir (Starnd ve ark., 1986, Tayler ve ark., 1990).

Kloroform, sülfidojenik ve metanojenik şartlar altında nispeten DCM'ye dönüşür veya CO<sub>2</sub>'ye oksitlenir (Mikesell ve Boyd, 1990 and Long et al., 1993). Kloroformun denitrifikasyon olan ortamlarda deklorinasyonu ile ilgili bilgi yoktur. Diğer trihalometanlara rağmen kloroform denitrifiye şartlarda deklorinasyona tabi tutulamaz (Bouwer ve ark., 1983).

## **2.6. İki Aşamalı Reaktörlerde Poliklorlu Alifatik Hidrokarbonların Biyolojik Bozunumu ve Klorsuzlaştırılması**

Sadece bir bileşigin bozunmasında beslenen bir gruba ihtiyaç duyulandan daha az tür olduğunda biyolojik bozunma oranları, bu bileşiği diğer bileşiklere

parçalayabilecek kadar enerji sağlayabilecek başka mikroorganizmalara bağlıdır. Bu şartlarda bu toksik bileşikler ikincil substratlar olarak bozulur (Kobayashi ve Rittmann, 1982; Rittmann ve ark., 1988). Çoğu evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesinine gelen bu toksik bileşikler 1 mg/L'den daha az konsantrasyondadır (Canviro Consultants, 1987; Kemp ve ark., 2000). Bu konsantrasyon çoğunlukla oksidasyonu, sorpsiyon ve/veya biyodegradasyonla çok daha düşük seviyelere çekilir.

Poliklorlu metan ve etanları yüksek redoks potansiyellerinden dolayı aerobik şartlarda mineralize etmek zordur (Vogel ve ark., 1987). Daha önceleri anaerobik şartlar altında klorlu hidrokarbonlar nispeten klorsuzlaştırılmıştı. Ancak bu durumda sıklıkla tamamlanmamış deklorinasyon ara ürünlerini birikimi oluşturmaktadır (Yu ve Smith, 1995). Bu ürünlerin çevreye verilmesi uygun değildir ve daha fazla arıtma ihtiyaç duyulmaktadır.

Hibrit (anaerobik/aerobik ve aerobik/anaerobik) prosesler atıksu arıtımında başarı ile kullanılmaktadır. Hibrit aerobik/anaerobik sistemler ikincil atıksu ve çamur arıtımında kullanılmaktadır (Cheremisinoff, 1994). Poliklorlu hidrokarbonların direncinden dolayı hibrit sistemlerin bu çeşidi poliklorlu bileşik içeren atıksu arıtımı için uygun değildir. İlk anaerobik fazda, deklorinasyon sonucunda çok az deklorinasyon ürünü kalır. Ancak kalan ürünler ikinci faz olan aerobik sistemde kolayca okside olurlar. Aerobik faz havalandırmaya ihtiyaç duyar ve okside olan ürünler hava kirliliğine neden olurlar. Oysa anaerobik şartlarda hava kirliliği oluşmaz. Üstelik biyoreaktörlerin gelişmesi, anoksik şartlar altında klorlu alifatiklerin biyolojik bozunması ve mineralize olması açısından önemlidir.

## **2.7. Genel Serum Şişesi Metodu**

PCE ve TCE ayırtımını değerlendirmek için genel serum şişesi metodу Freedman ve Gossett (1989) tarafından tanımlanmıştır ve bu teknigin değişik çeşitleri diğer araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır. Bu teknikte (Freedman ve Gossett)'in 160 ml serum şişeleri anaerobik laboratuar reaktöründen alınmış biokütle ve süpernatant ihtiva eden 100 ml sıvıyla doldurulmuştur. Bu aşı, büyümeye için

gerekli besleyici ortamla birlikte litre başına 50 mg yardımcı substrat (glikoz, metanol, asetik asit veya sodyum format) ihtiva etmiştir. Besin ortamı şunları ihtiva etmektedir : NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, az miktarda metal, resazurin, Na<sub>2</sub>S, FeCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> ve maya özü.

Şişeler, teflon çizgili lastik bölme ve alüminyum krep kapaklar kapatılmıştır. Sonra bu şişelere 0.5 ile 0.75 mg/l arasında değişen miktarlarda kirletici (burada PCE veya TCE) eklenmiştir. İnkübasyon; kayıpları önlemek için sıvı septuma (bölmeye) temas içinde, hareketsiz olarak 35 °C'de gerçekleştirilmiştir. Diğer çalışmalarda (Galli ve McCarty, 1989) serum şişeleri döner çalkalayıcıya (ya da tuzlukta) yerleştirilmiştir.

Zamanla uçucu organik bileşiklerin tepkisi, üst boşluğu örneklerinin bir gaz kromatografina (GC) enjekte edilmesiyle rutin belirlenmiştir.

## 2.8. Tetrakloretilenin Biyodegradasyonu

PCE ve TCE gibi klorlu hidrokarbonlar yüzey kaplamaları, kuru temizleme, yağ alma işlemleri ve kimyasal feed-stock alanları gibi oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır. Klorlu solventlerin yasal olmayan atık boşaltım işlemlerinin bir sonucu olarak çevrede farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır. PCE insanlar için hem toksik hem de kansinojen olduğu için dikkate alınmaktadır (Ensley, 1991). Bunlar büyük yer altı suyu kontaminantları olduğu için dikkate alınmalı ve mikrobiyal bozunmaları geliştirilmelidir (Tandol ve ark., 1994). Anaerobik şartlar altında PCE için, deklorinasyon kapasitesine sahip metanojenler, süfat bakterileri ve nitrat giderici bakteriler içeren çeşitli mikrobiyal gruplar vardır (Chu ve Jewell, 1994). Daha önceki çalışmalar organik sedimentlerdeki *Methanosarcina* ve *Desulfomonile tiedjei* DCB-1'in spesifik türleri ile (Fathepure ve ark., 1987) karışık film reaktörlerinde (Vogel ve McCarty, 1985) PCE, sırayla TCE'ye, DCE'ye, VC'ye ve CO<sub>2</sub>'ye dönüştürmektedir (Parson ve ark., 1984). Atıksuyun UASB ile anaerobik olarak arıtımı uygulamaları bulunmaktadır (Lettinga ve ark., 1980).

Bir biyotik anaerobik ortamda perkloroetilenin akibetini öğrenmek için birkaç toplu test yapılmıştır. Freedman ve Gossett (1989), PCE ve TCE'nin klorlu olmayan son ürün etilene tamamen deklorinasyonunu bildirmiştirlerdir. Onların çalışması; 35 °C sıcaklığındaki metanojenik şartlarda yarı sürekli, serum şişelerinde gerçekleştirılmıştır. Dört değişik yardımcı sütstrat incelenmiştir : metanol, glikoz, asetik asit ve sodyum format. Deneyler için kullanılan orijinal anaerobik biokütle bir atıksu arıtma tesisinden elde edilmiş ve bir anaerobik laboratuar inkübatöründe saklanmıştır. Bundan dolayı, biokütle bir karma kültürdür ve hiçbir spesifik organizma tespit edilmemiştir.

Deney sonuçları, biyolojik redüktif deklorinasyonun Şekil 2.1'de gösterildiği gibi gerçekleştiğini göstermektedir. Perkloroetilen (0.5 mg/l) ve trikloroetilen (1 mg/l) 2-3 günde tamamen dönüştürülmüştür. Vinil klorür birikmiştir ve etilen tekrarlanan PCE ilavelerinden sonra ortaya çıkmıştır. Hız sınırlandırıcı adım, VC'nin etilene dönüşümünde gözlenmiştir ve şişede vinil kloridin tamamen deklorinasyonuna hiçbir zaman erişmemiştir. Metanol, PCE ayrışım hızını dengeleme ve VC'nin etilene dönüşüm miktarı açısından en etkili elektron vericisi olarak tespit edilmiştir.

2 - Bromoetansulfonik asit (BESA), bir metanojenik inhibitör PCE ve TCE'nin redüktif deklorinasyonunda metanojenlerin rolünü belirlemek için kullanılmıştır. İhibitörün eklenmesiyle birlikte, TCE ayrışımı ve metan üretimi hemen durmuştur. İhibitörün tekrarlamalı ilaveleri PCE ayrışımının durdurulması için gerekmistiştir ve 1,2-DCE ve TCE birikimi gözlenmiştir. Araştırmacılara göre bu sonuçlar, PCE ve TCE'nin redüktif deklorinasyonunda metanojenlerin kilit rol oynadığını ve bundan dolayı sisteme metanojenleri dengelemenin önemini olduğunu düşündürmektedir. PCE ayrışımı hemen durmamıştır ve anaerobik kültürün inhibitörü ayırtıldığından şüphe duyulmaktadır.

Fathepure ve Boyd (1988), orta Michigan'daki 4 değişik atık su arıtma tesislerinden alınmış anaerobik çamurlarla PCE'nin redüktif deklorinasyonunda metanojenlerin rolünü incelemiştir. Serum şişelerinde PCE derişimi 1 mg/ml olmuştur ve metanol ve asetat primer elektron vericileri olarak tanıtılmıştır. PCE, inkübasyonun ilk haftasında 250 nmol/L.d başlangıç hızda TCE'ye ayrılmıştır ve ikinci haftada 445 nmol/L.d hızda ayrılmıştır. TCE, ilk haftada 175 nmol/L.d hızda

birikmiştir ve sonra derişimler düşmüştür ve bu da onun alt klorlu bileşiklere dönüştüğünü düşündürmektedir ve buna rağmen bu bileşikler tespit edilememiştir. 5 mM BESA (bir metanojenik inhibitör) eklenmesiyle PCE deklorinasyonunda bir düşüş gözlenmiştir ve bu da metanojenik bakterilerin PCE ayrışımında doğrudan rolünün olduğunu göstermektedir. Test edilen iki çamur diğer ikisiyle karşılaştırıldığında önemli düzeyde aktivite göstermiştir. Bu farklılıklar için yazarların önerdiği sebeplere spesifik mikroorganizma gruplarının varlığı/yokluğu ve spesifik elektron alıcı/vericilerin varlığı/yokluğu da dahildir. Toksinlerin mevcudiyeti aktiviteyi sınırlamış olabilir ve çamurun önceden klorlu bileşiklere maruz kalması çamurun toksik maddeye alışmasına neden olmuş olabilir.

Fathepure ve Boyd (1988), yine metanojenlerin PCE'yi dönüştürebileceğine dair doğrudan kanıt elde etmişlerdir. Bu kanıt, bir gecikme süresi olmadan  $56 \text{ nmol L}^{-1} \text{ hafta}^{-1}$  ortalama hızla PCE'yi deklorine eden bir metanojen olan *Methanosarcina mazei*'nin saf kültürünün kullanılmasıyla elde edilmiştir.

Fathepure ve ark., (1987), PCE'nin deklorinasyonunda başarılı olan spesifik anaerobik bakterileri tespit etmiştir. İki asetat kullanan metanojenik bakteri önemli ölçüde PCE deklorinasyonunu gerçekleştirmiştir. *Methanosarcina* sp. ve Ms. mazei'nin ikiside bir gecikme süresi olmadan 1 mg/L PCE'yi TCE'ye deklorine edebilmişlerdir. DCB-1 (bir saf kültür dehalogenatörü) olarak bilinen zorunlu bir anaerob, *Methanosarcina* sp. ve *M.mazei* için gözlenenden PCE'yi üçle beş kez daha hızlı deklorine etmiştir. DCB-1 son zamanlarda Desulfomonile tiebjei (Townsend ve Suflita, 1997) olarak tespit edilmiştir. DCB-1 bir metanojenik ortamda büyütüldüğünde yüksek PCE dönüşüm hızına ulaşılmıştır ve maksimum TCE büyümeye substrati olarak asetat yerine metanol kullanıldığından elde edilmiştir. PCE'nin %100 dönüşümü gerçekleşmemesine rağmen araştırmacılar şaşırılmamışlardır, çünkü daha doğal şartlardaki karma konsorsiyumlardan ziyade saf kültürlerde anaeroberin daha az aktifliği genel özellikleidir. Bu bulgular öemlidir, çünkü *Methanosarcina* sp. anaerobik ortamlarda yaygın olarak bulunur.

Distefano et al. (1991), Metanojenezin yokluğunda anaerobik kültür tarafından yüksek derişimlerdeki PCE'nin reduktif deklorinasyonu bildirmiştir. Metanojenik kültürler başlangıta Freedman ve Gossett (1989)'ın tanımladığı biçimde geliştirilmiştir. Serum şişeleri testi; yarı devamlı temelde, 35 °C sıcaklıkta, metanol

da karbon kaynağı olarak gerçekleştirılmıştır ve burada PCE derişimleri 91 mg/L'dir. Her bir sonraki PCE derişimi deklorinasyon verilen düzeyde belirlendikten sonra arıtılmıştır. 150'inci günde, PCE en yüksek derişimine ulaştığında metan üretimi durmuştur ve çalışmanın kalanında da üretilmemiştir. Bu sürede PCE'nin dönüşümü devamlıdır ve VC'nin etilene dönüşümü artmıştır. PCE iki gün içinde %80 etilene %20 VC'ye dönüşmüştür ve deklorinasyon hızı 275 nmol/L.d gibi yüksek bir hız ulaşmıştır. TCE ve DCE izomerlerinin önemsiz miktarları gözlenmiştir. Elektron dengesinin gösterdiği göre metanolun üçte ikisi asetat üretmek için kullanılırken kalan üçte biri redüktif deklorinasyonda kullanılmıştır. Yüksek düzeydeki PCE'nin metanojenezi inhibe ettiği sonucuna varmışlar ve diğer mikroorganizmaların esasende asetojenlerin asetat biriminin gözlenmesinden dolayı PCE'nin deklorinasyonunda rol alabileceğini öngörmektedir. Buna rağmen onlar, düşük derişimlerdeki PCE miktarlarında metanojenlerin redüktif deklorinasyonun yavaşlatıcı olabileceği ihtimalini de göz ardi etmemektedirler.

De Bruin ve ark., (1992), tarafından gerçekleştirilen toplu deneylerde, PCE'nin tamamen etilene dönüşümünün gözleendiği anaerobik bir sütundan alınmış biokütle aşısı olarak kullanılmıştır. Sütunu biokütle karışımı Rhine nehri suyunun (Hollanda) 1/3 karışımı ve şeker pancarı atık suyunun arıtılması için kullanılan anarerobik çamur reaktöründen alınmış granüler toprak anaerobik çamurundan oluşmaktadır. Laktat elektron vericisi olarak kullanılmıştır ve yaklaşık 0.6 mg/l PCE serum şişelerine eklenmiştir. 16 günlük test süresinden sonra şişelerde sadece etilen bulunmuştur. TCE, C1S-DCE ve VC'nin ara molekülleri bir süre içerisinde gözlenmiştir.

Long ve ark., (1993) tarafından gerçekleştirilen anaerobik serum şişeleri testlerinde kloroform (CF), karbon tetraklorür (CT), 1,1-dikloroetan (1,1-DCA), 1,1,1-trikloroetan (1,1,1-TCA), hekzakloroetan (HCA), 1,1-dikloretilen (1,1-DCE), trans-1,2-dikloretilen(T-1,2-DCE), trikloretilen (PCE), 2-klorpropilen (2-CP), 1,1-diklorpropilen (1,1-DCPE) ve 1,2,3-triklorpropan (1,2,3-TCP) ihtiyaç eden klorlu alifatik bileşik karışımı serum şişelerine ilave edilmiştir. Aşı, bir toplu besleme reaktöründen alınmıştır ve bu aşısı anaerobik biokütleden oluşmaktadır. Glikoz, fenol, benzoat, asetatın eşit KOİ ilaveleri karbon kaynağı (750 mg/l derişime kadar) olarak kullanılmıştır ve metanoldan 197 mg/L KOİ eklenmiştir. Çünkü metanol klorlu bileşikler için taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bireysel klorlu organik derişimler 120

mg/l derişimlerde eklenmiştir. PCE'nin tamamen kaybolması 60 gün almıştır ve PCE için maksimum 30 mg/g VSS-gün özel ayrışım hızı gözlenmiştir. COD besleme derişimlere dayalı, teorik değerlere yaklaşan metan üretim ölçümleri aktif metanojenik kültürün delilidir.

Klorlu organik bileşiği sadece PCE olan ve aynı işletme şartlarına sahip ayrı bir serum şışesi testinde PCE için spesifik ayrışım hızı 780 mg/g VSS-gün olarak belirlenmiştir. Spesifik ayrışım hızındaki bu artış, tek başına beslenmesinden ziyade diğer klorlu organik bileşiklerin bir karışımında saklandığında her bir klorlu bileşik için dehalojenasyon hızının düşük olduğunu göstermektedir.

Butirik asit, etanol, laktik asit ve propionik asit PCE'nin redüktif deklorinasyonuyla bağlantılı olarak elektron vericileri olarak değerlendirilmektedir (Fennal ve Gossett, 1997). Hem uzun süreli, hem de zamana bağlı çalışmalar gerçekleştirılmıştır. Testler, uzun dönem testlerde 18 mg/l PCE'nin tekrarlamalı ilaveleri ve kısa süreli testte ise 18 mg/l PCE'nin 1 defa eklenmesiyle serum şışeleri kullanılarak gerçekleştirılmıştır. Uzun süreli gözlemler, deklorinasyon seviyesine nazaran değişik elektron vericileri arasında önemli bir fark göstermemiştir. VC ve etilen değişik vericiler arasında karşılaştırılabilir miktarlarda üretilmiştir. Kısa süreli çalışmalar, yavaş ayırtoran butirik asit ve propionik asitin toplam PCE deklorinasyonunu genellikle vinil klorid ve etilenin son ürünlerine kadar desteklediğini göstermektedir. Etanol ve laktik asit, PCE'nin başlangıçta hızlı deklorinasyonuna neden olmuştur, fakat elektron vericisi bittiğinde deklorinasyon önemli ölçüde yavaşlamış ve önemli miktarlarda PCE kalmıştır ve yavaş ayırmıştır. Bu sonuçlar, hangi bileşliğin PCE deklorinasyonu için en iyi elektron vericisi olduğuna karar vermemizi zorlaştırmaktadır.

## 2.9. Karbon Tetraklorür

Karbon tetraklorürü ayırtabilecek spesifik bakteriyel kültürlerle ilgili önemli araştırmalar yapılmıştır. Egli ve ark., (1987), sülfat indirgeyicisi *Desulfobacterium autotrophicum*'un saf kültüründe CT'nin CF ve DCM'ye redüktif deklorinasyonunu

gözlemiştir. Tam dönüşüm 6 gün içinde gerçekleşmiş ve genellikle CF ve az miktarda DCM ile sonuçlanmıştır. DCM derişimi, CF derişiminin azalmasıyla artmıştır ve DCM'nin önemli bir dönüşümü olmamıştır.

Benzer sonuçlar Egli ve ark., (1988) tarafından gözlenmiştir. *Desulfobacterium autotrophicum*, *A. woodi* ve *C. thermoaceticum* CT'yi CF'ye ve DCM'ye ayırtabilmişlerdir. *Desulfobacterium autotrophicum* CT'yi çoğunlukla CF'ye ve az miktarda DCM'ye indirgemisti. CT'nin tamamen kaybolması 18 gün almıştır. Uzatılmış inkübasyon periyodundan sonra CF derişimi DCM girişiminin sırasıyla artmasıyla azalmıştır. Asetojen *A. woodi* aynı miktarda CT'yi ( $80 \mu\text{M}$  veya  $12.3 \text{ mg/l}$ ) 3 günde tamaen ayırtmıştır ve sadece DCM inkübasyon periyodunun sonunda geri kazanılmıştır. CF, geçici ara ürün olarak tespit edilmiştir. Sadece  $8 \mu\text{M}$  DCM inkübasyon sonunda geri alınmıştır ve bu da orijinal CT'nin %90'ının bilinmeyen son ürünlerde ayırtmasına yol açmıştır. Radyoaktif izleme testleri bu son ürünlerin büyük miktarda  $\text{CO}_2$  olduğunu belirtmektedirler. Asetat, piruvat ve hücre maddesi de CT karbonuna denk gelmektedir.

Galli ve McCarty (1989), bir anaerobik büyümeye bioreaktöründen alınmış atıkta *Clostridium* sp. olarak belirlenen katı anaerobik bir bakteri tespit etmişlerdir. Serum şişeleri,  $100 \text{ mg/l}$  derişimde CT ile doldurulmuş ve  $35^\circ\text{C}$ 'de inkübasyona yatırılmıştır. CT'nin mevcudiyetinde *Clostridium* sp. kültürleri CT'yi CF ve DCM'ye indirgeyici deklorine etmede etkilidir. CF'nin oluşmasına neden olan biodönüştüm ilk günde ortaya çıkmış ve bu, CF'nin %50'sine denk gelmektedir. Bu CF sonra DCM'ye ayırtmış ve CT'nin %8 teorik miktarına yol açmış ve kalanlarda belirlenmemiş ürünlerdir.

Criddle ve ark., (1990) CT için ayırtım mekanizmasının *Escherichia coli* C-12 kültürlerinde elektron alıcı şartlarına bağlı olduğunu belirlemiştir. Dört değişik ortam kültürleri yetiştirmek için kullanılmıştır. Bu kültürler aerobik solunumu, nitrat solunumu, fumarat solunumu ve fermantasyonu destekleyen ortamları ihtiva etmişlerdir. Solunum yapan kültürlerde esas elektron vericisi gliseroldur. Glikoz ve hidrojen ise fermantasyon yapan kültürlerde eklenen tek sübstratlardır. Oksijen ve nitratın kullanımı, CT'nin dönüşümünü engellemiştir, buna rağmen, fumarat solunumu yapan şartlarda CT;  $\text{CO}_2$ , CF ve yeni bilinmeyen bileşiklere dönüşmüştür.

Fermantasyon şartları daha fazla CF'nin üretimine neden olmuştur. Az miktarda CO<sub>2</sub> üretimi ve CT'den hücreye bağlı karbon tespit edilmiştir.

Petrovskis ve ark., (1994), elektron alıcılarının ve vericilerinin *Shewanella putrefaciens* zinciri MR-1 tarafından gerçekleştirilen CT dönüşümü üzerindeki etkisi üzerine bir araştırma yapmıştır. Bu türün elektron alıcısı olarak mangan (IV) ve demir (III) oksidlerini, nitratı ve fumaratı kullandığı bilinmektedir. Dönüşümün hızı ve derecesi açısından KT en etkin biçimde demir (III) solunumu şartlarında deklorine edilmiştir. Laktat ve hidrojen bütün durumlarda elektron vericileri olarak kullanılmıştır. CF esas dönüşüm ürünüdür ve CT'nin yaklaşık %50'sinin hücreye bağlı maddeye ve az miktarda CO<sub>2</sub>'ye ve belirlenmemiş sulu ara ürünlere dönüştüğü tespit edilmiştir. Daha az klorlu ürünler, CF ve DCM izole bakteriyle ferment edilmiştir ve hiçbir deklorinasyon ürünü tespit edilmemiştir. Bu aktivite eksikliğinin klorlu bileşiklerin redoks karakteristiğinden veya yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karbon tetraklorürün biodönüştümü üzerinde sübstart derişiminin etkisi Doong ve Wu (1995) tarafından incelenmiştir. Taiwan Sugar Co. atık su arıtma tesisinin (Hsinchu Taiwan) anaerobik kazanından alınmış bir anaerobik karma kültür aşısı olarak kullanılmıştır ve 0-30 mg/L arasında değişen derişilerdedir. Bu derişim 100 ile 1000 mg/L arasında değişen CT derişimlerinin artmasıyla devamlı artmıştır. Bu çalışmada, CT'nin (100 mg/L) %99.9'u 15 günde tüketilmiştir ve burada yardımcı madde 5 mg/L'dir. 30 mg/l asetik asit eklendiğinde aynı miktarda CT sadece 6 günde tüketilmiştir. Klorlu organik bileşigin başlangıç derişimi arttıkça CT'nin %99.9 tüketimine daha uzun zamanda erişilmiştir. Hiçbir yabancı madde ihtiva etmeyen şişeler CT'nin %99.9'unu 32 günde dönüştürmüştür ve bunu nedeni de orijinal ortamda kalıntı bileşiklerin olmasından dolayıdır. CF üretilmiştir ve CT'deki azalmayla korelasyona sahiptir. Dönüştürülen toplam CT'nin düşük bir derişimi Galli ve McCarty (1989) tarafından bildirilen %55'in tersine CF (15-20%) olarak gözlenebilir. Eğer bu dönüşüm yollarının değişiminin veya daha fazla CF dönüşümünün sonucu ise bunu belirlemek için yeterli bilgi yoktur.

CT'nin bioayırımı üzerinde sübstrain etkisi de Doong ve Wu (1995) tarafından incelenmiştir. Glikoz, asetat ve hümik asit karbon kaynağı olarak değerlendirilmiş ve aynı aşısı (yukarıda tanımlanan) kullanılmıştır. Asetatla beslenmiş serum şişeleri,

hümik asitle veya glikozla beslenmeden daha çok, CT'yi (orijinal sıvı derisi 100 mg/l) ayırtımada daha çok etkindir. 60 gün sonra %48'i asetat ilavesiyle ayırtmıştır. Halbuki glikoz ve hümik asitle beslenen şişelerde %35-%33 ayırtım etkinliği gözlenmiştir.

**Çizelge 2.4.** Anaerobik serum şisesi testindeki maksimum spesifik ayırtım hızları (Long ve ark., 1993)

BİLEŞİKLER	BOZUNMA ORANI, $\mu\text{g/g VSS.gün}$
CT, CF, HCA	>60
1,1,1-TCA	65
1,1-DCE, TCE	35-40
PCE	30
C-1,2-DCE	70
DCM	20

CT, Long ve ark., (1993) tarafından gerçekleştirilen serum şiseleri testlerinde değerlendirilen 12 klorlu alifatik bileşiklerden biridir. Kısım 2.2.1.2'de tanımlanan deney düzeneği buradada aynı biçimde geçerlidir. Ayırttığı bileşik CF ile birlikte CT, ilk örneklemme günü olan altıncı günde serum şiselerinde bitmiştir. DCM derişiminde bir artış gözlenmiş ve sonradan tamamen kaybolmuştur. Karışında değişik bileşikler için nispi ayırtım hızları Çizelge 2.4'de gösterilmiştir. Sonuçlar, CT'nin en hızlı biçimde ayırttığını ve bunu da PCE ve DCM'nin takip ettiğini göstermektedir.

**Çizeğe 2.5.a.** Karışık kültür kullanılan bazı deneylerden elde edilmiş sonuçların özeti

Referans	Bilesik	Substrat	Biyomas kaynağı	Sonuçlar
Freedman ve Gossel, 1989	PCE (0,5 mg/L) TCE (1 mg/L)	Metanol, glikoz, asetik asit, sodyum format	Bir anaerobik reaktörde oluşturulmuş çamur	-Toplam dönüştüm için 2-3 gün - VC birikimi - Etilen bulundu
Fathpure ve Boyd, 1988	PCE (1 mg/L)	Metanol, asetat	4 Farklı anaerobik sistemlerden alınan çamur	- PCE bozunumu :250 nmol. <sup>1</sup> Gün <sup>-1</sup> - TCE birikimi : 175 nmol. <sup>1</sup> Gün <sup>-1</sup>
DiStefano et ve ark.,1991	PCE (~91 mg/L)	Metanol	Bir anaerobik çürüttüdüden alınmış çamur	- %80 etilen - İki gündə % 20VC - 4 gün sonra % 1'in altında
Freedman ve Gossel, 1991	DCE (Her bir sonraki günde 10-200 µmol	DCM	Laboratuvar ortamında geliştirilmiş karışık kültür	- DCM bozunumu : 6,19-7,65 µmol/saat. şişe
De Bruin ve ark., 1992	PCE (0,6 mg/L)	Laktat	Nehir çökeltisi ve anaerobik toprak çamuru	- TCE, Cis-DCE, VC ara ürünleri - 16 gün sonra sadece etilen bulundu

**Çizelge 2.5.b.** Karışık kültür kullanımları bazı deneylerden elde edilmiş sonuçların özeti

Referans	Bileşik	Substrat	Biyomas kaynağı	Sonuçlar
Long ve ark., 1993	PCE, TCE, DCE, CT, CF 120 µg/L	Metanol, glikoz, asetat, fenol, benzoat	Bir batch reaktörden alınmış çamur	- DCM, VC, c-1,2-DCE bulundu - Karışık kültürde PCE bozunumu : 30 µg/g VSS-gün
Fennel ve Gosset, 1997	PCE (18 mg/L)	Butirik asit, etanol, laktik asit, propiyonik asit	Metanol, PCE ve mayaya zenginleştirilmiş çamur	- VC ve etilen
Doong ve Wu, 1995	CT (100-1000 µg/L)	Asetik asit	Şeker endüstriyeli anaerobit tesisinden alınmış karışık kültür	- Yeterli elektron vericisi ile birlikte %99,9 ayrışma
Prakash ve Gupta, 2000	TCE (5-50 mg/L)	Sodyum asetat, metanol, aseton	Bir UASB reaktöründen alınmış granül çamur	- 12 saatte % 98,5 PCE giderimi

Tek karbon kaynağı olarak DCM ile beslendiğinde metan üretiminin tüketilen DCM'ye teorik oranı 0.5 mol CH<sub>4</sub>/1mol DCM çıkmıştır. Deneysel sonuçlar, 0.492 mol CH<sub>4</sub>/1mol DCM oranını göstermiştir. DCM ilaveleri durdurulduğunda, metan üretimi düşmüştür. Bu deneysel oran DCM'nin büyümeye substrati olarak rol alabileceği hipoteziyle tutarlıdır.

Metanojenik inhibitörün eklenmesiyle, DCM ayrışımı devam etmiştir. Metanojenik olmayan şartlarda DCM ayrışımının esas ürünü asetikasittir ve bu da bir asetojenin mevcut olduğunu göstermektedir. Tek karbon kaynağı olarak DCM eklendiğinde büyümeyenin büyük bir kısmını metanojen olmayanlar gerçekleştirmiştir. Bu faktörlerin bileşimi, DCM ayrışımından onun bir kısmını CO<sub>2</sub>'ye ve kalanını da asetata ayırtoran metanojen olmayanların sorumlu olduğunu göstermektedir. Metanojenler sonra DCM ayrışımının ürünlerini CH<sub>4</sub>'e dönüştürmüştür (Wells, 1998).

Hughes ve Parkin (1992), her bir bileşigin dönüşüm hızları üzerinde yüksek derişimli klorlu alifatiklerin karışımlarının etkilerini araştırmışlardır. Onların çalışmalarında kullandıkları üç klorlu organik bileşik diklorometan, CF ve TCA'dır ve asetat-elektron vericisi olarak görev yapmaktadır. Serum şişeleri doldur ve çıkar temelde 20 °C sıcaklıkta işletilmiştir. Periyodik olarak klorlu alifatik bileşikler olan bir laboratuar reaktöründen oluşmuş bir biokütle aşısı oluşturulmuştur ve DCM'nin derişimi 5 mg/L'dir. DCM hem tek başına hem de karışımda dönüştürülmüştür. 10 ila 15 günlük alışma süresi gerekmıştır ve DCM'nin erime hızı diğer klorlu organik bileşiklerin varlığıyla artmıştır. DCM'nin varlığı kloroform ayrışımının gerçekleşmesi için gerekli olmuştur.

Önceden tanımlanmış aynı set serum şişeleri testlerinde Long ve ark., (1993) CT ve CF'nin durumunu incelemiştir. İki bileşik de DCM derişimindeki artışla birlikte hızlıca kaybolmuştur. DCM sonra anaerobik şartlarda 20 mg/g VSS-d hızında ayrılmıştır. Bu sonuçlar DCM'nin CT ve CF'nin ara ayrışım ürünü olduğunu öngörmektedir.

Hughes ve Parkin (1996), klorlu alifatiklerin karışımında bireysel dönüşüm hızlarını belirlemiştir. DCM, CF ve TCA çalışma için seçilmiştir. Toplu testler; DCM, CF ve TCA için sırasıyla 2 ve 5 mg/l, 0.125 ve 0.250 mg/l ve 0.25 ve 1.0 mg/l klorlu organik derişimlerde yukarıda tanımlananlara benzer biçimde gerçekleşmiştir.

DCM dönüşümü, bu sistemlerde gözlenmemiştir. Bu çalışmadan elde edilen ilginç bir noktada; DCM, CF ve TCA'nın asetat kullanımını düşürmeleridir. Bütün durumlarda, CF ve engelleyici madde olarak bulunmuştur ve DCM de en az engelleyici maddedir.

Hughes ve Parkin (1996) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ki bu çalışmada asetat kullanımı üzerinde klorlu organik bileşiklerin etkisi incelenmiştir ve DCM dönüşümü gözlenmemiştir. Bu sonuç, biokütlenin DCM'ye önceden alışmasından kaynaklanmaktadır. DCM derişiminde bir artış gözlenmiş ve sonradan tamamen kaybolmuştur. Karışında değişik bileşikler için nispi ayrışım hızları Çizelge 2.5'de gösterilmiştir. Sonuçlar, CT'nin en hızlı biçimde ayırttığını ve bunu da PCE ve DCM'nin takip ettiğini göstermektedir.

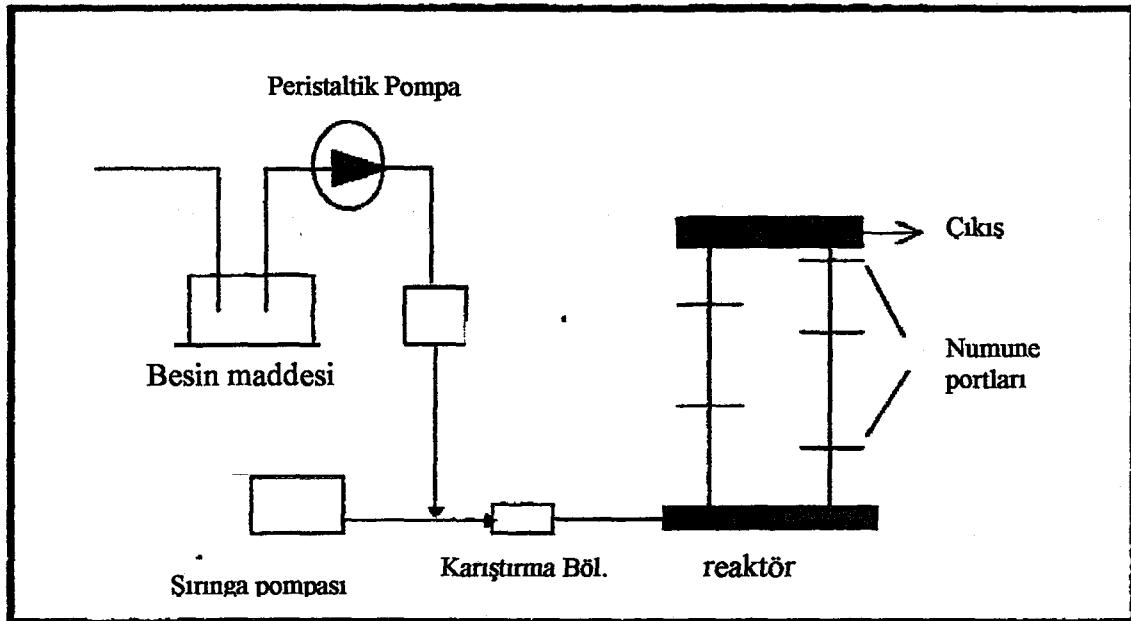
## **2.10. Sürekli Akış Reaktörü Çalışmaları**

Vogel ve McCarty (1985), anaerobik akış reaktörlerinde PCE'nin tepkisini incelemiştir. Bir çalışmada; iç çapı 2.5 cm, yüksekliği 22 cm ve 3 mm ebatlarında cam parçalarla doldurulmuş iki reaktör seri olarak düzenlenmiştir. Reaktörler 22 °C sıcaklıkta anaerobik şartlarda çalıştırılmıştır ve bu iki reaktör bu çalışmadan önce birkaç yıl çalıştırılmıştır. Reaktör devamlı 100 mg/L sodyum asetat ihtiyaca eden bir çözeltiyle beslenmiştir. 10 ml gaz geçirmez şiringayla bir PCE ve asetat çözeltisi ikinci sütuna (110 mg/L PCE ve 540 mg/L asetat ) verilmiştir ve 1:44 oranında birinci sütundan alınmış atık maddeyle karıştırılmıştır ve bu da ikinci sütuna 20 mg/l PCE ve 100 mg/l sodyum asetatın verilmesine neden olmuştur. 7 aylık işlem süresinden sonra ikinci sütun 4 günlük sıvı engelleme süresinden sonra işletilmiştir ve normal PCE derişimi 30 mg/L'ye düşmüştür.

İkinci çalışmada, 20 cm iç çaplı ve 200 cm yüksekliği olan daha büyük plastik reaktör kullanılmıştır. 35 °C sıcaklıkta işletilmiştir ve metanojenik bakteriyel biofilmi destekleyen düz kuvarsit taşlarla doldurulmuştur. Aseton, izopropanol, oksijen, 1,1,1-trikloretan, PCE, TCE, fosfat ve amonyum, az miktarda besin ihtiyaca eden steril olmayan çözelti 10 °C'de cam şişede tutulmuştur ve peristaltik pompayla reaktöre

verilmiş ve bu da 6 günlük HRT süresine neden olmuştur. Reaktörde aktif metanojenik şartlar birkaç yıldan sonra olmuştur. Reaktör yüksekliği üzerindeki değişik örneklemeye portlarından alınmış örnekler üzerinde analiz yapılmıştır. İlk reaktör çalışması sonuçları %99 PCE ayrışımını göstermiştir. TCE, DCE ve VC tespit edilmiştir, fakat miktarı belirlenmemiştir. İkinci çalışmada büyük anaerobik reaktör sütununun ilk 10 cm'sinde PCE'yi 300 mg/L'den 5 mg/l'ye dönüştürmüştür. Biraz DCE tespit edilmiştir, fakat VC devamlı PCE ve TCE kayboldukça artmıştır. 10 günlük işlemden sonra 110 cm yükseklikte vinil klorid derişimi 290 µg/l olarak gerçekleştirılmıştır. 22 günlük işlemden sonra 50 cm yükseklikte bulunan en yüksek vinil klorür derişimi 57 µg/l'dir ve bu da biodönüştümün gerçekleştigini göstermektedir. Buna rağmen, vinil kloridin tamamen kaybolması gözlenmemiştir.

De Bruin ve ark. (1992), 25 cm yüksekliği, iç çapı 5.5 cm olan ve polivinil klorürden yapılmış sabit yataklı anaerobik reaktörü kullanarak deneyler yapmıştır. Şeker pancarı atık suyunun arıtılmasında kullanılan anaerobik granüler çamurla birlikte Rhine Nehri anaerobik çökeltileri aşısı olarak kullanılmıştır. Reaktör yukarıya akış modunda beslenmiş ve bir anaerobik mineral ortam silikon borularla donanmış bir peristaltik pompayla verilmiştir. Ortam, oksijeni tamamen ortadan kaldırılmak için  $\text{Na}_2\text{CO}_2$  ile temizlenmiştir. PCE'nin stok çözeltileri bir şırınga pompaıyla verilmiştir. Bir gaz değişim odası, silikon borulara sızmış olabilen oksijeni çıkarmak için kullanılmıştır. Reaktörün şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** DE Bruin et al. (1992) tarafından kullanılan sabit yatak sütun sisteminin bir şeması

Elektron vericisi laktattır ve laktat PCE ile birlikte şırınga pompasıyla eklenmiştir. Başlangıç PCE normal derişimi yaklaşık 0.1 mg/L olup ve aşamalı olarak 1.5 mg/L'ye yükselmiştir. Reaktör 20 °C ve 10 °C sıcaklıkta ve 6 saatlik hidrolik alikonma süresinden (HRT) sonra çalıştırılmıştır.

Bir anaerobik granüler çamur ve temiz kum karışımı (3:1) ayrı bir reaktörde ıslak olarak paketlenmiştir ve 0.08 mg/l normal PCE derişiminde ve 24 saatlik HES süresinden sonra 60 gün işlenmiştir. Bu, anaerobik çamurun tek başına redüktif deklorinasyon potansiyelini belirlemek için gerçekleştirilmiştir.

2 hafta çalışma süresinden sonra TCE, cis-1,2-DCE ve VC sabit yatak reaktörün atık maddesinde tespit edilen bileşiklerdir. 105'inci gündeki derişim profilleri PCE'nin adım adım deklorinasyonunun TCE, cis-1,2-DCE, VC ve etilen adımlarını takip ettiğini göstermekte ve etilen de etana indirgenmiştir. 250 ve 300'üncü günler arasında sütun durağan durum şartlarında çalıştırılmış ve atıkta sadece etan tespit edilmiştir. Bu, etan gibi PCE'nin %95-98'inin geri alınmasına yol açmıştır. Sıcaklık 10 °C'ye düşmüştür ve bir ay içerisinde derişim profilleri sıcaklık

düşüşünden öncesiyle aynı kalmıştır. Reaktörün eliminasyon kapasitesi 3.7 olarak bildirilmiştir.

Sadece toprak ve kum içeren anaerobik çamurda, cis-1,2-DCE belirlenmiş ve hiçbir VC, etilen veya etan atıkta tespit edilmemiştir. Bu sonuç, PCE'nin tamamen redüktif deklorinasyonu için birkaç mikroorganizmanın gerekliliğini öngörmektedir ve iki aşının birleştirilmesi bu durumda PCE'nin zararsız son ürünlere tamamen dönüşümünü elde etmek için gereklidir.

Bir yukarı akışlı anaerobik (UASB) reaktörü Christiansen ve ark. (1997) tarafından PCE'nin dinamik dönüşümünü incelemek için kullanılmıştır. Reaktör, 115 ml ıslak anaerobik granüllerle aşılanmış 1 litre kapasitedeki cam sütunudur. Düzenekte kullanılan maddeler; cam, paslanmaz çelik veya Viton'dur. Başlangıçta normal PCE (reaktör içindeki PCE) derişimi 1 mg/L ve sonra 5 ile 10 mg/L arasında etanol primer sübstrat olarak reaktöre verilmiştir. Kesikli deneyler, sübstrat ve mineral çözeltilerin iç akımının durdurulmasıyla ve atık madde portunun kapatılmasıyla ve sonradan reaktöre PCE, TCE ve DCE'nin verilmesiyle gerçekleştirilmiştir. PCE konsantrasyonunun (100  $\mu\text{mol}$ ) kaybolması TCE ve küçük miktarda DCE'nin oluşmasıyla gerçekleşmiştir. Derişim 10.7  $\mu\text{M}$ 'ye ulaşınca kadar PCE ayrışım hızı 134  $\mu\text{M}/\text{gün}$  olmuştur ve bu zamanda PCE yani bu derişimden sonra PCE 29  $\mu\text{M}/\text{gün}$  hızında ayrılmıştır. PCE'nin tamamı dönüsükten sonra, DCE'nin üretim hızı 0.6  $\mu\text{M}/\text{s}$  hızına ulaşmış ve bu sırada TCE ayrışım hızı da 0.8  $\mu\text{M}/\text{s}$  olup ve bu da PCE'nin TCE ve DCE'ye redüktif deklorine olduğunu göstermektedir.

DCE üretimi, TCE dizi deneylerinde gözlenmiştir ve TCE derişimindeki bir düşüse yol açmıştır. 40 saatlik gecikme fazı DCE nabız deneylerinde gözlenmiştir ve bu deneyde DCE dönüşüm hızı 0.02  $\mu\text{M}/\text{s}$ 'dir. DCE deklorinasyonunda dönüşüm ürünleri belirlenmemiştir.

Normal klorlu organik bileşik olarak PCE'nin olduğu normal süreksız akış işlemlerinde, VC ve DCE izomerleri granüler katmanın hemen üzerinde tespit edilmiştir. Buna rağmen reaktörde hiçbir VC görülmemiştir ve sadece DCE izomerleri atık madde bulunmuştur. Sırasıyla reaktör içindeki derişimler 4.6 ve 11.2  $\mu\text{M}$  arasında iken PCE dönüşüm hızları 5.5 ve 8.6  $\mu\text{mol/l-gün}$  arasında gözlenmiştir. Maksimum PCE dönüşüm hızı olan 36.8  $\mu\text{mol}/\text{reaktör L.d iç derişim}$

27  $\mu\text{M}$  olduğunda gözlenmiştir. Esas dönüşüm ürünü trans-1,2-DCE ve bunu da cis-1,2-DCE takip etmiştir. Atıkta bulunan esas organik bileşik asetat olup, bu da klorlu organikler tarafından asetik/astik bakterilerin inhibe edildiğini göstermektedir. Asetik/astik bakterilerin inhibisyonuna rağmen biraz asetatın ayırttığını gösteren az miktarda metan tespit edilmiştir.

Anaerobik ardışık toplu biofilm reaktörlerinin kullanımı PCE'nin redüktif deklorinasyonunu incelemek için Hirl ve Irvin (1997) tarafından incelenmiştir. Beş anaerobik sıralanmış toplu biofilm reaktörü yukarı akış modunda periyodik olarak çalıştırılmıştır. Her bir döngüde üç periyod vardır, doldur, çalıştır ve çıkar. Reaktörler camdan yapılmış ve destekleyici ortam olarak asitle yıkanmış bezelye büyülüğünde çakıllarla doldurulmuştur. Reaktör bileşenlerinin hepsi organik kirleticinin emilmesini önlemek için ya Teflondan, Vitondan veya camdan yapılmıştır. Aşıı olarak yerel atık su arıtma tesisisinden alınmış anaerobik çamur kullanılmıştır. Her bir reaktör 1 lt sıvı hacmine, 300 ml üst boşluğun ve 400 ml aktif yatak hacmine sahiptir. Çalışma şartları 37 °C'dir ve süreç döngüsü 24 saatdir. Çıkar, doldur ve çalıştır süreleri sırasıyla 5 dak., 5 dak., 23 saat 50 dakikadır. Metanol, asetat, laktat ve CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, PCE'yi deklorine edebilecek mikrobiyal konsorsiyumu oluşturabilme yeteneği ölçülen dört değişik elektron vericisidir. PCE normal derişimi yaklaşık 26 mg/l'dir.

Bu çalışmanın sonuçları, asetatla ve laktatla beslenen reaktörlerin PCE'nin hepsini ayırttığını göstermiş ve sadece cis-DCE sıvıda kalmıştır. Metanolla beslenen reaktör hiçbir zaman PCE'nin hepsini tamamen ayırtlamamış ve hem TCE hem de cis-DCE sıvıda görülmüştür.

Skeen ve ark. (1995), uçucu organiklerin bioayırışımında süreç dinamiklerini gözlelemek için spesifik olarak tasarlanmış toplu bir reaktör kullanan deneyler gerçekleştirilmiştir. Bir litre paslanmaz çelik kaptan oluşan bir cihaz gaz ve sıvı örneklem portallarıyla donatılmıştır. Biokütle, güneydoğu Washington eyaletindeki Yakima Nehrinde alınmış çökeltiden oluşmaktadır ve metanolla anaerobik olarak kültürlenmiştir. Başlangıç biokütle derişimi 40 mg kuru ağırlık/L'dir.

Aynı deklorinasyon testleri; sırasıyla PCE, TCE, 1,1-DCE ve VC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PCE, TCE, 1,1-DCE ve VC için ortalama maksimum spesifik dehalojenasyon hızları  $0.9 \pm 0.6$ ,  $0.4 \pm 0.1$ ,  $12 \pm 0.1$  ve  $2.5 \pm 1.7$   $\mu\text{mol}$  kirletici/g kuru

ağırlık.gün'dür. Genelde sadece ilk deklorinasyon ürünü bu testlerin her birinde gözlenmiştir. DCE-besleme testlerin sonunda çok az miktarda etilen gözlenmiş ve etan VC ile beslenmiş deneylerin ikisinde de gözlenmiştir. Metan üretimi ve deklorinasyon aktivitesi kuvvetli biçimde korelasyona sahip ve bu da biodönüştümün metanojenik organizmalarca yavaşlatıldığını göstermektedir. Yine bu, spesifik bir inhibitörün eklenmesinin hem metanojenik aktiviteyi hem de TCE ve VC deklorinasyonunu inhibe ettiği gerçeğiyle desteklenmektedir.

Hollinger ve ark. (1993), PCE'nin TCE, cis-1,2-DCE, VC ve etilene reduktif deklorine olduğu bir anaerobik yatak sütunundan alınmış, PER-K<sub>23</sub> olarak adlandırılan bir anaerobik bakteriyi izole etmiştir. Anaerobik yatak sütunu için biokütle, Rheine Nehrinden (Hollanda) alınmış anaerobik çökelti ve şeker rafinerisinden anaerobik granüler çamur kökenlidir. PER-K<sub>23</sub> büyümesi, PCE'nin ayrışımı ve TCE'nin cis-1,2-DCE'ye dönüşümüne paralel gerçekleşmiştir. H<sub>2</sub> ve elektron alıcısı olarak davranış PCE veya TCE ile büyümeyi destekleyen iki elektron vericisidir. Kültürler, PCE veya TCE'nin yokluğunda büyümemiştir. Hatta O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S veya CO<sub>2</sub>'nin elektron alıcısının yerine geçmesine rağmen bu şekilde sonuçlanmıştır. İzole edilmiş PER-K<sub>23</sub> bilinen anaerobik bir bakteri grubuna mal edilememiştir.

Long ve ark. (1993)'ın çalışması; CF, CT, 1,1-DCA, 1,1,1-TCA, HCA, 1,1-DCE, T-1,2-DCE, TCE, PCE, 2-CP, 1,1-DCPE ve 1,2,3-TCP dahil 12 çeşit klorlu alifatik bileşiklerin ayrışımını gözlemek için kullanılan sıralı anaerobik-aerobik sistemi kapsamaktadır. Bu araştırmayı bir yönude, devamlı karıştırılan, toplu (gruplu) beslemeli anaerobik reaktörün çalıştırılmasından oluşmaktadır. Reaktör, sıvı hacmi 16 litre olan 20 lt cam şişeden oluşmaktadır. Bütün bağlantılar Viton, Teflon veya paslanmaz çeliktir. Yerel anaerobik kazan çamuru aşısı olarak kullanılmış ve reaktör başlangıçta 100 günlük HRT'den sonra 24 °C'de çalıştırılmıştır. Reaktörler; glikoz, asetat, benzoat ve fenol karışımından oluşan ve KOİ'nin %22'sini oluşturan sübstratlarla beslenmiştir. KOİ'nin kalan %12'si klorlu organiklerin taşıyıcısı olarak kullanılan metanolla sağlanmıştır. Test süresince, klorlu alifatik bileşikler (VOC)'in reaktör içi derişimleri 120 mg/L ve HRT 53 güne düşmüştür. Ortalama reaktör içi ve atık maddeki VOC derişimleri Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Toplu beslenen anaerobik reaktör testlerinin sonuçları (Long ve ark., 1993)

Bileşik	Giriş, $\mu\text{g/L}$	Çıkış, $\mu\text{g/L}$
CT	120	Bulunmadı
CF	120	21
1,1-DCA	120	37
1,1,1-TCA	120	1
HCA	120	1
1,1-DCE	120	2
Trans-1,2-DCE	120	21
2-Kloropropilen	120	21
1,1-dikloropropilen	120	16
1,2,3-Trikloropropilen	120	12
PCE	120	3
TCE	120	2
Cis-1,2-DCE	0	10
VC	0	Bulundu
DCM	0	2

Bu sonuçlar, karbon tetraklorür ve perkloretilenin etkin biçimde ayırtılabilceğini göstermekte ve VC ve diklormetanın mevcudiyeti bu bileşiklerin redüktif deklorinasyonun gerçekleştiğine dair gözlemi desteklemektedir.

Hughes ve Parkin (1996), besinin bir şırınga pompayla sağlandığı ve sürekli yukarı akışlı modunda çalıştırılan birleşik büyümeye sistemlerinin çalışmasını tanımlamışlardır. Reaktörler 40 cm uzunlığında ve 2 cm iç çapa sahiptir. Reaktörler 5 mm cam boncuklarla doldurulmuştur. Reaktörlerde, iki yıl süreyle klorlu organiklerle beslenen anaerobik reaktörden alınmış bir kültür yetiştirmiştir. İçerdeki çözeltiler sadece cam veya teflonla temas etmiştir.

Reaktörlerden biri başlangıçta sadece kloroformla ve en sonunda da kloroform ve DCM birlikte beslenmiştir. DCM'nin dönüşümü hızlı olmuş ve %100 ayrışım

gözlenmiştir. Bu tam dönüşüm, kloroformun redüktif deklorinasyonuyla biokütlenin DCM'ye alışmasından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir.

## **2.11. Literatür Değerlendirmesi**

Literatürün bu tekrar gözden geçirilmesi PCE'nin redüktif deklorinasyonuna nazaran teşvik edicidir. Toplu ve sürekli akışlı reaktör tiplerinde karma metanojenik grup tarafından PCE dönüşümünü beklemek mantıklıdır. Esas husus PCE'nin zararsız son ürünlere tamamen dönüşüp dönüşmeyeceğidir, yoksa VC gibi daha çok toksik ara ürünler mevcut olacaktır.

Anaeorobik şartlarda, PCE'nin sırasıyla TCE'ye, DCE'ye, VC ve bazı durumlarda etilen ve etana indirgenebilceği çoğu araştırmalarından çıkarılabilir. PCE dönüşüm derecesi ve onun dönüştüğü ürünlerin üretimi değişik araştırmacılara göre değişmiştir.

Freedman ve Gossett (1989), toplu deneylerde PCE'nin etilene deklorinasyonunu rapor etmişler fakat ara ürün VC tamamen yok olmamıştır. Benzer sonuçlar Distefano ve ark., (1991) tarafından elde edilmiştir. Bu durumda, yeterince yüksek derişimlerde PCE metanojenik aktivite duracak şekilde kullanılmıştır. PCE hatta metanojenik olmayan şartlarda bile dönüşmüştür ve VC ortamda bulunmaya devam etmiştir. PCE'nin kabul edilebilir son ürünler tamamen deklorinasyonunu belirten tek rapor DE Bruin ve ark., (1992) tarafından sunulmuştur. 16 günlük test süresinden sonra etilen serum şışelerinde bulunan tek son üründür.

Yukarıdaki durumların herbirinde, anaerobik karışık kültür kullanılmıştır. Freedman ve Gossett (1989) ve Distefano ve ark., (1991) biokütleyi labaratuvar anaerobik inkübörde elde ederken DE Bruin ve ark., (1992) nehir sedimentiyle granüler anaerobik çamurun karışımını kullanmıştır. Metanol Freedman ve Gossett (1989) ve Distefano ve ark., (1991) tarafından elektron vericisi olarak kullanılırken DE Bruin ve ark., (1992) laktatı kullanmıştır. Tabi ki laktatin kullanımıyla birlikte çok çeşitli biokütlenin kombinasyonu DE Bruin tarafından gerçekleştirilen çalışmada VC'nin tamamen dönüşümüne katkıda bulunan faktörlerdir.

Sürekli akışlı çalışmalarda, PCE ayrışım sonuçları toplu deneylerde bulunan bazı sonuçlar benzer olmuştur. Vogel ve McCarty (1985) bir sürekli akış reaktöründe PCE'nin %99'unu ayırtabilmişlerdir, fakat VC'nin tamamen bozunmasına hiçbir zaman erişilmemiştir. VC erişimi başlangıçta artmış, fakat PCE kaybolduktan sonra düşmüştür ve bu da az miktarda VC'nin dönüştürüldüğünü göstermektedir. DE Bruin ve ark., (1992) daha çok başarılı olmuş ve bir sürekli akış sütununda 1.5 mg/L PCE'nin etilen ve etana tamamen indirgenmesini gösterebilmiştir. Vogel ve McCarty (1985) tarafından kullanılan rektörlerdeki biyokütle birkaç yıl süreyle işlem görmüştür ve periyodik olarak değişik organik atık akımlarını arıtmıştır. DE Bruin et al. (1992) tarafından gerçekleştirilen reaktör çalışmasındaki biyokütle nehir sedimenti ile anaerobik granüler çamurun kombinasyonundan oluşmuştur. Bu iki çalışma arasındaki son ürün farklılığının nedenine dair bir varsayımda DE Bruin et al. (1992) tarafından kullanılan aşının Vogel ve McCarty (1985) tarafından kullanılıvana göre daha çok ve daha çok çeşit bakteri ihtiya etmiş olabileceğidir. Bu daha çok çeşitli mikroorganizma grubu PCE'yi zararsız son ürünlere tamamen ayırtırmada etkili olmuştur. Halbuki daha yaşlı biyokütle Vogel ve McCarty (1985) tarafından kullanılmış ve spesifik atık akımlarını arıtmak için spesifiktir. Bu yaşlı biyokütle tamamen PCE ayrışımını gerçekleştirecek yeterli mikroorganizmaya sahip değildir.

Bu varsayıımı DE Bruin ve ark., (1992) desteklemiştir ve bunun için sonuçları, sadece toprak anaerobik çamurunu ve nehir çökeltisiz temiz kum ihtiya eden bir sütun çalışmasından elde etmiştir. Atıkta sadece cis-1,2-DCE bulunmuş ve hiçbir vinil klorür veya etilen tespit edilmemiş ve PCE'nin kabul edilebilir son ürünlere tamamen dönüşümü için bütün mikroorganizmaların mevcut olmadığını varsayan bir düşünceye götürmektedir. Sadece anaerobik çamurun ve nehir çökeltisinin kombinasyonu gerekli mikroorganizma çeşitlerini sağlamıştır.

Hollinger ve ark., (1993) karışık bir kültürden spesifik bir anaerob izole etmiş ve onun PCE ve TCE ile bir elektron alicisi olarak kullanılabileceğini gösteremistiştir. Bu buluş spesifik bakterilerin hangi şartlarda yaşam enerjilerini elde ettiklerine bağlı olarak çok selektif olabileceklerini belirtmektedir. Bir karışık kültürün bir klorlu atık akıma daha çok alışma ihtimali vardır. Çünkü büyük bir mikroorganizma popülasyonuna sahip olduğundan her bir mikroorganizma yaşamak için spesifik şartlara ihtiyaç duymaktadır. Klorlu organiğe yatkınlığı olan

mikroorganizmalar bileşik mevcutken çoğalacaktır ve bundan dolayı biokütle atık maddeyi ayırtırmada etkili olacaktır.

De Bruin ve ark., (1992) ve Vogel ve McCarty (1985) tarafından yapılan çalışmada son ürünlerdeki farklılığa neden olan diğer bir faktör deneylerin sürdürülüğü zaman diliminin uzunluğuudur. DE Bruin ve ark., (1992) 105 işlem gününden sonra sonuçları bildirirken Vogel ve McCarty (1985) 22 günlük reaktör işleminden sonra derişimleri vermiştir. PCE ayırtımının hız sınırlayıcı adımı VC'nin etilene dönüşümü olarak gözlenmiştir (Freedman ve Gossett, 1989). Bundan dolayı Vogel ve McCarty (1985) reaktöründe tespit edilen VC'nin son olarak etilene indirdiğini varsaymak uygun olacaktır.

PCE ayırtımı üzerinde elektron vericisi türünün etkisi açık değildir. Etanol yardımcı sütstrat olarak kullanıldığından Christiansen ve ark., (1997) tarafından işletilen bir UASB reaktör atığında DCE izomerleri bulunmuştur. Trans-1,2-DCE mevcut esas izomerdir. Asetat ve laktat primer elektron alıcıları iken SBR reaktörü PCE'yi cis-DCE'ye deklorine edebilmiştir (Hirl ve Irvin, 1997). Metanol kullanıldığından, DCE'nin hepsi ayırtılmamış ve TCE ve cis-DCE'nin ikiside gözlenmiştir. Metanol Skeen ve ark., (1995) tarafından gerçekleştirilen deneylerde kullanılmıştır ve genelde PCE, TCE, DCE ve VC ile çalıştırılan bireysel testlerde sadece ilk deklorinasyon ürünü gözlenmiştir. Atıkta tek tespit edilen bileşikler olan etilen ve etanla sonuçlanan deneylerde DE Bruin ve ark., (1992) tarafından laktat kullanılmıştır. Glikoz, asetat, benzoat, fenol ve metanol dahil bir karbon kaynakları karışımı Long ve ark., (1993) tarafından kullanılmıştır. PCE, TCE, CT'nin tamamen ayırtımı gerçekleşmiş, fakat VC ve DCM atıkta bulunmuştur. H<sub>2</sub> ve format spesifik bakteri PER-K<sub>23</sub>'ün büyümeyi destekleyen tek iki elektron vericisi olup, TCE ile cis-1,2-DCE, elektron alıcısı PCE'nin tek iki dönüşüm ürünleridir (Hollinger ve ark., 1993). Metanol, laktat, asetat, glikoz, benzoat ve fenol değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen toplu testlerde sütstrat olarak kullanılmışlardır. Laktat durumu hariç ki bu durumda şíşelerde sadece klorsuz son ürünler bulunmuş (DE Bruin ve ark., 1992) bir elektron alıcısı diğerlerini etkisiz bırakmaktadır.

Fennell ve Gossett (1997), değişik elektron vericilerinin PCE deklorinasyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Butirik asit, etanol, laktik asit ve propionik asit hepsi uzun süreli testlerde yaklaşık aynı performansı göstermişler yani PCE'yi

VC'ye ve etilene dönüştürmüştürlerdir. Kısa vadeli testlerde, butirik asit ve propionik asit PCE'yi dönüştürmede daha başarılıdır. Değişik çalışmalarda kullanılan geniş elektron vericileri yelpazesи ve değişik sonuçların bulunması açısından en iyi elektron verici konusunda bir sonuç çıkarmak zordur.

PCE'nin redüktif deklorinasyonunda metanojenlerin rolünü belirlemek için yeterince araştırma yapılmıştır. Fathepure ve Boyd (1988) ve Freedman ve Gossett (1989) spesifik bir metanojenik inhibitörün kullanılmasıyla PCE dönüşümünü azaltabilmişlerdir. Spesifik, izole metanojenik kültürlerin PCE'ye TCE'ye deklorine ettiği gösterilmiştir. Bu sonuçlar, metanojenik bakterilerin PCE'nin redüktif deklorinasyonunda kilit rol oynadığını göstermektedir. Buna rağmen, sonraki buluşlar diğer mikroorganizmaların da PCE dönüşümünden sorumlu olduğunu göstermektedir. Distefano ve ark., (1991) metanojenik olmayan şartlarda PCE ayırtımını tanımlamıştır. Metanojenik olmayan şartlar PCE'nin derişimi  $55 \mu\text{mol}$  olduğunda gözlenmiştir ve ihtimalle inhibe edici etki yapmaktadır. Önemli miktarlarda asetat şişelerde bulunmuştur. Bu da asetojenlerin PCE ayırtımında rol oynadığını düşündürmektedir.

Literatür, karbon tetraklorürün kloroform ve diklormetana sıralı redüktif deklorinasyonunun genellikle anaerobik ortamlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Spesifik bakteriyel kültürleri incelemek için daha çok çalışma yapılmıştır. Egli ve ark., (1987), Galli ve McCarty (1989), Criddle ve ark., (1980) ve Petrovskis ve ark., (1994)'nın çalışmaları toplu deneylerde CT'nin dönüşümünü elde etmek için spesifik anaerobik mikroorganizmaları kullanabilmişlerdir. Egli ve ark. (1987) ve Galli ve McCarty (1989) durumunda kloroform ve diklormetan son ürünlerdir. Kloroform çok miktarlarda bulunmuşken diklormetan düşük düzeylerde bulunmuştur. Egli ve ark., (1988) tarafından PCE'yi deklorine etmek için izole edilen spesifik bir bakteri durumunda tespit edilmiş tek klorlu organik bileşik diklormetan, fakat orijinal karbon tetrakloridin sadece %10'u DCM olarak geri alınmıştır. Son ürünün, büyük bir yüzdesinin  $\text{CO}_2$  olduğu tespit edilmiştir. Criddle ve ark., (1990) ve Petrovskis ve ark., (1994) da CT'nin ayırtım bileşiği olarak  $\text{CO}_2$ 'nin varlığını gözlemiştir. Bu durumların hepsinde karbon tetrakloridin ayırtımı gerçekleşmiş, fakat onun düşük klorlu dönüşüm ürünleri mevcut kalmıştır. Bazı ayırtım testlerindeki  $\text{CO}_2$ 'nin yüksek oranları teşvik edicidir. Çünkü  $\text{CO}_2$  toksik olmayan çevre tarafından kabul edilebilir

son üründür. Bu testler sadece spesifik anaerobik bakteri zincirleri kullanılarak gerçekleştirildiğinden dolayı bu düşük klorlu organik bileşikleri ayırtırmada mikroorganizmaların çok çeşitli popülasyonunun daha etkili olacağını varsaymak makuldür.

Doong ve Wu (1995) ve Long ve ark., (1993) toplu deneylerde karbon tetraklorürün bioayışımını göstermek için bir anaerobik karışık kültür kullanmışlardır. CT'nin bütün durumlarda tam dönüşüm gerçekleşmiştir ve kloroform, Doong ve Wu (1995)'ya göre tek dönüşüm bileşiğidir. Son ürün olarak hiçbir klorlu organik bileşigin tespit edilmediği tek durum Long ve ark., (1993) tarafından bildirilmiştir. DCM ara ürün olarak tespit edilmiş, fakat sonunda kaybolmuştur. Yine bir kez anaerobik mikroorganizmaların karışık kültürü klorlu organik bileşiklerin istenen son ürünlere dönüştürülmesinde daha etkilidir.

Long ve ark., (1993) tarafından gerçekleştirilen sürekli akış çalışmalarında CT iç derişimde tamamen ayrırtılmıştır, fakat kloroform ve diklorometan atıkta tespit edilmiştir. Bunun nedeni besleme çözeltisinde mevcut birkaç diğer klorlu bileşiklerin mevcudiyeti olabilir. Rekabetçi bir ortam gerçekleştirilebilirdi ama deklorinasyon hızı ve derecesi düşerdi. Bu fenomen PCE toplu testlerinin kullanımıyla Long ve ark., (1993) tarafından gösterilmiştir. PCE'nin ayısim hızı, diğer klorlu bileşiklerin mevcut olduğu şişelerdeki hızla karşılaşıldığında tek klorlu bileşik olduğunda önemli ölçüde artmıştır.

CT'nin bioayışımını test ederken birçok değişik araştırmacı değişlik elektron verici kaynaklarını kullanmışlardır. Long ve ark., (1993) tarafından glikoz, fenol, benzoat, asetat ve metanol karışımı kullanılmış ve bundan dolayı optimal elektron vericisi ile ilgili sonuçlarda bulunmak mümkün olmamıştır. Doong ve Wu (1995) glikoz, asetat ve hümik asitle deney yapmış ve CT'nin deklorinasyonunun hız ve derecesi açısından asetatin üçünden en iyisi olduğuna karar vermiştir.

Büyüme sübstratı olarak DCM'nin kullanılması Freedman ve Gossett (1991) tarafından önemli bir buluştur. Metanojenik şartlar varken DCM'nin ayısim bileşikleri  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CH}_4$  olarak belirlenmiştir. Metanojenik olmayan şartlarda asetik asit oluşan esas üründür ve bu da asetojenlerin DCM ayısimından sorumlu olduğu sonucuna götürmektedir. Metanojenik şartlarda metanojenler tarafından asetat  $\text{CH}_4$ 'e dönürtülmüştür.

Hughes ve Parkin (1992), asetatın elektron alıcısı olarak sağlandığı durumda hem tek başına hem de diğer klorlu bileşiklerle karışımında DCM'nin dönüşümünü gözlemiştir. Buna rağmen, yapılan çalışmada DCM'nin dönüşümü gözlenmemiştir (Hughes ve Parkin, 1996). Sürekli akış çalışmalarında Hughes ve Parkin (1992) besindeki kloroformun redüktif deklorinasyonuyla bir kez biokütle DCM'ye alıştıktan sonra DCM'nin %100 ayrışımını elde edebilmişlerdir. PCE veya CT gibi dönüşümünün beklenmemesine rağmen DCM'nin ayrışımları makul görülmektedir.

### **3. MATERİYAL VE METOT**

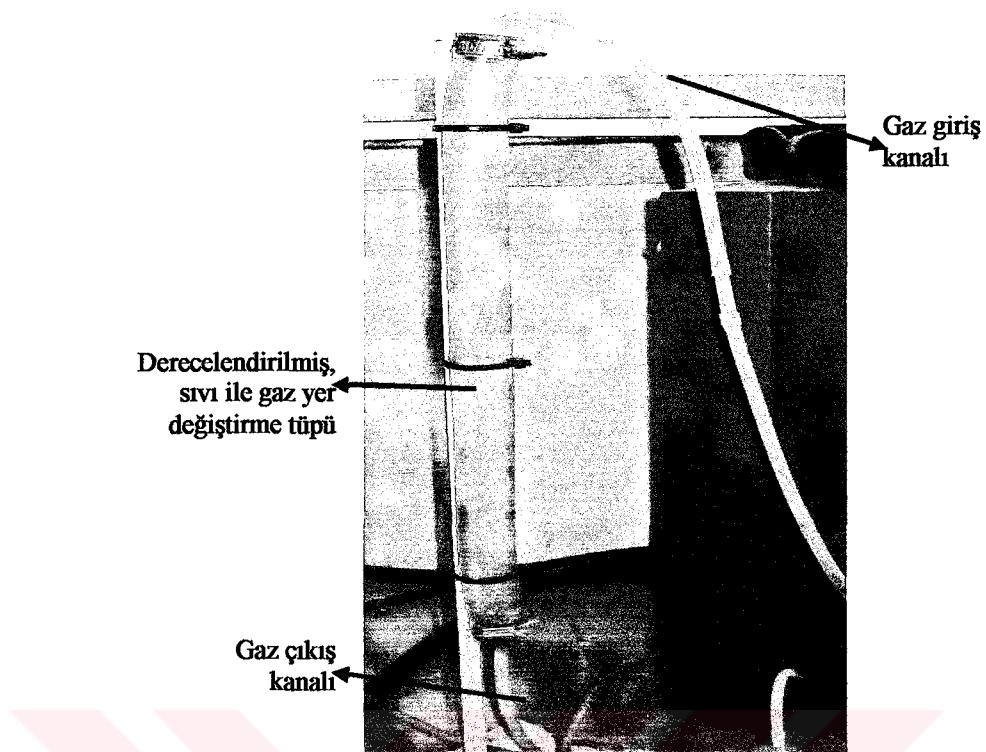
Bu çalışmada, VOC'lerin Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Reaktörü (UASB) ile arıtılabilirliği ve alikonma süresi ile değişik VOC dozlarına karşılık mikroorganizma kültürlerinin tespiti çalışılmıştır.

Yüksek hızlı bir reaktörde VOC'lerin biyolojik arıtılabilirliğini değerlendirmektedir. Otomatik olarak dizayn edilmiş bir UASB'de, yardımcı besin maddelerinin, organik yükleme oranının, hidrolik alikonma süresinin, VOC yüklemesinin, KOİ, VFA, pH, Alkalinitet gibi parametrelerin sabit işletme şartlarında ( $35^{\circ}\text{C}$ ) anaerobik olarak arıtılabilirliği ve farklı şartlar ve VOC'ler için M.O. dayanımlarının tespiti için gerekli deney ve çalışma metotları aşağıda verilmiştir.

#### **3.1. Analitik Metotlar**

##### **3.1.1. Gaz ölçümleri**

Gaz ölçümleri sıvı ile yer değiştirme metodu ile tespit edilmiştir. Toplam gaz, % 2 (V/V)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve % 10 (V/V) içeren bir sıvının içinden geçirilerek ölçülmüştür (Beydilli et al., 1998). Metan gazı % 3 NaOH içerikli bir çözelti ile yıkamış ve biyo gazdan  $\text{CO}_2$  atılarak tespit edilmiştir (Razo-Flores et al., 1997). Biyogazdaki metan yüzdesi ise DRAGER Pac-Ex metan gazı analiz tüpleri kullanılarak tespit edilmiştir.



**Şekil 3.1.** Gaz tespit düzeneği.

### 3.1.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

KOİ, kolorimetrik olarak UV Visible CADAS 200 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Reaktifleri hazır olan çeşitli aralıklardaki kitlerden uygun aralık seçilmiştir. Seçilen kitin içerisinde reaktörden alınan atıksu numunesinden 2 ml ilave edilmiştir. Daha sonra kit, termostatta 140 °C'de 2 saat ısılmuştur. Termostattan çıkarılan kit oda sıcaklığına gelinceye kadar ortamda bekledikten sonra spektrofotometrede konsantrasyon okuması yapılmıştır. Cihazın hücresine koyulan kit sabit bir hızla dönerken 10 defa okuma yapılmakta ve cihaz bu on okumanın ortalamasını sonuç olarak vermektedir.

### 3.1.3. Toplam alkalinité (T.Alk), bikarbonat alkalinitesi (B.Alk.) ve uçucu yağ asidi (VFA)

Numunelerin toplam alkalinitesi standart sülfürik asitle hazırlanmış 0,1 N çözelti ile pH 4,5'e kadar titre edildi. Bikarbonat alkalinitesi ve VFA Anderson & Yang, (1992) yöntemi ile aynı deneyde titrimetrik yöntemle ölçüldü. İlk önce numunelerin pH'ı belirlendi. Daha sonra 0,1 N sülfürik asitle titre edilerek iki pH (pH; 5,1 den 3,5'e kadar) arasındaki sarfiyat bütretten okundu bilgisayarda 1 ve 2 nolu eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A1 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_1 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_2 + K_{VA}} \quad (1)$$

$$A2 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_{VA}} \quad (2)$$

Burada A1 ve A2 1. ve 2. son noktalardaki standart asit tüketimidir.  $[HCO_3^-]$  : bikarbonat konsantrasyonu,  $[VA]$  VFA konsantrasyonu,  $[H]_{1,2,3}$  orijinal numune, 1. ve 2. noktalardaki hidrojen iyonu konsantrasyonları,  $K_C$  ayırtma şartlarına bağlı karbonik asit sabiti,  $K_{VA}$  VFA'ların birleşme sabitleridir.  $K_{VA}$ , bikarbonat için  $6.6 \times 10^{-7}$ , VFA için  $2.4 \times 10^{-5}$ 'dir.

### 3.1.4. pH, çözünmüş oksijen ve sıcaklık

Reaktör içi pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen değerleri dışında kalibrasyonları yapılarak sisteme monte edilen problar model (pH : NEL pH 890, ÇO : Oxi 330/SET aracılığı ile belirlenmiş ve değerler cihazın dijital ekranında okunmuştur. Numunelerde ise sadece VFA ve alkalinité ölçümüleri için pH ölçümleri yapılmıştır. Sıcaklık reaktör üzerindeki prob aracılığı ile ölçülmüştür.

### **3.1.5. Anaerobik toksisite testi (ATA) ve spesifik metanojenik aktivite (SMA)**

ATA testleri 115 ml hacimli serum şişelerinde 37 °C'de çalışılmıştır (Owen et al., 1979; ve Donlon et al., 1995). Serum şişeleri kontrol şartlarını sağlaması için, 3000 mg/L KOİ'ye eşdeğer glikoz ve 667 mg/L sodyumtiyoglikolat ilave edilerek oluşturulan uygun Vanderbilt mineral çözeltisi olan stok çözelti ile doldurulmuştur. Ayrıca, uygun pH'da (pH=6,5-7,5) çalışmak için 5000 mg/L NaHCO<sub>3</sub> ve Frito Uzay Fabrikası atıksu arıtma tesisinden (Cips endüstrisi-İzmit) alınan ve çamur oluşumu ile zenginleşmesini sağlayacak olan kültürden 4000 mg MLSS/L ilave edilmiştir. Serum şişelerindeki KOİ (glikoz kaynaklı) 3 gün sonra stokiyometrik olarak 3000 mg/L'ye karşılık gelecek şekilde yeniden doldurulmuştur (VOC içeren şiselere). Daha sonra serum şişelerinde 3000 mg/L KOİ (glikoz kaynaklı) sürekli olarak besleme ile sabit tutulmuştur. Bu test ayrıca VOC koymadan başka serum şişelerinde de çalışılmıştır. Altı saatlik inkübasyon süresi içerisinde her bir şisenin metan üretimi tespit edilmiştir. Bu sürede üretilen metandan maksimum spesifik metanojenik aktivite (SMA) hesaplanmıştır. VOC içeren numunelerin metanojenik aktiviteleri ile kontrol numunelerinin, glikoz kullanımına VOC'nin inhibisyon etkisi tespit edilerek karşılaştırılmıştır. İnhibisyon, kontrol numuneleri ile karşılaştırılan toplam metan azalması olarak tanımlanmıştır.

### **3.1.6. VOC analizleri**

Numunelerden VOC ekstraksiyonu petrol eteri ile yapılmıştır. 100 ml numune balon içine koyulduktan sonra üzerine 2 ml petrol eteri ilave edilip düzenli bir şekilde 4 dk karıştırılarak ekstrakte edilmiş ve enjeksiyonla alınmıştır (eğer ekstraksiyon, bu işlemlerle sağlanamamış ise balona 2 ml daha petrol eteri ilave ederek tekrar 4 dk daha karıştırılmıştır). Klorlu alifatik bileşikler analizinde Hewlett Packard (5890 Series II) ve Hewlett Packard (Agilent 6890) gaz kromatografı

cihazları kullanılmıştır. Cihazlar sırayla kapiler kolon (HP-624, i.ç. 0.25 mm, 30 m, film kalınlığı 1.4  $\mu\text{m}$ ) ve ECD (electron capture detector) ve kapiler kolon (HP-5mS, i.ç. 0.25 mm, 30 m, film kalınlığı 1.0  $\mu\text{m}$ ) ile donatılmıştır. Sıvı örnekler hipodermik şırıngalarla, silikon kauçugundan yapılmış bir "septum"dan örnek odasına (kolon) enjekte edilmiştir. Enjeksiyon miktarı 0.1-5  $\mu\text{L}$  arasında değişebilmektedir (Hışıl, 1994). Solvent ekstraksiyonu ile hazırlanan numunelerden, 1  $\mu\text{L}$  cihaza enjekte edilerek, analitik sonuçlar HP 3399 integratör ile elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.

Cihaz numunelerin verilmesinden önce kalibre edilmiştir. Cihazın akım ayarları sabun köpüklü hacim ölçerle düzenlenmiştir. Analiz için uygulanan gaz kromatografik şartlar aşağıda verilmiştir.

#### **Cihaz : HP 5890 - Agilent 5890**

Taşıyıcı gaz = Azot - Helyum

Taşıyıcı gaz basıncı = 5 kg/cm<sup>2</sup>

Gaz akış hızı = 1,4 ml/dk

Kolon = 0.25 mm i.ç. (30 m uzunlukta)

Fırın sıcaklığı = 240 - 150 °C (1 dk için)

Enjektör sıcaklığı = 200 °C

Detektör sıcaklığı = 300 °C

Cihazın ölçüm hassasiyeti= 0,001  $\mu\text{g/L}$ 'dir.

Ekstraksiyon işlemi ve ön hazırlıkları yapılan numunelerin klorlu alifatik tayinleri, gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar integratörde okunmuştur. Okunan sonuçların değerlendirilmesi, integratörden alınan pik boyaları kullanılarak aşağıdaki formül ile yapılmıştır.

$$\text{Kons., } \mu\text{g/L} = \text{Pik alanı/stand.alan} \times 200 \quad (3)$$

### **3.1.7. Çamur fotoğraflarının çekimi**

Çamur flokları, fotoğraf çekme ve kayıt sistemi ile donatılmış OLYMPUS CX31 marka mikroskopta çekilmiştir. Reaktörden alınan çamur örnekleri, petri kapları içerisine konularak fotoğraflar çekilmiştir.

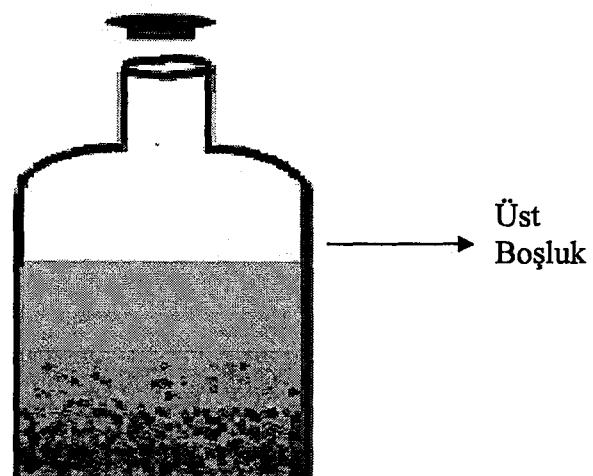
## **3.2 Deneysel Metotlar**

### **3.2.1 Anaerobik serum şışesi toplu testler**

Toplu anaerobik serum şışeleri kullanılan deneyler, hangi maddenin dört hedef klorlu bileşiklerin biyolojik bozunumlarını artırmada en etkili olduğunu belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Bütün serum şışesi testleri, Teflon kaplamalı butil lastik bölme ve alüminyum kağıt ile kapatılmış 160 ml cam serum şışeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bazı başlangıç toplu deneyler, sürekli akış çalışmaları başlamadan ve ideal çalışma şartları oluşmadan önce yapılmıştır. Birinci testte, 8 şişe karbon kaynağı olarak metanol ve etilen glikol çiftli değerlendirmesi için kullanılmıştır. Her şistedeki kosübstrat derisi % 0.1 (v/v)'dır. Her şişe, sonra tanımlanacak olan anaerobik alıştırma reaktöründen alınmış 10 ml çamur ve 50 ml süpernatantla aşılanmıştır. Şışeler yaklaşık 2 dk. süresince azot gazıyla yıkanmış ve lastik bölme ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Her bileşik için başlangıç sıvı derisi 1 mg/l'yi elde etmek için CF, TCE, DCM ve PCE'nin bir karışımı her şişeye eklenmiştir. Şışeler, 35 °C sabit sıcaklıkta inkübatör çalkalayıcısında tersine döndürülmüştür.

Çalışmada kullanılan VOC'ler TCE, DCM, PCE, CF (Merck, %98)'dır.



**Şekil 3.2.** UASB alışıtırma deneyleri için kullanılan serum şışesi ve iç görünümü

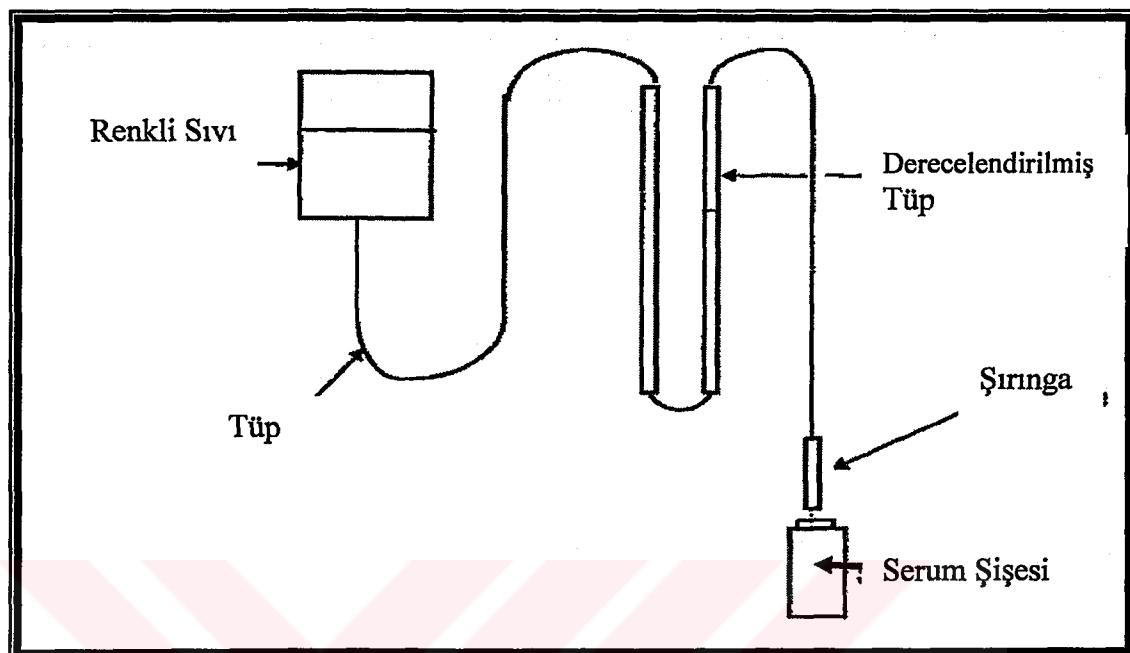
50 ml üstboşluktaki gaz örneklerinin metan içeriği, DRAGER Pac-Ex metan gazı analiz tüpleri kullanılarak tespit edilmiştir.

Metan gazı üretimi ve VOC (uçucu organik bileşikler) üst boşluk derişimleri 6 günlük periyod üzerinden gözlenmiştir. Üretilen toplam biogaz hacmi dereceli kap içerisinde sıcaklık ve manometre kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.3). Serum şışesindeki bölmeye bir şırınga sokulmuş ve serum şışesindeki basınçla cam tüpte yerleşen 1 cm sıvı, serum şışede 1 ml gaz üretimi şeklinde kaydedilmiştir.

Bu deneyde DCM ve PCE belirlenmemiştir (GC çıkışında hiçbir şey belirmemiş), TCE bir gün sonunda kaybolmuştur ve şışelerdeki CF derişimi tutarsızdır. Ortalama metan içeriği yaklaşık % 52 ile 65 arasındadır. CF derişimlerinin uyumsuzluğundan dolayı bu başlangıç sonuçlar güvenilmez olarak değerlendirilmiştir ve bu, deneysel metodda modifikasyona uğratılmış ikinci set takım serum testlerinin yapılmasına yol açmıştır.

İkinci takım serum şışesi testlerinde üstboşluğu, şışedeki sıvının hacmini 80 ml süpernatant artı 10 ml anaerobik granüler çamura yükseltmekle 60 ml'ye düşürülmüştür. Kosubstratların ve VOC'lerin derişimleri ve metan üretimini belirlemek için prosedür birinci takım testlerdekilerle uyumludur, tutarlıdır. İkinci

testin sonuçları yine DCM'nin belirlenemeyen derişimlerini ve CF'nin tutarsız değerlerini göstermektedir.

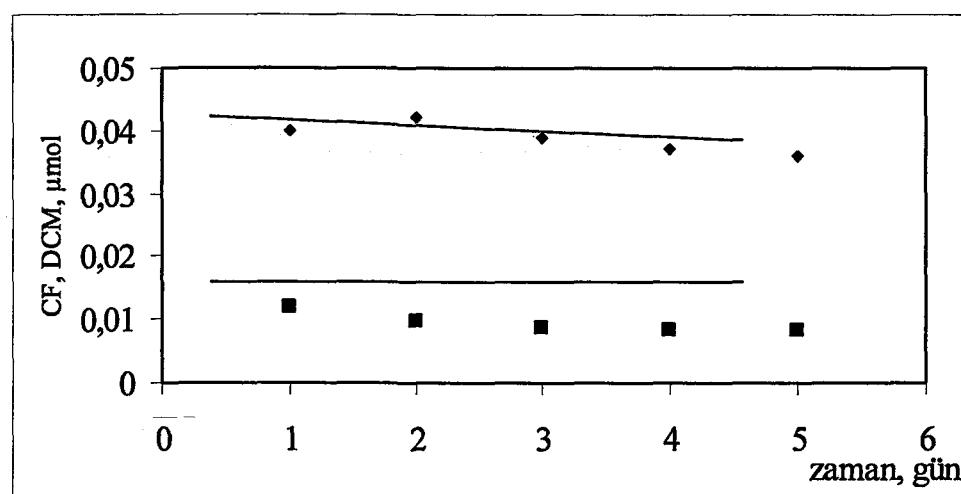


**Şekil 3.3.** Serum şişelerinde gaz üretimini belirlemek için düzenlenmiş manometrenin şeması

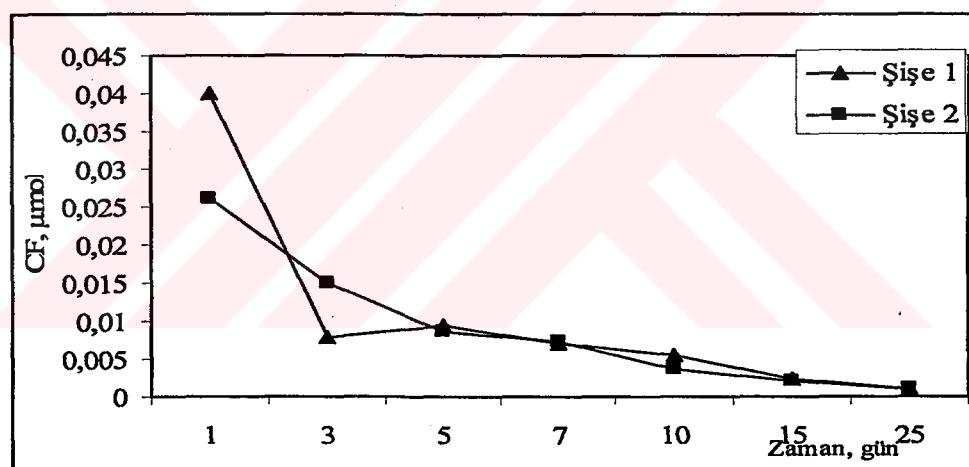
DCM derişimi 8 mg/l'ye yükseltilmiş, CF derişimi 0.5 mg/l'ye indirilmiş ve biokütle derişimi 5 ml'ye üçüncü takım serum şişesi testlerinde emilme etkilerini indirmek için düşürülmüştür. Bu serum şişesi testinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

Bütün serum şişeleri aynı hazırlanmıştır. Gaz numuneleri şişelerden alınmış biyogazdaki metan yüzdesi ise DRAGER Pac-Ex metan gazı analiz tüpleri kullanılarak tespit edilmiştir. Çalışılan bileşiklerin toplam kütleyeri ölçülmüştür.

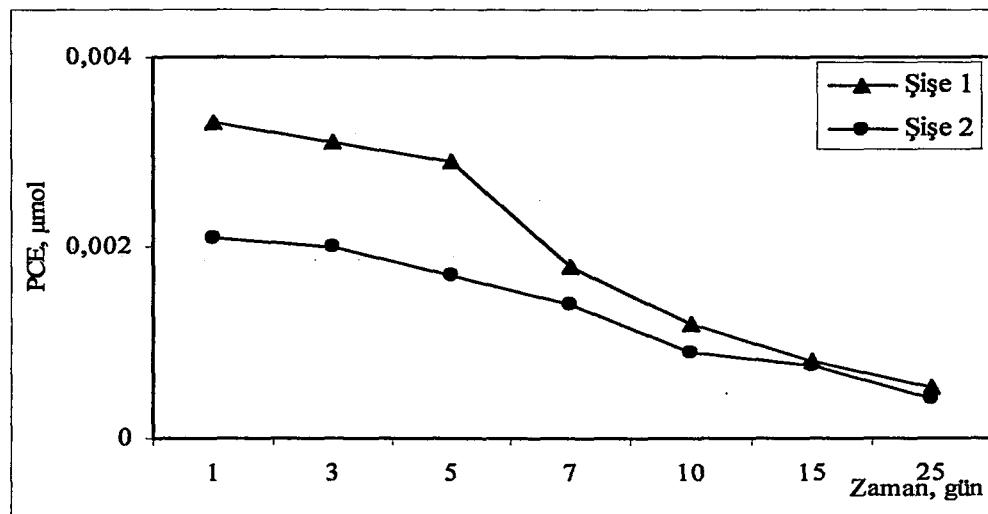
Kontrol şışelerinde, çalışma süresi boyunca VOC kütleyeri Şekil 3.4.'de nispeten sabit çıkmıştır. Bu da biyomasdan diğer şışelerde gözlenen VOC sonuçlarını güvenli kılmaktadır.



Şekil 3.4. Kontrol serum şişelerinde başlangıçtaki CF ve DCM sonuçları (organik yükleme yok, ♦; Diklormetan, ■; kloroform)

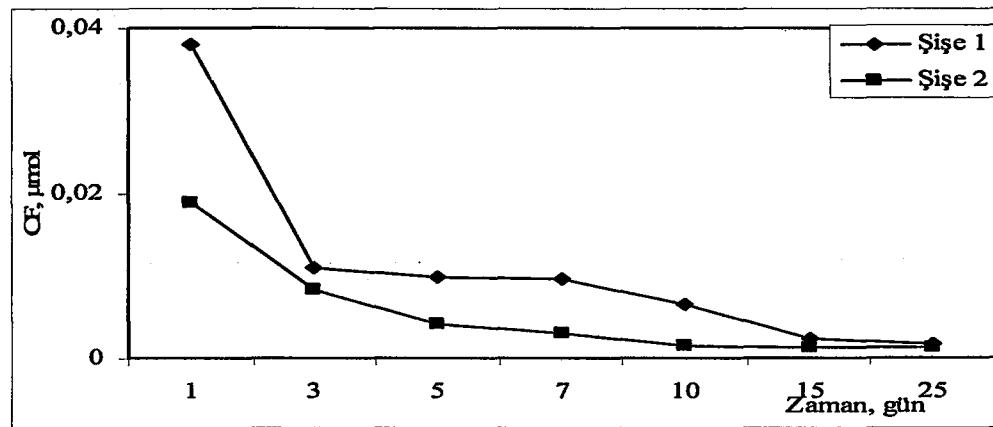


Şekil 3.5. Kosubstrat olarak metanol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki CF sonucu

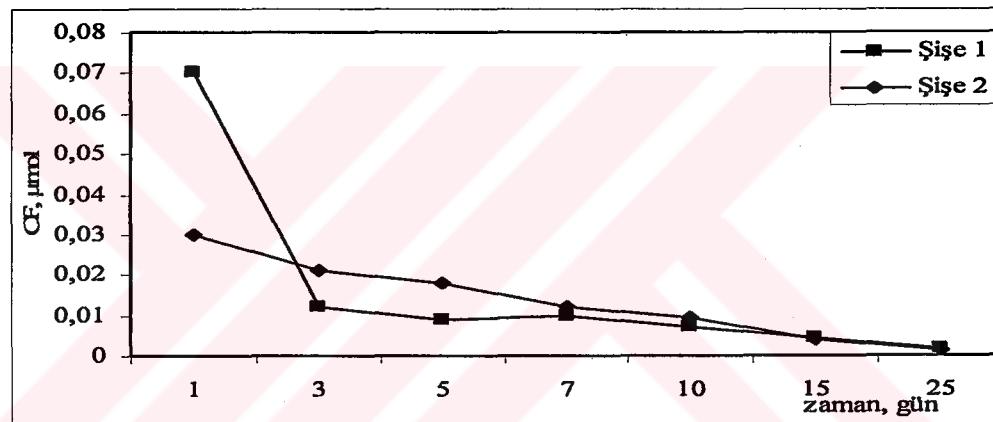


**Şekil 3.6.** Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığında başlangıçta serum şışelerindeki PCE sonucu

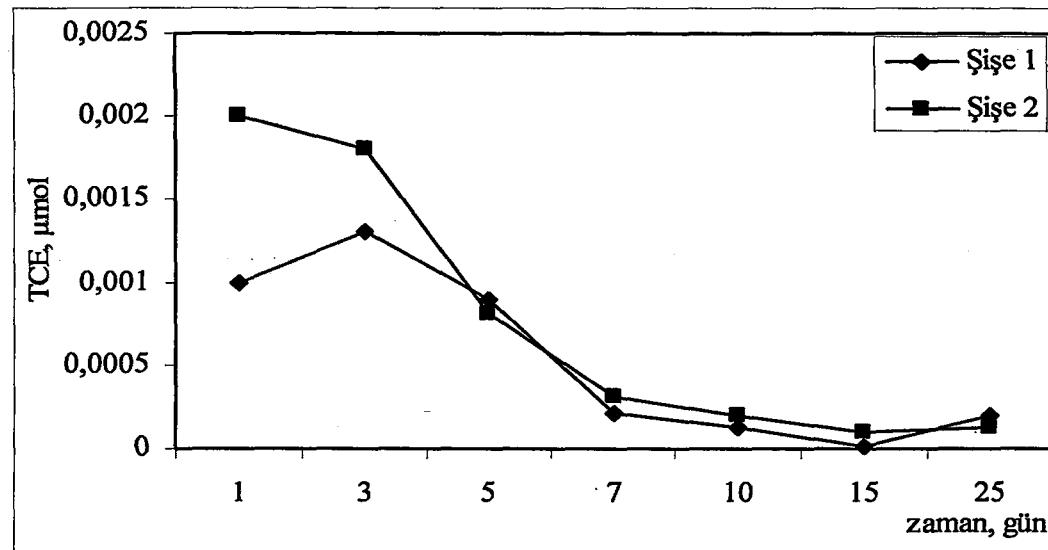
Başlangıç toplu testler, serum şısesi toplu testlerinin hazırlanmasında son metodolojinin oluşmasını sağlamıştır. Serum şıseleri; CF, TCE, PCE ve DCM'nin sırasıyla 0.5, 1, 1 ve 8 mg/l başlangıç derişimlerinde belirlenmiştir. Granüler çamur hacmi 5 ml ve süpernatant hacmi 95 ml ve bu da VSS derişimini 1.95 mg/l olmasına neden olmaktadır. Yeterli miktarda karbon kaynağı için her bir serum şısesine % 0.4 kosubstrat derişimi verilmiştir. Etilen glikol ve metanol değerlendirilen 2 kosübstrattır, çünkü etanolamin başlangıç serum şısesi testlerinde zayıf ayırtırıcılığından dolayı elimine edilmiştir. İki boş şişe, serum şıselerinden herhangi bir abiyotik kayıp olup olmadığını gözlemek için kullanılmıştır.



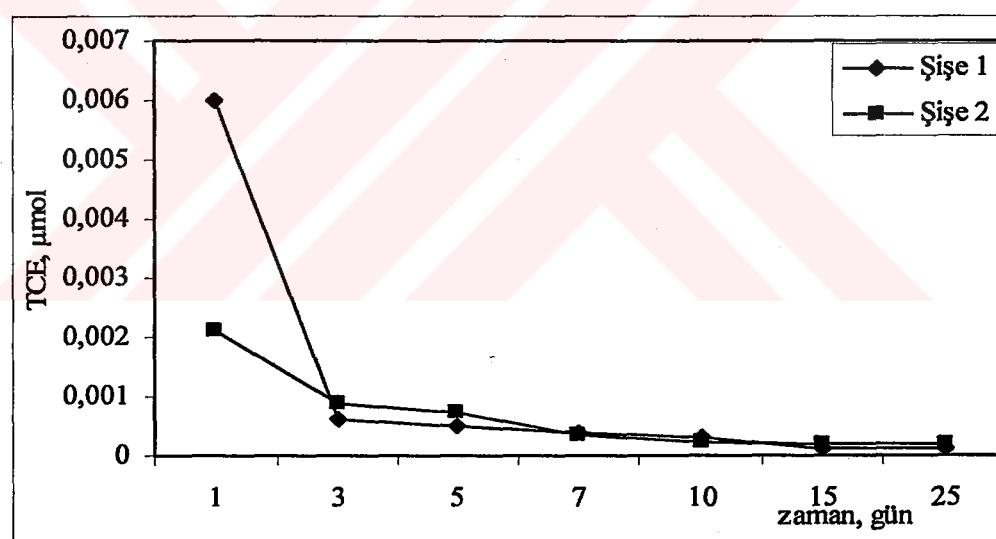
**Şekil 3.7.** Kosubstrat olarak metanol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki CF sonucu



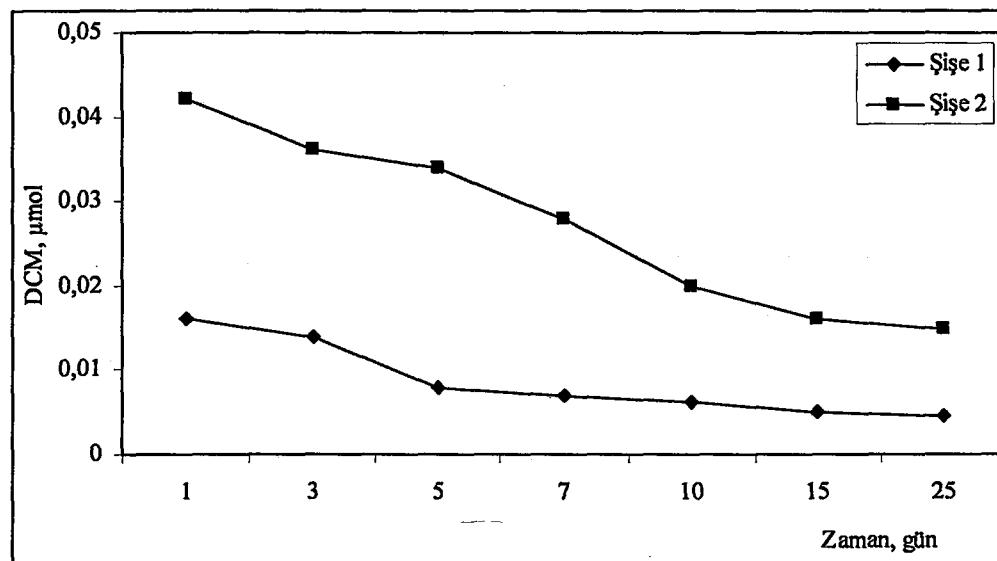
**Şekil 3.8.** Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki CF sonucu



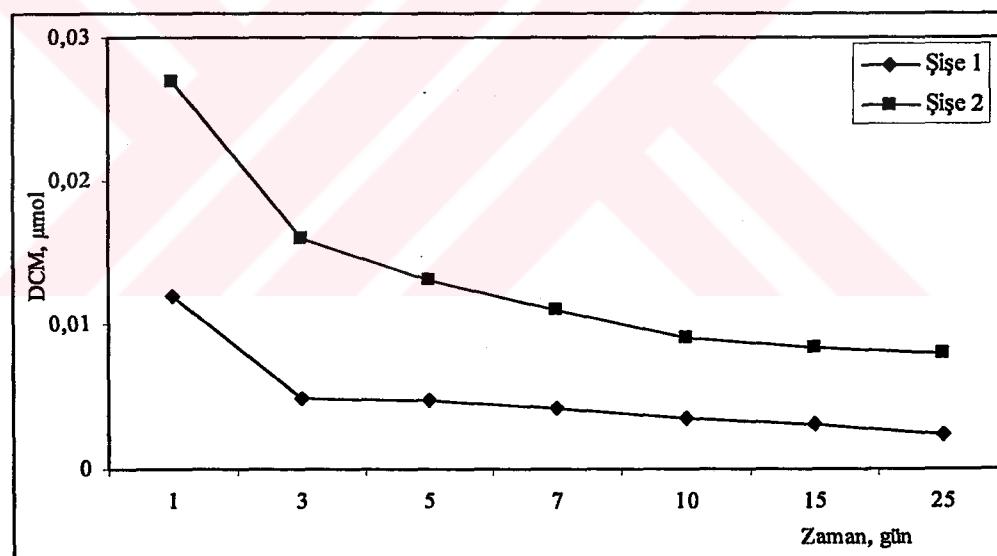
**Şekil 3.9.** Kosubstrat olarak metanol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki TCE sonucu



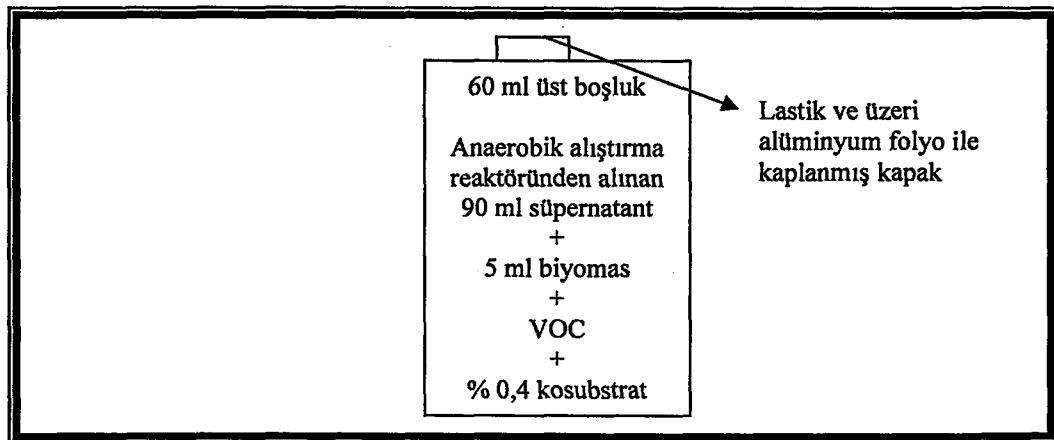
**Şekil 3.10.** Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki TCE sonucu



**Şekil 3.11.** Kosubstrat olarak metanol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki DCM sonucu



**Şekil 3.12.** Kosubstrat olarak etilen glikol kullanıldığında başlangıçta serum şişelerindeki DCM sonucu



**Şekil 3.13** Serum şışesi testi için deney düzeneği

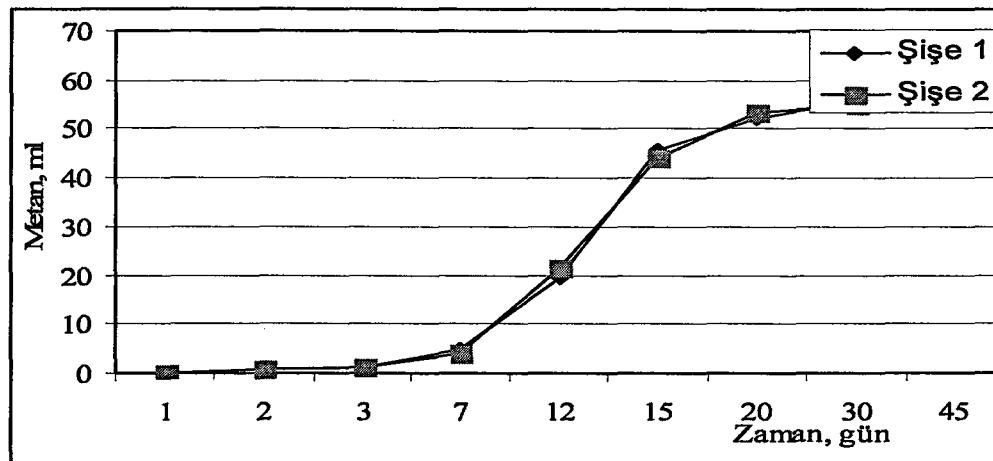
Serum şışelerinde başlangıçta umulan VOC konsantrasyonları, CF : 0,5 mg/l, TCE : 1 mg/l, PCE : 1 mg/l, DCM : 8 mg/l'dir. Ancak bu Şekil 3.4. – 3.11.'de görüldüğü gibi sağlanamamıştır. Bundan dolayı aynı metotla, farklı biyokükle hacimleri için yeni testler yapılmıştır.

Toplu deneyler için son serum şışesi düzenevi VOC'lerin mevcudiyetinde biyokükle aktivitesi üzerinde bir etki olup olmadığını belirlemek için ilave 3 serum şışesi, VOC eklemesi yapılmadan yukarıda tanımlandığı gibi hazırlanmıştır. Metan üretimi biyokükle aktivitesinin göstergesi olarak kullanılmıştır. Serum şışesi testleri için deney düzeneği Çizelge 3.1'de verilmiştir. VOC derişimleri ve metan hacimleri 68 günlük periyod üzerinden toplanmıştır.

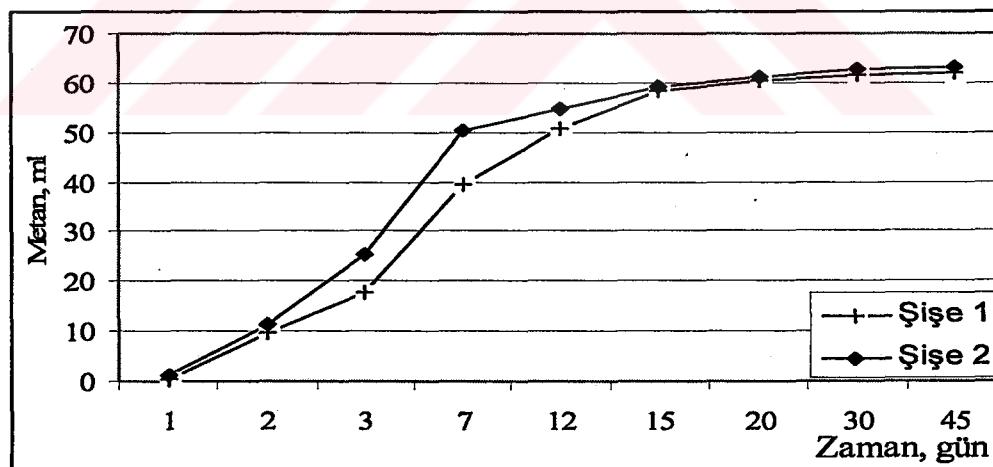
**Çizelge 3.1.** Serum şışesi testi için deney düzeneği

Şişe	Kosubstrat	VOC	Biyokükle
55-60 gün	Metanol	Var	Var
57-60 gün	Etilen Glikol	Var	Var
62-63 gün	Metanol	Yok	Var
62-63 gün	Etilen Glikol	Yok	Var

Başlangıç testlerindeki metan üretimleri de her bir serum şişesi için süre boyunca kaydedildi. Deneyler boyunca kaydedilen toplam metan üretimi Şekil 3.14 ve 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Kosubstrat olarak metanolün kullanıldığı başlangıç serum test şişelerindeki kümülatif metan üretimi



Şekil 3.15. Kosubstrat olarak etilen glikolün kullanıldığı başlangıç serum test şişelerindeki kümülatif metan üretimi

Kullanılan iki kosubstratın bozunabilirliğini tespit etmek için toplam işlem süresi boyunca günlük metan üretimi takip edilmiştir. Oluşan metan 40 ml olarak hedeflenmiştir (Potansiyel olarak oluşacak metan üretiminin yarısından biraz daha düşük). Hedeflenen metan değerine ulaşmak için hergün oluşan metan işaretlenmiş ve not edilmiştir (Çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2.** 40 ml metan oluşumu için geçen süre

	Metanol	Etilen glikol
Baştan itibaren 40 ml metanın olduğu gün	11	5

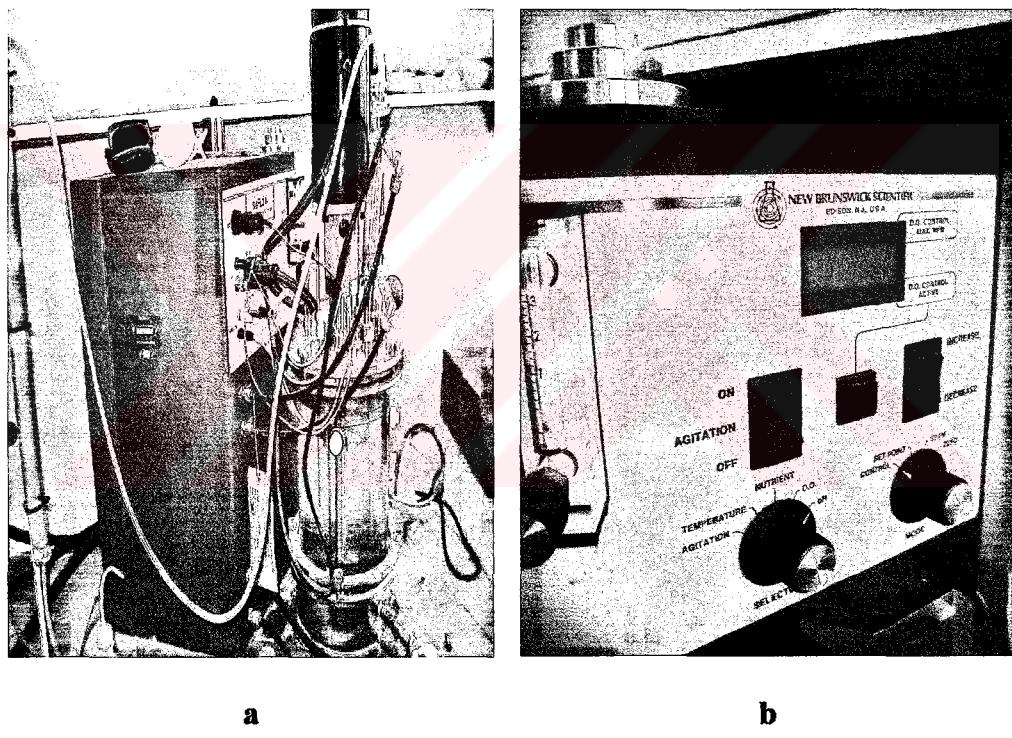
### 3.2.2 Anaerobik alıştırma reaktörü

Sistemde tam otomasyonlu bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör üzerindeki modifikasyonla giriş-çıkış yapıları ayarlanmış ve bir UASB reaktörü haline getirilmiştir. Reaktör New Brunswick Scientific Edison marka Bioflo IIc model bir sürekli fermantördür. UASB reaktörünün ön görünüşü, üst kontrol sistemleri ve numune alma düzeneği Şekil 3.16, 17 ve 18'de verilmiştir. Reaktör işletme şartları için çözünmüş oksijen, pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi açısından başlangıçta istenilen ayarlara getirilir ve reaktöre bağlı asit ( $H_2SO_4$ ), baz ( $NaOH$ ) ve besin maddesi ilavesi için dört adet pompa sistemi ile desteklenmiştir. Bu pompalar, problemlerin okuduğu pH'a bağlı olarak çalışarak reaktör içindeki ortamin dengesini sağlamaktadır.

SRT ( $\theta_C$ ), günlük geri çekilen aktif biyomasın toplam kütlesi ile reaktörde parçalanmış aktif biyomasın toplam miktarıdır. UASB reaktöründeki granül formasyon için uygulanan, çamur atılmadığı için, reaktördeki  $\theta_C$ , denklem 3.1 ve 3.2'deki gibi tespit edilmiştir.

$$\theta_{CC} = \frac{V_C * X_C}{Q_{CW} * X_{CW} + Q_{CE} * X_{CE}} \quad (5.1)$$

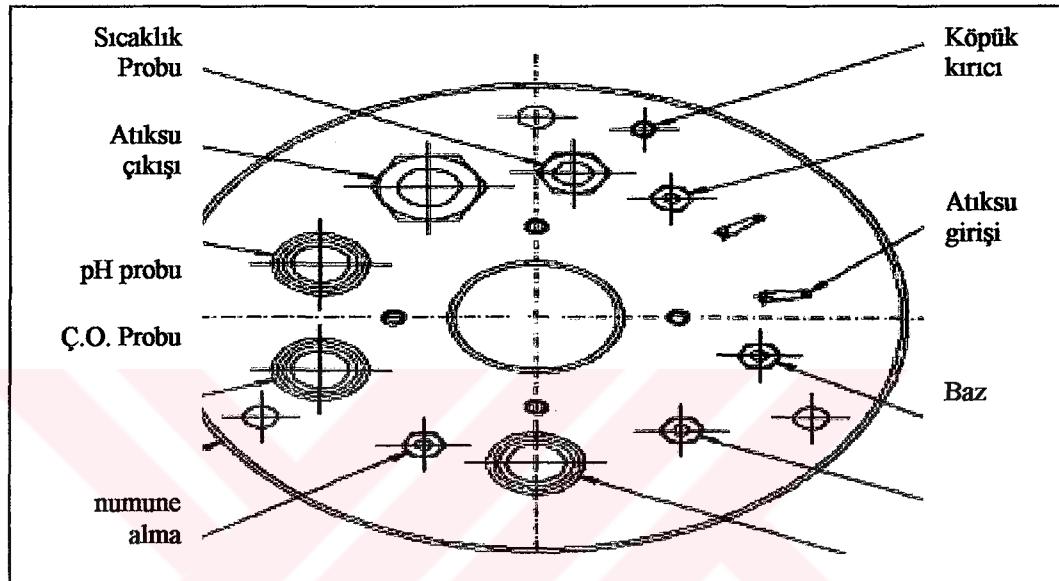
Burada ;  $Q_{CW}$ , Atıksu girişi ile atılan fazla çamur farkıdır.  $X_{CW}$ , Çıkış AKM'sidir.  $Q_{CE}$ , atılan fazla çamur miktarı ve  $X_{CE}$ , atılan fazla çamurun AKM'sidir.  $Q_{CW} * X_{CW}$  sadece, bir atık çamur akışı var ise önemlidir. UASB reaktöründe atık çamur akışı olmadığındda  $\theta_C$  kullanılır.



**Şekil 3.16.** UASB reaktörünün genel görünüsü (a) ve kontrol paneli (b) görülmektedir

$$\theta_{CC} = \frac{V_C}{Q_{CW}} \quad (4)$$

Burada  $V_c$ , reaktör hacmi ve  $Q_{cw}$ , atılan çamur debisidir. Akış oranlarında artıa neden olan organik yüklemedeki artış,  $Q_{UE}$ 'dır. UASB reaktörünün çıkışındaki mikroorganizma konsantrasyonu,  $X_{UE}$ 'dır. Buradan UASB'deki  $\theta_c$  denklem 3.2'den hesaplanır ve şok organik yüklemeler de buradan belirlenir.

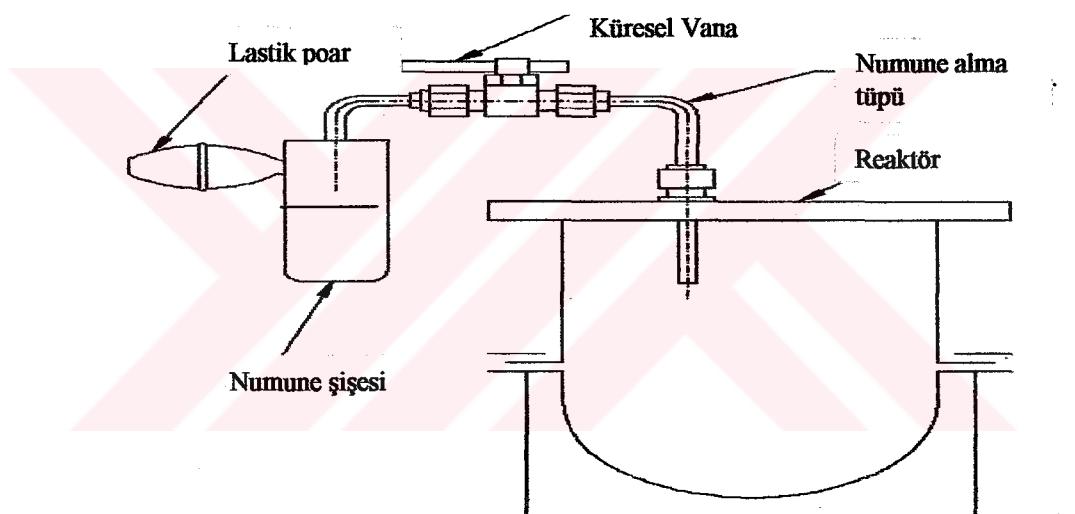


**Şekil 3.17.** UASB reaktörünün üst görünüsü

Anaerobik granüler biokütleyi 2 kosubstrata ve hedef VOC'lere alıştırmakla toplu serum şişelerinin ve gelecekteki sürekli akış sistemlerinin çalışmasını desteklemek için anaerobik reaktör (UASB) kullanılmıştır. Yaklaşık 8 lt hacimde bir cam reaktör, Frito Uzay Fabrikası atıksu arıtma tesisisinden (Cips endüstrisi-İzmit) alınmış 3,5 L granüler anaerobik biokütleye doldurulmuştur. 700 mg COD/L besin çözeltisi, bir peristaltik pompayla 1 ml/dak hızla çözelti kabından reaktöre pompalanmıştır. Böylece 8 günlük HRT'in oluşması sağlanmıştır. 3000 mg COD/L besin çözeltisi; metanol, etilen glikol her birinden 1250 mg COD/L alınarak oluşturulmuştur. Aşağıdaki besin karışımı 1.3 g/L iç çözeltiyle beslenmiş ve 300:5:1 COD:azot:fosfor oranı elde etmek için besin çözeltisiyle karıştırılmıştır. Besin karışımı Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Reaktöre verilen besin karışımı içeriği (Prakash and Gupta, 2000)

Bileşik	Konsantrasyon, mg/L
Sodyum asetat	1500-1600
Metanol	220-500
Aseton	150-335
VOC'ler	5-50
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	11,1
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	20,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	27,44
$\text{NH}_4\text{Cl}$	128,1
$\text{NaHCO}_3$	1000-2000
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	293,5



**Şekil 3.18.** Numune alma sistemi

Reaktör, işletme aşamasına kadar bu şartlarda 15 gün çalıştırılmıştır. İşletme aşamasında ise yaklaşık 12 ay çalıştırılmıştır.

### **3.2.3 Sürekli akış anaerobik sütun**

#### **3.2.3.1 Sütun materyalleri ve şeması**

18 cm iç çapa ve 33 cm toplam yüksekliğe sahip, 6 L (Kullanılan sıvı hacmi (üst boşluk 2,4 L)) silindirik yukarı akışı anaerobik çamur (UASB) reaktörü anaerobik granüler biokütle ve alışırtma reaktöründen alınmış süpernatant kullanılarak çalıştırılmıştır. Anaerobik reaktör, önceden tanımlanan alışırtma reaktöründen alınmış yaklaşık 3 L biokütleyle aşılanmıştır. Biokütlenin VSS içeriği 32,1 gVSS/L'dir ve bu da reaktörde 93 g VSS'ye neden olmuştur. Reaktörün üzerindeki bütün bağlantı ve girişler sızdırmaz olarak dizayn edilmiştir. Reaktör pH : 7,0 (6,5-7,5 arası olmalı), Sıcaklık : 35 °C, Ç.O. : 0 mg/L olarak ayarlanmıştır. Karıştırma ise 15 dv/dk'dır.

Besin karışımı, bir peristaltik pompa ile reaktörün tabanına pompalanmıştır. Reaktördeki süpernatant, peristaltik pompa kullanılarak 80 ml/dk hızında yeniden işlenmiştir. Kullanılan peristaltik pompa zaman kontrollü olduğundan 80 ml/dk, devir/dk olarak kaydedilmiş ve bu akım sürekli olarak kullanılabilmiştir. Bu şekilde VOC-kostübstrat karışımı anaerobik reaktöre belirli bir akış hızı ile verilmiştir.

Aynı bir reaktörde rotary çalkalayıcı içerisine (Şekil 3.19) konulmuş ve sıcaklık ve karıştırma işlemleri UASB'de olduğu gibi ayarlanarak VOC'lerin anaerobik arımıla birlikte giderim verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Doğrulama reaktörüne besin maddesi ve aşı çamuru konmamıştır. Sadece havasız ortamda belirli dozda (20 mg/L) VOC'lerden ilave edilmiş ve bir müddet UASB'den numune aldıkça bu doğrulama reaktöründen de numune alınarak VOC analizleri yapılmıştır. Bu işlemdeki amaç, UASB içerisindeki VOC'lerin gideriminin tamamının anaerobik organizmalardan mı yoksa mikroorganizmalar olmadan biyodegradasyonsuz da bir giderim olacak mı sorusuna cevap aramaktır. Doğrulama reaktörü ile UASB reaktöründeki bozunmadan yola çıkarak yüzde giderim hesabı yapılmıştır. Her aşamada doğrulama reaktörünün ve UASB reaktörünün ışık almaması için etrafları alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

UASB reaktörü işletilmeye alınmadan önce düzenli olarak işletme şartları oluşuncaya kadar pH, sıcaklık, karıştırma ve besin maddesi girdisi kontrol edilmiştir. Aynı zamanda hidroliz aşamasını gerçekleştirecek ortamın oluşması için gerekli alkalinité ve VFA deneyleri yapılmıştır.

UASB reaktörünün işletilmesi sırasında belirli peryotlerda hem reaktörün altından çamur numunesi hem de reaktörün üzerinden temiz su numuneleri alınmıştır. Çamur numunelerinde VSS kontrolleri yapılmıştır. Bu çamur kalitesindeki salınımlar hakkında işletme şartları için kontrol amaçlı yapılmıştır. Reaktör üzerinden alınan artırmış su numunelerinde ise ideal işletme şartlarında VFA, KOİ, bikarbonat alkalinitesi ve aynı ayrı TCE, PCE, DCM ve CF için numuneler alınmıştır. Bu parametrelerin analiz ve/veya analize hazırlık aşamaları yukarıda ilgili bölümlerde verilmiştir.



**Şekil 3.19. Doğrulama reaktörü**

### **3.2.3.2 Örnekleme işlemleri**

Her bir örneklemeye için iki 1 ml ve bir 2 ml reaktör içi çözelti ve atık örnekleri 2 ml cam şişelere toplanmıştır ve hemen VOC analizi extraksiyon yapılarak kauçuk sıkıştırmalı renkli viallere alınmış ve buzdolabında saklanmıştır. Reaktör içi çözelti örnekleri, besin karışımı/VOC pompası çalışırken alınmıştır. Atık örnekleri reaktörün tabanından alınmıştır ve bir damla 80 mg/L bakır sülfat çözeltisi, örnekte herhangi bir biyolojik aktiviteyi engellemek için eklenmiştir. Bütün hedef bileşikler için sıvı ve gaz hallerinin birbiriyle dengelenme şartlarına 4 saat sonra ulaşıldığı belirlenmiştir (Collins, 1998).

KOİ analizi için yaklaşık 5 ml reaktör içi çözelti ve atık madde örneklemeye noktalarından doğrudan alınmıştır. Atık madde örneği, asılı katılımdan arındırmak için Santrifüj düzeneğinde 10 000 rpm hızında ve 5 dak. süresince santrifüjlenmiştir. Örnekler aynı gün CADAS 200 UV Visible spektrofotometrede analiz edilmiştir.

VSS analizinden iki 40 ml atık madde örnekleri alınmıştır. Islak tip gaz metre her gün gözlenmiştir ve metan içeriğini belirlemek için düzenli olarak 0.5 ml üst boşluk kontrolü yapılarak kaydedilmiştir. 50 µl reaktör başboşluk örneği de VOC derişimlerini belirlemek için alınmıştır. Reaktörün pH'sı devamlı otomatik kontrol sistemine bağlıdır.

### **3.2.3.3 Deney planı**

Deneysel çalışmalar, yüksek son ve düşük son olmak üzere iki kategoriye ayrılmıştır. Yüksek son çalışmaları, nispeten yüksek organik reaktör içi derişimlerle (1,7-9,8 gCOD/L.d) ve uzun HRT'leriyle ( $\geq 2$  g) tanımlanmaktadır. Düşük son çalışmaları, tersine, düşük organik reaktör içi derişimlerle (0,4-2,0 gCOD/L.d) ve kısa HRT'leriyle ( $\leq 2$  g) tanımlanmaktadır. Deneysel plan böylece süreç işlevinin iki uç noktasını incelemek üzere böyle tasarlanmıştır. VOC'ler reaktöre karışımında eklenmiştir.

**Çizelge 3.4.** Deneysel çalışma aşamaları

Deney Aşaması	A\$ 1	A\$ 2	A\$ 3	A\$ 4	A\$ 5	A\$ 6	A\$ 7	A\$ 8	A\$ 9	A\$ 10	A\$ 11	A\$ 12	A\$ 13	A\$ 14	A\$ 15	A\$ 16	A\$ 17	A\$ 18
Reaktör Hacmi, L	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Akış hızı, ml/dk	0,9	1,8	1,8	1,8	3,5	3,5	3,5	7,0	7,0	10,5	10,5	10,5	14,0	14,0	14,0	17,5	17,5	17,5
Biyomas, g/L	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
KOİ giriş konst, g/L	1,7	2,2	2,6	2,9	3,1	3,3	5,4	6,2	7,1	9,0	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Geri Dönüş Oranı, %	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
Atık Girişimi ml/dk	0,9	1,2	1,8	2,6	3,0	3,6	4,2	4,8	5,4	5,9	6,4	7,0	7,5	8,1	8,5	8,9	9,4	10,0

### 3.3. Monod Kinetiği

Monod kinetik modelleri deklorinizasyon/biodegradasyon oranı ve kosubstrat/VOC giderimi çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Chang et al., 2001). Monod kinetiğinde substrat giderim oranı batch reaktörlerde yaygın olarak değerlendirilmektedir (Grady et al., 1999):

$$\frac{dS}{dt} = -R = \frac{R_{\max} * S}{K_S + S} \quad (5)$$

$$\ln \frac{S_0}{S_i} * \frac{1}{t_i} = -\frac{1}{K_S} * \frac{S_0 - S_i}{t_i} + \frac{R_{\max}}{K_S} \quad (6)$$

Burada ;

$R$  : Substrat kullanım hızı (mg/l.h)

$R_{\max}$  : ( $k_{\max} * X$ ) Maksimum substrat giderim oranı (mg/l.h)

$k_{\max}$  : Maksimum spesifik substrat kullanım hızı (1/h)

$X$  : biyokütle konsantrasyonu (mg/l)

$S$  : Kosubstrat konsantrasyonu (mg/l)

$K_S$  : Yarı doygunluk konsantrasyonu (mg/l)

## 4. DENEY SONUÇLARI

### 4.1. Veri Kalitesi

Veri kalitesi ve güvenilirliği için başlangıçta çalışma şartlarının belirlenmesi amacı ile iki farklı karbon kaynağı üzerinde çalışılmıştır. Her iki karbon kaynağı içinde ayrı ayrı ikişer şişe (çifte örnekleme) kullanılmıştır. GC enjeksiyonları dahil mümkün olan en iyi veri kalitesini elde temek için ölçümler yapılmıştır.

Buna rağmen, bileşiklerin özellikleri, dedektör duyarlılığı ve örnekleri analiz etmek için kullanılan üstbosluk metodunun yapısından dolayı verilerde çeşitlilik, değişebilirlik gözlenmiştir. Bunlar, deney sonuçları yorumlanmadan önce veri kalitesini tanımlamaktadır.

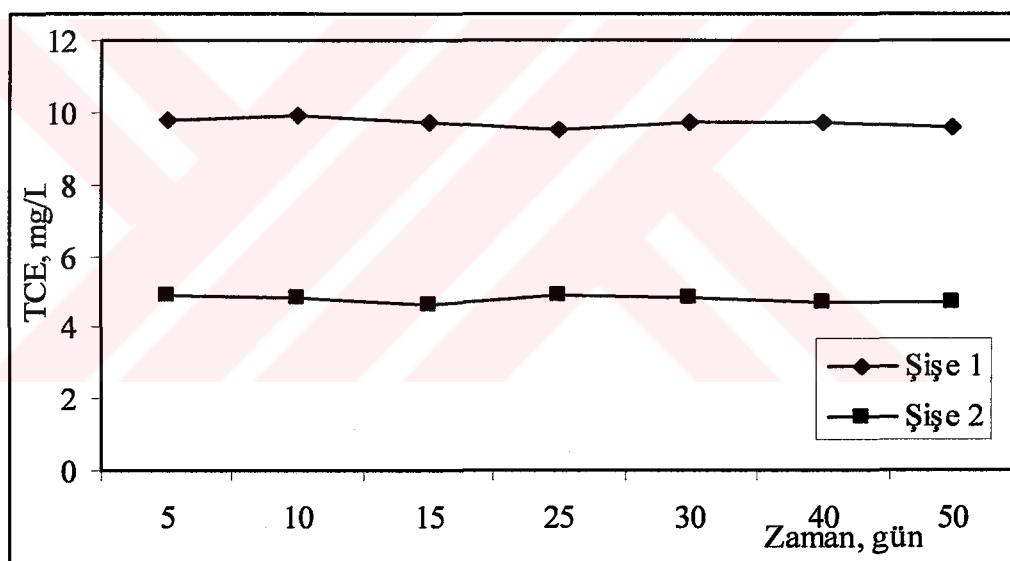
#### 4.1.1 VOC standart eğrileri

VOC standart eğrilerini hazırlamak için her bir serum şişesinden üst boşluk örnekleri GC ile analiz edilmiştir. Numune sonuçlarının ortalaması alınmış ve ortalama sayı, bileşik için bir standart eğri elde etmek için başlangıç sıvı VOC derişimi karşısında işaretlenmiştir. Her eğri için yüksek belirleme katsayısı ( $R^2$ ) değerinin gösterdiğine göre bu sonuçların güvenilirliği incelenmiştir. TCE, CF, PCE ve DCM eğrilerinin hepsi 0,9 ve üzeri  $R^2$  değeri üretmiştir.  $R^2$  değerleri Excel programı kullanılarak, elde edilen eğrilerden çıkarılmıştır. Buna rağmen sonuçlar yeterince güvenilirliğe sahiptir.

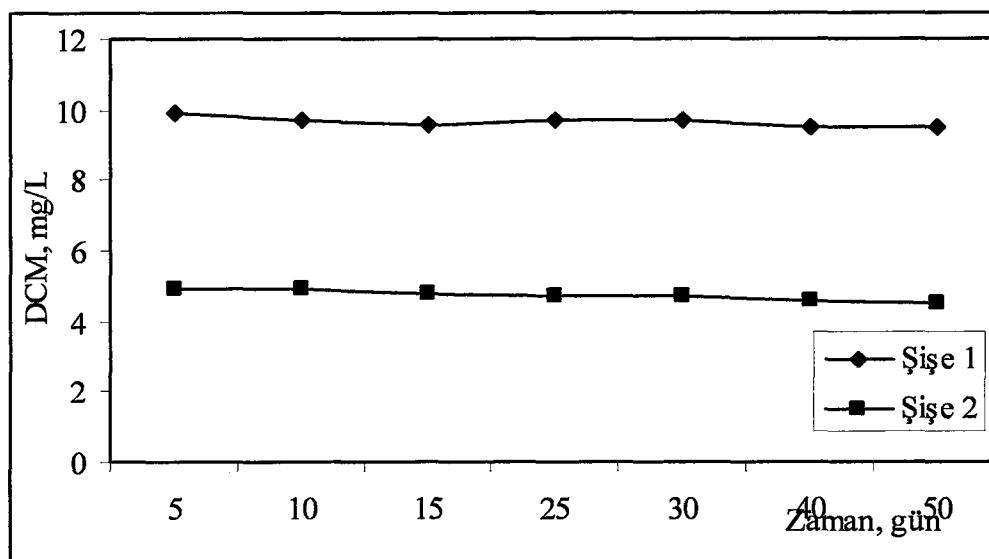
#### 4.1.2 Serum şışesi testleri

Biyolojik aktivitenin yokluğunda şışeden alınmış ve her bir örnek periyodunda GC'ye enjekte edilmiştir. Bu iki örnek enjeksiyonlarının ortalaması alınmış ve reaktör derişimini belirlemek için kullanılmıştır. Reaktör içi derişimler daha önce yapılan serum testleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

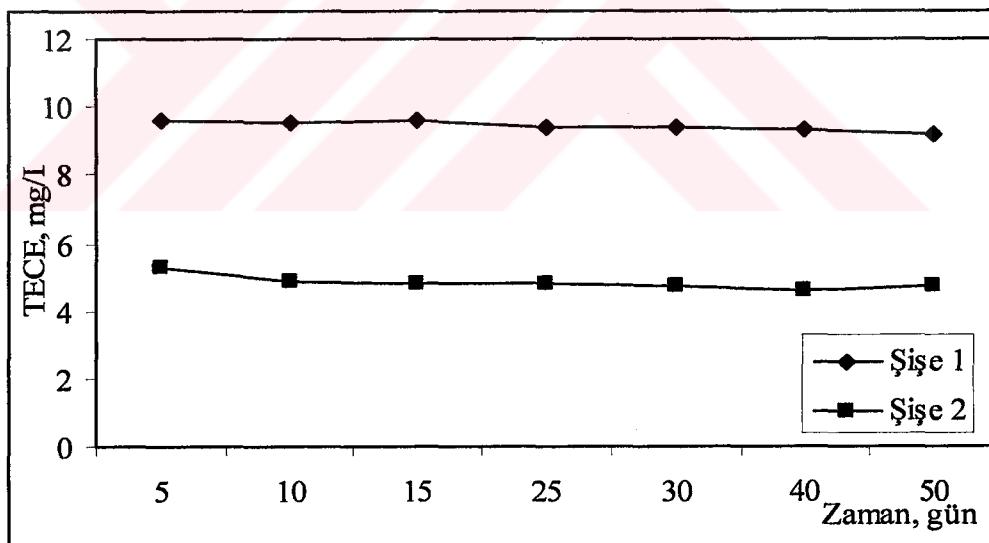
Şışelerde ağabeyotik (Mikrobiyolojik olmayan) aktivite olup olmadığını belirlemek için her bir VOC'nin kütlesi boş serum şışelerinde gözlenmiştir. Boş serum şışeleri sonuçları Şekil 4.1-4'de gösterilmiştir. Boş serum şışelerine VOC'lerin her birinden karışık olarak 5 ve 10 mg/L eklenmiştir.



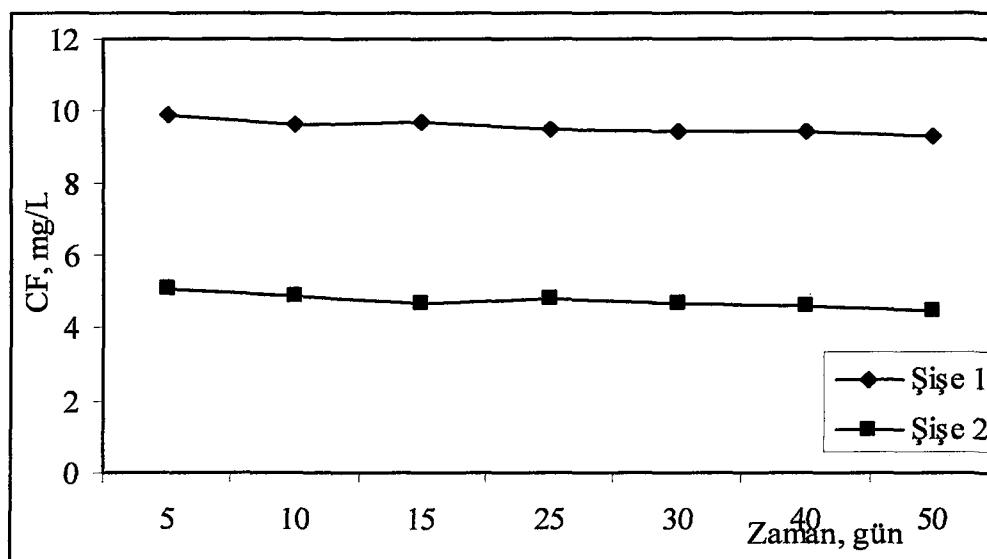
**Şekil 4.1.** Zamana karşı boş serum (mikroorganizma yok) şışesindeki TCE konsantrasyonu değişimi



Şekil 4.2. Zamana karşı boş serum(mikroorganizma yok) şişesindeki DCM konsantrasyonu değişimi



Şekil 4.3. Zamana karşı boş serum(mikroorganizma yok) şişesindeki PCE konsantrasyonu değişimi



**Şekil 4.4.** Zamana karşı boş serum şişesindeki CF konsantrasyonu değişimi

Boş serum şişeleri sonuçları zamanla önemsiz miktarda kütlenin kaybolduğunu göstermekte ve bundan dolayı biyolojik serum şişelerindeki VOC kaybı biyolojik aktiviteye atfedilebilir.

Serum şişelerinde her VOC'nın ölçülen başlangıç kütlesi hedef küttelelere yakın büyülüktedir. Birinci örnek sadece 1 saat sonra alınmıştır ve daha bileşikler gaz haliyle sıvı hali arasındaki dengeye ulaşmamış olabilir. Bazı VOC kütlelerinde zamanla artışlar olmuştur ve bunlar, örnekleme periyodundaki denge şartlarının yokluğundan kaynaklanmış olabilir. Örnekler alınırken denge şartları mevcut olmamışsa kütlenin hepsi dikkate alınmamış demektir ve görünen kütleler esas kütlelerden düşük çıkmıştır.

TCE'nin toplam kütlesinin en büyük varyans katsayısı % 29'dur. 25. günde DCM kütlesi için varyans katsayısı % 64 çıkmıştır. Bu, DCM'nin son defa tespit edildiği gündə oluşmuştur. CF kütlesi için varyans katsayısı % 14 çıkmıştır. PCE kütlesi standart sapmaları, DCM ve TCE'nin standart sapmalarından genellikle yüksek çıkmıştır. Fakat her bir bileşik için yüksek varyans katsayıları yakından incelendiğinde derişimlerin nispeten küçük olduğu durumlarda büyük hataların olduğu ortaya çıkmıştır. Bileşik derişimleri analitik belirleme limitlerine yaklaşlığı

müddetçe düşük VOC derişimlerinde analitik metodda yüksek değişkenliğin olmasından dolayı artan bir hatanın olduğuna inanılmaktadır. Genelde, GC enjeksiyonları arasında verilerin tekrar üretebilirliği, her bir şişede VOC kütlesi için ortalama varyans katsayısının CF için % 13, TCE için % 19 ve DCM için % 38 ve PCE için % 25'den aşağı olması durumunda kabul edilebilir (Zhongtang, 1996). DCM için ortalama varyans katsayı %15'in altında olmuştur ve bu bütün bileşikler için ortalama varyans katsayısının %25'in altında oluşmasına yol açmıştır.

Veri değişkenliğine nazaran serum şişesi toplu test sonuçları kabul edilebilir olarak değerlendirilmiştir

#### **4.1.3. Sürekli akış çalışmaları**

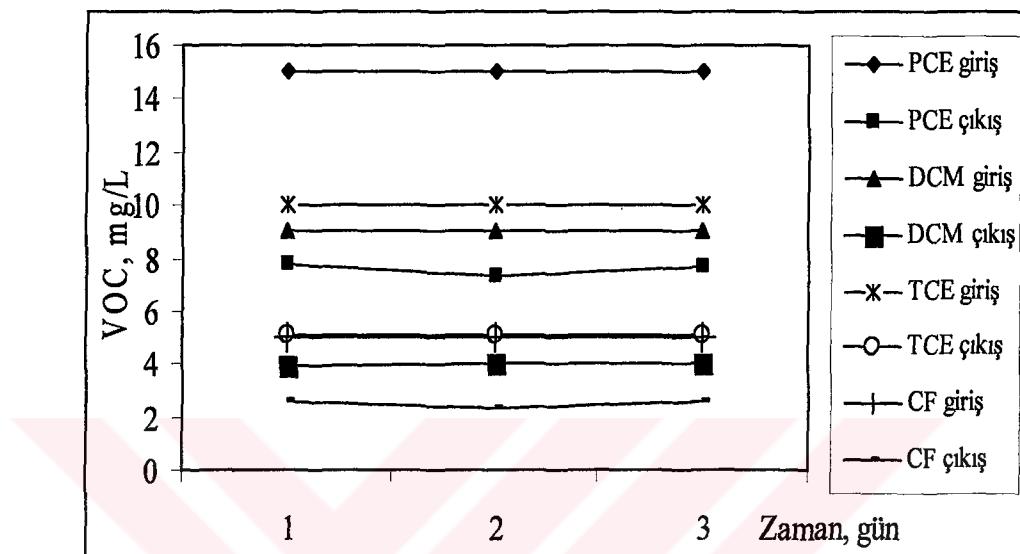
Sürekli akış testleri HRT ve organik yükleme hızı (OLR)'ye göre iki ayrı kategoriye ayrılmıştır. Çalışmaların birinci grubu iki günlük HRT ve yükleme (organik) hızı olarak da 3.5-5.6 g KOİ/L.g arasındaki hızda çalıştırılmıştır. İkinci takım çalışmalar düşük 24 ile 3 saat arasında değişen HRT'ler ve 0.4 ile 2 g KOİ/L.g arasında değişen düşük OLR'ler ile çalışılmıştır. HRT'ler ve OLR'ler, beklenen uygulamada kullanılabilecek nispeten çok çeşitli şartları incelemek için bu tarzda değiştirilmiştir. Düşük son çalışmalar (kısa HRT ve düşük OLR) düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olacak şartlarda sürecin uygulanabilirliğini belirlemek için kullanılmıştır.

Örnekleme, reaktör yatkın duruma ulaşlığının varsayıldığı minimum üç HRT çalıştırılincaya kadar başlatılmamıştır. Şekil 4.5.'de, üç günlük periyod üzerinden elde edilen tipik reaktör içi ve atık madde verilerini göstermektedir.

Şekil 4.5., 3 örnekleme gününde UASB reaktöründen elde edilen verilerin, reaktörde şartların sabit istikrarlı duruma gelmesi için 3 gün'ün yeterli olduğunu göstermiştir. Buradan elde edilen veriler dikkate alınarak, tüm VOC doz değişimlerinden üç gün sonra alınan numunelerde, arıtım verimlilikleri ve konsantrasyonlar incelenmiştir.

Çizelge 4.1.a., b, c, d, UASB reaktöründe istikrarlı durum sürekli akış çalışmalarının başlangıç seti için sonuçları ve değişkenliği göstermektedir.

Başlangıç çalışma seti uzun HRT'ye sahip olanları ve yüksek kosubstrat yüklemesine sahip olanları da kapsamaktadır.



**Şekil 4.5.** Üç gün sonra UASB reaktöründe yatkın durum şartlarını gösteren veriler

**Çizelge 4.1.a.** Sürekli deneysel süreçte çalışma şeması (DCM için), ( $\theta_C$ =çamur yaşı, OLR=organikyükleme oranı, F/M=besin içeriği, HRT=hidrolik alikonma süresi)

Aşamalar	İnküb. süresi,d	OLR, (g KOİ/m <sup>3</sup> d)	F/M oranı, (kg KOİ/kg SS. d)	HRT, d	$\theta_C$ , d	DCM yükleme, mg/L.d
1	0-15	0,62	0,19	3,5	31	5
2	15-30	0,63	0,21	1,9	28	5
3	30-50	0,91	0,23	1,9	26	5
4	0-15	1,26	0,28	1	21	10
5	15-30	1,04	0,31	0,5	19	10
6	30-50	0,62	0,38	0,5	16	10
7	0-15	0,70	0,47	0,5	13	20
8	15-30	0,56	0,53	0,35	11	20
9	30-50	0,55	0,53	0,35	11	20
10	0-15	0,48	0,51	0,35	12	30
11	15-30	0,63	0,54	0,25	11	30
12	30-50	0,57	0,56	0,25	10	30
13	0-15	0,63	0,61	0,39	10,7	40
14	15-30	0,59	0,60	0,36	10	40
15	30-50	0,59	0,63	0,38	9,5	40
16	0-15	0,74	0,59	0,29	10	50
17	15-30	0,81	0,55	0,25	11	50
18	30-50	0,78	0,57	0,25	10,5	50

**Çizelge 4.1.b.** Sürekli deneysel süreçte çalışma şeması (TCE için), ( $\theta_C$ = çamur yaşı, OLR=organikyükleme oranı, F/M=besin içeriği, HRT=hidrolik alikonma süresi)

Aşamalar	İnküb. süresi,d	OLR, (g KOİ/m <sup>3</sup> d)	F/M oranı, (kg KOİ/kg SS. d)	HRT, d	$\theta_C$ , d	TCE yükleme, mg/L.d
1	0-15	0,62	0,29	3,5	21	5
2	15-30	0,63	0,16	1,9	37	5
3	30-50	0,91	0,25	1,9	24	5
4	0-15	1,26	0,34	1	18	10
5	15-30	1,04	0,39	0,5	15	10
6	30-50	0,62	0,62	0,5	10	10
7	0-15	0,70	0,94	0,5	6	20
8	15-30	0,56	1,03	0,35	6	20
9	30-50	0,55	1,39	0,35	4	20
10	0-15	0,48	1,61	0,35	4	30
11	15-30	0,63	1,86	0,25	3	30
12	30-50	0,57	2,11	0,25	3	30
13	0-15	0,63	1,88	0,39	3	40
14	15-30	0,59	1,71	0,36	3,5	40
15	30-50	0,59	1,69	0,38	3,5	40
16	0-15	0,74	1,14	0,29	5	50
17	15-30	0,81	1,05	0,25	5,5	50
18	30-50	0,78	1,08	0,25	5,5	50

**Çizelge 4.1.c.** Sürekli deneysel süreçte çalışma şeması (CF için), ( $\theta_C$ = çamur yaşı, OLR=organik yükleme oranı, F/M=besin içeriği, HRT=hidrolik alikonma süresi)

Aşamalar	İnküb. süresi,d	OLR, (g KOİ/m <sup>3</sup> d)	F/M oranı, (kg KOİ/kg SS. d)	HRT, d	$\theta_C$ , d	CF yükleme, mg/L.d
1	0-15	0,62	0,37	3,5	16	5
2	15-30	0,63	0,29	1,9	23	5
3	30-50	0,91	0,41	1,9	15	5
4	0-15	1,26	0,42	1	15	10
5	15-30	1,04	0,49	0,5	12	10
6	30-50	0,62	0,53	0,5	11	10
7	0-15	0,70	0,51	0,5	12	20
8	15-30	0,56	0,60	0,35	10	20
9	30-50	0,55	0,57	0,35	10,5	20
10	0-15	0,48	0,58	0,35	10,5	30
11	15-30	0,63	0,61	0,25	10	30
12	30-50	0,57	0,62	0,25	9,5	30
13	0-15	0,63	0,84	0,39	7	40
14	15-30	0,59	0,87	0,36	7	40
15	30-50	0,59	0,88	0,38	7	40
16	0-15	0,74	1,02	0,29	6	50
17	15-30	0,81	1,11	0,25	6	50
18	30-50	0,78	1,20	0,25	5	50

**Çizelge 4.1.d.** Sürekli deneysel süreçte çalışma şeması (PCE için), ( $\theta_C$ = çamur yaşı, OLR=organik yükleme oranı, F/M=besin içeriği, HRT=hidrolik alikonma süresi)

Aşamalar	İnküb. süresi,d	OLR, (g KOİ/m <sup>3</sup> d)	F/M oranı, (kg KOİ/kg SS. d)	HRT, d	$\theta_C$ , d	PCE yükleme, mg/L.d
1	0-15	0,62	0,18	3,5	33	5
2	15-30	0,63	0,23	1,9	26	5
3	30-50	0,91	0,13	1,9	46	5
4	0-15	1,26	0,26	1	23	10
5	15-30	1,04	0,29	0,9	21	10
6	30-50	0,62	0,31	0,5	19	10
7	0-15	0,70	0,36	0,8	17	20
8	15-30	0,56	0,38	0,5	16	20
9	30-50	0,55	0,39	0,45	15	20
10	0-15	0,48	0,46	0,55	13	30
11	15-30	0,63	0,51	0,45	12	30
12	30-50	0,57	0,53	0,45	11	30
13	0-15	0,63	0,63	0,39	9,5	40
14	15-30	0,59	0,61	0,36	10	40
15	30-50	0,59	0,64	0,38	9,5	40
16	0-15	0,74	0,70	0,29	8,5	50
17	15-30	0,81	0,76	0,25	8	50
18	30-50	0,78	0,78	0,25	8	50

Çizelge 4.2.a., b, c, d incelendiğinde verilen F/M, OLR reaktör çalışma şartlarında ölçülmüştür. Beşer günlük çalışma grupları belirlenerek, bu aşamaların başında VOC doz artımı yapılmıştır. Her doz artımından üç gün sonra (inkübasyon

şartlarının oluşması için) VOC, KOİ ve gaz örnekleri alınmıştır. Yine işletme şartları dikkate alınarak elde edilen verilerden  $\theta_C$  hesaplanmıştır.

Aşağıda verilen Çizelge 4.2.a, b, c, d'de yapılan dozlamalar sonucu elde edilen VOC, KOİ konsantrasyonları ve % giderim verimler, günlere bağlı olarak verilmiştir.

**Cizelge 4.2.a.** Farklı DCM dozlaması sonucunda elde edilen DCM çıkışı ve % giderim verimler

Deney Aşamaları	Zaman, gün	DCM Girişи, mg/L	Ort. DCM Çıkışı, mg/L	Ort. DCM Giderimi, %	KOİ Girişи, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi, %
1	0-15	5	2,12	57,6	1700	455	73,3
2	15-30	5	2,10	58,0	2200	580	73,6
3	30-50	5	1,99	61,2	2600	674	74,1
4	0-15	10	3,54	64,6	2900	719	75,2
5	15-30	10	3,46	65,4	3100	775	75,0
6	30-50	10	3,41	65,9	3300	815	75,3
7	0-15	20	6,96	65,2	5400	1306	75,8
8	15-30	20	6,89	65,6	6200	1481	76,1
9	30-50	20	6,82	66,1	7100	1689	76,2
10	0-15	30	11,2	62,7	9000	2241	75,1
11	15-30	30	10,6	64,7	9800	2410	75,4
12	30-50	30	10,4	65,4	9800	2361	75,9
13	0-15	40	13,4	66,5	9800	2224	77,3
14	15-30	40	12,9	67,8	9800	2254	77,0
15	30-50	40	12,7	68,3	9800	2214	77,4
16	0-15	50	17,8	64,4	9800	2361	75,9
17	15-30	50	16,6	66,8	9800	2342	76,1
18	30-50	50	16,1	67,8	9800	2342	76,1

**Çizelge 4.2.b.** Farklı TCE dozlanması sonucunda elde edilen DCM çıkışı ve % giderim verimler

Deney Aşamaları	Zaman, gün	TCE Giriş, mg/L	Ort. TCE Çıkışı, mg/L	Ort. TCE Giderimi, %	KOI Giriş, mg/L	KOI Çıkışı, mg/L	KOI Giderimi, %
1	0-15	5	0,68	86,4	1700	346	80,0
2	15-30	5	0,61	87,8	2200	421	81,1
3	30-50	5	0,53	89,4	2600	504	80,7
4	0-15	10	1,39	86,1	2900	584	79,9
5	15-30	10	1,31	86,9	3100	582	81,3
6	30-50	10	1,22	87,8	3300	614	81,4
7	0-15	20	2,19	89,0	5400	1012	81,3
8	15-30	20	2,09	89,6	6200	1175	81,1
9	30-50	20	2,01	90,0	7100	1318	81,5
10	0-15	30	3,60	88,0	9000	1637	81,9
11	15-30	30	3,45	88,5	9800	1766	82,0
12	30-50	30	3,36	88,8	9800	1714	82,6
13	0-15	40	5,38	86,6	9800	1811	81,6
14	15-30	40	5,24	86,9	9800	1738	82,3
15	30-50	40	5,19	87,1	9800	1691	82,8
16	0-15	50	6,51	87,0	9800	1784	81,2
17	15-30	50	6,43	87,2	9800	1722	82,5
18	30-50	50	6,32	87,4	9800	1703	82,7

**Çizelge 4.2.c.** Farklı CF dozlanması sonucunda elde edilen DCM çıkışı ve % giderim verimler

Deney Aşamaları	Zaman, gün	CF Giriş, mg/L	Ort. CF Çıkışı, mg/L	Ort. CF Giderimi, %	Ort. CF Giriş, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi, %
1	0-15	5	0,19	96,2	1700	91,6	94,7
2	15-30	5	0,16	96,8	2200	110,3	95,0
3	30-50	5	0,11	97,8	2600	127,1	95,2
4	0-15	10	0,34	96,6	2900	141,8	95,2
5	15-30	10	0,28	97,2	3100	156,7	95,0
6	30-50	10	0,21	97,9	3300	163,8	94,9
7	0-15	20	0,81	96,0	5400	284,4	94,8
8	15-30	20	0,72	96,4	6200	302,3	95,2
9	30-50	20	0,68	96,6	7100	372,9	94,8
10	0-15	30	1,12	96,3	9000	434,2	95,2
11	15-30	30	1,01	96,7	9800	462,1	95,3
12	30-50	30	0,93	96,9	9800	468,9	95,3
13	0-15	40	1,35	96,3	9800	460,7	95,3
14	15-30	40	1,23	97,0	9800	453,3	95,4
15	30-50	40	1,18	97,1	9800	461,8	95,3
16	0-15	50	1,82	96,4	9800	449,1	95,5
17	15-30	50	1,64	96,8	9800	443,8	95,5
18	30-50	50	1,55	96,9	9800	436,3	95,6

**Çizelge 4.2.d.** Farklı PCE dozlanması sonucunda elde edilen DCM çıkışı ve % giderim verimler

Deney Aşamaları	Zaman, gün	PCE Girişisi, mg/L	Ort. PCE Çıkışı, mg/L	Ort. PCE Giderimi, %	KOI Girişisi, mg/L	KOI Çıkışı, mg/L	KOI Giderimi, %
1	0-15	5	0,16	96,7	1700	79	95,4
2	15-30	5	0,11	97,8	2200	110	95,0
3	30-50	5	0,08	98,1	2600	112	95,7
4	0-15	10	0,39	96,1	2900	116	96,3
5	15-30	10	0,31	96,9	3100	121	97,1
6	30-50	10	0,23	97,7	3300	86	97,4
7	0-15	20	0,56	97,2	5400	149	97,3
8	15-30	20	0,49	97,6	6200	138	98,5
9	30-50	20	0,40	98,0	7100	161	97,8
10	0-15	30	0,66	97,8	9000	189	97,9
11	15-30	30	0,57	98,1	9800	226	97,7
12	30-50	30	0,45	98,5	9800	208	97,9
13	0-15	40	1,14	97,2	9800	243	97,6
14	15-30	40	1,01	97,5	9800	238	97,6
15	30-50	40	0,89	97,8	9800	225	97,8
16	0-15	50	1,30	97,4	9800	229	97,7
17	15-30	50	1,15	97,7	9800	201	98,0
18	30-50	50	1,01	98,0	9800	174	98,3

Yukarıda verilen tablolar, KOİ ve VOC'ler için Aşama 1-18 arasındaki yatkın durum sürekli akım verileri için reaktör çıkış ortalamalarını vermektedir. Aşama 1-18 için (HRT ve OLR dikkate alınarak) her örnekleme gününde bir reaktör içinden çamur ve bir atıksu örneği şiselere alınmıştır ve her bir şişe için GC enjeksiyonundan elde edilen sonuçlar ortalama veriler olarak Çizelge 4.2.a, b, c, d'de verilmiştir. Verilen ortalama değerler her bir çalışma aşaması için geçerlidir. Benzer aşama ve/veya dozlama sonuçlarını Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9'da verilmiştir. Şekiller her bir VOC ve benzer çalışma grubu için ayrı ayrı düzenlenmiştir. Reaktör üst boşluk örneği alınarak ve ortalama gaz derisimi iki örneğin ortalaması olarak hesaplanmıştır. Ortalama derişimler kütle akımlarına çevrilmiştir.

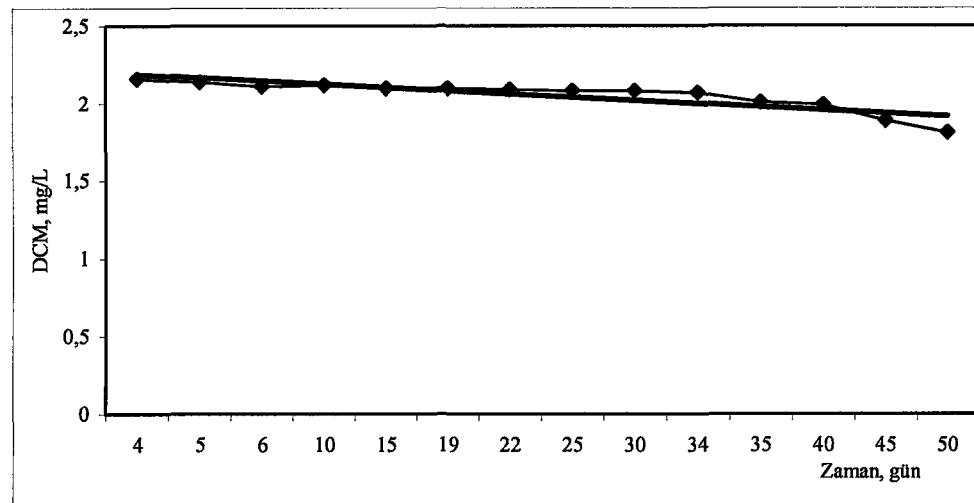
Aşama 1-18'de reaktör içi çözelti ve çıktı verilerinin değişkenliği başlangıç serum testi çalışmalarinkine göre veri analizi üzerinde daha büyük etkiye sahiptir. Çünkü klorlu bileşikler tamamen ayırmamıştır.

TCE, CF, PCE ve DCM'nin reaktör içi kütle akımlarının standart sapmaları kabul edilebilir düzeydedir. Çalışma aşamalarının ilk üç günleri dışında, bütün korelasyon katsayıları %50'nin altındadır ve birçok durumda %20'nin altındadır..

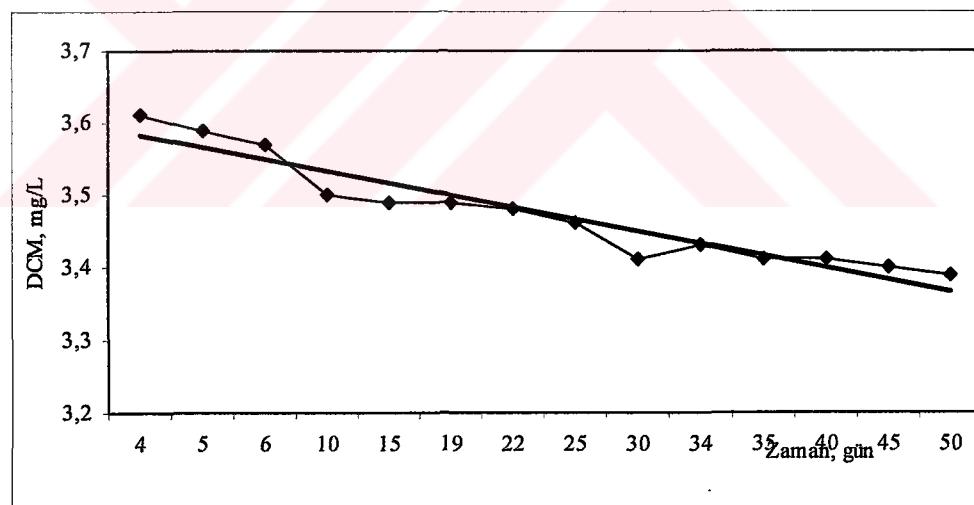
DCM, CT'nin ayırttiği bileşiklerden biri olmasından dolayı DCM'nin reaktörde üretilmesi mümkün olmuştur ve yüksek CT dönüşümü gözlenmiştir. Veri kalitesi üzerine daha fazla bilgi için kütle dengesi de incelenmiştir. Büyük ihtimalle DCM'de daha düşük verim elde edilmesinin sebebi bu durumdur.

Çizelge 4.2.a, DCM verileri ve onun ana bileşikleri üzerinde gerçekleştirilen kütle dengesini tanımlamaktadır. Kütle akımı mol/g cinsinden kabul edilirse ve deklorine olan bir mol CT için bir mol CF'nin üretildiği ve deklorine olan bir mol CF için bir mol DCM'nin üretildiği belirtilmelidir. DCM arıtım verilerinin diğer VOC'ler dikkate alındığında nispeten düşük çıkışının nedeni son ürünlerden olmasıdır.

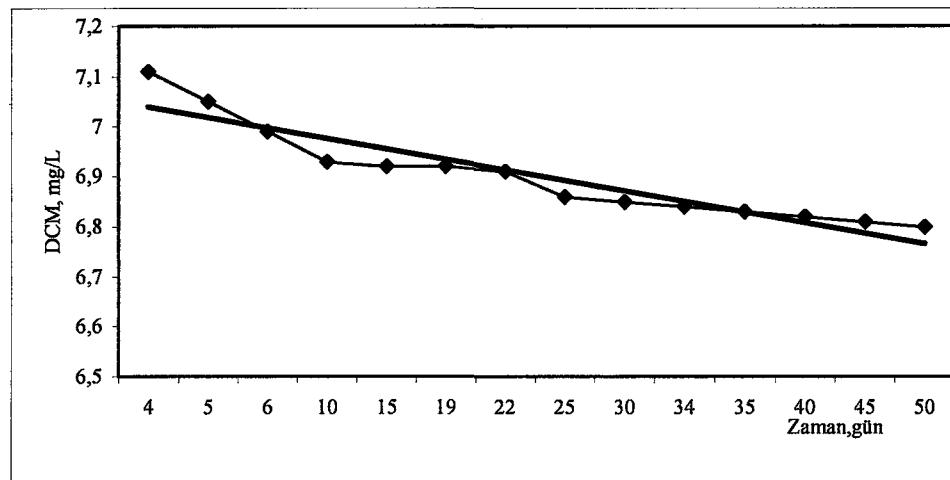
Çizelge 4.2.c dikkate alındığında, elde edilen yüksek CF arıtım verimlerinin nedenlerinden biri de deklorine olan bir mol CF için bir mol DCM'nin üretilmesidir. Arıtım verimi atık giriş ve atık çıkışından hesaplandığı için reaktör üst boşluğununda oluşan gazla birlikte tahliye olan VOC konsantrasyonu tespit edilmemiştir. VOC'lerin reaktöre, sıvı içinde çözünmüş olarak verilmesi için reaktörden önce belirlenen dozlar sıvı içerisinde çözülerek verilmiştir.



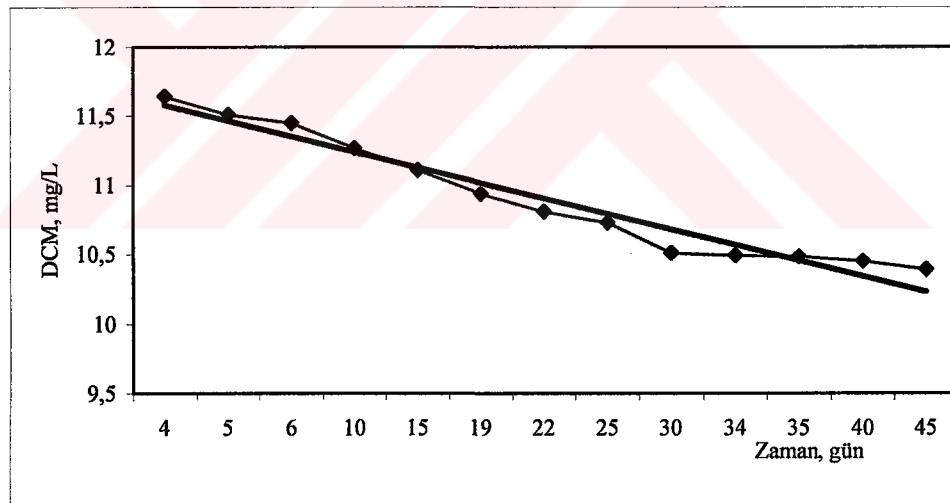
**Şekil 4.6.a.** 5 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,7674$ )



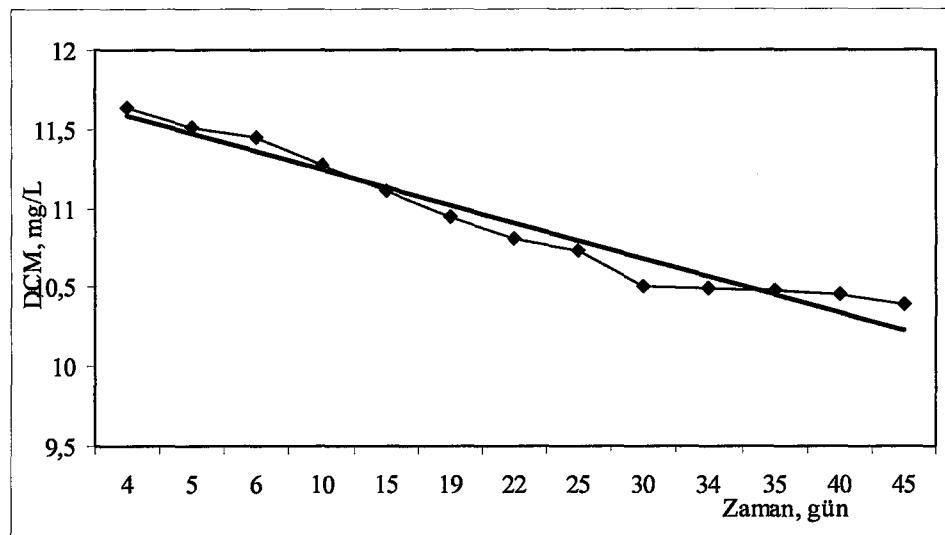
**Şekil 4.6.b.** 10 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,9105$ )



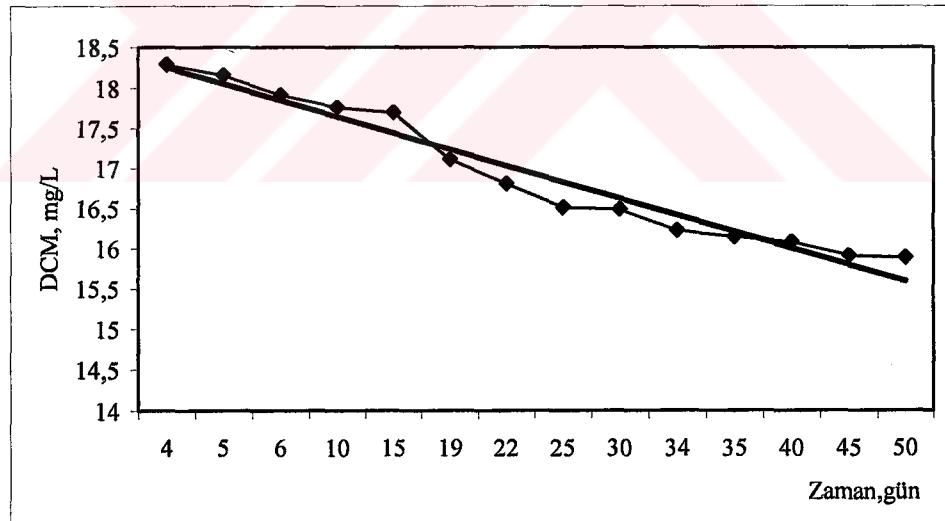
**Şekil 4.6.c.** 20 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,885$ )



**Şekil 4.6.d.** 30 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,9553$ )



**Şekil 4.6.e.** 40 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,91$ )



**Şekil 4.6.f.** 50 mg/L DCM ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen DCM giderimi sonuçları (♦: DCM kons.,  $R^2: 0,9576$ )

Reaktörde besleme yapılan DCM konsantrasyonu ortalama 50'şer gün ara ile artırılarak deneylere devam edilmiştir. Karışık çalışmalarında DCM'nin ara ürün olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı ayrik çalışmalarında da DCM giderim verimleri TCE, PCE ve CF'ye göre daha düşük çıkmıştır. Atıksuda DCM diğer analiz edilen VOC'lere göre daha uzun süre kalıcı olmaktadır. Bu arada zamana bağlı yapılan yeni DCM ilaveleri ile birlikte biyodegradasyon olurken, aynı zamanda birikme de söz konusu olduğundan analizlerde elde edilendeğerlerde ilave edilen DCM'nin ne kadarının biyolojik aktivite ile olduğunu da tespit etmek mümkün olmamıştır. Şekil 4.7.a'da 5 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 59'luk DCM ve % 73,5 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ dikkate alındığında biyokütlenin aktif olması ile ilgili bir problem görülmemektedir. Şekil 4.7.b'de 10 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 75'lik DCM ve % 75,5 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.c'de 20 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 65'lik DCM ve % 76,0 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.d'de 30 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 64'lük DCM ve % 75,0 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.e'de 40 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 67'lik DCM ve % 77,0 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.f'de 50 mg/L DCM dozlandığında yaklaşık % 77'lik DCM ve % 76,0 KOİ aritimi gerçekleşmiştir. Bu giderimlere rağmen, reaktörde DCM aşamalı olarak birikmiştir. En iyi DCM aritimi Aşama 15'de HRT 6,9 saat için gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ ve DCM dikkate alındığında zamana bağlı küçük verim artışı, HRT'nin artırılması ile (150-250 gün) daha da artabilir. Ancak bu uygulamada hem işletme hem de maliyet açısından uygun olmayacağından. Sonuç olarak DCM konsantrasyonunun azalması bu bileşigin anaerobik olarak ayrılabilir olduğunu göstermektedir.

Bütün durumlarda CF ve PCE hızlıca parçalanmıştır (1 günde) ve ayrışma dair hiçbir sonuç bırakmamıştır (Şekil 4.6.a, b, c, d, e, f). TCE ise DCM'ye göre önemli miktarda kaybolmuştur. TCE'nin belirlendiğine dair gerçek, DCM'nin ayrışımının TCE'nin ayrışım hızından daha yavaş olduğunu düşündürmektedir. Bütün günlerde DCM'nin derişimi belirleme limite ulaşmıştır ve deney boyunca bu derişimde kalmıştır.

Hedef VOC'lerin ayrışım hızları her bir eğrinin tepe noktalarının (yani dik noktalarının) eğiminin alınmasıyla hesaplanmıştır ve ortalama değer, bütün şişelerden hesaplanmıştır. VOC ayrışımının örnek hesaplanması aşağıda verilmiştir.

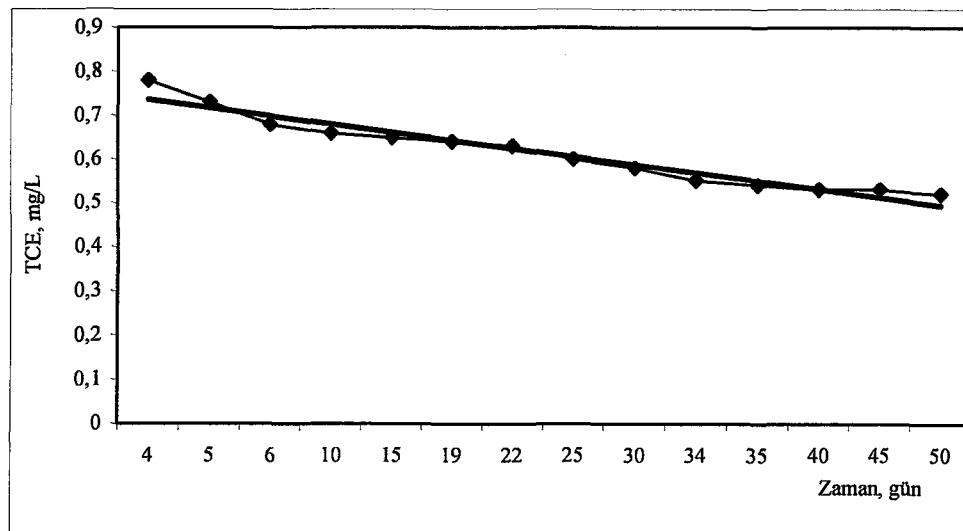
$$\text{Ayrışım hızı} = (5-0,11)\text{mgPCE}/0,32 \text{ g VSS}^*\text{gün} = 0,305 \text{ mgPCE/g VSS}^*\text{gün}$$

Burada, 5: başlangıç dozu, 0,11 : reaktör çıkışı, 0,32 : uçucu katı madde (VSS)'dır.

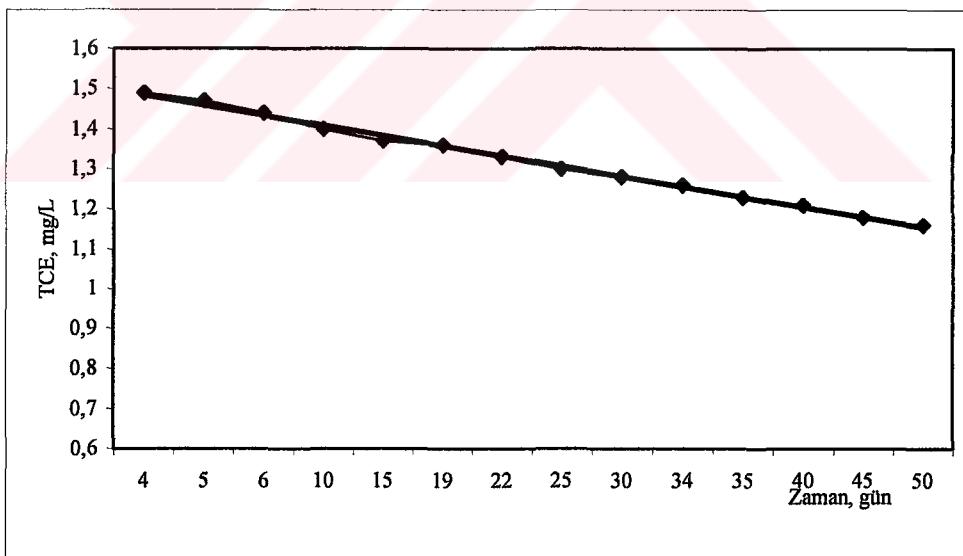
**Çizelge 4.3.** Serum şışesi testinde VOC'lerin ayrı ayrı TCE, CF, PCE ve DCM'nin ayrışım hızları ( $VSS_{ORT}$  : DCM = 0,25 g, TCE= 0,49 g, CF=0,64 g, PCE=0,32 g)

	mg /gVSS.d	TCE	mg /gVSS.d	CF	mg /gVSS.d	PCE	mg /gVSS.d	DCM
Bozunma hızı (Ort)	0,231		0,197		0,136		0,305	

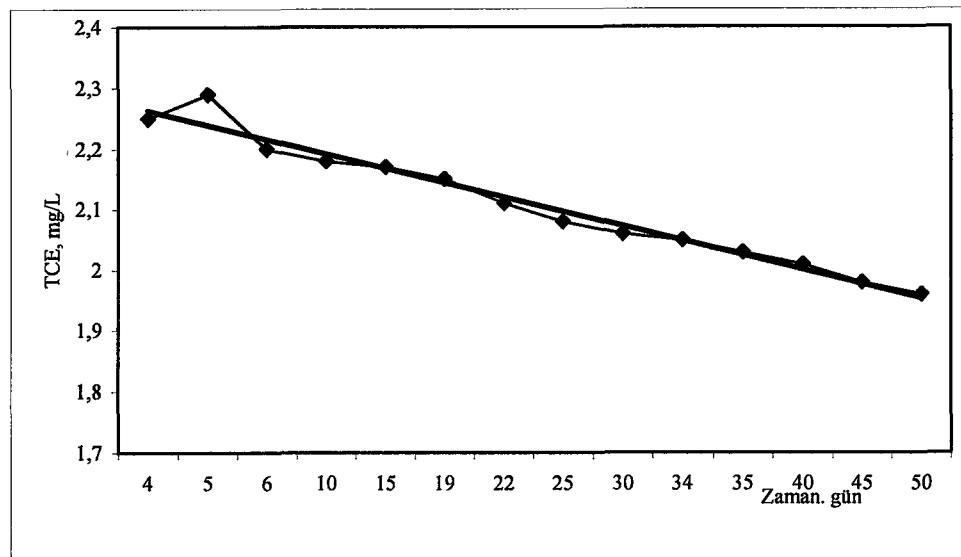
Biyokütlenin miktarına göre normalleşen TCE, CF, PCE ve DCM'nin ayrışım hızları her bir kosubstrat için Çizelge 4.3'de verilmiştir. DCM hızları hesaplandığında serum şışelerindeki PCE ve CF'nin düzeyi analiz limitinin altında gerçekleşmiştir. Böylece hesaplanan DCM hızlarının saf ayrışım hızları olduğu varsayılmış ve hiçbir dönüşümü dahil etmemiştir.



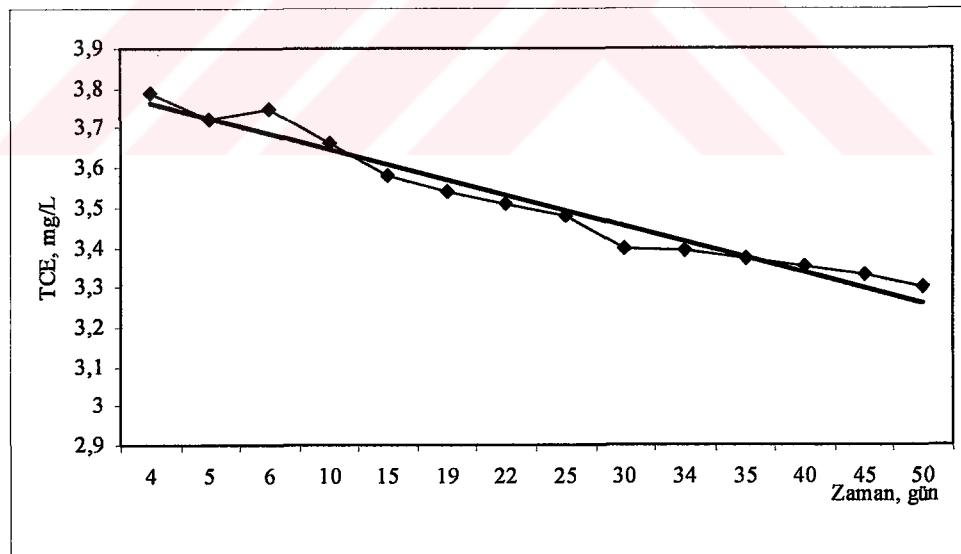
**Şekil 4.7.a.** 5 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (♦: TCE kons.,  $R^2: 0,9459$ )



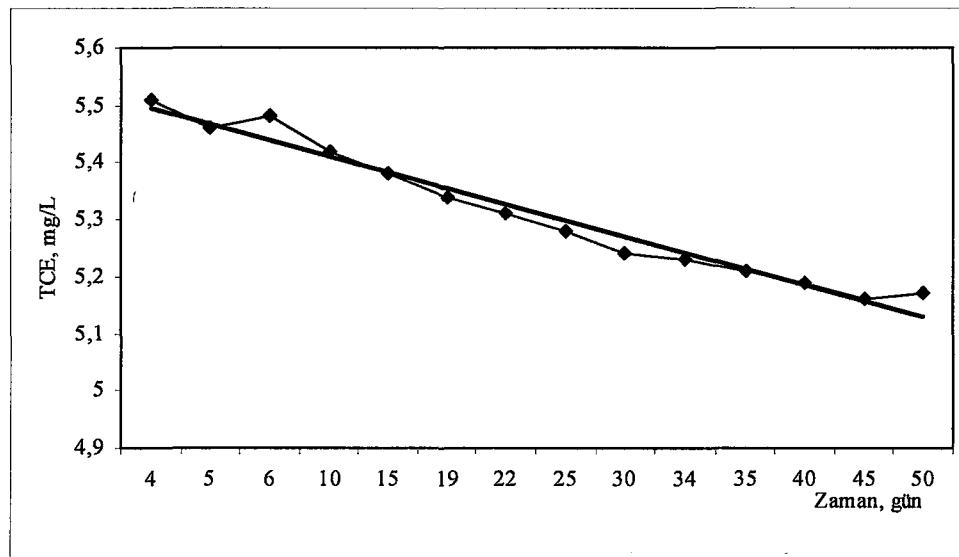
**Şekil 4.7.b.** 10 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (♦: TCE kons.,  $R^2: 0,9963$ )



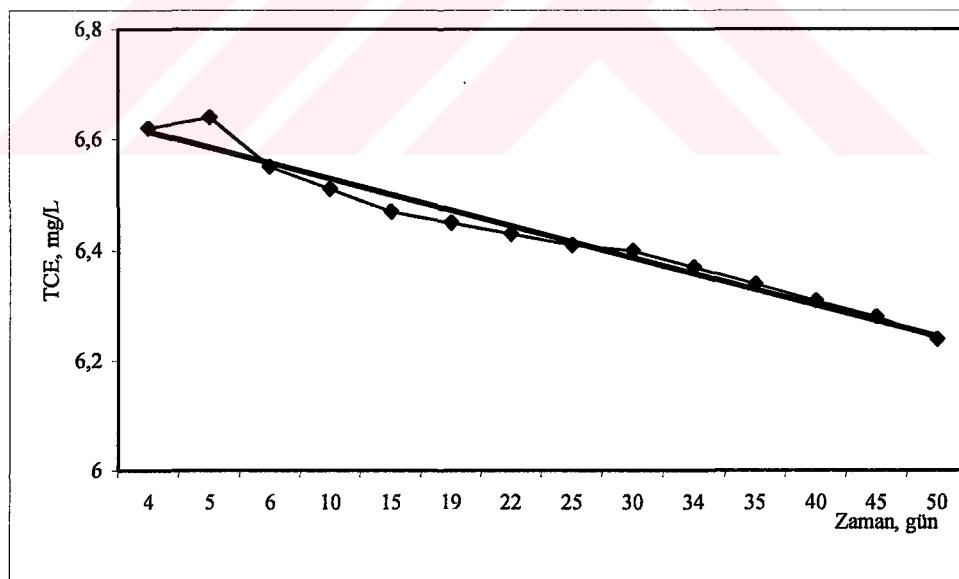
**Şekil 4.7.c.** 20 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (♦: TCE kons.,  $R^2: 0,9711$ )



**Şekil 4.7.d.** 30 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (♦: TCE kons.,  $R^2: 0,9621$ )



Şekil 4.7.e. 40 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (◆: TCE kons.,  $R^2$ : 0,9703)

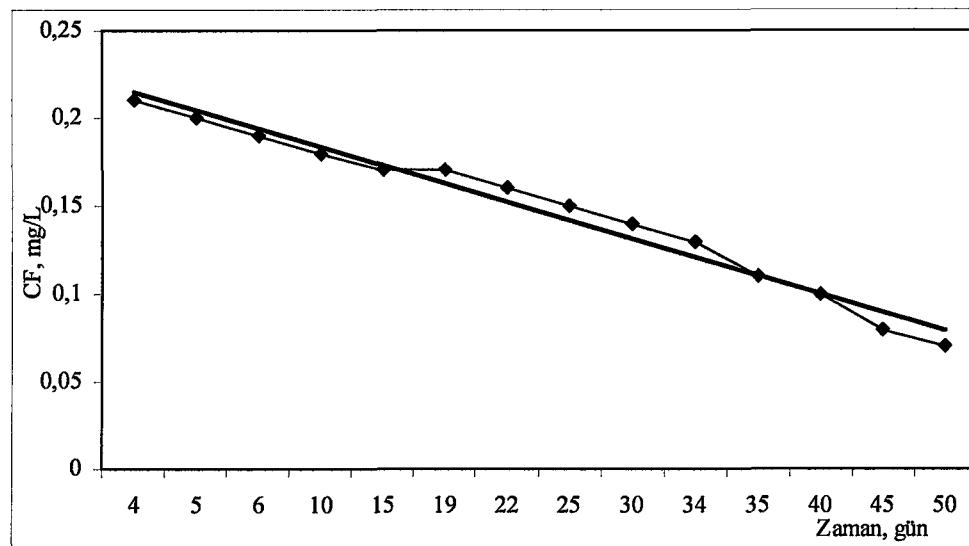


Şekil 4.7.f. 50 mg/L TCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen TCE giderimi sonuçları (◆: TCE kons.,  $R^2$ : 0,9706)

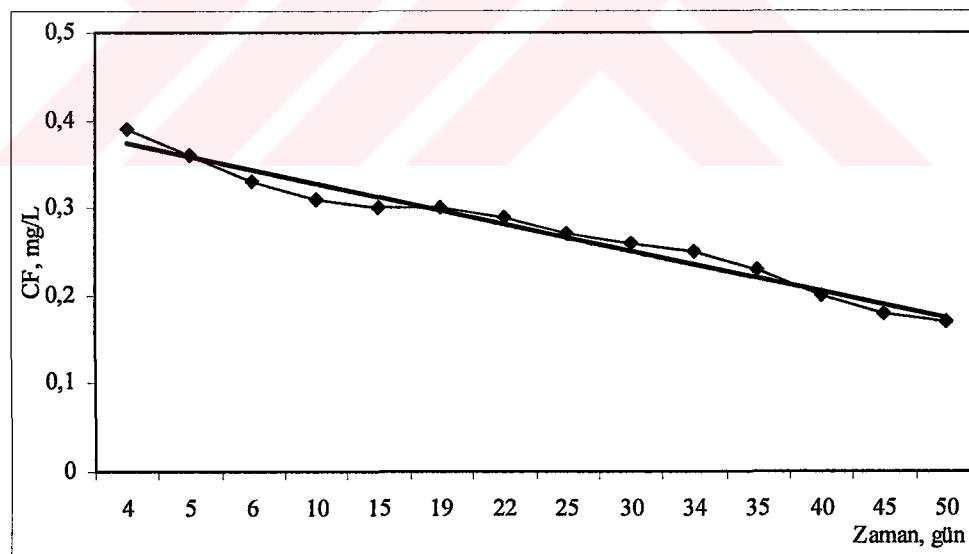
Reaktörde TCE konsantrasyonu 50'şer gün ara ile artırılarak deneyler yapılmıştır. TCE reaktör çıkışında oldukça düşük konsantrasyonlarda tespit edildi. TCE giderim verimliliği yaklaşık % 88'ler civarında gerçekleşmiştir. TCE çalışmalarında, alınan numunelerde dikloretilen, VC ve etilen tespit edilmiştir. Bu da TCE'nin belli oranda DCE ve VC'ye indirgendiğini göstermektedir. Bu arada zamana bağlı yapılan yeni TCE ilaveleri ile birlikte biyodegradasyon oranı dikkate değer düzeylerde tespit edilmiştir.

Tüm çalışma zamanı dikkate alındığında  $R^2$ 'lerin 0,962-0,996 arasında çıkması çaslışmanın verimliliğini ve sonuçların güvenilirliğini ortaya koymaktadır. Şekil 4.7.a'da 5 mg/L TCE dozlandığında, yaklaşık % 87,4'lük TCE ve % 85,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ dikkate alındığında biyomasın yeterince aktif olduğu görülmektedir. Şekil 4.7.b'de 10 mg/L TCE dozlandığında yaklaşık % 86,9'lık TCE ve % 81,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.c'de 20 mg/L TCE dozlandığında yaklaşık % 89,5'lik TCE ve % 81,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.d'de 30 mg/L TCE dozlandığında yaklaşık % 88,6'lük TCE ve % 82,1 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.e'de 40 mg/L TCE dozlandığında yaklaşık % 86,9'lık TCE ve % 82,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.7.f'de 50 mg/L TCE dozlandığında yaklaşık % 87,2'lik TCE ve % 82,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. 20 mg/L çalışmalarında 30-50 gün arasında % 90 ile enyüksek TCE arıtımı gerçekleşmiştir. Bunun nedenleri, doz ve/veya biyomas akivitesi için uygun konsantrasyon olabilir. En iyi TCE arıtımı Aşama 9'da HRT 8,4 saat için gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ ve TCE dikkate alındığında zamana bağlı küçük verim artışıları, HRT'nin artırılması ile (150-250 gün) daha da artabilir. Ancak bu uygulamada hem işletme hem de maliyet açısından uygun olmayacağından sonuc olarak TCE konsantrasyonunun azalması bu bileşigin anaerobik olarak ayırsabilir olduğunu göstermektedir.

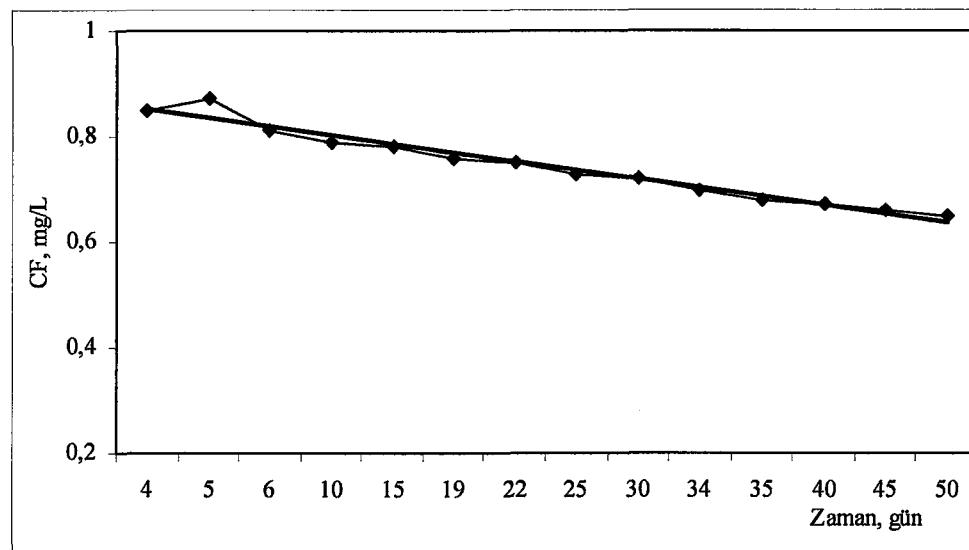
Reaktörde TCE'nin varlığı, TCE'nin ayrışım hızının PCE'nin ayrışım hızından düşük olduğunu göstermektedir.



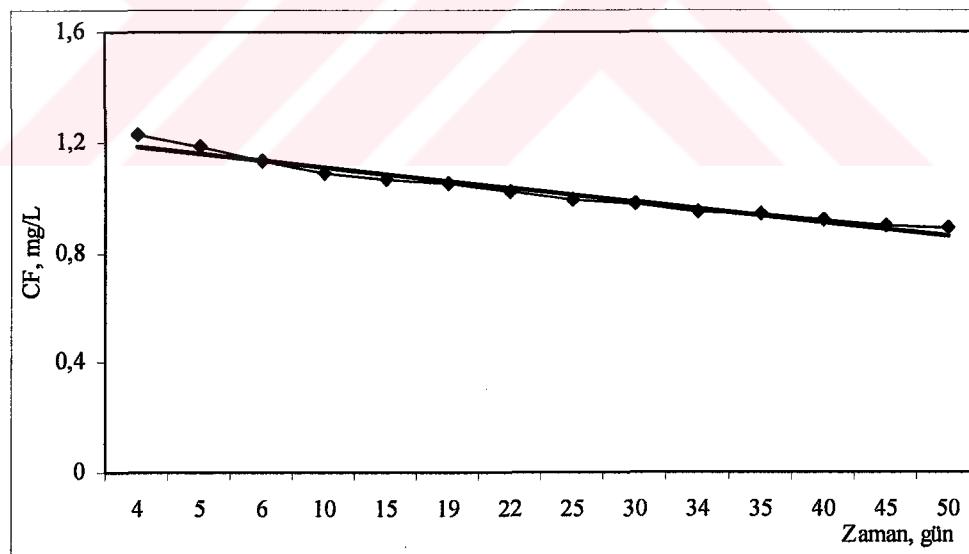
**Şekil 4.8.a.** 5 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları (♦: CF kons.,  $R^2: 0,9764$ )



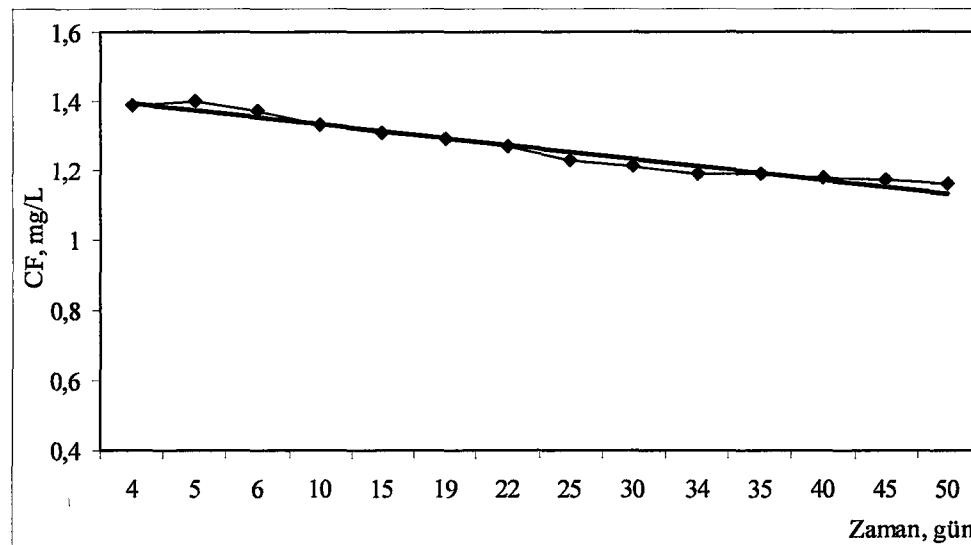
**Şekil 4.8.b.** 10 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları (♦: CF kons.,  $R^2: 0,9724$ )



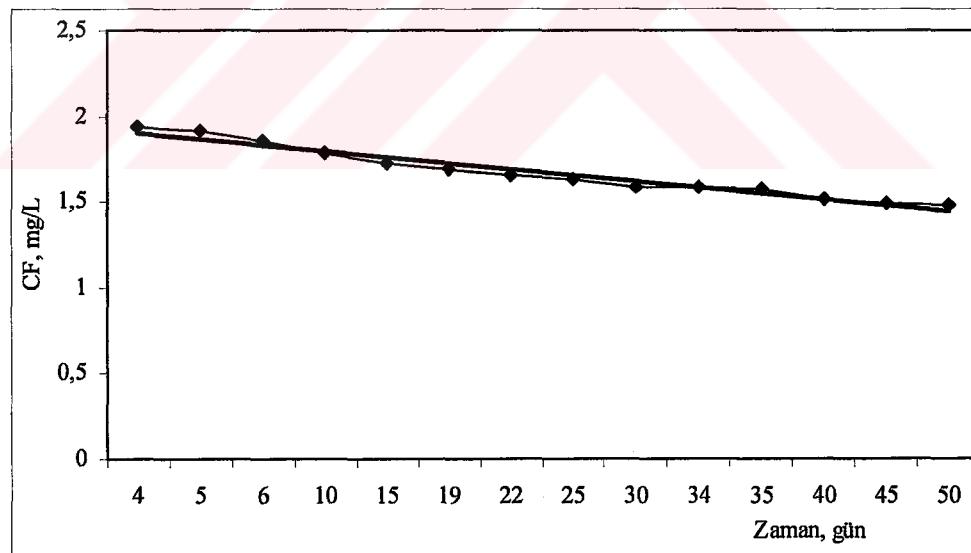
**Şekil 4.8.c.** 20 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : CF kons.,  $R^2$ : 0,9707)



**Şekil 4.8.d.** 30 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : CF kons.,  $R^2$ : 0,9647)



Şekil 4.8.e. 40 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : CF kons.,  $R^2$ : 0,9606)

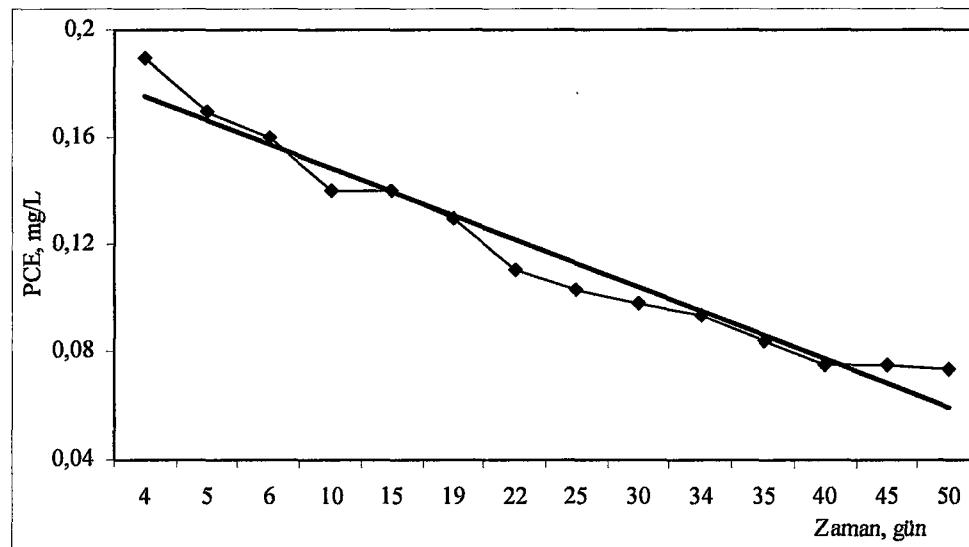


Şekil 4.8.f. 50 mg/L CF ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen CF giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : CF kons.,  $R^2$ : 0,961)

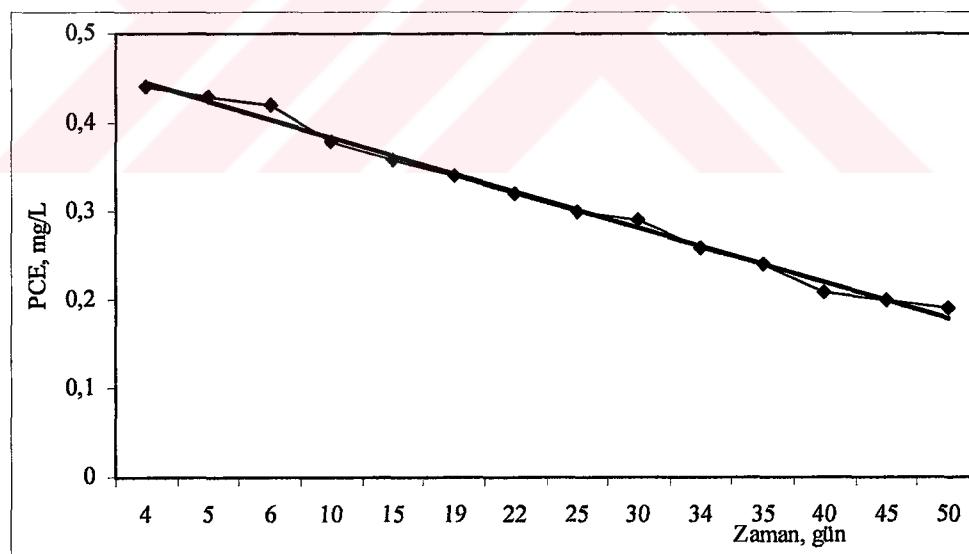
Reaktörde CF konsantrasyonu 50'şer gün ara ile artırılarak deneyler yapılmıştır. CF reaktör çıkışında oldukça düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. CF giderim verimliliği % 97,0 civarında gerçekleşmiştir. Bu arada zamana bağlı yapılan yeni CF ilaveleri ile birlikte biyodegradasyon oranı dikkate değer düzeyde artmış olduğu tespit edilmiştir.

Tüm çalışma zamanı dikkate alındığında  $R^2$ 'lerin 0,960-0,976 arasında çıkması çalışmanın verimliliğini ve sonuçların güvenilirliğini ortaya koymaktadır. Kloroform çalışmalarında, sonuç analizleri sırasında az miktarda DCM tespit edilmiştir (0-2,6 mg/L). Şekil 4.8.a'da 5 mg/L CF dozlandığında, yaklaşık % 96,9'lık CF ve % 95,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ dikkate alındığında biyomasın oldukça aktif olduğu görülmektedir. VOC giderimlerindeki yüksek verimlilik, biyokütlenin VOC'leri de karbon kaynağı olarak kullandığını göstermektedir. Zira KOİ giderim veriminin yüksekliği de bu yargıyı doğrulamaktadır. Özellikle metan oluşumu incelendiğinde CF'nin de biomas tarafından karbon kaynağı olarak kullanıldığını ortaya koymuştur. Şekil 4.8.b'de 10 mg/L CF dozlandığında yaklaşık % 97,2'lik CF ve % 95,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.8.c'de 20 mg/L CF dozlandığında yaklaşık % 96,0'lık CF ve % 94,9 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.8.d'de 30 mg/L CF dozlandığında yaklaşık % 96'lık CF ve % 95,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.8.e'de 40 mg/L CF dozlandığında yaklaşık % 96,8'lik CF ve % 95,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.8.f'de 50 mg/L CF dozlandığında yaklaşık % 96,7'lik CF ve % 95,5 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. 10 mg/L çalışmalarında 30-50 gün arasında % 97,9 ile en yüksek 5 mg/L CF dozlandığında, yaklaşık % 96,9'lık CF ve % 95,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. En iyi CF arıtımı Aşama 6'da HRT 12 saat için gerçekleşmiştir. Bunun nedenleri, doz ve/veya biyomas akivitesi için uygun konsantrasyon olabilir. Giderilen KOİ ve CF dikkate alındığında zamana bağlı küçük verim artışları, HRT'nin artırılması ile (150-250 gün) daha da artabilir. Ancak bu uygulamada hem işletme hem de maliyet açısından uygun olmayacağından emin olmak gerekmektedir. Sonuç olarak CF konsantrasyonunun azalması bu bileşigin anaerobik olarak ayrılabilir olduğunu göstermektedir.

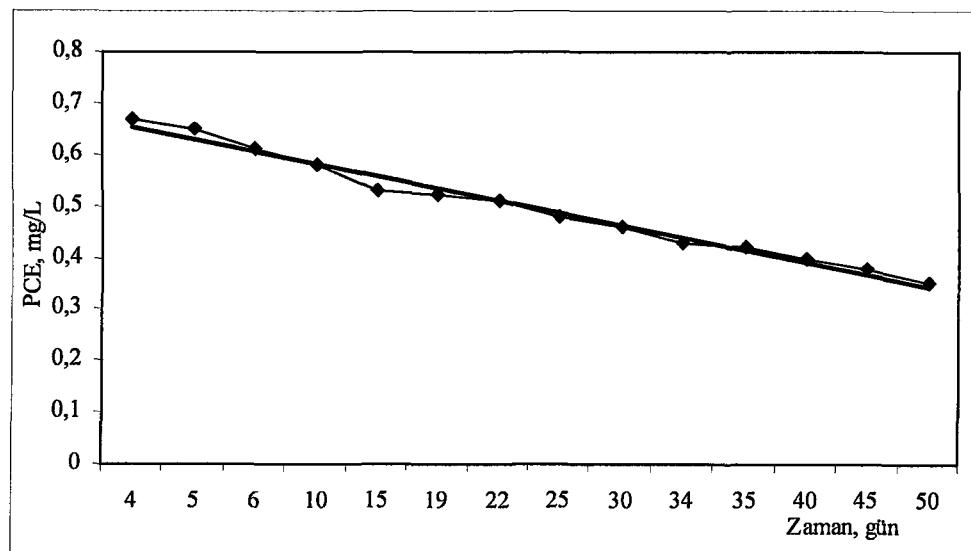
Reaktörde CF'nin ayrışım hızının PCE'nin ayrışım hızından düşük olduğunu göstermektedir.



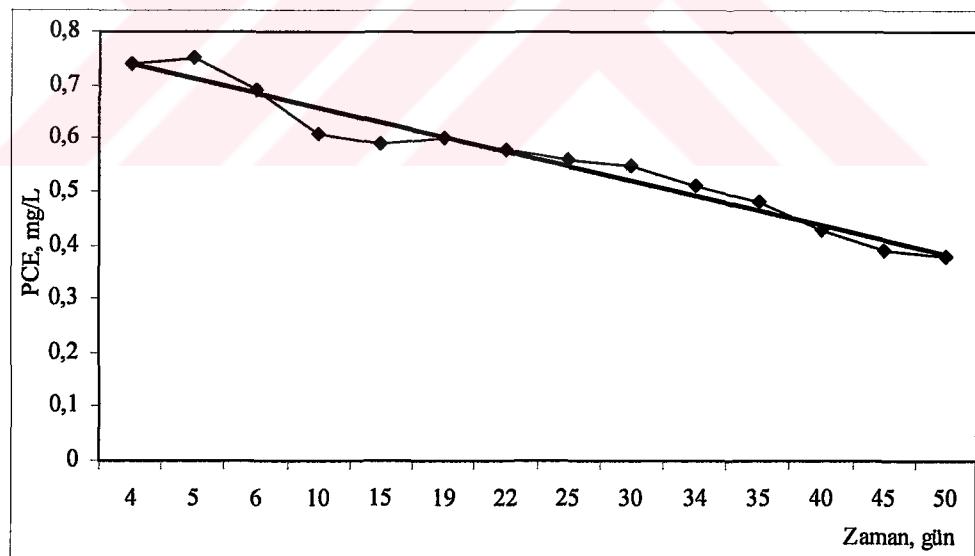
**Şekil 4.9.a.** 5 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları (♦: PCE kons.,  $R^2: 0,9564$ )



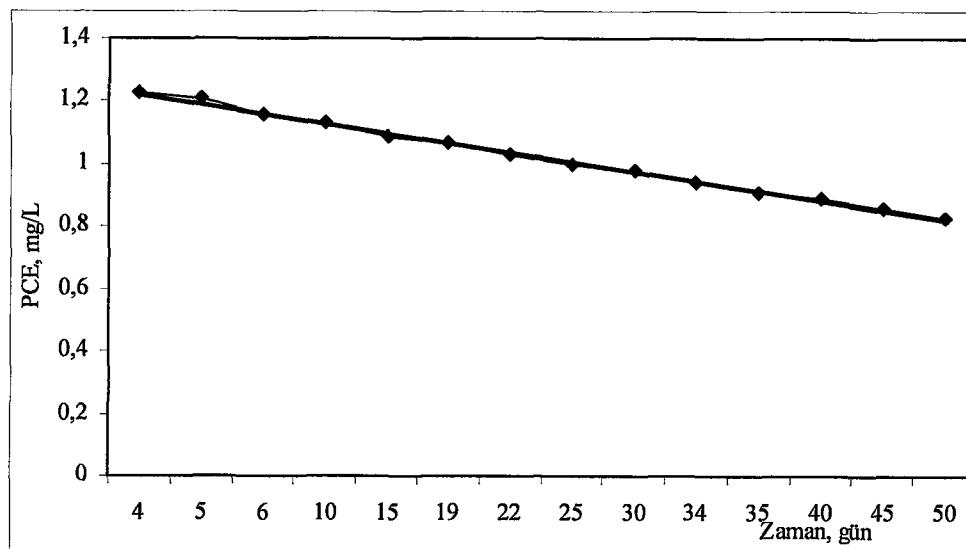
**Şekil 4.9.b.** 10 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları (♦: PCE kons.,  $R^2: 0,9934$ )



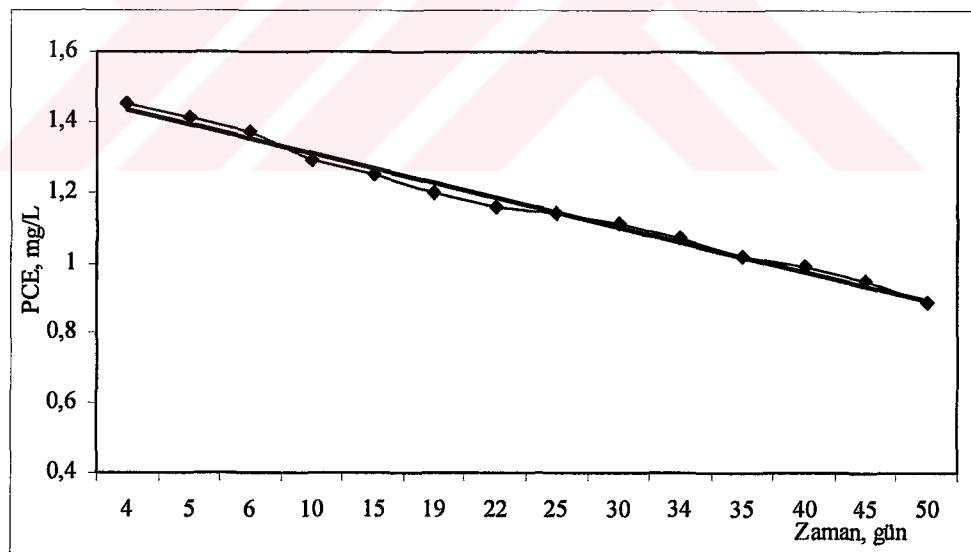
**Şekil 4.9.c.** 20 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : PCE kons.,  $R^2$ : 0,9838)



**Şekil 4.9.d.** 30 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları ( $\blacklozenge$ : PCE kons.,  $R^2$ : 0,9586)



**Şekil 4.9.e.** 40 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları (♦: PCE kons.,  $R^2: 0,9964$ )



**Şekil 4.9.f.** 50 mg/L PCE ile sürekli besleme yapılan yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 50 günlük sürede meydana gelen PCE giderimi sonuçları (♦: PCE kons.,  $R^2: 0,9911$ )

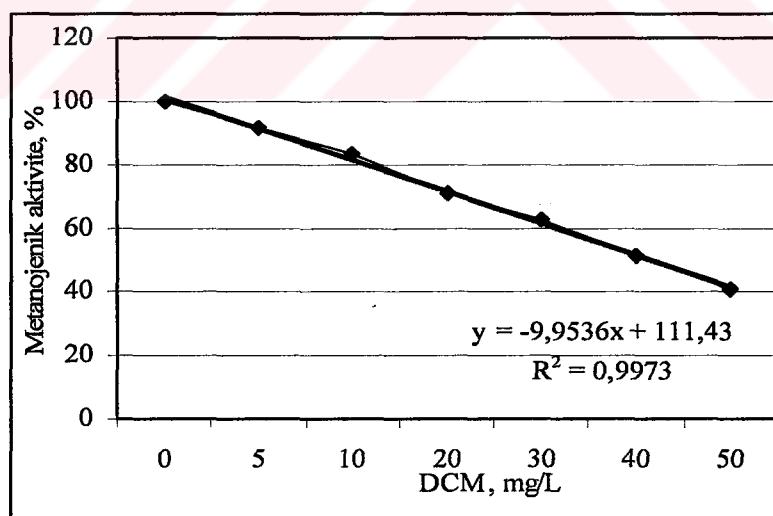
Reaktörde PCE konsantrasyonu 50'şer gün süre ile artırılarak deneyler yapılmıştır. PCE reaktör çıkışında oldukça düşük konsantrasyonlarda tespit edildi. PCE giderim verimliliği % 97,6 civarında gerçekleşmiştir. Bu arada zamana bağlı yapılan yeni PCE ilaveleri ile birlikte biyodegradasyon oranı dikkate değer düzeylerde tespit edilmiştir. Reaktörde arıtım sırasında alınan numunelerde az miktarda TCE gözlenmiştir. Serum şişelerinde TCE'nin varlığı, TCE'nin ayıışım hızının PCE'nin ayıışım hızından düşük olduğunu göstermektedir. Sonuç çalışmalarında TCE belirlenmemiştir. Ölçümlerde PCE'nin DCE ve VC'ye dönüştüğü tespit edilmiştir. Ancak oluşan DCM konsantrasyonları da düşük değerlerdedir.

Tüm çalışma zamanı dikkate alındığında  $R^2$ 'lerin 0,956-0,996 arasında çıkması çalışmanın verimliliğini ve sonuçların güvenilirliğini ortaya koymaktadır. Şekil 4.9.a'da 5 mg/L PCE dozlandığında, yaklaşık % 97,8'lik PCE ve % 95,3 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Giderilen KOİ dikkate alındığında biyokütlenin oldukça aktif olduğu görülmektedir. VOC giderimlerindeki yüksek verimlilik, biyokütlenin VOC'leri karbon kaynağı olarak kullandığını göstermektedir. Zira KOİ giderim veriminin yüksekliği de bu yargıyı doğrulamaktadır. Özellikle metan oluşumu incelendiğinde PCE'nin biomas tarafından karbon kaynağı olarak kullanıldığını ortaya koymuştur. Şekil 4.9.b'de 10 mg/L PCE dozlandığında yaklaşık % 96,9'luk PCE ve % 96,9 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.9.c'de 20 mg/L PCE dozlandığında yaklaşık % 97,6'lık PCE ve % 97,9 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.9.d'de 30 mg/L PCE dozlandığında yaklaşık % 98,1'lik PCE ve % 97,9 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.9.e'de 40 mg/L PCE dozlandığında yaklaşık % 97,5'lik PCE ve % 98,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. Şekil 4.9.f'de 50 mg/L PCE dozlandığında yaklaşık % 97,7'lik PCE ve % 98,0 KOİ arıtımı gerçekleşmiştir. 30 mg/L çalışmalarında 30-50 (Aşama 12) gün arasında % 98,5 ile en yüksek PCE arıtımı HRT 13,5 saat için gerçekleşmiştir. Bunun nedenleri, doz ve/veya biyokütle akivitesi için uygun konsantrasyon olabilir. Giderilen KOİ ve PCE dikkate alındığında zamana bağlı küçük verim artışları, HRT'nin artırılması ile (150-250 gün) daha da artabilir. Ancak bu uygulamada hem işletme hem de maliyet açısından uygun olmayacağından emin olmak gerekmektedir. Sonuç olarak PCE konsantrasyonunun azalması bu bileşigin anaerobik olarak ayırsabilir olduğunu göstermektedir.

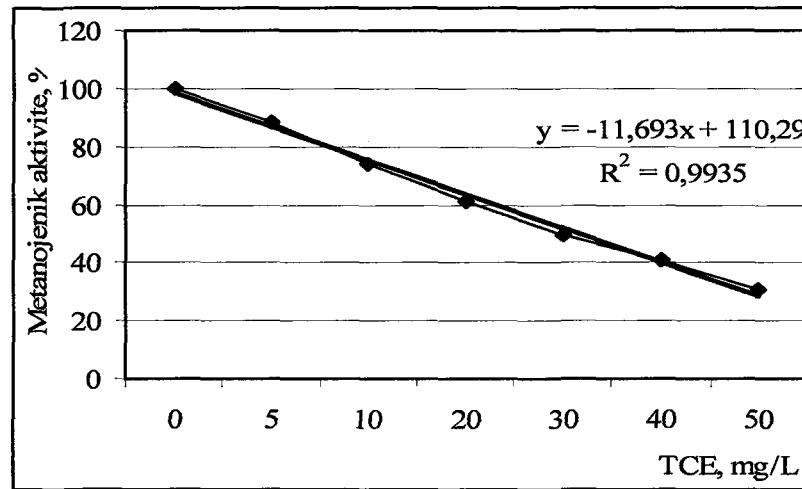
Reaktörde PCE'nin varlığı, PCE'nin ayrışım hızının bu çalışmada kullanılan diğer VOC'lerin ayrışım hızından daha büyük olduğunu göstermektedir.

#### **4.1.4. Anaerobik toksisite testi (ATA) ve spesifik methanojenik aktivite (SMA) sonuçları**

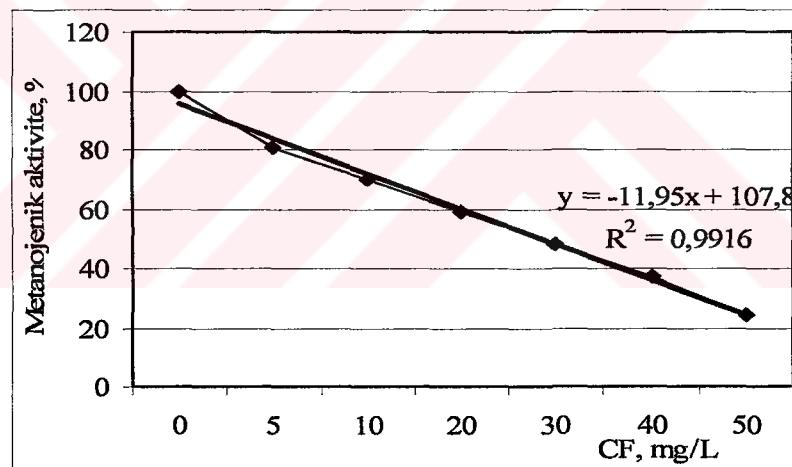
Dört VOC için testlerden elde edilen günlük metanojenik aktivite oranları Şekil 4.10, 11, 12, 13'de gösterilmiştir. Bu testler zamana bağlı nispi aktiviteyi vermektedir ve dikkatli bir şekilde yorumlanmalıdır. Başlangıçtaki toksisite son zamandakinden daha azdır. VOC'ler anaerbik olarak dönüştü ve/veya VOC'lerin deklorinasyonu boyunca metanojenik aktiviteyi inhibe etti. Bütün şekillerde bu sonuçlar doğrulanmıştır ve başlangıçtaki gas oluşumları dikkate alınarak Çizelge 4.4'de  $IC_{25}$  ve  $IC_{50}$  olarak özetlenmiştir. IC değerleri VOC'lerin inkübasyonu sırasında oluşan gas değerleri ile belirlenmiştir.



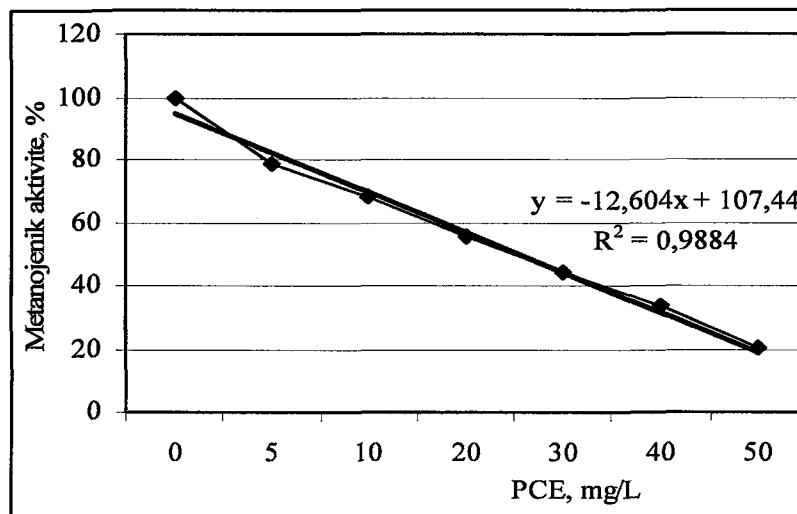
**Şekil 4.10.** DCM için  $IC_{50}$  ve  $IC_{25}$  ( DCM dozuna karşılık metanojenik aktivitenin % 25 ( $IC_{25}$ ) ve % 50 ( $IC_{50}$ ) azalması ile tespit edilen toksisite test sonuçları)



**Şekil 4.11.** TCE için IC<sub>50</sub> ve IC<sub>25</sub>( TCE dozuna karşılık metanojenik aktivitenin % 25 (IC<sub>25</sub>) ve % 50 (IC<sub>50</sub>) azalması ile tespit edilen toksisite test sonuçları)



**Şekil 4.12.** CF için IC<sub>50</sub> ve IC<sub>25</sub>( CF dozuna karşılık metanojenik aktivitenin % 25 (IC<sub>25</sub>) ve % 50 (IC<sub>50</sub>) azalması ile tespit edilen toksisite test sonuçları)



**Şekil 4.12.** CF için IC<sub>50</sub> ve IC<sub>25</sub>( PCE dozuna karşılık metanojenik aktivitenin % 25 (IC<sub>25</sub>) ve % 50 (IC<sub>50</sub>) azalması ile tespit edilen toksisite test sonuçları)

VOC	İnhibisyon Konsantrasyonu, mg/L		İnkübasyon Süresi, saat
	IC <sub>50</sub>	IC <sub>25</sub>	
DCM	42,6	16,8	24
TCE	31,1	9,9	24
CF	27,8	7,4	24
PCE	24,9	6,7	24

**Çizelge 4.4.** Bu çalışmada VOC'ler için elde edilen IC<sub>50</sub> ve IC<sub>25</sub> değerleri

IC<sub>25</sub> ve IC<sub>50</sub> değerleri 6,7 mg/L ilk ilave edilen VOC konsantrasyonundan daha büyük çıkmıştır. Bu değerler Şekil 4.10, 11, 12, 13'de inkübasyon süresince elde edilen verilerden oluşturulan, konsantrasyona karşılık yüzde metanojenik aktivite eğimlerinden çıkarılmıştır.

## 4.2. Ayrişim Hızları ve Sürekli Akış Sütunu İçin Hız Katsayıları

Her bir VOC ve her bir deneysel çalışma için anaerobik reaktörde kütle dengeleri gerçekleştirilmiştir. İstikrarlı durum şartlarında UASB reaktörü iyi karışım sürekli akış reaktörü olarak varsayılmaktadır. Aşağıdaki genel kütle dengesi denklemi kullanılmıştır.

$$Q_{girdi} * C_{girdi} - Q_{çıktı} * C_{çıktı} - Q_{çıktıgaz} * C_{çıktıgaz} - r * V = 0 \quad (7)$$

Burada :

$Q_{girdi} = Q_{çıktı}$  = akış hızı (L/d)

$Q_{çıktıgaz}$  = gaz akım hızı (L/d)

$C_{çıktıgaz}$  = VOC gaz üst boşluk derişimi(mg/L)

$C_{girdi}$  = VOC iç derişimi ve  $C_{çıktı}$  = VOC çıkış derişimi (mg/L)

$V$  = reaktör hacmi (L)

$r$  = VOC ayrişim hızı (mgVOC/L.d)

Biyolojik süreçler için genellikle Monod kinetiği kullanılmaktadır. Buna rağmen, düşük sütstrat (VOC) derişimlerinde Monod denklemi basitleştirilerek yukarıdaki denklem oluşturulmuştur. Reaktör kinetğini denklemenin birinci sıra reaksiyonunu takip ettiği varsayılmıştır. Ve denklem, hız katsayılarını belirlemek için kullanılmıştır.

$$r = k \times C, \text{ (Brock, 1991)} \quad (8)$$

Burada :

$k$  = hız katsayısı (L/gVSS.d)

$x$  = UASB reaktöründe biokütle derişimi (20 gVSS/L)

$c$  = atık madde VOC derişimi (mg/L)

Çıktı kütlenin belirleme limitinden düşük olduğu durumlarda belirli bileşik için atık derişiminin belirleme limiti olduğu varsayılmaktadır. Bu, DCM için 0.1 mg/L ve PCE için 0.001 mg/L sıvı derişimine denk gelmektedir. Belirleme limitleri atık

madde derişimleri olarak kullanıldığından, oluşan hız katsayıları minimum tahminlerdir. Çalışmalar için hesaplanan hız katsayıları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** VOC'ler için hız katsayıları

Deneysel Aşamalar	$k_{TCE}$ , L/gVSS*d	$k_{DCM}$ , L/gVSS*d	$k_{PCE}$ , L/gVSS*d	$k_{CF}$ , L/gVSS*d
1	1,064	0,202	-	4,537
2	2,152	0,241	13,319	9,075
3	2,571	0,250	18,450	13,336
4	1,843	0,546	7,392	8,523
5	3,836	1,100	18,233	20,187
6	4,117	1,122	16,279	27,194
7	4,667	1,090	20,208	13,819
8	9,798	2,211	-	27,769
9	10,176	2,224	-	33,147
10	12,611	2,922	-	42,11
11	13,172	3,183	-	-
12	13,533	3,280	-	-
13	14,804	4,594	-	-
14	15,166	4,855	-	-
15	15,322	5,015	-	-
16	19,146	5,276	-	-
17	19,436	5,868	-	-
18	19,746	6,141	-	-

Bioayışım hız katsayıları, gözlenen ve model tahmini atık madde kütle akımlarının karelerinin toplamını minimize etmekle çözülmüştür.

Çizelge 4.5'de gösterilen hız katsayıları her bir hedef VOC için belirleme limitini kullanarak hesaplanmıştır. Belirleme limitleri kullanıldığından, katsayılar minimum değerler olarak değerlendirilmelidir ve bu katsayılar üzerinde HRT veya OLR'nin etkilerini değerlendirmek zordur. PCE, CF ve TCE'ye göre biraz yüksek k değerine sahip olduğu gözükmeğtedir, DCM en küçük k değerine sahip gözükmeğtedir. Küçük DCM k değerlerinin nedeni, PCE'nin belirleme limitlerini nispeten (DCM için 0.1 mg/L ve TCE ve CF için 0,005, PCE için 0.001 mg/L) yüksek belirleme limitinin kullanılmış olmasıdır.

Bütün bileşikler için k değerinin çalışmanın son aşamalarına doğru arttığı belirlenmiştir. Bu durum, girdi derişiminin bu çalışmalar için önemli ölçüde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Atık madde derişimleri belirleme limiti derişimleri olarak varsayıldığından, kütle dengesi denklemindeki tek değişken reaktör içi derişimdir. Bundan dolayı, k'nın değeri reaktör içi derişimlere daha çok bağlıdır ve bu, ilerleyen aşamalarda daha yüksek k'nın oluşmasına neden olmuştur. Buna rağmen, hesaplanan hız katsayıları korunan değerler olduğundan hesaplanan yüksek k değerlerinin güncel k değerlerine en yakın olduğu sonucuna gelmek doğrudur.

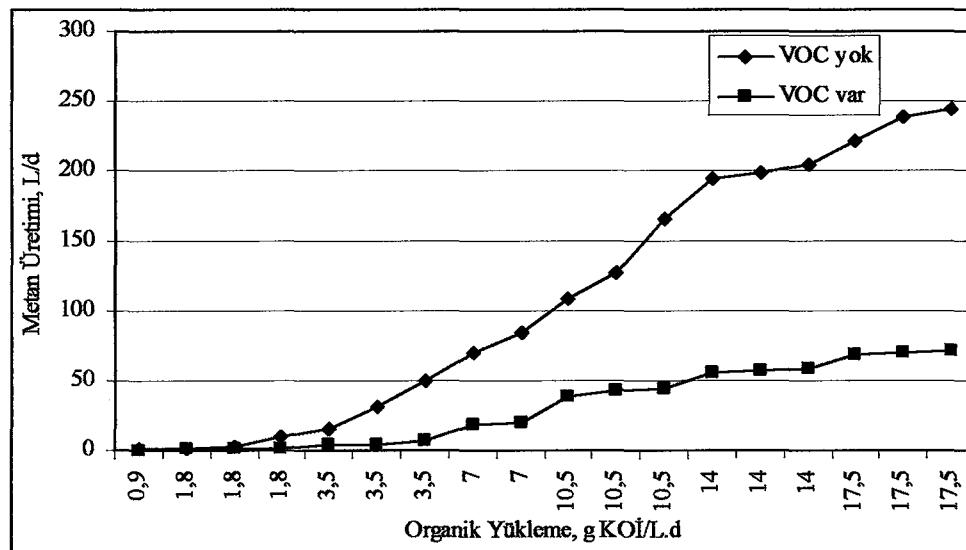
#### **4.3. Reaktörlerde Metan Üretimi**

Biokütle aktivitesi üzerinde VOC'lerin etkisini belirlemek için reaktörlere VOC karışımı ihtiva eden şişeler ve etmeyen şişeler dahil edilmiştir. Anaerobik şartlarda metan üretimi; fiziksel (sıcaklık, bekleme süresi gibi), kimyasal (pH, inhibisyon, VFA, gibi) ve biyolojik (aktif çamur oluşumu, çamurun direnci, gibi) optimum şartlar olduğunda, metanojenlerin metabolizmalarında kullandıkları karbon miktarı ile doğrudan orantılıdır. Bu aktivasyonun en iyi seviyelerde gerçekleşebilmesi için yukarıda sayılan reaktör şartlarının uygun seviyelerde olması gerekmektedir. Toplam metan üretimi sonuçları Çizelge 4.6, 7, 8, 9 ile Şekil 4.13, 15, 17, 19'da gösterilmiştir.

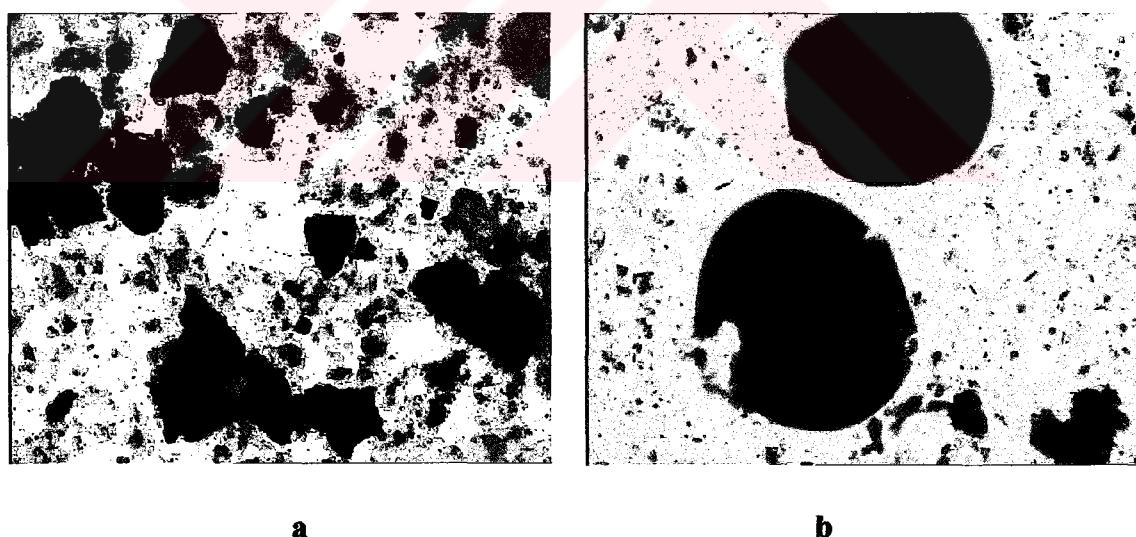
**Çizelge 4.6.** DCM için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı.

Deney Aşamaları	Akış hızı, ml/dk	KOİ Girişi, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi %	Metan Üretimi L/d	% CH <sub>4</sub>
1	0,9	1700	455	73,3	0,564	64,8
2	1,8	2200	580	73,6	1,469	66,4
3	1,8	2600	674	74,1	1,721	65,9
4	1,8	2900	719	75,2	1,916	65,2
5	3,5	3100	775	75,0	4,101	68,9
6	3,5	3300	815	75,3	4,428	68,6
7	3,5	5400	1306	75,8	7,221	60,8
8	7,0	6200	1481	76,1	16,681	61,3
9	7,0	7100	1689	76,2	18,512	62,5
10	10,5	9000	2241	75,1	34,359	61,8
11	10,5	9800	2410	75,4	38,348	63,1
12	10,5	9800	2361	75,9	38,685	64,0
13	14,0	9800	2224	77,3	48,978	54,2
14	14,0	9800	2254	77,0	49,180	58,4
15	14,0	9800	2214	77,4	50,012	59,1
16	17,5	9800	2361	75,9	64,711	55,8
17	17,5	9800	2342	76,1	63,985	55,8
18	17,5	9800	2342	76,1	64,124	54,6

DCM çalışmalarında, Aşama 13'de düşük CH<sub>4</sub> üretimi ve gaz hacimleri gözlenmiştir. Buna rağmen KOİ ayırisımı da gözlenmiştir. En yüksek metan yüzdesi ise Aşama 5'de tespit edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimine karşılık gelmemesine rağmen bu aşamada tespit edilen yüksek metan içeriği metanojenlerin bu işletme şartlarında daha verimli oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca bu sonuç, DCM dozu, HRT, OLR gibi parametrelerin metanojenler için optimum şartları saplaması demektir. Reaktörün üst boşluğunda düşük CH<sub>4</sub> hacimlerinin oluşmasına, doz dengesi, inhibisyon, numune alma bölümünde oluşabilen kaçaklar neden olabilir.



**Şekil 4.13.** DCM için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi (organik yükleme ile VOC (DCM) olan (■) ve VOC olmayan (◆) şişelerde yapılan deney sonuçları



**Şekil 4.14.** Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki a ) çamur granül yapısı ve b ) metanojen safhanın (*Methanosargina*) çamur fotoğrafları (DCM için)

DCM çalışmalarında, bazı durumlarda, ölçülen atık KOİ, ölçülen iç KOİ'den yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni endojen artıklar da yüksek atık KOİ değerlerinin

oluşmasına neden olmuş olabilir. Böyle durumlarda yani negatif KOİ ayışının gözlendiği durumlarda KOİ ayışının %0 olduğu varsayılmaktadır. Şekil 4.13'de KOİ yüklemesine karşılık metan üretimi, Şekil 4.14'de ise reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen safhanın çamur fotoğrafları görülmektedir. Granül yapı incelendiğinde iyi bir granül yapıda olduğu görülmektedir.

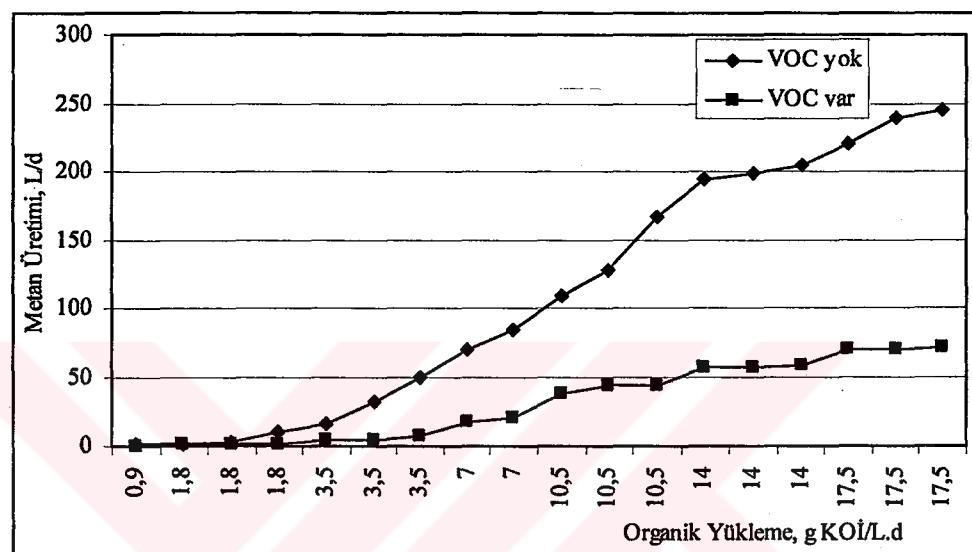
**Çizelge 4.7.** TCE için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı

Deney Aşamaları	Akış hızı, ml/dk	KOİ Girişi, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi %	Metan Üretimi L/d	% CH <sub>4</sub>
1	0,9	1700	346	80,0	0,591	63,8
2	1,8	2200	421	81,1	1,521	66,2
3	1,8	2600	504	80,7	1,914	68,3
4	1,8	2900	584	79,9	1,997	71,3
5	3,5	3100	582	81,3	4,207	77,5
6	3,5	3300	614	81,4	4,689	77,8
7	3,5	5400	1012	81,3	7,398	63,9
8	7,0	6200	1175	81,1	17,981	67,4
9	7,0	7100	1318	81,5	19,946	69,1
10	10,5	9000	1637	81,9	38,021	68,7
11	10,5	9800	1766	82,0	43,121	71,0
12	10,5	9800	1714	82,6	43,654	74,8
13	14,0	9800	1811	81,6	55,887	72,8
14	14,0	9800	1738	82,3	57,124	75,1
15	14,0	9800	1691	82,8	58,121	75,9
16	17,5	9800	1784	81,2	68,981	66,4
17	17,5	9800	1722	82,5	70,158	65,8
18	17,5	9800	1703	82,7	71,687	66,1

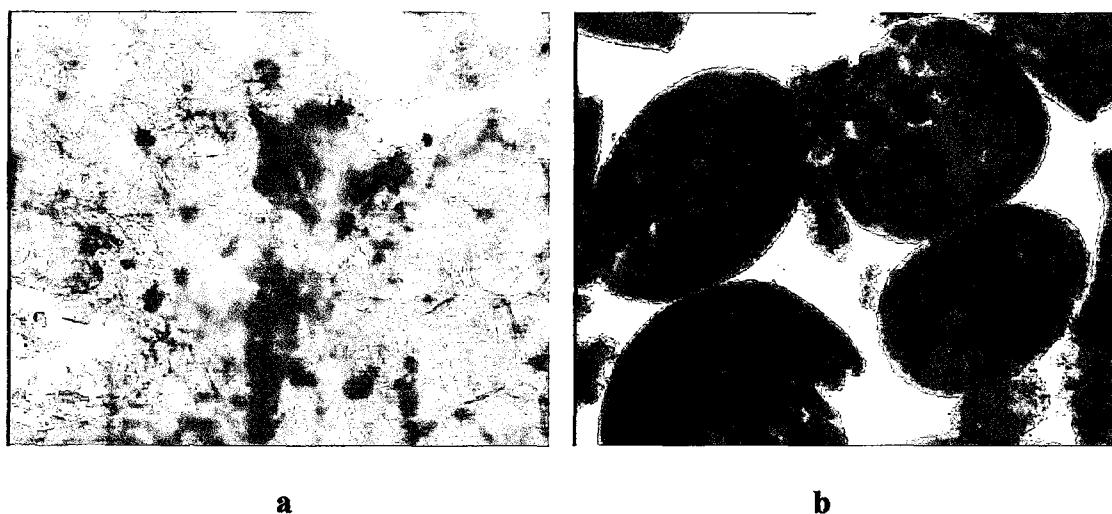
TCE için yapılan çalışmalarında, Aşama 1'de düşük CH<sub>4</sub> üretimi ve gaz hacimleri gözlenmiştir. Buna rağmen KOİ ayışımı da gözlenmiştir. En yüksek metan yüzdesi ise Aşama 6'da tespit edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimine karşılık gelmemesine rağmen bu aşamada tespit edilen yüksek metan içeriği

metanojenlerin bu işletme şartlarında daha verimli oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Şekil 4.15'de KOİ yüklemesine karşılık metan üretimi, Şekil 4.16'da ise reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen sahanın çamur fotoğrafları görülmektedir. Granül yapı incelendiğinde iyi bir granül yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. TCE için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi (organik yükleme ile VOC (TCE) olan(■) ve VOC olmayan (◆) şişelerde yapılan deney sonuçları

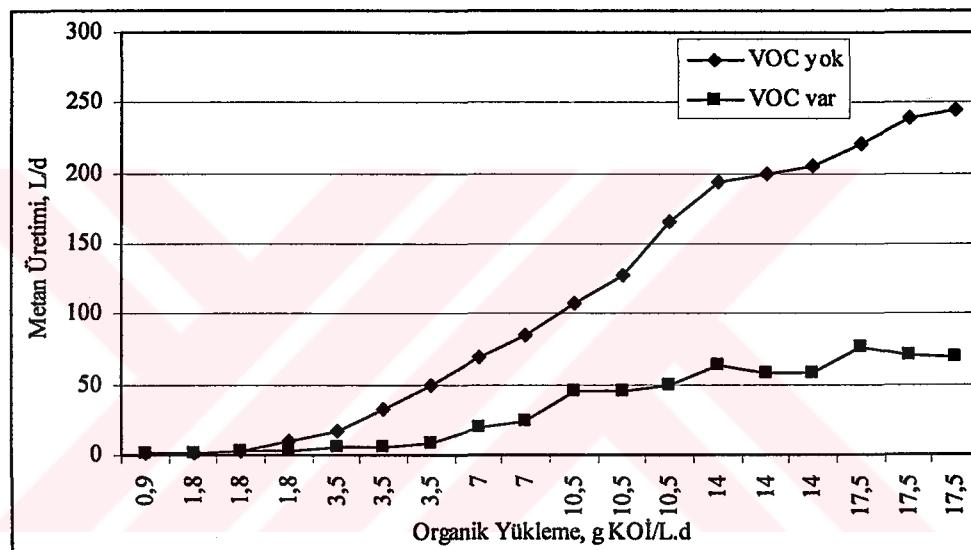


**Şekil 4.16.** Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki a ) çamur granül yapısı ve b ) metanojen safhanın (*Methanosargina*) çamur fotoğrafları (TCE için)

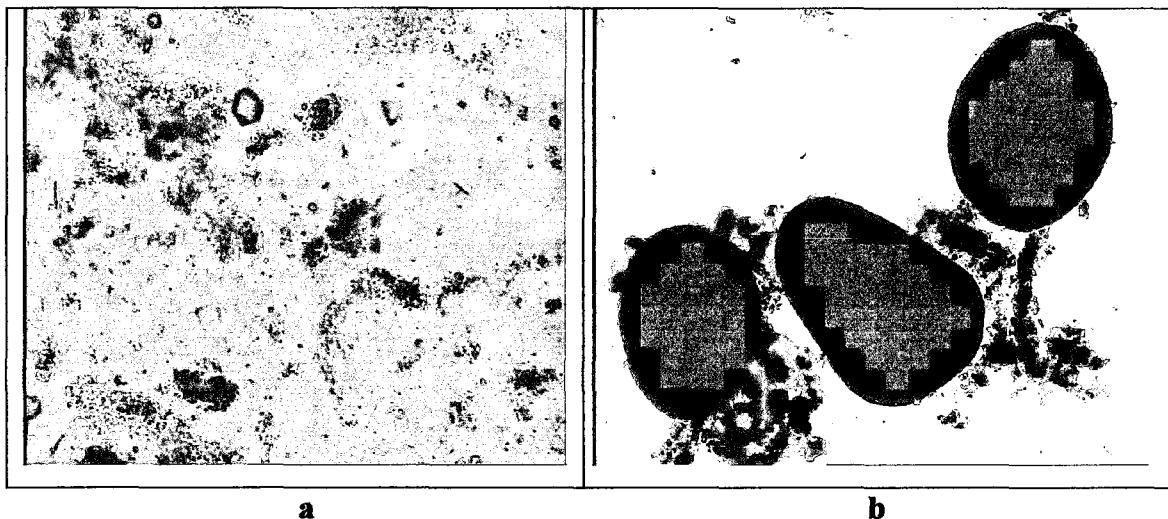
**Cizelge 4.18.** CF için en iyi KOİ giderim verimi alınan çalışma grubu boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı

Deney Aşamaları	Aakış hızı, ml/dk	KOİ Girişi, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi %	Metan Üretimi L/d	% CH <sub>4</sub>
1	0,9	1700	91,6	94,7	0,709	65,1
2	1,8	2200	110,3	95,0	1,065	72,1
3	1,8	2600	127,1	95,2	2,318	74,9
4	1,8	2900	141,8	95,2	2,362	68,7
5	3,5	3100	156,7	95,0	5,228	76,4
6	3,5	3300	163,8	94,9	5,642	79,4
7	3,5	5400	284,4	94,8	9,005	78,4
8	7,0	6200	302,3	95,2	19,814	79,2
9	7,0	7100	372,9	94,8	23,622	80,3
10	10,5	9000	434,2	95,2	44,980	67,8
11	10,5	9800	462,1	95,3	44,792	68,1
12	10,5	9800	468,9	95,3	49,000	69,2
13	14,0	9800	460,7	95,3	63,816	59,8
14	14,0	9800	453,3	95,4	58,281	57,9
15	14,0	9800	461,8	95,3	58,319	57,6
16	17,5	9800	449,1	95,5	75,876	47,3
17	17,5	9800	443,8	95,5	71,374	46,1
18	17,5	9800	436,3	95,6	69,759	40,8

CF için yapılan çalışmalarda, Aşama 18'de düşük CH<sub>4</sub> üretimi ve gaz hacimleri gözlenmiştir. Buna rağmen KOİ ayrışımı da gözlenmiştir. En yüksek metan yüzdesi ise Aşama 9'da tespit edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimine karşılık gelmemesine rağmen bu aşamada tespit edilen yüksek metan içeriği metanojenlerin bu işletme şartlarında daha verimli oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Şekil 4.17'de KOİ yüklemesine karşılık metan üretimi, Şekil 4.18'de ise reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki çamur granül yapısı ve metanojen safhanın çamur fotoğrafları görülmektedir. Granül yapı incelendiğinde iyi bir granül yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17. CF için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi (organik yükleme ile VOC (CF) olan(■) ve VOC olmayan(♦) şişelerde çalışılan deney sonuçları



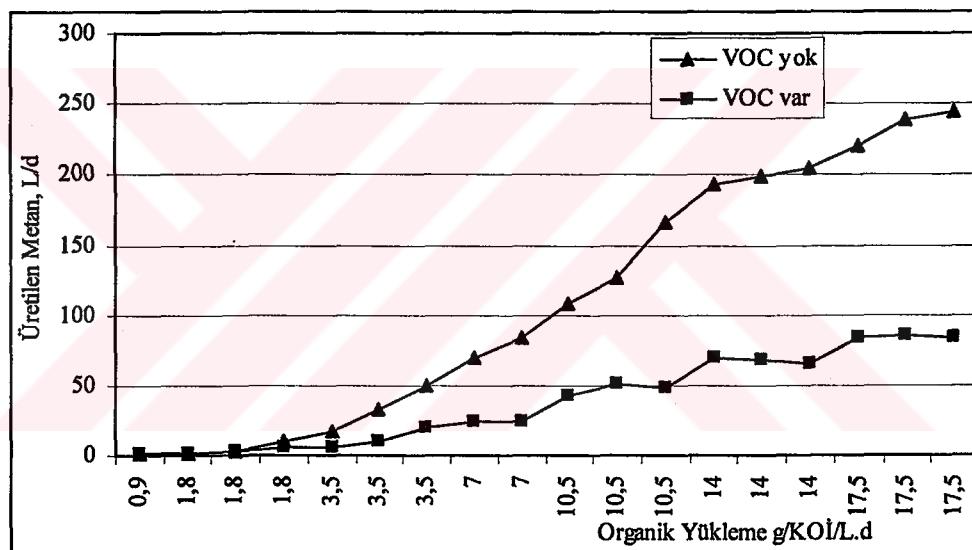
**Şekil 4.18.** Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki a ) çamur granül yapısı ve b ) metanojen safhanın (*Methanosargina*) çamur fotoğrafları (CF için)

**Çizelge 4.9.** PCE için tüm Çalışma boyunca elde edilen KOİ konsantrasyonları ve metan oluşum miktarı

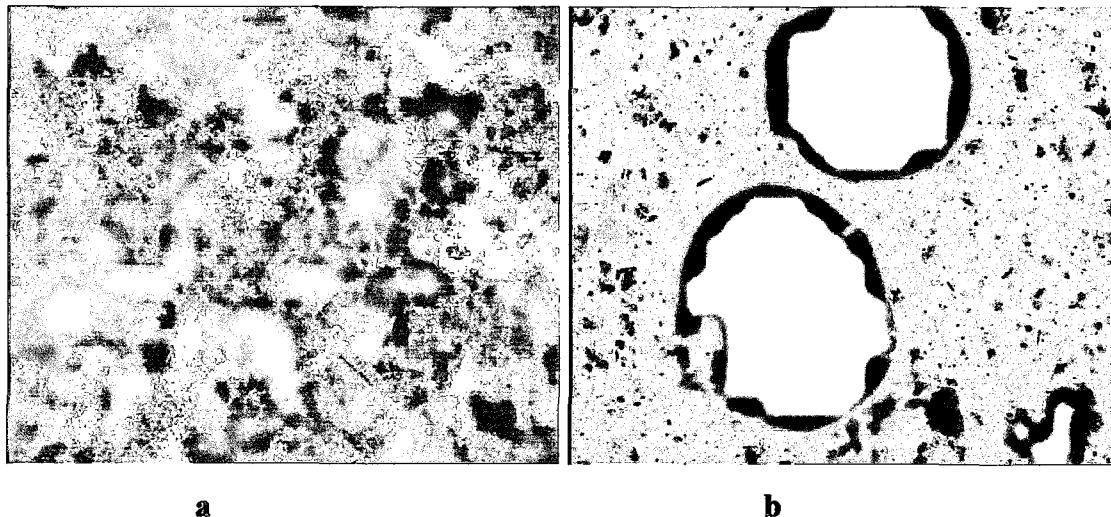
Aşamalar	Akış hızı, ml/dk	KOİ Girişi, mg/L	KOİ Çıkışı, mg/L	KOİ Giderimi %	Metan Üretimi L/d	% CH <sub>4</sub>
Aşama 1	0,9	1700	79	95,4	0,735	60,2
Aşama 2	1,8	2200	110	95,0	1,084	66,9
Aşama 3	1,8	2600	112	95,7	2,257	65,1
Aşama 4	1,8	2900	116	96,3	5,031	69,1
Aşama 5	3,5	3100	121	97,1	5,518	71,4
Aşama 6	3,5	3300	86	97,4	9,266	76,3
Aşama 7	3,5	5400	149	97,3	20,128	74,1
Aşama 8	7,0	6200	138	98,5	23,610	81,8
Aşama 9	7,0	7100	161	97,8	24,489	82,8
Aşama 10	10,5	9000	189	97,9	42,199	73,9
Aşama 11	10,5	9800	226	97,7	51,226	76,1
Aşama 12	10,5	9800	208	97,9	48,551	73,8
Aşama 13	14,0	9800	243	97,6	69,810	63,9
Aşama 14	14,0	9800	238	97,6	68,116	61,7
Aşama 15	14,0	9800	225	97,8	64,861	61,9
Aşama 16	17,5	9800	229	97,7	84,055	59,7
Aşama 17	17,5	9800	201	98,0	86,014	58,9
Aşama 18	17,5	9800	174	98,3	83,928	61,8

PCE için yapılan çalışmalar; Aşama 17'de düşük CH<sub>4</sub> üretimi ve gaz hacimleri gözlenmiştir. Buna rağmen KOİ ayırtımı da gözlenmiştir. En yüksek metan yüzdesi ise Aşama 9'da tespit edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimine karşılık gelmemesine rağmen bu aşamada tespit edilen yüksek metan içeriği meanojenlerin bu işletme şartlarında daha verimli oluklaqrı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Reaktörün üst boşluğunda düşük CH<sub>4</sub> hacimlerinin oluşmasına, yüksek CF konsantrasyonu, inhibisyon, numune alma bölümünde oluşabilen kaçaklar neden olabilir.

Bazı durumlarda, ölçülen atık KOİ, ölçülen iç KOİ'den yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni endojen artıklar da yüksek atık KOİ değerlerinin oluşmasına neden olmuş olabilir. Böyle durumlarda yani negatif KOİ ayırtımının gözlendiği durumlarda KOİ ayırtımının %0 olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 4.19. PCE için, farklı KOİ yükleme oranlarına karşılık toplam metan üretimi (organik yükleme ile VOC (PCE) olan(■) ve VOC olmayan (◆) şişelerde çalışılan deney sonuçları



**Şekil 4.20.** Reaktör içi çamurdan alınan numunelerdeki a ) çamur granül yapısı ve b ) metanojen safhanın (*Methanosaeca*) çamur fotoğrafları (PCE için)

Bu verilerden elde edilebilecek esas sonuç, şişelerde VOC'lerin mevcudiyetinin anaerobik sürecin metanojenik aktivitesini belli oranlarda inhibe ettiğidir. Hiçbir VOC ihtiyacı etmeyen şişelere nazaran açık bir gecikme periyodu VOC içeren bütün şişelerde gerçekleşmiştir ve bu VOC'lerin metanojenik organizmalara karşı bir toksisitenin olduğunu göstermektedir. Sonuçlardan bu dört klorlu organik bileşigin hangisinin biyokütleye en toksik madde olduğunu çıkarmak mümkün olmuştur. Çizelge 4.4 dikkate alınarak, en toksik olandan daha az toksik olana göre yapılan sıralama DCM>TCE>CF>PCE şeklinde olmuştur.

İyi bir çamur; yoğun ve sıkı biofilm, yüksek çökelebilme kabiliyetine (30-80 m/h) sahip, toksik şoklara karşı dayanıklı, yüksek metanojenik aktiviteye (0,5-2,0 g KOİ / g VSS.d) sahip olmalıdır. Bu bölümde verilen metan oluşum grafikleri ve fotoğraflardan, oluşan metan ve çamur flok yapıları, çamurların verilen özelliklerde olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

## 5. TARTIŞMA

DCM hızları hesaplandığında serum şişelerindeki PCE ve CF'nin düzeyi analiz limitinin altında gerçekleşmiştir. Böylece hesaplanan DCM hızlarının saf ayrışım hızları olduğu varsayılmış ve hiçbir üretimi dahil etmemiştir. Bu çalışmadan elde edilen PCE ve DCM için ayrışım hızları sırasıyla 0.305 ve 0.136 mg/gVSS.d olarak bulunmuştur. PCE ayrışım hızları Long ve ark., (1993) tarafından belirtilenden biraz fazla gerçekleşmiştir ve DCM ayrışım hızları Long ve ark. (1993), tarafından bildirilenden daha yüksek gerçekleşmiştir. DCM ayrışım hızındaki farkın nedeni, Long'un çalışmasındaki DCM'nin CT'nin bioayrışımından üretildiği gerçeğile birlikte Long ve ark.'ın çalışmasındakiyle (120 µg/L) karşılaştırıldığında bu çalışmada yüksek başlangıç DCM derişimlerinin (5 mg/L) kullanılması da olabilir. Bu çalışmada DCM hedef bileşik olarak eklenmiştir.

Long ve ark., (1993), karışımında PCE ayrışım hızını 30 µg PCE/g VSS.d ve DCM ayrışım hızını 20 µg DCM/g VSS.d olarak belirtmiştir. CF için ayrışım hızı belirtilmemiştir; buna rağmen CF'nin PCE ve DCM'ye göre daha hızlı kaybolduğu belirtilmiştir.

Yapılan bu çalışmada DCM hızları hesaplandığında serum şişelerindeki PCE ve CF'nin düzeyi belirleme limitinin altında gerçekleşmiştir. Böylece hesaplanan DCM hızlarının saf ayrışım hızları olduğu varsayılmış ve hiçbir üretimi dahil etmemiştir. 97 % oranında giderilen kloroform, asetat ve asetona bozunduğu gözlenmiştir (Narayanan ve ark., 1993). Yapılan bu çalışmada ise % 97,9 ve % 95,6 CF ve KOİ giderimleri elde edilmiştir.

Long ve ark., (1993)'ın çalışmasına göre bu çalışmada PCE ayrışım hızları daha yavaş gerçekleşmiştir. Bunun nedeni biokütle ile kosubstratlar arasındaki farklardan kaynaklanıyor olabilir. Metanol, iki çalışmada da kullanılan tek ortak kosubstrattır.

Shurtliff ve ark., (1996) TCE ve fenol için uygun bir oran belirlemiştir. Bu oran 1 mg TCE'ye karşılık 5-10 mg fenoldur. Bu orana göre önemli bir inhibisyon ortaya çıkmamaktadır ve TCE degradasyonu gerçekleşmektedir Shin ve Lim, 1996). Fenolle beslenen aktif çamurun karışık kültür çalışmasında, giriş konsantrasyonu 39

mg/L iken bile TCE bozunması durmamıştır. Buna karşılık 42 mg/L TCE konsantrasyonunda *Pseudomonas Putida* üzerinde F1 inhibisyon gerçekleşmiştir (Wackett ve Gibson, 1988). Fathepure ve Boyd (1988)'un çalışmasında toplu serum şışesi testlerinde TCE birikimi PCE'yle birlikte gözlenmiştir ve birikmiştir. Bu sonuç, klorlu bir bileşik daha az klorlu hale geldikçe anaerobik deklorinasyona daha az ugrayacağı ve böylece onun ayısimının düşeceği şeklindeki teoriyle tutarlıdır. Volcik ve ark., (2005) yapmış oldukları fenol destekli çalışmada 86 % TCE giderimi elde etmişlerdir.

Freedman ve Gossett (1989), 2 - 3 gün içinde PCE ve TCE'nin tam ayısimını gözlemiştir. Tabi ki biokütlenin hedef bileşiklere alışmasından dolayı bu deneylerde gözlenenden daha hızlı bir ayısimdır. Freedman ve Gossett (1989) etilenin mevcudiyetini ve VC birikimini gözlemiştir. Fakat bu bileşiklerin imkanların sınırlı belirleme kapasitesinden dolayı bu deneylerde oluşup oluşmadığı bilinmemektedir.

Fathepure ve Boyd (1988) ve Freedman ve Gossett (1989) metan ürteimi durduğunda PCE ve TCE ayısimının inhibisyonunu bildirmiştir. Bu sonuç bu çalışmanın bulgularıyla tutarlıdır ve metanojenlerin PCE ayısimında etkili olduğunu göstermektedir. Bir UASB reaktöründe 4,5 h HRT ile 39 mg TCE/gün yükleme oranlarında % 80 ve % 85 TCE ve KOİ giderimleri gözlenmiştir (Wu ve ark., 1993). Sürekli akışlı bir UASB reaktöründe TCE, nispeten deklorine olarak DCE'ye dönüşmüştür (Christiansen ve ark., 1997). Prakash ve Gupta (2000) 5-50 mgTCE/L konsantrasyon aralığında gelişmiş çamur graniülleri ile UASB reaktöründe çalışılmışlardır ve % 90 ve %92 TCE ve KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir. Yaptığım çalışmada ise % 90 ve % 82,8 TCE ve KOİ giderimleri elde edilmiştir.

Klorlu bileşik tek başına beslendiğinde Doong ve Wu (1995) tarafından CT'nin ayısimı hemen hemen %100 olmuştur ve tam ayısim için gereken zaman başlangıç CT derisiyle birlikte eklenen kosubstrat miktarına da bağlı olmuştur. Doong ve Wu (1995) tarafından CF üretimi gözlenmiştir ve bu, CT'nin kaybolmasıyla korelasyona sahiptir.

Hughes ve Parkin (1992) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarında DCM'nin ayıstiği gözlenmiştir, fakat aynı araştırmacıların sonraki çalışmalarında DCM ayısimı gözlenmemiştir. Bu çalışmada DCM derisi nispeten yüksektir (en fazla 50

mg/L, 5 mg/L'ye kıyasla) ve DCM ayrışımı testlerde gözlenmiştir. DCM'ye daha iyi alışmış bir biokütle bu sonucu doğurabilir.

Shurtliff ve ark., (1996) TCE ve fenol için uygun bir oran belirlemiştir. Bu oran 1 mg TCE'ye karşılık 5-10 mg fenoldur. Bu orana göre önemli bir inhibisyon ortaya çıkmamaktadır ve TCE degredasyonu gerçekleşmektedir Shin and Lim, 1996).

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Karbon ve enerji kaynağı olarak metanol kullanıldığından bir denitrifikasyon reaktöründen alınmış biyolojik aktive karbon grubu, kloroformu DCM'ye veya klorlu olmayan ürünlerde (karma nitratsızlaştırıcı/sülfidojenik şartlarda ve metanojenik şartlarda) dönüştürmüştür. Fakat nitratsızlaştırıcı şartlarda kloroform deklorinasyonu gerçekleşmemiştir.

Bir sürekli akış reaktöründe PCE, CF, TCE ve DCM'yi dönüştürmek için anaerobik karışık kültürün kullanılması, bir sıvı akımından bu potansiyel karsinojenlerin çıkarılması için etkili bir metottur. PCE'nin redüktif deklorinasyonu düşük klorlu organikleri üretir ve bazı durumlarda klorlu olmayan son ürünler üretilmiştir. PCE ile karşılaştırıldığında DCM ayırtımı daha az olasıdır ve ayırtım sadece bazı çalışmalarda gözlenmiştir.

Literatürün bir ilgi çekici tarafı, çözeltide bir klorlu organik bileşik olduğunda deklorinasyon hızı üzerindeki etkidir. Birçok durumda her bir klorlu bileşik ayrı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada dört spesifik bileşik ayrı ayrı kullanılmıştır. Bu bileşikler ayrı ayrı olarak kullanıldığındaki deklorinasyon hızına nazaran bu bileşikler için düşük deklorinasyon hızları beklenebilir.

Mikroorganizmaların çok çeşitliğinin önemi gösterilmiştir. Cips tesisinden alınmış anaerobik granüler karışık kültür araştırma için kullanılmış ve onun uygun biokütle kaynağı olması beklenmektedir.

Metanol ve asetatın genelde kullanılmasına rağmen elektron vericilerine nazaran hiçbir sonuç çıkarılamamıştır.

PCE ayırtımının hız sınırlandırıcı adımı vinil korürün etilene indirgenmesidir. Bu adımın tamamlanmasını garantilemek için yeterince zaman ayrılmalıdır. Anaerobik ortamda redüktif deklorinasyon aracılığıyla PCE ve DCM'yi dönüştürebilme kapasitesi oluşturulmuştur. Bu arıtma metodu bu çalışmanın odak noktasıdır. Literatürün gözden geçirilmesi, bu toksik bileşiklerin anaerobik biyolojik ayırtımla arıtılmasının başarılı olacağını beklememizi sağlamaktadır (Wells, 1998).

Toplu kültürlerde DCM birikmiştir fakat sabit biofilm bioreaktöründe sadece çok az miktarda tespit edilmiştir. İki de nitratsızlaştırıcı biyolojik aktive karbon

grubunda mevcut olan sülfidojenlerin ve metanojenlerin bu örnekteki baskın kloroform deklorinatörleri olduğunu göstermektedir.

Metanojenik bioreaktörde kloroform DCM'ye ayrılmıştır ve atık madde nitratsızlaştırıcı bioreaktöre verilmiştir ve burada DCM nitratın mevcudiyetinde biyolojik olarak ayırmıştır. Metanojenik bioreaktörde eklenen 2 ile 3 mg/L arası kloroformun % 99'u DCM'ye deklorine edilmiştir

DCM, CF'ye göre daha az toksiktir. 42.5 ppm DCM gibi yüksek bir miktar metanojenezi önemli ölçüde inhibe etmemiştir. DCM'nin bu düşük toksikliği DCM'deki karbonun düşük  $\delta^+$  yükünden ve dolayısıyla düşük doğrudan ve dolaylı inhibisyondan kaynaklanıyor olabilir. TCE ve PCE ikisi, 25 mg/L'den düşük derişimlerde metanojenleri önemli ölçüde inhibe etmemiştir. Bunun onların büyük moleküller büyülüğünden kaynaklandığı yani, TCE ve PCE ikilisinin uymadığı ve dolayısıyla enzimlere yüksek redoks ve yüksek  $\delta^+$  yüküne (karbon atomlarında) sahip olmalarından dolayı bağlanamadığı söylenmektedir (Zhongtang, 1996). Onlar sadece dolaylı inhibisyon etkisine sahiptirler.

50 ml CH<sub>4</sub>'ın üretilme zamanı VOC'lerin biokütleye toksikliğine dair bazı bilgiler vermektedir. Bu bilgi, güçlü biçimde, VOC'lerin biokütle üzerinde engelleyici etkiye sahip olduğunu düşündürmektedir ve sürekli akım çalışmalarında belirtiler olabilir. Buna rağmen, belirtiler sürekli akım testlerinin gösterdiği gibi genel olmayabilir. Toplu testlerde başlangıçta, zamanla ayıran yüksek VOC derişimi olmuştur. Sürekli akış deneylerinde, VOC ayırmıyla birlikte devamlı iyice karıştırılan reaktörü varsayıarak, reaktör içindeki VOC derişimi girişteki derişiminden çok daha az olacaktır ve bu da toplu testlerde görünen inhibe edici etkilerin azalmasına yol açacaktır. Sürekli akış reaktörünün seyrelticili etkilerinin biokütleye VOC toksikliğinin etkilerini engellemeye yeterli olabileceğine rağmen, sürekli akış sürecinde VOC'leri etkin biçimde arıtmak için uzun HRT'lere ihtiyaç duyulabilir.

Reaktörlerde metan üretimini ve VOC'lerin gözlenen tepkileri, VOC bioayırışımından sorumlu olabilecek organizmalara dair bilgi vermektedir. CF durumunda, metanojenlerden başka organizmalar CF ayırmından sorumlu olabilir. Gözlenen herhangi bir metan üretiminden erken olarak CF'nin kaybolması, CF ayırmından metanojenlerin sorumlu olduğunu gösterebilir.

Serum şişelerinde PCE tepkisi, istenen metan üretimine daha çok yaklaşmıştır. 5 ve 9. aşamalar arasında şişelerdeki metan üretimi önemli ölçüde artmıştır. PCE ayrışımı ile metan üretimi arasındaki bu paralellik, metanojenlerin PCE bioayrışımından sorumlu olduğunu göstermektedir.

Metan ürteimine göre DCM'nin tepkisi (Şekil 4.13) DCM'nin kaybolması için uzun zaman gerekmisse de TCE'nin tepkisine benzer olmuştur. Bu nedenden dolayı DCM ayrışımından asetojenlerin ve metanojenlerin bir kombinasyonunun sorumlu olduğu düşünülmüştür.

Metan ürteimine göre DCM'nin tepkisi (Şekiller 4.13) DCM'nin kaybolması için uzun zaman gerekmisse de TCE'nin tepkisine benzer olmuştur. Bu nedenden dolayı DCM ayrışımından asetojenlerin ve metanojenlerin bir kombinasyonunun sorumlu olduğu düşünülmüştür.

Metan ürteimine göre TCE'nin tepkisi (Şekiller 4.13) DCM'nin tepkisinden daha olumlu gerçekleşmiştir. TCE ayrışımından kısmen asidojenlerin ve metanojenlerin bir kombinasyonunun sorumlu olduğu düşünülmüştür.

Dört hedef bileşikten ayrışması için en uzun zamana ihtiyaç duyulan DCM olmuştur ve önemli ölçüde CH<sub>4</sub> üretimi gözleninceye kadar önemli miktarda bir DCM ayrışımı görülmemiştir. Bu, DCM'yi etkin biçimde ayırtılabilmek için gereken metanojenleri güvenceye alabilmek için sürekli akış sürecinde daha uzun HRT'lerin gerekeceğini düşündürmektedir.

Dört hedef bileşik arasında en yavaş ayrısan DCM'dir ve bundan dolayı DCM, sürekli akış çalışmalarında kullanılacak kosubstratın seçiminde göstergé VOC olarak seçilmiştir.

Bu ve diğer çalışmaların sonuçları, doğru şartlar olduğunda bu dört hedef bileşigin hepsinin anaerobik bir sistemde potansiyel olarak ayırtılabileceğini öngörmektedir. Literatür, biokütlenin uzun bir alışma periyodunun (örneğin yıllar) özellikle VOC'lerin, PCE'nin ve DCM'nin etkin ayrışımında önemli bir unsur olduğunu göstermektedir. Buna rağmen, tam ölçekte süreçle uğraşırken uzun bir çalışma periyodunun pratik olmayan tarafları vardır. Bir biokütlenin yıllarca spesifik atık maddeye alışmasını beklemek zaman ve para maliyeti açısından uygun olmayabilir. Uzun alışma süresinin pozitif tarafı ayrışım hızlarının artırılmış

biyokütlede daha yüksek olmasıdır. Böylece PCE ve DCM ayrışımı daha hızlı gerçekleşebilir.



## 7. KAYNAKLAR

1. Anderson, G.K., Yang, G. 1992. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Water Environ. Res.* 64 : 53-59.
2. APHA-AWWA 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
3. Bader, R., T. Leisinger. 1994. Isolation and characterization of the *Methylophilus* sp. strain DM11 gene encoding dichloromethane dehalogenase/glutathione S-transferase. *J. Bacteriology.* 176 : 3466-3473.
4. Bagley, D.M., Gossett, J.M. 1990. Tetrachloroethylene transformation in trichloroethylene and cis-1, 2 dichloroethylene by sulfate-reducing cultures. *Applied and Environmental Microbiology.* 56 : 2511–2516.
5. Bagley, D. M., Gossett, J. M. 1995. Chloroform degradation in methanogenic methanol enrichment cultures and by *Methanosarcina barkeri* 227. *Appl. Environ. Microbiol.* 61 : 3195-3201.
6. Barus-Stromeyer, S. A., Hermann, A. M. C. and Leisinger, T. 1993. Dichloromethane as the Sole carbon Source for an Acetogenic Mixed culture and Isolation of a Fermentative Dichloromethane-Degrading Bacterium. *Application Environmental Microbiology.* 59 : 3790-3797.
7. Batstone DJ, Keller J. 2001. Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type. *Water Research* 35 : 1723–1729.
8. Beeman, R.E. and Bleckmann C.A. 2002. Sequential anaerobic-aerobic treatment of an aquifer contaminated by halogenated organics: field results, *Journal of Contaminant Hydrology* 57 : 147–159.
9. Beeman, R.E., Howell, J.E., Shoemaker, S.H., Salazar, E.A., Buttram, J.R. 1994. A field evaluation of in situ microbial reductive dehalogenation by the biotransformation of chlorinated ethenes. In: Hinchee, R.E., Leeson, A., Semprini, S., Ong, S.K. (Eds.), pp. 14– 27, *Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL,
10. Bell. J., Melcer, H., Monteith, H., Osinga, I. & Steel, P. 1993. Stripping of Volatile Organic Compounds at Full-Scale Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water Environmental Research* 65 : 708-716.
11. Blake, J.H. 1992. Anaerobic Biotransformation of Chlorinated Aliphatics : Interactions with Primary Substrate Utilization and Effect of Mixtures (Remediation, Methanogenic). PHD. The University of Iowa. U.S.A.
12. Bouwer, E. J., Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. 1981. Anaerobic degradation of halogenated 1-and 2-carbon organic compounds. *Environ. Science and Technol.* 15 : 596-599.
13. Bouwer, E. J. and McCarty, P. L. 1983. Transformation of Halogenated Organic Compounds under Denitrification Conditions. *Application Environmental Microbiologyes* 45 : 1295-1299.
14. Bradley, P.M. 2000. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal* 8 : 104–111.

15. Braus-Stromeyer, S. A., Hermann, R. A., Cook, M., and Leisinger, T. 1993. Dichloromethane as the sole carbon source for an acetogenic mixed culture and isolation of a fermentative, dichloromethane-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 59 : 3790-3797.
16. Brock, T. And Madigan, M. 1991. Gene manipulation and genetic engineering. In: *Biology of Microorganisms* 6th (Ed), pp. 280-305. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall,
17. Brunner, W.D. S. and Leisinger, T. 1980. Bacterial Degradation of Dichloromethane. *Application Environmental Microbiology* 40 : 950-958.
18. Cabriol, N. 1997. Degradation of chlorinated aliphatic compounds by a methanogenic and sulfate-reducing consortium microbiological aspects and applications. PhD thesis. Université Claude Bernard. Lyon. France.
19. Canviro Consultants. 1987. Fluctuations of trace contaminants in sewage treatment plants, Canadian Association on Water Pollution Research and Control Monograph Series I. Burlington. Canada.
20. Chang, J.S., Chou, C., Lin, Y.C., Lin, P.J., Ho, J.Y. and Hu, T.L. 2001. Kinetics characteristics of bacterial azo dye decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Water Research* 35(12) : 2841-2850.
21. Chen, C. W. 2000. Biologically Based Dose-Response Model for Liver Tumors Induced by Trichloroethylene. *Environmental Health Perspectives Supplements*. 108 : 335-342.
22. Christiansen, N., Christensen, S., Arvin, E., and Ahring, B.. 1997. Transformation of Tetrachloroethene in an Up-Flow Anaerobic Sludgeblanket reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology* 47 : 91-94.
23. Chu, K.H. and Jewell, W.J. 1994. Treatment of tetrachloroethylene with anaerobic attached film process. *J. Environ. Eng.* 120 : 58-71.
24. Collins, J. 1998. Enhancing the Scrubbing of Chlorinated Compounds from Air Streams. Athesis submitted to the Dept. Of Civil and Environmental Engineering. Carleton University.
25. Criddle, C., Dewitt, J., and McCarty, P. 1990. Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride by *Escherichia coli* K-12. *Applied and Environmental Microbiology* 56 : 3247-3254.
26. Daniel F, Meier J. and DeAngelo A. 1993. Advances in research on carcinogenic and genotoxic by-products of chlorine disinfection: cChlorinated hydroxyfuranones and chlorinated acetic acids. *Ann 1st Super Sanita* 29 : 279-291.
27. Davidson, W.F., D.D. Sumner and Parker, J.C. 1982. Chloroform : A Review Of Its Metabolism, Teratogenic, Mutagenic and Carcinogenic Potantial. *Drug Chemical Toxicology* 5 :81-87.
28. DE Bruin, W., Kotterman, M., Posthumus, M., Schraa, G., and Zehnder, A. 1992. Complete Biological Reductive Transformation of Tetrachloroethene to Ethane. *Applied and Environmental Microbiology* 58 : 1996-2000.
29. Dilling, W. L., Tefertiller, N. B. Kallos, G. J. 1975. Evaporation Rates and Reactivities of Methylene Chloride, Chloroform, 1,1,1-Trichloroethane, Trechloroethylene, Tertrachloroethylene and Other Chlorinated Compounds in Dilute Aqueous Solutions. *Environmental Science Technologies* 9 : 833-838.
30. Dimmer, C.H., McCulloch, A., Simmonds, P.G., Nickless, G., Bassford, M.R. and Smythe-Wright, S. 2001. Tropospheric concentrations of the

chlorinated solvents, tetrachloroethylene and trichloroethene, measured in the remote northern hemisphere. *Atmospheric Environment* 35 : 1171-1182.

31. DiStefano, T., Gossett, J., and Zinder, S. 1991. Reductive Dechlorination of High Concentrations of Tetrachloroethene to Ethane by an Anaerobic Enrichment Culture in the Absence of Methanogenesis. *Applied and Environmental Microbiology* 57 : 2287-2291.
32. Donlon, B.A., Razo-Flores, E., Field, J.A., and Lettinga, G. 1995. Toxicity of N-substituted aromatics to acetoclastic methanogenic activity in granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 61: 3889-3893.
33. Doong, R., and Wu, S., 1995. Enhanced Biodegradation of Carbon Tetrachloride by the Supplement of Substrate and Mineral Ions Under Anaerobic Condition. *Water Environment Research* 67 : 276-281.
34. Egli, C., Scholtz, R., Cook, A., and Leisinger, T. 1987. Anaerobic dechlorination of tetrachloromethane to degradable products by pure cultures of *Desulfobacterium sp.* and *Methanobacterium sp.* *FEMS Microbiology Letters* 43 : 257-261.
35. Egli, C., Tschan, T., Scholtz, R., Cook, A., and Leisinger, T. 1988. Transformation of Tetrachloromethane to Dichloromethane and Carbon Dioxide by *Acetobacterium woodi*. *Applied and Environmental Microbiology* 54 : 2819-2824.
36. Elias, A., Barona, A., Ormazabal, J., Ibarra G. and Caamano, J. 1999. Anaerobic treatment of acidified and non-acidified substrata in UASB reactors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74 : 949-956
37. Ellis, D.E., Lutz, E.J., Odom, J.M., Buchanan Jr., R.J., Bartlett, C.L., Lee, M.D., Harkness, M.R. and Deerd, K.A. 2000. Bioaugmentation for accelerated in situ anaerobic bioremediation. *Environmental Science and Technology* 34 : 2254-2260.
38. Ensley, B.D. 1991. Biochemical diversity of trichloroethylene metabolism. *Annual Reviews. Microbiology* 56 : 283-299.
39. EPA 625/4-89/024. 1990. Risk Assessment, Management and Communication of Drinking Water Contamination. Office of Drinking Water, U.S. EPA. Washington D.C.
40. Fang, H.P., Chui, H.K. and Li, Y.Y. 1994. Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters. *Water Science & Technology* 30 : 87-96.
41. Fang, H.H.P., Chen, T., Li, Y.Y. and Chui, H.K., 1996. Degradation of phenol in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Research* 30 : 1353-1360.
42. Fathepure, B., Nengu, J., and Boyd, A. 1987. Anaerobic Bacteria that Dechlorinate Perchloroethene. *Applied and Environmental Microbiology* 53 : 2671-2674.
43. Fathepure, B., Nengu, J., and Boyd, A. 1987. Anaerobic Bacteria that Dechlorinate Perchloroethene. *Applied and Environmental Microbiology* 53 : 2671-2674.
44. Fathepure, B., and Boyd, A. 1988. Reductive Dechlorination of Perchloroethylene and the Role of Methanogenesis. *FEMS Microbiology Letters* 49 : 149-156
45. Fawell, J.K. and Hunt, S. 1988. Tetrachloroethylene. In: *Environmental Toxicology: Organic Pollutants*. Ellis Horwood. Chichester.

46. Fennell, D., and Gossett, J. 1997. Comparison of Butyric Acid, Ethanol, Lactic Acid and Propionic Acid as Hydrogen Donors for the Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene. Environmental Science and Technology 31 : 918-926.
47. Ferreira-Gonzalez, A., DeAngelo, A. B., Nasim, S. and Garrett C.T. 1995. Ras oncogene activation during hepatocarcinogenesis in B6C3F1 male mice by dichloroacetic and trichloroacetic acids. Carcinogenesis 16 : 495-500.
48. Fetzner, S. and Lingens, F. 1994. Bacterial dehalogenases: biochemistry, genetics, and biotechnological applications. Microbiol. Rev. 58 : 641-685
49. Field, J.A, Stams, A.J.M., Kato, M. and Schraa, G. 1995. Enhanced degradation of aromatic pollutant in coculture of anaerobic and aerobic bacterial consortia. Antonie van Leeuwenhoek 67 : 47-77.
50. Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A. 2000. Anaerobik Arıtım, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi. İzmir.
51. Flynn, S.J., Loffler, F.E. and Tiedje, J.M. 2000. Microbial community changes associated with a shift form reductive dechlorination of PCE to reductive dechlorination of cis-DCE. Environmental Science and Technology. 34 : 1056-1061.
52. Freedman, D., and Gossett, J. 1989. Biological Reductive Dechlorination of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene Under Methanogenic Conditions. Applied and Environmental Microbiology 55 : 2144-2151.
53. Freedman, D. L., and Gossett, J. M. 1991. Biodegradation of Dichloromethane and Its Utilization as a Growth Substrate Under Methanogenic Conditions Application Environmental Microbiology 57 : 2847-2857.
54. Galli, R., and McCarty, P. 1989. Biotransformation of 1,1,1-Trichloroethane, Trichloromethane, and Tetrachloromethane by a *Clostridium sp.* Applied and Environmental Microbiology 55 : 837-844.
55. Gillham, R.W. and O.Hannesin, S.F. 1991. Metal Catalyzed Abiotic Degradation of Halogenated Organic Compounds. Ground Water 29 (5) : 752.
56. Grady, C.P.L, Daigger G.T. and Lim, H.C. 1999. Biological Wastewater Treatment, 2<sup>nd</sup> Ed. Marcell Dekker, Newyork.
57. Guyot, J.P., Macarie, H. and Noyola, A. 1990. Anaerobic digestion of petrochemical wastewater using the UASB process. Appl. Biochem.Biotech. 24/25 : 579-589.
58. Günay, A. 2002. Çöp Depo Sahası Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımı ve MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O Çökeltmesi ile Amonyum Giderimi, YTÜ, Doktora Tezi. İstanbul.
59. Herren-Freund, S., Pereira, M., Khoury, M. and Olson, G. 1987. The carcinogenicity of trichloroethylene and its metabolites, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid in mouse liver. Toxicol Appl Pharmacol 90 : 183-189.
60. Hışıl, Y. 1994. Enstrümantal Gıda Analizleri-II, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
61. Hirl, P. and Irvine, R. 1997. Reductive Dechlorination of Perchloroethylene using Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactors (AnSBBR). Water Science and Technology 35 : 49-56.
62. Holbrook, T. M. 1991. Chlorocarbons, -Hydrocarbons (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). In J. I: Kroschwitz, M: Howe-Grant, C. A. Treacy, L. J. Humphreys, and L. M. Kim (eds.), p. 1041-1050, Encyclopedia of Chemical Tecnology, Vol. 5, 4th edition.

63. Holliger, C. and Schumacher, W. 1994. Reductive dehalogenation as a respiratory process. *Ant. van Leeuwenhoek* 66 : 239-246.
64. Hollinger, C., Schraa, G., Stams, A. and Zehnder, A. 1993. A Highly Purified Enrichment Culture Couples the Reductive Dechlorination of Tetrachloroethene to Growth. *Applied and Environmental Microbiology* 59 : 2991-2997.
65. Howard, P. H., Boethling, W. F. J., Meylan, W. M. and Michalenko, E. M. 1991. *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI.
66. Hughes, J. and Parkin, G. 1996. Individual Biotransformation Rates in Chlorinated Aliphatic Mixtures. *Journal of Environmental Engineering* 122 : 92-98.
67. Hughes, J., and Parkin, G. 1992. The Effect of Mixtures of Xenobiotics and Primary Electron Donor on the Anaerobic Biotransformation of High Concentrations of Chlorinated Aliphatics. *Water Science and Technology* 26 : 117-126
68. Hughes, J., and Parkin, G. 1996. Concentration Effects on Chlorinated Aliphatic Transformation Kinetics. *Journal of Environmental Engineering*. 122 : 92-98.
69. Hulshoff, P.L.W., de Zeeuw W.J., Velzeboer, C.T.M. and Lettinga G. 1983. Granulation in UASB-reactors. *Water Science and Technology* 15 : 291-305.
70. Hulshoff, P.L.W., Dolfong, J., van Straten, W.J., de Zeeuw, W.J. and Lettinga, G., 1984. Pelletization of anaerobic sludge in up flow anaerobic sludge bed reactors on sucrose-containing substrates, in *Current Perspectives in Microbial Ecology*, Ed by Klug MJ and Reddy CA pp 636-642, American Society of Microbiology, Washington, DC.
71. Jackson, R.E., Patterson, R.J. 1989. A remedial investigation of an organically polluted outwash. *Ground Water Monitoring Review* 9 : 119-125.
72. Johnson, J. D. and Jensen, J. N. 1986. THM and TOX formation: Routes, rates, and precursors. *Journal American Water Works Assoc.* 78 : 156-162.
73. Kemp, J., Zytner, R. G., Bell, J., Parker, W., Thompson, D. and Rittmann, B. E. 2000. A method for determining VOC biotransformation rates. *Water Research* 34 : 3531-3542.
74. Klecka, G. M. 1982. Fate and effects of methylene chloride in activated sludge. *Applied Environmental Microbiology* 44 : 701-707.
75. Kobayashi, H. and Rittmann, B.E. 1982. Microbial removal of hazardous organic compounds. *Environmental Science and Technology* 16 : 170A-183A.
76. Kokoszka, L.C. and Flood, J. W. 1989. *Environmental Management Handbook*. Appendix 15: Common chemical toxicants found at hazardous waste sites. New York, Basel, Marcel Dekker.
77. Kohler-Staub, D. and Leisinger, T. 1985. Dichloromethane Dehalogenese of *Hyphomicrobium* sp. Strain DM2. *Journal Bacteriology* 162 : 676-681.
78. Kohler-Staub, D., Hartmans, R. G., Suter, F. and Leisinger, T. 1986. Evidence for Identical Dichloromethane Dehalogenese in Different Methylotrophic Bacteria. *Journal Genetic Microbiology* 132 : 2837-2843.

79. Kosaric, N., Blaszczyk, R., Orphan, L. and Valladares, J. 1990. The Characteristics of granules from upflow anaerobic sludge blanket reactors. Water Research 24 : 1473-1477.
80. Krone, U. E., Laufer, K. and Thauer, R. K. 1989. Coenzyme F<sub>430</sub> as a possible catalyst for the reductive dehalogenation of chlorinated C1 hydrocarbons in methanogenic bacteria. Biochemistry 28 : 10061-10065.
81. LaGrega, M., Buckingham, P. and Evans, J. 1994. Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, Inc.
82. Leisinger, T. and Bader, R. 1993. Microbial Dehalogenation of Synthetic Organohalogen Compounds: Hydrolytic Dehalogenases. Chimia 47 : 52-57.
83. Lettinga, G., vanVelsen, A.F.M., Hobma, S.W., De Zeeuw, W. and Klapwijk, A. 1980. Use of the up flow sludge blanket. Reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment Trans USB. Biotech. Bioengineering 22 : 699-734.
84. —Lettinga, G., Hulshoffpol, L. W. 1981. UASB-Process Design for Various Types of Wastewater. Water Science & Technologies 24 : 87-107.
85. Long, L. J., Stensel, H.D., Ferguson, J. F., Strand, S. E. and Ongrth, J. E. 1993. Anaerobic and Aerobic Treatment of Chlorinated Aliphatic Compounds. Journal of Environmental Engineering 119, 2.
86. Malina, J. F. and Pohland, F.G. 1983. Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and municipal Wastes, Technomic Publishing Com. Inc., Lancaster, USA.
87. Maymo-Gatell, X., Tandoi, V., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. 1995. Characterization of an H<sub>2</sub>-utilizing enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethene to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis. Appl. Environ. Microbiol 61 : 3928-3933
88. Mikesell, M. D. and Boyd, S. A. 1990. Declorination of Chloroform by Methanosarcina Strains. Application Environmental Microbiologyes 56 : 1198-1201.
89. Miller, J. W. and Uden, P. C. 1983. Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances. Environ. Sci. Technol. 17 :150-157.
90. Mohn, W.W. and Tiedje, J.M. 1992. Microbial reductive dehalogenation. Microbiol. Rev. 56 : 482-507.
91. Narayanan , B., Suidan , M. T., Gelderloos, A. B. and Brenner, R. C. 1993. Treatment of VOCs in high strength wastes using an anaerobic expanded-bed GAC reactor. Water Research 27 : 181-194.
92. Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, JR. L.Y., and McCarty, P. L. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Water Research 13 : 485-492.
93. Özdemir, C. and Dursun. 2004. Trihalomethane Determination and Removals From Main Disgharge Channel of Konya (Turkey). Journal of Environmental Technology
94. Öztürk, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtmadaki Uygulamaları, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, İstanbul.
95. Parson, F., Wood, P.R., Marco, J. 1984. Transformation of tetrachloroethylene and trichloroethylene in microcosms and groundwater. J. American Water Works Assoc. 76 : 56-59.

96. Pereboom J.H.F. 1997. Strength characterization of microbial granules. *Water Science and Technology* 36 : 141-148.
97. Petrovskis, E., Vogel, T., and Adriaens, P. 1994. Effects of Electron Acceptors and Donors an Transformation of Tetrachloromethane by *Shewanella putrefaciens* MR-1. *FEMS Microbiology Letters* 121 : 357-364.
98. Pette K.C., and Versprille A.I. 1981. Application of the UASB-concept for wastewater treatment, in *Anaerobic Digestion*, Ed Hughes DE pp 121-137, Elsevier-North-Holland Biochemical Press, Amsterdam, The Netherlands.
99. Prakash, S.M. and Gupta, S.K. 2000. Biodegradation of tetrachloroethylene in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology* 72 : 47-54.
100. Schreier, C.G. and Reinhard, M. 1994. Transformation of Chlorinated Organic Compounds by Iron and Manganese Powders in Buffered Water and in Landfill Leachate. *Chemosphere* 29 (8) : 1743-1753.
101. Rhee, E. and Speece, R. E. 1992. Maximal bio degradation Rates of Chloroform and Trichloroethylene in Anaerobic Treatment. *Water Science and Technologies* 25 : 121-130.
102. Rittmann, B.E., Jackson, D. and Storck, S.L. 1988. Potential for treatment of hazardous organic chemicals with biological processes. In: Wise, D.L., Editor, *Biotreatment Systems III*, CRC Press, Cleveland, OH.
103. Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. 1980. Utilization of dichloromethane by suspended and fixed-film bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 39 : 1225-1226.
104. Rook, J.J. 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatm. Exam.* 23:234-243.
105. Scholtz, R., L. P., Wackett, C. and Egli, Cook, A. M. and Leisinger, T. 1988. Dichloromethane dehalogenase with improved catalytic activity isolated from fast-growing dichloromethane-utilizing bacteria. *Journal of Bacteriology* 170 : 5698-5704.
106. Shin, H.S. and Lim, J.L. 1996. Performance of packed-bed bioreactors for the cometabolic degradation of trichloroethylene by phenol-oxidizing microorganisms. *Environmental Technology* 17 : 1351-1359.
107. Shurtliff, M.M., Parkin, G.F., Weathers, L.J. and Gibson, D.T. 1996. Biotransformation of trichloroethylene by a phenol-induced mixed culture. *Journal of Environmental Engineering* 7 : 581-589.
108. Skeen, R., Gao, J. and Hooker, B. 1995. Kinetics of Chlorinated Ethylene Dehalogenation Under Methanogenic Conditions. *Biotechnology and Bioengineering* 48 : 659-655.
109. Sonier, D.N., Duran, N.L. and Smith, G.B. 1994. Dechlorination of trichlorofluoromethane (CFC-11) by sulfate-reducing bacteria from an aquifer contaminated with halogenated aliphatic compounds. *Appl. Environ. Microbiology* 60 : 4567-4572
110. Speece, R. E. 1995. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Vanderbilt University, Stander, South Africa.
111. Sponza, D.T. 2002. Simultaneous granulation, biomass retainment and carbon tetrachloride (CT) removal in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Process Biochemistry* 37 : 1091-1101

112. Starnd, S. E., and Shippert, L. 1986. Oxidation of Chloroform in an Aerobic Soil Exposed to natural Gas. *Application Environtal Microbiology* 52 : 203-205.
113. Suflita, J.M., Gibson, S.A. and Beeman, R.E. 1988. Anaerobic biotransformation of pollutant chemicals in aquifers. *Journal of Industrial Microbiology* 3 : 179-1002.
114. Suschka, J., Mrowiec, B. and Kuszmider, G. 1996. Volatile Organic Compounds (VOC) at Some Sewage Treatment Plants in Poland. *Water Science and Technology* 33 : 273-276
115. Swanwick, J. D. and Foulkes, M. 1971. Inhibition of Aneorobic Digestion of Sewage Sludge by Chlorinated Compounds. *Water Pollution Control* 58-70.
116. Tandol, V., Distefano, T.D., Bowser, P.A., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated ethanes and halogenated ethanes by a high-rate anaerobic enrichment culture. *Environ. Science and Technology* 28 : 973-979.
117. Tayler, R. T., Hana, M. L., Park, S. And Droege, M. W. 1990. Chloroform Oxidation by Methylosinus Trichosporium OB3b- A Specific Catalytic Activity of the Soluble form of Methane Monooxygenase. Abstract of the 90th Annu. Meet. Am. Microbiology. K-10, Pg. 221.
118. Tinkılıç, N. 1987. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Gölet ve İçmesuyunda Kirlilik Araştırması ve Klorlu Organik Bileşiklerden Triklotoetilenin Gaz Kromatografisi ile Tayini, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
119. Toprak, H. 1996. İzmir Kenti İçme Suyu Şebekesinde Uygulanan Klor İle Dezenfeksiyon İşleminin İncelenmesi, 1. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, 21-30, Bursa.
120. Townsend, G.T. and Suflita, J.M. 1997. Influence of Sulfer Oxyanions on Reductive Dehalogenation Activities in Desulfomonile tiebjei. *Applied and Environmental Microbiology* 63 : 3594-3599
121. Van Lier, J. B., Martin, J. L. S. and Lettinga, G. 1996. Effect of Temperature on the Anaerobic ThermophilicConversion of Volatile Fatty Acids by Dispersed and Granulal Sludge. *Water Research* 30 : 199-207.
122. Verschveren, K., "Handbook of Environmental Data on Chemicals", Van Nostrant Reinhold Company, New York, 1977.
123. Vogel, T.M., Criddle, C.S. and McCarty, P.L. 1987. Transformations of halogenated aliphatic compounds *Environmental Science and Technologies* 21 : 722-736.
124. Vogel, T. and McCarty, T. 1985. Biotransformationof Tetrachloroethylene to Trichloroethylene, Vinyl Chloride and Carbon Dioxide Under Methanogenic Conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 49 : 1080-1083.
125. Vogel, T. M., Criddle, C. S. and McCarty, P. L. 1987. Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds. *Environmental Science and Technologies* 21 : 722-736.
126. Volcik, V., Hoffmann, J., Ruzicka, J. and Sergejevova, S. 2005. Trichloroethylene (TCE) removal in a single pulse suspension bioreactor. *Journal of Environmental Management* 74 : 293-304.

127. Wackett, L.P. and Gibson, D.T. 1988. Degradation of trichloroethylene by toluene dioxygenase in whole-cell studies with *Pseudomonas putida* F1. *Applied and Environmental Microbiology* 54 : 1703–1708.
128. Wells, J. 1998. The Biological Dechlorination of Chlorinated Compounds in a High Rate Anaerobic Reactor, PhD, Carleton Univ., Ottawa.
129. Westrick, J.J., Mello, J. W. and Thomas, R. F. 1984. The Groundwater Supply Survey. *Journal of American Water Work Assoc.* 76 : 52-59.
130. Wood, J. M., Kennedy, F. S. and Wolfe, R. S. 1968. The reaction of multihalogenated hydrocarbons with free and bound reduced vitamin B<sub>12</sub>. *Biochem.* 7 : 1707-1713.
131. Wu, W-M., Nye, J., Hickey, R. and Bhatnagar, L. 1993. Anaerobic granules developed for reductive dechlorination of chlorophenols and chlorinated ethylene. 48 Purdue Ind. Waste the Conf. Proceedings. Chelsa, Michigan, USA.
132. Yang, Y. and McCarty, P.L. 2000. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL. *Environmental Science and Technology* 34 : 2979–2984.
133. Yu, Z. and Smith, G. B.. 1995. Inhibition of chloroform dechlorination by bromoethanesulfonic acid and its reversal by co-enzyme M. The 95th. ASM General Meeting, Washington D.C.
134. Yu H.Q., Tay J.H. and Fang H.P. 2001. The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Research* 27 : 1052–1060.
135. Zablon, I. N. 1993. Primary and Secondary Substrate Interactions In Anaerobic Systems Fed Chlorinated Aliphatics and Glucose Or Acetate, PhD, The University of IOWA, U.S.A.
136. Zeeuw, W. J. 1984. Acclimatization of anaerobic sludge for UASB reactor start-up. Wageningen.
137. Zhongtang. Y. 1996. Biodechlorination and Biodegradation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons Under Anaerobic Conditions. PhD, New Mexico State University Las Cruces, New Mexico.