VİNİLASETAT VE STİRENİN MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE GİDERİMİ

Beste YALÇIN ÇELİK

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Alper NUHOĞLU

2010

Her Hakkı Saklıdır.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

VİNİL ASETAT VE STİRENİN MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE GİDERİMİ

Beste YALÇIN ÇELİK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2010
Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Alper NUHOĞLU danışmalığında, **Beste YALÇIN ÇELİK** tarafından hazırlanan bu çalışma 31../05/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan
Prof.Dr.Recep BONCUKCUOĞLU (COLUMSUZ)
İmza :

Üye
Prof Dr. Ergün YILDIZ
İmza :

Üye
Doç Dr. Alper NUHOĞLU
İmza :

Üye
Doç Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
İmza :

Üye
Doç Dr. Erdem KOCADAĞISTAN
İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım
(İmza)
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

VİNİL ASETAT VE STİRENİN MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE GİDERİMİ

Beste YALÇIN ÇELİK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Alper NUHOĞLU

Vinil asetat ve stiren kimya endüstrisinde geniş çapta kullanılan uçucu organik bileşiklerdir. Bu yüzden kimya endüstrilerindeki atıksu ve atık gazlardan bu uçucuların etkili ve ekonomik giderimine ihtiyaç duyulur. Bu çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Çalısmanın ilk aşamasında vinil asetat ve stiren içeren atıksu aerobik ve anoksik şartlarda kesikli olarak arıtılmış, performansı ve kinetik sabitleri araştırılmıştır. Aerobik kesikli arıtımın kinetik sabitleri μ_{max}, K_s ve K_i sırasıyla vinil asetat için 0.66 sa^{-1}, 19.67 mg/L ve 50.56 mg/L, stiren içinde sırasıyla 1.28 sa^{-1}, 9.27 mg/L ve 101 mg/L olarak bulunmuştur. Anoksik kesikli arıtımın kinetik sabitleri μ_{max}, K_s ve K_i sırasıyla stiren için 0.11 sa^{-1}, 50.27 mg/L ve 151 mg/L, vinil asetat için μ_{max},ve K_s sırasıyla 0.31 sa^{-1} ve 33.88 mg/L olarak bulunmuştur.

İkinci aşamada, membran ünitesinin eklendiği sistemde, vinil asetat ve stiren içeren atıksuyun sürekli arıtımı incelenmistir. Sürekli arıtım, değişen vinil asetat ve stiren yükleri altında farklı çamur yaşlarında yürütülmüştür. Sürekli denemelerde stiren yükü 0.11 – 3.1 kg stiren/m^3 gün, hidrolik kalış süreleri 2.30 -10.42 saat ve çamur yaşı ise 0.2- 20 gün aralığında, vinil asetat yükü 0.2-0.7 kg vinil asetat/m^3 gün hidrolik kalış süreleri 3.47- 10.42 saat ve çamur yaşı ise 0.5 -20 gün aralığında çalışılmıştır.Stiren tüm yükleme değerlerinde, vinil asetatın ise 0.7 kg vinil asetat/m^3 gün yük değeri hariç çıkış konsantrasyonunda stiren ve vinil asetata rastlanılmamıştır.

Sonuç olarak hem kesikli hem sürekli işletim şartlarında karışık kültür stiren ve vinil asetatın gideriminde oldukça yüksek performans göstermiştir. Biyolojik giderimin bu ucuçu organik bileşiklerin gideriminde ana mekanizma olduğu bulunmuştur.

2010, 136 sayfa

Anahtar kelimeler; stiren, vinilasetat, membran biyoreaktör, uçucu organik bileşikler, biyolojik giderim.

ABSTRACT

MS Thesis

BİODEGRADATİON OF VİNYLACETATE AND STYRENE İN MEMBRANE BİOREACTOR

Beste YALÇIN ÇELİK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Enviromental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Vinyl acetate and divinyl benzene are volatile organic compounds that highly used in chemical industry. Thus, it is needed to remove, these compound from wastewater and gas emissions from chemical industry. This study was carried out at two stages. The first stage of this study, vinyl acetate and styrene wastewaters was treated with activated sludge in batch (aerobic and anoxic) and evaluated performance and kinetic coefficients of the system. Kinetic coefficient of batch treatment system in aerobic , μ_{max}, K_s ve K_i were found as vinyl acetate for 0.66 h^{-1}, 19.67 mg/L and 50.56 mg/L, styrene for 1.28 h^{-1}, 9.27 mg/L and 101 mg/L,respectively. Kinetic coefficient of batch treatment system in anoxic μmax, Ks ve Ki were found as styrene for 0.11 h^{-1}, 50.27 mg/L and 151 mg/L, respectively. For vinyl acetate μmax and Ks were found 0.31 h^{-1} and 33.88 mg/L respectively also.

The first stage of this study, continuous treatment ofvinyl acetate and styrene wastewaters was investigated at reactor with membrane unit. Continuous treatment was conducted at various of vinyl acetate and styrene loadings and sludge ages. It was studied at styrene loadings of 0,16-0,7 kg/m^3 day, hydraulic retention time of 2.3 10.42-h and sludge age of 0.5 20-day and vinyl acetate loadings of 0.2-0.7 kg vınyl acetate/m^3 day, hydraulic retention time of 10.42-3.47 h and sludge age of 0.5 -20day. At all styrene loadings. Vinyl acetate except for vinyl acetate loading of 0.7 kg vınyl acetate/m^3day, styrene and vınyl acetate concentrations were not seen in effluent.

Consequently, mixed culture showed hight removal performance in both continuous and interual operation conditions for styrene and vinyl acentate. It was found that biological removal is the main mechanism for the removal of volatile organic compounds.

2010, 136 pages

Keywords: styrene, vinyl acetate, membrane bioreactor, volatile organic compounds, biodegradation.

ÖNSÖZ

Bu çalısma Sayın Doç. Dr. Alper NUHOĞLU danışmanlığında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisligi Bölümünde yapılarak Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Çalışma aynı zamanda ÇAYDAG 108Y346 kodlu TÜBİTAK HIZLI DESTEK projesi olup TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Çalışma süresince, özellikle denemeler esnasında ve tezin hazırlanmasında, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Alper NUHOĞLU'na tüm samimiyetimle teşekkür ederim. Bu çalışmayı yönlendiren ve destekleyen tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU, Sayın Prof. Dr. Sedat YÖRÜK ve Sayın Doç. Dr. Erdem KOCADAĞISTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteğini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Özellikle sistemlerin kurulmasında ve işletilmesinde desteklerini gördüğüm ve fikirlerinden yararlandığım Sayın Uzman Necdet DEĞİRMENCİ' ye teşekkür ederim. Her zaman fikirlerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Handan UCUN'a teşekkür ederim. Manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Sayın Arş.Gör. Hilal YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her anında büyük bir sabırla, benim için her türlü fedakarlığı yapan, bugünlere gelmemde katkıları olan sevgili annem, babam ve abime sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince hep yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen sevgili eşime ve evde beni sabırla bekleyen oğlum Berkay'a teşekkür ederim.

Beste YALÇIN ÇELİK
Mayıs 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 4
2.1. Uçucu Organik Bileşik (UOB) 4
2.1.1. UOB emisyonunun azaltılması 5
2.2. Biyolojik Arıtım ve Mikrobiyal Kinetik 7
2.3. Stiren (C_8H_8) 12
2.3.1. Bir kirletici olarak stiren 13
2.3.2. Stirenin insan sağlığı ve çevreye olan etkileri 14
2.3.3. Stirenin biyolojik giderimi 15
2.3.4. Stirenin aerobik metabolizması 20
2.3.5. Anaerobik stiren metabolizması 31
2.4. Vinil Asetat (C_3H_5COOH) 33
2.4.1. Bir kirletici olarak vinil asetat 34
2.4.2. Vinil asetatın insan sağlığı ve çevreye olan etkileri 35
2.4.3. Vinil asetatının biyolojik giderimi 36
2.4.4. Vinil asetatın parçalanma mekanizması 38
2.5. Biyolojik Atık Su Arıtmada Uçucu Organik Bileşikleri Taşıma İşlemleri 41
2.5.1. Atmosfere uçuculuk 41
2.5.2. Biyolojik parçalanma 42
2.5.3. Adsorpsiyon 44
2.6. Uçucu Organik Bileşiklerin Bileşiğe Özgü Özellikleri 45
2.6.1. Henry sabiti (H) 46
2.6.2. Durgun yüzey havuzlarına ait uçuculuk hızı (k_v) 47

2.6.3. Kütle transfer katsayısı (KLa) 48
2.6.4. Çıkış kabarcıklarında (S_d) uçucu organik bileşiklerin doyması 49
2.6.5. Biyokinetik hız katsayısı 50
2.6.6. Adsorpsiyon dağılım katsayısı 51
2.7. Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemler 52
2.7.1. MBR'nin tarihçesi 55
2.7.2. MBR uygulamaları 55
2.7.3. MBR'nin tasarım ve çalışma parametreleri 57
3. MATERYAL ve YÖNTEM 60
3.1. Metaryal 60
3.1.1. Mikroorganizma ve sentetik atıksu 60
3.2. Yöntem 60
3.2.1. Reaktörün kesikli işletilmesi 60
3.2.1.a. Aerobik şartlar altında reaktörün işletilmesi 60
3.2.1.b. Anoksik şartlar altında reaktörün işletilmesi 61
3.2.3. Reaktörün sürekli işletilmesi 62
3.2.4. Kullanılan membran ünitesi 65
3.2.5. Vinil asetat ve stiren konsantrasyonlarının belirlenmesi 65
3.2.6. Gaz örneklerin GC analizi 66
3.2.7. Sıvı örneklerin GC analizi 67
3.2.8. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi 67
3.2.9. AKM değerlerinin belirlenmesi 68
3.2.10. KOİ analizi 70
3.2.11. Çamur yaşı 71
3.2.12. Hidrolik kalış süresi 72
3.2.14. Kinetik parametre değerlerinin hesaplanması 72
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 73
4.1. Kesikli Arıtım 73
4.1.1. Aerobik ortamda vinilasetat giderimi 73
4.1.2. Aerobik ortamda stiren giderimi 80
4.1.3. Aerobik şartlar altında vinil asetat giderim kinetiği 81
4.1.4. Aerobilk şartlar altında stiren giderim kinetiği 84
4.1.5. Anoksik ortamda vinilasetat ve stiren giderimi 86

4.1.5.a. Vinil asetat için optimum C/N oranının belirlenmesi 87
4.1.5.b. Stiren için optimum C/N oranının belirlenmesi 92
4.1.5.c. Farklı başlangıç nitrat konsantrasyonlarında vinilasetat ve stiren giderimi 96
4.2. Uçuculuk ve Adsorbsiyon 105
4.2.1. Vinil asetat ve stiren için uçuculuk denemeleri 105
4.2.2. Vinil asetat ve stirenin mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu 106
4.2.2.a. Langmuir adsorpsiyon izotermi 107
4.2.2.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi 107
4.3. Sürekli arıtım 110
4.3.1. Stirenin membran biyoreaktörde sürekli arıtımı 112
4.3.2. Vinil asetatın membran biyoreaktörde sürekli arıtımı 119
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 127
KAYNAKLAR 130
ÖZGEÇMİŞ 137

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Hava ile atıksu arasındaki ara yüzey temes alanı (m^2)
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
C_g	Gaz fazındaki uçucu organik madde konsantrasyonu (mg/L)
C_i	Sıvı fazındaki uçucu organik madde konsantrasyonu (mg/L)
D_L	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
$D_{L\ UOB}$	Su içindeki uçucu organik madde difüzyon katsayısı (cm^2/s)
D_{O2}	Oksijen difüzyon katsayısı (cm^2/s)
f_{oc}	Katı maddelerdeki organik karbon franksiyonu (g organik karbon/ g VSS)
H	Henry sabiti (boyutsuz)
K_i	Substratın inhibisyona bağlı ayrışma sabiti (mg/L)
K_La	Kütle transfer katsayısı (sa^{-1})
$(K_La)_{O2}$	Oksijen kütle transfer katsayısı (sa^{-1})
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
K_p	Adsorpsiyon dağılım katsayısı (boyutsuz)
K_s	Doygunluk sabiti, maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu (mg/L)
K_{ow}	Oktanol su dağılım katsayısı (boyutsuz)
K_v	Yüzey uçuculuk hızı (m/s)
S	Substrat konsantrasyonu (mg/L)
S_d	Çıkış hava kabarcıklarında bulunan uçucu organik bileşik doyma konsantrasyonu (boyutsuz)
U*	Su hava alan çevresi sürtünme hızı (m/s)
U_{10}	Su yüzeyinden 10m yukardaki rüzgar hızı (m/s)
R	Evrensel gaz sabiti (L atm/mol K)
R_L	Sıvı evre direnci (m^{-1})
R_T	Toplam direnç (m^{-1})
r^2	Regresyon katsayısı
q	Maksimum özgül substrat kullanım oranı (sa^{-1})
T	Sıcaklık (^oC)

X	Aktif biyokütle konsantrasyonu (g VSS m^{-3})
$\mathbf{X_o}$	Başlangıç mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
$\mathbf{X_t}$	t anındaki mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)
μ	Özgül büyüme hızı (sa^{-1})
$\mathbf{v_p}$	25 ^{o}C de buhar basıncı
μ_{max}	Maksimum özgül büyüme hızı (sa^{-1})

Kısaltmalar

AKM	Askıda katı madde
ABS	Akrilonitril-bütadien- stiren
CAAA	Temiz Hava İyileştirme Yasası Değişiklikleri
ÇO	Çözünmüş oksijen konsantrasyonu
EPA	Çevre Koruma Ajansı
HAP	Tehlikeli hava kirleticileri
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
MBR	Membran Biyoreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
UOB	Uçucu organik bileşik
PAH	Polinükleer aromatik hidrokarbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi 8
Şekil 2.2. Substrat inhibisyonu için Monod diyagramının değişimi (Haldene eğrisi) 10
Şekil 2.3. Stirenin kimyasal yapısı (Araya *et al.* 2000) 13
Şekil 2.4. Stirenin yan zincirlerin bozunmasıyla parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994) 21
Şekil 2.5. *Pseudomonas putida* str. MST tarafından Stirenin parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994). 22
Şekil 2.6. *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 13259 tarafından stiren zinciri boyunca dioxidation mekanizması (Warhurst and Fewson 1994). 23
Şekil 2.7. *Pseudomonas Puorrscens* ST tarafından stirenin parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994). 25
Şekil 2.8. Tür S5 ve *Xanthobacter* tür 124X tarafından stiren, stiren oksit ve feniletenolün metabolizması (Hartmans *et al*. 1990, Warhurst and Fewson 1994) 27
Şekil 2.9. 1-Feniletenol aracılığıyla bozunma (Warhurst and Fewson 1994) 29
Şekil 2.10. Karışık mikroorganizma kültürü tarafından bir stiren molekülünün parçalanma mekanizması(Sielicki *et al*. 1978; Warhurst and Fewson 1994) 30
Şekil 2.11. Stirenin mümkün olan anaerobik metabolizma adımları (Grbic-Galic *et al*. 1990) 32
Şekil 2. 12. Vinil asetat kimyasal yapısı 34
Şekil 2.13. Bakteri V2'de vinil asetat metabolizması (Nieder *et al.* 1990) 40
Şekil 2.14 MBR konfigürasyonları; a).Sirkülasyonlu membran biyoreaktör b) Batık membranlı biyoreaktör 53
Şekil 3. 1. Vinil asetat ve stiren gideriminde kullanılan tam karışımlı reaktör 62
Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi 63
Şekil 3.3. Sıvı seviye kontrol ünitesi 64
Şekil 3.4. Sürekli çalışmalarda kullanılan membran biyoreaktör sistemi 64
Şekil 3.5. Vinil asetat ve stiren için alıkonma zamanları 66
Şekil 3.6. Nitrat için kalibrasyon eğrisi 67
Şekil 3.7. Nitrit için kalibrasyon eğrisi 68
Şekil 3.8. AKM kalibrasyon eğrisi (Stiren için) 69
Şekil 3.9. AKM kalibrasyon eğrisi (Vinil asetat için) 69
Şekil 3.10. KOİ için kalibrasyon eğrisi 70
Şekil 3.11. Çamur uzaklaştırmada kullanılan pompa 71
Şekil 3.12. Besleme pompaları 72
Şekil 4.1. So= 30 mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi 74
Şekil 4.2. So= 50mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma zamanla değişimi 75
Şekil 4.3. So= 70mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi 75

Şekil 4.4. So= 100mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 76
Şekil 4.5. So= 150mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değ.... 76
Şekil 4.6. So= 250mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 77
Şekil 4.7 Özgül büyüme hızının bulunuşu (70mg/L vinil asetat konsantrasyonu için).... 78
Şekil 4.8. Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik.... 79
Şekil 4.9. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanması.... 80
Şekil 4.10. So= 25 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 81
Şekil 4.11. So= 50 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 82
Şekil 4.12. So= 70 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 82
Şekil 4.13. So= 100 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 83
Şekil 4.14. So= 120 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 83
Şekil 4.15. So= 200 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi.... 84
Şekil 4.16. Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik.... 85
Şekil 4.17. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanmas.... 85
Şekil 4.18. C/N oranı 0.5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 88
Şekil 4.19. C/N oranı 1 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 89
Şekil 4.20. C/N oranı 1,5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 89
Şekil 4.21. C/N oranı 3 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 90
Şekil 4.22. C/N oranı 5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 90
Şekil 4.23. C/N oranı 7 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 91
Şekil. 4.24. Vinil asetat için özgül üreme hızının farklı C/N oranlarına göre değişimi.... 91
Şekil. 4.25. Stiren için C/N oranı 0.5'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 93
Şekil. 4.26. Stiren için C/N oranı 1'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 93
Şekil. 4.27. Stiren için C/N oranı 1.5'da denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 94
Şekil. 4.28. Stiren için C/N oranı 2'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 94
Şekil. 4.29. Stiren için C/N oranı 3'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi.... 95
Şekil. 4.30. Stiren için özgül üreme hızının farklı C/N oranlarına göre değişimi.... 95
Şekil 4.31. 35 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 96
Şekil 4.32. 50 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 97
Şekil 4.33. 70 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 97
Şekil 4.34. 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 98
Şekil 4.35. 150 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 98
Şekil 4.36. 300 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi.... 99

Şekil 4.37. 30mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için) 100
Şekil 4.38. 50mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için) 100
Şekil 4.39. 70mg/L başlangıç başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için)..... 101
Şekil 4.40. 100mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için) 101
Şekil 4.41. 180mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için) 102
Şekil 4.42. 250mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi (stiren için) 102
Şekil 4.43. Vinil asetat için Monod tarafından tanımlanan eğriye uygunluk gösteren grafik..... 103
Şekil 4.44. Stiren için Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluk gösteren grafik..... 104
Şekil 4.45. Vinil asetatın uçuculuk denemeleri..... 105
Şekil 4.46. Stirenin uçuculuk denemeleri..... 106
Şekil 4.47. Vinil asetat için Fruendlich adsorpsiyon izotermi uygunluk gösteren grafik..... 108
Şekil 4.48. Vinil asetat için Langmuir izotermine uygunluk gösteren grafik..... 109
Şekil 4.49. Zamanla reaktöre verilen hacimsel stiren yükünün değişimi..... 112
Şekil 4.50. Besleme ve çıkış suyu stiren konsantrasyonlarının zamanla degişimi 114
Şekil 4.51. Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla degişimi 115
Şekil 4.52 Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonun değişimi 116
Şekil 4.53. Farklı çamur yaşları için çıkış suyu KOİ değerlerinin zamanla değişimi 117
Şekil 4.54. Akının zamanla değişimi..... 119
Şekil 4.55. Zamanla reaktöre verilen hacimsel vinil asetat yükünün değişimi 120
Şekil 4.56. Besleme ve çıkış suyu vinil asetat konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 121
Şekil 4.57. Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi 122
Şekil 4.58. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonun değişimi 123
Şekil 4.59. Farklı çamur yaşları için çıkış suyu KOİ değerlerinin zamanla değişimi..... 124
Şekil 4.60. Akının zamanla değişimi..... 125

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Sentetik atıksuyun bileşimi ve özellikleri 60
Çizelge 3.2. Vinil asetat ve stirenin Headspace ve GC analizindeki şartları 66
Çizelge 3.3. Stirenin aerobik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin diğer çalışmalarda bulunan parametreler ile kıyaslanması 86
Çizelge 4.1. Stirenin aerobik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin diğer çalışmalarda bulunan parametreler ile kıyaslanması. 104
Çizelge 4.2. Stiren ve vinilasetatın aerobik ve anoksik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin kıyaslanması. 110
Çizelge 4.3 Stirenin sürekli çalışılması boyunca etkisi incelenen parametreler ve uygulama aralıkları 111
Çizelge 4.4. Vinil asetatın sürekli çalışılması boyunca etkisi incelenen parametreler ve uygulama aralıkları. 111

1. GİRİŞ

Çeşitli kaynaklardan bırakılan farklı yapıdaki ve yüksek miktarlardaki tehlikeli kimyasallar ile çevre sürekli olarak kirletilmektedir. Kirleticilerin ana kaynağı endüstriyel faaliyetler ve tarımsal uygulamalardır. Bu kirleticiler modern yaşama katkı sağlamasına rağmen bunların çoğu suda, toprakta ve havada birikebilir. Çevre koruma açısından önlemler alınmadığı ve uygun teknolojiler kullanılmadığı takdirde çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran bir dengesizlik sorunu ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda da kaynaklar giderek tahrip olmakta, çevre hızla kirlenmektedir. Sanayinin gelişmesi ile özellikle son 30 yılda kimyasal ve toksik madde kullanımında önemli artış olmuştur. Birçok teknoloji dalında hammadde ve ara ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucu üretilen atıksuların toksik etkileri çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir. Su kirliliği, günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının en önemlilerinden birisini oluşturmaktadır. Su kirlenmesinin ana kaynakları; evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından su yataklarına verilen sıvı atıklardır. Kirleticiler alıcı su ortamında; estetik kirlenmeye, zehirli bir reaksiyona veya su canlılarının yaşam şartlarını bozan taban birikmelerine, biyolojik olarak ayrışarak veya çürüyerek oksijen sarfına ve böylece de bu su çevresinden yararlanan insan grupları ve diğer canlı hayatı için tehlikeli durumların doğmasına sebep olmaktadır.

Zenobiyotik bileşikler yüksek konsantrasyonlarda çevreye giren endüstriyel sentetik bileşiklerdir. Zenobiyotik terimi biyolojik sisteme ya da organizmaya yabancı olan substrat ya da biyokimyasal olarak açıklanır. Zeno kelime anlamı olarak yabancı demektir (Field *et. al*. 2005). Zenobiyotik kimyasallar pek çok kimya endüstrisinde üretilirler. Son yıllarda bu kimyasalların önemli miktarı çevreye serbestçe bırakılmaktadır. Yılda milyonlarca ton üretilen bu endüstriyel aromatik ürünlerden en yaygın olanları; benzen, toluen, stiren, ksilen ve etil benzen'dir.

Kimyasal kirlenmenin artması, pestisit uygulamaları, endüstriyel üretim, ev kimyasallarının kullanımı, trafik emülsiyonları, eczacılık uygulamaları ile

zenobiyotikler şehir su şebekelerinde giderek artmaktadır. Zenobiyotikler ağır metaller, metaloitler, yüzey aktif maddeler, koruyucu maddeler gibi inorganik elementleri de içermektedir. Modern kimya endüstrisi topluma önemli yararlar sağlarken zenobiyotiklerin çevreye bırakılması sonucunda da olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu da hem insanlar hem de çevre üzerine zenobiyotiklerin etkilerini incelemeyi gerektirmiştir (Grady *et al*.1998).

Avrupa Birliği pazarında 100.000'den fazla zenobiyotik vardır. Bunun yaklaşık olarak 30.000'i yıllık 1 tonun üzerinde kullanıldığı tahmin edilen günlük kimyasallardır. 70.000 zenobiyotiğin insanlar ve ekosistem için potansiyel tehlike olabildiği tahmin edilmektedir. Zenobiyotikleri değerlendirmede kaynaklarının, arıtım yöntemlerinin, insanlar, hayvanlar ve çevre üzerine olan etkilerinin bilinmesi gereklidir.

Endüstrinin gelişmesine paralel olarak, doğal çevrede bulunan tehlikeli substrat emisyonlarında artış meydana gelmiştir. Geri dönüşümü zor olan substratlar, troposfer ve stratosferde değişikliğe neden olduğu kadar insan ve diğer canlılar için de bir tehdit oluşturabilecek ölçüdeki konsantrasyonlarda atmosfere yayılırlar. Doğal hava kirleticileri, volkanların patlamasından ve orman yangınlarından, insani kirleticiler ise petrokimya, kok kömürü, plastik üretim ve işleme yapan kimya endüstrileri, renklendirici ve cila üretimi gibi kaynaklardan açığa çıkmakta ve doğal kirleticilerden daha tehlikeli olabilmektedirler. Hava kirleticilerinin geniş bir grubu uçucu organik bileşiklerdir. Bunlar; 0.07 kpa'dan daha çok buhar basıncına sahip ve ilk kaynama sıcaklığı 260^{o}C'ye eşit ya da daha büyük olan organik kimyasal bileşiklerdir. Bu bileşiklerin emisyonlarının verdiği zarar, sadece yaşayan organizmalar üzerine toksik etkisi değil aynı zamanda fotokimyasal reaksiyonlara da katılmasından ileri gelmektedir. Bu reaksiyonların ürünleri (ozon, hidrojen peroksit, peroksiasetil nitrat) fotokimyasal duman oluşumuna neden olmaktadırlar ki bu da insan sağlığını, bitki ve iklimi önemli ölçüde etkilemektedir (Gaszczak *et al.* 2009).

Bu bileşiklerle kirletilmiş alanların iyileştirici çözümlere acil olarak ihtiyacı vardır. Bu uçucu ve toksik organik maddelerin giderimi için ya fiziko-kimyasal (adsorpsiyon,

buharlaştırma ve hava sıyırıcılar) ya da biyolojik metotlar uygulanmakta olup, fiziko kimyasal metotların hem pahalı hem de yapımındaki bazı zorluklar dolayısıyla araştırmalar daha ziyade biyolojik metotlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Doğanın orjinal toksik gidericileri olan mikroorganizmalar zenobiyotik gibi tehlikeli kimyasalları CO_2 ve H_2O gibi zararsız bileşiklere dönüştürebilirler. Zenobiyotikleri giderebilen ya da zararsız bileşiklere dönüştürebilen mikroorganizmaların keşfinden itibaren bilim adamları tarafından bu konuda çok fazla araştırma yapılmaya başlanmıştır.

Vinil asetat ve stiren uçucu organik bileşikler grubuna aittirler ve bu organikler tehlikeli hava kirleticileri listesindedirler. Hem stiren hemde vinil asetat pek çok kimya endüstrisinde kullanılan iki önemli kimyasaldır. Bu yüzden endüstrideki atıksu ve atıkgazlardan bu uçucuların etkili ve ekonomik giderimine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmanın ilk bölümünde kesikli olarak vinil asetat ve stirenin karışık kültür ile aerobik ve anoksik şartlar altında biyolojik giderim performansı incelenmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Daha sonra vinil asetat ve stirenin atmosfere uçuculuğu ve mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise, laboratuar ölçekli bir membran bioreaktörde sürekli olarak vinil asetat ve stirenin karışık kültür ile aerobik şartlarda giderimi incelenmiş ve membran biyoreaktörün performansı araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Uçucu Organik Bileşik (UOB)

Uçucu organik bileşik (UOB)'ler, 10^{-3} atm m^3/mol ya da 0,1'den daha büyük Henry sabiti katsayısına sahip kimyasallardır. Suda düşük çözünürlüğe, 100^oC'den daha düşük kaynama noktasına ve 1 mm Hg'dan daha yüksek buhar basıncına sahiptirler (Swanston 1994; Yu 1998). UOB'ler; alkan gazları, alkoller, düşük molekül ağırlıklı petrol hidrokarbonları ve halojenli çözünürleri içerirler. A.B.D'de Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tanımlanan 129 kirleticiden 31'inin uçucu organik bileşik olduğu bildirilmiştir. Petrokimyasal ve enerji üreten endüstilerden atmosfere bırakılan UOB'lerin çevredeki oranları sürekli olarak artmaktadır. Benzin, uçak yakıtı ve çözücü olarak en sık kullanılan UOB'ler benzen, toluen, ksilen, stiren gibi aromatik bileşiklerdir. Sudaki düşük çözünürlükleri, akut toksititeleri ve genotoksititelerinden dolayı bu bileşikler A.B.D'de Çevre Koruma Ajansı tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmışlardır (Yu 1998; Zilli 2001; Jecu *et al*. 2006).

UOB'ler çevre açısından çok önemlidirler. Çünkü bu bileşikler atmosferde çok hızlı yayılırlar. Özellikle buhar fazında insan koku duyularını etkiliyebilirler, uyuşturucu etkileri olabilir ve toksik, hatta kanserojen olabilirler. Sağlık üzerindeki bu negatif etkilerinden dolayı ciddi çevresel kirletici sınıfına girerler. UOB'ler kirli havanın temel bir bileşeni olan ozonu yer seviyesinde oluşturmak için fotokimyasal olarak nitrojen oksitler ve diğer havadan gelen kimyasallar ile reaksiyona girerler (Yu 1998; Malhautier *et al*. 2005).

Atıksularda bulunan organik bileşiklerin bazıları UOB'lerdir. Bunların buhar basıncı yüksek olduğundan dolayı arıtma tesislerinde ve alıcı ortamlarda emisyona, koku ve toksik kirlenmeye sebep olurlar. Atıksulardan yayılabilecek muhtemel UOB'ler; aromatik hidrokarbonlar, klorlu hidrokarbonlar, oksijenli hidrokarbonlar ve alifatik hidrokarbonlar şeklinde sınıflandırılabilirler. Endüstriyel ve ticari aktiviteler, kentsel

atıksudaki UOB'lerin en büyük kaynaklarıdır. UOB'ler için başlıca endüstriyel kaynaklar kimya ve petrokimya ürünleri, elektronik ürünler (örneğin; devre üretimi sırasında oluşan atıklar) ve petrol rafinerileridir. UOB'lerin ticari kökenli başlıca kaynakları ise araç ve makine tamirhaneleri, kuru temizleyiciler, hastaneler, boyahaneler, petrol ve kimyevi madde dağıtım yerleridir. Evsel, endüstriyel ve ticari kökenli kaynakların yanısıra UOB'ler arıtma tesislerinden de açığa çıkarlar. Su dezenfeksiyonu sırasında trihalometanlar oluşur. Bu ise UOB'lerin kaynağıdır. Ayrıca biyokimyasal dönüşümler sırasında da UOB oluşabilir.

2.1.1. UOB emisyonunun azaltılması

Evsel atıksu arıtım tesislerinde, yüzey sularında, atık göletlerinde, endüstriyel atıksularda ve drenaj sistemlerindeki atıksulardan kaynaklanan uçucu organik bileşik emisyonları tehlikeli substratlara maruz kalmanın bir kaynağıdır. Bu durum çoğu zaman önemsenmez (Lin and Chou 2006). Ancak bu gibi kaynaklardan meydana gelen UOB'lerin toksik etkileri, halk sağlığı ve atıksu tesislerindeki çalışanlar için önemli ölçüde tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Evsel ve endüstriyel atıksu tesisleri içerisindeki organik yüklerin %40'dan fazlası uçucu olabilir (Bianchi and Varney 1997). Enerji tesisleri, çözücü kullanımı, evsel atıklar, motorlu taşıtlar, kimya ve yiyecek endüstrileri UOB'leri üretirler. Arıtma tesisindeki atıksular toplandığında, çoğunluğu UOB olan farklı kimyasallar, çözücüler ve yan ürünler birbirine karışmaktadır. Atıksu bileşenleri yarı uçucu organik bileşik ve uçucu organik bileşik olarak sınıflandırılırlar. Atıksu arıtım sistemlerinde havalandırma süresince bu bileşikler atmosfere transfer edilirler. Bu emisyonların acil olarak düzenlenmesi önemli bir konudur. Uçucu organik bileşikler ozon oluşturan atmosfer tepkimelerinden dolayı EPA için endişe teşkil etmektedir. Ayrıca çoğu uçucu organik bileşik Tehlikeli Hava Kirleticileri (HAP) olarak da sınıflandırılmış olup bunlar 1990 Temiz Hava İyileştirme Yasası Değişiklikleri (CAAA) ile düzenlenmiştir (Min 2006; Soltanali and Hagani 2008).

Endüstriyel proseslerden kaynaklanan pek çok UOB ciddi çevresel sorunlar yaratabilirler ve bu nedenle iyi denetim gerektirmektedir. UOB emisyonlarını kontrol etmek için pek çok yöntem geliştirilmiştir. UOB arıtım prosesleri arasında; havayla sıyırma, katalitik yanma, termal oksidasyon, adsorbsiyon, yoğunlaştırma, membran kullanımı, aktif karbon adsorbsiyonu ve biyolojik arıtım sayılabilir (Chen *et al*. 2008). Her bir UOB giderme metodu pek çok avantaja sahip olup özellikle biyolojik arıtım sistemleri diğer giderim metotlarına oranla çok daha cazip avantajlara sahiptirler. Bu avantajlar arasında; ilk yatırım ücreti ve işletme masraflarının düşük olması, tehlikeli ürünleri gidermek ve koku kontrolünü gerçekleştirmek için iyi bir alternatif olması, dahası pek çok uçucu organik bileşiği biyolojik olarak H_2O ve CO_2'ye dönüştürebilmesi dolayısıyla ikincil kirleticiler için ilave bir ileri arıtım gerektirmemesi sayılabilir (Yu 1998, Kim and Kim 2005). Biyolojik atıksu arıtma tesislerindeki başlıca UOB giderme mekanizmaları arasında sıyırma, biyolojik parçalanma ve adsorpsiyon yer almaktadır. Sıyırma ve biyolojik parçalanma, biyolojik arıtma süreçlerinde uçucu organik bileşikler için en büyük rekabetçi ayrıştırma mekanizmaları olarak bilinmektedir.

Membran biyoreaktör prosesi sıvıyı biyokütleden ayırmak için çöktürme havuzu yerine bir ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membranı kullanır. Bu durum, biyolojik reaktörün çalışmasında daha fazla esneklik sağlar. Bir membran biyoreaktör prosesi klasik aktif çamur prosesine kıyasla daha yüksek AKM konsantrasyonunda çalıştırılabilir; bu da membran biyoreaktörde uçucu organik bileşik emisyonu azaltmada umut verici bir çözümdür. Membran biyoreaktörler evsel atıksularının arıtılmasının yanı sıra dışkı, hayvan atıkları, mezbaha ve otomotiv, kozmetik, metal üretimi ve gıda işleme gibi endüstri atıksularının arıtılmasında da kullanılmıştır. Ne var ki, membran biyoreaktör prosesleri kullanılarak uçucu organik bileşik emisyonu azaltılmasını inceleyen çok az sayıda çalışma yapılmıştır (Hsieh 2000; Min 2006).

2.2. Biyolojik Arıtım ve Mikrobiyal Kinetik

Canlı organizmalar tarafından organik maddelerin inorganik substratlara dönüştürülmesi biyolojik giderim olarak isimlendirilir. Başka bir ifadeyle biyolojik giderim, mikrobial yeteneği kullanan ya da kimyasal substratın toksititesini indirgeyen bir teknik olup çevredeki organik kirleticilerin parçalanmasındaki en önemli yoldur. Biyolojik giderim, büyüme ve parçalanma olmak üzere iki temel prosese dayanır. Büyüme durumunda organik kirleticiler tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Bu proses, organik kirleticilerin tam olarak ayrıştırılması ile sonuçlanır. Parçalanma ise, başlıca karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılan bir büyüme substratının varlığında bir organik bileşenin metabolizması olarak tanımlanır. Biyolojik arıtım ortamda oksijenin olup olmamasına göre aerobik (oksijenin varlığında), anaerobik (oksijensiz) ve anoksik metabolizma olmak üzere üç şekilde sınıflandırılır; Aerobik proses, elektron alıcısı olarak moleküler oksijenin kullanıldığı prosestir. Moleküler oksijenin olmadığı, nitrat gibi oksitlenmiş inorganik bileşiklerin elektron alıcısı olarak kullanıldığı proses de anoksik prosestir. Anaerobik proseste ise oksijenin ne bağlı ne de moleküler olarak bulunmadığı durumlarda fermentasyonla enerji üreten organizmalarla gerçekleştirilen bir proses olarak tanımlanır. Biyolojik giderim ayrıca kullanılan organizmaların sistemdeki durumuna göre süspanse ve bağlı (biyofilm) sistemler olarak da sınıflandırılırlar.

Atıksu arıtımında kullanılan biyolojik prosesin performansı, substrat kullanım dinamiklerine ve mikrobiyal büyümeye bağlıdır. Organizmalar büyüdükçe konsantrasyon, büyüme ve nütrient giderme hızları artar**.**

Özgül büyüme hızı;

$$\mu.t = \ln\left(\frac{x_t}{xo}\right) \qquad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Mikroorganizmaların büyüme hızı, üssel üreme evresinde Monod tarafından

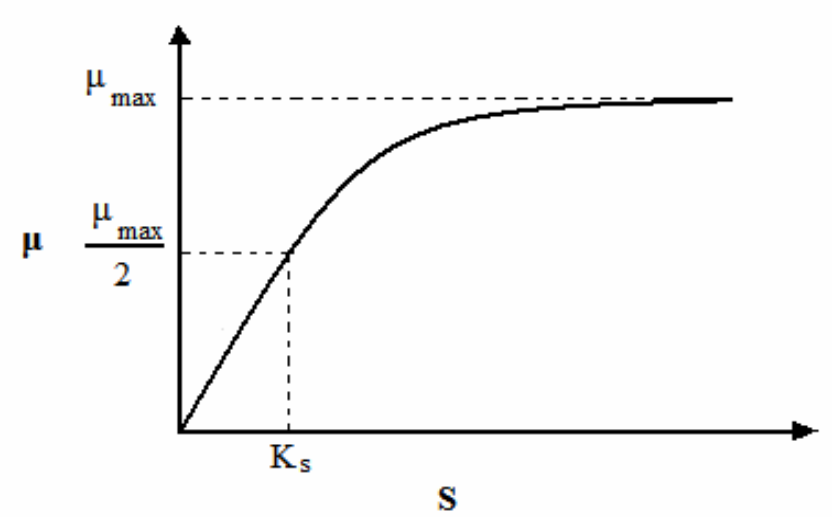
$$\mu = \frac{dx}{dt} \tag{2.2}$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Ayrıca spesifik büyüme hızının substrat derişimine bağımlılığı aşağıdaki eşitlik ile gösterilmiştir.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \tag{2.3}$$

2.3 bağıntısının şematik bir gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Özgül büyüme hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

K_s ve μ_{max} değerleri, kullanılan mikroorganizma ve besi yerindeki büyümeyi sınırlayan substrat cinsine göre değişmektedir. Monod denklemi daha çok yüksek hücre konsantrasyonlarında düşük hızlar ile gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda Monod

karakteristik eğrisinde sapmalar meydana gelmekte, Monod'un iki kinetik sabiti olan K_s ve μ_{max} reaksiyon kinetiğinin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır.

Biyolojik arıtımda atıksularda mevcut, ağır metaller, pestisitler, antibiyotikler, aromatik hidrokarbonlar, fenoller ve klorlu çözücüler mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlere bağlanarak, enzimlerin aktivitelerini düşürürler. Enzimle katalizlenen bir reaksiyonun hızını düşüren her madde inhibitör olarak adlandırılır. İnhibitörün varlığı mikroorganizmaların metabolizmasının bozulmasına neden olmaktadır. Tıpkı enzim sistemlerinde olduğu gibi inhibitörler, mikroorganizmaların bünyesine girebilmeleri yönünden substrat ile yarışabilirler. Yani kompetitif (yarışmalı) inhibisyona neden olabilirler. Kompetitif inhibitör gerçek substratın metabolize edilemeyen bir analogu olabileceği gibi enzimin alternatif bir substratı veya enzimatik bir reaksiyonun ürünü de olabilir. Kompetitif inhibitörün etkisi inhibitör konsantrasyonu ile substrat ve inhibitörün enzime olan bağıl afinitelerine (enzimin substratı bağlama isteği) bağlıdır. (Yalçın 2003; Erarslan 2003). Deneysel sonuçlarla kompetitif inhibitör varlığında elde edilen üreme kinetiği;

$$\mu = \mu_{\max} . \frac{S}{K_s(1 + \frac{I}{K_i}) + S} \tag{2.4}$$

ile verilmektedir.

Kompetitif inhibisyonda, K değeri artar ve tepkime hızı düşer. Substrat konsantrasyonu arttırılarak bu tür inhibisyon giderilebilir.

Klasik nonkompetitif inhibitör, enzimin aktif bölgesine substrat bağlanmasına bir etki yapmaz. Aynı şekilde substrat-inhibitör bağlanmasına etkisi yoktur. Non kompetitif inhibisyonda inhibitör ve substrat birbirinden bağımsız olarak farklı bölgelerde enzime bağlanırlar (Rittmann and Mc.Carty 2001). Mikroorganizmaların nonkompetitif

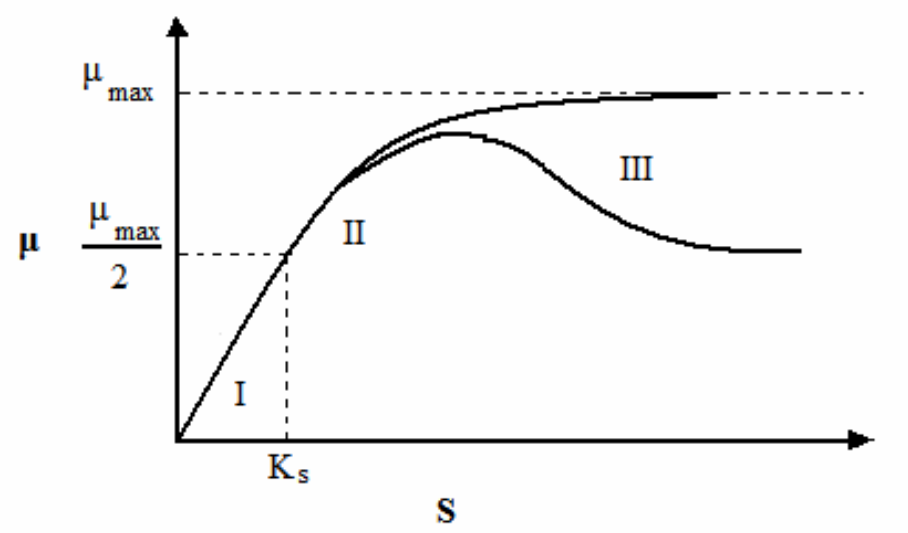
(yarışmasız) inhibisyonları ise tıpkı enzim inhibisyonun da olduğu gibi düşünülerek, denge denklemi;

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s(1+\frac{I}{K_i})+(1+\frac{S}{K_S})} \tag{2.5}$$

şeklinde ifade edilir.

Nonkompetitif inhibitör varlığında μ_{max} degeri inhibitör yokluğunda gözlenen μ_{max} değerinden daha küçük olurken K_s değeri değişmez.

İnhibisyonun yaygın bir tipi de self inhibisyondur. Haldene ya da Andrews kinetikleri olarak adlandırılır. Bu durumda substratın enzim-katalizli giderimi substratın kendi yüksek konsantrasyonları tarafından yavaşlatılır. Genellikle substrat konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlarda substrat inhibisyonu gözlenmektedir. Şekil 2.2' de gösterildiği gibi, bu durumlarda Monod diyagramında artan substrat konsantrasyonuna göre sapmalar olmaktadır.



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

Substrat inhibisyonu söz konusu olduğunda denklem;

$$\mu = \mu_{\max} . \frac{S}{(K_s + S) + (1 + \frac{S}{K_i})} \tag{2.6}$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

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

$$\mu = \mu_{\max} . \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \tag{2.7}$$

ifadesi elde edilir.

Bu denklem 1930 yılında Haldene tarafından bulunduğu için Haldene denklemi olarak adlandırılır. Haldene denkleminde maksimum spesifik büyüme hızının substrat konsantrasyonu arttıkça sıfıra yaklaştığı görülür. Substrat inhibisyonu, toksik kimyasalların arıtımı için önem taşımaktadır. Bu inhibisyonda substratın enzim katalizli giderimi substratın kendi yüksek konsantrasyonları tarafından yavaşlatılır. Substrat inhibisyonun da, μ değeri, substratın başlangıç konsantrasyonunun artışı ile bir sınır değer olan μ_{max} değerine kadar artar. Ancak daha yüksek substrat konsantrasyonlarında bu değerin altına düşer.

İnhibisyonun büyüme hızı üzerine olan etkisi çeşitli matematik modeller ile tanımlanır. Bu denklemler aşağıda sıralanmıştır (Rozich *et al*. 1985).

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

$$\mu = \mu_{\max} . \frac{S}{(S + K_s + \frac{S^2}{K_i})(1+\frac{S}{K})} \tag{2.9}$$

$$\mu = \mu_{\max} .\text{S exp}(-S/K_i)/(S+K_s) \tag{2.10}$$

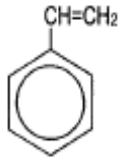
$$\mu = \mu_{\max} [\exp(-S/K_i)-\exp(-S/K_i)] \tag{2.11}$$

Stiren 100 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda önemli ölçüde bakteri inhibisyonuna neden olmaktadır. Hem saf hem de karışık bakteri yapıları kullanılarak sıvı fazda stirenin biyolojik giderimiyle ilgili kinetik çalışmalar; Haldene kinetiğinin stirenin biyolojik giderim prosesi modeli için kullanıldığını göstermiştir (Jung and Park 2005; Jorio *et al*. 2005). Haldene kinetiği, bir stiren konsantrasyonunun eşik seviyesinin aşağısında stirenin biyolojik giderim oranının stirenin konsantrasyonunun artmasıyla artacağını tahmin eder. Bu eşik seviyenin üstündeki stiren konsantrasyonlarında ise aksi eğilim gözlenir (Fallah *et al*. 2010).

2.3. Stiren (C_8H_8)

Stiren, en küçük alkali benzen, fenil etil, vinil benzen, stirol ve sinamen gibi pek çok alternatif isim ile bilinen doymamış aromatik monomerdir. $C_6H_5CH=CH_2$ kimyasal formülüyle ifade edilen (Şekil 2.3), normal şartlar altında yağlı bir sıvı halinde, ışığı kıran organik bir bileşiktir. Stiren kolay bir şekilde buharlaşır ve kötü kokuludur.

Moleküler ağırlığı 104.15 g/mol, yoğunluğu 0.9 g/cm^{3}' tür. Sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür (%1'den az). Alkol, eter, metanol, aseton ve korbondisülfitte çözünebilir. Sudaki çözünürlüğü 20^{o}C'de 300 mg/L'dir. Henry sabiti 25^{o}C'de 2.61x10^{-3} atm m^{3}/mol olarak hesaplanmıştır. Kaynama noktası 145^{o}C (418,15^{o}K) ve erime noktası -30^{o}C (243,15^{o}K)'dir (Bond 1989; Alexsander 1997; Anonymous 1997; Mooney *et al.* 2006, Anonymous 2007).



Şekil 2.3. Stirenin kimyasal yapısı (Araya *et al.* 2000)

2.3.1. Bir kirletici olarak stiren

Stiren endüstriyel bölgelerden çevreye bırakılan uçucu organik bir bileşiktir. Kimya endüstrisinin gelişmesi; pestisitler, alkenler, aromatik bileşikler, boyalar gibi kimyasal bileşiklerin geniş çapta üretilmesi ile tartışılır bir duruma gelmiştir. Yetersiz atıksu yönetim stratejileriyle birleşen endüstriyel prosesler ile aromatik hidrokarbonların kapsamlı kullanımı çevremize bu bileşiklerin yaygın bir şekilde girmesine yol açmaktadır.

Çevredeki stiren kirliliği; fabrika atıksuları, buharlaşma, polistirenin pirolizini sonucunda meydana gelir. Stiren eşya taşınımında ve ambalaj için ham materyal olarak kullanılan önemli bir endüstriyel polimerdir. Stiren bu ürünlerden ayrışarak su, toprak ve hava kirliliğine neden olur. Başlıca sentetik reçine ve plastik yapımında yaygın bir şekilde kullanılan bir kimyasal olan stiren, en tehlikeli çevresel kirliliklere neden olan endüstriler tarafından kullanılır ve üretilir. Bilinen endüstrilerin yanında üretim ve uygulama ünitelerinden de çevreye serbest bırakılır (Alonso *et al*. 2003; Anonymous 2005; Lee *et al*. 2006).

Alkali benzenlerin en basiti olan stiren hem sentetik polimerler için bir başlangıç materyali olarak hem de polimer üretiminde bir çözücü olarak kullanılan bir tür bileşiktir (O'Connor *et. al.,* 1995, Jang *et.al.* 2005). Stiren özellikle stiren-bütadien kauçuk, stiren akrilonitril, polistiren gibi sentetik polimerlerin yapımında kullanılır. Ayrıca polistiren ve stiren-butadiene kauçuk olarak sentezlenen polimerlerde de yaygın bir şekilde kullanılır. Stiren-butadiene kauçuk, stiren-butadiene kauçuk ham maddesi, stiren-isoprene-stiren, stiren-ethylene/ butylene-stiren, stiren-divinilbenzen ve doymamış poliesterler gibi plastik yapımı için monomer olarak da kullanılır. Ayrıca botlar, depolama tankları, borular ve araba parçaları gibi güçlendirilmiş plastiklerin üretiminde de kullanılır (Aalam *et al.* 1993a, 1993b; Ryu *et al*. 2003; Jaisoo *et al*. 2005; Fallah *et al*. 2010 a, 2010b).

Stiren doğal olarak mikrobiyal ve mantar metabolizmasının yan ürünü olarak ve kokulu ağaçlar gibi sinamik asit içeren bitkilerin giderim ürünleri olarak meydana gelir. Çevrede stirenin diğer kaynakları arasında sigara dumanı, yanmanın diğer formları, stiren polimerlerinin çöplerinin yanması, araç egzozları, oksiasetilen alevleri sayılabilir. Stirenin düşük oranları meyve, sebze, fındık, ceviz, meşrubat, et gibi yiyecek çeşitlerinde de bulunur (Anonymous 1997; Anonymous 2000; Weigner *et al*. 2001; Ryu *et al*. 2003; Bina *et al*. 2004; ATSDR 2007; Leoni *et al.* 2007).

2.3.2. Stirenin insan sağlığı ve çevreye olan etkileri

Potansiyel toksik bir bileşik olan stirenin geniş bir miktarı petrokimyasal ve polimer üretim endüstrileri tarafından üretilir ve kullanılır. Stiren pek çok endüstriyel atıksularda ve atık gazlarda bulunur ve önemli bir miktarı sıvı ve gaz formunda çevreye geçer. Stiren ve onun metabolitlerinin insan sağlığı üzerine ciddi negatif etkilerinin olduğu bilinmektedir. Stirenin giderimi onun toksititesinden dolayı çok önemlidir. Stirenin en önemli parçalanma ürünü stiren oksit insanlarda kanserojen olarak tanımlanır. 1990'da stiren insan sağlığına olan zararlı etkilerinden dolayı Temiz Hava İyileştirme Yasası Değişiklikleri (CAAA) tarafından 189 tehlikeli ve toksik kirleticiler arasında

listelenmiştir. EPA ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından da kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır (Bina *et al*. 2004; Jung and Park 2005).

Cila, araba astar boyaları, metal temizleyiciler, cam macunu, yapıştırıcılar ve döşeme cilaları gibi stiren içeren ürünlerin kullanımına dayalı endüstrinin birçok alanında çalışanlar stirene maruz kalırlar. En yüksek maruziyet ise güçlendirilmiş plastik endüstrisidir. Stiren üretimi ve polimirazasyonu fabrikalarında çalışanların ortalama maruz kalma konsantrasyonu 20 ppm olarak rapor edilmiştir (Anonymous 2000).

Polistiren üreten fabrikalarda stirene maruz kalan çalışanlarda göz ve solunum sistemi rahatsızlıkları tespit edilmiştir. Karaciğer, böbrek ve sinir sisteminde de toksik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Karaciğerde stiren, stirenoksite dönüşür ve bu da kanserojen etkiye sahiptir. Ayrıca şiddetli stirene maruz kalan kişilerde sindirim ve mukoza rahatsızlıkları gözlemlenmiştir. Sürekli stirene maruz kalınması halinde ise yorgunluk, baş ağrısı, depresyon, merkezi sinir sistemi fonksiyon bozukluğu, işitme kaybı, sinir sistemi hastalığı gibi çeşitli rahatsızlıklara yol açtığı belirlenmiştir. Hareket kapasitesinde ve hız reaksiyonunda azalmayla da karakterize edilebilir (Lüllemam *et al*. 1997; Ryu *et al.* 2003; Dehghanzadeh *et al*. 2005; Leoni *et al*. 2007; Novak *et al.* 2008).

2.3.3. Stirenin biyolojik giderimi

Hem endüstriyel hem de çevresel olarak önemli bir molekül olan stirenin yaygın alanlarda kullanımının bir sonucu olarak, bu bileşiğe karşı bilim adamlarının ilgisi artmıştır. Bu nedenle stirenin mikrobiyal ve memelilerdeki metabolizması son yıllarda çok incelenen bir konu olmuştur. Mikroorganizmalar kullanılarak yapılan biyolojik giderim, stireni gidermede fiziksel yada kimyasal proseslerden daha iyidir. Pek çok araştırmacı bu bileşiğin biyolojik gideriminin çeşitli yollarını artan bir şekilde araştırmaktadırlar (O'Connor *et al.* 1995; Mooney *et al.* 2006; Jung and Park 2005).

Son yıllara kadar biyofiltrasyon pekçok uygulamada UOB'nin kontrolü için en etkili bir proses olarak düşünülmekteydi. Düşük enerji gereksinimi, daha ileri arıtım gerektiren

ürünlerin yokluğu, düşük sermaye ve işletme maliyeti biyofiltrasyonun avantajları arasında sayılabilir. Ancak bu sistemler ile çalışmalar ve uygulama alanları giriş UOB yükünün 50 g/m^3'den daha az olmasıyla sınırlıdır. Yüksek UOB yüklemeleri mikrobiyal büyümenin artmasıyla ortam por boşluklarının tıkanmasına sebep olmaktadır. Bu durum paket yataklarda verimin azalmasını sağlayan kanalların oluşumuna neden olmaktadır. Buna ilaveten bu sistemlerdeki giderim sırasında ortamda asit bileşiklerinin birikmesi kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Ayrıca nem ve rutubet içeriğinin kontrolü de çok önemlidir. Çünkü UOB'lerin giderim oranı ve kapasitesi biyofiltrasyon proseslerde paket meteryalin nem ve rutubet içeriğine bağlıdır. Biyofiltrasyonların bu gibi dezavantajları araştırmacıları UOB'lerin giderimi için biyoreaktör sistemler tasarlamaya yöneltmiştir (Kim *et al*. 2005).

Stiren doğal olarak kirlenmemiş çevrede de mevcuttur. Çünkü sinamik asitin mantar dekarboksilasyonundan meydana gelir. Bu yüzden farklı türlerdeki mikroorganizmalar ile giderilebileceği hiç de şaşırtıcı değildir (Leoni *et al.* 2007). Kuhlmeir *et al.* (1989); toprak ve sığ yüzey suyunda stirenin geliştirilmiş mikrobiyal giderimini inceledikleri çalışmalarında, endüstriyel atıksu çamurundan elde edilen mikroorganizmaları kullanarak stirenin biyolojik giderimini incelemişlerdir. Stirenin %90 oranında giderimi 10 haftalık çalışma süresince başarılmıştır. 1000 ppm stirenin konsantrasyonu 24 haftada 100 ppm'den daha aza indirgendiğini belirtmişlerdir.

1.5-4 arasında oktanol su partisyon katsayısına sahip stiren, toluen, benzen, ksilen gibi diğer çözücüler hücreler için oldukça toksiktirler. Çünkü bu bileşikler stoplazmik membranda birikirler ve hayati fonksiyonları yıkarlar. Hücreler üzerinde toksik etkiye sahip olmalarına rağmen özellikle kirli bölgelerde bu bileşikleri giderebilen mikroorganizmalar için bunlar önemli birer karbon kaynağıdırlar. Hidrofobik bileşikler üzerinde büyüyen mikroorganizmalar ile çalışan araştırmacılara göre organik çözücünün düşük konsantrasyonlarına ön adaptasyon daha yüksek konsantrasyonlarda iyi büyüme sağlamak için gereklidir. Şayet bu ön alıştırma yapılmazsa sadece hücrenin bir bölümü toksik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarına aniden maruz kaldığı zaman canlılığını koruyabilir (Leoni *et al.* 2007).

Yapılan çoğu çalışma *Pseudomonas spp*. üzerine odaklanmıştır. Son çalışmalarda diğer stiren gideren bakterilerde tanımlanmıştır. Aerobik şartlar altında stireni giderme yeteneğine sahip olan türler; *Pseudomonas, Xanthobacter, Rhodococcus, Methylosimus, Methylococcus, Brevibacterium* gibi alkali kullanan yapılardır (Arnold *et al.* 1997; Jang *et al.* 2006). Bu mikroorganizmalar stireni iki farklı biyokimyasal yol ile giderirler. Birinci yol, stirenin 3-vinilkatekole dönüşümü ve aromatik nükleotidlere saldırması olan dioksigenaz reaksiyonudur. İkinci yol, bakteri türleri arasında birinci yoldan daha popüler olan monooksigenaz reaksiyonudur (Cox *et al*. 1996; Gennaro *et al*. 1999; Bestetti *et al.* 2004; Park *et al*. 2005 *).*

Beltrametti *et al*. (1997), *Pseudomonas fluorescens* ST'de stiren katabolizmasını inceledikleri çalışmaların da stiren gideriminin ilk adımını içeren genlerin şifrelerini bulmuşlardır ve stiren dönüşümünden sorumlu stiren monooksigenazlar için genleri sıralamışlardır. Ayrıca stirenin fenil asetik aside oksidasyonundan sorumlu genlerin karekterizasyonunu ve sürekliliğini incelemişlerdir.

Lüllemann *et al*. (1997), stirenin giderimini gaz fazında *Pleurotus ostreatus* (iki türü)*, Trametes versicolor, Bjerkandera adusta, Phanerochaete chrysosporium* adlı beyaz çürüklüğe yol açan mantarlar için araştırmışlardır. Mantarlar sıvı kültürde büyütülmüş ve gaz yüzey temasında perlitin yardımıyla çoğaltılmıştır. 44 µmol/250 ml'lik bir kültür hacmi konsantrasyonunda 48 saatte stirenin tamamının giderilebildiğini belirtmişlerdir. *P.astreatus*'un bir türü bu şartlar altında stirenin 88 µmol'ünü giderebildiği tespit edilmiştir. *P. astreatus* kültüründe stirenin (^{14}C) dönüşüm ürününün olduğu belirlenmiştir. Bunlar; fenil–1,2 ethanediol, 2-feniletenol ve benzoik asittir. Stirenin %4'ünün 24 saatte CO'ya dönüştüğü ve başka hiçbir uçucu ürünün oluşmadığını belirtmişlerdir.

Qi *et al.* (2002), endüstri çıkış gaz emisyonlarında yaygın olarak bulunan 9 UOB'in giderimi için 5 mantar türünü incelemişlerdir. Mantarlar tek karbon ve enerji kaynağı olarak UOB'leri (benzen, etilbenzen, toluene, stiren, metiletil keton, metalizobutil

keton, metilpropil keton, butyl asetat ve etil 3-etoksipropionat) kullanmışlardır. Stirenin bu beş mantar türünden yalnızca ikisinde ürediğini bildirmişlerdir.

Jung and Park (2005) yeni izole edilen *Pseudomonas putida* SN1 tarafından stirenin giderimini yaptıkları araştırmalarında, yüksek stiren monooksigenaz yoluyla stiren gideren bakteri faaliyetlerini karakterize ve izole etmeyi amaçlamışlardır. İlk kez yüksek aktiviteye sahip bir tür gözlenmiş ve bu türün stirenoksit üretimi için geliştirilen biyokatalizör ya da biyofiltrasyonda stiren gidermede kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Gaz stirenin giderimi için çalıştırılan bir biyofiltredeki gübre örnekleri tek karbon ve enerji kaynağı olarak stiren üzerinde büyüyen türler için seçilmiş ve pek çok izolatlar gözlemlenmiştir. Bu izolatlar arasında yüksek stiren giderme aktivitesine sahip olan *Pseudomonas* cinsine ait türlerin yapısını detaylı bir şekilde incelemişlerdir.

Jang *et al*. (2005), *Pseudomonas* sp. SR5 ile aşılanan bir biyofiltrenin stiren giderme performansını araştırmışlardır. Laboratuar koşullu bir biyofiltrede üç ay süreyle stirenin giderilmesi çalışılmıştır. Bu araştırmacılar, nitrojen kaynak sınırlaması altında, 1–140 g/m^3h stiren yükte %90 giderim verimini elde ettiklerini belirtmişlerdir. Giderilen stiren de karbonun karbondioksite yüksek dönüşümü ve giderilen karbondan hücre kütlesinin üretiminin sağlandığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda turba ve seramik materyaller kullanılarak steril olmayan şartlar altında SR5 ile aşılanan biyofiltrenin giderim verimini araştırmışlardır. Dahası SR5'in stiren giderme karekteristliğini değerlendirmek için biyofiltreler de karbon kütle dengesini hesaplamışlardır.

Lee *et al*. (2006), tarafından *Phanerochaete chrysosporium* KFRI 20742, *Trametes versicolor* KFRI 20251 *Daldinia concentrica* KFRI 40-1 suşları kullanılarak monomerik stirenin biyolojik gideriminin karekteristliği, metabolik analizi ve dayanıklılığı incelenmiştir.

Jang *et al*. (2006), *Pseudomonas* sp. SR5 adlı stiren gideren bakterinin biofiltrelerdeki yüksek stiren giderim verimini incelemişlerdir. SR5'in giderim veriminin zamanla azalmasından dolayı uzun zaman periyodun da stiren giderim verimini arttırmak için

çalışmışlardır. SR5 ve mikroorganizma karışık kültürüyle aşılanan bir biofiltre de gaz stireni giderdiklerini belirtmişlerdir. Biofiltre performansı ve giderim kapasitesi karışık kültür ve SR 5in saf kültürü arasında karşılaştırılmıştır.

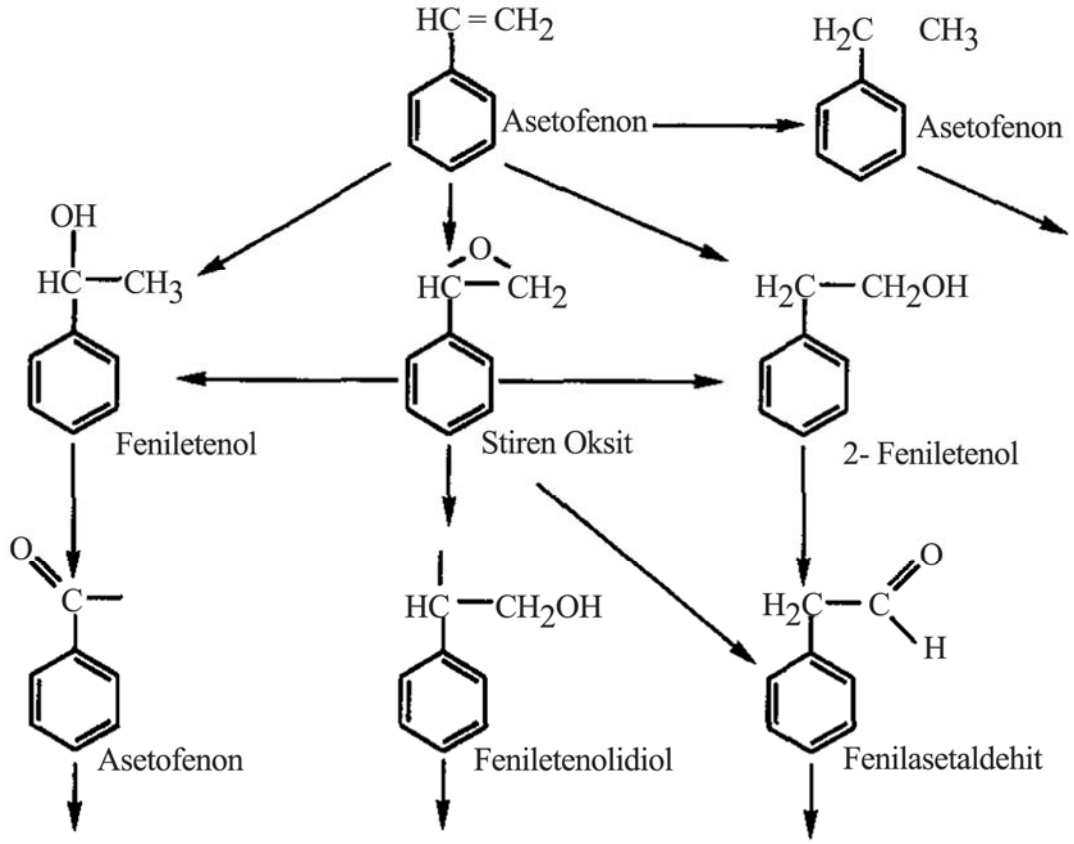
Gaz fazda stirenin biyolojik gideriminin incelendiği pek çok çalışma mevcuttur. Ancak atıksularda stiren giderimi ile ilgili çalışmalara ise literatürde oldukça az rastlanmaktadır. Aalam *et al*. (1993a, 1993b), iki fazlı sıvı organik ortamda stirenin giderimini inceledikleri çalışmalarında stireni indirgemişlerdir. Stirenin mikroorganizmalara karşı toksititesini önlemek ve sudaki çözünürlüğünü yükseltmek için slikon yağ kullanılmıştır. Başka bir çalışmalarında ise iki fazlı organik ortamda seçilmiş bir mikrobial karışık kültür tarafından tek karbon ve enerji kaynağı olarak stireni gidermişlerdir. Karışık kültürdeki her bir yapının özellikleri ve kinetik parametreleri incelenmiştir. Sadece *Pseudomonas aeruginosa* olarak tanımlanan türün stireni giderebildiğini bildirmişlerdir.

Gaszczak *et al.* (2009), kesikli bir reaktörde uçucu organik bileşiklerin biyolojik gideriminin kinetik çalışmasını incelemişlerdir. Stirenin E-93486 olarak tanımlanan *Pseudomonas* türündeki bakterilerce parçalandığını belirtmişlerdir. Başlangıç substrat konsantrasyonu 5-90 mg/L arasında değiştirilmiş ve 15 mg/L'den yüksek başlangıç konsantasyonlarında lag faz gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

Fallah *et al.* (2010a, 2010b), stiren içeren sentetik atıksu arıtımı için bir batık membran biyoreaktörün uzun süreli işletilmesini çalışmışlardır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 1500 mg/L ve stiren konsantrasyonu 50 mg/L'ye sahip sentetik atıksudan stiren giderimi için bir membran biyoreaktör kullanılmıştır. 18 ve 24 saatlik hidrolik kalış sürelerinde reaktör 100 gün çalıştırılmıştır ve her iki kalış süresi içinde %99'dan daha yüksek stiren ve KOİ giderim verimini tespit etmişlerdir. Membran biyoreaktörde stiren giderim mekanizmasının biyolojik giderime özgü olduğunu belirtmişlerdir. Toplam stiren giderimi üzerine uçmanın katkısının klasik aktif çamur prosesiyle karşılaştırıldığında membran biyoreaktörde daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

2.3.4. Stirenin aerobik metabolizması

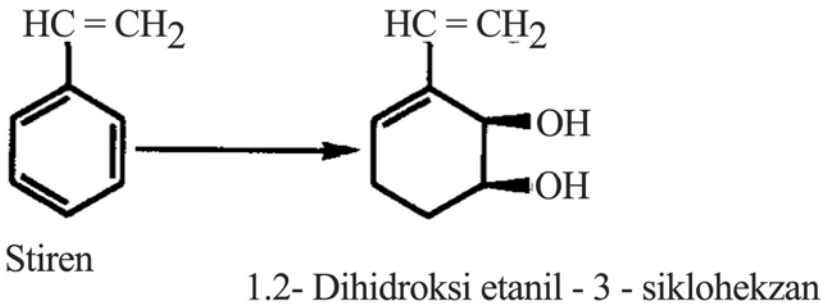
Stiren üzerinde gelişen mikroorganizmaları izole etmeye yönelik ilk girişimler stiren konsantrasyonlarının çok yüksek olmasından dolayı başarısız olmuştur. Çok daha yakın zamanda yapılan araştırmalar ise konsantrasyonlar düşük tutulduğu takdirde stiren kullanan çok sayıda organizmanın topraktan ayrışabileceğini göstermiştir; sözgelimi bir çalışmada yaklaşık 0.5 mol değerinde bir stiren konsantrasyonu kullanılarak 14 tür aerobik bakteri ile iki adet mantar türü normal topraklardan izole edilmiştir. Ne var ki, yüksek stiren konsantrasyonları mikroorganizmalar açısından daima toksik özellik göstermemektedir. Başka bir çalışmada da Pseudomonas *putida* IH-200'ün %50 oranında stirenin mevcut olduğu durumlarda glikozda üreyebildiğini göstermişlerdir (Warhust and Fewson 1994). Bir stiren parçalayıcı olan *Ps. putida* S12 %1(v/v) değerindeki stirende üremeye uyum sağlayabildiği belirtilmiştir (Weber *et al.* 1993). Stiren metabolizmasına ilişkin araştırmaların büyük kısmı aerobik bakterilere yoğunlaşmaktadır; mantar ve anaerobik metabolizmayı konu alan az sayıda araştırma bildirilmiştir. Stirenin aerobik bozulması, ilk olarak ya aromatik zincir yada yan-zincire bir saldırı aracılığıyla başlar. Zincir saldırısı ya mono-oksijenaz yada dioksijenaz saldırısı ile meydana gelir, ardından zincir bölünmesi gerçekleşir. Vinil yan-zincirin muhtemel reaksiyonları Şekil 2.4' de gösterilmektedir. İlk saldırı insan karaciğerinde olduğu gibi stirenoksit oluşturmak için mono-oksijenasyon olabilir; daha sonra da ya 1- veya 2-feniletanole indirgenebilir. Son olarak, etil benzen vermesi için yan-zincir indirgenebilir (Warhust and Fewson 1994; O'Connor and Dobson 1997).



Şekil 2.4. Stirenin yan zincirlerin bozunmasıyla parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994)

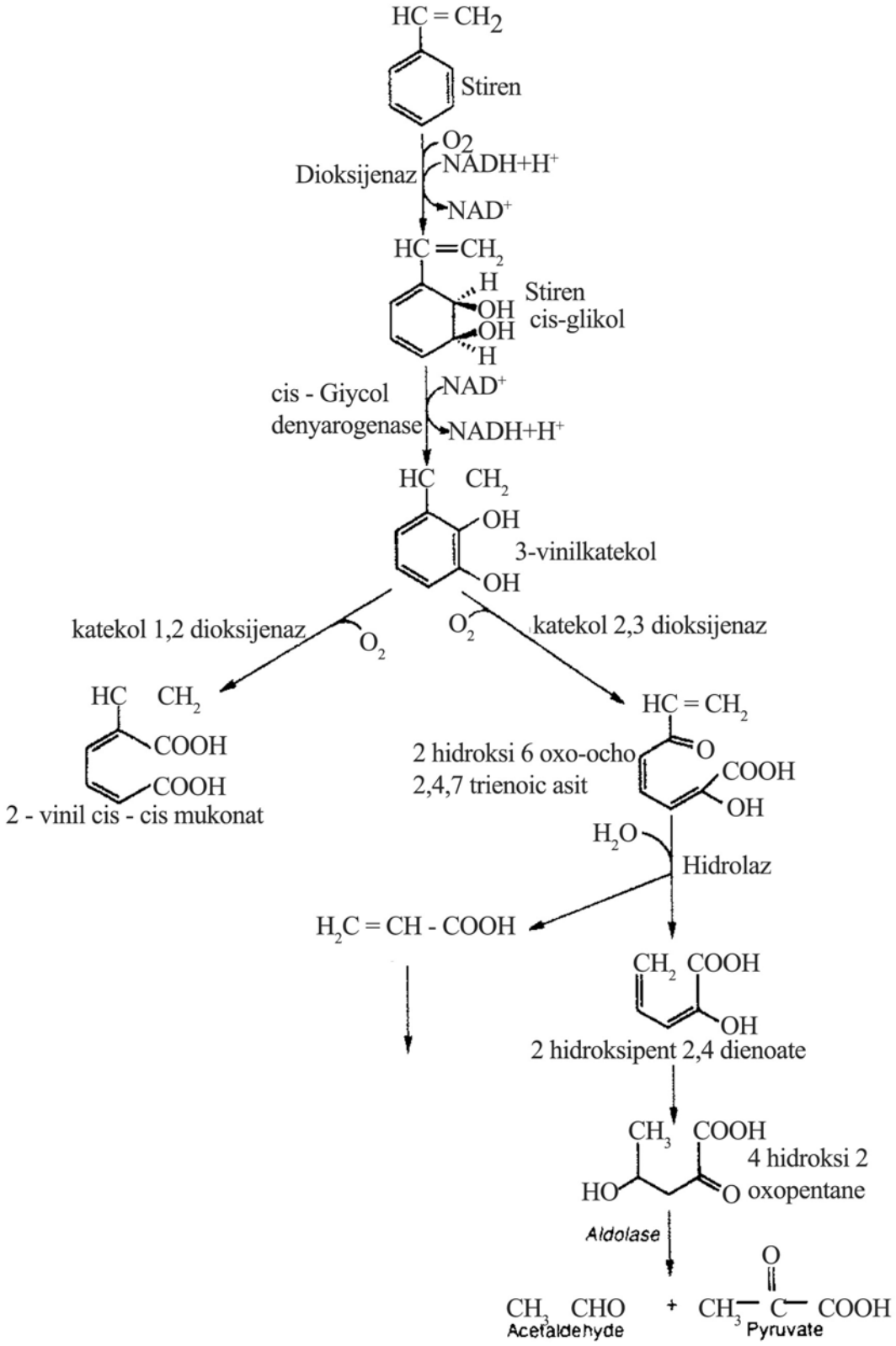
1. Zincir saldırısı

Çeşitli bakteriler için ilk zincir saldırısına ilişkin veriler eksiktir. Zincir saldırısının bir ürünü olan 1-2 dihidroksi-etanil-3-siklohekzan (Şekil 2.5) stirende üreyen *Ps. putida* MST'nin ortamından izole edilmiştir ve *Xanthobacter* tür 124X gibi diğer çalışmalarda bir zincir saldırısı parçalanma yolu olarak öne sürülmüştür. Aromatik zincir üstünde ilk saldırı ile stireni giderdiği kanıtlanan tek organizma *Rhodococcus rhodochrous* olmuştur. Bu bakteri tek karbon kaynağı olarak stiren, toluen ve etil benzeni kullanarak üreyebilmektedir (Warhurst *et al*. 1994a,1994b; O'Leary *et al*. 2002; Leoni *et al.* 2007).



Şekil 2.5. *Pseudomonas putida* str. MST tarafından Stirenin parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994).

R. rhodochrous NCIMB 13259'un sağlam hücreleri katekol dioksijenaz faaliyetini önlemek için 3-florkatekolün varlığında stiren ile inkübe edildiğinde 3-vinilkatekolun biriktiği ve yapılan deneylerde bu katekolün dioksijenaz zincir saldırısından sonra üretildiği gösterilmiştir. Hücre özütlerinde NAD'a bağımlı cis-glikol dehidrojenaz aktivitesi tespit edilmiştir ve bu faaliyet hem stiren cis-glikolü hem de toluen cis-glikolü kendi ilgili katekollerine dönüştürebilmektedir. Meta-klivaj ürününün vinil grubunun akrilik asit olarak kaybedilmesi ile eksiksiz bir meta-klivaj parçalanma yolu için gerçekleşen enzim faaliyetleri ile birlikte hem katekol 1-2 dioksijenaz hem de katekol 2-3 dioksijenaz faaliyetleri mevcuttur (Şekil 2.6). İlginçtir ki, 3-vinilkatekolün orto-klivajı tarafından üretilen 2-vinilmükonatın başka metabolizmasının olmadığı görülmüştür; dolayısıyla bu ürün hücreler stiren üstünde ürediğinde büyüme ortamında birikmektedir (Warhurst *et al*. 1994a; Itoh *et al.* 1996, O'Leary *et al.* 2002; Leoni *et al.* 2007).



Şekil 2.6. *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 13259 tarafından stiren zinciri boyunca dioxidation mekanizması (Warhurst and Fewson 1994).

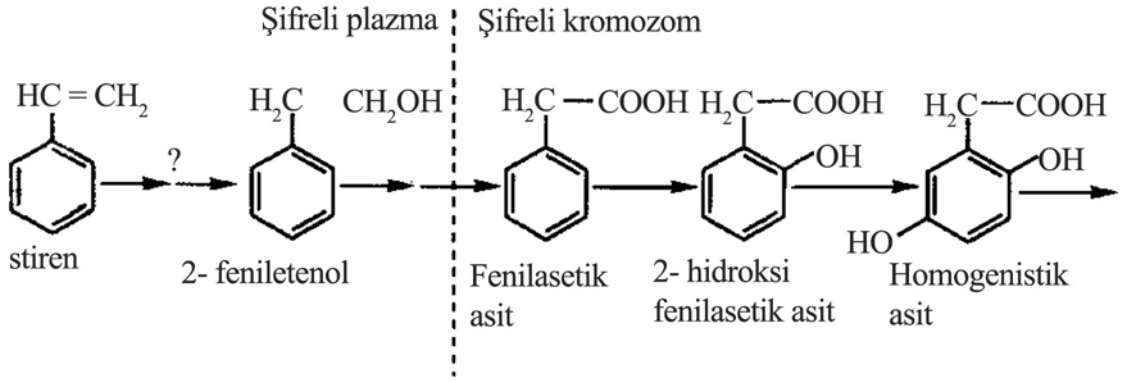
2. Feniletanediol aracılığıyla metabolizma

Yalnızca bir organizma, *Ps. putida* R1 insan karaciğerindeki gibi feniletanediol ve mandelik asit aracılığıyla bir metabolik yolu kullanıyormuş gibi görünen organizma şeklinde tanımlanmıştır. Bu organizmanın bir kültürünün stirenden feniletanediol ve mandelik asit ürettiği bulunmuştur (Itoh *et al.* 1996). Bir ara ürün olarak stirenoksitin bu organizmadaki varlığı kanıtlanmamakla birlikte, stiren ile feniletanediol arasındaki tek uygun ara ürün olarak görülmektedir. Araştırmacılar stirenden üretilen mandelik asitin benzoik asit ve katekol aracılığıyla metabolize edilebileceğini öne sürmüştür; bunun tek kanıtı organizmanın stiren, α-metilstiren ya da toluen üstünde ürediğinde katekol 2, 3 oksijenazın varlığıdır (Warhurst *et al*. 1994a; Itoh *et al.* 1996).

3. Fenilasetik asit aracılığıyla bozulma

İncelenen organizmaların büyük çoğunluğunun stireni 2-feniletanol ya da fenilasetik aside dönüştüren bir parçalanma yolunu kullandıkları bulunmuştur. Stireni parçalayabilen bir karışık kültürün izole edildiği bir çalışmada, üreme ortamında fenilasetik asit ile 2-feniletanol olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada stireni parçalayan *Pseudomonas* 305-STR-1-4'ü incelenmiş ve hem stiren hem stiren oksitten 2-feniletanol üretildiği ve metabolik inhibitör pirazol mevcut olduğunda üreme ortamında az miktarda stiren oksitin tespit edilebileceği bulunmuştur. Aynı grup stireni 2-feniletanole parçalayan başka bir *Pseudomonas* türünüde incelemişlerdir. 2-feniletanol ve fenilasetik asitin daha ileri metabolizmaları incelenmemiştir (Warhust and Fewson 1994). Stireni parçalayan *Ps. juorescens* ST'yi araştıran bir çalışmada ise bu türün stireni parçaladığında ortamda fenilasetik asit ve 2-hidroksifenilasetik asitin bulunduğu ve *Ps. juorescens* ST'nin bu bileşiklerde ve ayrıca 2-feniletanol ve fenilasetaldehitte üreyebildiği bildirilmiştir. Stiren ve 2-feniletanolde büyüme yeteneğinin bir plazmitin varlığına bağlı olduğu; ancak fenilasetik asitle büyümenin bu plazmitin varlığına bağlı olmadığı bulunmuştur. Bu türdeki stiren parçalanma mekanizması için Şekil 2.7'deki parçalanma yolu önerilmiştir. Plazmit PEG, 37 kbp'lik bir plazmit olup stireni 2-fenilatanol ve 2-feniletanol dehidrojeneze dönüştüren

enzimleri muhtemelen transpozona benzer bir bölgede kodlayan bir plazmit olarak belirlenmiştir.



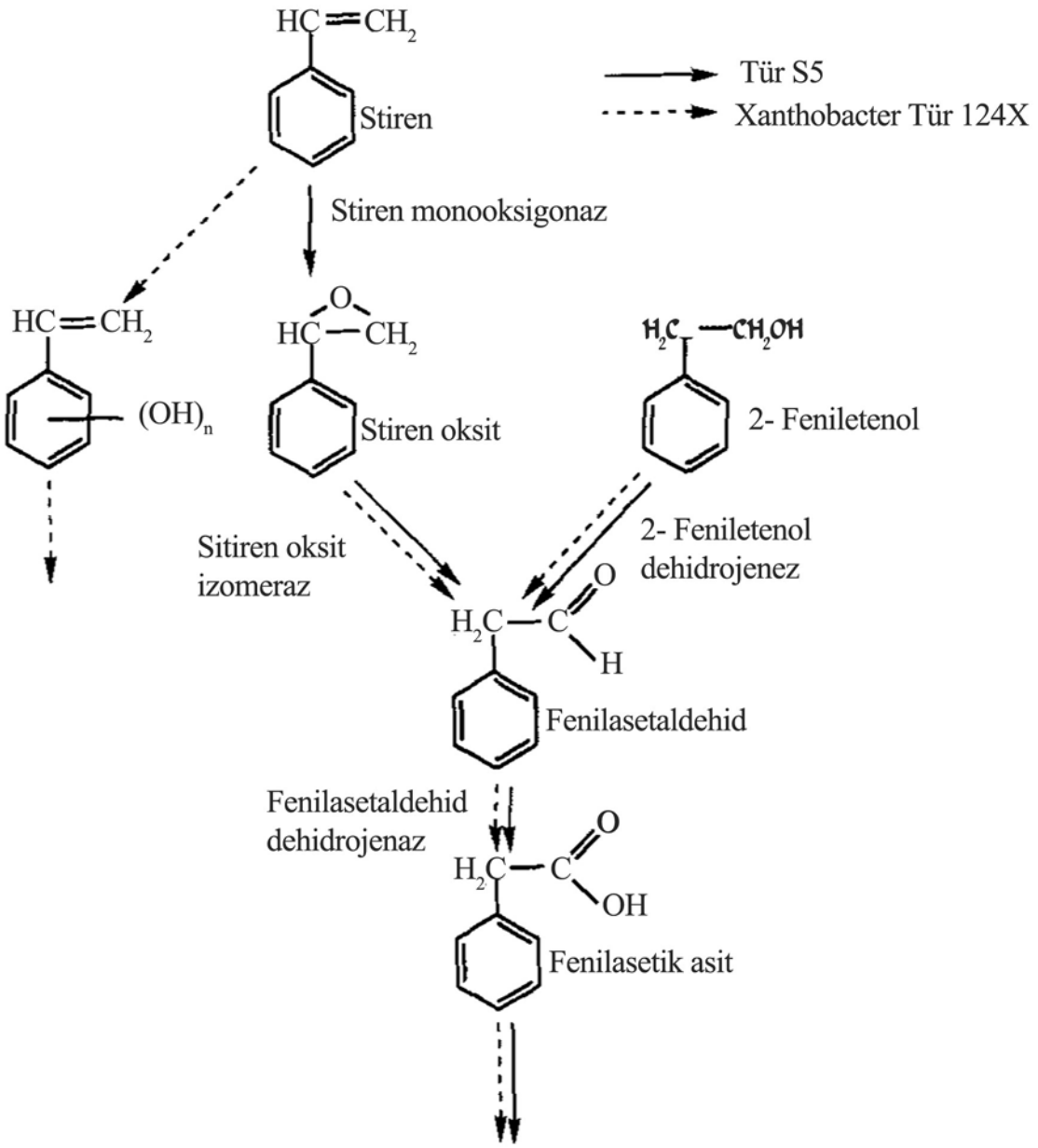
Şekil 2.7. *Pseudomonas Puorrscens* ST tarafından stirenin parçalanma mekanizması (Warhurst and Fewson 1994).

Stirenden stiren oksit, 2-feniletanol ve 2-hidroksifenilasetik asit üretilmesinin iki adet termofilik *Basil* türünde de gerçekleştiği gösterilmiştir. Bir *Pseudomonas* türü olan ve stiren ile etilbenzende üreyebilen Y2 türünde; bu substratların her ikisinin de 2-feniletanol, fenilasetik asit ve 2-hidroksifenilasetik asit aracılığıyla metabolize edildiği belirlenmiştir (Utkin *et al.* 1991; Lorenzo *et al*. 2003; Leoni *et al.* 2007). Stiren üstünde üreme kapasitesine sahip bir maya olan *Exophiala jeanselmei*, stirenoksit, fenilasetaldehit ve fenilasetik asitte de üreyebilmektedir. Bu maya stiren üstünde üredikten sonra bu substratları oksitleme özelliğine de sahiptir; bu da bu mayanın da stirenoksit ve fenilasetik asit aracılığıyla metabolize olabileceğini göstermektedir (Warhurst *et al*. 1994a). Bir *Rhodococcus* sp. de de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fenilasetik asit aracılığıyla stiren bozulmasının en ayrıntılı enzimolojik incelemesi Hartmans *et al.* (1989) tarafından yapılmıştır. *Xanthobacter* 124X'in fenilasetaldehit ve fenilasetik asit aracılığıyla stiren oksit ve 2-feniletanolü parçalayabildiği bulunmuştur; ancak stirenin bu yolla parçalanabildiğine dair bir kanıt yoktur (Şekil 2.8). Ayrıca, 124 X türü stirenoksitte değil de stiren ya da 1-feniletanolde ürediğinde, ortamda biriken ve *Nocardia* TS tarafından 1-feniletanolü metabolize etmek için kullanılan buna benzer bir zincir saldırısına işaret eden geçici sarı renk ortaya çıkabileceği belirtilmiştir. Stiren oksit herhangi bir kofaktöre ihtiyaç duymayan yeni bir enzim olan stirenoksit izomeraz

tarafından fenilasetaldehite izomerize edilmiştir. Kısmen arıtılmış enzimin bilhassa stirenoksitle aktif olduğu bulunmuştur; 1-2 epoksipropan, trans-2-3 epoksibütan, epiklorohidrin ve 1-fenil-1-2 epoksipropan substrast olarak kullanılmamıştır. PMS ve NAD-bağımlı fenilasetaldehit dehidrojenez faaliyetleri olarak bir PMS-bağımlı 2-feniletanol dehidrojenez faaliyeti ölçülmüştür.

Hartmans *et al.* (1990) daha sonra stiren üzerinde 14 bakteri türünü izole etmişlerdir ve bunlardan dördünün Gram-negatif, geri kalanının ise Gram-pozitif olduğunu belirtmişlerdir. Bu türlerin özütlerinden 1'i stireni stiren oksite dönüştüren bir stiren mono-oksijenez faaliyetini gerektiren FAD'a sahiptir. Stireni parçalayan Gram-pozitif, pembe bir organizma olan tür S5 biraz daha karakterize edilmiş ve aynı zamanda stiren oksit izomeraz, NAD, NADP ve PMS-bağımlı fenilasetaldehit dehidrojenez faaliyetleri ile bir NAD-bağımlı 2-feniletanol dehidrojeneze sahip olduğu bulunmuştur. Bu faaliyetlerin toplamı ile stirenin parçalanma ürünleri olan fenilasetaldehit, 2-feniletanol ve fenilasetik asitin Şekil 2,6'da gösterilen parçalanma yolu ile metabolize edildiği önerisini geliştirmiştir. Tür S5'teki stiren mono-oksijenez faaliyetinin NADH, O_2 ve FAD'a bağlı; ancak başka bir türde, S14' teki denk enzim NADPH bağlı olduğu belirtilmiştir. Daha sonra başka bir stiren parçalayıcı olan *Ps. putida* S12'nin maksimum %1 (v/v) değerinde stiren konsantrasyonlarında üreyebildiği; ancak %0,008 oranında stirende ön-üreme olması gerekdiği bulunmuştur (Weber *et al.* 1993). Bu tür, toluenin varlığında asetatta da üreyebilir; ancak asetat glikoz ile yer değişmişse ya da asetat konsantrasyonu 40 mmol L^{-1}' den düşükse üreme gözlenmemiştir (Weber *et al.* 1993).

Hartmans *et al.* (1990) tarafından izole edilen organizmaların hiçbiri stirende üredikten sonra feniletanediolü okside edememiş, yalnızca biri, Gram-pozitif bir tür olan S3 asetofenon ve etilbenzeni okside edebilmiştir; bu aynı zamanda fenilasetik asiti okside edemeyen tek tür olmuştur. Bu türün hücre-serbest özütlerinde hiçbir stiren parçalanmasi tespit edilmemiştir ve bu türün stireni bir başlangıç zincir saldırısı ile parçalaması muhtemeldir.



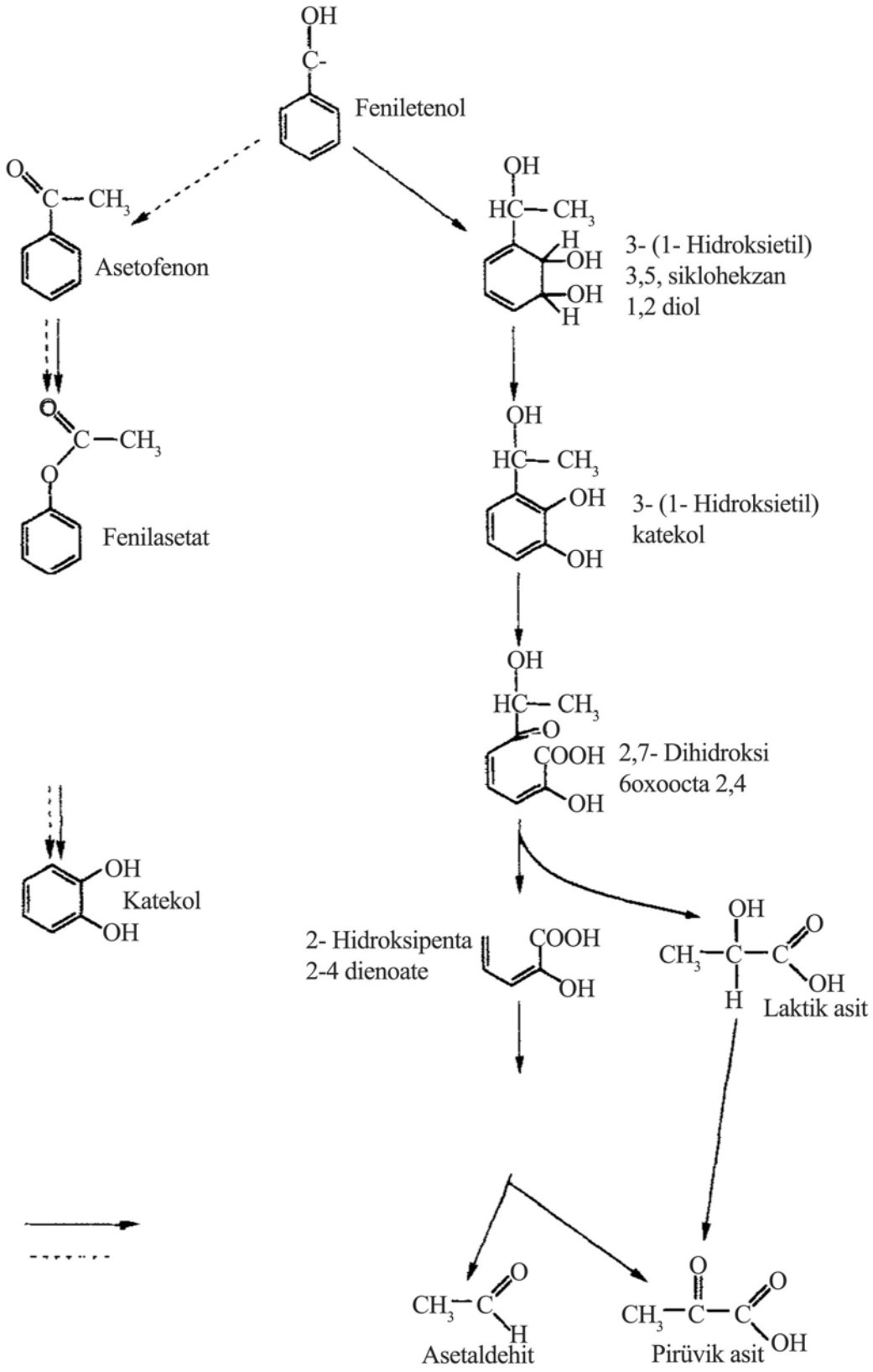
Şekil 2.8. Tür S5 ve *Xanthobacter* tür 124X tarafından stiren, stiren oksit ve feniletenolün metabolizması (Hartmans *et al*. 1990, Warhurst and Fewson 1994)

Stirenin bu şekilde fenilasetik asite dönüşmesi genellikle stiren parçalanmasının üst parçalanma yolu olarak anılmakta ve incelenen bakteri türlerinin pek çoğunda işlediği görülmektedir; örnekler arasında *Pseudomonas putida* CA-3, *Xanthobacter* 124X, *Xanthobacter* S5, *Pseudomonas fluorescens* ST, *Pseudomonas sp.* VLB120 ve *Pseudomonas sp.* Y2 bulunmaktadır (O'Leary *et al.* 2002; Leoni *et al.* 2007).

O'Connor *et al.* (1995) Stiren gideren *Pseudomonas putida* CA-3'da stirenin metabolizsmasını incelemişler ve metabolizmanın stirenoksit fenilasetaldehit ve fenilasetk asit yoluyla olduğunu göstermişlerdir. *P.putida* tarafından stirenin fenilasetik asite parçalanmasını sağlayan enzimlerin stireni, stirenoksiti ve fenilasetaldehiti indükliklerini bildirmişlerdir.

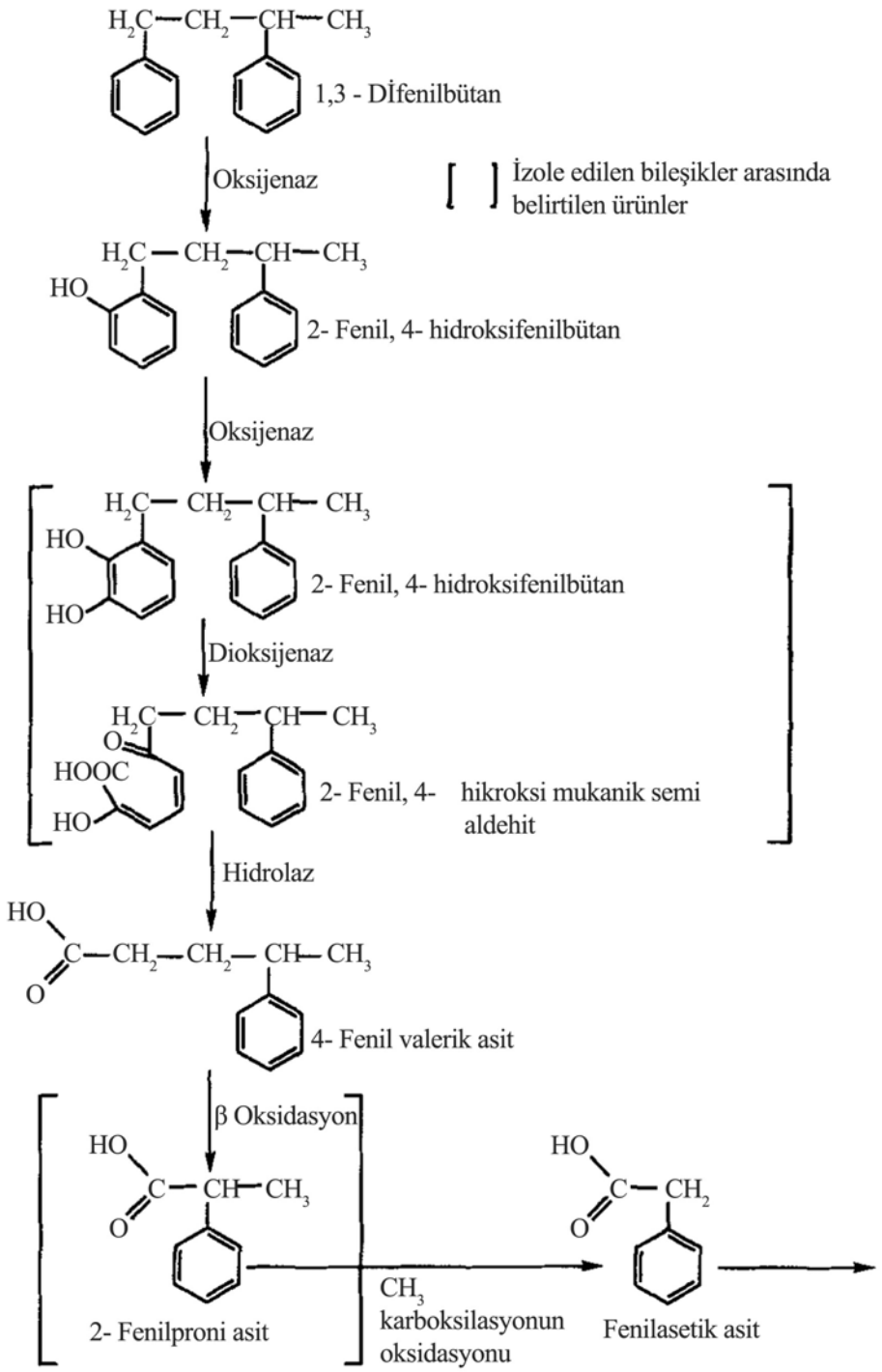
4. 1-Feniletanol aracılığıyla bozulma

Bakterilerin bu substratı metabolize ettiği bilinmesine rağmen, 1-feniletanole yan-zincir saldırısı boyunca stireni parçalayabilen hiçbir bakteri izole edilememiştir. Cripps *et al.* (1978) biri yan-zincirde başlangıç saldırısı ve diğeri zincirde başlangıç saldırısı boyunca olmak üzere 1-feniletanol oksidasyonunun iki parçalanma yolunu oluştuğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. 1-Feniletenol aracılığıyla bozunma (Warhurst and Fewson 1994)

Şekil 2.10'da ise *Bacillus, Micrococcus ve Nocardia* türlerini içeren karışık mikroorganizma kültürü tarafından bir stiren molekülünün parçalanma mekanizması gösterilmiştir (Warhurst and Fewson 1994).

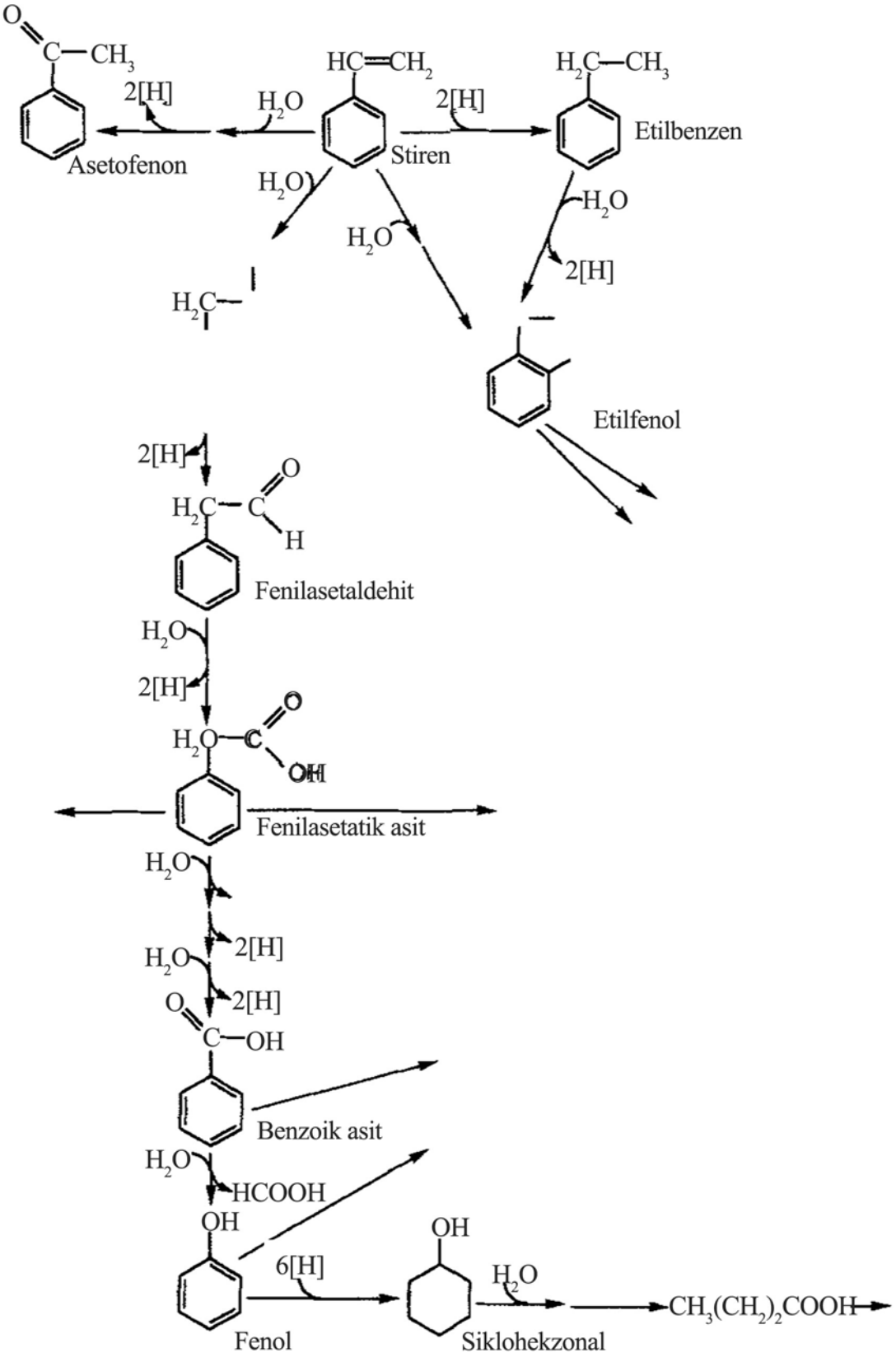


Şekil 2.10. Karışık mikroorganizma kültürü tarafından bir stiren molekülünün parçalanma mekanizması (Sielicki *et al*. 1978; Warhurst and Fewson 1994)

2.3.5. Anaerobik stiren metabolizması

Stirenin anaerobik metabolizması Grbic-Galic *et al.* (1990) tarafından incelenmiştir. Tek karbon ve enerji kaynağı olarak ferülik asit veya stireni kullanan metanojenik mikrobik karışık kültürün anaerobik atık çamurundan izole etmişlerdir. Büyümeyi desteklemek için benzen ve toluen kullanılarak ferülik asit karışık kültüründen iki kültür daha geliştirilmiştir. Stirenin; ferülik asit, toluen ve stiren karışık kültürü tarafından kapsamlı bir şekilde parçalandığı ancak benzen karışık kültürü tarafından parçalanmadığı belirtilmiştir. Stiren parçalanması sırasında stirenin kendisinin ya da metabolizma ürünlerinin metanojenlere toksisitesi etkisiyle hiçbir metan üretiminin gözlenmediği tespit edilmiştir. Büyüme sırasında biriken ara ürünlerin analizi, stirenin anaerobik dönüşüm yolunu belirlemek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 2.11). En yüksek geçici konsantrasyonlarda bulunan ara ürünler benzoik asit ve fenol iken; Şekil 2.11'de gösterilen çok sayıda diğer aromatikler de belirlenmiştir.

Stiren parçalayan karışık kültürden on beş, stiren zenginleştirmeden altı, toluen karışık kültüründen altı ve ferulate karışık kültüründen üç adet bakteri türü izole edilmiştir. İki tür dışında tümünün Gram-negatif çubuklar olup bunların *Enterobacter* cinsine benzediği; diğerlerinin ise *Clostridium*'u andıran sporojen çubukları olduğu belirlenmiştir. Stirende üreme yeteneği test edilen ve toluen karışık kültüründen izole edilen altı türden iki adet *Enterobacter* benzeri tür, 24 saatte 0.1 mmol stiren^{-1}'de üreyebilmiştir. Ayrıca, *Ent.. cloacae* DG-6 stireni çok çeşitli aromatik bileşiklere dönüştürmüştür; ancak herhangi bir alifatik tespit edilmemiştir (Grbic-Galic *et al.* 1990; Warhurst *et al*. 1994a; Leoni *et al.* 2007).



Şekil 2.11. Stirenin mümkün olan anaerobik metabolizma adımları (Grbic-Galic *et al*. 1990)

Lee *et al*. (2006), stirenin anaerobik koşullar altında parçalanmasını, stiren ve ferülik asit bakımından zengin bir anaerobik karışık kültürde incelemişlerdir. Çok çeşitli aromatik ara ürünler tespit edilmesine rağmen, bu koşullar altında stiren parçalanmasının temel yolunun 2-feniletanol ve fenilasetaldehit aracılığıyla fenilasetikasit'e dönüşümü olduğu söylenmiştir. Bu parçalanma yolu stirenin aerobik dönüşümleri ile benzerlik göstermektedir. Stirenin aerobik parçalanmasının ilk adımında moleküler oksijen kullanılmaktadır; ancak anaerobik bakterilerin gerekli oksijeni mevcut sudan aldığı düşünülmektedir. Aerobik ve anaerobik parçalanma yollarının farklılığı fenilasetaldehitin sıralı olarak aşağı doğru işlenmesi ile ortaya çıkmaktadır. Anaerobik karışık kültürün fenilasetaldehit benzil alkol ve benzaldehit aracılığıyla benzoik asite dönüştürdüğü düşünülmektedir ki, bu toluen parçalanmasının meta-klivaj gidişatı ile büyük benzerlik göstermektedir (O'Leary *et al*. 2002).

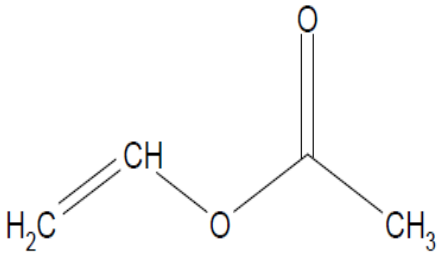
Araya *et al.* (1999) bir endüstriyel polimer tesisi çıkış sularının arıtımını bir yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörde incelemişlerdir. Atıksuyun bileşimi akrilat, stiren, deterjan, az miktarda slikat ve demir kloritden oluşmaktadır. 12 saatlik hidrolik kalış süresinde KOİ giderim veriminin %75'den fazla olduğunu tespit etmişlerdir

Colombani *et al.* (2008), ciddi ölçüde petrol hihrokarbon kirleticileri (stiren ve BTEX bileşiklerini (benzen, toluen, etil benzen ve ksilen izoterleri) İtalyadaki bir kimyasal tesiste belirlemişlerdir. Karışık stiren/BTEX içindeki alanda stiren giderimini araştırmışlardır. Stirenin anaerobik şartlarda en çok giderilen bileşik olduğunu göstermişlerdir.

2.4. Vinil Asetat (C_3H_5COOH)

Vinil asetat; asetik asit etil ester, (CH_3CO_2CH:CH) bir monokarboksilik doymamış alifatik estertir (Şekil 2.12). Kolayca polimerize olan ve polivinil asetat üreten asetik asit ve vinil alkolün bir esteridir. Moleküler ağırlığı 86.09 g/mol, yoğunluğu 20^oC'de 0.932g/cm^3'tür. Çok yanıcıdır, ısı, kıvılcım ya da alevle tutuşabilir. Vinil asetat renksiz, şeffaf, hoş meyve kokulu bir sıvıdır. Özel reaksiyon çalışmaları vinil asetatın hoş

kokusunun 0.4 mg/L gibi düşük konsantrasyonlar da çıktığını göstermiştir. Çözünürlüğü; 20^{o}C'de 1g/50 ml'dir. Erime noktası 93.2^{o}C ve kaynama noktası 72.7^{o}C'dir (Nieder *et al*. 1990; ATSDR 1995; Anonymous 2001; Gren *et al*.2009).



Şekil 2. 12. Vinil asetat kimyasal yapısı

2.4.1. Bir kirletici olarak vinil asetat

Vinil asetat, birbirinden farklı kimyasal ürünlerin işlenmesi için (boya, kağıt, yapıştırıcı gibi) geniş miktarlarda kullanılan (yıllık yaklaşık 3.2 milyon ton) bir kimyasal bileşiktir. 1990'da CAAA tarafından vinil asetat deneysel türlerde solunum sistemini etkileyen toksik madde olarak gösterilmiş olduğundan 189 tehlikeli kirleticiden biri olarak listeye eklenmiştir. Vinil asetat A.B.D'de fazla miktarda üretilen endüstriyel bir kimyasaldır ve diğer endüstriyel kimyasalların yapımında da kullanılır. İnşaat endüstrilerinde ve paketleme de tutkal yapımında kullanılır. Vinil asetat, poli(vinil asetat) ve polivinil alkol üretiminde monomer olarak kullanılmaktadır. Su bazlı boyalar, yapıştırıcılar, alüminyum folyalar, paket meteryalleri, kağit boyalar ve keçe bağlamalarda kullanım alanına sahiptir. Plastik filmlerde ve saç spreyleri için polimerize formda da kullanılırlar. Polivinil formal, polivinil alevleyici, reçine, polivinil asetat boya sentezinde kimyasal bir ara üründür. Ayrıca koruyucu cam tabakada da kullanılır (Anonymous 2001; Bogdanffy 1999; Gren *et al.* 2009).

Ayrıca vinil asetat yiyeceklerde kıvam verici olarak, yiyecek ambalajlamada ve sakız mayasında kullanılmaktadır. Vinil asetatın bir pestisit olarak kullanılmasına da izin verilmiştir.

2.4.2. Vinil asetatın insan sağlığı ve çevreye olan etkileri

Vinil asetat, endüstrilerden (yapım, kullanım, üretim) çevreye geçer ve çevrede hızlı bir şekilde bozunur. Vinil asetatın gaz formu atmosferde mevcut olup önemli miktarı hidroksi radikaller ile reaksiyonlarından dolayı azalır. Bu reaksiyonlar baz alınarak vinil asetatın yarılanma ve nihai ömrü sırasıyla 10 ve 14 saattir. Reaksiyon ürünleri formaldehit içermektedir. Suda yarılanma ömrü yaklaşık 7 gün iken toprakta ne kadar sürede bozunduğu ise bilinmemektedir.

Vinil asetatın yüksek konsantrasyonları (>100mg/L) insan sağlığı üzerinde önemli bir risk teşkil eder ve pek çok organizma için de öldürücü olabilir. Vinil asetata maruz kalan insanların şikayetleri genellikle solunum sistemiyle ilgili ve dermotolojiktir. Vinil asetatın yüksek miktarlarının solunması (>10 mg/L) gözlerde, burunda ve boğazda kısa süreli rahatsızlıklara yol açar. Vinil asetatın düşük miktarlarının uzun süreli solunması durumunda ise ne gibi etkilerin olabileceği bilinmemektedir. Derilerine vinil asetat dökülen çalışanlarda su kabarcıkları gözlemlenmiştir. Gözlerde de aynı şekilde rahatsızlıklara yol açmıştır. Vinil asetat vücutta çok çabuk parçalanmaktadır. Bu nedenle bozunmaz ürünlerinin ölçülmesi bu bileşiğe maruz kalınıp kalınmadığını belirlemede kullanılamaz. Genellikle vinil asetata endüstride maruz kalınması durumunda, kronik bronşit, merkezi sinir sistemi semptomları (zayıflık, beyin asatlığı, polinevrit), kalp ve kan damarlarıyla ilgili rahatsızlıklar (ritim bozukluğu, göğüs ağrısı ve baygınlık), karaciğer fonksiyon bozukluğu ve karaciğer enzim endüksiyonu ile karşılaşılmaktadır. (ATSDR 1995; Anonymous 2001; Mayorga *et al*. 2010).

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar da vinil asetatın, yüksek oranlarına uzun süreli maruz kalan farelerde haraket etme yeteneklerinin azaldığı görülmüştür. Gebelik süresince içme sularında vinil asetat bulunan hayvanlarda doğum kusurları gözlenmemiştir. İnsanlar üzerinde vinil asetatın kanserojen etkisinin olup olmadığını araştıran henüz bir çalışma yoktur. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda ise farklı sonuçlar elde edilmiştir. Vinil asetat soluyan bir kısım farede burun tümörlerinde artışlar gözlenirken diğer taraftan içme sularına bulaşan vinil asetat içen farelerde tümör

artışı gözlenmemiştir (Takeshıta *et al*. 1986; Nieder *et al*. 1990; Plowchalk *et al.* 1997; Bogdanffy 1999). EPA, vinil asetatı kanserojen madde olarak sınıflandırmamıştır.

2.4.3. Vinil asetatının biyolojik giderimi

Endüstriyel bir kimyasal olan vinil asetat, atık gaz ve atıksulardan çevreye girmektedir. Uçucu özelliğinden dolayıda su ve topraktan açığa çıkar. Vinil asetat mikroorganizmalar için kısmen toksiktir. Kolayca aerobik ve anoksik metebolizmalarla giderilebilir. Aerobik ve anaerobik şartlarda vinil asetatın enzimatik hidrolizi bir metabolik ara ürün olarak asetaldehite dönüşümüdür. Yüksek yapılı organizmalar vinil asetatı enzimatik olarak asetaldehite ve asetata hidrolize ederler. Saf kültürler ile vinil asetatın mikrobiyal metabolizması üzerine detaylı yapılan bir çalışma yoktur. Vinil asetat, aerobik ve anaerobik şartlarda kanalizasyon suyunu arıtan aktif çamur ile biyolojik olarak arıtılabilir (Pahren and Bloodgood 1961; Stuckey *et al.* 1980).

Pahren and Bloodgood (1961), aerobik şartlarda atıksudan birkaç vinil gurubunun oksidasyonunu inceledikleri çalışmalarında vinil asetatı CO_2'ye dönüştürdüklerini belirtmişlerdir.

Nieder *et al.* (1990) aerobik koşullarda vinil asetatı tek bir karbon kaynağı olarak kullanabilen 17 bakteri ve maya izolatını evsel lağım ve killi topraktan alınan numunelerden izole etmişlerdir. Gübre, atıksu, atıkçamur ve yeni izole edilen aerobik bakteri V2 ile vinil asetatın giderimini yaptıkları çalışmalarında, bakteri V2 ile vinil asetatın metabolizmasının karekterizasyonu ve izole edilen aktif mikroorganizmalar ile vinil asetatın faaliytini çevresel örneklerde incelemişlerdir. Vinil üzerinde aerobik olarak beslenen on üç bakteri ve dört maya türünü izole etmişlerdir. Vinil asetatın giderim yolu V2 bakterisi üzerinde çalışılmıştır. Vinil asetatın şu şekilde asetata parçalandığını bildirmişlerdir;

$$\text{Vinil asetat} + NAD(P)^{+} \longrightarrow 2\ \text{Asetat} + NAD(P)H + H^{+}$$

Asetatın daha sonra asetil-CoA'ya dönüştüğü ve 3-karboksilik asit döngüsü boyunca okside edildiğini tespit etmişlerdir. Parçalanmanın anahtar enziminin, asetatı ester ve vinil alkole hidrolize eden vinil asetat esteraz olduğunu bildirmişledir (Nieder *et al*. 1990).

Min and Ergas (2006), uçucu organik bileşiklerin giderim ve uçuculuğunu bir membran reaktörde incelemişlerdir. Vinil asetat biyolojik prosesinde, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, çamur bekletme zamanı, çeşitli organik yük oranlarında önemli giderim yolunu belirlemek için bir matematiksel model kullanmışlardır. Model sonuçları, uçucu organik bileşiklerin minimum uçuculuğu ve maksimum biyolojik giderimi için düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu, yüksek organik yük ve uzun çamur bekletme zamanı ile dizayn edilmesi gereken bir biyolojik arıtma prosesinin gerekliliğini göstermiştir. Vinil asetat için biyolojik giderim oranını %99.40 olarak tespit etmişlerdir.

Gren *et al.* (2009), vinil asetat giderebilen bakteri yapılarının büyüme substratı vinil asetat konsantrasyonlarındaki hassasiyet profili, izolasyonu ve zenginleştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarında 41 izolat arasından 4 gram negatif bakteriyi daha ileri analizler için seçmişlerdir. Kontrol olarak *Psedomonass flurences* PCM 2123 suşu kullanılmıştır. Benzer bir şekilde vinil asetat için bir hassasiyet profili bir aromatik bileşik giderici olan *Stenotrophomonos* KB2 yapısı üzerinde yürütülmüştür. 400 mg/L vinil asetat konsantrasyonuna 3 hafta ön inkübasyondan sonra hemen hemen tüm yapılar 3000 mg/L'ye kadar büyütülmüştür. Vinil asetatın parçalanması 4000-5000-6000 mg/L konsantrasyonlarda bile gözlemlenmesine rağmen büyüme fark edilmediği bildirilmiştir.

Gaszczak *et al.* (2009), kesikli bir reaktörde uçucu organik bileşiklerin biyolojik gideriminin kinetik çalışmasını incelemişlerdir. Vinil asetat giderimi için *Psedomonas putida* olarak tanımlanan çevresel yapı EC3 2001 ve labaratuar yapısı *Psedomona fluorescens* PCM 2123 kullanılmıştır. Vinil asetatın seçilmiş mikroorganizmalar tarafından giderilebildiği belirlenmiştir.

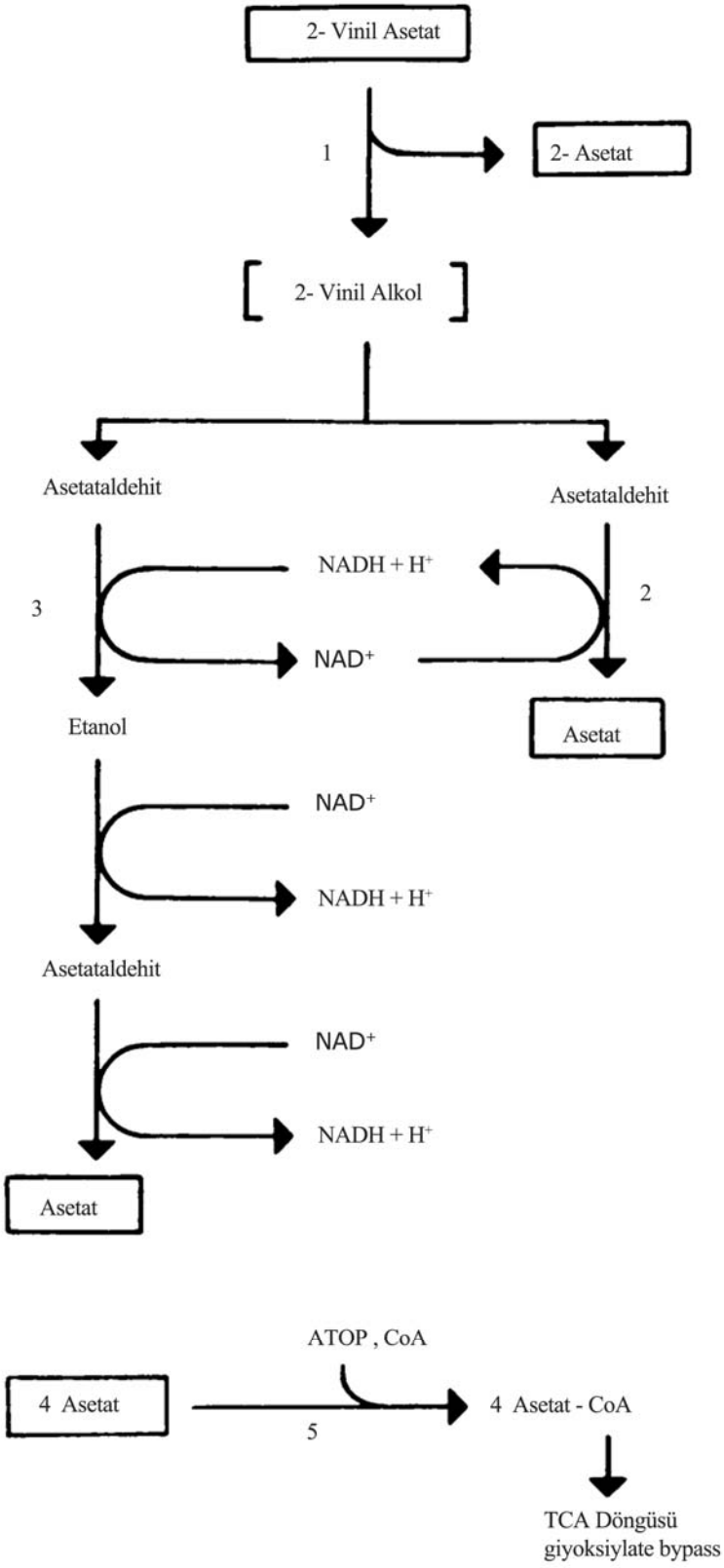
2.4.4. Vinil asetatın parçalanma mekanizması

Nieder *et al.* (1990) aerobik bakteri V2 tarafından vinil asetatın asetata parçalanması için bir parçalanma yolu önermişlerdir. (Şekil 2.13). Bu yolda, $NAD(P)H^{+}$'nın eşlik eden üretimiyle 1 vinil asetatın 2 asetata tam olarak dönüştüğünü bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmaya göre, bu parçalanma yolunun ilk reaksiyonu vinil asetatın bir molekülünün asetat ve asetaldehite hidrolizidir. Etanol asetaldehit aracılığıyla derhal asetata oksitlenmektedir. Metil asetatın aerobik metilotrofik bakteriler tarafından asetat ve metanole bölünmesi dikkat çekicidir. Bakteri V2'de, asetat trikarboksilik asit döngüsü ve glioksilat baypası boyunca asimile edilmektedir. Organizmaya bağlı olarak, ya metanol dehidrojenez ve ribuloz monofosfat döngüsü ya da alkol oksidaz ve serin parçalanma yolu metanolün asimilasyonu için kullanılmaktadır. Anaerobik bakteri *Butyrivibrio fibrisolven*'lerde yağlı asitlerin nafitil veya nitrofenil esterlerine doğru olan esteraz faaliyetleri tanımlanmıştır. *Bacteroides ruminicola, Selenomonas ruminantium, Ruminobacter amylophilus* ve *Streptococcus bovis* gibi diğer ruminal bakterilerde de esteraz faaliyeti gözlemlenmiştir. Forajın bu bakteriler tarafından genel sindiriminde asetil ksilenin önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir. Vinil asetatın alkol bileşiğinin yanı sıra asitin de asetat boyunca metabolize edildiği düşünülür. Öncelikle bakteri vinil asetatı, asetat ve asetaldehite parçalayan vinil asetat esterazı içermektedir. Vinil alkolün vinil asetat hidrolizinin ilk ürünü olduğu tahmin edilir ve özellikle vinil alkolün sıvı sistemlerde stabil olmaması ve doğal bir şekilde asetaldehite izomerize olması bu tahmini desteklemektedir. İkinci olarak, bakteri V2'de NAD^{+}'ya bağlı alkol dehidrojenez ve asetaldehit dehidrojenezi bulunmuştur. Enzimler azalan eşitliklerin net bir üretimi ya da tüketimi olmaksızın iki asetaldehit molekülünü etanol ve asetata katalize etmişlerdir. Bu görüşün önemli kanıtı asetat ve etanolün stokiyometrik miktarlarının bakteri V2'nin kalan hücreleri tarafından asetaldehite dönüştürülmesidir. Ayrıca asetaldehit, etanol ve asetat üreme substratları olarak görev yapabilmektedir. Üremeyi bozması nedeniyle asetaldehit bakteri V2 açısından toksik özellik taşımaktadır.

Üçüncüsü, bakteri V2'nin, etanolün asetata dönüştürülmesi için aktif alkol ve asetaldehit dehidrojenezleri içermesidir. Her iki bileşik de büyüme substratı olarak

görev yapabilir. Ayrıca, bir asetat ve etanol karışımında gelişen bakteri V2 kültürlerindeki asetat konsantrasyonunda geçici bir artış gözlemlenmiştir. Bu da etanolden asetat oluşumuna işaret etmektedir. İlgili enzimlerin hücre içi yerlerinden de anlaşılacağı üzere, vinil asetat parçalanma yolu sitoplazmiktir.

Moyarga *et al* (2010), saf kültürde vinil asetatın parçalanmasının birincil ara ürünlerinin asetat ve etanol olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.13. Bakteri V2'de vinil asetat metabolizması (Nieder *et al.* 1990)

2.5. Biyolojik Atık Su Arıtmada Uçucu Organik Bileşikleri Taşıma İşlemleri

Çevrede çeşitli uçucu organik bileşikleri taşıma yolları bulunmaktadır. Bunlar; atmosfere sıyrılma, emme (absorpsiyon), adsorpsiyon, biyolojik parçalanma ve kimyasal dönüşüm olarak sıralanabilr (Card and Corsi 1992). Biyolojik atık su arıtma sistemlerinde sıyrılma, biyolojik parçalanma ve adsorpsiyon temel UOB giderme mekanizmaları olarak değerlendirilmektedir. UOB'leri taşıma yolu bileşiğe özgü özellikler, atık su sıcaklığı, toplama ve arıtma sisteminin tasarım ve çalışma parametrelerine dayanılarak belirlenebilir (Parker *et al.* 1993). Tasarım ve çalışma parametreleri arasında hava akış-hızı, oksijen transfer etkinliği, karışık sıvı askıdaki katı madde (AKM) konsantrasyonu, organik yükleme hızı ve çamur üretimi yer almaktadır.

2.5.1. Atmosfere sıyrılma

Sıyrılma, çözünmüş bir maddenin moleküllerinin bitişikteki gaz safhasına kaçmasıyla oluşmaktadır. Yani organik bileşiğin sıvı fazdan atmosfere uygun fizikokimyasal özellikleri (sıvı çözünürlüğü ve konsantrasyon, buhar basıncı ve Henry sabiti) vasıtasıyla bir transfer mekanizması olarak tanımlanır (Bianchi and Varney 1996). Çoğu atıksu toplama ve arıtma sistemi atmosfere açıktır ve bu durum da atıksu içindeki uçucu organik bileşiklerin atmosfere sıyrılmasına imkan vermektedir. Çünkü bu organikler denge konsantrasyonuna ulaşıncaya kadar gaz ve sıvı faz arasında bölünürler. Bu iki faz arasında bir bileşenin kütle transferi denge konsantrasyonu ile ilgili her fazdaki bileşen konsntrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu yüzden fazlar arasındaki bir bileşenin transferi, fazlardan birindeki konsantrasyonun dengeden uzak olduğu zaman en büyüktür. Çünkü atmosferde uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonu son derece düşüktür. UOB'lerin transferi genellikle atıksudan atmosfere doğru meydana gelir (MetCalf and Eddy Inc. 2003).

UOB'ler sıvı yüzey alanı havalandırıcıların neden olduğu türbülansın artması gibi ortam havasına maruz kaldıklarında daha kolay uçucu olurlar. UOB'lerin uçuculuğunu etkileyen tasarım özellikleri arasında havalandırıcı tipi ve oksijen transfer etkililiği yer

almaktadır. Sabit bir oksijen transfer hızı için mekanik yüzey havalandırıcıları, difüzör tipi havalandırıcılara kıyasla daha fazla UOB'in sıyrılmasına yol açmaktadır. Diğer koşullar sabit olduğunda, havalandırıcı hızının azalması ve arttırılmış oksijen transfer etkinliği ile UOB'lerin sıyrılması azalmaktadır. Örneğin, ince gözenekli dağıtıcılar kaba kabarcıklı dağıtıcılara nazaran birim hava akış hızı başına daha fazla oksijen transferi sağlamakta ve dolayısıyla UOB'lerin sıyrılmasını azaltabilmektedir (Bell *et al.* 1993). Biyolojik atık su arıtma işleminde uçuculuk bir UOB giderme mekanizması olarak biyolojik parçalanma ile rekabet halindedir. Biyolojik parçalanmanın oluşması durumunda atıksuya ait sıyrılma hızlarının ciddi ölçüde azaldığı belirtilmiştir (Namkung and Rittmann,1987). Aynı şekilde, Parker *et al.* (1993) reaktörün yoğun biyokütleye sahip olduğu durumlarda sıyrılmanın büyük ölçüde düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Biyokütle herhangi yeni bir uçucu bileşiğe adapte oluncaya dek bu uçucu bileşiğin atmosfere yayılımı önemli ölçüde gerçekleşebilir (Lurker *et al.* 1982).

UOB'lerin sıyrılmasını etkileyen çalışma parametreleri arasında AKM konsantrasyonu ve hidrolik kalış süresi yer almaktadır. Lurker *et al*. (1982) Hex'e bağlı bileşiklerin atmosfere yayılımının artan havalandırma oranları ile arttığını; ancak daha yüksek AKM konsantrasyonlarında azaldığının görüldüğünü bildirmiştir. Hsieh (2000) artan AKM'nin toplam UOB giderimi ve biyolojik parçalanmayı arttırtığını, bunun da UOB'lerin sıyrılmasını azalttığını gözlemlemiştir. Oksijen ihtiyacı ve oksijen transfer hızları gibi diğer değişkenler sabit tutulduğunda, daha uzun süreli hidrolik kalış süresi, sıyrılmayı ciddi ölçüde azaltabilmektedir.

2.5.2. Biyolojik parçalanma

Petrol hidrokarbonları, alkoller, ketonlar, aldehitler, stiren, formaldehit ve bazı klorlu organikler gibi endüstriyel açıdan önemli çok sayıda uçucu organik bileşik biyolojik olarak parçalanabilir. Biyolojik parçalanma aerobik (oksijenin son elektron alıcısı olarak işlev gördüğü ortamlar) ve anoksik (nitrat, sülfat, karbondioksit ve diğer oksitli inorganik unsurların elektron alıcı olarak işlev gördüğü ortamlar) ortamlarda gerçekleşebilir (Rittmann and McCarty 2001). Çok düşük substrat konsantrasyonları

yetersiz biyolojik parçalanmaya yol açabilir. Zira ya yavaş substrat kullanma kinetikleri mikroorganizmaları barındırmak için çok az enerji akısı ile sonuçlanmakta ya da substrat konsantrasyonları gerekli enzimlerin üretimini başlatmaya yetmemektedir (Kobayashi and Rittmann, 1982). Çok yüksek substrat konsantrasyonu da yetersiz biyolojik parçalanmayla sonuçlanabilir. Çünkü belirli bir bileşiğe ilişkin biyolojik parçalanma popülasyonları yeterli değildir ya da organik maddenin kendisi biyolojik faaliyetleri durdurmaya yetecek kadar toksiktir (Min 2006). Genelde büyük moleküllerin küçük moleküllere kıyasla biyolojik parçalanmaya daha az yatkın oldukları düşünülmektedir. Sözgelimi, Aronson *et al*. (1999) polinükleer aromatik hidrokarbonların (PAH) aerobik biyo parçalanma hızlarının aşağıdaki sırayla düzenlendiğini gözlemlemiştir: naftalin>flüoren>flüoranten>benzo(a)antrasen> benzo(a)piren. Bu sıra aromatik zincirlerin sayısının ya da bileşiklerin moleküler ağırlıklarının sırasıyla aynıdır. Ne var ki, bu genellemelerin istisnaları da vardır ve bu tür kurallar yalnızca genel kılavuzlar olarak değerlendirilmelidir. Bir bileşiğin çözünürlüğü, uçuculuğu, oktanol su katsayısı (K_{ow}) ve kimyasal yapısı bileşiğin çözeltideki erişilebilirliğine katkıda bulunur.

Genelde biyolojik parçalanma için çözünür bileşiklere organizmaların ulaşımı daha kolaydır (Kobayashi and Rittmann, 1982). Bir bileşiğin bazı yapısal özellikleri enzimlerin etkinleşmesini engelleyebilir. Bileşikleri organik ana bileşiklere eklendiklerinde biyolojik parçalanmaya dirençli hale getiren kimyasal ornatikler arasında aminler, metoksi, sülfonatlar ve nitro grupları, klor ve benzen zincirleri, eter bağlantıları ve kollara ayrılmış karbon zincirlerinde meta-pozisyonda bulunan ornatikler bulunmaktadır. Biyolojik parçalanmayı etkileyen çevresel faktörler arasında çözünmüş oksijen konsantrasyonu, oksidasyon azaltma potansiyeli, sıcaklık, pH, nütrient ve eş substratlar gibi diğer bileşiklerin mevcut olması, tuzluluk, kolloidal madde ve rekabet eden mikroorganizmalar yer almaktadır. Bu faktörlerin büyük kısmı mikrobik büyümeye ilişkin temel koşullarla ilgilidir.

Namkung ve Ritmann (1987) genel bir giderim modeli kullanarak UOB'lerin emisyonlarını tahmin etmişlerdir. Toluen, benzen, etilbenzen ve metilklorid içeren yarı

uçucu organik bileşiklerin en önemli giderim mekanizmasının biyolojik giderim olduğunu ve kloroform, tetrakloroetan, trikoroetan gibi klorlanmış bileşikler için ise en önemli giderim mekanizmasının sıyrılma olduğunun sonucuna varmışlardır. Diğer çalışmalar özellikle klorlanmış organik bileşiklerin yarı klorlanmış organik bileşiklerden daha yüksek sıyrılma eğilimi gösterdiklerini rapor etmişlerdir. Biyolojik giderim, reaktörde aktif biomass konsantrasyonu ve biyolojik giderim sabitinin (k_b) bir fonksiyonudur. Namkung ve Ritmann (1987), uçucu organik bileşiğe k_b 0.1 civarında mikroorganizmalar alıştırılırsa biyolojik giderimin UOB için kontrol mekanizması olabileceğini belirtmişlerdir. 2-4 diklorobenzenin giderimi Melcer (1994) tarafından bir bir dizi deneyle aktif çamur tesisinde yapılmıştır. Biomasın organik bileşiğe alışma derecesine göre biyolojik giderimin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Başlangıçta diklorobenzen sıyrılma ile giderilmiştir. Diklorobenzenin sıyrılmasının, biomasın diklorobenzene alışmasıyla azaldığını bildirmişlerdir.

Swantson (1992), evsel aktif çamur tesisindeki bazı UOB'lerin giderimini incelediği çalışmasında, laboratuar koşullu aktif çamur prosesinde tetrakloro etan, 1-2 di kloroetan, trikloroetan ve benzenkloriti incelemiştir. Benzen klorit dışındaki bileşiklerin asıl giderim mekanizmasının sıyrılma olduğunu, benzen kloritin ise biyolojik giderimle giderildiğini belirtmiştir.

Evsel aktif çamur prosesinde UOB'lerin giderimi Parker *et al*. (1993) tarafından incelenmiştir. Yarı klorlanmış organik bileşiklerin %80'den çoğunun ve klorlanmış bileşiklerin ise sadece %46'sının biyolojik olarak giderilebildiğini arta kalan oranlarınsa sıyrılma ile giderildiğini belirtmişlerdir.

2.5.3. Adsorpsiyon

Bileşikler sıvı veya gaz evresi ile katı evre arasında ayrıldığında adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorbatlar katı yüzeye yayılır ve Van der Waals kuvveti ya da kimyasal bağ yoluyla katı fazın elemanlarına fiziksel olarak bağlı hale gelirler. Atıksu içindeki UOB'ler, arıtma sırasında üretilen çamura ya da karışık sıvıya eklenmiş toz

aktif karbonun katı partiküllerine adsorbe olabilir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, piren, antrasen, flüoranten ve krizen gibi nispeten uçucu olmayan organiklerin bir kısmının çamura adsorbe olduğu görülmüştür. Ancak havaya yayılma ihtimali yüksek olan bileşikler (uçucular) genelde çamur içinde konsantre olmazlar. Benzin, ksilen ve tolüen gibi bazı UOB'ler atıksudaki organik katı maddelere adsorbe olabilirler (Card ve Corsi, 1992). UOB'lerin organik katılara adsorbe olma derecesi bileşiklerin mobilitesinin yanı sıra uçuculuk ve biyo parçalanma derecesini de etkilemektedir. Toksisitenin azaltılması ve biyo parçalanma özelliği olmayan bileşiklerin çözeltiden çıkarılması sonucunda adsorpsiyon işlemi biyolojik parçalanmayı arttırabilir. Weber and Jones (1986) yaptıkları bir çalışmada aktif çamur sistemine toz aktif karbon eklendiğinde, biyo parçalanma düzeyi kötü olan UOB'lerin ayrışmasının iyileştiğini ve sıyrılmasının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Adsorbsiyon mekanizması sıyrılma ve biyolojik giderim kadar önemli değildir. Bhattacharya *et al.* (1986), bir pilot ölçekli aktif çamur sisteminde seçilmiş 11 RCRA bileşiğinin giderimini 4 günlük çamur yaşında ve 7.5 saatlik hidrolik kalış süresinde incelemişlerdir. Aseton, metiletil keton, 1,1,1-trikloroetan, 1,1,2-trikloroetan, trikloroetilen, tetrakloroetilen, klorobenzen ve etilbenzeninde aralarında olduğu 11 RCRA ile 7 hafta çalışmışlardır. 1,1,1-trikloroetan, 1,1,2-trikloroetan ve tetrakloroetilenin ilk çöktürmedeki uçma kayıplarının %10'u aştığını bildirmişlerdir. Bu 11 bileşiğin sorpsiyununun ilk ve son çöktürmede sırasıyla %0.6 ,%5.1 oranında olduğunu ve 11 RCRA bileşiğinden 9 tanesinin %94'den daha fazla oranda biyolojik olarak giderildiğini tespit etmişlerdir.

2.6. Uçucu Organik Bileşiklerin Bileşiğe Özgü Özellikleri

Uçucu organiklerin giderimini etkileyen mekanizmalar bileşiğe özgü özelliklere dayanılarak belirlenebilir. Henry sabiti (H), kütle transfer katsayısı (K_La) ve çıkış kabarcıklarında (S_d) bulunan uçucu organik bileşik doyma konsantrasyonu uçuculuğun kapsamını etkilemektedir. Dağılım katsayısı (K_p) ya da oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) biyo parçalanma ve adsorpsiyonun kapsamını kontrol etmektedir.

Bu çalışmada kullanılan her bir UOB için bileşiğe özgü özellikler Çizelge 2.2'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Vinilasetat ve stirenin özellikleri

Bileşik	Yoğunluk (g/m^3)	V_p (mmHg)	H ($atm.m^3/mol$)	Sudaki çözünürlük	Oktanol-su katsayısı (K_{ow})(-)
Stiren	0.9074	6,1	$2.61x10^{-3}$	300 mg/L	2.95
Vinil asetat	0.932	115	$4.46x10^{-4}$	1 g/50ml	0.73

2.6.1. Henry sabiti (H)

Atık sudan bir bileşiğin uçuculuğunu kontrol eden başlıca kimyasal özelliği Henry sabitidir (H); Henry sabiti gaz fazındaki (C_g) bir bileşik konsantrasyonunun dengede sıvı evredeki (C_l) konsantrasyonuna oranıdır. H değeri ne kadar yüksek olursa, bileşiğin sudan hava fazına sıyrılma eğilimi de o kadar yüksek olur. Genelde kolayca uçucu hale gelen bir bileşiğin H değeri 0,004 (boyutsuz) ya da daha fazladır. (Namkung and Rittmann, 1987).

$$H = \frac{C_g}{C_l} = \frac{v_p}{R.TSo\,\text{lub}\,ility} \tag{2.12}$$

Eşitlik 2.12 deki V_p buhar basıncı, R evrensel gaz sabiti, T ise sıcaklıktır

H'nin sıcaklık bağımlılığı Van't Hoff denklemi kullanılarak modellenmiştir (Gossett, 1987). Herhangi bir sıcaklıkta H (H_T), eşitlik 2.13 kullanılarak hesaplanabilir. (Bu denklemde A ve B bileşiğe özgü sabitlerdir).

$$H_T = \frac{\exp A - (B/T)}{RT} \tag{2.13}$$

Ne var ki A ve B parametreleri bütün uçucu bileşiklerde bulunmamaktadır. Eşitlik 2.14 de gösterildiği üzere, H'nin 25°C (H_{25}) sıcaklıkta bulunmasına dayanılarak H'yi farklı sıcaklıklarda tahmin etmek için sadeleştirilmiş bir ilişki kullanılabilir.

$$H_T = H_{25}\,(1.044)^{T-25} \tag{2.14}$$

2.6.2. Durgun yüzey havuzlarına ait sıyrılma hızı (k_v)

İki film teorisine dayanılarak, sıvı ve gaz ara yüzey filmleri boyunca kütle transferine olan toplam direnç, sıvı film ve gaz film dirençlerinin toplamına eşittir; Eşitlik 2.15.'de k_v yüzey uçuculuk hızı (m/s)'nı, k_L ve k_G ise sıvı ve gaz fazı kütle transfer katsayılarını (m/s) ifade etmektedir. Sıvı faz kütle transfer katsayısı (k_L) bir bileşiğin su, rüzgâr hızı ve sıvı derinliği içindeki yayınırlığının bir fonksiyonudur. Gaz faz katsayısı (k_G) sıvı yüzeyin rüzgar hızı ve efektif çapının bir fonksiyonudur.

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H.k_G} \tag{2.15}$$

Hesaplamalar Eşitlik 2.16 , 2.17' ve 2.18'de özetlenmektedir (Mackay and Yeun 1983).

$$k_L = 10^{-6} + 34.1\left(10^{-4}\right)U^* S_{CL}^{\ -0.5} \tag{2.16}$$

$$k_L = 10^{-6} + 144\left(10^{-4}\right)U^* S_{CL}^{\ -0.5} \quad (U^*>0.3 \text{ iken }) \tag{2.17}$$

$$k_G = 10 - 3 + 46.2\left(10^{-3}\right)U^* S_{CG}^{\ -0.67} \quad (U^*<0.3 \text{ iken }) \tag{2.18}$$

Bu denklemlerde S_{CL} ve S_{CG} sıvı ve gaz faz Schmidt sayısı (boyutsuz), U^* ise hava-alan çevresi sürtünme hızı (m/s) olup Eşitlik 2.19'da verilmiştir; bu denklemde U_{10} su yüzeyinden (m/s) 10 metre yukarıdaki rüzgar hızıdır.

$$U^*=(6,1+ 0,63\ U_{10})^{0,5}\ U_{10}\ \text{(çevresel şartlarda)} \tag{2.19}$$

$$U^*= 2,0\ (10^{-2})\ U_{\infty}{}^{1,5}\ \text{(laboratuar şartlarında)} \tag{2.20}$$

Bir uçucu organik bileşiğin durgun bir yüzeyden sıyrılma hızı, açık prosesler için denklem 2.21 ile tanımlanabilir; bu denklemde A hava ile atıksu arasındaki ara yüzey temas alanıdır. Kapalı proseslere ilişkin olarak, gaz faz uçucu organik bileşik konsantrasyonunu (C_g) elde etmek için eş zamanlı gaz faz dengesi ile birlikte eşitlik 2.22 uygulanmaktadır (Melcer, 1994).

$$\frac{dM}{dt} = -k_v CA \tag{2.21}$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_v\left(C - \frac{C_g}{H}\right)A \tag{2.22}$$

2.6.3. Kütle transfer katsayısı (K_La)

Oksijen ve nonpolar organik bileşiklerin moleküler difüzyon hızları havada suda olduğundan yaklaşık bin kat daha hızlıdır. Gaz ve sıvı arasındaki kütle transfer hızı 0.1'den yüksek H değerine sahip bir uçucu organik bileşiğin sıvı film direnci tarafından kontrol edilmektedir (Matter-Muller *et al*. 1981). UOB'lerin kütle transfer katsayısı oksijen transfer etkiliği ve difüzyon katsayılarının (D_L) oranından yola çıkılarak tahmin edilebilir. Bu durum eşitlik 2.23'de görülmektedir.

$$\left(K_L a\right)_{VOC} = \left(K_L a\right)_{o_2}\left(\frac{D_{LVOC}}{D_{LO_2}}\right) \tag{2.23}$$

Bu denklemde $(K_La)_{O2}$ genel oksijen kütle transfer katsayısı (d^{-1}), D_{LUOB} ve D_{LO2} ise sırasıyla su içindeki uçucu organik bileşik ve oksijen difüzyon katsayısıdır ($cm^2\ s^{-1}$).

n üssü iki-film teorisi için 1, penetrasyon ve yüzey yenileme teorisi için 0.5'e ve sınır tabaka teorisi için 2/3'e eşittir (Melcer, 1994). Ancak H azaldıkça gaz faz direnci giderek daha önemli hale gelmektedir. Modifiye edilmiş bir ilişki denklem 2.24'de gösterilmektedir (Hsieh *et al.* 1993). Bu denklemde *n* difüzörlü havalandırma sistemleri için 0.5'e eşit olup R_L ve R_T sırasıyla sıvı evre ve toplam dirençtir (boyutsuz olarak).

$$\left(K_L a\right)_{VOC} = \left(K_L a\right)_{O_2}\left(\frac{D_{LVOC}}{D_{LO_2}}\right)^n\left(\frac{R_L}{R_T}\right) \tag{2.24}$$

2.6.4. Çıkış kabarcıklarında (S_d) uçucu organik bileşiklerin doyması

Kabarcıklı havalandırma sistemlerinde UOB'lerin kütle transfer hızı UOB'nin kütle transfer katsayısının yanı sıra çıkış gazındaki UOB'lerin doyma derecelerine bağlıdır. Çıkış kabarcıklarındaki (S_d) UOB'nin doymasının bir örneği eşitlik 2.25'de gösterilmektedir (Matter-Muller *et al*. 1981; Hsieh *et al.* 1993).

$$S_d = 1 - \exp\left(-\frac{\left(K_L a\right)_{VOC} V}{Q_g H}\right) \tag{2.25}$$

2.6.5. Biyokinetik hız katsayısı

Biyolojik tepkime hızı ya da substrat kullanım hızı (R_{su}) ortak olarak Monod kinetiğine dayanılarak eşitlik 2.26'da ifade edilmiştir (Rittmann and McCarty 2001).

$$R_{su} = \frac{qXC}{K_s + C} \tag{2.26}$$

Bu denklemde q maksimum özgül substrat kullanım oranı (d^{-1}), X aktif biyo kütle konsantrasyonu (g VSS m^{-3}) ve K_s maksimum oranın (g m^{-3}) yarısını veren konsantrasyondur. Biyo kütleyle ilgili olarak yüksek organik konsantrasyonlar için, biyo parçalanma hızı organik konsantrasyona nazaran sıfır derecedir. Seyreltilmiş organik konsantrasyonlar da C'nin K_s'ye kıyasla önemsiz olduğu varsayılmaktadır. Eşitlik 2.27'te görüldüğü üzere, biyolojik parçalanma hızı C'ye nazaran birinci dereceden olur; bu denklemde k_b belirgin birinci dereceden biyolojik tepkime sabitidir (Namkung and Ritmann, 1987).

Ancak sadeleştirilmiş birinci dereceden kinetik, yüksek veya toksik organik bileşik konsantrasyonlarında uygulanmayabilir; söz konusu konsantrasyonlarda Monod kinetiği inhibisyon kinetiğine izin vermemektedir.

$$R_{SU} = \frac{q}{K_S} XC = k_b XC \tag{2.27}$$

EPA Monod ve birinci dereceden kinetik hız sabitleri dahil olmak üzere yaklaşık 500 kimyasala ait bileşiğe özgü özellikleri özetlemiştir. Biyolojik parçalanma hızları sahadan sahaya büyük ölçüde değişiklik gösterebilir; dolayısıyla emisyon modellerinde sahaya özgü biyo parçalanma hızı sabitlerinin kullanılması önerilmektedir. Bu katsayılar mevcut değil ise, literatürde yer alan biyo parçalanma sabit değerleri kullanılabilir ya da benzer yapıdaki diğer bileşiklere ve/veya fonksiyonel gruplara ait veriler kullanılarak katsayılar tahmin edilebilir. (Min 2006)

Biyolojik sistemlerdeki sıcaklık mikrobik popülasyonun metabolik faaliyetlerini etkilemektedir. Biyolojik tepkime hızının sıcaklık bağımlılığı eşitlik 2.28 kullanılarak ifade edilebilir. Bu denklemde k_{bT} ve k_{b20} sırasıyla sıcaklık T ve 20°C'de birinci dereceden biyolojik tepkimeye, θ sıcaklık faaliyet katsayısını ifade ederki, bu katsayı biyolojik sistemlerde 1.02 ile 1.25 arasında değişiklik göstermektedir (MetCalf and Eddy Inc. 2003).

$$k_{bT} = k_{b20} Q^{(T-20)} \tag{2.28}$$

2.6.6. Adsorpsiyon dağılım katsayısı

Adsorpsiyon dağılım katsayısı (K_p) bir bileşiğin katı haldeki konsantrasyonunun sıvı haldeki konsantrasyonuna oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Bir bileşiğin organik katılara dağılımı çözünür konsantrasyonu ile doğrusal ilişki içindedir. Dağılım katsayısı bileşiğin su geçirmezliği ve katıların adsorpsiyon karakteristiklerine göre değişmektedir. Yüksek organik karbon içeriği ve daha büyük yüzey alanına sahip katılar daha yüksek K_p değerlerine sahiptirler (MetCalf and Eddy, 2003). Eşitlik 2.29'de görüldüğü gibi, dağılım katsayısı oktanol-su katsayısından (K_{ow}) tahmin edilebilir; (Namkung and Rittmann 1987; Mın 2006) ve eşitlik 2.30 (Dobbs *et al*. 1989). Yüksek K_{ow} değeri bir bileşiğin düşük su çözünürlüğüne sahip olduğunun ve sudan organik faza adsorpsiyonunun az olduğunun göstergesidir (Namkung and Rittmann 1987; Hsieh 2000).

$$k_p = \left(6.3(10)^{-7}\right) f_{OC} K_{OW} \tag{2.29}$$

K_p dağılım katsayısı (boyutsuz), K_{ow} ise bileşiğin oktanol fazdaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranıdır (boyutsuz). f_{oc} katı maddelerdeki organik karbon fraksiyonu (g organik karbon/g VSS) olup $C_5H_7NO_2$ ile gösterilen biyolojik hücreler için 0,53'e eşittir.

$$\log K_P = 0.58 \log K_{OW} + 1.14 \tag{2.30}$$

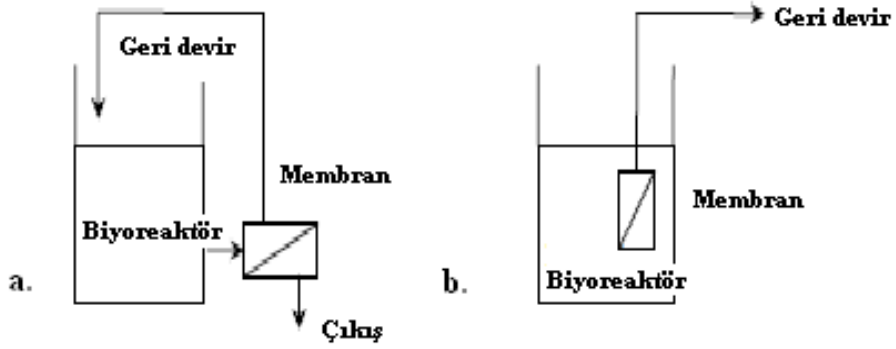
$$K_P = 1000 K_{om} = 1000 \left[\frac{100K}{\%VSS} \right] \tag{2.31}$$

Eşitlik 2.31'de K_p'düzeltilmiş dağılım katsayısına, K_{om} ise katı maddelerdeki organik maddenin birim ağırlığı başına adsorbe olan bileşik miktarına eşittir. K bir Freundlich izotermindeki emme (sorpsiyon) katsayısı olup katı maddelerin birim kuru ağırlıkları başına adsorbe olan bir bileşiğin miktarına denktir. %VSS kuru ağırlık toplam katı maddeleri içindeki VSS yüzdesini ifade etmektedir.

2.7. Membran Biyoreaktör (MBR) Sistemler

Membran filtrasyon yarı geçirgen membran boyunca sıvının çözeltiden geçerek sıvıdan partikül yada katıların fiziksel ayrımı olarak tanımlanır. Ayırmak için çekme gücü genellikle membranın filtre ve çıkış alanları arasındaki basınç gradiyentidir. Membran biyoreaktörler, aktif çamurla organiklerin biyolojik gideriminin ve membran ayırmanın birlikte yapıldığı sistemlerdir. MBR, bir biyolojik reaktör ve katıların ayrılması için por boyutları 0.1-0.4 μm olan mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon membranların kullanıldığı biyoreaktörler olarak tanımlanmaktadır. Membran biyoreaktör sistemler, membranların biyoreaktör içerisine yerleştirildiği batık membranlı biyoreaktör ve biyoreaktörün dışına yerleştirilen membran modülü içinden karışım sıvısının geçirildiği sirkülasyonlu membran biyoreaktör olarak iki temel konfigürasyona sahiptir. Membranın reaktör dışına yerleştirildiği işletme durumunda besleme sıvısı bir sirkülasyon pompası yardımıyla membran modülüne basınçla pompalanarak süzüntü dışarı alınırken konsantre biyoreaktöre geri çevrilir. Devridaim pompasının sağladığı yüksek çapraz-akış hızı ile transmembran basıncı membran yüzeyinde askıdaki katı maddelerin birikimini azaltmak üzere tasarlanmıştır. Bu yapılandırma basit olmak ve kek oluşumu üstünde doğrudan hidrodinamik kontrol sağlamakla birlikte, enerji ihtiyacı bir hayli yüksektir (Chang *et al*. 2002; Naghizadeh *et al*; Macphail *et al*. 2008). Bu yaygın uygulamada çapraz akış hızını sağlamakta karşılaşılan yüksek enerji maliyeti,

içerisinden arıtılmış suyun emildiği batık membranların geliştirilmesine yol açmıştır. Batık sistemler suyun devredilmemesi yönüyle farklılık gösterir. Çünkü ayırma işlemi biyoreaktör içinde gerçekleşmektedir. Transmembran basıncı membran üstündeki suyun hidrolik basıncından elde edilmekte ya da bir emme pompası tarafından sağlanmaktadır. Bu emme pompası yanal akımlı MBR'dekine kıyasla hayli düşük bir basınçla çalışmaktadır. Batık MBR sistemleri tank içi devir daimi sağlamak ve kek oluşumunu bastırmak için iri kabarcıklı havalandırmadan faydalanmaktadır. Havalandırma yoğunluğu membran yüzeyine yakın kabarcık hareketleriyle birlikte membranda kek oluşumunun kontrol edilmesinde önemli bir parametredir.



Şekil 2.14 MBR konfigürasyonları
* a).Sirkülasyonlu membran biyoreaktör b) Batık membranlı biyoreaktör

Aktif çamur sistemlerinde çözünebilir maddelerin havalandırma havuzundaki biyolojik dönüşümünden sonra, iyi bir çıkış suyu kalitesi elde edebilmek için oluşan biyokütlenin sudan mutlaka uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem ise, oluşan flokların son çöktürme havuzlarında çöktürülerek giderilmesi ile sağlanmaya çalışılır. Oluşan floklar mikrobiyal topluluklar olduklarından, bunların üremelerini etkileyen tüm faktörler çökelme özelliklerini de etkilemektedir. Substrat giderme hızı mikroorganizma konsantrasyonu ile orantılı olduğundan, amaç mikroorganizma konsantrasyonunu artırmak olacaktır. Ancak klasik havalandırma havuzlarında 3-6 g/L arasındaki mikroorganizma konsantrasyon değerini, daha fazla artırmak zordur. Membran ayırma teknikleri kullanılarak çıkış suyundan çökelme özellikleri ne olursa olsun, tüm çamurları ayırmak mümkündür. Bu şekilde daha yüksek organik yükler altında

çalışılabildiği gibi, reaktör içerisindeki biyokütle konsantrasyonu da arttırılabilmektedir Lübbecke *et al.* 1995; Male and Pretoruis 2001).

Yeni ve daha düşük maliyetli membranların gelişimiyle çevre mühendisliğinde membran proseslerin uygulamaları son yıllarda artış göstermiştir. Atıksu arıtımında membran teknolojilerinin uygulamaları; biyolojik arıtımdan sonra biyokütlenin sudan ayrılması, biyokütlenin havalandırılması ve ortamdan uzaklaştırılmak istenen kirleticilerin ekstraksiyonu olarak sıralanabilmektedir. Bir MBR, biyo kütleyi sudan ayırmak için çöktürme havuzu yerine UF veya MF membranlarını kullanır. Bu nedenle biyo kütlenin çökelme özellikleri artık önem taşımamakta, bu da biyolojik reaktörün kullanımında daha fazla esneklik sağlamaktadır. MBR'nin başlıca avantajları mükemmel çıkış suyu kalitesi, bütün askıdaki katı madde ve mikroorganizmaların tutulumu, çamur yaşı ve hidrolik kalış süresinin üstünde kesin kontrol sağlama ve kompaktlığıdır. MBR proseslerinde sınırlamalarsa yüksek maliyetli membranlar, kek oluşumu dolayısıyla filtrasyon kapasitesinin azalması ve yüksek enerji tüketimidir (Çicek *et al.* 1999, 2002, 2003).

Stiren ve vinil asetat gibi tehlikeli uçucu organik bileşikleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en yaygın metot klasik aktif çamur sistemleridir. Genellikle klasik aktif çamur sistemleriyle arıtılan bu atıksuların çıkış değerleri deşarj standartları ile örtüşür. Bununla birlikte bu uçucu organik bileşikleri içeren atıksuların klasik aktif çamur sistemleriyle arıtılmasının en önemli dezavantajı aktif çamurun havalandırılması süresince uçucu organik bileşiklerin önemli bir miktarının hava fazına transfer olmasıdır. Stiren ve vinil asetat potansiyel olarak insanlar üzerinde toksiktirler ve bu yüzden mesleki maruz kalma limitleri ayarlanmıştır. Bu da geleneksel aktif çamur sistemlerinin çıkış gazlarının daha ileri arıtım gerektirdiği anlamındadır. MBR, atıksulardan atmosfere yayılan uçucu organik bileşik emisyonlarını indirgeyen ümit verici bir çözüm yoludur. Çünkü membran bioreaktörler aktif çamur prosesleriyle karşılaştırıldığı zaman daha yüksek biyokütle ve organik yük, ile düşük alıkonma zamanıyla çalışması yönünden avantajlıdırlar. Bununla birlikte MBR ile uçucu organik bileşiklerin giderimi üzerine çok az çalışma vardır (Min and Ergas 2006).

2.7.1. MBR'nin tarihçesi

1960'ların ortasında, Dorr-Oliver Inc. (Connecticut, ABD) bir plaka ve çerçeve UF modülü kullanarak Membran Atık Su Arıtma (MST) tesisini geliştirmiştir. İlk tam ölçekli MST 1967 yılında ABD Connecticut'ta evsel atık su arıtımı için kurulmuştur. 1970'lerde MBR teknolojisi Dorr-Oliver Inc. ve Sanki Engineering Co. Ltd arasında yapılan bir lisans anlaşmasıyla öncelikle Japonya piyasasına girmiştir Hemen hemen aynı zamanda, günümüzde Zenon Environmental Inc. (Kanada) şirketinin bir parçası olan Thetford şirketi (Michigan, ABD) evsel atık suyu yeniden kullanmak için bir MBR sistemi olan "Cycle-Let" tesisini geliştirmiştir. Bu sistem su kullanımını %70-90 arasında azaltabilmiş ve ABD'de 30'u aşkın yerde uygulanamıştır. (Çicek, 2002). 1982 yılında, Zenon Environmental Inc. tüp şeklinde UF kullanan bir aerobik MBR olan ZenoGem®'i piyasaya sürmüştür Hemen hemen aynı sırada, Dorr-Oliver Inc. buğday nişastası işleme atık suyunu arıtmak için membran anaerobik reaktör sistemini (MARS) geliştirmiştir. Güney Afrika'da bira işletmesi atık suyunu arıtmak için tüp şeklinde polietersülfon membranlar kullanan anaerobik çürütücü UF tesisi piyasaya sürülmüştür Batık MBR sistemi ilk olarak Japonya'da Yamamoto *et al.* tarafından tanıtılmıştır (1989). Japonya'da polietilen hollow fiber UF (Mitsubishi Rayon Engineering Co.) doğrudan havalandırma tankına daldırılmaktaydı. Bunu batık MBR teknolojisini Kubota, Zenon ve US Filter gibi şirketler tarafından ticarileştirilmesi takip etmiştir (Min 2006).

2.7.2. MBR uygulamaları

Tam ölçekli ticari MBR'ler önce 1970'lerin sonunda Kuzey Amerika'da, 1980'lerin başında Japonya'da ve 1990'ların ortasında Avrupa'da ortaya çıkmıştır. Son 10-20 yıl içinde membran sistemlerinin ulaşılabilirliği, etkililiği ve güvenilirliği önemli ölçüde artmış, bu sistemlerin sermaye ve işletme maliyetleri de kayda değer ölçüde azalmıştır. Bunun sonucunda membran arıtma tesislerinde dünya çapında örnek oluşturan bir büyüme gerçekleştirilmiştir. MBR sistemleri ilk olarak başlıca suyun yeniden kullanımı ve geri dönüşümü alanlarında olmak üzere kentsel atıksu arıtma işlemlerinde

kullanılmıştır. Kompaktlığı, yeniden kullanılabilir su üretimi ve nispeten arızasız çalışma gibi özellikleri MBR'yi su ve alanın kısıtlı olduğu ortamlarda kentsel atık su geri dönüşümünde ideal bir tesis haline getirmiştir (Çicek 2003). California'da bulunan Aqua 2000 Research Center ve Water Factory 21'de yakın zamanda yapılan araştırmalar membran filtrasyonunun ters ozmos işlemi için en uygun maliyetli ve güvenilir ön arıtma tesisi olduğunu doğrulamıştır. Bir su çevre araştırma vakfı projesinde de UF'li MBR'nin RO modülünden önce atıksuya ön arıtma uygulama konusundaki uygunluğu test edilmiştir. California kökenli bu proje MBR-RO kombinasyonunun iyi bir şekilde işlediğini kanıtlamıştır. RO ünitesinin %35-50 geri kazanımda çalıştırıldığında test süresi boyunca hiçbir kek oluşumu belirtisi göstermediği bu projede bildirilmiştir. (Aim and Semmens, 2002). MBR'nin endüstriyel atıksuya uygulanmasında ilk girişimler anaerobik arıtma alanında yapılmıştır. Membran anaerobik reaktör sistemi buğday nişastası işleme atıksuyu için kullanılmıştır Anaerobik öğütücü ultrafiltrasyon tesisi Güney Afrika'da bira işletmeciliği atıksuyu için geliştirilmiştir Japonya'nın Aqua Renaissance 90 projesinde, endüstriyel atıksu ve kanalizasyon arıtımı için çok çeşitli farklı anaerobik MBR yapılandırmaları kullanılmıştır. Bu projenin hedefi, yeniden kullanılabilir su üretmek için düşük maliyetli ve alandan tasarruf sağlayacak arıtma tesisleri geliştirmekti. Yağ ve buğday nişastası içeren atık su ile selülöz ve kağıt atık suyu çeşitli pilot MBR sistemleri tarafından başarılı bir şekilde geri kazanılmıştır Yün temizleme atık suyunun arıtımında ultrafiltrasyonla birlikte bir ticari ölçekli anaerobik sabit büyüme reaktörü kullanılmıştır. Endüstriyel atık suyun arıtımında aerobik MBR'ler kullanmak anaerobik tesislere kıyasla son derece yeni bir gelişmedir. Degremont Inc. Fransa'nın kuzeyinde Lancome tesisinde aerobik MBR uygulamıştır. Bu tesisten elde edilen yüksek kaliteli arıtılmış su aynı tesiste doğrudan yeniden kullanımı da mümkün kılmıştır. Zenon Environmental sentetik metal işleme sıvıları, yağ ve gres içeren atık suyu arıtmak için General Motors'a (Ohio, ABD) bir aerobik MBR kurmuştur (Knoblock *et al*. 1994). AquaTech Inc. (Kore) dışkı, kapalı domuz çiftlikleri, mezbaha, tabakhane ve gıda ve meşrubat imalat tesislerine ait atık su arıtımında kullanılmak üzere aerobik MBR BIOSUF®'u ticarileştirmede başarılı olmuştur (Chung *et al*. 2004a; Chung *et al.,* 2004b;). Batık MBR sistemleri gıda atıklarının arıtılması ve katı atık sızıntı sularının arıtım işlerinde uygulanmıştır.

2.7.3. MBR'nin tasarım ve çalışma parametreleri

MBR için kullanılan tasarım ve çalışma parametrelerinin çoğu klasik aktif çamur tesisinden alınmıştır. Bu parametreler başlıca mikroorganizma konsantrasyonu ve çamur yaşı dahil olmak üzere mikrobik özelliklere dayanmaktadır. Önemli bir ampirik çalışma parametresi organik yükleme hızıdır; bu oran toplam besleme KOİ kütle konsantrasyonunun hidrolik kalış süresine oranıdır. MBR çalışmasına ilişkin optimum parametreler genellikle atıksuya özgüdür. MBR'de çok etkili katı/sıvı ayırımı sağlanmaktadır. Bu yüzden klasik aktif çamur sistemleriyle karşılaşıldığında daha yüksek AKM sağlanabilir. MBR sistemi daha uzun çamur yaşında çalıştırılmakta olup çamur tahliye sıklığı daha azdır. Bununla birlikte arıtım verimi substratın eksik olduğu bölgelerde spesifik büyüme oranını azaltabildiğinden biomass konsantrasyonuna linear olarak bağlı değildir. Birçok MBR çalışmasında biomass üretiminin uygun çalışma kararlılığı ile sınırlandığı bulunmuştur. MBR'de havalandırma şartları klasik aktif çamur sistemlerinden farklıdır. Genellikle yüksek havalanma oranı her zaman yüksek karışım sağlamak ve membran tıkanmasını kontrol etmek için MBR'de kullanılır. Bu yüzden MBR'de ÇO konsantrasyonu >4 mg O_2/L kolaylıkla değişebilir. Membranın kullanım ömrünü uzatıp kapasitesini arttırmak ve temizleme gereksinimlerini azaltmak için ince ızgaralar gibi kapsamlı ön arıtma ekipmanları uygulanmaktadır. Ön koagulasyon ve çöktürme proses uygulamaları membran tıkanmasını önlemektedir ve aynı zamanda fosfor giderimini de sağlamaktadır. MBR'nin klasik aktif çamur sistemleri üzerine diğer bir avantajı ise alan azlığı ve daha iyi nitelikli çıkış suyu sağlamasıdır (Daigger *et al*. 2004; Naghizadeh *et al*. 2008). MBR'nin sistem verimi membran tıkanmasıyla önemli ölçüde sınırlandırılır. Bu tıkanma süspanse biomass ve membran ile çözünmüş organik bileşikler arasındaki fizikokimyasal etkileşimle alakalıdır. Artan membran tıkanması, akının süzüntü direncini artırmakta ve dolayısıyla azalan arıtım verimine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra membran modülünün ömrünü azaltmakta, çalışma ve yapım maliyetini de artırmaktadır.

Membran biyoreaktörler evsel atık suyunun arıtılmasının yanısıra endüstrilerin atık sularının arıtılmasında da kullanılmaktadır. Ne var ki, membran biyoreaktör prosesleri

kullanılarak uçucu organik bileşik emisyonunun azaltılmasını inceleyen çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Swantson *et al*. (1994) bir grup araştırmacının bir membran biyofilm sistemde ksilenenin biyolojik giderimini yaptıklarını bildirmişlerdir. Biyofilm, sisteme oksijen sağlayan gaz geçirimli bir slikon membran üzerinde büyütülmüştür. Beslemede biyofilmin kritik bir yoğunluğa eriştiği zaman ksilenin hepsinin giderildiğini belirtmişlerdir. Şayet biofilm giderim kapasitesi bu optimum değerden daha küçükse gaz fazdan sıvı faza ksilen transferini önlemede başarısız olmuştur. Bu kritik değerin üstünde ise ksilenin biofilm içine transferinin sınırlandığını göstermişlerdir.

Santos ve Livingston (1994) bir membran biyoreaktörde atıksulardan toksik uçucu organik bileşiğin (1-2 dikloroetan) biyolojik giderimini ve ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Dikloroetanın biyolojik olarak %99'un üzerinde giderildiğini belirtmişlerdir. 1600 mg/L konsantrasyonda dikloroetanın 0.75 saatlik alıkonma zamanında başarılı bir şekilde giderildiğini göstermişlerdir. Biyolojik giderim CO_2 ve Cl^- iyonlarının ölçümleri ile doğrulanmıştır. Dikloroetanın çalışma peryodu süresince ortamda hiç belirlenmediği bildirilmiştir.

Kim *et al.* (2005), holow fiber bir membran biyoreaktörde toluen buharlarının giderimini *Pseudomonas putida* suşu A1 ile yapmışlardır. Hidrofobik polietilen mikrofiltrasyon hollow fiber membran biyoreaktör, toluen giderim verimini sürekli olarak 150 gün 0.85-4.3 kg toluen/m^3 yükte %86-97 oranında sağladığını bildirmişlerdir. UOB gaz emisyonlarının arıtımı için hollow fiber membran biyoreaktörün kullanışlı bir seçim olduğunu tespit etmişlerdir.

Ergas *et al.* (2001) UOB'nin hava emisyonlarının kontrolü için bir hollow fiber membran biyoreaktör kullanımını araştırmışlardır. Laboratuar koşullu bir membran biyoreaktör kullanarak UOB modellenmesi için sistem performansının değerlendirilmesini yapmışlardır. Biyoreaktör performansını kontrol eden faktörler hem teorik hem de deneysel modeller boyunca belirlenmiştir.

Chang *et al.* (2006a), havalandırmalı batık membran bioreaktörde akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) endüstriyel atık sularının arıtım verimini ve uygunluğunu incelemişlerdir. ABS atık sularının arıtımı için kullanılan MBR'de klasik aktif çamur sistemiyle elde edilenden daha yüksek BOİ ve KOİ giderim verimlerinin elde edildiğini bildirmişlerdir. 18 saatlik hidrolik kalış zamanının en yüksek biomass konsantrasyonuna (35 g/L) yol açtığını rapor etmişlerdir. 18 saatlik hidrolik kalış zamanında BOİ ve KOİ giderim verimlerini sırasıyla %98 ve %92 olarak bulmuşlardır.

Chang *et al.* (2006b), aerobik batık membran bioreaktörde akrilonitril-bütadien- stirenin (ABS) biyolojik giderim ve sıyrılmanın miktarını çalışmışlardır. ABS atıksularından BOİ gideriminin %2-10 oranında sıyrılmayla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. ABS atıksularının arıtımı için optimum membran biyoreaktör dizaynının çok önemli olduğu sonuçuna varmışlardır.

Qin *et al.* (2007), bir petrokimyasal atıksu arıtımı için batık bir MBR performansını inceledikleri bir çalışmada, 13 saatlik hidrolik kalış süresinde uygun niteliklere sahip çıkış suyu sağladıklarını rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Metaryal

3.1.1. Mikrorganizma ve sentetik atıksu

Aerobik ve anoksik stiren ve vinil asetat gideriminde kullanılan aktif çamur, Erzincan Kenti Atıksu Arıtma Tesisinden sağlanmıştır. Çamur, karbon kaynağı olarak vinil asetat ve stiren ile beslenerek mikroorganizmaların bu maddelere adaptasyonu sağlandıktan sonra çalışmaya başlanmıştır. Mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürebilmeleri için kullanılan sıvı besi ortamı; karbon kaynağı olarak vinil asetat (Fluka marka) ve stiren (Sigma-Aldrich marka), nütrient olarak sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve Çizelge 3.1'de verilen bileşenlerden (Merck marka) oluşmaktadır.

Çizelge 3.1. Sentetik atıksuya katılan besi elementlerinin miktarları

Kimyasal Madde Konsantrasyon	**(g/L)**
Amonyum sülfat ((NH4)2SO4)	1.0
Magnezyumsülfat ($MgSO_4$)	0.58
Kalsiyumklorür ($CaCl_2$)	0.05
Potasyum fosfat (KH_2PO_4)	3.4
Potasyum di fosfat (K_2HPO_4)	0.6
Demir III klorür (FeCl3)	0.005

3.2. Yöntem

3.2.1. Reaktörün kesikli işletilmesi

3.2.1. a. Aerobik şartlar altında reaktörün işletilmesi

Aerobik şartlar altında vinil asetat ve stirene alıştırılan mikroorganizmalar ile kesikli denemelere başlanmıştır. Kesikli denemelerde sabit bir başlangıç mikroorganizma konsatrasyonunda, farklı konsantrasyonlarda vinil asetat ve stiren hazırlanarak reaktöre (New Brunswick-Bioflo II model) ilave edilmiş ve vinil asetat, stiren ve mikroorganizma konsantrasyonlarının zamana göre değişimi takip edilmiştir**.** Denemeler süresince reaktör 110 rpm karıştırma hızında, 25^{o}C sıcaklıkta ve pH 7'de çalıştırılmıştır. Reaktörün üzerindeki ekrandan sıcaklık, pH ve karıştırma hızı kontrol edilmiştir. Çalışmalar yürütülürken pH ayarlaması hem başlangıçta hem de deney anında 1N'lik NaOH ve 1N'lik HCI ile yapılmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu 2 mg/L de sabit tutulmuştur.

3.2.1. b. Anoksik şartlar altında reaktörün işletilmesi

Denitrifikasyon prosesinin yürümesini sağlamak için elektron verici olarak vinil asetat ve stiren kullanılmıştır. Anoksik ortama (NO_3'ün mevcut olduğu ortama) alıştırılan mikroorganizmalar ile kesikli denemeler yapılmıştır. Anoksik şartlarda da aerobik çalışmalarda kullanılan reaktör kullanılmış ancak anoksik şartlarda çalıştırılmaya başlandığı zaman sistemin oksijeni azot gazıyla sıyrılarak kesikli denemelere geçilmiştir. Sabit başlangıç mikroorganizma ve nitrat konsantrasyonlarında farklı C/N oranları denenmiş, stiren ve vinil asetat için ayrı ayrı optimum oranlar belirlenmiştir. Daha sonra stiren ve vinil asetat için belirlenen bu optimum C/N oranlarında sabit başlangıç mikroorganizma konsantrasyonunda farklı nitrat miktarları reaktöre ilave edilip zamana göre vinil asetat, stiren, nitrat, nitrit ve mikroorganizma konsantrasyonlarının değişimleri belirlenmiştir. Karıştırma hızı, pH ve sıcaklık aerobik şartlarda kullanılan değerlerle aynıdır. Çalışmalar yürütülürken pH ayarlaması hem

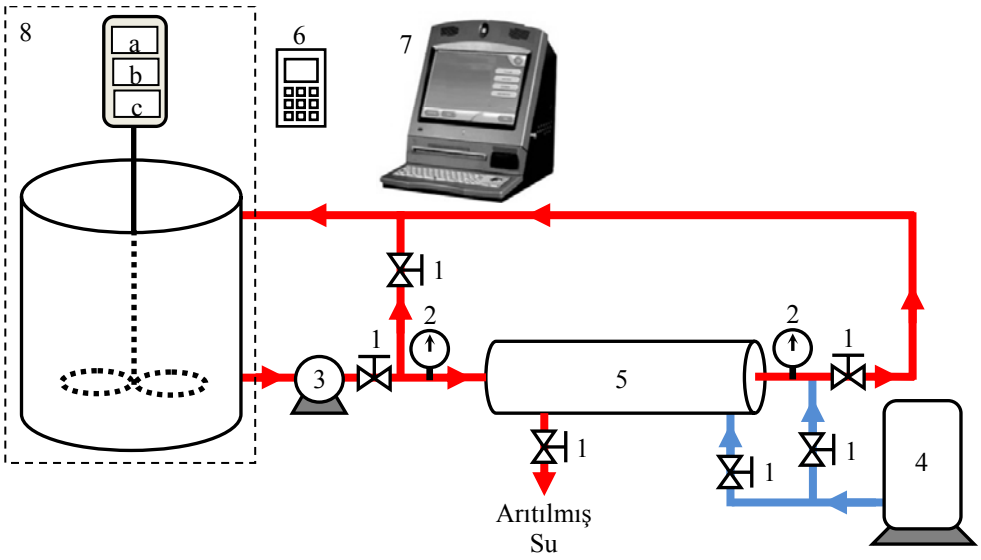
başlangıçta hem de deney anında 1N'lik NaOH ve 1N'lik HCI ile yapılmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu belirli aralıklarla reaktörden azot gazı geçirilerek 0,1 mg/L'nin üstüne çıkarılmamıştır. Şekil 3.1'de kesikli denemelerde kullanılmış olan New Brunswick-Bioflo II model reaktörün fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3. 1. Vinil asetat ve stiren gideriminde kullanılan tam karışımlı reaktör

3.2.3. Reaktörün sürekli işletilmesi

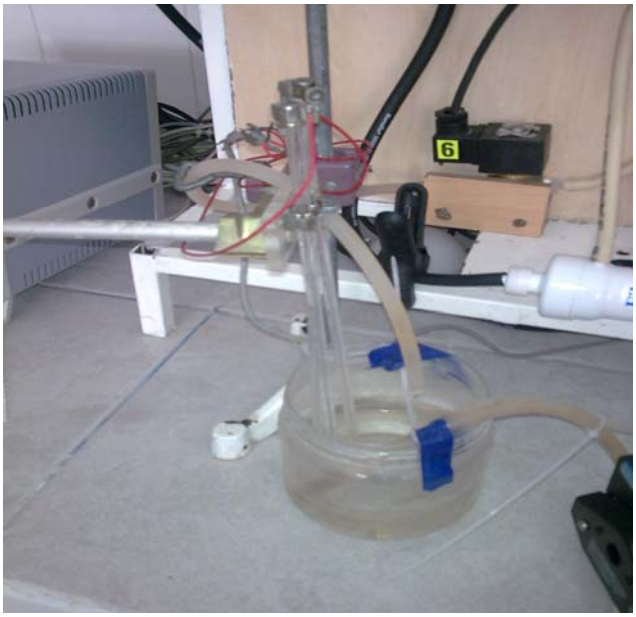
Vinil asetat ve stirenin sürekli gideriminde kullanılan membran bioreaktörün şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



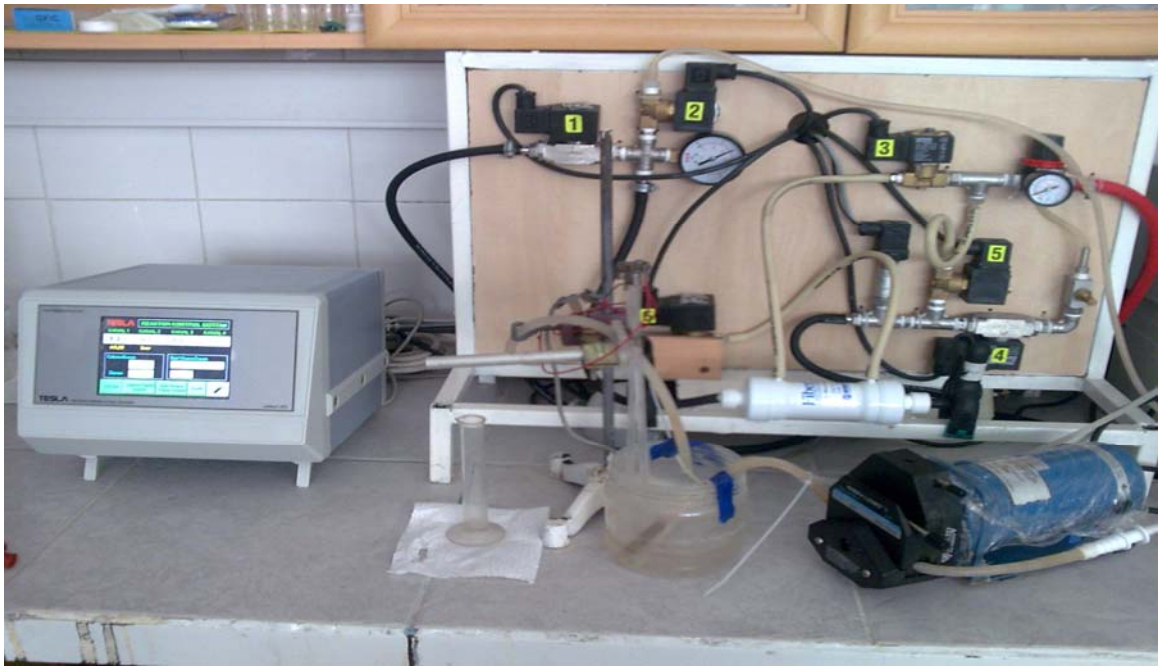
Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi

*1. Vana	5. Membran modülü	8.a. pH metre
2. Basınç sensörü	6. ÇO metre	8.b Karıştırıcı
3. Pompa	7. Kontrol ünitesi	8.c. Sıcaklık
4. Hava kompresörü	8. Reaktör	

Sürekli denemeler için 20 L hacmindeki bir besleme tankı içerisine istenilen derişimlerde vinil asetat ve stiren ile diğer nutrientleri içeren sentetik atıksu hazırlanmıştır. Tank iyi izole edilerek vinil asetat ve stirenin atmosfere kaçması önlenmiştir. Daha sonra peristaltik pompa (Master Flex) yardımıyla istenilen debide sürekli olarak besleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hollow fiber membran modülünden çıkan sıvı debisi ve atılan çamur hacminin besleme debisine eşit olabilmesi için bir sıvı seviye kontrol sistemi kullanılmıştır. Bu sistem hidrolik dengenin sağlanması için membrandan çıkan arıtılmış suyun bir kısmını geri devrederek reaktör içerisindeki sıvı seviyesinin değişmeden kalmasını sağlamıştır. Sıvı seviye kontrol sistemi, kontrol çubukları sayesinde peristaltik pompayı harekete geçirerek doldur-boşalt şeklinde çalışan bir sistemdir. Kurulan bu sıvı seviye kontrol sisteminin fotoğrafı Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Şekil 3.4'de ise sistemin genel görünümü verilmektedir.



Şekil 3.3. Sıvı seviye kontrol ünitesi



Şekil 3.4. Sürekli çalışmalarda kullanılan membran biyoreaktör sistemi

Hollow fiber membran modülünün tıkanmasını önlemek amacıyla her 5 dakikada bir sisteme bağlanan bir kontrol ünitesi yardımıyla havayla geri yıkama yapılmıştır. Geri yıkama ile membran modülünün tıkanmasının sağlanamadığı durumlarda sisteme yeni bir membran takılmıştır.

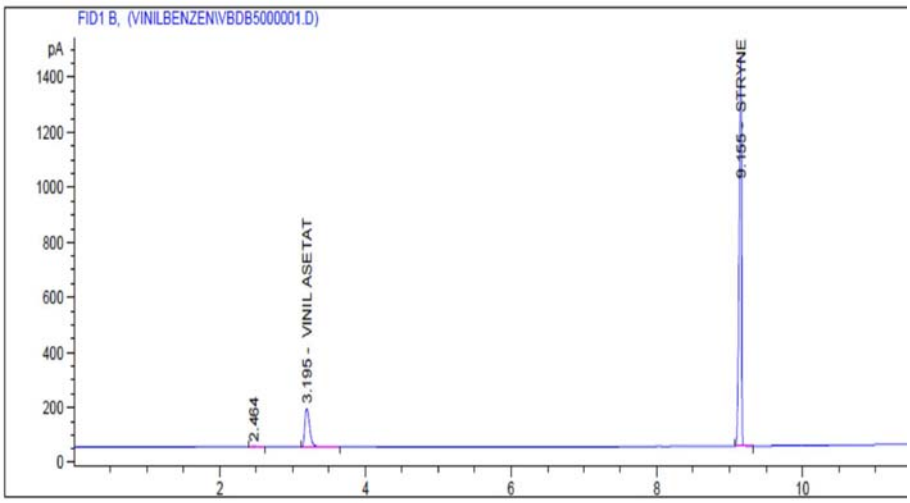
Sürekli denemeler süresince vinil asetat, stiren AKM ve KOİ konsantrasyonları günlük olarak ölçülmüştür

3.2.4. Kullanılan membran ünitesi

Stiren ve vinil asetatın sürekli arıtımının gerçekleştirildiği deneylerde 0,55 m^2 yüzey alanına sahip hollow fiber filtre modülü kullanılmıştır. Maksimum işletme basıncı 2 bar olan membran modülünün por boyutu 0,2 μm'dir.

3.2.5. Vinil asetat ve stiren konsantrasyonlarının belirlenmesi

Çalışmada gaz ve sıvı fazda vinil asetat ve stiren konsantrasyonlarını belirlemek için bir alev iyonizasyonu detektörü (FID) ve bir glass kapiler kolon (Model DB-624, J&W Scientific) ile donatılmış gaz kromotografı (GC) (Agilent Technologies 6890N Network) kullanılmıştır. Headspace Sampler (Model Agilent 7694E) da üretilen sinyaller GC/FID okunmuştur. Stiren 9.155 dakika alıkonma zamanında, vinil asetat ise 3.145 dakikalık alıkonma zamanında tanımlanmıştır. (Şekil 3.5.). Headspace ve GC analiz şartları da Çizelge 3. 2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Vinil asetat ve stiren için alıkonma zamanları

Çizelge 3.2. Vinil asetat ve Stirenin Headspace ve GC analizindeki şartları

HSS Şartlar		**GC Şartlar**	
Vial denge zamanı	25 dak	Başlangıç sıcaklığı	200^{o}C
Loop denge zamanı	0.05 dak	Fırın Sıcaklığı	İlk 40^{o}C 5 dakika bekler 10^{o}C artırarak 200^{o}C çıkar
GC bekleme zamanı	37dak	Kolon	J&W 122-1364 DB-624 60mmx250mmx140mm nominal
Enjeksiyon zamanı	2 dak	Bölme miktarı	10 mL/dak
Basınç zamanı	0.02 dak	Enjeksiyon hacmi	3 mikroL
Loop doldurma zamanı	2 dak	FID detektör sıcaklığı	250^{o}C

3.2.6. Gaz örneklerin GC analizi

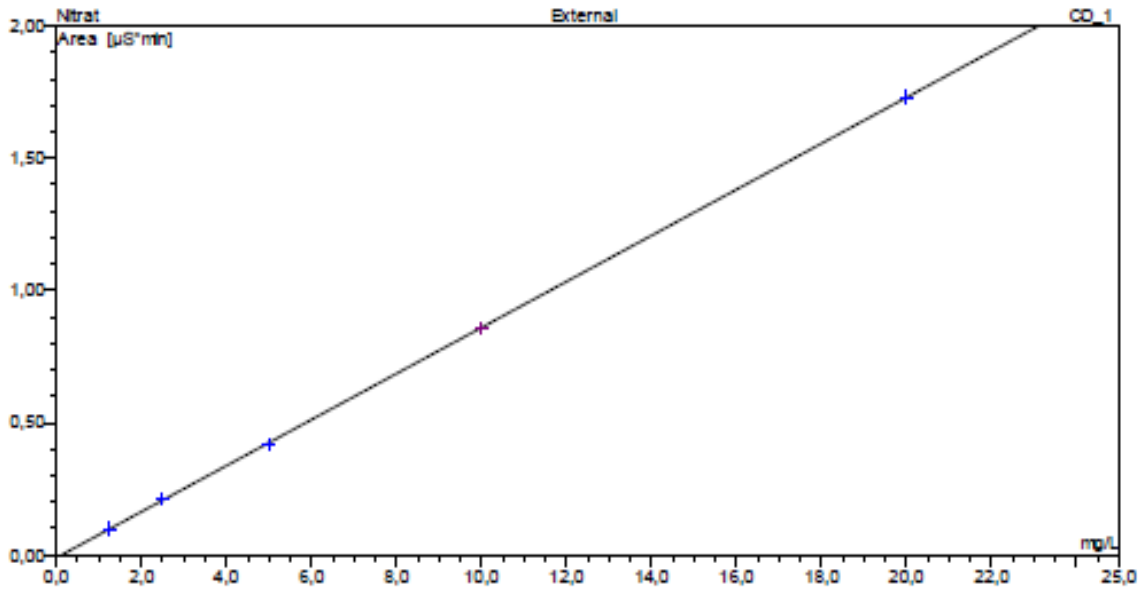
Çalışmada gaz fazda vinil asetat ve stiren konsantrasyonlarını belirlemek için, 5 ml'lik şırınga (Hamilton marka) kullanılmıştır. Bu şırınga yardımıyla reaktörün gaz fazından 1 ml gaz örneği çekilmiştir. Hemen analiz için GC kolonuna enjekte edilmiş ve konsantrasyonlar belirlenmiştir. Her enjeksiyon öncesinde şırınga temizlenmesi için 30^{o}C'de yaklaşık yarım saat bekletilmiştir.

3.2.7. Sıvı örneklerin GC analizi

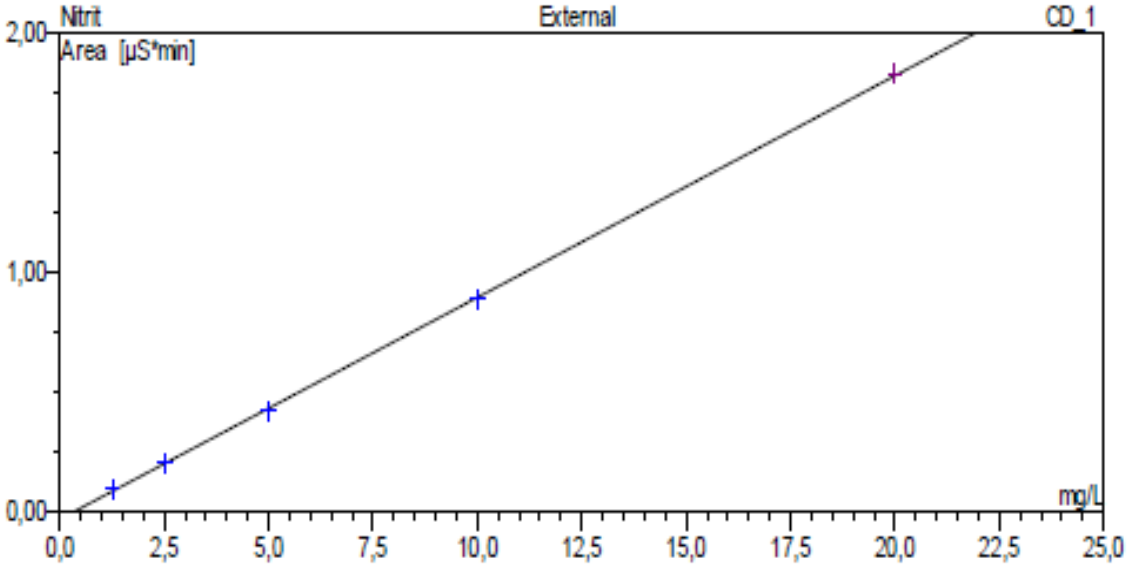
Sıvı fazda vinil asetat ve stiren konsantrasyonlarını belirlemek üzere reaktörden 5ml örnek alınmıştır. Örnekler 0.2 mikronluk süzme aparatlarından cam viallere süzülmüştür. Derhal ağızları alümimyum kapaklarla kapatılıp Headspace Sampler'e yerleştirilmiş ve GC/FID tarafından analiz edilmiştir.

3.2.8. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi

Vinil asetat ve stirenin anoksik giderimi süresince yapılan nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının ölçümleri iyonkromotografi cihazı (Dionex ICS 3000) ile yapılmıştır. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir



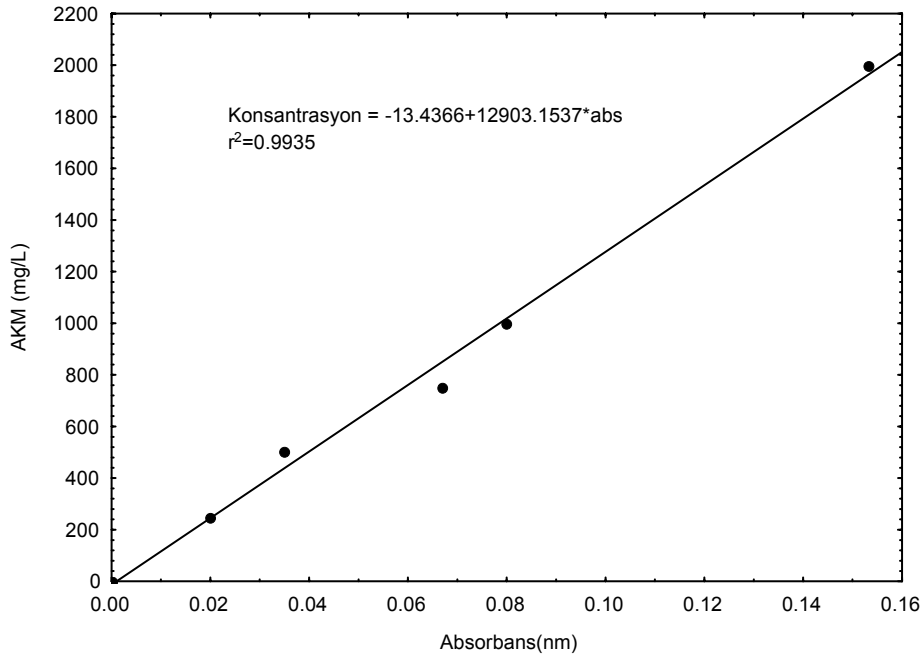
Şekil 3.6. Nitrat için kalibrasyon eğrisi



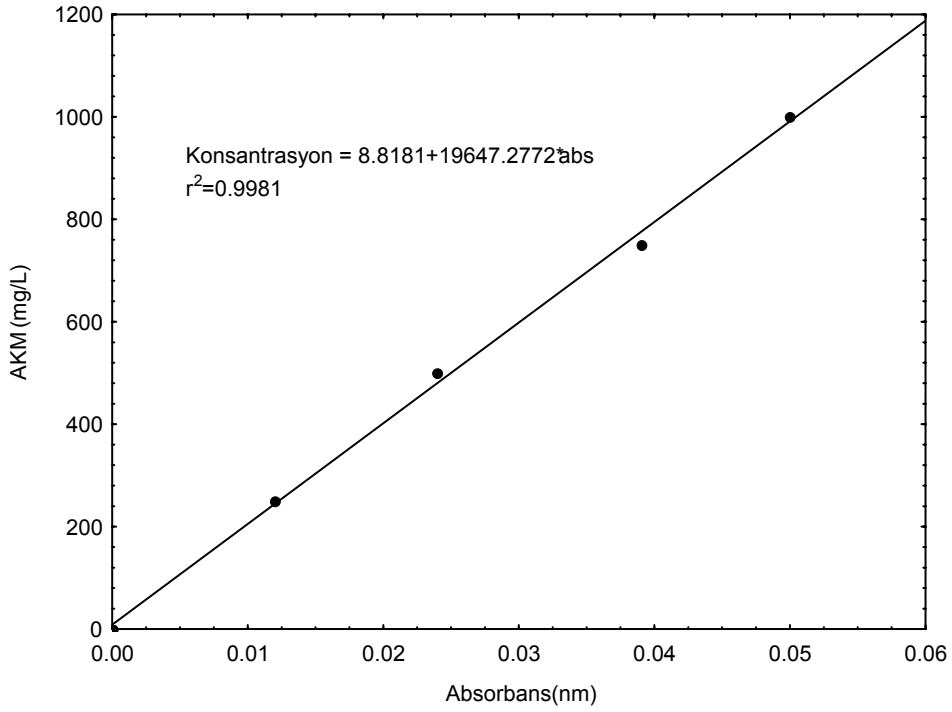
Şekil 3.7. Nitrit için kalibrasyon eğrisi

3.2.9. AKM değerlerinin belirlenmesi

AKM ölçümleri standart metotlarda verilen yöntemlerle belirlenmiştir Çalışmada mikroorganizma konsantrasyonunun ölçümleri spektrofotometrik olarak spektrofotometrede (Spekol 1100, Carl Zeiss Technology) yapılmıştır. Standart metotlara göre 525 nm'de vinil asetat ve stiren için ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri hazırlanmış ve mikroorganizma konsantrasyonları bu eğrilere göre bulunmuştur (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). Ayrıca gravimetrik olarak da mikroorganizma konsantrasyonu ölçümleri de yapılmıştır. Reaktörden alınan örnek, glass mikrofibre filter'den vakumla süzülmüş (etüvde 105^{o}C'de kurutularak desikatörde sabit tartıma getirilerek ağırlığı tartılan), 105^{o}C'de yaklaşık 2 saat kurutulup yeniden sabit tartıma getirilerek ağırlığı tartılmış ve konsantrasyon hesaplanmıştır.



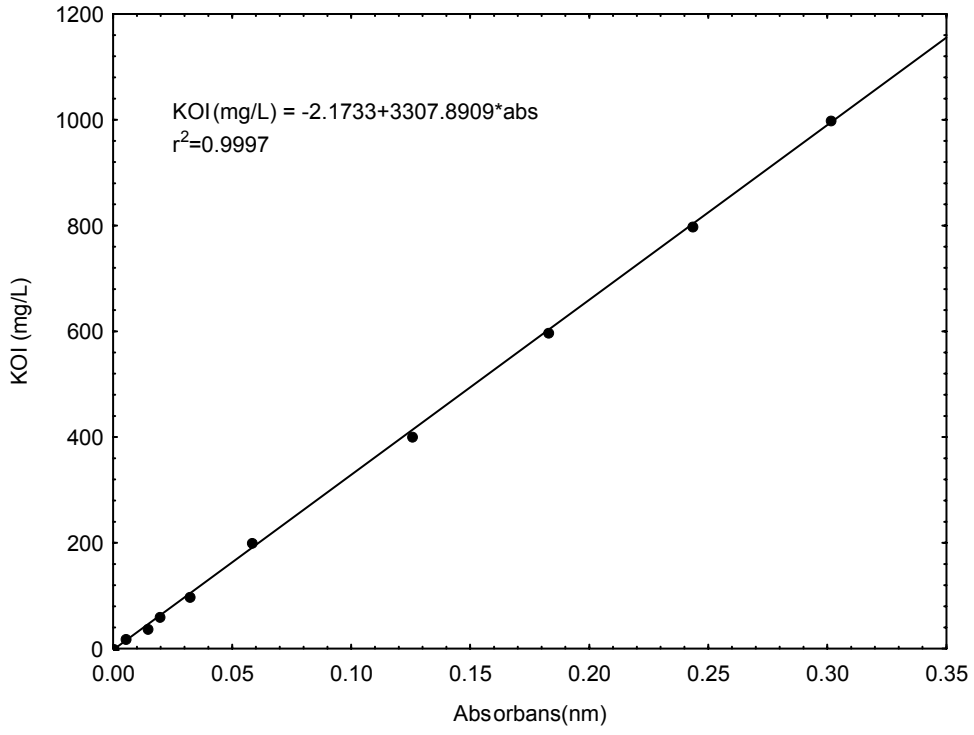
Şekil 3.8. AKM kalibrasyon eğrisi (Stiren için)



Şekil 3.9. AKM kalibrasyon eğrisi (Vinil asetat için)

3.2.10. KOİ analizi

KOİ analizi standart metotlarda belirtilen yöntemlere uygun olarak yapılmıştır. KOİ ölçümü için, 850 mg potasyum hidrojen fitalat 0.5 L saf suda çözülerek 2000 mg/L KOİ stok çözeltisi elde edilmiş ve bu çözeltiden standartlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1.5 ml alınarak üzerine litresinde 10.216 g $K_2Cr_2O_7$, 167 ml H_2SO_4 ve 33 g $HgSO_4$ bulunan parçalama çözeltisinden 1 ml ve son olarak litresinde 11 g $AgSO_4$ bulunan H_2SO_4 asit çözeltisinden 1.5 ml eklenerek 148±2°C'de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Daha sonra reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak 600 nm'de spektrofotometrede (Spekol 1100, Carl Zeiss Technology) absorbans değerleri okunarak Şekil 3.10'da verilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 3.10. KOİ için kalibrasyon eğrisi

3.2.11. Çamur yaşı

Çamur yaşı mikroorganizmaların sistemdeki kalış zamanı olarak tanımlandığından, membran modülünden geçemeden kalan ve yoğunlaşmış bulunan çamurun bir kısmının atılmasıyla ayarlanmıştır. Kesikli çalışmada reaktörden elle uzaklaştırılarak yapılan bu işlem sürekli denemeler süresince istenilen hacimdeki çamurun bir çamur uzaklaştırma pompası yardımıyla atılması suretiyle sağlanmıştır. Bu sayede reaktörde, istenilen çamur yaşında kontrollü deneyler yapılmıştır. Şekil 3.11'de sürekli çalışmada kullanılan çamur uzaklaştırma pompasının fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.11. Çamur uzaklaştırmada kullanılan pompa

3.2.12. Hidrolik kalış süresi

Biyolojik arıtımın gerçekleşebilmesi için en önemli koşullardan biri arıtımı sağlayacak mikroorganizmaların, arıtımı gerçekleştirilecek organik içerikle uygun temas süresidir. Bu süre hidrolik bekleme süresi olarak bilinir ve giriş debileri kullanılarak ayarlanabilir. Hidrolik kalış süresi Şekil 3.12'de gösterilen atık su besleme pompası yardımıyla ayarlanmıştır. Bu pompa peristaltik bir besleme pompası olup, istenilen debide vinil

asetat ve stiren içeren atık suyun reaktöre beslenmesinde kullanılmıştır. Reaktör hacmi bilindiğinden besleme debisinin ayarlanmasıyla hidrolik kalış süresi rahatlıkla belirlenmiştir



Şekil 3.12. Besleme pompaları

3.2.14. Kinetik parametre değerlerinin hesaplanması

Başlangıç vinil asetat ve stiren konsantrasyonları ile özgül üreme hızları (μ), 2.3 ve 2.7 nolu denklem göz önüne alınarak doğrusal olmayan regresyona tabi tutulmuştur. Monod ve Haldene eşitliğinde yer alan μ_{max}, K_s, K_i parametre değerleri hesaplanmıştır. Doğrusal olmayan regresyon işlemi için STATISTICA 5.0 yazılımı kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kesikli Arıtım

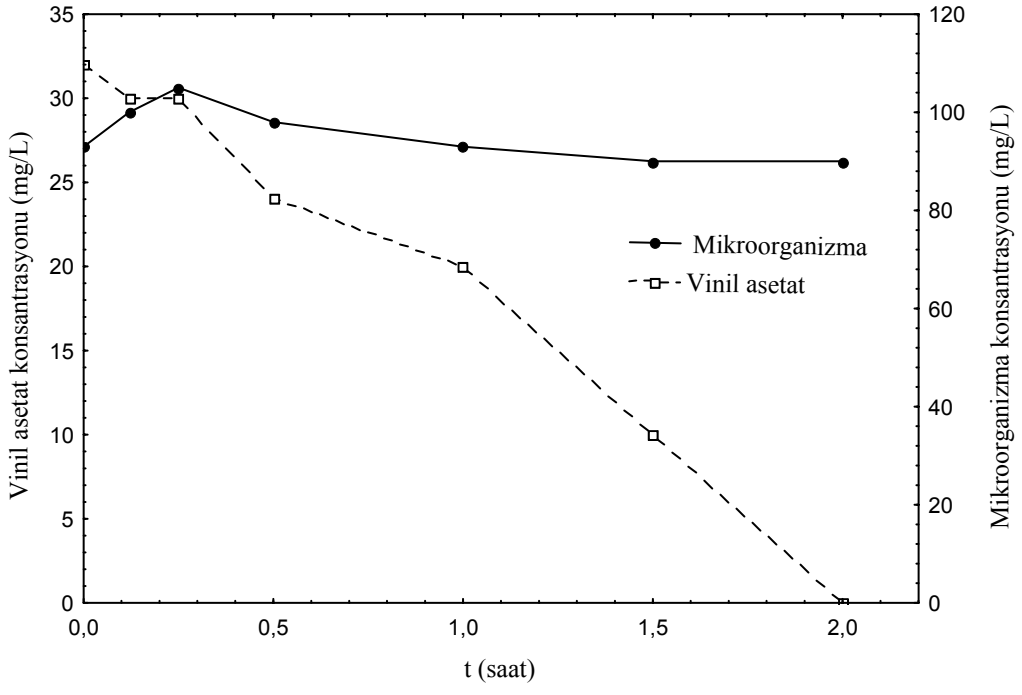
4.1.1. Aerobik ortamda vinilasetat giderimi

Öncelikle mikroorganizmalar aerobik şartlarda yaklaşık bir ay vinil asetata alıştırılmıştır. Daha sonra başlangıç vinil asetat konsantrasyonları 30 ile 250 mg/L arasında değişecek şekilde ortama ilave edilerek kesikli denemeler yapılmıştır. Çalışma süresi boyunca pH 7±1 aralığında, sıcaklık 25±1^{o}C ve karıştırma hızı 110±1 devir/dak'dır. Uygulanan farlı başlangıç vinil asetat konsantrasyonlarının ve mikroorganizma derişimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.1 ile Şekil 4.6 arasındaki tüm grafiklerde görülmektedir. Vinil asetat konsantrasyonu arttıkça giderim süresi de artmaktadır. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi 30 mg/L konsantrasyondaki vinil asetatın giderim süresi 2 saat iken, konsantrasyon 70 mg/L'ye çıkarıldığında giderim süreside 5 saate çıkmıştır (Şekil 4.3). Karışık kültürün 250 mg/L vinil asetat konsantrasyonunu ise 24 saatte 20 mg/L civarına indirgediği belirlenmiştir (Şekil 4.6.)

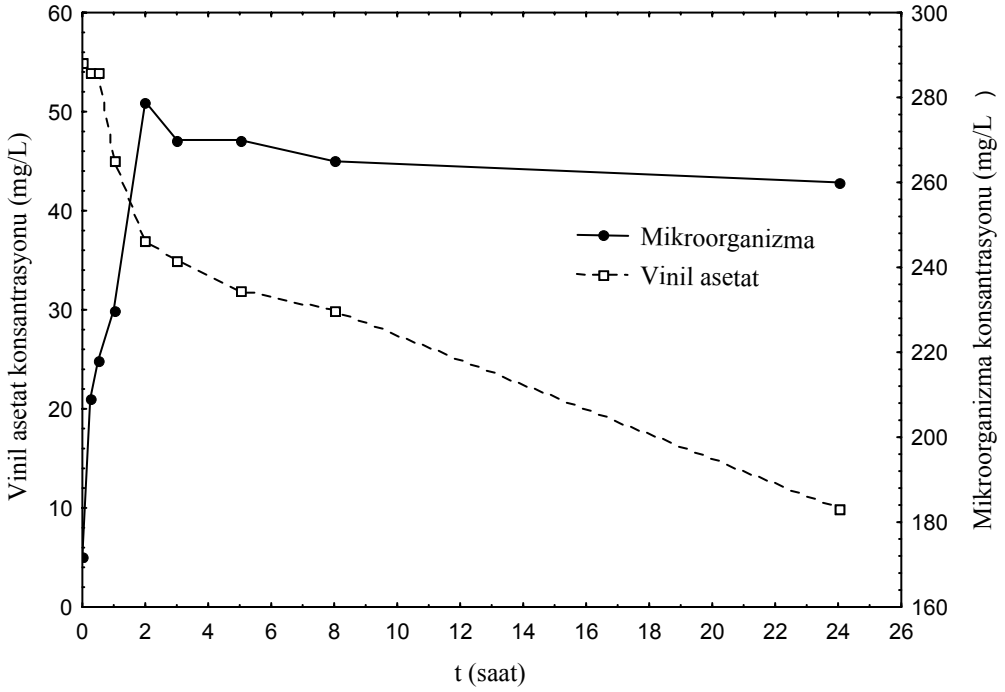
30-250 mg/L konsantrasyonlarındaki vinil asetatın, tek karbon ve enerji kaynağı olarak bu bileşiği kullanan karışık mikroorganizma kültürü tarafından parçalandığı gözlemlenmiştir. Özgül üreme hızının 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda maksimum değere sahip olduğu, diğer konsantrasyonlarında ise düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun oluşan ara ürünlerin inhibisyon etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Gaszczak *et al*. (2009), EC3 2001 kültüründe bakterilerin ilk yoğun büyümesinin kısa zaman sonra durduğunu belirtmişlerdir. 50 mg/L'den yüksek ilk substrat konsantrasyonlarında kültürde beliren metabolitlerin önemli bir etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Gaszczak *et.al*. (2009)'e göre; ester bağlarının hidrolizi, vinil asetatın asetik asit ve vinil alkole parçalanmasına neden olmaktadır. Vinil alkol kararsızdır ve normal şartlar altında asetaldehite dinamik olarak dengededir. Bu bileşik asetik asite oksitlenebilir ya da etanolü indirgeyebilir. Asetaldehit ve etanolün

Pseudomonass fluoroscens içeren örneklerde tespit edilmediği ve asetik asitin 124 mg/L ilk substrat konsantrasyonuna eşit ya da daha yüksek kültürlerde belirlendiğini bildirmişlerdir. Gaszczak *et.al*. (2010)'e göre; tüm enerji asetik asite dönüşüm için kullanılmakta ve artan enerji ise etanole dönüştürülmektedir. Asetaldehit konsantrasyonu azaldığı zaman alkol öncelikle asetaldehite ve daha ileri aşamada asetik asite oksite olmaktadır. Vinil asetatın gideriminin bu safhaları mikroorganizmaların büyümesine yansımaktadır. İlk hücre artışı, toksik olan asetaldehitin oluşmasıyla inhibe edilmektedir. Toksik konsantrasyon azaldığı zaman, büyüme başlangıç kadar olmasa da yoğunlaşmaktadır.

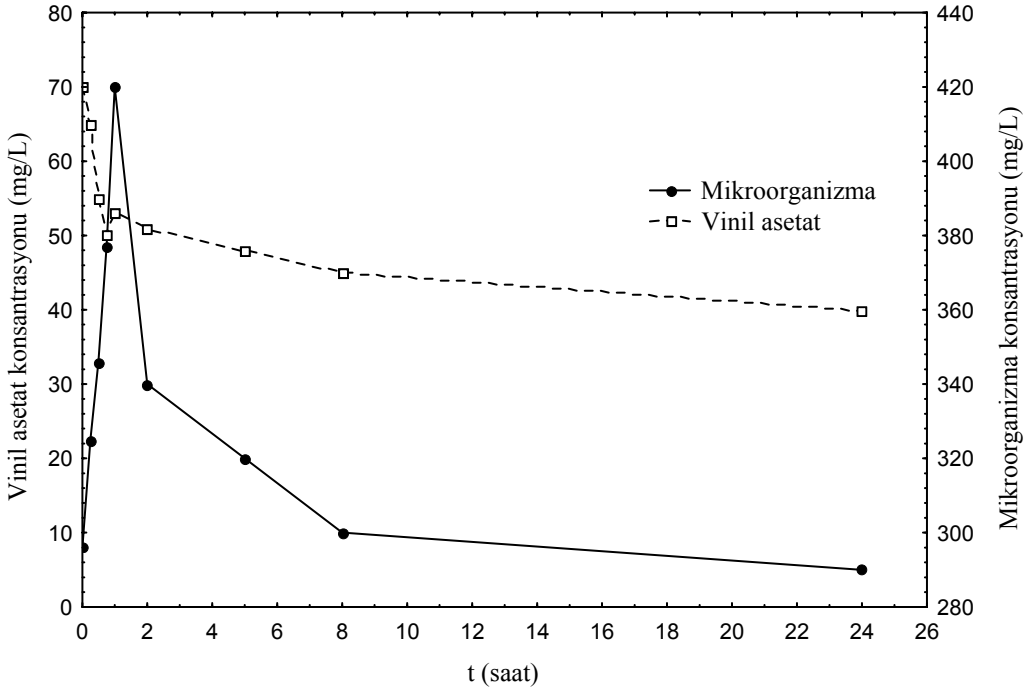
Yapılan çalışmada vinil asetatın karışık kültür tarafından biyolojik olarak gideriminin, başlangıç substrat konsantrasyonları tarafından ve ara ürünlerin oluşmasıyla sınırlandırıldığıbelirlenmiştir



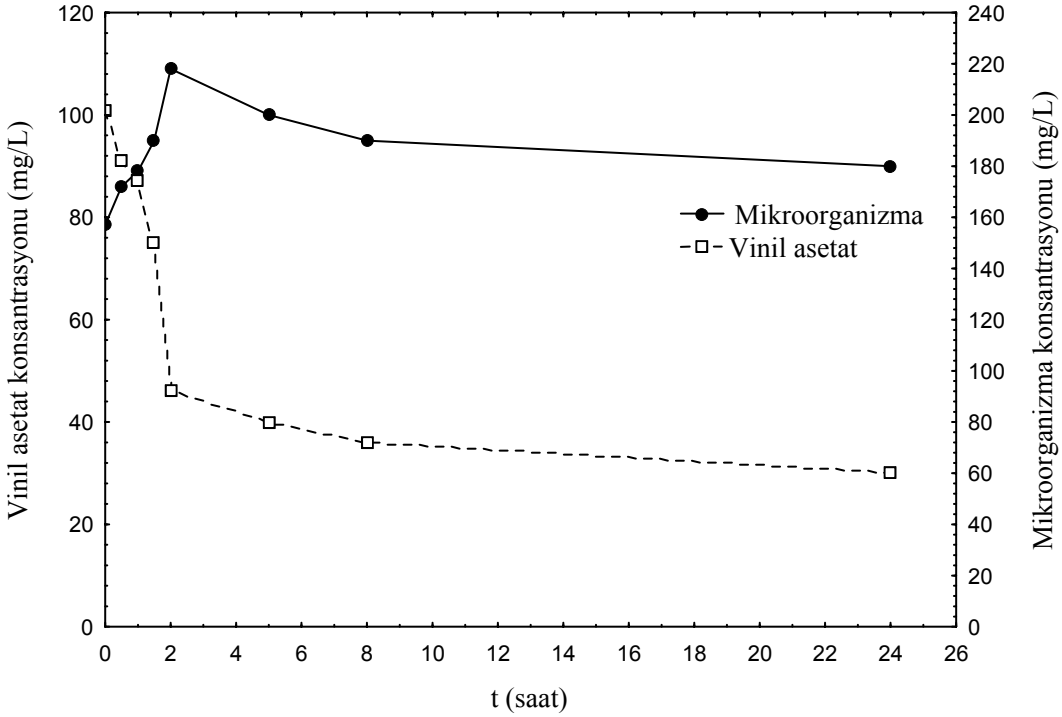
Şekil 4.1. So= 30 mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



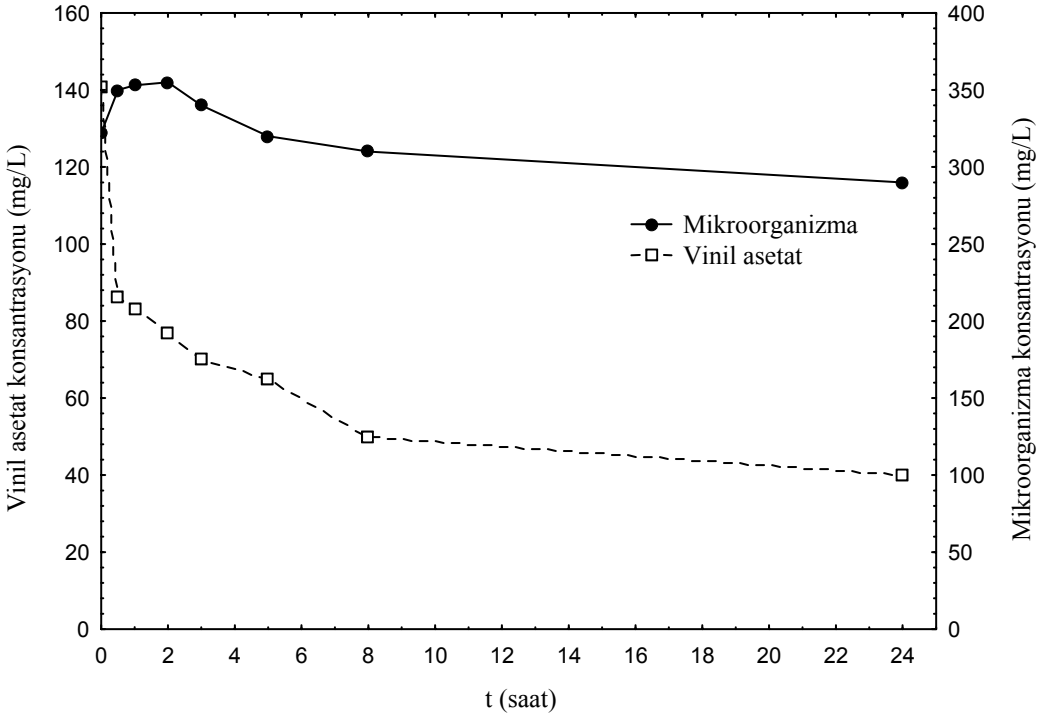
Şekil 4.2. So= 50mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma zamanla değişimi



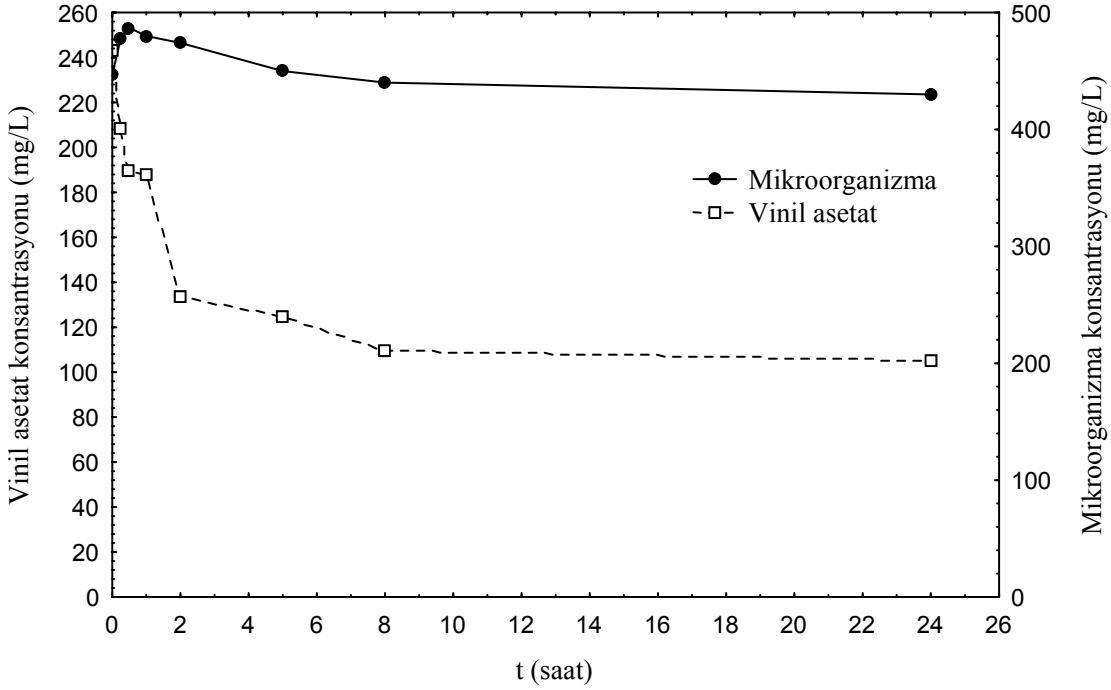
Şekil 4.3. So= 70mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.4. So= 100mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



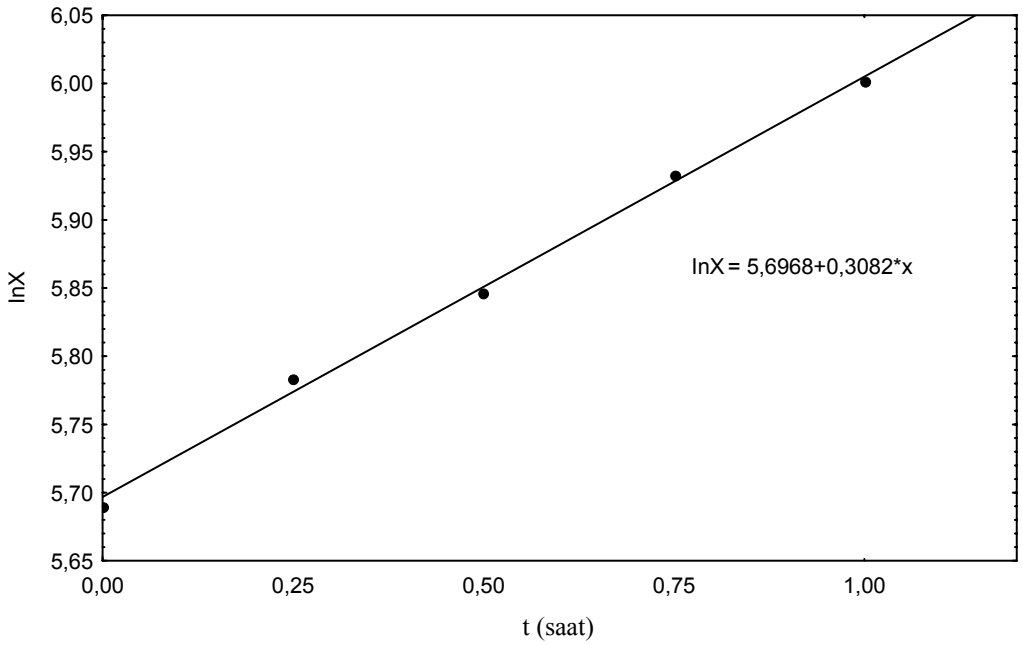
Şekil 4.5. So= 150mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değ



Şekil 4.6. So= 250mg/L vinil asetat başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi

4.1.3. Aerobik şartlar altında vinil asetat giderim kinetiği

Mikroorganizmaların üreme kinetikleri ortaya konulurken dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi μ ve S arasındaki ilgiyi gösteren eşitliğin seçilmesidir. Mikroorganizmaların özgül üreme hızlarını hesaplayabilmek için (2.2) bağıntısı kullanılmıştır. Şekil 4.1 ile Şekil 4.6 arasındaki grafiklerden mikroorganizma konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi alınarak, özgül üreme hızları hesaplanmıştır Her bir baslangıç vinil asetat konsantrasyonunun üssel üreme fazında elde edilen mikroorganizma konsantrasyonlarının ln'i ile zaman arasında çizilen grafiklerden özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Hesaplama biçimine örnek olarak 70 mg/L baslangıç vinil asetat konsantrasyonu için hazırlanan grafik Şekil 4.7'de görülmektedir.

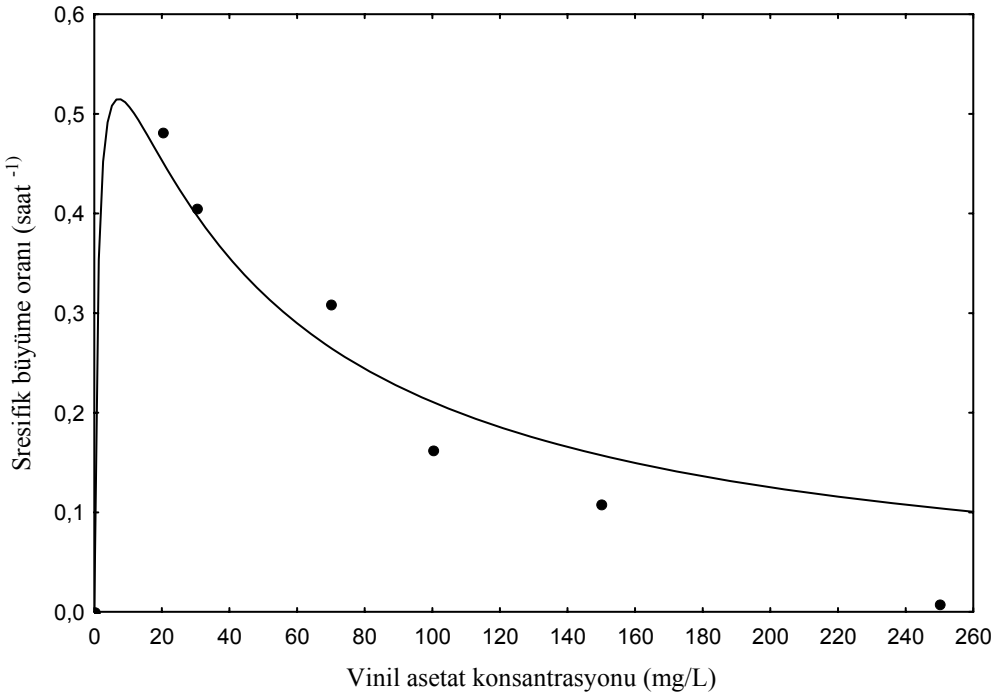


Şekil 4.7. Özgül büyüme hızının bulunuşu (70mg/L vinil asetat konsantrasyonu için)

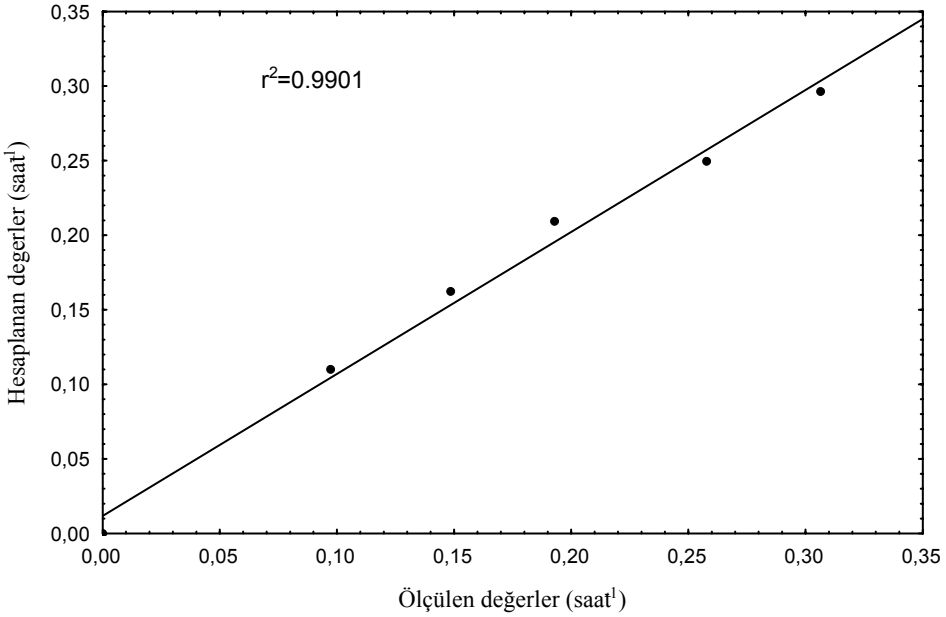
Literatürde toksik inhibe edici substratlar için, verilerine en iyi biçimde uyması sebebiyle araştırmacılar daha çok Haldene biyokinetik modelini tercih etmişlerdir. Bu model gerek saf ve gerekse de karışık mikroorganizma kültürlerinin kullanıldığı birçok çalışmada kullanılmıştır. Haldene eşitliğinin yaygın olarak benimsenen bir kinetik model olması sebebiyle bu çalışmada da Haldene eşitliği kullanılmıştır. Eşitlik (2.7)'den de görüldüğü gibi Haldene eşitliğinde üç adet biyokinetik parametre bulunmaktadır. Bunlar μ_{max}, K_s ve K_i'dir. Biyokinetik modelin bir anlam ifade edip, matematiksel modelleme çalışmalarında kullanılabilmesi için bahsedilen bu üç parameterenin nümerik değerlerinin hesaplanması gereklidir. Numerik değerlerin hesaplanması için gerek parametre sayısının çok olması ve gerekse de Haldene eğrisinin sadece bir kısmının doğrusal olması sebebiyle doğrusal yöntem yerine doğrusal olmayan (non-linear) regresyon yöntemi kullanılmıştır. Doğrusal olmayan regresyon yöntemiyle parametre hesaplanması işlemi yapıldığında, dikkate alınması gereken en önemli unsur kullanılan deneysel verilere uyacak eğrinin anlam ifade etmeyen çeşitli parametre değerleriyle sağlanması durumudur. Çalışmada doğrusal olmayan regresyon işlemi için STATISTICA bilgisayar programının non-lineer estimation modülü kullanılmıştır. 2.7

nolu eşitlik yardımıyla hesaplanan μ değerleri ve buna karşılık gelen S değerlerinin STATISTICA yazılımında yukarıda bahsedilen modül kullanılarak doğrusal olmayan regresyona tabi tutulması neticesinde Haldene eşitliğinde yer alan μ_{max}, K_s ve K_i parametre değerleri vinil asetat için sırasıyla 0.66 saat^{-1}, 19.67 mg/L, 50.56 mg/L dir. Hesaplanan bu değerler esas alınarak çizilen eğri ve deneysel veriler Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Haldene eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2)=0.99 bulunmuştur. Ayrıca Haldene eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik μ değerleriyle, deneysel olarak bulunan μ değerleri Şekil 4.9'da verilmektedir.

Moyarga *et.al*. (2010), vinil asetatın saf kültürde giderim kinetiğini inceledikleri çalışmalarında K_s=457.1 mg/L olarak belirlemişlerdir. Min and Ergas (2006) tarafından uçucu organik bileşiklerin giderimi ve uçuculuğunun bir membran reaktörde incelendiği bir çalışmada ise K_s=57.6 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik



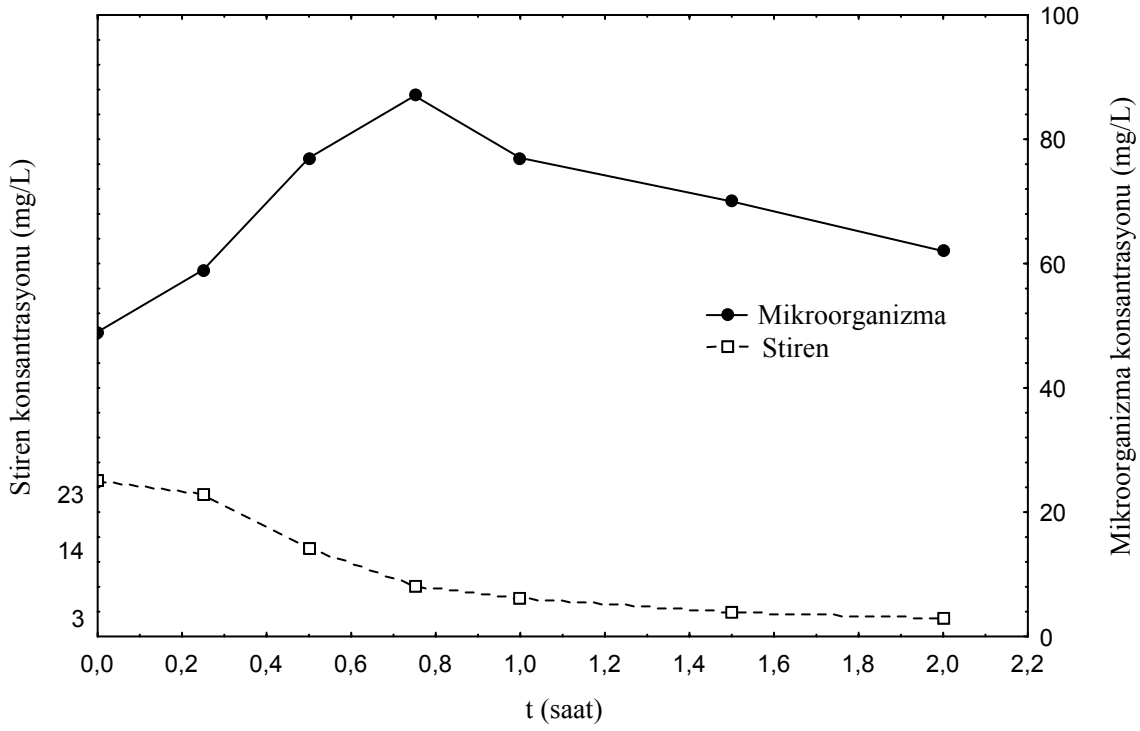
Şekil 4.9. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanması

4.1.2. Aerobik ortamda stiren giderimi

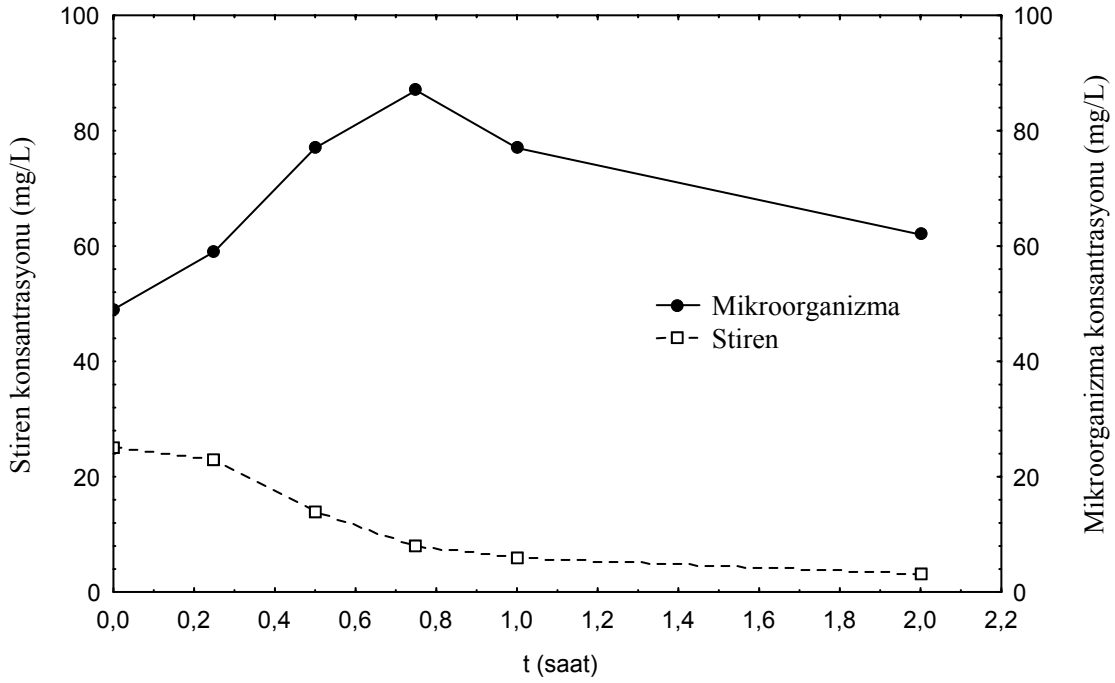
Aerobik şartlarda stiren giderimi için başlangıç konsantrasyonları 25 ile 200 mg/L arasında değişen stiren miktarları ortama ilave edilerek kesikli denemeler yapılmıştır. Çalışma süresi boyunca pH 7, sıcaklık 25^{o}C ve karıştırma hızı 110 devir/dak'dır. Başlangıç stiren konsantrasyonlarının etkisi Şekil 4.10 ile Şekil 4.15 arasındaki grafiklerde verilmiştir. Şekil 4.10'den de görüldüğü gibi 25 mg/L konsantrasyondaki stirenin giderim süresi 2 saat iken, Şekil 4.13'de konsantrasyon 100 mg/L'ye çıkarıldığında giderim süresi de 24 saate çıkmaktadır. Kültürün 200 mg/L stiren konsantrasyonunu 24 saatte 30 mg/L civarına indirgediği Şekil 4.14'da görülmektedir. Karışık kültürün ilk iki saat içerisinde stireni daha hızlı bir şekilde tükettiği daha sonraki zamanlarda giderimin yavaşladığı gözlemlenmiştir. Mikroorganizmaların büyümesi 25 ile 50 mg/L başlangıç stiren derişimlerinde artarken, 100 mg/L'nin üstündeki konsantrasyonlarda yavaşladığı belirlenmiştir. Gazzczak *et al.* (2009) stirenin 5-90 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında E-93486 olarak tanımlanan *Pseudomonas* türündeki bakteri yapısının düzenli büyüdüğünü ve 15 mg/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda kültürde lag fazının belirlendiğini ifade etmişlerdir. E-93486'nın

100 mg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda stireni iyi giderebildiğini belirtmişlerdir. Sadece stirenin reaktörden alınan sıvı örneklerde belirlendiğini diğer ara metabolitlerin mevcut olmadığını bildirmişlerdir. İnhibisyon etkisinin, başlangıç stiren konsantrasyonunun verilen oranlarında farketilmediğini tespit etmişlerdir.

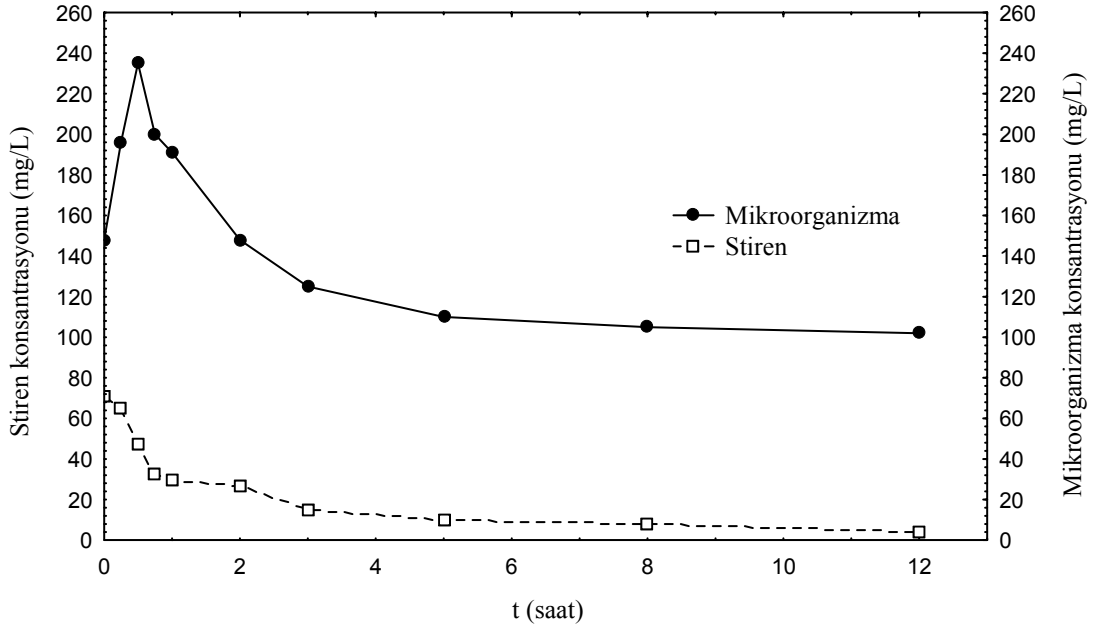
Stiren giderme yeteneğindeki mikroorganizma metabolizması stirenoksit boyunca ilerlemektedir. Diğer ara metabolitler fenil asetaldehit ve fenil asetattır. 100 mg/L'nin üstündeki konsantrasyonlarda biomass büyümesinin yavaşlamasının, oluşan bu ara ürünlerin inhibisyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



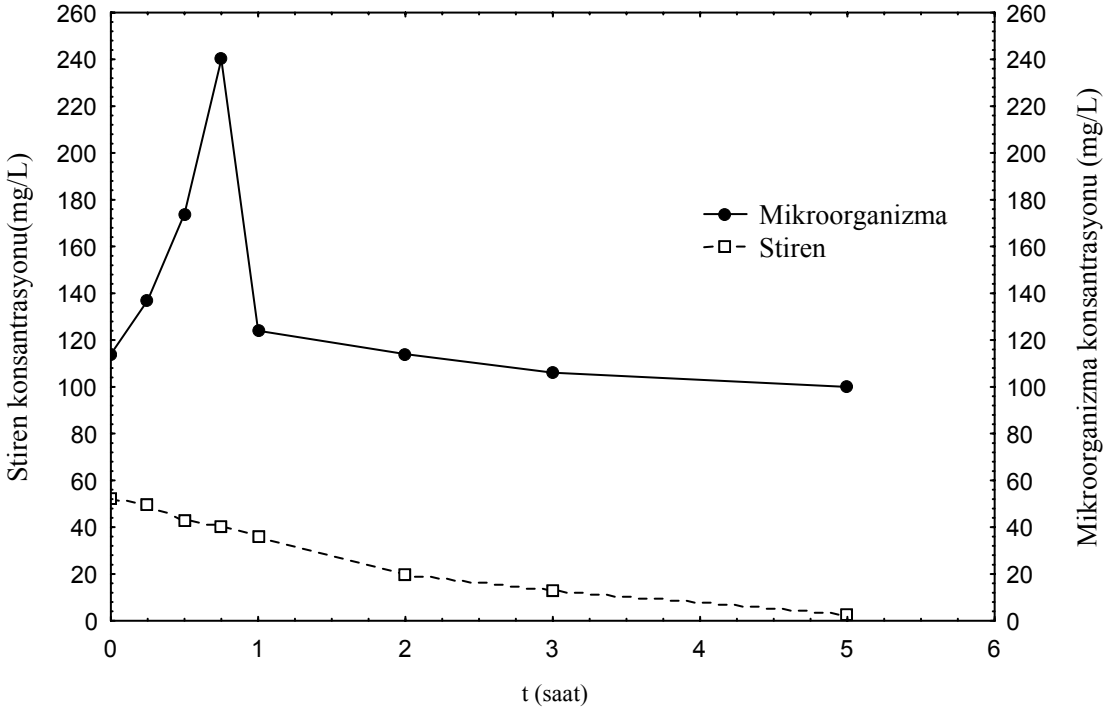
Şekil 4.10. So= 25 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



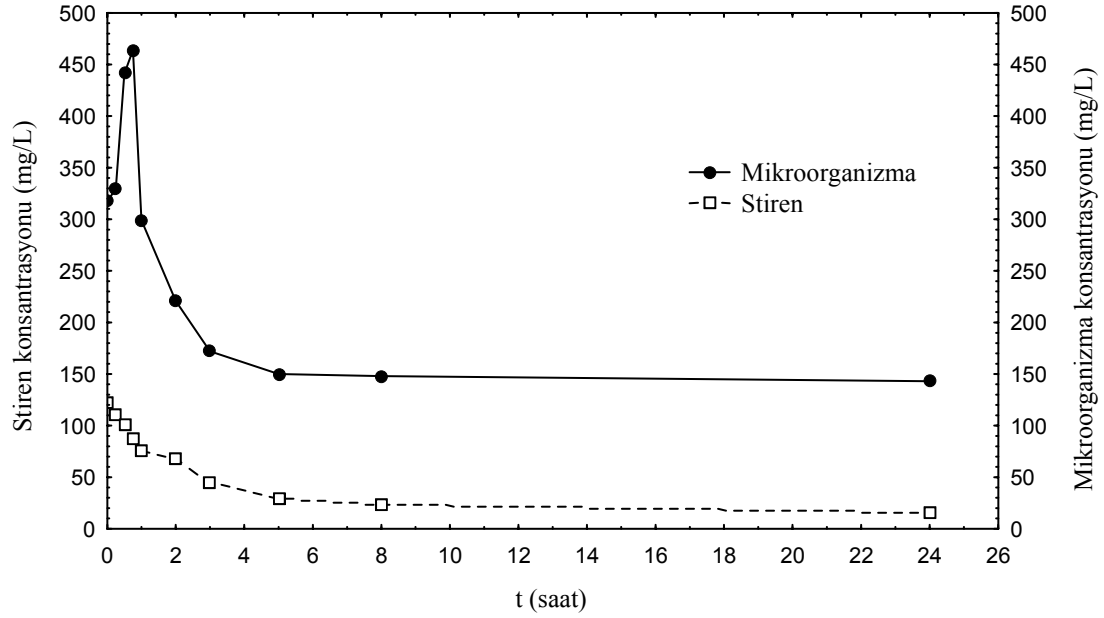
Şekil 4.11. . So= 50 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



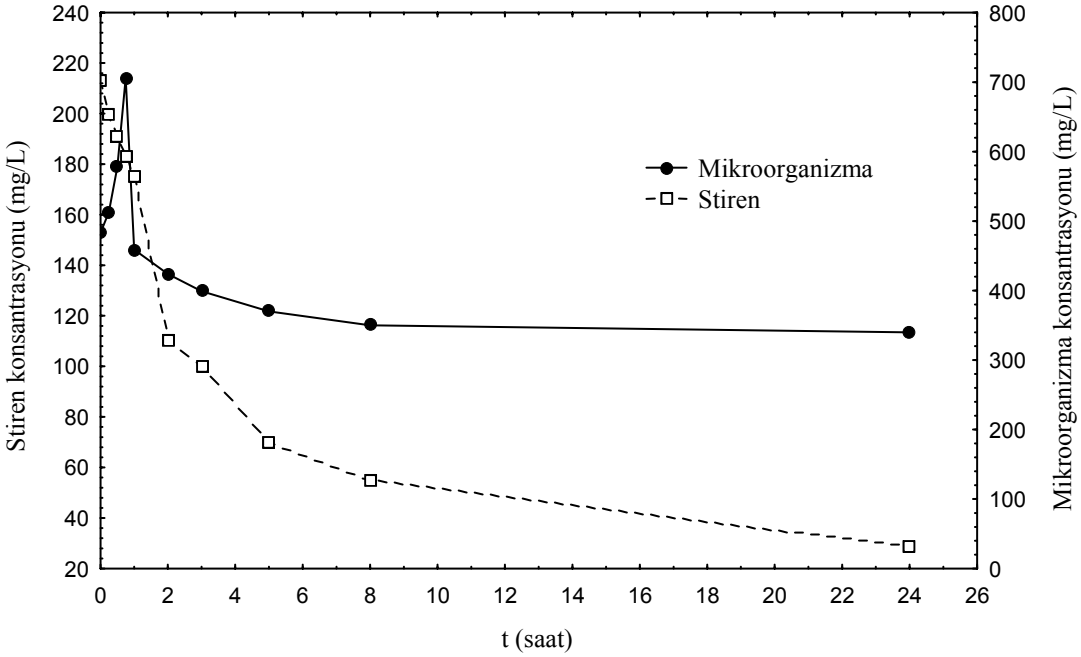
Şekil 4.12. So= 70 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.13. So= 100 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



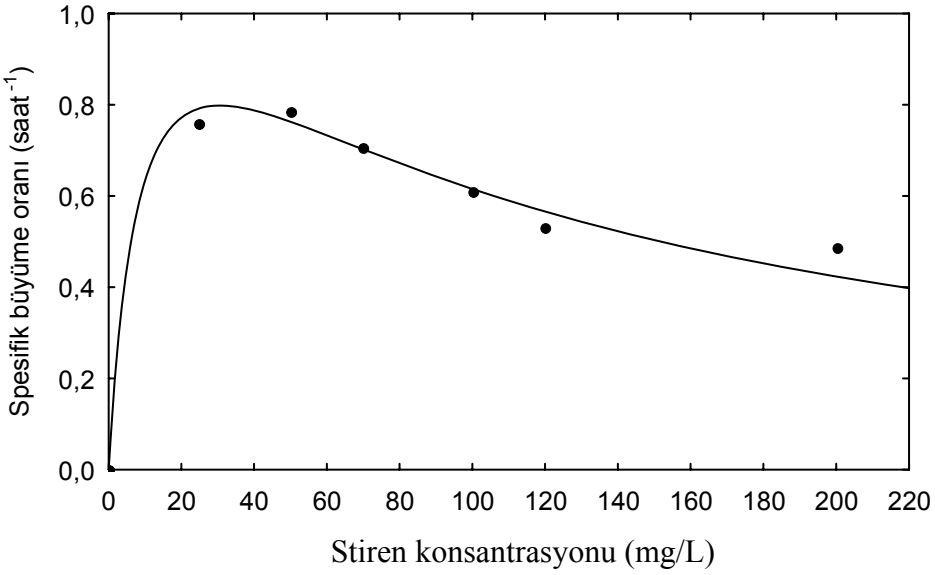
Şekil 4.14. So= 120 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi



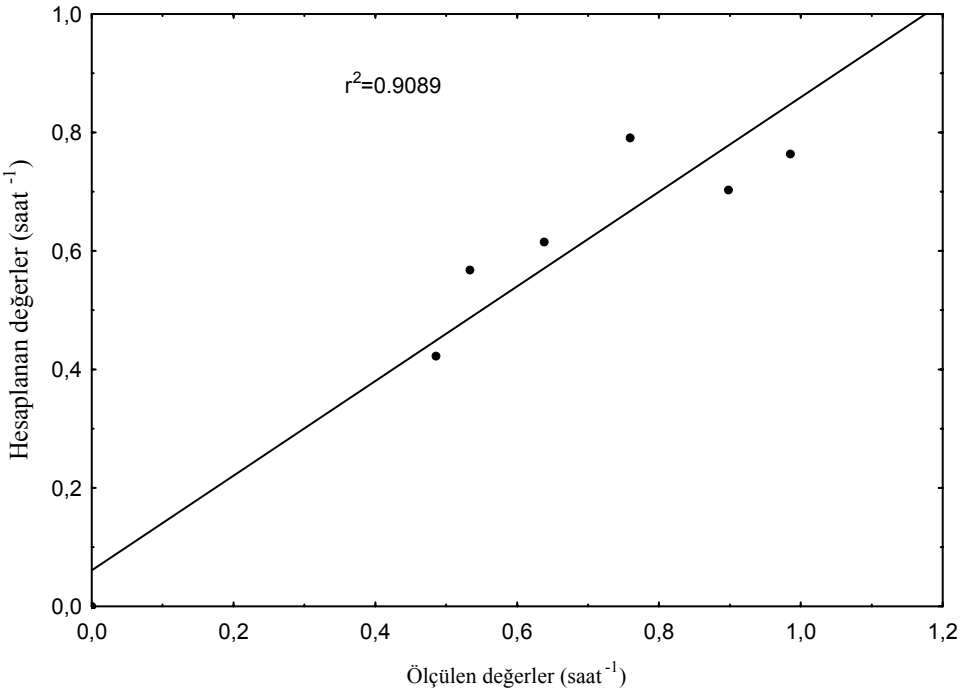
Şekil 4.15. So= 200 mg/ L stiren başlangıç konsantrasyonun ve mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi

4.1.4.Aerobilk şartlar altında stiren giderim kinetiği

Aerobik şartlar altında vinil asetat giderim kinetiğinde anlatıldığı şekilde stiren için de Şekil 4.10 ile 4.15 arasındaki grafiklerden mikroorganizma konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi alınarak, özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Haldene eşitliğinde yer alan μ_{max}, K_s ve K_i değerleri stiren için de sırasıyla 1.28 saat^{-1}, 9.27 mg/L, 101 mg/L olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16'da da bu değerlere göre çizilen eğri ve deneysel veriler gösterilmiştir. Halden eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2)=0.90 olarak bulunmuştur. Ayrıca Haldene eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik μ değerleriyle, deneysel olarak bulunan μ değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik



Şekil 4.17. Hesaplanan ve ölçülen μ değerlerinin kıyaslanmas

Çizelge 3.3 Stirenin aerobik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin diğer çalışmalarda bulunan parametreler ile kıyaslanması

μ_{max}(saat^{-1})	Ks(mg/L)	Ki(mg/L)	Sıcaklık (^{o}C)	pH	Çalışma
0.42	128.8	155	32	5	Jung et.al.(2005)
1.26	0.1	3.3	25	5.7	Cox et.al. (1997)
0.388	3.49	26.55			Jorio et.al (2005)
1.282	9.27	101	25	7	Bu çalışma

Çizelge 3.3'de stirenin aerobik giderimi için hesaplanan kinetik parametrelerin, literatürde bulunan parametreler ile kıyaslanması verilmiştir. Bu çalışma dışındaki çalışmaların biyofiltrelerde yapıldığı dikkate alınırsa literatürde belirtildiği gibi Haldene eşitliğinde yer alan parametre değerlerinin böylesine geniş bir aralıkta yer alması muhtemeldir. Bu değerler μ_{max} için 0.38-1.28 saat^{-1}, K_s için 0.1-128.8 mg/L ve K_i için 3.3-155 mg/L'dir.

4.1.5.Anoksik ortamda vinilasetat ve stiren giderimi

Biyolojik denitrifikasyon, anoksik şartlar altında solunum için son elektron alıcı olarak nitratı (NO_3^-) kullanabilen fakültatif bakterilerce yürütülür. Nitratın (NO_3^-) azot (N_2) gazına redüksiyonu dört adımda meydana gelir.

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$$

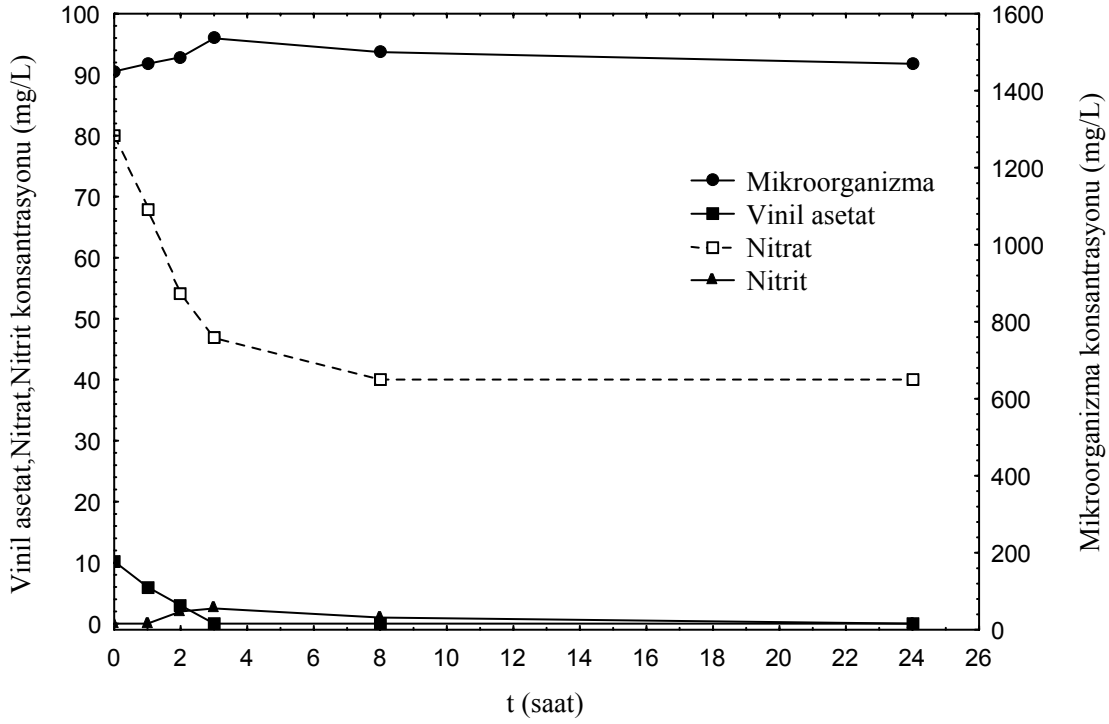
Prosesdeki her bir adım ayrı bir enzim sistemiyle katalizlenir. Bir grup olarak, denitrifikasyon bakterileri genetik olarak farklı ve metabolik olarak da değişkendirler (Ergas and Reuss, 2001). Uçucu organik bileşikli atıksuların birçoğunda nitratın da bulunduğu göz önüne alınırsa,

uçucu organik bileşenlerin denitrifikasyon prosesi yardımıyla giderilmesi önemli bir avantaj olarak belirmektedir. Heterotrofik denitrifikasyon bakterileri, solunum ve üreme için bir organik karbon kaynağına ihtiyaç duyarlar. Yapılan çalışmaların çoğunda karbon kaynağı olarak metanol, etanol veya asetik asit kullanılmıştır. Ancak karbon kaynağı olarak vinil asetat ve stirenin kullanıldığı ve anoksik şartlarda uçucu organiklerin arıtımının kinetiğinin incelendiği çalışmalar çok kısıtlıdır. Bu nedenle çalışmanın anoksik ortamda yürütülen bu kısmında vinil asetat ve stirenin denitrifikasyon prosesi yardımıyla giderimi incelenmiş ve bu esnada prosesi en etkin yapacak C/N oranı araştırılmıştır. Ayrıca anoksik şartlarda vinilasetat ve stiren giderim kinetikleri de hesaplanmıştır.

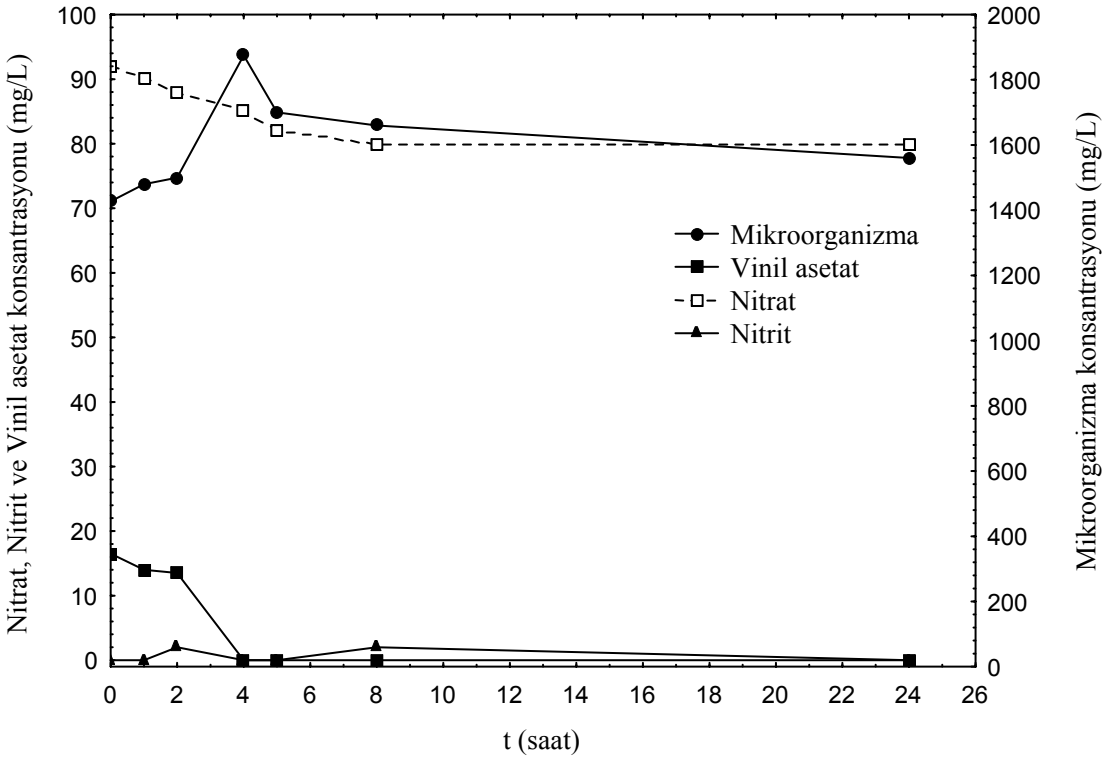
4.1.5.a. Vinil asetat için optimum C/N oranının belirlenmesi

Mikroorganizmalar anoksik şartlar altında nitrat ve vinil asetat içeren ortama alıştırıldıktan sonra proses için, optimum C/N oranının hesaplanması amacıyla sabit nitrat ve mikroorganizma konsantrasyonu içeren ortama, vinil asetat için C/N oranları sırasıyla 0.5, 1, 1.5, 3, 5 ve 7 olarak ayarlanmış, her bir oran için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi incelenmiştir. Her deneme için nitrat derişimi 100 mg/L ve başlangıç mikroorganizma derişimi ortalama 1800 mg/L olarak seçilmiştir. Çalışma süresi boyunca pH 7 ve sıcaklık 25^{o}C olarak ayarlanmıştır. Denitrifikasyon prosesi için 0,1 mg/L'nin üzerindeki oksijen miktarının inhibitör etkisi sebebiyle reaktör izole edilmiş ve belli aralıklarla sistemden inert bir gaz olan azot geçirilerek prosesin etkin bir şekilde yürütülmesi sağlanmıştır. C/N oranları 0.5 ile 7 arasında değişen denemelere ait grafikler Şekil 4.18-4.23 arasında verilmiştir. Vinil asetat için farklı C/N oranlarının mikroorganizmaların özgül üreme hızı üzerine olan etkisinin incelenmesi için (2.2) bağıntısı kullanılarak μ değerleri grafiksel olarak hesaplanmış ve Şekil 4.24'de, farklı C/N oranlarına karşı gelen μ değerleri gösterilmiştir. Şekil 4.21'den de görüldüğü gibi mikroorganizmaların özgül üreme hızı, vinil asetat için C/N oranı 3 iken maksimum olmakta ve μ= 0.145 saat^{-1} değerini almaktadır. Yani mikroorganizmalar diğer oranlara göre daha hızlı üreyerek daha kısa sürede nitrat ve vinil asetatı indirgemiştir. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında C/N=3 oranı kullanılmıştır. 3'den sonra 7'ye kadar

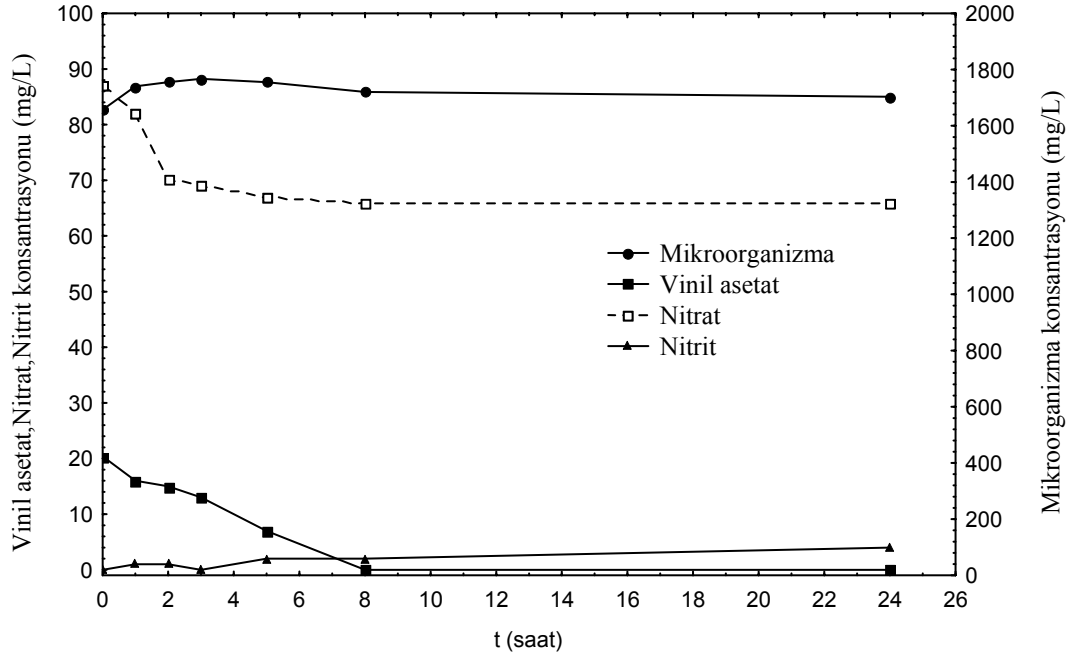
çalışılan oranlarda μ değerlerinde düşüş gözlenmiştir. C/N=7 de bu değer 0.003 saat^{-1}'e kadar düşmüştür. Denitrifikasyon prosesinin bir ara ürünü olan nitrit, genelde birikmeden ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yalnız C/N oranı 7 iken ortamda az da nitrit birikimi gözlenmiş, bu durumun; pH, çözünmüş oksijen ya da mikroorganizma cinsi gibi ortam şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



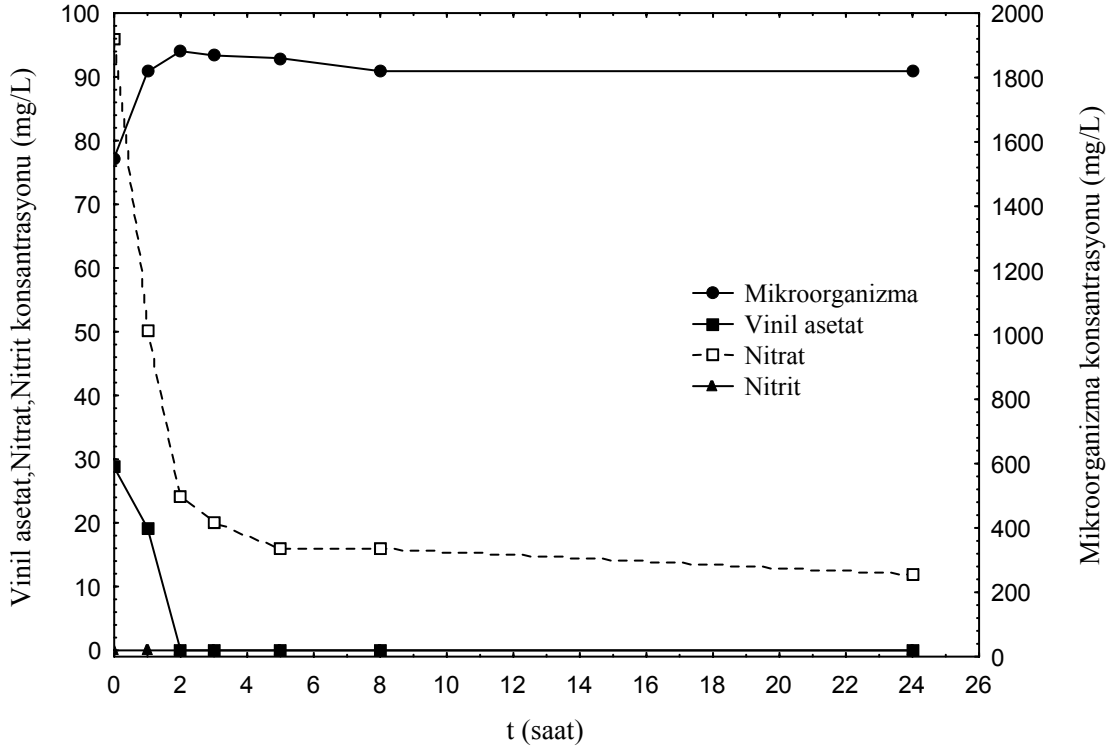
Şekil 4.18. C/N oranı 0.5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



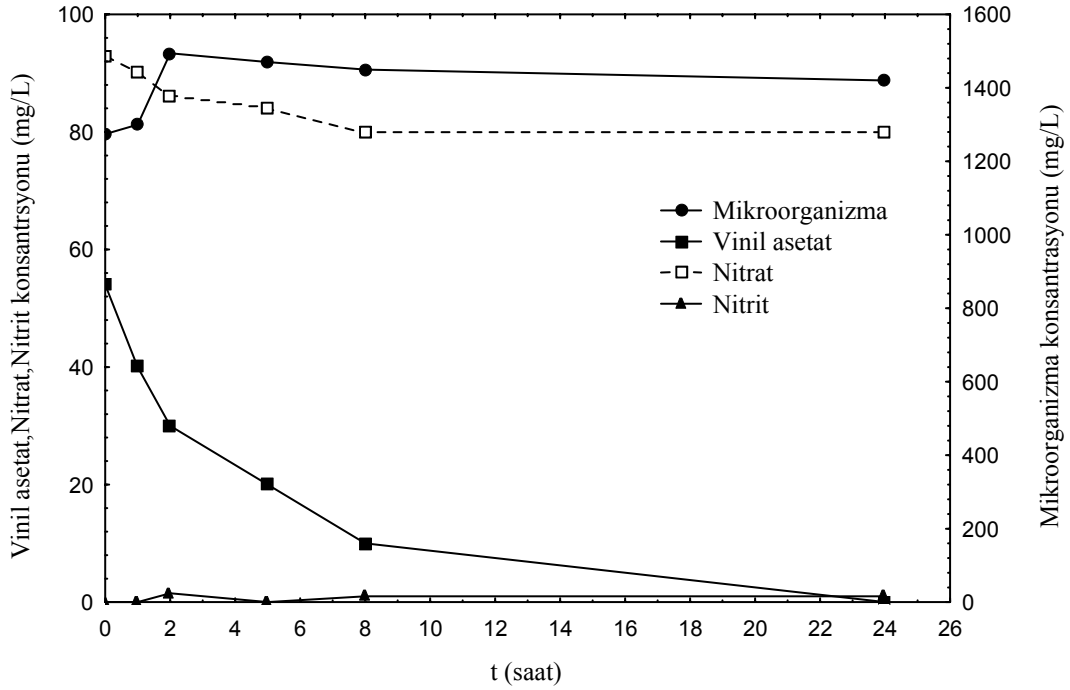
Şekil 4.19. C/N oranı 1 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



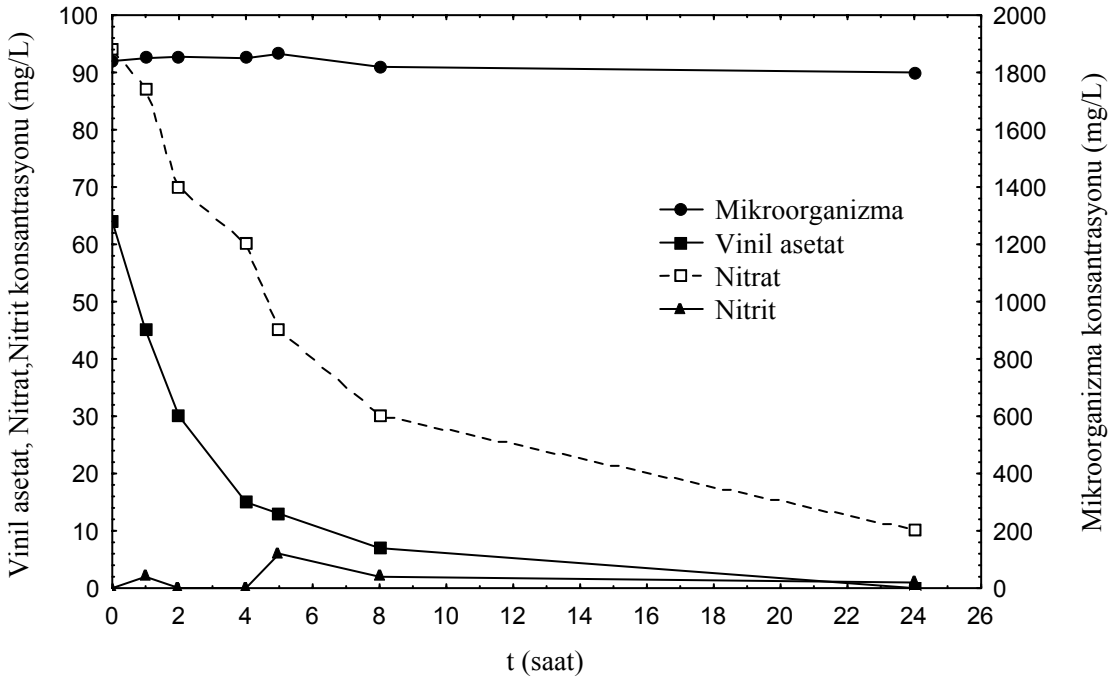
Şekil 4.20. C/N oranı 1,5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



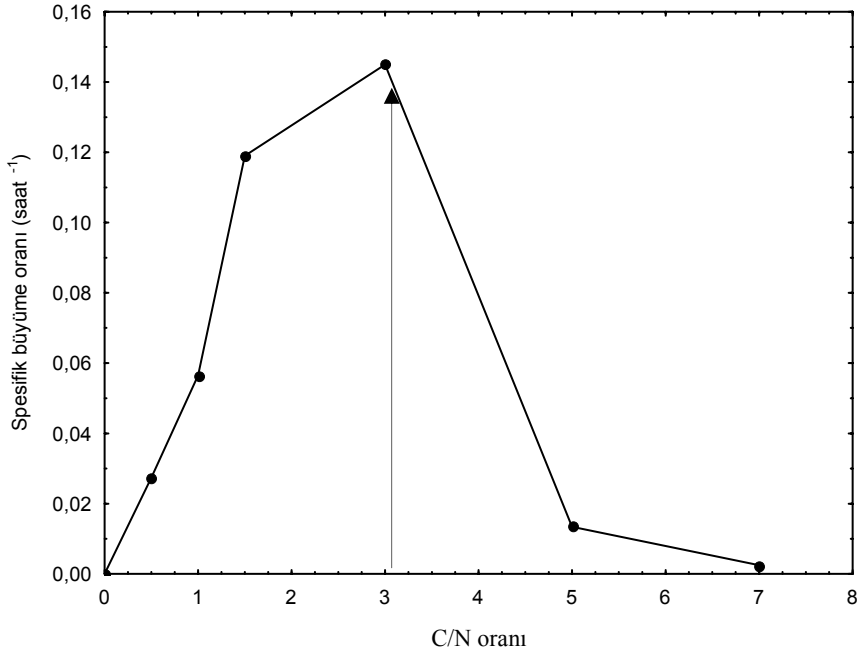
Şekil 4.21. C/N oranı 3 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



Şekil 4.22. C/N oranı 5 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



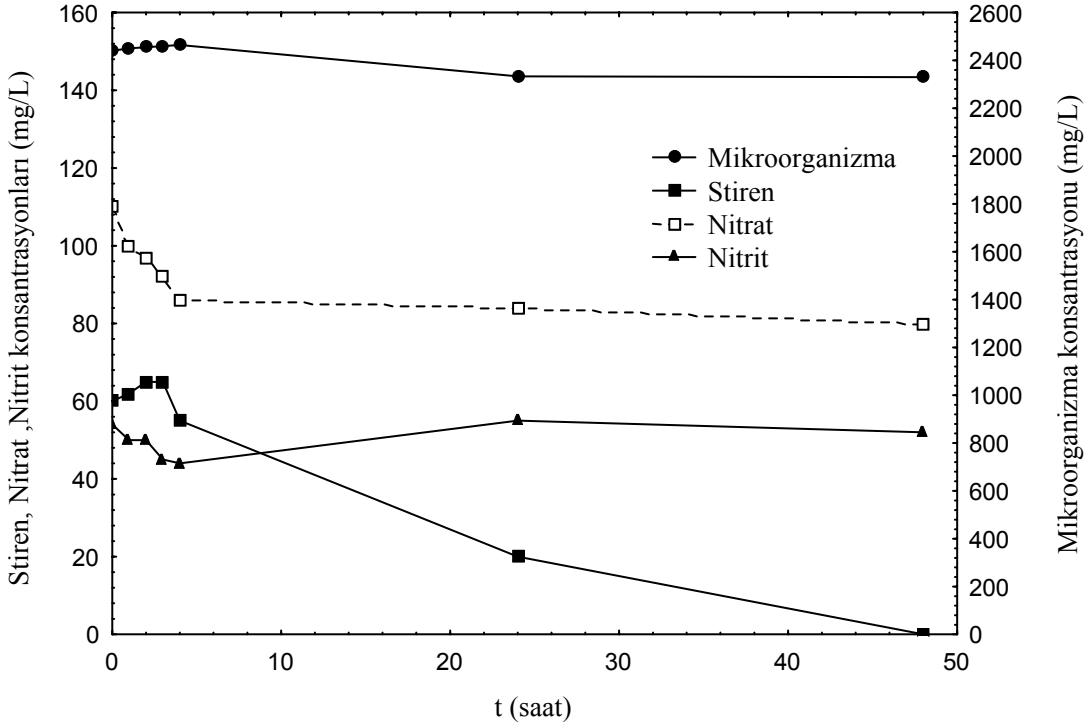
Şekil 4.23. C/N oranı 7 için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



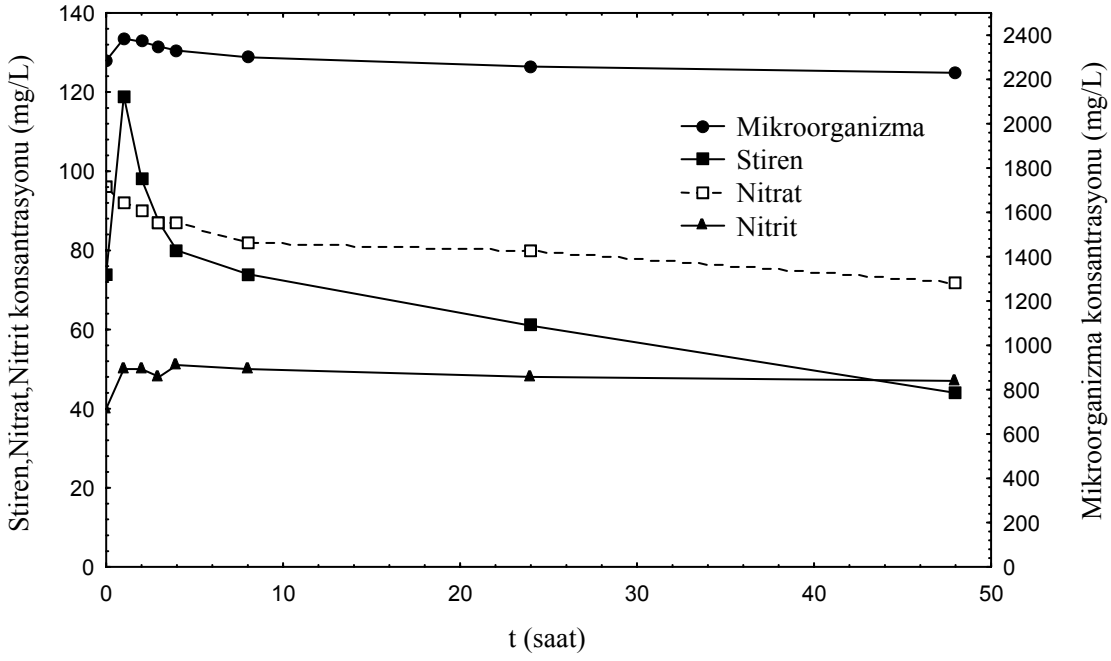
Şekil. 4.24. Vinil asetat için özgül üreme hızının farklı C/N oranlarına göre değişimi

4.1.5.b. Stiren için optimum C/N oranının belirlenmesi

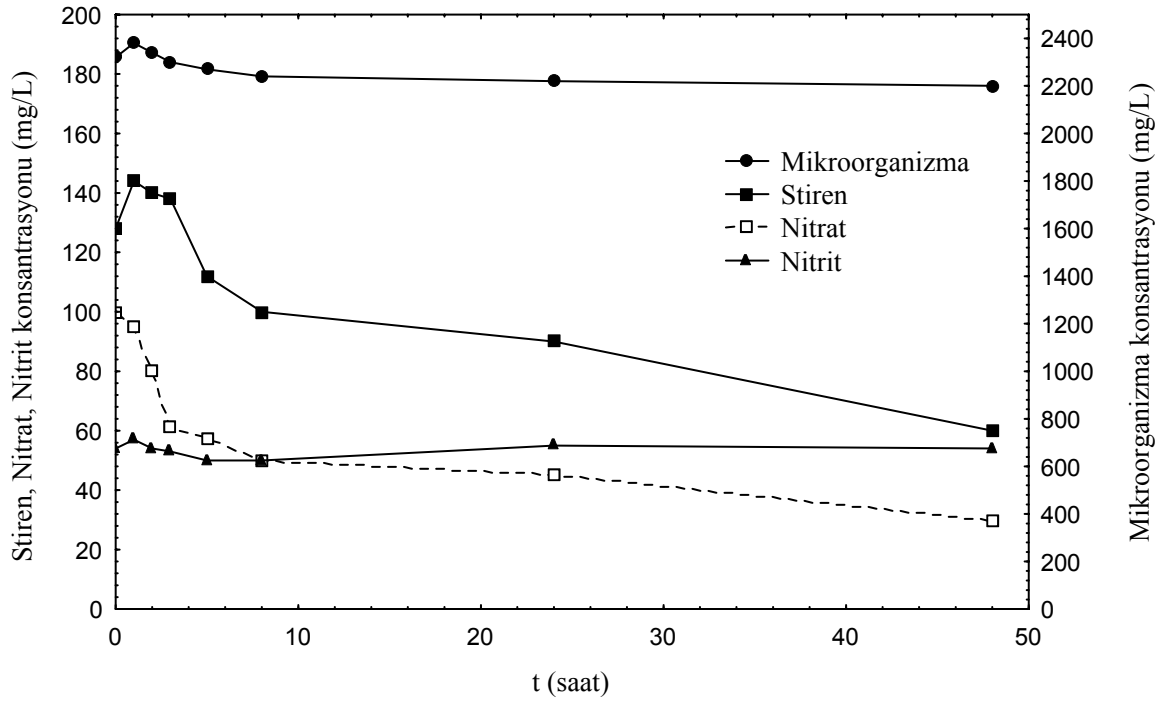
Stiren için de optimum C/N oranının hesaplanması amacıyla sabit nitrat ve mikroorganizma konsantrasyonu içeren ortama, C/N oranları sırasıyla 0.5, 1, 1.5 2 ve 3 olarak ayarlanıp her bir oran için denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi incelenmiştir. Her deneme için nitrat derişimi 100 mg/L ve başlangıç mikroorganizma derişimi yaklaşık 2500 mg/L olarak seçilmiştir. Çalışma süresi boyunca pH 7 ve sıcaklık 25^{o}C'dir. Denitrifikasyon prosesi için oksijen miktarının 0.1 mg/L'nin üzerinde olmamasına özen gösterilmiştir. C/N oranları 0.5 ile 3 arasında değişen denemelere ait grafikler Şekil 4.25-4.29 arasında verilmiştir. Stiren için farklı C/N oranlarının mikroorganizmaların özgül üreme hızı üzerine olan etkileri incelenmiş, farklı C/N oranlarına karşı gelen μ değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.30). Stiren için mikroorganizmaların özgül üreme hızı C/N oranı 1 iken maksimum olmakta ve μ= 0.07 saat^{-1} değerini almaktadır. Yani mikroorganizmalar diğer oranlara göre daha hızlı üreyerek daha kısa sürede nitrat ve stireni tüketmektedirler. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında C/N=1 oranı kullanılmıştır. 1'den sonra ki çalışılan oranlarda μ değerlerinde düşüş gözlenmiştir. C/N=3 de bu değer 0.02 saat^{-1} kadar düşmüştür (Şekil 4.29). Prosesin bir ara ürünü olan nitrit tüm karbon azot oranlarında denitrifikasyonu aksatmayacak oranlarda ortamda bulunmaktadır. Bu durumun da ortam şartlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.



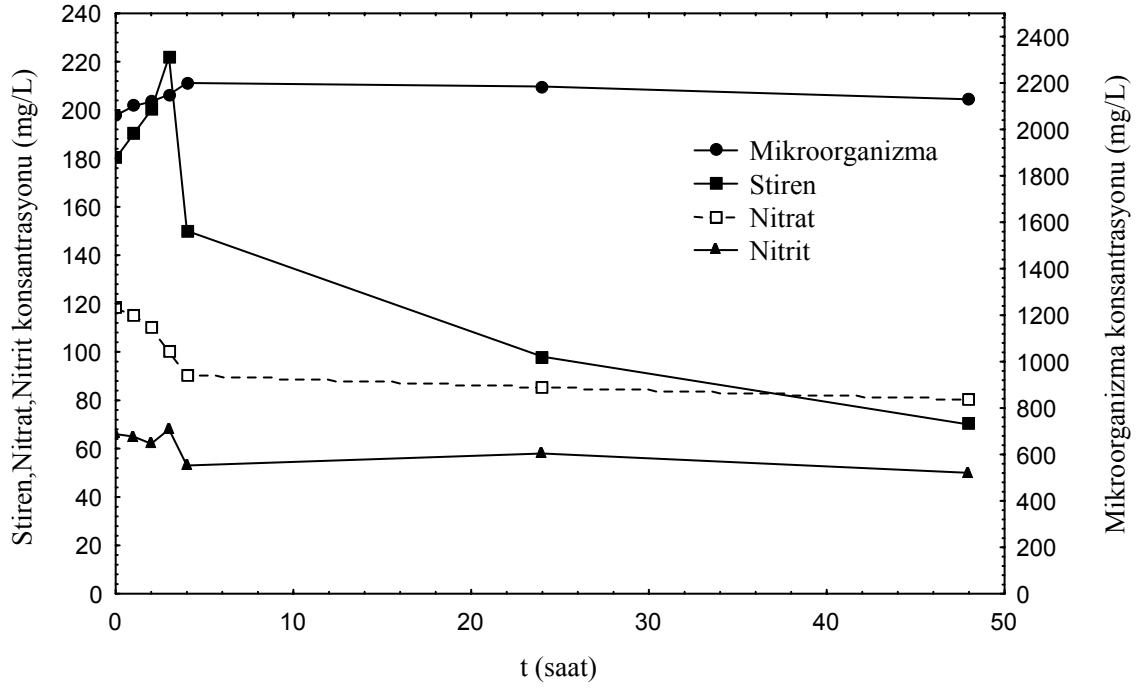
Şekil. 4.25. Stiren için C/N oranı 0.5'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



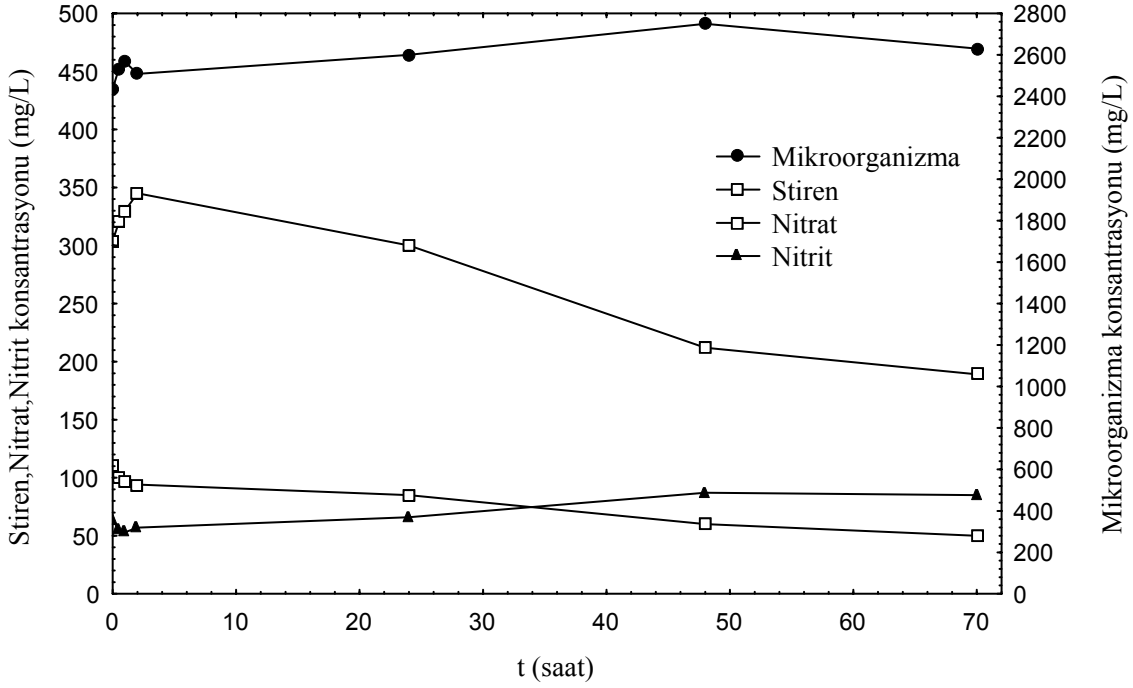
Şekil. 4.26. Stiren için C/N oranı 1'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



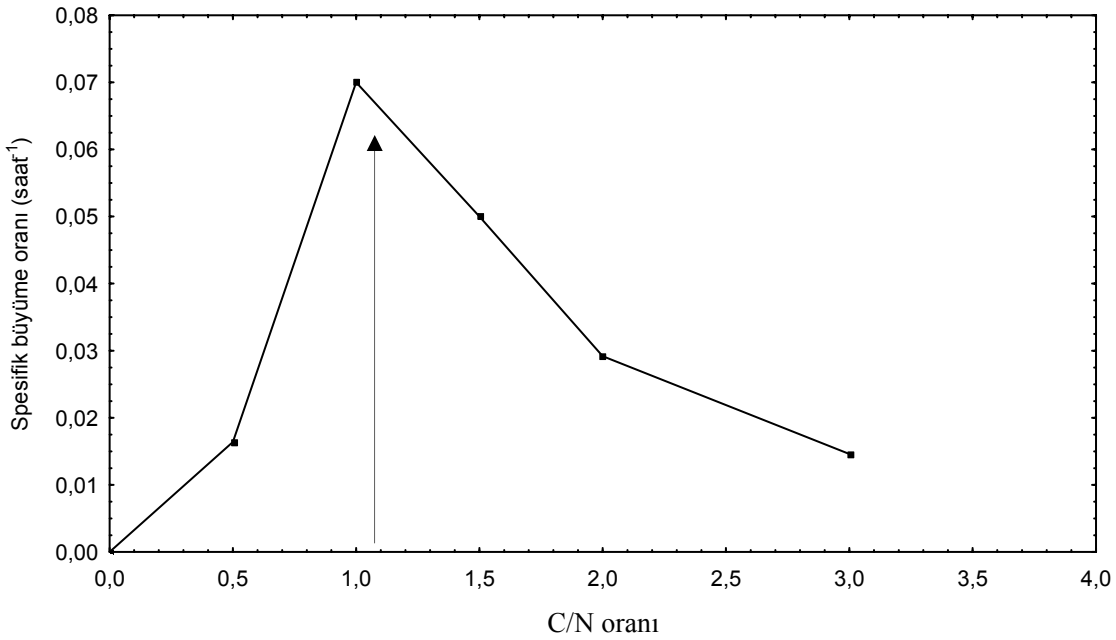
Şekil. 4.27. Stiren için C/N oranı 1.5'da denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



Şekil. 4.28. Stiren için C/N oranı 2'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi



Şekil. 4.29. Stiren için C/N oranı 3'de denitrifikasyon prosesinin ilerleyişi

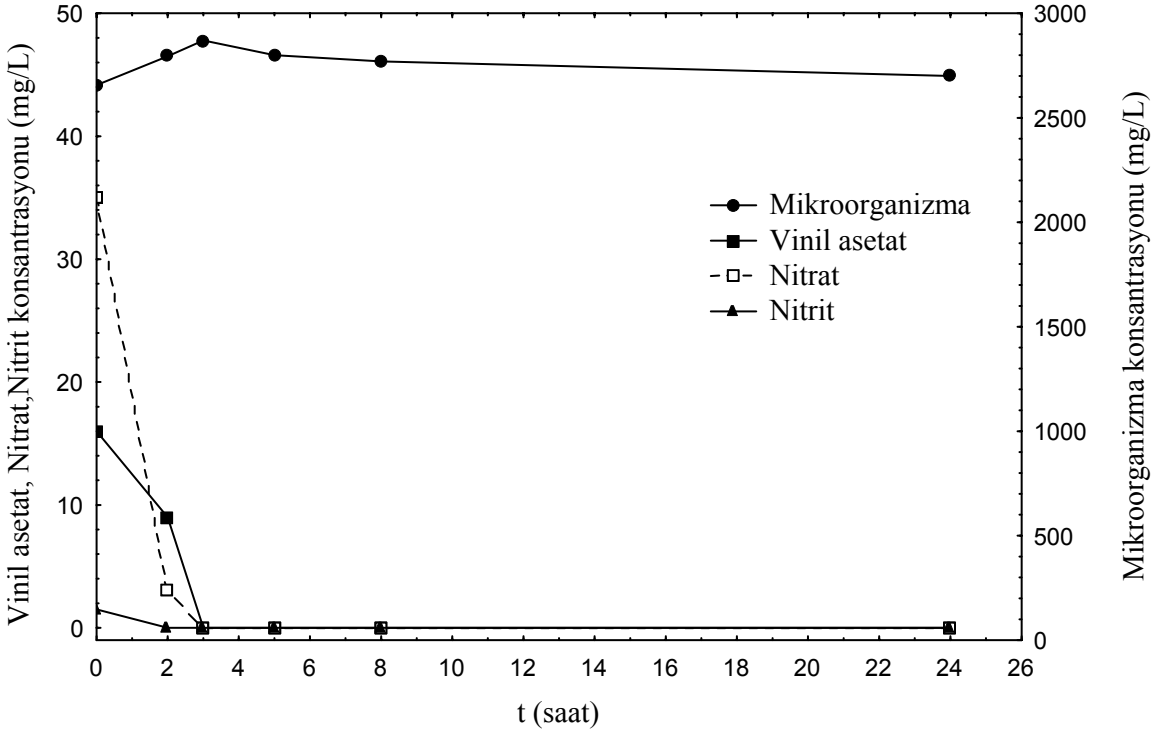


Şekil. 4.30. Stiren için özgül üreme hızının farklı C/N oranlarına göre değişimi

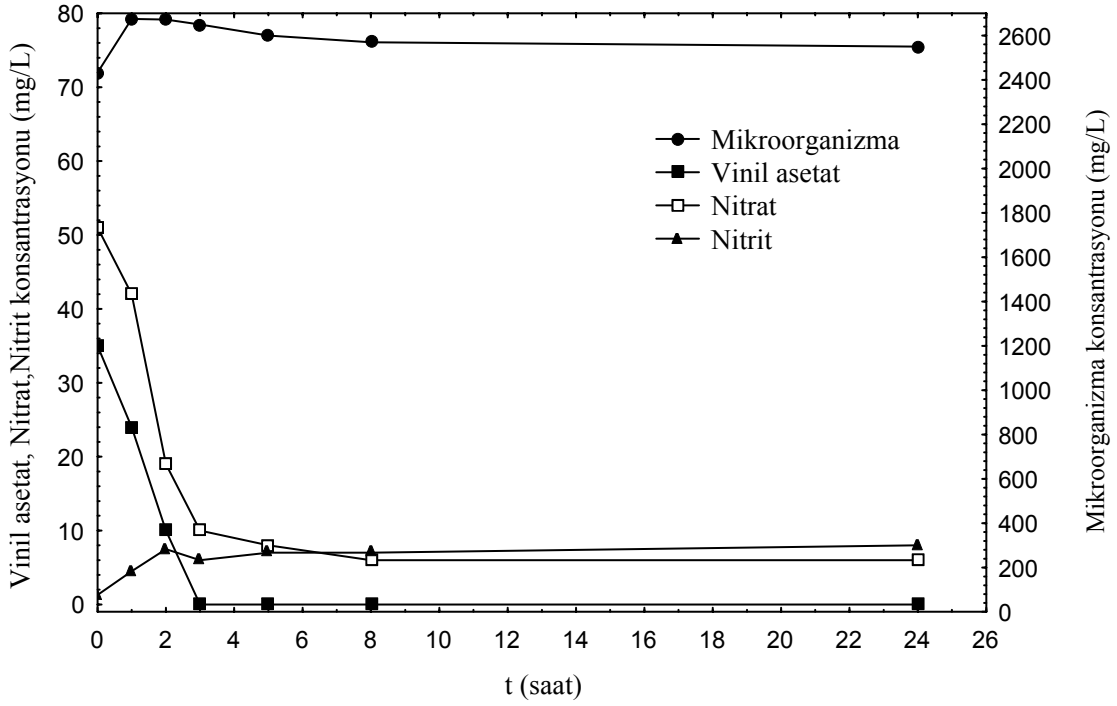
4.1.5.c. Farklı başlangıç nitrat konsantrasyonlarında vinilasetat ve stiren giderimi

1. Vinilasetat giderimi

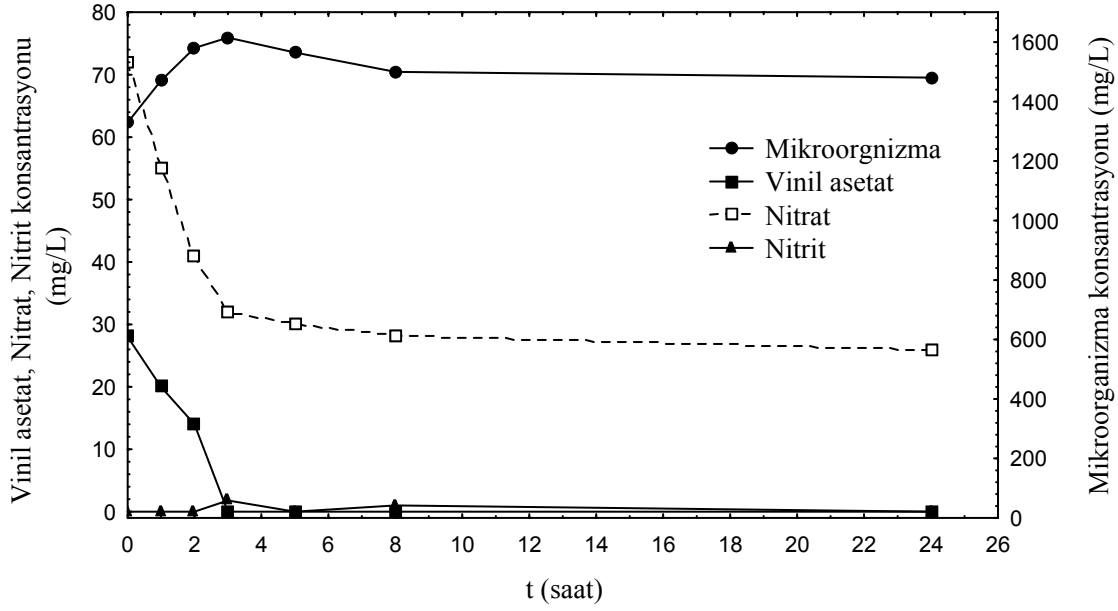
Hesaplanan optimum C/N oranı 3 için başlangıç nitrat konsantrasyonları 35 ile 300 mg/L arasında değişen miktarlar ile, bunlara karşılık gelen vinil asetat konsantrasyonları ortama ilave edilerek kesikli denemelere başlanmıştır. Şekil 4.31 ile 4.36 arasındaki tüm grfiklerden görüldüğü gibi nitrat, ortamda bulunan denitrifikasyon bakterileri tarafından son elektron alıcısı olarak kullanılıp indirgenmekte, aynı zamanda elektron verici olarak kullanılan vinil asetat da zamanla tüketilmektedir. Denitrifikasyon prosesinin bir ara ürünü olan nitrit, genellikle ortamda birikmeden uzaklaştırılmıştır. Sadece 300 mg/L gibi yüksek bir konsantrasyonda, nitrit birikimi oluşmuştur, bunun sebebinin ise yüksek vinil asetat konsantrasyonunun enzimler üzerinde inhibisyon oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



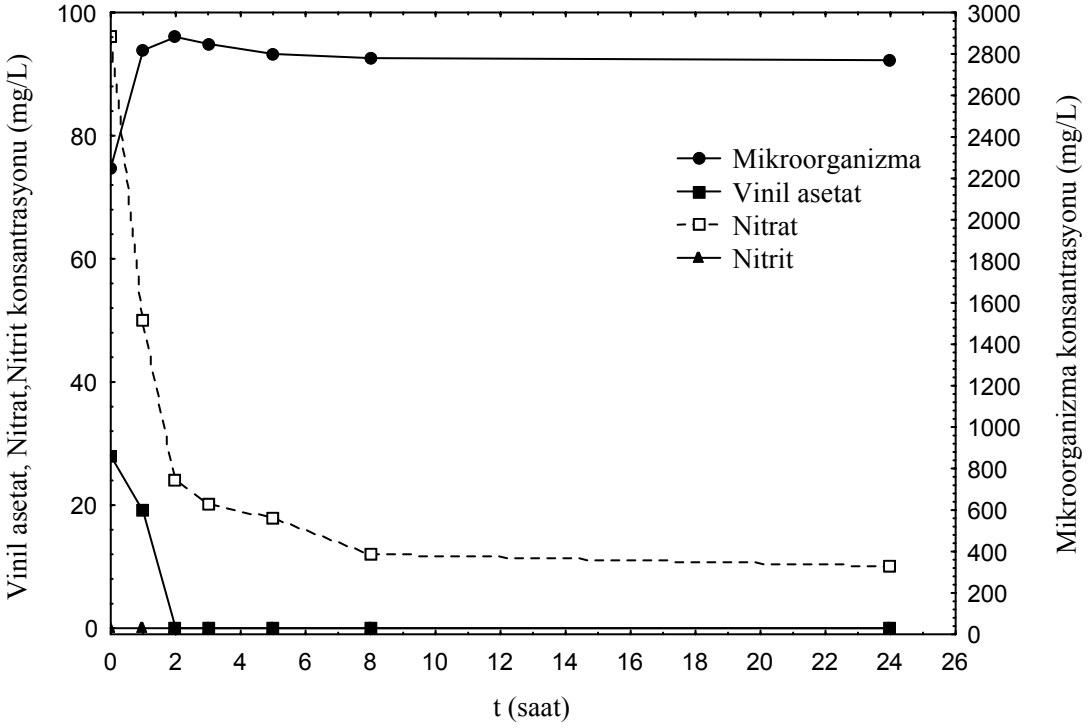
Şekil 4.31. 35 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



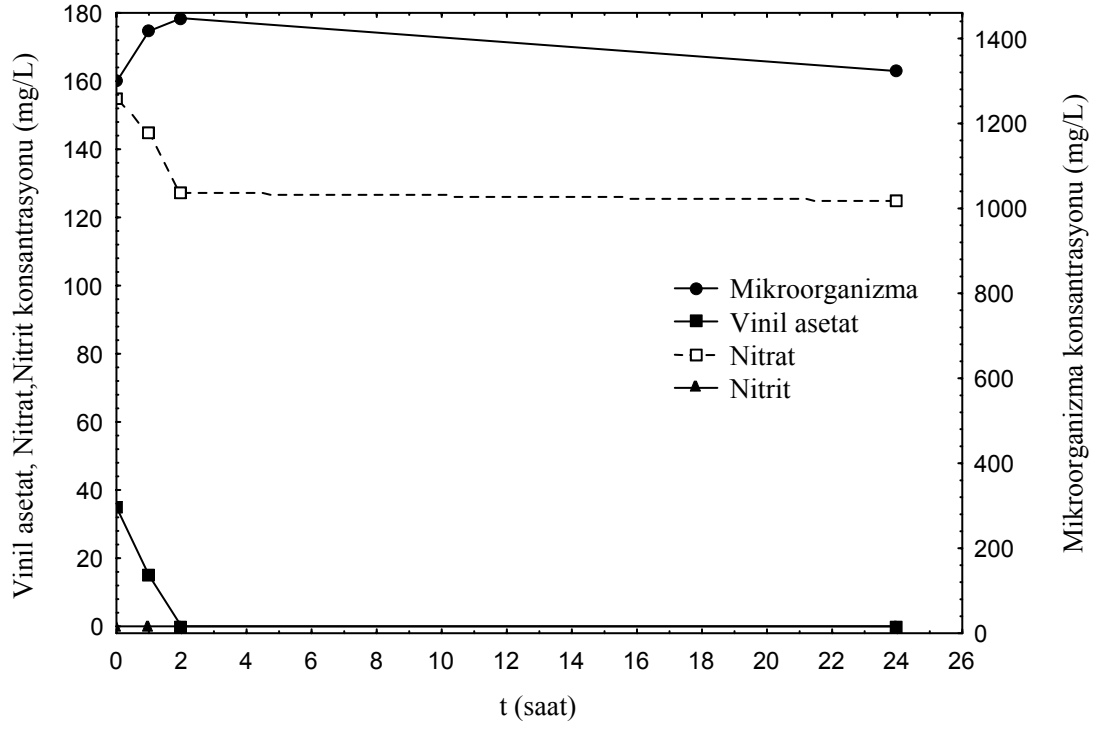
Şekil 4.32. 50 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



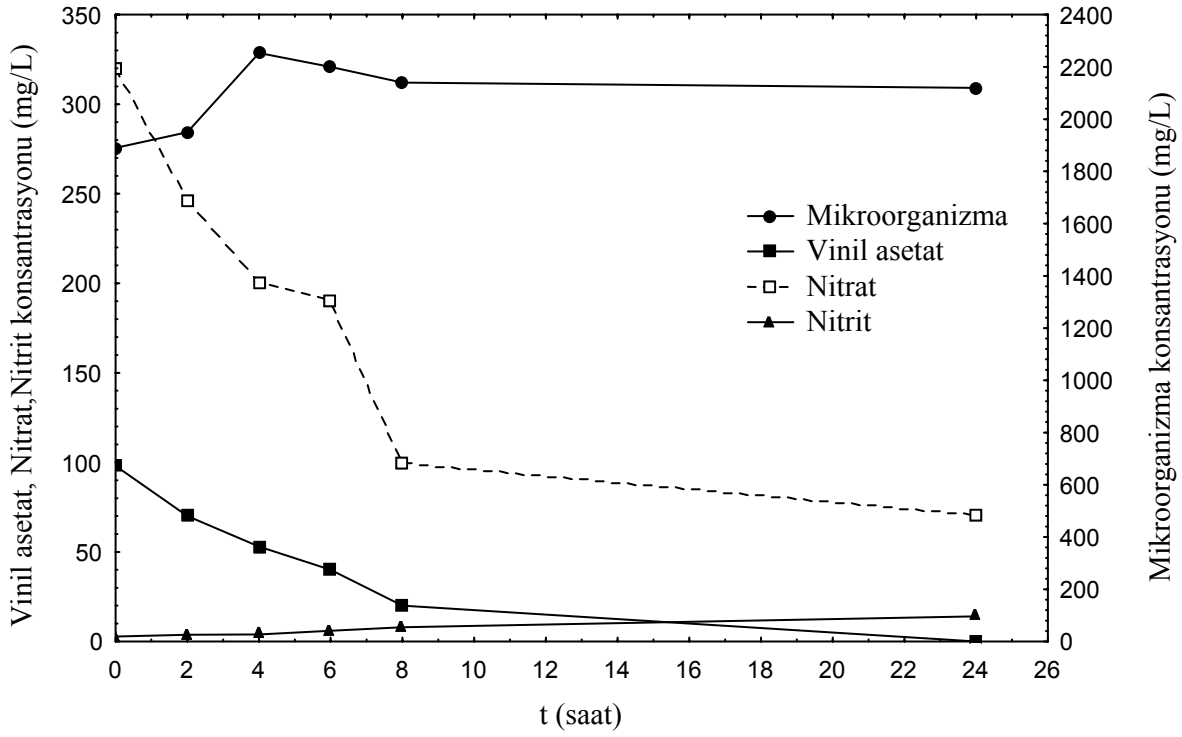
Şekil 4.33. 70 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.34. 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



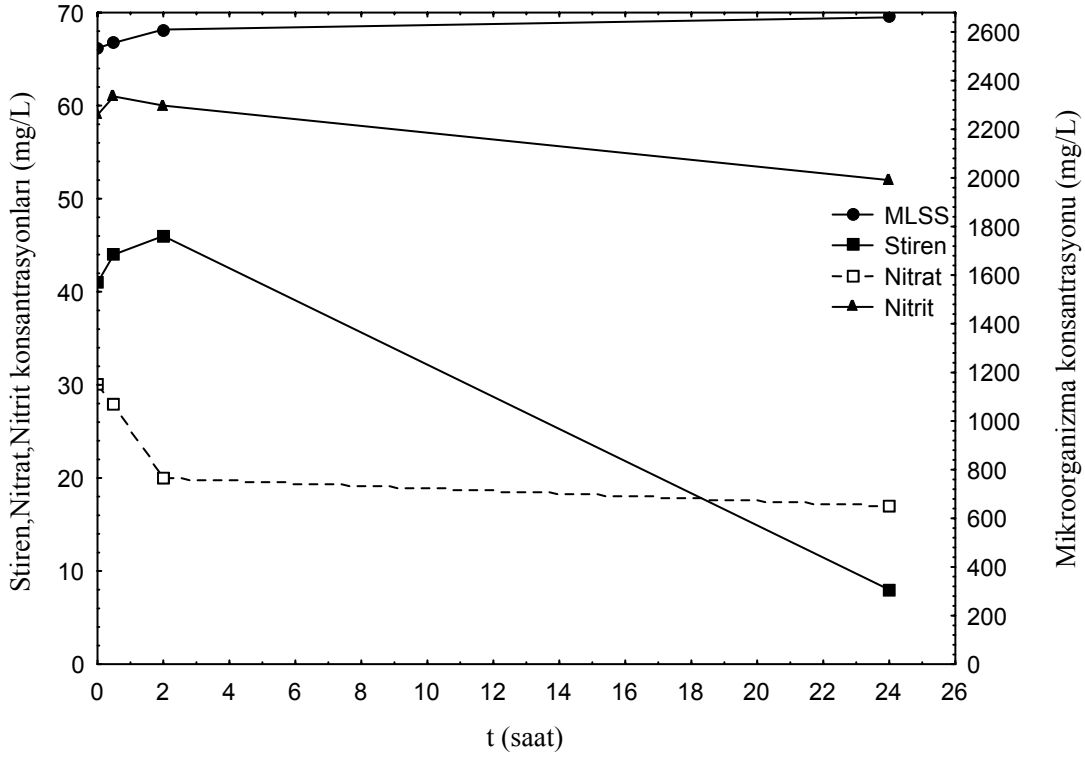
Şekil 4.35. 150 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



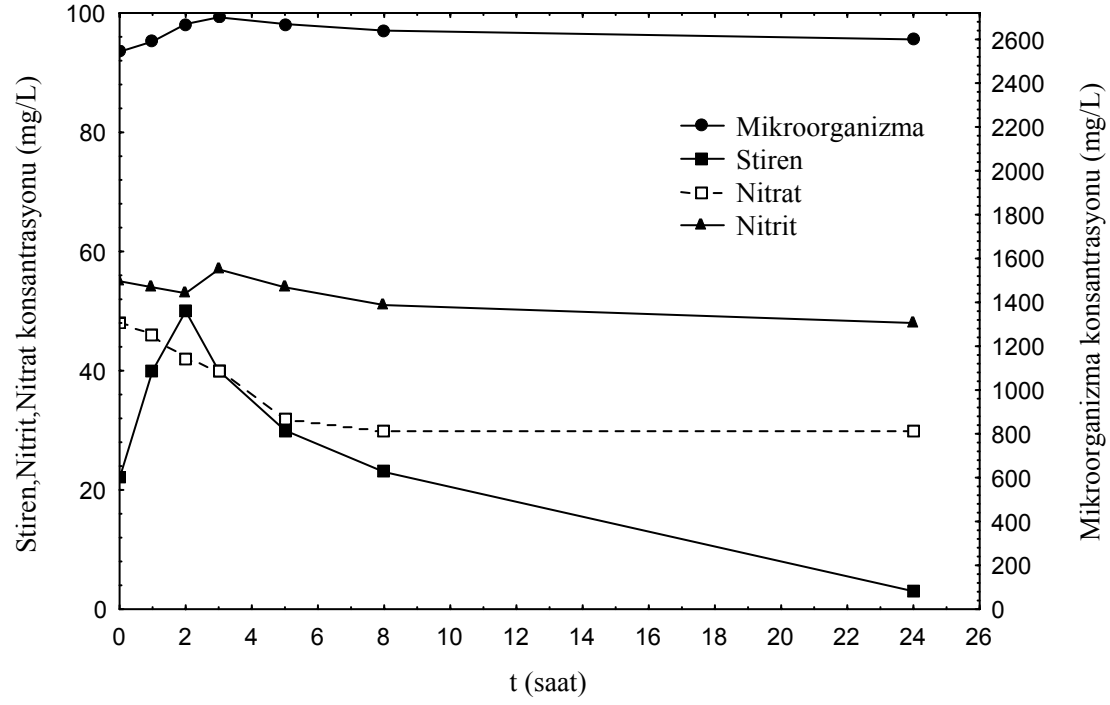
Şekil 4.36. 300 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi

2. Stiren giderimi

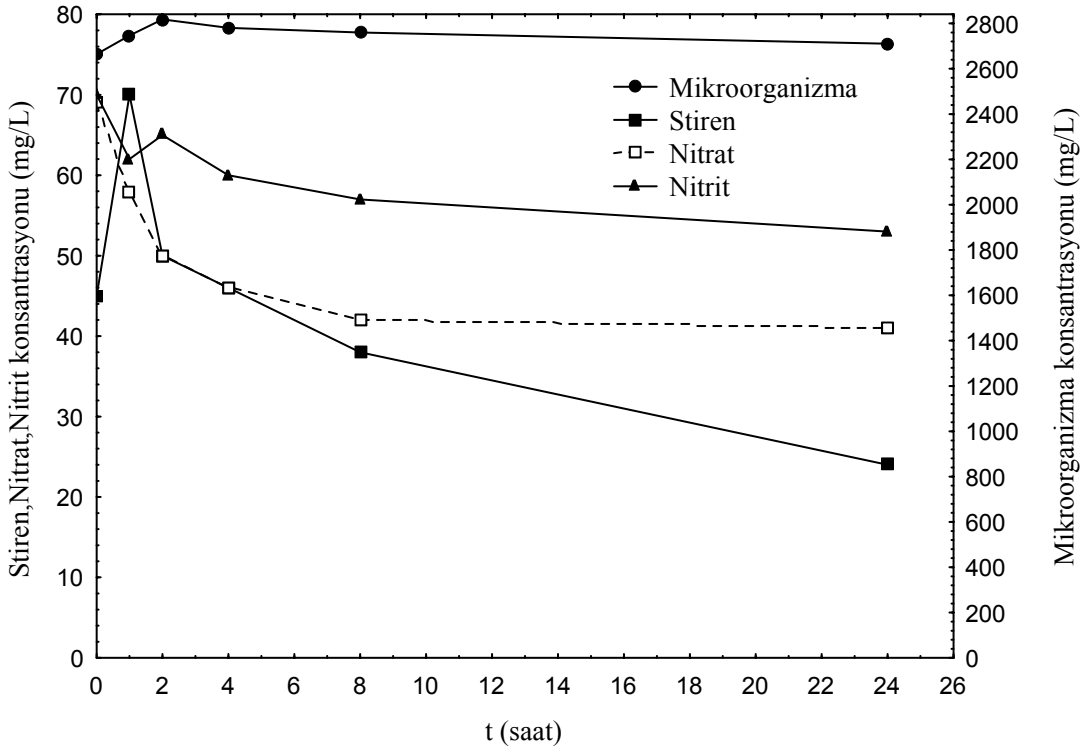
Hesaplanan optimum C/N oranı 1 için başlangıç nitrat konsantrasyonları 50 ile 300 mg/L arasında değişen miktarlar ile, bunlara karşılık gelen stiren konsantrasyonları ortama ilave edilerek anoksik kesikli denemeler yapılmıştır. Şekil 4.37 ile 4.42 arasındaki tüm grafiklerden görüldüğü gibi nitrat, ortamda bulunan denitrifikasyon bakterileri tarafından son elektron alıcısı olarak kullanılıp indirgenmekte, aynı zamanda karbon kaynağı olarak kullanılan stiren zamanla tüketilmektedir. Yüksek stiren konsantrasyonlarının enzimler üzerinde inhibisyon oluşturmasından ve ortam şartlarından kaynaklandığı düşünülen nitrit birikimi denitrifikasyon prosesi süresince zaman zaman gözlenmiştir. Ancak denitrifikasyon prosesini aksatacak boyutlara ulaşmamıştır.



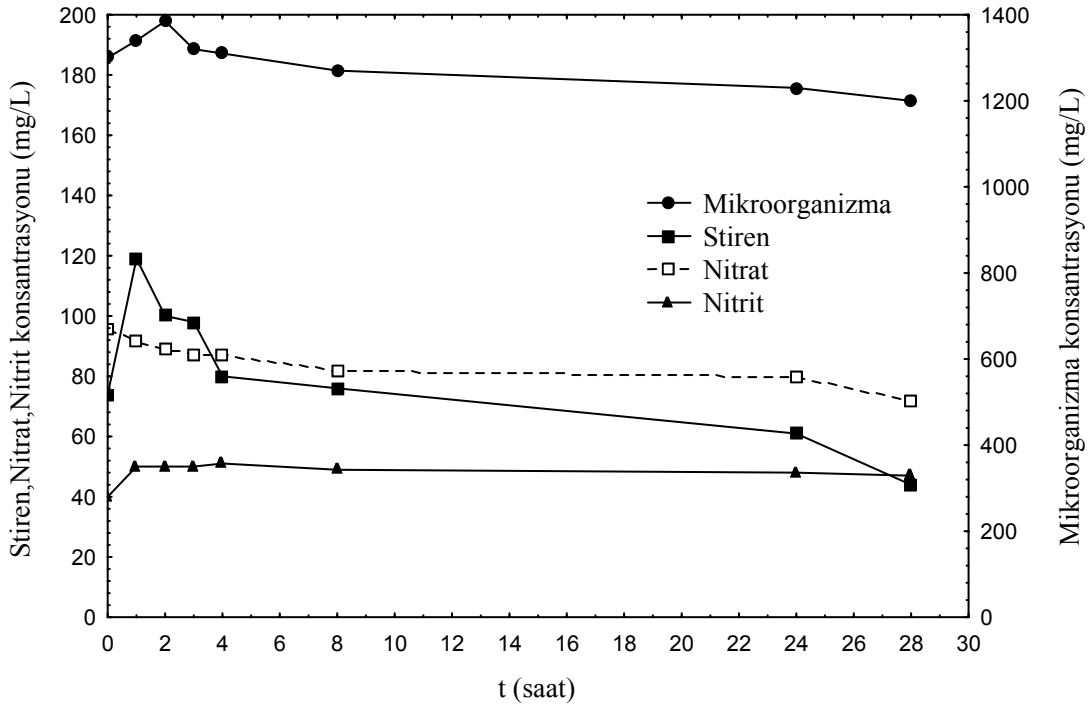
Şekil 4.37. 30mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



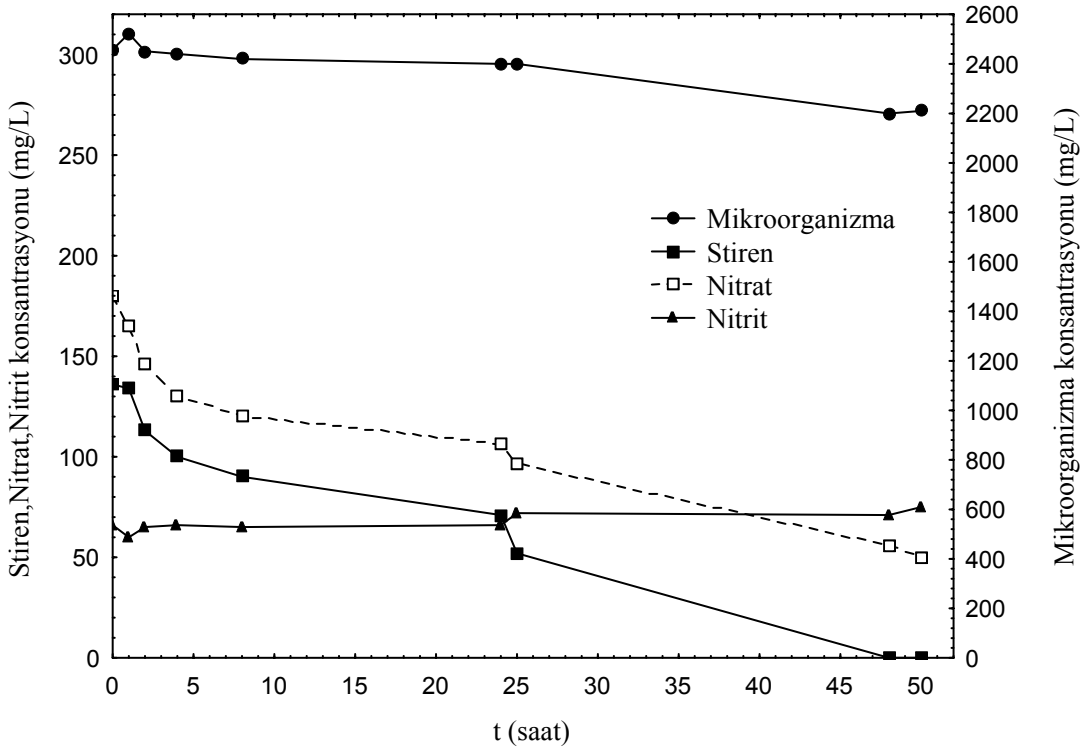
Şekil 4.38. 50mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



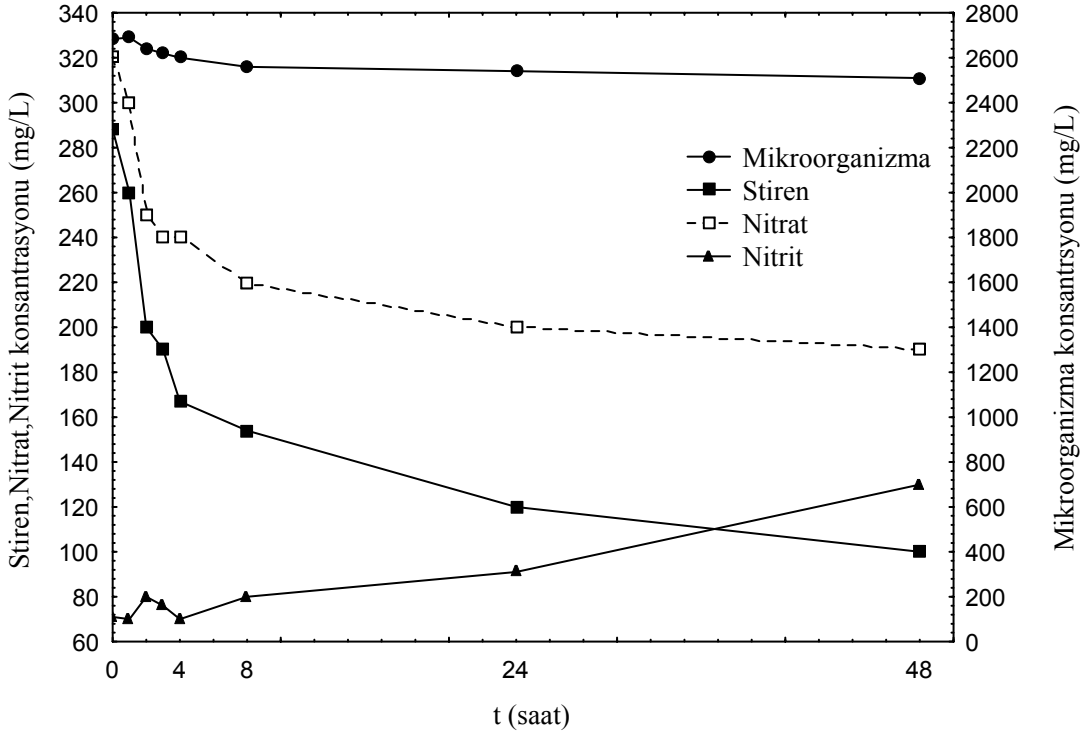
Şekil 4.39. 70mg/L başlangıç başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.40. 100mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



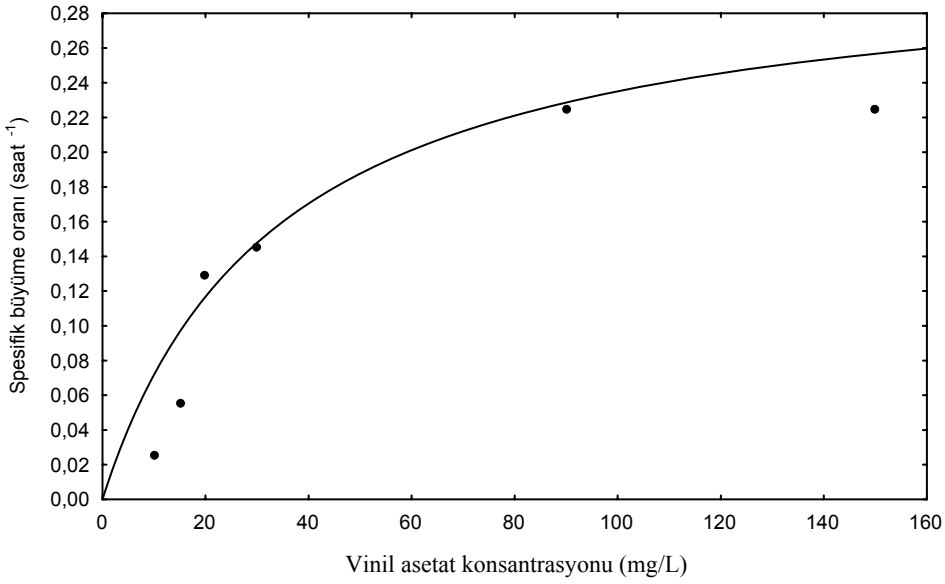
Şekil 4.41. 180mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi



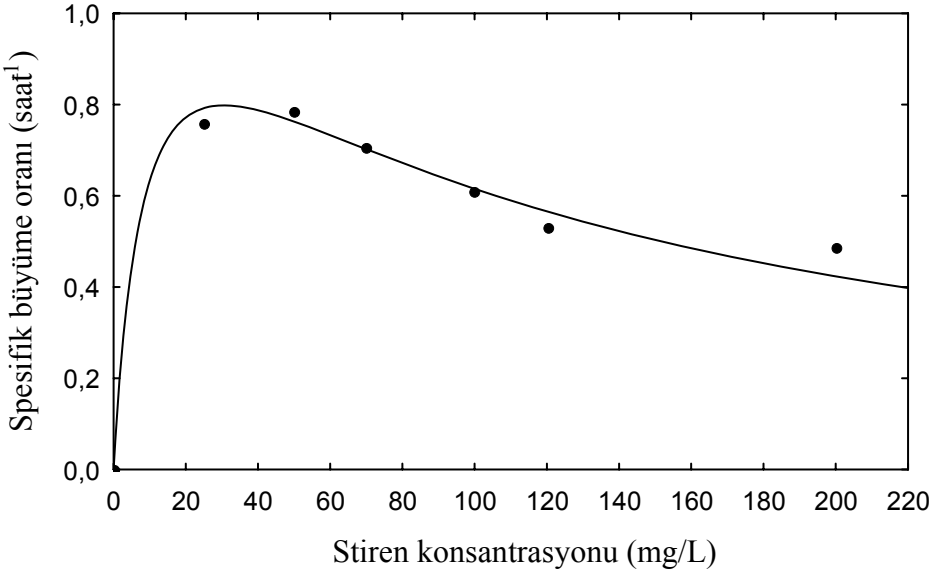
Şekil 4.42. 250mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi

3. Anoksik şartlar altında vinil asetat ve stiren giderim kinetiği

Anoksik şartlarda farklı vinilasetat ve stiren konsantrasyonlarının mikroorganizmaların özgül üreme hızı üzerine olan etkisini incelemek için (2.2) bağıntısı kullanılarak μ değerleri grafiksel olarak hesaplanmış ve Şekil 4.43 ve 4.44'de farklı başlangıç vinilasetat ve stiren konsantrasyonlarına karşılık gelen μ değerleri sırasıyla ayrı ayrı gösterilmiştir. μ ve S_o arasındaki ilgi karbon kaynağı olarak inhibe edici bir bileşik olan stiren kullanıldığından Haldene eşitliği (2.7) esas alınarak, vinil asetat için de Monod eşitliği (2.3) esas alınarak araştırılmış ve bu eşitlikteki parametre değerleri STATISTICA yazılımında doğrusal olmayan regresyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Vinil asetat için Monod eşitliğinde yer alan μ_{max}, K_s değerleri sırasıyla 0.31 sa^{-1}, 33.88 mg/L olarak hesaplanmıştır. Monod eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2) 0.95 olarak bulunmuştur. Stiren içinde Haldene eşitliğinde yer alan μ_{max}, K_s, K_i değerleri sırasıyla 0.11$saat^{-1}$, 50.27 mg/L, 151 mg/L olarak hesaplanmıştır. Halden eşitliğini ve bu kinetik parametre değerlerini kullanarak çizilen eğri için regresyon katsayısı (r^2) 0.95 olarak belirlenmiştir Literatürde vinil asetatın ve stirenin anoksik şartlarda giderimiyle ilgili çok az çalışma olmasından dolayı bulunan kinetikleri karşılaştıracak verilere rastlanılmamıştır



Şekil 4.43. Vinil asetat için Monod tarafından tanımlanan eğriye uygunluk gösteren grafik



Şekil 4.44. Stiren için Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluk gösteren grafik

Çizelge 4.1. Stiren ve vinilasetatın aerobik ve anoksik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin kıyaslanması

	Aerobik stiren	**Anoksik stiren**	**Aerobik vinilasetat**	**Anoksik vinilasetat**
$\mu_{max}(sa^{-1})$	1.28	0.11	0.66	0.31
Ks(mg/L)	9.27	50.27	19.67	33.88
Ki(mg/L)	101	151	50.56	-

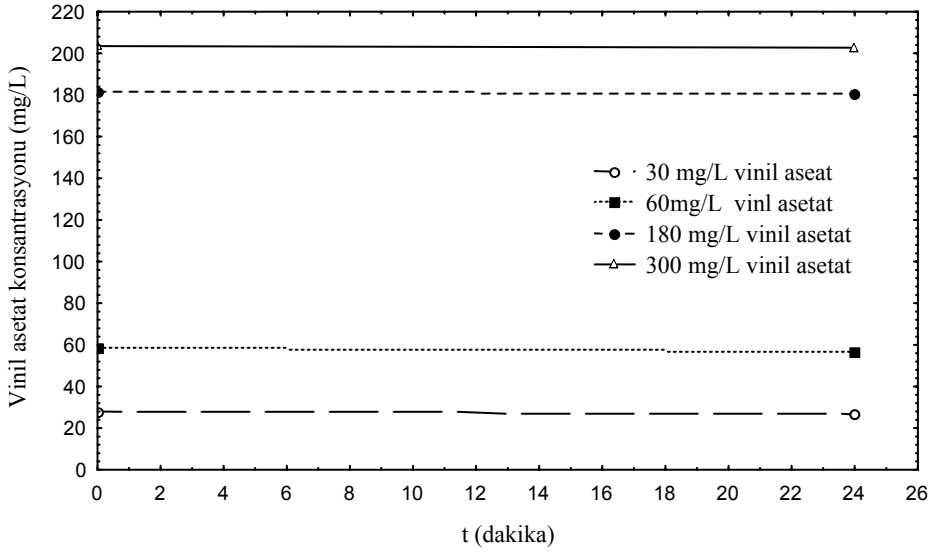
Stiren ve vinilasetatın aerobik ve anoksik gideriminde bulunan kinetik parametrelerin karşılaştırıldığı Çizelge 4.1'den anoksik şartlarda vinil asetat ve stiren gideren biyokütlenin aerobik şartlara göre daha yavaş ürediği görülmektedir. Bu kabul edilebilir bir durumdur. Her iki biyokütle için de aerobik şartlarda substrata karşı olan afinitelerinin anoksik şartlardakine kıyasla daha fazla olduğu söylenebilir. K_i değerinin aerobik ve anoksik şartlarda stiren gideren biyokütlede yüksek oluşu, yüksek stiren konsantrasyonlarına rağmen biyokütlenin arıtıma devam ettiklerinin bir göstergesidir.

4.2. Uçuculuk ve Adsorbsiyon

4.2.1. Vinil asetat ve stiren için uçuculuk denemeleri

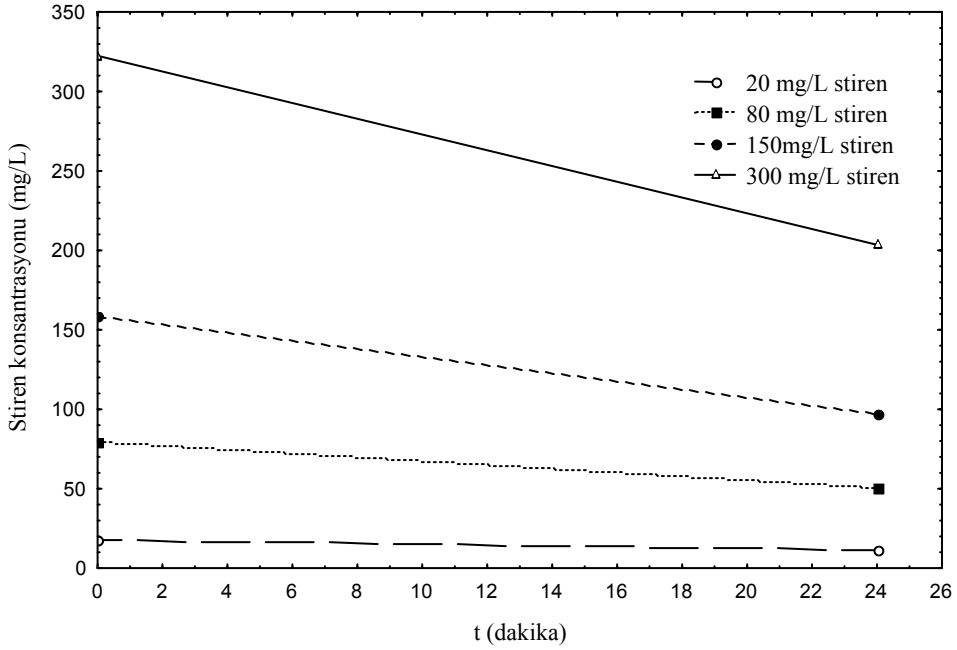
Çalışma şartlarında vinil asetat ve stirenin uçuculuklarını ortaya koymak için mikroorganizma içermeyen ortamlarda uçma denemeleri yapılmıştır. Çalışma konsantrasyonlarında ki vinil asetat ve stiren erlenlere eklenmiş, 25^{o}C de ve yaklaşık pH 7 de 24 saat boyunca çalkalayıcıda (Edmund Bühler KS-15 Control marka) 110 rpm'de çalkalanmıştır. 24 saatin sonunda erlenlerin içerisindeki hem sıvı hem de gaz kısmından alınan örnekler hemen GC de okunarak vinil asetat ve stirenin atmosfere geçen miktarları belirlenmiştir. Şekil 4.45 de görüldüğü üzere vinil asetatın çalışma aralığında ve çalışma şartlarında atmosfere uçuculuğunun olmadığı tespit edilmiştir.

Moyarga *et al.* (2010), 250 mg/L vinil asetat konsantrasyonunda uçuculuk denemesi yapmışlar ve önemli bir değişimin olmadığını bildirmişlerdir. Min (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, vinil asetatın uçuculuğunun önemli boyutlarda olmadığı bildirmiştir.



Şekil 4.45. Vinil asetatın uçuculuk denemeleri (25^{o}C, 110 rpm ve pH=7)

Mikroorganizma olmadan stirenin hava ile sıyrılma ihtimallerinin araştırıldığı denemeler Şekil 4.46'da görülmektedir. Çalışma şartlarında stirenin atmosfere yaklaşık %37 oranında uçuculuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.46. Stirenin uçuculuk denemeleri (25^{o}C, 110 rpm ve pH=7)

Genel olarak, uçuculuk giderim hızının vinil asetat için en düşük, stiren için en yüksek olduğu gözlenmiştir; bu da Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi Henry sabiti büyüklükleri ile tutarlıdır.

4.2.2. Vinil asetat ve stirenin mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu

Vinil asetat ve stirenin mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu araştırmak amacıyla klasik adsorbsiyon denemeleri yapılmıştır. Vinil asetat ve stirene alışmış kültürün belli bir miktarına 0,1 N HCl eklenmiş ve 24 saat 105^{o}C'de kurutularak tamamen ölmeleri sağlanmıştır. Absorbent olarak ise, hazırlanan bu kurutulmuş çamur kullanılmıştır. Çalışma konsantrasyonlarında ki vinil asetat ve stiren eklenen erlenler, 25^{o}C'de ve

yaklaşık pH 7'de 24 saat boyunca 110 rpm'de çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Zamana karşı numuneler alınarak adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmıştır.

4.2.2. a. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi doğrusal formda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$1=q = K=qmax(1=Ce) + 1=qmax$$

1/q değerlerine karşılık 1/*Ce* değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden K/q_{max} ve düşey kesim noktasından 1/q_{max} değerleri bulunur. Burada; q_{max}, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); *Ce* adsorbanla dengede olan vinil asetat ve stiren derişimi (mg/L); K, Langmuir adsorpsiyon sabitidir (mg/L).

4.2.2.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi

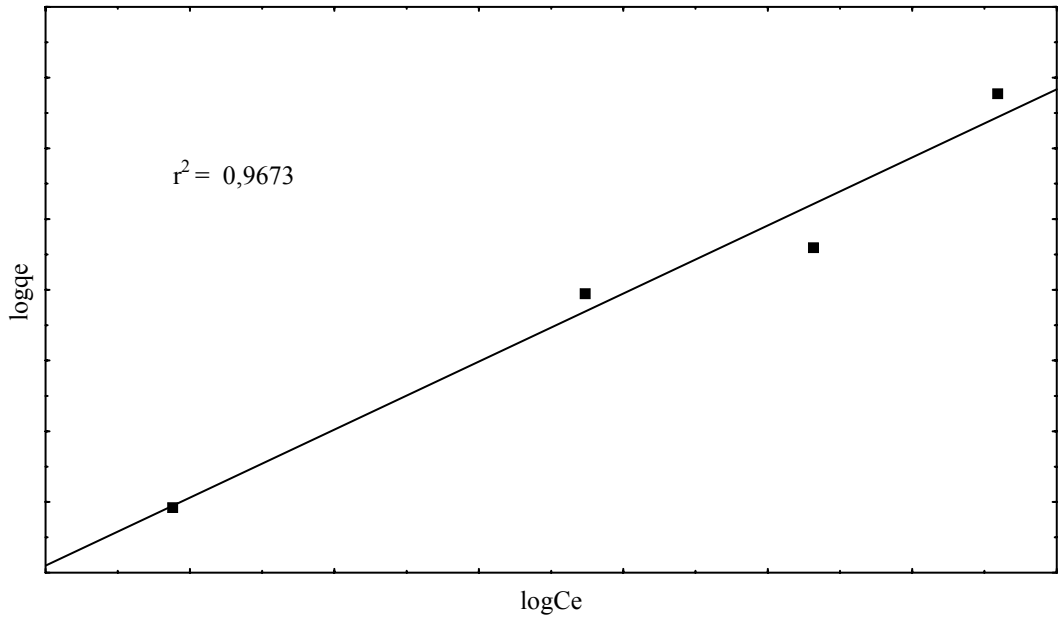
Fruendlich adsorpsiyon izotermi de doğrusal formda aşağıdakidaki gibi yazılabilir.

$$Lnq = LnKf +1=nLnCe$$

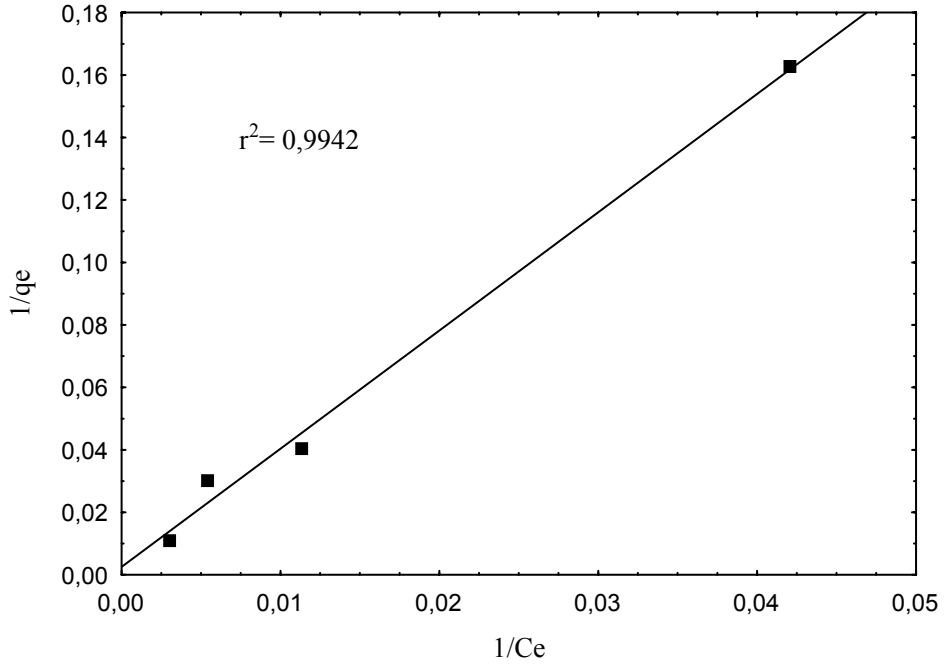
$Logq_e$ değerlerine karşılık Log_{Ce} değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden 1/n ve düşey eksenin kesim noktasından Ln_{Kf} değeri bulunur. Burada; q, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); *Ce*, adsorbanla dengede olan sıvı faz vinil asetat ve stiren derişimi (mg/L); K_f ve n, Freundlich adsorpsiyon sabitleridir.

Deneyler sonucunda, adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Fruendlich izotermlerine uygunluğu grafiklerle test edilmiştir. Şekil 4.47 ve 4.48'de vinil asetat için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm lineer regresyon katsayıları verilmiştir. Langmuir izotermi lineer regresyon katsaysının (r^2=0,99), Freundlich regresyon katsayısınından (r^2=0,96) daha yüksek olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun

olduğunu göstermiştir. Vinil asetat için adsorbsiyonun yaklaşık %28 olduğu ve Stiren için ise adsorbsiyonun ihmal edilecek kadar düşük olduğu tespit edilmiştir. Hsieh *et al.*(2000), aktif çamur tarafından sıvı fazdan stiren giderimi için adsorbsiyon mekanizmasının katkısının çok önemli olmadığını belirtmişlerdir. Min (2006) membran biyoreaktörde UOB'lerin giderimini incelediği çalışmasında vinilasetat için adsorbsiyonun önemli olmadığını bildirmiştir.



Şekil 4.47. Vinil asetat için Fruendlich adsorpsiyon izotermi uygunluk gösteren grafik



Şekil 4.48. Vinil asetat için Langmuir izotermine uygunluk gösteren grafik

Çizelge 4.2. Vinil asetat ve Stirenin kesikli reaktörde giderim oranları

Bileşik	**Uçma**	**Adsorpsiyon**	**Biyolojik giderim**	**Toplam**
Vinil asetat	-	28	72	100
Stiren	37	-	63	100

Çizelge 4.2'den görüldüğü üzere stiren ve vinil asetat için en önemli giderim mekanizması biyolojik giderimdir. Stiren %37 oranında uçma eğilimi göstermesine rağmen mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu önemsenmeyecek kadar az olarak belirlenmiştir. Stirenin aksine vinil asetat ise %28 oranında mikroorganizma üzerine adsorbsiyonu olup çalışma şartlarında atmosfere uçuculuğu belirlenmemiştir. Biyolojik giderimin her iki bileşik içinde baskın giderim mekanizması olduğu görülmektedir.

4.3. Sürekli arıtım

Sürekli denemeler membran ünitesi sisteme bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli denemelerde kullanılan mikroorganizmalar, besleme şeklinin değistirilmesi sebebiyle kısa da olsa yeniden bir adaptasyon süreci geçirmişlerdir. Reaktördeki giriş ve çıkış debileri birbirine eşitlenerek hidrolik denge sağlanmıştır. Membrandan çıkan arıtılmış su debisinin, besleme debisinden fazla olması ve zamanla salınımlar sergilemesi reaktördeki su miktarını azaltacağından dolayı, membrandan elde edilen çıkıs suyu debisinin girişe eşit olması için bir sıvı seviye kontrol sistemi ile bu sorun bertaraf edilmiştir. Sürekli denemelerde vinil asetat ve stiren konsantrasyonu, AKM ve KOİ parametreleri incelenmiştir.

Sürekli denemelerde besleme debisi, çamur yaşı ve hidrolik kalış süreleri değiştirilerek deneyler yürütülmüş, her değiştirilen koşul için sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Genellikle biyolojik arıtımın gerçekleştirildiği çalışmalar için reaktör hacminin 2-3 katı kadar bir hacim geçişinin ardından kararlılığa doğru eğilim gerçekleştiği düşünülürse, bu çalışma için sistemin giriş debileri göz önüne alındığında saat mertebesi gibi kısa zamanlarda kararlılığa geçtiği söylenebilir. Çalışma süresince Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de verilen aralıklarda besleme vinil asetat ve stiren yük ve konsantrasyonu, KOİ yükü, hidrolik kalış süreleri ile çamur yaşlarının etkisi incelenmiştir

Çizelge 4.3. Stirenin sürekli çalışılması boyunca etkisi incelenen parametreler ve uygulama aralıkları

Parametre	Çalışma aralığı
Besleme stiren konsantrasyonu (mg/L)	50-300
Besleme KOİ konsantrasyonu (mg/L)	155-920
Besleme Debisi (L/gün)	8-36
Hidrolik kalış süresi (saat)	2.30-10.42
Çamur yaşı (gün)	0.5-20
Stiren yükü(kg stiren /m^3gün)	0.16- 0.7
KOİ yükü (kg KOİ/m^3/gün)	0.4-2

Çizelge 4.4. Vinil asetatın sürekli çalışılması boyunca etkisi incelenen parametreler ve uygulama aralıkları

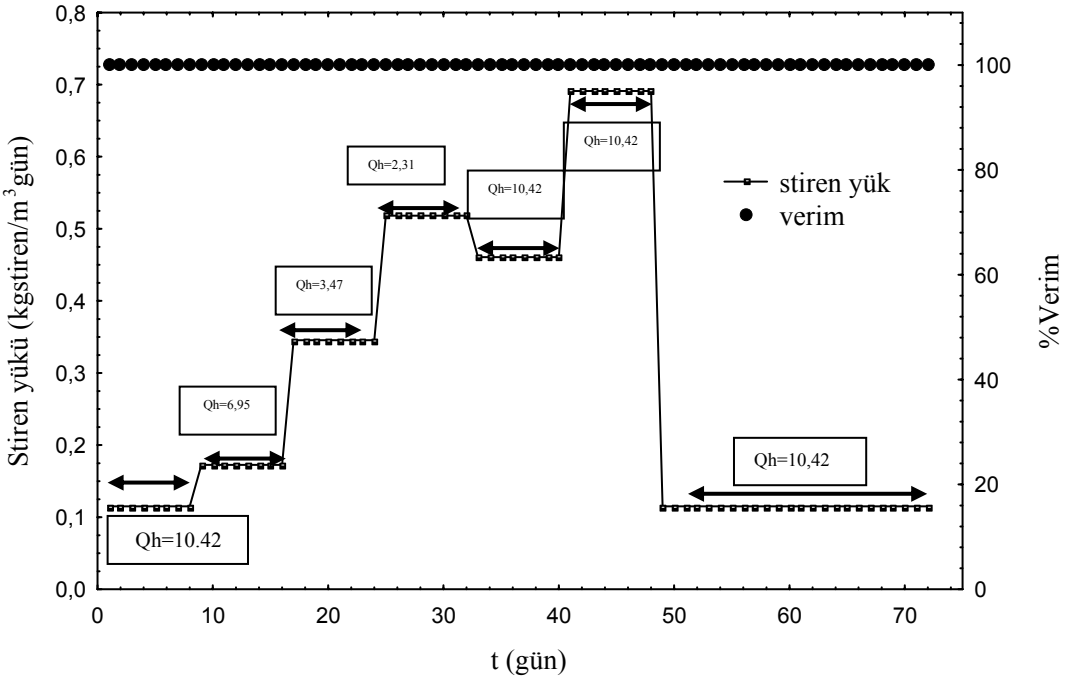
Parametre	Çalışma aralığı
Besleme vinilasetat konsantrasyonu (mg/L)	100-300
Besleme KOİ konsantrasyonu (mg/L)	200-480
Besleme Debisi (L/gün)	8-24
Hidrolik kalış süresi (saat)	3.47-10.42
Çamur yaşı (gün)	0.5-20
Vinilasetat yükü(kg vinilasetat / m^3gün)	0.2- 0.7
KOİ yükü (kg KOİ/ m^3gün)	0.4- 1

4.3.1. Stirenin membran biyoreaktörde sürekli arıtımı

1. Stirenin sürekli arıtımına hacimsel stiren yükünün ve konsantrasyonunun değişiminin etkisi

Baslangıçta 50 mg/L stiren içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksu 8-36 mL/dak debilerde, sürekli olarak reaktöre beslenmiş, çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Reaktördeki AKM miktarı ortalama 800 mg/L dir. Stiren yükü 0.16-0.7 kg stiren/m^3gün arasında değişiklik göstermiştir. Bu yüklemeler altında sistem %100 verimle çalışmış çıkış suyunda ve reaktörün hem sıvı hem de gaz kısmında stirene rastlanılmamıştır. Bu yüzden deneyler süresince uçma mekanizmasının stiren giderimi için katkı sağlayan bir mekanizma olmadığı söylenebilmektedir.

8-36 mL/dak arasında değişen farklı debi değerleri için reaktördeki hidrolik bekleme süresi (Θ) 2.3-10.42 saat arasındadır. Şekil 4.49'da görüldüğü üzere stiren yüklemelerinin 0,16 kg stiren/m^3gün'den kademeli olarak 0.52 kg stiren/m^3gün'e yani yaklaşık 3 katına çıkarılması sistemin verimini etkilememiş yine çıkış suyunda stiren okunmamıştır. Daha sonra giriş besleme stiren konsantrasyonu 200 mg/L ve 300 mg/L'ye çıkarılarak (stiren yükü sırasıyla 0,46 kg stiren/m^3gün ve 0,7 kg stiren/m^3gün) sistem verimi incelenmiştir. Yine stiren çıkış suyunda okunmamıştır. Stiren yükü 3.11 kg stiren/m^3gün'e yani başlangıç yükleme değerinin yaklaşık 20 katına çıkarılarak sistemin stireni giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi düşünülmüş ancak çok kısa sürede membran tıkanması meydana geldiği için çalışma sonuçlandırılamamıştır.

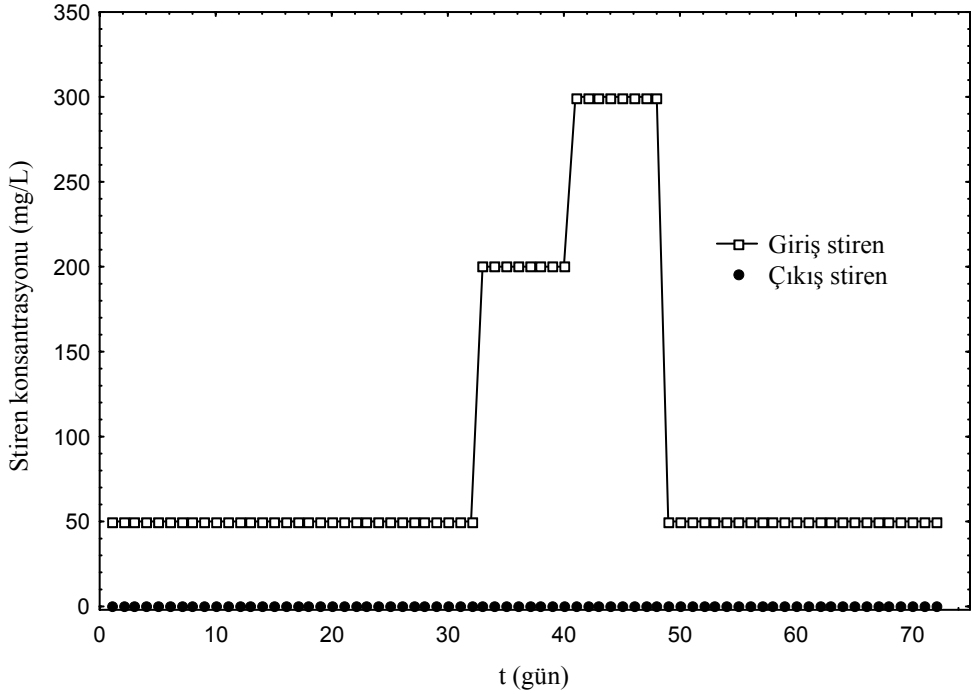


Şekil 4.49. Zamanla reaktöre verilen hacimsel stiren yükünün değişimi

Fellah *et al.* 2010, stiren içeren bir petrokimyasal atıksuya benzer bir atıksuyun arıtımı için bir MBR'ün potansiyelini değerlendirmişlerdir. 18 ve 24 saatlik hidrolik kalış sürelerinde stiren ve KOİ giderim verimliliğinin %99'dan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Her iki kalış süresinde de çıkış havada stirenin belirlenmediğini bildirmişlerdir. Stirenin önemsiz ölçüde uçmasıyla bereber stiren içeren bir atıksuyun arıtımında MBR'nin çok iyi bir performans gösterdiğini rapor etmişlerdir. Toplam stiren giderimine, uçmanın geleneksel aktif çamur sistemleriyle karşılaştırıldığında daha düşük katkısının olduğunu tespit etmişlerdir.

Şekil 4.50'de görüldüğü üzere sistem, 35 gün boyunca sabit stiren konsantrasyonunda (50 mg/L) beslenmiştir. Bu sürede hem çıkış hem de reaktörün gaz fazında stiren belirlenmemiştir. Besleme, stiren konsantrasyonunun 300 mg/L'ye kadar yükseltilmesinde dahi çıkış suyu stiren konsantrasyonunu değiştirmediği görülmüştür. Stirenin çözünürlüğü 20^{o}C'de 300 mg/L olduğundan dolayı stirenin giderimi sınırlı

stiren konsantrasyonları altında incelenmiştir. Ekstra çözücü bir madde (silikon yağ gibi) kullanılmadığı için maksimum 300 mg/L'ye kadar çıkılabilmiştir.

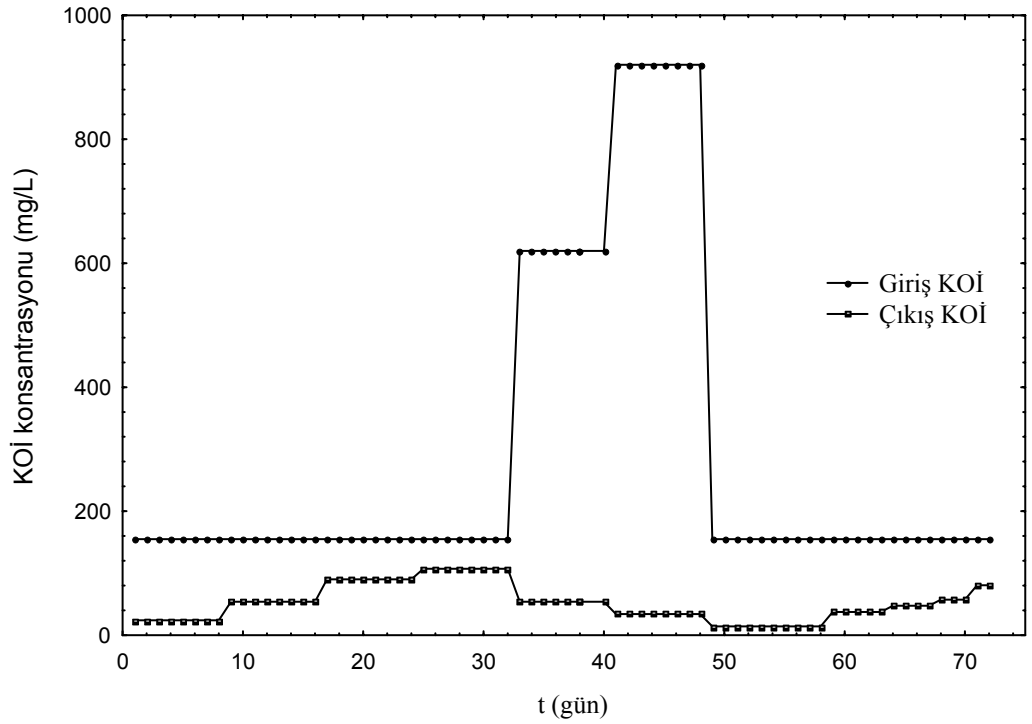


Şekil 4.50. Besleme ve çıkış suyu stiren konsantrasyonlarının zamanla değişimi

2. Stirenin sürekli arıtım performansının KOİ cinsinden değerlendirilmesi

Uygulanan farklı stiren konsantrasyonlarına karşı gelen KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.51'de görülmektedir. Giriş suyu KOİ konsantrasyonları 155-920 mg/L arasında değişmiştir. 35 günlük çalışma peryodunda giriş suyu KOİ konsantrasyonu 155 mg/L sabit tutularak besleme akıları 8-36 ml/dak arasında değiştirilmiştir. Besleme konsantrasyonu artırıldığında başka bir deyişle hidrolik kalış süresi azaltıldığında çıkış KOİ konsantrasyununun artığı görülmüştür. 8 ml/dak besleme akısında giriş KOİ konsantrasyonu 155 mg/L iken çıkış KOİ konsantrasyonu ortalama 24 mg/L olarak ölçülmüştür. Besleme akısının 36 ml/dak'ya çıkarılmasıyla çıkış suyu KOİ konsantrasyonu da buna paralel olarak artış göstermiş ve ortalama 107 mg/L olarak belirlenmiştir. 36. günden itibaren de besleme akısı 8 ml/dak'da sabit tutularak, giriş

KOİ konsantrasyonu 615 mg/L'ye çıkarılmıştır. Çıkış KOİ konsantrasyonu ortalama 32 mg/L civarında ölçülmüştür. Aynı besleme debisinde giriş KOİ değerinin 920 mg/L'ye yükseltilmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonunda artış gözlemlenmiş, ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 54 mg/L olarak belirlenmiştir. Sistemin hidrolik kalış sürelerine çok hassas olduğu görülmüştür. Düşük hidrolik kalış süresi ya da atıksuda daha yüksek stiren konsantrasyonu MBR'de aktif çamurdaki bakteri topluluğunun aktivitesini geciktirmektedir. Bu da MBR performansının azalmasıyla sonuçlanmaktadır (Fallah *et al.* 2010).

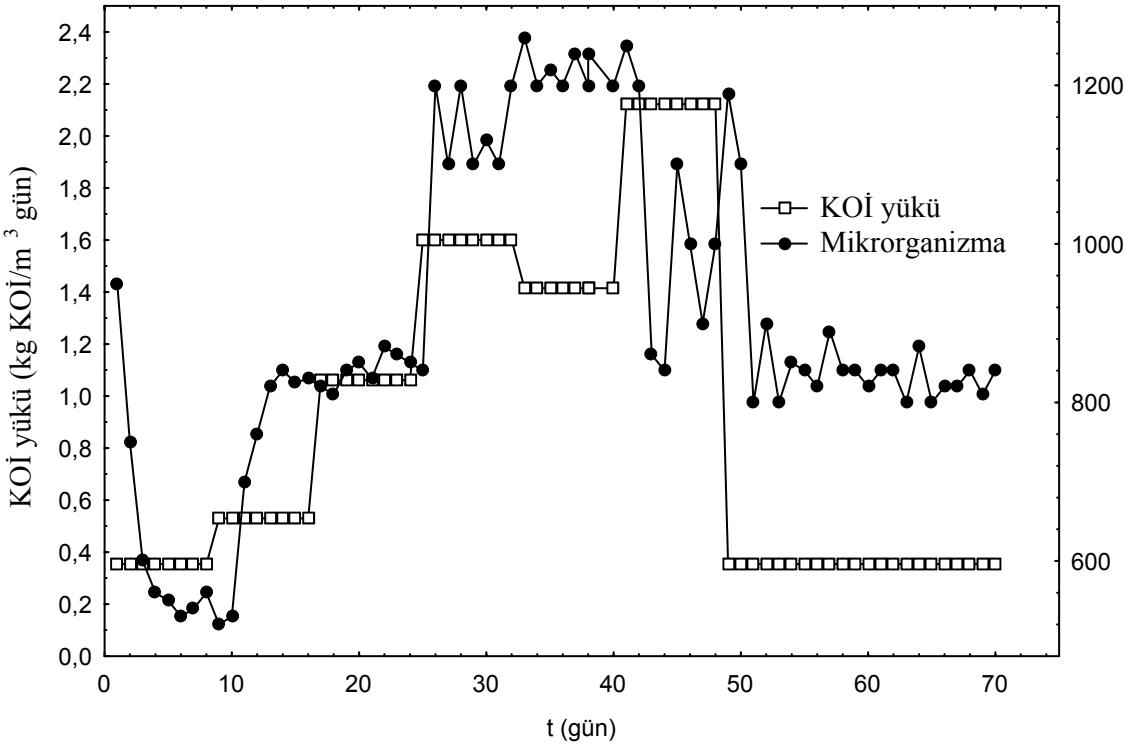


Şekil 4.51. Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

3. Stirenin sürekli arıtımında mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi

Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.52'de görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi çalışılan süre boyunca ortalama mikroorganizma konsantrasyonu 800 mg/L olarak hesaplanmıştır. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonunun KOİ yüklerine bağlı olarak çok az oranda değiştiği görülmüştür. 20 günlük çamur yaşında ve yüksek KOİ yüklemelerinde (1.415 kg/m^3gün ve 2.123 kg/m^3gün) mikroorganizma konsantrasyonunun 1200 mg/L'ye çıktığı gözlenmiştir.

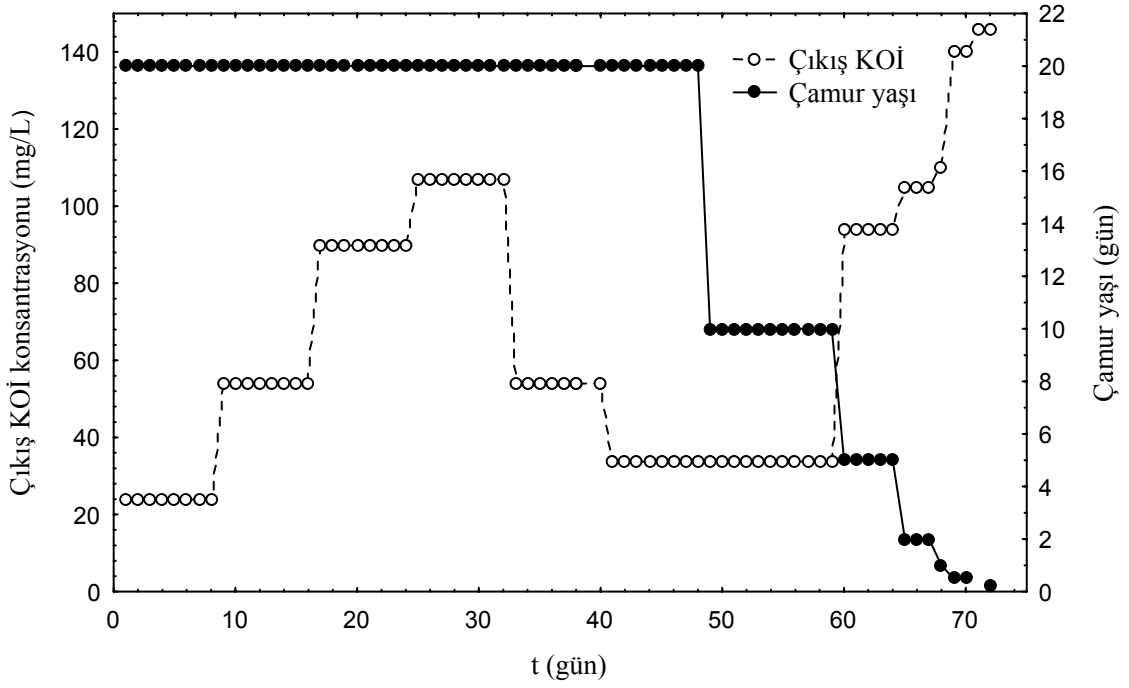
Bir MBR'de AKM konsantrasyonu geleneksel aktif çamur proseslerinden 3-5 kat daha fazladır. Stirenin kesikli gideriminin yapıldığı önceki kısımda belirtildiği gibi aerobik stiren gideriminde kullanılan mikroorganizma konsantrasyonu ortalama 200 mg/L iken MBR'de bu oran 4 kat artmış ve ortalama 1000 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.52. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonun değişimi

4. Stirenin sürekli arıtımına çamur yaşının değişiminin etkisi

Sistemin işletilmesi aşamasında uygulanan çamur yaşlarının değişimi Şekil 4.53'de gösterilmektedir. Sisteme baslangıçta 20 günlük çamur yaşı uygulanmış ve daha sonra çamur yaşları kademeli olarak 0.2'e kadar azaltılmıştır



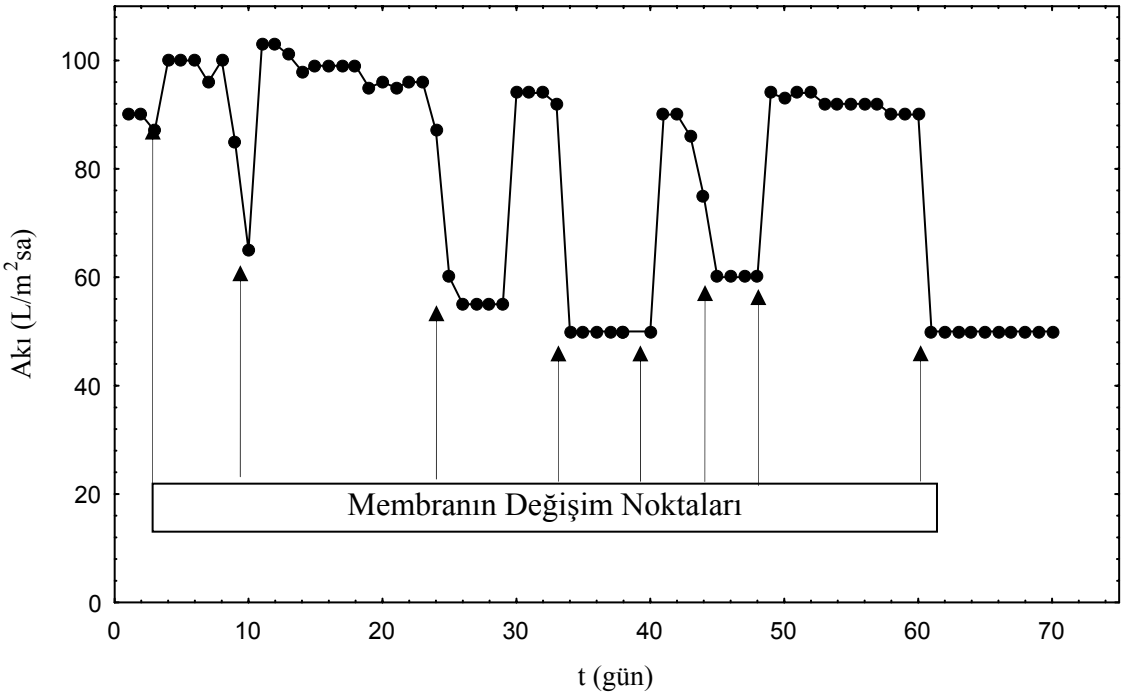
Şekil 4.53. Farklı çamur yaşları için çıkış suyu KOİ değerlerinin zamanla değişimi

Besleme stiren konsantrasyonu ve hidrolik kalış zamanı sabitken çamur yaşının azaltılması halinde çıkış KOİ değerlerinin artan bir değişim gösterdiği görülmüştür. 20 günlük çamur yaşında çıkış KOİ konsantrasyonu 24 mg/L iken 5 günlük çamur yaşında çıkış KOİ konsantrasyonunun 94 mg/L'ye yükseldiği gözlenmiştir. En küçük çamur yaşında (0.2) çıkış stiren konsantrasyonu sıfır okunmasına rağmen, çıkış KOİ değeri giriş KOİ değeriyle yaklaşık aynı olduğu için yıkanma meydana geldiği söylene bilmektedir. Çalışma süresince çıkış suyunda stiren belirlenmesede, çıkış suyunda sürekli olarak belli ölçülerde KOİ değerleri okunmuştur. Azalan çamur yaşı ile birlikte

çıkış suyu KOİ değerlerinin de yükseldiği görülmüştür. Bu durum, ortamdaki stirenin hemen parçalandığını ve oluşan ara ürünlerin çıkış KOİ değerlerine yansıdığını göstermektedir.

5. Stirenin sürekli arıtımında akı profilinin değişimi

Akı profilleri çalışma boyunca takip edilmiştir. Akının değişimi Şekil 4.54'de görülmektedir. En yüksek akı değeri 100 mL/dak olmakla birlikte en düşük değerde 50 mL/dak olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.54'de ok ile işaretlenen zamanlarda membran modülü tıkandığından sisteme yeni memrantakılmıştır. Geleneksel aktif çamur sistemleriyle karşılaştırıldığında MBR kullanımının dezavantajı membran akısındaki azalmayla mebranın tıkanma olasılığıdır. Önceki çalışmalar göstermiştir ki, membran tıkanmasını hidrolik kalış süresi, çamur yaşı, biomass karekteristliği etkilemektedir. Bu yüzden bir MBR'de uçucu organik bileşiklerin giderimi için uçmaya katkıyı azaltmada gerekli olan mikroorganizma konsantrasyonundaki artış membran tıkanmasını artırabilmektedir (Fallah *et al*. 2010). Çalışılan bu sistemde de membran kirlenmesini azaltmak için membran ünitesi sisteme geri yıkanarak, besleme ve çıkış debilerinin eşitliği sağlanmıştır. 5 dakikada bir uygulanan geri yıkama işlemi arıtılmış suyun bir pompa sayesinde geri devrettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ancak araştırmanın ileri safhalarında, akının daha fazla azalması, çalışmaların gerçekleştirilmesine izin vermediği durumlarda yeni membran sisteme bağlanmıştır. MBR'nin sağladığı ortalama çıkış suyu debisi 40-50 mL/dak civarındadır. Kullanılan membranların beklenenden çok daha kısa sürede tıkanmaları çalışmayı zorlaştırmıştır. Çalışmada minimum 2.30 saatlik hidrolik bekleme süresine inilebilmiştir.



Şekil 4.54. Akının zamanla değişimi

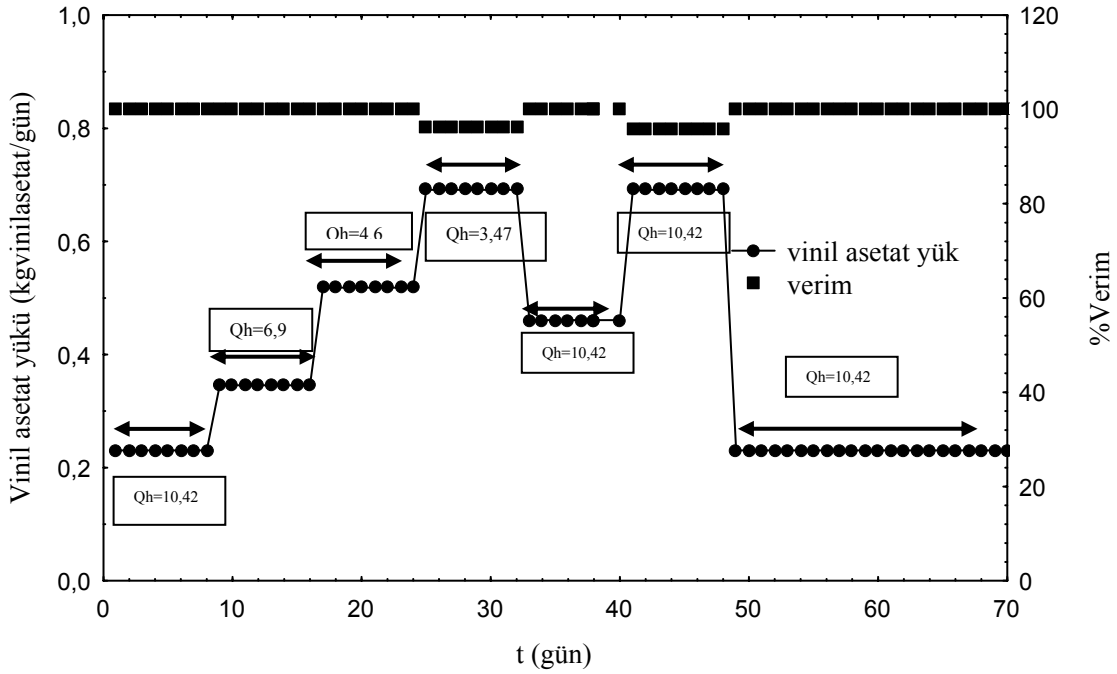
4.3.2. Vinil asetatın membran biyoreaktörde sürekli arıtımı

1. Sürekli vinil asetatın arıtımına hacimsel vinil asetat yükünün ve konsantrasyonunun değişiminin etkisi

Baslangıçta 100 mg/L vinil asetat içeren sentetik olarak hazırlanmış atıksu 8-24 mL/dak debilerde, sürekli olarak reaktöre beslenmiş, çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonu ise yaklaşık olarak 1000 mg/L dir. Reaktördeki hidrolik bekleme süresi 3.47- 10.42 saattir. Vinil asetatın hacimsel yükü 0.2- 0.7 kg vinilasetat/m^3 gün arasında değişiklik göstermiştir. 8-24 mL/dak arasında değişen farklı debi değerleri için reaktördeki hidrolik bekleme süresi 3.47- 10.42 saat arasındadır. Hidrolik kalış süresinin azalmasıyla çıkış KOİ değerlerinde artış görülmüştür. Hidrolik kalış süresi 10.42 saatken sistem %100 verimle çalışmış çıkış suyunda hiç KOİ okunmamıştır. Hidrolik kalış süresinin düşürülmesiyle çıkışta KOİ

görülmeye başlanmıştır. Hidrolik kalış süresi 6.94 ve 4.63 iken çıkış KOİ değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu değer 3.47'ye düşürüldüğünde çıkış KOİ değeri biraz daha artış göstermiştir. Kullanılan membran filtrenin çok çabuk tıkanması sebebiyle hidrolik kalış süresinin azaltılması düsüncesi uygulanamamıştır. Çalışmada minimum 3.47 saatlik hidrolik bekleme süresine inilebilmiştir.

Şekil 4.55'de görüldüğü üzere vinil asetat yüklemelerinin 0.2 kg vinil asetat/m^3gün'den kademeli olarak 0.7 kg vinilasetat/m^3gün'e çıkarılması sistemin verimini etkilemiş, sistem verimi %100'den %81.5'e kadar gerilemiştir.

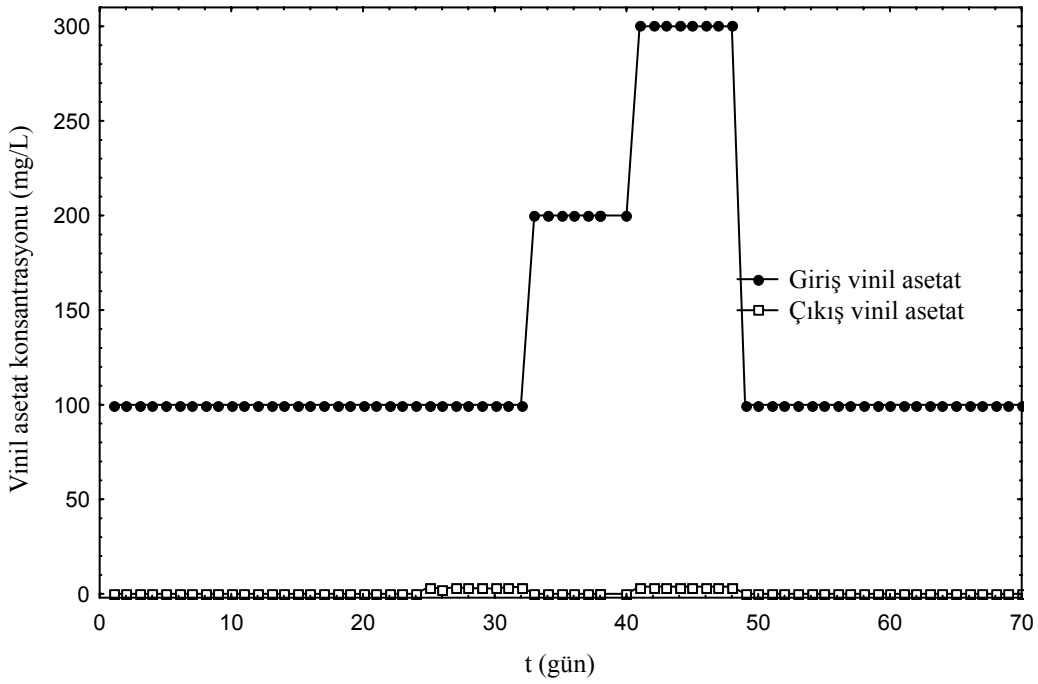


Şekil 4.55. Zamanla reaktöre verilen hacimsel vinil asetat yükünün değişimi

Şekil 4.56'da görüldüğü üzere sistem 33 gün sabit vinil asetat konsantrasyonunda (100mg/L) beslenmiştir. 34. günde vinil asetat hacimsel yükünün 0.7 kg vinil asetat/m^3gün'e çıkarılmasıyla çıkış suyunda düşük miktarda vinil asetat belirlenmiştir. Reaktörün gaz fazında ise vinil asetat gözlenmemiştir. Bu da reaktöre giren vinil

asetatın gaz faza geçmeden hemen mikroorganizmalarca parçalandığının bir göstergesidir.

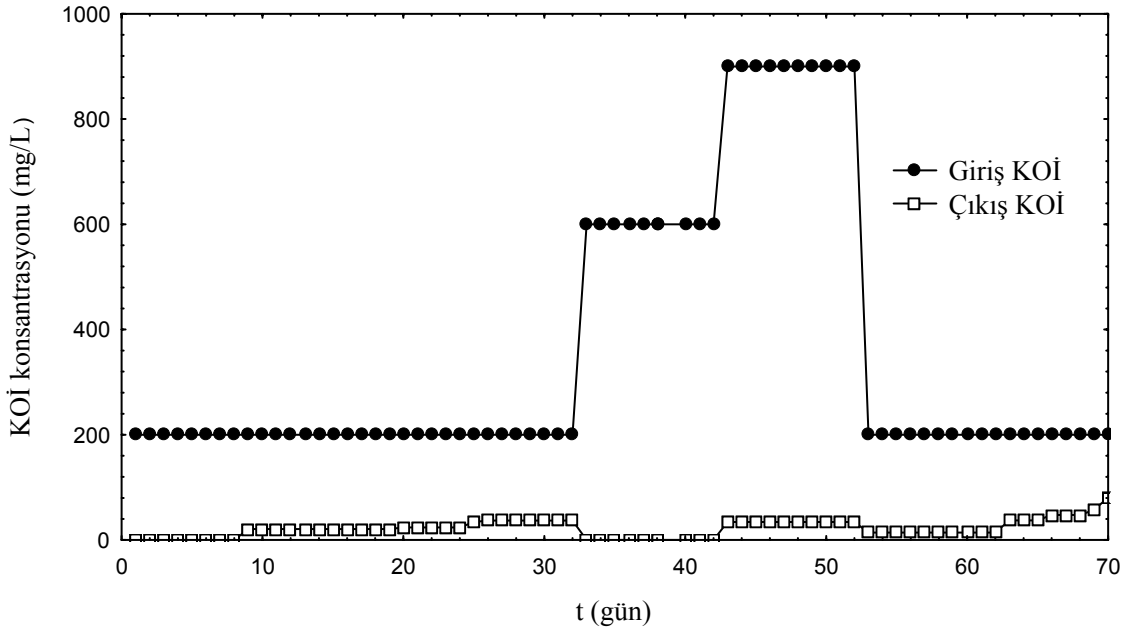
Min 2006 tarafından yapılan çalışmada, bir membran biyoreaktör içindeki uçucu organik bileşiklerin uçuculuk ve biyolojik parçalanma giderme hızları ve biyokütle ve çözünebilir organik karakteristiklerinin membranda birikinti oluşumu üstündeki etkileri incelenmiştir. Asetaldehit, butiraldehit ve vinil asetat içeren sentetik atık suyunun arıtılması için laboratuar ölçekli MBR çalıştırılmıştır. Organik yükleme hızları 1.06 ile 2.98 kg KOİ m^{-3} d^{-1} arasında değişiklik göstermiştir. Toplam UOB giderme hızları bütün organik yükleme hızlarında yüzde 99.75'in üzerinde çıkmıştır. Çamur yaşı ve ÇO konsantrasyonu sırasıyla 100 günde 2.0 mg L^{-1}'de muhafaza edilmiştir. Organik yükleme hızı 1.22 kg KOİ m^{-3} d^{-1} arasında sabit tutulmuştur. Mikroorganizma konsantrasyonu çamur yaşı kontrol edilerek yaklaşık 3.500 mg L^{-1}'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.56. Besleme ve çıkış suyu vinil asetat konsantrasyonlarının zamanla değişimi

2. Vinil asetatın sürekli arıtım performansının KOİ cinsinden değerlendirilmesi

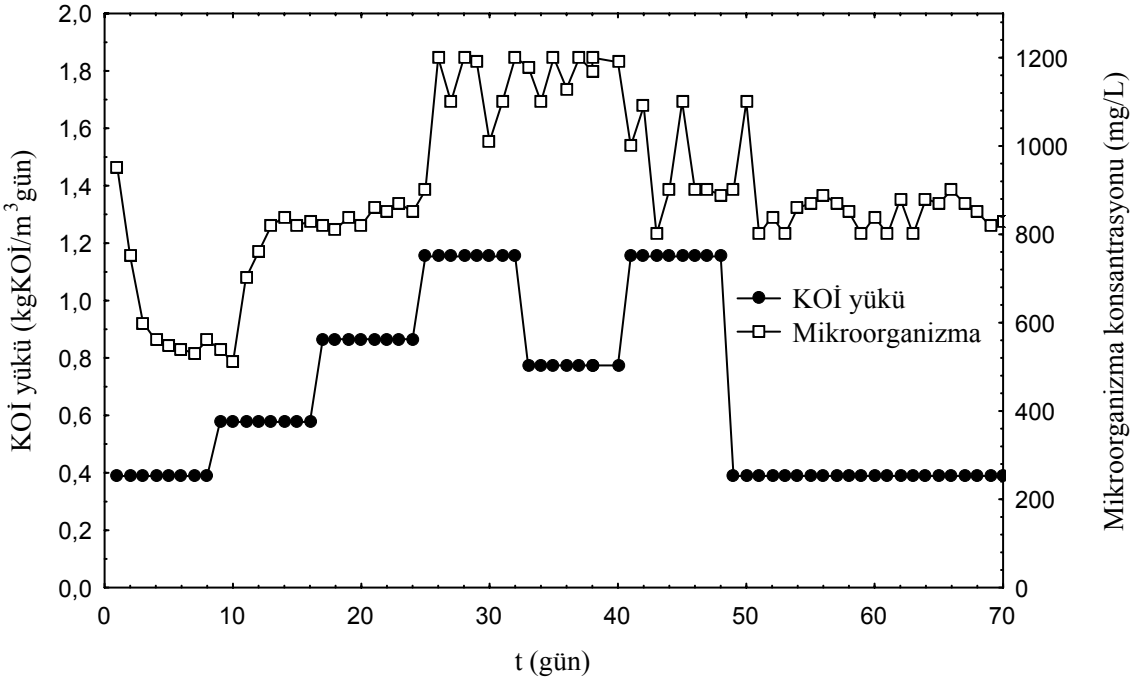
Bu çalışmada rektöre verilen ve membran filtreden çıkan arıtılmış KOİ konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.57' de verilmektedir. Giriş suyu KOİ konsantrasyonları 200-600 mg/L arasında değişmiştir. 35 günlük çalışma peryodunda giriş suyu KOİ konsantrasyonu 200 mg/L sabit tutularak besleme akıları 8-36 ml/dak arasında değiştirilmiştir. 8 ml/dak besleme akısında giriş KOİ konsantrasyonu 200 mg/L iken çıkış KOİ konsantrasyonu belirlenmemiştir. Besleme akısının 36 ml/dak çıkarılmasıyla çıkış suyu KOİ konsantrasyonunda artış gözlemlenmiş ve ortalama konsantrasyon 37 mg/L olarak belirlenmiştir. 36.günden itibarende besleme akısı 8ml/dak'da sabit tutularak giriş KOİ konsantrasyonu 400 mg/L' ye çıkarılmıştır. Çıkış KOİ konsantrasyonu ölçülmemiştür. Aynı besleme debisinde giriş KOİ değerinin 600 mg/L'ye yükseltilmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonunda artış gözlemlenmiş ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 24 mg/L olarak belirlenmiştir. Sistemin stirenin sürekli gideriminde olduğu kadar çok hidrolik kalış sürelerinin değiştirilmesine tepki göstermediği belirlenmiştir.



Şekil 4.57. Besleme ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

3. Vinil asetatın sürekli arıtımında mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi

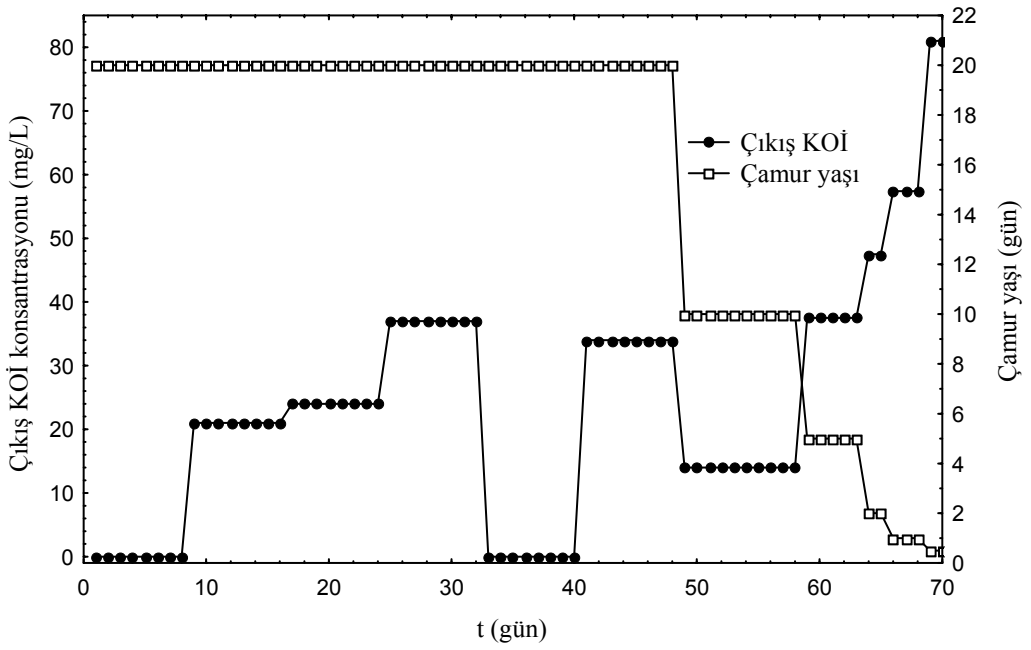
Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.58'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi çalışılan süre boyunca ortalama mikroorganizma ko nsantrasyonu 1000 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.58. Reaktördeki mikroorganizma konsantrasyonun değişimi

4. Vinil asetatın sürekli arıtımına çamur yaşının değişiminin etkisi

Sistemin işletilmesi aşamasında uygulanan çamur yaşlarının değişimi Şekil 4.59'da görülmektedir. Sisteme başlangıçta 20 günlük çamur yaşı uygulanmış ve daha sonra çamur yaşları kademeli olarak 0.5'e kadar azaltılmıştır.



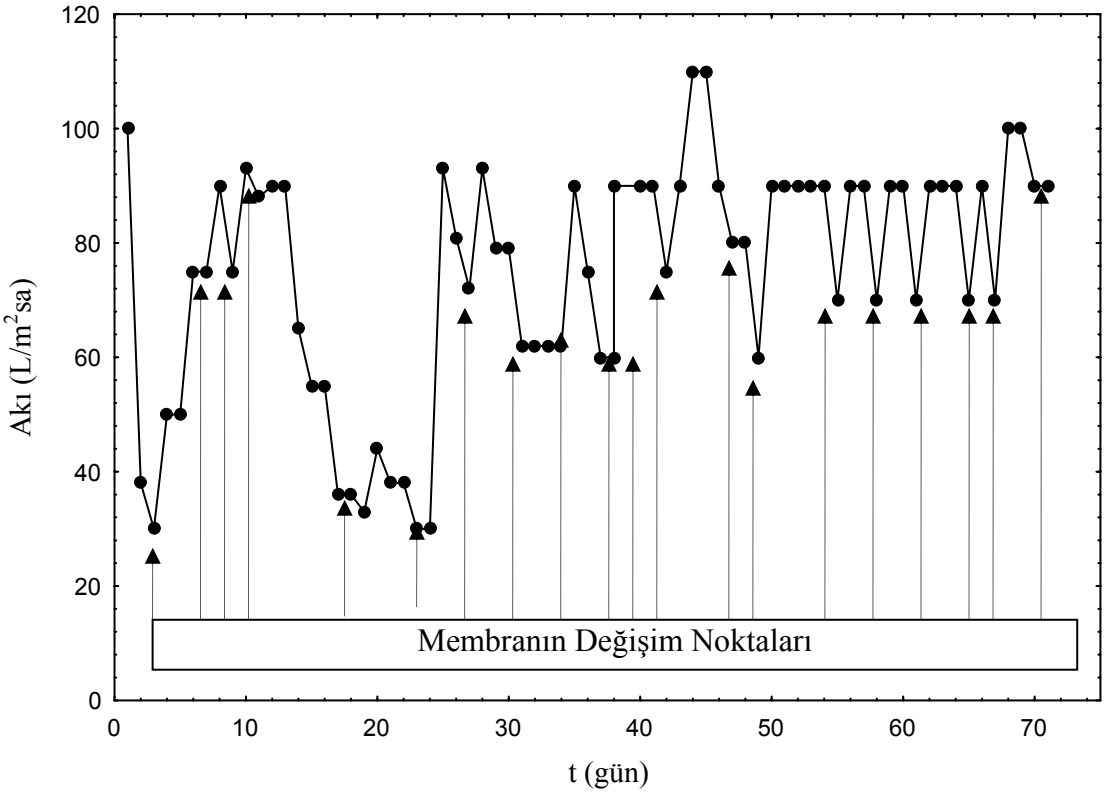
Şekil 4.59. Farklı çamur yaşları için çıkış suyu KOİ değerlerinin zamanla değişimi

Besleme vinil asetat konsantrasyonu ve hidrolik kalış süresi sabitken çamur yaşının azaltılması halinde çıkış KOİ değerinde az da olsa bir değişim gözlenmiştir. 20 günlük çamur yaşında çıkış KOİ konsantrasyonu 0 mg/L iken 5 günlük çamur yaşında çıkış KOİ konsantrasyonunun 37.5 mg/L olduğu görülmüştür. En küçük çamur yaşında (0.5) bile çıkış KOİ değeri oldukça düşük olduğu için kritik çamur yaşı belirlenememiştir. Azalan çamur yaşı ile birlikte çıkış suyu KOİ değerlerinde az artış görülmüştür. Bu durumun ortamdaki vinil asetatın hemen parçalanmasından ve stirenin sürekli arıtımında olduğu kadar ara ürünlerin oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. Vinil asetatın sürekli arıtımında akı profilinin değişimi

Stirenin sürekli arıtımında olduğu gibi akı profilleri çalışma boyunca izlenmiştir. Akının değişimi Şekil 4.60'da verilmiştir. En yüksek akı değeri 100 mL/dak olmakla birlikte, en düşük değer de 30 mL/dak olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.60'da ok ile gösterilen yerlerde membranın tıkanması sebebiyle sisteme yeni membran takılmıştır. Vinil asetat gideren biyokütlenin yapısının stireni gideren biyokütleden oldukça farklı

olması sebebiyle membran akısı daha kısa sürede azalarak mebranın tıkanması daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Kullanılan membranların beklenenden çok daha kısa sürede tıkanmaları çalışmayı zorlaştırmıştır. Bu yüzden sık aralıklarla membran değiştirilmiş ve akının sabit utulması zorlaşmıştır.



Şekil 4.60. Akının zamanla değişimi

Membran tıkanmasını; hidrolik kalış süresi, çamur yaşı, biomass karekteristliğinin etkilediği daha önceki çalışmalarla da belirtilmiştir. MBR'deki membran akısı azalması biyo kütle ile membran arasındaki fiziko-kimyasal etkileşime dayanmaktadır. Membran yüzeyi biyolojik süspansiyonla temasa geçer geçmez biyo katıların birikimi gerçekleşir ve akı azalır. MBR'de membran birikintisini etkileyen çeşitli faktörler vardır; ancak MBR'lerdeki birikinti oluşumunun nitelik ve kapsamı büyük ölçüde üç ana faktörden etkilenmektedir: Çalışma koşulları, biyo kütle karakteristiği ve membranbiyo kütle

karakteristiğinin optimizasyonu birikinti oluşumunun belirli membranbiyo kütle etkileşimlerinden kaynaklandığı durumlarda birikinti oluşumunu en aza indirgemenin en etkili yoludur.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Önemli bir uçucu ve toksik kirletici olan vinil asetat ve stiren aerobik ve anoksik şartlar altında kesikli bir reaktör kullanılarak mikroorganizmalar tarafından arıtımlarının incelendiği bu çalışmanın ilk bölümünden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

✓ Spesifik üreme hızı ve vinil asetat konsantrasyonları arasındaki ilgi için, toksık maddeler için yaygın olarak tercih edilen Haldene biyokinetik eşitliği kullanılmıştır. Bu eşitlikte yer alan μ_{max}, K_s ve K_i parametrelerine ait değerler sırasıyla 0.66 $saat^{-1}$, 19.67 mg/L, 50.56 mg/L olarak hesaplanmıştır.

✓ Vinil asetatın denitrifikasyonda görev alan heterotrofik mikroorganizmalar tarafından arıtımının incelendiği anoksik kısımda ise ilk olarak 0.5-7 arasında değişen C/Noranlarının spesifik üreme hızı üzerine etkisi incelenmiş ve optimum oranın en yüksek μ (0.063 $saat^{-1}$) değerini veren 3 olduğu tespit edilmiştir. Optimum C/N=3' de 35-320 mg/L aralığındaki başlangıç nitrat değerleri için vinil asetat giderim kinetiği aerobik şartlardakinin aksine Monod eşitliğini esas alan biyokinetik modelle incelenmiş ve Monod eşitliğinde yer alan kinetik parametre değerleri μ_{max}= 0.31 $saat^{-1}$, K_s =33.88 mg/L olarak hesaplanmıştır.

✓ Stiren için Haldene biyokinetik eşitliği kullanılarak hesaplanan μ_{max}, K_s ve K_i parametrelerine ait değerler sırasıyla 1.28 $saat^{-1}$, 9.27 mg/L, 101 mg/L olarak hesaplanmıştır.

✓ Stirenin anoksik arıtımının incelendiği kısımda ise ilk olarak 0.5-3 arasında değişen C/N oranlarının spesifik üreme hızı üzerine etkisi incelenmiş ve optimum oranın 1 olduğu tespit edilmiştir. C/N= 1'de μ= 0.07 $saat^{-1}$ olarak bulunmuştur. Anoksik ortamda stiren giderim kinetiği yine Haldene eşitliğini esas alan biyokinetik modelle incelenmiş 50-300 mg/L aralığındaki nitrat değerleri için ve Haldene eşitliğinde yer alan kinetik parametre değerleri sırasıyla 0.11 $saat^{-1}$, 50.27 mg/L, 151 mg/L olarak hesaplanmıştır.

✓ Vinil asetat ve stirenin atmosfere uçuculuğunu ve mikroorganizma üzerine adsorbsiyonunu ortaya koymak için yapılan uçuluk ve adsorbsiyon denmemeleri sonucunda; vinil asetatın çalışma şartlarında atmosfere uçuculuğu tespit edilmemiştir. Mikroorganizma üzerine %28 adsorbsiyonu olduğu belirlenmiştir.

✓ Diğer bir kirletici olan stirenin ise mikroorganizma üzerine adsorbsiyonunun önemsiz miktarlarda olduğu bulunmuş olup atmosfere çalışma şartlarında uçuculuğunun %37 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Projede önerildiği gibi aerobik şartlarda membran biyoreaktörde stiren ve vinil asetatın sürekli arıtımının yapıldığı çalışmanın ikinci kısmından elde edilen sonuçlarda aşağıdaki gibi sıralanabilir;

✓ Stirenin sürekli arıtımı, değişen stiren yükleri altında farklı çamur yaşlarında yürütülmüştür. Sürekli denemelerde stiren yükü 0.16- 0.7 kg/m^3 gün, hidrolik kalış süreleri 2.3- 10.42 saat ve çamur yaşı ise 0.5- 20 gün aralığında çalışılmıştır. Çalışmada stirenin tüm yüklemelerde çıkış suyu konsantrasyonu tespit edilmemiştir.

✓ Sistemin 10,42 saat hidrolik kalış süresindeve 50 mg/L stiren konsantrasyonunda KOİ verimi % 90 civarındadır.

✓ Vinil asetatın sürekli arıtımıda değişen vinil asetat yükleri altında farklı çamur yaşlarında gerçekleştirilmiştir. Sürekli denemelerde vinil asetat yükü 0.2- 0.7 kg/m^3gün, hidrolik kalış süresi 3.47-10.42 saat ve çamur yaşı ise 0.5- 20 gündür.

✓ Sistemin 10.42 saatlik hidrolik kalış süresinde ve 100mg/L vinil asetat konsantrasyonunda vinil asetat giderim ve KOİ verimi %100’ dür.

✓ MBR’de stiren ve vinil asetat gideriminde ana mekanizmanın biyolojik parçalanma olduğu belirlenmiştir.

✓ Stiren ve vinil asetat içeren bir atıksuyun arıtımında MBR'ün uzun kalış süresinde ve yüksek çamur yaşında çok yüksek KOİ giderimiyle beraber iyi bir performans gösterdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak, hem kesikli hem sürekli işletim şartlarında karışık kültür stiren ve vinil asetatın gideriminde oldukça yüksek performans göstermiştir. Biyolojik giderimin bu UOB'lerin gideriminde ana mekanizma olduğu bulunmuştur. MBR'nin atık sularda mevcut UOB'lerin indirgenmesinde gelecek vaat eden bir çözüm olabileceği fikri doğrulanmıştır. Ancak bu çalışmanın sürekli arıtım kısmında kullanılan lümen çapı küçük olan membran yerine lümen çapı daha büyük ve daha yüksek çıkış akımına sahip bir membran kullanımı ile yüksek yüklemelere çıkılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Aalam, S.El., Pauss, A., Lebeault, J.M., 1993. Aerobic Biodegradation of Styrene by a Selected Microbial Consortium in a Biphasic Liquid Reactor. Med. Fac. Landbouww.Univ. Gent. 58/4a.

Aalam, S.El., Pauss, A., Lebeault, J.M., 1993. High efficiency styrene biodegradation in a biphasic organic/water continuous reactor. Appl Microbiol Biotechnol 39: 696-699.

Anonymous, 1995. Vinly Acetate. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Anonymous, 1997. Styrene. Toxic Air Contaminant Identification List Summaries-ARB/SSD/SES

Anonymous, 2000. Styrene.Who Regional Office for Europe, Denmark

Anonymous, 2001. Vinly Acetate. Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels Batch 2 B

Anonymous, 2005. SIRC-Sponsored Scientific Investigations to Understand Styrene's Potential Health Effects.

Anonymous, 2007. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs.

Aim, R.M.; Semmens, M. J. 2002, Membrane bioreactor for wastewater treatmentand reuse: a success story, Water Sci. Tech., 47 (1), 1-5.

Alexander, M., 1997. Environmental Fate and Effects of Styrene. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 27 (4) : 383-410.

Alonso, S., Bartolome-Martin, D., Alamo, M.del., Diaz, E., Garcia, J.L., Perera, J., 2003. Genetic characterization of the styrene lower catabolic pathway of *Pseudomonas* sp. Strain Y2. 319, 71-83.

Araya, P., Aroca, G., Chamy, R., 1999. Anaerobic Treatment of Effluents from an Industrial Polymers Synthesis Plant. Waste Management 19, 141 – 146.

Araya, P., Chamy, R., Mota, M., Alves, M., 2000. Biodegradability and toxicity of styrene in the anaerobic digestion process. Biotechnology Letters 22: 1477-1481.

Arnold, M., Reittu, A., Wright, A.von., Martikainen, P.J., Suihko, M.-L., 1997. Bacterial degradation of styrene in waste gases using a peat fitler. Appl Microbiol Biotechnol, 48: 738-744.

Aronson, D.; Citra, M.; Shuler, K.; Printup, H.; Howard, P. 1999, Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environmental Media: A Summary of Field and Laboratory Studies, Athens, GA, U. S. EPA SRC TR-99-002.

Bell, J.; Melcer, H.; Monteith, H.; Osinga, I.; Steel, P. 1993, Stripping of volatile organic compounds at full-scale municipal wastewater treatment plants, Water Environment Research, 65 (6), 708-716.

Beltrametti, F., Marconi, A.M., Bestetti, G., Colombo, C., Gali, E., Ruzzı, M., and Zennaro, E., 1997. Sequencing and Functional Analysis of Styrene Catabolism Genes from *Pseudomonas fluorescens* ST. Appied and Envıronmental Microbiology, p. 2232-2239.

Bestetti, G., Gennaro, P.Di., Colmegna, A., Ronco, I., Gali, E., Sello, G., 2004. Characterization of styrene catabolic pathway in *Pseudomonas fluorescens* ST. İnternational Biodeterioration & biodegradation 54 183 – 187.

Bhattacharya, S.K., Madura, R.L., Dobbs, A., Angara, V.R., Tabak, H., 1996. Fate of Selected RCRA Compounds in a Pilot-Scale Activated Sludge System. Water Environment research, 68 (3), 3260- 269.

Bianchi, A.P., and Varney, M.S., 1997. Volatilisation Processes in Wastewater treatment Plants as a Source of Potential Exposure to VOCs. British Occupational Hygiene Society.

Bina, B., Dehghanzadeh, R., Pourmoghadas, H., Kalantary, A., Torkian A., 2004. Removal of styrene from waste gas stream using a biofilter. Journal of Research in Medical Sciences, 6: 31-39.

Bogdanffy, M.S., Sarangapani, R., Plowchalk, D.R., Jarabek, A., and Andersen., 1999. A Biologically Based Risk Assessment for Vinly Acetate-Induced Cancer and Noncancer Inhalation Toxicity. Toxicological Sciences, 51, 19-35.

Bond, J.A., 1989. Review of the Toxicology of Styrene. 19 (3).

Card, T.R., Corsi, R.L., 1992. A flexible Fate Model for VOCs in Wastewater. Water Environment & Technology, 4 (3).

Chang, C.Y., Chang, J.S., Lin, Y.W., Erdei, L., Vigneswaran,S., 2006. Quantification of air stripping and biodegradation of organic removal in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) industry wastewater during submerged membrane bioreactor operation. Desalination 191: 162-168.

Chang, In-S., Clech, P.Le., Jefferson, B., and Judd, S., 2002. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for wastewater Treatment. 10.1061/(ASCE) 0733 - 9372 128:11 (1018).

Chang, J-S., Chang, C-Y., Chen, A-C., Erdie, L., Vigneswaran, S., 2006. Long-term operation of submerged membrane bioreactor fort he treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater : effect of hydraulic retention time. Desalination 191. 45 – 51.

Chen, Y.S., Hsu, Y.C., Lın, C.C., Taı, C.Yı-D., and Lıu, H.s., 2008. Volatile Organic Compounds Absorption in a Cross-Flow Rotating Packed Bed. Environmental Science & Technology, 42 (7) 2631-2636.

Chung, Y.; Choi, H.; Lee, S.; Cho, J. 2004, Treatment of tannery wastewater with high nitrogen content using anoxic/oxic membrane bioreactor, J. Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 39 (7), 1881-1890.

Cox, H. H. J., faber, B. W., Van Heınıngen, N. M., radhoe, H., Doddema, H. J., and Harder, W., 1996. Styrene Metabolism in Exophiala jeanselmei and Involment of a Cytochrome P-450-Dependent Styrene Monooxygenase. Applied and environmental Microbiology, 1471 – 1474

Crıpps, R.E., Trudgıll, P.W., and Whateley, J.G., 1978. The Metabolism of 1-Phenylethanol and Acetophenone by *Nocardia* T5 and an *Arthrobacter Species.* Eur.J. Biochem. 86, 175 – 186

Çiçek, N., Franco, J.P., Suidan, M.T., Urbain, V., Manem, J., 1999. Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated-Sludge system in the Treatment of Wastewater Containing High-Molecular-Weight Compounds, Page 64 of 70.

Çiçek, N. 2002, Membrane bioreactors in the treatment of wastewater generated from agricultural industries and activities, Proc. of AIC 2002 Meeting CSAE/SCGR Program, Saskatoon, Saskatchewan, July 14-17.

Colombani, N., Mastrocicco, M., Gargini, A., Davis, G.B., Prommer, H., 2008. Modelling the fate of styrene in a mixed petroleum hydrocarbon plume. Journal of Contaminant Hydrology, No of pages 18.

Dehghanzadeh, R., Torkian, A., Bina, B., Poormoghaddas, H., Kalantary, A., 2005. Biodegration of styrene laden waste gas stream using a compost-based biofilter. Chemosphere 60: 434-439.

Dobbs, R. A.; Wang, L.; Govind, R., 1989. Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: Correlation with fundamental properties, Environ. Sci. Tech., 23, 1092-1097.

Erarslan, A. 2003, Enzim karakterizasyonu ve stabilizasyonu uygulamalalı eğitim kursu: Enzim kinetiği notları, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, GMBAE. 97 s, Gebze, Kocaeli.

Ergas, S.J., ASCE, and McGrath, M.S., 1997. Membrane Bioreactor for Control of Volatile Organic Compound Emissions. Journal of Environmental Engineering, 593.

Ergas, S.J.,and Reuss, A.F., 2001. Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor. Journal of water Supply: Research and Technology-AQUA 50.3.

Fallah, N., Bonakdarpour, B., Nasernejad, B., Alavimoghaddam, M., 2010. Long-term operation of submerged membrane bioreactor (MBR) fort he treatment of synthetic wastewater containing styrene as volatile organic compound (VOC) : Effect of hydraulic retention time (HRT). Journal of Hazardous Materials.

Fallah, N., Bonakdarpour, B., Nasernejad, B., Alavimoghaddam, M., 2010. The use of a submerged membrane bioreactor fort he treatment of a styrene contaınıng synthetic wastewater. İran J.Environ. Health. Sci. Eng.,7 (2), 115-122.

Field, J. A. Anaerobic biodegradation of xenobiotic compounds .Department of Chemical and Environmental Engineering, Universıty of Arizona, P.O.Box 210011

Gaszczak, A., Szczyrba, E., and Bartelmus, G., 2009. Kinetics Studies of The Biodegradation of Volatile Organic Compounds in a Batch Reactor. Proceedings of ECOpole. 3 (2),

Gennaro, P.Dı., Colmegna, A., Gallı, E., Sello, G., Pelızzonı, F., and Bestettı, G., 1999. A New Biocatalyst for Production of Optically Pure Aryl Epoxides by Styrene Monooxygenase from *Pseudomonas fluorescens* ST. Appied and Envıronmental Microbiology, June 1999, p. 2794-2797.

Gossett, J. 1987. Measurement of Henry's Law constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., 21 (2).

Grady C.P.L., Glean T. Daigger, Nancy G. Love., 1998. Biological Wastewater Treatment

Grbic-Galic, D., Churchman-Eısel, N., & Iskra., 1990. Microbial transformation of styrene by anaerobic consortia. Journal of Applied Bacteriology 69: 247-260.

Gren, I., Gaszczak, A., Szczyrba, E., Labuzek, S.,2009. Enrichment, Isolation and Susceptibility Profile of the Growth Substrate of Bacterial Strains Able to Degrade Vinly Acetate. Polish J. Of Environ. Stud. 18 (3) 383-390.

Hartmans, S., Smıts, J.P., Van der Werf, M. J., Volkering, F., and De Bont, J.A.M., 1989. Metabolism of Styrene Oxide and 2- Phenylethanol in the Styrene-Degrading *Xanthobacter* Strain 124X. Applied and Environmental Microbiology, 2850-2855.

Hartmans, S., Smıts, J.P., Van der Werf, M. J., and De Bont, J.A.M., 1990. Bacterial Degradation of Styrene İnvolving a Novel Flavin Adenine Dinucleotide-Dependent Styrene Monooxygenase. Applied and Environmental Microbiology, 1347-1351.

Hsieh, C. Babcock Jr., R. W.; Stenstrom, M. K., 1993. Estimation emissions of 20 VOCs II: Diffused aeration, J. Environmental Engineering, 119 (6), 1099-1118.

Hsieh, C.C., 2000. Removal mechanisms of VOCs in an activated sludge process. Journal of Hazardous Materials B79: 173-187.

Itoh, N., Yoshıda, K., and Okada, K., 1996. Isolation and Identification of Styrene-degrading Corynebacterium Strains, and Their Styrene Metabolism. Biosci. Biotech. Biochem., 60 (11), 1826 – 1830.

Jaısoo, K., Ryu, H.W., Jung, D.J., Lee, T.H., and Cho, K.S., 2005. Styrene Degradation in a Polyurethane Biofilter Inoculated with Pseudomonas sp. IS-3. J.Microbiol.Biotechnol, 15 (6), 1207-1213.

Jang, J.H., Hirai, M., and Shoda, M., 2005. Performance of Styrene-Degrading Biofilter Inoculated with *Pseudomonas* sp. SR-5. Journal of Bioscience and Bıoengineering, 100 (3), 297-302.

Jang, J.H., Hirai, M., and Shoda, M., 2006. Enhancement of Styrene Removal Efficiency in Biofilter by Mixed Cultures of *Pseudomonas* sp. SR-5. Journal of Bioscience and Bıoengineering 102 (1), 53-59.

Jecu, L., Gheorghe, A., Popea, F., Rosu, A., Stoica, A., stroescu, M., 2006. Potential of Microbial Species In Biodegradation Of Volatile Organic Compounds From Waters.

Jorio, H., Brzezinski, R., and Heitz,M., 2005. A novel procedure for the measurement of the kinetics of styrene biodegradation in a biofilter. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 80: 796-804.

Judd, S., 2004. A Review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. Water Science and Technology 49 (2), 229 -235.

Jung, In-G., Park, Chang-H., 2005. Characteristics of styrene degradation by Rhodococcus pyridinovorans isolated from a biofilter. Chemosphere 61: 451-456.

Kim, D.J., Kim, H., 2005. Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor *with Pseudomonas putida*. Process Biochemistry 40: 2015-2020.

Kobayashi, H; Rittmann, B. E. 1982, Microbial removal of hazardous organic compounds, Environ. Sci. Tehcnol., 16 (3), 170-183A.

Knoblock, M. D.; Sutton P. M.; Mishra, P. N.; Gupta, K.; Janson, A. 1994, Membrane biological reactor system for treatment oily wastewaters, Water Environment Research, 66, 133-139.

Kuhlmeier, P.D., 1989. Enhanced Microbial Degradation of Styrene in Shallow Soils and Ground Water. Groundwater Contamination.

Mayorga, L., Duran – Hinojosa, U, Arana – Cuenca, A., Monroy – Hermosillo, O, and Ramirez-vives, F., 2010. Vinly acetate degradation by Brevibacillus agri isolated from a slightly aerated methanogenic reactor. Environmental Technology, 31(1), 1 – 6.

Leoni, L., Rampioni, G., and Zennaro, E., 2007. Styrene, an Unpalatable Substrate with Complex Regulatory Networks. Juan-Luıs Ramos and A lain Filloux (eds.), Pseudomonas, 59-87.

Lee, J-W., Lee, S-Min., Hong, E-J., Jeung, E-B., Kang, H-Y., Kim, M-K., and Choi I-G., 2006. Estrogenic Reduction of Styrene Monomer Degraded by *Phanerochaete chrysosporium* KFRI 20742. The Journal of Microbiology 44, (2), 177-184.

Lin, J-H., and Chou, M-S., 2006. Henry's Law Constant Variations of Volatile Organic Compounds in wastewater and Activated Sludge. Aerosol andA ir Quality Research, 6 (2), 180 – 192,

Lorenzo, P., Alonso, S., Velasco, A., Diaz, E., Garcia, J.L., and Perera, J., 2003. Design of catabolic cassettes for styrene biodegradation. Antonie van Leeuwenhoek 84: 17-24.

Lurker, P. A.; Clark, C. S.; Elia, V. J. 1982, Atmospheric release of chlorinated organic compounds from the activated sludge process, Journal of WPCF**,** 54 (12), 1566-1573.

Lübbecke, S., Vogelpohl, A., and Dewjanin, W., 1995. Wastewater treatment in a biological high performance system with high biomass concentration. Wat. Res., 29 (3), 793-802

Lüllemann, B- A., Majcherczyk, A., Hüttermann, A., 1997. Degradation of styrene by white-rot fungi. Appl Microbiol Biotechnol 47: 150-155.

Mackay, D.; Yeun, A. T. K. 1983, Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water, Environ. Sci. Tech., 17, 211-217.

Male, P.C. and Pretoruis, W.A., 2001. Aerobic treatment of inhibitory wastewater using a high-pressure bioreactor with membrane separation. Water Science and Technology 43 (11), 51–58.

Malhautier, L., Khammar, N., Bayle, S., Fanlo, J.L., 2005. Biofiltration of volatile organic compounds. Appl Microbiol Biotechnol 68: 16-22.

Matter-Műller, C.; Gujer, W.; Giger, W. 1981. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere, Water Research, 15, 1271-1279.

Melcer, H 1994, Monitoring and modeling VOCs in wastewater facilites, Environ.Sci.Tech., 28 (7), 328-335A.

MetCalf & Eddy Inc. 2003, Wastewater Engineering 4th Ed. - Treatment, Disposal,Reuse., McGraw Hill Inc., NY.

Mın, K., Ergas, S.J., Volatılızatıon and Biodegradatıon of VOC Membrane Bıoreactors (MBR). Water, Air, and Soil Pollution: Focus 6: 83-96.

Mooney, A., Ward, P.G., O'Connor, K.E., 2006. Microbial degradation of styrene:biochemistry,molecular genetics, and perspectives for biotechnological applications. Appl Microbiol Biotechnol 72: 1-10.

Naghizadeh, A., Mahvi, A.H., Vaezi, F., Naddafi, K., 2008. Evaluation of Hollow Fıber Membrane Bioreactor Efficiency for Municipal Wastewater Treatment. Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 4, 257-268.

Namkung, E.; Rittmann, B. E. 1987. Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, Journal of WPCF, 59 (7), 670-678.

Nıeder, M., Sunarko, B., and Meyer, O., 1990. Degradation of Vinyl Acetate by Soil, Sewage, Sludge, and the Newly Isolated Aerobic Bacterium V2. Applied and Environmental Microbiology. 3023-3028.

Novak, V., Paca, J., Halecky, M., and Soccol, C., 2008. Styrene Biofiltration in a trickle Bed Reactor Brazilian archıves of biology and technology 51(2), 385-390.

O' Connor K.E., and Dobson D.W., 1997 Microbial Degradation of Alkenylbenzenes. Methods in Biotechnology, Vol 2.

O' Connor, K., Buckley, C.M., Hartmans, S., and Dobson, A. D. W., 1995. Possible Regulatory Role for Nonaromatic Carbon Sources in Styrene Degradation by *Pseudomonas putida* CA-3. Applied and Environmental Microbiology,544- 548.

O' Leary, N.D., O'Connor, K.E., Dobson, A.D.W., 2002. Biochemistry, genetics, and physiology of microbial styrene degradation. FEMS Microbiology Reviews 26: 403-417.

Qi, B., Moc, W.M., Kinney, K.A., 2002. Biodegradation of volatile organic compounds by five fungal species. Appl Microbiol Biotechnol 58: 684-689.

Qin, J-J., Oo, M. H., Tao, G., Kekre, K. A.,2007. Feasibility Study on Petrochemical Wastwewater Treatment and Resue Using Submerged MBR. Journal of membrane Science 293 161 - 166.

Pahren, H.R., and Bloodgood, D.E., 1961. Biological Oxidation of Several Vinyl Compounds. Water Pollution Control Federation, 33 (3) 2 – 4.

Parker, W. J.; Thompson, D. J.; Bell, J. P.; Melcer, H 1993, Fate of volatile organic compounds in municipal activated sludge plants, Water Environment Research, 65 (1), 58-65.

Park, Mi.S., Han, J.H., Yoo, S.S., Lee, E.Y., Lee, S.G., and Park, S., 2005. Degradation of Styrene by a New Isolate *Pseudomonas putida* SN1. Korean J. Chem.Eng., 22 (3) , 418-424.

Plowchalk, D.R., Andersen, M.E., and Bogdanffy, M.S., 1997. Physiologically Based Modeling of Vinly Acetate Uptake, Metabolism, and İntracellular pH Changes in the Rat Nasal Cavity. Toxicology and Applied Pharmacology 142, 386–400

Rittmann, B. E.; McCarty, P. L. 2001, Environmental Biotechnology: Principles and Applications, Mc Graw-Hill, NY.

Rozich, A.F. and Gaudy Jr, A.F., 1985. Response of phenol-acclimated activated sludge process to quantitative shoch loading. J. Wat. Pollut. Control Fed. 57, 795-804

Ryu, H.W., Kim, J., Cho, K.S., Jung, D.J., Lee, T.H., 2004. Biological Treatment of Air Contaminated with Styrene. Workshop Program and Presentations. Posters. 3. Air Quality Monitoring and Management

Santos, L. M., F., Livingston, A.G., 1994. Extraction and biodegradation a toxic volatile organic compound (1,2dichloroethane) from wastewater in a membrane bioreactor. Appl Microbiol Biotechnol., 42, 421–431.

Soltanali, S., Hagani, Z.S., 2008. Modeling of air stripping from volatile organic compounds in biological treatment process. Int. J. Environ. Sci. Tech. 5 (3). 353-360.

Stuckey, D.C., Owen, W.F., McCarty, P.L., parkin, G.F., 1980. Anaerobic Toxicity Evaluation by Batch and Semi-Continuous Assays. Water Pollution Control Federatin.52 (4), 720 - 729.

Swanston, M., 1994. Biodegradation of Volatile Organic Compounds in Sewers. Master of Science

Takeshıta, T., Ijıma, S., and Hıgurashı, M., 1986. Vinyl Acetate – İnduced Sister Chromatid Exchanges in Murine Bone Marrow Cells. Proc.Japan Acad., 62.

Utkin, I.B., Yakimov, M.M., Matveeva, L.N., Kozlyak, E.I., Rogozhin, I.S., Solomon, Z.G., and Bezborodov, A.M., 1991. Degradation of styrene and ethylbenzene by *Pseudomonas* species Y2. FEMS Microbiology. 77, 237-242.

Warhurst, A.M., Clarke, K. F., Hill, R.A., Holt, R.A., and Fewson, C.A., 1994. Metabolism of Styrene by *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 13259. Applied and Environmental Microbiology, 1137- 1145.

Warhurst, A.M., Clarke, K. F., Hill, R.A., Holt, R.A., and Fewson, C.A., 1994. Production of Catechols and Muconic Acids from Various Aromatics by the styrene-degrader *Rhodococcus rhodochrous* NCIMB 13259. Biotechnology letters 16 (5), 513-519.

Warhurst, A.M., and Fewson, C.A., 1994. Microbial metabolism and biotransformations of styrene. Journal of Applied Bacteriology. 77, 597-606.

Weber, F.J., Ooıjkaas, l.P., Schemen, R. M.W., Hartmans, S., and De Bont J.A.M., 1993. Adaptation of *Pseudomonas putida* S12 to High Concentrations of styrene and Other Organic Solvents. Applied and Envirmental Microbiology, 3502-3504.

Weber, W. J.; Jones, B. E., 1986, Toxic Substance Removal in Activated Sludge and PAC Treatment Systems, U. S. EPA-600/S2-86-045, Cincinati, OH.

Weigner, P., Paca, J., Loskot, P., Koutsky, B., Sobotka, M., 2001. The Start-Up Period of Styrene Degrading Biofilters. Folia microbiol 46 (3), 211-216.

Yalçın B. 2003. Kesikli Bir Reaktörde Aerobik ve Anoksik Şartlarda Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi.

Yu, H., 1998. Kinetics of Removing Volatile Organic Compounds from Gas Streams Using Three-Phase Biofilm Reactors.

Zilli, M, Palazzi E, Sene L, Converti A., Borghi, M.Del., 2001 Toluene and Styrene Removal from Air ın Biofilters.Process Biochemistry 37, 423-429

Macphail, M., S., 2008. Cake Dispersion For A Submerged Membrane Bioreactor Treating Municipal Wastewater . Master of Science

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve öğrenimini Erzurumda tamamladı.. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine başladı.