

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARDIŞIK MODİFİYE PİRİT-FENTON VE BİYOLOJİK ARITIM SİSTEMLERİ İLE KLORLU FENOL BİLEŞİKLERİNİN ARITIMI

İremsuKAPLAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

Not: Tez kapağı yüksek lisans tezlerinde "Turkuaz", doktora tezlerinde "Mavi" dir.

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARDIŞIK MODİFİYE PİRİT-FENTON VE BİYOLOJİK ARITIM SİSTEMLERİ İLE KLORLU FENOL BİLEŞİKLERİNİN ARITIMI

İremsuKAPLAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih:**12/06/2018**

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ

ÇANAKKALE

İremsu KAPLAN tarafından Doç.Dr. Nilgün AYMAN ÖZ yönetimindehazırlanan ve **12/06/2018** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Ardışık Modifiye Pirit-Fenton ve Biyolojik Arıtım Sistemleri ile Klorlu Fenol Bileşiklerinin Arıtımı**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre MühendisliğiAnabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ**olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr.Nilgün AYMAN ÖZ ……

Başkan

Prof. Dr. Çetin KANTAR ……

Üye

Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafındandesteklenmiştir. Proje Numarası: 115Y329

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

İremsuKAPLAN

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115Y329 nolu projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ'e ve proje yürütücüsü Prof. Dr. Çetin KANTAR'a, çalışmalarımda bana destek olan çalışma arkadaşlarım Özge Ürken TUNCA ve Özlem ORAL'a, yardıma ihtiyaç duyduğumda yanımda olan arkadaşım İrem DOĞU'ya ve nişanlım Salih Emre KAYAN'a teşekkür ederim.

Saygıdeğer bölüm hocalarıma iyi niyetli yaklaşımlarından ve emeklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca tez jürime, değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (ÇEVSAM) HPLC cihazının klorofenol analizleri için kullanılmasınaimkan tanıdığı için teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında yanımda olan, bana güvenen, güç veren ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İremsu KAPLAN

Çanakkale, Haziran 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

CP	Klorofenol
DCP	Diklorofenol
TCP	Triklorofenol
PCP	Pentaklorofenol
TeCP	Tetraklorofenol
Fe^{+2}	Ferroz
Fe^{+3}	Ferrik
$Fe(OH)_{3(k)}$	Demir (III) hidroksit tuzu
FeS_2	Pirit minerali
AOX	Halojenli Organik Madde
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
HBS	Hidrolik Bekleme Süresi
OY	Organik Yükleme
SBR	Ardışık Kesikli Reaktör
AFBR	Anaerobik Sabit Yataklı Reaktör
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Reaktörü
RBC	Dönen Biyolojik Kontaktör
ASG	Aerobik Askıda Büyüme
GV	Giderim verimi
%	Yüzde verimi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
AKM	Askıda Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
TUKM	Toplam Uçucu Katı Madde
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromotografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
mg/L	Miligram/litre
HCl	Hidroklorik Asit
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

ÖZET

ARDIŞIK MODİFİYE PİRİT-FENTON VE BİYOLOJİK ARITIM SİSTEMLERİ İLE KLORLU FENOL BİLEŞİKLERİNİN ARITIMI

İremsuKAPLAN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ
12/06/2018, 110

İlaç, kâğıt gibi çeşitli endüstriyel atıksu akımlarında bulunan klorofenolik bileşikler, biyolojik atıksu arıtma sistemlerine toksik etki göstermektedir. Biyolojik atıksu arıtma sistemlerinden önce ön arıtım metotlarının uygulanması, atıksuların toksisitesini azaltmak için kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, modifiye edilmiş pirit-Fenton metodu ile ön işlem görmüş klorofenolik (CP) bileşikler (2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,3-diklorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) içeren sentetik atıksu, aerobik ve anaerobik seri reaktörlere beslenmiştir. Deneyler klorofenollere aklime ve aklime olmayan çamurlarla yürütülmüştür. Klorofenollere pirit-Fenton ön arıtımı uygulanarak biyolojik reaktörlere beslendiğinde elde edilen sonuçlar, ön arıtım uygulanmadan reaktörlere beslendiğinde bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca sadece biyolojik olarak ayrışabilir karbon kaynağı içeren bir şahit reaktör de aerobik ve anaerobik şartlarda işletilmiştir. Kesikli reaktör sonuçları biyolojik reaktörlerin ön arıtılmış CP'nin türüne bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.Tek bağlı klorlu bileşiklerin pirit-Fenton prosesi ile ön arıtımlı ve ön arıtımsız sonuçları arasında belirgin fark gözlenmezken, iki bağlı ve üç bağlı klorlu bileşiklerde pirit-Fenton ön arıtımın gerekli olduğu belirlenmiştir. Anaerobik aklime olmamış biyokütle ile yapılan kesikli deneylerde ön arıtımsız reaktörde %3 KOİ verimi elde edilirken, aynı şartlarda işletilen pirit-Fenton ön arıtımlı reaktörde %86 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aerobik aklime olmamış ön arıtımsız reaktörlerde (2,4-DCP ile işletilen reaktör hariç) biyokütle parçalanmasından dolayı KOİ artışı mevcuttur. Aerobik aklime olmuş biyokütle ile ön arıtımsız işletilen reaktörlerde iyi bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ancak pirit-Fenton ön arıtım sonrası aklime biyokütle ile işletilen reaktörlerde verim daha da yükselmektedir.

Sonuçlar genel olarak incelendiğinde, pirit-Fenton ön arıtımının CP içeren atıksuyun toksisitesini azalttığını ve bu prosesin toksik organik atıksuları arıtan aerobik ve anaerobik biyolojik sistemlere etkili bir biçimde entegre edilebileceğini göstermektedir.

Anahtar sözcükler: Klorofenol, Pirit-Fenton, Biyolojik, Aerobik, Anaerobik, Ön arıtım.

ABSTRACT

SEQUENTIAL TREATMENT OF CHLOROPHENOLIC COMPOUNDS WITH MODIFIED PYRITE-FENTON AND BIOLOGICAL METHODS

İremsu KAPLAN
Canakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master of Science Thesis in Environmental Engineering
Advisor: Doç. Dr. Nilgün AYMAN ÖZ
12/06/2018, 110

Chlorophenolic compounds, which are found in several industrial wastewater streams including pharmaceutical, paper etc., are toxic and recalcitrant to biological wastewater treatment systems. The implementation of pretreatment methods prior to biological wastewater treatment can be used to decrease the toxicity of the effluents. In this study, synthetic wastewater, which contain pretreated chlorophenolic (CP) compounds (2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,3-dichlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-TCP) by modified fenton-Pyrite method, are fed to aerobic and anaerobic batch reactors. The results of biological reactors fed with pretreated with pyrite-Fenton method was compared with control reactors including CPs which are not pretreated. Blank reactors fed with only a biodegradable carbon source were also operated under aerobic and anaerobic conditions. The batch experiments show that the response of biological reactors to pretreated synthetic wastewater highly depends on the type of CP compounds. It has been found that pyrite-Fenton pretreatment for biological reactors is more effective for dichlorophenols and trichlorophenols compared to monochlorophenols. In anaerobic batch experiments carried out with unacclimated anaerobic biomass, 3% COD removal efficiency was obtained in the reactor fed with chlorophenols, while 86% COD removal efficiency was obtained in the reactor fed with the synthetic wastewater containing pretreated chlorophenols by using pyrite-Fenton method. In aerobic reactors seeded with unacclimated biomass, an increase in COD was detected due to the cell disruption in all reactors fed with chlorophenols except the reactor fed with 2,4-DCP. In the aerobic reactors which were seeded with acclimated sludge and operated with pretreated chlorophenols, the COD removal efficiency increased compared to the reactors seeded with unacclimated sludge. The

application of pyrite-Fenton pretreatment to sysnthetic wastewater containing chlorophenols improved the efficiency of biological reactors.

The overall results showed that pyrite-Fenton pretreatment decreases the toxicity of CP containing wastewater and the process can be effectively integrated to aerobic and anaerobic biological systems treating toxic effluents of industrial wastewaters as a pretreatment process.

Keywords: Chlorophenol, Pyrite-Fenton, Biological, Aerobic, Anaerobic, Pretreatment.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU iii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xvi
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Tezin Amacı 2
1.2. Klorofenolik Bileşikler 3
1.3. Klorofenolik Bileşiklerin Arıtma Yöntemleri 7
1.3.1. Biyolojik Prosesler 7
1.3.2. İleri Oksidasyon Yöntemleri 10
1.4. Fenton Prosesi 11
1.4.1. Homojen Fenton Prosesi 11
1.4.2. Heterojen Fenton Prosesi 12
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 16
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 23
3.1. Materyal 23
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 23
3.1.2. Atıksu 23
3.1.3. Çamur Karakteristiği 25
3.2. Yöntem 26
3.2.1. Deneysel Çalışma Adımları 26
3.2.2. Pirit-Fenton Ön Arıtım Deneyleri 27
3.2.3. Kontrol Deneyleri 28
3.2.4. Kesikli Reaktörlerde Pirit-Fenton Ön Arıtımı Sonrası Aerobik/Anaerobik Koşullar Altında Biyolojik Arıtım 29
3.2.5. Ardışık Sürekli Akımlı Pirit Fenton-Biyolojik Arıtım Testleri 30

3.2.6. Ardışık Kesikli Biyolojik Sistemler 32
3.3. Deneysel Analiz Yöntemleri 33
3.3.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) 34
3.3.2. Askıda Katı Madde (AKM) 34
3.3.3. Toplam katı madde (TKM)/ toplam uçucu katı madde (TUKM) 35
3.3.4. Biyogaz Ölçümü 35
3.4. Enstrümental Analizler 35
3.4.1. Toplam Organik Karbon (TOK) 35
3.4.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) 35
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 38
3.4.4. Zeta Potansiyeli Ölçümleri 38
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 39
4.1. Aerobik Kesikli Reaktör Deneyleri 39
4.1.1. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Uçuculuğunun Tespiti 39
4.1.2. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Biyokütleye Etkisinin Tespiti 43
4.1.3. Aklimizasyon 49
4.1.4. Glükoz ile Beslenen Reaktörlere Ön Arıtımsız ve Pirit-Fenton Ön Arıtımlı Klorofenollerin Etkisi 50
4.1.5. Pirit-Fenton Ön Arıtımlı Klorofenollerin (2-CP ve 4-CP) Ardışık Kesikli Reaktörlerde İşletilmesi 71
4.1.6. Sitrik Asit ve Tartarik Asit Kesikli Deneyleri 73
4.1.7. Gerçek Atıksu ile Ardışık Kesikli Reaktör Deneyleri 74
4.2. Anaerobik Kesikli Reaktör Deneyleri 77
4.2.1. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Uçuculuğunun Tespiti 77
4.2.2. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Biyokütleye Etkisinin Tespiti 79
4.2.3. Aklimizasyon 81
4.2.4. Asetat ile Beslenen Reaktörlere Ön arıtımsız ve Pirit-Fenton Ön arıtımlı Klorofenollerin Etkisi 83
4.2.5. Sitrik Asit ve Tartarik Asit Kesikli Deneyleri 94
4.2.6. Biyogaz 94
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 96
KAYNAKLAR 100
EKLERİ I

EK 1. Aerobik kesikli reakörde sadece glükoz ve biyokütle varlığında zamana bağlı KOİ konsantrasyonundaki değişim II
ÖZGEÇMİŞ III

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.3. Hidrojen peroksit varlığında pirit-Fenton prosesi için önerilen reaksiyon mekanizmaları (Ürken, 2018) 13
Şekil 3.1.İlaç fabrikasının arıtma prosesi 25
Şekil 3.2. Deneysel adımlar 27
Şekil 3.3.Sürekli akımlı kolon deney düzeneği (Ürken,2018) 28
Şekil 3.4. Anaerobik kesikli reaktör düzeneği 31
Şekil 4.1. Ön arıtımsız klorofenol konsantrasyonunun aerobik koşullarda zamana bağlı değişimi (A) 2-CP, (B) 4-CP, (C) 2,3-DCP, (D) 2,4-DCP ve (E) 2,4,6-TCP ... 40
Şekil 4.2. Ön arıtımsız klorofenol konsantrasyonunun aerobik koşullarda zamana bağlı değişimi 41
Şekil 4.3. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 120 saat boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişimi 42
Şekil 4.4. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 120 saat boyunca TOK konsantrasyonundaki değişimi 43
Şekil 4.5. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 44
Şekil 4.6.Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca KOİ'deki değişimi 45
Şekil 4.7. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca TOK'daki değişimi 46
Şekil 4.8. Aerobik biyokütle A) aşı çamur, B) 2,4,6 TCP'e maruz bırakılmış aerobik bakteri hücreleri 48
Şekil 4.9.Ön arıtımsız 2-CP ile aklime edilen aerobik ardışık reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi 49
Şekil 4.10. Ön arıtımsız 4-CP ile aklime edilen aerobik ardışık reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi 50
Şekil 4.11. Ön arıtımsız 2-CP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 51
Şekil 4.12. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP reaktörün zaman bağlı KOİ'deki değişimin karşılaştırılması 52
Şekil 4.13. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2-CP beslendiğinde KOİ değişimi 53
Şekil 4.14. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP beslendiğinde KOİ değişimi 53
Şekil 4.15. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması 54
Şekil 4.16. Ön arıtımsız 4-CP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 55
Şekil 4.18. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi 57
Şekil 4.19. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi 57
Şekil 4.20. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlerde glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması 58

Şekil 4.21. Ön arıtımsız 2,3-DCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 59
Şekil 4.22. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 60
Şekil 4.23. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,3-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 61
Şekil 4.24. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 61
Şekil 4.25. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması 62
Şekil 4.26. Ön arıtımsız 2,4-DCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 63
Şekil 4.27. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 64
Şekil 4.28. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 65
Şekil 4.29. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 65
Şekil 4.30. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması 66
Şekil 4.31. Ön arıtımsız 2,4,6-TCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 67
Şekil 4.32.Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 67
Şekil 4.33. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4,6-TCP beslendiğinde KOİ değişimi 68
Şekil 4.34. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP beslendiğinde KOİ değişimi 69
Şekil 4.35. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması 70
Şekil 4.36. Pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP'ün 60 gün süresince aerobik ardışık kesikli reaktörde aklimizasyonunda KOİ ve TOK verim yüzdeleri 72
Şekil 4.37. Pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP'ün 60 gün süresince aerobik ardışık kesikli reaktörde aklimizasyonunda KOİ ve TOK verim yüzdeleri 72
Şekil 4.38. Tartarik asit ve sitrik asit varlığında sürekli akımlı pirit-Fenton ön arıtımlı atıksuyun aerobik kesikli reaktörde glükozun giderimine etkisi 74
Şekil 4.39. Endüstriyel kaynaklı gerçek atıksuyun aerobik ardışık kesikli reaktörde işletilmesi sırasında KOİ ve TOK giderim verimi 75
Şekil 4.40. Endüstriyel kaynaklı atıksuyun (kendi pH'ında) pirit-Fenton ön arıtım sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörlerinde KOİ ve TOK giderim verimleri 76
Şekil 4.41. Endüstriyel kaynaklı atıksuyun (pH=4) pirit-Fenton ön arıtım sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörlerde KOİ ve TOK giderim verimleri 77
Şekil 4.42. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 78
Şekil 4.43. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zaman bağlı KOİ konsantrasyonundaki değişimi 78

Şekil 4.44. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zaman bağlı TOK konsantrasyonundaki değişimi 79
Şekil 4.45. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca klorofenol konsantrasyonundaki değişimi 80
Şekil 4.46. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişimi 81
Şekil 4.47. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca TOK konsantrasyonundaki değişimi 81
Şekil 4.48. Ön arıtımsız 2-CP'ün anaerobik ardışık kesikli reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi 82
Şekil 4.49. Ön arıtımsız 4-CP'ün anaerobik ardışık kesikli reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi 82
Şekil 4.50. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 83
Şekil 4.51.Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 84
Şekil 4.52. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi 85
Şekil 4.53. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi 86
Şekil 4.54. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisinin karşılaştırılması 87
Şekil 4.55. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 88
Şekil 4.56. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 89
Şekil 4.57. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 90
Şekil 4.58. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi 90
Şekil 4.59. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisinin karşılaştırılması 91
Şekil 4.60. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması 92
Şekil 4.61. Pirit-Fenton kolon ön arıtım deneyi sonunda anaerobik kesikli reaktörde organik asitlerin zamana bağlı KOİ konsantrasyonu 94
Şekil 4.62. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin anaerobik kesikli reaktörlerde 120 saat sonundaki toplam gaz hacmi 95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Klorofenol fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2004; Olaniran ve Igbinosa, 2011) 6
Çizelge.1.2. Endüstriyel kaynaklı atıksuların biyolojik reaktörlerde (aerobik-anaerobik) arıtımın karşılaştırılması (Yeoh, 1995) 9
Çizelge 1.3. Pirit mineralinin bazı özellikleri (Ürken, 2018) 14
Çizelge 2.1. Klorofenollerin aerobik şartlardaarıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri 18
Çizelge 2.2. Klorofenollerin anaerobik şartlarda arıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri . 21
Çizelge 2.3. Klorofenollerin biyolojik kombine sistemlerde arıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri 22
Çizelge 3.1.Pirit-Fenton ön arıtımlı ve ön arıtımsız sentetik atıksuyun özellikleri 24
Çizelge 3.2.İlaç endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu 25
Çizelge 3.3. Anaerobik kesikli reaktörlerin işletme şartları 31
Çizelge 3.4. Aerobik kesikli reaktörlerin işletme şartları 32
Çizelge 3.5. Analitik metotlar 33
Çizelge 4.1. Aerobik çamurun zeta potansiyelinin farklı klorofenoller varlığındaki değişimi 47
Çizelge 4.2. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenolik bileşiklerle beslenen aerobik reaktörlerde 24 saat sonundaki KOİ değeri 48
Çizelge 4.3. Aerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin, aklime ve aklime olmamış çamurda KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması 71
Çizelge 4.4.Aklime ve aklime olmamış çamurun kullanıldığı **a**naerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin KOİ giderim verimine etkisinin karşılaştırılması 93

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Su, gerek insanların yaşamını devam ettirebilmesi, gerekse mal ve hizmetlerin üretilmesi için proseslerde kullanım açışından büyük öneme sahip doğal bir kaynaktır. Su kullanımı atıksu oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Özellikle, tüketim ihtiyaçlarının artması (Goel ve ark., 2010) ve gelişen endüstri ile birlikte oluşan endüstriyel atıksuların bertarafı önem kazanmıştır.

Petrokimya, kağıt, kimya ve ilaç endüstrisininatıksularında bulunanfenol bileşikleri; toksisite, oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik ayrışabilirliği nedeniyle birincil kirletici olarak kabul edilmektedir (Ye ve Shen, 2004). Klorofenoller, ağaç koruyucusu, pestisit, herbisit, boya, kağıt ve ilaç sanayinde yoğun olarak kullanılmaktadır (Atuanya ve ark.,2000; Czaplicka, 2004; Ye ve Shen, 2004;Gómez-Acata ve ark.,2018). Herbisit ve pestisitlerin, mikrobiyal degradasyonu sonucunda da birçok klorofenol, bozunma ara ürünü olarak oluşmaktadır (Czaplicka, 2004). Klorofenol kirliliğinin diğer kaynaklarını; kazara dökülmeler, tehlikeli atık sahaları, depolama sahaları ve çöp depolama sahaları oluşturmaktadır (Olaniran ve Igbinosa, 2011). Fenol ve klorlu fenol bileşikler serbestçe dolaşmaktadır. Klorofenoller; endüstriyel atıksuların deşarjı ile doğaya ulaşmakta; sedimentlerde, yüzeysel/yeraltı sularında, organizmaların dokularında, ayrıca besin zincirinde birikebilmektedir (Farrell ve Quilty, 1999), dolayısıyla bu maddeler çevrede uzun süre kalmaya eğilimlidir (Furukawa,2006). Endüstriyel ve tarım faaliyetlerinde yaygın olarak yer alan klor bağına sahip fenol bileşiklerinin toksisite değerleri düşük konsantrasyonlarda bile yüksek etkiye sahiptir (Annachhatre ve Gheewala, 1996). Klorofenoller, genel olarak biyolojik ayrışmaya dirençli, canlılar için yüksek toksisite özelliği gösteren, mutajen ve kanserojen maddeler olarak rapor edilmektedir (Czaplicka, 2004). Bu özellikleri nedeniyle klorofenoller; gerek Avrupa Birliği gerekse US EPA tarafından öncelikli kirleticiler arasında gösterilmektedir.

Klorofenol içeren endüstriyel atıksuların arıtımında aerobik (Kastanek ve ark., 2007) ve anaerobik (Oller ve ark., 2011) şartlar altında bakterilerin kullanıldığı metotların uygulanması literatürde rapor edilmiştir. Ancak bu atıksuların direkt biyolojik arıtımı klorofenollerin inhibe edici etkisi nedeniyle sistemlerden yüksek performans elde edilmesini ve uzun dönemde stabilitenin sağlanmasını zorlaştırmaktadır. Fakültatif stabilizasyon havuzları, akışkan yataklı biyoreaktörler, havalandırmalı lagünler ve stabilizasyon havuzları klorofenol içeren atıksuların arıtımında kullanılmakla birlikte, bu

proseslerin yanlızca kısmi AOX giderimini sağlayabildiği belirtilmiştir (Annachhatre ve Gheewala, 1996). Klorlu fenolik maddelerin giderimlerini farklı sistemlerde karşılaştıran bir çalışmada, fakültatif havuzda %75 AOX giderimi, havalandırmalı stabilizasyon havuzunda %70 giderim, aktif çamurda sisteminde ise yanlızca %40 AOX giderimini rapor etmiştir (Hall ve Randle, 1994). Goel ve ark. (2010); sadece biyolojik arıtma metotlarının biyoayrışma özelliğine sahip olmayan toksik maddelerin arıtımı için kullanılmasının önemli kısıtlılığı olduğunu rapor etmişlerdir. Bu nedenle biyolojik sistemlerin önünde klorofenollerin parçalanmasını sağlamak için kimyasal / ileri arıtım metotları tercih edilmektedir. İlaç fabrikası ve/veya hastanelerden kaynaklanan biyolojik ayrışmaya dirençli maddeler içeren konsantre atıksuların arıtımında, Fenton prosesinin atıksuyun biyolojik ayrışabilirliğini artırmak için bir ön arıtım metodu olarak etkin kullanımının mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Tekin ve ark., 2006; Sanchis ve ark., 2013).

Yapılan çalışmalar; ileri oksidasyon metotlarının ön arıtım ve/veya tam arıtım yöntemi olarak klorofenol gibi toksik maddeler içeren atıksulara uygulandığında, çıkış atıksuyunun biyolojik ayrışabilirliğini pozitif olarak etkilediğini göstermiştir (Scott ve Ollis, 1995; Chamarro ve ark., 2001). Ancak bu metotların; yüksek kimyasal madde sarfiyatı, kimyasal çamur oluşumu, enerji sarfiyatı, yüksek seyrelme oranlarını gerektirmesi gibi dezavantajları nedeniyle tercih edilebilirliği azalmaktadır. Özellikle ileri oksidasyon metotlarının en önemli dezavantajının enerji ve kimyasal sarfiyatı nedeniyle işletme maliyetlerinin olduğu rapor edilmiştir (Mirzaei ve ark., 2017). Bu olumsuz yönleri berteraf etmek için, gerek teknolojik gerekse maliyet yönünden avantajlı alternatif arıtma metotlarının araştırılması önem arz etmektedir (Pera-Titus ve ark., 2004; Mirzaei ve ark., 2017).

Dolayısıyla bu tez kapsamında, ön arıtım prosesi olarak doğada bol miktarda bulunan piritin kullanıldığı modifiye pirit-Fenton prosesi ile klorofenollerin parçalanarak, bu prosesten çıkan atıksuyun aerobik ve anaerobik biyolojik kesikli/ardışık kesikli reaktörlerde arıtılabilirliği incelenmiştir.

1.1. Tezin Amacı

Klorlu fenolik bileşikler son derece yüksek toksisiteye sahip olduklarından dolayı doğrudan biyolojik olarak arıtılabilirlikleri çok zordur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde klorlu fenol bileşiklerinin toksisitesini azaltmaya yönelik geliştirilmiş bazı temel ileri oksidasyon yöntemlerinin olduğu görülmektedir. Bu ön ve/veya temel arıtım yöntemleri arasında Fenton yöntemi en çok tercih edilen ileri oksidasyon

yöntemlerindenbir tanesidir. Literatürde yapılan çalışmalar; klorlu fenolik bileşiklerin Fenton ile %100 kararlı son ürünlere (CO_2, H_2O vs.) dönüştürülemediği ve proses sonucu bazı ara ürünlerin (hidrokinon, benzokinon, organik asitler vs.) oluştuğunu göstermektedir. Ancak, literatürde oluşan bu ara ürünlerin biyolojik arıtım gibi ikincil bir arıtım yöntemi ile arıtılabilirliği konusunda kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Tez kapsamında modifiye pirit-Fenton prosesi sonucu oluşan klorofenol deklorizasyon ara ürünleri içeren atıksuyun aerobik ve anaerobik biyolojik kesikli reaktörlerde arıtılabilirliği araştırılmaktadır. Proses, klorofenol ürünlerini ihtiva eden gerçek bir ilaç endüstrisi proses atıksuyu ile test edilmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında, modifiye pirit-Fenton prosesinin; biyolojik sistemlerde bir ön arıtma prosesi olarak klorofenolik bileşiklerin arıtılabilirliğini üzerine etkisini test etmek için 2-klorofenol (2-CP), 4-klorofenol (4-CP), 2,3-diklorofenol (2,3-DCP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) olmak üzere beş farklı klorofenolik bileşik ile aerobik ve anaerobik şartlar altında arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Pirit-Fenton ön arıtım işleminin etkinliğini belirlemek için tez kapsamında yer alan klorofenolik bileşiklerin herhangi bir ön arıtım işlemine tabi tutulmadan aynı koşullar altında reaktörler işletilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Spesifik olarak tezin amacı aşağıda verilmiştir:

1. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol içeren sentetik atıksuların aerobik ve anaerobik kesikli ve ardışık kesikli biyolojik sistemlerde arıtılabilirliğini incelemek,
2. Klorofenollere aklime olmuş biyokütlenin, ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol içeren sentetik atıksu ile beslenen aerobik ve anaerobik kesikli biyolojik sistemlerdekietkisini belirlemek,
3. Ön arıtımda kullanılan organik asitlerin biyolojik proseslerdeki etkisini ortaya koymak,
4. Prosesi klorofenol içeren gerçek bir atıksu ile test etmek.

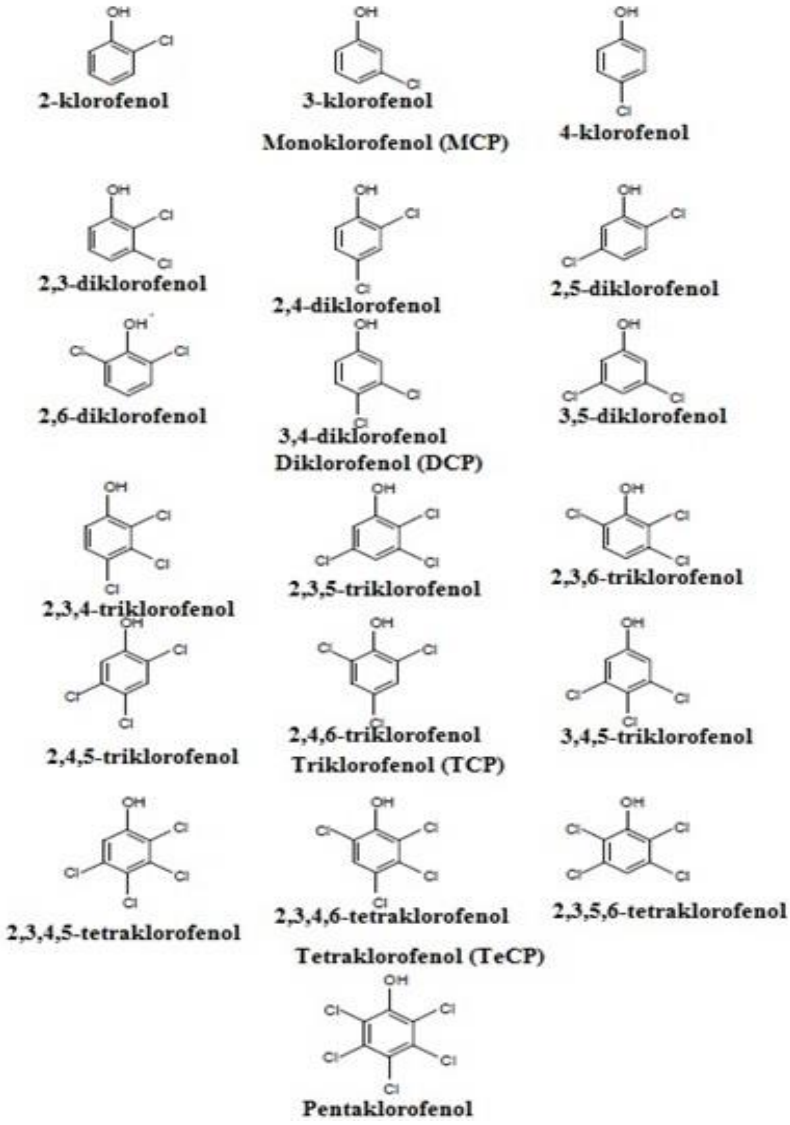
1.2. Klorofenolik Bileşikler

Klor atomunun benzen halkasına bağ yapması ve yaptığı bağın yeri ve sayısına göre isimlendirilmesi sonucu klorofenol bileşikleri tanımlanmaktadır. Şekil 1.1, klor atomunun 19 farklı şekilde bağ yaparak oluşturduğu klorofenol bileşikleri göstermektedir. 2-CP haricindeki bütün klorofenoller oda koşullarında katı forma sahiptir (Yazıcı, 2009).Klorofenoller çok düşük konsantrasyonlarda bile keskin kokuya sahiptirler (Yazıcı,

2009). Klorofenol organik bileşikleri sağlığa zararlı, asidik özelliği güçlü olmayan renksiz bileşiklerdir (Yener ve Aksu,1999). Klorofenol bileşiklerinin sağlığa zarar veren olumsuz etkisi benzen halkasına yaptığı bağa ve klor atomu sayısına göre değişim göstermektedir (Yener ve Aksu, 1999). Klorofenollerin deriye ve göze teması sonucunda tahrip edici etkisi ve deri yüzeyinden adsorbe olma özelliği vardır (Yener ve Aksu,1999).

Klorofenoller; pentaklorofenol (PCP), tetraklorofenol (TeCP), triklorofenol (TCP), diklorofenol (DCP) ve klorofenol (CP) şeklinde sınıflandırılır (Field ve Sierra-Alvarez, 2008).

Klorofenol bileşikleri, bozunmaya karşı dirençli olması nedeniyle biyolojik sistemlerde arıtımı zor yapılardır. Fenol bileşikleri ile karşılaştırıldığında klorofenoller biyolojik olarak daha zor parçalanabilmektedir ve benzen halkası üzerinde artan klor atomu sayısı biyolojik bozunmayı zorlaştırmaktadır (Banerjee ve ark., 1984).Yüksek klor atomu bağına sahip fenol bileşikleri (pentaklorofenol, tetraklorofenol, vb.) kereste,odun,ahşap endüstrisinde yaygın kullanılmaktadır. Monoklorofenoller ve diklorofenoller ise pestisit üretiminde ara ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Zuzana ve ark., 2009). İlaç üretiminde, tekstil üretiminde, yapıştırıcı malzemelerde ve yağlarda mikroorganizmaların gelişimini engellemek amacıyla klorofenoller kullanılmaktadır (Goel ve ark., 2010).



Şekil 1.1. Klorofenollerin kimyasal yapısı (Van Agteren ve ark., 1998)

Bu tez kapsamında aerobik ve anaerobik biyolojik kesikli reaktörlerde 2-klorofenol (2-CP), 4-klorofenol (4-CP), 2,3-diklorofenol (2,3-DCP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) olmak üzere beş farklı klorofenolik bileşik ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımı uygulanarak kullanılmıştır.Tezde kullanılan klorofenolik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Suda çözünürlük, Henry sabiti, uçuculuk, organik karbon emilim katsayısı ve fotoliz oranı gibi CP'lerin fizikokimyasal özellikleri, bu bileşiklerin çevredeki akıbetini etkilemektedir. (Olaniran ve Igbinosa, 2011; El-Naas ve ark., 2017). Monoklorofenollerin suda çözünürlüğü yüksek olduğundan kolayca taşınarak, çevreyi kirletir (Fava ve ark., 1995). Genel olarak klor sayısı arttıkça, buhar basıncında azalma, kaynama sıcaklığında artma, dolayısıyla suda çözünürlükte azalma olur (Ivanciuc ve ark., 2006). Bu nedenle,

klorlu bileşiklerin sedimentlerde, yağlarda ve canlılarda birikme eğilimi vardır (Ivanciuc ve ark., 2006).Klor sayısı ile toksisite arasındaki doğrusal ilişki, artan klor sayısının lipofilik özelliği arttırması dolayısıyla organizma tarafından bu maddelerin daha çok hücreye alınması nedeniyledir(Pera-Titus ve ark., 2004). Orto pozisyonunda klor bulunan klorofenolik maddelerin, meta ve para pozisyonundakilere göre daha düşük toksisiteleri vardır (Czaplicka, 2004). Bununla birlikte, bu maddelerin toksisitesi düşük pH ile de ilişkilidir. Düşük pH'da daha toksik formlar baskın olmaktadır(Pera-Titus ve ark., 2004).

Çizelge 1.1. Klorofenol fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2004; Olaniran ve Igbinosa, 2011)

	2-CP	4-CP	2,3-DCP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
Fiziksel hali	sıvı	Katı	katı	Katı	Katı
Moleküler Ağırlık	128,56	128,56	163	163	197,45
Yoğunluk (g/cc)	1,2634	1,2238	1,40 g/cm^3 (25 °C)	1,383	1,4901
Suda çözünürlük (g/L) (20 °C)	28	27	3,6	4,5	0,434
Buhar basıncı (mm Hg)	0,99	0,23	0,998	0,14	0,03
Log K_{ow}	2,12-2,17	2,35-2,44	3,15-3,19	2,75-3,30	3,6-4,05
Log K_{oc}	1.25–3.7	1.2–2.7		2.42–3.98	1.94–3.34
Erime sıcaklığı (°C)	9,3	43,2-43,7	55-57	45	69
Kaynama sıcaklığı (°C)	174,9	217- 219	206	210	243-249
Henry sabiti yasası (atm m^3 mol^{-1})	6.8×10^{-6}	9.2×10^{-7}		4.3×10^{-6}	5.7×10^{-6}
pKa	8,3-8,6	9,1-9,4	6,4-7,8	7,5-8,1	6-7,4

Klorofenollerin asiditesi artan klor sayısı ile artmaktadır. Bir kirleticinin su ve organik faz arasındaki dağılımını suda çözünürlük, oktanol-su ayrılım katsayısı (Chiou ve ark., 2005) ve organik karbon adsorpsiyon katsayısı (K_{oc}) (Guo ve ark., 2004) gibi bazı faktörler etkilemektedir. Klorofenollerin oktanol-su ayrılım katsayısı (K_{ow}), klor sayısı ile doğru orantılı artmakta ve bu durum klorofenollerin biyoakümülasyona eğilimini açıklamaktadır (Chiou ve ark., 2005). Kow arttıkça, suda çözünürlük ters orantılı olarak azalmaktadır (Olaniran ve Igbinosa, 2011). Ayrıca bir molekülün yapısına bağlı olan ayrışma sabiti (Ka), bir kimyasalın çevredeki taşınımını ve akıbetini etkiler. Bu katsayı, bir moleküldeki klor atomu sayısı arttıkça artar.

2-CP ve 4-CP bileşikleri, evlerde, hastanelerde dezenfektan madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, monoklorofenoller, daha yüksek klor atomu içeren fenollerin üretiminde başlangıç maddesi olarak da kullanılmaktadır (Tor, 2004). Fenollü suların klorlanması ile 2,4-diklorofenol (2,4-DCP), ve 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) reaksiyon ara ürünü olarak oluşur (Czaplicka, 2004). 2,4,6-TCP antiseptik, küf inhibitörü, çözücü madde, koruyucu olarak ve insektisitlerdeyaygın kullanılmaktadır.

Biyolojik Degradasyon; Klorofenollerin aerobik ve anaerobik doğal ortam şartlarında yavaş ve kısmi degradasyonu mümkündür.Klorofenolik maddelerin ayrışmaya dirençli yapısının karbon-halojen arasındaki bağdan kaynaklandığı belirtilmiştir(Farrell ve Quilty, 2002). Monoklorofenollerin dirençli yapısına rağmen, bazı özel mikroorganizmalar biyolojik ayrışmayı gerçekleştirebilirler (Balfanz ve Rehm, 1991; Fava ve ark., 1995).Klorlu aromatik bileşiklerin tamamen ayrışması için, aromatik halkanın parçalanması ve klor atomunun giderilmesi gereklidir(Häggblom, 1990). Genel anlamda klor atomu sayısının artmasıyla toksisite seviyesi artar ve biyolojik degredasyon azalır (Annachatre ve Gheewala, 1996).

Toksik organik kimyasallların mikrobiyal biyokütle tarafından alınması veya biyokütlede birikmesi olarak tanımlanan biyosorpsiyon, klorofenollerin biyolojik reaktörlerde giderim mekanizmalarından bir tanesidir (Zeng, 1996). Bu kimyasalların biyokütlede birikmesi gerek atıksu arıtma verimliliğini gerekse atıksu çamurlarının yönetimini etkilemektedir (Zeng, 1996).

1.3. Klorofenolik Bileşiklerin Arıtma Yöntemleri

1.3.1. Biyolojik Prosesler

Biyolojik prosesler, diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha ucuz maliyetle (Scott ve Ollis, 1995) atıksu arıtımı yapabilmektedir. Aerobik ve anaerobik

şartlar altında biyolojik arıtma prosesleri, klorofenol giderimi için alternatif olabilir (Zhang ve Wiegel, 1990). Klorofenol degradasyonu için bakteri (Farrell ve Quilty, 2002; Kastanek ve ark., 2007) ve mantarlar (Valli ve Gold, 1991; Fahr ve ark., 1999) kullanılarak çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak yüksek konsantrasyonda klorofenol içeren endüstriyel atıksuların arıtımı oldukça zordur (Majunder ve Gupta, 2007). Klorofenollerin aerobik ayrışma hızı, moleküldeki artan klor atom sayısı ile azalmaktadır (Armenante ve ark., 1999), 4 CP'nin moleküler yapısında bulunan tek klor atomu nedeniyle, bu klorofenolün aerobik şartlarda tamamen ayrışabileceği belirtilmiştir (Carucci ve ark., 2009). Literatürde aerobik ve anaerobik proseslerin klorofenol içeren atıksulara uygulandığı çalışmalar rapor edilmiştir.

Biyoreaktörlerde aerobik klorofenol degradasyonunun incelendiği çalışmalar olmakla birlikte (Quan ve ark., 2004; Eker ve Kargi, 2006),klorofenollerin mikroorganizmalar üzerine inhibisyon etkisine dikkat çekilmiştir (Quan ve ark., 2004). 1-20 mg/L arasında, 2,4-DCP'nin aktif çamurun spesifik oksijen kullanım hızını azalttığı, 2,4-DCP konsantrasyonundaki artışın biyokütle verimini azalttığı rapor edilmiştir(Eker ve Kargi, 2006). Klorofenollerin toksik etkisini minimize etmek için, biyofilm sistemlerini içeren biyoreaktör çalışmaları yürütülmüştür (Caldeira ve ark., 1999). Askıda büyüyen sistemler ile karşılaştırıldığında, bağlı sistemler daha fazla klorofenol-degrade edebilen bakteri içermekte, dolayısı ile daha iyi performans göstermektedir (Quan ve ark., 2004; Eker ve Kargi, 2006).

Biyolojik arıtma metotları arasında, fenolün biyodegradasyonunda akışkan yataklı biyoreaktörler, askıda büyüyen sistemlere göre daha iyi performans göstermektedir (Vinod ve Reddy, 2006). Bu rektörlerin daha iyi performans göstermesinin nedeni, yüksek konsantrasyonda immobilize biyokütlenin sistemde tutulabilmesi, mikroorganizmaların sistemden kaçışının engellenmesi, biyokütlenin atıksu akımından kolayca ayrılması olarak sayılabilir.

Aerobik yöntemlerle karşılaştırıldığında, anaerobik prosesler daha az çamur oluşumu ve nütrient ihtiyacı, daha az enerji ihtiyacı ve düşük işletme maliyetleri ile işletilebilmektedir. Ayrıca proses sonrasında metan gazı gibi enerji değeri olan bir ürün üretilmektedir.Klorofenollerin anaerobik arıtımında askıda kesikli (Bajaj ve ark., 2008), AFBR (Bajaj ve ark., 2008), SMBR (Chang ve ark., 2003), UASB (Majumder ve Gupta, 2007) vb. reaktörler kullanılmıştır. Çizelge 1.2'de endüstriyel kaynaklı atıksuların biyolojik reaktörlerde (aerobik-anaerobik) arıtımın karşılaştırılmasını (Yeoh, 1995) özetlemektedir. Ayrıca, anaerobik sistemler klorofenol içeren atıksuların arıtımında toksik

kimyasalların havaya uçmasını engellediği için aerobik proseslere göre çevresel açıdan daha güvenlidir (Zeng, 1996). Bununla birlikte anaerobik proseslerde önemli bir rol oynayan metanojenler hassastır ve klorlu organik bileşiklerin inhibe edici özellikleri prosesi olumsuz etkileyebilir. Ancak, substrat aklimizasyonunun bu inhibe edici etkiyi azaltabilecği belirtilmiştir (Zeng, 1996).

Mikroorganizmaların klorofenolik maddelere adaptasyonu, biyolojik ayrışmanın hızını ve biyolojik ayrışmanın derecesini artırmaktadır (Sahinkaya ve Dilek,2002). Klorofenoller ile yapılan biyolojik çalışmalarda asetat (Beun ve ark., 2002; Carucci ve ark., 2009), glükoz (Bali ve Sengul, 2002) ve sükroz (Ye ve Shen, 2004) gibi biyolojik olarak kolay ayrışabilen maddeler karbon kaynağı olarak kullanılmıştır.

Çizelge.1.2.Endüstriyel kaynaklı atıksuların biyolojik reaktörlerde (aerobik-anaerobik) arıtımın karşılaştırılması (Yeoh, 1995)

Özellikler	**Aerobik**	**Anaerobik**
Organik giderim verimi	Yüksek	Yüksek
Çıkış suyu kalitesi	Çok iyi	Orta dereceden daha az
Organik yükleme oranı	Orta derece	Yüksek
Çamur üretimi	Yüksek	Düşük
Besin gereksinimi	Yüksek	Düşük
Alkalinite gereksinimi	Düşük	Belirli endüstriyel atıkları için yüksek
Enerji gereksinimi	Yüksek	Orta dereceden daha az
Sıcaklık duyarlılığı	Düşük	Yüksek
Başlama zamanı	2–4 hafta	2–4 ay
Koku	Daha az koku oluşumu	Potansiyel koku problemi
Biyoenerji ve besin geri kazanımı	Yok	Var

Anaerobik-aerobik proseslerin ardışık kullanıldığı çalışmalarda daha yüksek giderim verimleri rapor edilmektedir. 2-CP ve 2,4-DCP giderimi için ardışık UASB ve aerobik biyodiskinkullanıldığı bir çalışma rapor edilmiştir (Majunder ve Gupta, 2017).

1.3.2. İleri Oksidasyon Yöntemleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), özellikle biyolojik ayrışmaya dirençli organik maddeler içeren atıksu ve içme sularının arıtımında kullanılan yöntemlerdendir (Andreozzi ve ark.,1999;Pera-Titus ve ark., 2004; Pignatello ve ark., 2006;Karci, 2014). İOP'nin kirleticilerin giderimindeki verimi, proseste oksitleyici olarak kullanılan hidroksi radikallerinin (OH^*) üretim verimi ile ilişkilidir. OH radikallerinin reaktif ve kısa ömürlü olması nedeniyle, kimyasal veya fotokimyasal yöntemler kullanılarak bu radikallerin sürekli proseslerde üretilmeleri gerekmektedir. Bütün reaktanların aynı fazda (su) olduğu proseslere homojen İOP; katalizörün katı fazda, kirletici maddenin su fazında olduğu proseslere de heterojen İOP denilmektedir.İOP'lerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Sınıflandırılması (Poyatos ve ark., 2009)

İOP'lerde oksidasyon verimi; reaktif ama seçici olmayan serbest radikallerin hedef kirleticiler yanında su ortamındaki diğer bileşiklerle de amaç dışı reaksiyona girmesi nedeni ile tükenmektedir. Sularda bulunan, karbonat-bikarbonat alkalinitesi, sülfat (SO_4^{2-}), fosfat iyonu, nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), demir, mangan, klorür, bakır iyonu ve hümik maddeler OH^* radikalleri amaç dışı tüketebilmektedirler (Hoigné ve Bader, 1976; Glaze,

1990; Kiwi ve ark., 2000). Ayrıca bu maddelerden bazıları Fe (III) ile reaktif olmayan kompleksler kurarak Fenton gibi bazı oksidasyon proseslerin verimini düşürürler.İOP arıtım verimini atıksu ve içme sularının bulanıklığı (özellikle UV radyasyonunun kullanıldığı İOP'lerde), doğal organik maddeler (Lipczynska ve Kochany, 2008) etkilemektedir. İOP'lerin diğer bir dezavantajı, yüksek maliyetli olmalarıdır.

Klorofenollerin arıtımı içinFe^{+2}/H_2O_2 (Fenton reaksiyon)(Trapido ve ark.,1998 ; Detomaso ve ark.,2003; Pera-Titus ve ark.,2004; Poerschmann ve ark.,2009; Zimbron ve Reardon, 2009, 2011; Catrinescu ve ark.,2011), Fe^{+2}/H_2O_2/UV (foto-Fenton reaksiyon) (Trapido ve ark.,1998; Pera-Titus ve ark.,2004; Peternel ve ark., 2012), ozon (O_3) (Abe ve Tanaka, 1997; Trapido ve ark.,1998; Sauleda ve Brillas, 2001; Pera-Titus ve ark.,2004), O_3/ultraviyole (UV) (Abe ve Tanaka, 1997; Trapido ve ark.,1998; Sauleda ve Brillas, 2001; Pera-Titus ve ark.,2004; Peternel ve ark., 2012), O_3/ultrases (US) (Trapido ve ark.,1998), O_3+kataliz (Pera-Titus ve ark.,2004), UV (Trapido ve ark.,1998; Peternel ve ark.,2012), ultrases (US) (Trapido ve ark.,1998), H_2O_2/ultraviyole (UV) (Trapido ve ark.,1998; Pera-Titus ve ark.,2004; Peternel ve ark., 2012), TiO_2/UV (Mogyorósi ve ark.,2002), fotokataliz (Pera-Titus ve ark.,2004;Goel ve ark.,2010) ve fotoliz (Pera-Titus ve ark.,2004) gibi farklı arıtma prosesleri kullanılmaktadır.

1.4. Fenton Prosesi

1.4.1. Homojen Fenton Prosesi

Oksitleyici olarak H_2O_2, katalizör olarak ise Fe gibi metal tuzlarının kullanıldığı fenton prosesi (Escher ve ark., 2006); fenolik kirleticiler (Benitez ve ark., 2001), tekstil boya atıksuları (Kiwi ve ark., 2000),kağıt atıksuları(De Heredia ve ark., 2001),pestisit (Balmer ve Sulzberger, 1999; Brillas ve ark., 2000)venitrofenol(Pulgarin ve ark., 1995) gibi biyolojik ayrışmaya dirençli endüstriyel atıksuların arıtımında tercih edilmektedir. Bununla birlikte, Fenton prosesi seyreltik endüstriyel atıksularda verimli olabilmektedir. Ancak endüstriyel atıksular genellikle çok yüksek organik ve inorganik kirleticiler içermektedir. p-klorofenol ile yapılan bir çalışmada, kirletici konsantrasyonu arttıkça Fenton'un veriminin azaldığı rapor edilmiştir (Kwon ve ark., 2004).Fenton prosesi ile oluşan serbest OH^* radikalleri, organik maddeler ile reaksiyona girerek son ürünlere dönüştürmektedir. Proseste kullanılan kimyasallarının ucuz ve hızlı temini, demir tuzlarının diğer yöntemlerde kullanılan katalizörlere kıyasla toksisitesinin olmaması, ilk kurulum maliyetinin düşük olması gibi avantajlara sahiptir. Fenton prosesinin uygulanması ile oluşan ara ürünler biyolojik olarak ayrıştırılabilmektedir(Duesterberg ve ark., 2005).

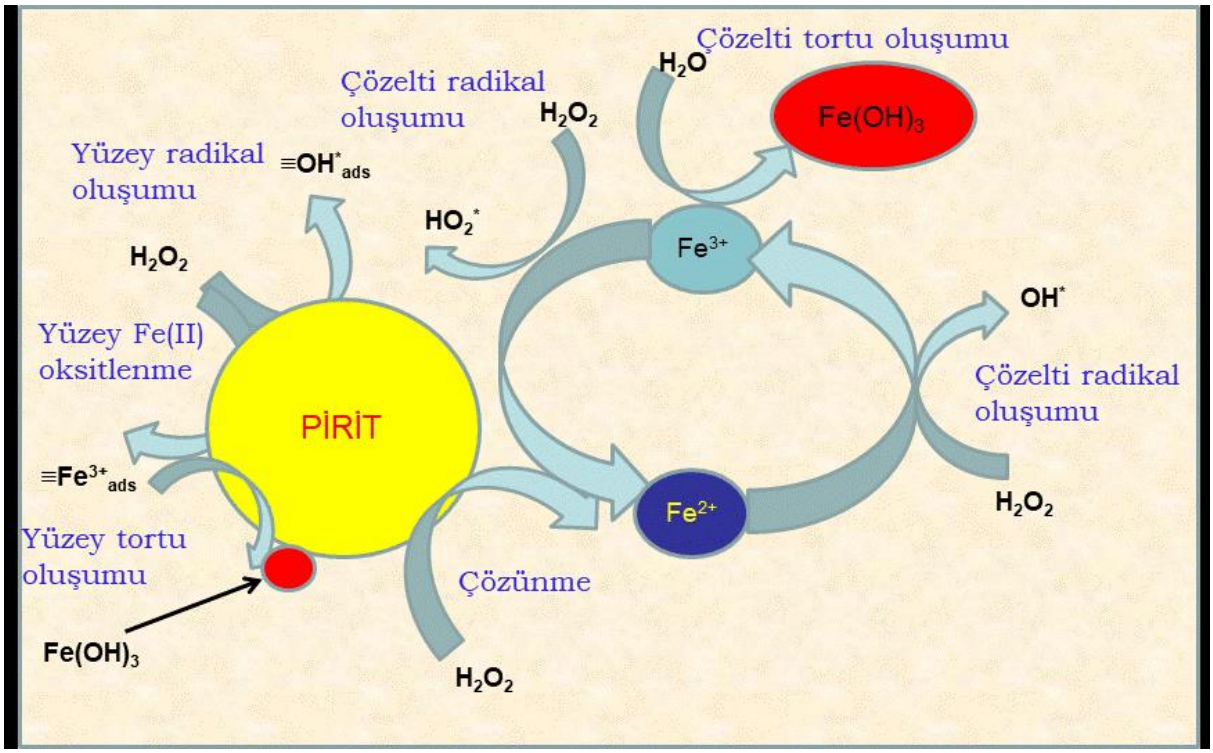
Homojen Fenton reaksiyonu kimyasal bir prosestir. Fenton prosesi; demirin çözünürlüğünü artırmak için, bertarafı yüksek maliyet gerektiren ve Fenton reaksiyon verimini düşüren çamur oluşumunu azaltmak için asidik şartlar altında (pH = 2-4)gerçekleştirilmektedir(Tang ve Huang, 1996; Neyens Baeyens, 2003; Lipczynska ve Kochany, 2008).

Fenton prosesinin; ozon, persülfat, permanganant gibi diğer oksidasyon metotlarına kıyasla avantajı fentonla oluşan OH* radikalinin oksidasyon/indirgenme potansiyelinin (E_o = 2.80 V) daha yüksek oluşudur (Che ve Lee, 2011). Fenton prosesi ile klorlu organik bileşikler; OH* radikalleri ile oksitlenmekte(Georgi ve ark., 2007; Che ve Lee, 2011; Bae ve ark., 2013) ve /veya süper oksit (O_2*-) radikalleri ile indirgenmektedir (Teel ve Watts, 2002).HO_2* radikallerinin düşük indirgenme/oksitlenme potansiyeli (E_o = 1.0 V) olduğundan bu radikalin etkinliği azdır (Bae ve ark., 2013).Literatürde klorlu organik bileşiğin türüne bağlı olarak deklorizasyon mekanizmasının değiştiği, klorofenollerde daha çok OH* radikallerinin etkin olduğubelirtilmektedir (Xu ve Wang, 2011; Bae ve ark., 2013).

1.4.2. Heterojen Fenton Prosesi

Homojen Fenton prosesi, atıksu arıtımında uygulanabilir bir yöntem olmasına karşın, yüksek hidrojen peroksit ve ferrüs sülfat sarfiyatı, prosesin sadece asidik ortamda (pH ≈ 3) gerçekleşmesi, proseste oluşan OH^* radikallerinin fazla Fe^{2+} iyonları tarafından tüketilmesi, oluşan yüksek miktardaki $Fe(OH)_{3(k)}$ çamurunun yönetimi için gerekli ek bertaraf maliyetleri ve proses sonrası oluşan demir içeren çıkış suyunun deşarj standartlarını (< 2 mg/L) sağlaması için çöktürme gibi ek bir arıtım gereksinimi ve işletme maliyetleri gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, $FeSO_4$'a alternatif olarak maliyeti düşük olan ve yerkürede bol miktarda bulunan zeolit ve demir oksitler (manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), götit (FeOOH) ve pirit (FeS_2) vb. gibi katı formda katalizör malzemelerin kullanıldığı heterojen Fenton prosesleri araştırılmaya başlanmıştır (Zhou ve ark., 2008; Duan ve ark., 2014).Heterojen Fenton-benzeri prosesler atıksulardaki organik maddeleri gidermek için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir (Xu ve Wang, 2011).Literatürde yapılan çalışmalar; klasik Fenton prosesine kıyasla pirit-Fenton yöntemi ile diklofenak (Bae ve ark., 2013) ve alifatik trikloroetileni (TCE) (Che ve ark., 2011) için daha verimli sonuçlar verdiğini göstermektedir. Heterojen Fenton prosesinde, kimyasal reaksiyonlar yanında adsorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel prosesler de etkin olmaktadır. Ancak heterojen Fenton reaksiyonunda kullanılan doğal

malzemelerin yüzeyinde az miktarda Fe^{2+} olduğundan, reaksiyon hızı homojen Fenton reaksiyonuna kıyasla yavaştır (Bae ve ark., 2013). Bununla birlikte, son yıllarda manyetit ve pirit ile yapılan araştırmalar dikkat çekmektedir(Bae ve ark., 2013; Weerasooriya ve ark., 2010; Sun ve ark., 2013, 2015, Khataee ve ark., 2016; Khabbaz ve Entezari, 2017). Bu katalizörlerin hidrojen peroksit ile birlikte organik bileşikleri son ürünlere parçalayabildiği gösterilmiştir (Sun ve Lemley, 2011). Klorofenol arıtımında bir ara ürün olarak ortaya çıkan diklofenakın pirit-Fenton yöntemi ile hızlı ve tamamen okside olduğu rapor edilmiştir (Bae ve ark., 2013). Şekil 1.3 pirit-Fenton prosesi için önerilen reaksiyon mekanizmalarını (Ürken, 2018) göstermektedir.



Şekil 1.3. Hidrojen peroksit varlığında pirit-Fenton prosesi için önerilen reaksiyon mekanizmaları (Ürken,2018)

Volkanik, metamorfik ve sediman kayaçlarda bulunan ve pirinç-sarı renkte parlak metalik bir demir-kükürt (FeS_2) minerali olan pirit, yerkürede en fazla bulunan kükürtlü mineral olup, bakır, kurşun, çinko ve kömür cevherlerinin işlenmesi sonucu yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye'de yaklaşık 10 milyon ton civarında pirit rezervi bulunmakta, bu mineralin önemli bir ekonomik değeri olmamakla birlikte son yıllarda sülfürik asit üretiminde kullanıldığı ve arıtım gibi alanlarda kullanılarak ekonomik kazanç

elde edilme potansiyeli mevcuttur (Ürken, 2018). Pirit mineralinin bazı fiziksel özellikleri (Ürken, 2018) Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Pirit mineralinin bazı özellikleri (Ürken, 2018)

Kimyasal İçeriği	FeS_2
Kristal Yapısı	Kübik
İkizlenme	{011} yüzeyinde
Sertlik	6-6,5
Özgül ağırlık (g/cm^3)	4,83-5,2
Dilinim	{100} belirsiz
Renk ve Şeffaflık	Metalik pirinç sarısı, opak
Çizgi Rengi	Yeşilimsi siyah
Parlaklık	Metalik

Son yıllarda yapılan çalışmalarda piritin; krom ve uranyum gibi indirgen özelliğe sahip kirletici maddelerin arıtımında (Kantar ve ark., 2015a, b; Kantar ve Bülbül, 2016), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) (Arienzo, 1999), trikloroetilen (TCE) (Weerasooriya ve Dharmasena, 2001; Pham ve ark., 2008, 2009), tetrakloroetilen (PCE), cis-dikloroetilen (cis-DCE) ve vinil klorid (VC) (Lee ve Batchelor, 2002), 4-klorofenol(Weerasooriya ve ark., 2006, 2010), nükleik asit (Chon ve ark., 2006), metil tert-butil eter (MTBE)(Liang ve ark., 2010), karbon tetraklorür (CT) (Che ve ark., 2011), laktat (Wang ve ark., 2012), tyrosol (Ammar ve ark., 2015), antibiyotik levofloksasin (Barhoumi ve ark. 2015), tekstil boyar maddesi (Khataee ve ark., 2016), kobalt fosfosülfür (Liu ve ark. 2016), diklofenak (Khabbaz ve Entezari, 2017) gibi çeşitli organik maddelerin arıtımında, kullanılmaya başlandığı görülmektedir.

Pirit-Fenton yönteminde $FeSO_4$ yerine Fe^{2+} kaynağı olarak pirit kullanılmaktadır.Reaksiyon, hem çözelti hem de pirit yüzeyde gerçekleşmektedir (Matta ve ark.,2007).Aerobik şartlarda, oksijen vasıtasıyla piritin yüzeyinde oluşan H_2O_2 ve OH^* radikali yüzeyde organik molekülleri oksitlemektedir (Kriegman-King ve Reinhard, 1994; Cohn ve ark., 2006)Ancak pirit yüzeyinde oluşan OH^* radikali ve H_2O_2 miktarı az olduğundan bu proses yavaş işlemektedir(Che ve Lee, 2011). Reaksiyonu hızlandırmak için dışardan H_2O_2 ilave edilirek OH^* radikali oluşumu arttırılır(Che ve Lee, 2011) H_2O_2 oksijen ile birlikte piritten Fe^{2+} çözünürlüğünü arttırmakta ve yüzeyde OH^* radikalinin oluşumunu sağlamaktadır. Weerasooriya ve ark. (2010), piritin yüzeyinde oluşan OH^* radikalleri ile 4-klorofenol gibi moleküllerin deklorize edilerek fenol gibi klorsuz formlara dönüştürüldüğünü tespit etmiştir. Aromatik halkada Cl^-'ün olmasının pirit yüzeyine klorlu organik maddelerin adsorpsiyonunu arttırdığını ve yüzeyde deklorizasyonun olduğubelirtilmiştir (Weerasooriya ve ark., 2006).

Fenton prosesinde pirit kullanılması ile; organik maddenin katalizör yüzeyine kemisorpsiyonu gerçekleşmekte, piritten çözünen Fe^{2+} iyonları ile H_2O_2'nin çözelti fazında OH^* radikallerini oluşturmakta, H_2O_2 pirit yüzeyinde bulunan demir ile doğrudan yüzeyde OH^* radikallerini oluşturmakta (Mirzaei ve ark., 2017; Pouran ve ark., 2015) ve hidrojen peroksit varlığında çözelti pH'sı asit ilave etmeden kendiliğinden optimum çalışma değerlerine inmektedir (Bae ve ark., 2013).

Fenton prosesinde, $Fe(OH)_{3(k)}$ tortularının oluşumu prosesi olumsuz etkilemektedir(Georgi ve ark., 2007;Seol ve Javandel, 2008). Oluşan çamur proses maliyetini arttırmakta, ayrıca proseste eklenen hidrojen peroksiti harcamaktadır (Schoonen ve ark., 2010). Fenton prosesi, asidik (pH 2-4) koşullar altında yapılarak çamur oluşumu minimize edilmektedir.Gerek klasik Fenton prosesinde gerekse pirit-Fenton reaksiyonunda Fe^{II}'nin oksitlenmesi sonucu $Fe(OH)_{3(k)}$ tortuları oluşmakta ve bu tortular Fenton prosesini engellemektedir. Bu olumsuz etki pirit-Fenton prosesinde klasik Fenton prosesine kıyasla daha az olmakla birlikte, oluşan tortular piritin yüzeyini kaplamaktadır. Pirit-Fenton arıtımında sitrik asidin kullanılması ile çözünürlüğü yüksek Fe-ligand kompleksleri (Fe-sitrat) oluşmakta (Kantar ve ark., 2015b) ve bu kompleksler demirin çözünürlüğünü artırarak pirit yüzeyinde tortu oluşumunu engellemektedir. Böylece Fenton reaksiyonunun devam etmesi sağlanabilmektedir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Klorlu fenol bileşiklerinin aerobik ve anaerobik arıtımına yönelik literatürde yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Haggblom ve ark., 1993; Beretovskaya ve ark., 2000; Farrell ve Quilty, 2002; Jianping ve ark., 2006; Bajaj ve ark., 2008; Puyol ve ark., 2012; Li ve ark., 2013; Papazi ve Kotzabasis, 2013). Literatürde yapılan bazı çalışmalar aerobik koşullar altında bazı bakteri türlerinin klorofenolleri elektron ve karbon kaynağı olarak kullandığını gösterirken bazı bakteri türlerinin ise co-metabolik bir mekanizmaya bağlı olarak arıtılabildiğini göstermektedir (Wang ve ark., 1998; Loh ve Wu, 2006; Field ve Alvarez, 2007; Majumder ve Gupta, 2007). Aerobik koşullar altında klorofenollerin arıtabilirliği ardışık kesikli reaktörler (Zhao ve ark,. 2016; Bao ve.ark., 2016), aerobik tank (Kargı ve ark., 2005), aerobik askıda büyüme (Atuanya ve ark., 2000) ve paketlenmiş kolon biyofilm ve atık geri dönüşümlü bir havalandırılmış tank biyoreaktöründen oluşan hibrit biyoreaktör sistemi (Eker ve Kargı, 2007) gibi farklı sistemler kullanılarak incelenmiştir. Aerobik sistemlerde biyokütle düşük konsantrasyonlarda kademeli olarak klorofenol bileşiğine aklime edilerek (Kargı ve ark., 2005; Majumber ve Gupta 2007; Bao ve ark., 2016) ve aklime edilmeden (Atuanya ve ark., 2000; Eker ve Kargı., 2007; Zhao ve ark., 2016) reaktörler işletilmiştir. Klorofenol içerikli atıksuların biyokütleye toksik etkisini belirlemek için karşılaştırmalı reaktörler kurulmuştur. Literatürde bazı çalışmalarda kontrol reaktör (klorofenol içeriği olmayan) kurularak, elde edilen sonuçlar klorofenol içeren atıksularla beslenen reaktörlerle karşılaştırılmıştır. Örneğin; Zhao ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada iki tane 5L'lik reaktör kurulmuştur. Bir tanesine 10 mg/L 4-klorofenol içerikli bir diğeri 4-klorofenol içeriği bulunmayan atıksu bu iki reaktöre beslenerek 70 gün işletilmiştir. 4-klorofenol içerikli reaktörde sıvı fazında ve çamur fazında 4-CP tespit edilmemesine rağmen CP içermeyen reaktöre göre ortalama %4,2 daha fazla toksik etki göstermiştir. Aklimizasyon çalışmaları sonucunda bazı mikrobiyal aktivitelerin engellendiği sonucu ortaya çıkmıştır. Örneğin; Bao ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir çalışmada 50 mg/L konsantrasyonunda 4-CP ile reaktör 45 gün aklime edilmiştir. Fakat 4-CP'nin toksik etkisinden dolayı mikrobiyal aktivite engellenmiştir.

Anaerobik koşullar altında ve uygun bir elektron vericisi varlığında ise bakterilerin indirgeyici deklorizasyon mekanizmasına bağlı olarak klorofenolleri önce bazı ara ürünlere (organik asitler) ve nihai olarak CH_4 ve CO_2'e dönüştürdükleri saptanmıştır (Haggblom

veark., 1993; Van Schie ve Young, 2000). Anaerobik koşullar altında farklı sistemlerde klorofenollerin anaerobik arıtabilirliği incelenmiştir. Bu sistemler; anaerobik sabit yataklı reaktör (Bajaj ve ark., 2008), yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörü (Atuanya ve ark., 2000) olarak sınıflandırılmaktadır.

Klorlu fenolik bileşiklerin aerobik ve anaerobik koşullar altında arıtımı ve reaksiyon mekanizmaları literatürde verilmiştir (Van Schie ve Young, 2000; Field ve Alvarez, 2007). Ancak, klorlu fenolik bileşiklerin son derece toksik oluşu yüksek konsantrasyonlarda hem aerobik hem de anaerobik koşullarda biyolojik arıtımlarını zorlaştırmaktadır (Beretovskaya ve ark., 2000; Momani ve ark., 2006; Bajaj ve ark., 2008; Puyol ve ark., 2012; Li ve ark., 2013; Xue ve ark., 2013). Bu nedenle, organik bazlı toksik atıksuların arıtımında şartlandırılmış (aklime) özel bakteri suşlarının kullanılması (Farrell ve Quilty, 2002) veya bu tip atıksuların toksik etkisini azaltmak için kimyasal oksidasyon gibi bir ön arıtıma tabii tutulmaları şarttır (Şahinkaya ve Dilek, 2003; Momani ve ark., 2006; Tantak ve Chaudhari, 2006; Montano ve ark., 2006; Kastenak ve Maleterova, 2007; Yang ve ark., 2008; Dutta ve ark., 2010; Jho ve ark., 2013; Sanchis ve ark., 2013; Lee ve Carberry, 2014).

Literatürde klorlu fenolik atıksuların ardışık klasik Fenton-biyolojik arıtım yöntemi ile arıtımı hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin, Lee ve Carberry (2014) tarafından yapılan bir çalışma klasik Fenton ön arıtım yönteminin pentaklorofenolün aerobik koşullar altında biyolojik arıtılabilirliğini arttırdığını göstermiştir. Kastenak ve ark.(2007) tarafından yapılan bir çalışmaya göre 4-klorofenolün doğrudan aerobik koşullar altında biyolojik arıtım veriminin 42 günlük bir süre sonunda ancak %70'lere ulaştığını buna karşılık klasik Fenton ile yapılan ön arıtım sonucu oluşan ara ürünlerin arıtılabilirliğinin çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Momani ve arkadaşları (2006) ise foto-Fenton ön arıtım yönteminin 2,4-diklorofenolün aerobik biyolojik arıtım verimini arttırdığını saptamıştır.

Aerobik, anaerobik reaktörler ve kombine sistemler kullanılarak klorofenollerle yapılan biyolojik reaktör çalışmaları sırasıyla Çizelge2.1, Çizelge2.2 ve Çizelge2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Klorofenollerin aerobik şartlardaarıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri

CP	Konsantrasyon (mg/L)	Reaktör tipi	Deney koşulları	Giderim verimi	Kaynak
2-CP	20–140	SBR	1 g/L glikoz 6,9–9,7 kg KOİ m−3 d−1 HBS 8 saat, çamur yaşı 20 gün	8 saat HRT sonrasında % 94 KOİ giderim verimi	Mondalve Sabir, 2011
4-CP	10	SBR	70 gün aklimizasyon yapılmış. 4-CP içermeyen blank reaktör ve 10 mg/L 4-CP içeren reaktör	Çıkış KOİ yaklaşık 70 mg/L'dir. Sıvı fazında ve çamur fazında 4-CP tespit edilmemesine rağmen blank reaktöre göre ortalama %4,2 daha fazla toksik etki	Zhao ve ark., 2016
4-CP	50	SBR	Hem 4-CP ile aklime edilen çamur hemde 4-CP kullanılmayan çamur kullanılmıştır. Başlangıç KOİ'si yaklaşık 300 mg/L, çamur bekleme süresi 20 gün ve HBS 8 saat	4-CP'nin toksik etkisinden dolayı mikrobiyal aktiviteyi engellemiştir.	Bao ve ark., 2016

Çizelge 2.1'in devamı

2,4-DCP	100	SBR	HBS 12-24 saat arasında. Foto fenton ön işlemi sonrası biyolojik arıtım yapılmış. Ek nütrient kullanılmamış.	Evsel atıksuya karıştırıldığı zaman TOK giderim verimi %80 iken tek karbon kaynağı ön arıtım atıksuyu olduğunda yaklaşık %60 TOK giderim verimi	Momani ve ark.,2006
2,4-DCP	25 - 250	Aerobik tank	Çamur yaşı 10 gün, HBS= 25 saat ve KOİ içeriği 2500 mgKOİ/ L	Sistemi, yüksek KOİ, DCP ve toksisiteden korumak için 150 mg/L'den daha düşük besleme DCP konsantrasyonlarında çalıştırılmalıdır. DCP içeriği 250 mg/L olduğunda % 35 toksisiteye neden olmuştur.	Kargı ve ark., 2005
2,4-DCP	100	ASG	O.Y. oranı 0,09-0,18 kg/m3/gün HBS 13,2-26,2 saat. Sıcaklık yaklaşık 28 ^{o}C pH yaklaşık 8	O.Y.oranı 0,09 kg/m3/gün iken 2,4-DCP GV oranı %74 ve KOİ GV %78,4; 0,18 kg/m3/gün iken 2,4-DCP GV oranı %78 ve KOİ GV 82,3'dir.	Atuanya ve ark., 2000

Çizelge 2.1'in devamı

2,4,6 -TCP	300 ± 10	hibrit biyoreaktör sistemi	Çamur yaşı 20 gün pH=7-7,6	Yüzde 25'in üzerinde HRT değerlerinde % 90'ın üzerinde KOİ, TCP ve toksisite giderimi ile sonuçlanan, artan HRT ile TCP, KOİ ve toksisite giderimleri artmıştır.	Eker ve Kargı., 2007
2,4,6 -TCP	50-450	hibrit biyoreaktör sistemi	çamur yaşı 20 gün HBS 25 saat	% 90'dan fazla TCP, KOİ ve toksisite giderimi elde etmek için 400 mg/ L'den daha düşük bir besleme TCP'sinde çalıştırılmalıdır.	Eker ve Kargı., 2009
4-CP 2,4,6 -TCP	4CP 0-50, TCP 0 -15	GSBR	Karbon kaynağı olarak asetat kullanıldı.	Asetatın kullanımı olumlu etkiledi. Yüksek konsantrasyonda 4-CP direnç gösterdi. Aklimizasyon ile TCP bozunması gerçekleştirildi.	Caruccive ark., 2008

Çizelge 2.2. Klorofenollerin anaerobik şartlarda arıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri

CP	Konsantrasyon (mg L^{-1})	Reaktör tipi	Deney koşulları	Giderim oranı	Kaynak
2-CP	2000	AFBR		0,37 g L^{-1} d^{-1}	Dietrich ve Winter, 1990
2-CP	50 - 2600	AFBR	OY oranı 2 g L^{-1} d^{-1}	Ort. 0,87 g $L^{-1}d^{-1}$ giderim verimi %73	Bajaj ve ark., 2008
2,4-DCP	100	UASB	OY oranı 0,09-0,18 kg/m3/gün HBS 13,2-26,2 saat. Sıcaklık yaklaşık 28 ^{o}C pH yaklaşık 8 değerindedir.	OY oranı 0,09 kg/m3/gün iken 2,4-DCP GV oranı %48 ve KOİ GV %47, 0,18 kg/m3/gün iken 2,4-DCP GV oranı %52 ve KOİ verimi %48,7	Atuanya ve ark., 2000
2-CP	25	SMBR	HBS 15 saat	2-CP'ün giderim verimi% 92,8	Chang ve ark.,2003

Çizelge 2.3. Klorofenollerin biyolojik kombine sistemlerde arıtımına yönelik çalışmalar ve özetleri

CP	Konsantrasyon (mg L^{-1})	Reaktör tipi	Deney koşulları	Giderim oranı	Kaynak
2-CP	kademeli olarak 2, 4, 6, 8 10, 14, 18, 22, 26 ve 30 mg/l olarak arttırılarak 190 gün aklime edilmiştir.	UASB - RBC ardışık olarak.	Optimum HBS, UASB de 12 saat iken RBC reaktöründe 23 saat olarak belirlenmiştir. Klorofenol oranı: ek substrat (sodyum asetat) oranı:1/100 olarak reaktörler işletilmiştir.	2-CP UASB GV= %96,5 ve RBC GV= %90,3	Majumber ve Gupta, 2007
2,4-DCP	kademeli olarak 2, 4, 6, 8 10, 14, 18, 22, 26 ve 30 mg/l olarak arttırılarak 215 gün aklime edilmiştir	UASB - RBC ardışık olarak.	Optimum HBS, UASB reaktöründe 12 saat iken RBC reaktöründe 28,8 saat olarak belirlenmiştir. Klorofenol oranı: ek substrat (sodyum asetat) oranı:1/100 olarak reaktörler işletilmiştir.	2,4-DCP UASB GV= % 88,3 ve RBC GV=%88,6 olarak belirlenmiştir.	Majumber ve Gupta, 2007

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik ve yüksek kaliteye sahip olup, çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır. Klorofenol stok çözeltileri 2-klorofenol (2-CP), 4-klorofenol (4-CP), 2,3-diklorofenol (2,3-DCP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı belirlenmesi işleminde KHP (Potasyum Hidrojen Fitalat), potasyum dikromat ve gümüş sülfaltlı sülfürik asit Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Atıksu

Çalışmada kullanılan atıksu laboratuvar koşullarında ön arıtımsız ve ön arıtımlı klorofenollerle hazırlanan sentetik atıksu ve ilaç fabrikasından alınan gerçek atıksudur.

Sentetik Atıksu; Çalışmada 5 farklı klorofenolden (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP) oluşan sentetik atıksu laboratuvar koşullarda hazırlanmıştır. Bu klorofenollerin konsantrasyonu 100 ppm olacak şekilde hazırlanıp kesikli ve ardışık kesikli reaktörlerde deneyler yürütülmüştür.

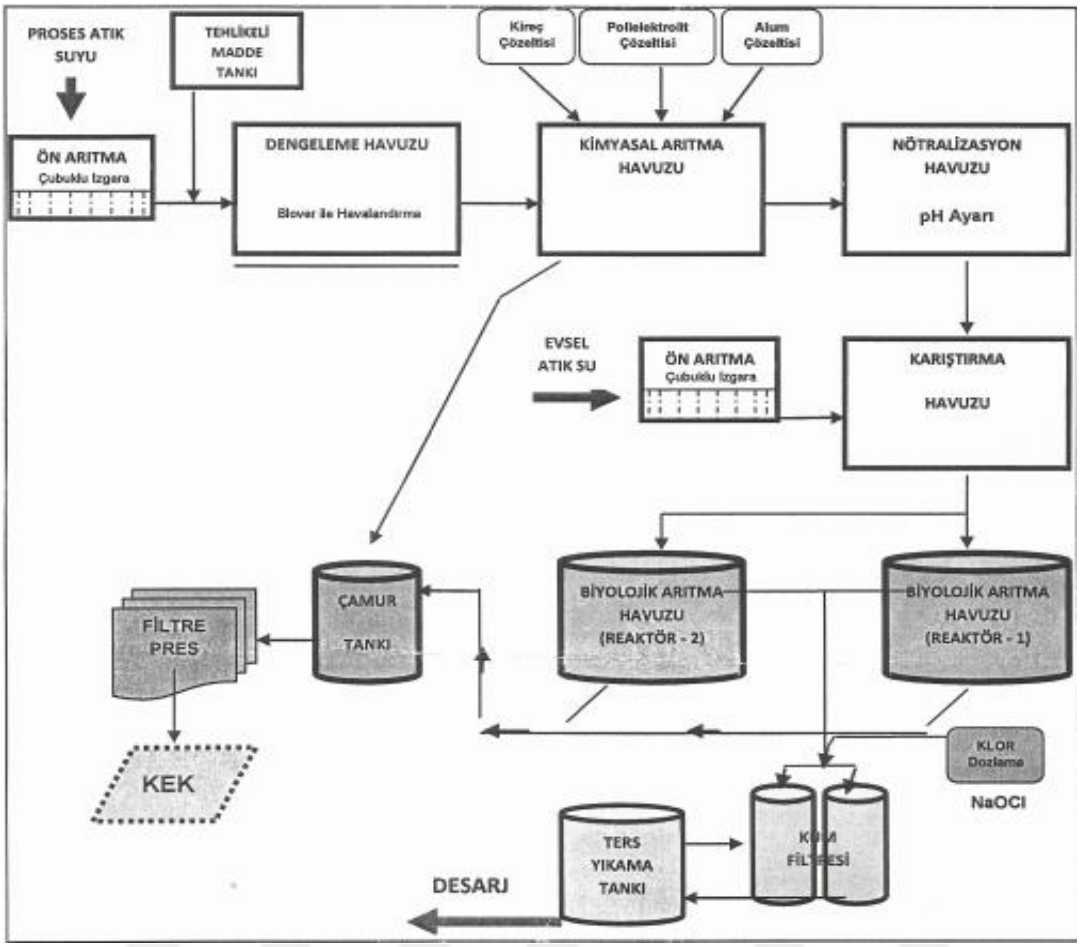
***Pirit-Fenton Ön Arıtımlı Atıksu*;** Tez kapsamında yer alan klorofenollerin (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) laboratuvar koşullarında pirit-Fenton ön arıtım işlemi uygulanmıştır. Farklı karakteristik özelliklere sahip klorofenol bileşiklerinin pirit-Fenton ön arıtım prosesi sonucunda yapılan analizlerde farklı değerlerde atıksular elde edilmiştir

Çizelge3.1‘de pirit-Fenton ön arıtımlı ve ön arıtımsız sentetik atıksuyun özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge3.1.Pirit-Fenton ön arıtımlı ve ön arıtımsız sentetik atıksuyun özellikleri

	Giriş atıksuyu (ön arıtımsız) 100 mg/L klorofenol		Pirit-Fenton ön arıtım sonrası atıksuyu (Ön arıtım öncesi başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L)	
Klorofenol	Klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	TOK (mg/L)	Klorofenol konsantrasyonu (mg/L)	TOK (mg/L)
2-CP	100	59,85	0	89,775
4-CP	100	50,83	0	89,75
2,3-DCP	100	47,34	0	62,1
2,4-DCP	100	44,06	0	59,8
2,4,6-TCP	100	39,49	0	34,88

İlaç Endüstrisi Atıksuyu;Endüstriyel kaynaklı gerçek ilaç atıksuyu Lüleburgaz'da bulunan bir ilaç fabrikasından temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan gerçek ilaç atıksuyu ilaç fabrikasının dengeleme havuzu sonrasından alınmıştır. Temin edilen bu atıksu ile analizlere başlamadan önce atıksuyun karakteristiği yapılmış, sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. İlaç fabrikasının arıtma prosesi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1.İlaç fabrikasının arıtma prosesi

Çizelge 3.2.İlaç endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu

pH	7,14
İletkenlik	669 us/cm
Renk	91 PtCo
Bulanıklık	53,6 NTU
çKOİ	593,53 mg/L
TOK	170,76 mg/L

3.1.3. Çamur Karakteristiği

Reaktörlere aşı çamuru olarak beslenenaerobik çamur, Çanakkale'de bulunan Çanakkale Belediyesi İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde havalandırma ünitesinden alınmıştır. Kullanılan aşı çamurunun özellikleri, toplam katı madde (TKM), toplam uçucu

katı madde (TUKM), askıda katı madde (AKM) parametreleri ile belirlenmiştir. Kullanılan aşı çamurunun TKM değeri 23020 mg/L ve TUKM değeri 14320 mg/L olarak belirlenmiştir.

Toksik özelliklere sahip klorofenol içeriklerini aerobik reaktörlerde daha etkili kullanabilmek amacıyla aklimizasyon işlemleri yapılmıştır. Yaklaşık 3 ay aklime edilmiş reaktörde biyokütle konsantrasyonu 5200 mg/L olarak tutulmuştur.

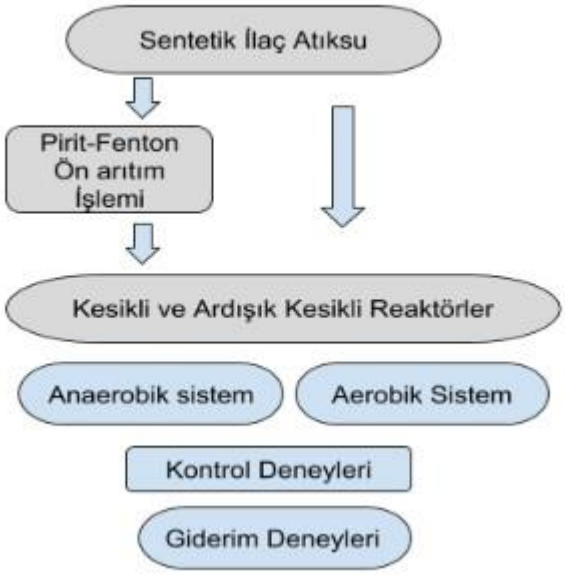
Anaerobik kesikli reaktörlerde kullanılan anaerobik aşı çamuru, İzmir'de bulunan bira atıksularını arıtan anaerobik reaktörden alınmıştır. Kullanılan aşı çamurunun özellikleri, TKM, TUKM, AKM parametreleri ile belirlenmiştir. Kullanılan aşı çamurunun TKM değeri 99680 mg/L ve TUKM değeri 75400 mg/L olarak belirlenmiştir.

Toksik özelliklere sahip klorofenol içeriklerini anaerobik reaktörlerde daha etkili kullanabilmek amacıyla aklimizasyon işlemleri yapılmıştır. Yaklaşık 3 ay aklime edilmiş reaktörde biyokütle konsantrasyonu 19970 mg/L olarak belirlenmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel Çalışma Adımları

Klorlu fenol bileşiklerinin yer aldığı sentetik ilaç atıksuyunda ilk olarak pirit-Fenton ön arıtımı olmadan daha sonrasında pirit-Fenton ön arıtım işlemine tabi tutularak biyolojik sistemdeki akıbeti incelenmiştir. Biyolojik sistem olarak anaerobik ve aerobik kesikli reaktörler kullanılmıştır. Bu iki yöntemdeki elde edilen verileri daha iyi yorumlayabilmek için kontrol deneyleri yürütülmüştür. Kontrol deneyleri olarak klorofenollerin bu reaktörlerdeki uçuculuğu ve klorofenollerin aşı çamuruna etkisi incelenmiştir. Kontrol deneylerinin ardından çeşitli analitik metodlar kullanılarak sistem verimleri karşılaştırılmıştır. Uygun metot seçilerek gerçek atıksuyunda işletilmiştir. Böylece proseslerin sahada uygulanabilirliği belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan deneysel adımların akım şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



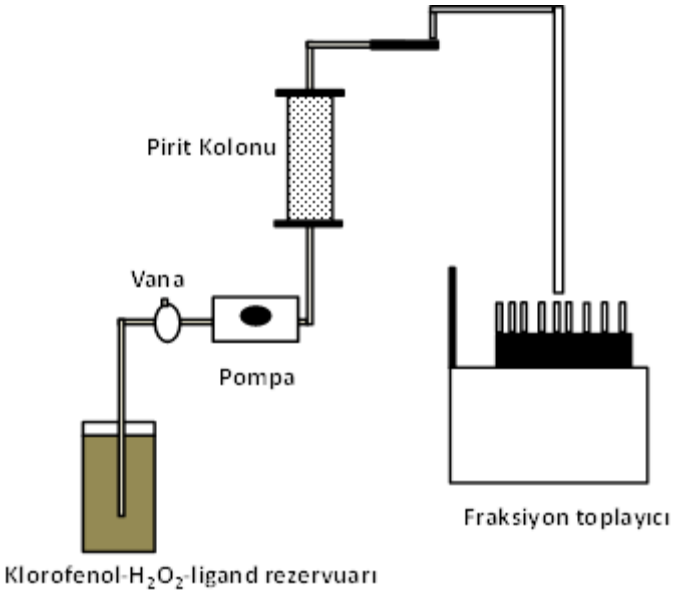
Şekil 3.2. Deneysel adımlar

Ön arıtımsız klorofenol bileşikleri ve pirit-Fenton ön arıtımlı atıksu ile işletilen aerobik ve anaerobik biyolojik reaktörler bu tez kapsamında incelenmiştir. Kontrol deneylerinden sonra içerisinde karbon kaynağı bulunan aerobik (glükoz) ve anaerobik (asetat) biyolojik reaktörler ön arıtımsız ve ön arıtımlı klorofenollerle işletilmiş, ön arıtımın etkinliği incelenmiştir. Aerobik ve anaerobik biyolojik sistemler hem kesikli hemde ardışık kesikli reaktörlerde işletilmiştir.

3.2.2.Pirit-Fenton Ön Arıtım Deneyleri

Pirit-Fenton ön arıtımı kapsamında kesikli ve sürekli akımlı (kolon) deneyleri yapılmıştır. Kesikli deneylerde; başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L olan klorofenol bileşikleri, 200 mL reaktör hacminde 1 g/L pirit, 0,3 M H_2O_2 içeriğine sahip ve başlangıç pH=4 olarak işletilmiştir. Reaktörler 275 rpm'de klorofenol konsantrasyonları tükenene kadar işletilmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımı sonrasında numuneler 0,45 mikronluk filtre ile süzülerek anaerobik ve aerobik reaktörlerde kullanılmıştır. Kesikli reaktör deneyleri sonucu toplanan verilerin, sürekli akımlı (kolon reaktörü) gibi dinamik akım koşulları altında kirletici arıtımını tam olarak tanımlayamadığı bilinmektedir (Kantar ve Honeyman, 2006). Kolon deneylerinde kullanılan sürekli akımlı kolon deney düzeneği Şekil 3.3'de görülmektedir. İstenilen içerikte ve konsantrasyonlarda hazırlanan klorlu fenol çözeltileri (pH = 4; 100 mg/L CP, 0.02 M H_2O_2) bir PEEK-Head HPLC pompası vasıtasıyla 0.5 mL/dakika'lık bir debi ile pirit dolu kolona basılmış ve çıkış suyu (effluent) bir fraksiyon

toplayıcı ile zamana bağlı olarak toplanmıştır. Toplanan örnekler; TOK, klorofenol, Fe(II), toplam demir ve pH içerikleri için analiz edilmiştir. Bütün deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır (T = 24 ◦C). Deneyde pirit kolonu olarak kullanılan kromatografi (Millipore Marka) kolonunun iç çapı 2,2 cm olup, pirit basılı kısmın uzunluğu 2.7 cm'dir. < 45 mikron boyutunda 25 g pirit kolon içerisinde fazla hava boşluğu olmaması için 100 mL su ile karıştırıldıktan sonra su ile beraber kolona basılmıştır. Kolon üstünde kalan fazla su bir sünger vasıtasıyla alındıktan sonra kolon iki uçtan sıkı bir şekilde kapatılarak deneylerde kullanılacak hale getirilmiştir. Deneylerden önce kolonun dengeye gelmesi için pirit basılı kolon 1 saat boyunda pH değeri 4 olan su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.3.Sürekli akımlı kolon deney düzeneği (Ürken,2018)

3.2.3.Kontrol Deneyleri

Kontrol deneylerine bu çalışmada yer verilmesinde amaç klorofenolik bileşiklerin uçuculuğunun ve çamura tutunma gibi özelliklerinin var olmasıdır. Klorofenolik bileşiklerin biyolojik reaktörlerdeki akıbetinin belilenmesi amacıyla aerobik ve anaerobik şartlar altında kontrol deneyleri yürütülmüştür.

-Uçucuculuk; Klorofenol bileşikleri kısmen uçucu ve hidrofobik özelliklere sahip olduğundan buharlaşma oranı ve çamura adsorbe olan miktarın tespiti için her bir adımda kontrol deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler detaylı olarak aşağıda izah edilmiştir. Fenolik bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki akıbeti ise HPLC ile izlenmiştir. Klorofenol HPLC

analizleri enstrümental analiz kısmında detaylı olarak izah edilmiştir.Klorofenollerin aerobik ve anaerobik şartlarda işletilen reaktörlerde uçuculuğunu test etmek için:

-Aerobik kesikli sistemlerde reaktör içinde çamur ve besin maddeleri olmadığı durumda,oda koşullarında ve diğer tüm işletme şartları sabit tutularak (karıştırma, pH vb) sadece havalandırma etkisi ile sudan uzaklaşan klorofenol miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Uçan kısımı tespit edebilmek için; 250 mL'lik reaktör içerisine 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımsız klorofenoller ve çeşme suyu eklenmiştir.

-Anaerobik kesikli sistemlerde reaktör içinde çamur ve besin maddeleri olmadığı durumda, 37 °C sıcaklık ve diğer tüm işletme şartları sabit tutularak (karıştırma, pH vb) uçan klorofenol miktarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Uçan kısmı tespit edebilmek için; 900 mL'lik reaktör içerisine 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımsız klorofenoller ve seyreltme suyu eklenmiştir.

-Çamura Tutunma: Biyolojik aşı çamuru içeren aerobik/anaerobik kesikli biyolojik reaktörlere, pirit-Fenton ön arıtımsız klorofenol içeren sentetik atıksu beslenerek çamura tutunan (adsorbe) klorofenol fraksiyonunun belirlenmesi amacıyla deneyler yürütülmüştür.

Çamura adsorbe olan miktarın tespiti için yürütülen deneyler: Bu deneyler sırasında reaktör işletme şartları sabit tutulmuş ve substrat eklenmemiştir. Deneylerde pirit-Fenton ön arıtımsız klorofenol içeren (100 mg/L) seyreltme suyu kullanılmıştır. Anaerobik kesikli reaktörde 5000 mg/L biyokütle konsantrasyonu, aerobik kesikli reaktörde ise yaklaşık 3000 mg/L biyokütle konsantrasyonu ile deneyler yürütülmüştür. Deneyler canlı bakteri ile yapıldığı için biyolojik aktiviteyi azaltmak maksadıyla su sıcaklığı 4 ^{o}C'ye indirilmiştir. Zamana bağlı su fazından numuneler alınmış ve CP içerikleri HPLC ile tespit edilmiştir.

3.2.4.Kesikli Reaktörlerde Pirit-Fenton Ön Arıtımı Sonrası Aerobik/Anaerobik Koşullar Altında Biyolojik Arıtım

Çalışmada pirit-Fenton proses ara ürünlerinin biyolojik arıtılabilirliğini test etmek için kesikli aerobik ve anaerobik reaktörlerde deneyler yapılmıştır. Aerobik ve anaerobik koşullarda arıtım için gerekli biyokütle aerobik ve anaerobik arıtma tesislerinden aşılanmıştır. Anaerobik kesikli reaktörler, 6,8-7,2 pH aralığında, 35±2 ºC sıcaklık aralığında ve 90 devir/dakika karışım hızında çalıştırılmıştır. Anaerobik arıtım deneylerinde çözeltiden azot gazı geçirilerek anaerobik koşullar oluşturulmuştur. Aerobik kesikli deneyler toplam hacmi 1000 mL olan cam reaktörlerde yürütülmüştür. Reaktörler, pH=7 ve 25º C sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Ön arıtımdan geçirilen deklorize çözeltiler,

aerobik ve anaerobik biyokütle içeren kesikli reaktörlere beslenmiştir. Kesikli işletilen aerobik ve anaerobik reaktörlerden düzenli aralıklarla numuneler alınarak deklorize bileşiklerin ölçümleri ve TOK analizi yapılmıştır. Buharlaşmadan kaynaklı kütle kayıplarını tespit etmek için aynı deney koşullarında hazırlanan kontrol deney setleri kullanılmıştır. Aerobik ve anaerobik kesikli reaktörlerde kullanılan işletme şartları sırasıyla Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir. Ayrıca aktif çamur ve anaerobik bakteri konsorsiyumu klorofenollere aklime edilerek, biyolojik kesikli reaktör deneylerinde kullanılmıştır.

3.2.5.Ardışık Sürekli Akımlı Pirit Fenton-Biyolojik Arıtım Testleri

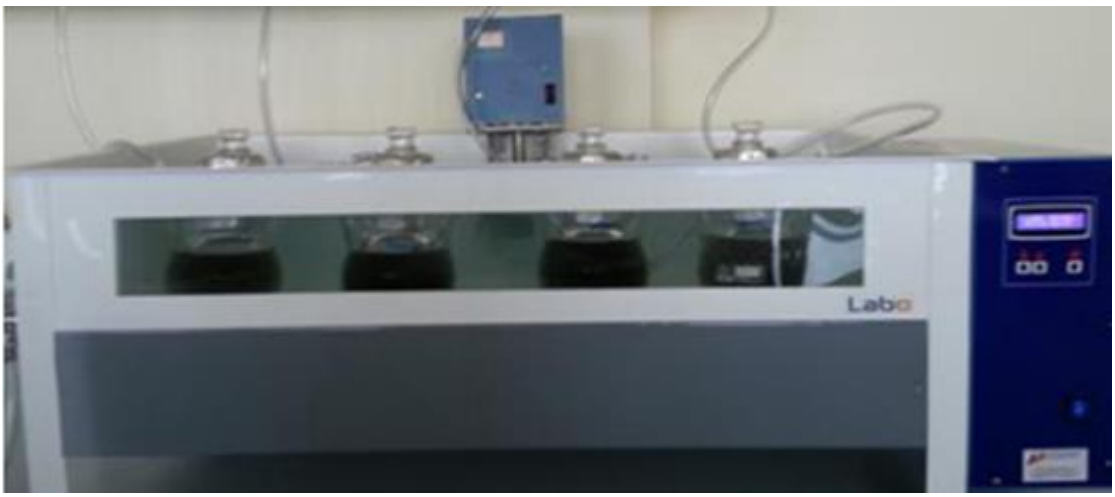
Kesikli Fenton ve biyolojik arıtım deneyleri değişik kimyasal koşullar (pH vs.) altında klorlu fenolik bileşiklerin arıtım reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması bakımından büyük önem arz etmektedir. Ancak, kesikli reaktör deneylerinden elde edilen bulguların, sürekli akımlı reaktör gibi dinamik akım koşulları altında kirletici arıtımını tam olarak tanımlayamadığı bilinmektedir (Kantar ve Honeyman, 2006). Sürekli akımlı ardışık pirit-Fenton yöntemi sentetik ve gerçek ilaç atıksuyuna uygulanmış, çıkış akımı biyolojik sisteme beslenmiştir. Sürekli akımlı ardışık pirit-Fenton yönteminde klorlu fenol çözeltileri bir PEEK-Head HPLC pompası vasıtasıyla 0,05 mL/dakika'lık bir debi ile pirit dolu kolona basılmış ve çıkış suyu kolon çıkışına eklenen bir rezervuarda toplanmıştır. Bu rezervuarda toplanan çözelti biyolojik arıtım için istenilen koşullara (pH, besin ilavesi vs.) getirildikten sonra bir pompa vasıtasıyla biyoreaktöre basılmıştır. Toplanan örneklerin toplam TOK, klorofenol içerikleri belirlenmiştir. Deneyde pirit kolonu olarak kullanılan kromatografi (Millipore Marka) kolonunun iç çapı 2,2 cm olup, toplam uzunluğu 25 cm'dir. Kolonlar < 45 mikron boyutunda 40 g pirit ile doldurulmuştur. Kolonun pirit dolu kısmının uzunluğu 4 cm civarındadır.

Anaerobik ardışık kesikli reaktörler, 6,8-7,2 pH aralığında, 35±2℃ sıcaklık aralığında ve 125 devir/dakika karışım hızında çalıştırılmıştır. İstenilen koşullarda hazırlanan klorlu fenol çözeltisine, 400:5:1 oranında $(NH_2)_2CO$ ve KH_2PO_4 gibi makronütrientler ve ayrıca mikronütrientler eklenmiştir (Borja ve ark.,2001). Nütrient çözeltisi $KH_2PO_4$12,5gram,$K_2HPO_4$3H_2O6,57gram,NH_4Cl5gram, $MgCl_2$6H_2O 1,1 gram kullanılarak 5L çeşme suyu içerisinde hazırlanmıştır. Anaerobik reaktörün alkalinitesi 1000 mg $CaCO_3$/L olacak şekilde sodyum bikarbonat beslemesi ile ayarlanmıştır. Reaktör içindeki biyokütle konsantrasyonu 5000 mg/L olacak şekilde aşılanmıştır. Reaktör içerisindeki asetat konsantrasyonu 3000 mg/L olarak verilmiştir. Sadece asetat ve

anaerobik aşı çamuru ile yapılan deneylerde optimum çalışma süresi 120 saat olarak belirlenmiştir. KOİ, AKM, biyogaz hacmi ölçülmüştür. Anaerobik kesikli reaktör düzeneği Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Anaerobik kesikli reaktörlerin işletme şartları

Sıcaklık	35±2℃
pH	6,8-7,2
Karıştırma hızı	125 rpm
Alkalinite kaynağı	sodyum bikarbonat
Reaktör hacmi	1 L (aktif hacim 900 mL)
Biyokütle konsantrasyonu	5000 mg/L
Substurat türü	Asetat
Nütrient Çözeltisi	$KH_2PO_4$12,5gram,$K_2HPO_4$3H_2O6,57gram,NH_4Cl5gram, $MgCl_2$2$6H_2O$ 1,1 gram (5L çeşme suyu içerisinde)



Şekil 3.4. Anaerobik kesikli reaktör düzeneği

Aerobik kesikli reaktörler pH=7,5 'da, oda sıcaklığında çalıştırılmıştır. Aerobik kesikli reaktörlerin işletme şartları Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Reaktör giriş ve çıkışından alınan numunelerde TOK ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Klorlu fenolik

bileşikler ile yapılan ön denemeler doğrultusunda belirlenen optimum koşullara bağlı olarak benzer deneyler ilaç sanayi proses atıksuyu ile de yapılarak yöntemin gerçek bir atıksuya uygulanabilirliği test edilmiştir.

Çizelge 3.4. Aerobik kesikli reaktörlerin işletme şartları

Sıcaklık	Oda koşulları
pH	7,5
Karıştırma hızı	300 rpm
Çözünmüş oksijen konsantrasyonu	2- 2,5 mg/L
Reaktör hacmi	250 ml
Biyokütle konsantrasyonu	2900±100 mg/L
Substrat türü	Glikoz

3.2.6.Ardışık Kesikli Biyolojik Sistemler

Aklimizasyon; Aerobik ve anaerobik ardışık kesikli reaktörlerde düşük konsantrasyonlarda klorofenolik bileşikler ile biyokütle aklime edilmiştir. Bu aklime işleminde biyolojik reaktörlerde hem ön arıtımsız hemde pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol bileşikleri (2-CP ve 4-CP) kullanılmıştır. 2-CP ve 4-CP klorofenol bileşiklerinin tercih edilme sebebi biyokütleye daha az zarar vermesidir. Biyolojik sistemlerde karbon kaynakları ve işletim koşulları aynı tutulmuştur. Reaktör deviri 24 saat olup, günde 1 devir yapılmıştır. Her bir devir; 15 dk. doldur-boşalt, 23 saat reaksiyon, 45 dk. çökelme, 15 dk. fazlarından oluşmaktadır.Her 24 saatte bir aynı oranda besin ilavesi yapılmıştır. Çalışma süresi bitene kadar reaktörler bu koşullarda çalıştırılmıştır, KOİ ve TOK değerleri takip edilmiştir.

Endüstriyel Kaynaklı İlaç atıksuyu;İlaç fabrikasında temin edilen gerçek atıksuyun karakterizasyonu yapılmış ve KOİ içeriği aerobik kesikli reaktör için uygun görülmüştür. İlk gün aşı çamurunu canlandırmak amacıyla sadece besin maddesi olan glikoz ile besleme yapılmış, daha sonra besin kaynağı olarak sadece atıksu beslenmiştir. Reaktör hacmi 500 ml biyokütle konsantrasyonu 3000 mg/L olacak şekilde reaktör kurulmuştur.

Endüstriyel Kaynaklı İlaç atıksuyu ile pirit-Fenton kolon ön arıtımları; İlaç fabrikasından temin edilen gerçek atıksu pirit-Fenton ön arıtım işlemine tabi tutulmuştur. İşletim şartları aynı tutularak atıksu kendi pH değerinde (yaklaşık 7) ve pH=4'te işletilmiştir. İşletim süreleri sonunda toplanan çıkış atıksuyu ile aerobik ardışık kesikli reaktörler kurulmuştur. Reaktörler kurulduktan sonra ilk 15 gün karbon kaynağı olarak glükoz kullanılmıştır. Daha sonrasında karbon kaynağı kullanılmamıştır. Belirli aralıklarda KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır.

3.3.Deneysel Analiz Yöntemleri

Çalışmada kullanılacak olan sentetik ve gerçek atıksuyunun karakterizasyonu için çeşitli analitik metotlar uygulanmıştır. Bu analitik metotlar çeşitli parametreler incelenmiştir.

Çizelge 3.5.Analitik metotlar

Parametre	Uygulanan Metot	Cihaz
pH	4500-H B Metot Electrometric (APHA, AWWA-WPCF-1992)	ORION SA 520 pH metre
AKM	Standart Metot-2540-D	SCHOTT Vakumlu Süzme Seti
çKOİ	5220 D Metot, Kapalı Reflux, Kolorimetrik, (APHA, AWWA-WPCF-1992)	DR5000 Spektrofotometre
TKM	Standart Metot-2540-B	Etüv
TUKM	Standart Metot-2540-E	Etüv ve Kül fırını
Fenolik Bileşikler	HPLC analiz yöntemi	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)
TOK	OmniToc 4.05	IL 550 TOC-TN
Gaz ölçümü		MGC

3.3.1.Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Analizlere uygun aralıklara sahip kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla Potasyum Hidrojen Fitalat kimyasalından 0,4250 gr hassas terazi kullanılarak tartılmıştır. 110^{o} C etüv sıcaklığında 1 saat boyunca kurutulmuştur. Desikatörde soğutulduktan sonra balon jojeye 500 mL olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu 1000 mg/L'dir. 0-600 mg/L arasında uygun aralıklara sahip olacak şekilde seyreltme işlemi yapılmıştır. Kalibrasyonun yapıldığı deney tüplerine 2,5 mL belirlenen farklı konsantrasyonlara sahip kalibrasyon çözeltisi, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asitten ilave edilmiştir. 3 paralel olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca şahit olarak 2,5 mL safsu, 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asit ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tüpler termoreaktör de 2 saat boyunca 148^{o}C işlem gördükten sonra ışıksız ortamda soğumaya bırakılmıştır. Spektrofotometre cihazında 600 nm'de şahit numune baz alınarak okuma işlemi yapılmıştır. Uygun değerler belirlenip kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Sentetik atıksuyunun KOİ değeri 0-600 mg/L aralığına denk gelmektedir. Bu nedenle seyreltme işlemine gerek duyulmamıştır. Fakat giderim deneylerinde karbon kaynağı (asetat ve glikoz) kullanıldığında numune uygun oranlarda seyreltilmiştir. 2,5 mL numune, 1,5 mL potasyum dikromat çözeltisi ve 3,5 mL gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi 13x100' lik deney tüplerine ilave edilmiştir. Hazırlanan tüpler termoreaktör de 2 saat boyunca 148^{o}C işlem gördükten sonra ışıksız ortamda soğumaya bırakılmıştır. Spektrofotometrede 600 nm'de şahit numune baz alınarak okuma işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak okunan absorbans değerleri daha önceden belirlenen kalibrasyon denkleminde uygun yere koyularak mg/L cinsinden değer elde edilmiştir.

3.3.2.Askıda Katı Madde (AKM)

Analize başlamadan önce analizde kullanılacak olan filtre kâğıdı, sabit tartım için etüvde 1 saat boyunca 105^{o} C' de tutulur. Desikatörde soğuduktan sonra hassas terazide tartılır ve ilk tartım değeri olarak kaydedilir. Uygun hacimde atıksu numunesi ile süzme işlemi yapılır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra uygun bir aparatla filtre kâğıdı alınır ve 105 ^{o}C' de etüvde 1 saat kurutulur. Kurutulan filtre kâğıdı desikatörde soğutulur ve hassas terazide son tartımı yapılır. Son tartımdan ilk tartım çıkarılır, süzülen hacime bölünüp birim çevirmesi yapılarak AKM miktarı mg/L olarak hesaplanır.

3.3.3.Toplam katı madde (TKM)/ toplam uçucu katı madde (TUKM)

Toplam katı madde ve toplam uçucu katı madde analizlerinde kullanılacak olan porselen tartım kapları kül fırınında 20 dakika boyunca 550-600ºC' de sabit tartıma getirilir. Sabit tartıma getirilen porselen tartım kapların hassas terazide darası ölçülür. Hacmi belirlenen aşı çamuru porselen tartım kapları içerisine konulur. Aşı çamurunun sıvı kısmı 150ºC' de ısıtıcı tablada buharlaştırılır. Sonrasında 105º C' de 1 saat etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilir. Etüvden çıkarılan porselen tartım kapları desikatörde soğumaya bırakılır. Soğuyan tartım kapları hassas terazide tartılır. Yapılan tartım sonucunda gerekli hesaplamalar yapılır ve TKM değeri mg/L cinsinden hesaplanır. Tartım sonrasında 550 º C' de kül fırınında 20 dakika yakmaya bırakılır. 20 dakikanın sonunda porselen tartım kapları desikatöre soğumaya bırakılır. Soğuyan tartım kaplarının tartımı yapılır ve gerekli hesaplamalar sonucunda TUKM mg/L cinsinden hesaplanır.

3.3.4.Biyogaz Ölçümü

Anaerobik reaktörlerde oluşan gaz hacmini belirlemek için MGC kullanılmaktadır. Sadece MGC ölçüm portuna bağlı boru aktif olup diğer tüm çıkış noktaları kapalı bulunmaktadır. Reaktörde oluşan gaz hortum yardımıyla MGC' ye ulaşmakta ve sayacıçalıştırmaktadır.

3.4.Enstrümental Analizler

3.4.1.Toplam Organik Karbon (TOK)

Partikül organik maddelerin (POM) ve çözünmüş organik maddelerin (ÇOK) toplamını tayin etmek için kullanılmaktadır. Toplam organik karbon (TOK) analizi için IL 550 TOC-TN cihazı kullanılmaktadır. TOK analizinde belirli aralıklarda kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Analizde kullanılan vialler içerine 4 mL numune koyulur ve 2 mol/l HCl ile asitlendirme işleminden sonra oksijen gazı ile analiz gerçekleştirilir. Analiz sonunda çıkan sonuçlar mg/L cinsinden kaydedilir.

3.4.2.Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Klorofenol analizleri HPLC (Shimadzu LC-20AT), InterSustain C-18 (4.6 mmx150 mm) kolon ve SPD-M20A Diode Array dedektör (280 nm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Hat A ve Hat B olmak üzere iki ayrı mobil faz kullanılmıştır. A hattında %50 metanol-%50 ultra saf su-%0,1 fosforik asit bulunurken B-hattında ise tamamen metanol çözeltisi mevcuttur. Yöntemin işletme şekli 0-10 dk.:A Hattı

%100 – B Hattı %0, 10-20 dk.: A Hattı %20 – B Hattı %80, 20-25 dk.: A Hattı %20 – B Hattı %80 ve 25-30 dk.: A Hattı %100 – B Hattı %0 gibidir. Her klorofenolün HPLC'de kullanılan uygun metot sonundaki pik değerleri Şekil 3.5 ile Şekil 3.9 arasında verilmiştir.



Şekil 3.5. 2-klorofenol'ün HPLC analizi sonucu



Şekil 3.6. 4-klorofenol'ün HPLC analizi sonucu



Şekil 3.7. 2,3-diklorofenol'ün HPLC analizi sonucu



Şekil 3.8. 2,4-diklorofenol'ün HPLC analizi sonucu



Şekil 3.9. 2,4,6-triklorofenol'ün HPLC analizi sonucu

3.4.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Klorofenol bileşiklerinin anaerobik ve aerobik çamur üzerindeki etkisini gözlemlemek için SEM analizi kullanılmıştır. SEM fotoğrafları çekimi ÇOMÜ-Merkez Laboratuarı'nda yapılmış ve JEOL SEM 7100-EDX marka SEM cihazı kullanılmıştır.

3.4.4.Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Aerobik biyokütlenin ön arıtımsız klorofenollere maruziyetinden önce ve sonra ölçülen zeta potansiyel değerlerini incelemek için Brookhaven ZetaPals marka DLS (Dyanic Light Scattering) ekipmanlı zeta metre cihazı kullanılmıştır.

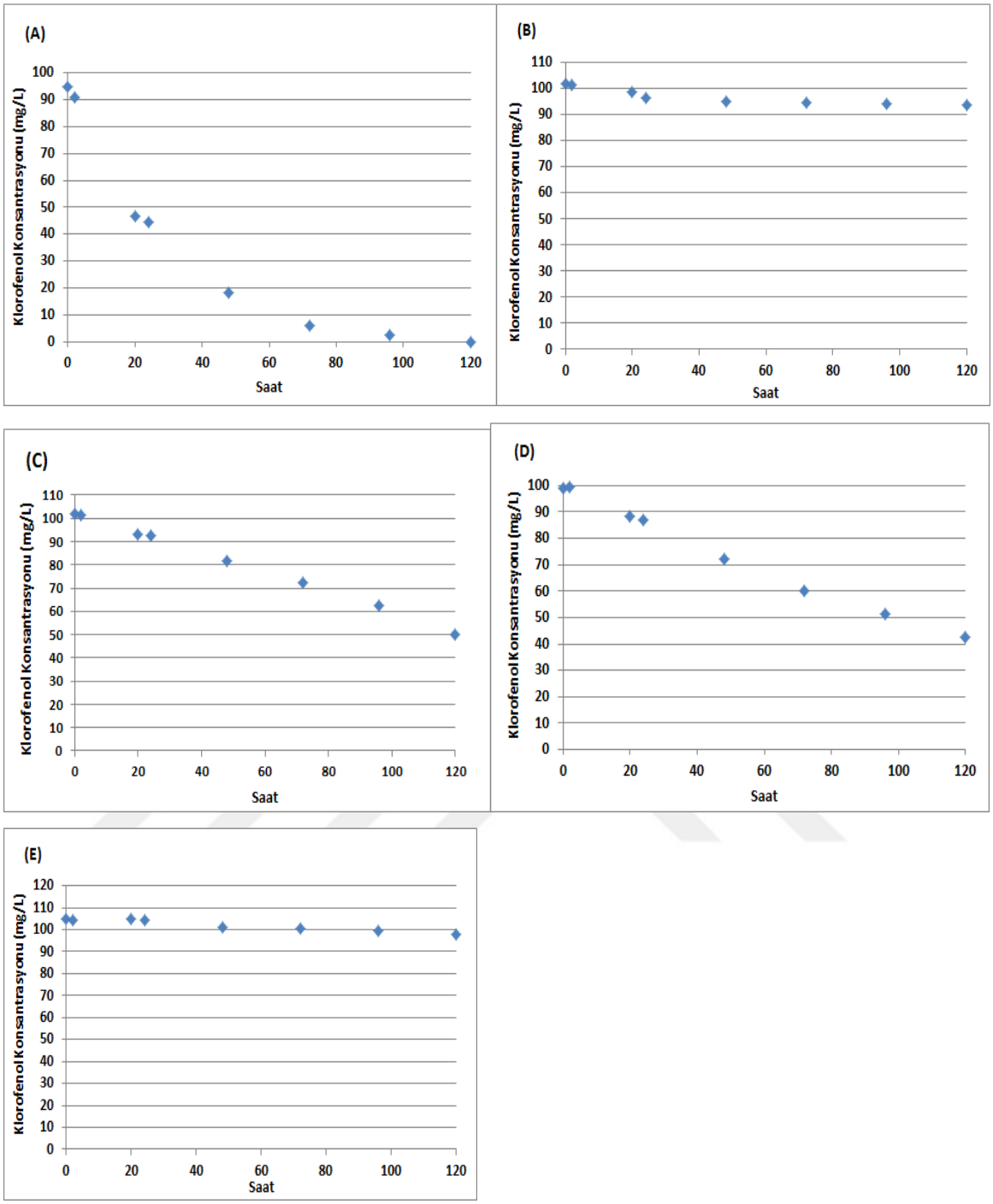
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında pirit-Fenton ön arıtımının biyolojik sistemlere etkisini araştırmak için; ön arıtımlı ve ön arıtımsız klorofenoller içeren sentetik atıksu ile aerobik ve anaerobik şartlar altında kesikli biyolojik reaktörler işletilmiştir. Ayrıca ardışık kesikli reaktörler ve klorofenol içeren atıksular ile çeşitli şartlar altında deneyler yürütülmüştür. Literatürde, klorofenole aklimize olan biyokütlenin, biyodegradasyon kapasitesinin önemli oranda arttığı rapor edildiğinden (Annachhatre ve Gheewala, 1996), aerobik ve anaerobikbiyokütle klorofenollere alıştırılarak kesikli deneyler tekrarlanmıştır.

4.1. Aerobik Kesikli Reaktör Deneyleri

4.1.1. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Uçuculuğunun Tespiti

Literatürde aerobik şartlar altında klorofenollerin giderimi ile ilgili yapılan birçok çalışmada (Eker ve Kargi, 2006; Monsalvo ve ark., 2009), klorofenollerin uçuculuğu göz ardı edilmiştir. Çok sınırlı çalışmada şahit olarak sadece klorofenol içeren reaktörle (Zhao ve ark., 2016) kontrol deneyi yürütülmüştür. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında aerobik reaktörlerin işletildiği koşullarda klorofenollerin uçuculuğu tespit edilmiştir. Çalışmada yer alan beş klorofenolik bileşik (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) ile aerobik kesikli reaktörlerin çalıştırılacağı işletme şartları kullanılarak, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda kontrol reaktörleri işletilmiştir. Kontrol reaktörlerinde aerobik reaktör hacmi 250 ml olarak kullanılmış ve biyokütle kullanılmamıştır. Klorofenolik bileşikler çeşme suyunda 100 ppm konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Belirli aralıklarla reaktörlerden numune çekilmiştir. HPLC cihazında suda kalan klorofenol konsantrasyonun takibi, KOİ ve TOK analizleri ile yapılmıştır. Her klorofenolün zamana bağlı konsantrasyonu HPLC analizlerinde farklılık göstermiştir. Bazı klorofenollerin aerobik reaktör şartlarında uçuculuk özelliği sisteme hava verilmesi nedeniyle daha fazla artmaktadır.

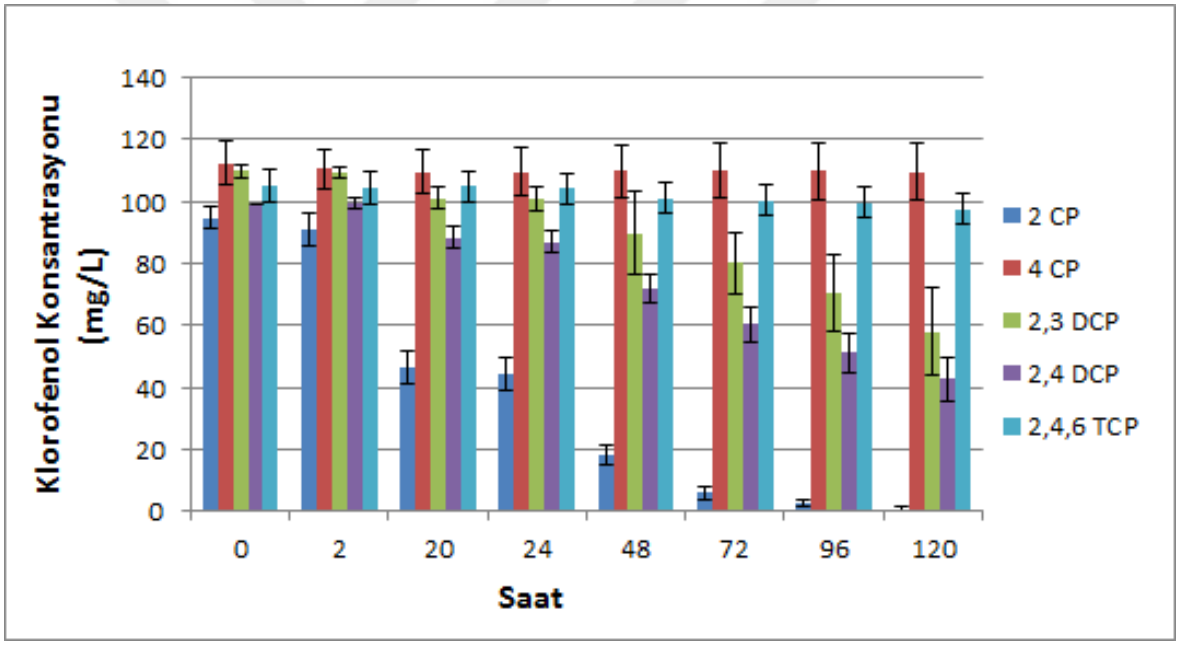


Şekil 4.1. Ön arıtımsız klorofenol konsantrasyonunun aerobik koşullarda zamana bağlı değişimi (A) 2-CP, (B) 4-CP, (C) 2,3-DCP, (D) 2,4-DCP ve (E) 2,4,6-TCP

Şekil 4.1. çalışma sırasında kullanılan beş klorofenolün aerobik şartlar altında zamana bağlı olarak uçuculuk özelliklerini göstermektedir. Şekil 4.1. ‘de gösterildiği üzere 2-CP uçuculuk özelliği yüksek olan bir klorofenolik bileşiktir. 2-CP’nin 24 saat sonunda sudaki klorofenol konsantrasyonu %53 oranında azalmıştır. Bu değer 120 saat sonunda %100’e ulaşmıştır. Ancak 4-CP ile yürütülen kontrol deneylerinde aerobik reaktör işletme

şartlarında uçuculuk tespit edilmemiştir. 4-CP'nin aerobik koşullarda 24 ve 120.saatlerdeki su fazından uçan klorofenol yüzdeleri %5 ve %7'dir. 2,3-DCP'ün Şekil 4.1.'de gösterildiği üzere uçuculuk özelliği olan bir klorofenolik bileşiktir. 2,3-DCP'ün aerobik reaktörde 24 ve 120. saatler sonunda uçuculuk yüzdesi sırasıyla 8 ve 47'dir. 2,4-DCP'nin aerobik kontrol deneyleri kapsamında suda çözünmüş klorofenol konsantrasyonu ölçülmüş, 24 saat ve 120 saat sonunda uçuculuk değerleri sırasıyla yüzde 12 ve 57 olarak tespit edilmiştir. 2,4,6-TCP'nin belirgin bir uçuculuk özelliği belirlenmemiştir. 24 saat sonunda uçuculuk tespit edilmemiş, 120 saat sonunda bu değer %7 olarak bulunmuştur.

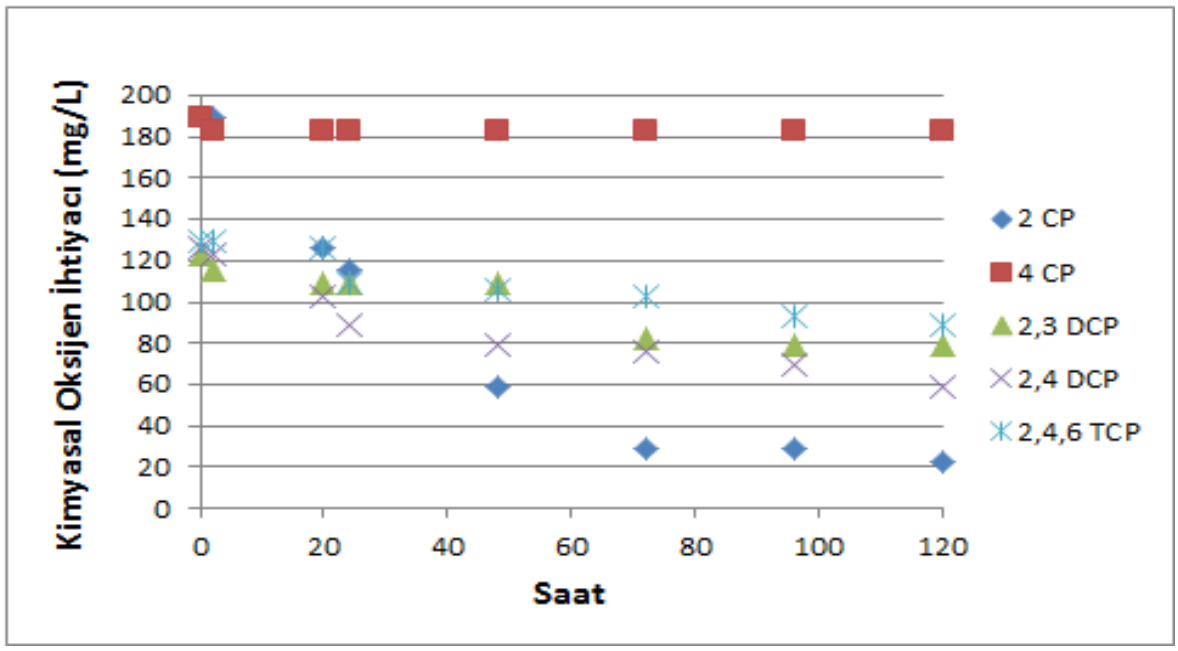
Ön arıtımsız 100 ppm klorofenolik bileşiklerinin konsantrasyonunun aerobik koşullarda zamana bağlı değişimi Şekil 4.2 'de verilmektedir. Aerobik reaktör şartları altında 2 CP'nin en fazla uçuculuk özelliği gösteren klorofenol olduğu, 4-CP ve 2,4,6-TCP nin ise uçuculuk özelliğini göstermediği görülmektedir.



Şekil 4.2. Ön arıtımsız klorofenol konsantrasyonunun aerobik koşullarda zamana bağlı değişimi

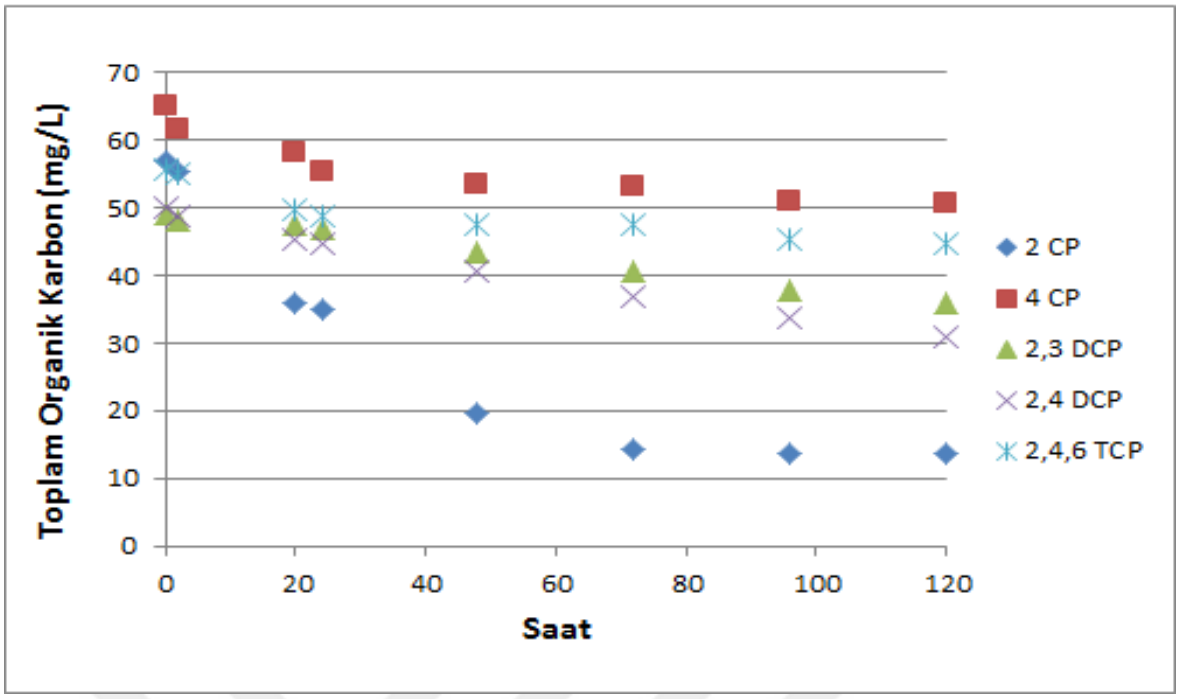
Çalışmada kullanılan klorofenol bileşiklerinin aerobik reaktörlerde zamana bağlı olarak alınan numunelerde KOİ analizleri yapılmış, sonuçlar Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'de belirtildiği gibi azalan klorofenol konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ konsantrasyonunda azalma söz konusudur. Tek bağlı klorofenollerden 2-CP 'nin 120 saat sonunda klorofenol konsantrasyonu tükenmesi ile doğru orantılı olarak KOİ değerinde de en fazla azalma bu klorofenolik bileşikte görülmektedir. 2-CP'ün 120 saat sonunda KOİ

değerinde %88'lik bir azalma olduğu tespit edilmiştir. 4-CP'ün 120 saat sonunda klorofenol konsantrasyonunda belirgin bir azalma görülmemesiyle doğru orantılı olarakKOİ değerinde de belirgin azalma görülmemektedir. 4-CP'ün 120 saat sonunda KOİ değerinde %3'lük bir azalma olduğu belirlenmiştir. İki bağa sahip klorofenolik bileşiklerde 2,3-DCP ve 2,4-DCP 'ün KOİ değerlerinde azalma sırasıyla %35 ve %52 olarak tespit edilmiştir. Üç bağlı klorofenol olan 2,4,6-TCP'ün ise 120 saat sonunda KOİ değerindeki azalma %30 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 120 saat boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişimi

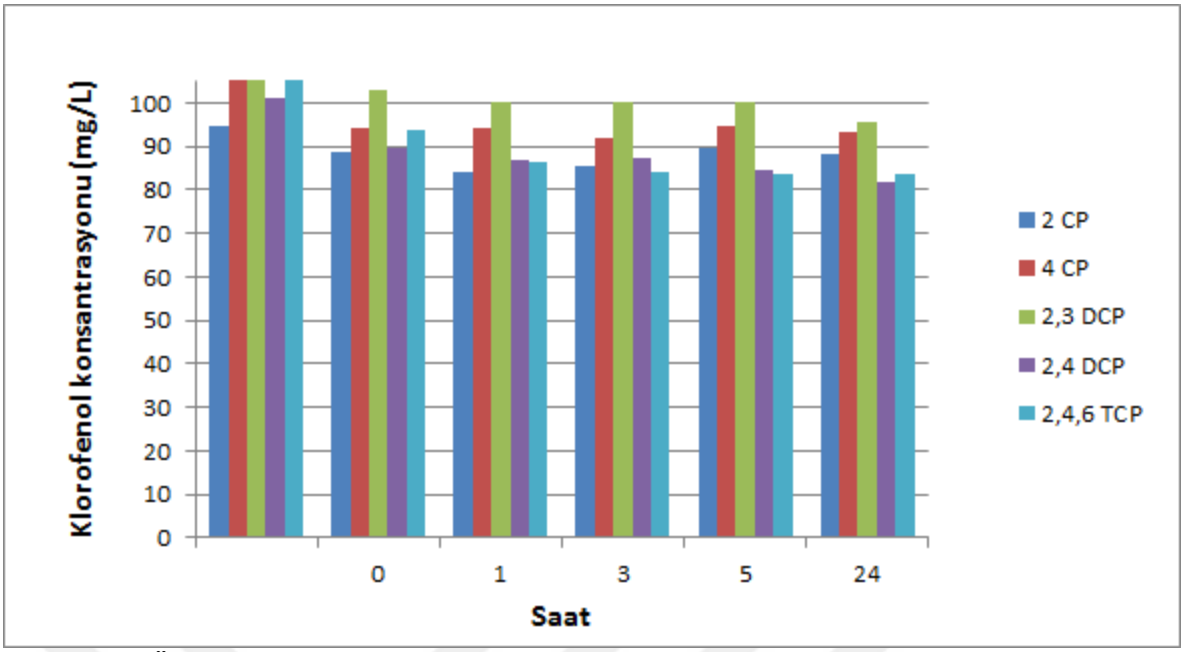
Belirlenen klorofenolik bileşiklerin aerobik reaktörlerde uçuculuk deneyleri kapsamında TOK değerleri zamana bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 4.4). Şekil 4.4'de belirtildiği gibi azalan klorofenol konsantrasyonuna bağlı olarak TOK değerlerinde azalma söz konusudur. 2-CP'ün 120 saat sonunda TOK değerinde %72'lik bir azalma olduğu tespit edilmiştir. 4-CP'ün 120 saat sonunda TOK değerinde %21'lik bir azalma olduğu belirlenmiştir. İki bağa sahip klorofenolik bileşiklerde 2,3-DCP ve 2,4-DCP 'ün KOİ değerlerinde azalma sırasıyla %27 ve %38 olarak tespit edilmiştir. Üç bağlı klorofenol olan 2,4,6-TCP'ün ise 120 saat sonunda TOK değerindeki azalma %19 olarak belirlenmiştir. 24 saat süre sonunda TOK konsantrasyonlardaki azalma daha sınırlıdır.



Şekil 4.4. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 120 saat boyunca TOK konsantrasyonundaki değişimi

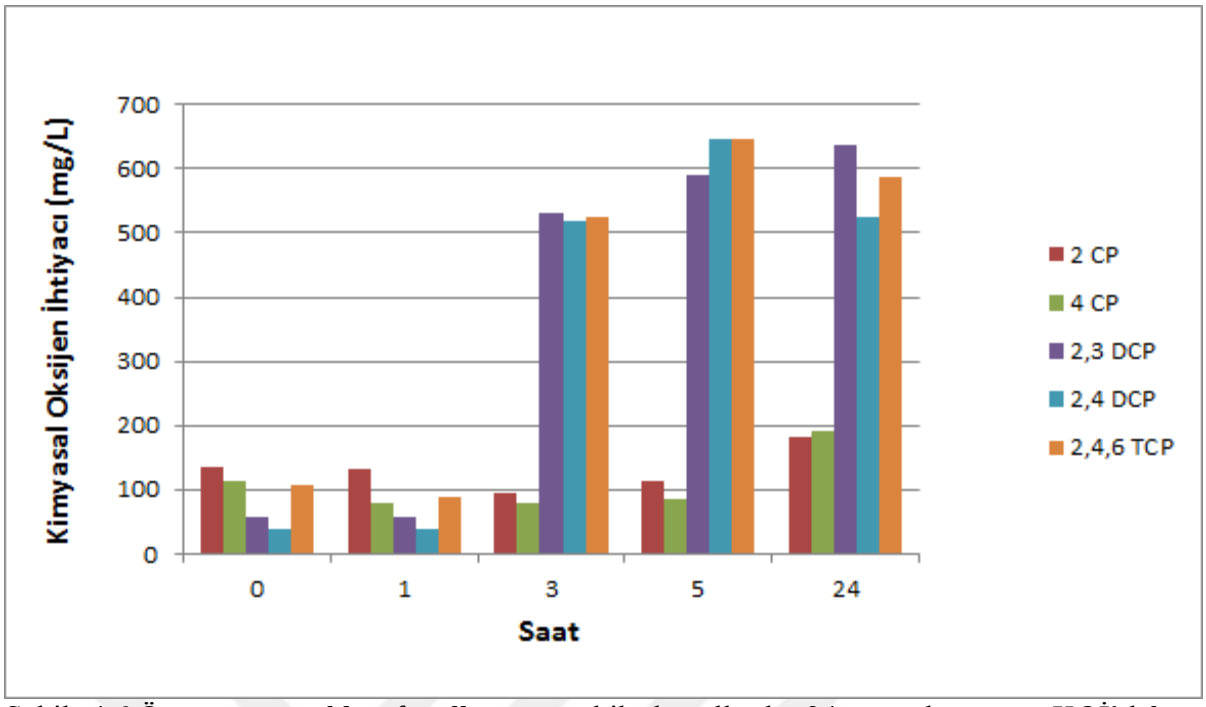
4.1.2. Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin BiyokütleyeEtkisinin Tespiti

Klorofenolik bileşiklerin aerobik reaktörlerdeki biyokütleye etkisini incelemek için kontrol deneyleri aerobik koşullarda yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan 5 farklı klorofenolik bileşiğin aerobik koşullarda çamura tutunan kısmının tespiti için karbon kaynağı ilavesi ve havalandırma yapılmadan zamana bağlı olarak sudaki konsantrasyonu incelenmiştir. Biyokütle konsantrasyonu 3000 mg/L olacak şekilde reaktörler hazırlanmıştır. Karıştırma uygulanan ve klorofenollerin uçmasını engellemek için ağzı kapalı olan reaktörlerde, klorofenolik bileşiklerin çamura olan etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda 24 saat boyunca reaktörün sıvı fazından alınan numunelerde klorofenol konsantrasyonu, KOİ, TOK analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri elde edilmiştir. Klorofenolik bileşiklerin 24 saat boyunca çamura tutunma miktarını tespit etmek için su fazında kalan klorofenol konsantrasyonu zamana bağlı olarak takip edilmiş, sonuçlar Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca klorofenol konsantrasyonundaki değişimi

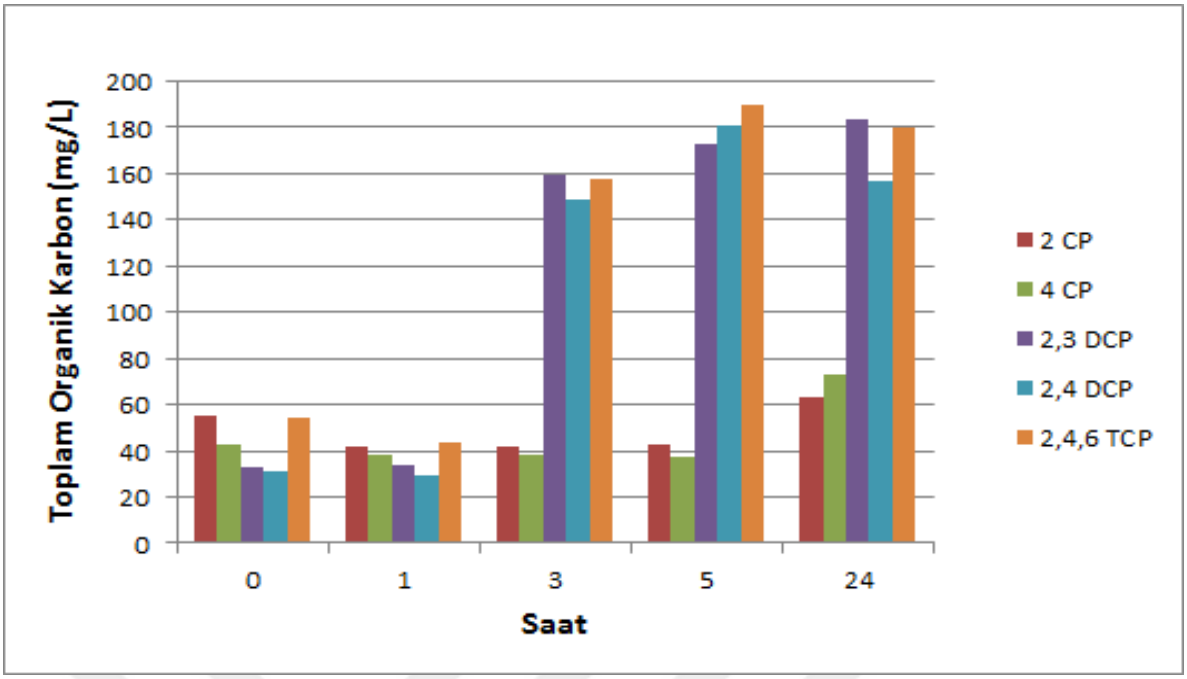
Şekil 4.5'de gösterildiği üzere klorofenol bileşiklerinin (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) sudaki klorofenol konsantrasyonunda zamana bağlı belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Klorofenolik bileşiklerin 24 saat boyunca çamura tutunma özelliklerini incelemek için yapılan analizlerde klorofenol konsantrasyonu takibinin yanı sıra KOİ analizi de yapılmıştır. Ön arıtımsız 100 ppm klorofenolik bileşiklerinin aerobik koşullarda 24 saat boyunca KOİ'deki değişimi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6.Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca KOİ'deki değişimi

Şekil 4,6'dangörüldüğü üzere yürütülen kontrol deneylerinde kesikli reaktörünişletmeye alınmasından bir süre sonra sıvı fazda kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. 3. saatte tek bağlı klorofenolik bileşiklerde (2-CP ve 4-CP) KOİ artışı belirlenmezken çoklu bağa sahip klorofenol bileşiklerinde (2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) yüksek bir artış tespit edilmiştir. Tek bağa sahip klorofenol bileşiklerinde KOİ artışı 5.saat sonunda meydana gelmiştir.

Çalışmada yer alan klorofenolik bileşiklerin çamura tutunma deneyleri kapsamında TOK analizleri yürütülmüştür. TOK analiz sonuçları zaman bağlı olarak Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Ön arıtımsız klorofenollerin aerobik koşullarda 24 saat boyunca TOK'daki değişimi

Şekil 4.7'dengörüldüğü üzere çamura tutunma kontrol deneylerinde reaktör başlamasından bir süre sonra TOK konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. 3. saatte tek bağlı klorofenolik bileşiklerde (2-CP ve 4-CP) TOK artışı belirlenmezken çoklu bağa sahip klorofenol bileşiklerinde (2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) TOK değerlerinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Tek bağa sahip klorofenol bileşiklerinde TOK artışı 5.saat sonunda meydana gelmiştir.

Çizelge 4.1'de aerobik biyokütlenin ön arıtımsız klorofenollere maruziyetinden önce ve sonra ölçülen zeta potansiyel değerlerini vermektedir. Aerobik çamurun zeta potansiyeli -17,66 mV olarak ölçülmüştür. Bakteri yüzeyinde belirlenen bu negatif yük hücre çeperlerinde karboksilik, amino ve fenolik fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir (Kara ve ark., 2008). Elde ettiğimiz bu sonuç literatür çalışmaları ile benzerlik arz etmektedir. Örneğin literatürde verilen bir çalışmada, iki farklı aktif çamur örneğinin zeta potansiyeli sırasıyla −22.5 ve −12.5 mV, olarak rapor edilmiştir (Li ve Zhang, 2013). Görüleceği üzere aerobik çamurun zeta potansiyeli klorofenollere maruz kaldıktan sonra artış göstermiştir.

Çizelge 4.1. Aerobik çamurun zeta potansiyelinin farklı klorofenoller varlığındaki değişimi

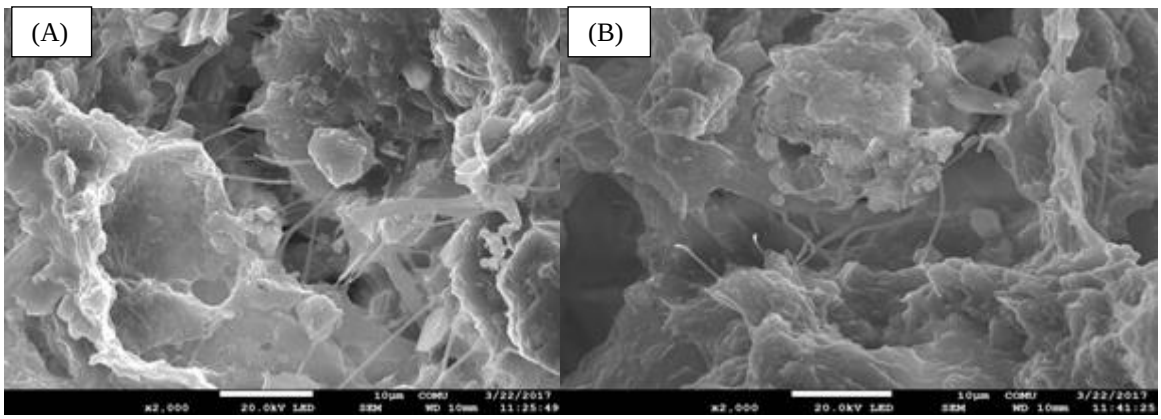
	Zeta Potansiyel (mV)
Aerobik çamur	-17,66±1,42
2 CP	-16,55±1,4
4 CP	-15,48±1,16
2,3 DCP	-14,23±1,34
2,4 DCP	-12,93±1,65
2,4,6 TCP	-10,67±1,07

100 ppm Pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin biyokütleye etkisi; Çalışmada yer alan 5 farklı klorofenolik bileşik ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtım işlemi uygulandıktan sonra aerobik koşullarda işletilenreaktörlere beslenmiş ve biyokütleye etkisi 24 saatlik zaman periyodu için gözlemlenmiştir. Klorofenolik bileşikleri içeren reaktörlerde karbon kaynağı ilavesi yapılmamıştır. Bu reaktörlerde pirit-Fenton ön işlem görmüş klorofenolik bileşiklerin çamura olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Reaktörlerde başlangıçta ve 24 saat sonunda klorofenol konsantrasyonu, KOİ, TOK analizleri yapılmış, ayrıca reaktörlerde alınan çamur örnekleri SEM incelenmiştir. Çizelge 4.2'de ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol bileşikleri içeren sentetik atıksu ile beslenen reaktörlerde 24 saat sonunda KOİ değerleri verilmektedir. Tablodan görüleceği üzere ön arıtımsız klorofenol ile beslenen reaktörlerde bakteri hücrelerinin parçalanması nedeniyle KOİ artışı gözlenirken, pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol içeren atıksu ile beslenen reaktörlerde bu etki oldukça sınırlı olarak gözlenmiştir. Bu durum, pirit-Fenton ön arıtımının klorofenol içeren atıksulara uygulanmasınınbiyokütleye toksik etkiyi önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Ön arıtımsız klorofenoller ile işletilen reaktör sonuçları incelendiğinde aerobik biyokütleye en büyük etkiyi sırasıyla 2,4-DCP, 2,3-DCP ve 2,4,6 TCP yapmıştır.

Çizelge 4.2. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenolik bileşiklerle beslenenaerobik reaktörlerde24 saat sonundaki KOİ değeri

Klorofenol	Ön arıtımsız klorofenollerle beslenen reaktörlerdeki KOİ değeri	Pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerle beslenen reaktörlerdeki KOİ değeri
2-CP	-0,34	0,03
4-CP	-0,71	0,42
2,3-DCP	-10,36	0,29
2,4-DCP	-12,37	-0,30
2,4,6-TCP	-4,53	0,28

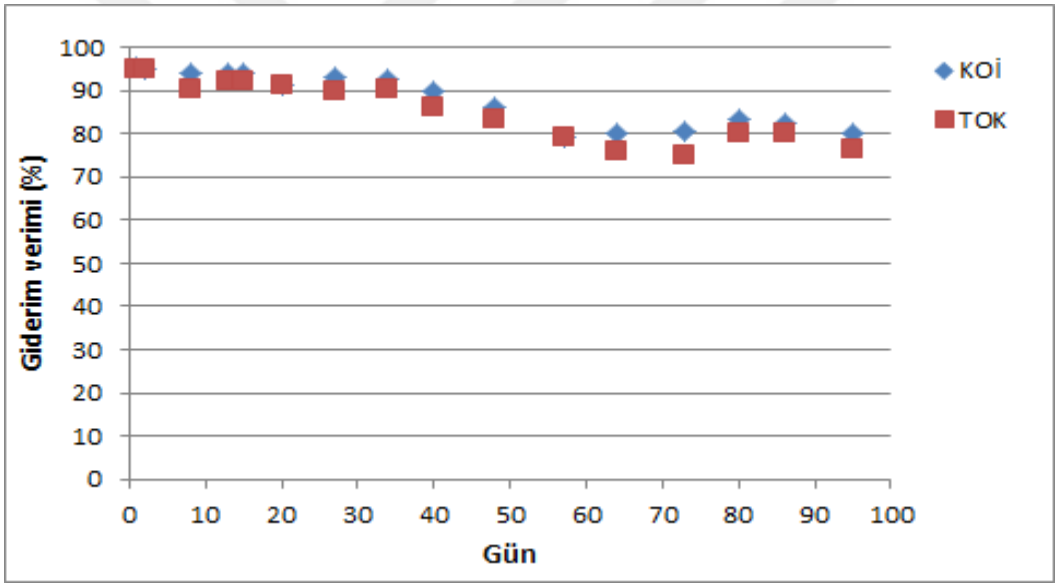
Reaktöre aşılanan aerobik çamur ve ön arıtımsız 2,4,6-TCP ‘ye maruz kalan aerobik çamur için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.8’den görüldüğü üzere klorofenollerin toksik etkisi ile aerobik biyokütlenin yüzey yapısında değişiklikler gözlenmiştir.



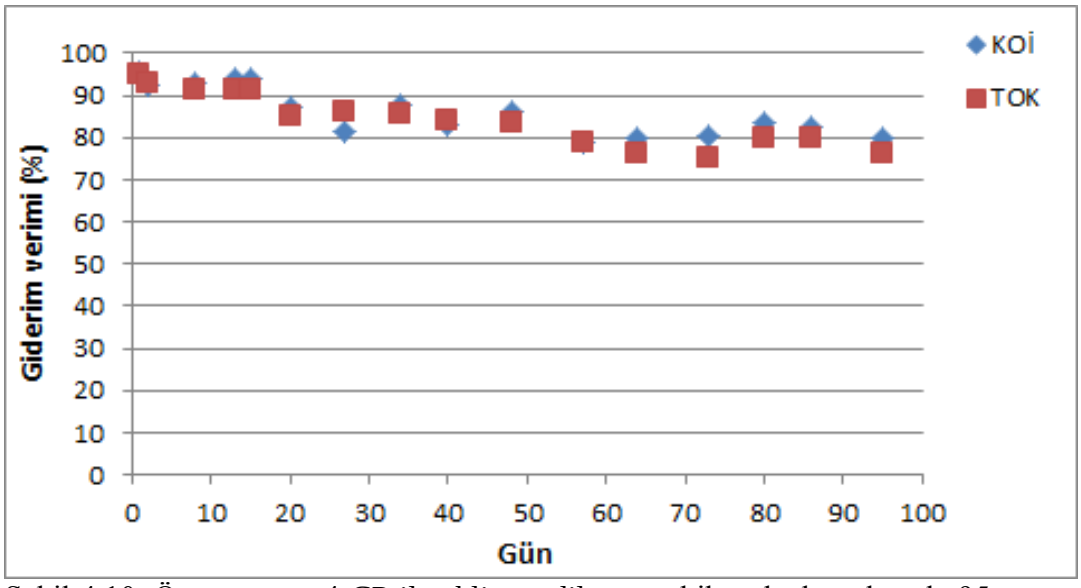
Şekil 4.8. Aerobik biyokütle A) aşı çamur, B) 2,4,6 TCP’e maruz bırakılmış aerobik bakteri hücreleri

4.1.3.Aklimizasyon

Aklimizasyon, biyoreaktörlerin verimliliğini arttırmaktadır. Tez kapsamında aerobik ardışık kesikli reaktörlerde klorofenol konsantrasyonunu sınırlı düzeyde tutarak aklimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aerobikardışık kesikli reaktörlere karbon kaynağı olarak glükoz ile birlikte ön arıtımsız 2-CP ve 4-CP 5 ppm konsantrasyonundan başlayarak beslenmiştir. 15. gün sonunda klorofenol konsantrasyonları her iki reaktörde 10 ppm'e çıkarılmıştır. 2-CP ve 4-CP klorofenol bileşiklerinin tercih edilme sebebi diğer klorofenolik bileşiklere kıyasla biyokütleye daha az zarar vermesidir. Şekil 4.9'da ön arıtımsız 2-CP'ün ve Şekil 4.10'da ön arıtımsız 4-CP'ün aerobik ardışık reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi gösterilmiştir. Aerobik koşullar sabit tutularak çalışmada yer alan tüm klorofenollerin aklime olmuş biyokütle ile deneyleri tekrarlanmıştır.



Şekil 4.9.Ön arıtımsız 2-CP ile aklime edilen aerobik ardışık reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi



Şekil 4.10. Ön arıtımsız 4-CP ile aklime edilen aerobik ardışık reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi

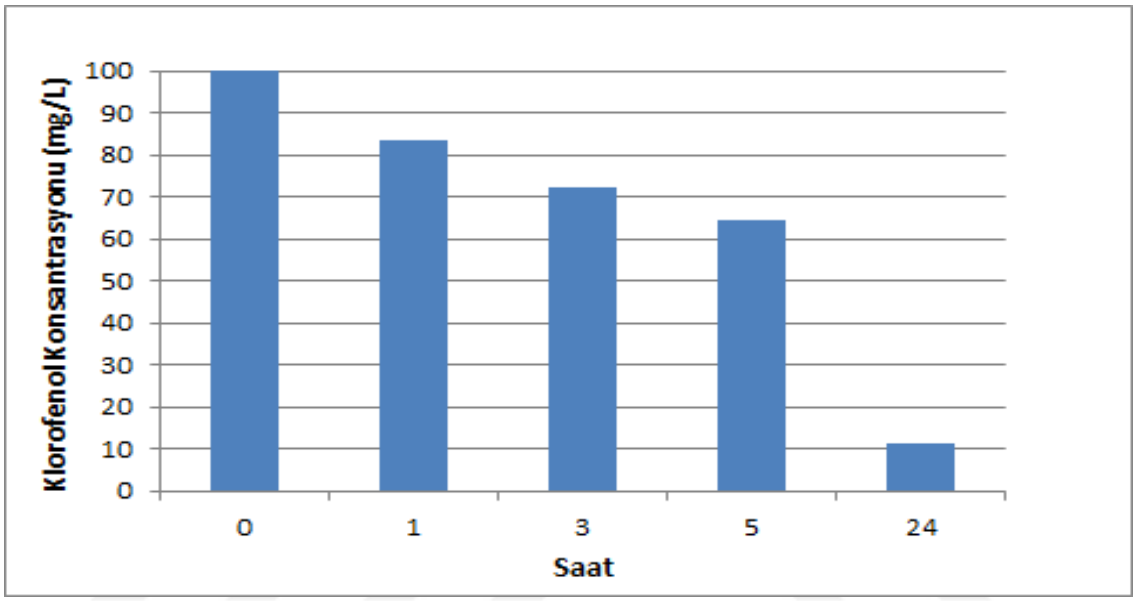
4.1.4.Glükoz ile Beslenen Reaktörlere Ön Arıtımsız ve Pirit-Fenton Ön Arıtımlı Klorofenollerin Etkisi

Pirit-Fenton ön arıtımının etkisini aerobik biyolojik sistemler açısından ortaya koyabilmek için 100 ppm konsantrasyonunda 2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP olmak üzere ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı beş farklı klorofenol ve glükoz içeren sentetik atıksu, aklime olmamış ve aklime olmuş çamur içerenaerobik kesikli reaktörlere beslenmiştir. Klorofenolik bileşikler, 3000 mg/L biyokütle konsantrasyonu içeren ve havalandırma pompalarıyla havalandırılan 250 ml aerobik kesikli reaktörlere beslenmiştir. Karbon kaynağı olarak glükoz yaklaşık olarak 800 mg/L konsantrasyonunda hazırlanarak reaktörlere ilave edilmiştir. Glükoz gibi biyolojik ayrışabilir susbtratların klorofenol gibi toksik maddelerle birlikte kullanılmasının etkin bir arıtım için gerekli olduğu belirtilmiştir (Goel ve ark., 2010). Reaktörlerin pH'sı 7,5 olacak şekilde ayarlanarak oda koşullarında 24 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızıyla işletilmektedir. Her bir reaktöre 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol eklenerek zamana bağlı olarak alınan numunelerde KOİ analizleri ve fenol konsantrasyonlarındaki değişim belirlenmiştir.

2-CP ile aklime olmamış biyokütle ve aklime olmuş biyokütle ile yürütülen deneyler:

Aklime Olmamış Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP, aklime olmamış

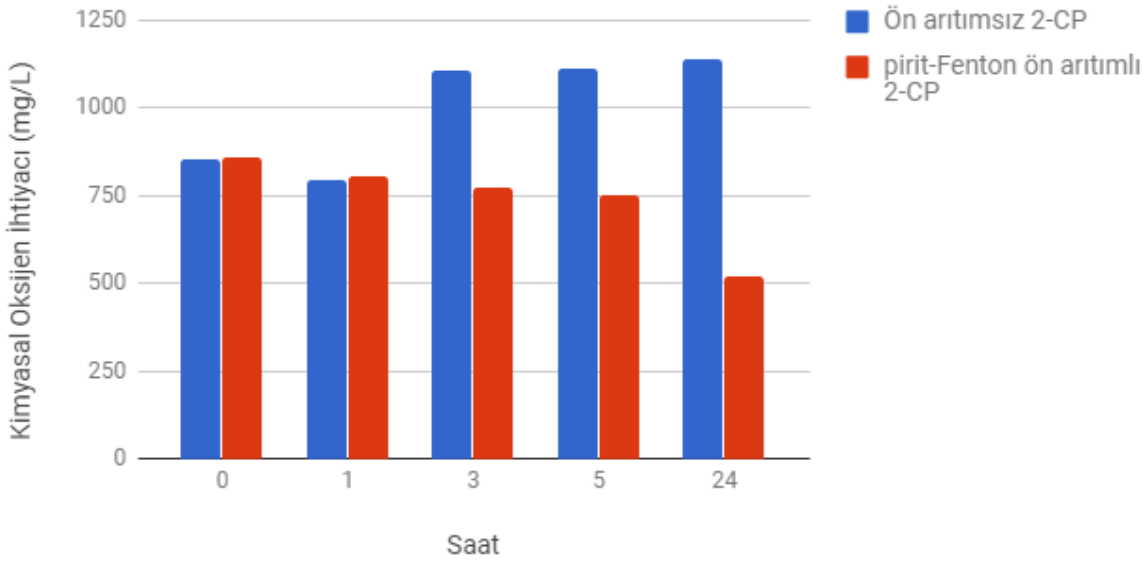
biyokütle içeren aerobik reaktörlere glükoz ile birlikte beslenip, 24 saat süresince reaktörde KOİ değişimi ve fenol konsantrasyonu izlenmiştir. Şekil 4.11'de aerobik koşullarda glükoz ve 100 ppm ön arıtımsız 2-CP ile beslenen reaktörde zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Reaktörde fenol konsantrasyonu zamana bağlı olarak düşüş göstermektedir. Ancak bu düşüşün bir bölümü kontrol reaktörlerinde tespit edildiği üzere 2-CP'nin uçuculuğu nedeniyle elde edilmektedir.



Şekil 4.11. Ön arıtımsız 2-CP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi

2-CP ve glükoz ile yürütülen aerobik kesikli reaktördeki KOİsonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Ön arıtımsız 2-CP reaktöre glükoz ile birlikte beslendiğinde, üçüncü saatten itibaren giriş KOİ'si yükselmeye başlamıştır. Klorofenolün etkisi ile biyokütle parçalanmış, dolayısıyla bu durumKOİ artışına neden olmuştur. Aerobik şartlarda, klorofenollerin birçoğunun biyodegradasyona dirençli olduğu ve bu duruma klor atomlarının, aromatik halkaların parçalanmasını başlatan oksijenaz enzimlerinin faaliyetleri ile girişim yapmasının neden olduğu belirtilmiştir (Copley, 1997). Bu nedenle pirit-Fenton ön arıtım uygulanan 2-CP'nin aerobik biyoreaktöre etkisi incelenmiştir. Reaktöre beslenen pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP'nin aklime olmamış aerobik biyokütleyi parçalayıcı düzeyde olumsuz bir etkisi olmamıştır. Glükoz ile birlikte beslenen 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP içeren reaktörde, 24 saat sonunda yaklaşık %40 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sadece glükoz ile işletilen kontrol reaktöründe ise yaklaşık %95 giderim verimi elde edilmiştir (Ek 1). Ön arıtım, klorofenolün biyokütleye etkisini

azaltmasına rağmen, kontrol reaktörü ile karşılaştırıldığında giderim verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu duruma, ara ürünlerin olumsuz etkisi neden olmuş olabilir. Ancak klorofenollere aklime bir aerobik biyokütlenin kullanılması durumunda bu verimin daha fazla artabileceği ön görülmektedir (Majumber ve Gupta 2007).

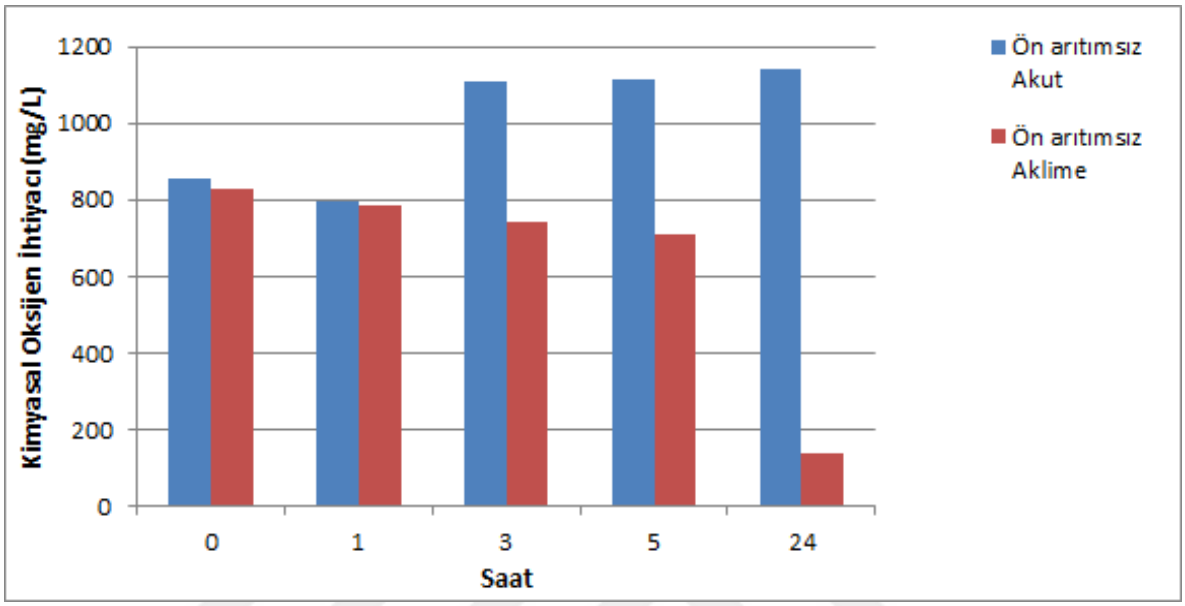


Şekil 4.12. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP reaktörün zaman bağlı KOİ'deki değişimin karşılaştırılması

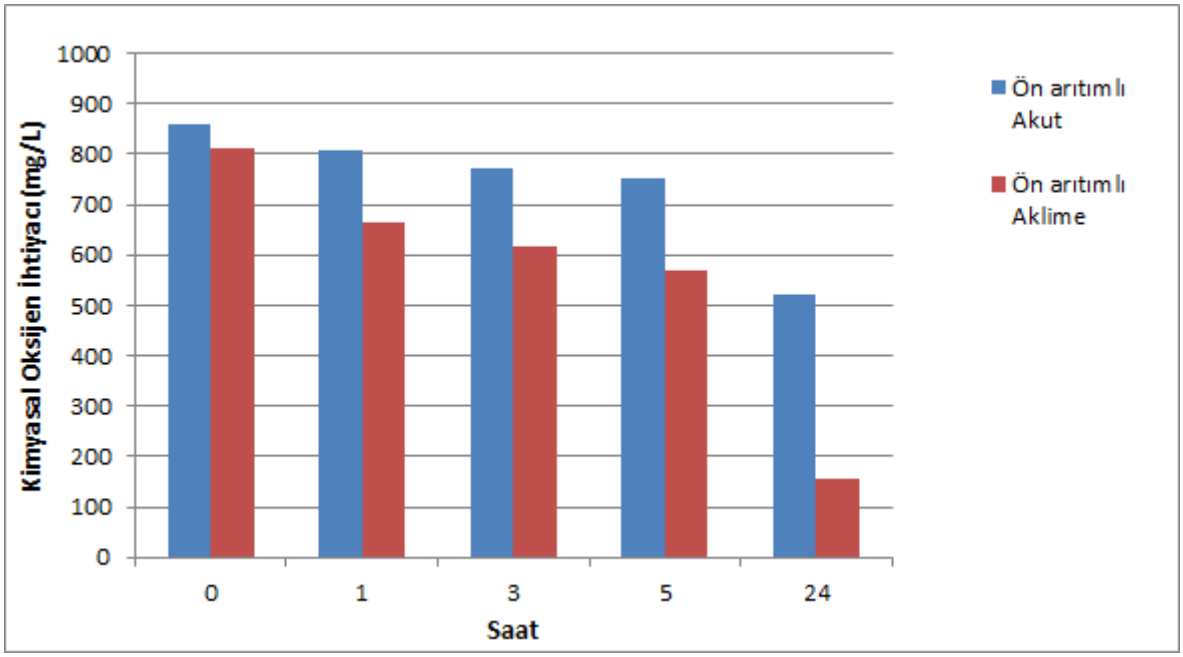
Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2-CP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 3. saatten itibaren biyokütle parçalanması nedeniyle KOİ artışı gözlenmiştir. Fakat aklime edilmiş çamur içeren kesikli reaktöre 100 ppm ön arıtımsız 2-CP beslendiğinde 24 saat sonunda %84 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında aklimizasyon işleminin biyokütleyi olumlu yönde etkilediği sonucu çıkmaktadır. Aerobik kesikli reaktörlerde klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütleye ön arıtımsız 2-CP, glükoz ile birlikte beslendiğinde reaktörlerdeki kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri zamana bağlı olarak Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Aklime edilmemiş çamurda ön arıtımsız 2-CP glükozun giderimine engel olmuş ve reaktörde KOİ artışı gözlenmiştir.

100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP aklime edilmemiş biyokütle ile işletildiğinde 24 saatin sonunda %40 KOİ verimi elde edilmiştir. Fakat aklime edilmiş çamurda 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP işletildiğinde 24 saat sonunda %81 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.14'de görüldüğü üzere her iki reaktörde de

KOİ verimi söz konusudur. Ancak aklime edilmiş biyokütledeki KOİ giderim yüzdesi neredeyse aklime olmamış biyokütle ile elde edilen verimin 2 katı düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, aklimizasyon işleminin reaktör veriminiolumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

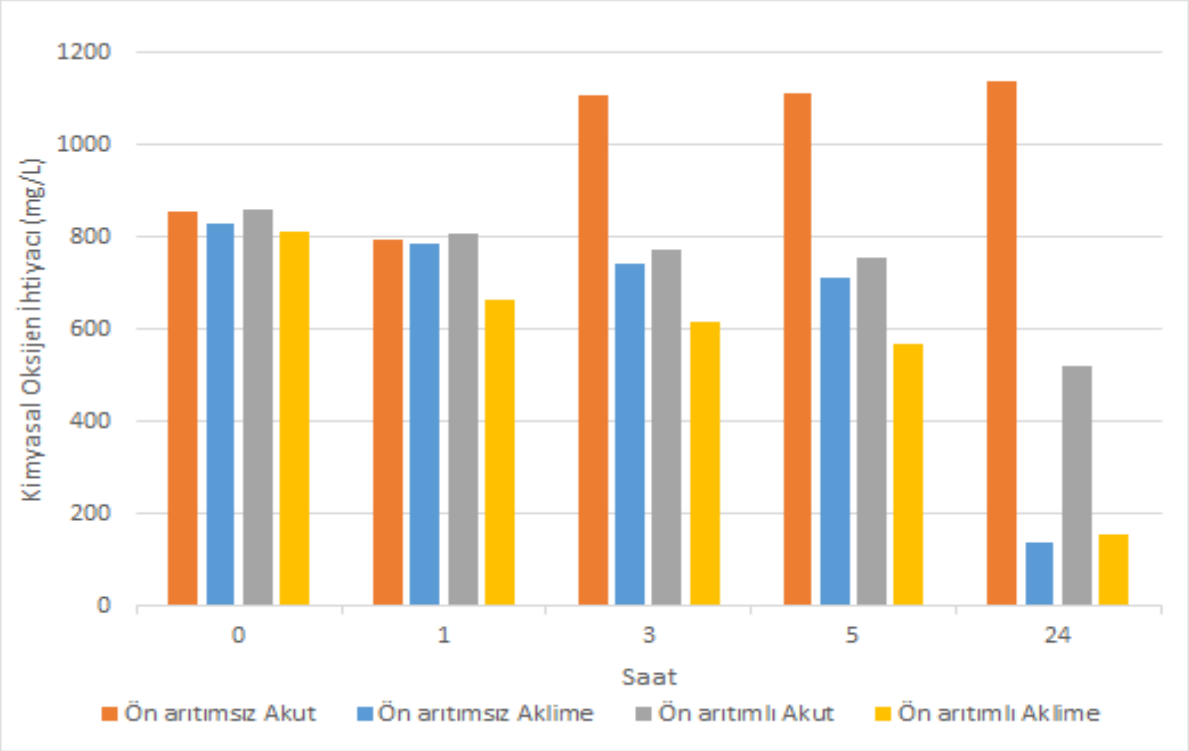


Şekil 4.13. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2-CP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.14. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP beslendiğinde KOİ değişimi

Şekil 4.15 ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (>%80); ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP ile beslenen aklimize çamur içeren reaktörler ile elde edilmiştir. 2-CP ve glükoz içeren reaktörde, yüksek KOİ giderim verimi eldesinde ön arıtımdan ziyade çamurun aklimize olmasının daha fazla önemi vardır.

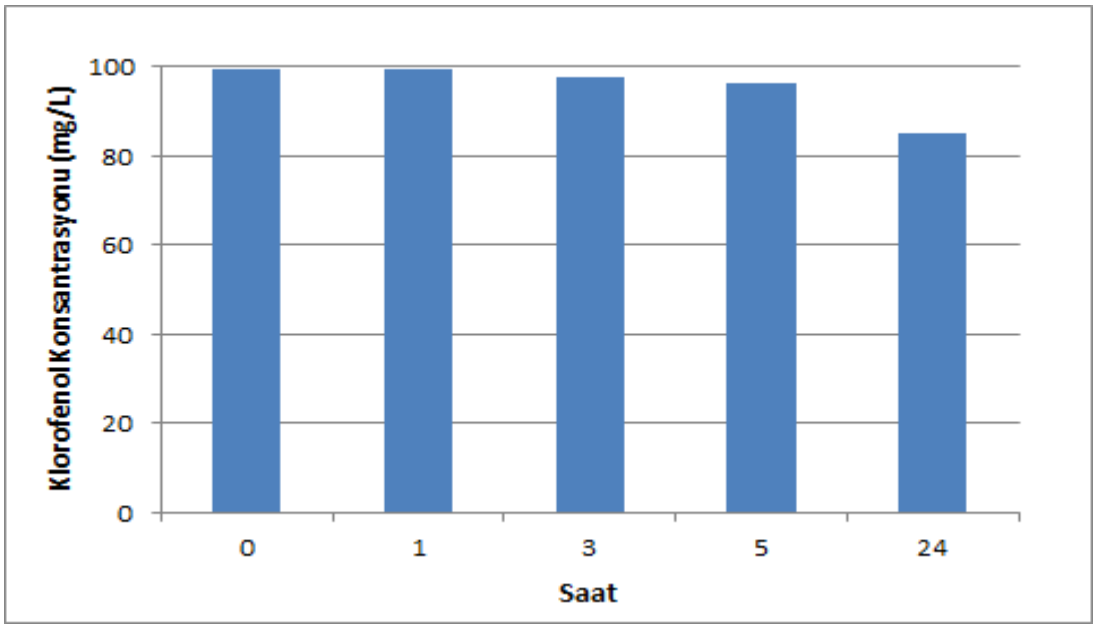


Şekil 4.15. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması

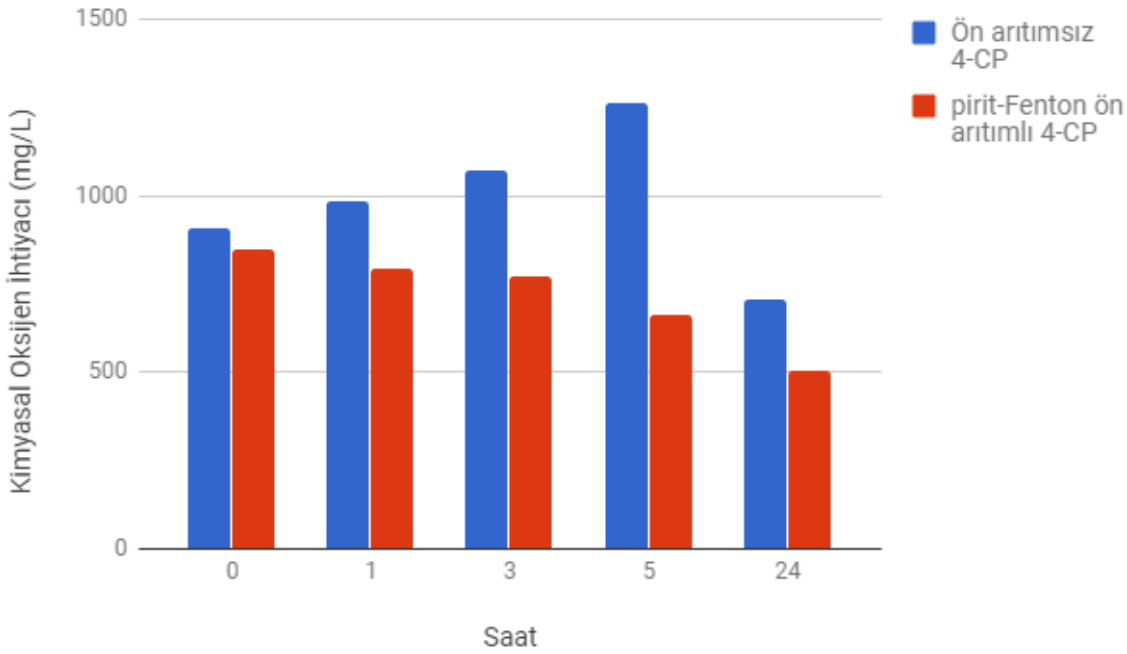
4-CP ile aklime olmamış biyokütle ve aklime olmuş biyokütle ile yürütülen deneyler:

*Aklime Olmamış Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler;*100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP, aklime olmamış biyokütle içeren aerobik reaktörlere beslenip, 24 saat süresince reaktörde KOİ değişimi ve fenol konsantrasyonu izlenmiştir. Şekil 4.16 aerobik koşullarda glükoz ve 100 ppm ön arıtımsız 4-CP ile beslenen reaktörde zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Reaktörde klorofenol konsantrasyonu zamana bağlı olarak sınırlı düzeyde bir düşüş göstermektedir. 4-CP'nin uçucu özelliğinin sınırlı olduğu kontrol reaktörlerinde de tespit edilmiştir.

Ön arıtımsız 4-CP, glükoz içeren aerobik kesikli reaktöre beslendiğinde, birinci saatten itibaren giriş KOİ'si hızla yükselmeye başlamıştır. Bu duruma, 4-CP nin aerobik biyokütleye olumsuz etki etmesi neden olmuştur. 4-CP, 2-CP ile karşılaştırıldığında biyokütleye daha fazla toksik etki göstermiştir. Klor atomunun bağlı olduğu pozisyonun klorofenolün toksisitesini etkilediği, 2 numaraya bağlanan klorun diğer pozisyonlara bağlanan klorofenol bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha az toksik etki gösterdiği ve klorofenolün toksisitesinin klorun 3-,4-,5- pozisyonlarına bağlandığında arttığı literatürde de belirtilmiştir (Czaplicka, 2004). Ancak pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP ve glükoz içeren sentetik atıksu reaktöre beslendiğinde, ön arıtımlı 4-CP'nin aerobik biyokütleyi parçalayıcı düzeyde olumsuz bir etkisi olmamıştır. Şekil 4.17'de gösterildiği üzere glükoz ile birlikte beslenen 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP içeren reaktörde, 24 saat sonunda yaklaşık % 40 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sadece glükoz ile işletilen kontrol reaktöründe ise yaklaşık %95 giderim verimi elde edilmiştir (Ek 1). Pirit-Fenton ön arıtım, klorofenolün biyokütleye etkisini azaltmasına rağmen, kontrol reaktörü ile karşılaştırıldığında ön arıtımlı klorofenolün organik madde giderim verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu duruma pirit-Fenton prosesi sonucu oluşan klorofenol ara ürünlerinin etkisi sebep olmuş olabilir. Ancak klorofenollere aklime bir aerobik biyokütlenin kullanılması durumunda bu verimin daha fazla artabileceği öngörülmektedir (Zhao ve ark., 2016).



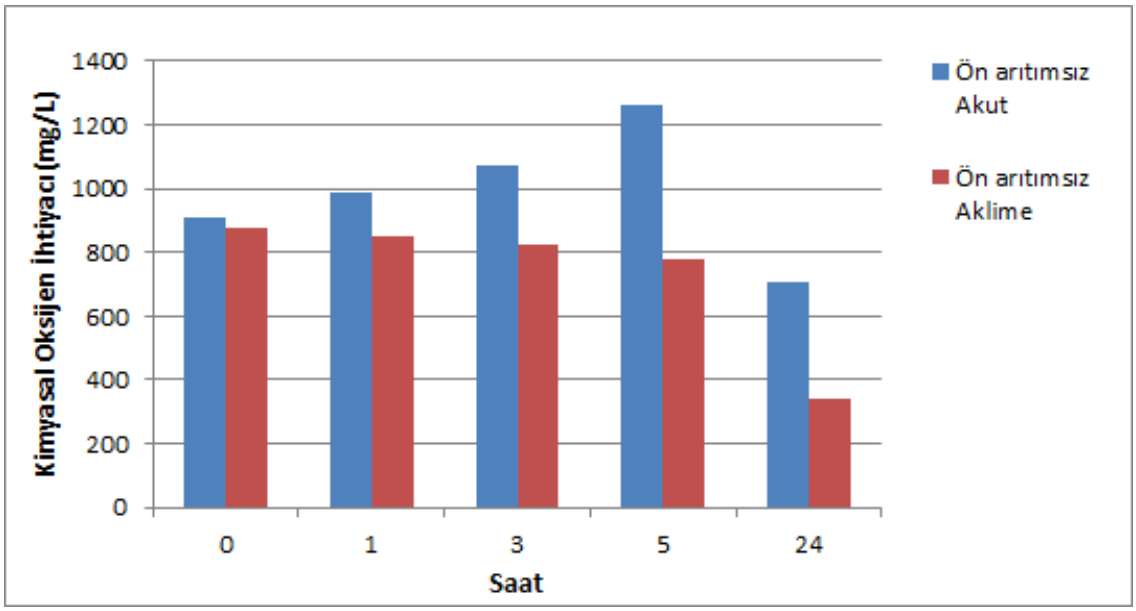
Şekil 4.16. Ön arıtımsız 4-CP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi



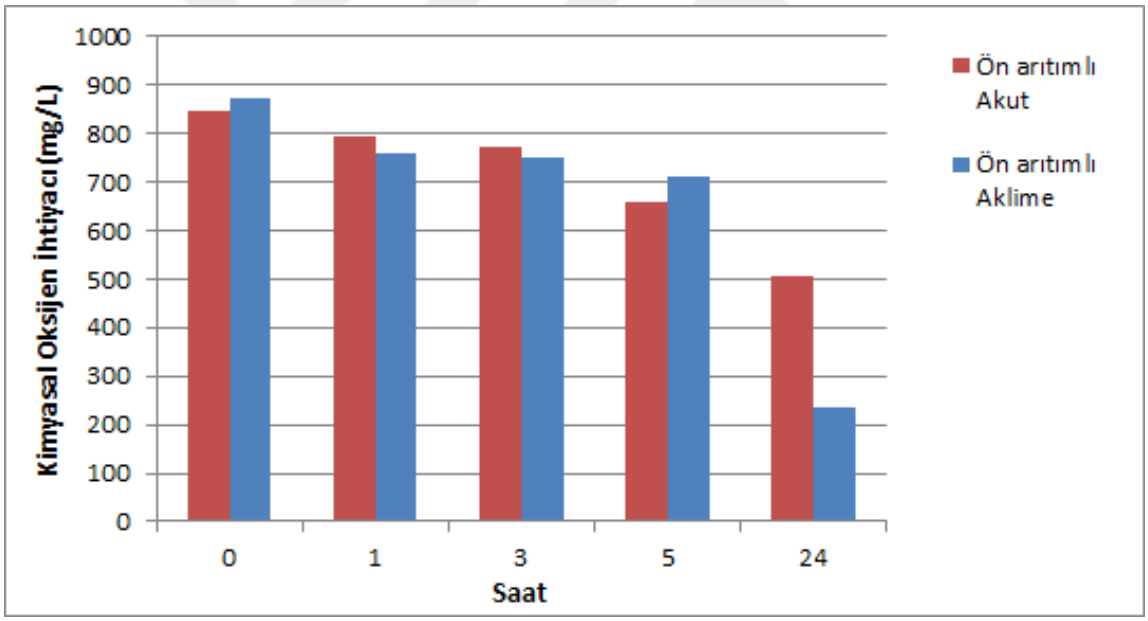
Şekil 4.17. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 4-CP aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiği andan itibaren biyokütle parçalanması sonucu KOİ artışına neden olmuştur. Fakat aklime edilmiş çamur içeren kesikli reaktöre 100 ppm ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde 24 saat sonunda %61 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar aklimizasyonun biyokütlenin klorofenol giderimine olumlu yönde etkisi olduğunu göstermektedir. Aerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız 4-CP ile alıştırılmış biyokütle ile 100 ppm giderim reaktörü ve ön arıtımsız 4-CP ile alıştırılmamış biyokütle ile 100 ppm giderim reaktörünün KOİ değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP aklime edilmemiş biyokütle ile işletildiğinde 24 saatin sonunda %40 KOİ verimi elde edilmiştir. Fakat aklime edilmiş çamurda 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP işletildiğinde 24 saat sonunda %73 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Her iki reaktörde de KOİ verimi söz konusudur. Şekil 4.19'da gösterildiği üzere aklime edilmiş biyokütledeki KOİ giderim yüzdesi daha yüksek seviyededir.



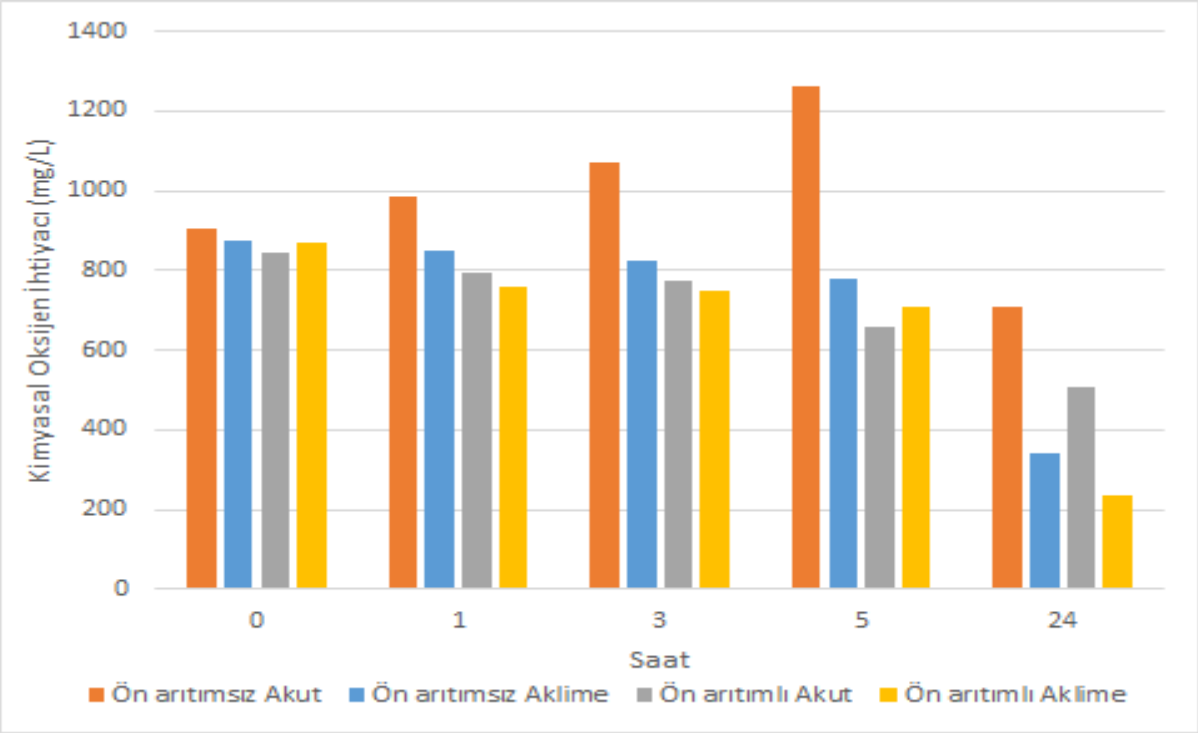
Şekil 4.18. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.19. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi

Şekil 4.20 ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (%73) pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol ile beslenen aklimize çamur ile elde edilmiştir. Ön arıtımsız 4-CP ile beslenen aklime biyokütleye sahip reaktörün

KOİgiderim verimi (%61) ile karşılaştırıldığında, pirit-Fenton ön arıtımın 4-CP içeren reaktörün verimine olumlu etkisi vardır.



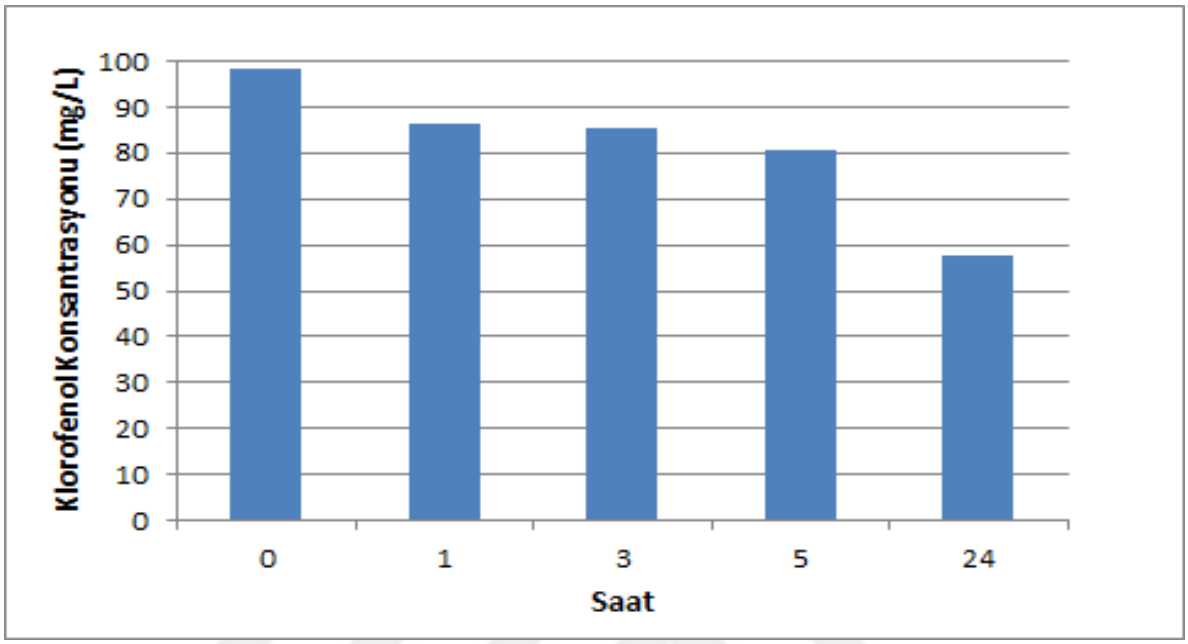
Şekil 4.20. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlerdeglükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması

2,3-DCP ile aklime olmamış biyokütle ve aklime olmuş biyokütle ile yürütülen deneyler:

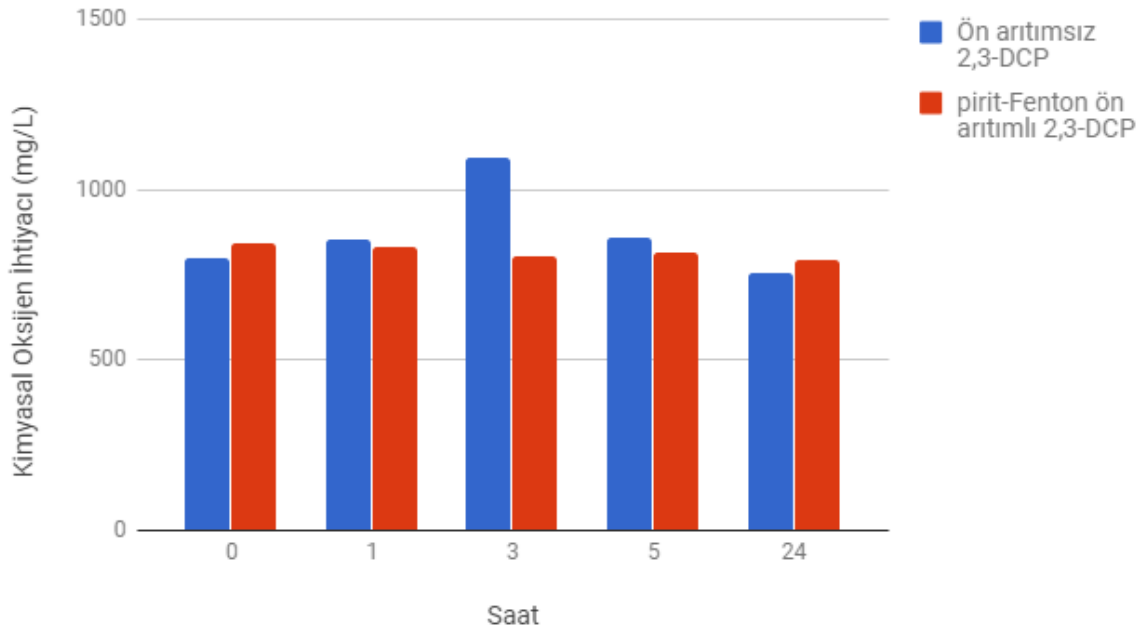
Aklime Olmamış Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP, aklime olmamış biyokütle içeren aerobik reaktörlere glükoz ile birlikte beslenip, 24 saat süresince reaktörde KOİ değişimi ve klorofenol konsantrasyonu izlenmiştir. Şekil 4.21'de aerobik koşullarda glükoz ve 100 ppm ön arıtımsız 2,3-DCP ile beslenen reaktörde zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Zamana bağlı olarak klorofenol konsantrasyonu izlenmiş, 24 saat sonunda yaklaşık%38 klorofenol giderimi elde edilmiştir.

Şekil 4.22'de 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,3-DCP reaktöre beslendiğinde, üçüncü saatten itibaren giriş KOİ'si yükselmeye başlamıştır. Bu duruma, ön arıtımsız 2,3-DCP'nin aerobik biyokütleye toksik etkisi neden olmuş olabilir. Pirit-Fenton ön arıtım uygulanan klorofenol aerobik biyoreaktöre beslendiğinde, pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP'nin aerobik biyokütleyi parçalayıcı bir etkisi olmamıştır. Literatürde yapılan

çalışmalarda (Ye ve Shen, 2004; Zheng ve ark., 2004) 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,5-DCP, ve 2,6-DCP gibi diklorofenollerin toksisiteleri nedeniyle, konvansiyonel biyolojik arıtım sistemlerindeki degradasyonunun önemli ölçüde sınırlandığı rapor edilmiştir.



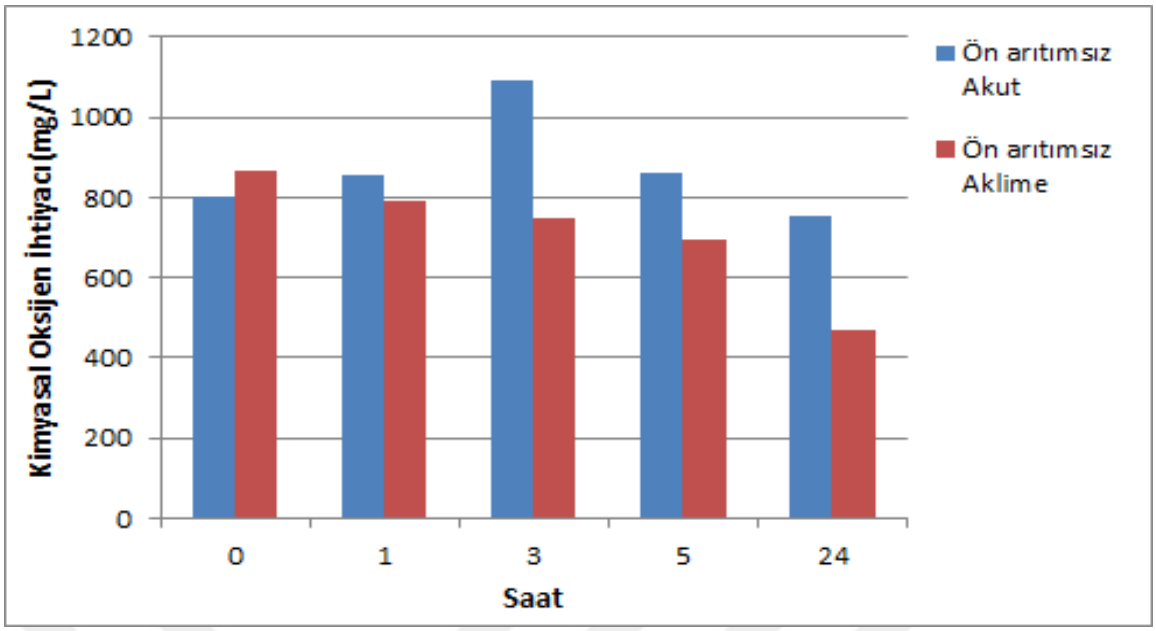
Şekil 4.21. Ön arıtımsız 2,3-DCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi



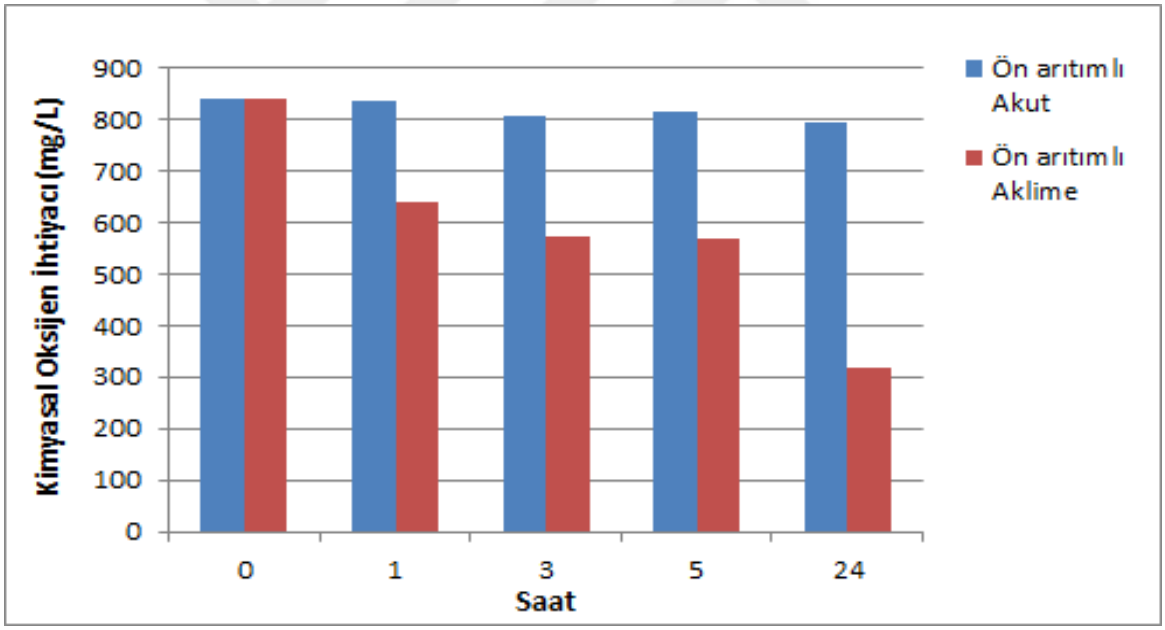
Şekil 4.22. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,3-DCP aklime edilmemiş biyokütle ile işletildiği zaman aerobik kesikli reaktör işletilmeye başladığı saatten itibaren biyokütle artışına neden olmuştur. Fakat aklime edilmiş çamur içeren kesikli reaktöre 100 ppm ön arıtımsız 2,3-DCP glükoz ile reaktöre beslendiğinde 24 saat sonunda %46 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında aklimizasyon işleminin reaktör verimini olumlu yönde etkilediği sonucu çıkmaktadır. Klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,3-DCP (100 ppm) beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP aklime edilmemiş biyokütle ile işletildiğinde 24 saatin sonunda %6 KOİ verimi elde edilmiştir. Fakat aklime edilmiş çamurda 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP işletildiğinde 24 saat sonunda %62 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aklime edilmiş biyokütledeki KOİ giderim yüzdesi çok daha yüksek seviyededir. Klorofenollerle aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



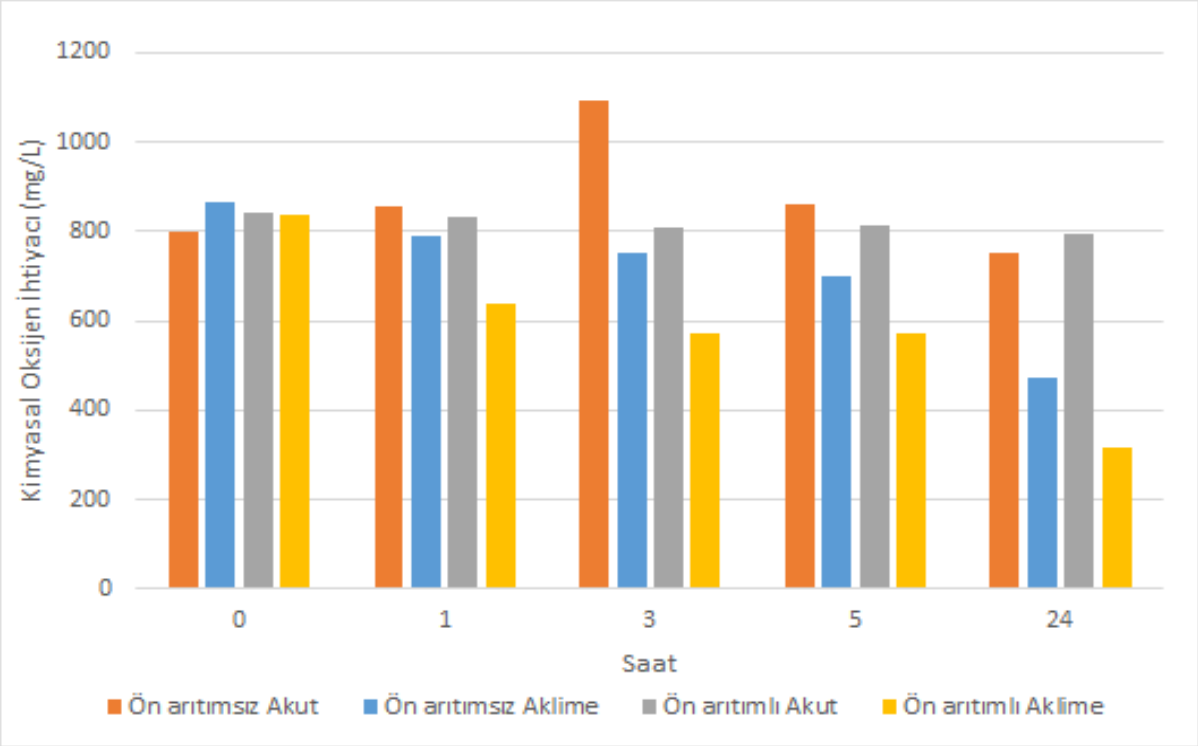
Şekil 4.23. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,3-DCP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.24. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP beslendiğinde KOİ değişimi

Şekil 4.25 ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (%62) pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol ile beslenen aklimize çamur ile elde edilmiştir. Aklimizasyonun, klorofenollerin biyolojik sistemlerde giderimindeki

önemi görülmektedir. Pirit-Fenton ön arıtımı aerobik reaktörlerin performansını olumlu yönde etkileyen diğer bir unsurdur. Ön arıtımsız klorofenol ile beslenen aklime çamurda KOİ giderimi %46 olarak elde edilirken, pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP ile beslenen aerobik kesikli reaktörde KOİ giderim verimi artmıştır(%62).



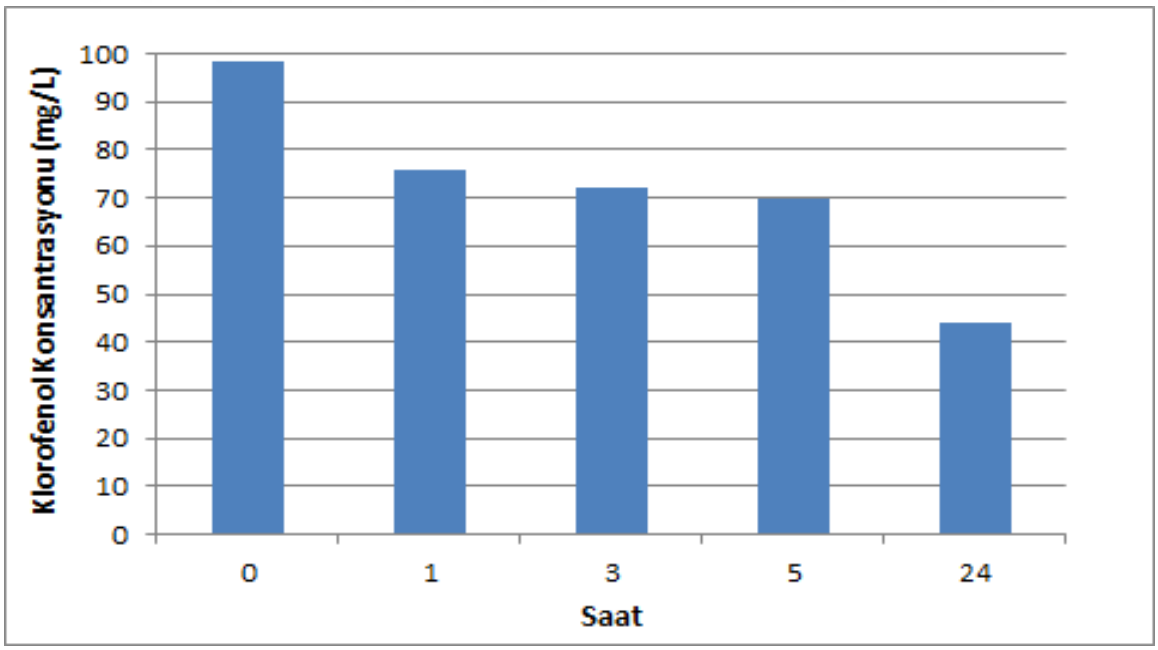
Şekil 4.25. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması

2,4-DCP ile aklime olmamış biyokütle ve aklime olmuş biyokütle ile yürütülen deneyler:

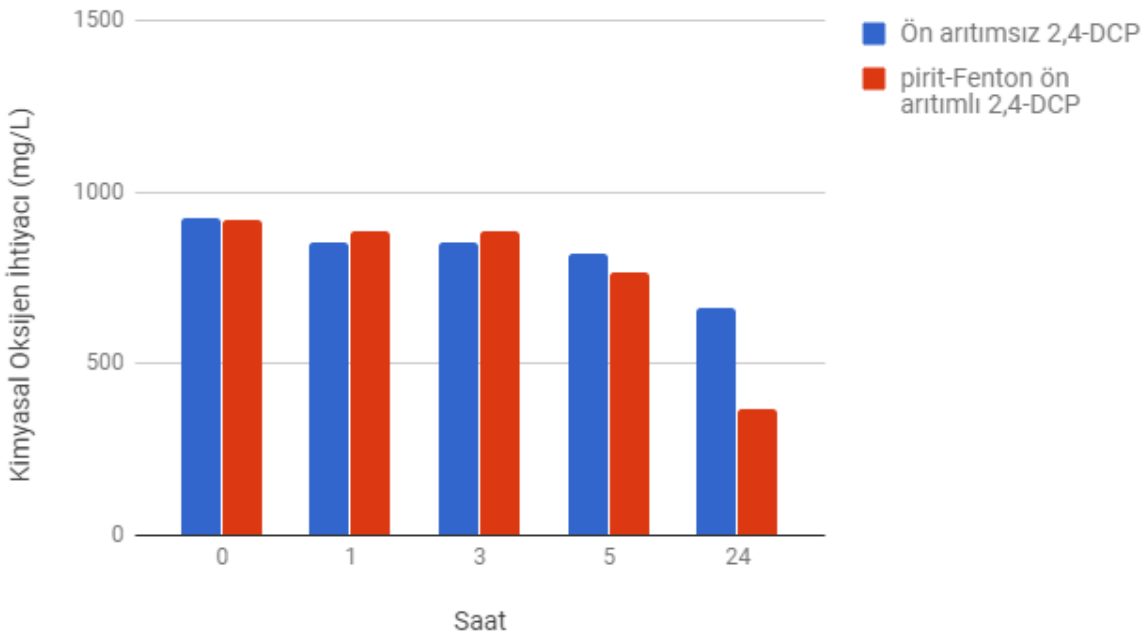
Aklime Olmamış Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP, aklime olmamış biyokütle içeren aerobik reaktörlere glükoz ile birlikte beslenip, 24 saat süresince reaktörde KOİ değişimi ve klorofenol konsantrasyonu izlenmiştir. Ön arıtımsız 2-4 DCP aklime olmamış biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 24 saat sonunda yaklaşık % 29 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Diğer ön arıtımsız (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP ve 2,4,6-TCP) klorofenoller, aerobik biyoreaktördeki biyokütleyi parçalayarak reaktörlerde önemli bir KOİ artışına neden olmuştur. Ancak bu durum ön arıtımsız 2,4 DCP ile yaşanmamıştır. Bu sonuç, ön arıtımsız 2-4 DCP'nin ön arıtımsız 2-CP, 4-CP, 2,3-DCP ve 2,4,6-TCP kadar biyokütleye olumsuz etkisinin olmadığını göstermektedir. Ön arıtımsız 100 ppm 2,4-DCP

ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

Glükoz ve 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2-4 DCP ile beslenen aklime olmamış biyokütle içeren aerobik reaktörde, 24 saat sonunda yaklaşık %60 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sadece glükoz ile işletilen kontrol reaktörde ise %95 giderim verimi elde edilmiştir (Ek 1). Ön arıtımlı aerobik reaktörde KOİ giderme verimi açısından, kontrol reaktörü kadar yüksek sonuçlar elde edilmemesine rağmen diğer pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerle işletilen aerobik reaktörlerle (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP ve 2,4,6-TCP) karşılaştırıldığında oldukça iyi bir giderim verimi elde edildiği söylenebilir. Ancak klorofenollere aklime bir aerobik biyokütlenin kullanılması durumunda bu verim artabilmektedir. Aklime işleminin önemini araştıran bir çalışmada aklime edilmiş kültürler kullanılarak kolay parçalanabilir organik madde varlığında ve yokluğunda 2,4-DCP arıtımının kesikli bir reaktörde; aklime edilmiş kültür kullanıldığında yaklaşık 150 mg/L olan 2,4-DCP konsantrasyonunda yüksek giderim verimi gözlenmiştir (Sahinkaya ve Dilek, 2004). Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 100 ppm 2,4-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ konsantrasyonundaki değişiminin karşılaştırılması Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Ön arıtımsız 2,4-DCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi

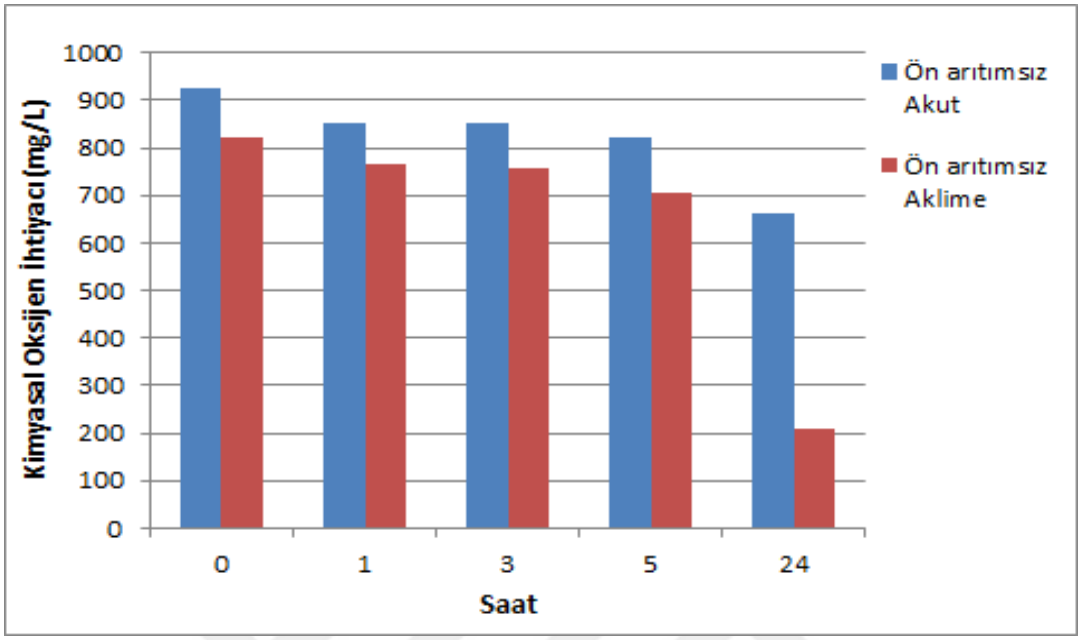


Şekil 4.27. Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

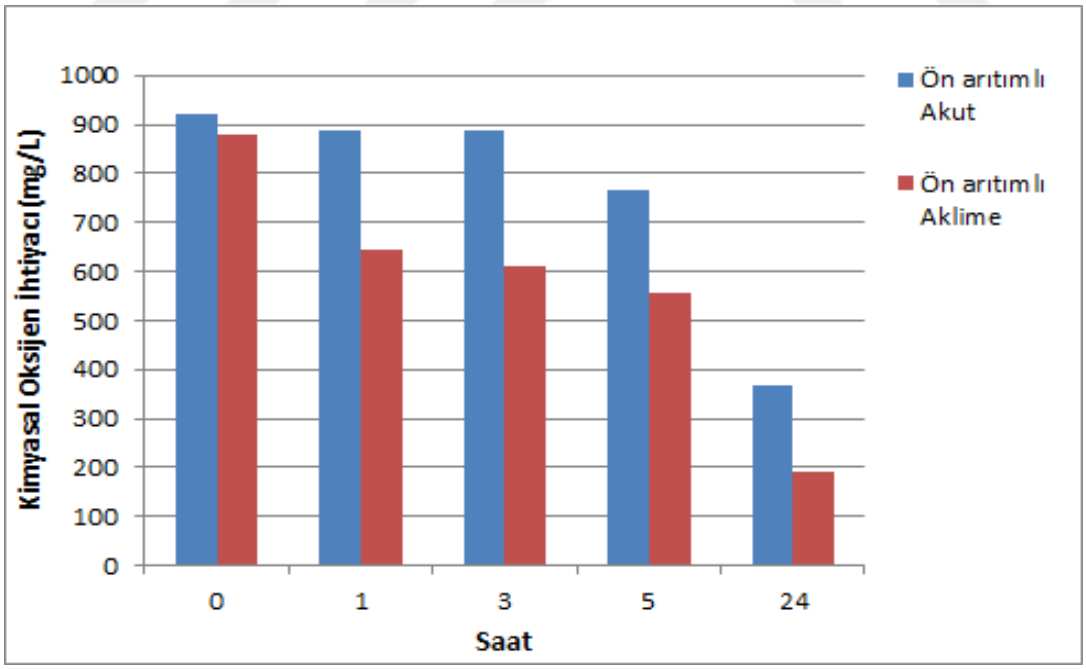
Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,4-DCP aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörebeslendiğinde diğer klorofenollerin aksine biyokütlenin parçalanmasına neden olmamıştır. Aklime edilmemiş çamurda 24 saat sonunda %29 KOİ verimi elde edilmiştir. Aklime edilmiş çamur, 100 ppm ön arıtımsız 2,4-DCP ve glükoz ile beslendiğinde 24 saat sonunda yaklaşık %75 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DCP aklimizasyon olmasa bile biyokütleye toksik etkisi diğer klorofenollere kıyasla daha azdır. Bununla birlikte aklimizasyonun, biyokütlenin 2,4-DCP giderimine olumlu etkisi vardır. Klorofenollerle aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktöre beslendiğinde 24 saat sonunda %60 KOİ verimi elde edilmiştir. Aklime edilmiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktöre 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde 24 saat sonunda %78 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4 DCP ile, ön arıtımsız klorofenol içeren sonuçlar karşılaştırıldığında, aklime olmamış ve aklime olmuş reaktörlerde ön arıtım yapmanın reaktörün KOİ giderme verimini olumlu etkilediği görülmektedir. Klorofenollerle aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-

Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

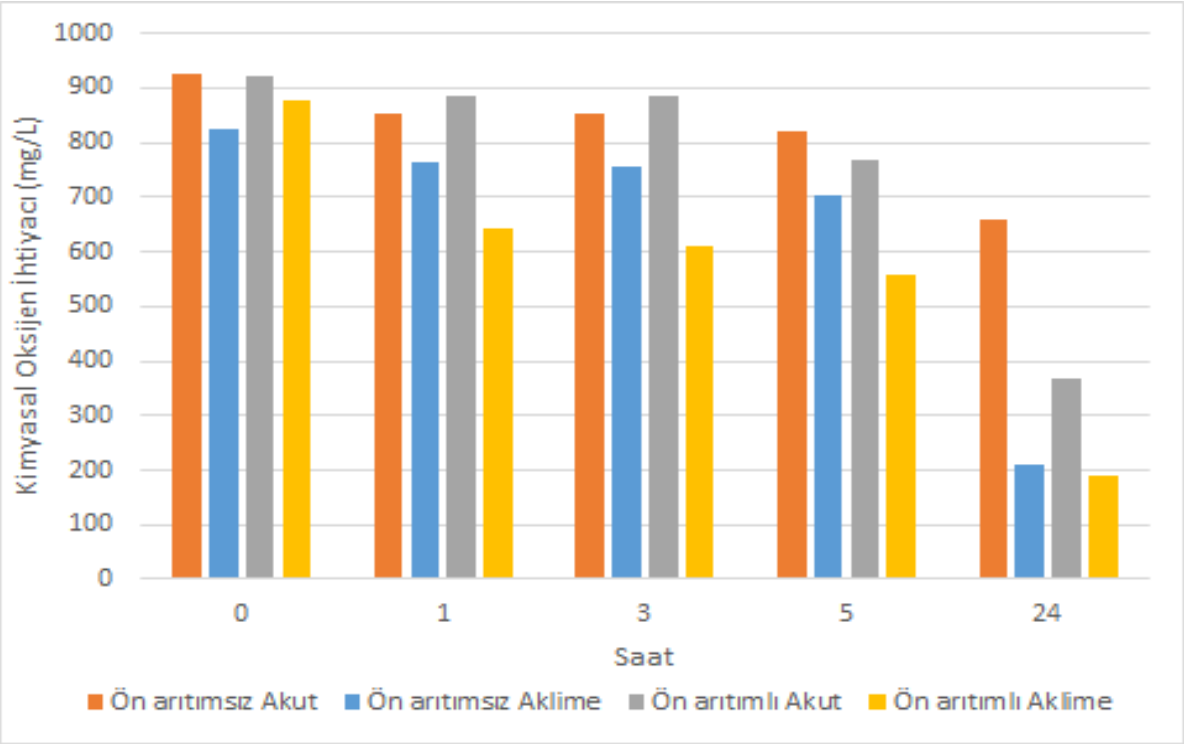


Şekil 4.28. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.29. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi

Şekil 4.30 ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP ‘nin, aklime ve aklime olmamış çamur içeren aerobik kesikli reaktörlerdeglükozun giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (>%75); ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP ile beslenen aklimize çamur içeren reaktörler ile elde edilmiştir. 2,4-DCP ve glükoz içeren reaktörde, yüksek KOİ giderim verimi eldesinde ön arıtımdan ziyade çamurun aklimize olmasının daha fazla önemi vardır.

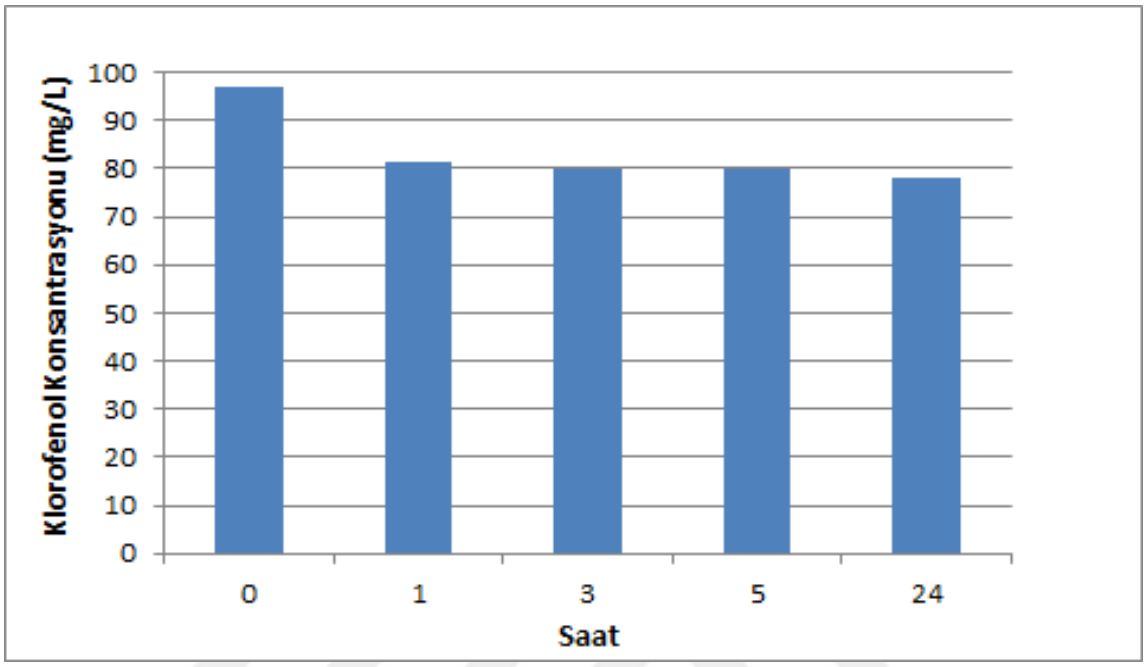


Şekil 4.30. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP ‘nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması

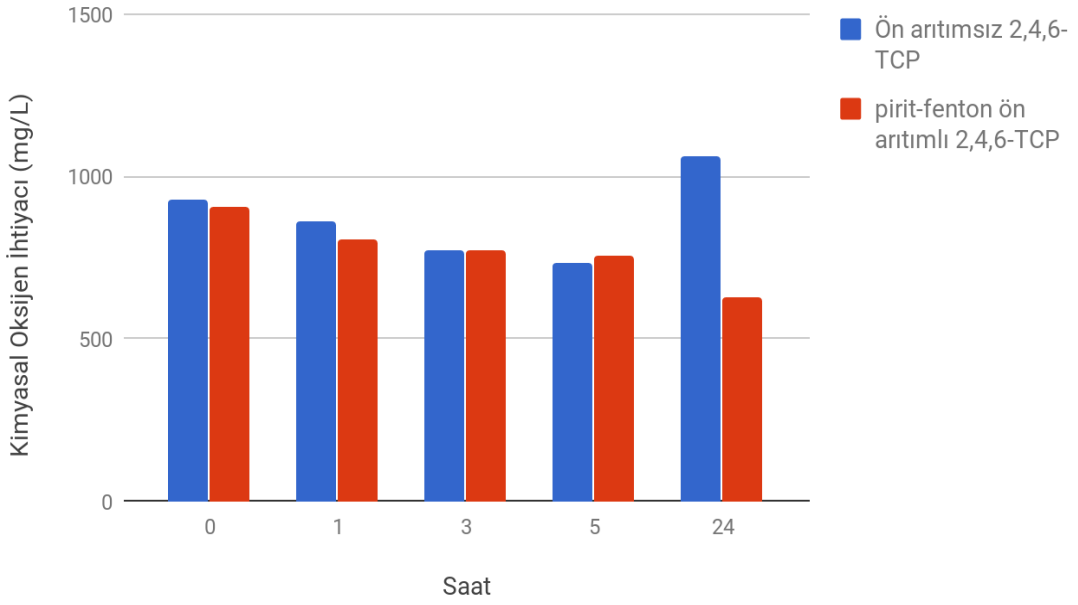
2,4,6-TCP ile aklime olmamış biyokütle ve aklime olmuş biyokütle ile yürütülen deneyler:

Aklime Olmamış Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP, aklime olmamış biyokütle içeren aerobik reaktörlere glükoz ile birlikte beslenip, 24 saat süresince reaktörde KOİ değişimi ve klorofenol konsantrasyonu izlenmiştir. Şekil 4.31 aerobik koşullarda glükoz ve 100 ppm ön arıtımsız 2,4,6-TCP ile beslenen reaktörde zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Reaktöre beslenen ön arıtımsız 2,4,6-TCP’nin ilk beş saatte aerobik biyokütleyi parçalayıcı düzeyde olumsuz bir etkisi olmamış, ancak Şekil 4.32’de görüldüğü üzere 24 saatin sonunda biyokütle parçalanmış, KOİ

konsantrasyonu artmıştır. Glükoz ile birlikte beslenen 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP içeren aerobik kesikli reaktörde ise, 24 saat sonunda yaklaşık %31 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



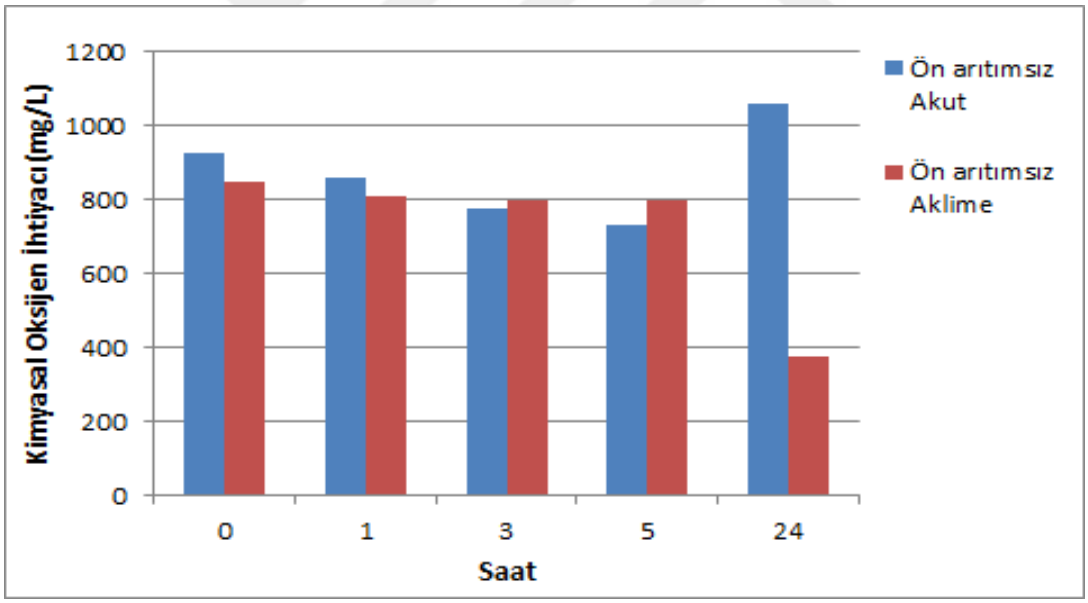
Şekil 4.31. Ön arıtımsız 2,4,6-TCP ve glükoz ile beslenen reaktörün zaman bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi



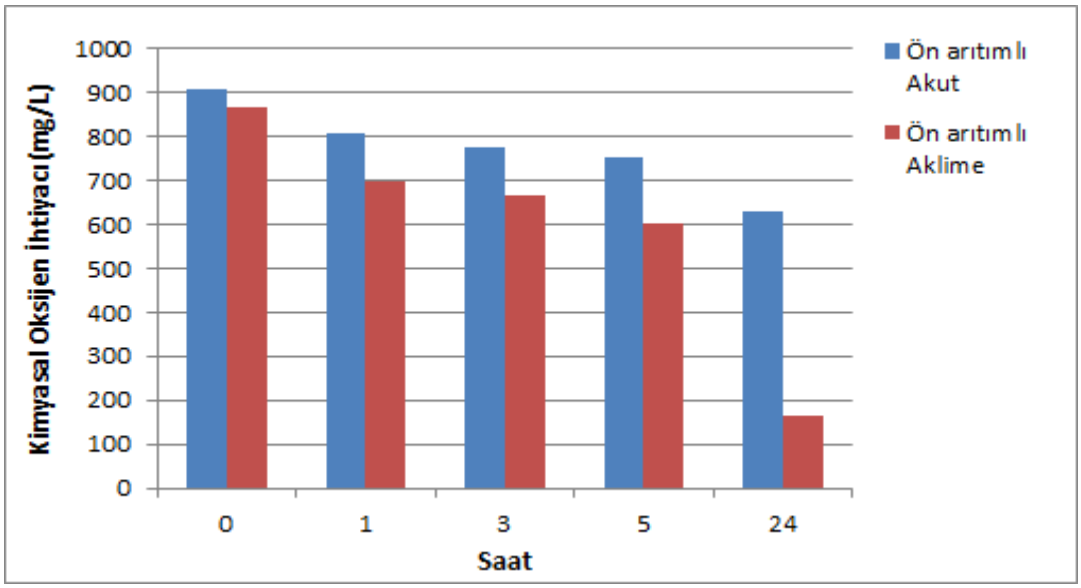
Şekil 4.32.Glükoz ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler. Aklime edilmiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere 100 ppm ön arıtımsız 2,4,6-TCP glükoz ile birlikte beslendiğinde 24 saat sonunda %56 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar, aklimizasyonun reaktördeki KOİ giderim verimini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Klorofenollerle aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4,6-TCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.33'de gösterilmektedir.

Aklime edilmiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP glükoz ile birlikte beslendiğinde 24. saat sonunda %81 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aklimizasyon ve ön arıtım işlemi 2,4,6-TCP içeren reaktörlerde organik maddenin giderim verimine olumlu yönde bir etki göstermiştir.Klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.34'de gösterilmektedir.

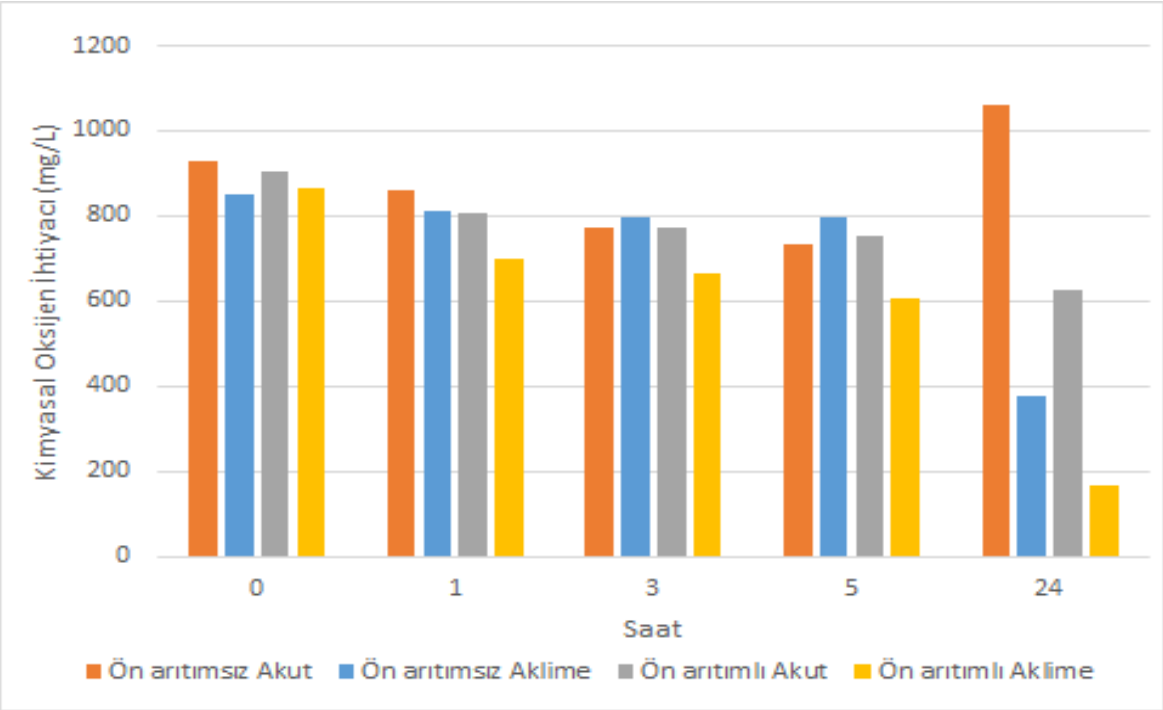


Şekil 4.33. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve ön arıtımsız 2,4,6-TCP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.34. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren aerobik kesikli reaktörlere glükoz ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP beslendiğinde KOİ değişimi

Şekil 4.35 ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (%81) pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol ile beslenen aklimize çamur içeren aerobik kesikli reaktör ile elde edilmiştir. Aklimizasyonun, klorofenollerin biyolojik sistemlerde giderimindeki önemi görülmektedir. Pirit-Fenton ön arıtımı aerobik reaktörlerin performansını olumlu yönde etkileyen diğer bir unsurdur. Ön arıtımsız klorofenol ile beslenen aklime çamurda KOİ giderimi %56 olarak elde edilirken, pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP ile beslenen aerobik kesikli reaktörde KOİ giderim verimi artmıştır(%81).



Şekil 4.35. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP ‘nin, aklime ve aklime olmamış çamurda glükoz giderimine etkisinin karşılaştırılması

Şekil 4.35 pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin 24 saat sonunda klorofenole aklime olmamış biyokütle içeren aerobik kesikli reaktördeki organik madde giderim verimini karşılaştırmalı olarak vermektedir. Ön arıtımsız klorofenol bileşikleri, aerobik reaktörde mikroorganizmalara olumsuz etki göstermesinden dolayı organik madde giderim verimi azaltmakta, hatta mikroorganizmaları parçalayıp reaktörde KOİ artışına neden olmaktadır. Kontrol deneyi ve ön arıtımsız klorofenol varlığındaki aerobik reaktörlerin organik madde giderim verimi karşılaştırıldığında klorofenollerin olumsuz etkisi net bir şekilde görülmektedir. Ancak pirit-Fenton ön arıtımı uygulanan klorofenol içeren sentetik atıksu aerobik kesikli reaktörlere beslendiği zaman mikroorganizmaların parçalanmasına neden olmamış, dolayısıyla reaktörlerde KOİ artışı gözlenmemiştir. Klorofenol içeriği bulunmayan ve sadece karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan kontrol deneyinin 24 saat sonundaki organik madde giderim verimi (yaklaşık %95) ile karşılaştırıldığında, pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol içeren reaktörlerde KOİ giderim verimi gözlenebilmiştir. Tek bağa sahip 2-CP ve 4-CP nin organik madde giderim verimleri %40, iki bağa sahip olan 2,3-DCP ve 2,4-DCP nin organik madde giderim verimleri sırasıyla %6 ve %60, son olarak üç bağa sahip klorofenol bileşiği 2,4,6-TCP‘nin organik madde giderim verimi %31 olarak belirlenmiştir. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin, aklime ve

aklime olmamış çamurda KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.3'de verilmiştir.

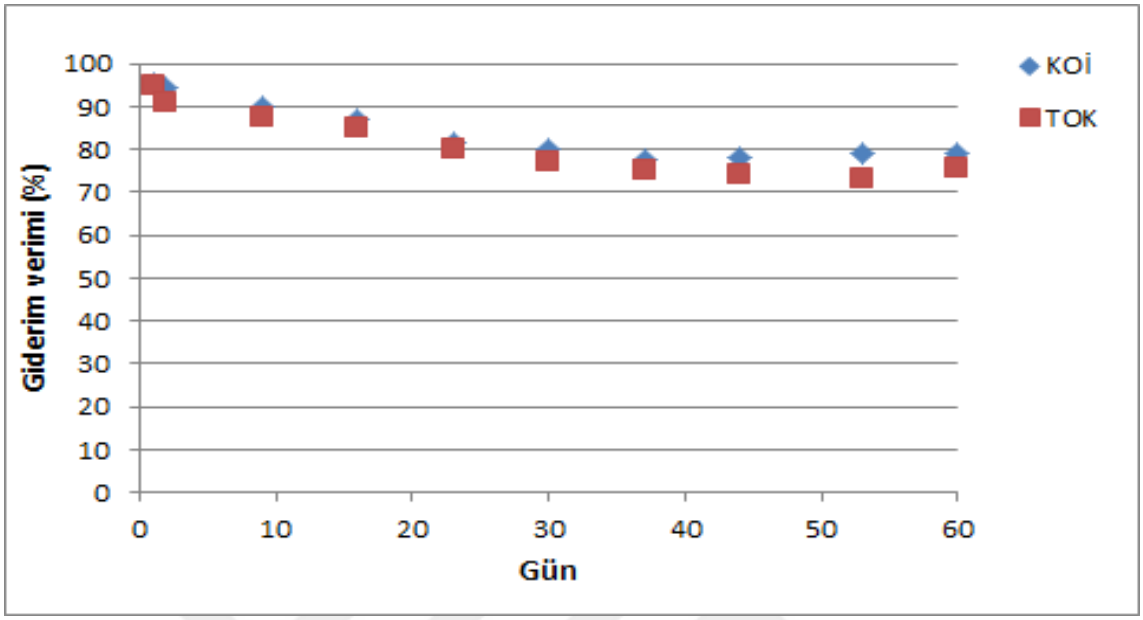
Çizelge 4.3. Aerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin, aklime ve aklime olmamış çamurda KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması

	KOİ Giderim Verimleri (%)			
	Aklime Olmamış Aerobik Kesikli Biyoreaktör		Aklime Olmuş Aerobik Kesikli Reaktör	
	Ön arıtımsız	Pirit-Fenton Ön arıtımlı	Ön arıtımsız	Pirit-Fenton Ön arıtımlı
2-CP	KOİ artışı	40	84	81
4-CP	KOİ artışı	40	61	73
2,3-DCP	KOİ artışı	6	46	62
2,4-DCP	29	60	75	78
2,4,6-TCP	KOİ artışı	31	56	81

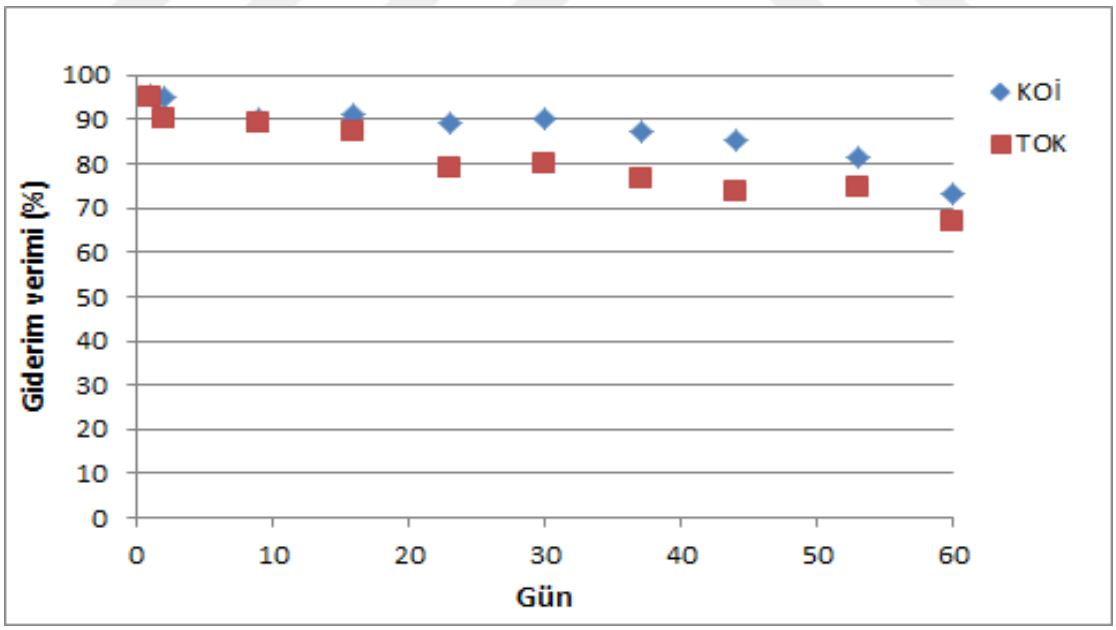
4.1.5.Pirit-Fenton Ön Arıtımlı Klorofenollerin (2-CP ve 4-CP) Ardışık Kesikli Reaktörlerde İşletilmesi

Aerobik ardışık kesikli reaktörlerde biyokütle pirit-Fentonön arıtımlı 2-CP ve 4-CP ile işletilmiştir. 2-CP ve 4-CP klorofenol bileşiklerinin tercih edilme sebebi biyokütleye daha az zarar vermesidir. İki ayrı klorofenol için farklı reaktörler kurulmuştur. 60 gün boyunca bu iki reaktör ayrı ayrı işletilmiştir. İlk gün her iki reaktörde karbon kaynağı olarak sadece glikoz kullanılmıştır. İkinci günden itibaren glikoz konsantrasyonu değiştirilmeden 5 ppm konsantrasyonunda ön arıtımlı klorofenol bileşikleri eklenmiştir. 30 gün boyunca aynı glikoz konsantrasyonu ve ön arıtımlı 5 ppm klorofenol bileşiği ile yükleme yapılmıştır. 30 günün sonunda ön arıtımlı klorofenol konsantrasyonu 10 ppm'e çıkarılmıştır ve glikoz konsantrasyonu yarıya düşürülmüştür. Reaktörlerin işletimi sırasında KOİ ve TOK verim yüzdeleri takip edilmiştir. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de

sırasıyla 2-CP ve 4-CP'nin aerobik ardışık reaktörde pirit-Fenton ön arıtımlı 60 gün boyunca aklimizasyon boyunca KOİ ve TOK verim yüzdeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP'ün 60 gün süresince aerobik ardışık kesikli reaktörde aklimizasyonunda KOİ ve TOK verim yüzdeleri

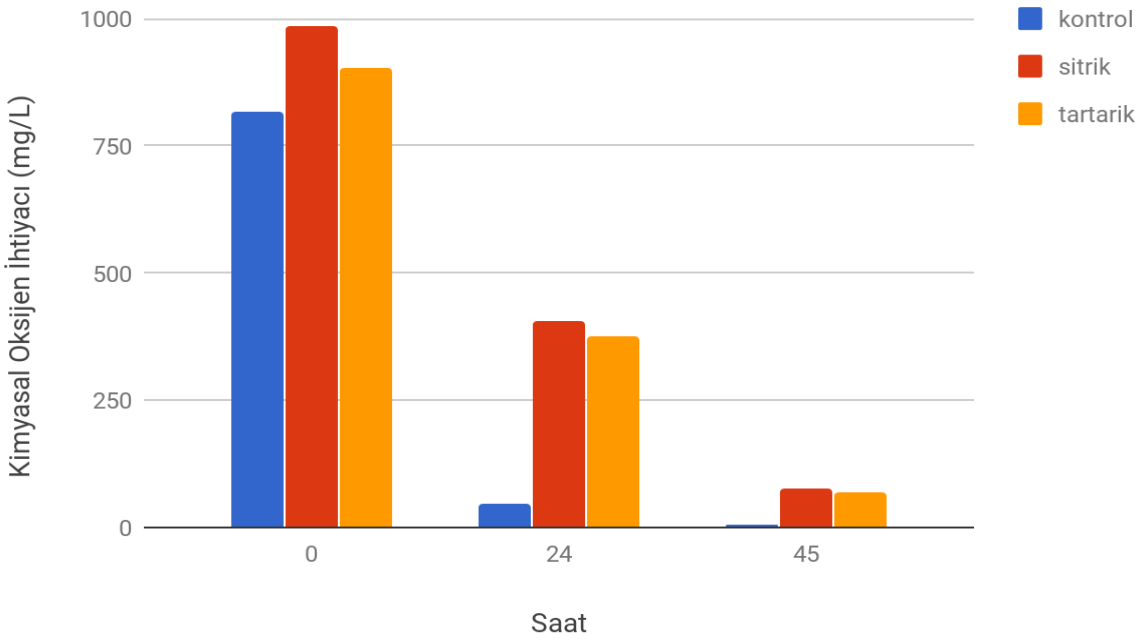


Şekil 4.37. Pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP'ün 60 gün süresince aerobik ardışık kesikli reaktörde aklimizasyonunda KOİ ve TOK verim yüzdeleri

4.1.6.Sitrik Asit ve Tartarik Asit Kesikli Deneyleri

Pirit-Fenton prosesinde demirin çözünürlüğünü artırıp pirit yüzeyinde tortu oluşumunu engellemek için sitrik asit ve tartarik asit kullanılarak çözünürlüğü yüksek Fe-ligand kompleksleri oluşturulmaktadır. Bu prosesten çıkan sentetik atıksu kesikli aerobik reaktörlere beslenerek test edilmiştir.

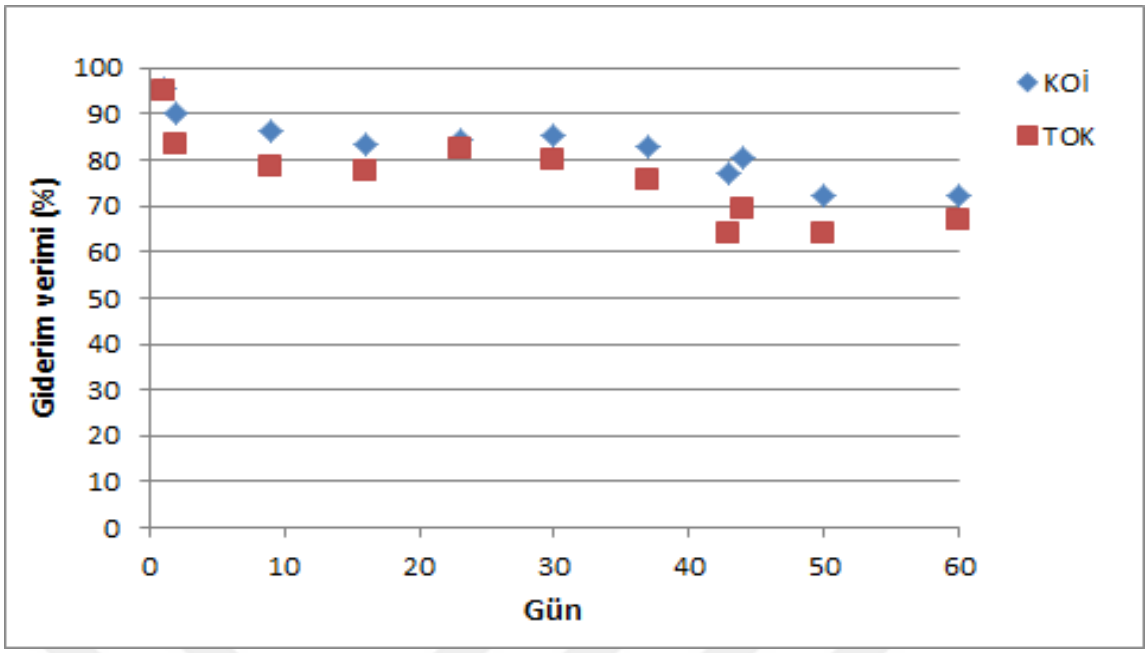
3000 mg/L biyokütle konsantrasyonu içeren250 mL'lik aerobik reaktörlere, sitrik ve tartarik asit pirit-Fenton ön arıtımlı kolon çıkış atıksu ilavesi yapılarak reaktörler işletilmiştir. Şekil 4.38 tartarik asit ve sitrik asit varlığında sürekli akımlı pirit-Fenton reaktörde ön arıtımlı atıksuyun aerobik kesikli reaktörde glükozun giderimine etkisi verilmiştir. Kontrol deneylerinde sadece glükoz kullanılmıştır. Diğer deneylerde ise glikoza ilaveten sitrik veya tartarik asit ön arıtımlı 2,4-DCP atıksuyu kullanılmaktadır. Sadece glikoz ihtiva eden atıksuyun arıtım hızı daha yüksek olup, 24 saat gibi bir süre içerisinde yaklaşık % 94 KOI giderimi sağlanmıştır. Kontrol deneyinde yer alan biyokütle için gerekli olan besin maddesi 24 saat içerinde tükenmesi nedeniyle 24 saat sonunda tekrar besin yüklemesi yapılmıştır. Kontrol deneyinin 21.saati sonunda yaklaşık olarak %96 KOİ verimi elde edilmiştir. Ancak, 2,4-DCP ön arıtımlı atıksu ilavesi ile birlikte reaksiyon hızı yavaşlamış ve 45 saat sonunda her iki reaktörde de yaklaşık % 92 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu sonuç; ön arıtım sonucunda CP toksisitesinin azalmasına rağmen oluşan ürünlerin kısmen toksik etkiye sahip olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.38. Tartarik asit ve sitrik asit varlığında sürekli akımlı pirit-Fenton ön arıtımlı atıksuyun aerobik kesikli reaktörde glükozun giderimine etkisi

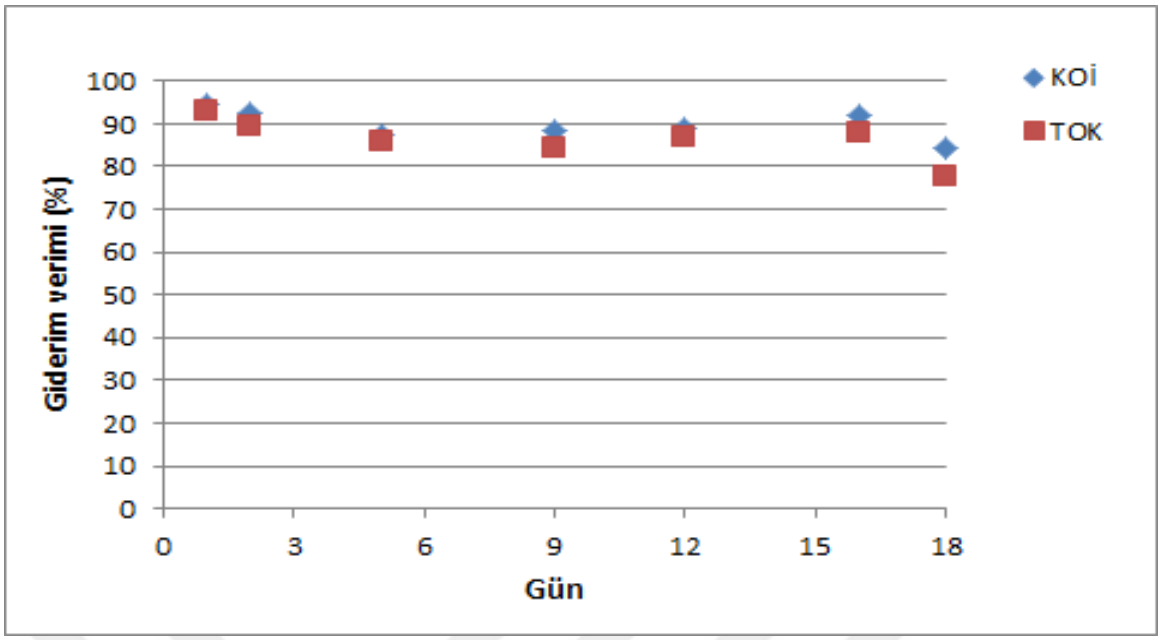
4.1.7.Gerçek Atıksu ile Ardışık Kesikli Reaktör Deneyleri

Endüstriyel kaynaklı gerçek ilaç atıksuyu laboratuvar koşullarında aerobik ardışık kesikli reaktörlerde işletilmiştir. İlk gün sadece karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır. İkinci günden itibaren karbon kaynağı olarak sadece gerçek ilaç atıksuyu kullanılmıştır. İlk bir ay boyunca KOİ ve TOK giderim verimi yüzdeleri 80 değerinin üzerinde belirlenmiştir. 30 gün sonrasında reaktör verimi düştüğünden yeni mikroorganizma takviyesi yapılmıştır. Biyokütle ilavesi sonrasında reaktördeKOİ ve TOK giderim verimindeartışa neden olmuştur. Ancak reaktör verimi ilk 30 günlük periyottaki verimlere ulaşamamıştır. Reaktörün işletim süresi boyunca belirgin bir biyokütle artışı olmamıştır. Endüstriyel kaynaklı gerçek atıksuyun 60 gün boyunca aerobik ardışık kesikli reaktörde işletimi sırasında elde edilen KOİ ve TOK verim yüzdeleri Şekil 4.39'da gösterilmiştir.



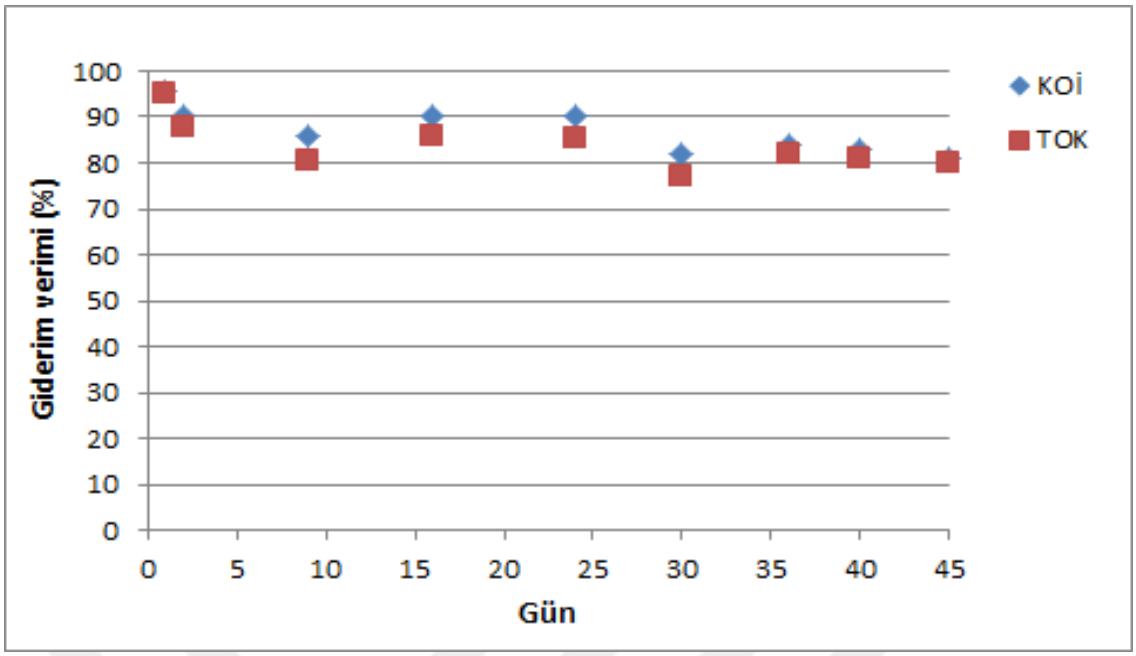
Şekil 4.39. Endüstriyel kaynaklı gerçek atıksuyun aerobik ardışık kesikli reaktörde işletilmesi sırasında KOİ ve TOK giderim verimi

İlaç fabrikasından temin edilen gerçek atıksu pirit-Fenton ön arıtım işlemine tabi tutulmuştur. İşletim şartları aynı tutularak atıksu kendi pH değerinde (yaklaşık 7) ön arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. pH değeri asidik olmadığı için pirit madeninde yer alan demir iyonu katı formda çökme özeliği göstermiştir. Bu nedenle ön arıtım işlemi kolonun tıkanması nedeniyle bir hafta sonunda sonlandırılmıştır. İlk gün karbon kaynağı olarak sadece glikoz ile beslenmiştir. İkinci günden itibaren glikoz konsantrasyonu yarı yarıya düşürülüp pirit-Fenton kolon ön arıtım sonrası atıksu ile beslenmeye başlanmıştır. 15 gün boyunca bu şekilde besleme işlemi yapılmıştır. 16.günden itibaren sadece pirit-Fenton kolon ön arıtım sonrası atıksu ile beslenmiştir.18 gün boyunca işletilen aerobik ardışık kesikli reaktörde KOİ ve TOK verim yüzdeleri 80 değerinin üzerinde olmuştur. Endüstriyel kaynaklı gerçek atıksuyun pirit-Fenton ileri oksidasyon yöntemi ile (kendi pH'ında) arıtımı sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörde işletilmesi sırasında elde edilen KOİ ve TOK verim yüzdeleri Şekil 4.40'dagösterilmiştir.



Şekil 4.40. Endüstriyel kaynaklı atıksuyun (kendi pH'ında) pirit-Fenton ön arıtım sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörlerinde KOİ ve TOK giderim verimleri

İlaç fabrikasından alınan gerçek atıksu pirit-Fenton ön arıtım optimum koşullarda pH=4'te işletilmiştir. Pirit-Fenton yöntemi ile 25 gün boyunca işletilen ön arıtım sonunda aerobik ardışık kesikli reaktör kurulmuştur. İlk gün karbon kaynağı olarak sadece glikoz ile beslenmiştir. İkinci günden itibaren glikoz konsantrasyonu yarı yarıya düşürülüp pirit-Fenton kolon ön arıtımı atıksuyu ile reaktör beslenmiştir.15 gün boyunca bu koşullar altında reaktör işletilmiştir. 16 günden itibaren reaktör sadece karbon kaynağı olarak pirit-Fenton ön arıtımlı atıksu ile beslenmiştir. 45 gün boyunca aerobik ardışık kesikli reaktörün KOİ ve TOK verim yüzdesi 80 değerinin üzerinde üzerinde belirlenmiştir. Endüstriyel kaynaklı gerçek atıksuyun pirit-Fenton yöntemi ile (pH=4'de) arıtımı sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörlerde 45 gün boyunca işletilmesi sırasında elde edilen KOİ ve TOK verim yüzdeleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir.

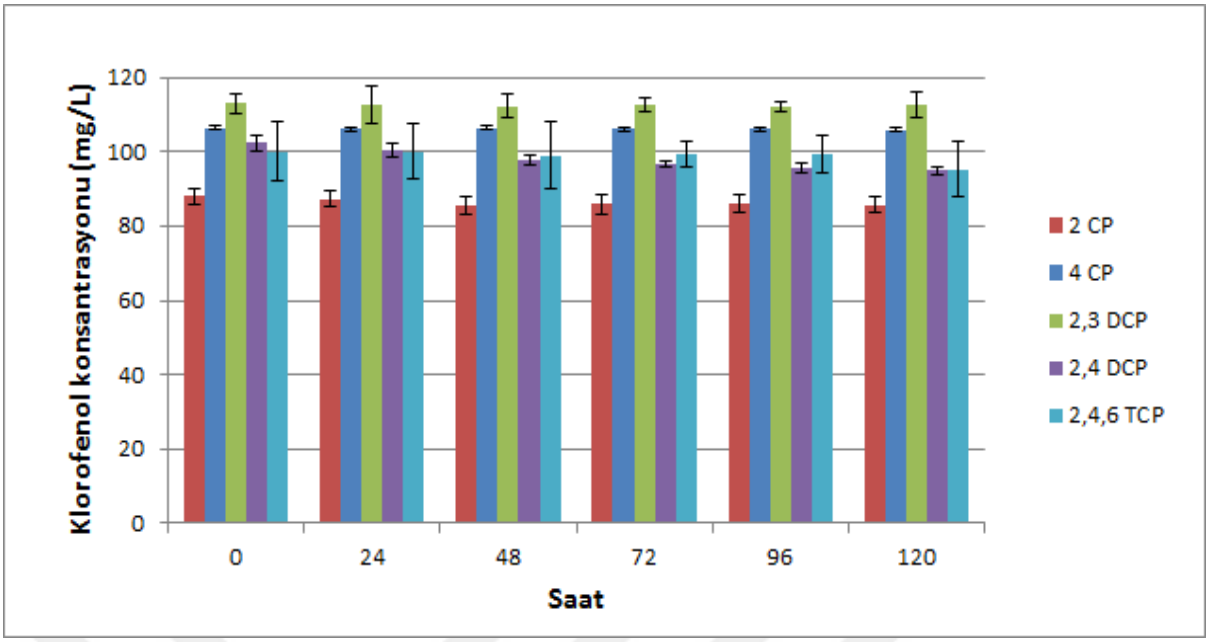


Şekil 4.41. Endüstriyel kaynaklı atıksuyun (pH=4) pirit-Fenton ön arıtım sonrasında aerobik ardışık kesikli reaktörlerde KOİ ve TOK giderim verimleri

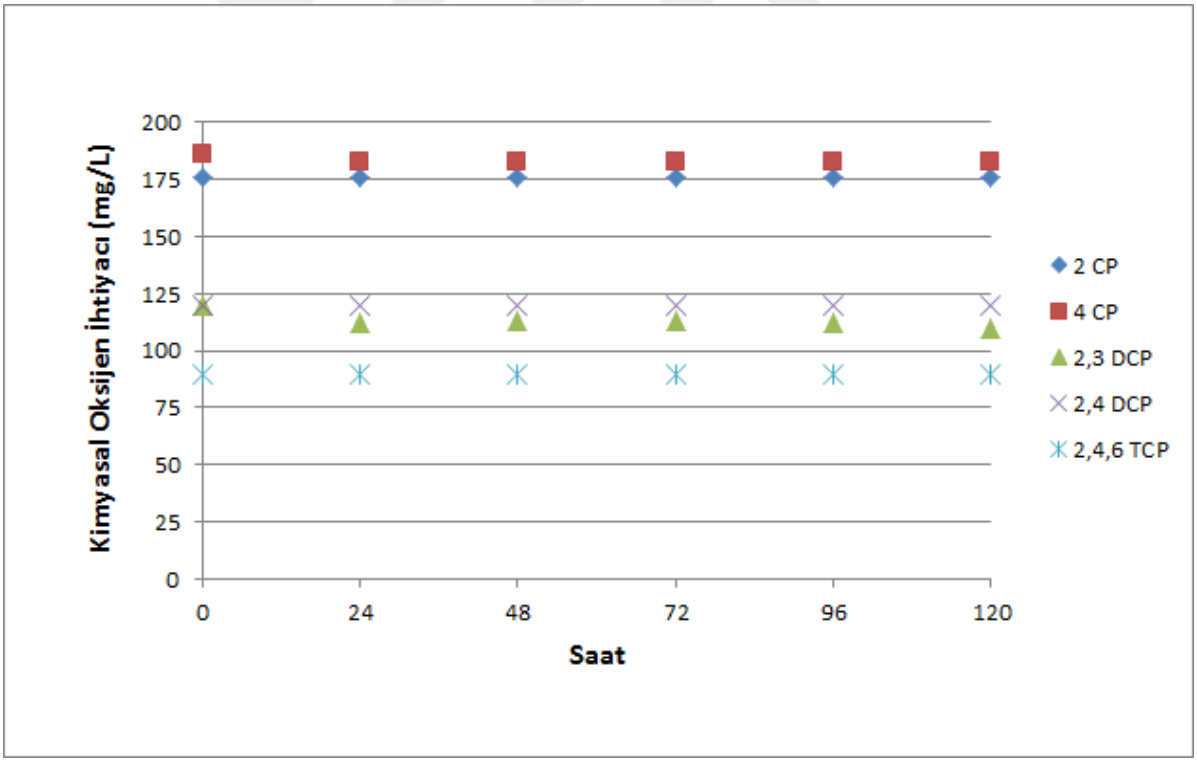
4.2.Anaerobik Kesikli Reaktör Deneyleri

4.2.1.Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Uçuculuğunun Tespiti

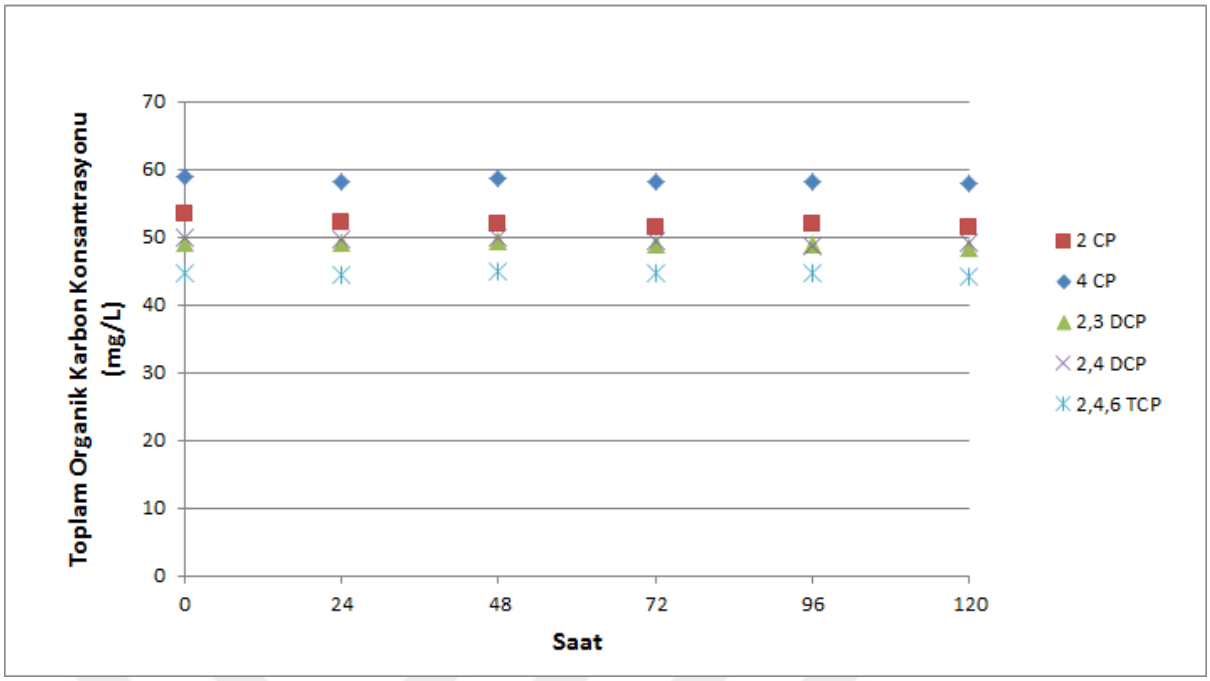
Havasız şartlarda klorofenollerin uçuculuklarını tespit etmek için beş klorofenolik bileşik (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) ile biyokütle içermeyen ve karbon kaynağı kullanılmayan 900 ml hacminde kontrol reaktörleri işletilmiştir. Karıştırma hızı olarak 125 rpm de 120 saat boyunca yaklaşık 37 °C sıcaklık şartları kullanılmıştır. Klorofenolik bileşikler çeşme suyunda 100 ppm konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Belirli aralıklarla reaktörlerden numune çekilmiştir. HPLC cihazında suda kalan klorofenol konsantrasyonu takibi, KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. HPLC cihazı yardımıyla suda çözünmüş klorofenol konsantrasyonun zamana bağlı değişimi incelenerek sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. Havasız reaktörler kapalı sistem oldukları için klorofenol konsantrasyonlarında belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Dolayısıyla klorofenol içeren sentetik atıksuyun zamana bağlı alınan numunelerinde ölçülen KOİ (Şekil 4.43) ve TOK (Şekil 4.44) konsantrasyonunda bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.42. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zamana bağlı klorofenol konsantrasyonundaki değişimi



Şekil 4.43. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zaman bağlı KOİ konsantrasyonundaki değişimi

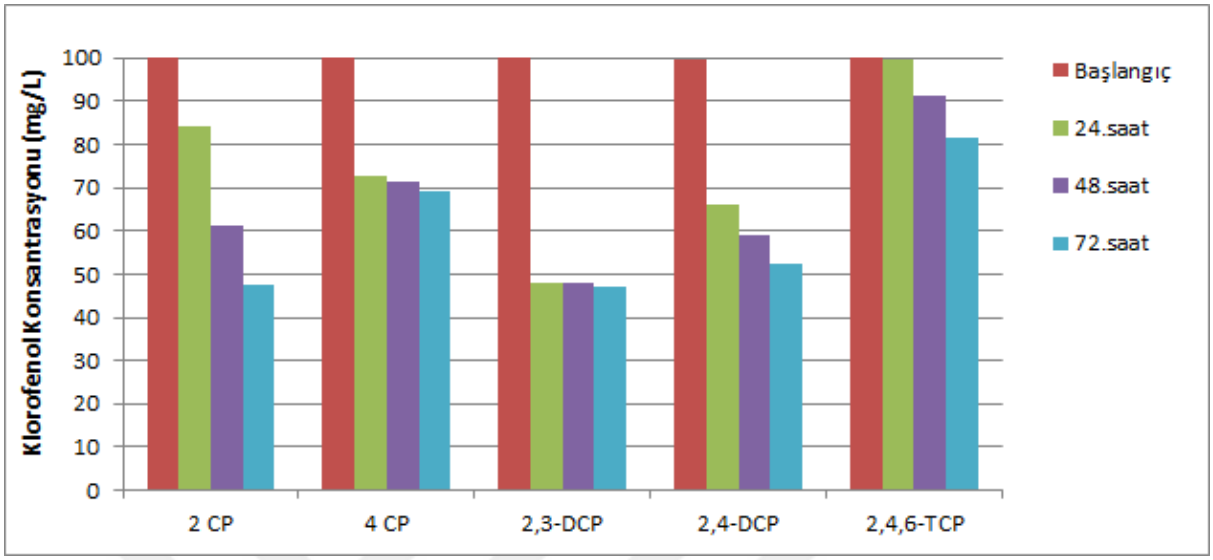


Şekil 4.44. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda zaman bağlı TOK konsantrasyonundaki değişimi

4.2.2.Kontrol Deneyleri Kapsamında Klorofenollerin Biyokütleye Etkisinin Tespiti

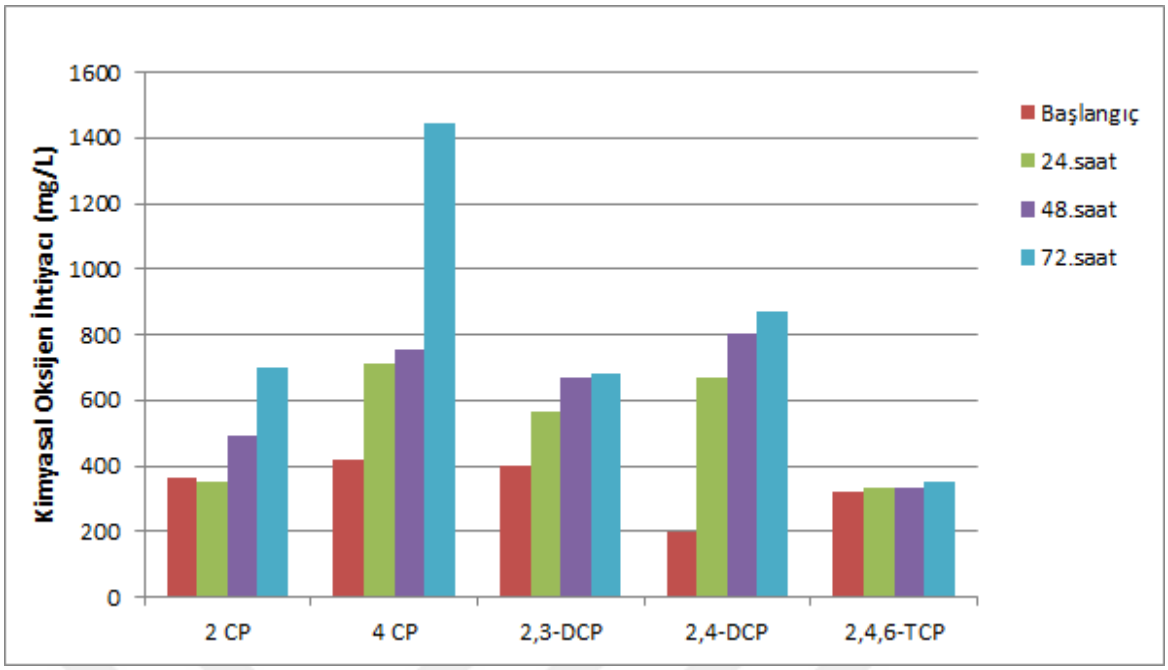
Çalışmada kullanılan klorofenolik bileşiklerin (2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP) anaerobik çamura etkisini incelemek için kontrol deneyleri kurulmuş ve analizler yapılmıştır. Bu analizler ön arıtım işlemi olmadan ve pirit-Fenton ön arıtım işlem sonrasında uygulanmıştır. Anaerobik reaktörler sıcaklık 37 °C ve karıştırma hızı 125 rpm olarak tutulmuştur. Biyokütle konsantrasyonu 5000 mg/L olacak şekilde reaktörler hazırlanmıştır. Reaktörlerin içerisine karbon kaynağı ilave edilmemiştir. Kapalı sistem olan anaerobik reaktörler 72 saat boyunca işletilmiştir. Azot gazı yardımıyla anaerobik reaktörler oksijensiz hale getirilmiştir.Anaerobik sistemde kullanılacak olan ön arıtımsız klorofenolik bileşikler 900 ml hacme sahip reaktörlere 100 ppm konsantrasyonda beslenmiştir. Hiçbir ön işlem uygulanmamış klorofenolik bileşikler için anaerobik ortam şartları sağlanmıştır. Kurulan anaerobik reaktörlerin zamana bağlı numuneler alınmış ve su fazında klorofenol konsantrasyonu(Şekil 4.45), KOİ(Şekil 4.46), TOK(Şekil 4.47) analizleri yapılmıştır. Ayrıca klorofenollerin biyokütleye etkisini tespit etmek için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.45'den görüleceği üzere klorofenollerin su fazındaki, konsantrasyonları zamana bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum klorofenollerin çamura adsorbe olduğunu göstermektedir. En fazla çamura tutunan klorofenoller 2-CP ve 2,3-

DCP'dir. 2,4,6-TCP çamura diğer klorofenollerle karşılaştırıldığında daha az adsorbe (%21) olmaktadır.

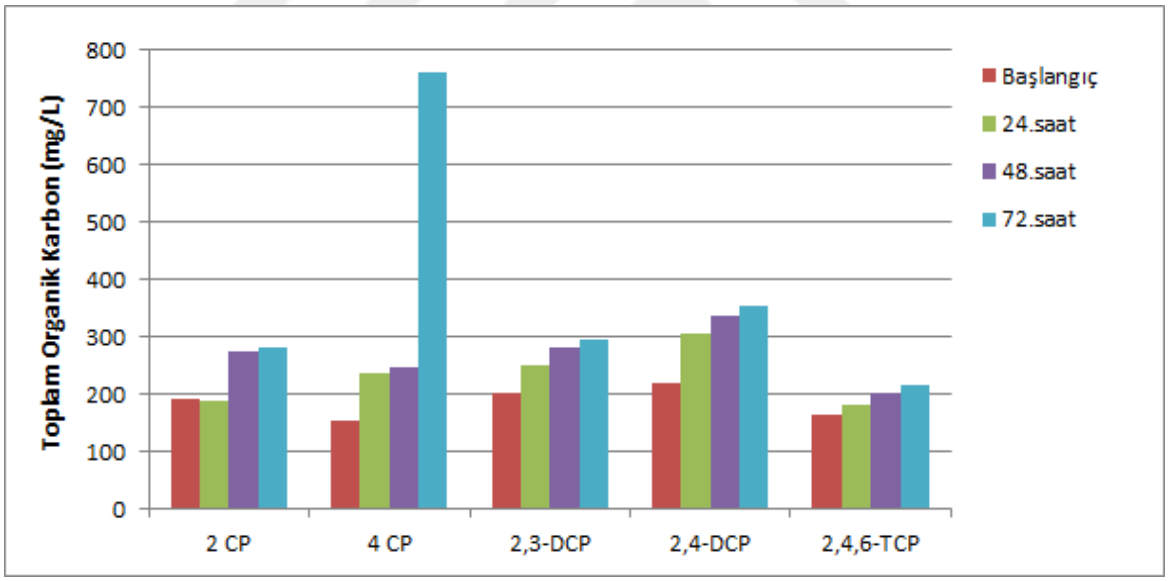


Şekil 4.45. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca klorofenol konsantrasyonundaki değişimi

4-CP diğer klorofenollere kıyasla çamura daha az adsorbe olmasına rağmen, daha fazla toksik etki göstermektedir (Şekil 4.46). 4-CP ile beslenen reaktörde biyokütlenin parçalanması nedeniyle KOİ artmıştır. 2,4-DCP'de biyokütle üzerine daha fazla toksik etki göstermektedir.



Şekil 4.46. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca KOİ konsantrasyonundaki değişimi

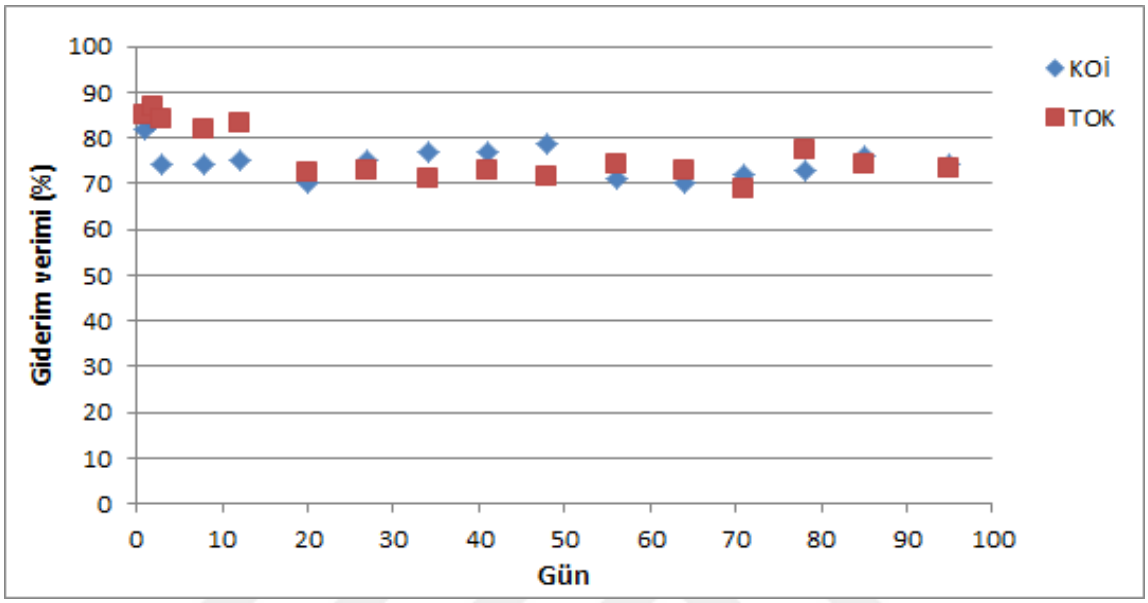


Şekil 4.47. Ön arıtımsız klorofenollerin anaerobik koşullarda 72 saat boyunca TOK konsantrasyonundaki değişimi

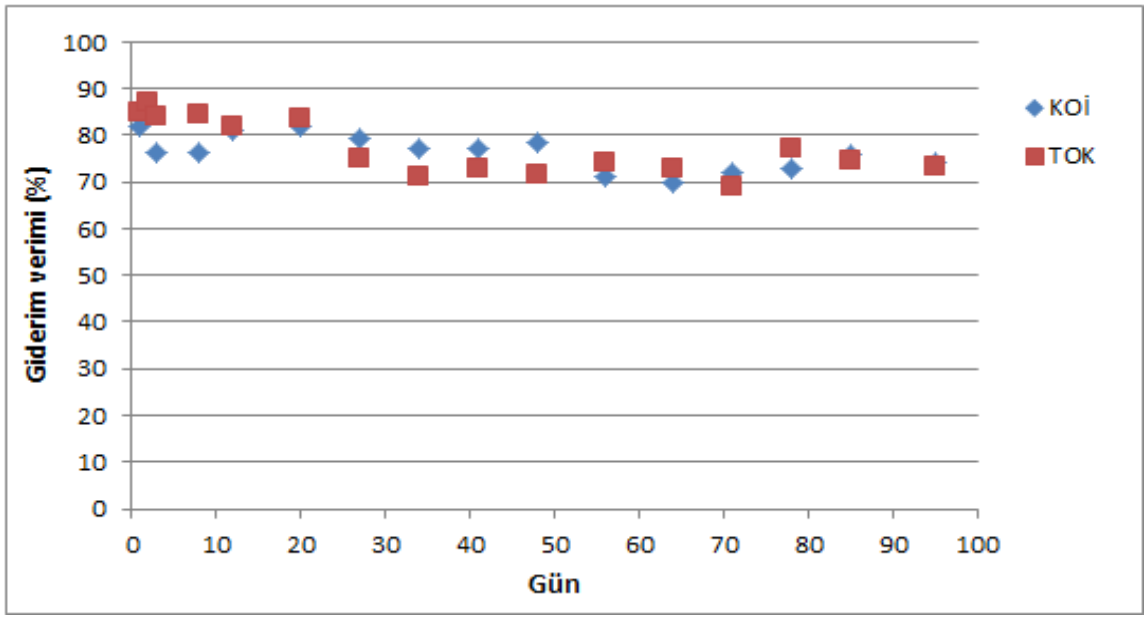
4.2.3.Aklimizasyon

Biyokütle aklimizasyonu, klorofenollerin gideriminde önemli bir etkendir (Ye ve Shen, 2004). Bu nedenle çalışmaların bir bölümü, klorofenollere aklime olmuş biyokütle ile tekrarlanmıştır. Anaerobik ardışık kesikli reaktörlere karbon kaynağı olarak asetat ile birlikte ön arıtımsız 2-CP ve 4-CP beslenerek aklime edilmiştir. Biyokütleye en fazla

tutunan 4-CP ve 2,4-DCP maddeleri klorofenollere aklime olmuş biyokütle içeren kesikli reaktörebeslenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 4.48'de ön arıtımsız 2-CP'ün ve Şekil 4.49'da ön arıtımsız 4-CP'ün anaerobik ardışık kesikli reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi gösterilmiştir.



Şekil 4.48. Ön arıtımsız 2-CP'ün anaerobik ardışık kesikli reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi

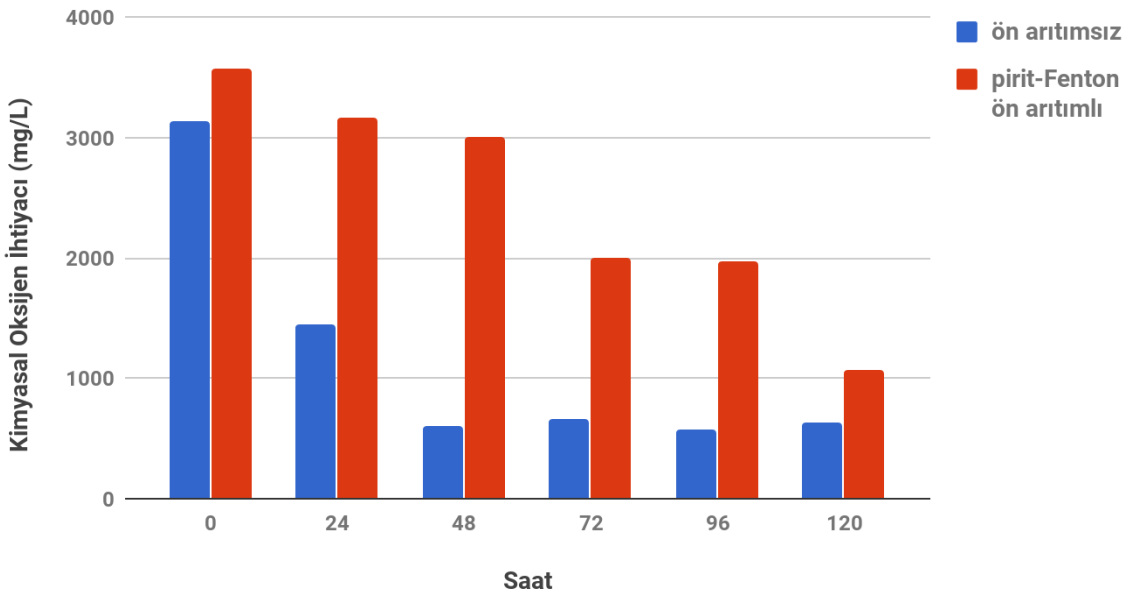


Şekil 4.49. Ön arıtımsız 4-CP'ün anaerobik ardışık kesikli reaktörde 95 gün süresince KOİ ve TOK giderim verimi

4.2.4.Asetat ile Beslenen Reaktörlere Ön arıtımsız ve Pirit-Fenton Ön arıtımlı Klorofenollerin Etkisi

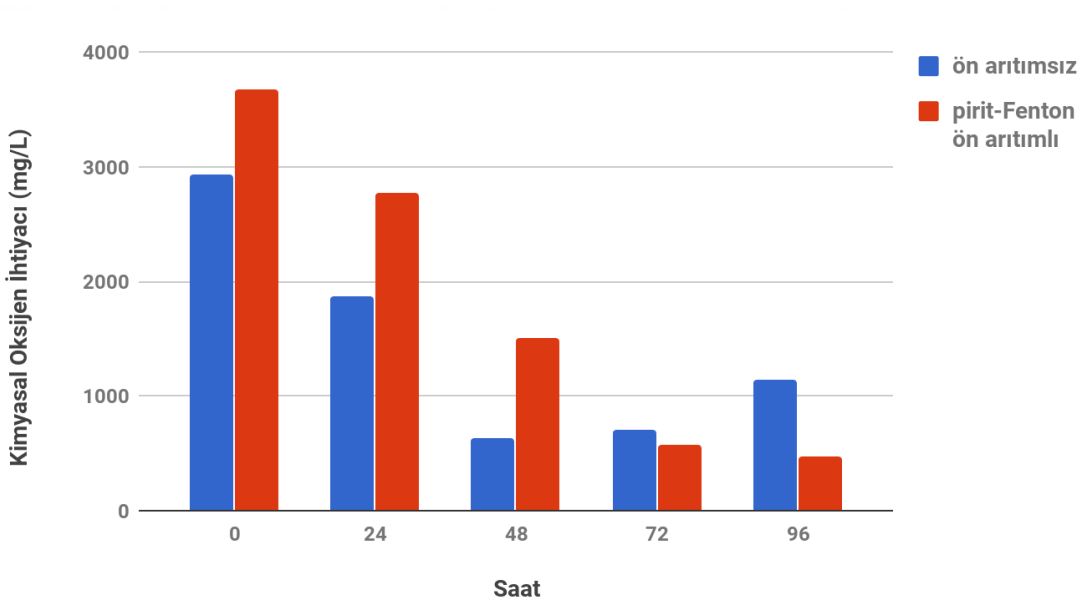
Pirit-Fenton ön arıtımının etkisini anaerobik biyolojik sistemler açısından ortaya koyabilmek için 100 ppm konsantrasyonunda 2-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP olmak üzere beş farklı ön arıtımsız klorofenol ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerle anaerobik kesikli deneyler yürütülmüştür. Karbon kaynağı olarak asetat eşit konsantrasyonda reaktörlere beslenmiş ve her bir reaktöre 100 ppm konsantrasyonda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol eklenmiştir.

2-CP ile aklime olmamış biyokütle ile yürütülen deneyler: 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP ile yürütülen anaerobik kesikli reaktördeki KOİ sonuçları Şekil 4.50'de verilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2-CP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 48. saatin sonunda %81 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve 72. saatten itibaren biyokütle parçalanmasından dolayı KOİ artışı gözlemlenmiştir. Buna karşılık 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktörde KOİ artışına neden olmamıştır. Ön arıtımsız 2-CP eklenen anaerobik kesikli reaktörde daha iyi KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum 2-CP için ön arıtımın anaerobik reaktörlerde asetat giderim verimine bir etkisinin olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.50. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

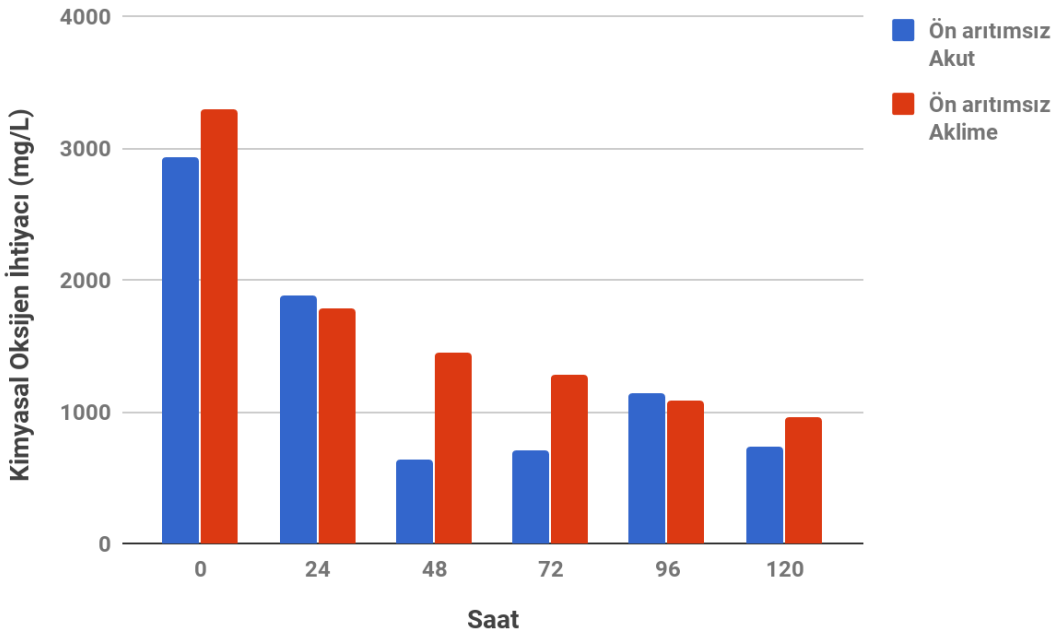
4-CP ile aklime olmamış biyokütle ile yürütülen deneyler: 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP ile yürütülen anaerobik kesikli reaktörde KOİ sonuçları Şekil 4.51'de verilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 4-CP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 48 saat sonunda %78 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton önarıtımlı 4-CP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktörde 96 saat sonunda %87 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımlı 2-CP ve 4-CP beslenen anaerobik kesikli reaktörlerde, asetatın giderimi daha uzun sürmektedir. Bunun nedeni pirit-Fenton ön arıtmı tek bağlı klorofenollerin başlangıç KOİ'sini arttırması nedeniyle başlangıç KOİ'sinin yüksek olmasıdır.



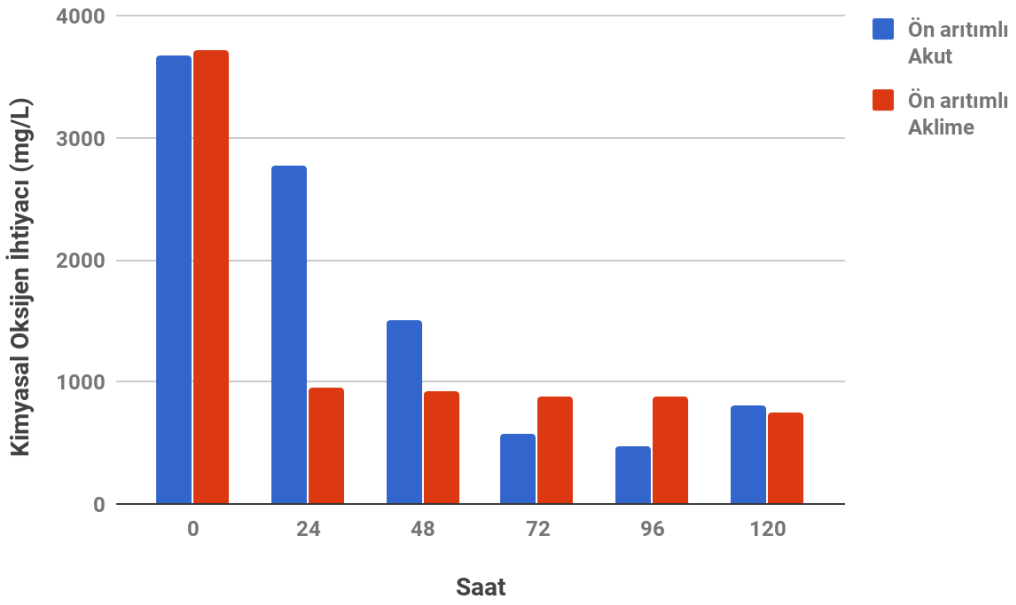
Şekil 4.51.Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

4-CP ile Aklime Olmuş Aşı Çamuru İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 4-CP aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendikten 72 saat sonra biyokütle parçalanması sonucu KOİ artışına neden olmuştur. Fakat aklime edilmiş çamur içeren kesikli reaktöre 100 ppm ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde 120 saat sonunda %71 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar aklimizasyonun biyokütlenin klorofenol giderimine olumlu yönde etkisi olduğunu göstermektedir. Anaerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız 4-CP beslenen aklime olmuş biyokütle ile ön arıtımsız 4-CP beslenen aklime olmamış biyokütle içeren anaerobik kesikli

reaktörde KOİ giderimleri karşılaştırılmıştır. 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP aklime edilmemiş biyokütle ile işletildiğinde 96 saatin sonunda biyokütle parçalanması sonucu KOİ artışına neden olmuştur. Fakat aklime edilmiş çamurda 100 ppm pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP işletildiğinde 120 saat sonunda %80 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aklime edilmiş biyokütlede yüksek KOİ giderimi mevcutken aklime edilmemişbiyokütlenin parçalanması nedeniyle KOİ artışı gözlenmiştir. Klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.52'de gösterilmektedir.

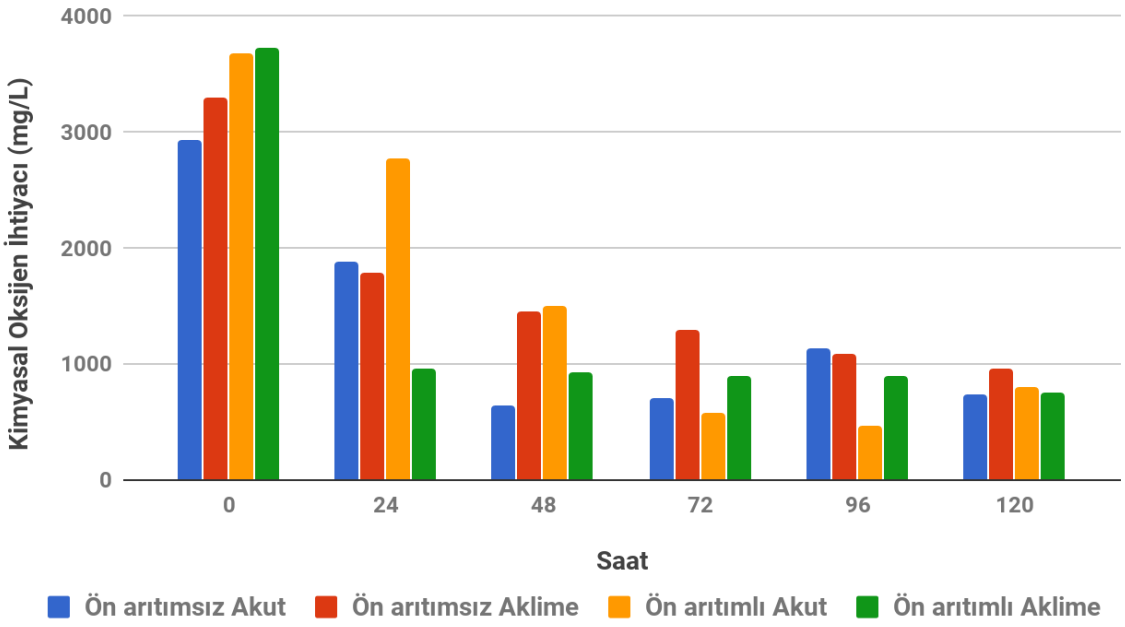


Şekil 4.52. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve ön arıtımsız 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.53. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP beslendiğinde KOİ değişimi

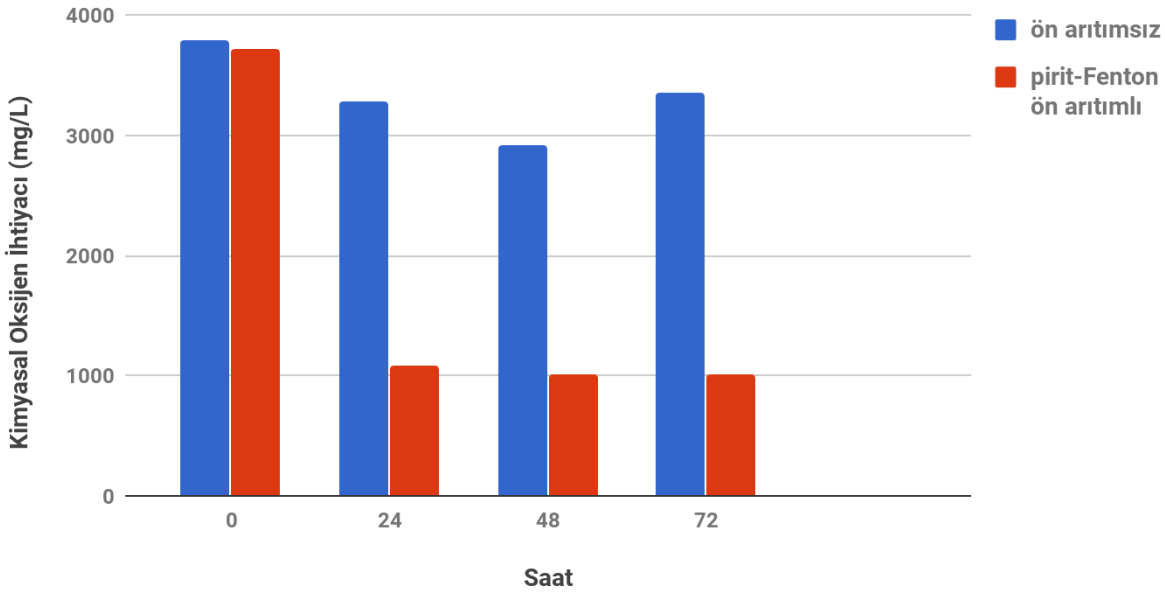
Şekil 4.54. ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi KOİ giderim verimi (%80) pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol ile beslenen aklimize çamur ile elde edilmiştir. Ön arıtımsız 4-CP ile beslenen aklime biyokütleye sahip reaktörün KOİ giderim verimi (%71) ile karşılaştırıldığında, pirit-Fenton ön arıtımın 4-CP içeren reaktörün verimine olumlu etkisi vardır.



Şekil 4.54. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP ‘nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisinin karşılaştırılması

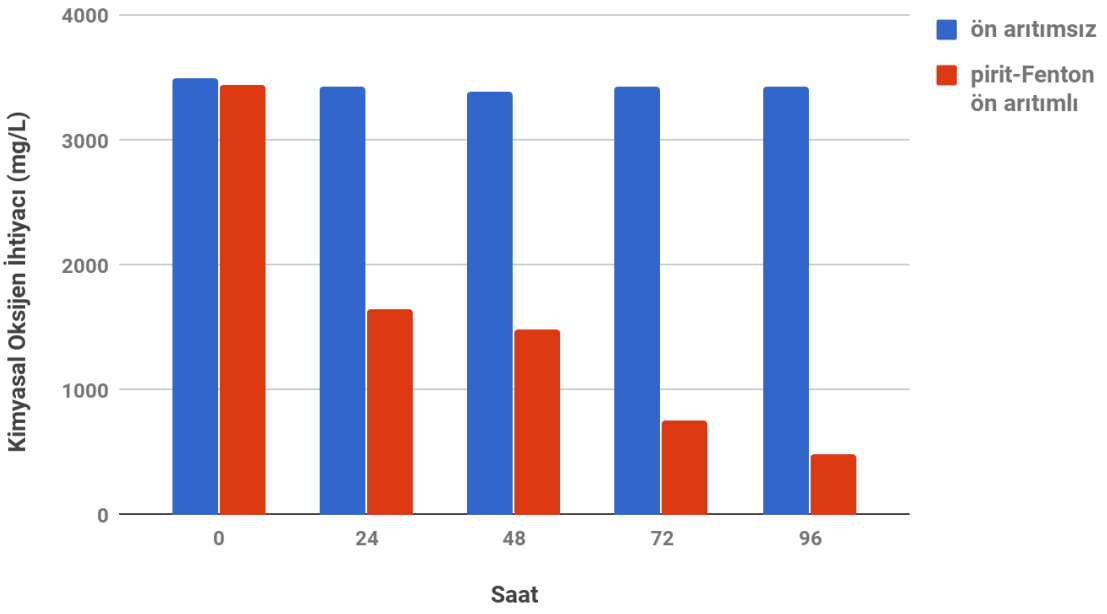
Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 4-CP ‘nin Şekil 4.54 KOİ sonuçları değerlendirildiğinde pirit-Fenton ön arıtım atıksuyunun KOİ değeri ön arıtımsız reaktörlere göre daha yüksek seviyededir. Yüksek KOİ değerinin sebebi pirit-Fenton ön arıtım reaksiyonundan kaynaklanan yan ürünler olduğu düşünülmektedir. Başlangıç KOİ değeri yüksek olan pirit-Fenton ön arıtımlı biyolojik reaktörlerin zamana bağlı KOİ değerlerinde azalma daha yavaş gerçekleşmektedir.

2,3-DCP ile aklime olmamış biyokütle ile yürütülen deneyler: 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP ile yürütülen anaerobik kesikli rektörlerde elde edilen KOİ sonuçları Şekil 4.55’de verilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,3-DCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 48 saat sonunda %23 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktörde 72 saat sonunda % 73 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.55. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,3-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

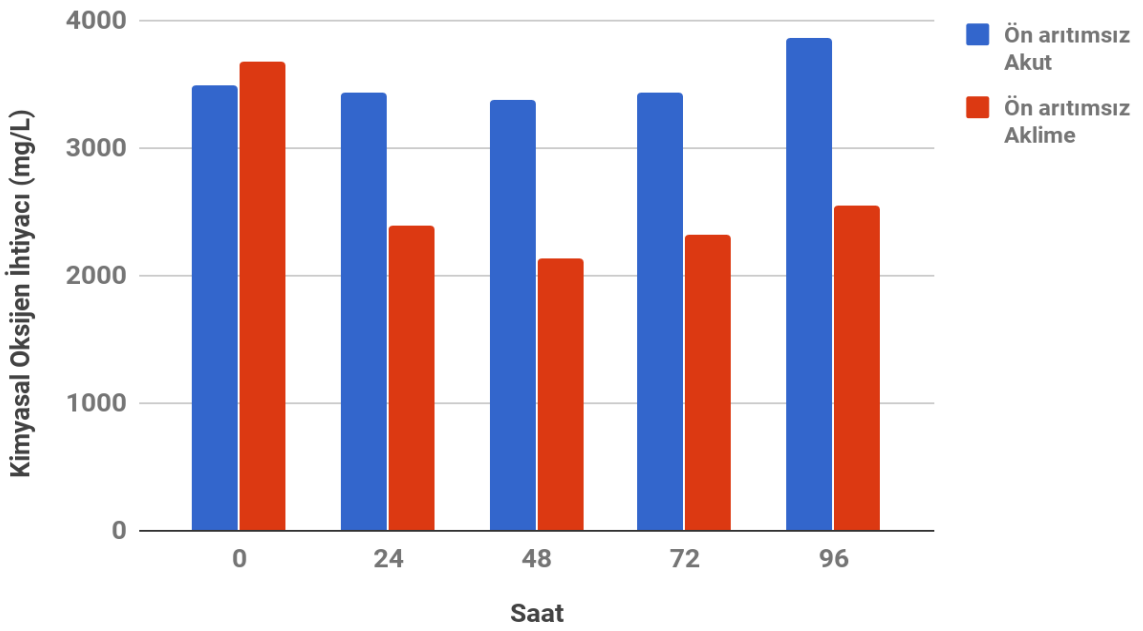
2,4-DCP ile aklime olmamış biyokütle ile yürütülen deneyler: 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP ile yürütülen anaerobik kesikli reaktörde elde edilen KOİ sonuçları Şekil 4.56'da verilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,4-DCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 48 saat sonunda %3 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktörde 96 saat sonunda % 86 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



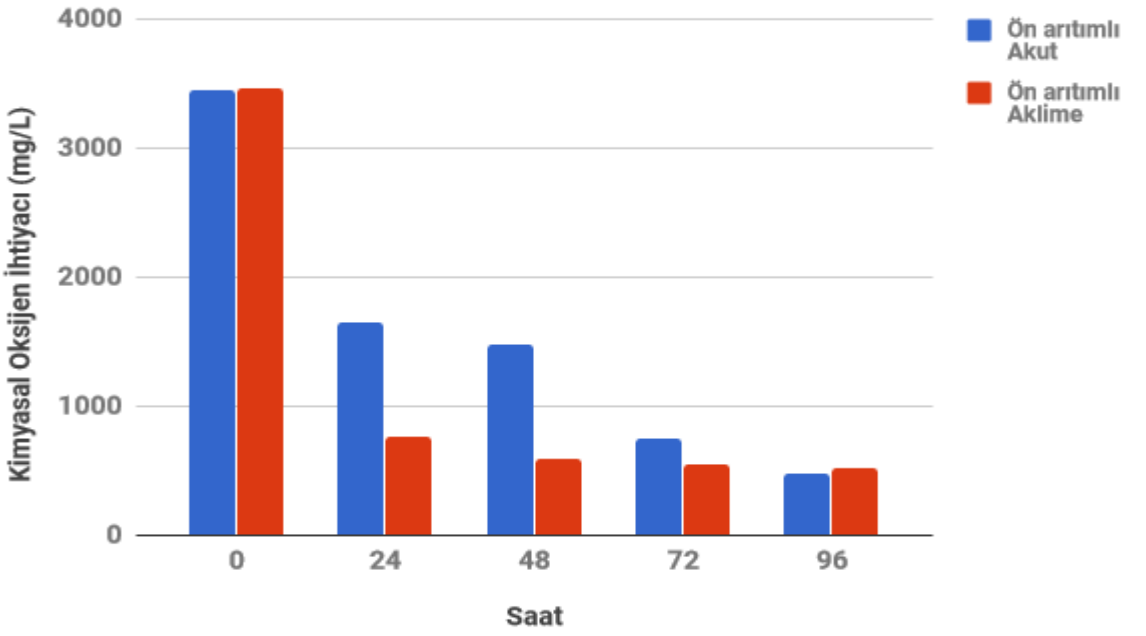
Şekil 4.56. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

Aklime Olmuş Aşı Çamuru üzerine etkisi İle Yürütülen Kesikli Deneyler; 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,4-DCP aklime edilmemiş biyokütle ile beslendiğinde 48. saatin sonunda biyokütlenin parçalanmasına neden olmuştur. Reaktör 48. saate gelene kadar %3 KOİ değerinde azalma mevcuttur. Aklime edilmiş çamur, 100 ppm ön arıtımsız 2,4-DCP ve asetat ile beslendiğinde 48 saat sonunda yaklaşık %42 KOİ giderim verimi elde edilmiştir, 48. saatin sonrasında biyokütlenin parçalanmasına neden olmuştur. Klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.57'de gösterilmiştir.

100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP aklime edilmemiş ve aklime edilmiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde 120 saat sonunda %85 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4 DCP ile, ön arıtımsız klorofenol içeren sonuçlar karşılaştırıldığında, aklime olmamış ve aklime olmuş reaktörlerde ön arıtım yapmanın reaktörün KOİ giderme verimini olumlu etkilediği görülmektedir. Klorofenollerleaklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde zamana bağlı KOİ değişimi Şekil 4.58'de gösterilmiştir.



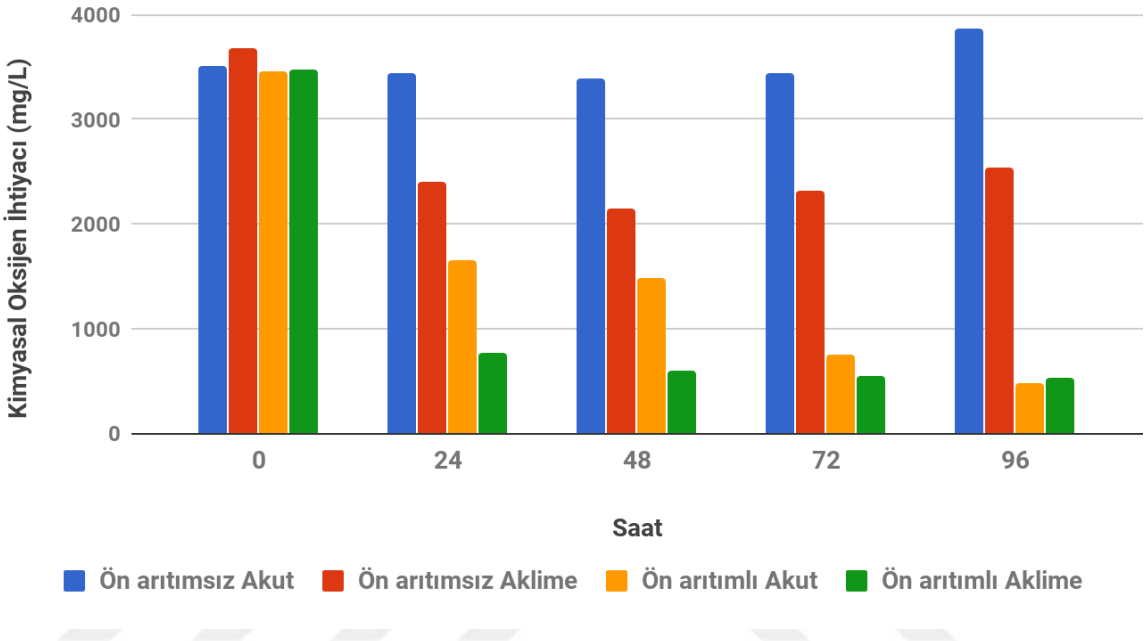
Şekil 4.57. Aklime edilmiş ve aklime edilmemiş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve ön arıtımsız 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi



Şekil 4.58. Aklime edilmiş ve aklime edilmemişbiyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere asetat ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP beslendiğinde KOİ değişimi

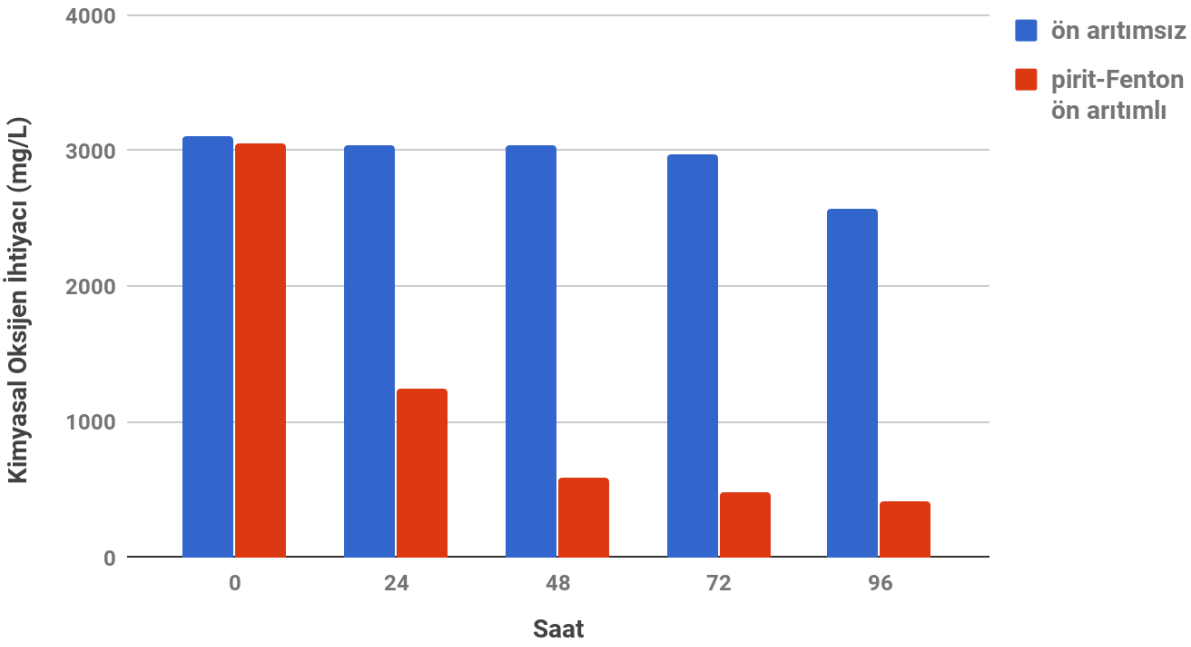
Şekil 4.59 Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. En iyi

KOİ giderim verimi (>%85); pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP akut ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP ile beslenen aklimize çamur içeren reaktörler ile elde edilmiştir. 2,4-DCP ve asetat içeren reaktörde, yüksek KOİ giderim verimi eldesinde ön arıtımın önemli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.59. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4-DCP 'nin, aklime ve aklime olmamış çamurda asetat giderimine etkisinin karşılaştırılması

2,4,6-TCP ile aklime olmamış biyokütle ile yürütülen deneyler: 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP ile yürütülen anaerobik kesikli reaktörde elde edilen KOİ sonuçları Şekil 4.60'da verilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda ön arıtımsız 2,4,6-TCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktöre beslendiğinde, 96 saat sonunda %17 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 100 ppm konsantrasyonunda pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP, aklime edilmemiş biyokütle içeren reaktörde 96 saat sonunda % 86 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.60. Asetat ile beslenen ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı 2,4,6-TCP reaktörün zaman bağlı KOİ değişiminin karşılaştırılması

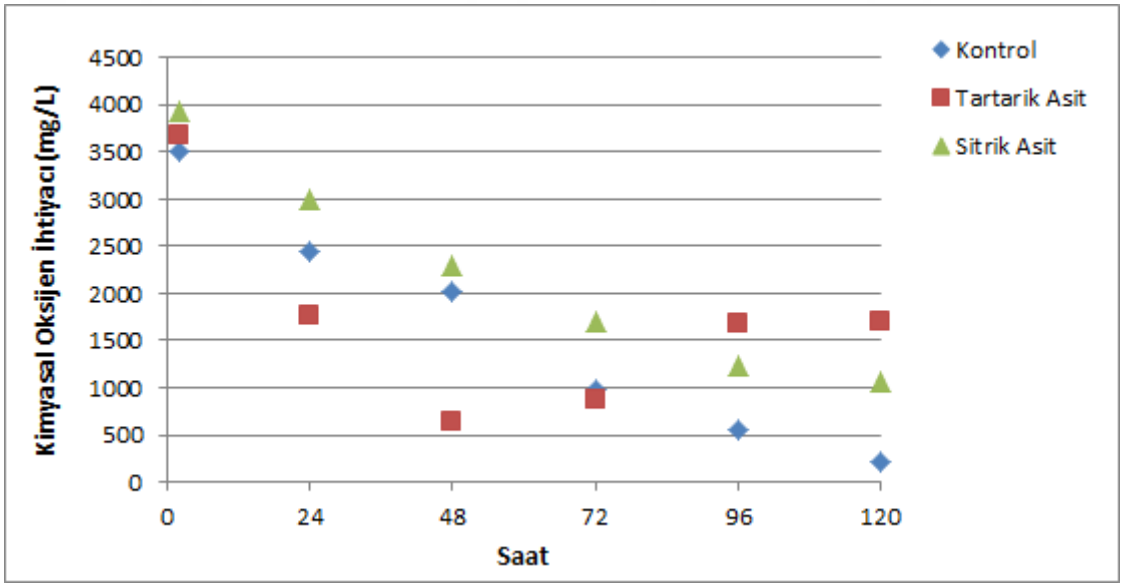
Çizelge 4.4'de aklime ve aklime olmamış çamurun kullanıldığı anaerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin KOİ giderim verimine etkisini karşılaştırmaktadır. Aklime olmamış biyokütle ile yürütülen anaerobik kesikli reaktör deneylerde ön arıtım, 2-CP hariç tüm klorofenol uygulanan reaktörlerde KOİ giderim verimini olumlu yönde etkilemiştir. Sırasıyla ön arıtımlı 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3-DCP ve 4-CP uygulanan reaktörlerde KOİ giderim verimi önemli düzeyde artmıştır. Ön arıtımsız 2,4-DCP aklime olmamış biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktöre beslendiğinde %3 giderim verimi elde edilirken, ön arıtım uygulanarak kesikli reaktöre beslendiğinde %86 giderim verimi elde edilmiştir. Ön arıtımsız ve ön arıtımlı 2,4-DCP ve 4-CP aklime olmuş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere beslendiğinde 2,4-DCP'de 48 saatin sonunda %42 giderim verimi elde edilmiş, ancak bu saatten sonra reaktörde KOİ artışı gözlenmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımı uygulanan 2,3-DCP reaktöre beslendiğinde %85 giderim verimi elde edilmiştir. Anaerobik sistemlerde aklimizasyondan ziyade, ön arıtım KOİ giderim veriminin artmasını sağlayan önemli bir unsurdur.

Çizelge 4.4.Aklime ve aklime olmamış çamurun kullanıldığı **a**naerobik kesikli reaktörlerde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin KOİ giderim verimine etkisinin karşılaştırılması

	KOİ Giderim Verimleri (%)			
	Aklime Olmamış Anaerobik Biyokütle		Aklime Olmuş Anaerobik Biyokütle	
	Ön arıtımsız	Pirit-Fenton Ön arıtımlı	Ön arıtımsız	Pirit-Fenton Ön arıtımlı
2-CP	48.saatin sonunda %81 KOİ giderimi, sonrasında KOİ artışı	120 saat sonunda %70 KOİ giderimi		
4-CP	48.saatin sonunda %78 KOİ giderimi, sonrasında KOİ artışı	96 saat sonunda %87 KOİ giderimi	120 saat sonunda %71 KOİ giderimi	120 saat sonunda %80 KOİ giderimi
2,3-DCP	48. saatin sonunda %23 KOİ giderimi, sonrasında KOİ artışı	72. saatin sonunda %73 KOİ giderimi		
2,4-DCP	48. saatin sonunda %3 KOİ giderimi,sonrasında KOİ artışı	96. saatin sonunda %86 KOİ giderimi	48.saatin sonunda %42 KOİ giderimi	96 saat sonunda %85 KOİ giderimi
2,4,6-TCP	96.saatin sonunda %17 KOİ giderimi	96. saatin sonunda %86 KOİ giderimi		

4.2.5.Sitrik Asit ve Tartarik Asit Kesikli Deneyleri

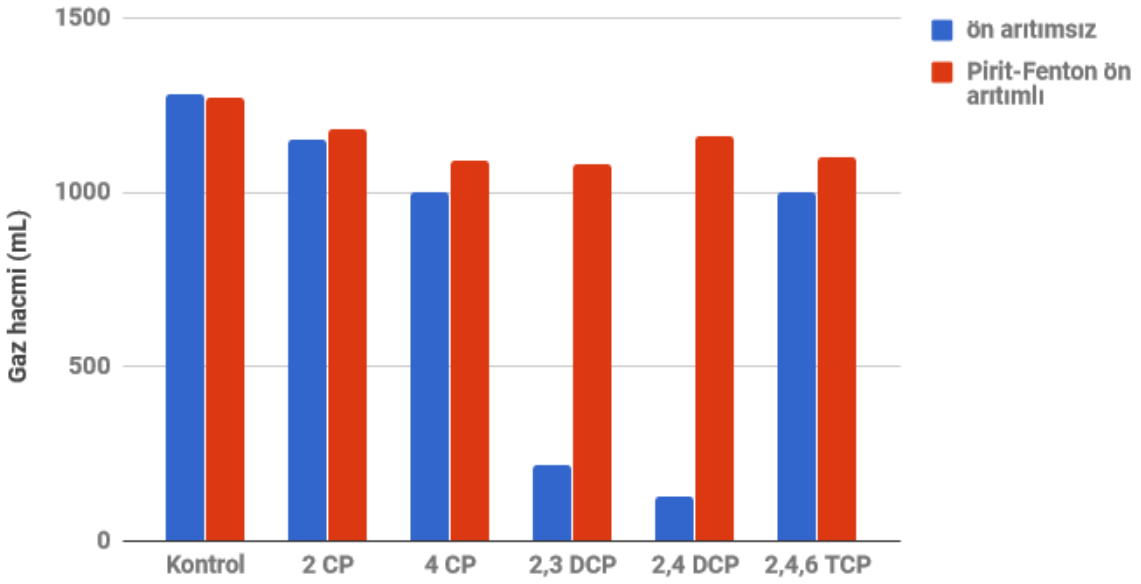
Pirit-Fenton sürekli akımlı kolon ön arıtım deneyleri kapsamında, sitrik asit ve tartarik asit piritin yüzeyini daha uzun kullanımını sağlamak için kullanılmıştır. Bu asitlerin kullanıldığı ön arıtılmış 2,4-DCP içeren atıksuyun anaerobik kesikli reaktörlere etkisini anlamak için deneyler yürütülmüştür. Anaerobik şartlar altında karbon kaynağı (asetat) ve organik asit (tartarik-sitrik) varlığında 120 saat boyunca kesikli reaktörler işletilmiştir. Tartarik asit ön arıtımlı 2,4-DCP içeren reaktörün giderim verimini geliştirirken, sitrik asit tartarik asit kadar olumlu bir etki göstermemiştir. Şekil 4.61.'de pirit-Fenton kolon ön arıtım deneyi sonunda anaerobik kesikli reaktörde organik asitlerin zamana bağlı KOİ konsantrasyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Pirit-Fenton kolon ön arıtım deneyi sonunda anaerobik kesikli reaktörde organik asitlerin zamana bağlı KOİ konsantrasyonu

4.2.6.Biyogaz

Anaerobik şartlar altında karbon kaynağı (asetat) varlığında 120 saat boyunca kesikli reaktörlerde oluşan biyogazın miktarıtespit edilmiştir. Kontrol reaktöründe karbon kaynağı olarak sadece asetat kullanılmıştır. 100 ppm ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin anaerobik kesikli reaktörlerde 120 saat sonundaki toplam gaz hacmi Şekil 4.62'de gösterilmiştir.



Şekil 4.62. Ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin anaerobik kesikli reaktörlerde 120 saat sonundaki toplam gaz hacmi

Şekil 4.62'de gösterildiği üzere pirit-Fenton ön arıtım işlemi anaerobik kesikli rektörlerde biyokütleyi olumlu yönde etkilemiştir. Ancak tek klor bağına sahip 2-CP ve 4-CP için pirit-Fenton ön arıtımı ile ön arıtımsız reaktörler arasında biyogaz hacminde belirgin bir fark gözlenmemiştir. İki bağa sahip klorofenol bileşiklerinde (2,3-DCP ve 2,4-DCP) için pirit-Fenton ön arıtımı daha önemli hale gelmiştir. 2,4,6-TCP için ise suda çözünürlüğün az olması nedeniyle toplam biyogaz hacminde ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı reaktörlerde yakın değerler elde edilmiştir.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenton prosesi biyolojik olarak arıtılamayan ancak organik madde içeriğine sahip atıksuların arıtımında ön veya tam arıtım yöntemi olarak kullanılmakta, ancak bu prosesin işletme maliyeti, çamur oluşumu vb. dezavantajları nedeniyle gerçek ölçekli sistemlere uygulanması zordur. Bu nedenle, son yıllarda farklı atıksular için modifiye Fenton prosesleri test edilerek, klasik yöntemin bu dezavantajlarının giderilmesi hedeflenmiştir. Özellikle bu prosesin, biyolojik arıtma sistemlerinde toksisiteye neden olan klorofenollere uygulanması ile biyolojik sistemlerdeki verime etkisinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, tez kapsamında, modifiye pirit-Fenton yöntemi farklı klorofenol içeren sentetik atıksulara uygulanarak, çıkış atıksuyunun aerobik ve anaerobik biyolojik sistemlerde verimliliği kesikli / ardışık kesikli reaktörlerde test edilmiştir. Ayrıca, pirit-Fenton ön arıtımı, klorofenol içeren bir ilaç endüstrisinin gerçek ölçekli arıtma tesisi girişinden alınan atıksuya uygulanarak bu prosesin etkinliği aerobik ardışık kesikli reaktörlerle ile irdelenmiştir. Biyokütlenin klorofenollere aklimizasyonunun aerobik ve anaerobik kesikli reaktörlerde giderime etkisi araştırılan bir konudur. Pirit-Fenton prosesinde pirit yüzeyindeki demiri çözünürlüğünü artırmak için kullanılan sitrik asit ve tartarik gibi organik asitlerin aerobik/anaerobik kesikli reaktörlere etkisi de incelenmiştir.

Biyolojik sistemlerin etkinliğini daha iyi analiz etmek amacıyla uçuculuk ve çamura tutunma deneyleri yapılmıştır. Aerobik koşullar altında, bazı klorofenollerin sudaki konsantrasyonunda uçuculuk özellikleri nedeniyle yüksek değişimler gözlenirken bazılarında değişim gözlenmemiştir. Aerobik reaktörlerde 2 CP'nin en fazla uçuculuk özelliği gösteren klorofenol olduğu, 4-CP ve 2,4,6- TCP nin ise uçuculuk özelliğinin olmadığı görülmektedir. Anaerobik sistemlerde yürütülen uçuculuk deneylerinde klorofenollerin uçuculuk özellik göstermediği tespit edilmiştir.

Aerobik koşullar altında çamura tutunma deneylerinde sudaki klorofenol konsantrasyonunda zamana bağlı belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Klorofenoller, ek karbon kaynağı bulunmayan reaktörlere beslendiğinde, bir süre sonra KOİ ve TOK konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. 3. saatte tek bağlı klorofenolik bileşiklerde (2-CP ve 4-CP) KOİ ve TOK artışı meydana gelmezken çoklu bağa sahip klorofenol bileşiklerinde (2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) yüksek bir artış tespit edilmiştir. Tek bağa sahip klorofenol bileşiklerinde KOİ ve TOK artışı 5.saat sonunda meydana gelmiştir. Ön arıtımsız klorofenol ile beslenen reaktörlerde bakteri hücrelerinin parçalanması nedeniyle

KOİ artışı gözlenirken, pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenol içeren atıksu ile beslenen reaktörlerde bu etki oldukça sınırlı olarak gözlenmiştir. Bu durum, klorofenollere pirit-Fenton ön arıtımı uygulanmasının, biyokütleye toksik etkiyi önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Ön arıtımsız klorofenoller ile işletilen reaktör sonuçları incelendiğinde aerobik biyokütleye en büyük etkiyi sırasıyla 2,4-DCP, 2,3-DCP ve 2,4,6 TCP yapmıştır. Anaerobik reaktörde çamura tutunma kontrol deneylerinde klorofenollerin çamura adsorbe olduğu belirlenmiştir. En fazla çamura tutunan klorofenoller 2-CP ve 2,3-DCP' dir. 2,4,6-TCP çamura diğer klorofenollerle karşılaştırıldığında daha az adsorbe (%21) olmaktadır. 4-CP ve 2,4-DCP'ün çamura tutunma yüzdeleri daha az olmasına rağmen reaktörde daha fazla toksik etki gösterip KOİ artışına neden olmuştur.

Aerobik ve anaerobik kesikli reaktörlerde organik madde giderim verimine ön arıtımsız ve pirit-Fenton ön arıtımlı klorofenollerin etkisi, aklime ve aklime olmayan biyokütle ile incelenmiştir. Biyolojik reaktörlerde kolay parçalanabilir karbon kaynakları (glükoz veya asetat) kullanılmıştır.

Aerobik sistemde ön arıtımsız ve aklime edilmemiş biyokütleye sahip kesikli reaktörde 2,4-DCP hariç diğer klorofenol bileşiklerinde KOİ artışı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni klorofenolün biyokütlenin hücre yapısını bozarak parçalamasıdır. Pirit-Fenton ön arıtım işlemi sonrasında aklime olmamış biyokütle ile yürütülen aerobik kesikli reaktörlerde ise KOİ artışı gözlenmediği gibi, sistemde KOİ giderim verimleri elde edilebilmiştir. Ön arıtmlı aklime olmamış biyokütle ile yapılan giderim deneylerinde, klorofenoller içerisinde en yüksek giderim verimi 2,4-DCP'e (%75) aittir. Daha sonra en yüksek giderim verimleri sırasıyla 2-CP (%40), 4-CP (%40) ve 2,4,6-TCP (%31) için bulunmuştur. En düşük KOİ giderim verimi ise 2,3-DCP (%6)'e aittir. Aklime olmamış biyokütle içeren aerobik kesikli reaktör sonuçları; pirit-Fenton ön arıtımın etkisinin çalışmada kullanılan klorofenolik bileşiklerinin türüne bağlı olarak farklılık gösterdiğine işaret etmektedir. Ön arıtım, en iyi sonucu 2,4-DCP için vermiştir. Ön arıtımın etkisinin sınırlı olduğu klorofenol ise 2,3-DCP'dir.

Ek karbon kaynağı (glükoz) varlığında aerobik kesikli giderim deneyleri klorofenollere aklime edilmiş biyokütle ile tekrarlanmıştır. Ön arıtımsızaklime olmuş biyokütle ile işletilen aerobik kesikli reaktörlerde KOİ giderim verimleri>%80 ile 2-CP; %75 ile 2,4-DCP; %61 ile 4-CP; %56 ile 2,4,6-TCP ve %46 ile 2,3-DCP şeklindedir.Pirit-Fenton ön arıtım sonrası aklime olmuş biyokütle ile işletilen aerobik kesikli reaktörlerde KOİ giderim verimleri >%80 ile 2-CP ve 2,4,6-TCP; %78 ile 2,4-DCP; %73 ile 4-CP ve son olarak %62 ile 2,3-DCP şeklindedir. Aklime biyokütle ile ön arımsız ve pirit-Fenton

ön arıtımlı klorofenollerle yürütülen aerobik kesikli reaktör sonuçları, aklimizasyonun biyokütlenin organik madde giderimine birinci derecede olumlu etki gösterdiğini, ancak ön arıtımın 2-CP ve 2,4-DCP hariç 4-CP, 2,3-DCP, 2,4,6-TCP klorofenolleri için daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Anaerobik kesikli reaktörlere ön arıtımsız klorofenoller asetat varlığında beslendiğinde tek bağlı (2-CP ve 4-CP) hariç klorofenollerde KOİ giderim verimi oldukça azdır. Pirit-Fenton ön arıtım işlemi uygulanan klorofenoller aklime olmamış anaerobik kesikli reaktörlere beslendiğinde, tek bağlı klorofenol bileşikleri (2-CP ve 4-CP) içeren reaktörlerde asetat giderimine ön arıtımın olumlu yönde etkisi olmamıştır.Bunun nedeni tek klor bağına sahip fenolik bileşiklerin pirit-Fenton ön arıtım sonrası oluşan yan ürünlerin anaerobik biyokütleye olumsuz etkisi olmuş olabilir. Ancak pirit-Fenton ön arıtımının 2,3-DCP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP gibi iki ve üç bağa sahip klorofenolleri içeren sentetik atıksuya uygulanması, anaerobik kesikli reaktörlerde asetat giderimine olumlu katkısı olmuştur.

Aklime olmamış biyokütle ile yürütülen anaerobik kesikli reaktör deneylerde ön arıtım, 2-CP hariç tüm klorofenol uygulanan reaktörlerde KOİ giderim verimini olumlu yönde etkilemiştir. Sırasıyla ön arıtımlı 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3-DCP ve 4-CP uygulanan reaktörlerde KOİ giderim verimi önemli düzeyde artmıştır. Ön arıtımsız 2,4-DCP aklime olmamış biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktöre beslendiğinde %3 giderim verimi elde edilirken, ön arıtım uygulanarak kesikli reaktöre beslendiğinde %86 giderim verimi elde edilmiştir. Ön arıtımsız ve ön arıtımlı 2,4-DCP ve 4-CP aklime olmuş biyokütle içeren anaerobik kesikli reaktörlere beslendiğinde 2,4-DCP'de 48 saatin sonunda %42 giderim verimi elde edilmiş, ancak bu saatten sonra reaktörde KOİ artışı gözlenmiştir. Pirit-Fenton ön arıtımı uygulanan 2,3-DCP reaktöre beslendiğinde %85 giderim verimi elde edilmiştir. Anaerobik sistemlerde aklimizasyondan ziyade, ön arıtım KOİ giderim veriminin artmasını sağlayan önemli bir unsurdur.

Sentetik atıksu ile yapılan kesikli reaktör deneylerine ek olarak, pirit-Fenton ön arıtımının etkinliği endüstriyel bir ilaç fabrikasından alınan gerçek atıksu (yaklaşık KOİ'si 500 mg/L ve 2 ppm 4-CP içeren) ile aerobik kesikli/ardışık kesikli reaktörlerde test edilmiştir. Düşük klorofenol içerdiği için KOİ giderim verimi açısından pirit-Fenton ön arıtımının belirgin bir etkinliği tespit edilememiştir. Ön arıtımsız ve ön arıtımlı gerçek atıksu ile beslenen ardışık kesikli reaktörlerde yaklaşık %80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Ancak ön arıtımsız reaktörde biyokütle artışı çok sınırlı gerçekleşmiştir. Ön arıtımlı gerçek atıksu ile beslenen reaktörde biyokütle artışı daha belirgin tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, klorofenolik bileşiklerin tekil etkisi fenton-pirit/biyoloijk proseslerde denenmiştir. İleride yapılacak çalışmalar, klorofenollerin ikili/çoklu etkileri ve farklı konsantrasyonları denenerek yapılmalıdır. Aerobik ve anaerobik prosesler sırasında klorofenol ara ürünlerin akıbetinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Ayrıca ön arıtımsız ve ön arıtımlı atıksu ile beslenen biyoreaktörlerin mikrobiyal ekolojisi moleküler teknikler kullanılarak tanımlanması biyolojik reaktörlerin dinamiğinin daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

AbeK., Tanaka K. 1997. Fe3+ and UV-Enhanced Ozonation of Chlorophenolic Compounds in Aqueous Medium. Chemosphere, 35(12), 2837-2847.

Al Momani, F., Sans C., Contreras S., Esplugas S. 2006. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by Combining Photo-Assisted Fenton Reaction and Biological Treatment. Water environment research, 78(6), 590.

Ammar S., Oturan M. A., Labiadh L., Guersalli A., Abdelhedi R., Oturan N., Brillas E. 2015. Degradation of Tyrosol by a Novel Electro-Fenton Process Using Pyrite as Heterogeneous Source of Iron Catalyst. Water research, 74, 77-87.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. Catalysis Today, 53(1), 51-59.

Annachhatre A. P., Gheewala S. H. 1996. Biodegradation of Chlorinated Phenolic Compounds. Biotechnology Advances, 14(1), 35-56.

Arienzo M. 1999. Oxidizing 2, 4, 6-Trinitrotoluene with Pyrite-H2O2 Suspensions. Chemosphere, 39(10), 1629-1638.

Atuanya E. I., Purohit H. J., Chakrabarti T. 2000. Anaerobic and Aerobic Biodegradation of Chlorophenols Using UASB and ASG Bioreactors. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 16(1), 95-98.

Bae S., Kim D., Lee W. 2013. Degradation of Diclofenac by Pyrite Catalyzed Fenton Oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 134, 93-102.

Balcioglu I. A., Arslan I. 1998. Application of Photocatalytic Oxidation Treatment to Pretreated and Raw Effluents from the Kraft Bleaching Process and Textile Industry. Environmental Pollution, 103(2-3), 261-268.

Balcıoğlu I. A., Cecen F. 1999. Treatability of Kraft Pulp Bleaching Wastewater by Biochemical and Photocatalytic Oxidation. Water Science and Technology, 40(1), 281-288.

Balfanz J., Rehm H. J. 1991. Biodegradation of 4-chlorophenol by Adsorptive Immobilized Alcaligenes sp. A 7-2 in Soil. Applied Microbiology and

Biotechnology, 35(5), 662-668.

Balmer M. E., Sulzberger B. 1999. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. Environmental Science and Technology, 33(14), 2418-2424.

Banerjee S., Howard P. H., Rosenberg A. M., Dombrowski A. E., Sikka H., Tullis D. L. 1984. Development of a General Kinetic Model for Biodegradation and its Application to Chlorophenols and Related Compounds. Environmental Science and Technology, 18(6), 416-422.

Bajaj M., Gallert C., Winter J. 2008. Anaerobic Biodegradation of High Strength 2-chlorophenol-containing Synthetic Wastewater in a Fixed Bed Reactor. Chemosphere, 73(5), 705-710.

Barhoumi N., Labiadh L., Oturan M. A., Oturan N., Gadri A., Ammar S., Brillas E. 2015. Electrochemical Mineralization of the Antibiotic Levofloxacin by Electro-Fenton-pyrite Process. Chemosphere, 141, 250-257.

Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Rubio F. J., Leal A. I. 2001. The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of p-hydroxy Phenylacetic Acid in Aqueous Solutions. Water Research, 35(5), 1338-1343.

Beun J. J., Van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J. 2002. Aerobic Granulation in a Sequencing Batch Airlift Reactor. Water Research, 36(3), 702-712.

Brillas E., Calpe J. C., Casado J. 2000. Mineralization of 2, 4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. Water Research, 34(8), 2253-2262.

Bulbul M. S., Kantar C., Keskin, S. 2016. Role of Major Groundwater Ions on Reductive Cr (VI) Immobilization in Subsurface Systems with Pyrite. Water, Air, and Soil Pollution, 227(3), 72.

Caldeira M., Heald S. C., Carvalho M. F., Vasconcelos I., Bull A. T., Castro P. M., 1999. 4-Chlorophenol Degradation by a Bacterial Consortium: Development of a Granular Activated Carbon Biofilm Reactor. Applied Microbiology and Biotechnology, 52(5), 722-729.

Carucci A., Milia, S., De Gioannis G., Piredda M. 2008. Acetate-Fed Aerobic Granular

Sludge for the Degradation of Chlorinated Phenols. Water Science and Technology, 58(2), 309-315.

Carucci A., Milia S., De Gioannis G., Piredda M. 2009. Acetate-Fed Aerobic Granular Sludge for the Degradation of 4-chlorophenol. Journal of Hazardous Materials, 166(1), 483-490.

Catrinescu C., Arsene D., Apopei P., Teodosiu C. 2012. Degradation of 4-chlorophenol from Wastewater Through Heterogeneous Fenton and Photo-Fenton Process, Catalyzed by Al–Fe PILC. Applied Clay Science, 58, 96-101.

Chamarro E., Marco A., Esplugas S. 2001. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. Water research, 35(4), 1047-1051.

Chang C. C., Tseng S. K., Chang C. C., Ho C. M. 2003. Reductive Dechlorination of 2-chlorophenol in a Hydrogenotrophic, Gas-permeable, Silicone Membrane Bioreactor. Bioresource Technology, 90(3), 323-328.

Che H., Lee W. 2011. Selective Redox Degradation of Chlorinated Aliphatic Compounds by Fenton Reaction in Pyrite Suspension. Chemosphere, 82(8), 1103-1108.

Che H., Bae S., Lee W. 2011 . Degradation of Trichloroethylene by Fenton Reaction in Pyrite Suspension. Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 1355-1361.

Chiou C. T., Schmedding D. W., Manes M. 2005. Improved Prediction of Octanol− Water Partition Coefficients from Liquid− Solute Water Solubilities and Molar Volumes. Environmental Science and Technology, 39(22), 8840-8846.

Cohn C. A., Mueller S., Wimmer E., Leifer N., Greenbaum S., Strongin D. R., Schoonen M. A. 2006. Pyrite-Induced Hydroxyl Radical Formation and its Effect on Nucleic Acids. Geochemical Transactions, 7(1), 3.

Czaplicka M. 2004. Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment. Science of the Total Environment, 322(1-3), 21-39.

De Heredia J. B., Torregrosa J., Dominguez J. R., Peres J. A. 2001. Kinetic Model for Phenolic Compound Oxidation by Fenton's Reagent. Chemosphere, 45(1), 85-90.

Detomaso A., Lopez A., Lovecchio G., Mascolo G., Curci R. 2003. Practical Applications of the Fenton Reaction to the Removal of Chlorinated Aromatic Pollutants.

Environmental Science and Pollution Research, 10(6), 379.

Dietrich G., Winter J. 1990. Anaerobic Degradation of Chlorophenol by an Enrichment Culture. Applied Microbiology and Biotechnology, 34(2), 253-258.

Duan F., Yang Y., Li Y., Cao H., Wang Y., Zhang Y. 2014. Heterogeneous Fenton-like Degradation of 4-chlorophenol Using Iron/Ordered Mesoporous Carbon Catalyst. Journal of Environmental Sciences, 26(5), 1171-1179.

Duesterberg C. K., Cooper W. J., Waite T. D. 2005. Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen. Environmental Science and Technology, 39(13), 5052-5058.

Eker S., Kargi F. 2006. Biological Treatment of Para-chlorophenol Containing Synthetic Wastewater Using Rotating Brush Biofilm Reactor. Journal of Hazardous Materials, 135(1-3), 365-371.

Eker S., Kargi F. 2006. Hydraulic Residence Time Effects on Performance of an Activated Sludge Unit Treating Wastewater Containing Dichlorophenol. Water Environment Research, 78(7), 686-690.

El-Naas M. H., Mousa H. A., El Gamal M. 2017. Microbial Degradation of Chlorophenols. In Microbe-Induced Degradation of Pesticides (pp. 23-58). Springer, Cham.

Fahr K., Wetzstein H. G., Grey R., Schlosser D. 1999. Degradation of 2, 4-Dichlorophenol and Pentachlorophenol by Two Brown Rot Fungi. FEMS Microbiology Letters, 175(1), 127-132.

Farrell A., Quilty B. 1999. Degradation of Mono-Chlorophenols by a Mixed Microbial Community via a Meta-Cleavage Pathway. Biodegradation, 10(5), 353-362.

FarrellA., Quilty B. 2002. The Enhancement of 2-Chlorophenol Degradation by a Mixed Microbial Community When Augmented with Pseudomonas Putida CP1. Water Research, 36(10), 2443-2450.

Fava F., Armenante P. M., Kafkewitz D. 1995. Aerobic Degradation and Dechlorination of 2–Chlorophenol, 3-Chlorophenol and 4-chlorophenol by a Pseudomonas Pickettii Strain. Letters in Applied Microbiology, 21(5), 307-312.

Field J. A., Sierra-Alvarez R. 2008. Microbial Degradation of Chlorinated Phenols.

Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 7(3), 211-241.

Furukawa K. 2006. Oxygenases and Dehalogenases: Molecular Approaches to Efficient Degradation of Chlorinated Environmental Pollutants. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 70(10), 2335-2348.

Georgi A., Schierz A., Trommler U., Horwitz C. P., Collins T. J., Kopinke F. D. 2007. Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range. Applied Catalysis B: Environmental, 72(1-2), 26-36.

Goel M., Chovelon J. M., Ferronato C., Bayard R., Sreekrishnan T. R. 2010. The Remediation of Wastewater Containing 4-Chlorophenol Using Integrated Photocatalytic and Biological Treatment. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 98(1), 1-6.

Gómez-Acata S., Vital-Jácome M., Pérez-Sandoval M. V., Navarro-Noya,Y. E., Thalasso F., Luna-Guido M., Dendooven L. 2018. Microbial Community Structure in Aerobic and Fluffy Granules Formed in a Sequencing Batch Reactor Supplied with 4-chlorophenol at Different Settling Times. Journal of Hazardous Materials, 342, 606-616.

Guo R., Liang X., Chen J., Wu W., Zhang Q., Martens D., Kettrup A. 2004. Prediction of Soil Organic Carbon Partition Coefficients by Soil Column Liquid Chromatography. Journal of Chromatography A, 1035(1), 31-36.

Hall E. R., Randle W. G. 1994. Chlorinated Phenolics Removal from Bleached Kraft Mill Wastewater in Three Secondary Treatment Processes. Water Science and Technology, 29(5-6), 177-187.

Häggblom M., 1990. Mechanisms of Bacterial Degradation and Transformation of Chlorinated Monoaromatic Compounds. Journal of Basic Microbiology, 30(2), 115-141.

Ivanciuc T., Ivanciuc O., Klein D. J. 2006. Prediction of Environmental Properties for Chlorophenols with Posetic Quantitative Super-Structure/Property Relationships (QSSPR).International Journal of Molecular Sciences, 7(9), 358-374.

Kantar C., Bulbul M. S. 2016. Effect of pH-buffering on Cr (VI) Reduction with Pyrite in the Presence of Various Organic Acids: Continuous-flow Experiments. Chemical

Engineering Journal, 287, 173-180.

Karci A. 2014. Degradation of Chlorophenols and Alkylphenol Ethoxylates, Two Representative Textile Chemicals, in Water by Advanced Oxidation Processes: The State of the Art on Transformation Products and Toxicity. Chemosphere, 99, 1-18.

Kargi F., Eker S., Uygur A. 2005. Biological Treatment of Synthetic Wastewater Containing 2, 4 Dichlorophenol (DCP) in an Activated Sludge Unit. Journal of Environmental Management, 76(3), 191-196.

Kastanek F., Maleterova Y., Kastanek P. 2007. Combination of Advanced Oxidation and/or Reductive Dehalogenation and Biodegradation for the Decontamination of Waters Contaminated with Chlorinated Organic Compounds. Separation Science and Technology, 42(7), 1613-1625.

Khabbaz M., Entezari, M. H. 2017. Degradation of Diclofenac by Sonosynthesis of Pyrite Nanoparticles. Journal of Environmental Management, 187, 416-423.

Khataee A., Gholami P., Sheydaei M. 2016. Heterogeneous Fenton Process by Natural Pyrite for Removal of a Textile Dye from Water: Effect of Parameters and Intermediate Identification. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 58, 366-373.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V. 2000. Mechanism and Kinetics of the OH-radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl-). Environmental Science and Technology, 34(11), 2162-2168.

Kriegman-King M. R., Reinhard M. 1994. Transformation of Carbon Tetrachloride by Pyrite in Aqueous Solution. Environmental Science and Technology, 28(4), 692-700.

Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J. 1999. Characteristics of p-chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent. Water Research, 33(9), 2110-2118.

Lee W., Batchelor B. 2002. Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite. Environmental Science and Technology, 36(23), 5147-5154.

Liang C., Guo Y. Y., Chien Y. C., Wu Y. J. 2010. Oxidative Degradation of MTBE by

Pyrite-Activated Persulfate: Proposed Reaction Pathways. Industrial and Engineering Chemistry Research, 49(18), 8858-8864.

Lipczynska-Kochany E., Kochany J. 2008. Effect of Humic Substances on the Fenton Treatment of Wastewater at Acidic and Neutral pH. Chemosphere, 73(5), 745-750.

Liu W., Hu E., Jiang H., Xiang Y., Weng Z., Li M., Wang H. 2016. A Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Catalyst Based on Pyrite-structured Cobalt Phosphosulfide. Nature Communications, 7, 10771.

Matta R., Hann K., Chiron S. 2007. Fenton-Like Oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene Using Different Iron Minerals. Science of the Total Environment, 385(1-3), 242-251.

Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L. 2017. Removal of Pharmaceuticals from Water by Homo/Heterogonous Fenton-Type Processes–A Review. Chemosphere, 174, 665-688.

Mogyorósi K., Farkas A., Dékány I., Ilisz I., Dombi A. 2002. TiO2-Based Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol Adsorbed on Hydrophobic Clay. Environmental Science and Technology, 36(16), 3618-3624.

Mondal P. K., Sabir S. 2011. Bioremediation of 2-Chlorophenol Containing Wastewater by Aerobic Granules-kinetics and Toxicity. Journal of Hazardous Materials, 190(1-3), 222-228.

Monsalvo V. M., Mohedano A. F., Casas J. A., Rodriguez J. J. 2009. Cometabolic Biodegradation of 4-Chlorophenol by Sequencing Batch Reactors at Different Temperatures. Bioresource Technology, 100(20), 4572-4578.

Neyens E., Baeyens J. 2003. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Hazardous Materials, 98(1-3), 33-50.

Olaniran A. O., Igbinosa E. O. 2011. Chlorophenols and Other Related Derivatives of Environmental Concern: Properties, Distribution and Microbial Degradation Processes. Chemosphere, 83(10), 1297-1306.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination—a Review. Science of the Total Environment, 409(20), 4141-4166.

Pham H. T., Suto K., Inoue C. 2009. Trichloroethylene Transformation in Aerobic Pyrite Suspension: Pathways and Kinetic Modeling. Environmental Science and Technology, 43(17), 6744-6749.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S. 2004. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review. Applied Catalysis B: Environmental, 47(4), 219-256.

Peternel I., Koprivanac N., Grcic I. 2012. Mineralization of p-chlorophenol in Water Solution by AOPs Based on UV Irradiation. Environmental Technology, 33(1), 27-36.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S. 2004. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review. Applied Catalysis B: Environmental, 47(4), 219-256.

Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A. 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(1), 1-84.

Poerschmann J., Trommler U., Górecki T., Kopinke F. D. 2009. Formation of Chlorinated Biphenyls, Diphenyl Ethers and Benzofurans as a Result of Fenton-Driven Oxidation of 2-chlorophenol. Chemosphere, 75(6), 772-780.

Poyatos J.M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., 2009. Advanced Oxidation Processes For Wastewater 55 Treatment: State Of the Art. Water Air and Soil Pollution, 205(1), Pp. 187-204.

Pulgarin C., Peringer P., Albers P., Kiwi J. 1995. Effect of Fe-ZSM-5 Zeolite on the Photochemical and Biochemical Degradation of 4-Nitrophenol. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 95(1), 61-74.

Quan X., Shi H., Liu H., Wang J., Qian Y. 2004. Removal of 2, 4-Dichlorophenol in a Conventional Activated Sludge SystemThrough Bioaugmentation. Process Biochemistry, 39(11), 1701-1707.

Ruppert G., Bauer R., Heisler G. 1994. UV-O3, UV-H2O2, UV-TiO2 and the Photo-Fenton Reaction-Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Chemosphere, 28(8), 1447-1454.

Sahinkaya E., Dilek F. 2002. Effects of 2, 4-Dichlorophenol on Activated Sludge. Applied Microbiology and Biotechnology, 59(2-3), 361-367.

Sanchis S., Polo A. M., Tobajas M., Rodriguez J. J., Mohedano A. F. 2013. Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Coupled Fenton and Biological Oxidation. Chemosphere, 93(1), 115-122.

Sattler C., De Oliveira L., Tzschirner M., Machado A. E. H. 2004. Solar Photocatalytic Water Detoxification of Paper Mill Effluents. Energy, 29(5-6), 835-843.

Sauleda R., Brillas E. 2001. Mineralization of Aniline and 4-Chlorophenol in Acidic Solution by Ozonation Catalyzed with Fe2+ and UVA Light. Applied Catalysis B: Environmental, 29(2), 135-145.

Schoonen M. A., Harrington A. D., Laffers R., Strongin D. R. 2010. Role of Hydrogen Peroxide and Hydroxyl Radical in Pyrite Oxidation by Molecular Oxygen. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(17), 4971-4987.

Scott J. P., Ollis D. F. 1995. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations. Environmental Progress and Sustainable Energy, 14(2), 88-103.

Seol Y., Javandel I. 2008. Citric Acid-Modified Fenton's Reaction for the Oxidation of Chlorinated Ethylenes in Soil Solution Systems. Chemosphere, 72(4), 537-542.

TangW. Z., Huang C. P. 1996. 2, 4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. Environmental Technology, 17(12), 1371-1378.

Teel A. L., Watts R. J. 2002. Degradation of Carbon Tetrachloride by Modified Fenton's Reagent. Journal of Hazardous Materials, 94(2), 179-189.

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S. S., Balta T. H., Ceribasi I. H., Sanin F. D., Yetis U. 2006. Use of Fenton Oxidation to Improve the Biodegradability of a Pharmaceutical Wastewater. Journal of Hazardous Materials, 136(2), 258-265.

Toor R., Mohseni M. 2007. UV-H2O2 Based AOP and its Integration with Biological Activated Carbon Treatment for DBP Reduction in Drinking Water. Chemosphere, 66(11), 2087-2095.

Trapido M., Veressinina Y., Munter R. 1998. Advanced Oxidation Processes for

Degradation of 2, 4-Dichlo-and 2, 4-Dimethylphenol. Journal of Environmental Engineering, 124(8), 690-694.

Ürken O., 2018. Bazı Klorofenol Bileşiklerinin Modifiye Fenton Prosesi ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.

Valli K., Gold M. H. 1991. Degradation of 2, 4-Dichlorophenol by the Lignin-degrading Fungus Phanerochaete Chrysosporium. Journal of Bacteriology, 173(1), 345-352.

Vilhunen S., Sillanpää M. 2010. Recent Developments in Photochemical and Chemical AOPs in Water Treatment: a Mini-Review. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 9(4), 323-330.

Vinod A. V., Reddy G. V. 2006. Mass Transfer Correlation for Phenol Biodegradation in a Fluidized Bed Bioreactor. Journal of Hazardous Materials, 136(3), 727-734.

Wang S. G., Liu X. W., Zhang H. Y., Gong W. X., Sun X. F., Gao B. Y. 2007. Aerobic Granulation for 2, 4-Dichlorophenol Biodegradation in a Sequencing Batch Reactor. Chemosphere, 69(5), 769-775.

Wang W., Qu Y., Yang B., Liu X., Su W. 2012. Lactate Oxidation in Pyrite Suspension: a Fenton-Like Process in Situ Generating H2O2. Chemosphere, 86(4), 376-382.

Weerasooriya R., Dharmasena B. 2001. Pyrite-Assisted Degradation of Trichloroethene (TCE). Chemosphere, 42(4), 389-396.

Weerasooriya R., Makehelwala M., BandaraA. 2010. Probing Reactivity Sites on Pyrite-Oxidative Interactions with 4-Chlorophenol. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 367(1-3), 65-69.

Ye F. X., Shen D. S. 2004. Acclimation of Anaerobic Sludge Degrading Chlorophenols and the Biodegradation Kinetics During Acclimation Period. Chemosphere, 54(10), 1573-1580.

Yener J., Aksu Z. 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 23, 93-104.

Zeng Y. 1996. Biodegradation of 2, 4-dichlorophenol in Sequencing Batch Anaerobic Reactors. University of Ottawa (Canada).

Zhao J., Chen X., Bao L., Bao Z., He Y., Zhang Y., Li J. 2016. Correlation Between Microbial Diversity and Toxicity of Sludge Treating Synthetic Wastewater Containing 4-Chlorophenol in Sequencing Batch Reactors. Chemosphere, 153, 138-145.

Zhou T., Li Y., Ji J., Wong F. S., Lu X. 2008. Oxidation of 4-Chlorophenol in a Heterogeneous Zero Valent Iron/H2O2 Fenton-Like System: Kinetic, Pathway and Effect Factors. Separation and Purification Technology, 62(3), 551-558.

Zimbron J. A., Reardon K. F. 2009. Fenton's Oxidation of Pentachlorophenol. Water Research, 43(7), 1831-1840.

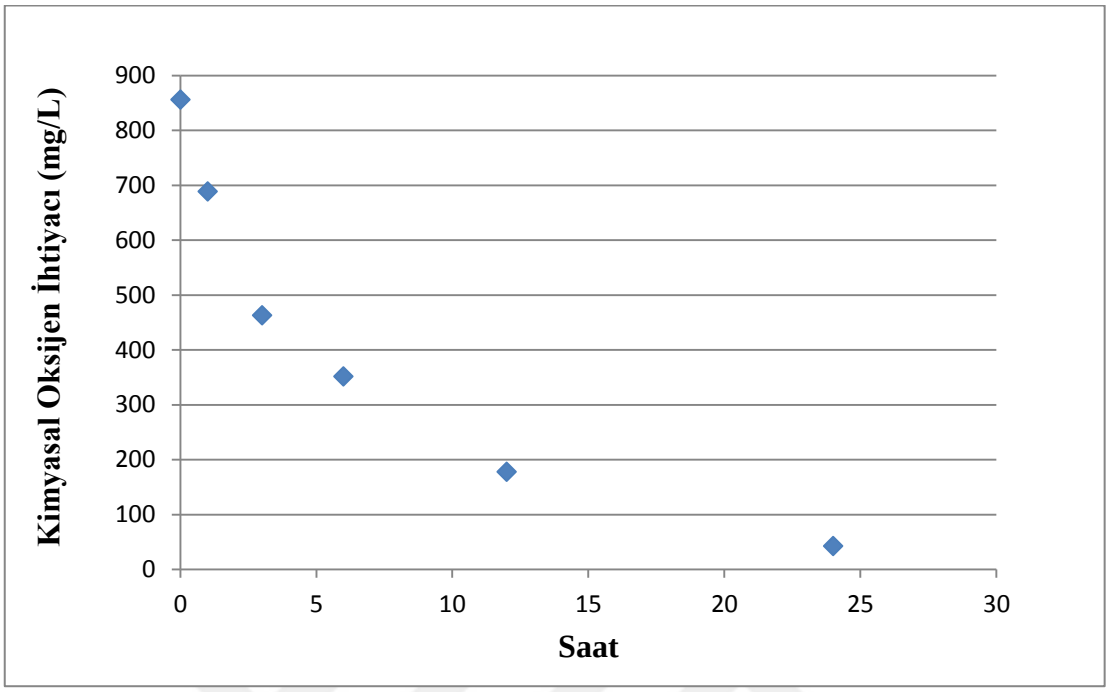
Zimbron J. A., Reardon K. F. 2011. Continuous Combined Fenton's Oxidation and Biodegradation for the Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Water. Water Research, 45(17), 5705-5714.

Zuzana S., Katarína D., Lívia T. 2009. Biodegradation and Ecotoxicity of Soil Contaminated by Pentachlorophenol Applying Bioaugmentation and Addition of Sorbents. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 25(2), 243-252.

Xu L., Wang J. 2011. A Heterogeneous Fenton-Like System with Nanoparticulate Zero-Valent Iron for Removal of 4-Chloro-3-Methyl Phenol. Journal of Hazardous Materials, 186(1), 256-264.

EKLERİ

EK 1. Aerobik kesikli reakörde sadece glükoz ve biyokütle varlığında zamana bağlı KOİ konsantrasyonundaki değişim



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: İremsu KAPLAN

Doğum Yeri: Antalya

Doğum Tarihi: 05.10.1993

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (2011-2015)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2015-.)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

c) Katıldığı Projeler : "Büyükbaş Hayvan Gübresi ve Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının Biyogaz Üretiminde Kullanılması", TÜBITAK Projesi, 2209, 2015, Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Tübitak Bursiyer (01.01.2016-01.01.2018)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : iremsukaplan9@gmail.com